

**Yeni 9. Grup Metal *N*-Heterosiklik Karben Kompleksleriyle
Katalitik C-H Bağ Arilasyonu**

Program Kodu: 1001

Proje No: 117R010

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

Araştırmacı:

Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

Prof. Dr. Sedat YAŞAR

Öğr. Grv. Dr. Emine Özge KARACA

Bursiyer:

Enes EVREN

KASIM, 2020
MALATYA

ÖNSÖZ

Aril veya heteroaril grupları ile bağlanan heteroariller, hem doğal hem de sentetik bileşiklerin yanı sıra biyoaktif bileşikler ve farmasötikler içinde kullanılan ayrıcalıklı yapısal motifleri temsil ederler. Özgün olduklarından dolayı, heteroaril motifler bir asırdan fazla bir süredir sentetik kimyacıların ilgisini çekmiştir ve geçiş metali katalizörleri kullanılarak (hetero) aril- (hetero) aril bağlarının oluşturulması için çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Bunlar arasında, Suzuki-Miyaura, Heck, Negishi ve Kumada reaksiyonları, sentetik laboratuvarlarda zaten rutin uygulamalar haline gelmiştir. Bununla birlikte, bu metotlar bazı dezavantajlara sahiptir, çünkü yöntemlerde organometalik bileşikler gerekmekte olup, bu organometalik substratlara ulaşımında ek tepkime basamakları gerektirmektedir ve çapraz bağlanma reaksiyonunun tamamlanması için areni aktive eden gruplardan stokiyometrik miktarda metal atık oluşmaktadır. Bu nedenle, yan ürünlerin oluşumunun en aza indirilmesi ve genel sentez işlemlerinin basitleştirilmesi açısından, heteroaril sentezi için çevresel olarak ılımlı ve atom ekonomik stratejiler gereklidir. Aromatik C-H bağlarının geçiş metali ile katalize edilen doğrudan arillenmesi ideal bir alternatiftir.

Katma değeri yüksek ve nitelikli kimyasalların üretiminde kullanılan homojen katalizörlerin önemi sürekli artmaktadır. Yapılan çalışmalar, NHC'lerin fosfinlere oranla metale daha güçlü bağlandığını göstermiş ayrıca fosfinlere benzer katalitik aktivite sergilemelerinden dolayı pek çok katalitik çalışmalarda kullanılmışlardır ve NHC katalizörlerinin fosfin bileşiklerine alternatif oluşturabileceği anlaşılmaktadır. Metal merkezine güçlü bağlanmalarından dolayı metal merkezinden kolay ayrılmamaları, güçlü σ -donör zayıf π -akseptör karakterine sahip olmaları, düşük toksik etki göstermelerinin yanısıra pek çok klasik fosfin ligandlarından kolay bir şekilde sentezlenme özellikleri bu ligandları çekici hale getirmektedir. Bu nedenlerden dolayı N-heterosiklik karbenler palladyum, rodyum, platin, rutenyum gibi geçiş metalleriyle oluşturulan homojen katalizlerde çok kullanışlı ligantlardır.

Karben öncülleri ve komplekslerinin hazırlanmasını, sentezlenen bu bileşiklerin C-H bağ aktivasyonu tepkimesindeki katalitik aktivitelerinin belirlenmesini içeren bu çalışma, TÜBİTAK, Mühendislik Araştırma Destek Grubu tarafından 117R010 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Proje sırasında karşılaştığımız mali ve bürokratik sorunlara kısa sürede çözüm üreten TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Destek Grubu üyelerine ve çalışanlarına yardımlarından ve katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ŞEMALAR DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ÖZET	xi
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Fischer Karben Kompleksleri	4
2.2. Schrock-Karben Kompleksleri	5
2.3. Karbenler ve Organometallik Kimya	5
2.4. <i>N</i> -Heterosiklik Karben Ligantları	8
2.5. <i>N</i> -Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi	10
2.5.1. Dört üyeli karben öncüllerinin sentezi	10
2.5.2. Beş üyeli karben öncüllerinin sentezi	10
2.5.3. Altı ve yedi üyeli karben öncülleri sentezi	11
2.6. NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi	13
2.6.1. Serbest NHC'lerin kompleksleşmesi	13
2.6.2. Diazolyum tuzlarının deprotonasyonu	14
2.6.3. Transmetalasyon	15
2.6.4 . Oksidatif Katılım	16
2.6.5. Elektronca zengin olefinin bölünmesi	17
2.7. NHC'lerin Uygulama Alanları	19
2.7.1. C-C Bağ oluşum tepkimeleri	20
2.7.1.1. Suzuki Miyaura eşleşmesi	20
2.7.1.2. Mizoroki-Heck eşleşmesi	21
2.7.1.3. Sonogashira eşleşme tepkimesi	22
2.7.1.4. Stille eşleşme tepkimesi	23
2.7.1.5. Kumada–Tamao–Corriu eşleşme tepkimesi	23
2.7.1.6. Negishi eşleşme tepkimesi	24
2.7.1.7. Hiyama eşleşmesi	24
2.7.2. Aminasyon (C-N) Tepkimesi	25

2.7.3.	Olefinik Siklopropanasyon	25
2.7.4.	Furan Sentezi	26
2.7.5.	Hidrosilasyon	26
2.7.6.	Olefin Metatezi	28
2.7.7.	Hidrojenasyon	28
2.7.8.	Transfer hidrojenasyon	29
2.9.	Biaril Bileşikleri ve Katalitik Olarak Sentezi	30
2.9.1.	9. Grup Metalleri Katalizörlüğünde Biaril Bileşiklerinin Sentezi	33
3.	GEREÇ VE YÖNTEM	43
3.1.	Azolyum Tuzlarının Sentezi	45
3.1.1.	Simetrik imidazolidinyum tuzlarının sentezi	45
3.1.2.	Farklı Süstitüeyent Taşıyan İmidazolidinyum Tuzlarının Sentezi	52
3.1.3.	Simetrik tetrahidropirimidinyum tuzlarının sentezi	54
3.1.4.	Benzimidazolyum tuzlarının sentezi	62
3.1.5.	Genişlemiş halka içeren azolyum tuzlarının sentezi	69
3.2.	Rh-N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi	74
3.2.1.	İmidazolidin-2-iliden-Rh komplekslerinin sentezi	74
3.2.2.	Tetrahidropirimidin-2-iliden-Rh komplekslerinin sentezi	77
3.2.3.	Benzimidazol-2-iliden-Rh komplekslerinin sentezi	80
3.2.4.	Genişlemiş halkaya sahip Rh komplekslerinin sentezi	84
3.3.	Ir-N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi	88
3.3.1.	İmidazolidin-2-iliden ve tetrahidropirimidin-2-iliden-Ir komplekslerinin sentezi	88
3.3.2.	Benzimidazol-2-iliden-Ir komplekslerinin sentezi	90
3.3.3.	Genişlemiş halkaya sahip Ir komplekslerinin sentezi	91
3.4.	Co-N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi	93
3.5.	Pd-N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi	94
3.5.1.	Benzimidazol ligantı içeren Pd-PEPPSI komplekslerinin sentezi	94
3.5.2.	İmidazolidin ve tetrahidropirimidin ligantı içeren Pd-PEPPSI komplekslerinin sentezi	106
3.6.	Katalitik Çalışmalar	109
3.6.1.	2-Fenilpiridin Arilasyonu	109
3.6.2.	1-Fenilpirazolün arilasyonu	109
23.6.3.	1-Fenilpirolün arilasyonu	109
3.6.4.	2-Asetiltiyofenin arilasyonu	110
3.6.5.	Pd-PEPPSI komplekslerinin C-H bağ aktivasyonu tepkimelerindeki	

	katalitik aktiviteleri	110
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	111
4.1.	Rh-NHC katalizli 2-Fenilpiridin Arilasyonu	112
4.2.	Rh-NHC katalizli 1-Fenilpirazolün Arilasyonu	116
4.3.	Rh-NHC katalizli 1-Fenilpirolün Arilasyonu.....	120
4.4.	Rh-NHC katalizli 2-Asetiltiyofenin arilasyonu	124
4.5.	İn situ ortamda Co-NHC katalizörlüğünde arilasyon tepkimesi	125
4.6.	Pd-PEPPSI komplekslerinin C-H bağ aktivasyonu tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri	127
4.6.1	Pd-PEPPSI komplekslerinin katalizörlüğünde 2-asetilfuran, 2-asetiltiyofen ve 2-furaldehitin C-5 arilasyonu.....	127
4.6.2	Pd-PEPPSI komplekslerinin katalizörlüğünde 4,5-Dimetiltiyazolün C-2 arilasyonu	139
4.6.3	Pd-PEPPSI (24a-24d) komplekslerinin 3,5-Dimetilizoksazol ve 1-Metilpirol-2-karboksaldehit'in (Hetero)aril Halojenürlerle Direkt Arilasyonunda Katalizör Olarak Kullanılması	141
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	152
6.	KAYNAKLAR	162

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Karben karbon atomları için olası elektron konfigürasyonları ve sınır orbitaller	3
Şekil 2.2.	Fischer-karben komplekslerinde metal-karbon bağı	5
Şekil 2.3.	Schrock-karben komplekslerinde metal-karbon bağı	5
Şekil 2.4.	Bazı karben türleri	8
Şekil 2.5.	NHC'lerin farklı Lewis yapıları.....	8
Şekil 2.6.	Bazı N-heterosiklik karben bileşikleri	9
Şekil 2.7.	Metal-NHC komplekslerinin uygulama alanları	19
Şekil 2.8.	C-C bağ oluşum tepkimeleri	18
Şekil 2.9.	Alkin hidrosilasyonunda kullanılan Pt-NHC kompleksleri	27
Şekil 2.10.	Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen Fe-NHC kompleksleri	27
Şekil 2.11.	Olefin metatezinde kullanılan bazı bileşikler	28
Şekil 2.12.	Endüstriyel açıdan önemli bazı bi(hetero)aril bileşikleri	30
Şekil 3.1.	Etilendiaminden sentezlenen imin türevleri	46
Şekil 3.2.	Etilendiaminden sentezlenen amin türevleri.....	48
Şekil 3.3.	Sentezlenen simetrik imidazolidinyum tuzları.....	50
Şekil 3.4.	1,3-Propandiaminden sentezlenen imin türevleri	55
Şekil 3.5.	1,3-Propandiaminden sentezlenen amin türevleri	57
Şekil 3.6.	Sentezlenen tetrahidropirimidinyum tuzları	59
Şekil 3.7.	7b Bileşiğinin X-ışını yapısı	60
Şekil 3.8.	Proje kapsamında sentezlenen 6,7 ve 8 üyeli NHC öncülleri	71
Şekil 3.9.	Sentezlenen imidazolidin-Rh kompleksleri	74
Şekil 3.10.	12a Kompleksinin X-ışını yapısı	75
Şekil 3.11.	12b Kompleksinin X-ışını yapısı	75
Şekil 3.12.	12d Kompleksinin X-ışını yapısı	77
Şekil 3.13.	Sentezlenen terahidropirimidin-Rh kompleksleri	78
Şekil 3.14.	13b Kompleksinin X-ışını yapısı	79
Şekil 3.14.	Sentezlenen benzimidazolidin-Rh kompleksleri	81
Şekil 3.15.	18 Kompleksinin X-ışını yapısı	87
Şekil 3.16.	Sentezlenen Ir-karben kompleksleri	88
Şekil 3.17.	Ir-N-Heterosiklik karben komplekslerinin sentezi	90
Şekil 3.18.	22 Kompleksinin X-ışını yapısı	93
Şekil 3.19.	Sentezlenen benizmidazol-Pd-PEPPSI kompleksleri	95

Şekil 3.20.	23b Kompleksinin X-ışını yapısı	96
Şekil 3.21.	23d Kompleksinin X-ışını yapısı	98
Şekil 3.22.	23e Kompleksinin X-ışını yapısı	99
Şekil 3.23.	23i Kompleksinin X-ışını yapısı	101
Şekil 3.24.	23l Kompleksinin X-ışını yapısı	102
Şekil 3.25.	23o Kompleksinin X-ışını yapısı	104
Şekil 3.26.	23p Kompleksinin X-ışını yapısı	105

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 2.1.	İmidazolyum tuzlarının sentezi	11
Şema 2.2.	Genişlemiş halkalı NHC sentezleme yöntemleri	12
Şema 2.3.	NHC komplekslerini sentezleme yöntemleri	13
Şema 2.4.	Transmetalasyon yöntemiyle metal-NHC sentezi	16
Şema 2.5.	Çetinkaya ve grubu tarafından sentezlenen Ru ve Rh kompleksleri	18
Şema 2.6.	Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen Ru kompleksleri	18
Şema 2.7.	Çapraz eşleşme tepkimeleri	31
Şema 2.8.	Yönlendirici grupların (YG) kullanılması sonucu C-H bağlarının rejiyoseçici molekül içi ayrılması	32
Şema 2.9.	2-Fenilpiridin kalay türevleriyle arilasyonu	33
Şema 2.10.	NaBPh ₄ ile rodyum katalizli direkt arilasyon	34
Şema 2.11.	Rodyum katalizli azobenzen arilasyonu	34
Şema 2.12.	TEMPO ilavesiyle arilasyon	34
Şema 2.13.	Heteroarenlerin rodyum katalizli arilasyonu	34
Şema 2.14.	Fenolün rodyum katalizli arilasyonu	35
Şema 2.15.	Fenollerin diarilasyonu	35
Şema 2.16.	Klorofosfinle fenol arilasyonu	35
Şema 2.17.	Dekarbonilasyonla rodyum katalizli arilasyon	36
Şema 2.18.	Arilasyonla poliaren sentezi	36
Şema 2.19.	Arenlerin karbosiklik asitlerle arilasyonu	36
Şema 2.20.	Anisolün rodyum katalizli arilasyonu	37
Şema 2.21.	Aril klorürlerin direkt arilasyonu	37
Şema 2.22.	Benzimidazolün rodyum katalizli arilasyonu	38
Şema 2.23.	Aril bromürlerle rodyum katalizli arilasyon	38
Şema 2.24.	İndolün arilasyonu	38
Şema 2.25.	Tiyofenin rodyum katalizli arilasyonu	38
Şema 2.26.	Kuinolinin arilasyonu	39
Şema 2.27.	2-Arilpiridinlerin kobalt katalizli arilasyonu	39
Şema 2.28.	2-Arilpiridinlerin Co-karben katalizli direkt arilasyonu	40
Şema 2.29.	Aril klorürlerle imin arilasyonu	40
Şema 2.30.	Benzamidlerin arilasyonu	41
Şema 2.31.	Aril tetrazollerin arilasyonu	41
Şema 2.32.	Arenlerin aril halojenürlerle kobalt katalizli arilasyonu	42
Şema 2.33.	İridyum katalizli arilasyon	42

Şema 2.34.	Tiyofenin Ir katalizili arilasyonu	42
Şema 3.1.	Azolyum tuzu ve metal-karben komplekslerinin sentezi	44
Şema 3.2.	6,7 ve 8 üyeli NHC'lerin ve komplekslerinin sentezi	42
Şema 3.3.	Etilendiamin kullanılarak imin, amin ve imidazolidinyum tuzlarının sentezi	46
Şema 3.4.	Farklı sübstitüent taşıyan imidazolidinyum tuzlarının sentezi	53
Şema 3.5.	Propandiamin kullanılarak imin, amin ve tetrahidropirimidinyum tuzlarının sentezi	54
Şema 3.6.	1,3-Disübstitüyebenzimidazolyum tuzlarının sentezi	63
Şema 3.7.	N,N'-formamidinlerin sentezi	69
Şema 3.8.	6,7 ve 8 üyeli NHC'lerin genel sentez yöntemi	70
Şema 3.9.	Rh-N-Heterosiklik karben komplekslerinin sentezi	74
Şema 3.10.	Genişlemiş halkaya sahip Rh-karben komplekslerinin sentezi	85
Şema 3.11.	Katyonik Rh komplekslerinin sentezi	86
Şema 3.12.	Ir-N-Heterosiklik karben komplekslerinin sentezi	88
Şema 3.13.	Genişlemiş halkaya sahip Ir-karben komplekslerinin sentezi	91
Şema 3.14.	Co-NHC komplekslerinin sentezi	93
Şema 3.15.	Pd-NHC komplekslerinin sentezi	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

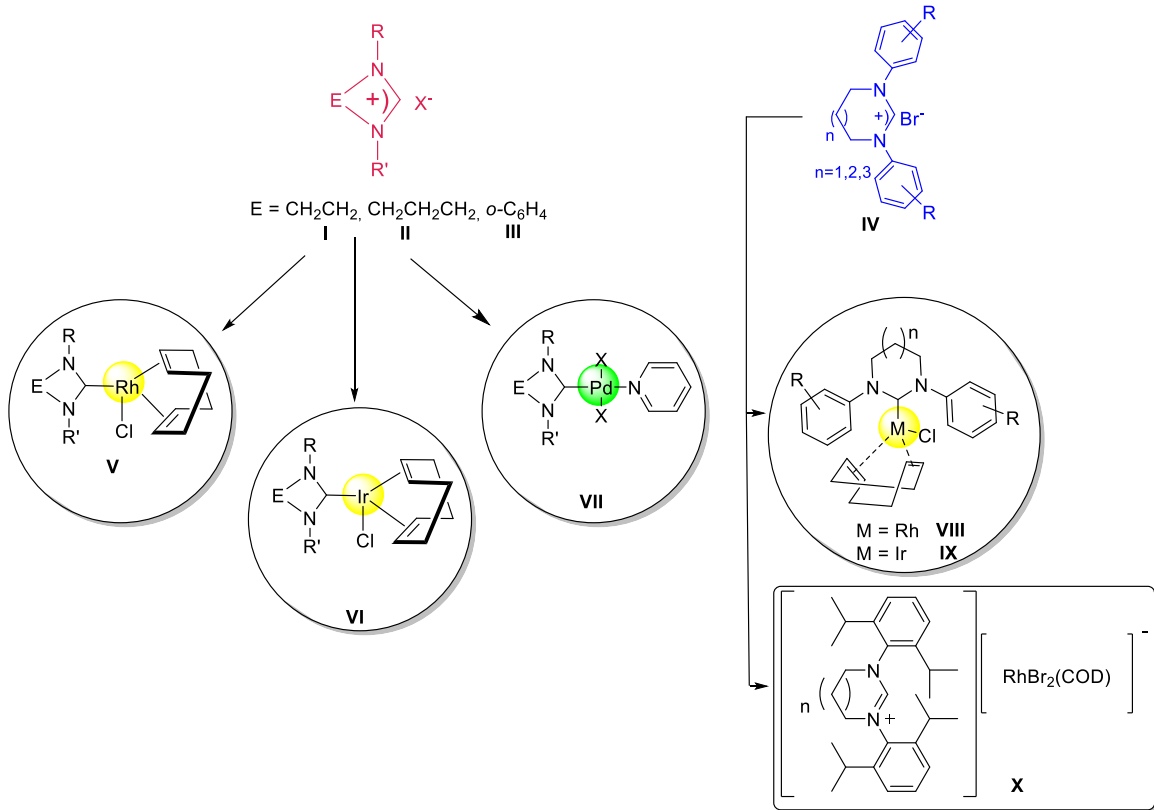
Çizelge 4.1.	Rh / KOAc katalizörlüğünde 2-fenilpiridinin arilasyonunda optimizasyon şartları	112
Çizelge 4.2.	Benzimidazoliden-Rh / KOAc katalizörlüğünde 2-fenilpiridinin arilasyonu	113
Çizelge 4.3.	İmidazoliden-Rh / KOAc katalizörlüğünde 2-fenilpiridinin arilasyonu ...	114
Çizelge 4.4.	Tetrahidropirimidin-Rh / KOAc katalizörlüğünde 2-fenilpiridinin arilasyonu	115
Çizelge 4.5.	Benzimidazoliden-Rh / KOAc katalizörlüğünde 1-fenilpirazolün arilasyonu	117
Çizelge 4.6.	İmidazoliden-Rh / KOAc katalizörlüğünde 1-fenilpirazolün arilasyonu..	118
Çizelge 4.7.	Tetrahidropirimidin-Rh / KOAc katalizörlüğünde 1-fenilpirazolün arilasyonu	119
Çizelge 4.8.	Benzimidazoliden-Rh / KOAc katalizörlüğünde 1-fenilpirolün arilasyonu	121
Çizelge 4.9.	İmidazoliden-Rh / KOAc katalizörlüğünde 1-fenilpirolün arilasyonu	122
Çizelge 4.10.	Tetrahidropirimidin-Rh / KOAc katalizörlüğünde 1-fenilpirolün arilasyonu	123
Çizelge 4.11.	Co(acac) ₂ / LHX katalizörlüğünde in situ ortamda 2-fenilpiridinin arilasyonu	125
Çizelge 4.12.	2-Asetilfuranın palladyum katalizli C5-arilasyonu	128
Çizelge 4.13.	2-Asetiltiyofenin palladyum katalizli C5-arilasyonu	129
Çizelge 4.14.	23g-23k Kompleksleri katalizörlüğünde 2-asetiltiyofenin palladyum katalizli C(5)-arilasyonu	132
Çizelge 4.15.	23g-23k Kompleksleri katalizörlüğünde 2-furaldehirin palladyum katalizli C(5)-arilasyonu	133
Çizelge 4.16.	23l-23r Kompleksleri katalizörlüğünde 2-asetilfuranın palladyum katalizli C5-arilasyonu	135
Çizelge 4.17.	23l-23r Kompleksleri katalizörlüğünde 2-asetiltiyofenin palladyum katalizli C(5)-arilasyonu	136
Çizelge 4.18.	23l-23r Kompleksleri katalizörlüğünde 2-furaldehitin palladyum katalizli C5-arilasyonu	138
Çizelge 4.19.	23l-23r Kompleksleri katalizörlüğünde 2-furaldehitin palladyum katalizli C5-arilasyonu	140
Çizelge 4.20	3,5-Dimetilizoksazol ve 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in 4-	

	bromoasetofenon ile palladyum katalizli direkt arilasyonunda optimum koşulların belirlenmesi.....	142
Çizelge 4.21.	3,5-Dimetilizoksazol ve 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in 4-bromoasetofenon ile palladyum katalizli direkt arilasyonunda optimum koşulların belirlenmesi	144
Çizelge 4.22.	3,5-Dimetilizoksazolün orto-sübstitüye aril bromürler ile palladyum katalizli direkt C4-arilasyonu	147
Çizelge 4.23.	3,5-Dimetilizoksazolün heteroaril bromürler ile palladyum katalizli direkt C4-arilasyonu	148
Çizelge 4.24.	1-Metilpirol-2-karboksaldehitin para-sübstitüye aril bromürler ile palladyum katalizli direkt C5-arilasyonu	149
Çizelge 4.25	-Metilpirol-2-karboksaldehitin orto-sübstitüye aril bromürler ile palladyum katalizli direkt C5-arilasyonu.....	150
Çizelge 4.26	1-Metilpirol-2-karboksaldehitin heteroaril bromürler ile palladyum katalizli direkt C5-arilasyonu	151

ÖZET

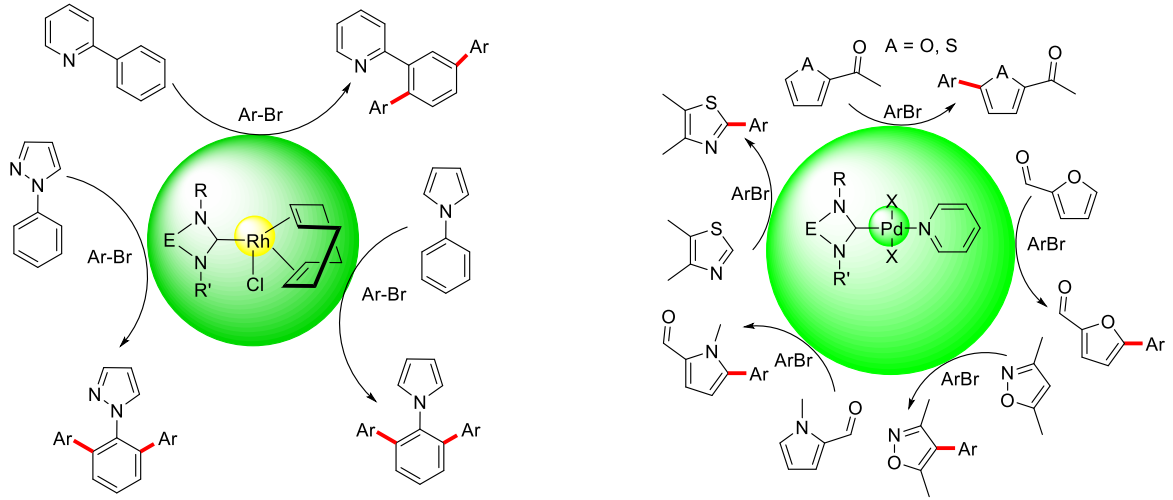
Sentez çalışan kimyacıların hedefi, mevcut reaksiyonların basamaklarını minimum düzeye düşürme ve atom ekonomisini geliştiren ya da karmaşık molekülleri yapılandırmak için yeni ve yenilikçi yöntemler ortaya koyan, yeni reaktiflerin ve dönüşümlerin keşfini yapmaktır. Bu bağlamda, hızla büyüyen C-H aktivasyon alanı, son on yılların en umut verici yaklaşımlarından birini temsil etmektedir. C-H bağının C-C veya C-heteroatom bağlarına doğrudan dönüşümü, başlangıçta kullanılan bileşiklerinin çok basamaklı işlevselleştirilmesini ortadan kaldırır ve geleneksel çapraz bağlanma tepkimelerinden daha çevre dostu ve ekonomik bir strateji ortaya koyar. Böylece, C-H bağlarının işlevselleştirme işlemleri ilaçların, doğal ürünlerin, zirai kimyasallar, polimerler ve hammadde kimyasalları için önemli ölçüde kullanılmaya başlanmıştır. Bu anlamda katalitik C-H bağ arilasyonu büyük önem taşımaktadır.

N-heterosiklik karbenler, fosfinlere benzer özelliklere sahip ilginç bir ligand sınıfıdır. Çok kuvvetli π -verici sübstitüentler tarafından kararlı hale getirilmiş olduklarından, karbenler iyi σ -dönerlerdir. Metal-NHC kompleksleri genellikle katalitik uygulamalarda çok kullanılmaktadır. Bu amaçla projede yeni **10** adet imidazolidin (**I**), **7** adet tetrahidropirimidin (**II**) ve **20** adet benzimidazol (**III**) ve genişlemiş halkaya sahip **11** adet (**IV**) karben öncülleri sentezlenerek yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



I-III yapısındaki azolyum tuzlarıyla yeni **16** adet Rh-NHC kompleksi (**V**), **6** adet Ir-NHC kompleksi (**VI**), **17** adet PEPPSI-Pd-NHC kompleksi (**VII**); **IV** yapısındaki azolyum tuzlarıyla **2** adet Rh-NHC kompleksi (**VIII**), **2** adet Ir-NHC (**IX**) ve **2** adet katyonik Rh kompleksi (**X**) hazırlandı ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

Hazırlanan rodyum-karben komplekslerinin, heteroaromatik bileşiklerin arilasyonu tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi ve bunların belirtilen tepkimelerde aktif katalizörler olduğu görüldü.



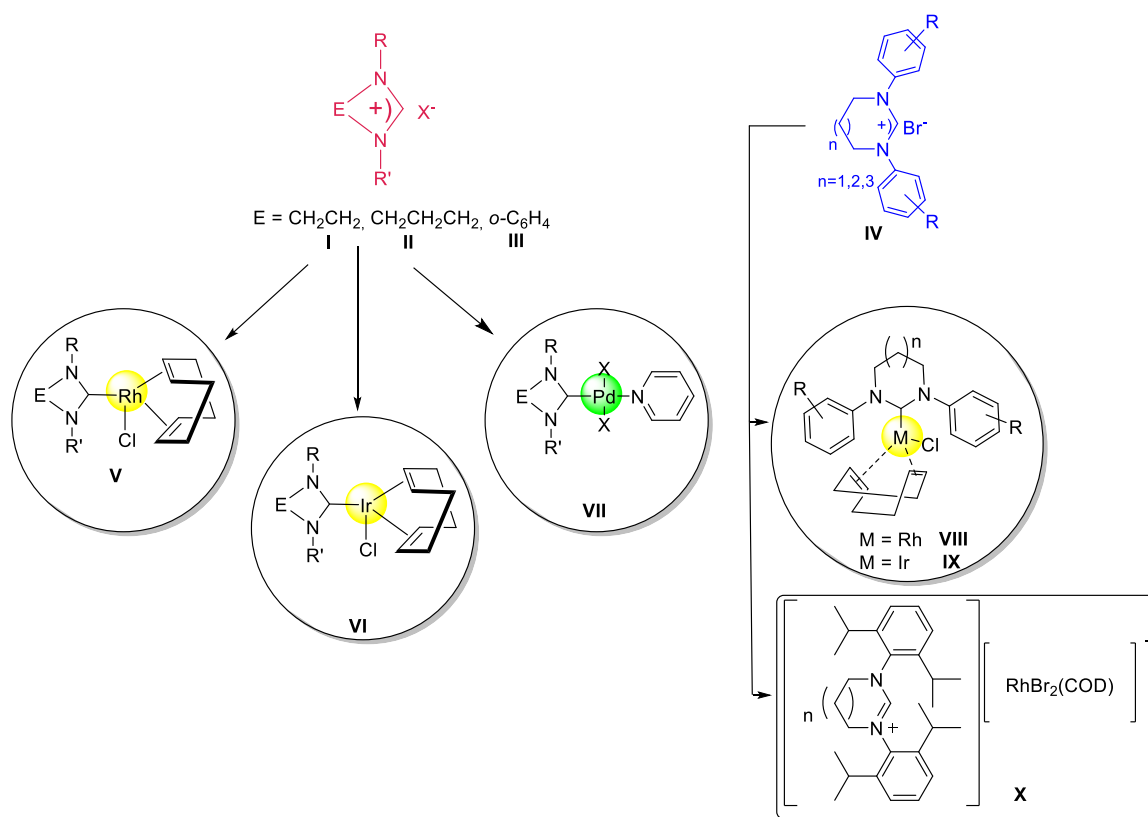
PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinin çeşitli heteroaromatik bileşiklerin aril bromürlerle C-H bağı arilasyonu tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi ve bunların belirtilen tepkimelerde aktif katalizörler olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: *N*-Heterosiklik karben, Rh, Ir, Pd, C-H bağ arilasyonu

ABSTRACT

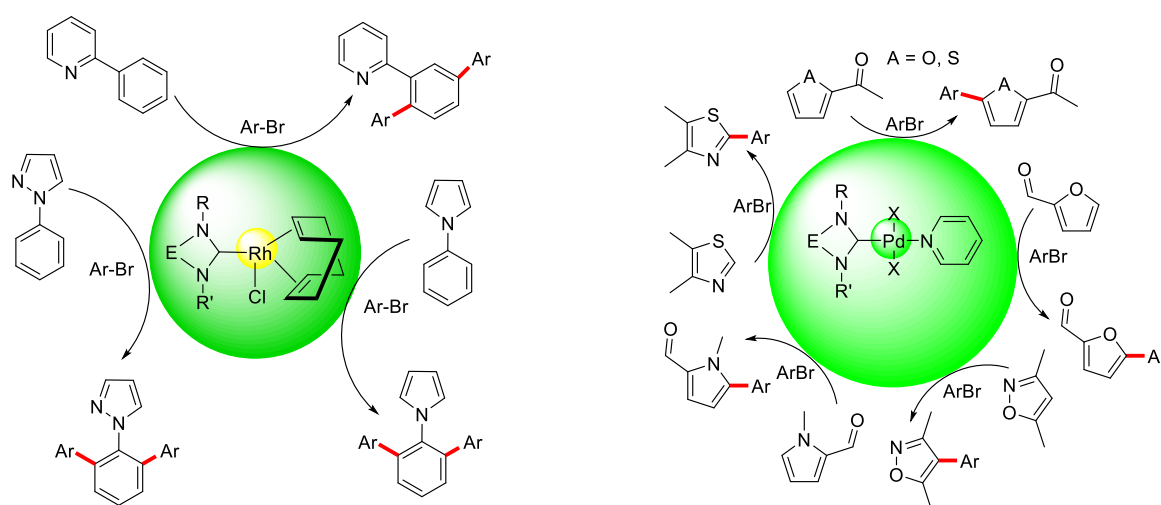
The discovery of new reactivities and transformations that either improve the step and atom economy of existing processes or introduce novel and innovative methods to construct complex molecules is the long-standing goal of synthetic chemists. In this regard, the fast-growing field of C-H activation represents one of the most promising approaches of the last decades. The direct transformation of C-H bonds into C-C or C-heteroatom bonds renders the often circuitous prefunctionalization of starting materials unnecessary and represents a more environmentally friendly and economic strategy than traditional cross-coupling reactions. Even more alluring is the possibility to enable new and original disconnections, which would greatly expand the number of retrosynthetic pathways available to build complex molecular scaffolds. Thus, C-H functionalization processes can significantly simplify the synthesis of pharmaceuticals, natural products, agrochemicals, polymers, and feedstock commodity chemicals. The catalytic C-H bond arylation is of great importance in this sense.

N-Heterocyclic carbenes (NHCs) are an interesting class of ligands with donor properties similar to phosphines. As they are strongly stabilized by π -donating substituents, NHCs are good σ -donors. Metal-NHC complexes are mostly used in catalytic applications. This purpose, **10** new imidazolidine (**I**), **7** tetrahydropyrimidine (**II**) and **20** benzimidazole (**III**) and **11** expanded ring carbene (**IV**) precursors had been prepared and their structures had been characterized by proper spectroscopic techniques.



New **16** Rh-NHC complexes (**V**), **6** Ir-NHC complexes (**VI**), **17** PEPPSI-Pd-NHC complexes (**VII**) were prepared by azolium salts type of **I**. **IV** yapısındaki azolyum tuzlarıyla **2** adet Rh-NHC complexes (**VIII**), **2** Ir-NHC complexes (**IX**) and **2** cationic Rh complexes (**X**) were prepared by azolium salts type of **IV**. The their structures had been characterized by proper spectroscopic techniques.

These rodium-carbene complexes have been tested for catalytic activity in the arylation of heteroaromatic compounds. It has noted that these type of complexes act as a catalyst and could be used as an active catalyst in these type of reaction.



The catalytic activities of all PEPPSI type palladium-NHC complexes in the C-H bond arylation reactions of various heteroaromatic compounds with aryl bromides were investigated and it was found that these are active catalysts in the reactions.

Keywords: *N*-Heterocyclci carbene, Rh, Ir, Pd, C-H bond arylation

1. GİRİŞ

Teknolojinin hayatımıza getirdiği fayda ve rahatlığın yanı sıra, tabiata ve çevreye verdiği kirliliğin boyutu her geçen gün artmaktadır. Günümüzde mevcut hammadde kaynaklarının sınırlı oluşu ve çevresel sebepler nedeniyle kimyasal süreçlerin çevreye verdiği zararın minimuma indirilmesi, atıkların azaltılması, enerji verimliliğinin artırılması ve atom ekonomisi sunan süreçlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Bu durum yeşil kimyanın prensiplerini sağlayan etkili ve seçici katalizörlerin önemini ve katalitik tepkimelere olan ilgiyi hızla arttırmaktadır ve kataliz uygulamaları son yıllarda önemli gelişmelere tanık olmuştur.

Aril veya heteroaril grupları ile bağlanan heteroariller, hem doğal hem de sentetik bileşiklerin yanı sıra biyoaktif bileşikler ve farmasötikler içinde kullanılan ayrıcalıklı yapısal bileşikler temsil ederler. Özgün olduklarından dolayı, heteroaril bileşikler bir asırdan fazla bir süredir sentetik kimyacıların ilgisini çekmiştir ve geçiş metali katalizörleri kullanılarak (hetero) aril- (hetero) aril bağlarının oluşturulması için çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Bunlar arasında, Suzuki-Miyaura, Heck, Negishi ve Kumada reaksiyonları, sentetik laboratuvarlarda zaten rutin uygulamalar haline gelmiştir. Bununla birlikte, bu metotlar bazı dezavantajlara sahiptir, çünkü bunlar organometalik substratlara ulaşımında ek tepkime basamakları gerektirmektedir ve çapraz bağlanma reaksiyonunun tamamlanması için areni aktive eden gruplardan stokiyometrik miktarda metal atık oluşmaktadır. Bu nedenle, yan ürünlerin oluşumunun en aza indirilmesi ve genel sentez işlemlerinin basitleştirilmesi açısından, heteroaril sentezi için çevresel olarak ılımlı ve atom ekonomik stratejiler gereklidir (Li ve Gribble, 2000; Negishi, 2002; Johansson vd., 2012). Aromatik C-H bağlarının geçiş metali ile katalize edilen doğrudan arillenmesi ideal bir yöntemdir (Ackermann vd., 2009).

Özel ve nitelikli kimyasalların üretiminde kullanılan homojen katalizörlerin önemi sürekli artmaktadır. Yapılan çalışmalar, NHC'lerin fosfinlere oranla metale daha güçlü bağlandığını göstermiş ayrıca fosfinlere benzer katalitik aktivite sergilemelerinden dolayı pek çok katalitik çalışmalarda kullanılmışlardır ve NHC katalizörlerinin fosfin bileşiklerine alternatif oluşturabileceği anlaşılmaktadır. Metal merkezine güçlü bağlanmalarından dolayı metal merkezinden kolay ayrılmamaları, güçlü σ -donör zayıf π -akseptör karakterine sahip olmaları, düşük toksik etki göstermelerinin yanısıra pek çok klasik fosfin ligandlarından kolay bir şekilde sentezlenme özellikleri bu ligandları çekici hale getirmektedir.

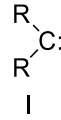
N-Heteosiklik karbenler en az bir α -amino sübstituyenti taşıyan halkalı karbenlerdir ve organometalik ve kataliz kimyasında çok kullanılan ligantlardır. NHC'ler güçlü Lewis bazıdır ve genellikle benzer fosfinlere göre metal ile daha güçlü ve daha kararlı bağ yapar (Jafarpour and Nolan 2011). NHC ligandlarının kararlı olmaları NHC ligandı taşıyan metal komplekslerinin termal ve oksidatif kararlılıklarında artış meydana getirmektedir. Bu nedenle

tepkime ortamında uzun ömürlü ve oldukça aktif katalizörler oluşmaktadır. Bu özellikler kataliz reaksiyonları için son derece hayati önem taşımaktadır. Karbenlerdeki sübstitüentler (R grupları) değiştirilerek hem istenilen sterik engel hem de metal koordinasyon küresinde arzulan elektronik çevre oluşmakta, bunun sonucunda da kompleksler çok iyi katalitik aktivite göstermektedir (Huang vd., 1999; Parshall ve Ittel, 1992). Bu ligantların homojen katalizde destekleyici ligantlar olarak öneminin anlaşılması önemli katalitik dönüşümlerle olmuş ve fosfinler ve siklopentadienillerle karşılaştırılabilir aktiviteye sahip oldukları görülmüştür (Herrmann vd., 1995, 1997, 2002; Enders vd., 1996).

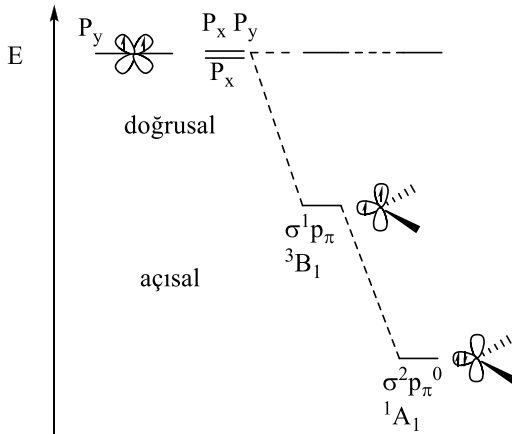
Proje kapsamında üzerinde fazla çalışma yapılmayan Rh, Ir ve Pd metallerinin NHC kompleksleri kullanılarak C-H bağ aktivasyonu ile arilasyon tepkimeleri, ucuz olan bileşiklerden katma değeri yüksek ve endüstrinin ihtiyaç duyduğu bileşikler ılımlı şartlarda, yüksek verim ve seçicilikle sentezlenmesi amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Karbenler kimya alanında merak uyandırmaya 150 yılı aşkın bir süre önce başlamıştır. Metilen karbonunu değerlik kabuğunda altı elektron içeren ve üzerinde bir çift eşleşmemiş elektron bulunduran iki değerlikli en basit nötral karben (I) yapısıdır. Karbenler izole edilememelerine rağmen karben komplekslerinin varlığı uzun süredir bilinmektedir. Karbenin bu kadar ön plana çıkmasının en önemli sebebi singlet veya triplet haldeki karbenin elektronik konfigürasyonu ve geometrik yapısından kaynaklanan farklılıklardır. Karbenin kimyasal doğasının oldukça fazla araştırılması sonucu olarak, metal merkezi ile olan etkileşimleri ön plana çıkmakta, cazibesini daha da artırmakta ve organometalik kimyanın merkezine oturmaktadır (Lappert ve Rowe, 1990). Karbenin iki farklı konumunda bulunan sübstitüentlerin farklılaşması ile karbenin karbonu nükleofilik veya elektrofilik olarak davranabilmektedir. Bu farklılaşma yapıya avantaj kazandırmakla beraber metal karben uygulamaları sentetik kimyayı direkt etkilediğinden dolayı önem arz etmektedir.



Karbenler değerlik kabuğunda altı elektron bulunduran ve eşleşmemiş bir çift nötral elektronu bulunan yapılardır. Karbenlerin açısal veya doğrusal geometriye sahip olmalarından karbon atomu sorumludur. Karbenin karbon atomu sp-hibriti yaptığı zaman doğrusal geometriye, sp²-hibriti yaptığı zaman açısal geometriye sahip olmaktadır.



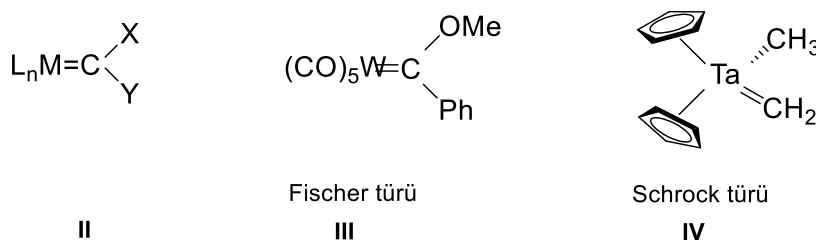
Şekil 2.1. Karben karbon atomları için olası elektron konfigürasyonları ve sınır orbitaller.

sp²-hibriti yapan karben karbonundaki bağa katılmayan iki elektron boş olan iki orbitale (P π ve σ) paralel şekilde konumlanması ile triplet (³B₁ durumu) yapısını almaktadır. Bu iki elektronun σ orbitalinin boşluğuna antiparalel şekilde yerleşmesiyle de az kararlı

singlet (1A_1 durumu) karben yapısını oluşturmaktadır (Şekil 2.1). Bu singlet ve triplet durumu karbenin reaktivitesini ve özelliklerini değiştirmektedir. Singlet karbenler dolu σ orbitali ve boş π orbitaline sahip olmalarından dolayı ampifilik özellik sergilerken triplet karbenler diradikal gibi davranmaktadır. Şekil 2.1'de kuantum kimyasal hesaplamalara bakıldığında 2 eV enerji farklılığı singlet ve triplet karben arasında görünmektedir. Enerji farkı 1.5 eV ise yapı triplet karben özelliği sergilemektedir (Hoffmann vd., 1968).

Genellikle singlet karbenler kararlı σ -elektron çekici özelliğinden dolayı elektronegatif sübstitüentleri yapısına kabul eder. Çünkü; negatif indüktif etkiden dolayı bağa katılmayan σ orbitalerinin enerjisi düşürken p_π orbitalinin enerjisi değişmeden kalır ve yapının kararlı hal almasını sağlar (Bauschlicher vd., 1977). Eğer sübstitüentler σ -elektron verici özellikte ise σ ve p_π orbitali arasındaki enerji boşluğu farkını düşürerek triplet yapısının kararlı hal almasını sağlar.

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

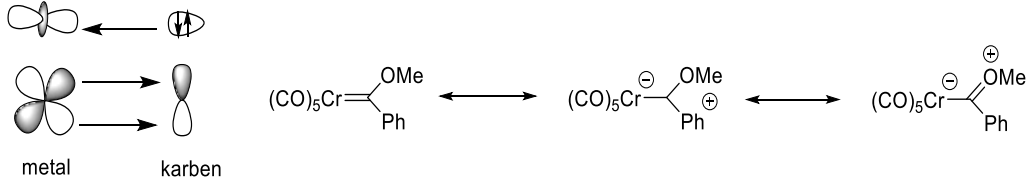


L_n karben dışındaki ligantları, M geçiş metalini, X ve/veya Y aril, alkil, H veya O, N, S, halojenür gibi heteroatomları gösterir. X ve Y gruplarının türüne göre metal karben kompleksleri Fischer ve Schrock karben kompleksleri olarak ikiye ayrılır. Karben karbon atomuna bağlı X ve Y gruplarından bir veya ikisinin heteroatom (O, S, N) olması durumunda oluşan kompleks Fischer türü (III), H veya alkil olması durumunda Schrock türü (IV) karben kompleksleri olarak adlandırılır [Hanks vd., 1987).

