T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

N-HETEROSİKLİK KARBEN KATALİZLİ C-H AKTİVASYONU

ÖZNUR DOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
2008

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum ‘‘*N*-Heterosiklik Karben Katalizli C-H Aktivasyonu’’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Öznur Doğan

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

N-HETEROSİKLİK KARBEN KATALİZLİ C-H AKTİVASYONU

Öznur DOĞAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xv + 100 sayfa

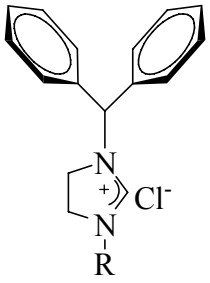
2008

Danışman: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

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

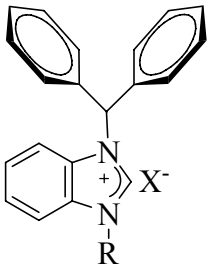
Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir;

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



(1)

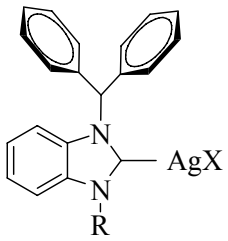
	R
a	OCH_3
b	OCH_2CH_3
c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6



(2)

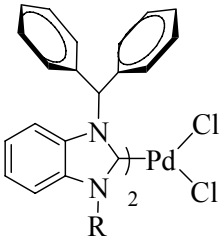
	R	X
a	OCH_3	Cl^-
b	OCH_2CH_3	Cl^-
c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	Cl^-
d	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	Cl^-
e	$CH(C_6H_5)_2$	Br^-

2) Sentezlenen karben öncülleri Ag_2CO_3 ile etkileştirilerek Ag(I) kompleksleri **(3a-e)**; $Pd(OAc)_2$ ile etkileştirilerek Pd(II) kompleksleri **(4a-d)** sentezlenip yapıları aydınlatılmıştır.



3

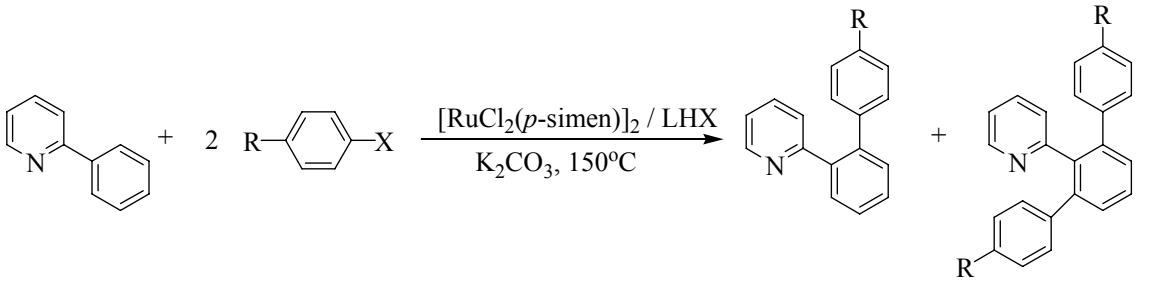
	R	X
a	OCH_3	Cl^-
b	OCH_2CH_3	Cl^-
c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	Cl^-
d	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	Cl^-
e	$CH(C_6H_5)_2$	Br^-

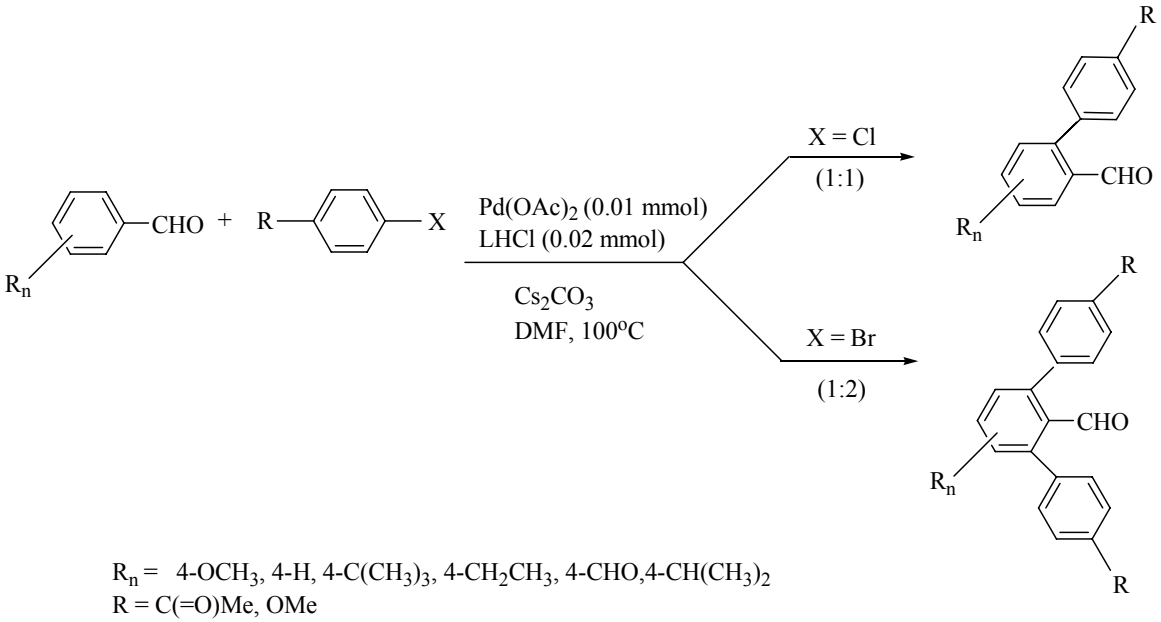


4

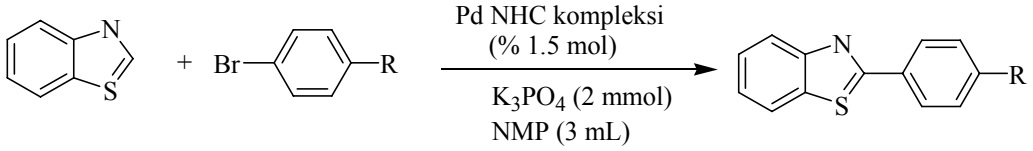
	R
a	OCH_3
b	OCH_2CH_3
c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6
d	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5

3) Sentezlenen azolyum tuzlarının $Pd(OAc)_2$ ile tepkime ortamında oluşturduğu karbenlerin ve sentezlenen Pd(II) komplekslerinin C-H aktivasyonundaki katalitik aktiviteleri araştırılmıştır.





R_n = 4-OCH_3, 4-H, 4-$C(CH_3)_3$, 4-CH_2CH_3, 4-CHO,4-$CH(CH_3)_2$
R = C(=O)Me, OMe



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

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

N-HETEROCYCLIC CARBENE CATALYZED C-H ACTIVATION

Öznur DOĞAN

Inönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

xv + 100 pages

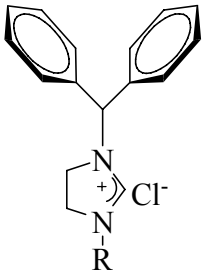
2008

Supervisor: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

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

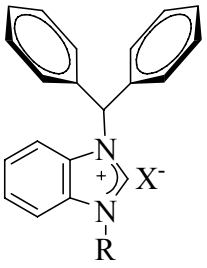
The results could be summarized in three main sections;

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



(1)

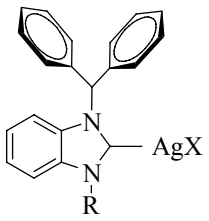
	R
a	OCH_3
b	OCH_2CH_3
c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6



(2)

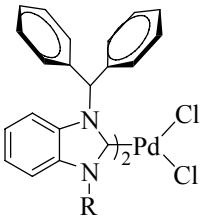
	R	X
a	OCH_3	Cl^-
b	OCH_2CH_3	Cl^-
c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	Cl^-
d	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	Cl^-
e	$CH(C_6H_5)_2$	Br^-

2) Thus synthesized carbene precursors have been interacted with Ag_2CO_3 and Ag (I) complexes **(3a-e)** have been prepared; synthesized carbene precursors have been interacted with $Pd(OAc)_2$ and Pd (II) complexes **(4a-d)** have been prepared and the structural characterizations were made by using conventional techniques.



3

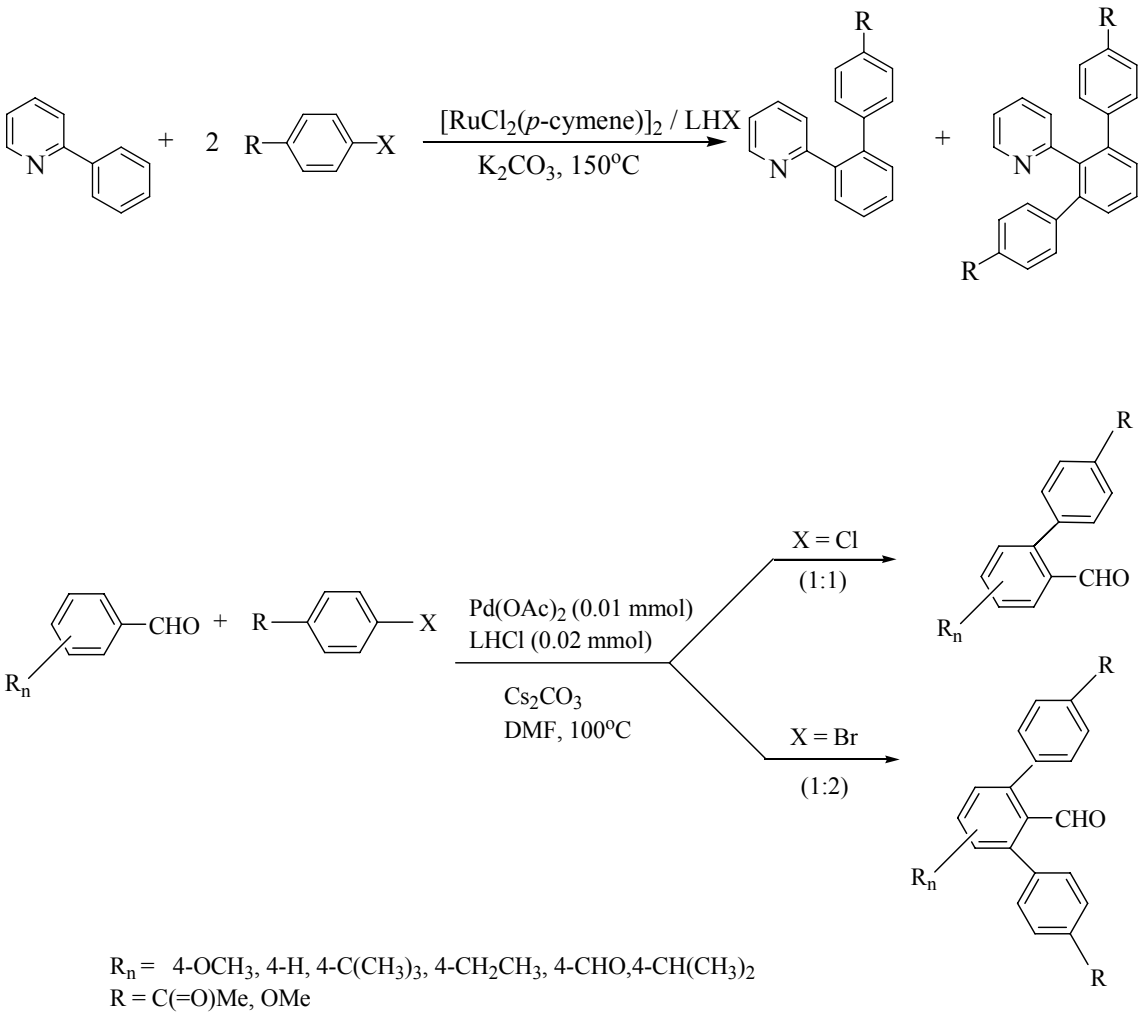
	R	X
a	OCH_3	Cl^-
b	OCH_2CH_3	Cl^-
c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	Cl^-
d	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	Cl^-
e	$CH(C_6H_5)_2$	Br^-

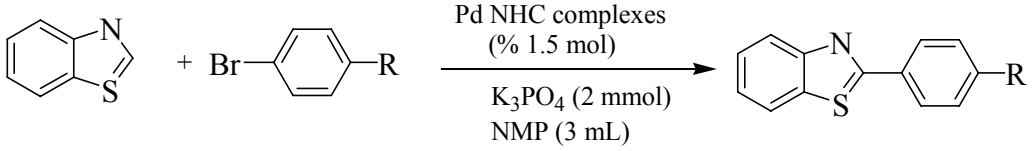


4

	R
a	OCH_3
b	OCH_2CH_3
c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6
d	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5

3) In the last chapter, *in situ* formed carbenes in the presence of $Pd(OAc)_2$ and prepared azolinium salts and Pd (II) complexes have been tested C-H activation and catalytic activities were investigated.





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

TEŞEKKÜR

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

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

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

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

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

İÇİNDEKİLER

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

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

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

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Karbenlerin elektronik yapısı……..	1
Şekil 1.2.	X_2C: karben merkezi içeren beş üyeli heterosiklik karbenlerin elektronik konfigrasyonu ve rezonans yapısı ……..	2
Şekil 1.3.	Chugaev tarafından sentezlenen kompleksler …….....	3
Şekil 1.4.	Bazı singlet ve triplet karbenler …..…….	3
Şekil 1.5.	Bazı *N*-heterosiklik karben bileşikleri ..…….....	6
Şekil 3.1.	**1a** bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ...…….	54
Şekil 3.2.	**1b** bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ….……...	55
Şekil 3.3.	**1c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……..	56
Şekil 3.4.	**2a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……..	59
Şekil 3.5.	**2b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……..	60
Şekil 3.6.	**2c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……...	62
Şekil 3.7.	**2d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları …….	63
Şekil 3.8.	**2e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……...	64
Şekil 3.9.	**3a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……..	67
Şekil 3.10.	**3b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……..	68
Şekil 3.11.	**3c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ..……..	70
Şekil 3.12.	**3d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……..	71
Şekil 3.13.	**3e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……	72
Şekil 3.14.	**4a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları……..……..	75
Şekil 3.15.	**4b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……...	76
Şekil 3.16.	**4b** kompleksinin X-ışının kırınımı yapısı	78
Şekil 3.17.	**4c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……	79
Şekil 3.18.	**4d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……...	80
Şekil 3.19.	**4d** Bileşiğinin X-ışını yapısı ……..	82

ŞEMALAR DİZİNİ

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

ÇİZELGELER DİZİNİ

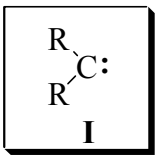
Çizelge 3.1.	**1a** bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri……	54
Çizelge 3.2.	**1b** bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri……	55
Çizelge 3.3.	**1c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri……	56
Çizelge 3.4.	**2a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri……	59
Çizelge 3.5.	**2b** Bileşiğine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

SİMGELER VE KISALTMALAR

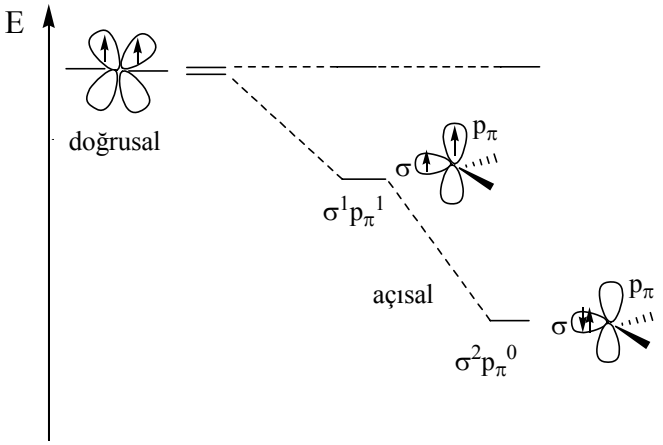
NHC	*N*-heterosiklik karben
THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
NMP	N-metilpirolidon
DMAc	Dimetilasetamit
$KOBü^t$	Potasyum *ter*-bütoksit
OTf	Trifilat (triflorosülfonat)
Kat	Katalizör
ROM	Halka Açılma Metatezi
RCM	Halka Kapanma Metatezi
ROMP	Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
ADMET	Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu
$Bü^t$	*ter*-Bütil
e.n.	Erime noktası
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Infrared Spektroskopisi
GC	Gaz Kromotografisi
p-	Para
o-	Orto
ezo	Elektronca zengin olefin
Ph	Fenil
Ar	Aril
Me	Metil
Mes	Mesitil
OMe	Metoksi

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Karbenler (**I**), değerlik kabuğunda altı elektron içeren ve üzerinde bir çift eşleşmemiş elektronu bulunan iki değerlikli nötral bileşiklerdir. s, p hibritleşmesinin derecesine bağlı olarak karbenler doğrusal ya da açısal geometride olabilirler. Karbenlerin singlet ve triplet olmak üzere iki farklı elektronik yapısı vardır. Doğrusal yapıda sp hibriti yapmış karben karbonu iki dejenere p orbitaline (px, py) sahiptir. Çoğu karbenler sp^2 hibriti yapmış karbon atomu içerir ve geometrisi açısaldır. p_π olarak adlandırılan p orbitalinin enerjisi sp- den sp^2- hibritleşme haline dönüşürken değişmez. Yeni oluşan ve σ orbitali olarak tanımlanan sp^2 hibrit orbitali kısmi bir s karakter özelliği gösterir ve enerji yönünden p orbitaline göre daha kararlıdır (Şekil 1.1) [1,2].



I



Şekil 1.1 Karbenlerin elektronik yapısı.

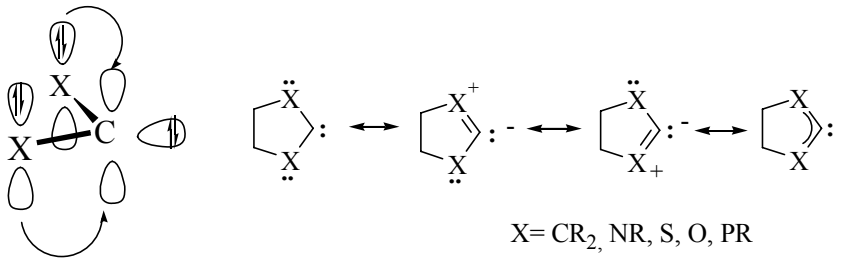
sp hibriti yapmış karben karbonundaki bağlanmamış iki elektron iki boş orbitali paralel spinli olarak doldurur. Bu durum triplet temel hali meydana getirir ($\sigma^1 p_\pi^1$). İki elektron antiparalel spinli olarak σ orbitalini doldurur ve singlet temel hal oluşur ($\sigma^2 p_\pi^0$,). Karbenlerin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

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

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

İndüktif etkiye ilaveten mezomerik etkiler de önemli bir rol oynar [4,5]. Karben karbon atomundaki sübstitüyentler üç şekilde sınıflandırılır (X, Z, C): X türü sübstitüyentler; karben karbonu atomuna π elektronları sağlar, Z sübstitüyentleri; karben merkezinden π elektronlarını alır ve C sübstitüyentleri konjuge sistemin bir kısmını oluşturan karbon atomudur [6]. π- alıcı sübstitüyeli karben merkezi Z_2C: (Z= Li, BH_2, BeH vb.) doğrusal ya da doğrusala yakın olmasına rağmen singlet haldedirler [7]. Hem σ-verici hem de π-alıcı ligantları içeren karben karbonu XZC: tipindeki karbenler doğrusala yakın yapıdadır. Bu türlere fosfanil(silil)karben $(R_2N)_2P\text{-}C\text{-}SiR_3$ [8], (fosfanil)(fosfonyo)karbenler [9] örnek verilebilir.

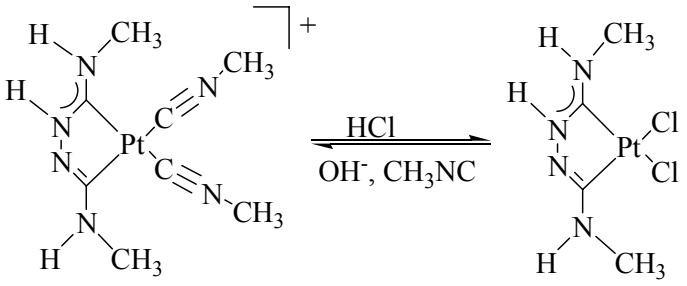
X_2C: tipindeki iki π-verici sübstitüyentli singlet karbenlerde karben karbonu bükülmüştür. Karben karbon atomundaki p_π orbitalleriyle sübstitüyentlerdeki π elektron çiftinin etkileşimi p_π orbitalinin enerjisini arttırır. σ orbitallerinin enerjisi bu durumdan etkilenmez. Bu etkileşimde dört elektronlu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



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

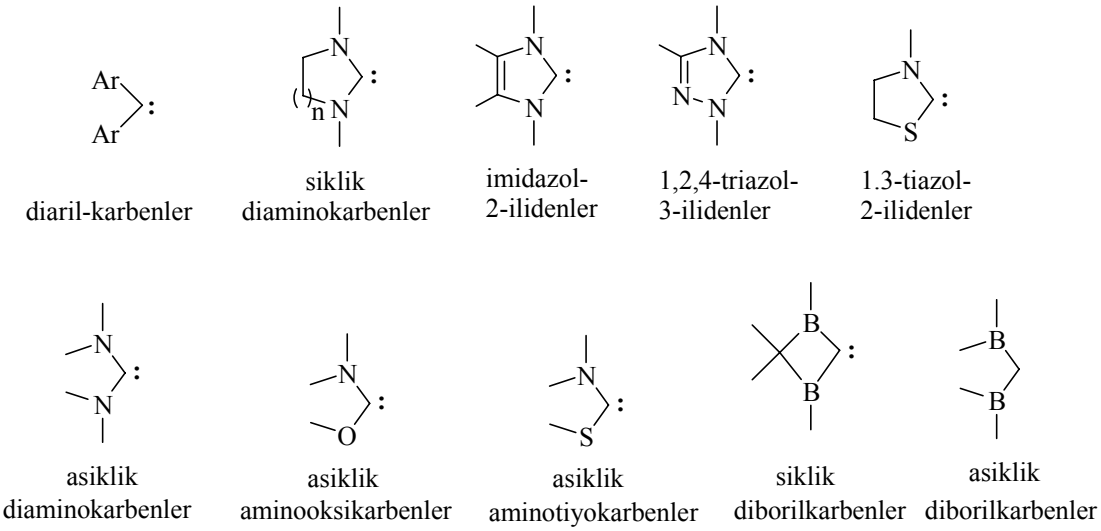
X_2C: tipi karben kompleksleri uzun zamandan beri bilinmektedir. Heteroatom taşıyan karben ligantlı ilk kompleks 1925'te Chugaev tarafından hazırlanmıştır (Şekil

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



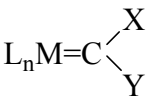
Şekil 1.3 Chugaev tarafından sentezlenen kompleksler

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



Şekil 1.4 Bazı singlet ve triplet karbenler

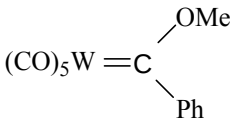
Karbenlerin geçiş metallerine bir çift bağla bağlanmasıyla metal karben kompleksleri (alkiliden kompleksleri) oluşur. Metal karben kompleksleri **II** genel yapısı ile gösterilirler.



II

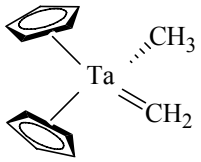
L_n karben dışındaki ligantları, M geçiş metalini, X ve/veya Y aril, alkil, H veya O, N, S, halojenür gibi heteroatomları gösterir. X ve Y gruplarının türüne göre metal karben kompleksleri Fischer ve Schrock karben kompleksleri olarak ikiye ayrılır.

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



Fischer türü

III



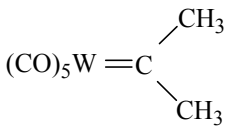
Schrock türü

IV

1.1. *N*-Heterosiklik Karbenler

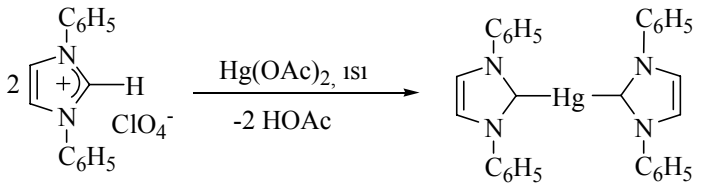
N-heterosiklik karbenler elektronca zengin, nötral σ-dönor ligandlardır. Metallerle fosfinlere göre daha kuvvetli bağ oluştururlar. Bu nedenle organometalik kimyada giderek artan bir önem kazanmışlardır [14].

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



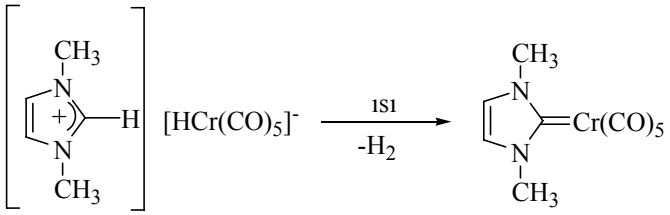
V

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



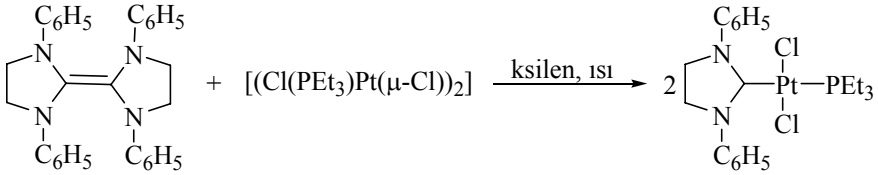
(1.1)

VI



(1.2)

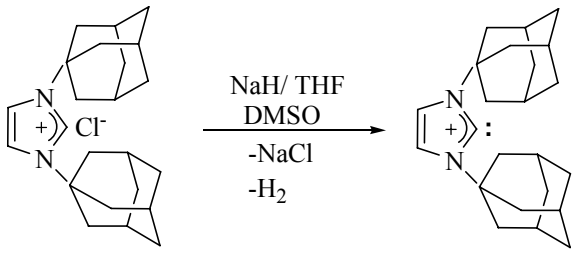
VII



(1.3)

VIII

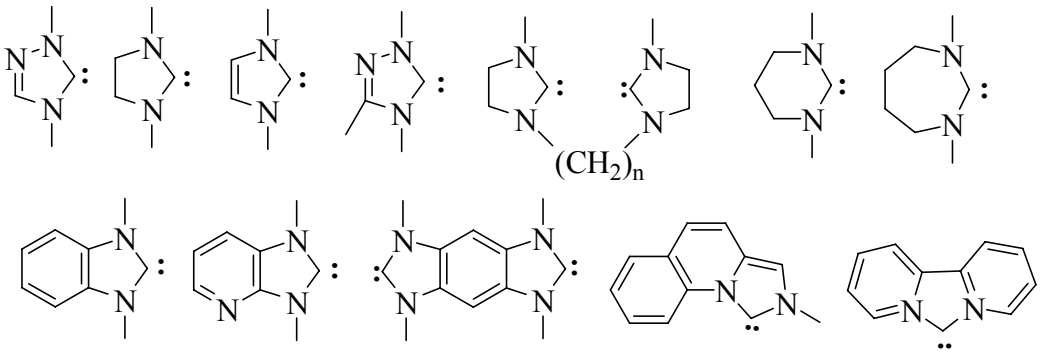
1991 yılında Arduengo ve arkadaşları *N,N* ′-diadamantil imidazolyum klorürün deprotanasyonuyla (1.4) ilk serbest karbeni (**VIIII)** sentezlemişlerdir [19].



(1.4)

VIIII

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



Şekil 1.5 Bazı *N*-heterosiklik karben bileşikleri

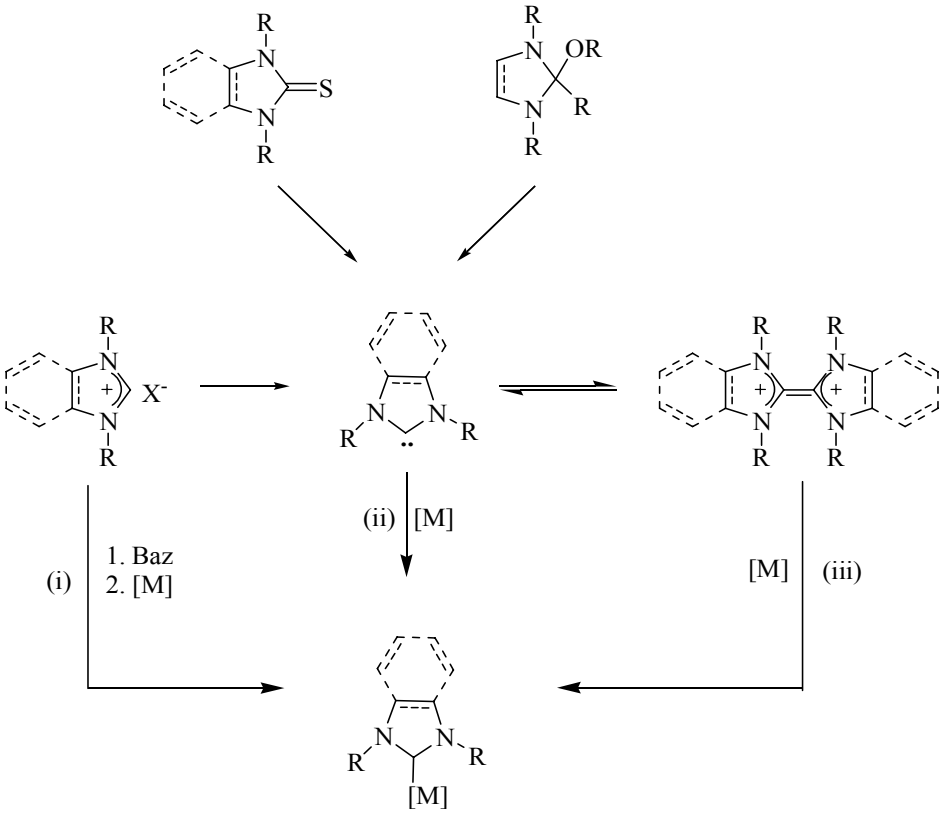
1.2. NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi

NHC içeren geçiş metal kompleksleri üç şekilde sentezlenebilir.

i) Diazolyum tuzlarının deprotanasyonu

ii) Serbest NHC'lerin kompleksleşmesi

iii) Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi

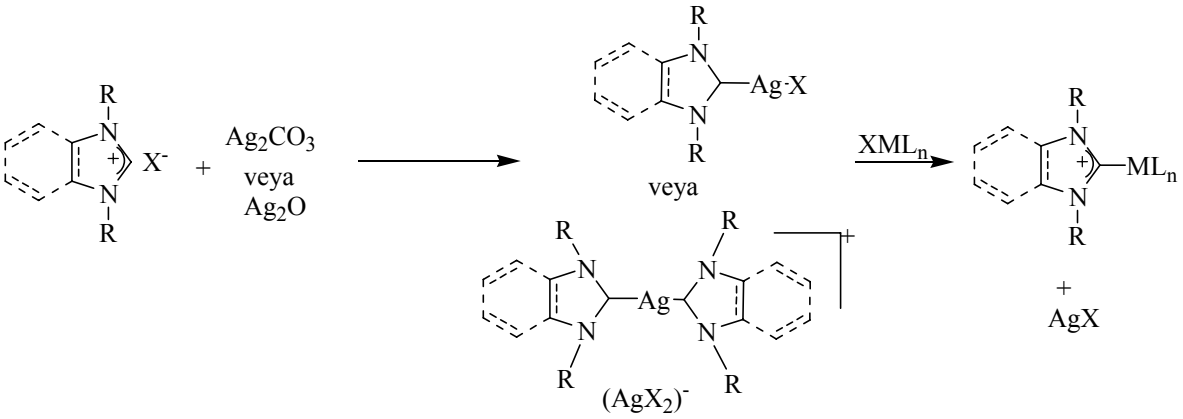


Şema 1.1 NHC komplekslerini sentezleme yöntemleri

1.2.1. Diazolyum Tuzlarının Deprotanasyonu

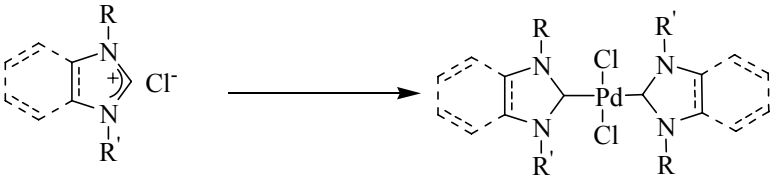
Bu yöntem ilk kez Wanzlick ve Öfele tarafından kullanılmıştır. Wanzlick ve Öfele azolyum tuzlarının deprotanasyonunda asetat ve hidrürü baz olarak kullanarak ilk NHC komplekslerini sentezlemişlerdir (1.1- 1.3).

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



Şema 1.2 Ag-NHC komplekslerinin sentezi

Özdemir ve grubu tarafından sübstitüye imidazol ve benzimidazol grubu içeren azolyum tuzları $Pd(OAc)_2$ ile deprotanlanarak Pd-NHC kompleksleri sentezlenmiştir (Şema 1.3) [20].



R=R'= $CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6-
R=R'= $CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5-
R= $CH_2CH_2OCH_3$; R'= CH_2CH_2Ph

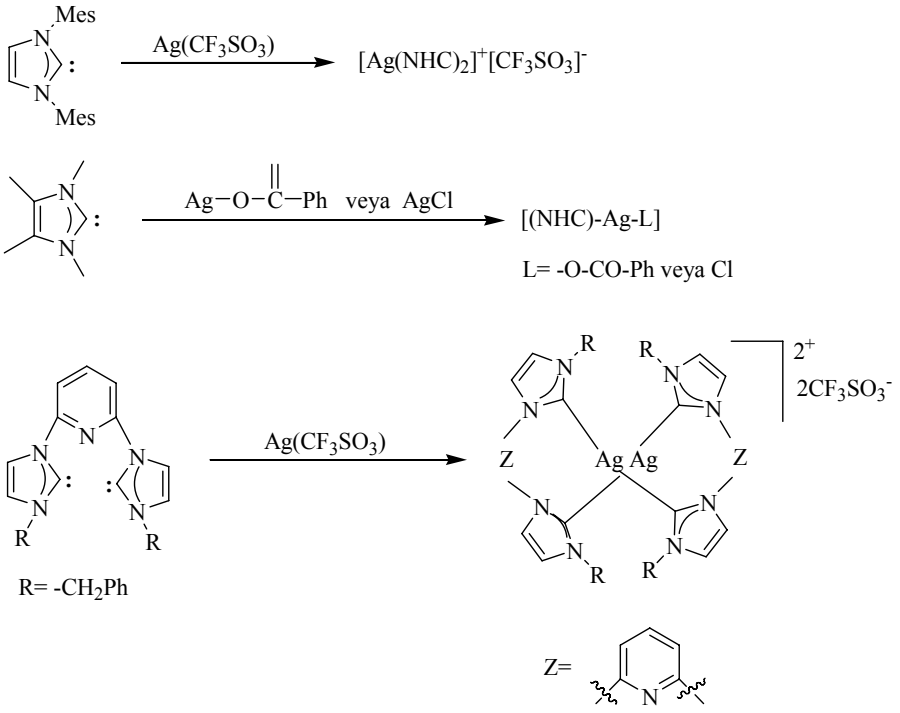
Şema 1.3 Bazik metal öncülü ile azolyum tuzunun deprotanasyonu

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

1.2.2. Serbest NHC'lerin Kompleksleşmesi

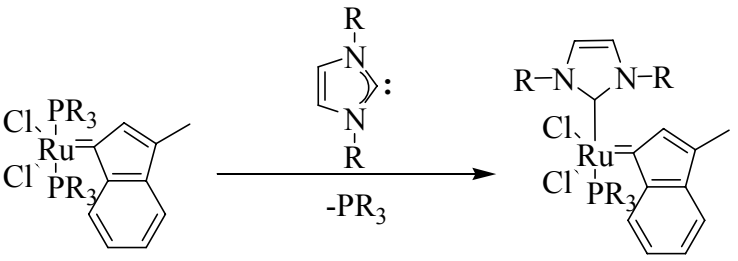
İlk serbest karbenin 1991'de Arduengo tarafından sentezlenmesinden sonra bu yöntemle pek çok *N*-heterosiklik karben sentezlenmiştir.

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



Şema 1.4 Ag-NHC komplekslerinin sentezi

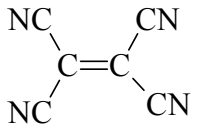
Dragutan ve arkadaşları fosfin ligandı ile diğer ligantların yer değiştirme özelliğinden yararlanarak çeşitli Ru-NHC kompleksleri sentezlemişlerdir (1.5) [40].