2.1. Fischer Karben Kompleksleri

Aminokarben ve alkoksikarbenler gibi karbenler oldukça kararlı heteroatom singlet karbenlerdir. Singlet ve triplet temel halleri arasında enerji boşluğu oldukça fazladır. Metal-karbon bağının oluşumunda onların birbirine yakın uygun simetrideki boşlukları dönor-akseptör etkileşimi sonucunda oluşmaktadır. Bu bağ oldukça kuvvetlidir. Çünkü; metal-karben σ -bağı oluştuktan sonra metal-karben π -geri bağının kendiliğinden oluşması ile yapı daha da kararlı hal almaktadır (Şekil 2.2) (Taylor ve Ehrhart, 1984). π -elektronları metal tarafından sürekli polarize edilmekte, α -grupları tarafından karbenin kararlılığını azaltılması ile metal-karben bağı kısmen bir çift bağ karakteri göstermektedir. NHC içeren

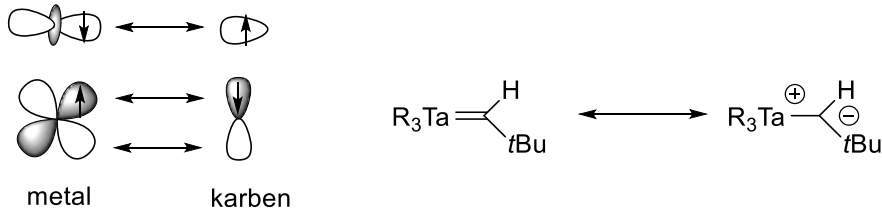
diaminokarbenler, metal ile yapmış oldukları π -geri bağı zayıflığından dolayı basit bir bağıdır. Çünkü; amino grupları π -geri bağı ile karbanyonik karbonunu oldukça kararlı kılmakta ve metal-karben π -geri bağı zayıflatmaktadır (Lappert, 1988; Frenking vd., 2005). Fischer karben kompleksleri metal-karbon bağında elektrofilik olarak davranırlar ve bu durum karben merkezine nükleofilik atağı mümkün kılar. Düşük oksidasyon basamağına sahip metaller ile kompleksler meydana getirebilmektedirler.



Şekil 2.2. Fischer-karben komplekslerinde metal-karbon bağı.

2.2. Schrock-Karben Kompleksleri

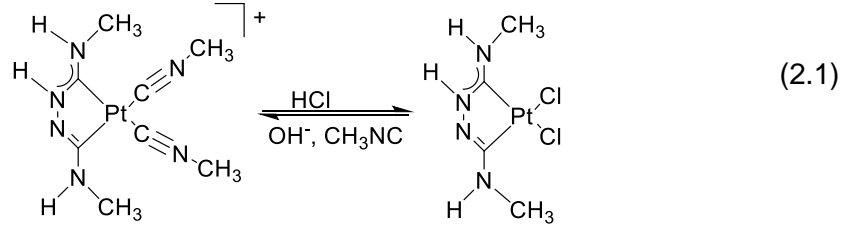
Dialkylkarben veya alkilidenler gibi, singlet ve triplet temel hali arasındaki enerji boşluğu az olduğundan dolayı zayıf bir kararlılığa sahiptir. İki tane triplet ekelektronun ortaklaşa kullanılması ile karbon-metal bağı kovalent karakterdedir (Şekil 2.3) (Vyboishchikov ve Frenking, 1988; Canac vd., 2004). π -elektronları neredeyse eşit bir şekilde hem metal hem de karbon atomu tarafından kullanıldığından dolayı metal-karbon bağı gerçek bir çift bağıdır. Schrock karben komplekslerinin metal-karbon bağı nükleofilik karakterdedir ve elektrofiller ile karben merkezi tepkimeye girmeye yatkındır. Bu tür karbenler yalnızca yüksek oksidasyon basamağına sahip ilk geçiş metalleri (d^0) ile kompleks meydana getirebilirler.



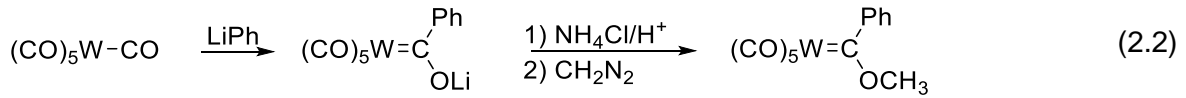
Şekil 2.3. Schrock-karben komplekslerinde metal-karbon bağı.

2.3. Karbenler ve Organometallic Kimya

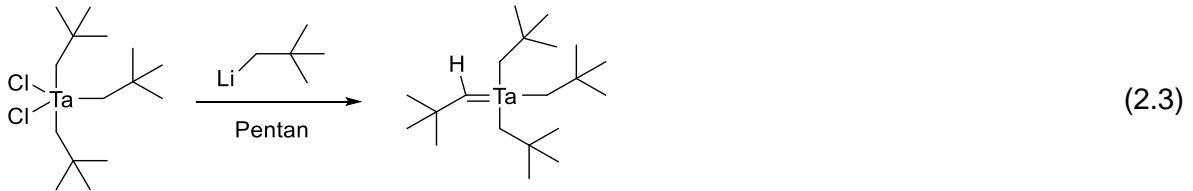
1915 yılında Chugaev ve arkadaşları Platin(II) izosiyanyür kompleksi ile hidrazini etkileştirerek yeni hidrazin köprülü platin komplekslerini sentezlemişlerdir. Fakat spektroskopik teknikler ile yapıyı aydınlatamamışlardır (Tschugajeff vd., 1925) (2.1).



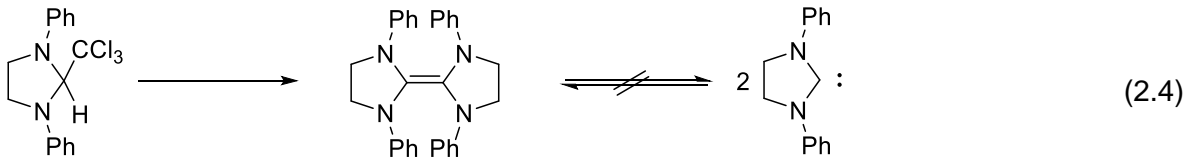
İlk metal karben kompleksi 1964 yılında Fischer tarafından sentezlenmiştir. Tungsten heksakarbonile fenil lityumun nükleofilik saldırması ile gerçekleşen *o*-alkilasyon ile Fischer ilk metal karben kompleksini sentezlemiştir (2.2) (Fischer, 1964).



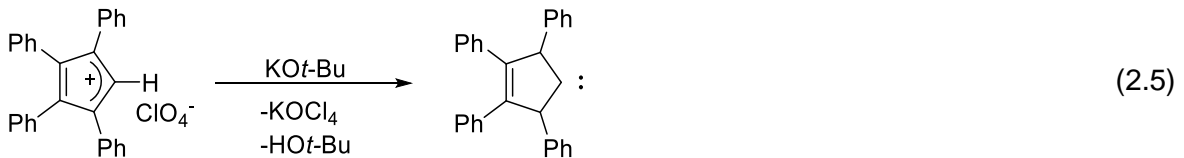
Fischer sentezinden sonra, yüksek oksidasyon basamağına sahip bir metal alkiliden kompleksi olan tri(neopentil) tantalum (V) diklorür kompleksinden α -hidrojeninin ayrılması ile sentezlenen yapı Shrock sentezi olarak adlandırılmaktadır (2.3) (Schrock, 1974).



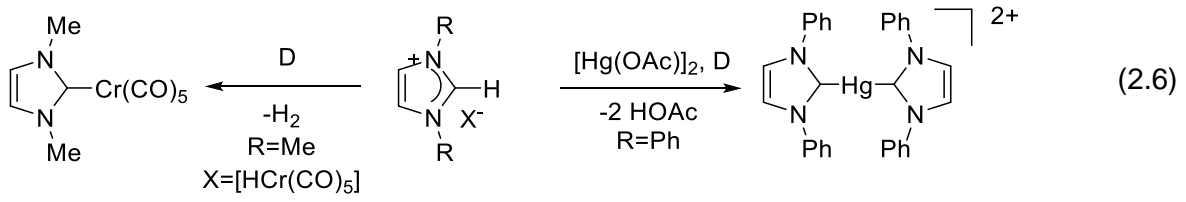
Shrock'ın çalışmalarından sonra Wanzlick kloroformdan α -eliminasyonu ile NHC sentezlemeye çalışmış ancak serbest karben yerine dimer olarak elde etmiştir (2.4) (Wanzlick ev Schikora, 1960).



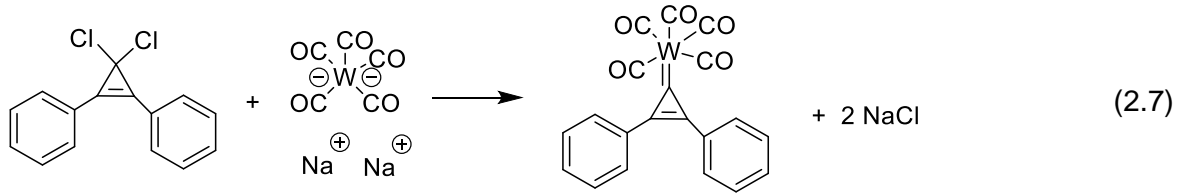
Wanzlick bu çalışmalara devam ederken 1960 yılında KO^tBu varlığında tetrafenilimidazolyum perkloratın deprotonasyonu ile serbest karben elde etmiş fakat izole edememiştir. 1990 yılına doğru Arduengo Wanzlick'in önerdiği orijinal deprotonasyon metodunu kullanarak serbet karbeni izole etmeyi başarmıştır (2.5) (Arduengo vd., 1998).



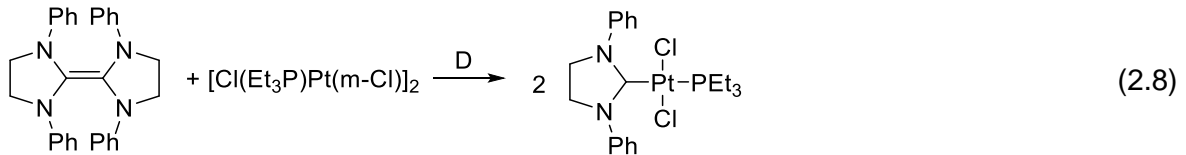
İlk NHC-metal karben kompleksi civa(II) asetat veya dimetilimidazolyum hidridopentakarbonil kromat(II) maddelerinin *in situ* deprotonasyonu ile metal merkezine karbenin koordinasyonu ile elde edilmiştir (2.6) (Wanzlick ve Schönherr, 1968).



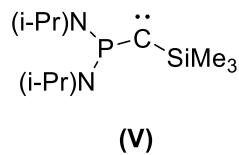
Bu gelişmelerden hemen sonra Öfele tarafından α -heteroatom içermeyen ilk kararlı olmayan karben kompleksi literatüre kazandırılmıştır (2.7). Bu kompleks Öfele tarafından sentezlenen ilk metal alkiliden kompleksidir (Öfele 1968).



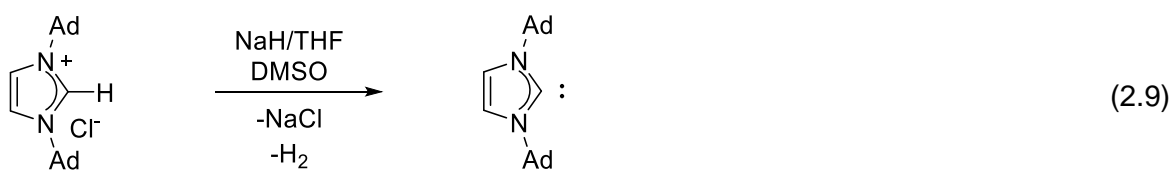
İmidazolin-2-iliden metal kompleksinin kararlılığı, Lappert tarafından elektronca zengin entetraamin imidazolin-2-iliden ligantları ile geçiş metal komplekslerinin etkileştirilmesi sonucu ortaya çıkmıştır (2.8) (Lappert, 2005).



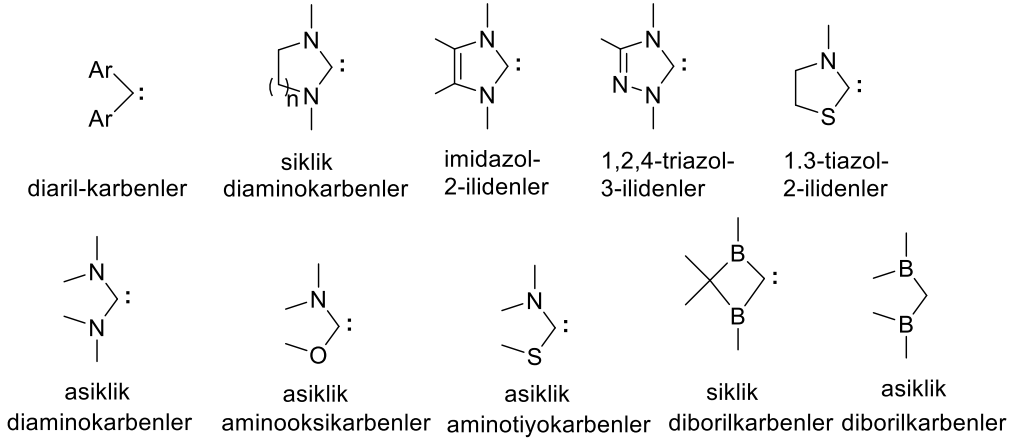
1988 yılında Bertrand ve çalışma arkadaşları bir ligant gibi davranmayan kararlı λ^3 -fosfinokarbeni (**V**) tanımlamışlardır (Igau vd., 1998)].



Arduengo ve arkadaşları 1991 yılında imidazolin-2-iliden tuzlarının deprotonasyonu ile serbest ve kararlı ilk NHC'i sentezlemişlerdir (1.9) (Arduengo vd., 1991).



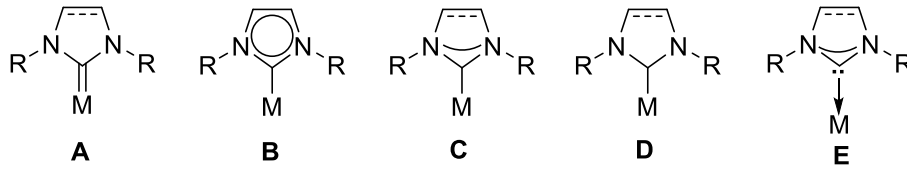
Günümüzde kullanılan bazı karbenler Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Bazı karben türleri

2.4. N-Heterosiklik Karbenler

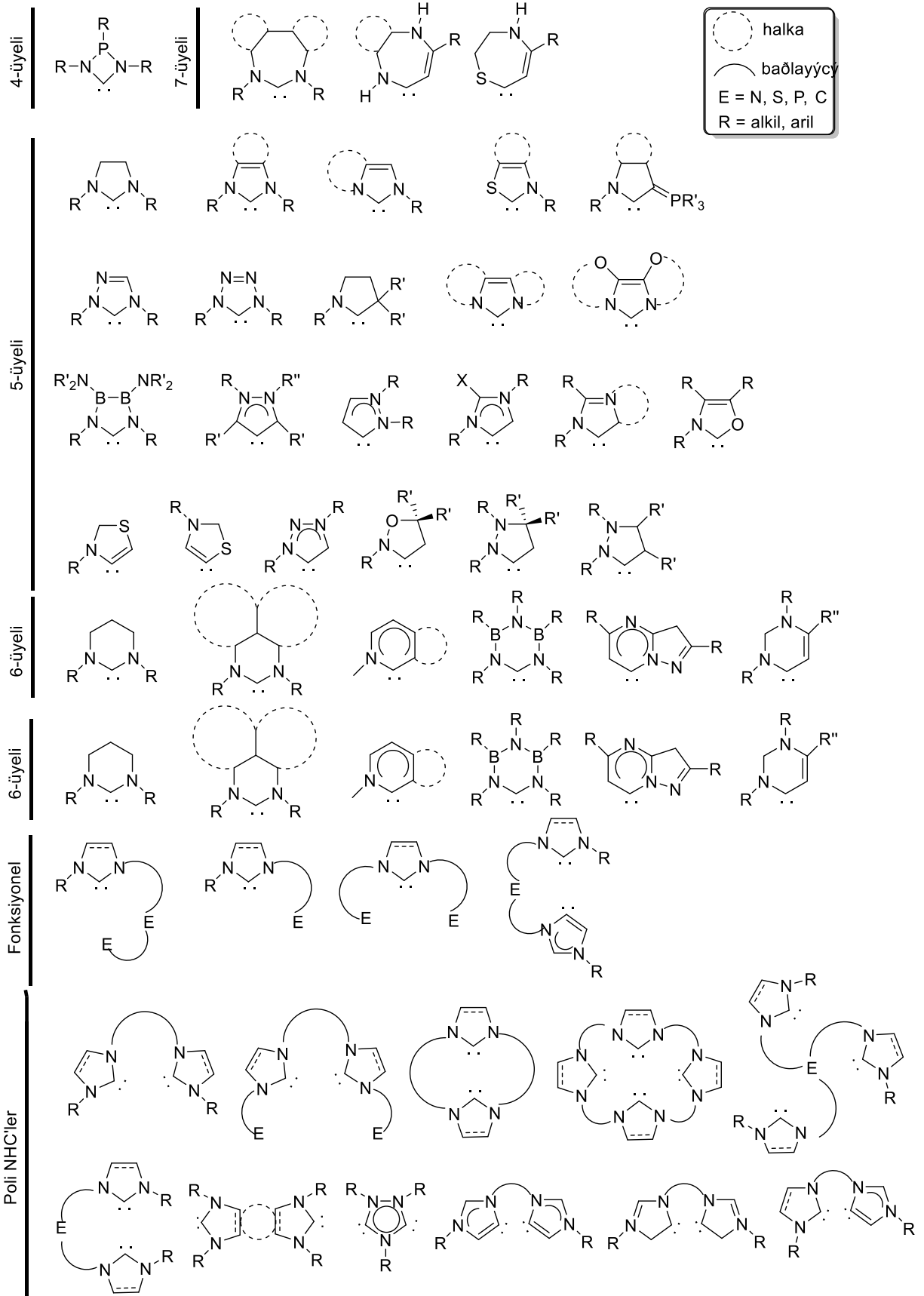
N-heterosiklik karbenler kimyasal reaksiyonlarda kullanılan özel türlerdir. Fosfin gibi benzerleriyle kıyaslandığında kuvvetli bağ oluşturdıklarından farklı kimya alanlarında birçok avantaja sahiptir. NHC'lerin metal komplekslerinde ligant olarak kullanımına bağlı olarak farklı Lewis gösterimleri bulunmaktadır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. NHC'lerin farklı Lewis yapıları

A yapısı pek kullanılmamakla birlikte NHC'nin zayıf π geri bağ yeteneğini göstermektedir. Benzer şekilde aromatik türler gibi doymamış NHC'leri gösteren **B** yapısı da pek kullanılmamaktadır. **E** yapısı bu türlerde gerçek bağlanma durumunu gösteren en yakın yapılardan biridir ancak kullanımı nadirdir. **C** ve **D** yapıları en popüler versiyonlardır. Yaygın olarak kullanılan N-heterosiklik karben ligantları Şekil 2.6'de verilmiştir.

Arduengo'nun serbest karbeni izole etmesi, serbest karbenlerin kararsız ara ürün olmadıklarını göstermiştir. Bu sentez birçok kararlı karben ve karben halkasında farklı heteroatom içeren NHC sentezini içeren etkili bir araştırma alanı oluşturmuştur. f-Blok metalleri ve ana grup elementleri, NHC içeren polidentat ligantlar, kiral ligantlar ve organokatalizör olarak NHC gibi birçok tür sentezlenmiş ve bu türlerin katalitik uygulamaları yapılmıştır.

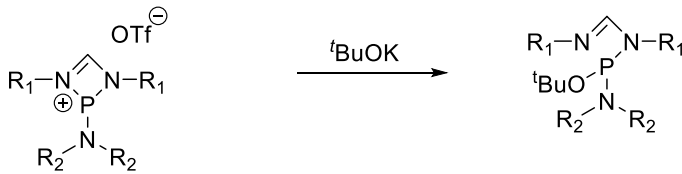
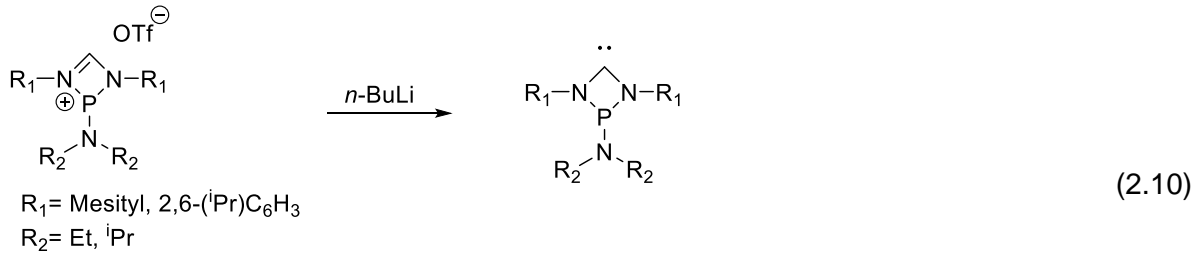


Şekil 2.6. Bazı N-heterosiklik karben bileşikleri.

2.5. N-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi

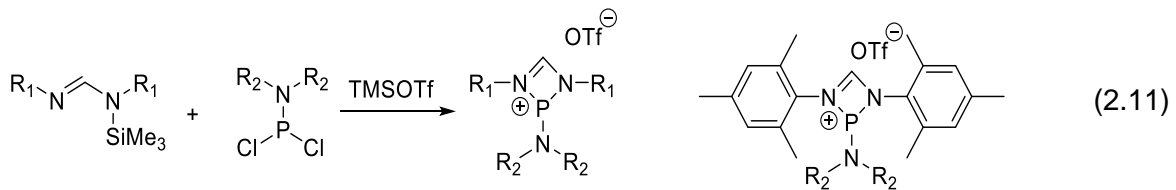
2.5.1. Dört üyeli karben öncüllerinin sentezi

İminyum tuzlarının mesitillityum veya heksametildisilazidinin (HMDS) deprotonasyonu ile dört üyeli siklik NHC yapıları meydana gelmektedir. Daha nükleofilik bir baz veya daha az sterik etki olduğunda P-N bağının koparak halkanın açıldığı, yapının *N*-fosfino-*N,N'*-disübstitüye formimidamite dönüşmesine neden olduğu gözlenmektedir (Despagnet-Ayoub ve Grubbs, 2004) (2.10).



2004 yılında Grubbs ve arkadaşları tarafından dört üyeli halkalı NHC sentezlenmeye başlanmıştır. İki eşdeğer primer amin ile trietil ortoformat, asidik şartlar altında *N,N*-disübstitüye formamidin oluşması sağlanmıştır ve ortama *n*-bütilityum ve trimetilsilil klorür eklenmesi ile sililamidinler elde edilmiştir.

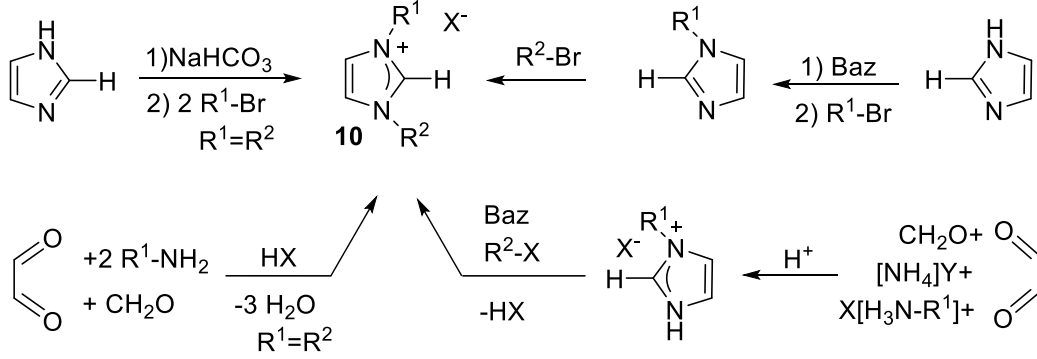
Trimetilsililtriflorometansülfonat (TMSOTf) ve dietilaminodiklorofosfinin oda sıcaklığında karışması ile dört üyeli halkalı imin tuzu siklizasyon sonucunda meydana gelmektedir (2.11) (Taylor ve Ehrhat, 1963).



2.5.2. Beş üyeli karben öncüllerinin sentezi

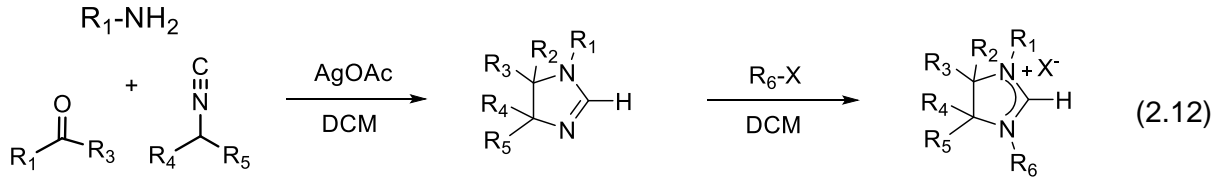
İmidazolyum tuzları hazırlanırken genellikle iki yöntem kullanılır. İmidazolün azot atomunun alkilasyonu ve formaldehit, gliksal ve pirimer aminlerin çoklu bileşen tepkimesi ile

N,N'-sübstitüye azolyum tuzları sentezlenir (Şema 2.1) (Herrmann vd.,1996; 1997; Gridnev ve Mihaltseva, 1994).



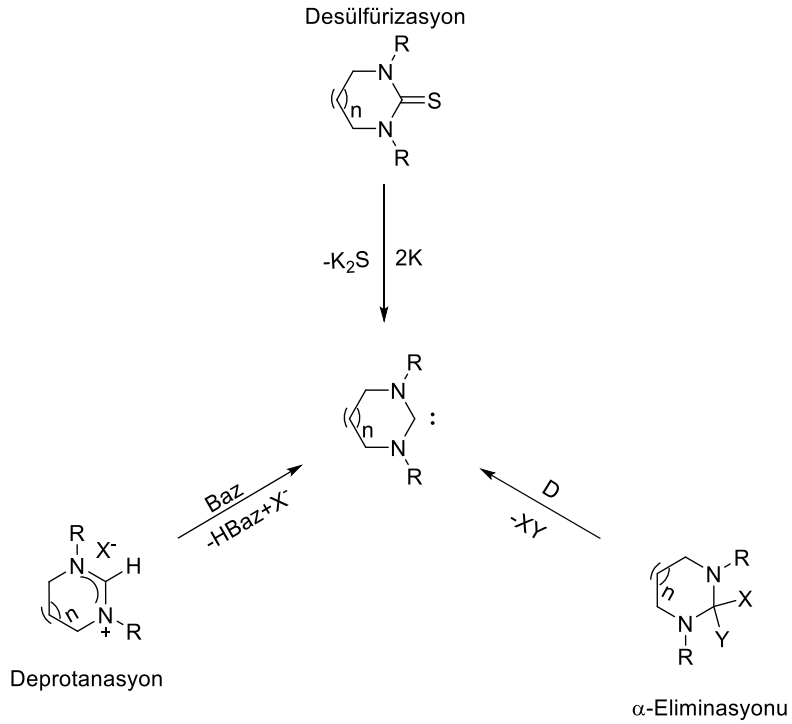
Şema 2.1. İmidazolyum tuzlarının sentezi

NHC'in C4 ve C5 konumuna istenilen farklı sübstitüentler konumlandırılarak azolyum tuzları sentezlenmektedir (Rrstner vd., 2006) (2.12).



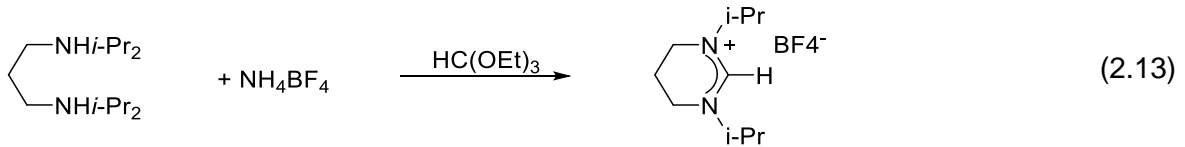
2.5.3. Altı ve yedi üyeli karben öncülleri sentezi

- i. Halkalı NHC öncüllerinin deprotonasyon yöntemi ile sentezlenmesi
- ii. Desülfürizasyon yöntemi ile halkalı NHC öncülü sentezlenmesi
- iii. α -eliminasyonu ile halkalı NHC öncülünün sentezlenmesi (Şema 2.2).

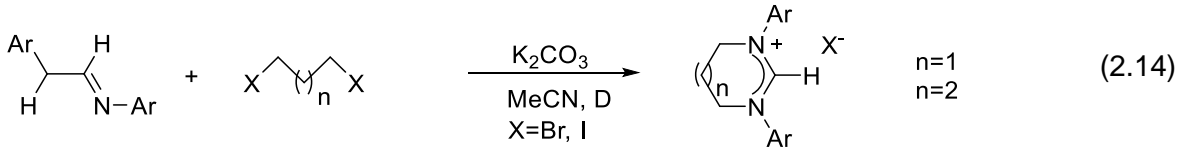


Şema 2.2. Genişlemiş halkalı-NHC sentezleme yöntemleri.

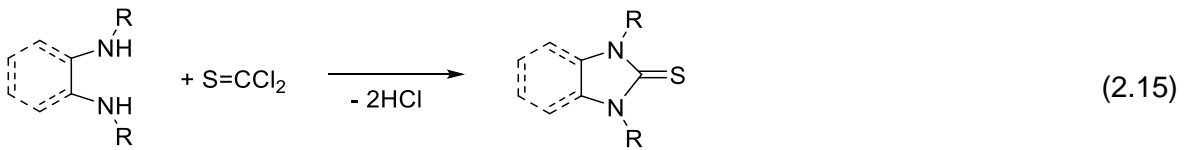
Tirietil ortoformat ile 1,3-diaminopropan uygun tepkime şartlarında etkileştirilerek altı üyeli NHC'ler sentezlenmektedir (2.13) (Alder vd., 1999).



Altı ve yedi üyeli NHC'ler amidiyum tuzları ile sentezlenmektedir (2.14) (Iglesias vd., 2009).



1,2-Diamino bileşiklerinin fosgen ile etkileştirilmesi ile hem aromatik hem alifatik imidazolin-2-tiyon veya benzimidazol-2-tiyon sentezlenmektedir (2.15) (Denk vd., 1997).

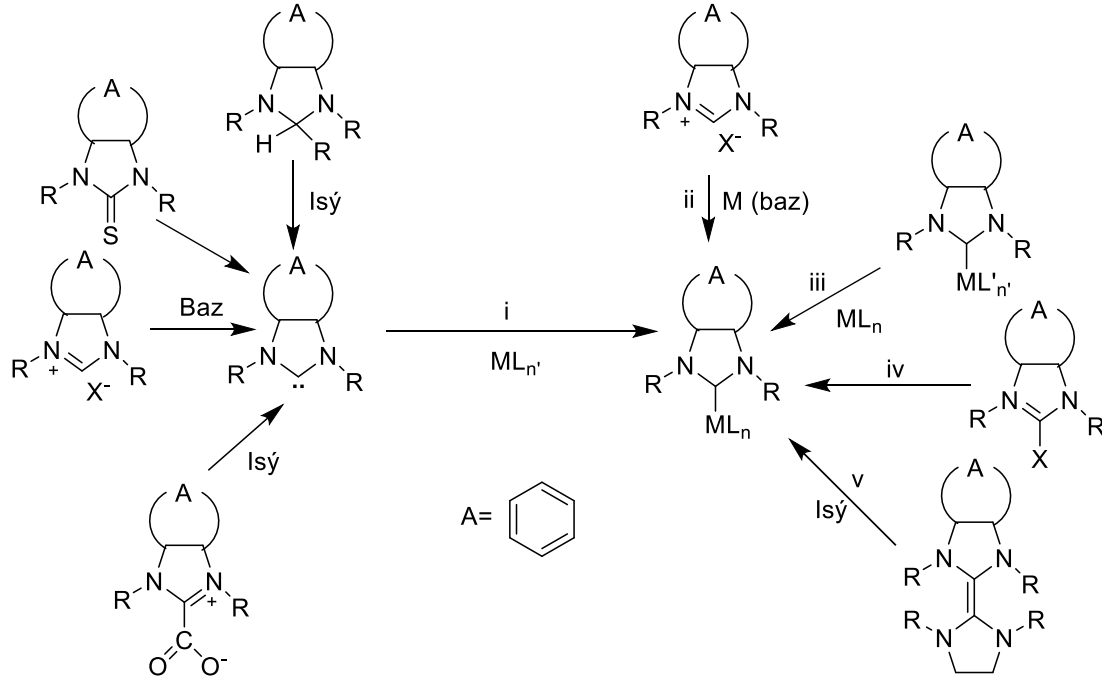


Altı ve yedi üyeli halkalı NHC yapısına çok fazla rastlanılmaz (Méry vd., 2006; Gorodetsky vd., 2004). İmidazolinium tuzları, tuz öncülleri sentezlendikten sonraki basamakta meydana gelmektedir. Propan-1,3- ve bütan-1,4-diamin asidik şartlar altında trietil ortoformat ile etkileştirilerek çeşitli NHC'ler sentezlenmiştir. Karbenler potasyum hekzametilsililazid (HMDS) veya trimetilsilil civa ile t-bütoksitan ürünü vererek ortamda meydana gelmektedir (Kuhn ve Kratz v, 1993).

2.6. NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi

NHC içeren geçiş metal kompleksleri altı şekilde sentezlenebilir (Şema 2.3).

- Serbest NHC'lerin kompleksleşmesi
- Diazolyum tuzlarının deprotonasyonu
- Transmetalasyon
- Oksidatif katılım
- Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi

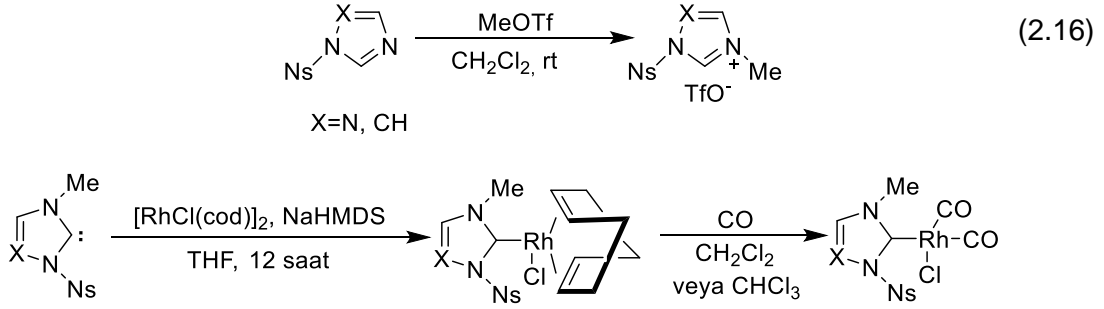


Şema 2.3. NHC komplekslerini sentezleme yöntemleri

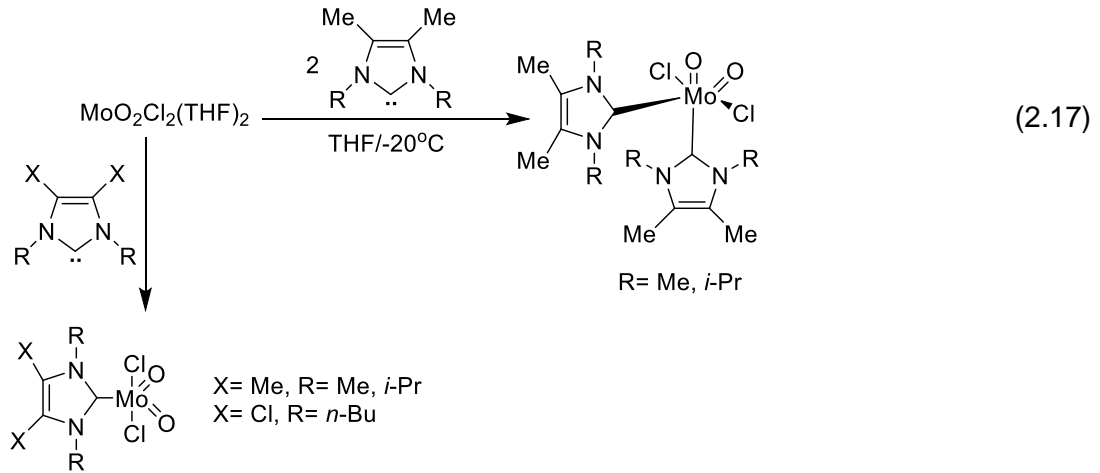
2.6.1. Serbest NHC'lerin kompleksleşmesi

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

Sato ve arkadaşları bu yöntemi kullanarak farklı Rh(I)-NHC kompleksleri sentezlemiştir (2.16) (Sato vd., 2014).



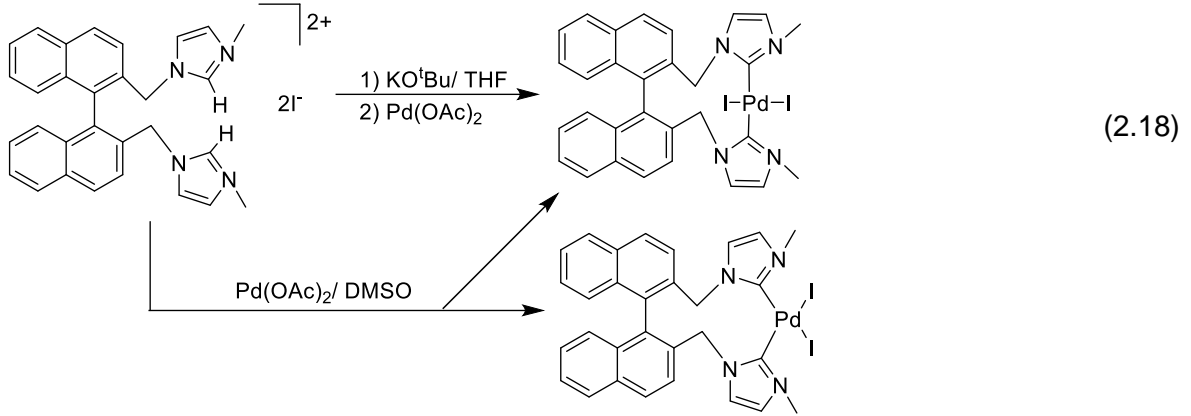
E. Mas-Marza ve arkadaşları bu yöntemle dioksomolibden(VI) komplekslerini sentezlemiştir (2.17) (Mas-Marza vd., 2006).



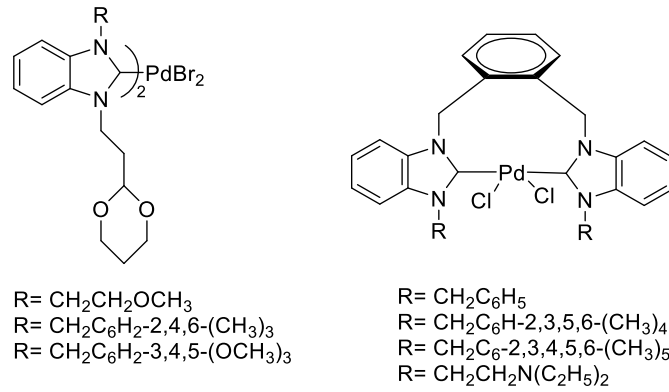
2.6.2. Diazolyum tuzlarının deprotonasyonu

Bu yöntem karbonun izole edilmesini gerektirmediğinden oldukça avantaj sağlamaktadır. Bir baz eklenmesi ve bazik ligandlı metal komplekslerinin kullanılmasına dayanan iki çeşit deprotonasyon yöntemi vardır.

NaH, KO^tBu, NaOEt ve LiO^tBu gibi birçok güçlü baz azolyum tuzlarının deprotonasyonunda kullanılmaktadır. Rajanbabu ve arkadaşları baz eklenmesi yöntemiyle *trans* izomer elde ederken Pd(OAc)₂'in direkt eklenmesi yöntemiyle *cis* ve *trans* izomerinin karışımını elde etmiştir (2.18).



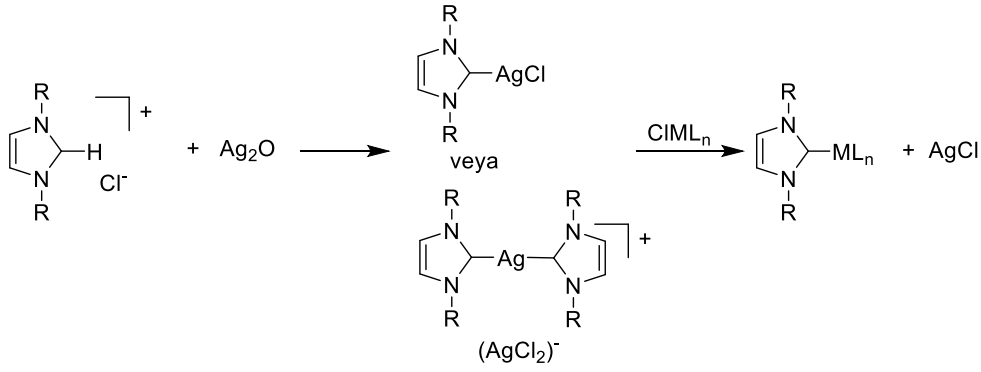
Özdemir ve grubu tarafından sübstitüye imidazolidin ve benzimidazol grubu içeren azolyum tuzları Pd(OAc)₂ ile deprotonlanarak Pd-NHC kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.16) (Doğan vd., 2011, Demir vd., 2011).



Şekil 2.16. Sentezlenen Pd-NHC kompleksleri

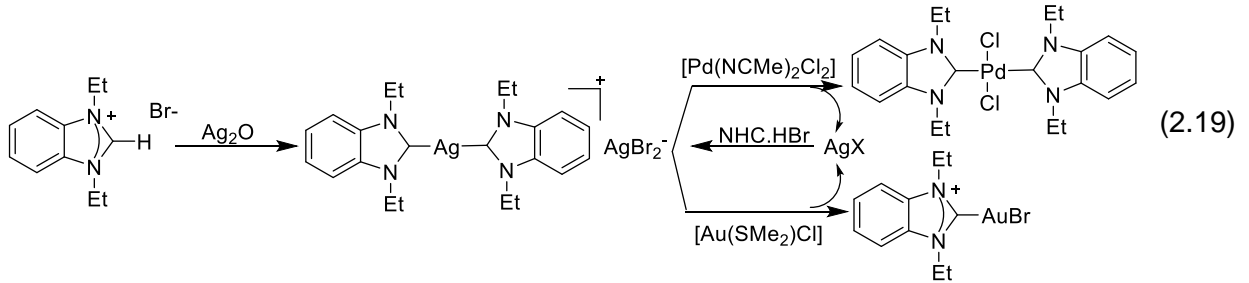
2.6.3. Transmetalasyon

1998'de Lin ve Wang Ag-NHC bağındaki değişkenliğin, bu komplekslerin karbon transfer ajanı olarak kullanılmasına olanak sağladığını göstermişlerdir (Wang ve Lin, 1998). Bu çalışmadan sonra bu yöntem kullanılarak birçok metal kompleksi sentezlenmiş ve katalitik uygulamaları araştırılmıştır. Ag-NHC komplekslerinin karbon transfer ajanı olarak kullanılması güçlü baz kullanımı, inert atmosfer ve çok basamaklılık gibi birçok zorluğun aşılmasını sağlamıştır. Şema 2.4'de bu yöntemin uygulanışı gösterilmiştir.

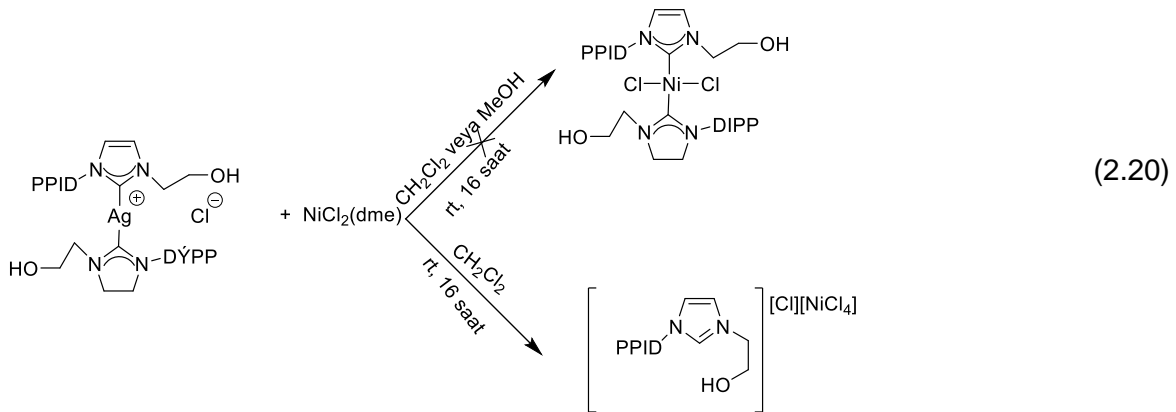


Şema 2.4. Transmetalasyon yöntemiyle metal-NHC sentezi

Lin ve arkadaşları bu yöntemi kullanarak altın ve paladyum komplekslerini sentezlemiştir (2.19) (Wang ve Lin, 1998).

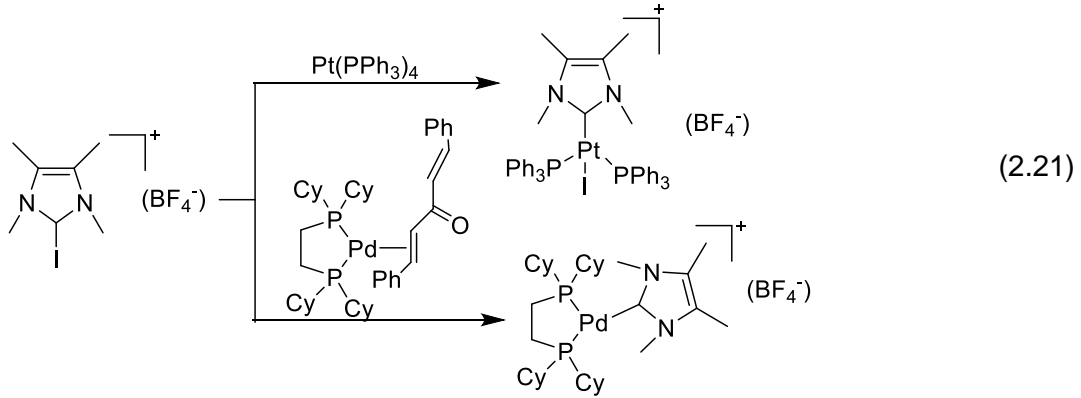


Braunstein ve arkadaşları oksijen fonksiyonelli Ag-NHC komplekslerinden Ni(II) kompleksleri sentezlemiştir (2.20) (Hameury vd., 2014).

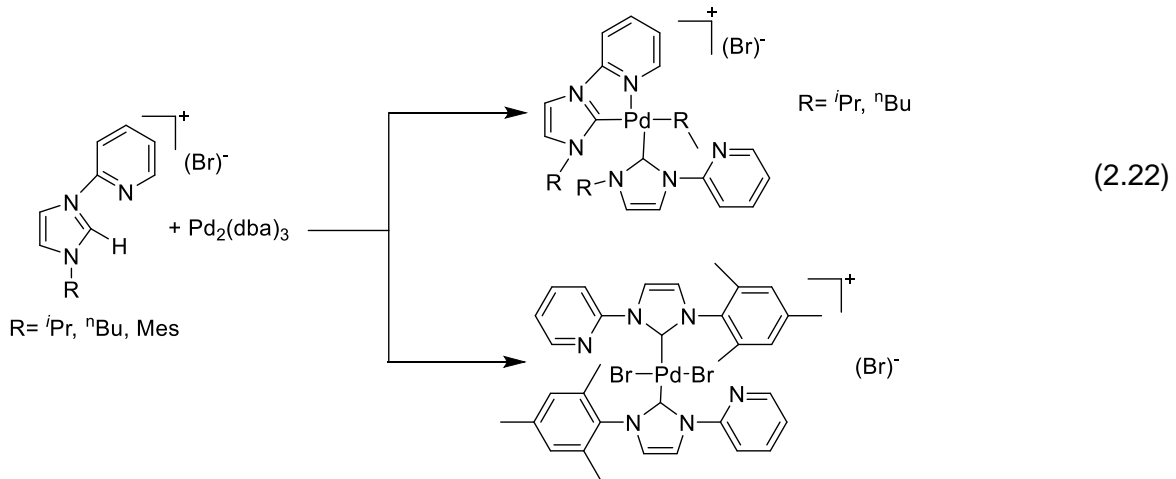


2.6.4. Oksidatif katılım

Karben kompleksleri oluşturmak üzere azolyum tuzlarında C-Cl bağının oksidatif katılımı 1974'ten beridir bilinmektedir. İlk olarak 2-klorometiltiazolyum tuzları karben öncülleri olarak kullanılmıştır. 2001'de Cavell ve arkadaşları bu metodu 2-iyodoimidazolyum tuzlarına uygulamış ve 10. Grup M(0) komplekslerini kullanmışlardır (2.21) (McGuinness vd., 2001).



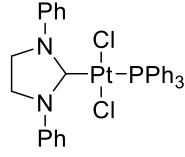
Düşük değerlikli metallere imidazolyum tuzunun C2-H bağının oksidatif katılımı ilk kez 2001'de Nolan ve arkadaşları tarafından gözlenmiştir. Ancak yöntemine dair gerçek kanıtlar Crabtree ve arkadaşları tarafından iki yıl sonra gösterilmiştir. Reaksiyon piridin-imidazolyum tuzu ile $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 'nın bis NHC-Pd kompleksini vermek üzere gerçekleşir (2.22) (Gründemann vd., 2008).



2.6.5. Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi

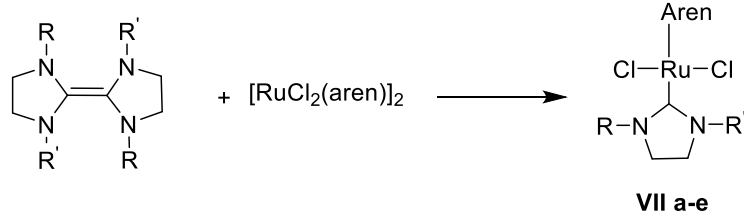
Alkenlerdeki olefinik çift bağın niteliği bu karbonlara bağlı bulunan sübstitüentlere göre değişir. Örneğin dört tane elektron çekici CN grubu taşıyan tetrasianoetilen (TCNE), elektrofilik özellik gösterir. Buna karşılık NR_2 , OR, SR gibi elektron verici gruplar taşıyan olefinlerde çift bağ nükleofilik özellik sergiler. Bu olefinlere genel olarak "*elektronca zengin olefin*" denir (Çetinkaya, 1988).

Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi yöntemini ilk kez 1971'de Çetinkaya kullanarak VI nolu platin kompleksini sentezlemiştir (Cardin vd., 1971).



VI

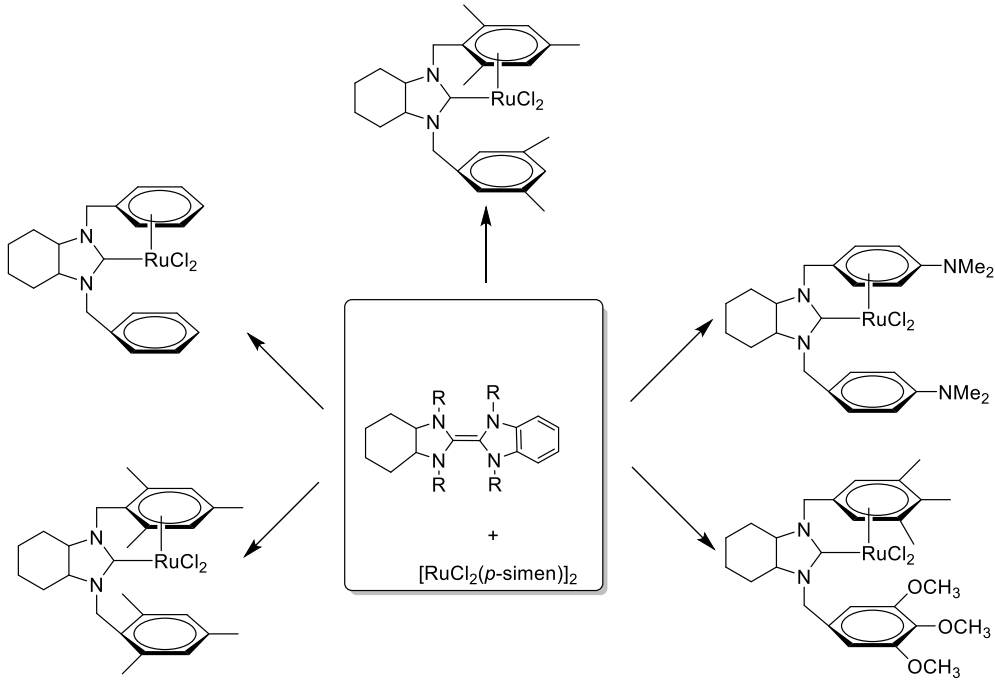
Daha sonra Çetinkaya ve grubu çeşitli imidazol ve pirimidin grubu içeren Ru ve Rh komplekslerini bu yöntemle sentezlemişlerdir (Şema 2.5) (Özdemir v.d, 2004, 2005).



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

Şema 2.5. Çetinkaya ve grubu tarafından sentezlenen Ru ve Rh kompleksleri

Özdemir ve grubu bu yöntemle çeşitli Ru-NHC kompleksleri sentezlemiş, bu komplekslerin hidrojen transfer reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini inceleyerek yüksek verimler elde etmişlerdir (Şema 2.6) (Yiğit vd., 2012).



Şema 2.6. Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen Ru kompleksleri.

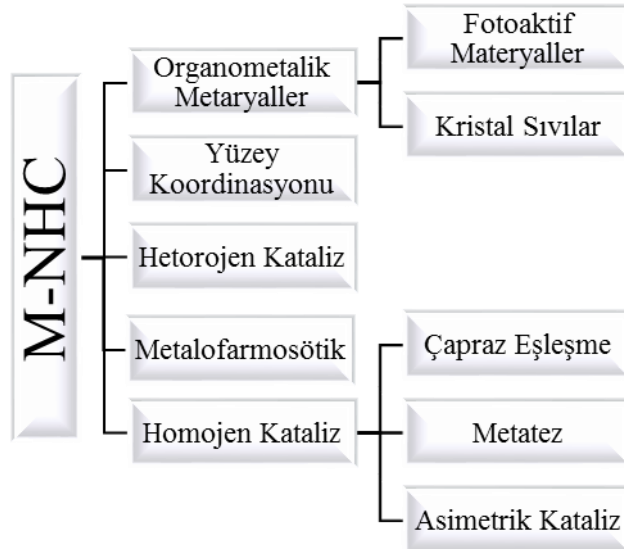
2.7. NHC'lerin Uygulama Alanları

Metal katalizli homojen tepkimelerinin araştırma konularının ilk sıralarında olduğu bilinmektedir. Bu da metal komplekslerinin yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. Bu yeteneklerini sıralayacak olursak;

- Organik tepkimeleri katalizlemeleri
- Organik tepkimelerde seçicilik sağlaması
- Enerji ve atom ekonomisi
- Yeni sentez metotlarının geliştirilmesinde güçlü stratejisi olması
- Değerli kimyasallar, ilaç, kozmetik, polimer, moleküler materyaller alanında homojen katalizin büyük bir yenilik kazandırması
- Kimya sanayinde üretimlerde kullanılması
- Çevre dostu olması
- Çözgen olarak su gibi yinelenebilir çözümlerin kullanılabilmesi
- Yeşil kimya ile birlikte söz edilebilmesi
- Kolay uygulanabilmesi

Bu yeteneklere bakıldığında kimya alanında oldukça ilgi çekici olması daha iyi anlaşılmaktadır.

Metal-NHC içeren yapıların uygulama alanı Şekil 2.7.'de gösterildiği gibi birkaç ana başlık altında toplanmaktadır. Bu ana başlıklar ise kendi aralarında alt başlıklara ayrılmaktadır. Dolayısı ile oldukça fazla alanda kullanıldığı görülmektedir.

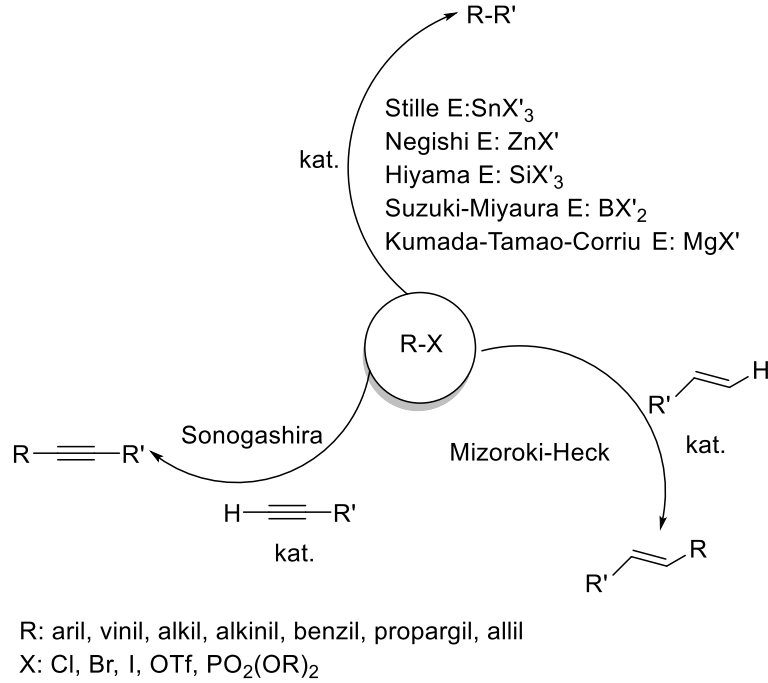


Şekil 2.7. Metal-NHC komplekslerinin uygulama alanları

C-C ve C-N bağ oluşum tepkimeleri, furan sentezi, siklopropanasyon, olefin metatezi, hidroformilasyon, polimerizasyon, C-H bağ aktivasyonu ve hidrosilasyon gibi homojen katalizi ilgilendiren birçok uygulama alanı bulunmaktadır.

2.7.1. C-C Bağ oluşum tepkimeleri

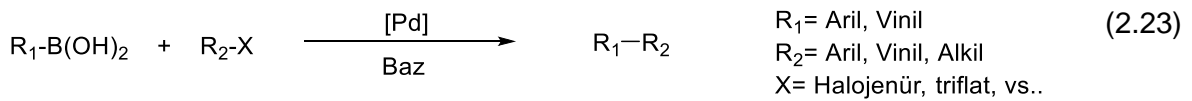
Katalitik C-C bağ oluşum tepkimelerinde Pd-NHC komplekslerinin bu sınıfta diğer kompleksler ile karşılaştırıldığında en üstün başarıyı sergilediği görülmektedir (Diez-Gonzalez v.d., 2009; Marion ve Nolan 2008; Normand ve Cavel, 2008; Izquierdo vd., 2015). Son beş yıla bakıldığında, Suzuki, Heck ve diğer C-C bağ oluşum tepkimelerinde Pd-NHC komplekslerinin kullanıldığı çalışmalar neredeyse tek başına öncülük etmektedir. Şekil 2.8'de C-C bağ oluşum tepkimeleri gösterilmektedir.



Şekil 2.8. C-C bağ oluşum tepkimeleri

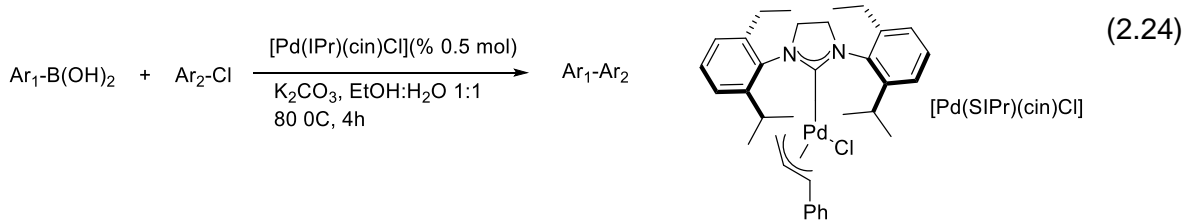
2.7.1.1. Suzuki Miyaura eşleşmesi

Aril veya vinil boronik asitler ile aril, alkil veya vinil halojenürlerin palladyum katalizörlüğünde vermiş olduğu C-C eşleşme tepkimesine Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi denilmektedir (2.23).

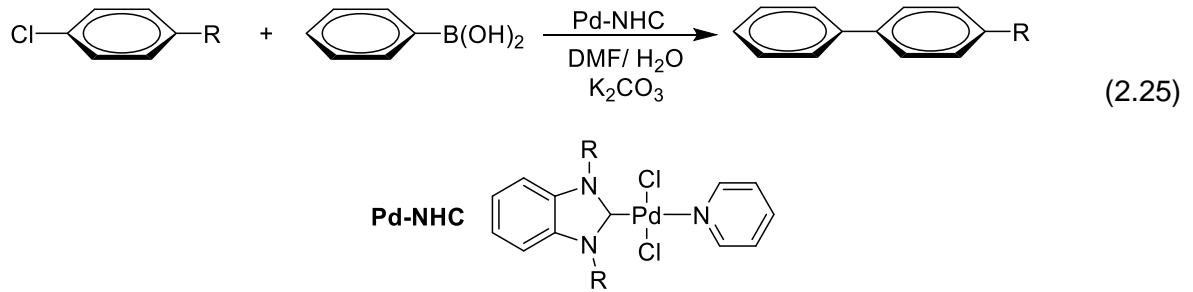


Bu eşleşme tepkimesinin geliştirilmesi ile zararlı kimyasalların kullanımı azalmıştır. Özellikle suyun çözügen olarak kullanılması ile bu olumsuz etkiler azalmaktadır. Suyun kolay bulunabilmesi, pahalı, toksik ve yanıcı olmaması üstünlük kazandırmakla beraber sonuçta organik bir ürün sentezlenmektedir. Yeşil kimya olarak uygulanan tepkime şartları da geliştirilmiştir. Örneğin: katalizörde ligantların değiştirilmesi ile sudaki çözünürlüğün artırılması veya faz transfer kataliz şartlarını oluşturmak, su ile beraber organik bir çözügenin beraber kullanılması tepkime şartlarında oldukça iyi yönde etki etmekle beraber kataliz öncesinde tepkime şartlarını iyileştirme olarak adlandırılabilir.

Nolan ve arkadaşları [Pd(SIPr)(cin)Cl] kompleksini Suzuki eşleşme tepkimesinde kullanarak % 49-99 arasında değişen verimlerde eşleşme ürünü elde etmişlerdir (2.24) (Izquierdo vd., 2015).

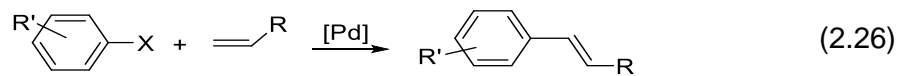


Özdemir ve arkadaşları NHC-Pd-Piridin içeren komplekslerinin Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitelerini incelemişler ve %55-99 arasında değişen verimler elde etmişlerdir (2.25) (Yaşar vd., 2015).

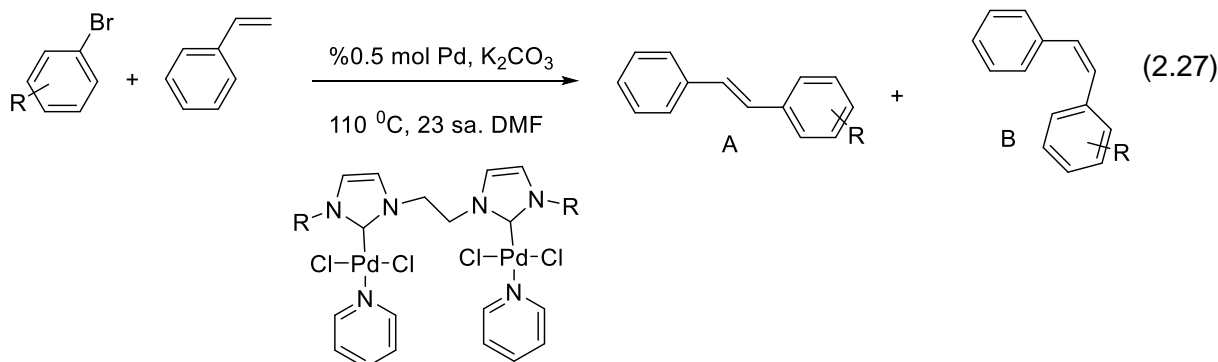


2.7.1.2. Mizoroki-Heck eşleşmesi

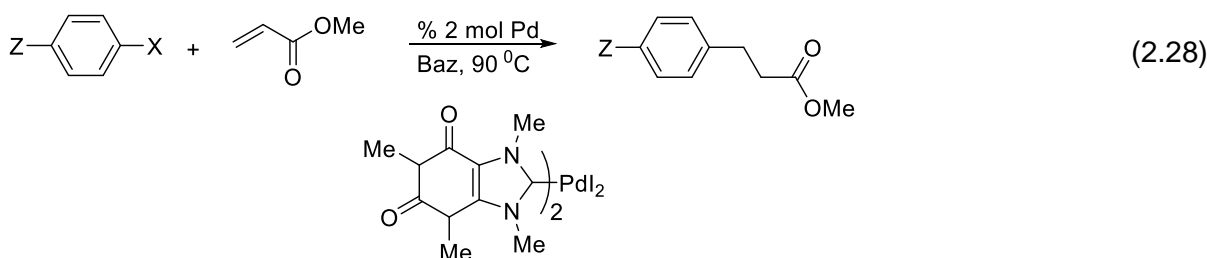
Fonksiyonel olmayan bir olefin ile aromatik veya alifatik halojenürün palladyum katalizörlüğünde eşleşme tepkimesidir (2.26). Değerli kimyasallar ve farmasötik kimya alanındaki sentez prosedürlerde kullanılmalarından ötürü oldukça önem kazanmaktadır. Son on yıla bakıldığında NHC içeren komplekslerin kullanımında artışın bu nedenden olduğu da görülmektedir.



Young ve arkadaşları köprülü palladyum kompleksleri sentezleyerek Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (1.28) (Young, 2012).

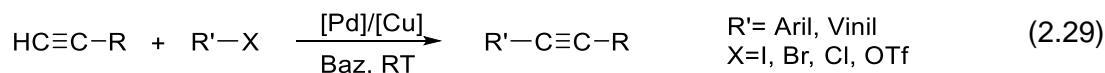


Luo ve arkadaşları bis-Pd-NHC kompleksinin Heck tepkimesindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (2.28) (Luo ve Lo, 2011).

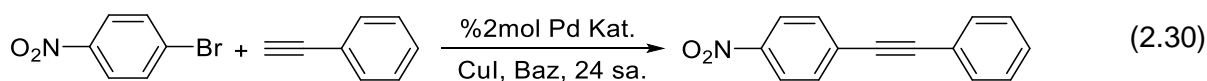


2.7.1.3. Sonogashira eşleşme tepkimesi

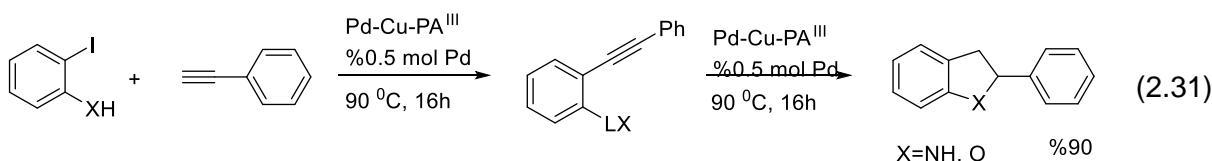
Aril veya alkil halojenürlerin palladyum ve bakır katalizörlüğünde vermiş olduğu eşleşme tepkimesidir (2.29).



Luo ve arkadaşları sentezlediği bis-Pd-NHC komplekslerini Sonogashira tepkimesinde başarı ile kullanmışlardır (2.30) (Luo ve Lo, 2011).



Podeshvo ve arkadaşları polimer destekli bakır ve palladyum komplekslerini sentezleyerek Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (2.31) (Naber vd., 2010).



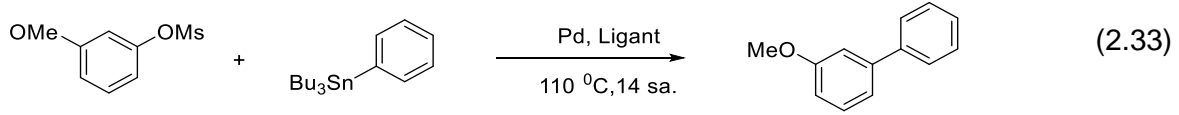
2.7.1.4. Stille eşleşme tepkimesi

Bir organokalay bileşiği ile sp^3 hibriti yapmış organik bir halojenürün palladyum katalizörlüğünde verdiği eşleşme tepkimesidir (2.32) (Magdesieva vd., 2011).



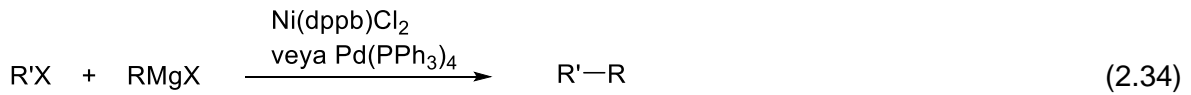
Bu tepkimede normal halojenürlerin olabileceği gibi triflat gibi psedohalojenürler de tepkime şartlarının oluşmasını sağlamaktadır. Simetrik olmayan biarillerin sentezinde kullanılan tepkimelardan biridir. Kalayın yüksek toksisiteye sahip olmasından dolayı bu tepkime fazla tercih edilmemektedir.

Buchwald ve arkadaşları 3-metoksifenil metansülfonatin palladyum katalizörlüğünde Stille tepkimesini başarı ile gerçekleştirmişlerdir (2.33) (Naber vd., 2010).



2.7.1.5. Kumada-Tamao-Corriu eşleşme tepkimesi

İlk defa 1972 yılında palladyum veya nikel katalizörlüğünde sentezlenmeye başlanmıştır. Alkil, vinil ve aril Grignard ajanlarının vinil ya da aril halojenürler ile nikel veya palladyum katalizörlüğünde verdiği tepkimedir (2.34). Simetrik olmayan biarillerin sentezlenmesinde düşük maliyetlerden dolayı tercih edilmektedir. Sanayide birçok alanda oldukça fazla kullanılmaktadır.

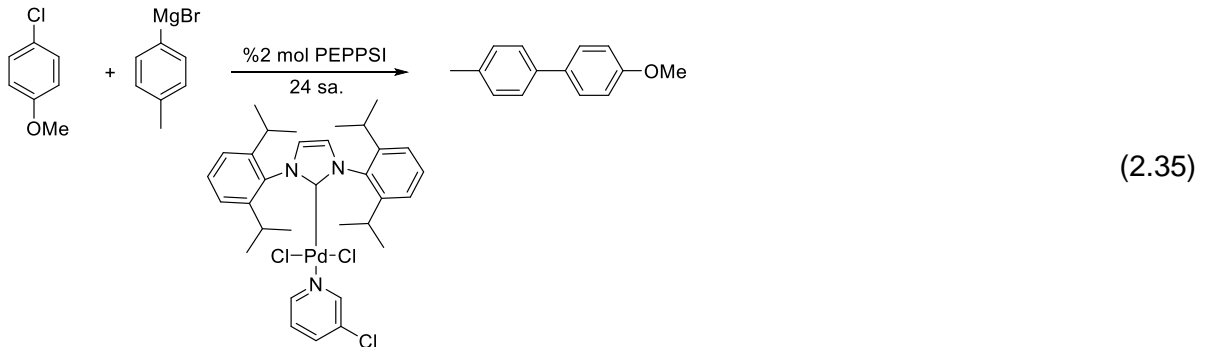


R= Aril, alkil, vinil

R'= Aril, vinil

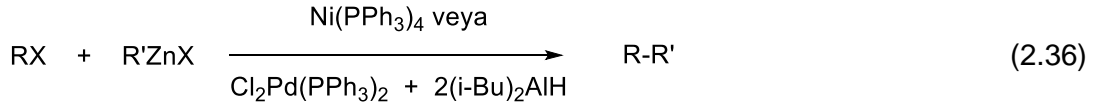
X= Cl>Br>I

Valente ve arkadaşları PEPPSI yapısına sahip palladyum komplekslerinin Kumado tepkimesindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (2.35) (Organ vd., 2007).



2.7.1.6. Negishi eşleşme tepkimesi

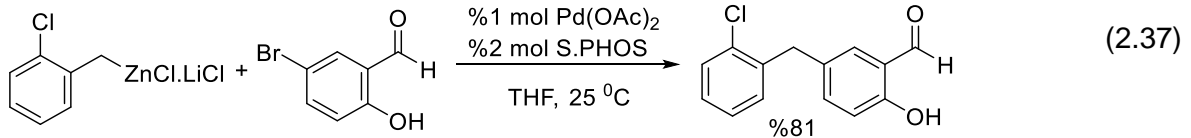
Organoçinko bileşiklerinin organik halojenürler ile palladyum ya da nikel katalizörlüğünde vermiş olduğu tepkimedir (2.36). Grignard reaktiflerine oranla daha aktif olmaları avantajı, suya ve oksijene duyarlı olması ise dezavantajı olarak yer almaktadır.



R=Alkenil, Aril, Alilil, Benzil, Proparjil

R'= Alkenil, Aril, Alilil, Benzil, Alkil

Knochel ve arkadaşları ılımlı şartlarda palladyum katalizörlüğünde yüksek verimle bu tepkimeyi gerçekleştirmişlerdir (2.37) (Manolikakes vd., 2008).



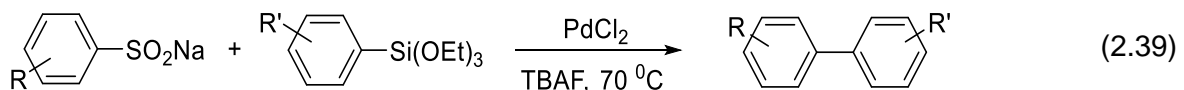
2.7.1.7. Hiyama eşleşmesi

Bir organosilan ile organik halojenürün Pd veya Ni katalizörlüğündeki eşleşme tepkimesidir (2.38). Hiyama tepkimesi Suzuki tepkimesi ile karşılaştırıldığında aktivatör olarak baz veya florür iyonuna ihtiyaç duymaktadır. Organosilanlar kolay hazırlanabilir ve düşük toksisiteye sahiptir. Fenilboronik asit türlerinden ticari olarak daha hesaplı olması organosilan bileşiklerini öne çıkarmaktadır.



R''₃Si: (RO)₃Si, Me_(3-n)F_nSi

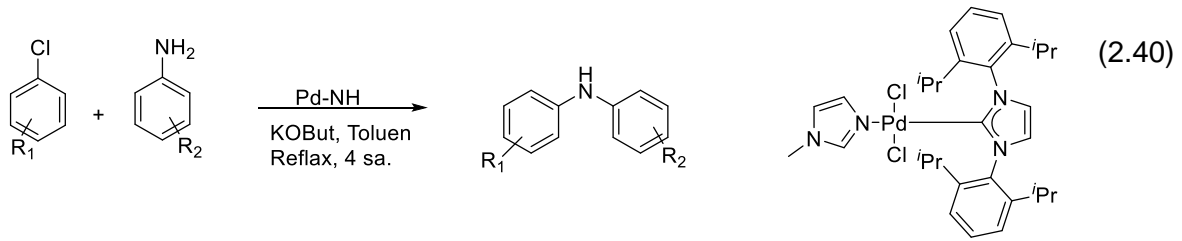
Chenze Qi PdCl₂ katalizörlüğünde arensülfonatların organosilanlarla tepkimesini yüksek verimlerle elde etmişlerdir (2.39) (Wi, 2013).



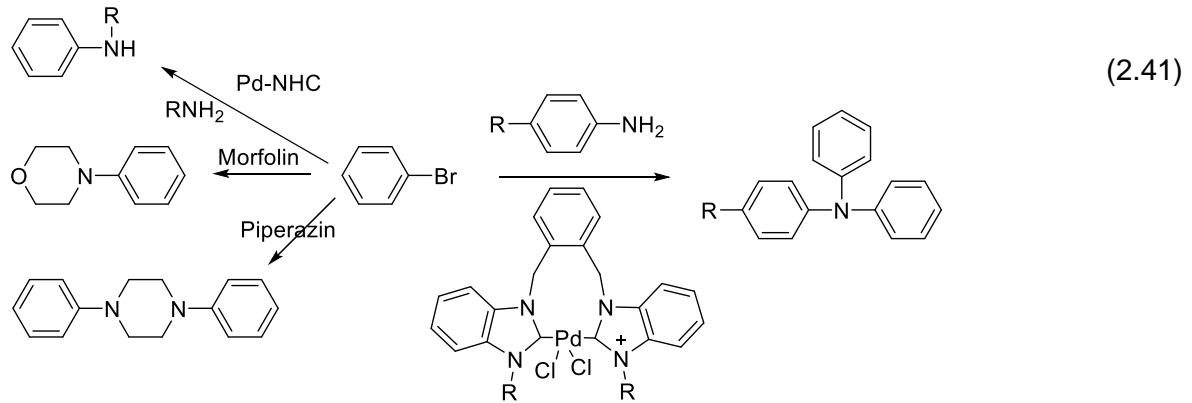
2.8.2. Aminasyon (C-N) tepkimesi

Yapısında azot içeren bileşikler biyoloji, farmakoloji ve materyal alanlarının ilgisini oldukça çekmektedir. Palladyum katalizli C-N eşleşme tepkimelerinin çok yönlülüğü azot içeren bileşiklerin sentezinde önem arz etmektedir. Elektrofiller arasında aril halojenürlerin oldukça ucuz ve geniş bir alanda uygulanabilmeleri göze çarpmaktadır (Jin vd., 2009) Fosfin ligantları daha fazla aktivite gösterebilmelerine rağmen pahalı, toksik ve havaya hassas olmasından ötürü aminasyon tepkimelerinde havaya ve ısıya daha kararlı olan NHC içeren palladyum komplekslerinin sentezi üzerine yoğunlaşmaktadır (Marion vd., 2006).

Shao ve arkadaşları palladyum kompleksi katalizörlüğünde aminasyon tepkimesini yüksek verimde gerçekleştirmişlerdir (2.40) (Zhu vd., 2012).



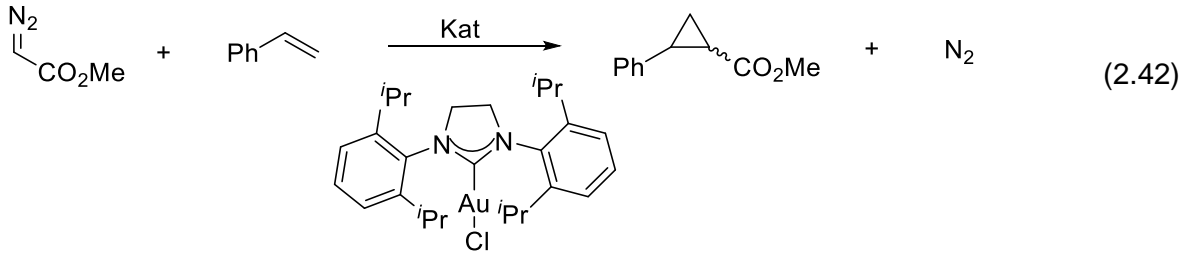
Özdemir ve grubu tarafından bidentat palladyum kompleksleri sentezlenerek aminasyon tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir (2.41) (Demir vd., 2011).



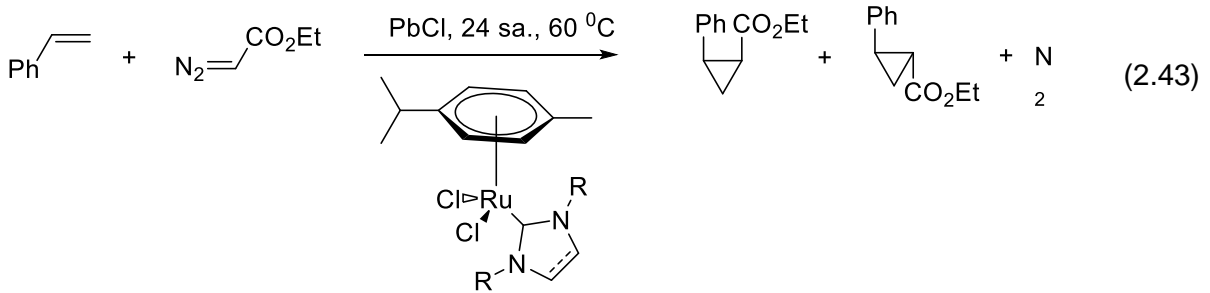
2.8.3. Olefinik siklopropanasyon

Siklopropanasyon ile elde edilen ürünler modern kimyada oldukça değerlidir. Birçok alanda uygulama alanı bulmuştur. Özellikle biyolojik bazı malzemelerin yapısında bulunmaktadır. Bu sebepten dolayı birçok sentez yöntemi geliştirilmiştir. Olefinlerin metal katalizli intermoleküler siklopropanasyonu güvenli bir şekilde geçiş metal karben kompleksleri (Cu, Pd, Ni, Co ve Rh) diazo bileşikleri ile gerçekleşmektedir. Yapısında kiral ligantlar bulunduran kompleksler kullanıldığında enantioseçici seçicilik sağlaması büyük zenginlik kazandırmaktadır (Dealude vd., 2006).

Prieto ve arkadaşları altın katalizli olefinik siklopropanasyonu yüksek verimle elde etmeyi başarmışlardır (2.42) (Prieto vd., 2009).

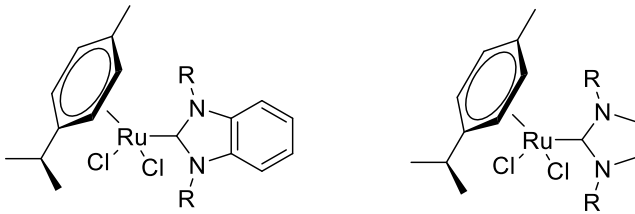
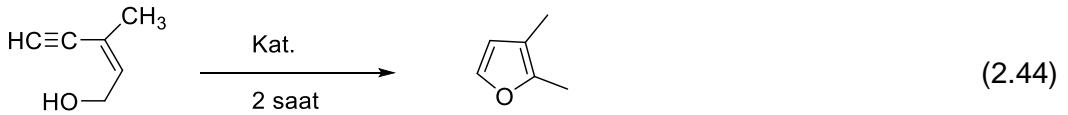


Tudose ve arkadaşları tarafından sentezlenen Ru-NHC kompleksinin olefinik siklopropanasyondaki aktivitesi incelenmiştir (2.43) (Tudose vd., 2006).



2.8.4. Furan Sentezi

Çetinkaya ve arkadaşları tarafından imidazolidin-2-iliden ve benzimidazolidin-2-iliden çekirdeği içeren Ru-NHC kompleksleri sentezlenerek bu komplekslere yeni bir katalitik uygulama alanı oluşturulmuştur (2.44). (Z)-3-metil-pent-en-4-in-1-ol'ü 3,3-dimetilfurana dönüştürmeyi başarmışlardır (Çetinkaya, 1997).

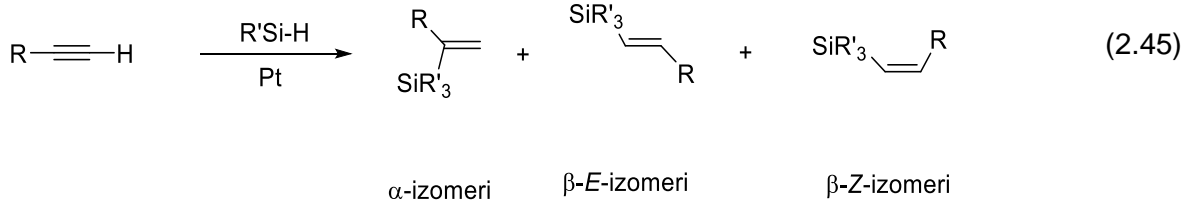


2.8.5. Hidrosilasyon

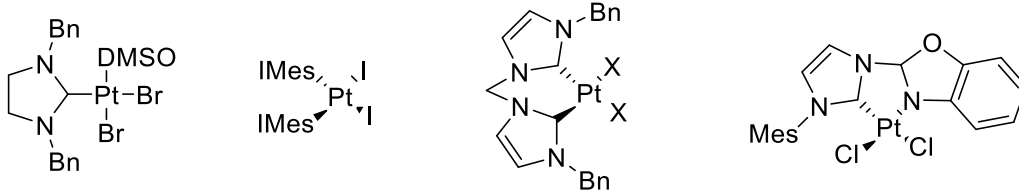
Alken ve alkinlerin hidrosilasyonu alken ve alkin silanların sentezlenmesi için oldukça önemli bir katalitik prosestir. Bu proses nükleofilik çapraz eşleşme tepkimesinde ya da aldehit, keton ve alkollerin stokiyometrik organik dönüşümlerinde kullanılan bir prosestir. Hidrosilasyon genellikle silisyum içeren polimer türevlerinin sentezinde kullanılmaktadır. Si-H

bağı oldukça tepkindir. Çoklu bağlara katılabilme özelliğinden dolayı organosilanların kimyasında hidrosilasyon oldukça önemli bir yere sahiptir.

Karstedt'in sentezlemiş olduğu $[Pt_2(\text{divinil-disiloksan})_3]$ kompleksinin hidrosilasyon tepkimesinde istenmeyen izomerlerinde oluşmasına sebep olduğu görülmüştür. Markovnikov katılımı sonucu α -izomeri oluşmakta anti-Markovnikov katılımı ile de β -izomerleri oluşmaktadır (2.45) (Berthon-Gelloz vd., 2005).

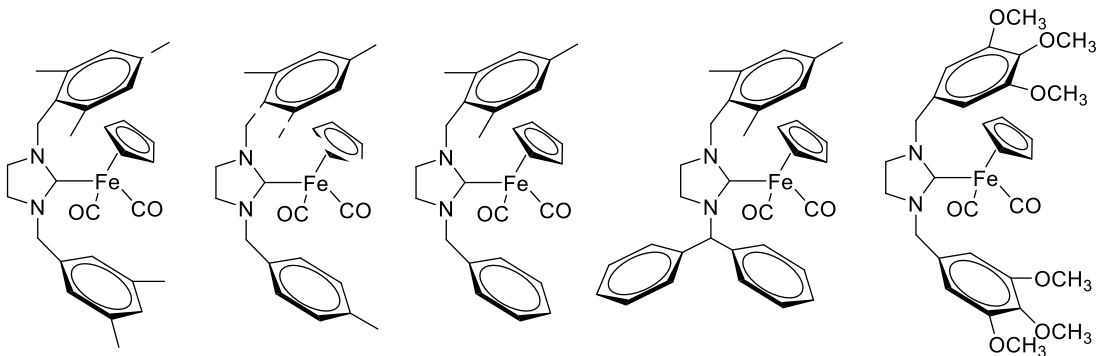


Bu yan ürünlerden dolayı kimyasal ve stereoseçici özelliğe sahip olan katalizörler sentezlenmeye başlanmıştır. Pt-NHC bağının daha kuvvetli olması dolayısıyla bu tür komplekslerin sentezi artmıştır (Şekil 2.9).



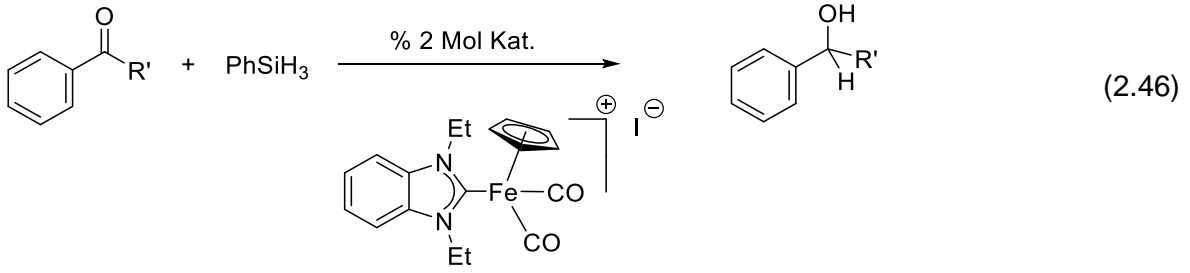
Şekil 2.9. Alkin hidrosilasyonunda kullanılan Pt-NHC kompleksleri

Özdemir ve grubu çeşitli Fe-NHC kompleksleri sentezlemişler ve bu komplekslerin hidrosilasyon tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (Şekil 2.10) (Demir vd. 2013).



Şekil 2.10. Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen Fe-NHC kompleksleri.