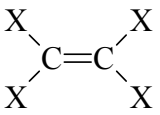
(1.5)

1.2.3. Elektronca Zengin Olefinlerin Bölünmesi

Alkenlerdeki olefinik çift bağın niteliği bu karbonlara bağlı bulunan sübstitüyentlere göre değişir. Örneğin dört tane elektron çekici CN grubu taşıyan tetrasiyanoetilen, TCNE, elektrofilik özellik gösterir. Buna karşılık NR_2, OR, SR gibi elektron verici gruplar taşıyan olefinlerde çifte bağ nükleofilik özellik sergiler. Bu olefinlere genel olarak *"elektronca zengin olefin"* denir [41].

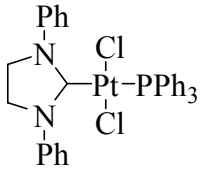


TCNE



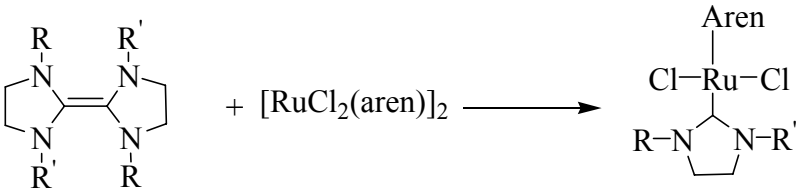
X = NMe_2, OMe, SR

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



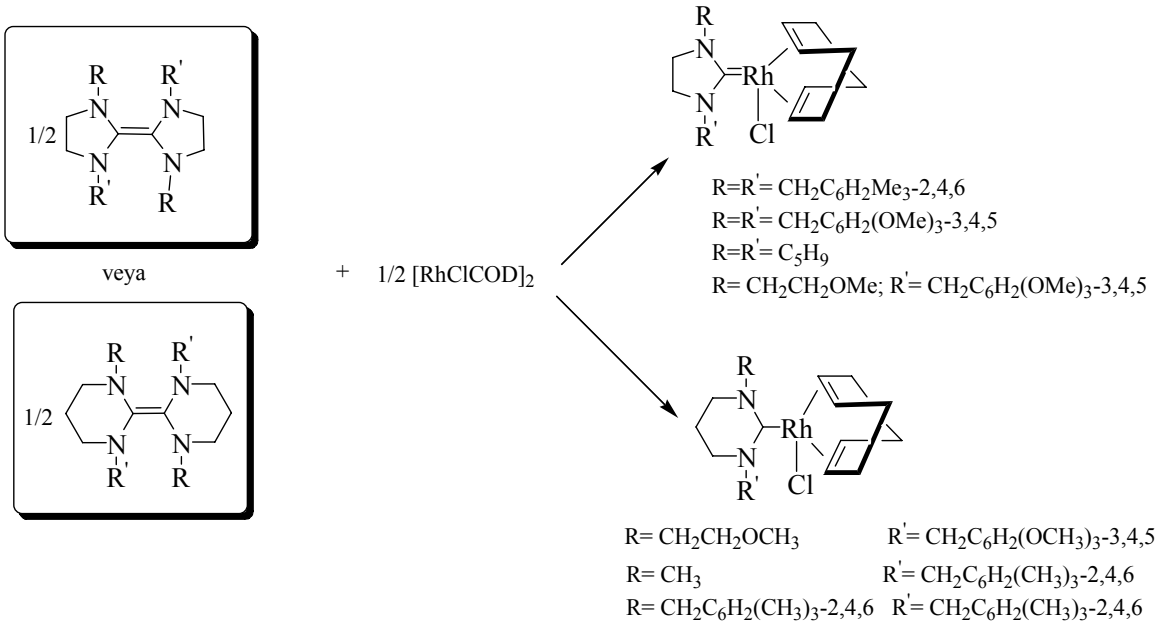
X

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



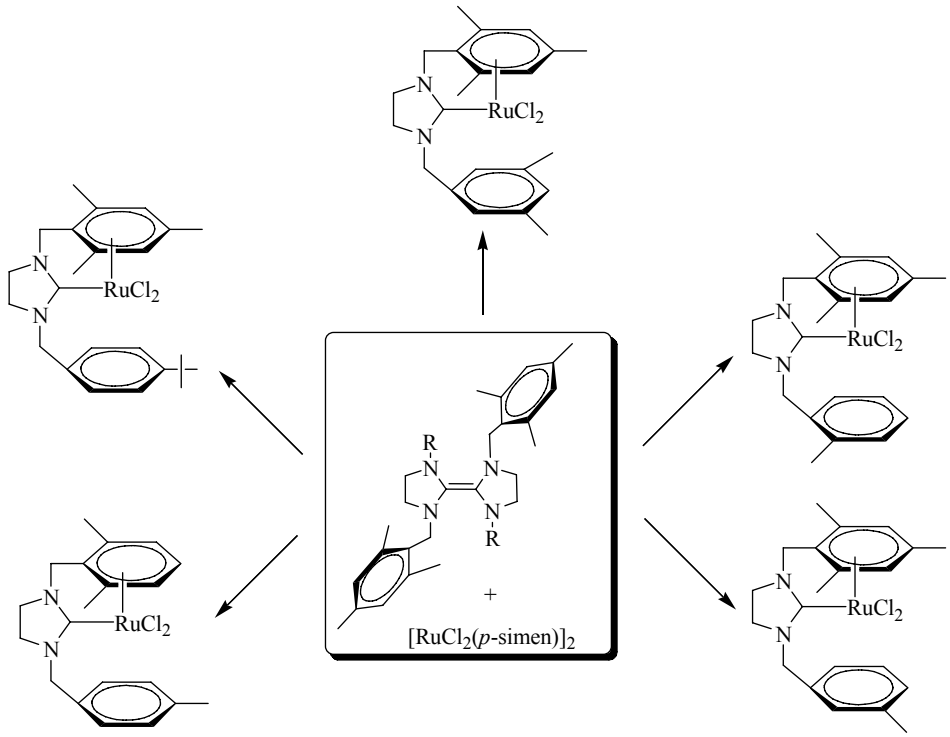
Xa-e

a: R= $C_2H_5OC_2H_4$, R'= $C_2H_4C_6H_5$; **b:** R= $CH_2C_6H_2(CH_3)_3$, R'= $C_2H_4C_6H_5$
c: R= $CH_2C_6H_2(CH_3)_3$, R'= $CH_2C_{12}H_9$; **d:** R= $C_2H_5OC_2H_4$, R'= $CH_2C_{12}H_9$
e: R= $CH_3OC_2H_4$, R'= $CH_2C_{12}H_9$. Aren =p-simen, heksametilbenzen



Şema 1.5 Çetinkaya ve grubu tarafından sentezlenen Ru ve Rh kompleksleri

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



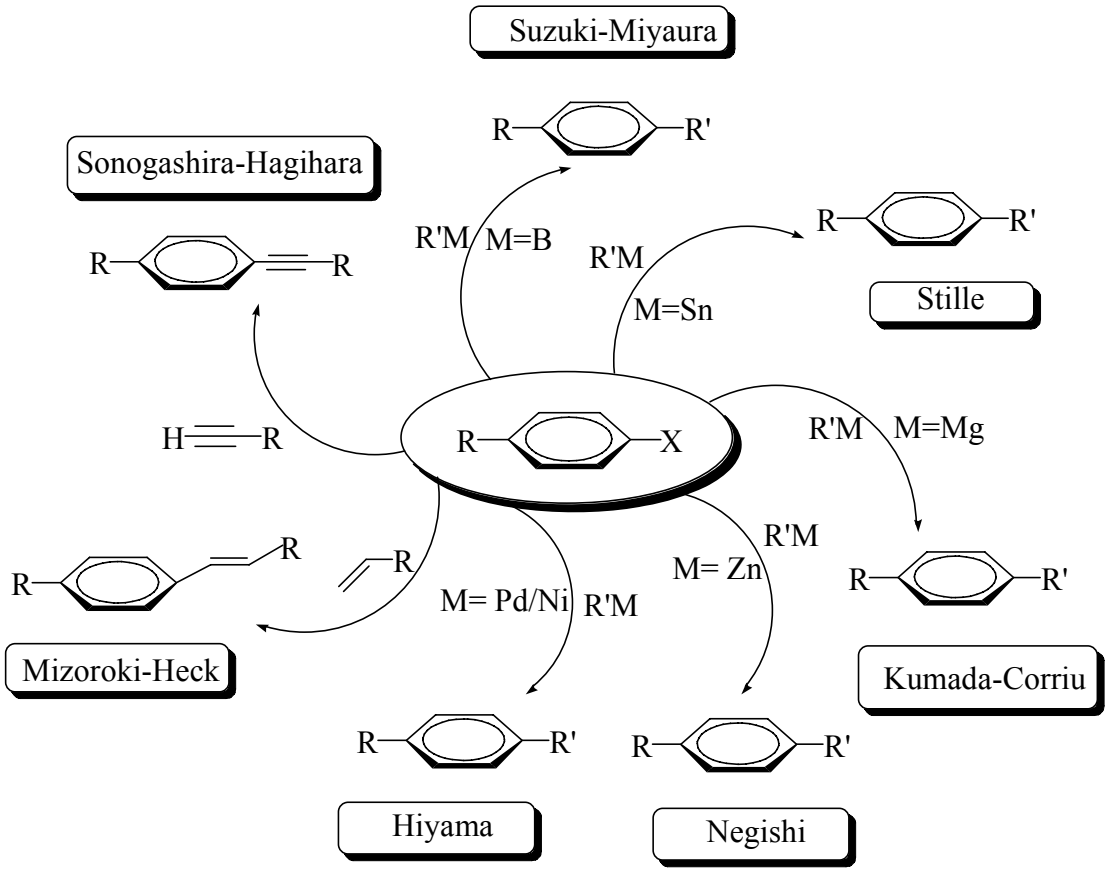
Şema 1.6 Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen Ru kompleksleri

1.3. *N*-Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları

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

1.3.1. C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları

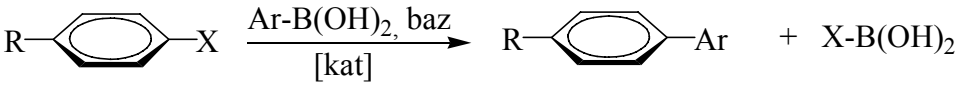
İlaç, materyal ve optik cihazlar gibi birçok ticari ürün aromatik C-C ve C-N bağlarına sahiptir ve bu nedenle bu bağların oluşum reaksiyonları organik kimyada oldukça önemlidir. Suzuki-Miyaura, Kumada-Corriu, Stille, Sonogashira-Hagihara, Mizoroki-Heck, Neghishi ve Hiyama eşleşme reaksiyonları C-C bağ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



Şema 1.7. C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları

1.3.1.1. Suzuki-Miyaura Eşleşmesi

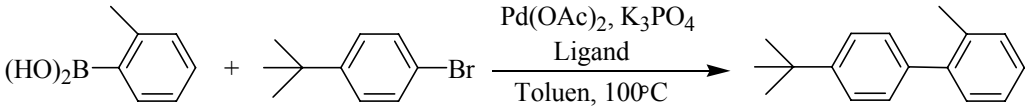
Suzuki tepkimesi; bir aril veya vinil boronik asit ile aril veya vinil halojenürün palladyum(0) katalizörlüğünde eşleşme tepkimesidir (Şema 1.8).



Şema 1.8. Suzuki-Miyaura Eşleşmesi

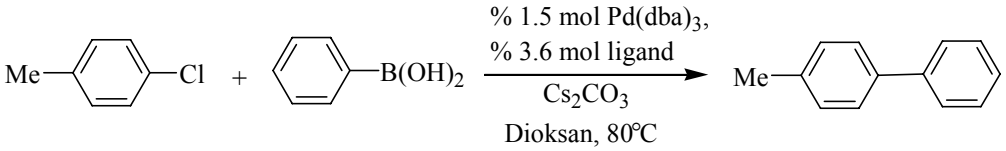
Suzuki-Miyaura eşleşmesi asimetrik, hacimli biarillerin hazırlanmasında önemli bir kolaylık sağlamaktadır ve özellikle doğal ürünlerin ve farmasötiklerin sentezinde kullanılmaktadır. Bu tepkimenin bulunmasıyla bir çok palladyum katalitik sistemi geliştirilmiştir. Önceleri bu katalitik sistemleri aril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

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



(1.6)

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

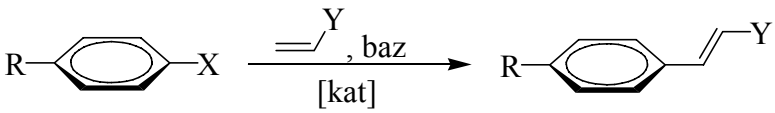


(1.7)

Çetinkaya ve grubu imidazol [47], benzimidazol [48], pirimidin [49], perimidin [50] ve diazepin [51] grubu içeren azolyum tuzlarının $Pd(OAc)_2$ varlığında tepkime ortamında Pd komplekslerini oluşturarak katalitik aktivitelerini incelemişler ve yüksek verimlerde ürünler sentezlemişlerdir.

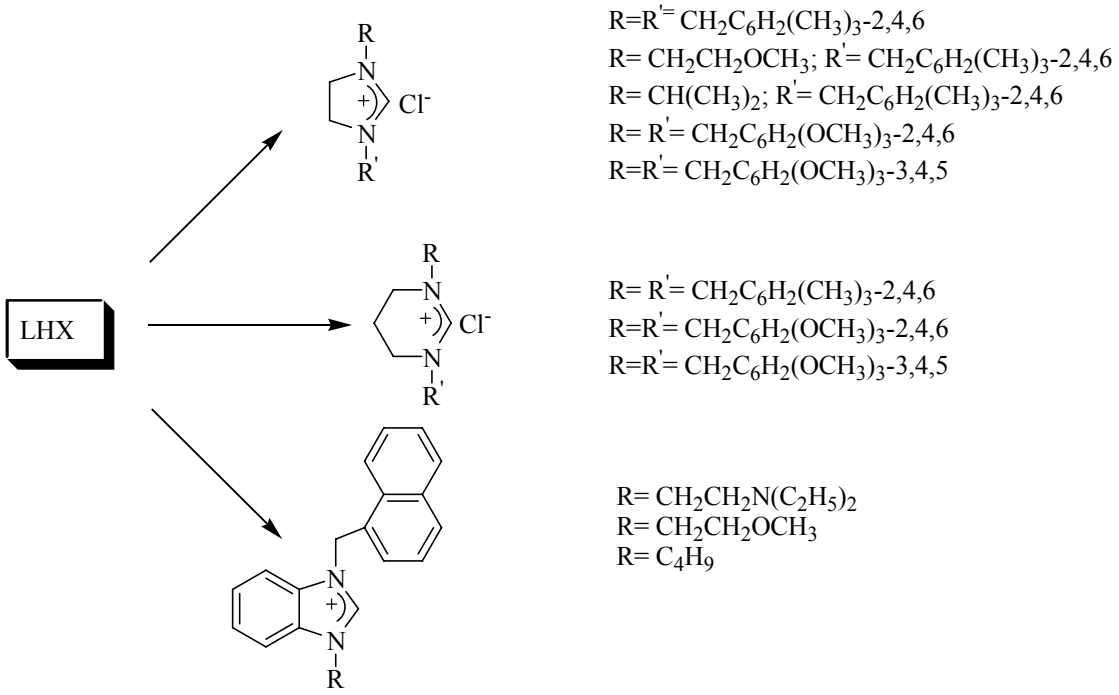
1.3.1.2. Mizoroki-Heck Reaksiyonu

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



Şema 1.9. Mizoroki-Heck Reaksiyonu

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



Şema 1.10 Özdemir ve grubu tarafından Heck tepkimesinde kullanılan karben öncülleri

1.3.1.3. Stille Reaksiyonu

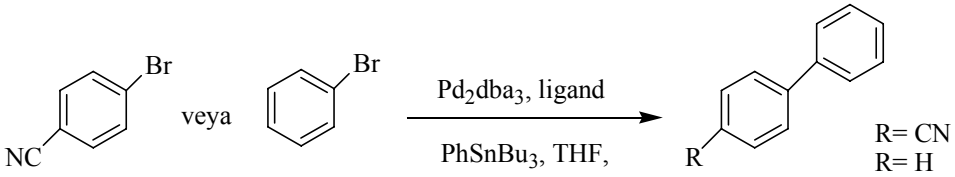
Stille reaksiyonu bir organokalay bileşiği ile sp^3 hibriti yapmış organik bir halojenürün palladyum katalizörlüğünde eşleşme reaksiyonudur (1.8).

$$R\text{-}Sn(R)_3 + R'\text{-}X \longrightarrow R\text{-}R' + X\text{-}Sn(R)_3 \qquad (1.8)$$

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

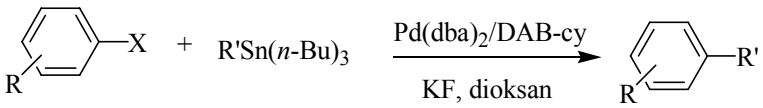
Stille reaksiyonu 1977'de John Kenneth Stille ve David Milstein tarafından bulunmuştur. Bu reaksiyon endüstriyel ve farmasötik açıdan önemlidir. Reaksiyon genellikle inert atmosferde ve kurutulmuş çözgenlerle yapılır. Çünkü havanın oksijeni palladyum katalizörünün oksidasyonuna neden olur ki bu da ürün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

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



(1.9)

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



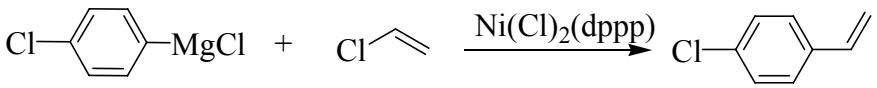
(1.10)

1.3.1.4. Kumada-Tamao-Corriu Reaksiyonu

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

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

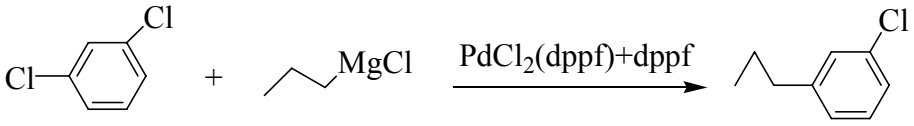
Bu kapsamda Banno ve arkadaşları alkenil, alkil ve aromatik halojenürlerle Grignard bileşiklerinin farklı katalizörlerdeki reaksiyonlarını incelemişlerdir (1.11-1.13) [56].



(1.11)

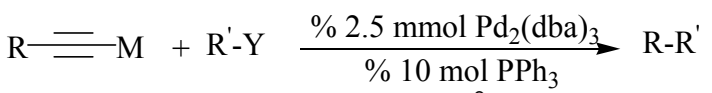


(1.12)



(1.13)

Yang ve arkadaşları alkil bromür ve iyodürlerle bir alkinil nükleofilin $Pd_2(dba)_3$-PPh_3 katalizörlüğündeki eşleşme reaksiyonunu incelemiş ve iyi verimlerde sonuçlar elde etmişlerdir (1.14) [57].

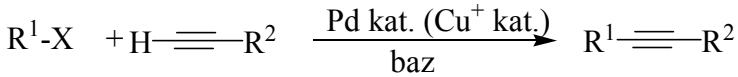


M= MgX veya Li
Y= Br veya I
R= Ph, TMS veya alkil
R'= Alkil

(1.14)

1.3.1.5. Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi

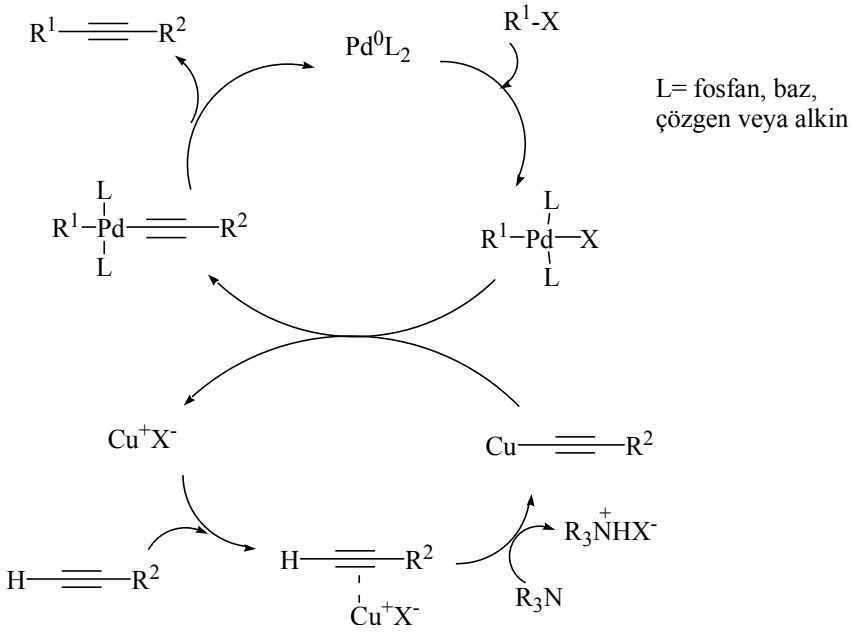
İlk kez Kenkichi Sonogashira ve Nobue Hagihara tarafından 1975 yılında açıklanan Sonogashira eşleşmesi terminal alkinlerle aril veya vinil halojenürlerin eşleşme reaksiyonudur (1.15) [58].



(1.15)

R^1= Aril, heteroaril, vinil
R^2= Aril, heteroaril, alkenil, alkil, SiR_3
X= I, Br, Cl, OTf

Sonogashira eşleşmesi için önerilen mekanizma bakır ve palladyum döngüsü içermektedir.

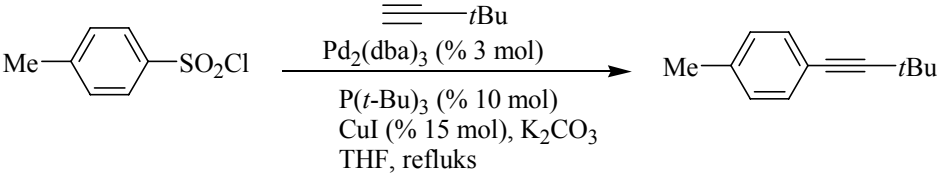


Şema 1.11 Sonogashira-Hagihara eşleşmesi için önerilen mekanizma

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

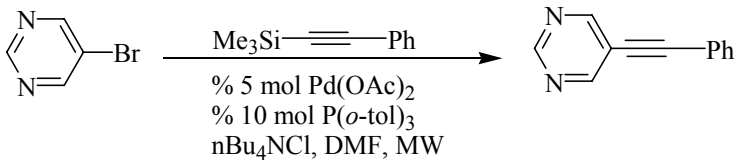
Bakır döngüsünde baz terminal alkinin asetilenik protonunu koparark Cu (I) tuzu varlığında bakır asetilenürün oluşmasını sağlar.

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



(1.16)

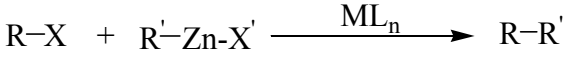
Sorensen ve arkadaşları 5-bromopirimidin ile 1-aril-2-(trimetilsilil)asetilenlerin mikrodalga yöntemi ile reaksiyonlarını incelemişlerdir (1.17) [59].



(1.17)

1.3.1.6. Negishi Reaksiyonu

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

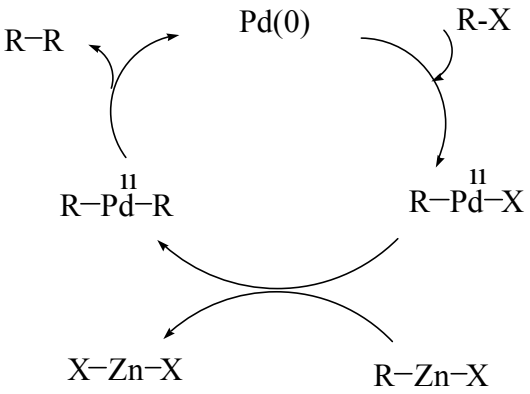


(1.18)

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

R'= alkenil, aril, alil,alkil M= Ni veya Pd L= Trifenilfosfin, dppe, BINAP

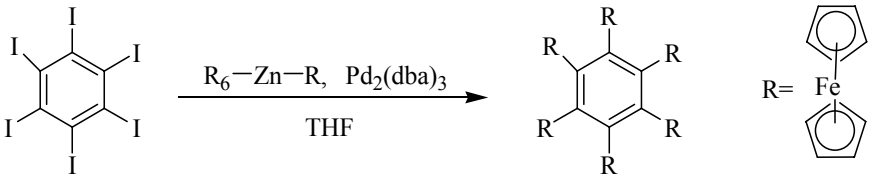
Negishi reaksiyonu için önerilen mekanizma Şema 1.12'de gösterilmiştir.



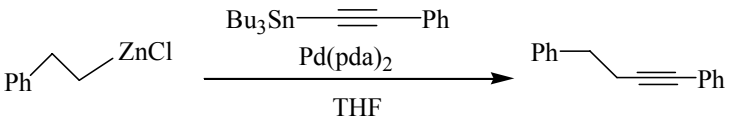
Şema 1.12 Negishi reaksiyonu için önerilen mekanizma

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

Yu ve arkadaşları heksaiyodobenzen ile tris(dibenzilidenaseton)dipalladyum(0)'ın (1.19) [60], Zhao ve arkadaşları alkilçinko ve alkilkalay bileşiklerinin paladyum katalizli reaksiyonlarını (1.20) [61] incelemişlerdir.



(1.19)



(1.20)

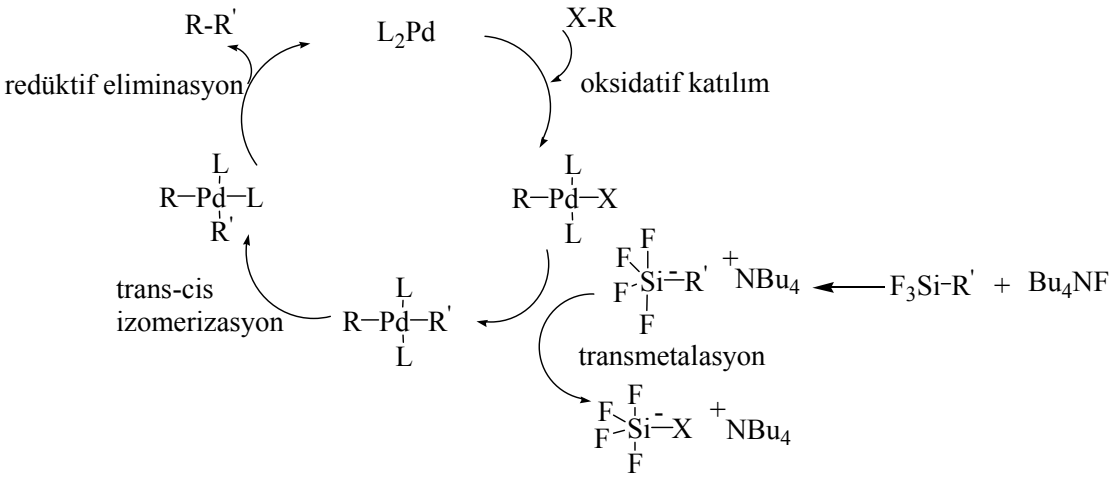
1.3.1.7. Hiyama Eşleşmesi

İlk kez Yasuo Hatanaka ve Tamejiro Hiyama tarafından 1988'de açıklanan Hiyama eşleşmesi organosilanlarla organik halojenür veya trifilatların palladyum veya nikel katalizli eşleşme reaksiyonlarıdır.

Bu reaksiyon organoboron, organoçinko veya organokalay bileşikleriyle karşılaştırıldığında çevresel etki, yüksek atom ekonomisi ve güvenlik gibi avantajları vardır.

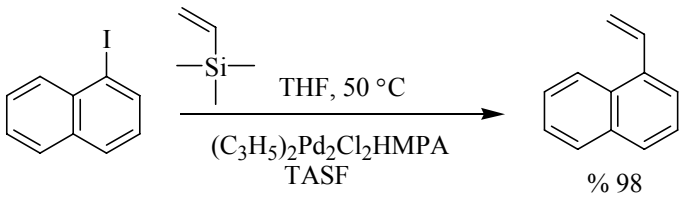
Hiyama eşleşmesine ait mekanizma Şema 1.13'te gösterilmiştir. Mekanizma oksidatif katılım, transmetalasyon, trans/cis izomerizasyon ve redüktif eliminasyon basamaklarını içermektedir [62].

.



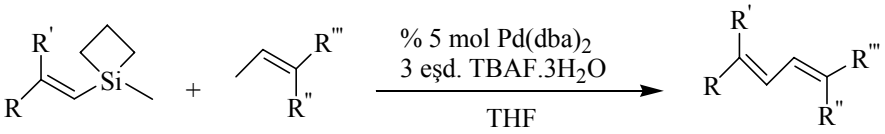
Şema 1.13 Hiyama eşleşmesi için önerilen mekanizma

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

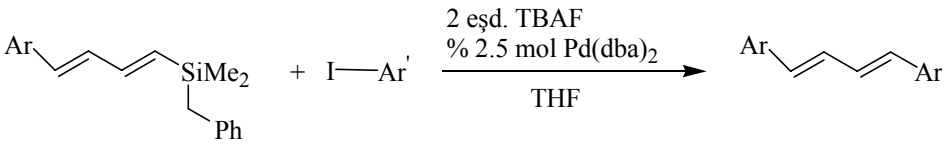


(1.21)

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



(1.22)

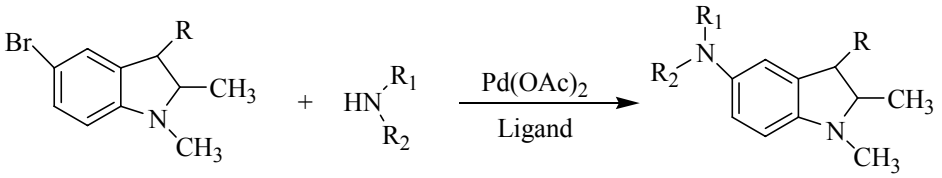


(1.23)

1.3.2. Aril Aminasyonu

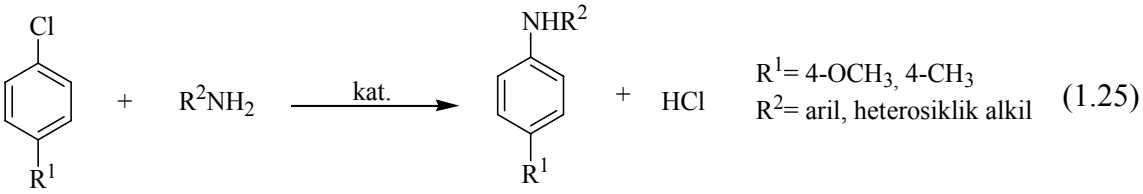
Son yıllarda yoğun olarak çalışılmaya başlanan aril aminasyonu, Pd katalizörü varlığında aminler ve aril halojenürlerin eşleşme reaksiyonlarıdır.Yüksek grup töleransının ve bir çok substratın kullanımı bu reaksiyonu farmasötik açıdan uygun hale getirmiştir. Ayrıca yeni ligantların sentezi ve bu ligantların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

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



(1.24)

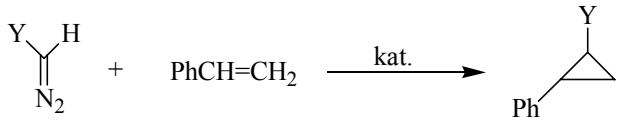
Çetinkaya ve arkadaşları Pd(II) NHC komplekslerini kullanarak primer aminler ile aril klorürlerin aminasyon reaksiyonlarını incelemişlerdir (1.25) [20].



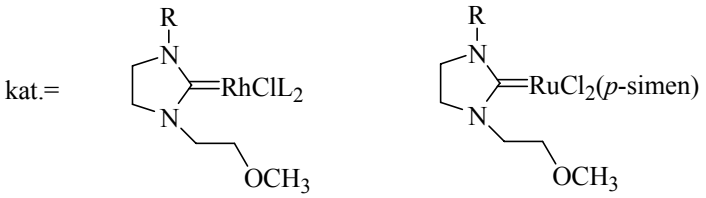
(1.25)

1.3.3. Olefin Siklopropanasyonu

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



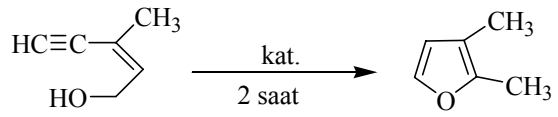
(1.26)



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

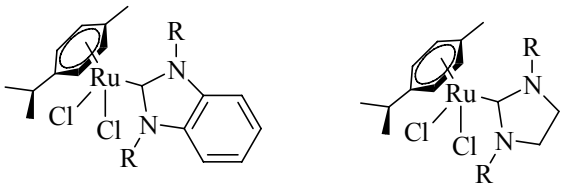
1.3.4. Furan Sentezi

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



(1.27)

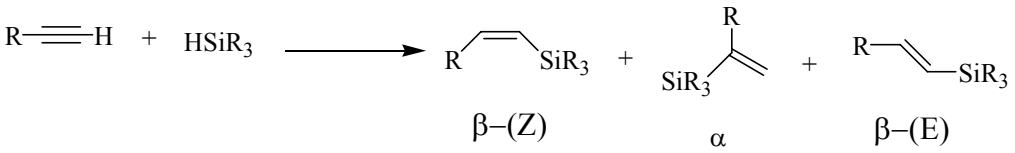
kat.=



1.3.5. Hidrosilasyon

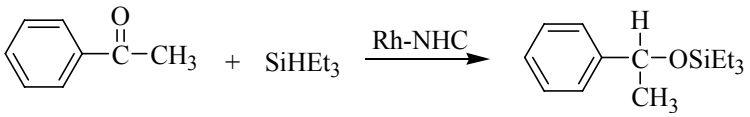
Son yıllarda alkilsilanlarla çeşitli doymamış bileşiklerin hidrosilasyonu başarılı bir şekilde çalışılmaktadır. Hidrosilasyon organosilikon bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılan önemli bir reaksiyondur.

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



(1.28)

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

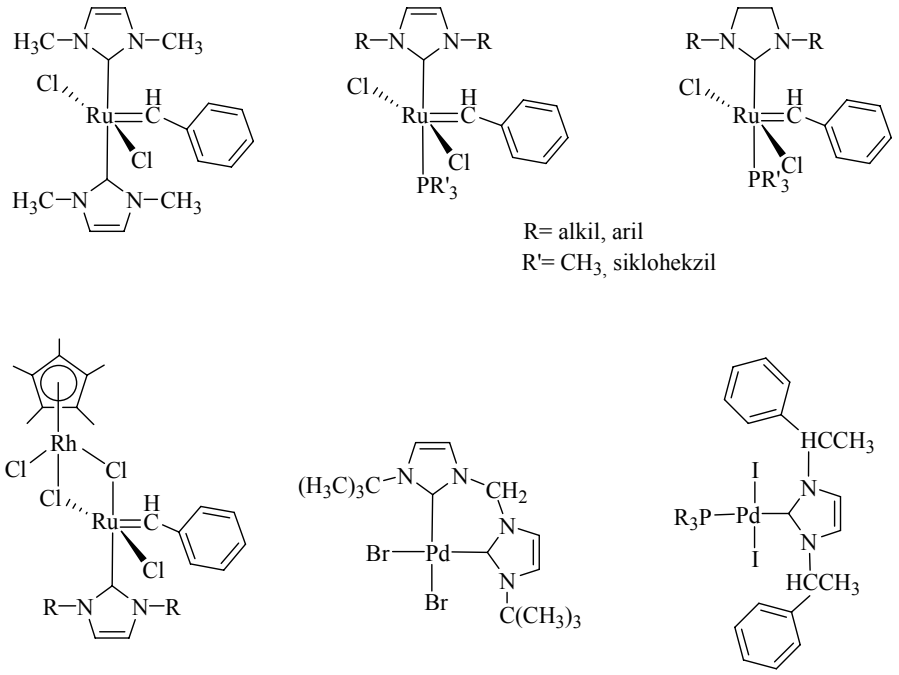


(1.29)

1.3.6. Olefin Metatezi

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

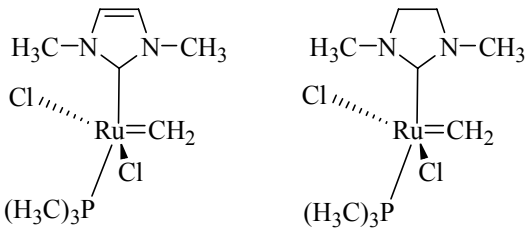
alanı olmuştur. Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru ve Pd kompleksleri aşağıda verilmiştir (Şema 1.14) [69].