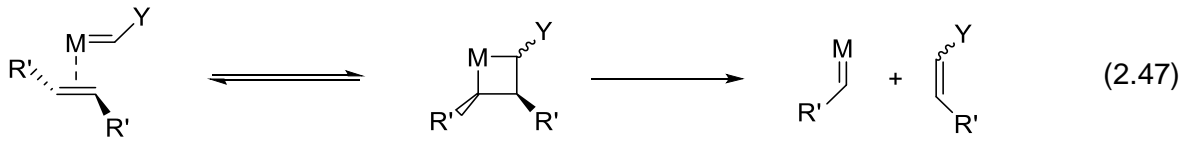
Kumar ve arkadaşları NHC ve Cp ligantlarını bir arada bulunduran katyonik demir (II) komplekslerini sentezleyerek karbonil bileşiklerinin hidrosilasyonundaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (2.46) (Kumar vd., 2014).



2.8.6. Olefin Metatezi

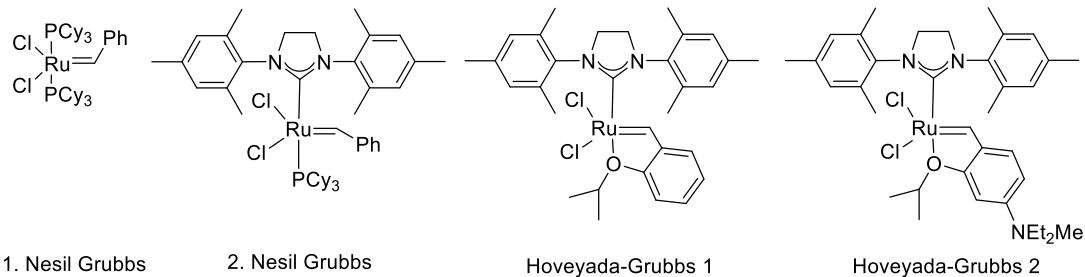
İki farklı türden olefinin sübstituentlerinin yer değiştirmesi durumuna olefin metatezi denilmektedir (2.47). Olefin metatezi hem popüler hem de kullanışlı bir yöntemdir. Bir geçiş metal karben katalizörlüğü varlığında olefinik çift bağın etrafındaki grupların yer değiştirmesi sonucunda:

- Çapraz Metatez [CM]
- Halka Kapanma Metatezi [RCM]
- Halka Açılma Metatezi (Polimerizasyonu) [ROM(P)]
- Asiklik Dienlerin Metatez Polimerizasyonu [ADMP] oluşmaktadır.



Reaktif olmayan gruplar ile oldukça reaktif çoğu fonksiyonel grupların yer değiştirmesi olefin metatezinin güçlü başarısı sonucunda meydana gelmektedir. Bazı katalizörler ile oda sıcaklığında sulu ortamda fonksiyonel grup içeren başlangıç maddeleri sentezlenebilmektedir (Trnka ve Grubbs, 2001). Buda ticari anlamda oldukça büyük bir başarı kabul edilmektedir.

Biyomoleküler kimya, kimya ve kimya sanayinde olefin metatezinin başarısı tartışılmazdır. Olefin metatezinde kullanılan bazı kompleksler Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11. Olefin metatezinde kullanılan bazı bileşikler

2.8.7. Hidrojenasyon

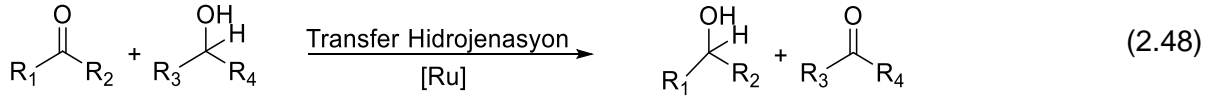
Hidrojenasyon doğal ve organik bileşiklerin sentezinde kritik bir basamak ve endüstriyel olarak çok önemli bir prosestir. Hidrojen transferinde homojen katalizör olarak Rh

(Wilkinson Katalizörü), Ir (Crabtree Katalizörü ve Vaska Katalizörü), Ru ve Os katalizörleri ((RuClH(PPh₃)₃, RuH(CO)(PPh₃)₃, RuClH(CO)(PCy₃)₂, OsClH(CO)(P*i*-Pr₃)₂) kullanılması ile gerçekleştirilmektedir.

Hidrojenasyonda NHC ligantları fosfin ligantlarının yerine kullanılabilir. Homojen katalizde yapıda fosfin yerine NHC ligantlarının bulunması sistemi termal yönden daha kararlı yapar ve katalitik aktivite daha yüksektir (Dragutan vd., 2007).

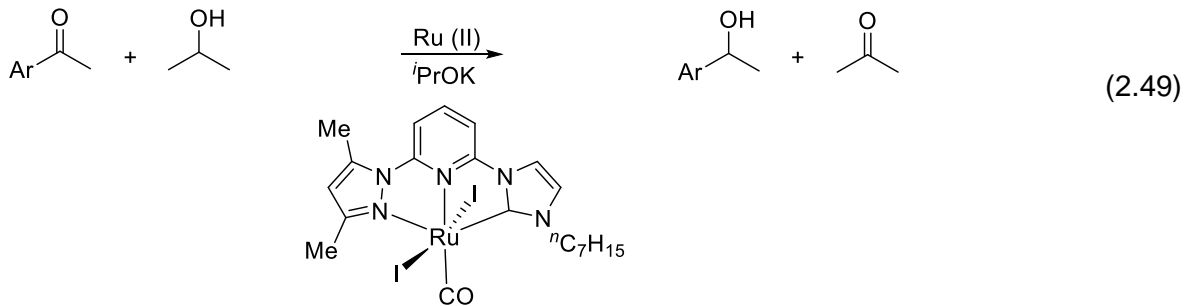
2.8.8. Transfer hidrojenasyon

Transfer hidrojenasyon alışılmış katalitik hidrojenasyona göre daha ılımlı şartlar sağlayan alternatif bir yöntemdir. Özellikle ketonların indirgenmesinde öne çıkmaktadır (2.48) (Kitamura vd., 2004; Blaser vd., 2003).

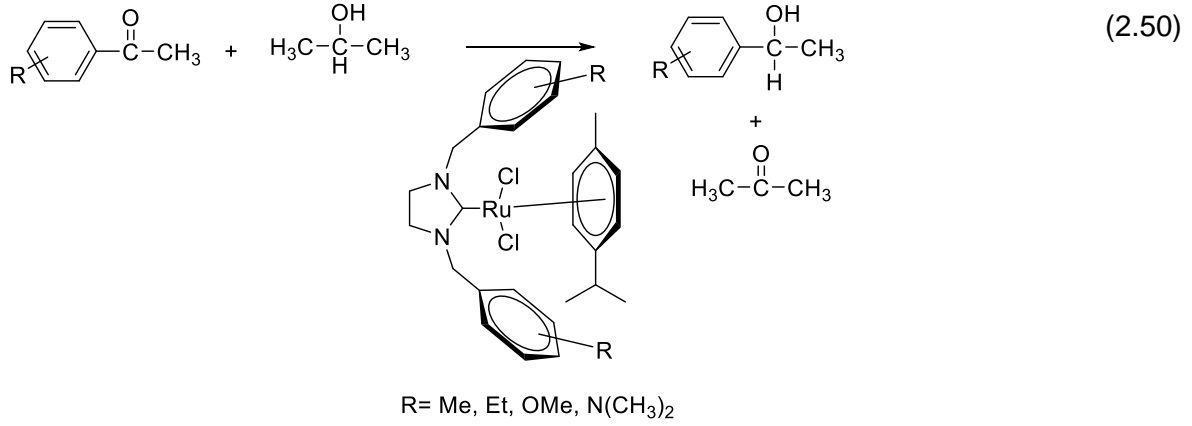


Hidrojen ajanı ile hidrojeni karşılaştırdığımızda; düşük maliyeti, basit ve güvenli çalışılması büyük ölçekli sentezlerde oldukça önemlidir. Ayrıca, transfer hidrojenasyon çevreci metotlara ilginin artması ile suyun kullanımının artmasına neden olmaktadır. Bu proses çoğunlukla bir organik çözügen veya suyun hidrojen kaynağı olarak kullanılması ile doymamış bir bileşiğe hidrojenin transferini gerçekleştirmektedir. Pd, Rh, Ir ve Ru katalizörleri ya da iyonik sıvı veya polimer destekli katalizörler de bu tepkimede oldukça başarılı dönüşümler gerçekleştirebilmektedir.

Fanlong ve arkadaşları tarafından piridil destekli pirazol NHC Rutenyum kompleksleri sentezlenmiş ve hidrojen transferindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir (2.49) (Zeng ve Yu, 2008).

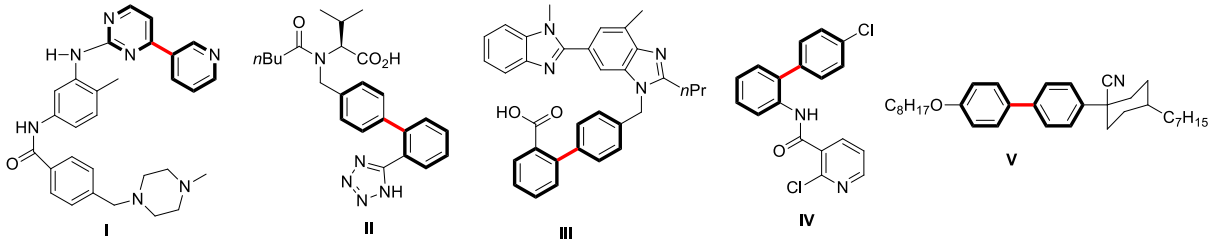


Özdemir ve ekibi tarafından yeni rutenyum karben kompleksleri sentezlenerek ketonların transfer hidrojenasyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiş ve yüksek verimlerde sonuçlar elde edilmiştir (2.50) (Gürbüz vd., 2012).



2.9. Biaril Bileşikleri ve Katalitik Olarak Sentezi

Birçok doğal ürünün ve materyalin temel iskeletini oluşturan biariller ve sentezleri bilim dünyasında yüz yıldan uzun bir süredir önemli bir odak noktası olmuştur (Hassan vd., 2002; Hussaina ve Singha, 2014). Kromofor olarak biariller, antibiyotikler, antikanser, antifungal ve antihipertansif ajanlar gibi birçok ilaçta bulunur. Buna ek olarak, bazı zirai kimyasalların ve sıvı kristal ekranların ayrılmaz bir parçasıdır (Horton, vd., 2003). Glivec (I), Valsartan (II), Telmisartan (III) ve Boscalid (IV) gibi ekonomik öneme sahip çoğu ilacın ve tarımsal kimyasalın yanı sıra NCB807 (V) gibi likid kristal bileşiklerinin yapılarında bi(hetero)aril birimleri bulunmaktadır (Şekil 2.12) (Ackermann, 2009).



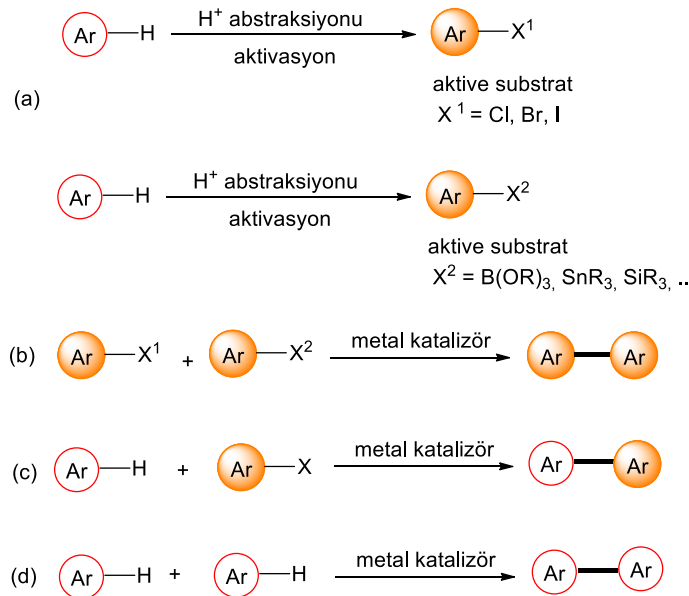
Şekil 2.12. Endüstriyel açıdan önemli bazı bi(hetero)aril bileşikleri.

Ullmann ve Goldberg tarafından yapılan ilk çalışmalar incelendiğinde, bi(hetero)aril bileşiklerinin rejioselektif sentezi için yaygın olarak, organik (pseudo)halojenürler ile sitokiyometrik miktarda organometalik bileşiğin kullanıldığı ve bi(hetero)aril bileşiklerinin geçiş-metal katalizli çapraz-eşleşme tepkimeleri sonucu elde edildikleri görülmektedir (Ullmann ve Bielecki, 1901). Bu tür çapraz-eşleşme tepkimeleri günümüzde C(sp²)-C(sp²) bağının oluşumu için fazla tercih edilmemektedir.

C-H bağı organik bileşikler içinde bulunur ancak sınırlı reaktiviteye sahiptir. Bununla birlikte, işlevselleştirilmesi kritik öneme sahiptir. Friedel-Crafts reaksiyonları C-H bağlarını işlevselleştirmek için tarihsel olmalarına rağmen, aromatik halkaya sadece yönlendirme geniş bir etkisi ile birlikte alkil veya açıl grupları eklenmektedir (Ruff, 1964; Li vd., 2009). Biaril

kısımları çoğunlukla, örneğin Suzuki, Mizoroki-Heck, Negishi ve Stille eşleme reaksiyonları [Şema 2.7 (b)] gibi geçiş metali katalizörleri gerektiren yöntemlerle elde edilir (Anctil ve Snickus, 2008; Nicolaou vd., 2005; Satanforth, 1998). Oysa, bu yöntemlerin çoğu, yüksek oranda verimli ve seçicilik sağlanabilmesi için eşleşen maddelerin bir ya da her ikisinin önceden işlevselleştirilmesini gerektirmektedir. Geleneksel yöntemler, B, Sn, Si, Mg ve Zn içeren organometalik reaktiflerin ve aril halojenürlerin [Şema 2.7 (a)] reaksiyonlarını içerir ve iki önemli dezavantaja sahiptir: (i) reaktiflerin aktivasyonu ve (ii) organik atık bileşiklerinin oluşumu. Geçiş metali katalizörleri de kullanılsa, etkinleştirme sert reaksiyon koşullarda yapılmakta ve ardından çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleşmesiyle ortamdaki uzaklaştırılmasını gerektirir. Bu işlemler çok basit değildir ve genellikle saflaştırma gerektirir, bu da maliyeti arttırır. Sonuç olarak, özellikle ilaç endüstrilerinde, çevresel etkiyi azaltmak ve geleneksel sentetik yöntemlerle ilgili maliyeti düşürmek için çevre dostu alternatif yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

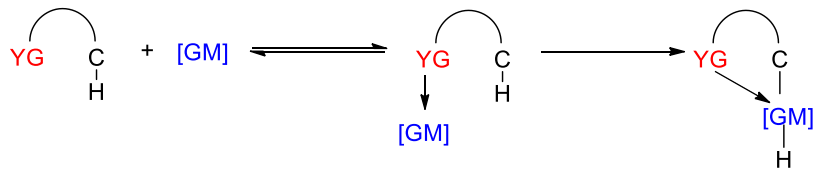
Bu, geleneksel aril-aril bağ oluşum yöntemlerinin sorunlarıyla mücadele için yeni çapraz bağlama yöntemlerinin geliştirilmesine ilgi artmaktadır. İlaç endüstrilerinin çoğunun tercih ettiği bu gibi bileşiklerin sentezi için modern yöntemler, substratlardan bir ya da her ikisinin C-H bağ aktivasyonuna dayanır (Constable vd., 2007; Campeau an Fagnou, 2006; Ashenhurst, 2010). Tekli C-H bağ aktivasyonunda, halojenürler veya bir organometalik / karbonil reaktif ile yüklü bir aktif substrat, çeşitli metal katalizörlerinin varlığında etkinleşmiş aren ile çapraz bağlanma reaksiyonuna girer [Şema 2.7 (c)] (Yu vd, 2012; Dermenci ve Dong, 2013; Liu vd., 2011). Bu tür eşleşme, seçicilik ve yüksek verimlilik açısından oldukça gelişmiştir. Bununla birlikte, hala bazı dezavantajları vardır, örneğin aktive edici grupların oluşturulması / uzaklaştırılması ve atık sorunu gibi.



Şema 2.7. Çapraz eşleşme tepkimeleri.

Biarillerin oluşturulmasına yönelik diğer yaklaşım, iki hidrojen atomunun net kaybıyla iki C-H bağının aktivasyonu yoluyla oksidatif C-C bağ oluşumudur [Şema 2.7 (d)] (Sanhueza vd., 2013; Yeung ve Dong, 2011). Çift C-H aktivasyon metodolojisi substratların önceden etkinleştirilmesini gerektirmeden reaksiyon verimliliğini artırır; bu yöntem nispeten daha çevreci ve atom ekonomi ilkesine uymaktadır. Bununla birlikte, çift C-H aktivasyonu ile etkileşim, (i) C-H bağının kuvveti nedeniyle prosesin termodinamik olarak istemsiz olması ve (ii) C-H bağlarının birden fazla bulunması nedeniyle rejioselektif oksidatif bağlanmanın zorluğu gibi dezavantajlar vardır. Ancak araştırmacılar, istenmeyen homoeleşme ürünlerinden kaçınmak için reaksiyon koşullarını dikkatle seçerek ve yeni oluşan C-C bağının konumu, iki substratın sterik ve elektronik niteliği tarafından belirlendiğinden, uygun kompleks substratları seçerek, bu zorlukların üstesinden gelmek için farklı yollar araştırmaktadırlar (Alberico vd., 2007).

Organik moleküllerde C-H bağları farklı dissosiyasyon enerjilerine sahip olduğu için bu durum, direkt arilasyon tepkimeleri için rejioselektif yöntemlerin gelişimi açısından önemli sorun teşkil etmektedir. Kullanılan substratın elektronik özellikleri substratın reaktivitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Böyle bir tepkime ancak substratın elektronlarını vermesi ile gerçekleşebilir. Bu durum elektron eksikliği bulunan polihalojenli benzen türevleri gibi arenlerin yanı sıra heteroarenler için de geçerlidir. Bunun aksine, elektronik olarak nötral arenler kullanıldığında dönüşümler genellikle yetersiz seçiciliktir. Bundan dolayı, yönlendirici grupların kullanıldığı yöntemler geliştirilmiştir. Burada Lewis bazı özelliğine sahip yönlendirici bir grup, C-H bağının molekül içi bölünmesini mümkün kılan bir geçiş-metal katalizörüne koordine olmuştur (Şema 2.8) (Omae, 2004). Bu tarz bir metal halkalı yapı molekül içi direkt arilasyonun oldukça yüksek bir seçicilikte gerçekleşmesini mümkün kılar.



Şema 2.8. Yönlendirici grupların (YG) kullanılması sonucu C-H bağlarının rejioseçici molekül içi ayrılması.

C-H bağ aktivasyonunda yayınlanan çok sayıda review ağırlıklı olarak poliaren sentezi için palladyum katalizli arilasyon (Pascual vd., 2007), aril-aril bağ oluşumu Alberico vd., 2007), heterosikillerin doğrudan arillenmesi (Zhang, 2009), katalitik dehidrojenatif çapraz bağlanma reaksiyonları (Fagnou, 2010) ve C-H aktivasyonu yoluyla palladyum katalizli oksidatif bağlanma Sun vd., 2010) tepkimelerini içerir. Proje konusu 9. Grup metalleri (Co, Rh ve Ir) üzerine olduğundan aşağıda bu metallerin katalizlediği C-H arilasyon tepkimeleri

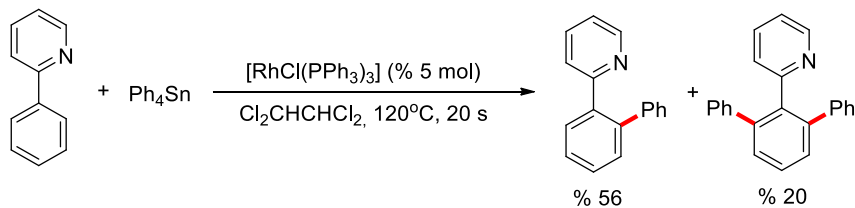
özetlenmiştir. Bu alanda Rh kompleksleri ile ilgili çalışma daha fazla olduğu için öncelikle rodyum, ardında Co ve Ir kompleksleri özetlenmiştir.

Aktive edilmemiş arenlerle önceden aktive edilmiş türlerin, biaril oluşumuna yol açan çapraz bağlanma reaksiyonları literatürde yaygın olarak tanımlanmıştır (Friedel ve Crafts, 1877; Daugulis vd, 2009; Liu vd., 2009; Hartwig, 2006). Geçtiğimiz yıllarda çeşitli geçiş metalleri (örneğin Pd, Rh, Ru, Cu ve Fe), aril-aril, aril-alkil ve alkil alkil bağ oluşumuna yol açan sp^2 ve sp^3 C-H bağ aktivasyonları için kullanılmıştır. Bununla birlikte, metal katalizli reaksiyonların çoğunda, bor, kalay, magnezyum veya çinko metali içeren bir organometalik reaktif formunda aktifleştirilmiş bir substrat ve bir C-H bağını etkinleştiren aktive edilmemiş bir substrat gerekmiştir. Bu reaksiyonların mekanizması yaygın olarak incelenmiştir (Ackermann, 2011; Tang vd., 2011; Tan vd., 2012, Garcia-Melchor vd., 2011; Livendahi ve Echavarren, 2010). Biaril sentezine yol açan tek CH bağ aktivasyonu iki şekilde gerçekleşir: (i) yönlendirici grupların varlığında ve (ii) yönlendirici grupların yokluğunda.

Geçiş metali ile katalizlenen doğrudan doğruya C-H bağı bölünmesi yoluyla arilasyon, son yıllarda çok büyük ilgi görmüştür. Açilamino, piridil, karboksil, oksazoil, hidroksi ve oksim gibi bazı işlevsel grupların varlığı genellikle orto aromatik C-H bağının aktivasyonuna yardımcı olur.

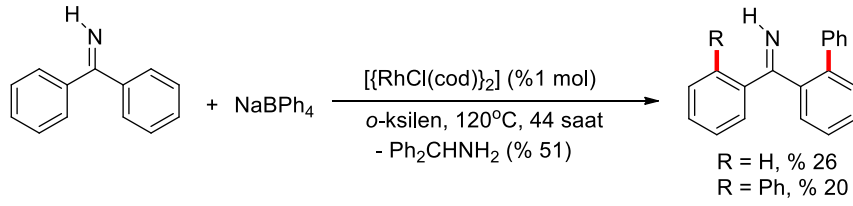
2.9.1. 9. Grup Metalleri Katalizörlüğünde Biaril Bileşiklerinin Sentezi

Organometalik reaktiflerle oksidatif geçiş-metal katalizli direkt arilasyonun ilk örneği Oi, Fukita ve Inoue tarafından 2-aril-sübstitüye piridinler de arilleme maddesi olarak kalay bileşikleriyle Wilkinson katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şema 2.9) (Oi vd., 1998; Peterson, 2005). Bu reaksiyonlar kelatlaşmanın etkisinin bir sonucu olarak bölgesel olarak ilerlemiştir. Katalitik sistemin mekanizması hakkında detaylı bilgiler açıklanmamasına rağmen, çözücü bu dönüşümlerde muhtemelen oksitleyici madde olarak kullanılmıştır.



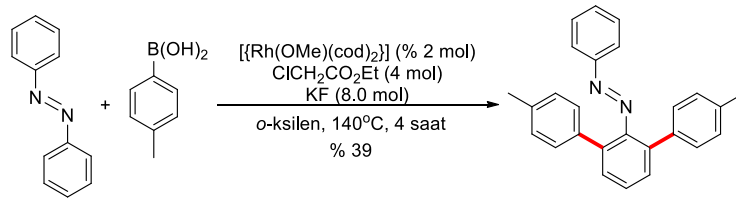
Şema 2.9. 2-Fenilpiridin'in kalay türevleriyle arilasyonu.

Miura ve arkadaşları, daha az toksit tetrafenil borat kullanarak önemli bir ilerleme elde etmiştir (Şema 2.10) (Ueura vd., 2005; 2006).



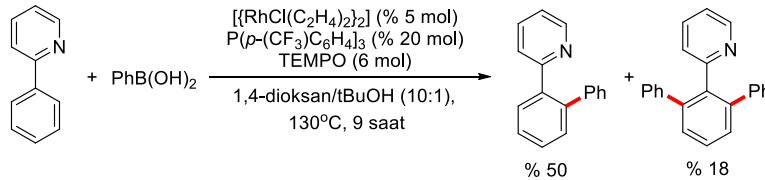
Şema 2.10. NaBPh₄ ile rodyum katalizli direkt arilasyon.

Daha yakın zamanlarda, bu problem oksitleyici olarak etil kloroasetat ilavesiyle çözülmeye çalışılmıştır (Miyamura vd., 2008). Yönlendirici gruplar olarak imidazoller, piridinler veya oksazolinler taşıyan arenler etkili bir şekilde arillenmiştir. Özellikle azobenzen'in uygun bir substrat olduğu ortaya çıkmış ve bu borik asitler daha uygun arillemeye maddesi olarak görev yapmıştır (Şema 2.11).



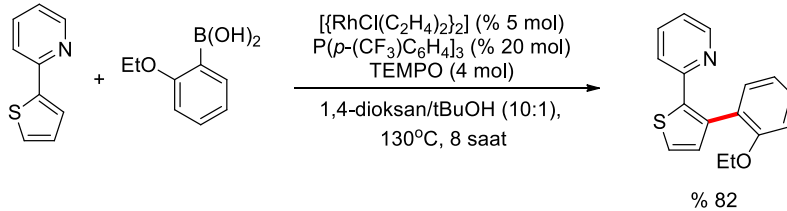
Şema 2.11. Rodyum katalizli azobenzen arilasyonu.

Vogler ve Studer tarafından, terminal oksidan olarak 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksil (TEMPO) ile rodyum katalizli direkt arilasyon gerçekleştirilmiştir (Şema 2.12) (Vogler ve Studer, 2008).



Şema 2.12. TEMPO ilavesiyle arilasyon.

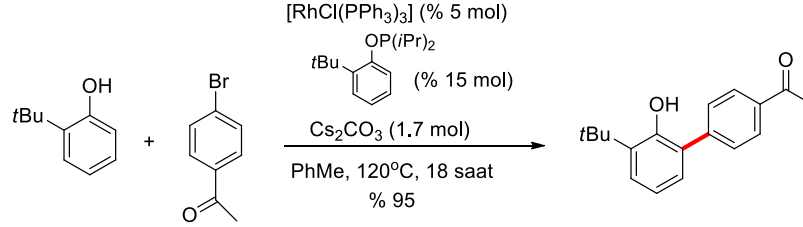
Bu işlemlerle, arenlerin C-H bağlarının işlevselleştirilmesi ile sınırlı kalmamış heteroarenlere doğrudan arillenmesi de yapılmıştır (Şema 2.13).



Şema 2.13. Heteroarenlere rodyum katalizli arilasyonu.

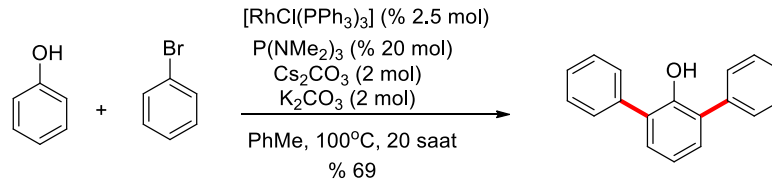
Fenollerin C-H bağlarının doğrudan işlevselleştirilmesi, aril bromürlerle rodyum katalizli direkt arilasyon yoluyla gerçekleştirilmiştir. Bedford ve arkadaşları katalizör olarak fosfitlerin

varlığında Wilkinson katalizörü ile etkili dönüşümlerin gerçekleştiğini bildirmiştir (Bedford ve Limmert, 2003). İlimli reaksiyon koşulları göz önüne alındığında, bu katalitik sistem çeşitli önemli fonksiyonel gruplara tolerans göstermesine rağmen ancak orto sübstitüye fenollerle sınırlanmıştır (Şema 2.14).



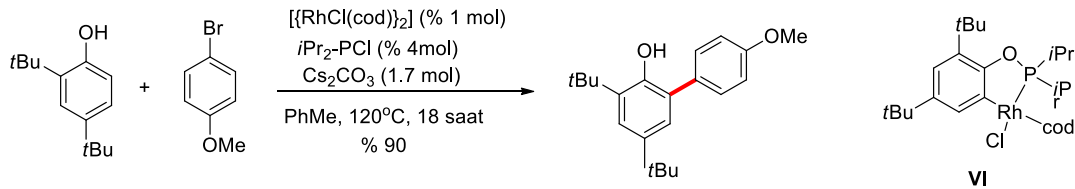
Şema 2.14. Fenolün rodyum katalizli arilasyonu.

Bu kısıtlama, hem Oi, Inoue ve arkadaşları hem de Bedford ve Limmert, tarafından bağımsız bir şekilde kokatalizör olarak ucuz $P(NMe_2)_3$ 'ün kullanılması ile giderilmeye çalışılmıştır. Böylece $\{[RhCl(cod)]_2\}$ ve $P(NMe_2)_3$ katalizör sisteminin, orto sübstitüye olmayan fenollerin arilasyonunda uygulanabilir olduğu kanıtlanmıştır (Şema 2.15) (Oi vd, 2003; Bedford ve Limmert, 2003).



Şema 2.15. Fenollerin diarilasyonu.

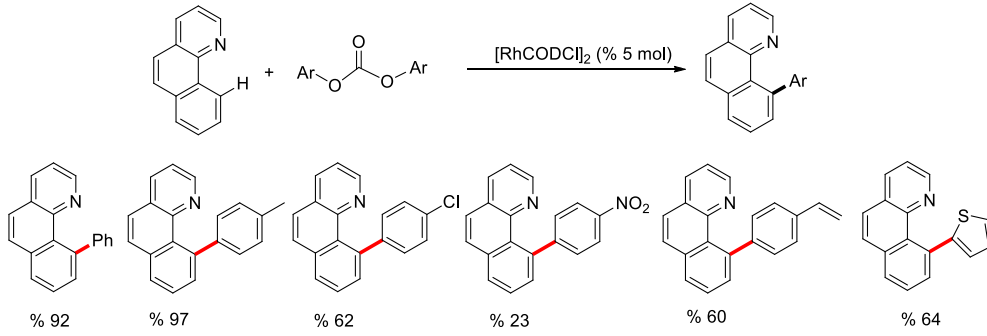
Daha az toksik alternatif olan klorofosfinler, fenollerin rodyum katalizli direkt arilasyonunda daha önceleri kullanılmamıştır (Bedford vd., 2008). İncelenen farklı klorofosfin ligantları arasından iPr_2PCl en etkili katalizörü oluşturmuş ve ayrıca katalizör miktarında önemli bir azalma sağlamıştır (Şema 2.16). Bununla birlikte yüksek verim sadece orto sübstitüye fenollerle elde edilmiştir. Bağımsız olarak hazırlanmış havaya dayanıklı rodyum kompleksinin (VI) da katalitik olarak aktif olduğu gösterilmiştir. Spektroskopik veriler, bu kompleksin reaksiyon koşulları altında *in situ* olarak oluştuğunu göstermiştir.



Şema 2.16. Klorofosfinle fenol arilasyonu

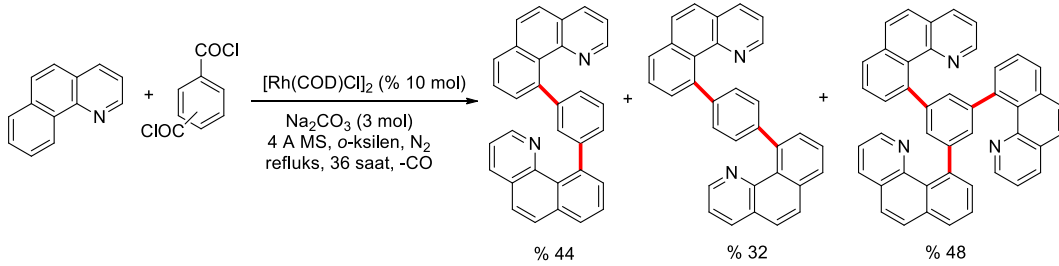
Rodyum bileşikleri, arenlerin ve heteroarenlere alkilasyonu, alkenilasyonu ve arilasyon reaksiyonları için kullanılmaktadır (Colby vd., 2010). Bu alanda en önemli ilerleme Yu ve arkadaşları tarafından açıl klorürlerin dekarbonilasyon ile yapılan aril-aril bağ oluşumuyla olmuştur (Şema 2.17) (Jin vd., 2009). Fosfin içermeyen koşullar altında arenlerin

[Rh(COD)Cl]₂ katalizli doğrudan arilasyonunda uygun substratlar olarak aril klorürler, benzoik ve sinamik anhidrid olmuştur.



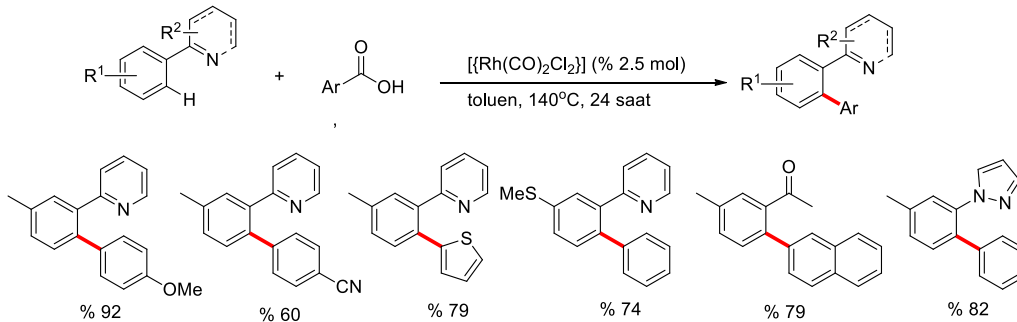
Şema 2.17. Dekarbonilasyonla rodyum katalizli arilasyon.

Yu ve arkadaşları 2010 yılında rodyum katalizörlü poliaren sentezini Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirdiler (Şema 2.18) (Ye vd., 2010). Orto-ksilen içinde izofitaloil diklorür, tereftaloil diklorür ve 1,3,5-trikarbonil klorobenzen ile benzokinonun refluksuyla oldukça iyi verimlerde (% 32-48) poliaryl elde edilmiştir.



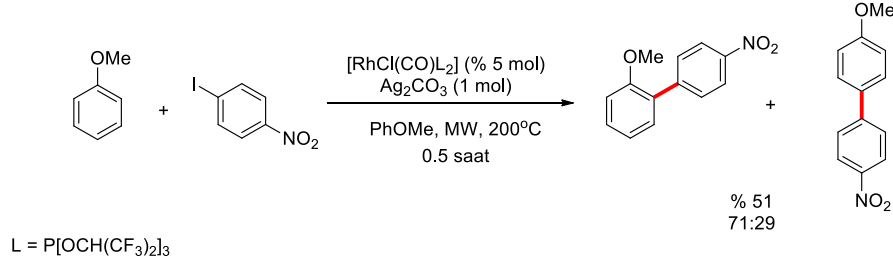
Şema 2.18. Arilasyonla poliaren sentezi.

Shi ve arkadaşları, karboksilik asitlerin arenlerle rodyum katalizli eşleşmesinde katalizör olarak [Rh(CO)₂Cl]₂ ve di-tert-bütül dikarbonatın bir katkı maddesi olarak kullanarak toluen içerisinde 140°C'de biarilleri (% 48-92) elde ettiklerini bildirmişlerdir (Şema 2.19) (Pan vd., 2013). Benzokinolon, oksazol, pirazolil ve imin grupları, iyi verimlerde biaril vermek üzere yönlendirici gruplar olarak görev yapmaktadır (% 48-88).



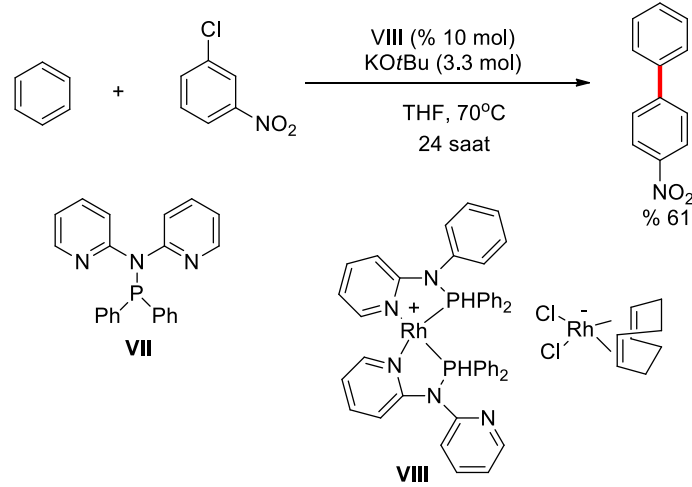
Şema 2.19. Arenlerin karbosiklik asitlerle arilasyonu.

Yönlendirici gruplar olmaksızın basit arenlerin rodyum katalizli direkt arilasyonu güçlü bir π -alıcı olan $P[(OCH(CF_3)_2)_3]$ ligantı ile mikrodalga şartlarında gerçekleştirilmiştir (Yanagisawa vd., 2006; 2008). Monosüstitüye arenlerin doğrudan arillenmesinde, kelatlaşma kontrolünün olmaması, orto- ve para süstitüye rejiomerlerin karışımlarının oluşmasına neden olmuştur (Şema 2.20).



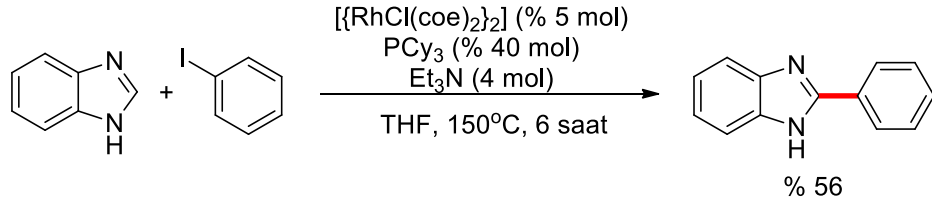
Şema 2.20. Anisolün rodyum katalizli arilasyonu.

$[{\text{RhCl}(\text{cod})}_2]$ ve P, N ligantından oluşan *in situ* katalitik sistemin yanı sıra izole edilmiş homobimetalik kompleks **VIII**'in, elektronik olarak aktive edilmemiş arenlerin moleküllerarası doğrudan arilasyonunu katalizlediği gösterilmiştir. Burada, aril iyodürlere ve bromürlere ilaveten, aril klorürler kullanılabilmiştir (Şema 2.21) (Proch ve Kempe, 2007).



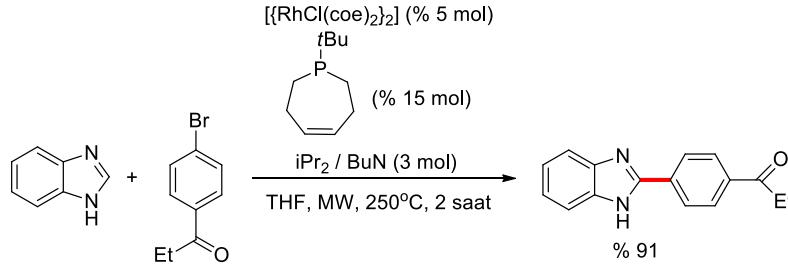
Şema 2.21. Aril klorürlerin direkt arilasyonu.

Bergman, Ellman rodyum katalizörlü elektronca zengin N-heteroareenlerin doğrudan arilasyonlarını geliştirmişlerdir (Lewis vd., 2004). Burada, aril iyodürler kullanılarak $[{\text{RhCl}(\text{coe})}_2]$ ve elektron açısından zengin fosfin (PCy_3) içeren bir katalitik sistem ile benzimidazollerin C-2 konumunda arillenmiştir (Şema 2.22).



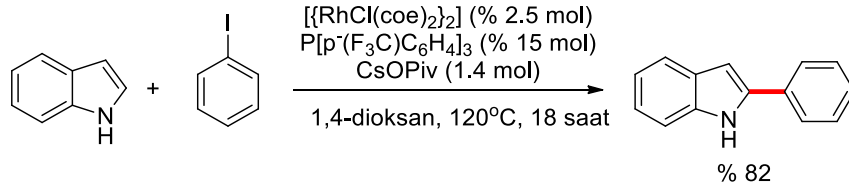
Şema 2.22. Benzimidazolün rodyum katalizli arilasyonu.

C-H bağlarının aril bromürlerle etkin şekilde arilasyonu için, fosfin ligantı değiştirilerek verim artırılmıştır (Şema 2.23) (Lewis vd., 2006, 2008).



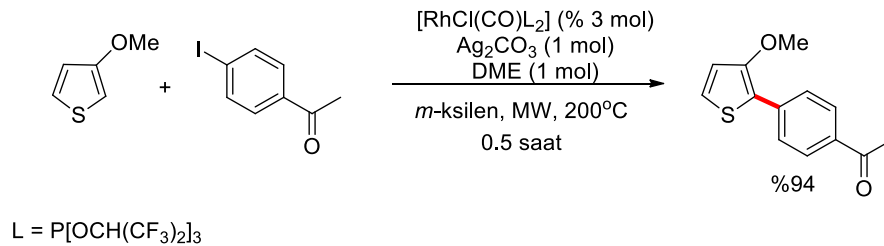
Şema 2.23. Aril bromürlerle rodyum katalizli arilasyon.

Sames ve arkadaşları, serbest pirollerin veya (aza)indollerin C-2 konumunda doğrudan arilasyonunu baz olarak CsOPiv kullanarak, elektronca zayıf fosfin ligantı içeren rodyum kompleksi ile gerçekleştirdiler (Şema 2.24) (Wang vd., 2005).



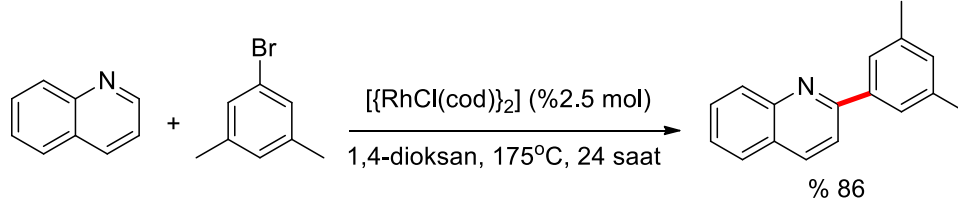
Şema 2.24. İndolün arilasyonu.

İlginç bir şekilde, bir katkı maddesi olarak DME'nin kullanılması, iyodürlerle seçici direkt arilasyona izin vermiştir. Furanlar ve tiyofenler monoarillenmiş ürünleri (Şema 2.25) oluştururken, indoller rejiiozomerlerin karışımlarını vermiştir (Yanagisawa vd., 2006, 2008).



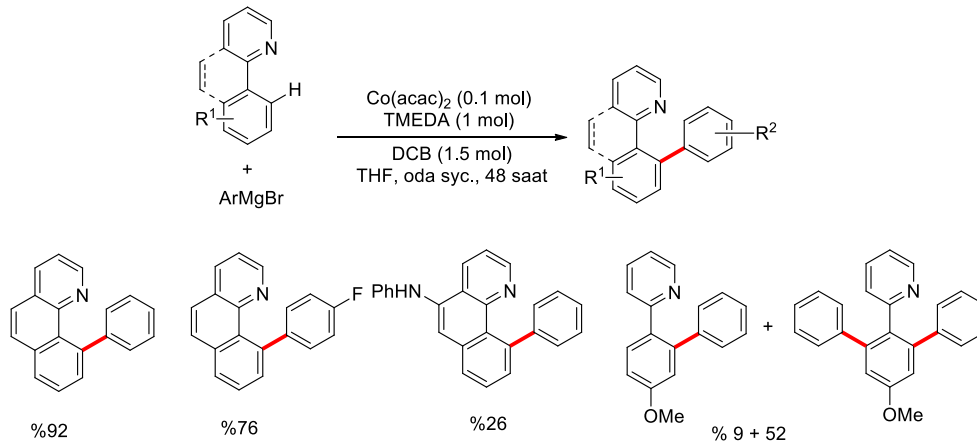
Şema 2.25. Tiyofenin rodyum katalizli arilasyonu.

Piridin türevlerinin C-H bağlarının doğrudan arilasyonunda büyük bir ilerleme, Bergman, Ellman ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Berman vd., 2008). Bu rodyum katalizli reaksiyonlar nispeten yüksek reaksiyon sıcaklıklarına ihtiyaç duysalar da, ilave ligandlara ihtiyaç duyulmamıştır (Şema 2.26).



Şema 2.26. Kuinolinin arilasyonu.

Birinci sıra geçiş metalleri arasında önemli bir element olan kobalt, doğada çeşitli kimyasal dönüşümleri etkileyen birçok metaloenzimde bulunur (Kovacs, 2005; Katayama vd., 2006; Kobayashi ve Shimizu, 1999). Fe, Ni, Cu ve palladyum gibi C-H bağ aktivasyonu için yaygın olarak uygulanan geçiş metali katalizörleri ile karşılaştırıldığında (Meijere ve Diederich, 2004), kobalt diğerlerine kıyasla daha az toksit ve daha az pahalı olmasına rağmen çok az dikkat çekmiştir (Hess vd., 2008; Gosmini vd., 2008). Son zamanlarda, kobalt katalizli çapraz bağlanma reaksiyonları çevre dostu ve potansiyel ekonomik değere bağlı olarak ilgi çekmiştir (Amatore ve Gosmini, 2008; Moncomble vd., 2009). Shi ve arkadaşları, ilk kez, benzo[h]kinolin ile aril-Grignard reaktifleri arasındaki çapraz bağlama için kobalt katalizli bir yöntemi geliştirmişlerdir (Şema 2.27) (Li vd., 2011; Moselage vd., 2016).

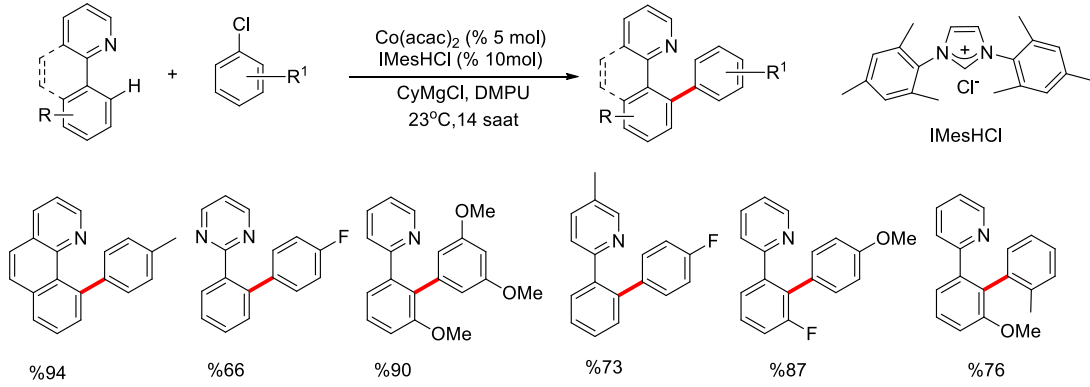


Şema 2.27. 2-Arilpiridinlerin kobalt katalizli arilasyonu

Oda sıcaklığında THF içinde TMEDA (N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin) ve DCB (1,4-diklorobenzen) varlığında katalizör olarak Co(acac)_3 'e dayanan yeni katalitik sistem % 26-92 verimle biriller vermiştir. Elektron verici gruplar içeren ArMgBr (% 93, OMe), elektron çeken

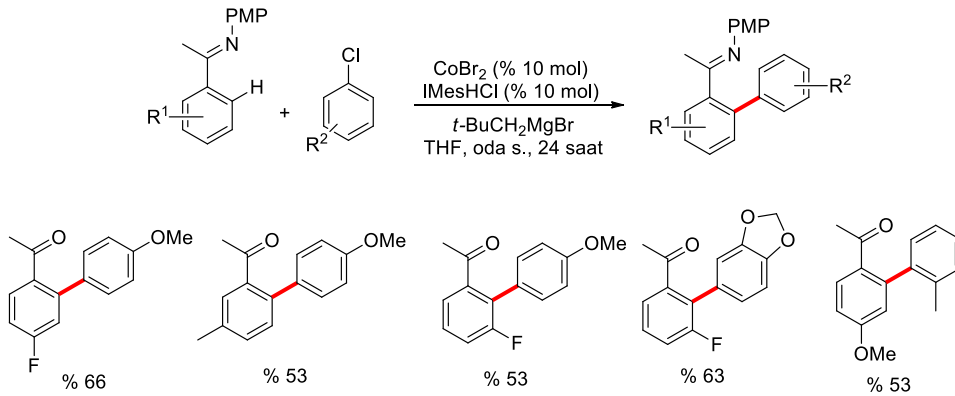
gruplar (% 76, F) taşıyanlara kıyasla yüksek dönüşümler gerçekleştirmiştir. Bununla birlikte sterik etkinin artması reaktiviteyi önemli ölçüde azaltmıştır.

Organik elektrofiller ile ilk arilasyon reaksiyonları Ackermann ve Song tarafından 2012'de yapılmıştır (Song ve Ackermann, 2012). $\text{Co}(\text{acac})_2$, NHC öncülü olarak IMesHCl ve sikloheksilmagnezyum klorürden oluşan katalitik sistem, arilpiridininin yanı sıra 2-piridil ve 2-pirimidil indollerin, fenol türevli aril karbamatla ve sülfamatlarla düşük sıcaklıklarda arilasyonuna sağlamıştır (Ackermann, 2009; To vd, 2011; Li vd., 2011; Tiecco, 1965). Bu çalışmaların devamı olarak, Ackermann grubu, elektrofil olarak kolayca erişilebilen aril klorürler de yüksek verimler elde etmişlerdir (Punji, 2013). Ligand olarak N,N - bis(mesitil)imidazolyum karben ve katalizör olarak $\text{Co}(\text{acac})_3$ ve çözügen olarak 1,3-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinon (DMPU) olmak üzere ortam sıcaklığında yüksek verimle (% 49-95) çapraz bağlama ürünleri elde etmişlerdir. Elektronca zengin ve elektron veren gruplar taşıyan substratlar, benzo[h]kinolon, piridin veya pirimidin türevleri gibi, substratlarda yüksek verimler sağlamıştır (Şema 2.28).



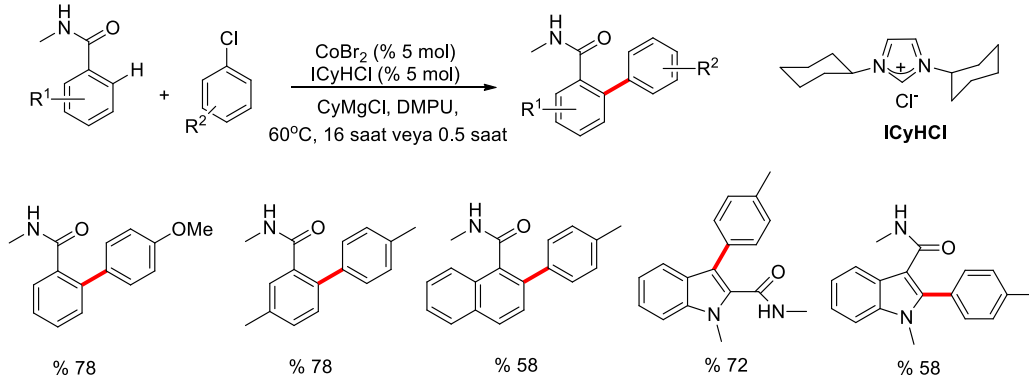
Şema 2.28. 2-Arilpiridinlerin Co-karben katalizli direkt arilasyonu.

Organik elektrofiller ile kobalt katalizli C-H arilasyon kavramı ile ilgili olarak, Yoshikai ve arkadaşları tarafından yönlendirici gruplar olarak ketiminlerin kullanılmışlardır (Şema 2.29) (Gao vd., 2012). Ketiminlerin hidrolizi, karşılık gelen orto-arillenmiş ketonları vermiştir.



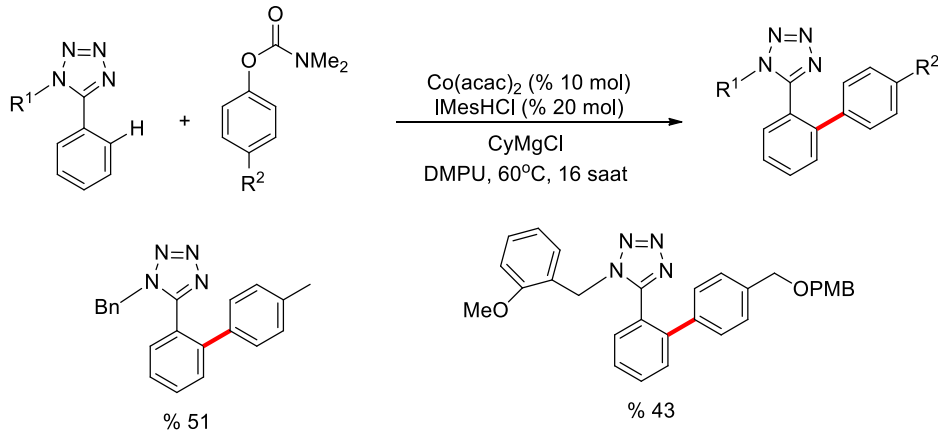
Şema 2.29. Aril klorürlerle imin arilasyonu.

Bu alandaki ilerlemeler Ackermann grubu tarafından, amidlerin yanı sıra tetrazolün uygun yönlendirme grupları olarak kullanılmasıyla elde edilmiştir (Li ve Ackermann, 2015). Benzamidlerin arilasyonu için ideal sistem, kobalt kaynağı olarak $\text{Co}(\text{acac})_2$ ve NHC öncülü ICyHCl ve sikloheksilmagnezyum klorür kullanılarak elde edilmiştir (Şema 2.30).



Şema 2.30. Benzamidlerin arilasyonu.

Düşük değerlikli kobalt katalizörünün aril tetrazollerin aril karbamatlar ile direkt olarak arilasyonu için uygun olduğu kanıtlanmıştır fakat yine de verim biraz düşmüştür (Şema 2.31).

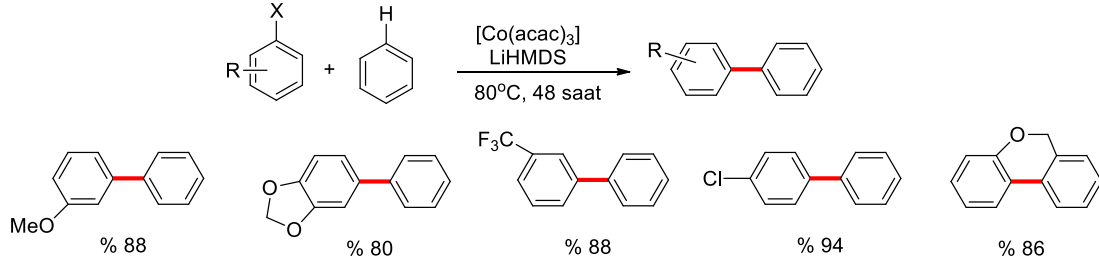


Şema 2.31. Aril tetrazollerin arilasyonu.

Aromatik substratlar üzerinde yönlendirme gruplarının olmaması, C-H bağ aktivasyonunu zorlaştırmaktadır. Bazı yüksek verimli yöntemleri geliştirilmiş olmasına rağmen yüksek seçiciliği elde etmek hala bir zorluktur (Neufeldt ve Sanford, 2012).

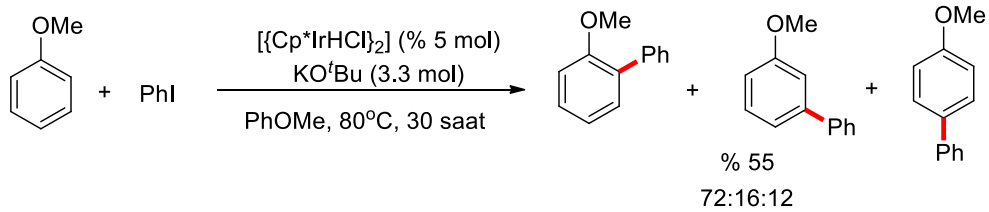
Lei ve arkadaşları, kobalt katalizli C-H bağ aktivasyonu yoluyla benzen gibi aktif olmayan bir arenin, aril iyodürler, aril bromürler ve aril klorürler içeren aril halojenürlerle nispeten ılımlı bir reaksiyon sıcaklığında birillerin sentezini gerçekleştirmiştir (Şema 2.32) (Liu, 2011). Katalizör olarak $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ ve bir baz olarak LiHMDs kullanan yüksek verimlerde (% 94) birilleri elde etmişlerdir. Elektronca zengin gruplar (Me, OMe, OCH_2O)

taşıyan aril bromürlerin, elektron çeken gruplar (F, CF₃) taşıyanlara kıyasla yüksek verimlerde (% 80-88) biaril ürettiği ve bunun diarilasyon ürünlerine yol açtığı gözlenmiştir. Benzer şekilde, aril iyodürlerin arilasyon reaksiyonlarına sorunsuz bir şekilde gerçekleşmiş ve yüksek verimlerle karşılık gelen ürünleri (% 80-94) vermiştir. [Co(acac)₃] 'ün aril klorürlerin aktivasyonunda daha az etkili olduğunu, ancak bir CoBr₂ / DMEDA katalitik sisteminin LiHMDS ile birlikte kullanıldığında biarillerin orta verimde (% 37-57) elde ettiği bildirmiştir.



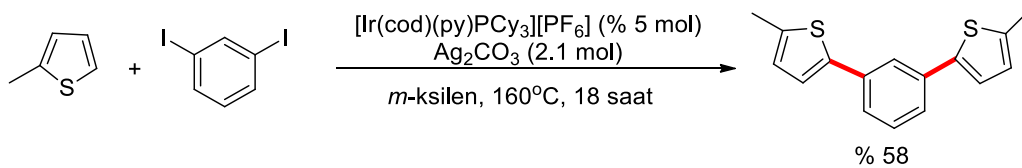
Şema 2.32. Arenlerin aril halojenürlerle kobalt katalizli arilasyonu.

İridyum katalizli doğrudan arilasyon reaksiyonlarının örnekleri çok azdır. İlk örnekte iridyum hidrür [{Cp*IrHCl]₂] kompleksinin basit arenlerin direkt arilasyonunu katalize ettiği bulunmuştur (Fujita vd., 2004). Bu reaksiyon nispeten düşük bir reaksiyon sıcaklığında ilerlemesine rağmen, aril iyodürler elektrofiller ve nispeten güçlü bir baz, yani *KOtBu* ile sınırlandırılmıştır. Monosübstitüe aren substrat olarak kullanılırken, orto-, meta- ve para-sübstitüe izomerik ürünler karışımı 72:16:12 oranında elde edilmiştir (Şema 2.33).



Şema 2.33. İridyum katalizli arilasyon.

Aril iyodürler ile elektronca zengin heteroarenenlerin doğrudan arillenmesi daha sonra Crabtree katalizörü yardımıyla ve katkı maddeleri olarak stokiometrik miktarlarda gümüş tuzları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem yüksek oranda sübstitüe edilmiş arenlerin etkin bir şekilde sentezlenmesine olanak sağlamıştır (Şema 2.34) (Join vd., 2009).



Şema 2.34. Tiyofenin Ir katalizli arilasyonu.

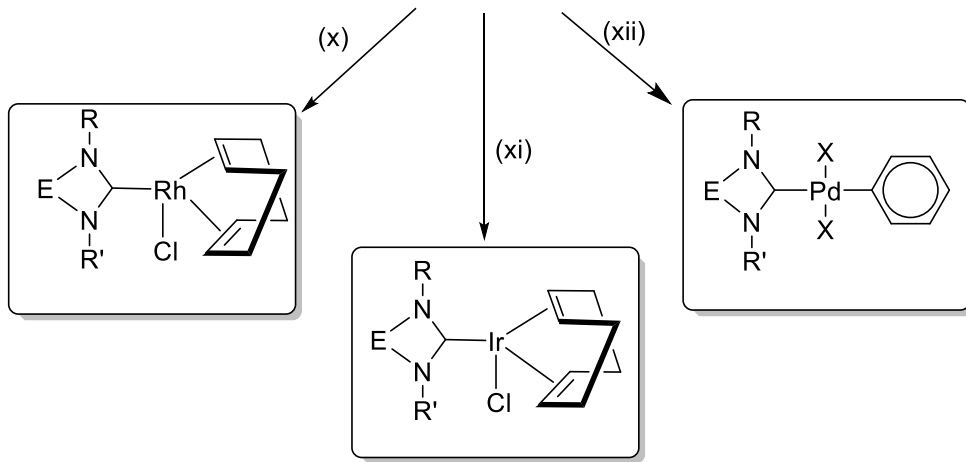
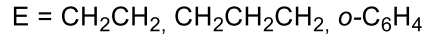
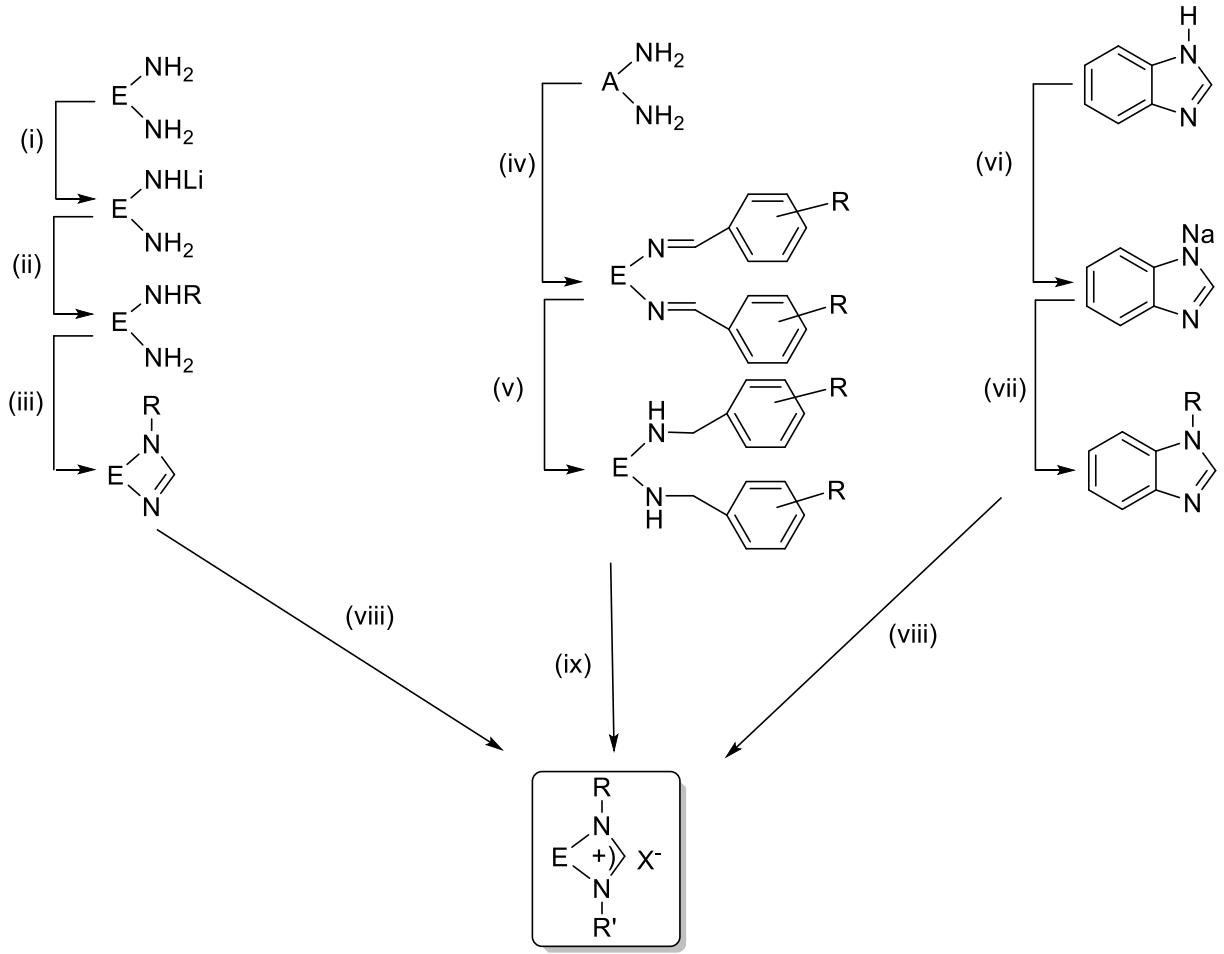
3. GEREÇ VE YÖNTEM

Sentezlenen bazı bileşikler havanın nemine ve oksijene karşı hassas olduklarından dolayı tüm deneyler inert atmosfer ortamında gerçekleştirildi ve tepkimelerde Schlenk tekniği kullanıldı. Tepkimelerde kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum uygulanıp ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldı ve daha sonra argon gazıyla dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı (Perrin vd., 1980).

Tepkimelerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler; bromoasetaldehidietilasetal, bromoasetaldehidimetilasetal, benzil klörür, 3-metoksibenzil klorür, 4-(*tert*)-bütilbenzil bromür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür, 4-metilbenzil klorür, 3-metilbenzil klorür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 3,4,5-trimetoksibenzil klorür, 3,5-dimetilbenzil bromür, 3-(triflorometil)benzil bromür, metoksietilklörür, etoksietilklörür, 2-bromoetil-1,3-dioksan, 2-(2-etoksifenoksi)etilklörür, bromoasetaldehidietilasetal, bromoasetaldehidimetilasetal, anilin türevleri, 1,3-dibromopropan, 1,4-dibromobütan, 1,5-dibromopentan sodyum hidrür, lityum, etilendiamin, *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal, toluen, etanol, *o*-fenilendiamin, etilendiamin, propandiamin, formik asit, aldehit türevleri, diklorometan, pentan, hekzan, dietil eter, piridin, tetrahidrofuran, *N,N*-dimetilformamit, 2-fenilpiridin, 1-fenilpirazol, 1-fenilpirol, izoksazol, furan, tiyofen, tiyazol, imidazol ve pirol türevleri $\text{Co}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 , $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir.

NMR spektrumları Bruker Ultra Shield 400 MHz NMR'sinde İnönü Üniversitesi Kataliz Araştırma ve Uygulama Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda alındı. Çözücü ve olarak CDCl_3 , iç standart olarak TMS kullanıldı. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spektrum 100 spektrometresinde $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alındı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazıyla belirlendi. Gaz kromatografisi analizleri Gaz kromatografisi analizleri, Shimadzu marka GC 2025 model gaz kromatografisi cihazında GC-FID sensör yardımıyla ve kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0,25 mm, kolon dolgu büyüklüğü 0,25 μm ve sıcaklık aralığı 50 oC'den 300 oC'ye kadar olan RX-5ms tipi kolon ile yapıldı.

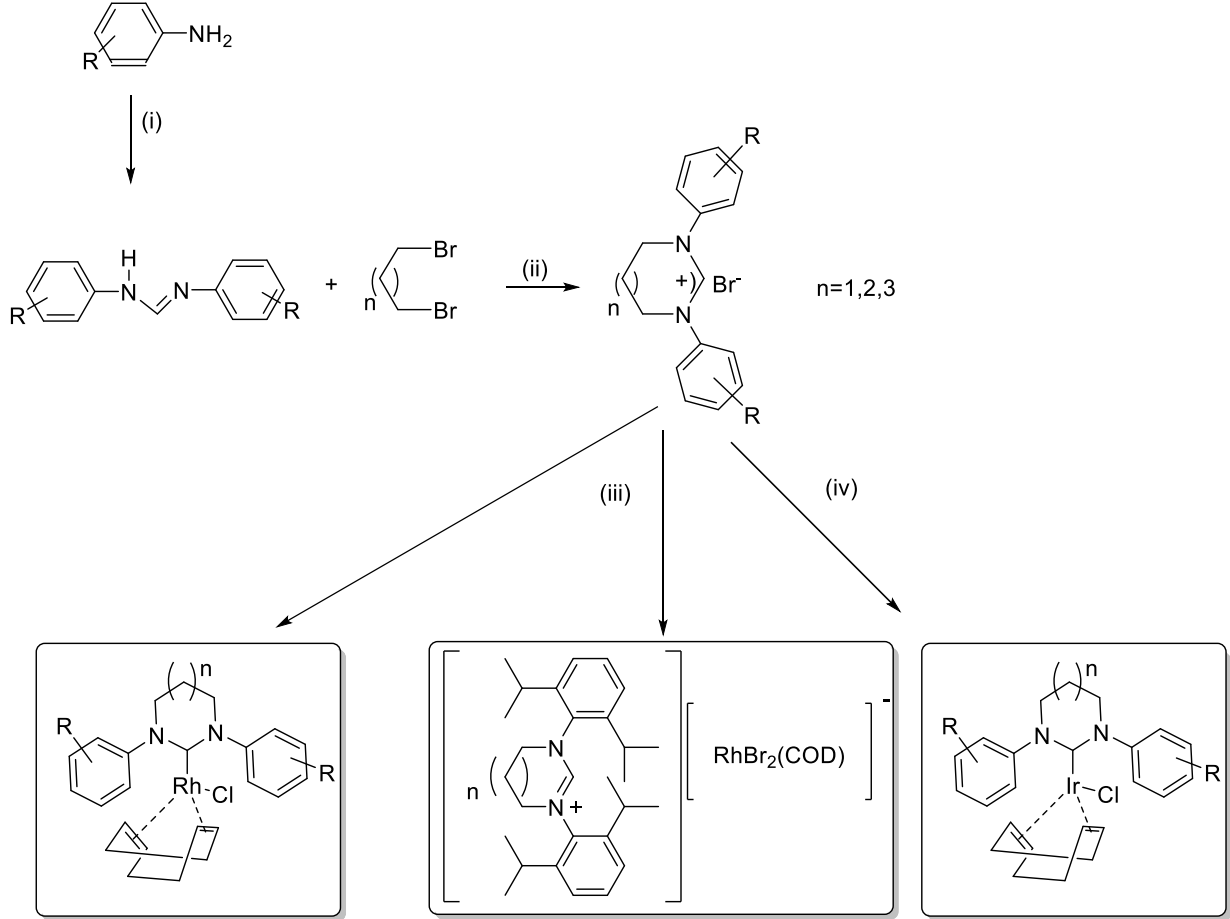
Çalışmada azot üzerinde fonksiyonel gruplar taşıyan imidazolidinyum, tetrahidropirimidinyum ve benzimidazolyum tuzları sentezlendi (Şema 3.1). Bu tuzlar kullanılarak Rh-karben, Ir-karben ve Pd-karben kompleksleri hazırlanırken, Co-karben kompleksleri hazırlanamadı.



Reaktifler ve tepkime şartları: (i) Li, 110°C, 1 saat (ii) RX, 110°C, 3 saat (iii) Me₂NCH(OMe)₂, (iv) Sübstitüye aldehitler, etanol (v) NaBH₄, metanol, (vi) NaH, thf (vii) RX, DMF, (ix) CH(OEt)₃, NH₄Cl veya NH₄BF₄, (x) [Rh(OMe)COD]₂, thf, (xi) [Ir(OMe)COD]₂, thf, (xii) PdCl₂, K₂CO₃, KX. Piridin.

Şema 3.1. Azolyum tuzu ve metal-karben komplekslerinin sentezi.

Proje kapsamında 6,7 ve 8 üyeli karben öncülleri formadinden çıkılarak sentezlendi. Sentezlenen bu tuzlar kullanılarak Rh ve Ir-karben kompleksleri hazırlandı (Şema 3.2).



Reaktifler ve tepkime şartları: (i) $\text{CH}(\text{OEt})_3$, asetik asit, 24 saat (ii) CH_3CN , 90°C , (iii) $[\text{Rh}(\text{OMe})\text{COD}]_2$, thf, (iv) $[\text{Ir}(\text{OMe})\text{COD}]_2$, thf

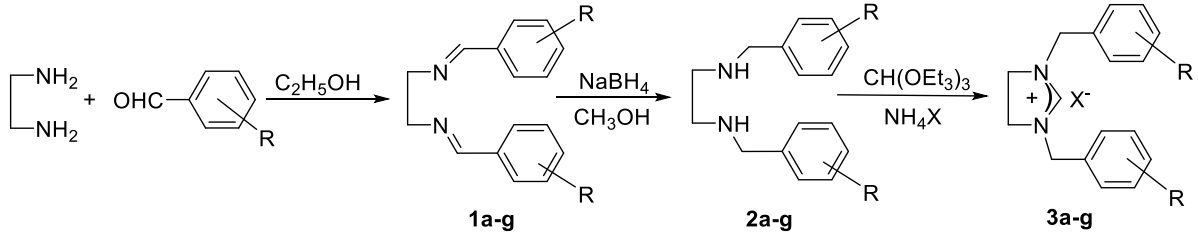
Şema 3.2. 6,7 ve 8 üyeli NHC'lerin ve komplekslerinin sentezi.

3.1. Azolyum Tuzlarının Sentezi

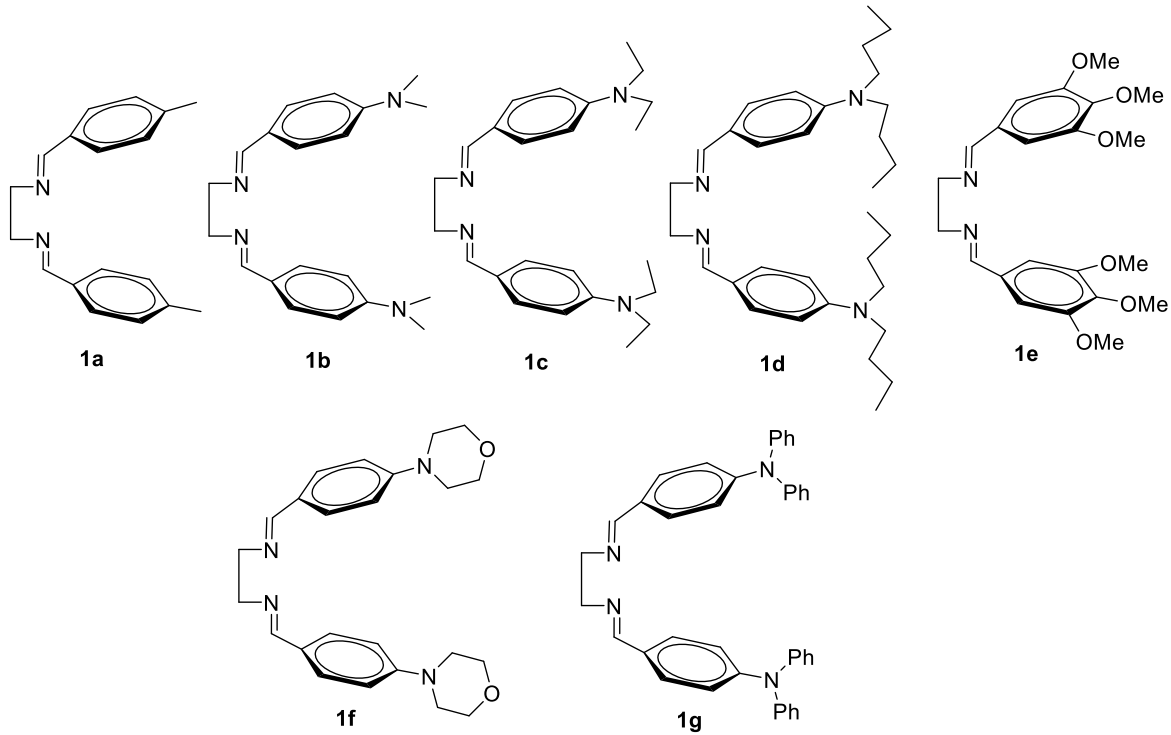
3.1.1. Simetrik imidazolidinyum tuzlarının sentezi

Aldehit (20 mmol) ve etilendiamin (10 mmol) metil alkol içerisinde bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Beyaz katı çöktü. Bu katı süzülüp etilalkol/dietileter de kristallendirildi (**1a-g**). Beyaz diimin(**1a-g**) kristalleri (10 mmol) NaBH_4 (30 mmol) ile metanol içerisinde (30 mL) oda sıcaklığında indirgendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 1N HCl ile nötralleştirildi. Daha sonra organik faz CH_2Cl_2 (3x30 mL) ile ekstrakte edilip MgSO_4 ile kurutulduktan sonra CH_2Cl_2 vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen diamin (**2a-g**) (10.0mmol), NH_4Cl (10.0 mmol) trietilortoformat içerisinde (50 mL) etil alkol distilasyonu bitene kadar 80

°C de ısıtıldı. Daha sonra 110 °C de 3 saat ısıtıldıktan sonra beyaz katı çöktü. Çöken katı süzülüp etilalkol/dietileter içerisinde tekrar kristallendirildi. Renksiz katı kristaller (**3a-g**) dietileter ile (2x10 mL) yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu (Şema 3.3).



Şema 3.3. Etilendiamin kullanılarak imin, amin ve imidazolidinyum tuzlarının sentezi.



Şekil 3.1. Etilendiaminden sentezlenen imin türevleri

1,2-Bis[*p*-metilbenzilidenamino]etan,1a

Verim: 2.3 g, %87. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.35 (s, 12H, CH₂C₆H₄(CH₃)-4); 3.94 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 7.18 ve 7.59 (d, *J*=8 Hz, 8H, CH₂C₆H₄(CH₃)-4); 8.24 (s, 2H, N=CH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) =21.5 (CH₂C₆H₂(CH₃)-4); 61.7 (NCH₂CH₂N); 128.0, 129.3, 133.4 ve 140.8 (CH₂C₆H₄(CH₃)-4); 162.6 (N=CH).

1,2-Bis[*p*-dimetilaminobenzilidenamino]etan,1b

Verim: 2.64 g, %82. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.99 (s, 12H, CH₂C₆H₄N(CH₃)₂-4); 4.04 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 6.66 ve 7.57 (d, *J*=8 Hz, 8H, CH₂C₆H₄N(CH₃)₂-4); 8.16 (s, 2H, N=CH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) =40.2

(CH₂C₆H₂N(CH₃)₂₋₄); 62.1 (NCH₂CH₂N); 111.6, 124.5, 129.8 ve 151.9 (CH₂C₆H₄N(CH₃)₂₋₄); 162.4 (N=CH).

1,2-Bis[*p*-dietilaminobenzilidenamino]etan, 1c

Verim: 3.41 g, %94. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.16 (t, *J*=8.0 Hz, 12H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₃)₂₋₄); 3.37 (q, *J*=8 Hz, 8H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₃)₂₋₄); 3.85 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 6.62 ve 7.54 (d, *J*=8 Hz, 8H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₃)₂₋₄); 8.13 (s, 2H, N=CH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 12.6 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₃)₂₋₄); 44.4 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₃)₂₋₄); 62.1 (NCH₂CH₂N); 111.1, 123.4, 129.7 ve 149.3 (CH₂C₆H₄N(CH₂CH₃)₂₋₄); 162.5 (N=CH).

1,2-Bis[*p*-dibütilaminobenzilidenamino]etan, 1d

Verim: 4.12 g, %81. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 0.95 (t, *J*=8.0 Hz, 12H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 1.34 (hekt, *J*=8.0 Hz, 8H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 1.56 (pent, *J*=8.0 Hz, 8H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 3.28 (t, *J*=8.0 Hz, 8H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 3.85 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 6.59 ve 7.53 (d, *J*=8 Hz, 8H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 8.13 (s, 2H, N=CH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 14.0 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 20.3 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 29.4 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 50.7 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 62.3 (NCH₂CH₂N); 111.0, 123.5, 129.7 ve 149.8 (CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 161.2 (N=CH).

1,2-Bis[3,4,5-trimetoksibenzilidenamino]etan, 1e

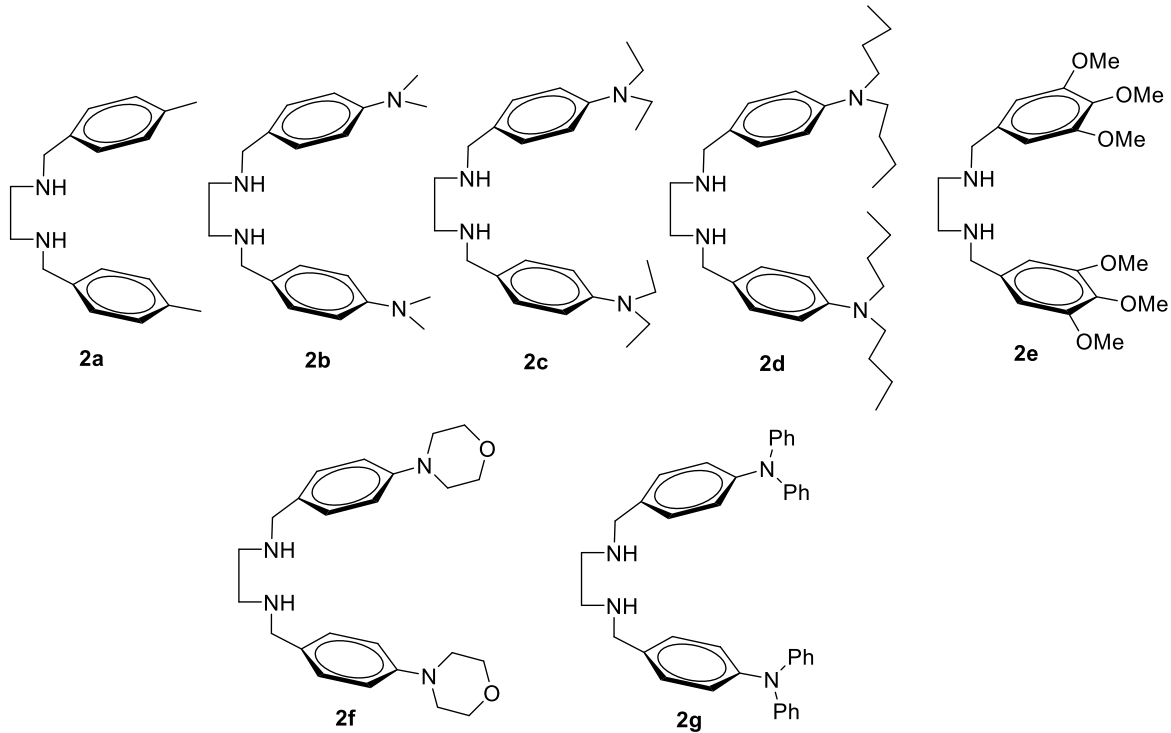
Verim: 3.74 g, %90. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 3.87 (s, 6H, CH₂C₆H₂(OCH₃)₃₋₄); 3.89 (s, 12H, CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,5}); 3.95 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 6.95 (s, 4H, CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}); 8.18 (s, 2H, N=CH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 56.2 (NCH₂CH₂N); 61.5 (CH₂C₆H₂(OCH₃)₃₋₄); 60.9 (CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,5}); 105.1, 131.7, 140.3 ve 153.4 (CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}); 162.2 (N=CH).

1,2-Bis[*p*-1-morfolinilbenzilidenamino]etan, 1f

Verim : 3.7g, %89. Elde edilen iminin çözünürlüğü çok az olduğu için NMR alınamadı.

1,2-Bis[*p*-difenilaminobenzilidenamino]etan, 1g

Verim :4.79 g, % 84. Elde edilen iminin çözünürlüğü çok az olduğu için NMR alınamadı.



Şekil 3.2. Etilendiaminden sentezlenen amin türevleri

1,2-Bis[*p*-metilbenzilamino]etan,2a

Verim: 2.40 g, %90. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.95 (s, 2H, NH); 2.32 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4), 2.74 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.72 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 7.11 ve 7.19 (d, $J=8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) =21.1 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)$ -4); 48.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 53.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 128.0, 129.0, 136.3 ve 137.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4).

1,2-Bis[*p*-dimetilaminobenzilamino]etan,2b

Verim: 2.54 g, %78. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.23 (s, 2H, NH); 2.91 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 2.81 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.71 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 6.68 ve 7.20 (d, $J=8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) =40.8 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 48.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 53.2 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 112.8,127.8, 129.2,ve 149.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4).

1,2-Bis[*p*-dietilaminobenzilamino]etan,2c

Verim: 3.06 g, %80. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.14 (t, $J=8.0$ Hz, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 2.54 (s, 2H, NH); 2.75 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$);3.31 (q, $J=8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 3.65 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4);6.63 ve 7.14 (d, $J=8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) =12.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 44.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4);48.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$);53.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4);111.7, 126.9, 129.2ve146.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4).

1,2-Bis[*p*-dibütilaminobenzilamino]etan, 2d

Verim: 3.85 g, %78. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 0.94 (t, *J*=8.0 Hz, 12H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 1.33 (hekt, *J*=8.0 Hz, 8H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 1.54 (pent, *J*=8.0 Hz, 8H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 1.91 (s, 2H, NH); 2.74 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 3.23 (t, *J*=8.0 Hz, 8H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 3.67 (s, 4H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 6.58 ve 7.12 (d, *J*=8 Hz, 8H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 14.0 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 20.4 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 29.4 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 48.4 (NCH₂CH₂N); 50.9 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 53.4 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 111.7, 126.8, 129.3 ve 147.3 (CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄).

1,2-Bis[3,4,5-trimetoksibenzilamino]etan, 2e

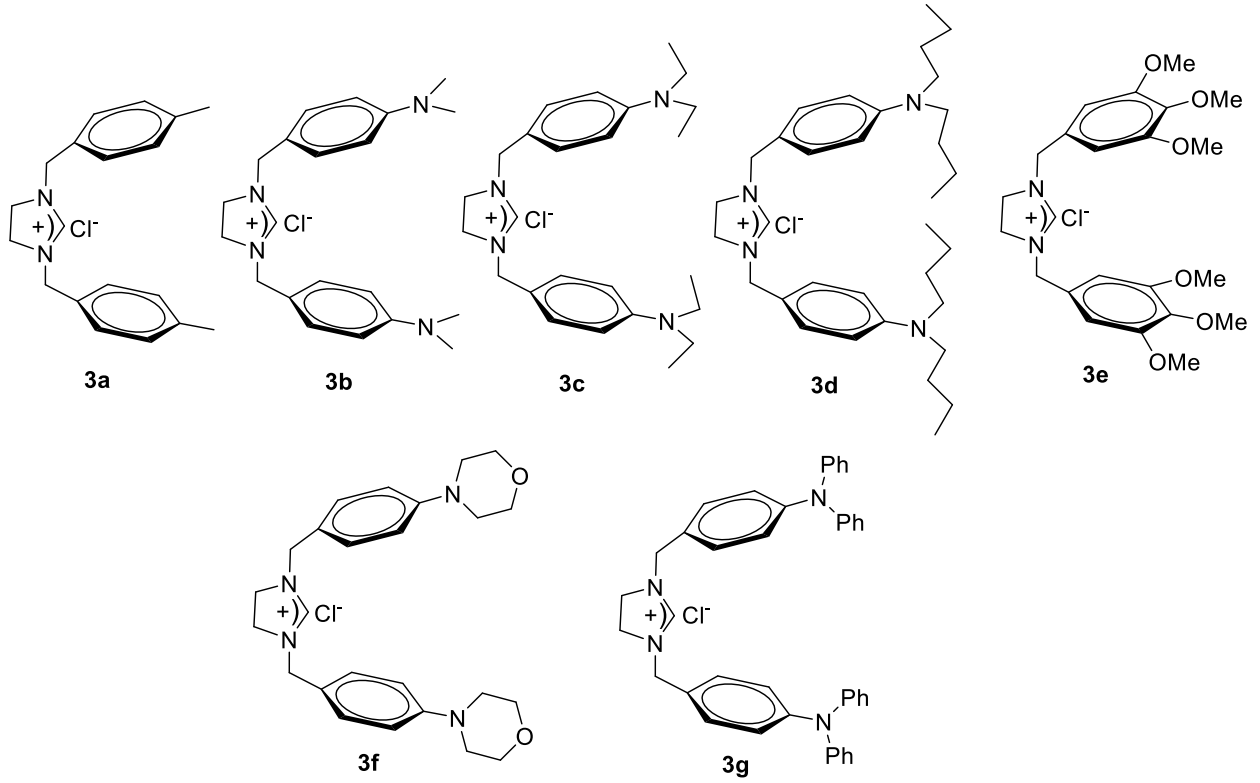
Verim: 2.9 g, %71. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.56 (s, 2H, NH); 2.81 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 3.74 (s, 4H, CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,5}); 3.82 (s, 6H, CH₂C₆H₂(OCH₃)₃₋₄); 3.89 (s, 4H, CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}); 6.58 (s, 4H, CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 48.1 (NCH₂CH₂N); 53.9 (CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}); 56.1 (CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,5}); 60.8 (CH₂C₆H₂(OCH₃)₃₋₄); 106.1, 135.3, 136.9 ve 153.3 (CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}).

1,2-Bis[*p*-1-morfolinilbenzilamino]etan, 2f

Verim: 3.06 g, %75. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.74 (s, 4H NCH₂CH₂N); 3.13 (t, 8H, *J*= 4Hz, NCH₂CH₂O); 3.69 (s, 2H, CH₂C₆H₄NCH₂CH₂O); 3.86 (t, 8H, *J*=4Hz, NCH₂CH₂O); 6.87 ve 7.21 (d, 8H, *J*=8 Hz, CH₂C₆H₄NCH₂CH₂O). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 48.7 (NCH₂CH₂O); 49.6 (NCH₂CH₂N); 53.3 (CH₂C₆H₄NCH₂CH₂O); 66.9 (NCH₂CH₂O); 115.7, 129.1, 132.1 ve 150.3 (CH₂C₆H₄NCH₂CH₂O); 160.7 (N=CH).