Şema 1.14 Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru ve Pd kompleksleri

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

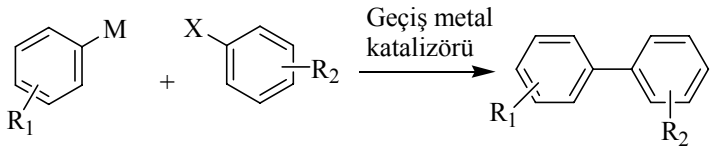
Fonksiyonel gruplara ve ılımlı reaksiyon şartlarına (oda sıcaklığı) imkan veren *N*-heterosiklik karbenlerin rutenyum kompleksleri (**XI-XII**) olefin metatezi açısından oldukça ümit verici katalizörlerdir



XI **XII**

1.3.7. C-H Aktivasyonuyla Biaril Sentezi

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

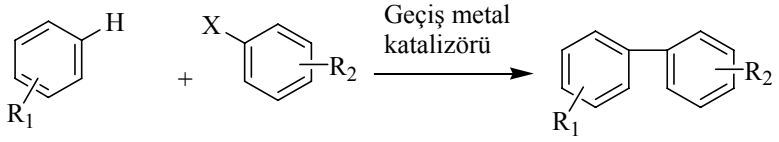


(1.30)

M=B,Sn,Si,Mg,Zn

X=I,Br,Cl,OTf

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

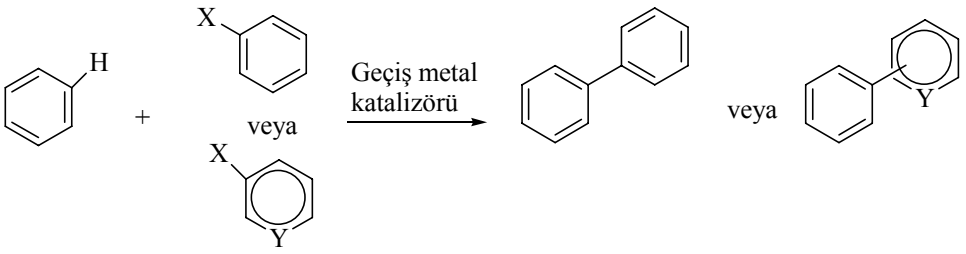


(1.31)

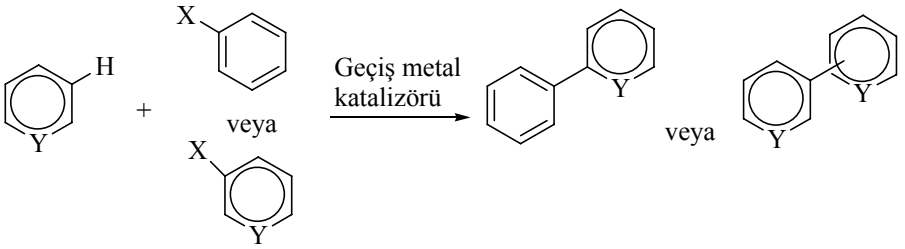
1.3.7.1. Aril C-H Bağının Direkt Arilasyonu

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

Aril C-H Bağlarının Direkt Arilasyonu:



Heteroaril C-H Bağlarının Direkt Arilasyonu:



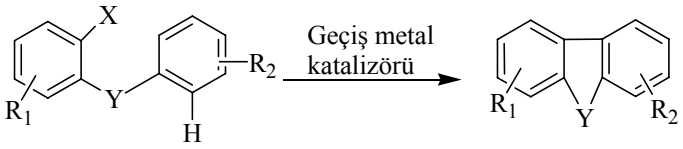
X=I,Br,Cl,OR,B,Sn

Şema 1.15. Aril C-H bağlarının direkt arilasyonu

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

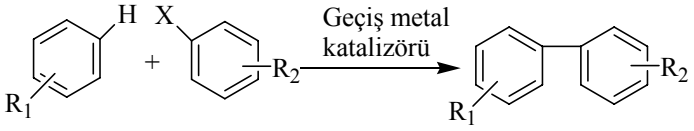
Direkt arilasyon reaksiyonları hem intramoleküler hem de intermoleküler biçimde olabilir (Şema 1.16).

İntramoleküler Direkt Arilasyon:



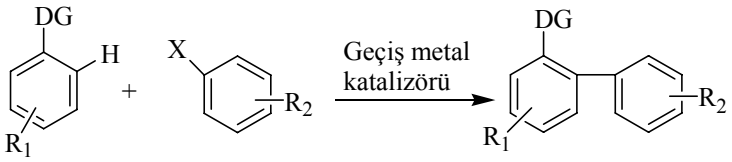
(i)

İntermoleküler Direkt Arilasyon:



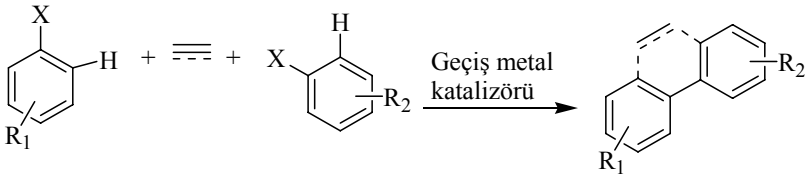
(ii)

R_1:elektron sağlayıcı veya elektron çekici grup



(iii)

DG=Bağlanan grup

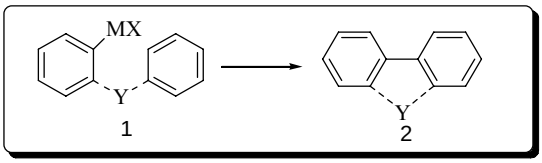


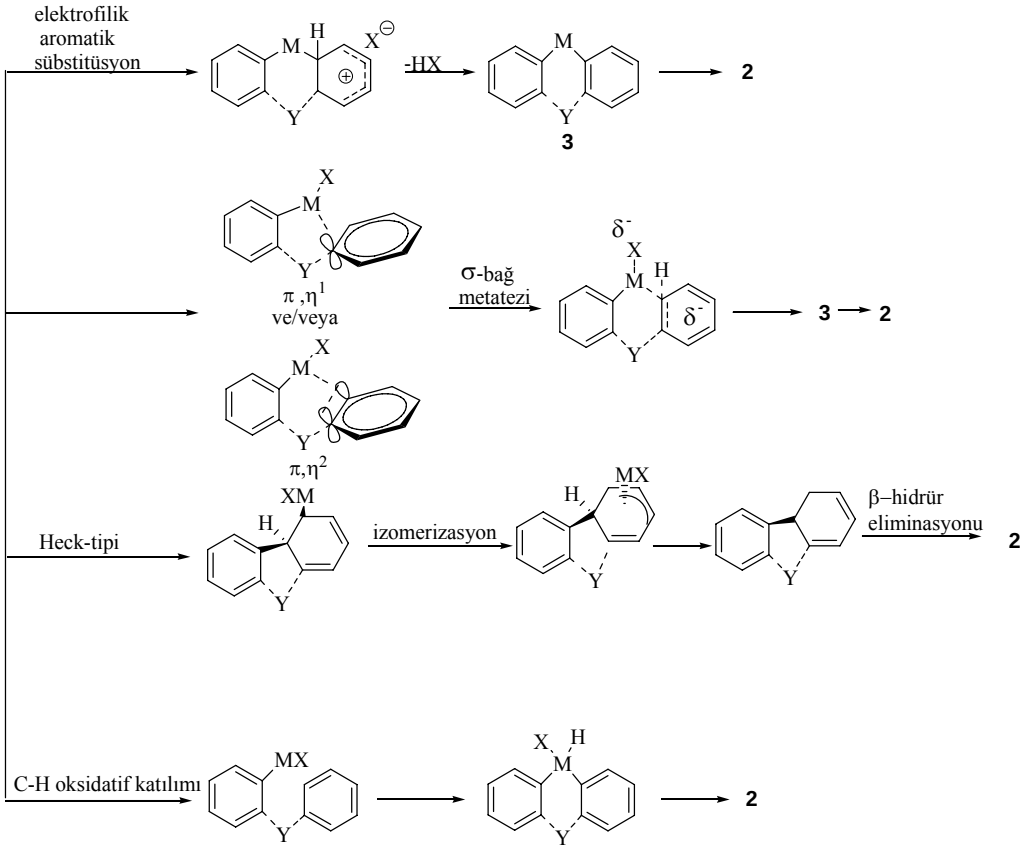
(iv)

Şema 1.16. İntramoleküler Ve İntermoleküler Direkt Arilasyon

1.3.7.2. C-H Bağına Katılma Mekanizması

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





Şema 1.17. Direkt arilasyon mekanizması

Şema incelendiğinde direkt arilasyonun şu basamaklar üzerinden gerçekleşebileceği söylenebilir:

1) Metalde elektrofilik aromatik sübstitüsyon tepkimesi (S_EAr) [75],

2) σ-bağ metatezi [76],

3) β-hidrür eliminasyonunu takiben izomerizasyon yoluyla Heck tipi (veya karbometalasyon) bir işlem [77] veya

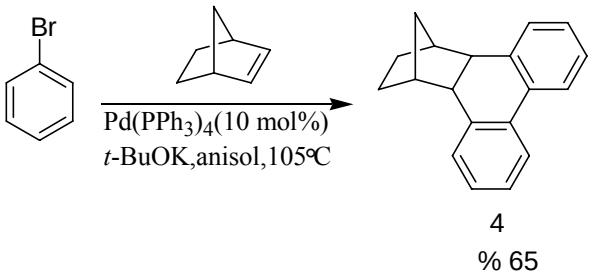
4) C-H bağ oksidatif katılımı [76, 78].

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

1.3.7.3 Alkenlerin Arilasyonu

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

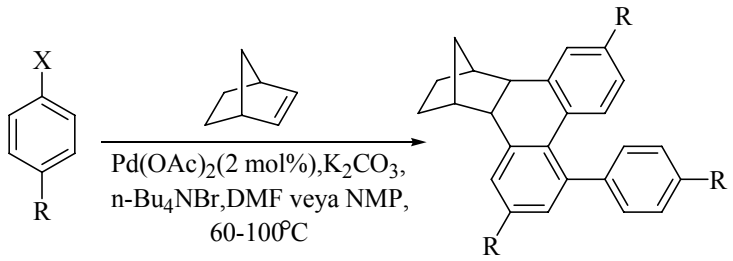
Catellani tarafından yapılan ilk çalışmada, brombenzen ile norbornenin $Pd(PPh_3)_4$ ve *t*-BuOK varlığında anisolde 105°C'deki reaksiyonu heksahidrometanotrifenilenin %65 verimiyle sonuçlanmıştır (1.32).



4
% 65

(1.32)

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



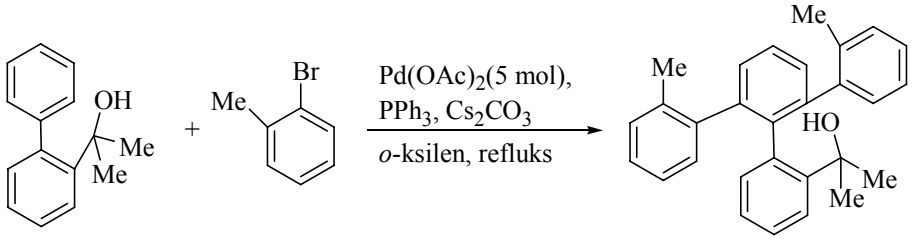
% 17- 83

X=Br,I
R=H,OMe,F,
Me,Cl,CN

(1.33)

1.3.7.4 Arilmetanollerin Arilasyonu

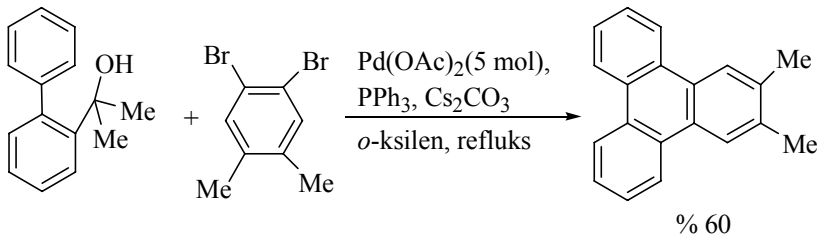
Miura son zamanlarda aril halojenürlerle α,α-disübstitüyeli arilmetanollerin arilasyonunda alkol bağlı grubun yararını göstermiştir (1.34) [81].



% 55

(1.34)

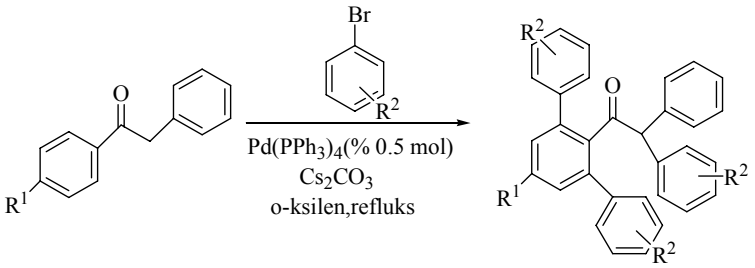
Bu çalışmalar boyunca, tandem Pd katalizli C-H ve C-C bağ bölünmesinin meydana geldiği yarışmalı bir yan reaksiyon keşfedilmiştir. sp^2-sp^3 C-C bağının asetonu çıkarmak üzere bölünmesini aril-aril eşleşmesi takip eder. % 60 verimle trifenil vermek üzere alkolle 1,2-dibromo-4,5-dimetilbenzenin reaksiyonu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



(1.35)

1.3.7.5. Ketonların Arilasyonu

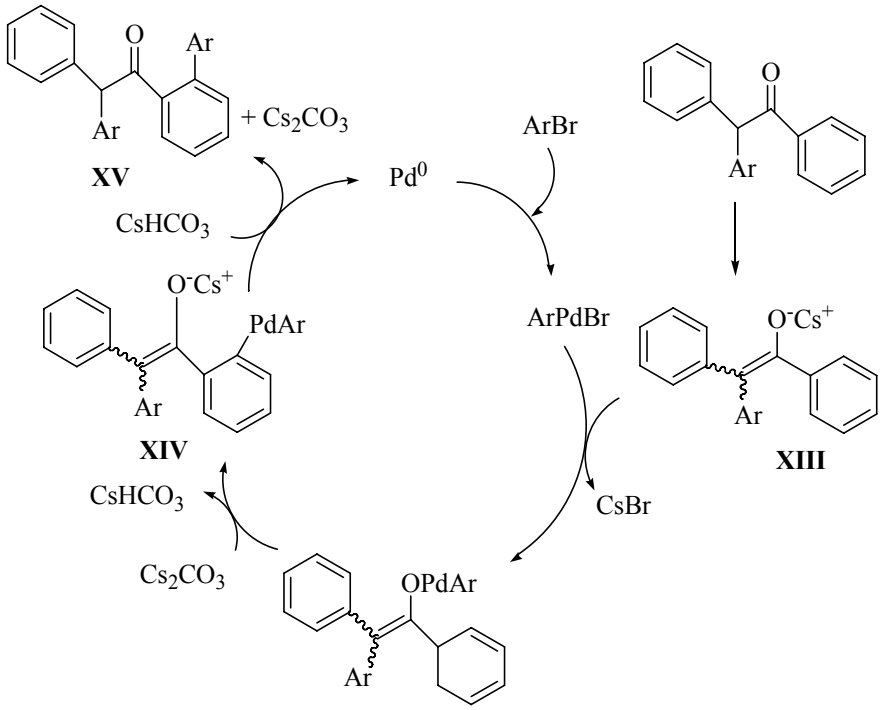
Miura ve arkadaşları [82], aril ketonların keto-bağlı arilasyonunu da bulmuşlardır. $Pd(PPh_3)_4$ ve Cs_2CO_3 varlığında *o*-ksilende refluksta sübstitüyeli aril bromürlerle benzil fenil ketonların reaksiyonu normal verimlerle triarillenmiş ürünleri vermiştir (1.36).



R^1=H R^2=H % 61
R^1=Cl R^2=H % 59
R^1=H R^2=3-CF_3 % 41

(1.367)

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

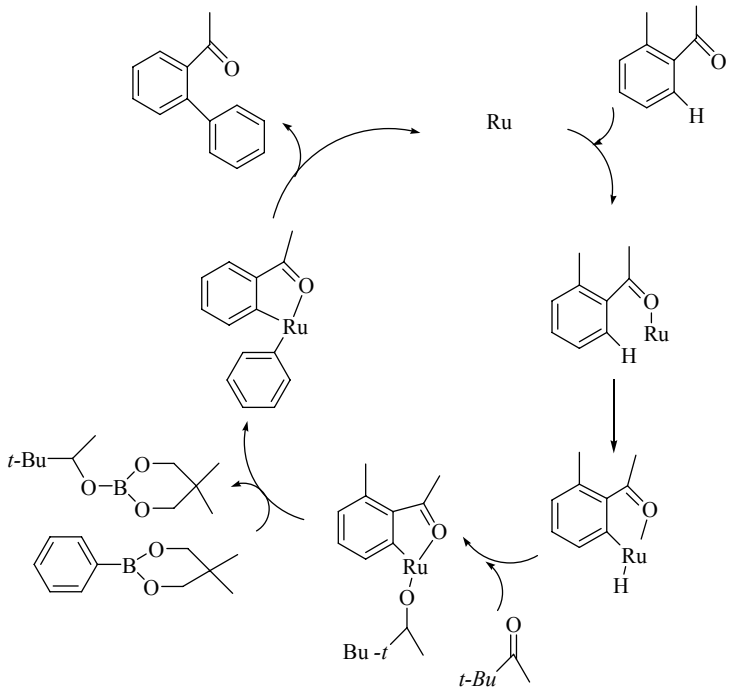


Şema 1.18. Ketonların arilasyonu

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

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

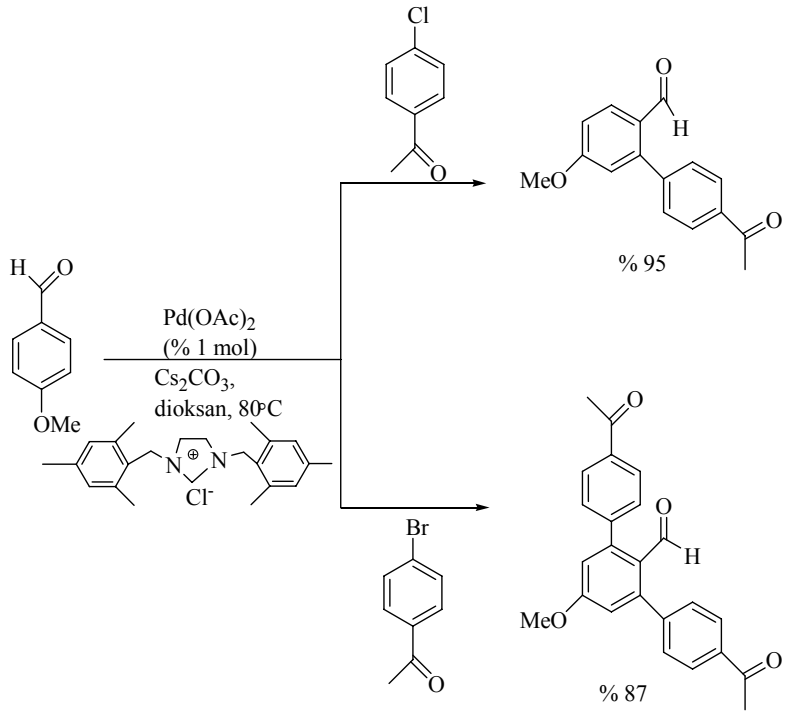
Önerilen mekanizma rutenyuma ketonun koordinasyonuyla başlar, beş üyeli rutenosiklik vermek üzere C-H bağının bölünmesini takip eder (Şema 1.19).



Şema 1.19. Ru katalizli arilasyon mekanizması

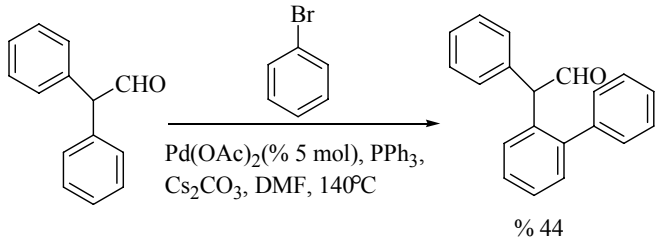
1.3.7.6. Benzaldehit ve Fenilasetildehitlerin Arilasyonu

Son zamanlarda arenlerin Pd katalizli arilasyonu için bağlanan grup olarak aldehitlerin kullanımı da bildirilmektedir. $Pd(OAc)_2$ ve hacimli bir elektronca zengin *N*-heterosiklik karben ligandı kullanılarak, çeşitli benzaldehit türevlerinin arilasyonu elektronca zengin ve fakir aril halojenürlerle iyi verimlerde yapılmıştır [84]. Ayrıca, aril bromürlerle elde edilen diarillenmiş ürünlerin tersine aril klorürler seçici olarak monoarilasyonda kullanılabilir (Şema 1.20).



Şema 1.20. Benzaldehitlerin arilasyonu

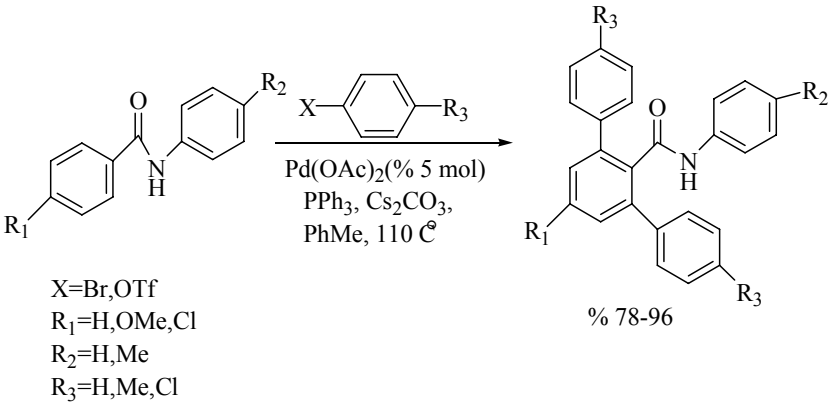
Brombenzenle fenilasetaldehitin arilasyonu Miura tarafından çalışılmaktadır (1.37) [85]. Bu durumda, sadece *orto*-monoarilli bileşik % 44 verimle elde edilmiştir.



(1.37)

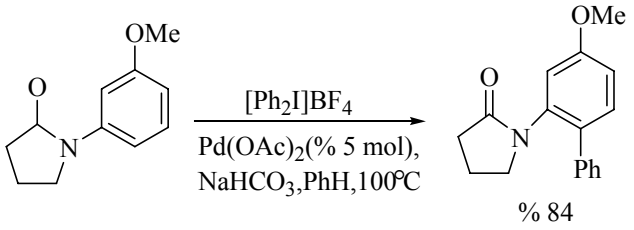
1.3.7.7. Amitlerin Arilasyonu

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

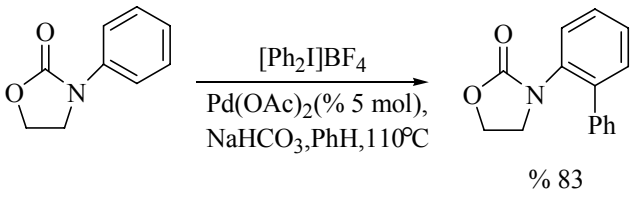


(1.38)

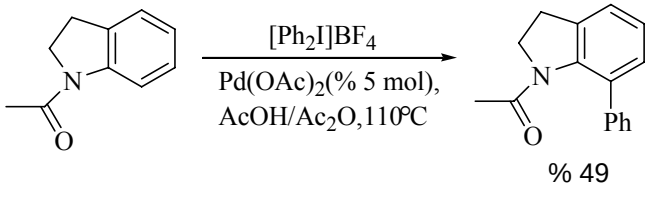
Sanford ve arkadaşları yükseltgeyici arilasyon reaktifi olarak yüksek değerlikli iyot bileşiklerini kullanarak amit türevlerinin Pd katalizli oksidatif C-H aktivasyonu/arilasyonunu bildirmişlerdir(1.39-1.42) [87].



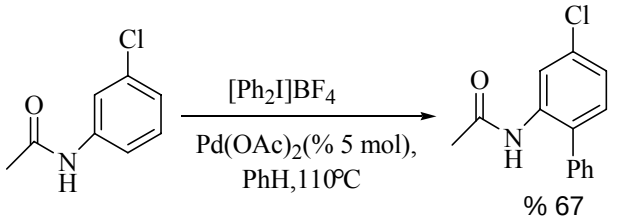
(1.39)



(1.40)



(1.41)

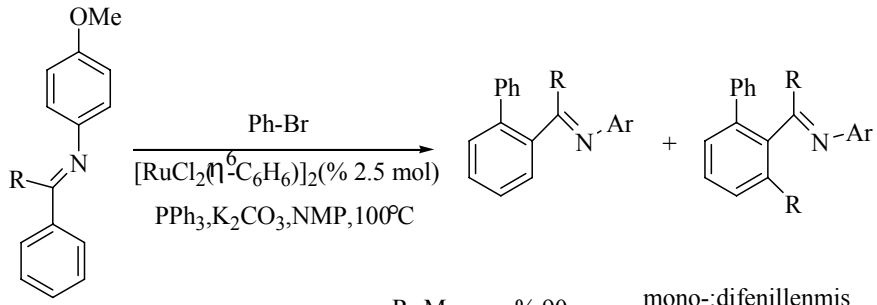


(1.42)

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

1.3.7.8. İminlerin Arilasyonu

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

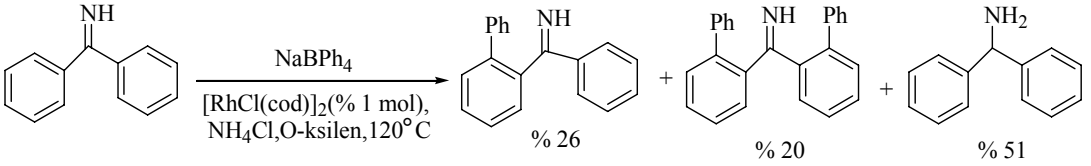


R=Me	% 90	81: 19
Et	% 91	78: 22
H	% 92	0: 100

mono-:difenillenmiş

(1.43)

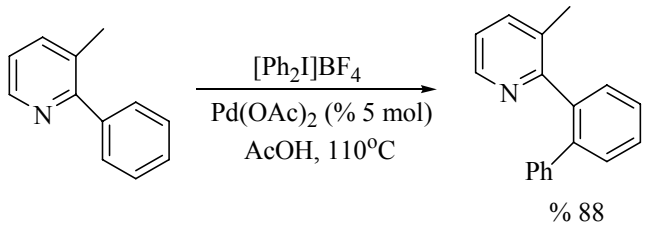
Miura ve arkadaşları [89], sodyum tetrafenilborat ile benzofenon iminin Rh katalizli orto arilasyonunda bağlanan grup olarak iminlerin yararını da göstermektedirler(1.44).



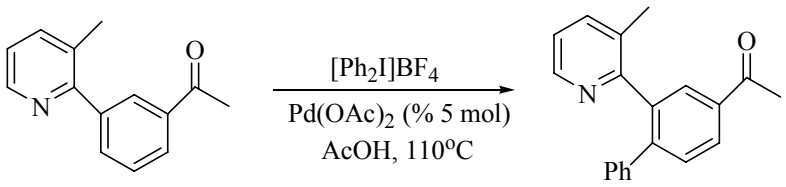
(1.44)

1.3.7.9. Piridinler ve Kuonilinlerin Arilasyonu

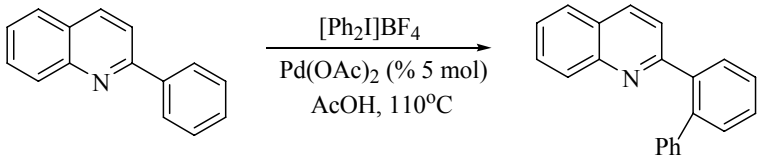
Aromatik pirolidinonlar ve oksazolidinonların direkt arilasyonuna ek olarak Sanford, yüksek değerlikli iyot arilleme bileşiği kullanılarak Pd katalizli aren arilasyonunda piridin ve kuinolinlerin etkili bağlanan gruplar olduğunu göstermiştir. Bu şartlar altında, fonksiyonelleştirilmiş piridinler hem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



% 88 (1.45)



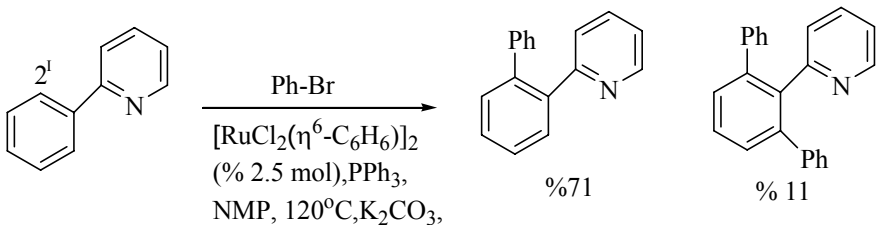
% 91 (1.46)



% 58 (1.47)

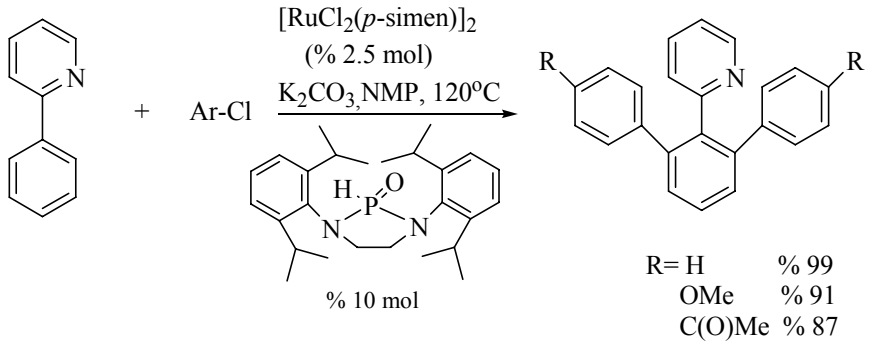
Aril iyodürün aşırısının varlığında, 2-fenilpiridin ve 7,8-benzokuinolin iyi verimlerle seçici olarak monoarillenmiştir. Ayrıca diarilli ürün reaksiyon zamanı uzatılarak elde edilmiştir.

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



%71 % 11 (1.48)

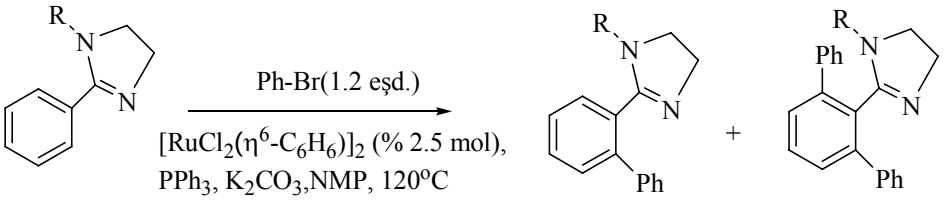
Ackermann aril klorürleri ve aril tosilatları içeren rutenyum katalizli bir eşleşme reaksiyonu bildirmiştir [91]. Aril klorürler daha çok çift arillenmiş ürünleri verirken, aril tosilatlar seçici olarak monoarillenmiş ürünleri oluşturmuştur (1.49).



(1.49)

1.3.7.10. Oksazolinler, İmidazolinler ve Pirazollerin Arilasyonu

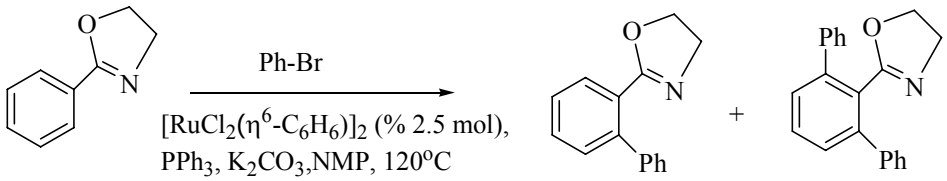
Azot içeren beş üyeli heterosiklikler intermoleküler direkt arilasyon reaksiyonlarında bağlanan grup olarak kullanılmaktadır. Oi ve Inoue rutenyum(II)-fosfin kompleksi varlığında aril halojenürler ile 2-arilimidazolinlerin seçici *orto* arilasyonunu bildirmişlerdir (1.50) [92]



(1.50)

$[RuCl_2(\eta^6\text{-}C_6H_6)]_2$ kullanılarak 1.2 eşdeğer miktar brombenzen ile 2-fenilimidazolinin reaksiyonu 31:69 oranında % 64 verimle mono ve diarillenmiş ürünleri vermiştir, 2.5 eşdeğer miktar brombenzen kullanılarak diarillenmiş ürün % 90 verimle elde edilmiştir.