1,2-Bis[*p*-difenilaminobenzilamino]etan, 2g

Verim 4.07, %71. Elde edilen aminin çözünürlüğü çok az olduğu için NMR alınamadı.



Şekil 3.3. Sentezlenen simetrik imidazolidinyum tuzları

1,3-Bis(*p*-metilbenzil)imidazolidinyum klorür, **3a**

Verim: 2.57 g; %82; e.n: 220-222 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1661 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.33 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 3.73 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.82 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 7.16 ve 7.28 (d, $J=8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 10.70 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 22.1 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)$ -4); 47.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 52.0 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 128.9, 129.5, 129.9, 139.0 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 158.7 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}$: C, 72.48; H, 7.36; N, 8.90. Bulunan: C, 72.52; H, 7.40; N, 8.92.

1,3-Bis(4-dimetilaminobenzil)imidazolidinyum klorür, **3b**

Verim: 3.19 g, %86. e.n: 182-183°C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1615 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.94 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 3.68 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.71 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 6.66 ve 7.24 (d, $J=8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 10.47 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 40.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 47.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 52.0 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 112.6, 120.0, 129.9 ve 150.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{Cl}$: C, 67.63; H, 7.84; N, 15.02. Bulunan: C, 67.60; H, 7.91; N, 14.98.

1,3-Bis(4-dietilaminobenzil)imidazolidinyum klorür, 3c

Verim: 3.38 g; % 79; e.n: 115-116°C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1611 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.14 (t, $J=7.2$ Hz, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 3.33 (q, $J=7.2$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 3.69 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.68 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 6.61 ve 7.19 (d, $J=12$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 10.4 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 12.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 44.3 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 47.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 52.0 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 111.7, 118.4, 130.3, 148.1 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 157.9 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{Cl}$: C, 69.99; H, 8.69; N, 13.06. Bulunan: C, 69.94; H, 8.75; N, 13.02.

1,3-Bis(4-dibütilaminobenzil)imidazolidinyum klorür, 3d

Verim: 4.37 g, %81. e.n: 125-126°C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1610 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 0.95 (t, $J=8.0$ Hz, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 1.33 (hektst, $J=8.0$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 1.54 (pent, $J=8.0$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 3.24 (t, $J=8.0$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 3.66 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.68 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 6.58 ve 7.18 (d, $J=8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 10.49 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 14.0 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 20.3 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 29.3 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 47.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 50.7 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 52.0 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 111.6, 118.1, 130.3 ve 148.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 157.9 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{N}_4\text{Cl}$: C, 73.23; H, 9.87; N, 10.35. Bulunan: C, 73.22; H, 9.92; N, 10.32.

1,3-Bis(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolidinyum klorür, 3e

Verim: 4.20 g, %90. %; e.n: 205-206 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1663 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 3.66 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.76 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-4}$); 3.79 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,5}$); 4.59 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$); 6.77 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$); 8.98 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 48.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 51.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$); 56.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,5}$); 60.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-4}$); 106.8, 130.1, 138.0 ve 153.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$); 158.2 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{ClO}_6$: C, 59.16; H, 6.69; N, 6.00. Bulunan: C, 59.15; H, 6.73; N, 6.01.

1,3-Bis(*p*-1-morfolinilbenzil)imidazolidinyum klorür, 3f

Verim: 4.05 g, %89. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 3.15 (t, 8H, $J=4.8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3.69 (s, 4H $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.77 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3.85 (t, 8H, $J=4.8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 6.87 ve 7.31 (d, 8H, $J=8$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 10.63 (s, 1H,

NCHN). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 47.3 (NCH₂CH₂N); 48.7 (NCH₂CH₂O); 51.8 (CH₂C₆H₄NCH₂CH₂O); 66.8 (NCH₂CH₂O); 115.7, 123.2, 130.1 ve 151.6 (CH₂C₆H₄NCH₂CH₂O); 158.5 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan C₂₅H₃₃N₄O₂: C,65.70; H, 7.28; N, 12.26. Bulunan: C, 65.69; H, 7.36; N, 12.23.

1,3-Bis(*p*-difenilaminobenzil)imidazolidinyum klorür, 3g

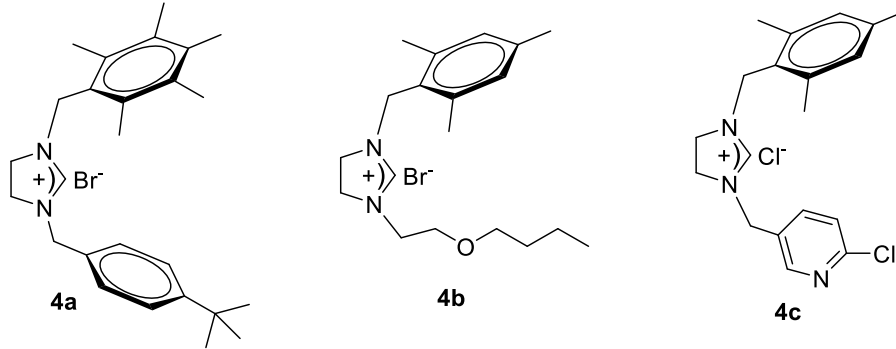
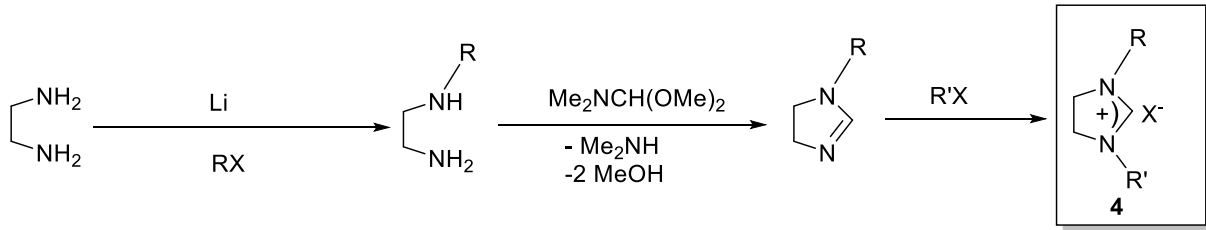
Verim: 5.52 g, %89. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 3.80 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 4.81 (s, 4H, CH₂C₆H₄N(C₆H₅)₂); 7.01 ve 7.27 (m, 28H, NCHC₆H₄N(C₆H₅)₂). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 47.5 (NCH₂CH₂N); 51.9 (CH₂ C₆H₄N(C₆H₅)₂); 122.9, 123.5, 124.9, 125.5, 129.4, 129.8, 147.2 ve 148.6 (NCHC₆H₄N(C₆H₅)₂); 158.8 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan C₄₁H₃₇N₄Cl: C, 79.27; H, 6.00; N, 9.02. Bulunan: C, 79.24; H, 6.05; N, 8.99.

3a, 3b, 3c ve **3e** bileşikleri literatüre göre sentezlenmiştir (Gürbüz vd.,2012; Özdemir vd., 2001; Gürbüz vd., 2004).

3.1.2. Farklı Sübstitüent Taşıyan İmidazolidinyum Tuzlarının Sentezi

Etilendiamin (60 ml; 54 g; 900 mmol) içerisine lityum (0,25 g; 36,02 mmol) ilave edildi. Kum banyosunda yaklaşık 110 °C de bir saat ısıtıldı. Gaz çıkışı bittikten sonra yavaşça alkil halojenür (35,5 mmol) ilave edildi ve bir saat kum banyosunda ısıtıldı. Daha sonra toluen (30 mL) eklendi ve iki saat 110 °C de ısıtıldı. Soğutulduktan sonra süzülerek çözücüler vakumda uzaklaştırıldı ve ürün damıtıldı. Elde edilen *N*-alkiletildiamin (32 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (3,7 mL; 4.16 g; 4.89 mmol) karışımı su banyosu sıcaklığında iki saat ısıtıldı. Ayrıca yağ banyosunda 120°C de bir saat ısıtıldı. Uçucular vakumda uzaklaştırılıp geri kalan sarı renkli yağimsı kısım vakumda damıtıldı. *N*-Alkilimidazolin (10 mmol) kurutulmuş DMF de (15 mL) çözüldü ve üzerine alkil halojenür (11 mmol) yavaşça eklendi. Oda sıcaklığında 1 gece karıştırıldıktan sonra beyaz katı çöktü. 2 saat 100°C ısıtıldıktan sonra, oda sıcaklığında üzerine 15 mL eter eklenip süzüldü. Beyaz katı EtOH/Et₂O karışımında kristallendirildi. Kristaller dietileter ile yıkanıp (2x10 mL) vakumda kurutuldu (Şema 3.4).



Şema 3.4. Farklı sübstitüent taşıyan imidazolidinyum tuzlarının sentezi.

1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(4-*t*-bütilbenzil)imidazolidinyum bromür, 4a

Verim: 3.79 g, %83. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): δ (ppm) = 1.28 (s, 9H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 2.20 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,6$); 2.23 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-4$); 2.31 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-3,5$); 3.77 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.83 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$); 4.99 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 7.31 ve 7.37 (d, 4H, $J = 8$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 10.22 (s, 1H, NCHN). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): δ (ppm) = 16.90 ($\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,5$); 17.0 ($\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-4,6$), 17.2 ($\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-4$); 34.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 47.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$); 47.6 ve 47.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 51.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3-4$); 126.1, 129.7, 133.4, ve 136.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$), 125.5, 128.5, 133.5, ve 152.1 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 158.1 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{BrN}_2$: C, 68.26; H, 8.15; N, 6.12. Bulunan: C, 68.19; H, 8.20; N, 6.07.

1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(bütoksietil)imidazolidinyum bromür, 4b

Verim: 2.57 g, %85. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): δ (ppm) = 0.90 (t, 3H, $J = 4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.30 (hekt., 2H, $J = 4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.49 (p, 2H, $J = 4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.35 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,6$); 2.26 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-4$); 3.46 (t, 2H, $J = 4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.65 (t, 2H, $J = 4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.84 (t, 2H, $J = 4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.78 ve 4.06 (t, 4H, $J = 8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.85 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$); 6.99 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$); 9.64 (s, 1H, NCHN). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): δ (ppm) = 13.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 19.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 20.1 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,6$),

21.0 (CH₂C₆H₂(CH₃)₃₋₄), 31.6 (CH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₃); 46.3 ve 47.8 (NCH₂CH₂N), 48.2 (CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}), 49.6 (CH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₃); 67.7 (CH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₃); 71.6 (CH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₃); 125.4, 129.9, 137.9, ve 139.1 (CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}); 158.1 (NCHN).

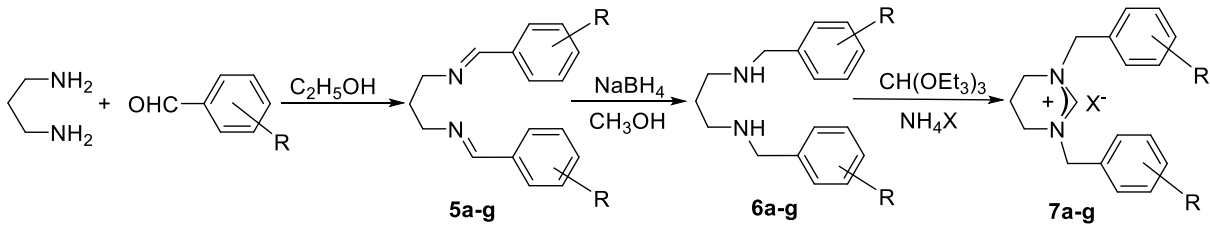
% Element Analizi: Hesaplanan C₁₉H₃₁N₂O: C, 59.53; H, 8.15; N, 7.31. Bulunan: C, 59.19; H, 8.19; N, 7.24.

1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(2-kloropridin-5-ilmetil)imidazolidinyum klorür, 4c

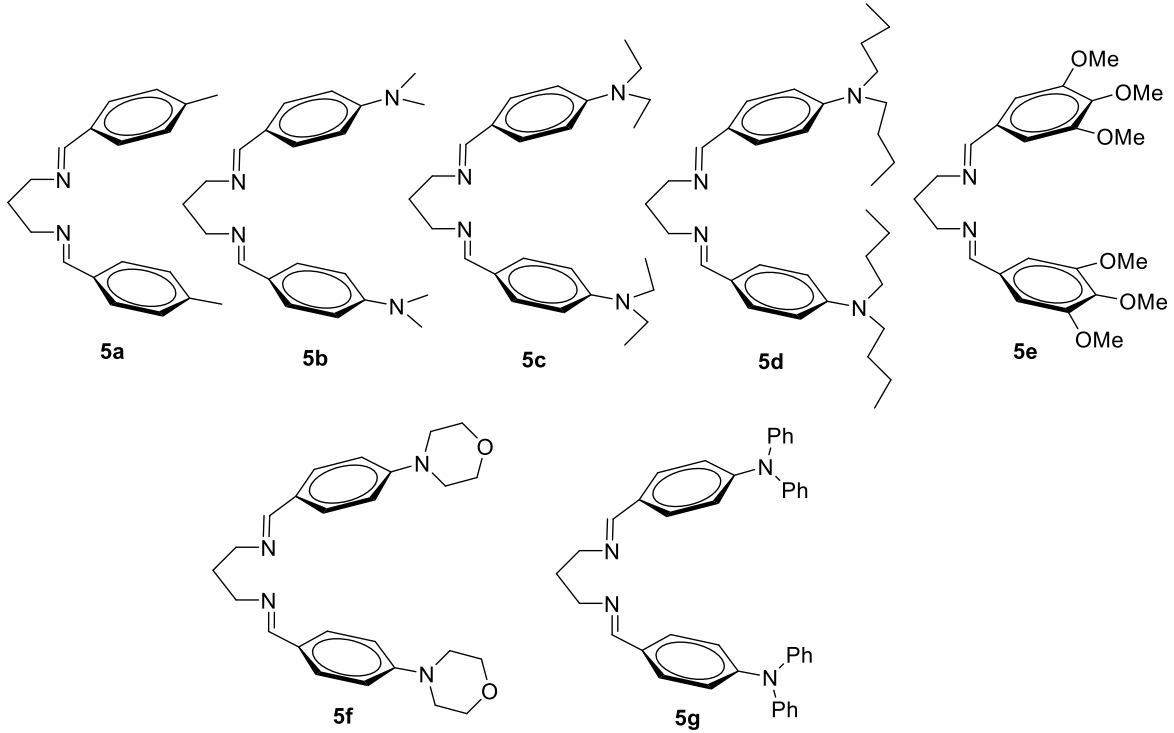
Verim: 3.1 g, % 89. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ (ppm) = 2.25 (s, 3H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃₋₄); 2.34 (s, 6H, CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,6}); 3.72 ve 3.84 (t, 4H, J = 12 Hz, NCH₂CH₂N); 4.86 (s, 2H, CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}); 5.07 (s, 2H, CH₂C₅H₃NCl); 6.99 (s, 2H, CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}); 7.36 ve 8.14 (d, 2H, J = 8 Hz, CH₂C₅H₃NCl); 8.46 (s, 1H, CH₂C₅H₃NCl); 10.32 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ (ppm) = 20.1 (CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,6}), 21.0 (CH₂C₆H₂(CH₃)₃₋₄), 47.6 ve 47.7 (NCH₂CH₂N), 46.5 (CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}), 48.6 (CH₂C₅H₃NCl); 125.4, 129.9, 137.9, ve 139.1 (CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}) ve (CH₂C₅H₃NCl); 149.9 (NCHN).

3.1.3. Simetrik tetrahidropirimidinyum tuzlarının sentezi

Aldehit (20 mmol) ve 1,3-propandiamin (10 mmol) metil alkol içerisinde bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Beyaz katı çöktü. Bu katı süzülüp etilalkol/dietileter de kristallendirildi (**4a-g**). Beyaz diimin kristalleri (10 mmol) NaBH₄ (30 mmol) ile metanol içerisinde (30 mL) oda sıcaklığında indirgendii. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 1N HCl ile nötralleştirildi. Daha sonra organik faz CH₂Cl₂ (3x30 mL) ile ekstrakte edilip MgSO₄ ile kurutulduktan sonra CH₂Cl₂ vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen diamin(**5a-g**) (10.0mmol), NH₄Cl (10.0 mmol) trietilortofomat içerisinde (50 mL) etil alkol distilasyonu bitene kadar 80 °C de ısıtıldı. Daha sonra 110 °C de 3 saat ısıtıldıktan sonra beyaz katı çöktü. Çöken katı süzülüp etilalkol/dietileter içerisinde tekrar kristallendirildi. Renksiz katı kristaller (**6a-g**), dietileter ile (2x10 mL) yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu (Şema 3.5)



Şema 3.5. Propandiamin kullanılarak imin, amin ve tetrahidropirimidinyum tuzlarının sentezi.



Şekil 3.4. 1,3-Propandiaminden sentezlenen imin türevleri

1,2-Bis[*p*-metilbenzilidenamino]propan, 5a

Verim: 2.15 g, %86. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.10 (p, 2H, $J = 8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2.32 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4), 3.67 (t, 4H, $J = 8\text{Hz}$; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 7.16 ve 7.60 (d, $J = 8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 8.20 (s, 2H, $\text{N}=\text{CH}$). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 21.1 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 48.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 53.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 128.0, 129.0, 136.3 ve 137.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4).

1,2-Bis[*p*-dimetilaminobenzilidenamino]propan, 5b

Verim: 2.81 g, %84. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.07 (p, 2H, $J = 8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.00 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 3.64 (t, 4H, $J = 8\text{Hz}$; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 6.69 ve 7.59 (d, $J = 8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 8.14 (s, 2H, $\text{N}=\text{CH}$). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 32.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 40.2 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 59.2($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 111.6, 124.6, 139.4 ve 151.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 161. ($\text{N}=\text{CH}$).

1,2-Bis[*p*-diethylaminobenzilidenamino]propan, 5c

Verim: 3.13 g, %80. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.18 (t, 12H, $J = 8.0$ Hz, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 2.06 (pent, 2H, $J = 8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.39 (q, 4H, $J = 8\text{Hz}$ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 3.62 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 6.65 ve 7.57 (d, 8H, $J = 8$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 8.11 (s, 2H, $\text{N}=\text{CH}$). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 12.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 32.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 44.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 59.2($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 111.0, 123.8, 129.7 ve 149.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 161.1 ($\text{N}=\text{CH}$).

1,2-Bis[*p*-dibütilaminobenzilidenamino]propan, 5d

Verim: 4.39 g, %87. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 0.95 (t, 12H, *J*=8.0 Hz, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 1.35 (hektst, 8H, *J*=8.0 Hz, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 1.58 (pent, 8H, *J*=8.0 Hz, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 2.05 (p, 2H, *J*=8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 3.30 (t, 8H, *J*=8.0 Hz, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 3.61 (t, 4H, *J*=8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 6.61 ve 7.55 (d, 8H, *J*=12 Hz, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 8.11 (s, 2H, N=CH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) =14.0 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 20.3 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 29.4 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 32.5 (NCH₂CH₂CH₂N); 50.8 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 59.2 (NCH₂CH₂CH₂N); 111.0, 123.5, 129.6 ve 149.8 (CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 161.1 (N=CH).

1,2-Bis[3,4,5-trimetoksibenzilidenamino]propan, 5e

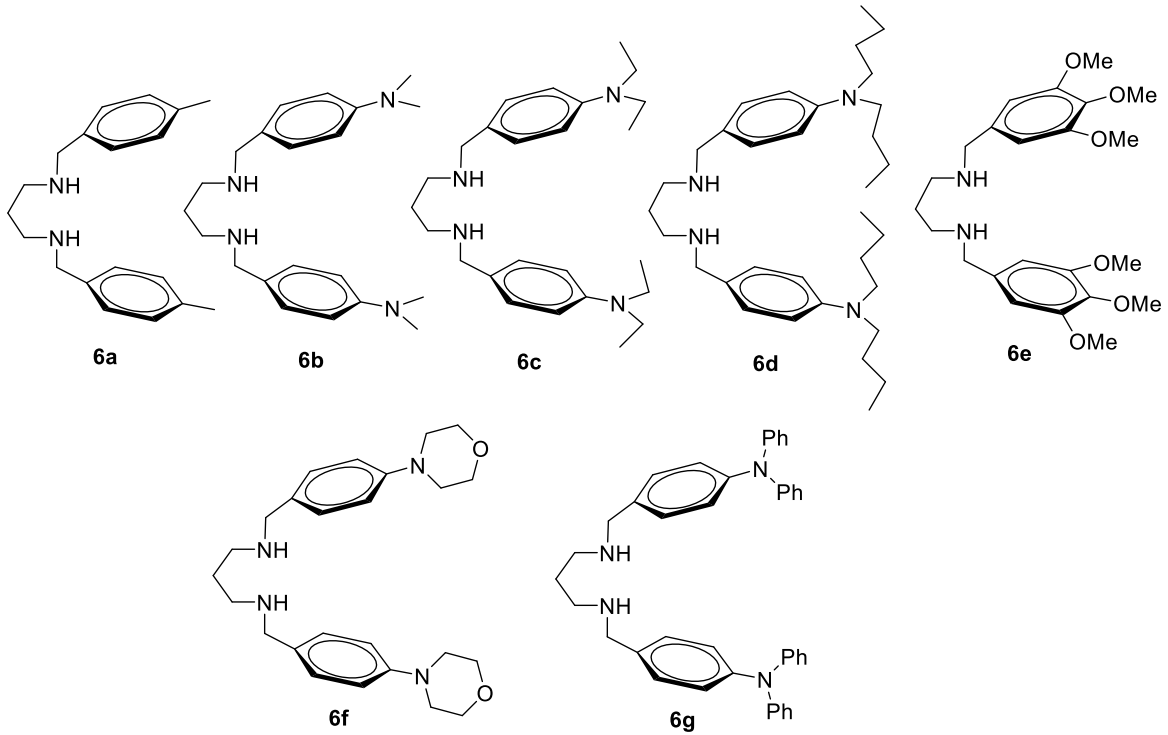
Verim: 3.35 g, %78. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.12 (p, 2H, *J*=8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 3.72 (t, 4H, *J*=8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 3.89 (s, 6H, CH₂C₆H₂(OCH₃)₃₋₄); 3.91 (s, 12H, CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,5}); 6.98 (s, 4H, CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}). 8.20 (s, 4H, *J*=8, N=CH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) 32.5 (NCH₂CH₂CH₂N); 56,0 (CH₂C₆H₂(OCH₃)₃₋₄); 59.3 (CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,5}); 60.9 (NCH₂CH₂CH₂N); 104.8, 131.8, 140.3 ve 153.4 (CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}); 160.9 (N=CH).

1,2-Bis[*p*-1-morfolinilbenzilidenamino]propan, 5f

Verim: 3.43 g, %82. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.08 (p, 2H, *J*=8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 3.23 (t, 8H, *J*= 4Hz, NCH₂CH₂O); 3.66 (t, 4H, *J*=8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 3.86 (t, 8H, *J*=4Hz, NCH₂CH₂O); 6.90 ve 7.63 (d, 8H, *J*=8 Hz, CH₂C₆H₄NCH₂CH₂O) 8.18 (s, 2H, N=CH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) 32.5 (NCH₂CH₂CH₂N); 48.4 (NCH₂CH₂O); 59.2 (NCH₂CH₂CH₂N); 66.7 (NCH₂CH₂O); 114.0, 127.7, 129.3 ve 152.5 (CH₂C₆H₄NCH₂CH₂O); 160.7 (N=CH).

1,2-Bis[*p*-difenilaminobenzilidenamino]propan, 5g

Verim: 5.36 g, %92. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm)= 2.08 (p, 2H, *J*=8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 3.67 (t, 4H, *J*=8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 7.03 - 7.55 (m, 28H, *J*=8 Hz, NCHC₆H₄N(C₆H₅)₂); 8.20 (s, 2H, N=CH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) 32.5(NCH₂CH₂CH₂N); 59.3 (NCH₂CH₂CH₂N); 122.1, 123.6, 125.0, 126.3, 128.1, 128.9, 129.4, 147.1 ve 150.0 (NCHC₆H₄N(C₆H₅)₂); 160.6 (N=CH).



Şekil 3.5. 1,3-Propandiaminden sentezlenen amin türevleri

1,2-Bis[*p*-metilbenzilamino]propan, 6a

Verim: 2.21 g, %78. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.69 (p, 2H, *J* = 8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 2.18 (s, 2H, NH); 2.32 (s, 6H, CH₂C₆H₄(CH₃)-4), 2.65 (t, 4H, *J*=8Hz; NCH₂CH₂CH₂N); 3.70 (s, 4H, CH₂C₆H₄(CH₃)-4); 7.10 ve 7.12 (d, *J*=8 Hz, 8H, CH₂C₆H₄(CH₃)-4). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) =21.2 (CH₂C₆H₂(CH₃)-4); 30.1 (NHCH₂CH₂CH₂NH); 47.8 (NCH₂CH₂CH₂N); 53.5 (CH₂C₆H₄(CH₃)-4); 128.1, 129.0, 136.4 ve 137.3 (CH₂C₆H₄(CH₃)-4).

1,2-Bis[*p*-dimetilaminobenzilamino]propan, 6b

Verim: 2.72 g, %80. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.77 (p, 2H, *J* = 8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 2.72 (t, 4H, *J*=8Hz; NCH₂CH₂CH₂N); 2.90 (s, 12H, CH₂C₆H₄N(CH₃)₂-4); 3.69 (s, 4H, CH₂C₆H₄N(CH₃)₂-4); 6.67 ve 7.14 (d, 8H, *J*=8 Hz, CH₂C₆H₄N(CH₃)₂-4). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 28.4 (NHCH₂CH₂CH₂NH); 40.6 (CH₂C₆H₂N(CH₃)₂-4); 47.8 (NHCH₂CH₂CH₂NH); 52.9 (CH₂C₆H₄N(CH₃)₂-4); 112.6,126.4, 129.3 ve 130.5 (CH₂C₆H₄N(CH₂CH₃)₂-4).

1,2-Bis[*p*-dietilaminobenzilamino]propan, 6c

Verim: 3.37 g, %85. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.14 (t, 12H, *J*=8.0 Hz, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₃)₂-4); 1.71 (p, 2H, *J* = 8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 1.84 (s, 2H, NH); 2.69 (t, 4H, *J* = 8 Hz NCH₂CH₂CH₂N); 3.33 (q, *J*=8 Hz, 8H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₃)₂-4); 3.66 (s, 4H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₃)₂-4); 6.63 ve 7.13 (d, 8H, *J*=8 Hz, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₃)₂-4). ¹³C NMR (100

MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 12.6 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₃)₂₋₄); 30.1 (NCH₂CH₂CH₂N) 44.4 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₃)₂₋₄); 47.8 (NCH₂CH₂CH₂N); 53.5 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₃)₂₋₄); 111.9, 127.0, 129.3 ve 146.9 (CH₂C₆H₄N(CH₂CH₃)₂₋₄).

1,2-Bis[*p*-dibütilaminobenzilamino]propan, 6d

Verim: 4.07 g, %80. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 0.94 (t, 12H, *J*=8.0 Hz, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 1.34 (heks, 8H, *J*=8.0 Hz, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 1.55 (p, 8H, *J*=8.0 Hz, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 1,71(p, 2H, *J* = 8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 1.73 (s, 2H, NH); 2.68 (t, 4H, *J* = 8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 3.23 (t, 8H, *J*=8.0 Hz, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 3.65 (s, 4H, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 6.59 ve 7.12 (d, 8H, *J*=8 Hz, CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 14.0 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 20.4 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 29.4 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 30.1 (NCH₂CH₂CH₂N); 47.8(NCH₂CH₂CH₂N) 50.9 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 53.5 (CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 111.7, 126.7, 128.2 ve 147.3 (CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄).

1,2-Bis[3,4,5-trimetoksibenzilamino]propan, 6e

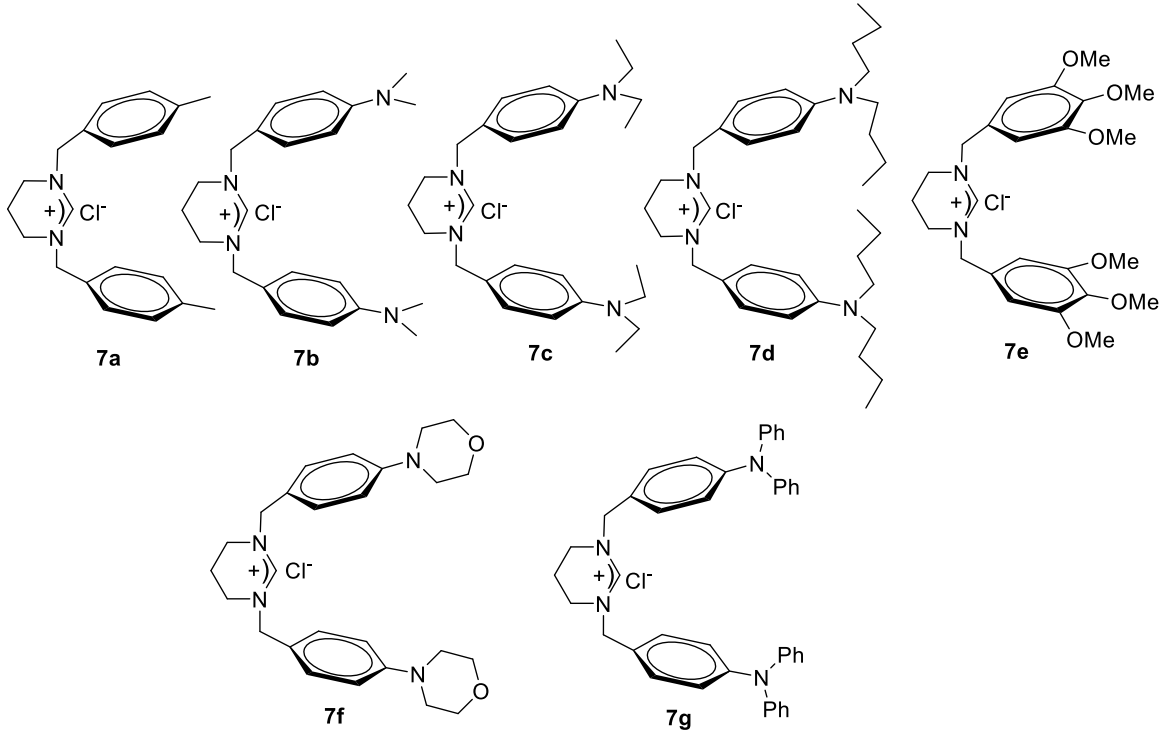
Verim: 3.59 g, %83. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.88 (p, 2H, *J*=8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 2.81 (t, 4H, *J*=8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 3.78 (s, 4H, CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}). 3.83 (s, 6H, CH₂C₆H₂(OCH₃)₃₋₄); 3.84 (s, 12H, CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,5}); 6.60 (s, 4H, CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}).

1,2-Bis[*p*-1-morfolinilbenzilamino]propan, 6f

Verim: 3.35g, %79. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.71 (p, 2H, *J*=8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 1.81 (s, 2H, NH); 2.68 (t, 4H, *J*=8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 3.13 (t, 8H, *J*=8Hz, NCH₂CH₂O); 3,70 (s, 4H, CH₂C₆H₄NCH₂CH₂O); 3,86(t, 8H, *J*=8Hz, NCH₂CH₂O); 6.86 ve 7.20 (d, 8H, *J*= 12 Hz, CH₂C₆H₄NCH₂CH₂O). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) 30.0(NCH₂CH₂CH₂N); 47.9(NCH₂CH₂CH₂N); 49.5 (NCH₂CH₂O); 53.4 (CH₂C₆H₂NCH₂CH₂O); 66.9 (NCH₂CH₂O); 115.5, 129.1, 131.9 ve 150.3 (CH₂C₆H₄NCH₂CH₂O).

1,2-Bis[*p*-difenilaminobenzilamino]propan, 6g

Verim: 4.53 g, %77. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm)= 1.76 (p, 2H, *J*=8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 1.91 (s, 2H, NH); 2.75 (t, 4H, NCH₂CH₂CH₂N); 3,72 (s, 4H, CH₂C₆H₄N(C₆H₅)₂); 7.04 ve 7.23 (m, 28H, NCHC₆H₄N(C₆H₅)₂). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) 30.0 (NCH₂CH₂CH₂N); 48.2 (NCH₂CH₂CH₂N); 53.6 (CH₂C₆H₄N(C₆H₅)₂); 122.6, 124.0, 124.2, 124.5, 129.1, 129.2, 129.4, 134.6, 146.7,140,7 ve 147,8 (NCHC₆H₄N(C₆H₅)₂).



Şekil 3.6. Sentezlenen tetrahidropirimidinyum tuzları

1,3-Bis(*p*-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 7a

Verim: 2.92 g; %89. e.n: 192-193 °C; FT-IR ($\square_{C(2)-N}$): 1688 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.94 (p, $J=8$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2.34 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$); 3.20 (t, $J=8$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.87 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$); 7.17 ve 7.30 (d, $J=8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$); 10.53 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 19.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 21.2 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)-4$); 41.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 58.3 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$); 128.8, 129.8, 130.1, 133.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$); 154.3 (NCHN).

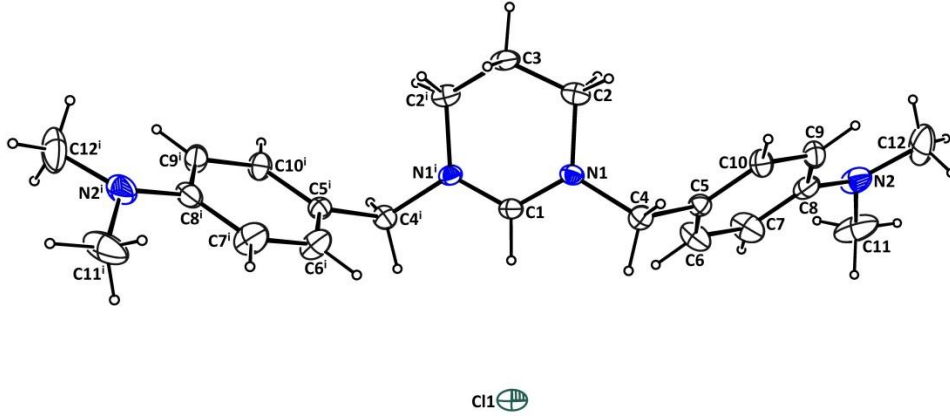
% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Cl}$: C, 73.04; H, 7.16; N, 8.52; bulunan: C, 72.98; H, 7.18; N, 8.58.

1,3-Bis(*p*-dimetilaminobenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 7b

Verim: 3.25 g, %84. e.n: 271-272 °C; FT-IR ($\square_{C(2)-N}$): 1653 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.90 (p, 2H, $J = 8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2.94 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2-4$); 3.17 (t, 4H, $J= 8\text{Hz}$; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.77 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2-4$); 6.67 ve 7.27 (d, 8H, $J=8$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2-4$); 10.35 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 19.0 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 40.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2-4$); 41.5 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 58.3 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2-4$); 112.5, 120.3, 130.1 ve 153.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-4$); 150.7 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{Cl}$: C, 68.29; H, 8.08; N, 14.48; bulunan: C, 68.33; H, 8.17; N, 14.42.

7b Bileşiğinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. **7b** Bileşiğinin X-ışını yapısı.

1,3-Bis(*p*-diethylaminobenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 7c

Verim: 3.58 g, %81. e.n: 206-207 °C; FT-IR ($\square_{C(2)-N}$): 1673 cm^{-1} . 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.15 (t, 12H, $J=8.0$ Hz, $CH_2C_6H_4N(CH_2CH_3)_{2-4}$); 1.92 (p, 2H, $J = 8$ Hz, $NCH_2CH_2CH_2N$); 3.19 (t, 4H, $J = 8$ Hz $NCH_2CH_2CH_2N$); 3.34 (q, $J=8$ Hz, 8H, $CH_2C_6H_4N(CH_2CH_3)_{2-4}$); 4.49 (s, 4H, $CH_2C_6H_4N(CH_2CH_3)_{2-4}$); 6.62 ve 7.24 (d, 8H, $J=8$ Hz, $CH_2C_6H_4N(CH_2CH_3)_{2-4}$); 10.29 (s, 1H, $NCHN$). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 12.5 ($CH_2C_6H_2N(CH_2CH_3)_{2-4}$); 19.1 ($NCH_2CH_2CH_2N$); 41.5 ($NCH_2CH_2CH_2N$); 44.3 ($CH_2C_6H_2N(CH_2CH_3)_{2-4}$); 58.4 ($CH_2C_6H_2N(CH_2CH_3)_{2-4}$); 111.7, 119.1, 130.4 ve 148.1 ($CH_2C_6H_4N(CH_2CH_3)_{2-4}$); 153.5 ($NCHN$).

% Element Analizi: Hesaplanan $C_{26}H_{39}N_4Cl$: C, 70.48; H, 8.87; N, 12.65; bulunan: C, 70.47; H, .8.92; N,12,64.

1,3-Bis(*p*-dibütilaminobenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 7d

Verim: 4.88 g, %88. e.n: 153-154 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 0.95 (t, 12H, $J=8.0$ Hz, $CH_2C_6H_4N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_{2-4}$); 1.34 (hept, 8H, $J=8.0$ Hz, $CH_2C_6H_4N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_{2-4}$); 1.56 (pent, 8H, $J=8.0$ Hz, $CH_2C_6H_4N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_{2-4}$); 1.92 (p, 2H, $J = 8$ Hz, $NCH_2CH_2CH_2N$); 3.22 (t, 4H, $J = 8$ Hz, $NCH_2CH_2CH_2N$); 3.23 (t, 8H, $J=8.0$ Hz, $CH_2C_6H_4N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_{2-4}$); 4.73 (s, 4H, $CH_2C_6H_4N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_{2-4}$); 6.58 ve 7.24 (d, 8H, $J=8$ Hz, $CH_2C_6H_4N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_{2-4}$); 10.29 (s, 1H, $NCHN$). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 14.0 ($CH_2C_6H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_{2-4}$); 19.1 ($NCH_2CH_2CH_2N$); 20.3 ($CH_2C_6H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_{2-4}$); 29.3 ($CH_2C_6H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_{2-4}$); 41.2 ($NCH_2CH_2CH_2N$); 50.7 ($CH_2C_6H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_{2-4}$); 58.3

(CH₂C₆H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 111.6, 118.9, 130.3 ve 148.4
(CH₂C₆H₄N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂₋₄); 153.4 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan C₃₄H₅₅N₄Cl: C, 73.54; H, 9.98; N, 10.09; bulunan: C, 73.59; H, 10.03; N,9.94.

1,3-Bis(3,4,5-trimetoksibenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 7e

Verim: 3.75 g, %78. e.n: 266-267 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.01 (p, 2H, J=8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 3.27 (t, 4H, J=8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 3.83 (s, 6H, CH₂C₆H₂(OCH₃)₃₋₄); 3.89 (s, 12H, CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,5}); 4.83 (s, 4H, CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}); 6.79 (s, 4H, CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}); 10.61 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 19.1 (NCH₂CH₂CH₂N); 41.8 (NCH₂CH₂CH₂N); 56.6 (CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,5}); 59.0 (CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}); 60.8 (CH₂C₆H₂(OCH₃)₃₋₄); 106.4, 128.8, 138.5 ve 153.8 (CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}); 154.6 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan C₂₄H₃₃N₂ClO₆C, 59.93; H, 6.92; N, 5.82; bulunan: C, 59.89; H, 6.99; N, 5.83.

1,3-Bis(p-1-morfolinilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 7f

Verim: 3.90 g, %83. e.n: 260-261°C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.92 (p, 2H, J= 8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 3.15 (t, 8H, J= 8Hz, NCH₂CH₂O); 3.19 (t, 4H, J= 8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 3,85 (t, 8H, J= 8Hz, NCH₂CH₂O); 4.83 (s, 4H, CH₂C₆H₄NCH₂CH₂O); 6.87 ve 7.35 (d, 8H, J=12 Hz, CH₂C₆H₄NCH₂CH₂O); 10.61 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 19.0 (NCH₂CH₂CH₂N); 41.6 (NCH₂CH₂CH₂N); 48.9 (NCH₂CH₂O); 58.0 (CH₂C₆H₂NCH₂CH₂O); 66.8 (NCH₂CH₂O); 115.6, 123.9, 130.1 ve 151.2 (CH₂C₆H₄NCH₂CH₂O); 154.1 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan C₂₆H₃₅N₄ClO₂: C, 66.30; H, 7.49; N, 11.89; bulunan: C, 66.28; H, 7.55; N,11.88.

1,3-Bis(p-difenilaminobenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 7g

Verim: 5.58 g, %88. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm)= 2.03 (p, 2H, J=8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 3.26 (t, 4H, NCH₂CH₂CH₂N); 4.86 (s, 4H, CH₂C₆H₄N(C₆H₅)₂); 7.06 ve 7.25 (m, 28H, NCHC₆H₄N(C₆H₅)₂); 10.60 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) 19.1 (NCH₂CH₂CH₂N); 41.8 (NCH₂CH₂CH₂N); 58.2 (CH₂ C₆H₄N(C₆H₅)₂); 123.0, 123.5, 124.8, 125.0,126.2, 129.4, 129.7, 147.3 ve 148.6 (NCHC₆H₄N(C₆H₅)₂); 154.5 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan C₄₂H₃₉N₄Cl: C, 79.41; H, 6.19; N, 8.82; bulunan: C, 79.40; H, 6.22; N,8.79.

7a, 7c ve 7e bileşikleri literatüre göre sentezlenmiştir (Özcan vd., 2015; Özdemir vd., 2005).

3.1.4. Benzimidazolyum tuzlarının sentezi

1,2-Fenilendiamin formik asitle etkileştirilmesinden elde edilen benzimidazol (1 mol), KOH (1 mol) ile oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Ardından çözeltiliye bromoasetaldehidietilasetal (1.1 mol) eklenerek karıştırıldı. Karışım 2 saat refluks edildikten sonra oluşan KBr süzüldü, 1-(2,2-dietoksietil)benzimidazol kristallendirilerek elde edildi.

1-(2,2-Dietoksietil)benzimidazolün (10 mmol) 3 mL DMF içerisindeki çözeltisine alkil halojenür (10 mmol) yavaşça eklendi. Oda sıcaklığında 1 gece karıştırıldıktan sonra beyaz katı çöktü. 2 saat 100°C ısıtıldıktan sonra, oda sıcaklığında üzerine 15 mL eter eklenip süzüldü. Beyaz katı EtOH/Et₂O karışımında kristallendirildi. Kristaller dietileter ile yıkanıp (2x10 mL) vakumda kurutuldu (Şema 3.6).

1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 8a

Verim: 1.70 g, %87; en: 130-131 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1560 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.12 (t, J = 7.0 Hz, 6H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 3.67 ve 3.77 (qq, J = 7.2, 1.6 Hz, 4H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 3.76 (s, 3H, NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4); 4.79 (d, J = 4.2 Hz, 2H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 5.03 (t, J = 4.1 Hz, 1H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 5.77 (s, 2H, NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4); 6.88 (d, J = 8.3 Hz, 2H, NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4); 7.50 (d, J = 8.6 Hz, 2H, NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4); 7.52-7.64 (m, 3H, NC₆H₄N); 7.82 (d, J = 8.0 Hz, 1H, NC₆H₄N); 11.80 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.1 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 49.9 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 51.0 (NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4); 55.3 (NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4); 64.5 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 100.2 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 113.1, 114.6, 114.7, 124.7, 126.6, 126.8, 130.0, 130.7, 132.6 ve 160.1 (NC₆H₄N ve NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4); 144.1 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan C₂₁H₂₇ClN₂O₃: C, 64.52; H, 6.96; N, 7.17; bulunan: C, 64.63; H, 7.01; N, 7.24.

1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 8b

Verim: 1.53 g, %76; en: 108-109 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1560 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.10 (t, J = 7.0 Hz, 6H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 2.30 ve 2.33 (s, 9H, NCH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6); 3.64 ve 3.74 (qq, J = 7.0, 1.5 Hz, 4H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 4.84 (d, J = 3.9 Hz, 2H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 4.98 (t, J = 3.9 Hz, 1H, NH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 5.80 (s, 2H, NCH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6); 6.95 (s, 2H, NCH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6); 7.33 (d, J = 8.4 Hz, 1H, NC₆H₄N); 7.45-7.49 ve 7.54-7.58 (m, 2H, NC₆H₄N); 7.84 (d, J = 8.4 Hz, 1H, NC₆H₄N); 10.78 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.1 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 20.1 ve 21.0 (NCH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6); 46.9 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 49.9 (NCH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6); 64.4 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 99.8 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 113.0, 114.6, 125.0, 126.6, 126.8, 130.1, 130.9, 132.7, 137.9 ve 139.7 (NC₆H₄N ve NCH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6); 143.9 (NCHN). % Element Analizi: Hesaplanan C₂₃H₃₁ClN₂O₂: C, 68.56; H, 7.75; N, 6.95; bulunan: C, 68.63; H, 7.80; N, 6.98.

1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 8c

Verim: 1.87 g, %90; en: 134-135 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1563 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.08 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 2.25 ve 2.27 (s, 12H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 3.63 ve 3.72 (qq, $J = 7.0, 1.5$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 4.87 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 4.96 (t, $J = 4.0$ Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 5.82 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 7.09 (s, 1H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 7.53-7.62 (m, 3H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.89 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 10.06 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 15.9 ve 20.5 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 47.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 49.9 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 64.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 99.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 113.1, 114.6, 126.8, 127.0, 127.6, 131.0, 132.7, 133.6, 134.1 ve 135.0 ($\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 142.9 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{ClN}_2\text{O}_2$: C, 69.13; H, 7.98; N, 6.72; bulunan: C, 69.15; H, 8.00; N, 6.75.

1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 8d

Verim: 2.04 g, %95; en: 114-115 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1562 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.07 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 2.25 ve 2.29 (s, 15H, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 3.64 ve 3.74 (qq, $J = 7.2, 1.6$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 4.90 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 4.97 (t, $J = 3.3$ Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 5.77 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 7.45 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.51 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.58 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.87 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 10.27 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.04 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 17.0, 17.0 ve 17.3 ($\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 47.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 50.0 ($\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 64.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 99.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 112.8, 114.8, 124.8, 126.7, 126.8, 131.0, 132.9, 133.6, 133.9 ve 137.4 ($\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 143.3 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}_2$: C, 69.67; H, 8.19; N, 6.50; bulunan: C, 69.69; H, 8.20; N, 6.51.

1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-tert-bütilbenzil)benzimidazolyum bromür, 8e

Verim: 1.87 g, %81; en: 162-163 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1557 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.05 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 1.20 (s, 9H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 3.61 ve 3.71 (qq, $J = 7.0, 1.5$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 4.73 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 4.99 (t, $J = 4.1$ Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 5.69 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 7.32 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 7.39 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 7.45-7.58 (m, 3H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.75 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 11.28 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 31.1 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 34.6 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 50.0

(NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 51.0 (NCH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4); 64.6 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 99.9 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 113.1, 114.7, 126.3, 126.7, 126.9, 128.2, 129.5, 130.8, 132.6 ve 152.9 (NC₆H₄N ve NCH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4); 143.5 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan C₂₄H₃₃BrN₂O₂: C, 62.47; H, 7.21; N, 6.07; bulunan : C, 62.53; H, 7.23; N, 6.09.

1-(2,2-Dietoksietil)-3-(3,5-di-*tert*-bütilbenzil)benzimidazolyum bromür, 8f

Verim: 1.89 g, %73; en: 166-167 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1562 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.11 (t, J = 6.9 Hz, 6H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 1.28 (s, 18H, NCH₂C₆H₃(C(CH₃)₃)_{2-3,5}); 3.68 ve 3.77 (qq, J = 7.0, 1.5 Hz, 4H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 4.83 (d, J = 3.7 Hz, 2H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 5.07 (t, J = 3.7 Hz, 1H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 5.78 (s, 2H, NCH₂C₆H₃(C(CH₃)₃)_{2-3,5}); 7.26 ve 7.41 (s, 3H, NCH₂C₆H₃(C(CH₃)₃)_{2-3,5}); 7.51-7.58 (m, 3H, NC₆H₄N); 7.84 (d, J = 8.5 Hz, 1H, NC₆H₄N); 11.30 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.1 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 31.3 (NCH₂C₆H₃(C(CH₃)₃)_{2-3,5}); 34.9 (NCH₂C₆H₃(C(CH₃)₃)_{2-3,5}); 49.9 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 52.0 (NCH₂C₆H₃(C(CH₃)₃)_{2-3,5}); 64.6 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 100.0 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 113.1, 114.7, 122.4, 123.2, 126.6, 126.7, 130.8, 131.7, 132.7 ve 152.1 (NC₆H₄N ve NCH₂C₆H₃(C(CH₃)₃)_{2-3,5}); 143.6 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan C₂₈H₄₁BrN₂O₂ : C, 64.98; H, 7.99; N, 5.41; bulunan : C, 65.03; H, 8.03; N, 5.44.

1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-hidroksi-3,5-dimetilpiridin-2-il)benzimidazolyum klorür, 8g

Verim: 1.42 g, %70; en: 200-201 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1568 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.06 (t, J = 7.0 Hz, 6H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 1.92 ve 2.22 (s, 6H, NCH₂NC₅H(OH)-4-(CH₃)_{2-3,5}); 3.53 ve 3.68 (qq, J = 7.2, 1.6 Hz, 4H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 4.57 (d, J = 3.8 Hz, 2H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 4.94 (t, J = 3.9 Hz, 1H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 5.94 (s, 2H, NCH₂NC₅H(OH)-4-(CH₃)_{2-3,5}); 7.43 (s, 1H, NCH₂NC₅H((OH)-4)-(CH₃)_{2-3,5}); 7.46-7.54 (m, 2H, NC₆H₄N); 7.60 (d, J = 8.0 Hz, 1H, NC₆H₄N); 7.73 (d, J = 7.9 Hz, 1H, NC₆H₄N); 10.66 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 11.4 ve 14.0 (NCH₂NC₅H(OH)-4-(CH₃)_{2-3,5}); 15.1 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 46.4 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 50.3 (NCH₂NC₅H(OH)-4-(CH₃)_{2-3,5}); 64.5 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 99.6 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 113.0, 114.4, 123.5, 123.9, 127.1, 127.4, 130.6, 132.3, 135.2, 136.8 ve 177.5 (NC₆H₄N ve NCH₂NC₅H(OH)-4-(CH₃)_{2-3,5}); 144.4 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan C₂₁H₂₈ClN₃O₃: C, 62.14; H, 6.95; N, 10.35; bulunan: C, 62.23; H, 7.02; N, 10.45.

1-Butil-3-(benzil)benzimidazolyum klorür, 8h

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 0.99 (t, J = 7.3 Hz, 3H, NCH₂CH₂CH₂CH₃); 1.46 (h, J = 7.6 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃); 2.04 (p, J = 7.5 Hz, 2H,

NCH₂CH₂CH₂CH₃); 4.72 (p, $J = 7.2$ Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃); 6.23 (s, 2H, NCH₂C₆H₅); 7.34-7.38 ve 7.42-7.44 (m, 4H, NC₆H₄N NCH₂C₆H₅); 7.55 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, NC₆H₄N); 7.59-7.64 (m, 3H, NC₆H₄N); 7.76 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, NC₆H₄N); 11.56 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 13.52 (NCH₂CH₂CH₂CH₃); 19.70 (NCH₂CH₂CH₂CH₃); 31.37 (NCH₂CH₂CH₂CH₃); 47.56 (NCH₂CH₂CH₂CH₃ ve NCH₂C₆H₅); 113.21, 113.61, 127.06, 127.35, 127.78, 129.51, 131.01, 131.37, 131.81 ve 136.80 (NC₆H₄N ve NCH₂C₆H₅); 145.12 (NCHN).

1-Butil-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 8i

Verim: 0.333 g, % 95; en: 217-218 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1459 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 0.96 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.42 (hept., $J = 7.5$ Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.98 (quint., $J = 7.5$ Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 2.23, 2.27 ve 2.28 (s, 15H, CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6), 4.69 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz, NCH₂CH₂CH₂CH₃) 5.89 (s, 2H, CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6), 7.23–7.70 (m, 4H, C₆H₄), 11.10 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 16.9, 17.3, 19.8 (C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6), 13.52, 31.4, 47.5 (NCH₂CH₂CH₂CH₃, NCH₂CH₂CH₂CH₃ ve NCH₂CH₂CH₂CH₃), 48.4 (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 58.1 (CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6), 111.4, 112.1, 124.1, 124.3, 127.2, 129.7, 129.8, 131.7, 138.4, 138.5 (C₆H₄ ve CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6), 143.5 (NCHN).

% Element Analizi: Hesaplanan C₂₁H₂₇ClN₂O₃: C, 74.47; H, 8.42; N, 7.55; bulunan: C, 74.45; H, 8.39; N: 7.53.

1-(3-Metoksibenzil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum bromür, 8j

Verim: 1.64 g, % 87. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.30 (s, 3H, CH₂C₆H₄(CH₃)-4); 3.79 (s, 3H, CH₂C₆H₄(OCH₃)-3); 5.84 (s, 2H, CH₂C₆H₄(CH₃)-4); 5.86 (s, 2H, CH₂C₆H₄(OCH₃)-3); 6.86 ve 7.04 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, arom. CH, CH₂C₆H₄(OCH₃)-3); 7.10 (s, 1H, arom. CH, CH₂C₆H₄(OCH₃)-3); 7.16 ve 7.40 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, arom. CH, CH₂C₆H₄(CH₃)-4); 7.27 (dd, $J = 14.5, 6.6$ Hz, 1H, arom. CH, CH₂C₆H₄(OCH₃)-3); 7.47-7.60 (m, 4H, arom. CH, NC₆H₄N); 11.88 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 21.2 (CH₂C₆H₄(CH₃)-4); 51.4 (CH₂C₆H₄(CH₃)-4); 51.5 (CH₂C₆H₄(OCH₃)-3); 55.6 (CH₂C₆H₄(OCH₃)-3); 113.8, 113.9, 114.9, 120.3, 127.0, 127.1, 128.3, 129.7, 130.0, 130.4, 131.4, 131.5, 134.3, 139.2, 160.3 (arom. Cs, NC₆H₄N, CH₂C₆H₄(CH₃)-4 ve CH₂C₆H₄(OCH₃)-3); 143.7 (NCHN).

1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum bromür, 8k

Verim: 1.83 g, % 90; e.n. 199–200 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1553 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.22 ve 2.26 (s, 9H, NCH₂Ph(CH₃)₃-2,4,6); 3.73 (s, 3H, NCH₂Ph(OCH₃)-3); 5.82 (s, 4H, NCH₂Ph(CH₃)₃-2,4,6 ve NCH₂Ph(OCH₃)-3); 6.77-7.19 (m, 5H, aromatik hidrojenler, benzimidazol ve 3-metoksibenzil); 7.21 (s, 2H, aromatik

hidrojenler, 2,4,6-trimetilbenzil); 7.32-7.52 (m, 3H, aromatik hidrojenler, benzimidazol ve 3-metoksibenzil); 11.74 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 20.3 ve 21.1 (NCH₂Ph(CH₃)₃-2,4,6); 47.5 (NCH₂Ph(CH₃)₃-2,4,6); 51.4 (NCH₂Ph(OCH₃)-3); 55.6 (NCH₂Ph(OCH₃)-3); 113.6, 113.7, 113.8, 114.8, 120.1, 125.1, 127.0, 127.1, 130.2, 130.4, 131.5, 134.4, 137.9, 139.7 ve 160.3 (aromatik karbonlar, benzimidazol, 2,4,6-trimetilbenzil ve 3-3-metoksibenzil); 144.2 (NCHN).

1-(3-Metoksibenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum bromür, 8l

Verim: 1.64 g, % 93. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2.18 ve 2.19 (s, 12H, CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6); 3.72 (s, 3H, CH₂C₆H₄(OCH₃)-3); 5.83 (s, 2H, CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6); 5.84 (s, 2H, CH₂C₆H₄(OCH₃)-3); 6.76-7.51 (m, 9H, NC₆H₄N, CH₂C₆H₄(OCH₃)-3 ve CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6); 11.42 (s, 1H, NCHN) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 16.2 ve 20.6 (CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6); 47.9 (CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6); 51.5 (CH₂C₆H₄(OCH₃)-3); 55.6 (CH₂C₆H₄(OCH₃)-3); 113.6, 113.8, 114.7, 120.1, 127.0, 127.6, 130.3, 131.6, 133.4, 133.6, 134.1, 134.5, 135.0, 135.1, 160.2 (NC₆H₄N, CH₂C₆H₄(OCH₃)-3 ve CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6); 143.9 (NCHN) ppm.

1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(piridin-2-ilmetil)benzimidazolyum klorür, 8m

Verim: 1.80 g, % 88. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.25, 2.29, 2.31 (s, 15H, (NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 5.70 (s, 2H, NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 6.20 (s, 2H, (NCH₂C₅H₄N)); 7.20-8.42 (m, 4H, NC₆H₄N ve NCH₂C₅H₄N); 10.98 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 17.0, 17.1 ve 17.4 (NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 47.9 (NCH₂C₅H₄N); 52.2 (NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 113.1, 114.8, 123.8, 124.6, 127.0, 131.3, 132.2, 133.6, 134.1, 137.7, 143.4, 149.3, 152.4, 152.7 (NC₆H₄N, NCH₂C₅H₄N ve NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 149.6 (NCHN).

1-[2-(Diizopropilamino)etil]-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 8n

Verim: 1.85 g, % 91. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 0.66 (d, J = 6.0 Hz, 12H, NCH₂CH₂N(CH(CH₃)₂)₂); 2.25, 2.28 ve 2.30 (s, 15H, (NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 2.85 (m, 2H, NCH₂CH₂N(CH(CH₃)₂)₂); 2.96 (t, J = 6.0 Hz, 2H, NCH₂CH₂N(CH(CH₃)₂)₂); 4.77 (m, 2H, NCH₂CH₂N(CH(CH₃)₂)₂); 5.74 (s, 2H, NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 7.54-7.87 (m, 4H, NC₆H₄N); 9.87 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 17.0, 17.1 ve 17.4 (NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 20.4, (NCH₂CH₂N(CH(CH₃)₂)₂); 43.4 (NCH₂CH₂N(CH(CH₃)₂)₂); 47.0 (NCH₂CH₂N(CH(CH₃)₂)₂); 47.3 (NCH₂CH₂N(CH(CH₃)₂)₂); 46.8 (NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 113.2, 113.5, 124.9, 126.7, 126.9, 131.9, 132.9, 133.6, 134.1 ve 137.4 (NC₆H₄N ve NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 142.7 (NCHN).

1-(1,3-Dioksalan-2-il-metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 8o

Verim: 72%, e.n. = 142-143 °C; FT-IR ν(CN) = 1557 cm⁻¹ ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.62 (s, 1H, NCHN) 7.79 (d, J = 8.0 Hz, 1H, C₆H₄), 7.63 -7.48 (m, 3H, C₆H₄), 7.38 (d, J = 8.0 Hz,

2H, CH₂C₆H₄CH₃), 7.18 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH₂C₆H₄CH₃), 5.85 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH₃), 5.40 (t, *J* = 3.1 Hz, 1H, CHCH₂), 4.93 (d, *J* = 3.2 Hz, 2H, CHCH₂), 3.88-3.86 (m, 2H, OCH₂CH₂O), 3.85-3.83 (m, 2H, OCH₂CH₂O), 2.32 (s, 3H, CH₂C₆H₄CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 144.86 (NCH), 139.24 (C), 132.30 (C), 130.80 (C), 130.01 (C), 129.74 (C), 128.21 (C), 127.01 (CH), 126.90 (CH), 113.89 (CH), 113.46 (CH), 99.98 (CH), 65.51 (CH₂), 51.39 (CH₂), 48.74 (CH₂), 21.19 (CH₃).

1-(1,3- Dioksalan-2-il-metil)-3-(4-tet-butilbenzil)benzimidazolyum bromür, 8p

Verim: % 94, e.n. = 140-141 °C; FT-IR $\nu_{(\text{CN})}$ = 1551 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.32 (s, 1H, NCHN), 7.81 (m, *J* = 13.7 Hz, 1H, C₆H₄), 7.66-7.53 (m, 3H, C₆H₄), 7.44-7.38 (m, *J* = 8.3 Hz, 4H, CH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)), 5.84 (s, 2H, CH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)), 5.39 (t, *J* = 3.0 Hz, 1H, CHCH₂), 4.91 (d, *J* = 3.0 Hz, 2H, CHCH₂), 3.86 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H, OCH₂CH₂O), 1.27 (s, 9H, CH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 152.60, 144.25 (NCH), 132.40 (C), 130.96 (C), 129.71 (CH), 128.11 (CH), 127.19 (CH), 126.46 (CH), 113.97 (CH), 113.59 (CH), 100.00 (CH), 65.69 (CH₂), 53.57 (CH₂), 51.36 (CH₂), 48.90 (C), 34.81 (CH₃), 31.31 (CH₃).

1-(1,3- Dioksalan-2-il-metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 8r

Verim: % 71, e.n. = 188-189 °C; FT-IR $\nu_{(\text{CN})}$ = 1552 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.08 (s, 1H, NCHN), 7.78 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, C₆H₄), 7.56 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, C₆H₄), 7.45 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, C₆H₄), 7.22 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, C₆H₄), 6.94 (s, 2H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃), 5.86 (s, 2H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃), 5.35 (t, *J* = 2.9 Hz, 1H, CHCH₂), 4.96 (d, *J* = 2.9 Hz, 2H, CHCH₂), 3.89- 3.83 (m, 2H, OCH₂CH₂O), 3.81-3.77 (m, 2H, OCH₂CH₂O), 2.33 (s, 6H, CH₂C₄H₂(CH₃)₂CH₃), 2.31 (s, 3H, CH₂C₄H₂(CH₃)₂CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 145.53 (CNH), 140.26 (C), 138.43 (C), 132.87 (C), 131.46 (C), 130.71 (C), 127.39 (CH), 125.50 (CH), 114.35 (CH), 113.85 (CH), 100.36 (CH), 65.91 (CH₂), 49.02 (CH₂), 47.83 (CH₂), 21.57 (CH₃), 20.65 (CH₃).

1-(Dioksalan-2-il-metil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 8s

Verim: % 78, e.n. = 167-168°C, FT-IR $\nu_{(\text{CN})}$ = 1555 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.68 (s, 1H, NCHN), 7.81 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, C₆H₄), 7.59 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, C₆H₄), 7.49 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, C₆H₄), 7.34 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, C₆H₄), 7.09 (s, 1H, C₆H₄), 5.87 (s, 2H, CH₂C₆H(CH₃)₄), 5.34 (t, *J* = 2.9 Hz, 1H, CHCH₂), 5.00 (d, *J* = 2.9 Hz, 2H, CHCH₂), 3.86-3.83 (m, 2H, OCH₂CH₂O), 3.79-3.75 (m, 2H, OCH₂CH₂O), 2.27 (s, 6H, CH₂C₆CH(CH₃)₂CH₃)₂, 2.25 (s, 6H, CH₂C₆CH(CH₃)₂CH₃)₂). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 144.24 (NCH), 134.91 (C), 133.88 (C), 133.45 (C), 132.24 (C), 130.76 (C), 127.83 (CH), 126.73 (CH), 113.78 (CH), 113.07 (CH), 99.74 (CH), 65.13 (CH₂), 53.19 (CH₂), 48.41 (CH₂), 47.53 (CH₂), 20.39 (CH₃), 15.83 (CH₃).

1-(Dioksalan-2-il-metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 8t

Verim: % 67, e.n. = 175-176 °C; FT-IR $\nu_{(\text{CN})}$ = 1558 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.52 (s, 1H, NCHN), 7.80 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, C₆H₄), 7.59 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, C₆H₄), 7.50 (t, *J*

= 7.8 Hz, 1H, C₆H₄), 7.38 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, C₆H₄), 5.83 (s, 2H, CH₂C₆C(CH₃)₅), 5.34 (t, *J* = 2.8 Hz, 1H, CHCH₂), 5.03 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H, CHCH₂), 3.83 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, OCH₂CH₂O), 3.76 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, OCH₂CH₂O), 2.29 (s, 9H, CH₂C₆(CH₃)₃(CH₃)₂), 2.25 (s, 6H, CH₂C₆(CH₃)₃(CH₃)₂). ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃) δ = 144.30 (CNH), 137.42 (C), 133.98 (C), 132.53 (C), 131.03 (C), 126.97 (C), 126.89 (CH), 124.78 (CH), 114.00 (CH), 113.22 (CH), 99.99 (CH), 65.39 (CH₂), 48.64 (CH₂), 48.15 (CH₂), 17.36 (CH₃), 17.05 (CH₃), 17.01 (CH₃).

1-(Dioksalan-2-il-metil)-3-(anthrasen-9-il-metil)benzimidazolyum klorür, 8u

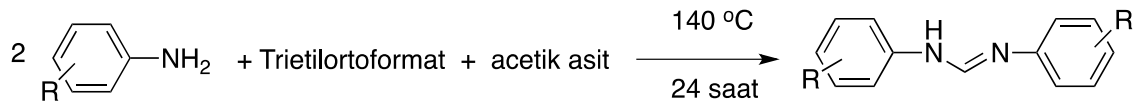
Verim: % 58%, e.n. = 197-198 °C; FT-IR $\nu_{(CN)}$ = 1564 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.51 (s, 1H, NCHN), 8.61 (s, 1H, CH₂C₆H₄C₆HC₆H₄), 8.53 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, CH₂C₆H₄C₆HC₆H₄), 8.09 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, CH₂C₆H₄C₆HC₆H₄ and C₆H₄), 7.73-7.65 (m, 3H, C₆H₄), 7.57-7.51 (m, 2H, CH₂C₆H₄C₆HC₆H₄), 7.42 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, CH₂C₆H₄C₆HC₆H₄), 7.18 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, CH₂C₆H₄C₆HC₆H₄), 7.04 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, CH₂C₆H₄C₆HC₆H₄), 6.96 (s, 2H, CH₂C₆H₄C₆HC₆H₄), 5.33 (t, *J* = 2.8 Hz, 1H, CHCH₂), 4.87 (d, *J* = 2.8 Hz, 2H, CHCH₂), 3.79 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, OCH₂CH₂O), 3.62 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₂O). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO) δ = 143.49 (NHC), 133.52 (C), 133.42 (C), 133.24(C), 131.79 (C), 130.17 (C), 129.11 (CH), 128.15 (CH), 127.88 (CH), 126.94 (CH), 124.57 (CH), 123.21 (CH), 115.82(CH), 115.25 (CH), 101.02 (CH), 65.94 (CH₂), 48.78 (CH₂), 44.78 (CH₂).

8a-8e, 8h, 8i, 8j ve 8m bileşikleri literatüre göre sentezlenmiştir (Şahin, 2015 ; Günal vd., 2012; Kaloğlu, 2019; Kaloğlu vd., 2018).

3.1.5. Genişlemiş halka içeren azolyum tuzlarının sentezi

Projenin bu döneminde 6,7 ve 8 üyeli N-heterosiklik karben (NHC) öncülleri sentezlenmiş olup yapısal karakterizasyonları uygun spektroskopik yöntemler ile tamamlanmıştır. N-heterosiklik karben (NHC) öncüllerinin sentezinde öncelikle uygun aromatik aminler kullanılarak *N,N'*-formamidin türevleri sentezlenmiştir.

Formamidinlerin Sentezi



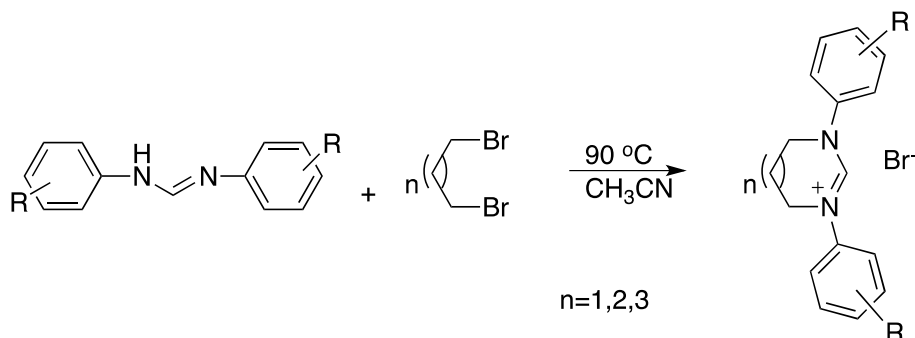
R=2,6-diizopropil, 2,4,6-trimetil, 2-metil, 3,5-dimetil, 2,6-dimetil

Şema 3.7. *N,N'*-formamidinlerin sentezi.

2 mmol sübstitüye anilin ile 1 mmol trietilortoformat katalitik miktardaki asetik asit ile karıştırılıp 140 °C de 24 saat boyunca kaynatılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulan karışım süzülerek katı ürün ayrılmıştır. Ürün Soğuk hekzan ile yıkandıktan sonra vakumda

kurutulmuştur. Elde edilen formamidinler NHC öncüllerinin sentezinde direkt olarak kullanılmıştır

6,7 ve 8 üyeli NHC Öncüllerinin Sentezi



R=2,6-diizopropil, 2,4,6-trimetil, 2-metil, 3,5-dimetil, 2,6-dimetil

Şema 3.8. 6,7 ve 8 üyeli NHC'lerin genel sentez yöntemi.

Bir balon içerisine *N,N'*-diarilformamidin (1 mmol), 1,3-dibromopropan (1.1 mmol) veya 1,4-dibromobütan (1.1 mmol) veya 1,5-dibromopentan (1.1 mmol), K_2CO_3 (0.5 mmol) ve 100 mL asetonitril eklenerek normal atmosferde 2 ile 30 gün süresince kaynatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzülüp çözelti içerisine 2 mmol KPF_6 eklenip 1 gün boyunca tekrar kaynatıldı. Sonra katı kısım süzülerek ayrıldı. Asetonitril vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan katı, başlangıç reaktiflerin uzaklaştırılması için eter ve hekzan (2x20 mL) ile yıkandı. Diklorometan-eter veya metanol-eter ile yeniden kristallendirildi (Şema 3.8).

1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 9a

Verim: 3 g, %75. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.32 [s, 6H, $C_6H_2(CH_3)_3$ -4], 2.33 [s, 12H, $C_6H_2(CH_3)_3$ -2,6], 2.58 [m, 2H, $NCH_2CH_2CH_2N$], 3.91 [t, $J=4$ Hz, 4H, $NCH_2CH_2CH_2N$], 7.0 [s, 4H, $C_6H_2(CH_3)_3$ -2,4,6], 7.55 [s, 1H, $NCHN$]. ^{13}C {H} NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm)= 17.5 [$C_6H_4(CH_3)$ -4], 19.3 [$C_6H_2-(CH_3)_3$ -2,6], 21.0 [$NCH_2CH_2CH_2N$], 46.4 ($NCH_2CH_2CH_2N$), 130.2, 134.2, 136.2, 140.8 [$C_6H_2(CH_3)_3$ -2,4,6], 154.2 [$NCHN$].

% Element Analizi: Hesaplanan $C_{22}H_{29}N_2Br$: C, 65.83; H, 7.28; N, 6.98; bulunan : C, 65.91; H, 7.38; N, 7.14.

1,3-Bis(2,6-diisopropilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 9b

Verim: 3.65 g, %75. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.16 [d, $J=9.2$ Hz, 12H, $C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2$ -2,6], 1.32 [d, $J=8.8$ Hz, 12H, $C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2$ -2,6], 2.70 [p, $J=7.6$ Hz, $NCH_2CH_2CH_2N$], 2.97 [sept., $J=9.2$ Hz, 4H, $C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2$ -2,6], 4.18 [t, $J=7.6$ Hz, 4H, $NCH_2CH_2CH_2N$], 7.22 [d, $J=10.4$ Hz, 4H, $C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2$ -2,6], 7.38 [t, $J=10.4$ Hz, 2H,

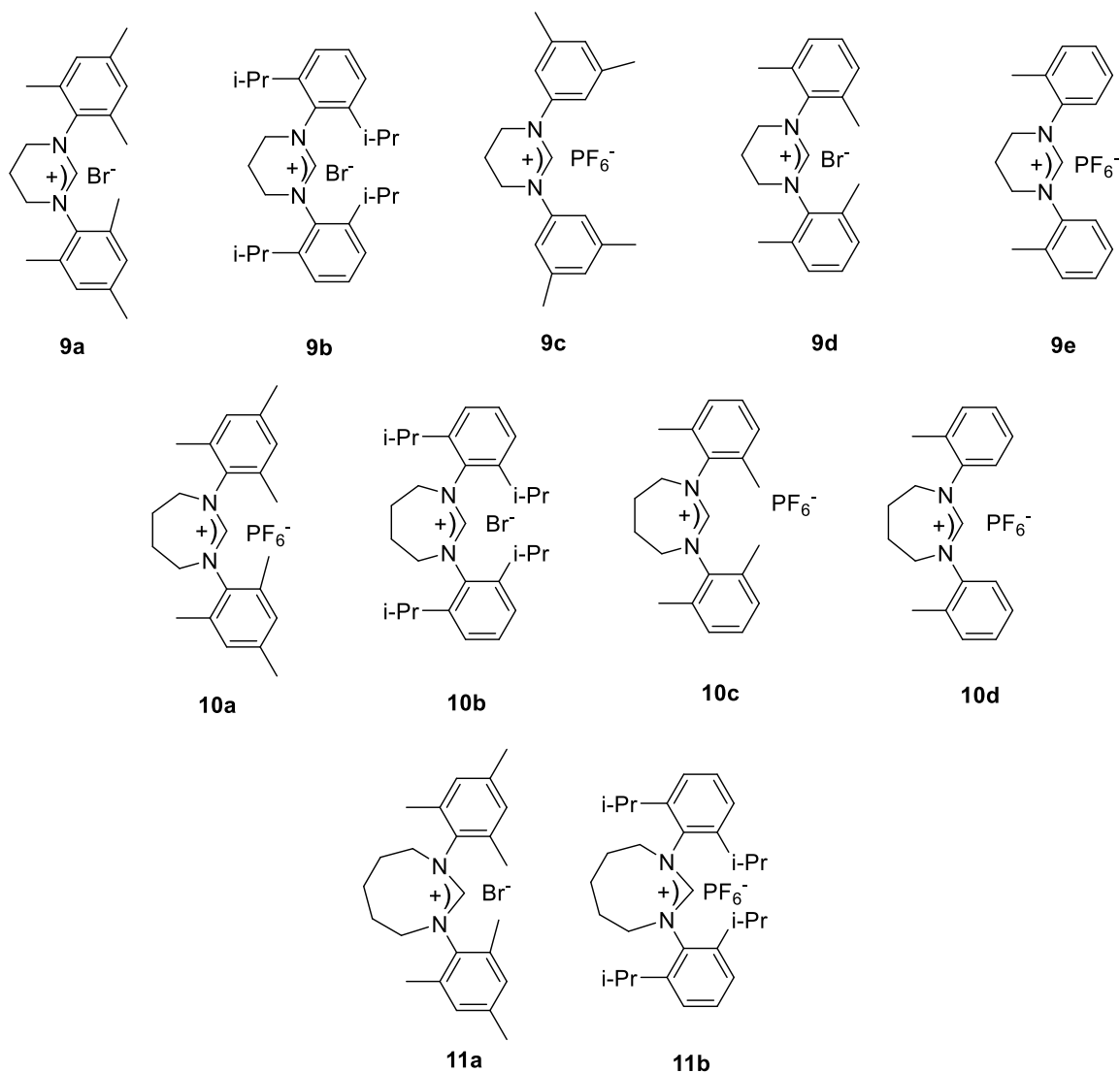
$C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2-2,6)$, 7.51 [s, 1H, NCHN]. ^{13}C {H} NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm)= 19.4 [$C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2-2,6)$, 24.9 [$C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2-2,6)$, 48.9 [NCH₂CH₂CH₂N], 125.1,131.3,135.8,145.6 [$C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2-2,6)$, 152.9 [NCHN].

% Element Analizi: Hesaplanan $C_{28}H_{41}N_2Br$: C, 69.26; H, 8.51; N, 5.77; bulunan : C, 69.34; H, 8.65; N, 5.80.

1,3-Bis(3,5-dimetilfenil)- 3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum hekzaflorofosfat, 9c:

Verim: 3.2 g, %75. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = [s, 12 H, $C_6H_3(CH_3)_2-3,5$], 2.49 [p, $J=4$ Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂N], 4.03 [t, $J=4$ Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂N], 7.06 [s, 6H, $C_6H_3(CH_3)_2-3,5$], 8.04 [s, 1H, NCHN]. ^{13}C {H} NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm)= 19.2 [$C_6H_4(CH_3)_2-3,5$], 21.2 [NCH₂CH₂CH₂N], 46.6 [NCH₂CH₂CH₂N], 120.6, 131.0, 140.5, 141.2 [$C_6H_3(CH_3)_2-3,5$], 151.0 [NCHN].

% Element Analizi: Hesaplanan $C_{20}H_{25}N_2PF_6$: C, 54.79; H, 5.75; N, 6.39; bulunan : C, 54.93; H, 5.87; N, 6.56.



Şekil 3.8. Proje kapsamında sentezlenen 6,7 ve 8 üyeli NHC öncülleri.

1,3-Bis(2,6-dimetilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 9d:

Verim: 3.2 g, %75. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.36 [s, 12 H, C₆H₃(CH₃)_{2-2,6}], 2.57 [p, J=4 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂N], 4.23 [t, J=4 Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂N], 7.09-7.22 [m, 6H, C₆H₃(CH₃)_{2-2,6}], 7.58 [s, 1H, NCHN]. ¹³C {H} NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 18.2 [C₆H₄(CH₃)_{2-2,6}], 19.5 [NCH₂CH₂CH₂N], 46.9 [NCH₂CH₂CH₂N], 129.6, 130.4, 134.8, 138.8, [C₆H₃(CH₃)_{2-2,6}], 153.3 [NCHN].

% Element Analizi : Hesaplanan C₂₀H₂₅N₂Br : C, 64.34; H, 6.75; N, 7.50; bulunan : C, 64.40; H, 6.87; N, 7.67.

1,3-Bis(2-metilfenil)- 3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum hekzaflorofosfat, 9e:

Verim: 3.0 g, %75. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.48 [p, J=8 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂N], 3.94 [s, 6H, C₆H₃(CH₃)₂₋₂], 3.96 [t, J=8 Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂N], 7.02-7.09 [m, 4H, C₆H₃(CH₃)₂₋₂], 7.43 [t, J= 8 Hz, 2H, C₆H₃(CH₃)₂₋₂], 7.57 ve 7.56 [d, J= 8 Hz, 2H, C₆H₃(CH₃)₂₋₂], 7.71 [s, 1H, NCHN]. ¹³C {H} NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm)= 19.4 [NCH₂CH₂CH₂N], 46.9 [C₆H₄(CH₃)₂₋₂], 56.1 [NCH₂CH₂CH₂N], 112.1, 121.8, 127.3, 129.5, 131.2, 153.3, [C₆H₃(CH₃)_{2-3,5}], 154.2 [NCHN].

% Element Analizi: Hesaplanan C₁₈H₂₁N₂PF₆ : C, 52.69; H, 5.16; N, 6.83; bulunan : C, 52.77; H, 5.27; N, 6.96.

1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepin-1-ium hekzafloro fosfat, 10a

Verim: 4 g, %80. e.n. 193-194 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.19 [s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃₋₄], 2.28 [s, 12H, C₆H₂(CH₃)_{3-2,6}], 2.42 [m, 2H, NCH₂CH₂CH₂N], 4.12 [m, 4H, NCH₂CH₂CH₂N], 6.89 [s, 4H, C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}], 7.15 [s, 1H, NCHN]. ¹³C {H} NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm)= 17.8 [C₆H₄(CH₃)₋₄], 20.9 [C₆H₂-(CH₃)_{3-2,6}], 25.2 [NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂N], 54.6 [NCH₂CH₂CH₂CH₂N], 130.4, 133.5, 139.2, 140.5 [C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}], 158.4 [NCHN]. ³¹P NMR: -144.38 (h, 1P, PF₆).

% Element Analizi : Hesaplanan C₂₃H₃₁N₂PF₆ : C, 57.49; H, 6.50; N, 5.83; bulunan : C, 57.66; H, 6.67; N, 5.97.

1,3-Bis(2,6-diisopropilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepin-1-ium bromür, 10b

Verim: 2.79 g, %56. e.n. 259-260 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.25 [d, J=6.8 Hz, 12H, C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6)], 1.40 [d, J=12.7 Hz, 12H, C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6)], 2.65 [bs, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₂N], 3.23 [p., J=8 Hz, 4H, C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6)], 4.70 [bs, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₂N], 7.24 [s, 1H, NCHN], 7.29 [d, J=8 Hz, 4H, C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6)], 7.42 [t, J=8 Hz, 2H, C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6)]. ¹³C {H} NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm)= 24.6 ve 25.0 [C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6)], 24.9 [C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6)], 29.0 [NCH₂CH₂CH₂CH₂N], 56.2 [NCH₂CH₂CH₂CH₂N], 125.3, 130.9, 138.9, 144.9 [C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6)], 157.1 [NCHN].

% Element Analizi : Hesaplanan $C_{29}H_{43}N_2Br$: C, 69.72; H, 8.68; N, 5.61; bulunan : C, 69.85; H, 8.76; N, 5.74.

1,3-Bis(2,6-dimetilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepin-1-ium hekzaflorofosfat, 10c

Verim: 3.52 g, %78. 1H NMR (400 MHz, DMSO, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.36 [m, 4H, NCH_2CH_2], 2.38 [s, 12H, $C_6H_3(CH_3)_2-2,6$], 4.21 [t, $J=8$ Hz, 4H, NCH_2CH_2], 7.24-7.32 [m, 6H, $C_6H_3(CH_3)_2-2,6$], 8.38 [s, 1H, $NCHN$]. ^{13}C {H} NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm)= 18.0 [$C_6H_3(CH_3)_2-2,6$], 25.4 [NCH_2CH_2], 54.0 [NCH_2CH_2], 129.5, 129.8, 134.7, 142.3 [$C_6H_3(CH_3)_2-2,6$], 160.7 [$NCHN$]. ^{31}P NMR: -144.2 (h, 1P, PF_6).

% Element Analizi: Hesaplanan $C_{21}H_{27}N_2PF_6$: C, 55.75; H, 6.02; N, 6.19; bulunan : C, 55.76; H, 6.07; N, 6.23.

1,3-Bis(2-metilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepin-1-ium bromür, 10d

Verim: 3.16 g, %78. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.42 [s, 4H, $NCH_2CH_2CH_2CH_2N$], 3.97 [s, 6H, $C_6H_4(CH_3)-4$], 4.27 [s, 4H, $NCH_2CH_2CH_2CH_2N$], 7.02-7.07 [m, 4H, $C_6H_4(CH_3)-2$], 7.40-7.43 [m, 2H, $C_6H_4(CH_3)-2$], 7.43 [s, 1H, $NCHN$], 7.51 [d, $J=8$ Hz, 2H, $C_6H_4(CH_3)-2$]. ^{13}C {H} NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm)= 24.8 [$NCH_2CH_2CH_2CH_2N$], 54.2 [$C_6H_4(CH_3)-4$], 56.1 [$NCH_2CH_2CH_2CH_2N$], 112.2, 121.7, 127.3, 131.3, 131.8, 153.2 [$C_6H_4(CH_3)-4$], 159.0 [$NCHN$].

% Element Analizi : Hesaplanan $C_{19}H_{23}N_2Br$: C, 63.51; H, 6.45; N, 7.80; bulunan : C, 63.62; H, 6.57; N, 7.94.

1,3-Bis-(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6,7,8-hekzahidro-1,3-diazosin-1-ium bromür, 11a

Verim: 3 g, %70. 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.14 [m, 2H, $NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2N$], 2.26 [s, 6H, $C_6H_2(CH_3)_3-4$], 2.27 [m, 4H, $NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2N$], 2.42 [s, 12H, $C_6H_2(CH_3)_3-2,6$], 4.82 [bs, $NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2N$], 6.94 [s, 4H, $C_6H_2(CH_3)_3-2,4,6$], 7.41 [s, 1H, $NCHN$]. ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm)= 18.7 [$C_6H_4(CH_3)-2,4,6$], 20.8 [$NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2N$], 28.3 [$NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2N$], 53.8 [$NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2N$], 130.3, 133.5, 140.0, 141.8 [$C_6H_2(CH_3)_3-2,4,6$], 158.0 (NCHN).

% Element Analizi : Hesaplanan $C_{24}H_{33}N_2Br$: C, 67.12; H, 7.75; N, 6.52; bulunan : C, 67.25; H, 7.88; N, 6.67.

1,3-Bis-(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6,7,8-hekzahidro-1,3-diazosin-1-ium hekzaflorofosfat, 11b

Verim: 2.56 g, %50. 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.18 ve 1.29 [d, $J=8$ Hz, 24H, $C_6H_3(CH(CH_3)_2)_2-2,6$], 2.07 [m, 2H, $NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2N$], 2.18 [m, 4H, $NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2N$], 3.07 [p, $J=8$ Hz, 4H, $C_6H_3(CH(CH_3)_2)_2-2,6$], 4.40 [bs, $NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2N$], 7.19 [d, $J=4$ Hz, 2H, $C_6H_3(CH(CH_3)_2)_2-2,6$], 7.34 [t, $J=4$ Hz, 2H, $C_6H_3(CH(CH_3)_2)_2-2,6$], 7.43 [s, 1H, $NCHN$]. ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ

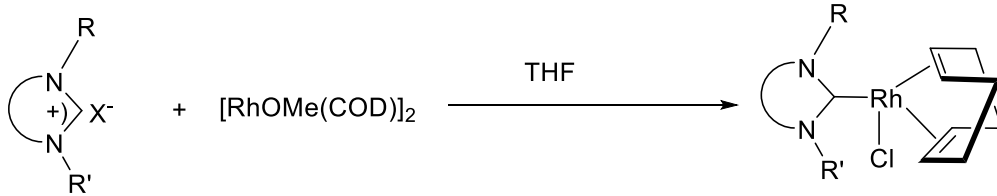
(ppm)= 24.2 [C₆H₃(CH(CH₃)₂)₂-2,6], 27.4 [NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂N], 28.1 [NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂N], 53.4 [NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂N], 124.9, 129.8, 140.9, 144.1 [C₆H₃(CH(CH₃)₂)₂-2,6], 159.2 [NCHN]. ³¹P NMR: -144.27 (h, 1P, PF₆).

% Element Analizi: Hesaplanan C₃₀H₄₅N₂PF₆: C, 62.27; H, 7.84; N, 4.84; bulunan : C, 62.39; H, 7.89; N, 4.93.

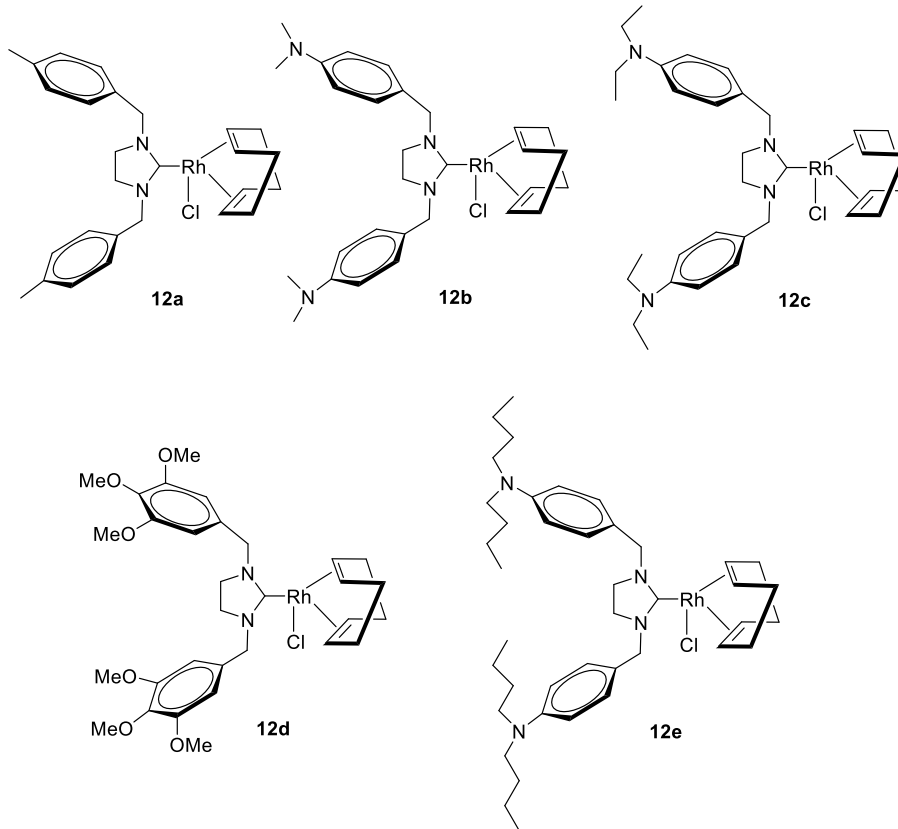
3.2. Rh-N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi

3.2.1. İmidazolidin-2-iliden-Rh komplekslerinin sentezi

Azolyum tuzu (1 mmol) ve [Rh(OMe)COD]₂ (0.5 mmol) tetrahidrofuran içerisinde 24 saat boyunca refluks edildi. Tepkime tamamlandıktan sonra thf vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı renkte katı ürün diklormetan/hekzan da kristallendirildi. Kristaller hekzan ile yıkanıp (2x5 mL) vakumda kurutuldu (Şema 3.9).