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



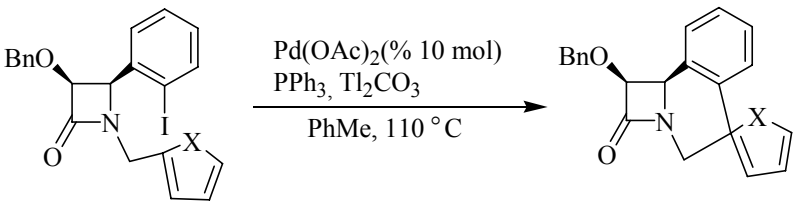
(1.51)

	Verim	mono:difenilli ürün
1.2 eşd. PhBr	% 60	25:75
2.5 eşd. PhBr	% 100	0:100

1.3.7.11. Furan ve Tiyofenlerin Direkt Arilasyonu

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

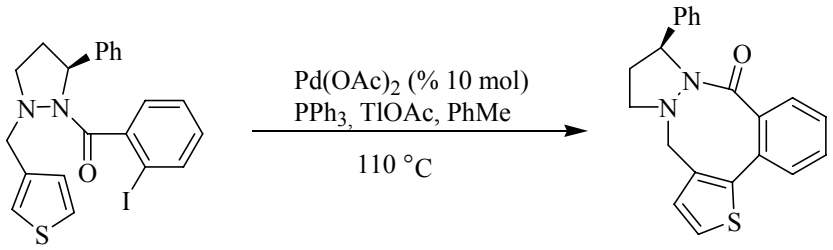
Çeşitli polisiklik β-laktamların hazırlanması için furan ve tiyofenin ilk intramoleküler arilasyonu Grigg tarafından açıklanmıştır (1.52)[93]



(1.52)

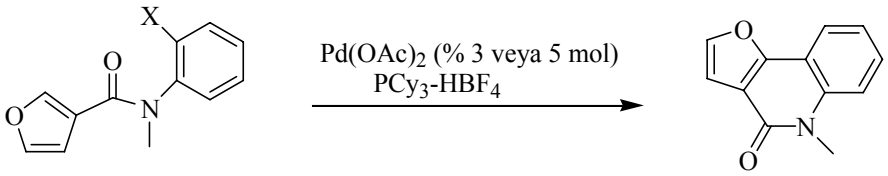
X= O, S

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



(1.53)

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

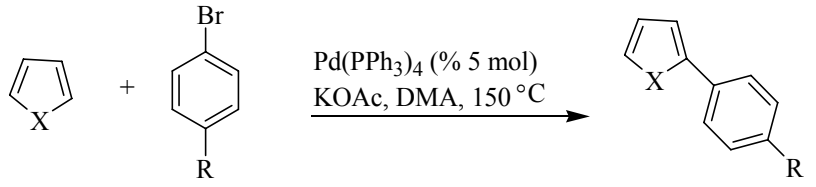


(1.54)

X= Cl % 83
X= Br(Ag_2CO_3 ile) % 81

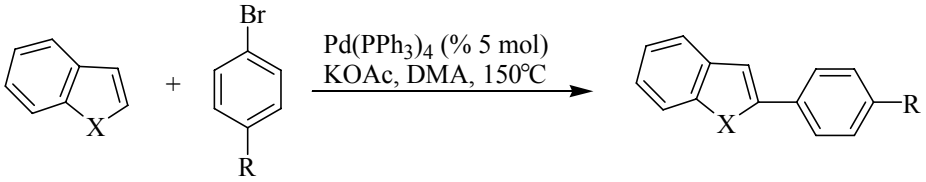
1.3.7.11.2. İntermoleküler Aril-Furil ve Aril-Tiyofenil Bağ Oluşumu

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



(1.55)

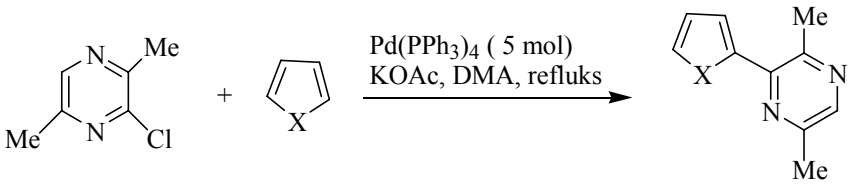
X= O R= H	% 0	X= S R= H	% 69
X= O R= CHO	% 40	X= S R= CHO	% 63
X= O R= NO_2	% 59	X= S R= NO_2	% 66



(1.56)

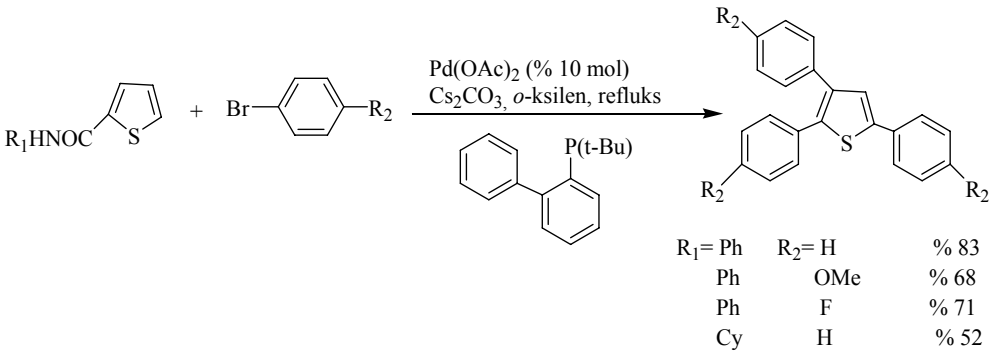
X= O R= H	%23	X= S R= H	%35
X= O R= OCH_3	%12	X= S R= OCH_3	%11
X= O R= NO_2	% 20	X= S R= NO_2	%55

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



(1.57)

X= O %75
X= S %77



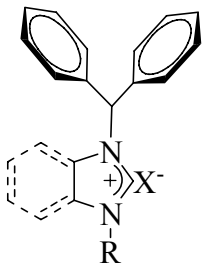
(1.58)

1.4. Çalışmanın Amacı

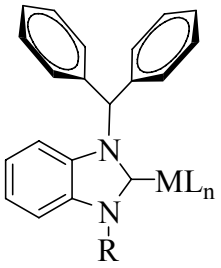
1964 yılında ilk metal karben kompleksinin sentezlenmesiyle karbenler organometalik kimyanın içerisine girmiştir. Ancak 1991 yılında Arduengo'nun ilk serbest karbeni izole etmesiyle karben kimyası gelişmeye başlamıştır. Homojen katalizde uzunca süre fosfin ligantları kullanılmıştır. Kolay dissosiye olmaları,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

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

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



I



II

M= Pd, Ag

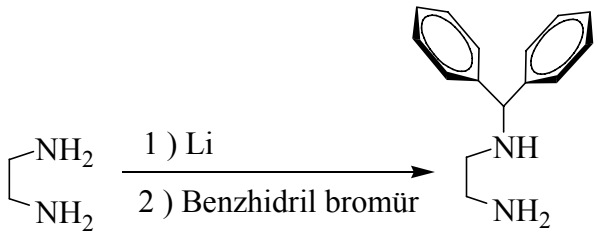
2. MATERYAL VE YÖNTEM

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

Tepkimelerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı labaratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler: etilendiamin, 2-metoksietil klorür, 2- etoksietil klorür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, benzhidril bromür, lityum, *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal, toluen, heksan, tetrahidrofuran (THF), dimetilformamit (DMF), diklorometan, dietil eter Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir.

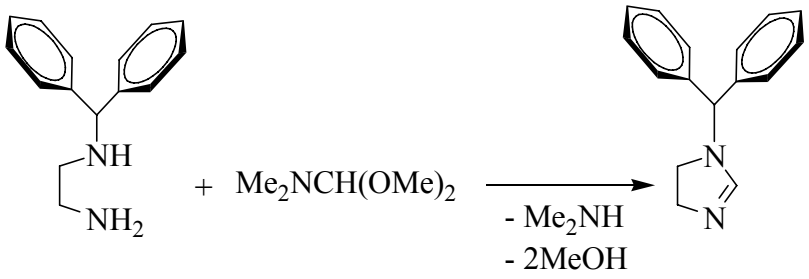
NMR spektrumları VARIAN AS 400 MERCURY 400 MHz NMR' sinde Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde ve Bruker Ultra Shield 300 MHz NMR' sinde İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarında alındı. FT-IR spektrumları KBr ile hazırlanarak Pye Unicam spektrometresinde 400-4000 cm^{-1} aralığında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

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



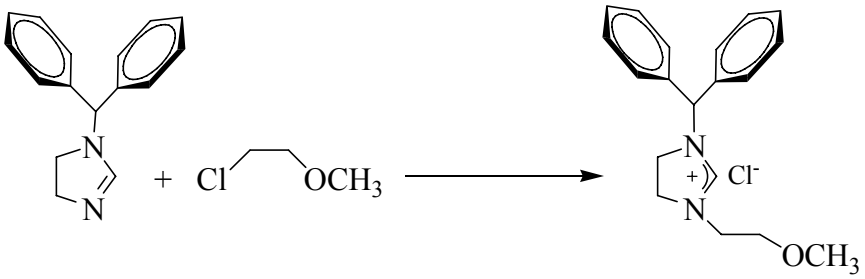
Etilendiamin (60 mL; 54 g; 900mmol) içerisine Li (0.17 g; 24.50 mmol) ilave edildi ve kum banyosunda yaklaşık 110°C de bir saat ısıtıldı. Gaz çıkışı bittikten sonra oda sıcaklığında yavaşça benzhidril bromür (6g; 24.3 mmol) ilave edildi ve bir saat kum banyosunda ısıtıldı, üzerine toluen (30 mL) eklendi.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

2.2. 1-(Benzhidril)imidazolin



N-(1-Benzhidril) etilendiamin (4.5g; 19.91 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (2.36g; 19.83 mmol) karışımı iki saat su banyosunda ve 120°C de bir saat yağ banyosunda ısıtılarak MeOH ve $HNMe_2$'nin ayrılması sağlandı. Uçucular vakumda uzaklaştırılıp geride kalan yağımsı madde vakumda damıtıldı (165-166 °C / 0.01 mmHg). Verim: % 92; 4.3g.

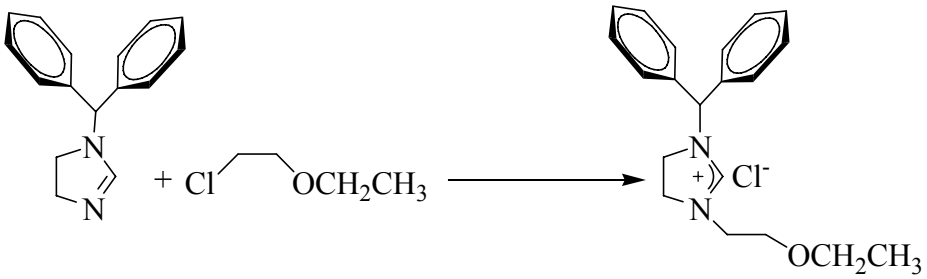
2.3. 1-Benzhidril-3-(metoksietil)-imidazolinyum klorür, 1a



1a

1-(Benzhidril)imidazolinin (2.36 g; 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 2-metoksietil klorür (1.04 g; 11 mmol) yavaşça eklendi ve karışım bir saat oda sıcaklığında on iki saat su banyosu sıcaklığında ısıtıldı. Beyaz renkli katı ürün oluştu. Oluşan ürün üzerine dietil eter (20 mL) eklenerek süzüldü ve elde edilen katı dietil eterle yıkanarak (4×10 mL) vakumda kurutuldu. Verim: % 91 (3.1 g), e.n.: 144-145 °C, $\nu_{(CN)}$= 1650 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{19}H_{23}N_2OCl$: Hesaplanan C: 68.97, H: 7.01, N: 8.47; bulunan C: 68.89, H: 6.98, N: 8.52.

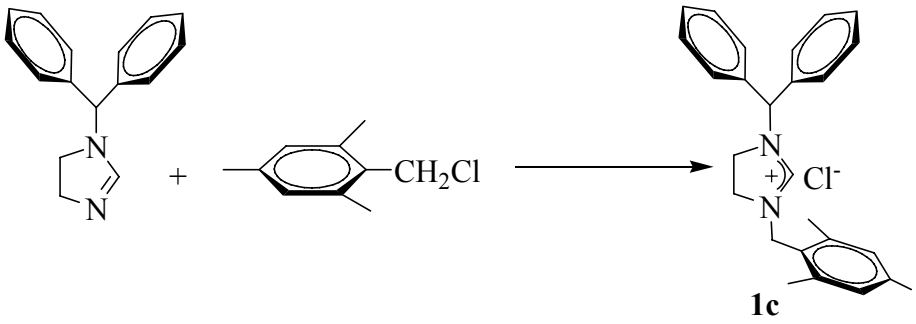
2.4. 1-Benzhidril-3-(etoksietil)imidazolinyum klorür, 1b



1b

1b Bileşiği 1-(benzhidril)imidazolin (2.36 g; 11 mmol) ve 2-etoksietil klorürün (1.2 g; 11 mmol) etkileşiminden **1a** bileşiğine benzer olarak elde edilmiştir. Verim: % 89 (3.16 g), $\nu_{(CN)}$= 1645 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{20}H_{25}N_2OCl$: Hesaplanan C: 69.65, H: 7.31, N: 8.12; bulunan C: 69.56, H: 7.35, N: 8.11.

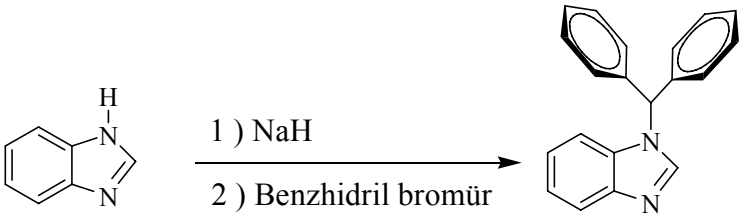
2.5. 1-Benzhidril-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-imidazolinyum klorür, 1c



1c

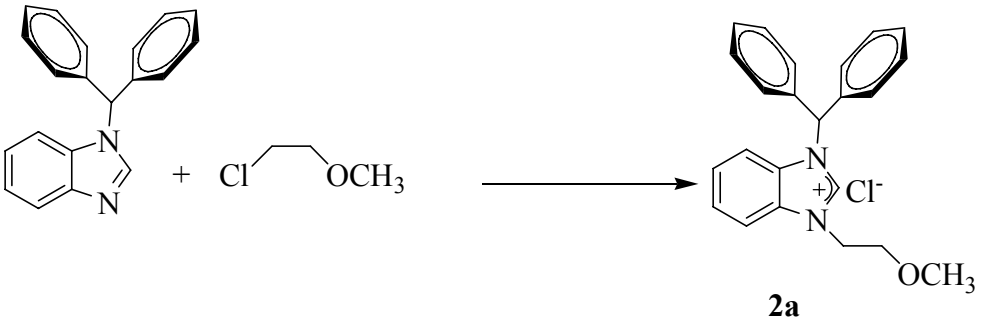
1c Bileşiği 1-(benzhidril)imidazolin (2.36 g; 11 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorürün (1.85 g; 11 mmol) etkileşiminden **1a** bileşiğine benzer olarak elde edilmiştir. Verim: % 86 (3.62 g), e.n.: 209-210 °C , $\nu_{(CN)}$= 1636 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{26}H_{29}N_2Cl$: Hesaplanan C: 72.54, H: 7.23, N: 6.59; bulunan C: 72.47, H: 7.37, N: 6.68.

2.6. 1-Benzhidrilbenzimidazol



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

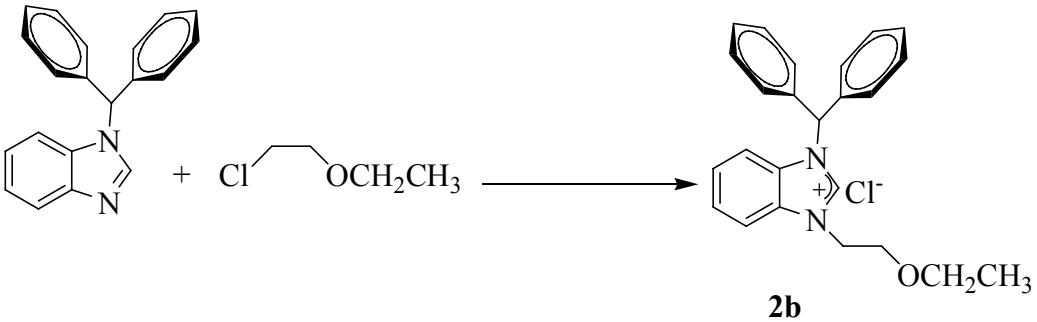
2.7. 1-(Benzhidril)-3-(metoksietil)benzimidazolyum klorür, 2a



2a

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

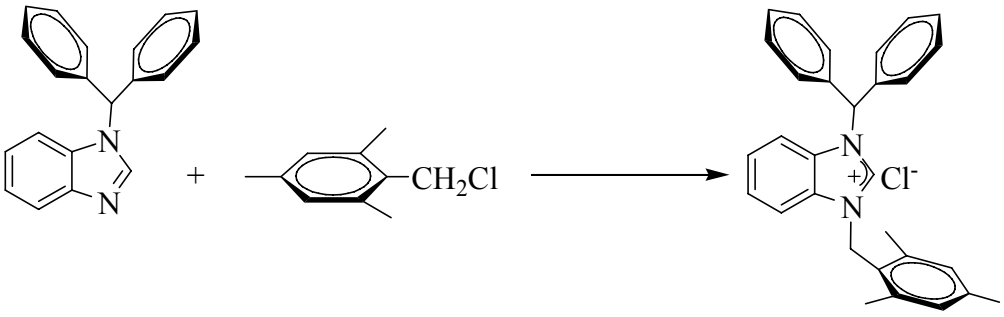
2.8. 1-(Benzhidril)-3-(etoksietil)benzimidazolyum klorür, 2b



2b

2b Bileşiği 1-benzhidrilbenzimidazol (2.84g, 10 mmol) ve 2-etoksietil klorürün (1.2 g, 11 mmol) etkileşiminden **2a'**ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 95 (2.88 g), e.n.: 179-180 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$= 1557 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{24}H_{25}N_2$ OCl: Hesaplanan C: 73.36, H: 6.41, N: 7.13, bulunan C: 73.55, H: 6.81, N: 7.09.

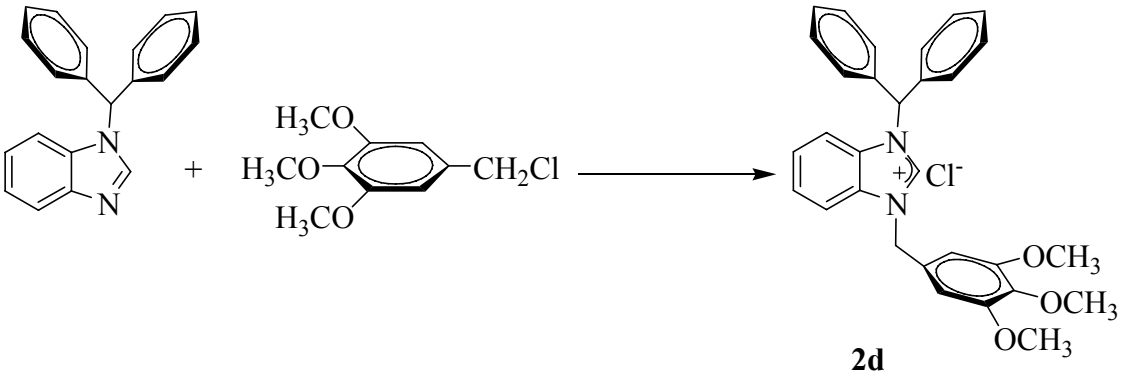
2.9. 1-(Benzhidril)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2c



2c

2c Bileşiği 1-benzhidrilbenzimidazol (2.84g, 10 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorürün (1.85 g, 11 mmol) etkileşiminden **2a'**ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 93 (4.36 g), e.n.: 204-205 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$= 1543 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{30}H_{29}N_2Cl$: Heaplanan C: 79.54, H: 4.65, N: 6.18, bulunan C: 79.41, H: 4.57, N: 6.21.

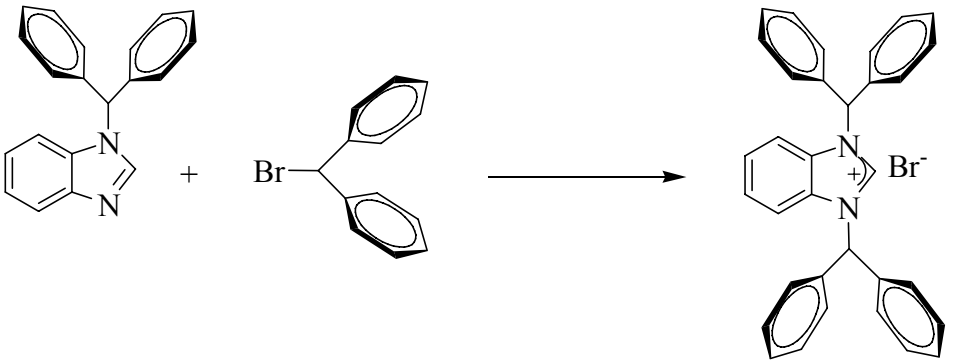
2.10. 1-(Benzhidril)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 2d



2d

2d Bileşiği 1-benzhidrilbenzimidazol (2.84 g, 10 mmol) ve 3,4,5-trimetoksibenzil klorürün (2.38 g, 11 mmol) etkileşiminden **2a'**ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 90 (4.7 g), e.n.: 253-254 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$= 1595.66 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{30}H_{29}N_2O_3Cl$: Hesaplanan C: 71.92, H: 5.83, N: 5.59, O: 9.58, bulunan C: 71.98, H: 5.91, N: 5.42.

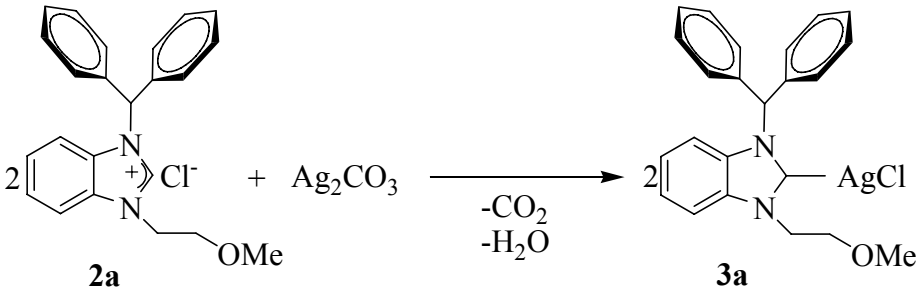
2.11. 1,3-Dibenzhidrilbenzimidazolyum bromür, 2e



2e

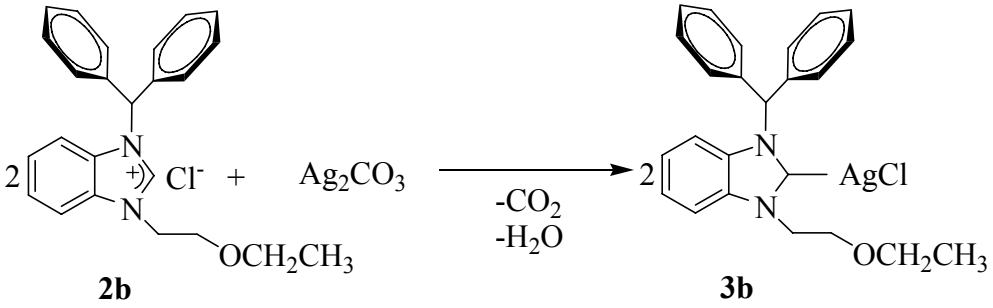
2e Bileşiği 1-benzhidrilbenzimidazol (2.84 g, 10 mmol) ve benzhidril bromürün (2.72 g, 11 mmol) etkileşiminden **2a'**ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 88 (4.9 g), e.n.: 287-288 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$= 1542.83 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{33}H_{27}N_2Br$: Hesaplanan C: 74.57, H: 5.12, N: 5.27, bulunan C: 74.61, H: 5.18, N: 5.21.

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



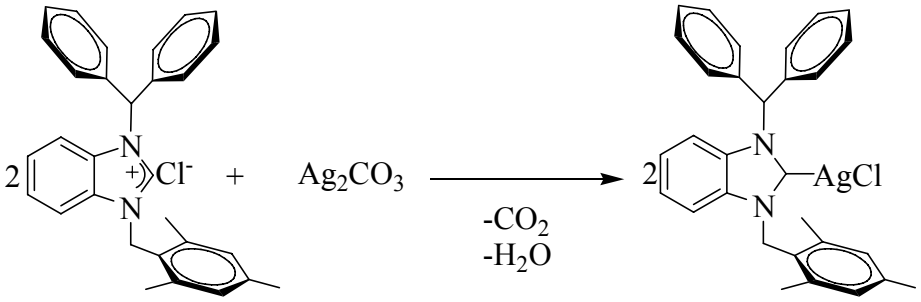
1-(Benzhidril)-3-(metoksietil)benzimidazolyum klorür, **2a** (0.38 g, 1 mmol) ile Ag_2CO_3 (0.15 g, 0.55 mmol) üzerine kurutulmuş diklorometan (15 mL) eklendi ve bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti süzüldü ve ürün $CHCl_2$ / Et_2O'de kristallendirildi. Verim: % 73 (0.35 g), e.n.: 122-124 ^oC, $\nu_{(CN)}$= 1609.16. % Element Analizi $C_{23}H_{22}OAgClN_2$ Hesaplanan C: 56.87, H: 4.56, N: 5.77, bulunan C: 56.90, H: 4.58, N: 5.79.

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



1-(Benzhidril)-3-(etoksietil)benzimidazolyum klorür, **2b** (0.39 g, 1mmol) ile Ag_2CO_3'ün (0.15 g, 0.55 mmol) etkileştirilmesinden **3a'**ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 71 (0.35 g), e.n.: 205-206 ^oC, $\nu_{(CN)}$=1609.16. % Element Analizi $C_{24}H_{25}OAgClN_2$ Hesaplanan C: 57.56, H: 5.03, N: 5.59, bulunan C: 57.60, H: 5.07, N: 5.64.

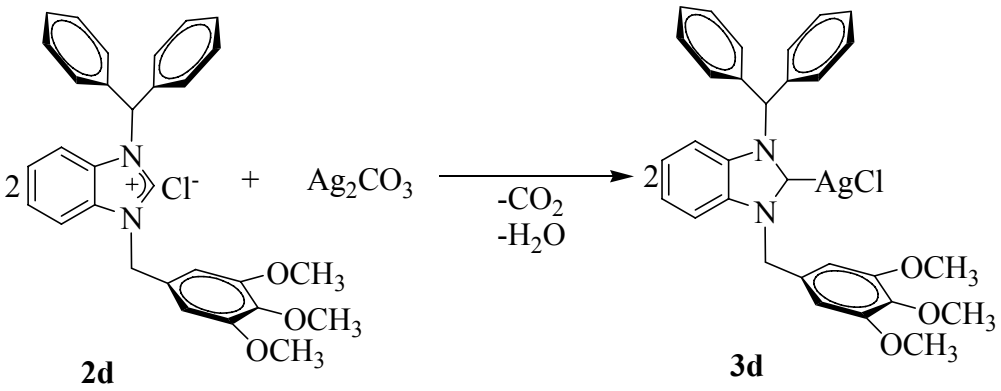
2.14. [1-(Benzhidril)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 3c



2c **3c**

1-(Benzhidril)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, **2c** (0.45 g, 1 mmol) ile Ag_2CO_3'ün (0.15 g, 0.55 mmol) etkileştirilmesinden **3a'**ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 74 (0.41 g), e.n.: 160-161 ^oC, $\nu_{(CN)}$= 1570.59. % Element Analizi $C_{30}H_{28}AgClN_2$ Hesaplanan C: 64.36, H: 5.04, N: 5.0, bulunan C: 64.39, H: 5.07, N: 5.04.

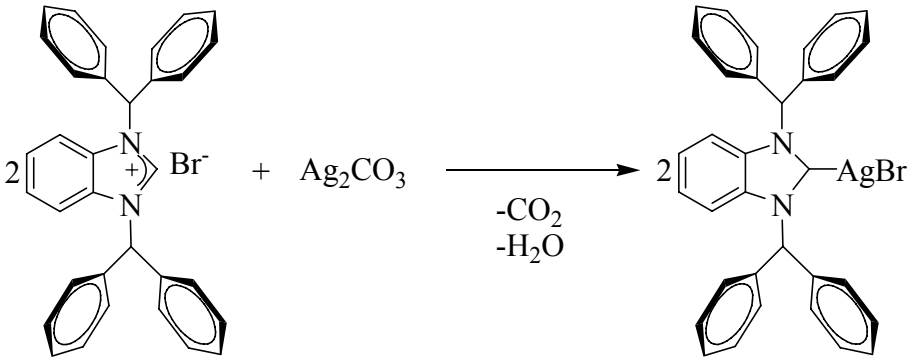
2.15. [1-(Benzhidril)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]kloro-gümüş(I), 3d



2d **3d**

1-(Benzhidril)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür, **2e** ile (0.5 g, 1 mmol) ile Ag_2CO_3'ün (0.15 g, 0.55 mmol) etkileştirilmesinden **3a'** ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 80 (0.48 g), e.n.: 134-136 ^oC, $\nu_{(CN)}$= 1595.66. % Element Analizi $C_{30}H_{28}O_3AgClN_2$ Hesaplanan C: 59.28, H: 4.64, N: 4.61, bulunan C: 59.33, H: 4.68, N: 4.67.

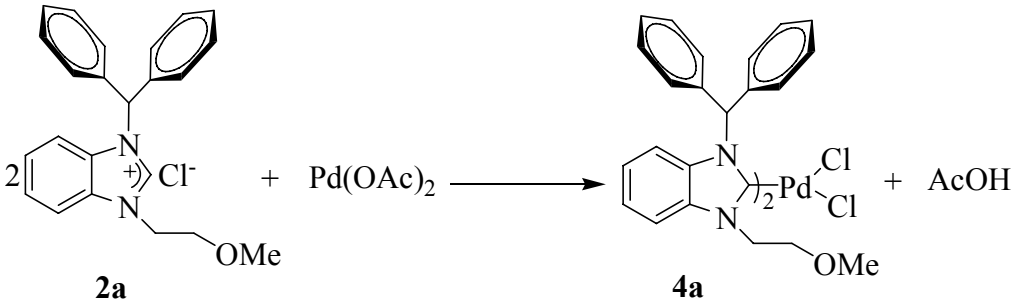
2.16. [1,3- Dibenzhidrilbenzimidazol-2-iliden]bromogümüş(I), 3e



2e **3e**

1,3-Dibenzhidrilbenzimidazolyum bromür, **2e** (0.5 g, 1 mmol) ile Ag_2CO_3'ün (0.15 g, 0.55 mmol) etkileştirilmesinden **3a'** ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 78 (0.47 g),e.n.:266-268 ^oC, $\nu_{(CN)}$= 1600.64. % Element Analizi $C_{34}H_{27}AgBrN_2$ Hesaplanan C: 62.69, H: 4.18, N: 4.30, bulunan C: 62.71, H: 4.23, N: 4.35.

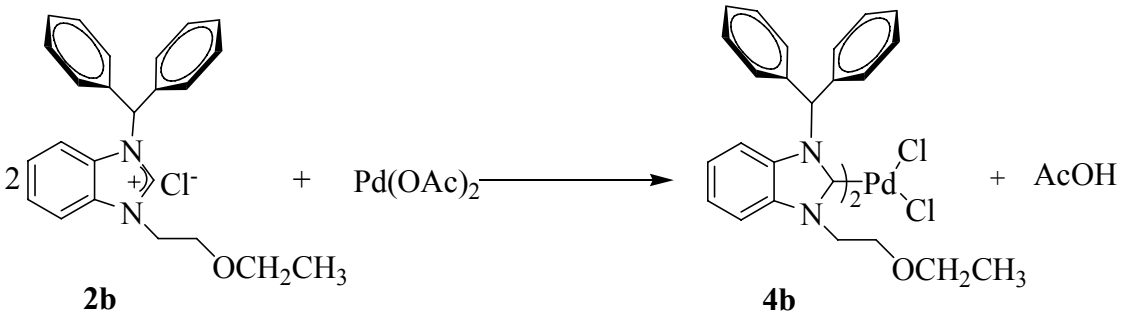
2.17. Bis[1-(Benzhidril)-3-(metoksietil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 4a



2a **4a**

1-(Benzhidril)-3-(metoksietil)benzimidazolyum klorür (0.38 g, 1 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.11 g, 0.5 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklendi. Önce oda sıcaklığında 3 saat, daha sonra 5 saat 50°C'de, 5 saat 90°C'de ve 4 saat 120°C'de ısıtıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırılıp katı CH_2Cl_2/Et_2O'de kristallendirildi. Elde edilen ürün dietil eterle (10 mL) yıkanarak kurutuldu. Verim: % 76 (0.35 g), e.n.: 220-221° C, $\nu_{(CN)}$= 1557.09, % Element Analizi $C_{46}H_{44}O_2N_4Cl_2Pd$: Hesaplanan C: 64.05, H: 5.14, N: 6.50; bulunan: C: 64.11, H: 5.21, N: 6.45.

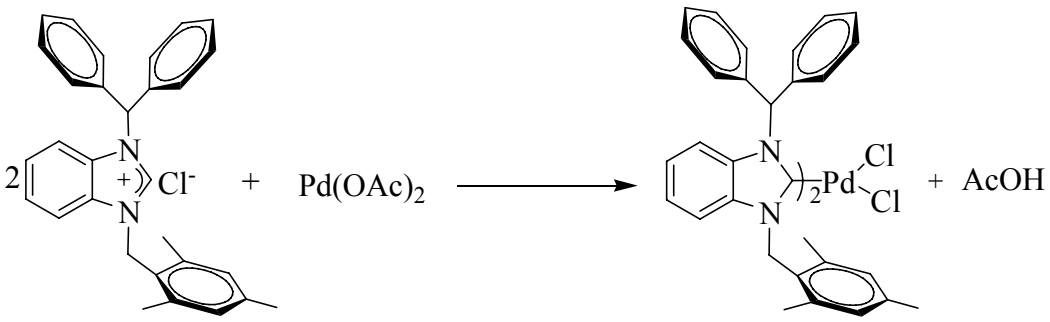
2.18. Bis[1-(Benzhidril)-3-(etoksietil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 4b



2b **4b**

1-(Benzhidril)-3-(etoksietil)benzimidazolyum klorür (0.39 g, 1 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.11 g, 0.5 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklenerek **4a**'ya benzer şekilde ürün elde edildi. Verim: % 75 (0.36 g), e.n.: 281-283° C, $\nu_{(CN)}$= 1606.42, % Element Analizi $C_{48}H_{48}Cl_2N_4O_2Pd$: Hesaplanan C: 64.76, H: 5.43, N: 6.29; bulunan: C: 64.79, H: 5.48, N: 6.21.

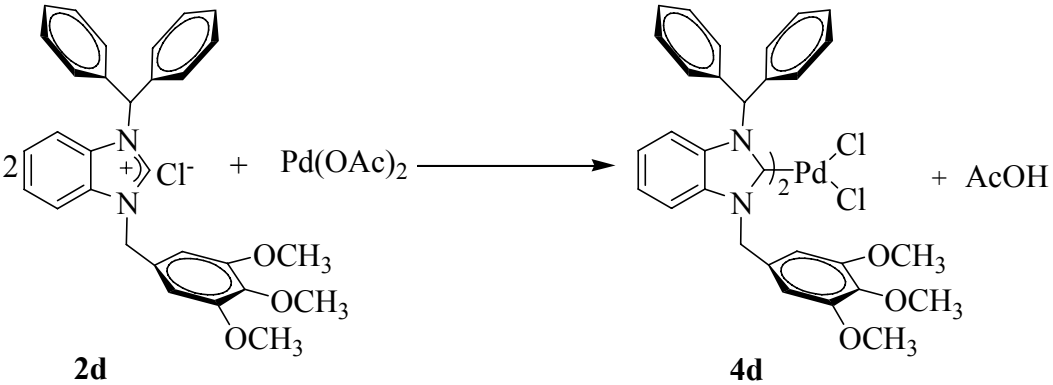
2.19. Bis[1-(Benzhidril)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 4c



2c **4c**

1-(Benzhidril)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (0.45 g, 2 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.1 g, 0.5 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklendi ve ürün **4a**'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 81 (0.44 g), e.n.: 299-300 °C, $\nu_{(CN)}$= 1616.87, % Element Analizi $C_{60}H_{58}Cl_2N_4Pd$: Hesaplanan C: 71.18, H: 5.77, N: 5.53; bulunan C: 71.28, H: 5.69, N: 5.49.

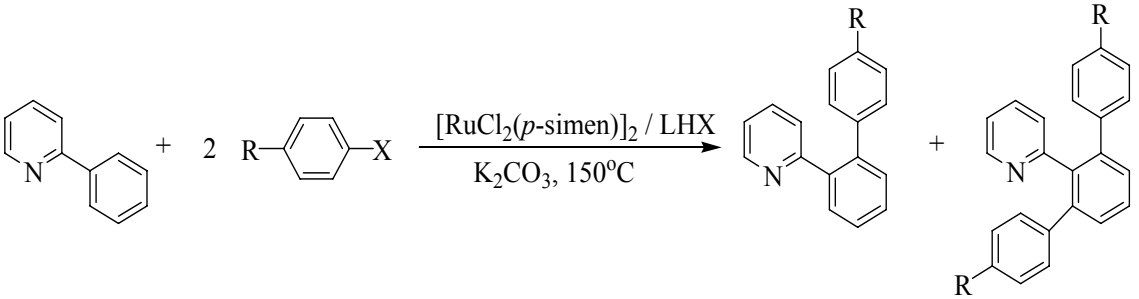
2.20. Bis[1-(Benzhidril)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 4d



2d **4d**

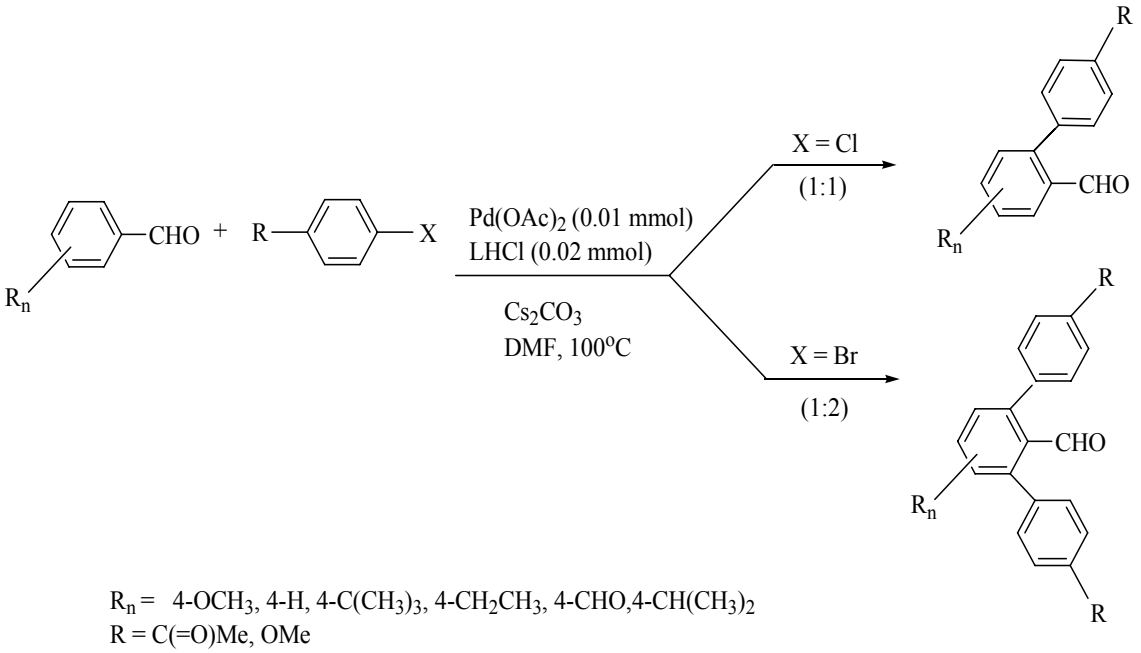
1-(Benzhidril)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür (0.5 g, 1 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.11 g, 0.5 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklendi ve ürün **4a'**ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 78 (0.46 g), e.n.: 275-277° C, $\nu_{(CN)}$= 1595.16, % Element Analizi $C_{60}H_{56}Cl_2N_4O_6Pd$: Hesaplanan C: 65.13, H: 5.10, N: 5.06; bulunan C: 65.23, H: 5.08, N: 5.11.

2.21. 2-Fenilpiridinin Arilasyonu



2-Fenilpiridin (1.0 mmol), arilhalojenür (2.2 mmol), rutenyum-karben katalizörü (0.025 mmol), Cs_2CO_3 (3 mmol) ve NMP veya DMAc (2 mL) bir schlenk tüpüne yerleştirildi. Karışım 120 ^oC'de 20 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu, daha sonra H_2O (60 mL) ve EtOAc (40 mL) karışıma eklendi. Sulu faz EtOAc'la ekstrakte edildi, $MgSO_4$ üzerinde kurutularak vakumda kurutuldu. Elde edilen katı flash kromatografisiyle (hekzan / etil asetat, 10/1) saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ve GC-MS ile yapıldı.

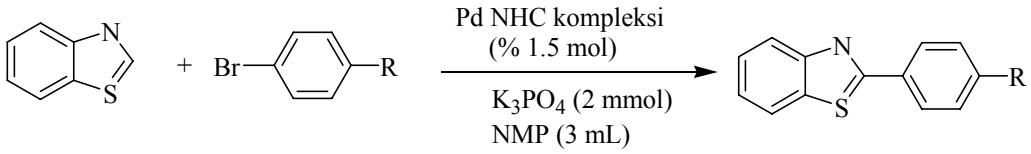
2.22. Aldehitlerin Arilasyonu



R_n = 4-OCH_3, 4-H, 4-$C(CH_3)_3$, 4-CH_2CH_3, 4-CHO,4-$CH(CH_3)_2$

Kuru Schlenk tüpüne aldehit (1.0 mmol), aril klorür (1.0 mmol), $Pd(OAc)_2$ (0.01 mmol), imidazolidinyum veya benzimidazolyum (0.02 mmol), Cs_2CO_3 (2.0 mmol) ve DMF (3 mL) eklendi. 100°C de 16 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu, 1 N HCl ilave edildi ve dietil eterle ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve vakumda deriştirildi. Ürün silica jel üzerinde etil asetat / hekzan (1:5) çözgeninde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ve GC-MS ile yapıldı.

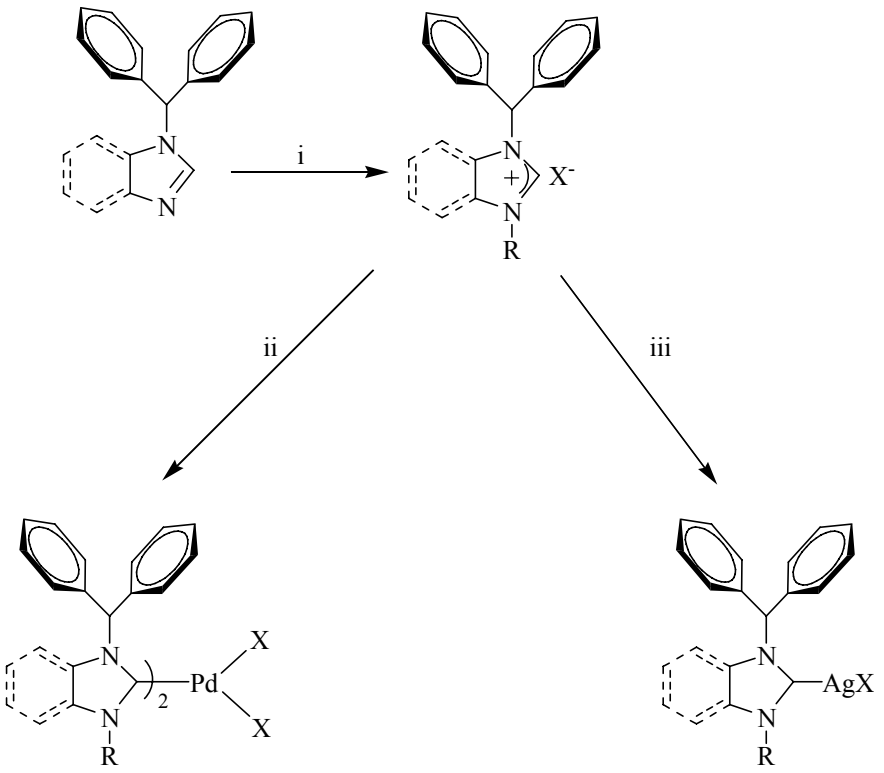
2.23. Benzotiyazolün Arilasyonu



Kuru Schlenk tüpüne benzaldehit (1.0 mmol), aril bromür (1.5 mmol), Pd NHC kompleksi (% 1.5 mol) K_3PO_4 (2.0 mmol) ve NMP (3 mL) eklendi. 150°C de 36 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu, etilasetat ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve vakumda deriştirildi. Ürün silica jel üzerinde etil asetat / hekzan (1:5) çözgeninde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ve GC-MS ile yapıldı.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

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



Reaktif ve şartlar: i) RX, DMF ii) $Pd(OAc)_2$, DMSO iii) Ag_2CO_3, CH_2Cl_2

Şema 3.1 Sentezlenen karben öncülleri ve metal komplekslerinin genel gösterimi

Bulunan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

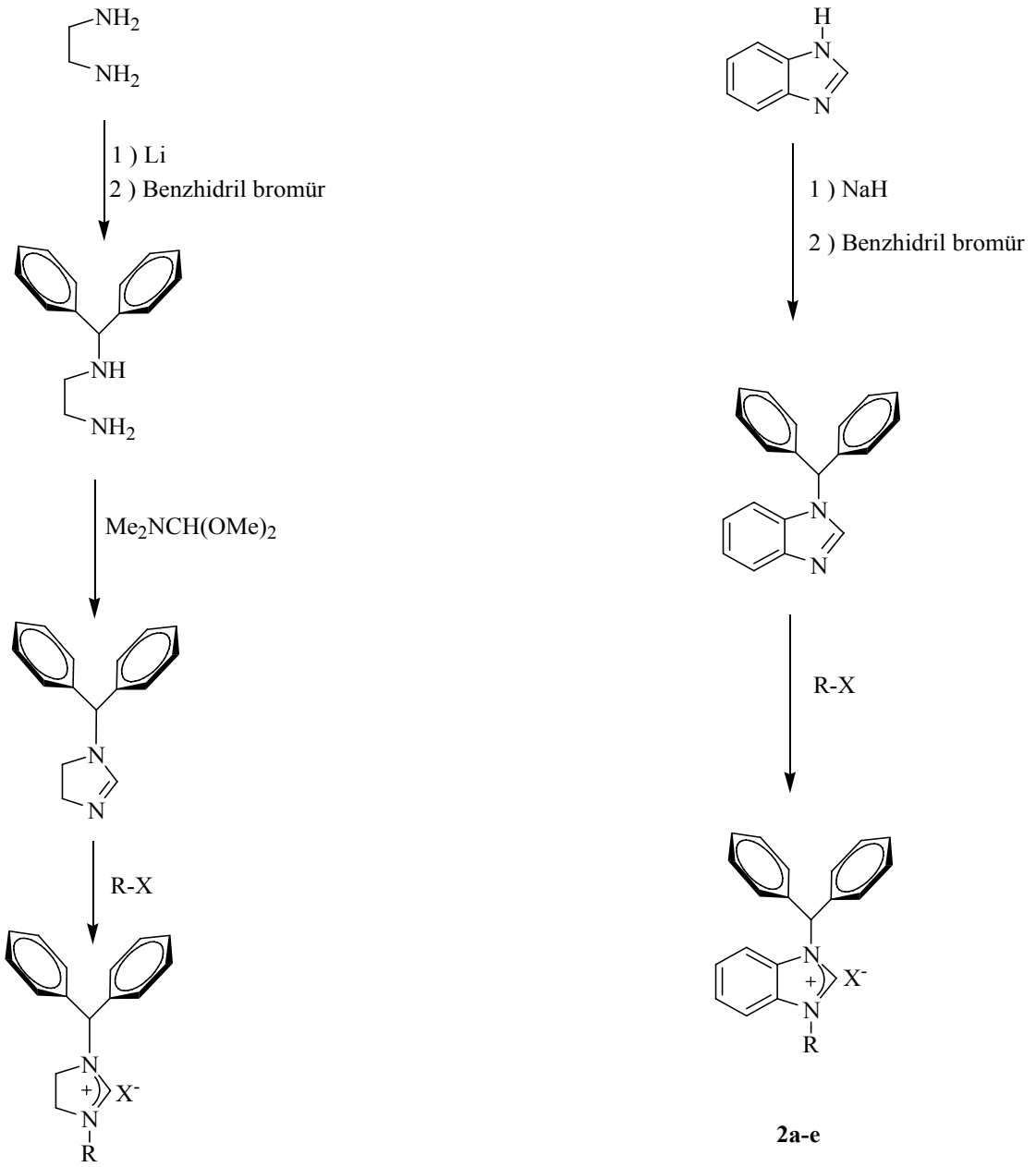
i) *N*-üzerinde benzhidril grubu içeren karben öncüllerinin sentezi

ii) Sentezlenen karben öncüllerinden NHC-metal komplekslerinin sentezi

iii) İmidazol ve benzimidazol çekirdeği içeren karben öncüllerinin aldehitlerin ve 2-fenilpiridinin arilasyonundaki katalitik aktivitelerinin ve benzimidazol palladyum komplekslerinin benzotiyazolün arilasyonundaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi.

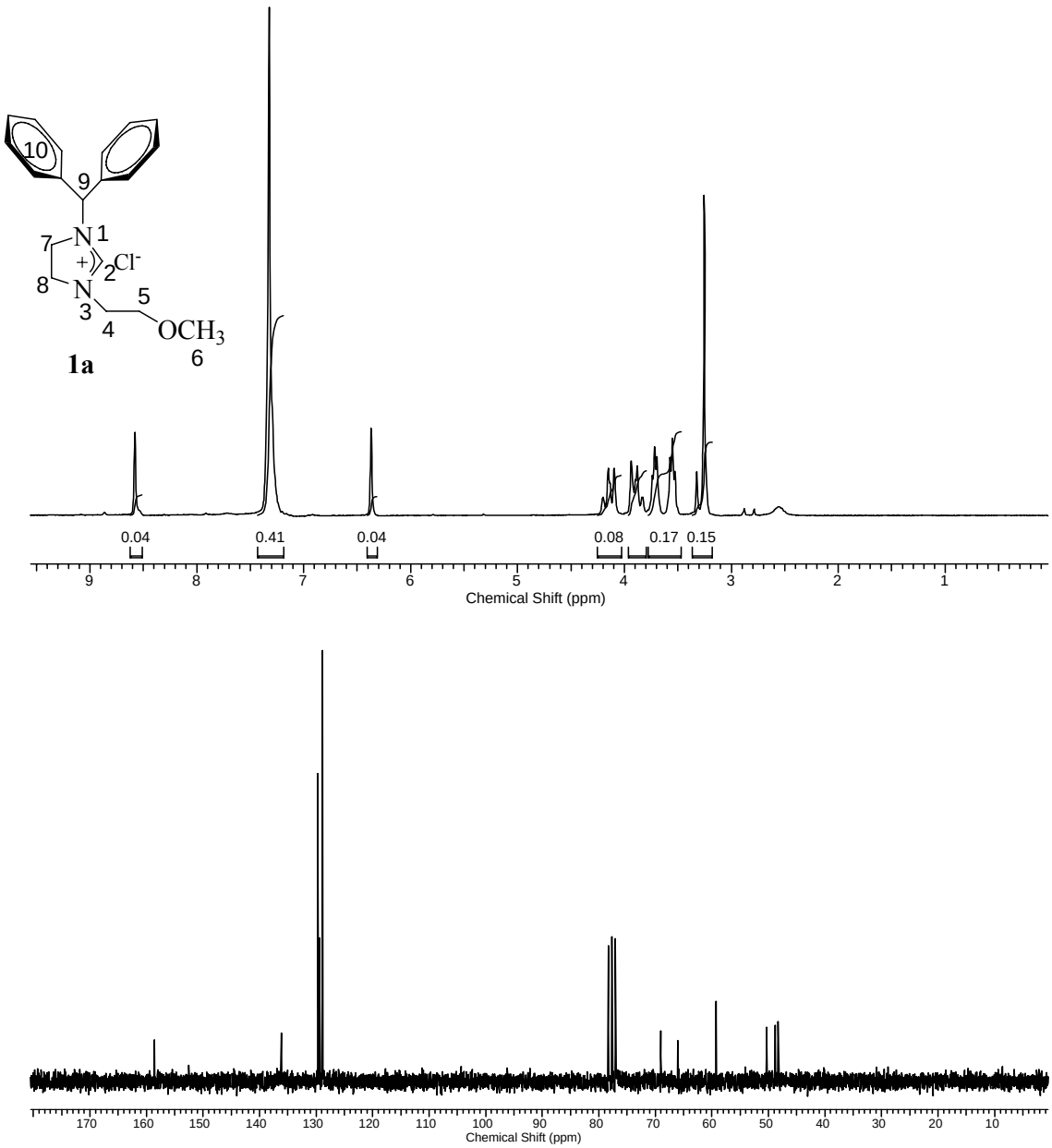
3.1. Benzhidril Sübstitüyeli Karben Öncüllerinin Sentezi

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



Şema 3.2 Sentezlenen imidazolinyum ve benzimidazolyum tuzları

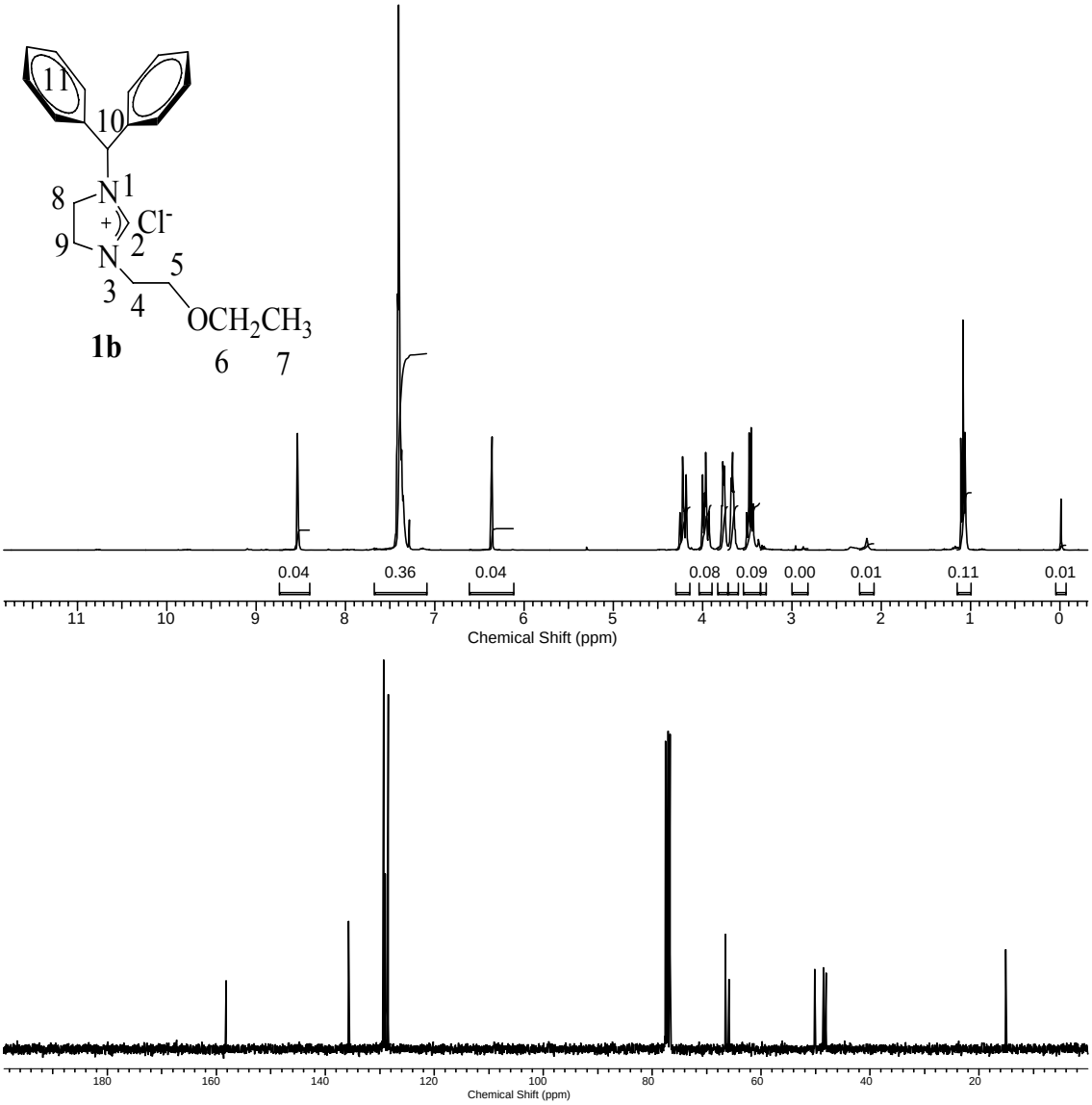
Sentezlenen imidazolinyum tuzlarına ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.1-3.3 de, benzimidazolyum tuzlarına ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumaları Şekil 3.4-3.8'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.1-3.8' de sunulmuştur



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

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

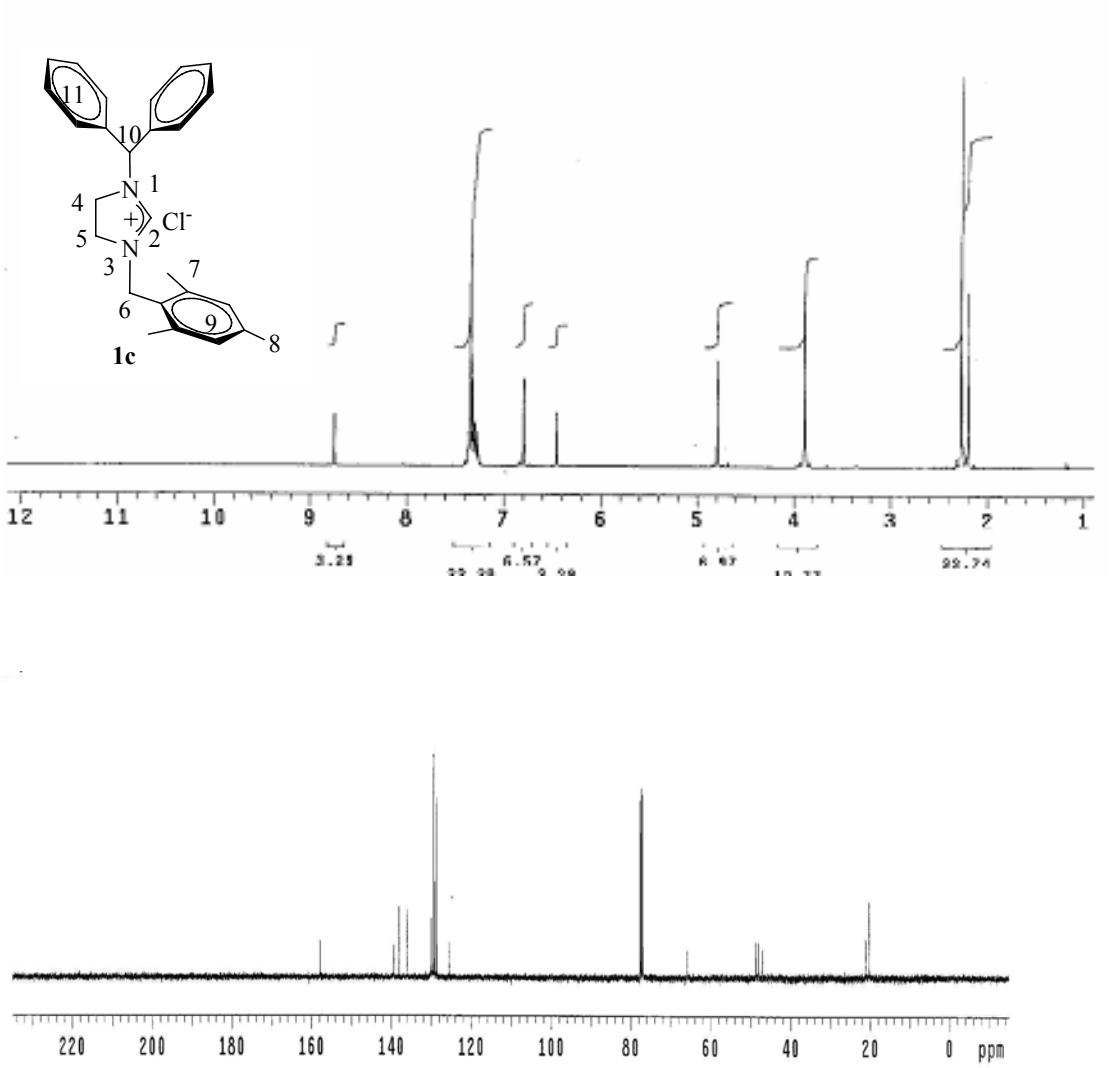
Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	8.58 (s, 1H)	158.6	-
4	3.78 (t, 2H)	50.3	4.4
5	3.57 (t, 2H)	66.1	4.4
6	3.25 (s, 3H)	59.3	-
7,8	3.89-4.13 (m, 4H)	48.3-48.8	-
9	6.37 (s, 1H)	69.0	-
10	7.32 (m, 10H, Ar))	128.9,129.3,129.7,136.1	-



Şekil 3.2. 1b bileşiğine ait ^{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	8.53 (s, 1H)	158.24	-
4	3.77 (t, 2H)	66.58	4.5
5	3.66 (t, 2H)	66.58	3.9
6	3.46 (q, 2H)	48.1	6.9
7	1.08 (t, 3H)	15.06	6.9
8	3.96 (t, 2H)	48.57	8.4
9	4.22 (t, 2H)	50.12	8.4
10	6.35 (s, 1H)	65.89	-
11	7.13-7.67 (m, 10H)	128.46, 129.0, 129.32, 135.72	-



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

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

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

1a Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.1) ^{2}C ye bağlı asidik hidrojen ^{2}C**H** δ= 8.58 ppm'de singlet olarak gelirken OC**H$_3$** hidrojenleri δ= 3.25 ppm'de singlet pik vermektedir. N-C**H$_2$**-C**H$_2$**-O hidrojenleri sırasıyla δ= 3.78 ve 3.57 ppm'de triplet (*J*= 4.4 Hz) olarak sinyal verirken N-C**H$_2$**-C**H$_2$**-N hidrojenleri sırasıyla δ= 3.89 ve 4.13 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. C**H**-(C_6H_5)$_2$ hidrojeni δ=6.37 ppm'de singlet olarak, aromatik gruba ait CH-(C_6**H$_5$**)$_2$ hidrojenleri δ= 7.32 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.

1a Bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.1) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^{2}**C**H karbonu δ= 158.6 ppm'de; O**C**H$_3$ karbonu δ= 59.3 ppm'de; N**C**H$_2$**C**H$_2$O karbonları sırasıyla δ= 50.3 ve 66.1 ppm'de; N**C**H$_2$**C**H$_2$N karbonları sırasıyla δ= 48.3 ve 48.8 ppm'de gözlenir. **C**H(C_6H_5)$_2$ karbonu δ= 69.0 ppm'de; aromatik guba ait CH(**C$_6$**H$_5$)$_2$ karbonları δ= 128.9, 129.3, 129.7 ve 136.1 ppm'de gözlenir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

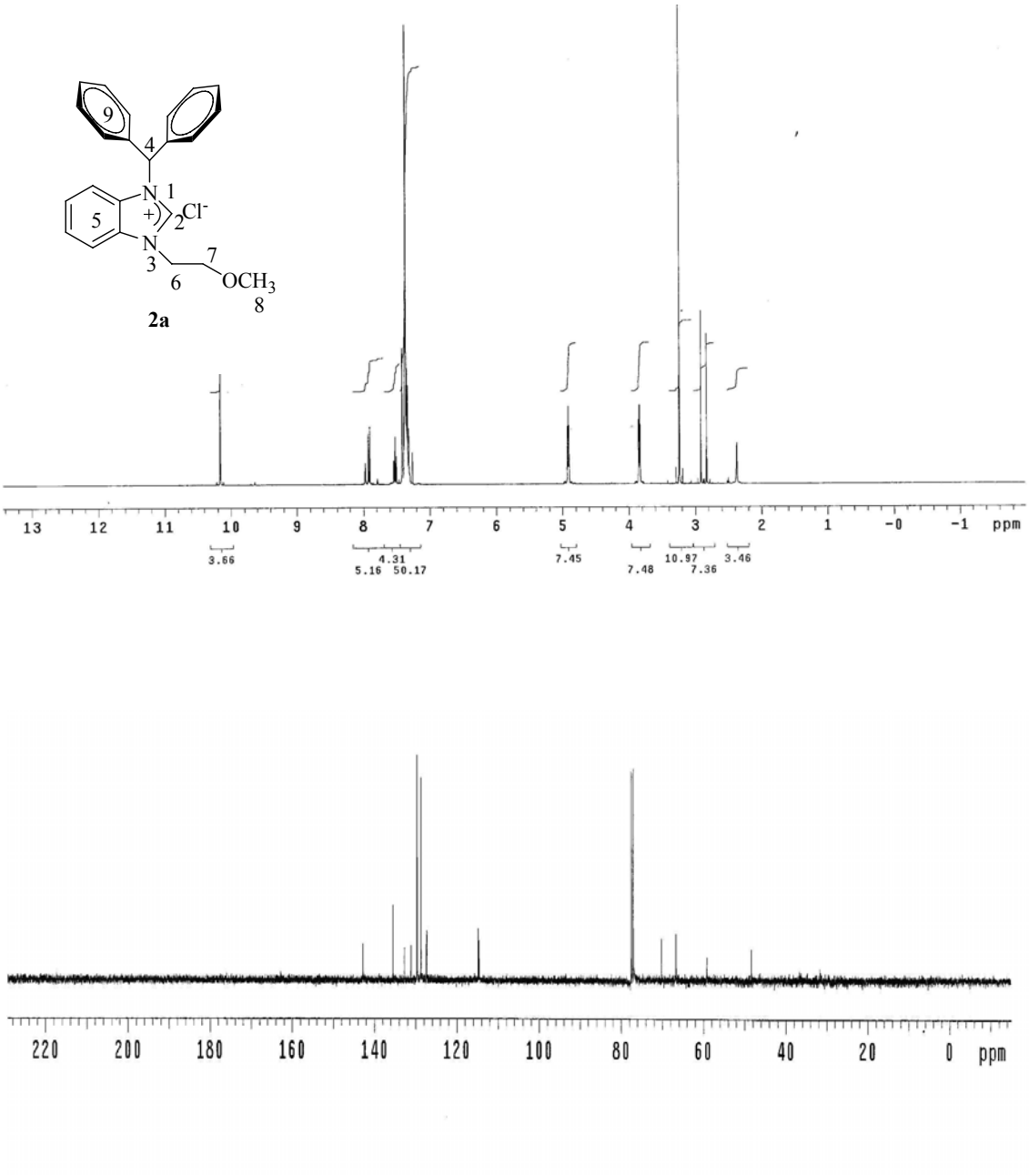
1b Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.2) ^{2}C ye bağlı asidik hidrojen ^{2}C**H** δ= 8.53 ppm'de singlet, O-CH$_2$-C**H$_3$** hidrojenleri δ= 1.08 ppm'de triplet (*J*= 6.9 Hz), O-C**H$_2$**-CH$_3$ hidrojenleri δ= 3.46 ppm'de kuartet (*J*= 6.9 Hz) olarak gelmektedir. N-C**H$_2$**-C**H$_2$**-O hidrojenleri sırasıyla δ= 3.77 ve 3.66 ppm'de triplet (*J*= 4.5 ve 3.9 Hz) olarak sinyal verirken, N-C**H$_2$**-C**H$_2$**-N hidrojenleri sırasıyla δ= 3.96 ve 4.22 ppm'de triplet (*J*= 8.4 Hz) olarak sinyal vermektedir. C**H**-(C_6H_5)$_2$ hidrojeni δ= 6.35 ppm'de singlet olarak, aromatik gruba ait CH-(C_6**H$_5$**)$_2$ hidrojenleri δ= 7.13-7.67 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.

1b Bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.1) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^{2}**C**H karbonu δ= 158.2 ppm'de; OCH$_2$**C**H$_3$ karbonu δ= 15.06 ppm'de; O**C**H$_2$CH$_3$ karbonu δ= 48.1 ppm'de gözlenmektedir. . N**C**H$_2$**C**H$_2$O karbonları δ= 66.58 ppm'de; N**C**H$_2$**C**H$_2$N karbonları sırasıyla δ= 48.57 ve 50.12 ppm'de gözlenir. **C**H(C_6H_5)$_2$ karbonu δ= 65.89 ppm'de; aromatik guba ait CH(**C$_6$**H$_5$)$_2$ karbonları δ= 128.46; 129.0; 129.32 ve 135.72 ppm'de gözlenmektedir.

1c Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.3) ^{2}C ye bağlı asidik hidrojen ^{2}C**H** δ= 8.75 ppm'de singlet; N-C**H$_2$**-C**H$_2$**-N hidrojenleri δ= 3.88 ppm'de singlet olarak gelmektdir. Aromatik gruba ait 2,4,6-(CH_3)$_3$$C_6$**H$_2$** hidrojenleri δ= 6.80 ppm'de singlet; benzilik 2,4,6-(CH_3)$_3$$C_6H_2$-C**H$_2$** hidrojenleri δ= 5.79 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. CH_2Mes grubundaki metil hidrojenlerinden 2,6-(C**H$_3$**)$_3$$C_6H_2$

hidrojenleri δ= 2.26 ppm'de singlet; 4-(C**H$_3$**)$_3$C$_6$H$_2$ hidrojenleri δ= 2.19 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. C**H**-(C$_6$H$_5$)$_2$ hidrojeni δ= 6.45 ppm'de singlet; diğer aromatik halkaya ait CH-(C$_6$**H$_5$**)$_2$ hidrojenleri δ= 7.26-7.37 ppm'de multiplet olarak gelmektedir.

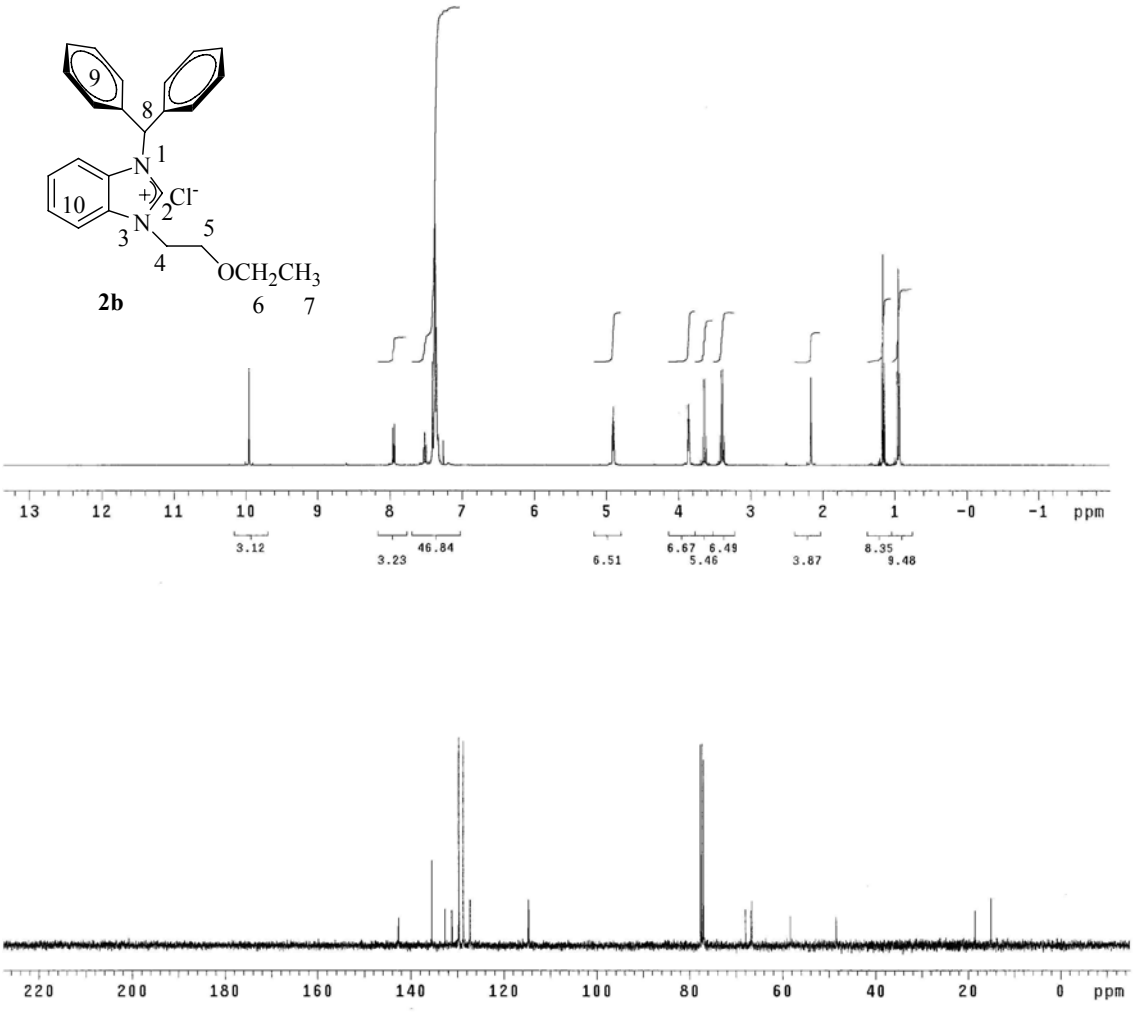
1c Bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.3) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^{2}**C**H karbonu δ= 157.8 ppm'de; N**C**H$_2$**C**H$_2$N karbonları sırasıyla 48.0 ve 48.7 ppm'de gözlenir. CH$_2$Mes grubundaki metil karbonları 2,6-(**C**H$_3$)$_3$C$_6$H$_2$ δ= 20.3 ppm'de; 4-(**C**H$_3$)$_3$C$_6$H$_2$ karbonu δ= 21.1 ppm'de; benzilik karbonu δ= 47.1 ppm'de gözlenmiştir. **C**H(C$_6$H$_5$)$_2$ karbonu δ= 65.9 ppm'de; aromatik gruba ait CH(**C$_6$**H$_5$)$_2$ ve 2,4,6-(CH$_3$)$_3$**C$_6$**H$_2$ karbonları δ= 125.5, 128.6, 129.1, 129.5, 129.9, 135.9, 139.0 ve 139.3 ppm'de sinyal vermektedir. Bu bileşikle ilgili veriler litaratürle de uyum içindedir [84].



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

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

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



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

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

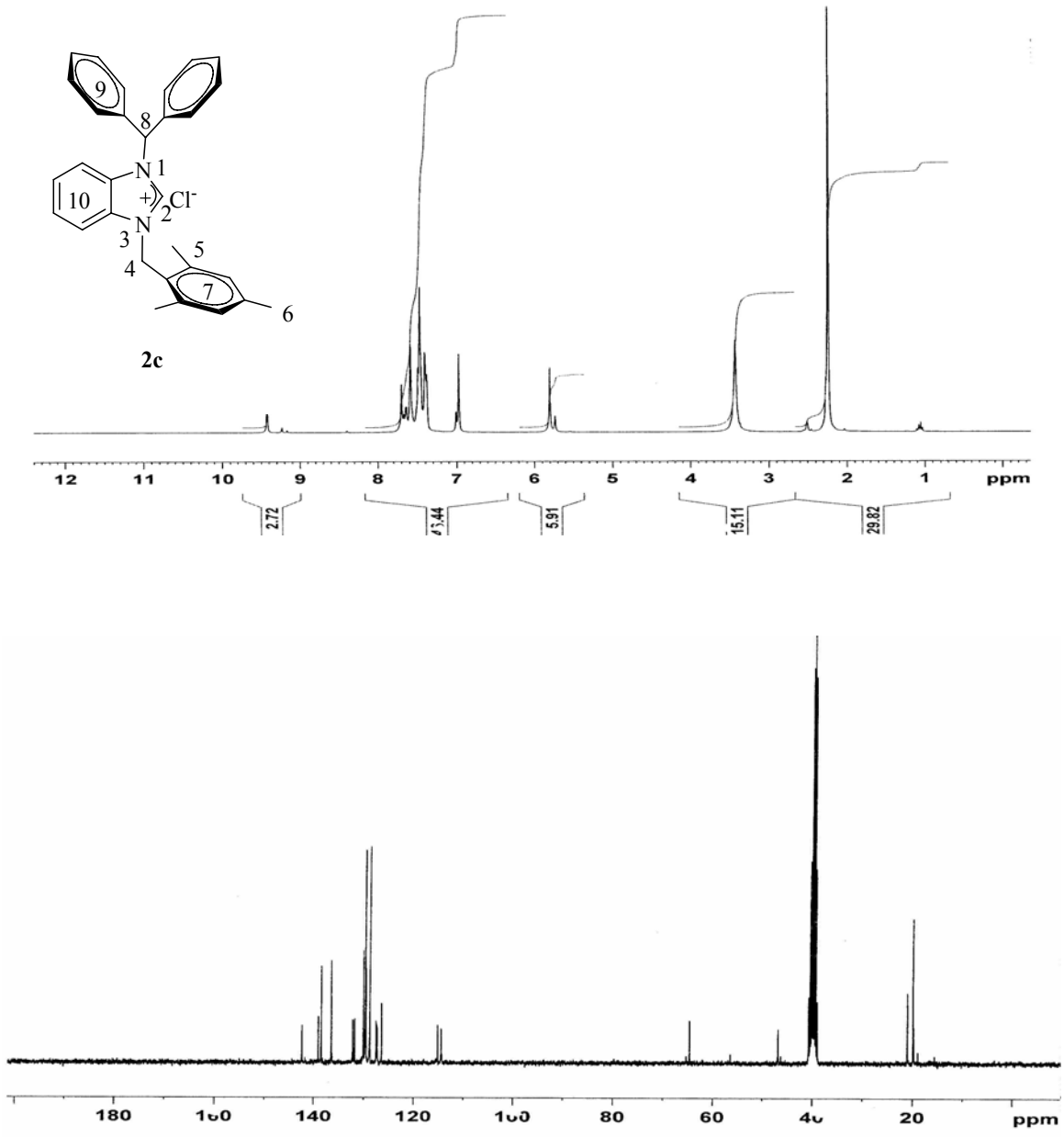
Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}CNMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.95 (s, 1H)	142.6	-
4	4.9 (t, 2H)	66.8	4.8
5	3.85 (t, 2H)	66.6	4.4
6	3.39 (q, 2H)	58.3	6.8
7	0.95 (t, 3H)	15.1	7.2
8	7.39 (s, 1H)	67.9	-
9, 10	7.33-7.95 (m, 14H)	114.6,114.7,127.2,127.3,128.7, 129.8,129.7,132.6,135.4	-

2a Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.4) ^{2}C ye bağlı asidik hidrojen ^{2}C**H** δ= 10.16 ppm'de singlet olarak gelirken, OC**H$_3$** hidrojenleri δ= 3.24 ppm'de singlet olarak pik vermektedir. N-C**H$_2$**-C**H$_2$**-O hidrojenleri sırasıyla δ= 4.91 ve 3.84 ppm'de triplet (*J*= 4.8 Hz) olarak sinyal verirken, C**H**-(C_6H_5)$_2$ hidrojeni δ= 7.41 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik gruba ait benzimidazol C_6**H$_4$** ve CH-(C_6**H$_5$**)$_2$ hidrojenleri δ= 7.26-7.97 ppm'de multiplet olarak gelmektedir.

2a Bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.4) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^{2}**C**H karbonu δ= 142.7 ppm'de; O**C**H$_3$ karbonu δ= 59.2 ppm'de gözlenmektedir. N**C**H$_2$**C**H$_2$O karbonları sırasıyla δ= 48.4 ve 66.7 ppm'de; **C**H(C_6H_5)$_2$ karbonu δ= 70.2 ppm'de; Aromatik gruba ait benzimidazol **C$_6$**H$_4$ ve CH(**C$_6$**H$_5$)$_2$ karbonları δ= 114.6; 114.8; 127.3; 127.4; 128.7; 129.68; 129.7; 132.7 ve 135.4 ppm'de gözlenir. Bileşiğe ait veriler literatürle de uyum içindedir [102].

2b Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.5) ^{2}C ye bağlı asidik hidrojen ^{2}C**H** δ= 9.95 ppm'de singlet olarak gelirken, O-CH$_2$-C**H$_3$** hidrojenleri δ= 0.95 ppm'de triplet (*J*= 7.3 Hz), O-C**H$_2$**-CH$_3$ hidrojenleri δ= 3.39 ppm'de kuartet (*J*= 6.8 Hz) olarak gelmektedir. N-C**H$_2$**-C**H$_2$**-O hidrojenleri sırasıyla δ= 4.90 ve 3.85 ppm'de triplet (*J*= 4.8 ve 4.4 Hz) olarak sinyal verirken, C**H**-(C_6H_5)$_2$ hidrojeni δ= 7.39 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik gruba ait benzimidazol C_6**H$_4$** ve CH-(C_6**H$_5$**)$_2$ hidrojenleri δ= 7.33-7.95 ppm'de multiplet olarak gelmektedir.

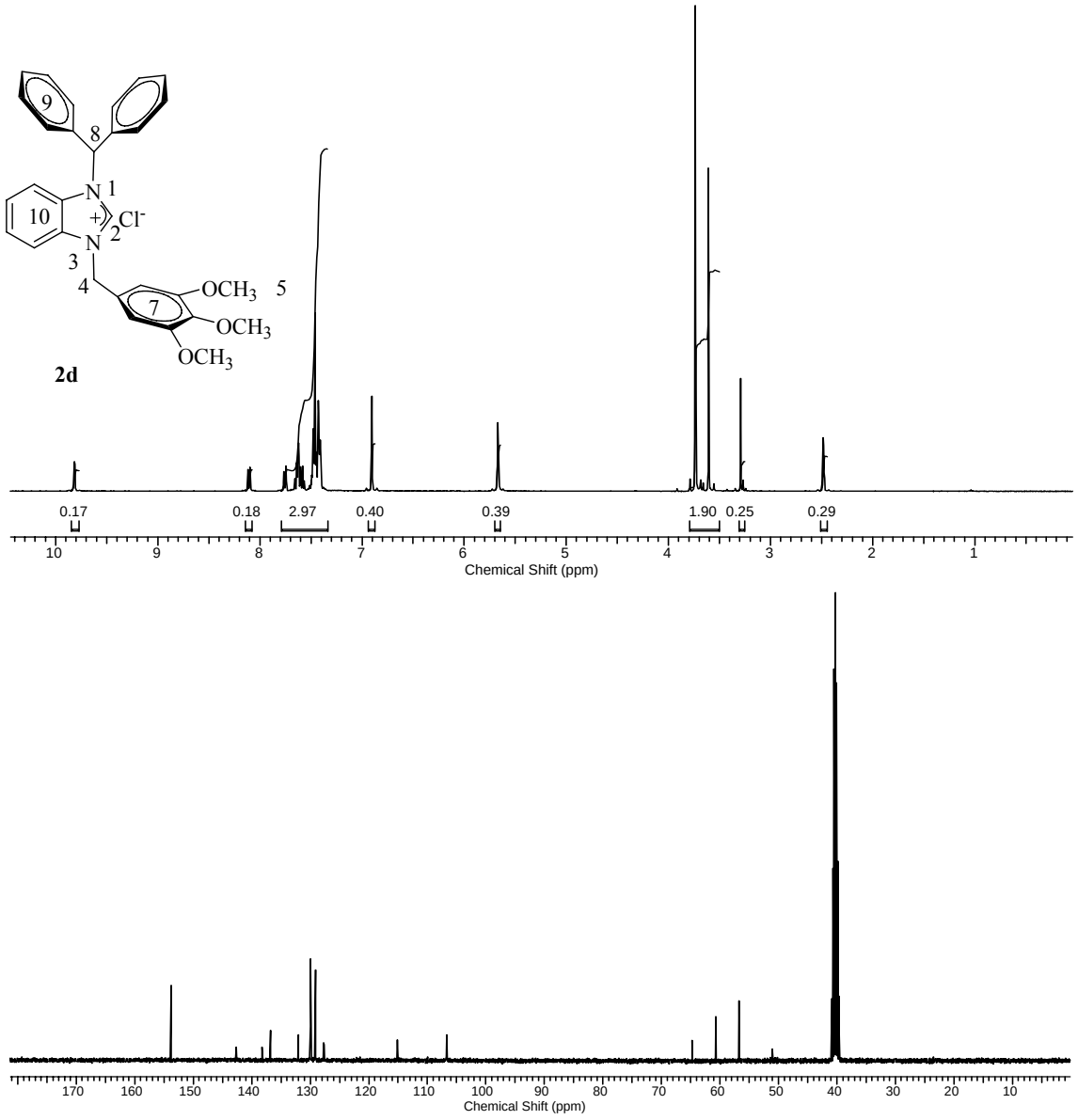
2b Bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.5) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^{2}**C**H karbonu δ= 142.6 ppm'de; O**C**H$_2$**C**H$_3$ karbonları sırasıyla δ= 58.3 ve 15.1 ppm'de gözlenmektedir. N**C**H$_2$**C**H$_2$O karbonları sırasıyla δ= 66.8 ve 66.6 ppm'de; , **C**H(C_6H_5)$_2$ karbonu δ= 67.9 ppm'de; Aromatik gruba ait benzimidazol **C$_6$**H$_4$ ve CH(**C$_6$**H$_5$)$_2$ karbonları δ= 114.6; 114.7; 127.2; 127.3; 128.7; 129.7; 129.8; 132.6 ve 135.4 ppm'de gözlenmektedir.



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

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

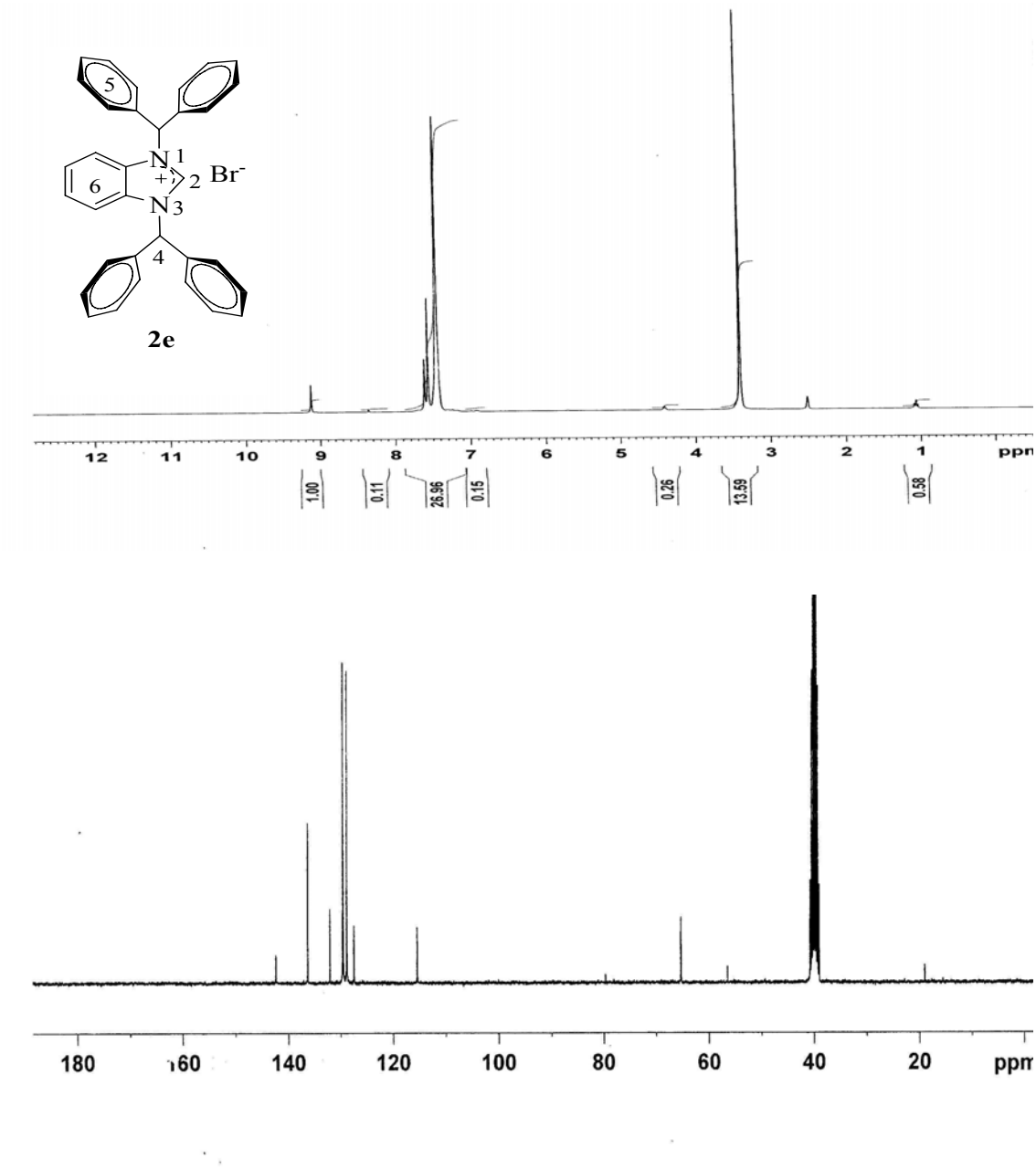
Konum	**^{1}H NMR (δ ppm)**	**^{13}CNMR (δ ppm)**
2	9.43(s, 1H)	142.4
4	5.81(s, 2H)	48.9
5	2.27 (s, 6H)	21.1
6	2.25 (s, 3H)	19.9
8	7.54 (s, 1H)	64.7
7, 9, 10	6.97 (s, 2H), 7.38-7.73 (m, 14H)	114.5, 115.2, 126.4, 127.3, 127.5, 128.8, 128.9, 129.6, 129.7, 130.1, 132.2, 136.5, 138.5, 139.1



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

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

Konum	**^{1}H NMR (δ ppm)**	**^{13}CNMR (δ ppm)**
2	9.82 (s, 1H)	153.8
4	5.67 (s, 2H)	60.6
5	3.74 (s, 6H)	51.0
6	3.61 (s, 3H)	56.7
7, 8, 9, 10	6.90 (s, 2H), 7.41-8.35 (m, 15 H)	64.8 (**C**H(C_6H_5)$_2$), 106.7, 115.1, 127.5, 127.6, 127.7, 127.9, 129.8, 129.9, 130.1, 132.0, 132.8, 138.3, 142.7



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

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

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

2c Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.6) ^{2}C ye bağlı asidik hidrojen ^{2}C**H** δ=9,43 ppm'de singlet olarak gelirken, aromatik gruba ait 2,4,6-$(CH_3)_3C_6\mathbf{H}_2$ hidrojenleri δ=6,97 ppm'de singlet; benzilik 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$-C**H**$_2$ hidrojenleri δ=5,81 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. CH_2Mes grubundaki metil hidrojenlerinden 2,6-$(C\mathbf{H}_3)_3C_6H_2$ hidrojenleri δ=2,25 ppm'de singlet; 4-$(C\mathbf{H}_3)_3C_6H_2$ hidrojenleri δ=2,27 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Bifenil grubuna ait C**H**$(C_6H_5)_2$ hidrojeni δ= 7,54 ppm'de singlet, benzimidazol $C_6\mathbf{H}_4$ ve CH$(C_6\mathbf{H}_5)_2$ aromatik hidrojenleri δ=7,38-7,73 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir.

2c Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.6) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^{2}**C**H karbonu δ=142,3 ppm'de; benzilik 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$-**C**H_2 karbonu δ=47.5 ppm'de; CH$(\mathbf{C}_6H_5)_2$ karbonu δ=64,7 ppm'de gözlenir. CH_2Mes grubundaki metil karbonları 2,6-$(\mathbf{C}H_3)_3C_6H_5$ δ=19,9 ppm'de; 4-$(\mathbf{C}H_3)C_6H_2$ karbonu ise δ=21,1 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait 2,4,6-$(CH_3)\mathbf{C}_6H_2$, $\mathbf{C}_6H_4$ ve CH$(\mathbf{C}_6H_5)_2$ karbonları δ=114,5; 115,2; 126,4; 127,3; 127,5; 128,8; 128,9; 129,6; 129,7; 130,1; 132,2; 136,5; 138,5; 139,1 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir [102].

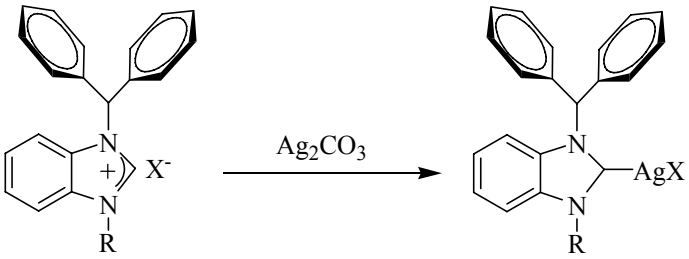
2d Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.7) ^{2}C ye bağlı asidik hidrojen ^{2}C**H** δ=9,82 ppm'de singlet olarak gelirken, aromatik halkaya ait 3,4,5-$(OCH_3)_3C_6\mathbf{H}_2$ hidrojenleri δ=6,90 ppm'de singlet; benzilik 3,4,5-$(OCH_3)_3C_6H_2$-C**H**$_2$ hidrojenleri δ=5.67 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3,5-$(OC\mathbf{H}_3)_3C_6H_2$ hidrojenleri δ=3.74 ppm'de singlet; 4-$(OC\mathbf{H}_3)_3C_6H_2$ hidrojenleri δ=3.61 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Bifenil grubuna ait C**H**$(C_6H_5)_2$ hidrojeni δ= 7,54 ppm'de singlet, benzimidazol $C_6\mathbf{H}_4$ ve CH$(C_6\mathbf{H}_5)_2$ aromatik hidrojenleri δ=7,41-8,35 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir.

2d Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.7) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^{2}**C**H karbonu δ=153,8 ppm'de; benzilik 3,4,5-$(OCH_3)_3C_6H_2$-**C**H_2 karbonu δ=60.6 ppm'de gözlenmektedir. 3,5-$(O\mathbf{C}H_3)_3C_6H_2$ karbonları δ=51.0 ppm'de; 4-$(O\mathbf{C}H_3)_3C_6H_2$ karbonu δ=56.7 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait 3,4,5-$(OCH_3)_3\mathbf{C}_6H_2$-CH_2, $\mathbf{C}_6H_4$ ve CH$(\mathbf{C}_6H_5)_2$ karbonları δ=106,7; 115,1; 127,6; 127,5; 127,7; 127,9; 129,8; 129,9; 130,1; 132,0; 132,8; 138,3; 142,7 ppm'de; benzilik **C**H$(C_6H_5)_2$ karbonu δ=64.8 ppm'de sinyal olarak gözlenmektedir.

2e ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.8) ^{2}C ye bağlı asidik hidrojen ^{2}C**H** δ= 9.12 ppm'de singlet olarak gelirken, bifenil grubuna ait C**H**$(C_6H_5)_2$, aromatik gruba ait benzimidazol $C_6\mathbf{H}_4$ ve $CH_2(C_{12}\mathbf{H_{10}})_4$ aromatik hidrojenleri δ= 7.45-7.62 ppm'de multiplet olarak gelmektedir.

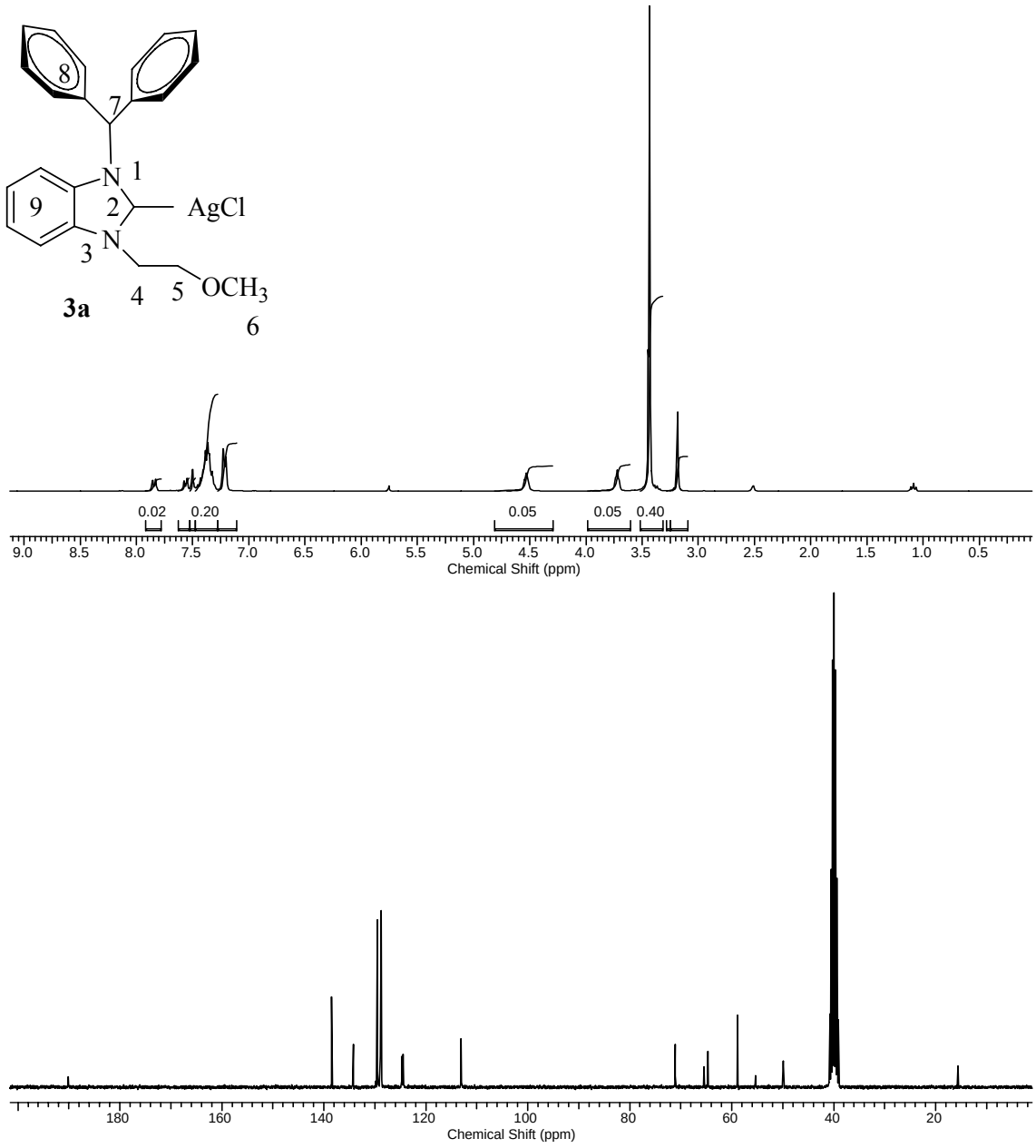
2e Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.8) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^{2}**C**H karbonu δ= 142.44 ppm'de; **C**H$(C_6H_5)_2$ karbonu δ= 65.38 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik gruba ait benzimidazol $\mathbf{C_6}H_4$ ve $CH_2(\mathbf{C_{12}}H_{10})_4$ karbonları δ= 65.38; 79.71; 115.44; 127.52; 128.9; 129.24; 129.56; 129.64; 132.1 ve132.35 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.

3.2 Ag (NHC) Komplekslerinin Sentezi



3a-3e

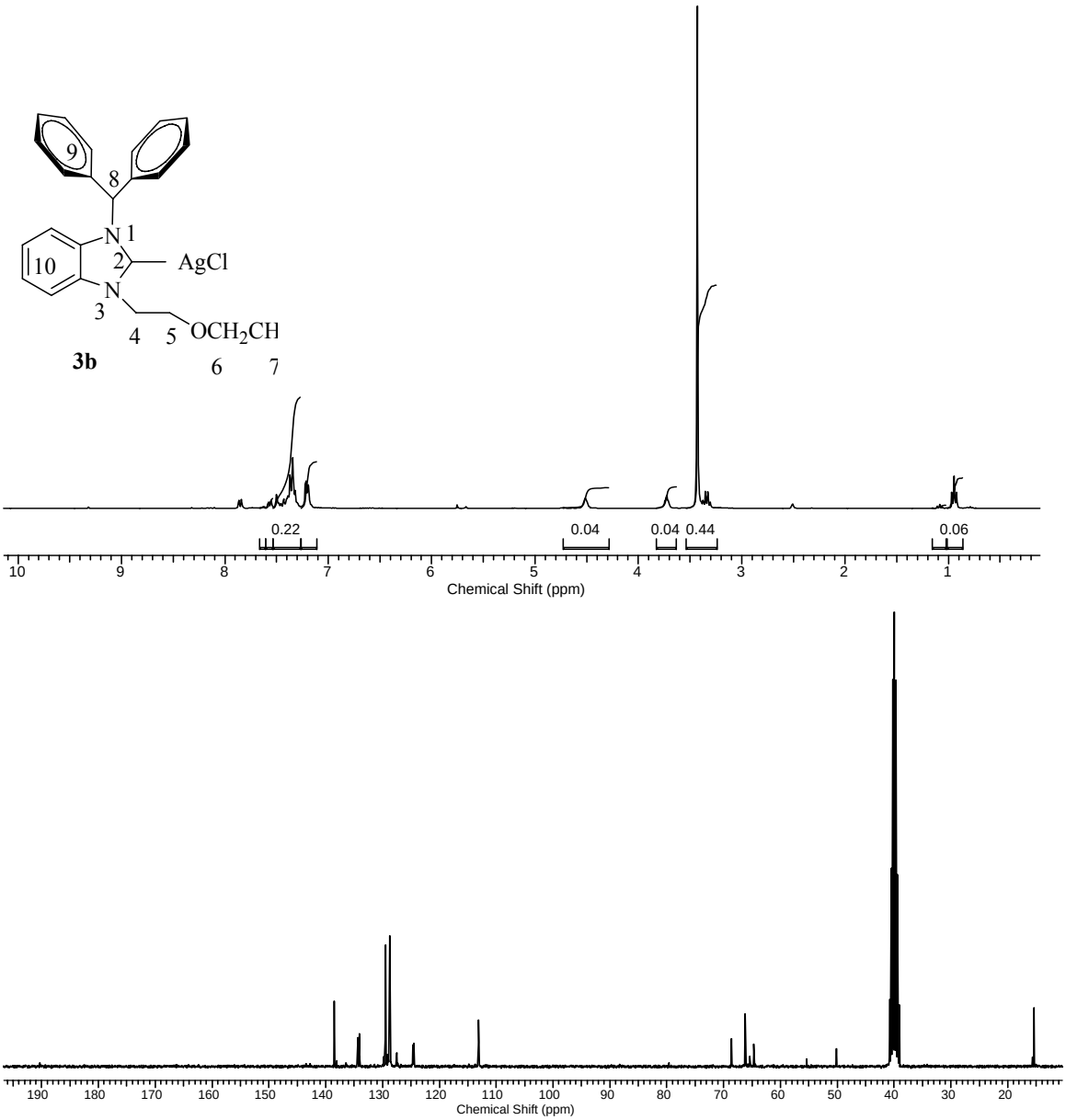
Benzhidril sübstitüyeli benzimidazolyum tuzlarından yararlanılar Ag(I) NHC kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen **3a-3e** komplekslerinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.9-3.13 de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.9-3.13 de sunulmuştur.



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

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

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



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

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

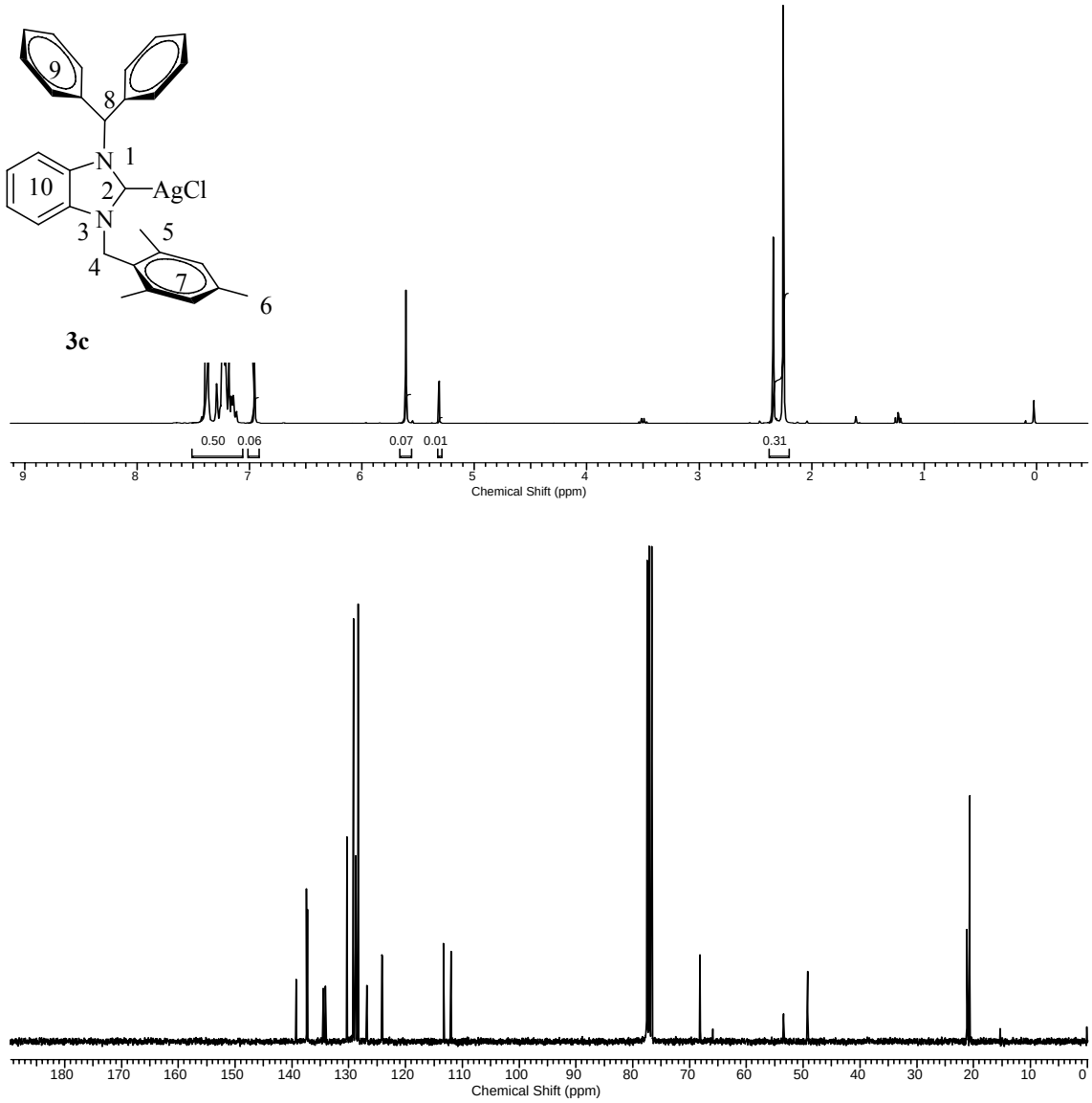
Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}CNMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	190.27	-
4	4.51 (t, 2H)	68.61	-
5	3.73 (t, 2H)	66.18	6
6	3.3 (q, 2H)	64.66	4.5
7	0.95 (t, 3H)	15.37	6.9
8	7.50 (s, 1H)	65.39	-
9, 10	7.22-7.86 (m, 14H)	113.09, 124.46, 127.53, 128.76, 129.47,134.07, 134.33, 138.46	-

3a Gümüş kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.9) OC**H$_3$** hidrojenleri δ= 3.43 ppm'de singlet olarak, N-C**H$_2$**-CH$_2$-O hidrojenleri δ= 4.53 ppm'de singlet olarak, N-CH$_2$-C**H$_2$**-O hidrojenleri δ= 3.72 ppm'de triplet (*J*= 6 Hz) olarak gelmektedir. Bifenil grubuna ait C**H**(C$_6$H$_5$) hidrojeni δ= 7.36 ppm'de sinyal verirken, aromatik gruba ait benzimidazol C$_6$**H$_4$** ve bifenil CH(C$_6$**H$_5$**) hidrojenleri δ= 7.20-7.85 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir.

3a Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.9) gümüşün bağlı olduğu ^{2}C karben karbonu δ= 190.13 ppm'de gözlenmektedir. O**C**H$_3$ karbonu δ= 58.7 ppm'de; N**C**H$_2$CH$_2$O karbonu δ= 71.09 ppm'de; NCH$_2$**C**H$_2$O karbonu δ= 64.67 ppm'de gözlenmektedir. Bifenil grubuna ait **C**H(C$_6$H$_5$) karbonu δ= 65.85 ppm'de; benzimidazol **C$_6$**H$_4$ ve bifenil CH(**C$_6$**H$_5$) karbonları δ= 113.07; 124.46; 124.73; 128.78; 128.86; 129.53; 134.22 ve 138.44 ppm'de gözlenmektedir.

3b Gümüş kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.10) OCH$_2$C**H$_3$** hidrojenleri δ= 0.95 ppm'de triplet (*J*= 6.9 Hz), OC**H$_2$**CH$_3$ hidrojenleri δ= 3.3 ppm'de kuartet (*J*= 4.5 Hz) olarak gelmektedir. N-C**H$_2$**-CH$_2$-O hidrojenleri δ= 4.51 ppm'de triplet (*J*= 6 Hz), N-CH$_2$-C**H$_2$**-O hidrojenleri δ= 3.73 ppm'de triplet (*J*= 6 Hz) olarak gelmektedir. Bifenil grubuna ait C**H**(C$_6$H$_5$) hidrojeni δ= 7.50 ppm'de singlet olarak sinyal verirken, aromatik gruba ait benzimidazol C$_6$**H$_4$** ve bifenil CH(C$_6$**H$_5$**) hidrojenleri δ= . 7.22-7.86 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir.

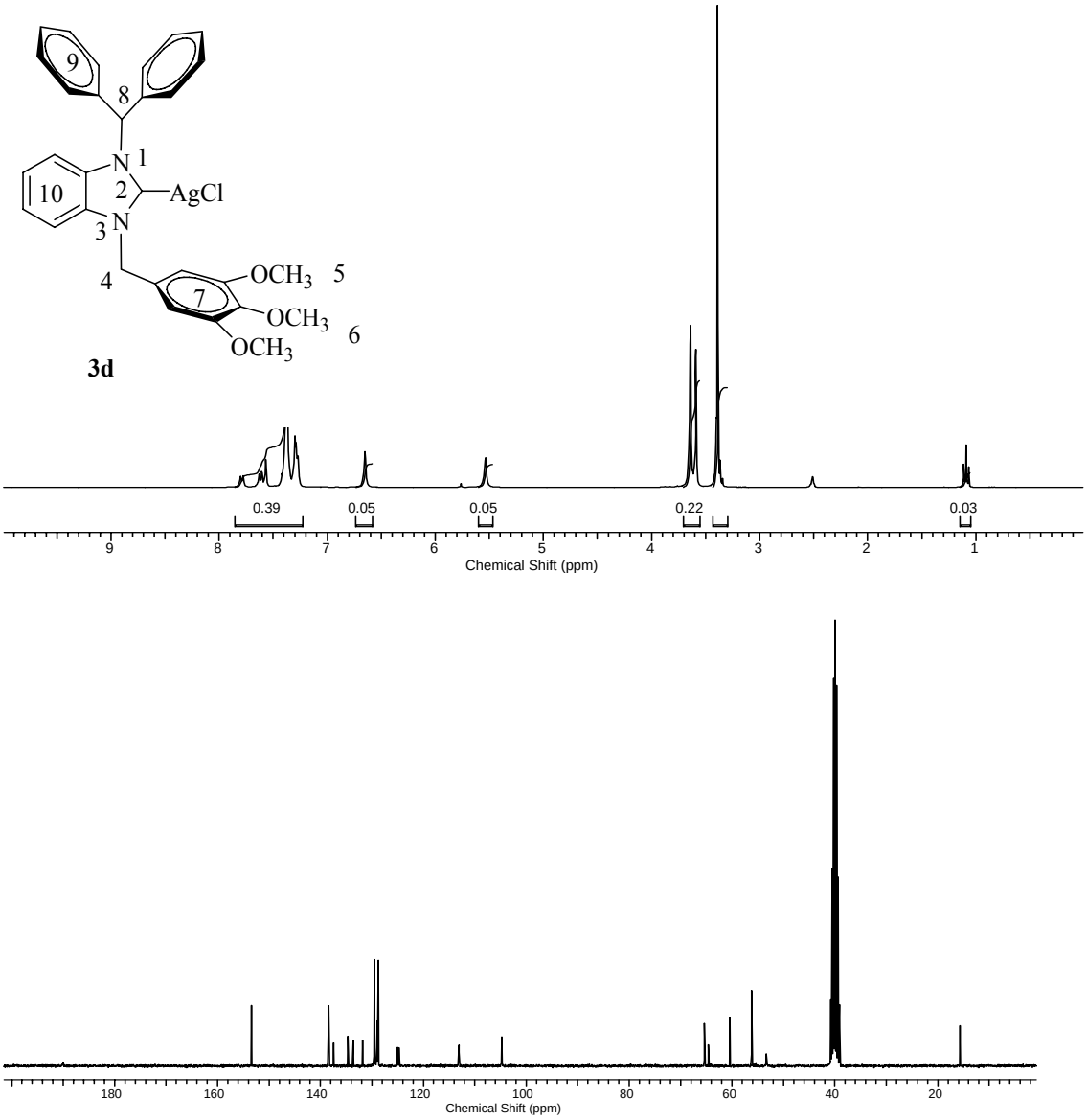
3b Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.10) gümüşün bağlı olduğu ^{2}C karben karbonu δ= 190.27 ppm'de gözlenmektedir. OCH$_2$**C**H$_3$ karbonu δ= 15.37 ppm'de; O**C**H$_2$CH$_3$ karbonu δ= 64.66 ppm'de gözlenmektedir. N**C**H$_2$CH$_2$O karbonu δ= 68.61 ppm'de; NCH$_2$**C**H$_2$O karbonu δ= 66.18 ppm'de gözlenir. Bifenil grubuna ait **C**H(C$_6$H$_5$) karbonu δ= 65.39 ppm'de; aromatik gruba ait benzimidazol **C$_6$**H$_4$ ve bifenil CH(**C$_6$**H$_5$) karbonları δ= 113.09, 124.46, 127.53, 128.76, 129.47,134.07, 134.33, 138.46 ppm'de gözlenmektedir.



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

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

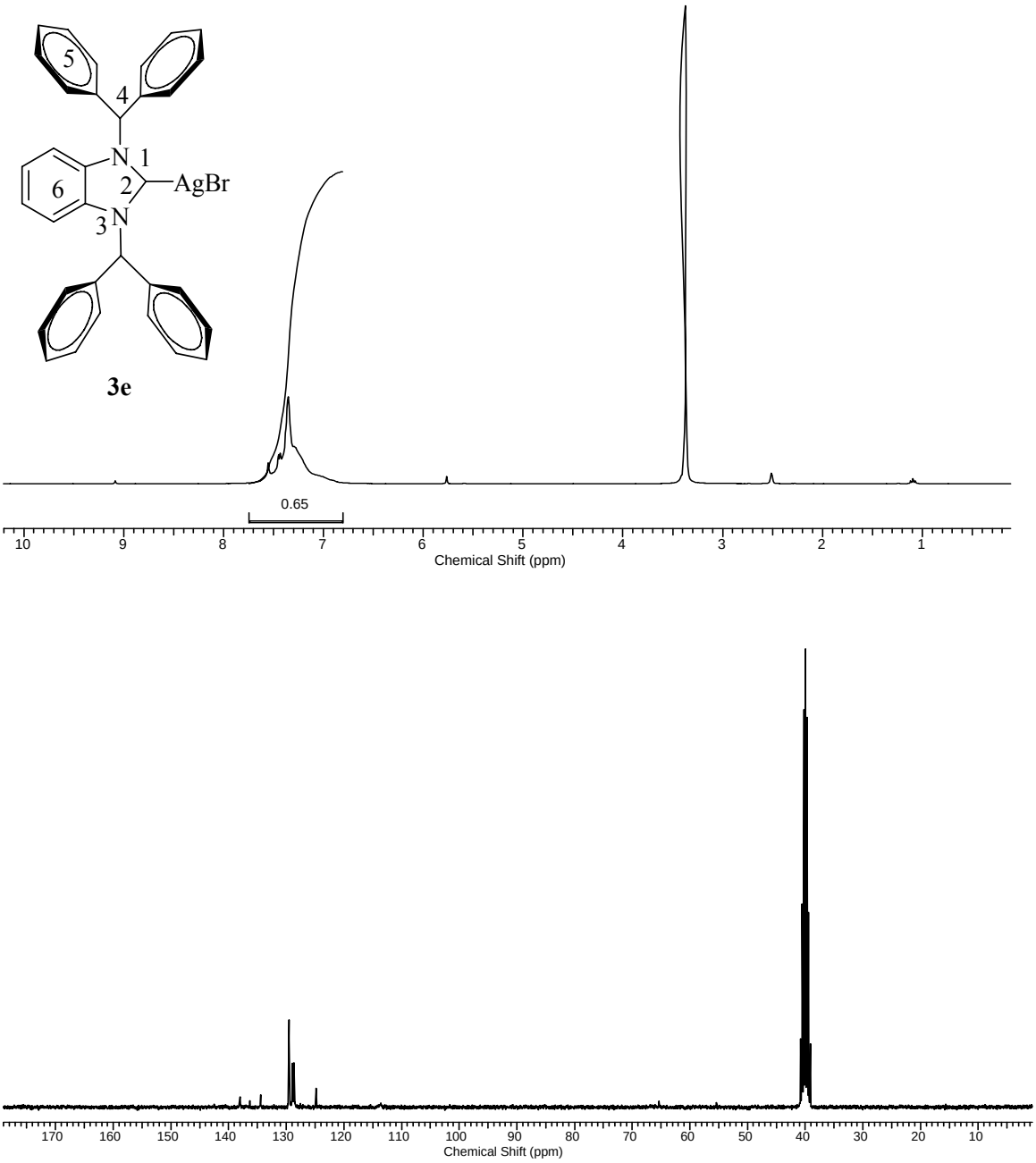
Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}CNMR (δ ppm)
2	-	-
4	5.61 (s, 2H)	53.47
5	2.25 (s, 6H)	20.65
6	2.34 (s, 3H)	21.17
7, 9, 10	6.96 (s, 2H), 7.15-7.39 (m, 14H)	111.98, 113.30, 124.20, 126.81, 128.34,128.76, 129.18, 130.34, 134.08, 134.50, 137.27, 137.43, 139.28
8	7.37 (s, 1H)	68.15



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

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

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



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

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

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

3c Gümüş kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.11) CH_2Mes grubundaki metil hidrojenlerinden 2,6-(C**H**$_3$)$_3$C$_6$H$_2$ hidrojenleri δ= 2.25 ppm'de singlet; 4-(C**H**$_3$)$_3$C$_6$H$_2$ hidrojenleri δ= 2.34 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzilik 2,4,6-(CH$_3$)$_3$C$_6$H$_2$-C**H**$_2$ hidrojenleri δ=5.61 ppm'de singlet; bifenil grubuna ait C**H**(C$_6$H$_5$)$_2$ hidrojeni δ= 7.37 ppm'de singlet, 2,4,6-(CH$_3$)$_3$C$_6$**H$_2$**, benzimidazol C$_6$**H**$_4$ ve CH(C$_6$**H**$_5$)$_2$ aromatik hidrojenleri δ= 6.96 (s, 2H), 7.15-7.39 (m, 14H) ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir.

3c Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.11) CH_2Mes grubundaki metil karbonları 2,6-(**C**H$_3$)$_3$C$_6$H$_5$ δ= 20.65ppm'de; 4-(**C**H$_3$)C$_6$H$_2$ karbonu ise δ=21.17 ppm'de; benzilik 2,4,6-(CH$_3$)$_3$C$_6$H$_2$-**C**H$_2$ karbonu δ= 53.47ppm'de; CH(**C**$_6$H$_5$)$_2$ karbonu δ= 68.15ppm'de gözlenir. Aromatik halkalara ait 2,4,6-(CH$_3$)**C$_6$**H$_2$, **C**$_6$H$_4$ ve CH(**C**$_6$H$_5$)$_2$ karbonları δ = 111.98; 113.30; 124.20; 126.81; 128.34; 128.76; 129.18; 130.34; 134.08; 134.50; 137.27; 137.43 ve 139.28 ppm'de gözlenmektedir.

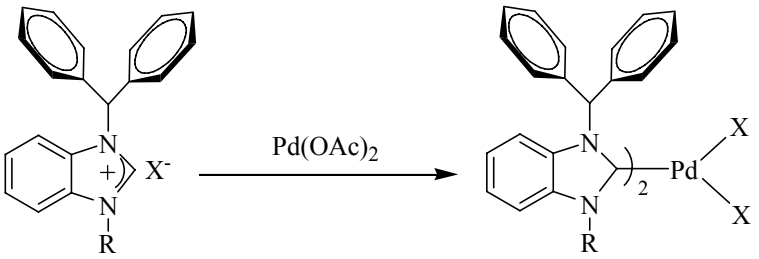
3d Kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.12) 3,5-(OC**H**$_3$)$_3$C$_6$H$_2$ hidrojenleri δ= 3.64 ppm'de singlet; 4-(OC**H**$_3$)$_3$C$_6$H$_2$ hidrojenleri δ= 4.59 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzilik 3,4,5-(OCH$_3$)$_3$C$_6$H$_2$-C**H**$_2$ hidrojenleri δ= 5.54 ppm'de singlet olarak gelirken, aromatik halkaya ait 3,4,5-(OCH$_3$)$_3$C$_6$**H**$_2$ hidrojenleri δ= 6.65 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Bifenil grubuna ait C**H**(C$_6$H$_5$)$_2$ hidrojeni δ= 7.57 ppm'de singlet, benzimidazol C$_6$**H**$_4$ ve CH(C$_6$**H**$_5$)$_2$ aromatik hidrojenleri δ= 7.27-7.85 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir.

3d Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.12) gümüşün bağlı olduğu ^{2}C karben karbonu δ= 189.42 ppm'de gözlenmektedir. 3,5-(O**C**H$_3$)$_3$C$_6$H$_2$ karbonları δ= 56.16ppm'de; 4-(O**C**H$_3$)$_3$C$_6$H$_2$ karbonu δ=60.8 ppm'de sinyal verirken benzilik 3,4,5-(OCH$_3$)$_3$C$_6$H$_2$-**C**H$_2$ karbonu δ= 65.39 ppm'de ve **C**H(C$_6$H$_5$)$_2$ karbonu δ= 60.39 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait 3,4,5-(OCH$_3$)$_3$**C**$_6$H$_2$-CH$_2$, **C**$_6$H$_4$ ve CH(**C**$_6$H$_5$)$_2$ karbonları δ=104.76; 124.70; 128.76; 128.97; 129.53; 131.77; 133.64; 134.63; 137.48; 138.41 ve 153.45 ppm'de sinyal vermektedir. Gümüş karben komplekslerinde karben piki bazen görünmeyebilir. Bu veriler literatürle uyum içindedir [39].

3e Kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.13) C**H**$(C_6H_5)_2$, benzimidazol $C_6\mathbf{H}_4$ ve $CH(C_6\mathbf{H}_5)_2$ aromatik hidrojenleri δ= 7.28-7.45 ppm'de multiplet olarak gelmektedir.

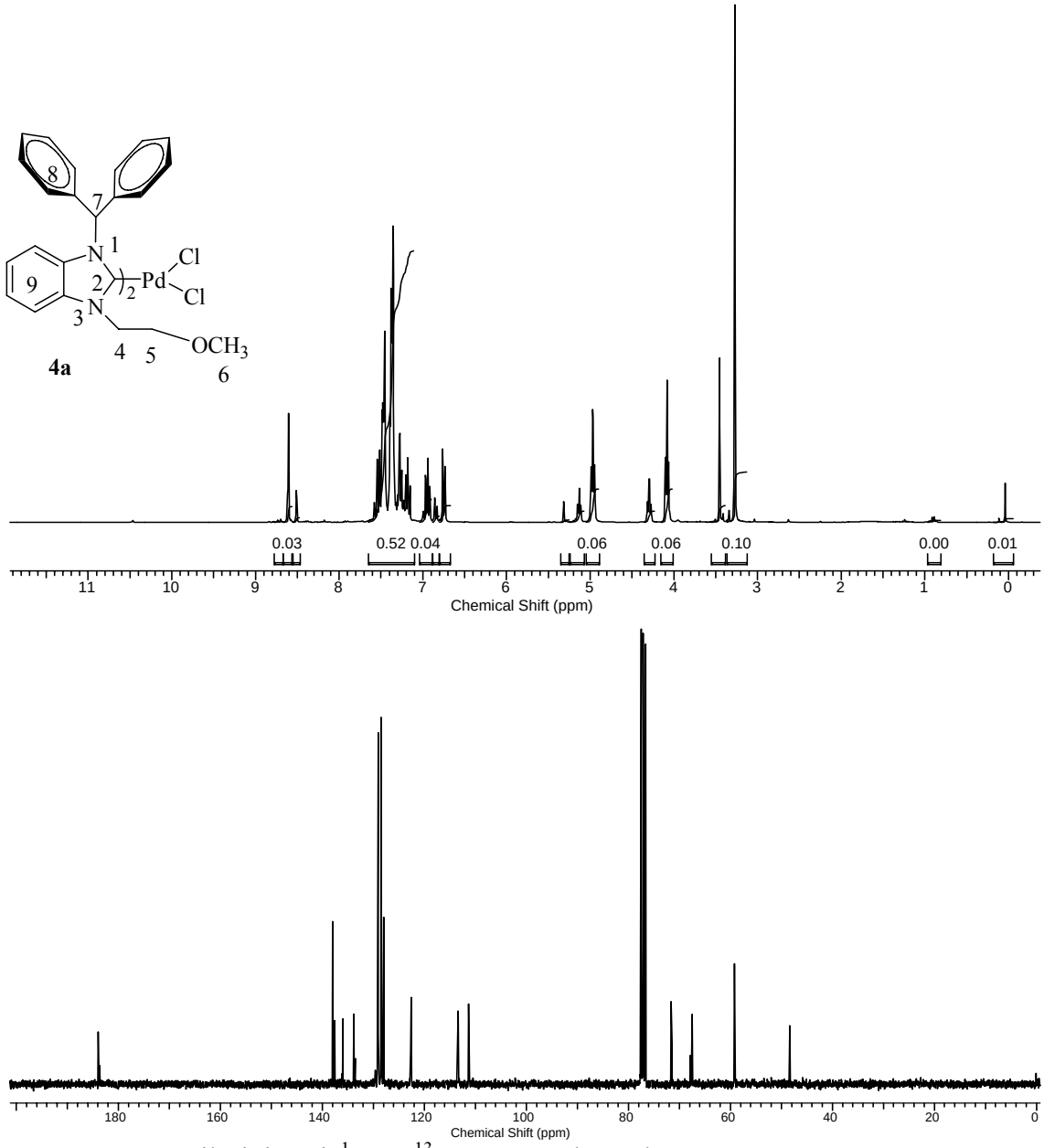
3e Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.13) **C**$H(C_6H_5)_2$ karbonu δ= 65.39 ppm'de , aromatik halkalara ait $\mathbf{C}_6H_4$ ve $CH(\mathbf{C}_6H_5)_2$ karbonları δ= 113.11; 124.80; 128.63; 128.94; 129.52; 134.44; 136.32 ve 138.01 ppm'de gözlenmektedir.

3.3 Pd (NHC) Komplekslerinin Sentezi



4a-d

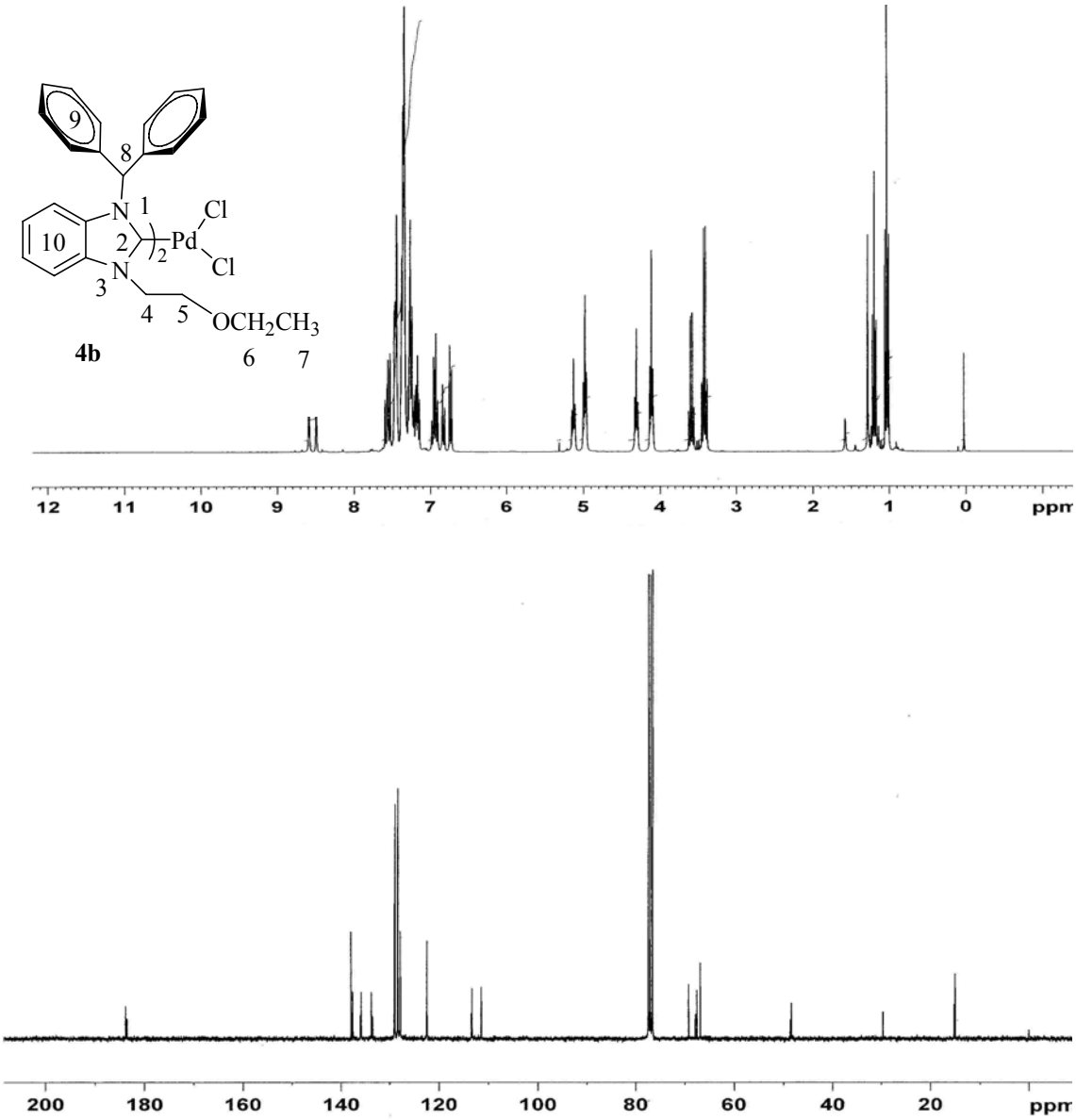
Benzhidril sübstitüyeli benzimidazolyum tuzlarından yararlanılar Pd-NHC kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen **4a-4d** komplekslerinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.14-3.17'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.14-3.17'de sunulmuştur.



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

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

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



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

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

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

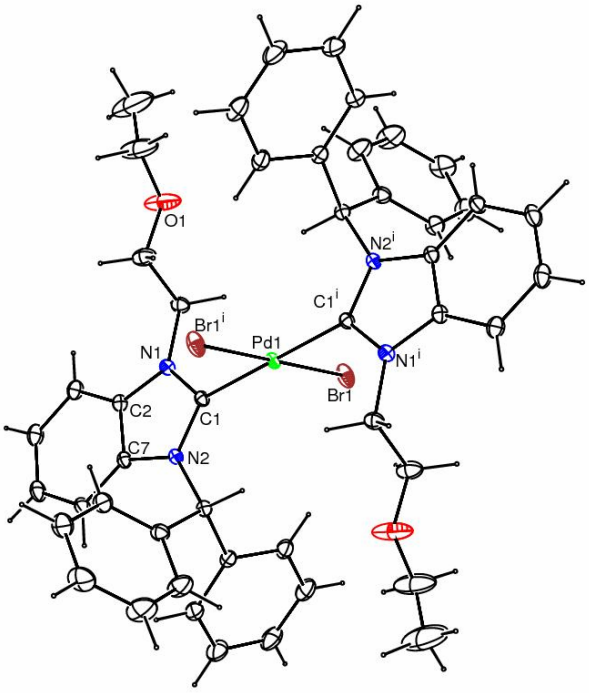
4a Palladyum kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.14) OC**H$_3$** hidrojenleri δ= 3.27 ve 3.45 ppm'de singlet olarak, N-C**H$_2$**-CH$_2$-O hidrojenleri δ= 4.97 ve 5.13 ppm'de triplet (*J*= 6 Hz) olarak, N-CH$_2$-C**H$_2$**-O hidrojenleri δ= 4.08 ve 4.29 ppm'de triplet (*J*= 6 Hz) olarak gelmektedir. Bifenil grubuna ait C**H**(C$_6$H$_5$) hidrojeni δ= 8.51 ve 8.61 ppm'de sinyal verirken, aromatik gruba ait benzimidazol C$_6$**H$_4$** ve bifenil CH(C$_6$**H$_5$**) hidrojenleri δ= 6.74-7.58 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir.

4a Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.14) palladyumun bağlı olduğu ^{2}C karben karbonu δ= 183.7 ve 183.9 ppm'de gözlenmektedir. O**C**H$_3$ karbonu δ= 59.2 ve 59.3 ppm'de; N**C**H$_2$CH$_2$O karbonu δ= 71.5 ve 71.6 ppm'de; NCH$_2$**C**H$_2$O karbonu δ= 67.5 ve 67.9 ppm'de gözlenmektedir. Bifenil grubuna ait **C**H(C$_6$H$_5$) karbonu δ= 48.4 ve 48.5 ppm'de; benzimidazol **C$_6$**H$_4$ ve bifenil CH(**C$_6$**H$_5$) karbonları δ= 111.3; 113.4; 113.5; 122.6; 122.7; 127.9; 128.0; 128.4; 128.5; 129.0; 129.1; 129.6; 133.6; 133.8; 135.9; 136.1; 137.6 ve 137.9 ppm'de gözlenmektedir. Bütün piklerin ikişer tane gelmesi yapının *cis/ trans* karışımı olduğunu göstermektedir.

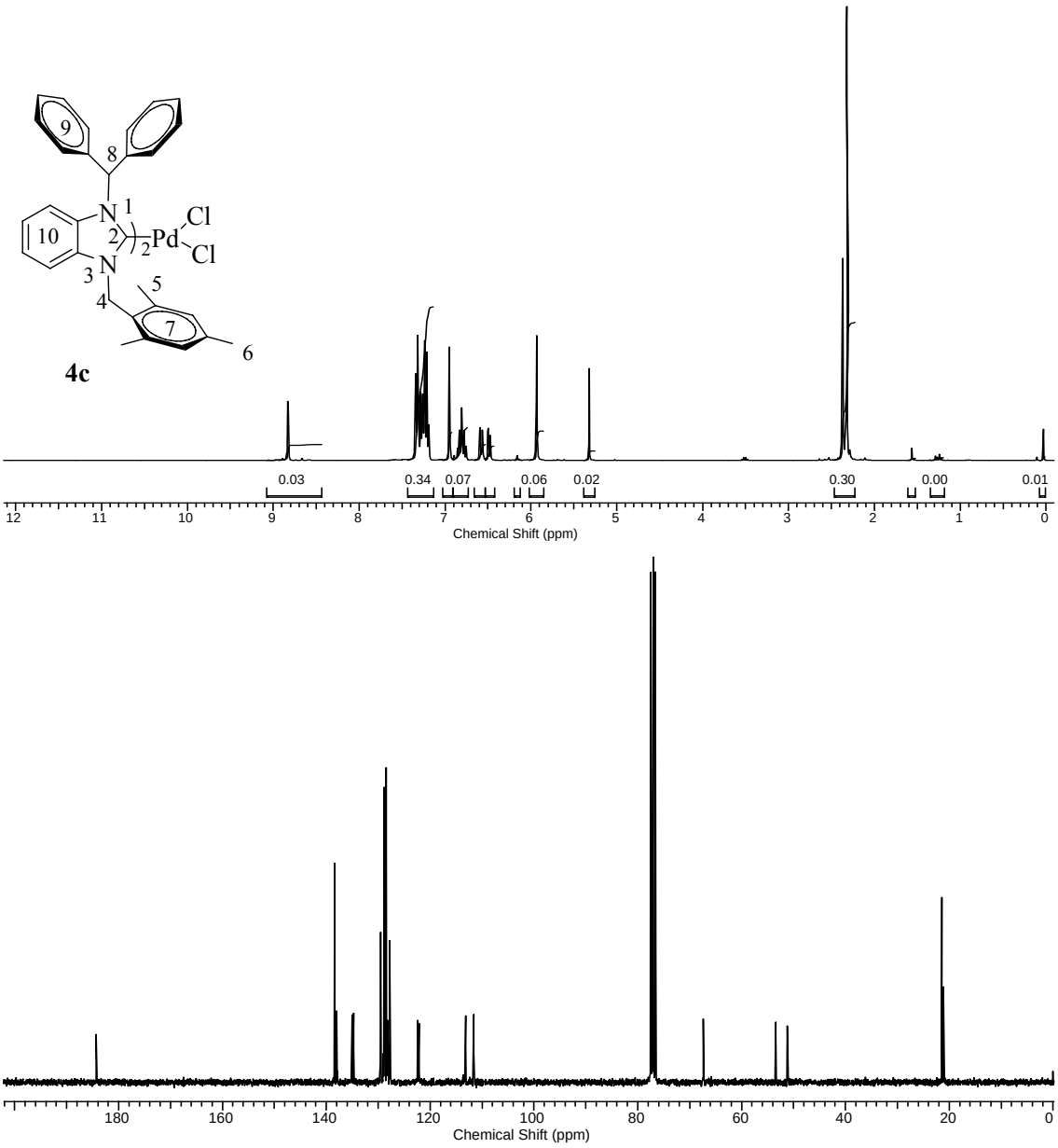
4b Palladyum kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.15) OCH$_2$C**H$_3$** hidrojenleri δ= 1.04 ve 1.20 ppm'de triplet (*J*= 6.9 Hz), OC**H$_2$**CH$_3$ hidrojenleri δ= 3.43 ve 3.59 ppm'de kuartet (*J*= 6.9 Hz) olarak gelmektedir. N-C**H$_2$**-CH$_2$-O hidrojenleri δ= 4.98 ve 5.13 ppm'de triplet (*J*= 6 Hz), N-CH$_2$-C**H$_2$**-O hidrojenleri δ= 4.12 ve 4.31 ppm'de triplet (*J*= 6 Hz) olarak gelmektedir. Bifenil grubuna ait C**H**(C$_6$H$_5$) hidrojeni δ= 8.50 ve 8.59 ppm'de singlet olarak sinyal verirken, aromatik gruba ait benzimidazol C$_6$**H$_4$** ve bifenil CH(C$_6$**H$_5$**) hidrojenleri δ= .73-7.57 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir.

4b Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.15) palladyumun bağlı olduğu ^{2}C karben karbonu δ= 183.6 ve 183.9 ppm'de gözlenmektedir. OCH$_2$**C**H$_3$ karbonları δ= 15.0 ve 15.3 ppm'de; O**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ= 67.9 ppm'de gözlenmektedir. N**C**H$_2$CH$_2$O karbonu δ= 69.2 ve 69.3 ppm'de; NCH$_2$**C**H$_2$O karbonu δ= 66.8 ve 67.5 ppm'de gözlenir. Bifenil grubuna ait **C**H(C$_6$H$_5$) karbonu δ= 48.2 ve 48.7 ppm'de; aromatik gruba ait benzimidazol **C$_6$**H$_4$ ve bifenil CH(**C$_6$**H$_5$) karbonları δ= 111.4; 111.5; 113.3; 113.5; 122.5; 127.9; 128.4; 128.5; 129.0; 129.1; 133.8; 135.9; 136.1; 137.6 ve 137.9 ppm'de gözlenmektedir.

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



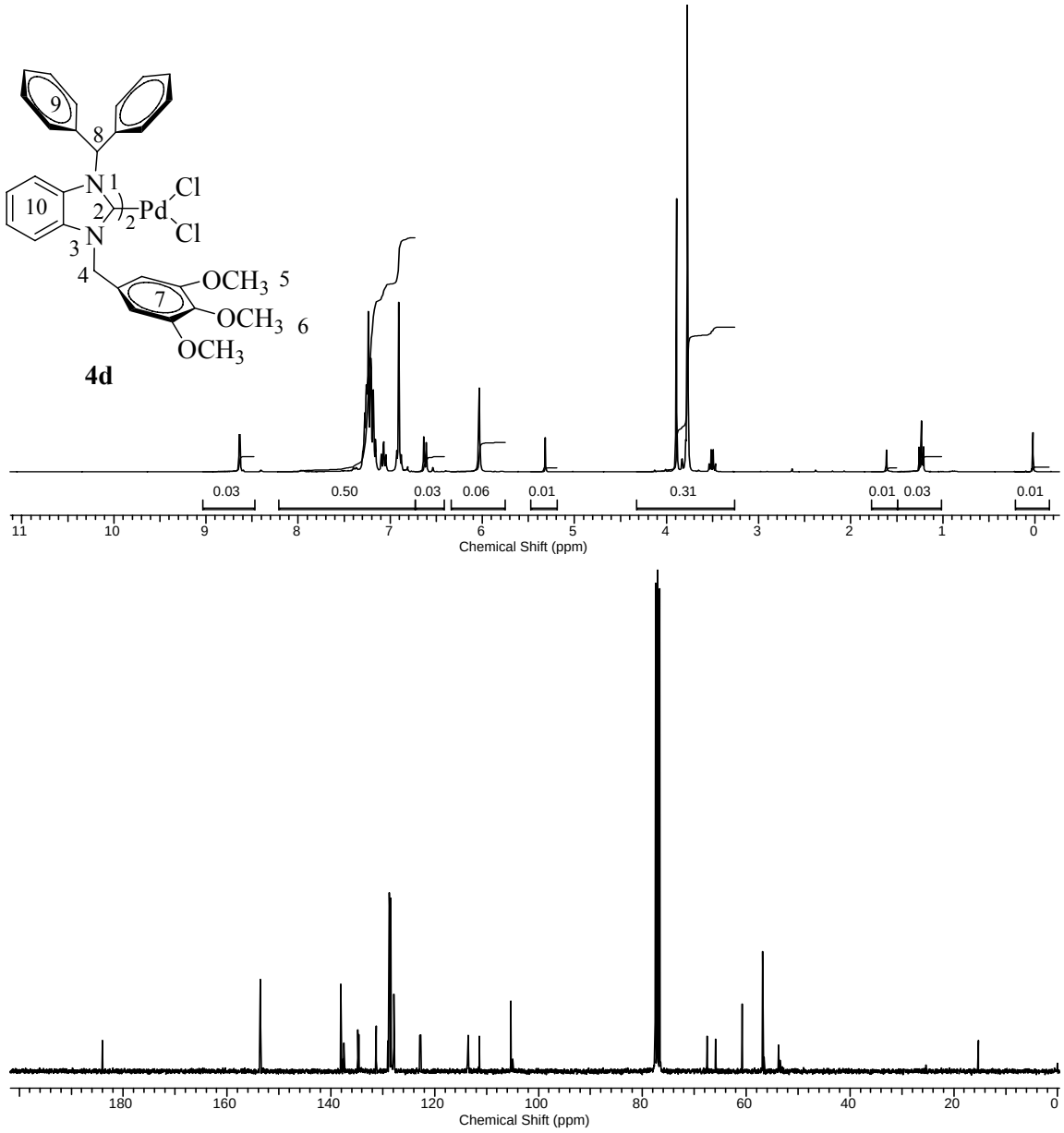
Şekil 3.16 4b kompleksinin X-ışının kırınımı yapısı.



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

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

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



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

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

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

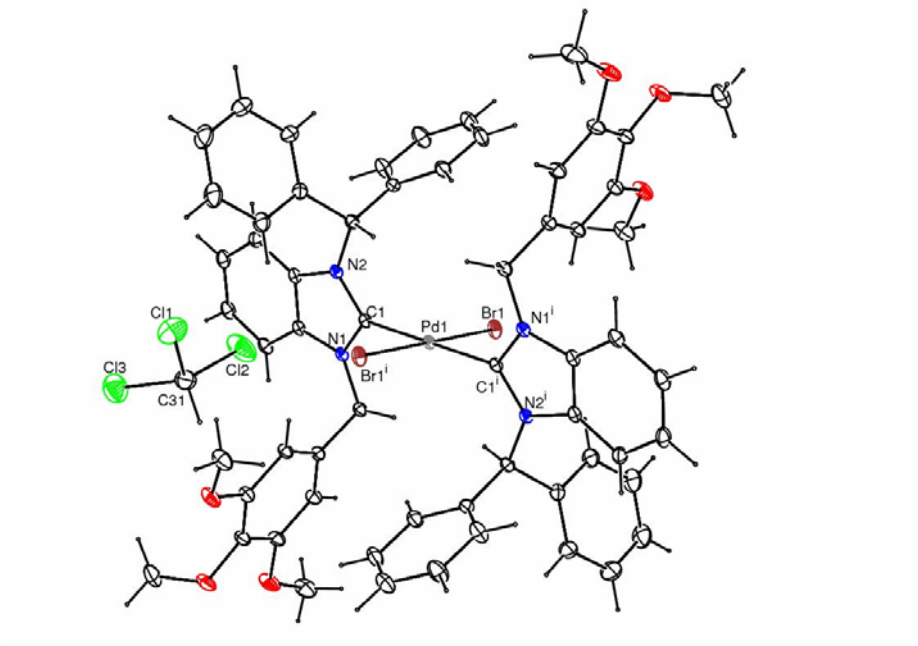
4c Palladyum kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.17) CH_2Mes grubundaki metil hidrojenlerinden 2,6-(C**H**$_3$)$_3$C$_6$H$_2$ hidrojenleri δ=2,32 ppm'de singlet; 4-(C**H**$_3$)$_3$C$_6$H$_2$ hidrojenleri δ=2,37 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzilik 2,4,6-(CH$_3$)$_3$C$_6$H$_2$-C**H**$_2$ hidrojenleri δ=5,93 ppm'de singlet; aromatik gruba ait 2,4,6-(CH$_3$)$_3$C$_6$**H**$_2$ hidrojenleri δ=6,95 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Bifenil grubuna ait C**H**(C$_6$H$_5$)$_2$ hidrojeni δ= 8,83 ppm'de singlet, benzimidazol C$_6$**H**$_4$ ve CH(C$_6$**H**$_5$)$_2$ aromatik hidrojenleri δ=6,47-7,26 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir.

4c Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.17) paladyumun bağlı olduğu ^{2}C karben karbonu δ=182.0 ppm'de gözlenmektedir. CH_2Mes grubundaki metil karbonları 2,6-(**C**H$_3$)$_3$C$_6$H$_5$ δ=21,4 ppm'de; 4-(**C**H$_3$)C$_6$H$_2$ karbonu ise δ=21,1 ppm'de; benzilik 2,4,6-(CH$_3$)$_3$C$_6$H$_2$-**C**H$_2$ karbonu δ=53.5 ppm'de; CH(**C**$_6$H$_5$)$_2$ karbonu δ=67,4 ppm'de gözlenir. Aromatik halkalara ait 2,4,6-(CH$_3$)**C$_6$**H$_2$, **C**$_6$H$_4$ ve CH(**C**$_6$H$_5$)$_2$ karbonları δ = 114,6; 113,7; 122,1; 122,4; 127,8; 128,3; 128,4; 128,8; 129,6; 134,7; 135,0; 138,0 ve 138,4 ppm'de sinyal vermektedir.

4d kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 3.18) 3,5-(OC**H**$_3$)$_3$C$_6$H$_2$ hidrojenleri δ=3.77 ppm'de singlet; 4-(OC**H**$_3$)$_3$C$_6$H$_2$ hidrojenleri δ=3.89 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzilik 3,4,5-(OCH$_3$)$_3$C$_6$H$_2$-C**H**$_2$ hidrojenleri δ=6,05 ppm'de singlet olarak gelirken, aromatik halkaya ait 3,4,5-(OCH$_3$)$_3$C$_6$**H**$_2$ hidrojenleri δ=6,91 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Bifenil grubuna ait C**H**(C$_6$H$_5$)$_2$ hidrojeni δ= 8,64 ppm'de singlet, benzimidazol C$_6$**H**$_4$ ve CH(C$_6$**H**$_5$)$_2$ aromatik hidrojenleri δ=6,54-7,40 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir.

4d Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumunda (Şekil 3.18) paladyumun bağlı olduğu ^{2}C karben karbonu δ=184.0 ppm'de gözlenmektedir. 3,5-(O**C**H$_3$)$_3$C$_6$H$_2$ karbonları δ=56.9 ppm'de; 4-(O**C**H$_3$)$_3$C$_6$H$_2$ karbonu δ=60.8 ppm'de sinyal verirken benzilik 3,4,5-(OCH$_3$)$_3$C$_6$H$_2$-**C**H$_2$ karbonu δ=65.9 ppm'de ve **C**H(C$_6$H$_5$)$_2$ karbonu δ=67.5 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait 3,4,5-(OCH$_3$)$_3$**C**$_6$H$_2$-CH$_2$, **C**$_6$H$_4$ ve CH(**C**$_6$H$_5$)$_2$ karbonları δ=105,3; 111,4; 113,6; 122,7; 122,8; 127,9; 128,4; 128,7; 129,0; 131,3; 134,6; 134,8; 137,5; 138,1 ve 153.6 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiklere ait verilerin literatürle uyum içinde olduğu görülmüştür [102].

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

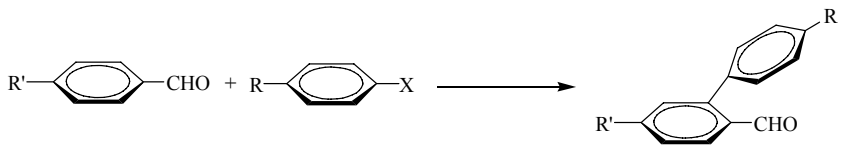


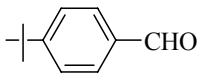
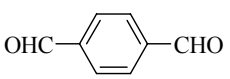
Şekil 3.19. 4d Bileşiğinin X-ışını yapısı

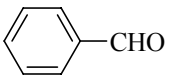
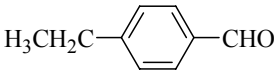
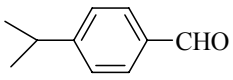
3.4 Benzhidril Sübstitüyeli Karben Öncüllerinin Aldehitlerin Arilasyon Tepkimesindeki Aktivitesi

Sentezi gerçekleştirilen imidazolidinyum tuzlarının (**1a-c**) tuzlarının aldehitlerin arilasyon tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Kuru Schlenk tüpüne aldehit (1.0 mmol), aril klorür (1.0 mmol), $Pd(OAc)_2$ (0.01 mmol), imidazolidinyum tuzu (0.02 mmol), Cs_2CO_3 (2.0 mmol) ve DMF (3 mL) eklendi. 100 ^oC de 15 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu, 1 N HCl ilave edildi ve dietil eterle ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve vakumda deriştirildi. Ürün silika jel üzerinde etil asetat / hekzan (1:5) çözgeninde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ve GC-MS ile yapıldı. Çizelge 3.19' da elde edilen sonuçlar görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde bu katalizör sisteminin, aldehitlerin mono arilasyonunda aktif olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.19. İmidazolidinyum tuzlarıyla aldehitlerin arilasyonu



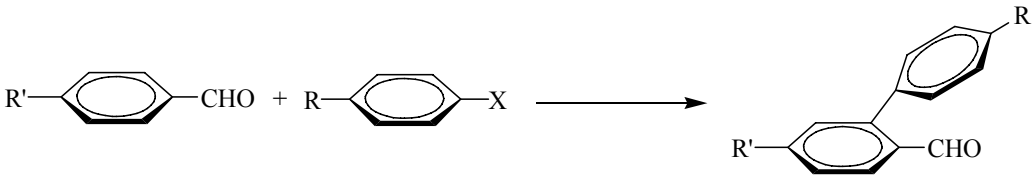
Deney No	LHX	R	Substrat	Verim[a,b,c] (%)
1	**1a**	$COCH_3$		95
2	**1b**	$COCH_3$		83
3	**1c**	$COCH_3$		86
4	**1a**	OCH_3		82
5	**1b**	OCH_3		87
6	**1c**	OCH_3		80
7	**1a**	$COCH_3$		89
8	**1b**	$COCH_3$		83
9	**1c**	$COCH_3$		87
10	**1a**	OCH_3		86
11	**1b**	OCH_3		85
12	**1c**	OCH_3		85

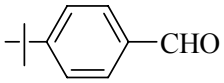
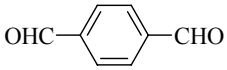
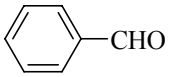
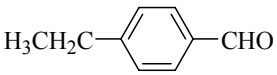
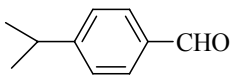
13	**1a**	$COCH_3$		86
14	**1b**	$COCH_3$		83
15	**1c**	$COCH_3$		84
16	**1a**	OCH_3		87
17	**1b**	OCH_3		81
18	**1c**	OCH_3		98
19	**1a**	$COCH_3$		91
20	**1b**	$COCH_3$		84
21	**1c**	$COCH_3$		87
22	**1a**	OCH_3		97
23	**1b**	OCH_3		85
24	**1c**	OCH_3		98
25	**1a**	$COCH_3$		83
26	**1b**	$COCH_3$		89
27	**1c**	$COCH_3$		86
28	**1a**	OCH_3		82
29	**1b**	OCH_3		79
30	**1c**	OCH_3		94

[a]*Tepkime şartları*: 1.0 mmol R-C_6H_4Cl-*p*, 1 mmol aldehit, 2 mmol Cs_2CO_3, 1.0 mol % $Pd(OAc)_2$, 2 mol % 1,3-dialkilimidazolidinyum tuzu, DMF (3 mL). [b]Ürünlerin saflıkları ^{1}H-NMR ve GC ile kontrol edildi; verimlerde aldehitler temel alındı. [c] 100 ^oC, 15 saat.

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

Çizelge 3.20. Benzimidazolyum tuzlarıyla aldehitlerin arilasyonu

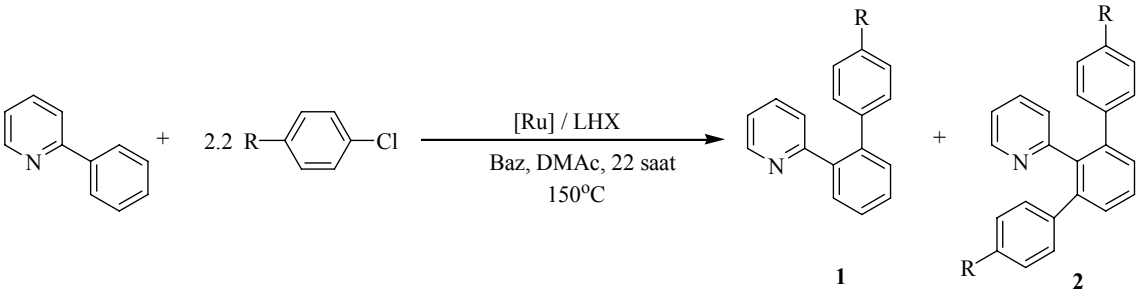


Deney No	LHX	R	Substrat	Verim[a,b,c](%)
1	**2a**	$COCH_3$		95
2	**2b**	$COCH_3$		83
3	**2c**	$COCH_3$		86
4	**2a**	OCH_3		82
5	**2b**	OCH_3		87
6	**2c**	OCH_3		80
7	**2a**	$COCH_3$		89
8	**2b**	$COCH_3$		83
9	**2c**	$COCH_3$		87
10	**2a**	OCH_3		86
11	**2b**	OCH_3		85
12	**2c**	OCH_3		85
13	**2a**	$COCH_3$		86
14	**2b**	$COCH_3$		83
15	**2c**	$COCH_3$		84
16	**2a**	OCH_3		87
17	**2b**	OCH_3		81
18	**2c**	OCH_3		98
19	**2a**	$COCH_3$		91
20	**2b**	$COCH_3$		84
21	**2c**	$COCH_3$		87
22	**2a**	OCH_3		97
23	**2b**	OCH_3		85
24	**2c**	OCH_3		98
25	**2a**	$COCH_3$		83
26	**2b**	$COCH_3$		89
27	**2c**	$COCH_3$		86
28	**2a**	OCH_3		82
29	**2b**	OCH_3		79
30	**2c**	OCH_3		94

[a]*Tepkime şartları*: 1.0 mmol R-C_6H_4Cl-*p*, 1 mmol aldehit, 2 mmol Cs_2CO_3, 1.0 mol % $Pd(OAc)_2$, 2 mol % 1,3-dialkilbenzimidazolyum tuzu, DMF (3 mL). [b]Ürünlerinsaflıkları ^{1}H-NMR ve GC ile kontrol edildi; verimlerde aldehitler temel alındı. [c] 100 ^oC, 15 saat.

3.5 Benzhidril Sübstitüyeli Karben Öncüllerinin 2-Fenilpiridinin Arilasyonu Tepkimesindeki Aktivitesi

2-Fenilpiridin (1.0 mmol), arilhalojenür (2.2 mmol), rutenyum-karben katalizörü (0.025 mmol), baz (3 mmol) ve DMAc (2 mL) bir schlenk tüpüne yerleştirildi. Karışım 150 ^{o}C'de 22 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu, daha sonra H_2O (60 mL) ve EtOAc (40 mL) karışıma eklendi. Sulu faz EtOAc'la ekstrakte edildi, $MgSO_4$ üzerinde kurutularak vakumda kurutuldu. Elde edilen katı flash kromatografisiyle (hekzan / etil asetat, 10/1) saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ve GC-MS ile yapıldı.Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.21'de gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde bu tuzların 2-fenilpiridinin arilasyonunda aktif katalizör oldukları görülmüştür. Tablo incelendiğinde $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ katalizör öncülü ve K_2CO_3 bazı varlığında en iyi sonuçların alındığı görülmüştür.

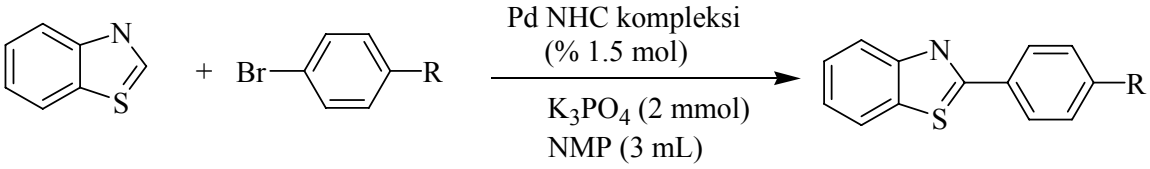


Çizege 3.21. 1,3-diazolyum tuzlarıyla 2-fenilpiridinin arilasyonu

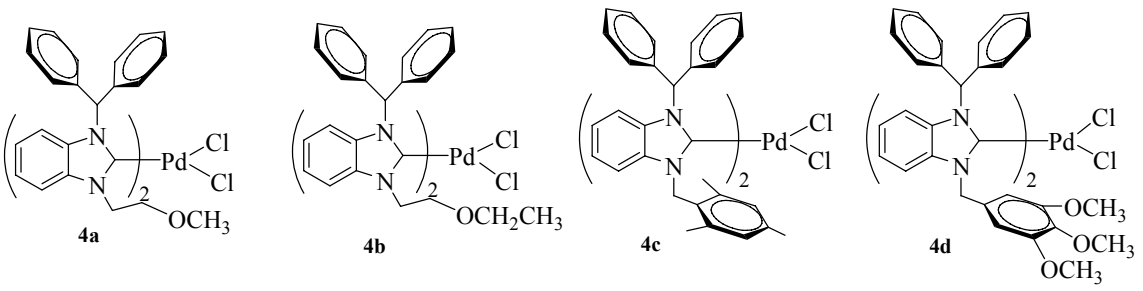
Deney No	Katalizör Öncülü	LHX	R	Baz	1 (%verim)[b]	2 (%verim)[b]
1	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**2a**	H	NaOAc	64	14
2	$RuCl_3.3H_2O$	**2a**	H	NaOAc	58	41
3	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**2a**	H	K_2CO_3	25	74
4	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**2a**	H	K_2CO_3	31	57
5	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**1a**	H	K_2CO_3	27	71
6	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**2c**	H	K_2CO_3	13	87
7	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**1c**	H	K_2CO_3	18	82
8	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**2a**	OCH_3	K_2CO_3	-	32
9	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**1a**	OCH_3	K_2CO_3	13	87
10	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**2c**	OCH_3	K_2CO_3	65	35
11	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**1c**	OCH_3	K_2CO_3	12	88
12	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**2a**	$COCH_3$	K_2CO_3	2	21
13	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**1a**	$COCH_3$	K_2CO_3	13	22
14	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**2c**	$COCH_3$	K_2CO_3	25	15
15	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**1c**	$COCH_3$	K_2CO_3	17	30
16	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**2a**	CH_3	K_2CO_3	2	81
17	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**1a**	CH_3	K_2CO_3	40	22
18	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**2c**	CH_3	K_2CO_3	17	73
19	$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$	**1c**	CH_3	K_2CO_3	20	50

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

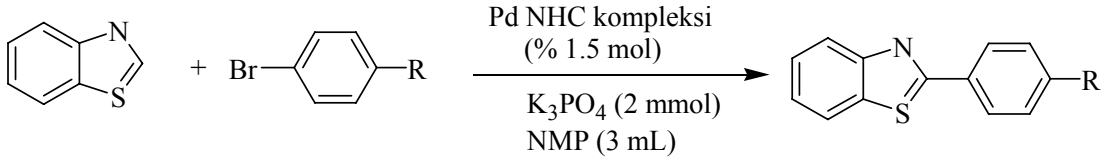
3.6. Benzotiyazolün Arilasyonu



Hazırlanan Pd-karben komplekslerinin (**4a-4d**) benzotiyazolün arilasyonu tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Benzaldehit (1.0 mmol), aril bromür (1.5 mmol), Pd NHC kompleksi, **4a-4d** (% 1.5 mol) K_3PO_4 (2.0 mmol) ve NMP (3 mL) 150^oC de 36 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu, etilasetat ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve vakumda deriştirildi. Ürün silica jel üzerinde etil asetat / hekzan (1:5) çözgeninde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ve GC-MS ile yapıldı. Çizelge 3.22'de tepkimelere ait şartlar ve ketonlara göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.



Çizelge 3.22. Benzotiyazolün Pd-benzimidazolidin kompleksleri katalizörlüğünde arilbromürlerle arilasyonu



Deney No	Kat.	R	Verim (%)
1	**4a**	H	65
2	**4b**	H	61
3	**4c**	H	67
4	**4d**	H	81
5	**4a**	OCH_3	68
6	**4b**	OCH_3	73
7	**4c**	OCH_3	56
8	**4d**	OCH_3	80
9	**4a**	$COCH_3$	49
10	**4b**	$COCH_3$	47
11	**4c**	$COCH_3$	51
12	**4d**	$COCH_3$	58

[a]Reaksiyon koşulları: 1 mmol benzotiyazol, 1.5 mmol ArBr, % 1.5 mmol katalizör, 2 mmol baz, NMP (3 mL). % verimler ^{1}HNMR, GC ve GC-MS ile belirlendi.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

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

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

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

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

Bu çalışmada *N*-üzerinde benzhidril sübstitüyeli imdazolidinyum (**1a-c**) ve benzimidazolyum (**2a-e**) tuzları sentezlenerek yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Sentezlenen bu karben öncülleri Ag_2CO_3 ile etkileştirilerek Ag (**3a-e)** ve $Pd(OAc)_2$ ile etkileştirilerek Pd **(4a-d)** kompleksleri hazırlandı. Sentezlenen komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. **4b** ve **4d** bileşikleri için X-ışını kırınımı yöntemi kullanılarak da yapılarının literatürle uyumlu olduğu görüldü.

Sonuç olarak:

i) Hazırlanan karben öncülleri, $Pd(OAc)_2$ ile aldehitlerin arilasyonu tepkimelerinde,

ii) Karben öncüllerinin $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ ile 2-fenilpiridinin arilasyonu tepkimesinde,

iii) Pd-karben kompleksleri benzotiyazolün arilasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı.

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

Ayrıca;

i) Sentezlenen karben öncüllerinden bazılarının yapılmayan palladyum kompleksleri hazırlanıp C-C bağ oluşumunda katalitik özellikleri araştırılacaktır.

ii) Sentezlenen Ag (NHC) komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri de incelenecektir.

KAYNAKLAR

[1] W.Krimse, Carbene Chemistry, Academic Press, Newyork (1971).

[2] F.E. Hahn, M. C. Jahnke, Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47 (2008) 3122-2172.

[3] a) J. F. Harrison, *Electronic structure of carbenes. I. Methylene, fluoromethylene, and difluoromethylene*, **J. Am. Chem. Soc.**,93 (1971) 4112-4119 b) C. W. Bauschlicher, H. F. Schaefer, and P. S. Bagus, *Structure and energetics of simple carbenes methylene, fluoromethylene, chloromethylene, bromomethylene, difluoromethylene, and dichloromethylene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 99 (1977) 7106-7110.

[4] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, and G.W. Van Dine, *The electronic structure of methylenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 90 (1968) 1485-1499.

[5] N. C. Baird , K. F. Taylor, *Multiplicity of the ground state and magnitude of the T1-S0 gap in substituted carbenes,* **J. Am. Chem. Soc.**, 100 (1978) 1333-1338.

[6] I. Flemming, *Frontier orbitals and organic chemical reactions,* **Wiley**, New York, (1976).

[7] W.W. Schoeller, *When is a singlet carbene linear?*, **J. Am. Chem. Soc.**, 3 (1980) 124-125.

[8] A. Igau, H. Grutzmacher, A.Baceiredo, G. Bertrand, *Analogous .alpha.,.alpha.'-bis-carbenoid, triply bonded species: synthesis of a stable .lambda.3-phosphino carbene-.lambda.5-phosphaacetylene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 110 (1988) 6463-6466.

[9] M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R.Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *Synthesis and x-ray crystal structure of [(iso-Pr2N)2P(H)CP(N-iso-Pr2)2]+CF3SO3-: a carbene, a cumulene, or a phosphaacetylene?*, 114 (1992) 10959-10961.

[10] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, M. Skanawy-Grigorjewa, *Über die hydrazin-carbylamin-komplexe des platins,* **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 148 (1925) 37-42.

[11] Y. A. Wanniarachchi, L. M. Slaughter, *One-step assembly of a chiral palladium bis(acyclic diaminocarbene) complex and its unexpected oxidation to a bis(amidine) complex*, **Chem. Commun.**, 31 (2007) 3294-3297.

[12] T. W. Hanks, R.A. Ekeland, K. Emerson, R.D. Larsen, P.W. Jennings, *Reactions of diazomethane derivatives with platinum(II) : a facile method for platinum ylide preparation,* **Organometallics,** 6 (1987) 28-32.

[13] T.W. Hanks, P.W. Jennings, *Platinacyclobutanes on the route to cyclopropanation,* **J. Am. Chem. Soc.**, 109 (1987) 5023-5025.

[14] X.L. Hu, I.Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Group 11 metal complexes of N-heterocyclic carbene ligands: Nature of the metal-carbene bond,* **Organometallics,** 23 (2004) 755-764.

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

[16] R.W. Wanzlick, R.J. Schoenberr, *Direct synthesis of a mercury salt carbene complex,* **Angew. Chem. Int. Ed**. **Engl.**, 7 (1968) 141-142

[17] K. Öfele, *1,3-Dimethyl-4-imidazolinyliden-(2)-pentacarbonylchromein neuerübergagsmetall-carben-complex*, **J. Organomet. Chem.,** 12 (1968) 42-43.

[18] D.J. Cardin, B. Çetinkaya, M.F. Lappert, L.J.M. Muir, K.W. Muir, *An electron-rich olefin as a source of coordinated carbene; synthesis of trans-*$PtCl_2[C(NPhCH_2)_2]Pet_3$*,* **Chem. Commun.,** (1971) 400-401.

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

[20] İ. Özdemir, S. Demir, Y. Gök, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Synthesis of novel palladium-carbene complexes as efficient catalysts for amination of aryl chlorides in ionic liquid,* **J. Mol. Catal. A,** 222 (2004) 97-102.

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

[22] İ. Özdemir, *Azot üzerinde işlevsel grup taşıyan tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, Doktora tezi, İnönü üniversitesi, Malatya, 1995.

[23] B. Alıcı, *Pirimidin çekirdeği içeren tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri, Doktora* tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.

[24] N. Gürbüz, Geçiş metal karben komplekslerinin sentezi ve katalitik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.

[25] B. Binbaşıoğlu*, p-sübstitüye benzil grubu içeren tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998.

[26] Y. Gök, *İşlevsel tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999.

[27] M. Yiğit, *Kiral merkezli entetraaminlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.

[28] N. Gürbüz, *Polimer destekli karben kompleksleri ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.

[29] S. Demir, *Hacimli benzil grubu içeren diaminokarben komplekslerinin sentezi ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.

[30] S. Yaşar, *İşlevsel grup içeren diaminokarben kompleksleri ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004.

[31] K. Karaaslan*, 1-sübstitüye ve 1,3-disübstitüye perimidinlerin sentezi ve tepkimeleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003.

[32] Y. Arıkan, *İyonik sıvı katalizörlüğünde bazı organik tepkimeler ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.

[33] B. Yiğit, *Bazik fonksiyonlu N-heterosiklik karben kompleksleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.

[34] S. Demir, *Kelat yapılı N-heterosiklik karben öncüllerinin sentezi ve katalitik özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007

[35] S. Yaşar, *Karbon-halojenür bağlarının N-heterosiklik karben katalizörleriyle aktivasyonu*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.

[36] E. Orhan, *Benzimidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefinlerin sentez ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.

[37] M. Güven, *Benzimidazol türevlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2000.

[38] S. Çelik, *Heterosiklik sübstitüe bisbenzimidazolidin türevlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2006.

[39] I.J.B. Lin, C.S. Vasam, *Preparation and application of N-heterocyclic carbene complexes of Ag(I)*, **Coord. Chem. Rev.,** 691 (2006) 2645-2478.

[40] V. Dragutan, I. Dragutan, *Ruthenium complexes bearing N-heterocyclic carbene (NHC) ligands*, **Platinum Metals Rev.**, 49 (2005) 123-137.

[41] E. Çetinkaya, *Elektronca zengin olefinler,* **Doğa Türk Kimya Derneği,** 12 (1988) 31-43.

[42] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Synthesis of novel rhodium-carbene complexes as efficient catalysts for addition of phenilboronic acid to aldehydes,* **J. Mol. Catal. A.,** 215 (2004) 45-48.

[43] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Novel rhodium 1,3-dialkyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene complexes as catalysts for arylation of aromatic aldehydes,* **J. Organomet. Chem.,** 690 (2005) 5849-5855.

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

[45] J. Li, C. Deng, Y. Xie, *Solvent- free , palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-couplings of aryl chlorides with arylboronic acids*, **Synthetic Communications,** 37 (2007) 2433-2448.

[46] Timothy E. Barder, Shawn D. Walker, Joseph R. Martinelli, and Stephen L. Buchwald, *Catalysts for Suzuki-Miyaura coupling processes: scope and studies of the effect of ligand structure***, J. Am. Chem. Soc**, 127 (2005) 4685-4696.

[47] İ. Özdemir, S. Yaşar, S. Demir, B. Çetinkaya, *Suzuki reaction of aryl chlorides using satured N-heterocarbene ligands,* **Heteroatom Chem.,** 16 (2005) 557-561.

[48] İ. Özdemir, Y. Gök, N. Gürbüz, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *In-situ preparation of palladium-N-heterocyclic carbene complexes and use for Suzuki reaction*, **J. Heterocyclic Chem.** 42 (2005) 303-306.

[49] İ Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Use of tetrahydropyrimidinium salts for highly efficient palladium-catalyzed cross-coupling reactions of aryl bromides and chlorides*, **Tetrahedron,** 61 (2005) 9791-9798.

[50] İ. Özdemir, B. Alıcı, N. Gürbüz, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *In-situ generated palladium catalysts bearing 1,3-dialkylperimidi2-yline ligands for Suzuki reactions of aryl chlorides*, **J. Mol. Catal. A.,** 217 (2004) 37-40.

[51] İ. Özdemir, N. Gürbüz, Y. Gök, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction of aryl chlorides in aqueous media using tetrahydrodiazepinium salts as carbene ligands,* **Synlett,** 15 (2005) 2394-2396.

[52] Y. Gök, N. Gürbüz, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Benzimidazolin-2-ylidene-palladium-catalysed coupling reactions of aryl halides*, **Appl. Organomet. Chem.,** 19 (2005) 870-874.

[53] D. B. G. Williams, M. Pretorius*, Synthesis and evaluation of phosphine-N ligands in transition metal-catalysed C-C bond forming reactions***, J. Mol. Cat**., 284 (2008) 77-84.

[54] Li, Y. Liang, Y. Xie, *An efficient Stille cross coupling reaction catalyzed by $Pd(OAc)_2$/DAB-Cy catalytic system*, **Tetrahedron Lett**., 61 (2005) 7289-7293.

[55] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes***, J. Am. Chem. Soc**.,94 (1972) 4374-4376.

[56] . Banno, Y. Hayakawa, M. Umeno, *Some applications of the Grignard cross coupling reaction in the industrial field,* **J. Org. Met. Chem**., 653 (2002) 288-291.

[57] L. Yang, L. Huang, T. Luh, *Kumada-Corriu reactions of alkyl halides with alkynl nücleophiles*, **Org. Lett.,** 6 (2004) 1461-1463.

[58] R. Chinchilla, C. Nájera, *The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry*, **Chem. Rev.,** 107 (2007) 874 – 922.

[59] U. Sorensen, E. Pombo-Villar, Copper free palladium-catalyzed Sonogashira-type coupling of aryl halides and 1-aryl-2-(trimethylsilyl)acetylenes, **Tetrahedron,** 61 (2005) 2697-2703.

[60] Y. Yu, A. D. Bond, P. W. Leonard, U. J. Lorenz, T. V. Timofeeva, K. Peter, C. Vollhardt, G. D. Whitener, A. A. Yakovenko, *Hexaferrocenylbenzene*, **Chem. Commun.,** (2006) 2572 – 2574.

[61] Y. Zhao, H. Wang, X. Hou, Y. Hu, A. Lei, H. Zhang, L. Zhu*, Oxidative Cross-Coupling through Double Transmetallation: Surprisingly High Selectivity for Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Alkylzinc and Alkynylstannanes*, **J. Am. Chem. Soc.,** 128(2006) 15048- 15049.

[62] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Cross-coupling of organosilanes with organic halides mediated by a palladium catalyst and tris(diethylamino)sulfonium difluorotrimethylsilicate*,**J. Org. Chem.,** 53 (1988) 918-920.

[63] S. E. Denmark, *Highly Stereospecific, Cross-Coupling Reactions of Alkenylsilacyclobutanes*, **J. Am. Chem. Soc.,** 121 (1996) 5821-5822.

[64] N. Schwarz, A. Tillack, K. Alex, I. A. Sayyed, R. Jaackstell, M. Beller, *A novel palladium catalyst fort he amination of electron-rich indole derivatives*, **Tetrahedron Lett.,** 48 (2007) 2897-2900.

[65] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, P. H. Dixneuf, *Synthesis and catalytic properties of N-functionalized carbene complexes of rhodium(I) and ruthenium(II),* **J. Organomet. Chem.,** 534 (1997) 153-158.

[66] H. Küçükbay, B. Çetinkaya, S. Guesmi, *New carbene(ruthenium) aren complexes: preparation and uses in catalytic synthesis of furans,* **Organometallics,** 15 (1996) 2434-2439.

[67] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, C. Bruneau, *Ruthenium-carbene catalysts fort he synthesis of 2,3-dimethylfuran,* **J. Mol. Catal A-Chem** 118 (1997) L1-L4.

[68] M. Yiğit, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Novel N-heterocyclic-carbene-rhodium complexes as hydrosilylation catalysts,* **J. Mol. Catal.** 241 (2005) 88-92.

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

[70] T. Weskamp, F.J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W.A. Herrmann, *Highly active ruthenium catalysts for olefin metathesis; the snergy of N-heterocyclic carbenes and coordinativelly labile ligands,* **Angew. Chem. Int. Edt.,** 38 (1999) 2416-2419.

[71] R.H. Grubbs, M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, *Synthesis and Activity of a new generation of ruthenium. Based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5dihidroimidazol-2-ylidene ligants,* **Org. Lett.** 1 (1999) 953-954.

[72] S. P. Stanforth, *Catalytic cross-coupling reactions in biaryl synthesis*, **Tetrahedron,** 54 [1998] 263-303.

[73] L- C. Campeau, K. Fagnou, *Palladium-catalyzed direct arylation of simple arenes in synthesis of biaryl molecules,* **Chem. Commun.** (2006) 1253-1264.

[74] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *A Highly Active Catalyst for the Room-Temperature Amination and Suzuki Coupling of Aryl Chlorides,* **Angew. Chem. Int. Edt.,** 38 (1999) 2413-2416.

[75] M. Catelani, G. P. Chiusoli, *Palladacycle formation by electrophilic aromatic substitution, as monitored by ^{1}H NMR spectroscopy*, **J. Organomet. Chem**., 425 (1992) 151-154.

[76] A. J. Mota, A. Dedieu, C. Bour, J. Suffert, *Cyclocarbopalladation Involving an Unusual 1,5-Palladium Vinyl to Aryl Shift as Termination Step: Theoretical Study of the Mechanism,* **J. Am. Chem. Soc.,** 127 (2005) 7171-7182.

[77] a) B. S. Lane, M. A. Brown, D. Sames, *Direct palladium-catalyzed C-2 and C-3 artlation of indoles*: *a mechanistic rationale for regioselectivity*, **J. Am. Chem. Soc.,** 127 (2005) 8050-8057 b) M. Toyota, A. Ilangovan, R. Okamoto, T. Masaki, M. Ihara, *Simple construction of bicyclo[4.3.0]nonane, bicyclo[3.3.0]octane, and related benzo derivatives by palladium-catayzed cycloalkenylation,* **Org. Lett.,** 4 (2002) 4293-4296.

[78] M. A. Campo, Q. Huang, T. Yao, Q. Tian, R. Larock, *1,4-palladium migration via C-H activation, followed by arylation: synthesis of fused policycles*, **J. Am. Chem. Soc.,** 125 (2003) 11506-11507.

[79] a) M. Catellani, *In handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis,* E. Negishi, A. de Meijere, John Wiley&sons, Hoboken, NJ, (2002) 1479-1489, b) M. Catellani, G. Chiusoli, *Palladium-catalyzed synthesis of 1,2,3,4,4a,12b-hexahydro-1,4-methanotriphenilens,* **J. Am. Chem. Soc.,** 286 (1985) C13-C16.

[80] O. Reiser, M. Weber, A. De Meijere, *Selective 1:3 Coupling of Norbornene and Iodobenzene: A Facile Synthesis of Benzo[e]pyrenes with Annelated Cycloaliphatic Moieties*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,** 28 (1989) 1037-1038.

[81] Y. Terao, H. Wakui, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *Palladium-Catalyzed Arylative Carbon-Carbon Bond Cleavage of α,α-Disubstituted Arylmethanols*, **J. Am. Chem. Soc.,** 123 (2001) 10407-10408.

[82] T. Satoh, Y. Kametani, Y. Terao, M. Miura, M. Nomura, *Palladium-catayzed multiple arylation of phenil ketones with aryl bromides*, **Tetrahedron Lett.,** 40 (1999) 5345-5348.

[83] M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *Simple, Highly Active Palladium Catalysts for Ketone and Malonate Arylation: Dissecting the Importance of Chelation and Steric Hindrance*, **J. Am. Chem. Rev.,**121 (1999) 1473-1476.

[84] N. Gürbüz, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, *Selective palladium-catalyzed arylation(s) of benzaldehyde derivatives by N-heterocarbene ligands*, **Tetrahedron Lett.,** 46 (2005) 2273-2277.

[85] Y. Terao, , Y. Kametani, H. Wakui, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *Multiple arylation of akyl aryl ketones anḍα,β-unsatured carbonyl compounds via palladium catalysis*, **Tetrahedron,** 57 (2001) 5967-5974.

[86] Y. Kametani, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *Regioselective arylation of benzanilides with aryl trifilates or bromides under Palladium catalysis*, **Tetrahedron Lett.** 41 (2000) 2655-2658.

[87] D. Kalyani, N. R. Deprez, L. V. Desai, M. S. Sanford, *Oxidative C-H Activation/C-C Bond Forming Reactions: Synthetic Scope and Mechanistic Insights*, **J. Am. Chem. Soc.,** 127 (2005) 7330-7331.

[88] S. Oi, Y. Ogino, S. Fukita, Y. Inoue, *Ruthenium Complex Catalyzed Direct Ortho Arylation and Alkenylation of Aromatic Imines with Organic Halides*, **Org. Lett.** 4 (2002) 1783-1785.

[89] K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *Rhodium-catalyzed arylationusing arylboron compounds:Efficient coupling with aryl halides and unexpected multiple arylation of benzonitrile*, **Org. Lett.,** 7 (2005) 2229-2231.

[90] S. Oi, S. Fukita, N. Hirata, N. Watanuki, S. Miyano, Y. İnoue, *Ruthenium-complex catalyzed direct ortho arylation and alkenylation of 2-arylpyridines with organic halides*, **Org. Lett.,** 3 (2001) 2579-2581.

[91] L. Ackermann, *Phosphine ligands as preligands in ruthenium-catalyzed arylations via C-H bond functionalization using aryl chlorides*, **Org. Lett.,** 7 (2005) 3123-3125.

[92] S. Oi, E. Aizawa, Y. Ogino, Y. Inoue, *Ortho- selective direct cross-couplingreaction of 2-Aryloxazolines and 2-Arylimidazolines with aryl and alkenyl halides catalyzed by ruthenium complexes*, **J. Org. Chem.,** 70 (2005) 3113-3119.

[93] M. Burwood, B. Davies, I. Diaz, R. Grigg, P. Molina, V. Sridharan, M. Hughes, *Sequential and cascade [2+2]-cycloaddition-palladium-catalysed cyclisation: Bicyclic β-lactams,* **Tetrahedron Lett.,** 36 (1995) 9053-9056.

[94] C. W. G. Fishwick, R. Grigg, V. Sridharan, J. Virica, *Sequential azomehine imin cycloaddition palladium-catalysed cyclisation processes,* **Tetrahedron,** 59 (2003) 4451-4468.

[95] L. –C. Campeau, M. Parisien, A. Jean, K. Fagnou, *Catalytic direct arylation with aryl chlorides, bromides and iodides: Intramoleculer studies leading to new intermoleculer reactions,* **J. Am. Chem. Soc.,** 128 (2006) 581-590.

[96] A. Ohta, Y. Akita, T. Ohkuwa, M. Chiba, R. Fukunaga, A. Miyafuji, T. Nakata, N. Tani, Y. Aoyagi, *Palladium-catalyzed Arylation of Furan, Thiophene, Benzofuranand* Benzothiophene, **Heterocycles,** 31 (1990) 1951-1957.

[97] C. Blaszykowski, E. Aktoudianakis, C. Bressy, D. Alberico, M. Lautens, *Preparation of annulated nitrogen-containing heterocycles via a one-pot palladium-catalyzed alkylation/direct arylation sequnce*, **Org. Lett.,** 8 (2006) 2043-2045.

[98] K. Masui, A. Mori, K. Okano, K. Takamura, M. Kinoshita, T. Ikeda, *Syntheses and properties od donor-acceptor-type-2,5-diarylthiophene and diarylthiazole*, **Org. Lett.,** 6 (2004) 2011-2014.

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

[100] N. Gürbüz, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, J. Renaud, B. Demerseman, C. Bruneau, *Regio selective allylic alkylation and etherification catalyzed by in situ generated N-heterocyclic carbene ruthenium complexes*, **Tetrahedron Lett.,** 47 (2006) 535-538.

[101] N. Gürbüz, İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Improved palladium-catalyzed coupling reactions of aryl halides using satured N-heterocarbene ligands*, **J. Mol. Cat.,** 209 (2004) 23-28.

[102] İ. Özdemir, B. Çetinkaya, S. Demir, *Synthesis of novel 1-alkylimidazoline and 1-alkylbenzimidazole palladium(II) complexes as efficient catalysts for Heck and Suzuki reactions involving arylchlorides,* **J. Mol. Cat.,** 208 (2004) 109-114

ÖZGEÇMİŞ

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