Şema 3.9. Rh-N-Heterosiklik karben komplekslerinin sentezi.

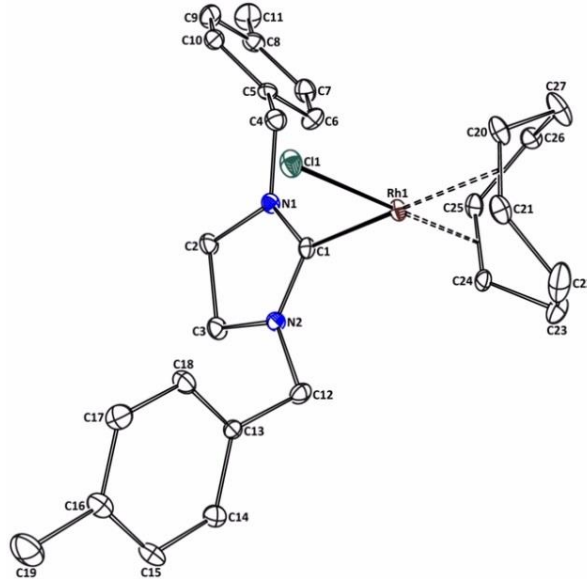


Şekil 3.9. Sentezlenen imidazolidin-Rh kompleksleri

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){1,3-bis(*p*-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden}rodyum(I), 12a

Verim: 0.17 g; 60%; e.n: 227-228 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.93 (m, 4H, CH_2COD); 2.32 (m, 4H, CH_2COD); 2.35 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 3.27 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.50 ve 5.03 (m, 4H, CH_{COD}); 5.36 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 7.18 ve 7.33 (d, $J = 8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 21.2 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)$ -4); 28.7 ve 32.8 (CH_2COD); 47.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.7 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 68.4 ve 99.3 (d, $J = 14$ ve 7 Hz, CH_{COD}); 128.2, 129.4, 133.3, 137.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 212.9 (d, $J = 47$ Hz, Rh- C_{karben}). % Element Analizi : Hesaplanan $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{ClRh}$: C, 61.78; H, 6.53; N, 5.34; bulunan : C, 61.72; H, 6.55; N, 5.32.

12a Kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır (Şekil 3.10).



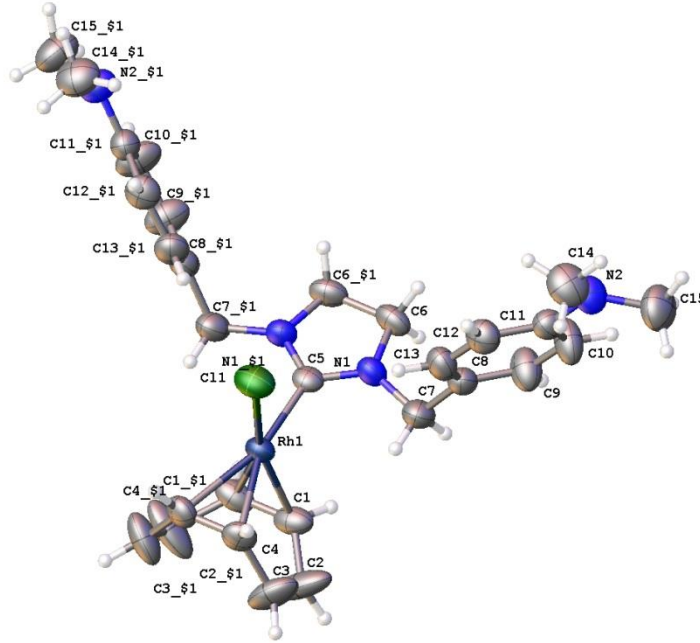
Şekil 3.10. 12a Kompleksinin X-ışını yapısı.

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){1,3-bis(*p*-dimetilaminobenzil)imidazolidin-2-iliden}rodyum(I), 12b

Verim: 0.179 g, %68; e.n. = 212.1 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.94 (m, 4H, CH_2COD); 2.36 (m, 4H, CH_2COD); 2.94 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 3.23 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.52 ve 5.06 (m, 4H, CH_{COD}); 5.27 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 6.73 ve 7.31 (d, $J=8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 28.7 ve 32.3 (CH_2COD); 40.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 47.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.4 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 68.3 ve 98.9 (d, $J = 15$ ve 7 Hz, CH_{COD}); 112.7, 124.1, 129.4 ve 150.2 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 211.8 (d, $J=46$ Hz, Rh- C_{karben}).

% Element Analizi : Hesaplanan $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{ClRh}$: C, 59.74; H, 6.92; N, 9.61; bulunan : C, 59.69; H, 6.95; N, 9.59.

12b Kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. 12b Kompleksinin X-ışını yapısı.

**Kloro(η^4 -1,5-sikloooktadien){1,3-bis(*p*-dietilaminobenzil)imidazolidin-2-iliden}rodyum(I),
12c**

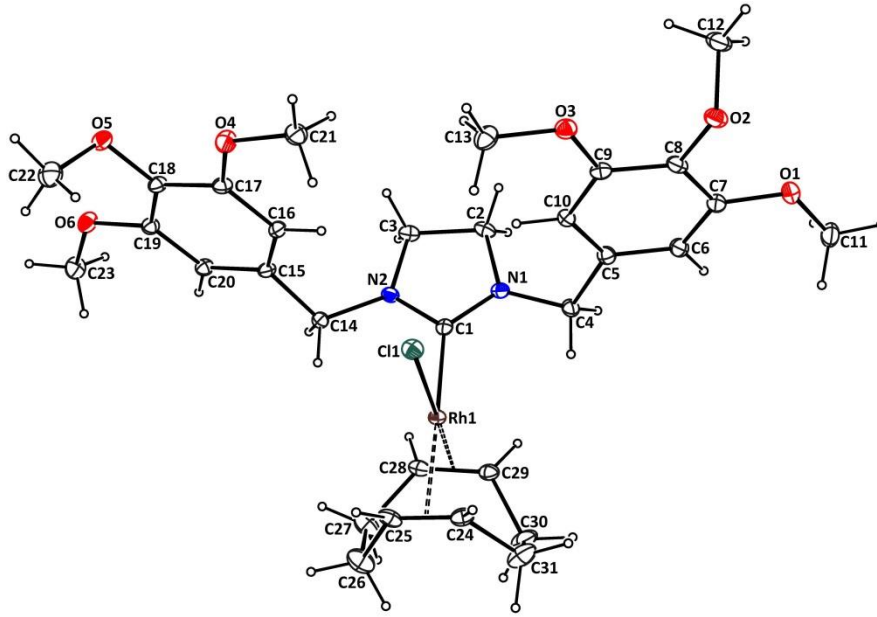
Verim: 0.242 g; %76; e.n: 191.8°C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.15 (t, $J=7.2$ Hz, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 1.94 (m, 4H, CH_2COD); 2.36 (m, 4H, CH_2COD); 3.34 (q, $J=7.2$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 3.25 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.52 ve 5.02 (m, 4H, CHCOD); 5.25 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 6.66 ve 7.27 (d, $J=12$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 12.7 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 28.7 ve 32.9 (CH_2COD); 44.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 47.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 68.2 ve 98.8 (d, $J = 16$ ve 6 Hz, CHCOD); 111.8, 122.8, 129.9, 147.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4); 211.4 (d, $J = 44$ Hz, Rh-C_{karben}). % Element Analizi : Hesaplanan $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{ClRh}$: C, 62.02; H, 7.57; N, 8.77; bulunan : C, 61.59; H, 7.60; N, 8.73.

Kloro(η^4 -1,5-sikloooktadien){1,3-bis(3-4-5-trimetoksibenzil)imidazolidin-2-iliden}rodyum(I), 12d

Verim: 0.247 g, %73; e.n: 209-210°C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.96 (m, 4H, CH_2COD); 2.38 (m, 4H, CH_2COD); 3.30 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.84 (s, 6H,

$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -4); 3.89 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,5); 3.44 ve 5.02 (m, 4H, CH_{COD}); 4.60 ve 6.05 (d, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5); 6.85 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 28.7 ve 32.9 ($\text{CH}_{2\text{COD}}$); 47.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5); 56.7 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,5); 60.8 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -4); 68.5 ve 99.6 (d, $J = 14$ ve 7 Hz, CH_{COD}); 106.7, 131.9, 137.5 ve 153.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5); 212.1 (d, $J = 47$ Hz, Rh- C_{karben}). % Element Analizi : Hesaplanan $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{ClO}_6\text{Rh}$: C, 55.00; H, 6.25; N, 4.14; bulunan: C, 55.02; H, 6.29; N, 6.20.

12d Kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır (Şekil 3.12).

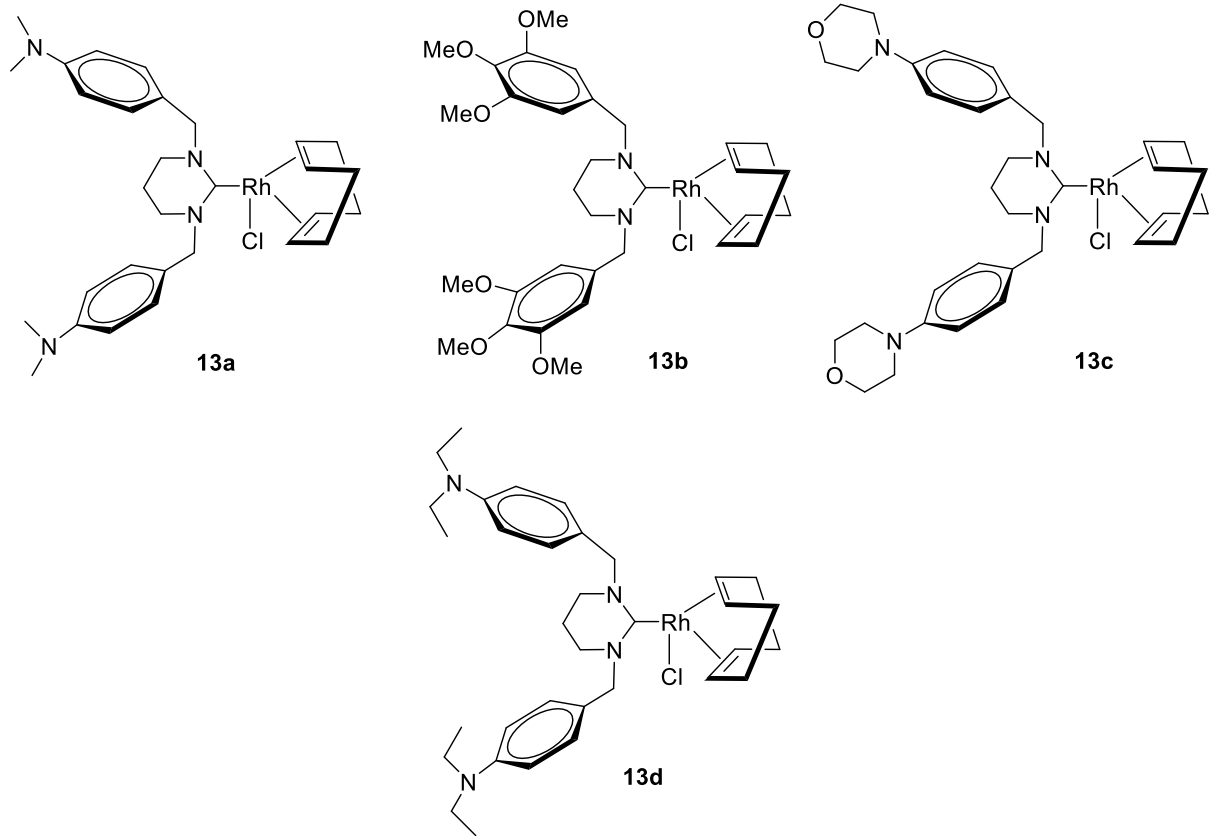


Şekil 3.12. **12d** Kompleksinin X-ışını yapısı.

12b ve **12d** bileşikler literatüre göre sentezlenmiştir (Özdemir, 2001; Özdemir, 2004).

3.2.2. Tetrahidropirimidin-2-iliden-Rh komplekslerinin sentezi

Tetrahidropirimidinyum tuzu (1 mmol) ve $[\text{Rh}(\text{OMe})\text{COD}]_2$ (0.5 mmol) tetrahidrofuran içerisinde 24 saat boyunca reflüks edildi. Tepkime tamamlandıktan sonra thf vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı renkte katı ürün diklormetan/hekzan da kristallendirildi. Kristaller hekzan ile yıkanıp (2x5 mL) vakumda kurutuldu (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. Sentezlenen terahidropirimidin-Rh kompleksleri.

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){1,3-bis(*p*-dimetilaminobenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden}rodyum(I), 13a

Verim: 0.210 g; %70; e.n: 213-214 °C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.82 (m, 4H, CH_2COD); 2.01 (p, 2H, $J=8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2.25 (m, 4H, CH_2COD); 2.88 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2.95 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 3.47 ve 4.87 (m, 4H, CH_{COD}); 5.64 ve 5.98 (d, 4H, $J = 16$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 6.75 ve 7.37 (d, $J = 8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 21.2 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 28.8 ve 32.6 (CH_2COD); 40.7 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 43.1 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 61.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 68.9 ve 96.1 (d, $J = 15$ ve 7 Hz, CH_{COD}); 112.7, 124.6, 129.2 ve 150.1 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4); 206.5 (d, $J=46$ Hz, Rh- C_{karben}).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{ClRh}$: C, 60.35; H, 7.09; N, 9.38. Bulunan: C, 60.32; H, 7.08; N, 9.36.

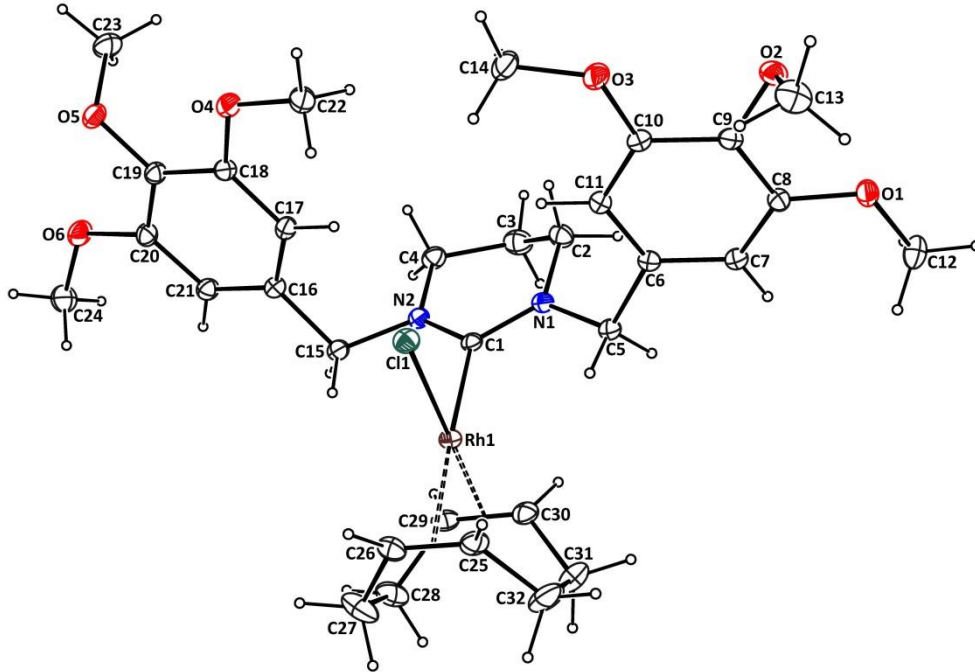
Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){1,3-bis(3,4,5-trimetoksibenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden}rodyum(I), 13b

Verim: 0.242 g, %77. e.n: 236-237 °C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.75 (p, 2H, $J=8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 1.89 (m, 4H, CH_2COD); 2.34 (m, 4H, CH_2COD); 2.91 (t, 4H, $J=8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.37 ve 4.90 (m, 4H, CH_{COD}); 3.85 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -4);

3.89 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,5}$); 4.84 ve 6.85 (d, 4H, $J=14$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$); 6.92 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 17.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 28.8 ve 32.6 (CH_2COD); 43.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 56.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,5}$); 60.8 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$); 62.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-4}$); 69.4 ve 96.9 (d, $J = 14$ ve 6 Hz, CH_{COD}); 106.8, 132.5, 137.4 ve 153.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$); 206.6 (d, $J = 46$ Hz, $\text{Rh-C}_{\text{karben}}$).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{ClO}_6\text{Rh}$: C, 55.54; H, 6.55; N, 4.05. Bulunan: C, 55.51; H, 6.59; N, 4.03.

13b Kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. 13b Kompleksinin X-ışını yapısı.

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){*p*-1-morfolinilbenzil}-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden}rodyum(I), 13c

Verim: 0.269 g, %79. e.n: 195-196°C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.74 (p, 2H, $J = 8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 1.89 (m, 4H, CH_2COD); 2.34 (m, 4H, CH_2COD); 2.88 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.16 (t, 8H, $J = 4.8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3.87 (t, 8H, $J = 4.8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3.43 ve 4.88 (m, 4H, CH_{COD}); 5.54 ve 6.12 (d, 4H, $J = 14.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 6.92 ve 7.42 (d, 8H, $J = 8$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 21.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 28.7 ve 32.6 (CH_2COD); 41.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 49.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 61.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 66.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 69.1 ve

96.7 (d, $J = 14$ ve 7 Hz, CH_{COD}); 115.8, 128.2, 129.2 ve 150.7 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 206.0 (d, $J = 54$ Hz, Rh- C_{karben}).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{ClO}_2\text{Rh}$: C, 59.96; H, 6.81; N, 8.23. Bulunan: C, 59.95; H, 6.89; N, 8.25.

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){1,3-bis(*p*-dietilaminobenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden}rodyum(I), 13d

Verim: 0.220 g; %50. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): δ (ppm) = 1.18 (t, $J = 8$ Hz, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 1.72 (p, 2H, $J = 8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 1.83 (m, 4H, CH_2COD); 2.26 (m, 4H, CH_2COD); 2.88 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.35 (q, $J = 8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 3.47 ve 4.87 (m, 4H, CH_{COD}); 5.55 ve 5.99 (d, 4H, $J = 12$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_{2-4}$); 6.68 ve 7.34 (d, $J = 8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_{2-4}$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): δ (ppm) = 12.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 22.2 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 28.8 ve 32.6 (CH_2COD); 43.1 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 44.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$); 61.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_{2-4}$); 68.8 ve 96.0 (d, $J = 14$ ve 7 Hz, CH_{COD}); 111.8, 123.3, 129.5 ve 147.3 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_{2-4}$); 205.2 (d, $J = 45$ Hz, Rh- C_{karben}).

13b bileşiği literatüre göre sentezlenmiştir (Özdemir vd., 2005).

3.2.3. Benzimidazol-2-iliden-Rh komplekslerinin sentezi

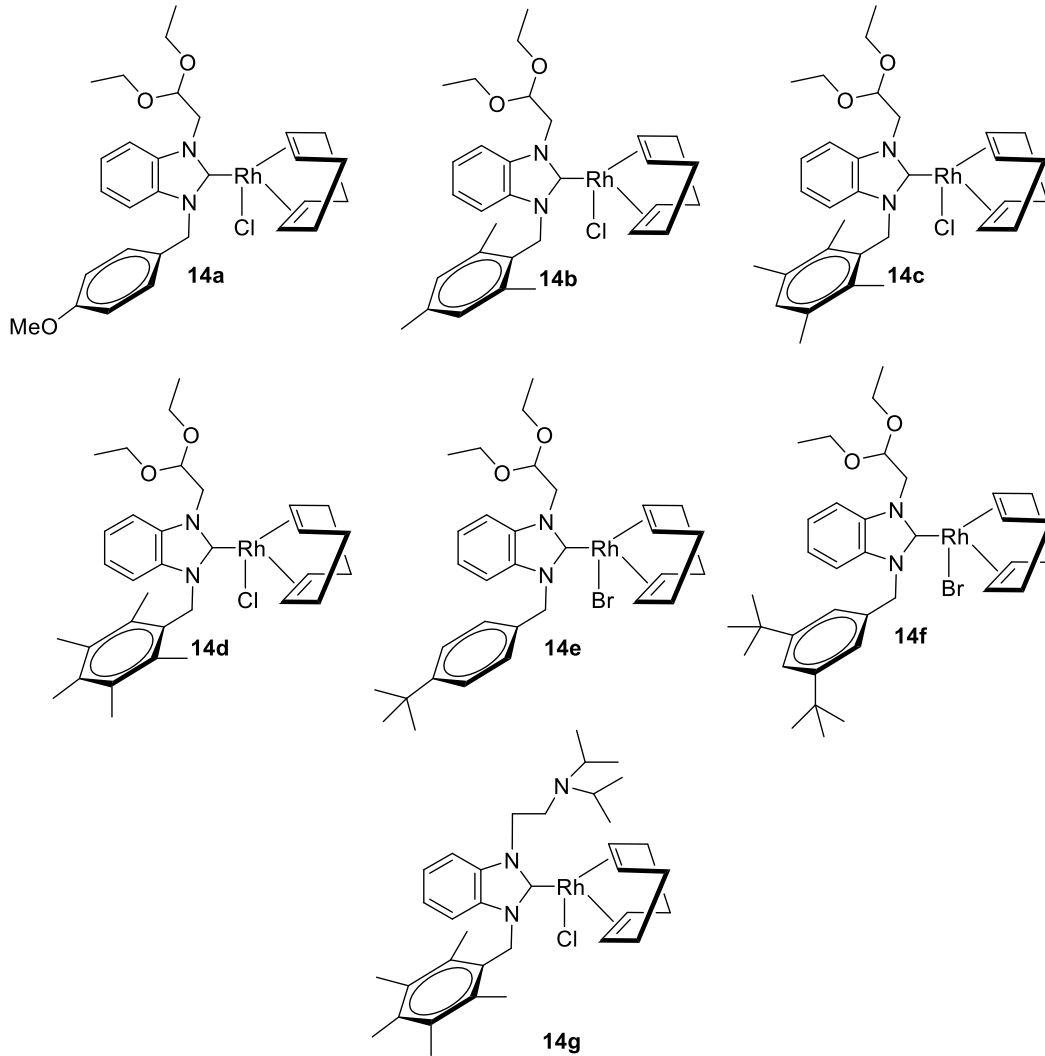
Benzimidazolyum tuzu (1 mmol) ve $[\text{Rh}(\text{OMe})\text{COD}]_2$ (0.5 mmol) tetrahidrofuran içerisinde 24 saat boyunca refluks edildi. Tepkime tamamlandıktan sonra thf vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı renkte katı ürün diklormetan/hekzan da kristallendirildi. Kristaller hekzan ile yıkayıp (2x5 mL) vakumda kurutuldu (Şekil 3.14).

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden}rodyum(I), 14a

Verim: 0.216g, %72. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): δ (ppm) = 0.86 ve 1.39 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 1.90-2.50 (m, 8H, CH_2COD); 3.30, 3.73 ve 3.97 (qq, $J = 8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 3.78 (d, 2H, $J = 16$ Hz, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{-4}$); 3.37, 3.31 ve 5.11, 5.20 (m, 4H, CH_{COD}); 5.28 (ddd, $J = 8$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 4.52 (dd, $J = 8$ Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 6.06 ve 6.17 (d, 2H, $J = 16$ Hz, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{-4}$); 6.86 ve 7.31 (d, $J = 8$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{-4}$); 6.95 ve 7.58 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.03 ve 7.14 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): δ (ppm) = 15.1 ve 15.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 28.2, 29.3, 32.4 ve 33.3 (CH_2COD); 51.8 ve 52.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 55.3 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{-4}$); 64.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 68.5, 69.9 ve 100.0, 100.5 (d, $J = 14$ ve 6 Hz, CH_{COD}); 103.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 110.6, 112.1,

114.2, 122.2, 128.1, 128.4, 134.3, 136.1 ve 159.2 ($\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4); 197.1 (d, $J=51$ Hz, Rh-C_{karben}).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Rh}$: C, 57.96; H, 6.37; N, 4.66. Bulunan: C, 57.94; H, 6.38; N, 4.65.



Şekil 3.14. Sentezlenen benzimidazolidin-Rh kompleksleri.

Kloro($\eta^{4-1,5}$ -siklooktadien){1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden}rodyum(I), 14b

Verim: 0.245 g, %80. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 0.82 ve 1.39 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 1.98 (m, 4H, CH_2COD); 2.23 ve 2.27 (s, 9H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$); 2.43 (m, 4H, CH_2COD); 3.23, 3.68 ve 3.96 (qq, $J = 8.0$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 4.51 (dd, $J = 8.0$ Hz, 1H, $\text{NH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 3.28, 3.47 ve 5.13, 5.19 (m, 4H, CH_{COD}); 5.42 (ddd, $J = 4$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 5.87 ve 6.33 (d, $J = 12$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$); 6.91 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$); 7.06 ve 7.53 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 6.84 ve 6.26 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25

°C, TMS): δ (ppm) = 15.1 ve 15.7 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 20.7 ve 21.0 (NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}); 28.4, 29.1, 32.6 ve 33.1 (CH₂CO_D); 51.8 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 49.7 ve 66.3 (NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}); 64.4 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 69.1 ve 96.7, 100.3 (d, J = 14 ve 6 Hz, CH_{CO}D); 103.3 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 111.9, 121.6, 122.1, 128.1, 129.7, 134.6, 135.8 ve 138.3 (NC₆H₄N ve NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}); 196.1 (d, J = 51 Hz, Rh-C_{karben}).

% Element Analizi: Hesaplanan C₃₁H₄₂ClN₂O₂Rh: C, 60.74; H, 6.91; N, 4.57. Bulunan: C, 60.72; H, 6.99; N, 4.50.

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden}rodyum(I), 14c

Verim: 0.221 g, %69. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 0.82 ve 1.39 (t, J = 8.0 Hz, 6H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 2.01 (m, 4H, CH₂CO_D); 2.21 ve 2.26 (s, 12H, NCH₂C₆H(CH₃)_{4-2,3,5,6}); 2.45 (m, 4H, CH₂CO_D); 3.24, 3.70 ve 3.97 (qq, J = 8.0 Hz, 4H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 3.32, 3.56 ve 5.14, 5.21 (m, 4H, CH_{CO}D); 5.40 ve 5.45 (ddd, J = 4.0 Hz, 2H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 4.51 (dd, J = 8.0 Hz, 1H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 5.96 ve 6.43 (d, J = 16 Hz, 2H, NCH₂C₆H(CH₃)_{4-2,3,5,6}); 7.07 (s, 1H, NCH₂C₆H(CH₃)_{4-2,3,5,6}); 6.07 ve 7.52 (d, J = 8 Hz, 2H, NC₆H₄N); 6.78 ve 7.04 (t, J = 8 Hz, 2H, NC₆H₄N). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.1 ve 15.7 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 16.3 ve 20.6 (NCH₂C₆H(CH₃)_{4-2,3,5,6}); 28.4, 29.2, 32.6 ve 33.3 (CH₂CO_D); 51.8 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 50.8 ve 66.3 (NCH₂C₆H(CH₃)_{4-2,3,5,6}); 64.4 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 69.0 ve 99.7, 100.3 (d, J = 14 ve 7 Hz, CH_{CO}D); 103.3 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 110.5, 111.8, 1212.5, 122.1, 130.8, 132.4, 134.2 ve 135.9 (NC₆H₄N ve NCH₂C₆H(CH₃)_{4-2,3,5,6}); 197.0 (d, J = 50 Hz, Rh-C_{karbene}).
% Element Analizi: Hesaplanan C₃₂H₄₄ClN₂O₂Rh: C, 61.29; H, 7.07; N, 4.47. Bulunan: C, 61.23; H, 7.13; N, 4.41.

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden}rodyum(I), 14d

Verim: 0.253 g, %79. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 0.81 ve 1.39 (t, J = 8.0 Hz, 6H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 2.01 (m, 4H, CH₂CO_D); 2.25, 2.26 ve 2.32 (s, 15H, NCH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6}); 2.48 (m, 4H, CH₂CO_D); 3.25, 3.69 ve 3.96 (qq, J = 8.0 Hz, 4H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 3.33, 3.58 ve 5.14, 5.19 (m, 4H, CH_{CO}D); 5.40 (ddd, J = 4 Hz, 2H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 4.51 (dd, J = 8 Hz, 1H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 5.97 ve 6.41 (d, J = 16 Hz, 2H, NCH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6}); 6.11 ve 7.52 (d, J = 8 Hz, 2H, NC₆H₄N); 6.78 ve 7.03 (t, J = 8.0 Hz, 2H, NC₆H₄N). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.1 ve 15.6 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 16.9, 17.2 ve 17.3 (NCH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6}); 28.3, 29.2, 32.6 ve 33.2 (CH₂CO_D); 51.8 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 51.3 ve 66.3 (NCH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6}); 64.4 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 68.8, 69.1 ve 96.6, 101.2 (d, J = 15 ve 7 Hz, CH_{CO}D); 103.3

(NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 100.7, 111.7, 121.4, 122.1, 128.2, 133.0, 134.4, 134.8 ve 135.8 (NC₆H₄N ve NCH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6}); 196.8 (d, *J* = 50 Hz, Rh-C_{karben}).

% Element Analizi: Hesaplanan C₃₃H₄₆ClN₂O₂Rh: C, 61.83; H, 7.23; N, 4.37. Bulunan: C, 61.89; H, 7.28; N, 4.23.

Bromo(η⁴-1,5-siklooktadien){1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-*tert*-bütilbenzil)benzimidazol-2-iliden}rodyum(I), 14e

Verim: 0.262 g, %78. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 0.89 ve 1.39 (t, *J* = 8.0 Hz, 6H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 1.29 (s, 9H, NCH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4); 1.89-2.41 (m, 8H, CH₂CO_D); 3.30, 3.73 ve 3.96 (qq, *J* = 8.0 Hz, 4H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 3.34, ve 5.25, 5.31 (m, 4H, CH_{CO}D); 5.33 ve 5.48 (ddd, *J* = 4 Hz, 2H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 4.50 (dd, *J* = 8.0 Hz, 1H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 6.06 ve 6.17 (d, *J* = 16 Hz, 2H, NCH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4); 7.27 ve 7.34 (d, *J* = 8 Hz, 4H, NCH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4); 6.96 ve 7.75 (d, *J* = 8 Hz, 2H, NC₆H₄N); 7.05 ve 7.15 (t, *J* = 8 Hz, 2H, NC₆H₄N). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.2 ve 15.7 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 28.5, 29.5, 32.3 ve 32.9 (CH₂CO_D); 31.3 (NCH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4); 34.4 (NCH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4); 51.7 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 52.7 ve 66.1 (NCH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4); 64.4 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 69.6, 70.9 ve 99.5, 99.7 (d, *J* = 14 ve 6 Hz, CH_{CO}D); 102.7 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 112.1, 122.0, 122.2, 125.7, 126.7, 133.0, 134.6 ve 136.1 (NC₆H₄N ve NCH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4); 197.3 (d, *J* = 49 Hz, Rh-C_{karben}).

% Element Analizi: Hesaplanan C₃₂H₄₄BrN₂O₂Rh: C, 57.24; H, 6.60; N, 4.17. Bulunan: C, 57.20; H, 6.63; N, 4.16.

Bromo(η⁴-1,5-siklooktadien){1-(2,2-Dietoksietil)-3-(3,5-di-*tert*-bütilbenzil)benzimidazol-2-iliden}rodyum(I), 14e

Verim: 0.273 g, %75. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 0.81 ve 1.39 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 1.25 (s, 18H, NCH₂C₆H₃(C(CH₃)₃)_{2-3,5}); 1.84-2.42 (m, 8H, CH₂CO_D); 3.24, 3.70 ve 3.95 (qq, *J* = 8.0 Hz, 4H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 3.31, 3.39 ve 5.18, 5.26 (m, 4H, CH_{CO}D); 5.34 ve 5.55 (ddd, *J* = 4 ve 8 Hz, 2H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 4.47 (dd, *J* = 8 Hz, 1H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 6.05 ve 6.26 (d, *J* = 16 Hz, 2H, NCH₂C₆H₃(C(CH₃)₃)_{2-3,5}); 7.18 ve 7.32 (s, 3H, NCH₂C₆H₃(C(CH₃)₃)_{2-3,5}); 6.91 ve 7.58 (d, *J* = 8 Hz, 2H, NC₆H₄N); 7.02 ve 7.14 (t, *J* = 8 Hz, 2H, NC₆H₄N). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.2 ve 15.7 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 29.3, 29.7, 32.1 ve 33.1 (CH₂CO_D); 31.4 (NCH₂C₆H₃(C(CH₃)₃)_{2-3,5}); 34.9 (NCH₂C₆H₃(C(CH₃)₃)_{2-3,5}); 51.5 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 53.6 ve 66.4 (NCH₂C₆H₃(C(CH₃)₃)_{2-3,5}); 64.4 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 69.4, 71.0 ve 99.3, 99.7 (d, *J* = 14 ve 7 Hz, CH_{CO}D); 102.7 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 110.6, 112.0, 121.3, 121.5, 121.8, 122.1, 134.6, 135.1, 136.0 ve 151.2 (NC₆H₄N ve NCH₂C₆H₃(C(CH₃)₃)_{2-3,5}); 197.3 (d, *J* = 50 Hz, Rh-C_{karben}).

% Element Analizi: Hesaplanan C₃₆H₅₂BrN₂O₂Rh: C, 59.42; H, 7.20; N, 3.85. Bulunan: C, 59.46; H, 7.29; N, 3.82.

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){1-[2-(diizopropilamino)etil]-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden}rodyum(I), 14g

Verim: 0.14 g, % 79. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.22 ve 1.23 (d, J = 4.0 Hz, 12H, NCH₂CH₂N(CH(CH₃)₂)₂); 2.01 ve 2.43 (m, 4H, CH₂CO_D); 2.23, 2.26 ve 2.27 (s, 15H, (NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6)); 2.81 ve 3.28 (td, J = 4.0 Hz, 2H, NCH₂CH₂N(CH(CH₃)₂)₂); 3.43, 3.56 ve 5.18, (m, 4H, CH_{CO}D); 3.39 (h, J = 8.0 Hz, 2H, NCH₂CH₂N(CH(CH₃)₂)₂); 4.32 ve 5.21(td, J = 4.0 Hz, 2H, NCH₂CH₂N(CH(CH₃)₂)₂); 6.32 ve 6.02 (d, J = 12.0 Hz, 2H, NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 6.07(d, J = 8.0 Hz, 1H, NC₆H₄N); 6.77 ve 7.05 (t, J = 8.0 Hz, 2H, NC₆H₄N); 7.27(d, J = 8.0 Hz, 1H, NC₆H₄N). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 16.9, 17.2, 17.3 (NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 21.1 (NCH₂CH₂N(CH(CH₃)₂)₂); 21.5 (NCH₂CH₂N(CH(CH₃)₂)₂); 28.6, 28.7, 32.9 ve 33.0 (CH₂CO_D); 44.9 (NCH₂CH₂N(CH(CH₃)₂)₂); 50.1 (NCH₂CH₂N(CH(CH₃)₂)₂); 50.3 ve 51.5 (NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 68.1, 69.0 ve 99.7, 100.0 (d, J = 14 ve 7 Hz, CH_{CO}D); 109.4, 111.2, 121.5, 122.1, 128.3, 133.0, 134.6, 135.3, 135.9 (NC₆H₄N ve NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 196.7 (d, J = 50 Hz, Rh-C_{karben}).

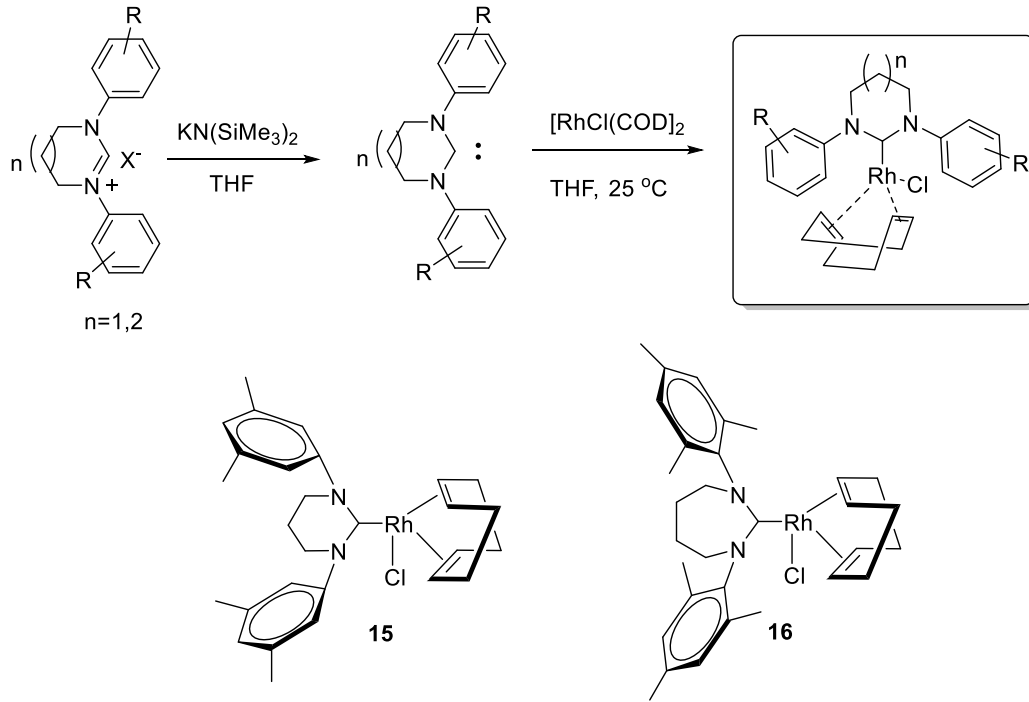
3.2.4. Genişlemiş halkaya sahip Rh komplekslerinin Sentezi

Rh-NHC kompleksleri, sentezlenen NHC öncüllerinin kuru THF içerisinde KN(SiMe₃)₂ varlığında serbest karbenin oluşturulması ve bu serbest karbenin [RhCl(COD)]₂ bileşiği ile THF içerisinde oda sıcaklığında etkileştirilerek hazırlandı.

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){1,3-bis(3,5-dimetilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden}rodyum(I), 15

(0.5 mmol) 1,3-Bis(3,5-dimetilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum hekzaflorofosfat ve KN(SiMe₃)₂ (0.6 mmol) kuru bir Schlenk'e eklendi. Vakum altında 1 saat kurutulduktan sonra üzerine kuru THF (20 mL) eklenip oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Sonra filtre ile süzülüp 10 mL THF içerisindeki 0.23 mmol [RhCl(COD)]₂ 'ye eklendi ve 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. THF vakum altında uzaklaştırılıp geriye kalan katı eter/hekzan karışımında -20 °C de kristallendirildi (Şema 3.10).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 7.67 (s, 4H, C₆H₃), 6.90 (s, 2H, C₆H₃), 4.52 (s, 2H, CH_{CO}D), 3.66 (s, 2H, NCH₂), 3.46 (s, 2H, CH_{CO}D), 2.58-2.08 (m, 16H, NCH₂, CH₃, CH₂CO_D), 1.50-1.14 (m, 8H, NCH₂CH₂), CH₂CO_D). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 31.6 ve 28.0 (CH₂CO_D), 21.6, 21.3, 21.2 (NCH₂CH₂, C₆H₃CH₃), 48.7 (NCH₂), 94.0 ve 68.5 (CH_{CO}D), 147.2, 137.9, 128.0, 125.2, (C₆H₃), 209.1 (d, J_{CRh} = 74 Hz, C_{karben}).



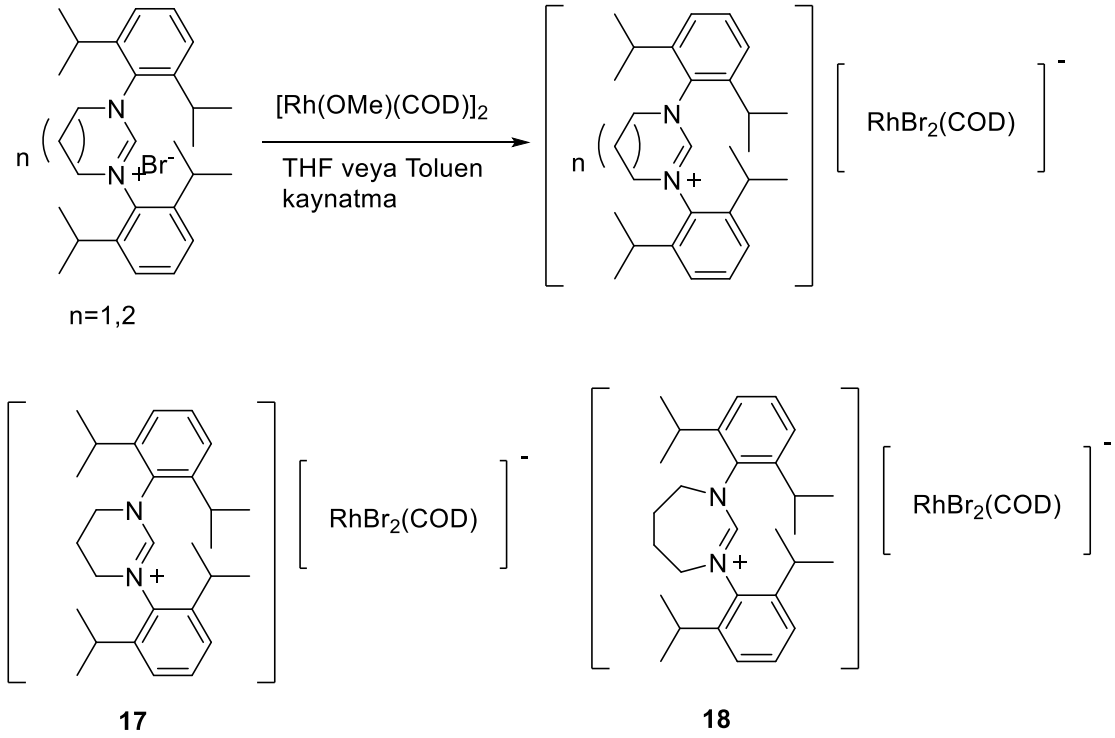
Şema 3.10. Genişlemiş halkaya sahip Rh-karben komplekslerinin sentezi.

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){11,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidrodiazepin-2-iliden}rodyum(I), **16**

1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3*H*-[1,3]diazepin-1-ium hekzafloro fosfat, (0.5 mmol) ve $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.6 mmol) kuru bir Schlenk'e eklendi. Vakum altında 1 saat kurutulduktan sonra üzerine kuru THF (20 mL) eklenip oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Sonra filtre ile süzülüp 10 mL THF içerisindeki 0.23 mmol $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ 'ye eklendi ve 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. THF vakum altında uzaklaştırılıp geriye kalan katı eter/hekzan karışımında -20 °C de kristallendirildi.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 6.90 ve 6.84 (s, 2H, CH_{Mes}), 4.18 (t, $j=12$ Hz, 2H, CH_{COD}), 3.80 (m, 2H, NCH_2), 3.38 (m, 2H, CH_{COD}), 2.61 (m, 2H, NCH_2), 2.54 (s, 6H, CH_3), 2.45 (m, 2H, NCH_2CH_2), 2.26 ve 2.24 (s, 12H, CH_3), 1.86 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{COD}}$), 1.3-1.08 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{COD}}$), 0.96 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{COD}}$ ve NCH_2CH_2). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 143.8, 137.1, 130.2 (C_{Mes}), 94.7 ve 67.2 (CH_{COD}), 55.5 (NCH_2), 32.3 ve 27.3 ($\text{CH}_{2\text{COD}}$), 24.9 (NCH_2CH_2), 20.9 ve 18.3 (CH_3).

Yapılan bazı denemelerde hedeflenen ürünler sentezlenemeyince NHC öncülü ile $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ dimerinin THF veya toluen içerisinde kaynatılması ile sentezlenmeye çalışıldı. Fakat denemeler sonucunda iyonik $[\text{RhBr}_2(\text{COD})][\text{NHC}]^+$ kompleks oluşumu gözlemlendi. Bu komplekslerden 6-DIPP NHC öncülü ile sentezlenen iyonik kompleksin yapısı X-ışını analiz yöntemi ile aydınlatıldı.



Şema 3.11. Katyonik Rh komplekslerinin sentezi.

1,3-Bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumdibromosiklooktadien rodyumat (I), 17

1,3-Bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür (0.5 mmol) ve $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ (0.25 mmol) kuru bir Schlenk'e eklendi. Vakum altında 1 saat kurutulduktan sonra üzerine kuru THF (20 mL) eklenip 1 hafta kaynatılıp karıştırıldı. THF vakum altında uzaklaştırılıp geriye kalan katı DCM/hekzan karışımında $-20\text{ }^\circ\text{C}$ de kristallendirildi.

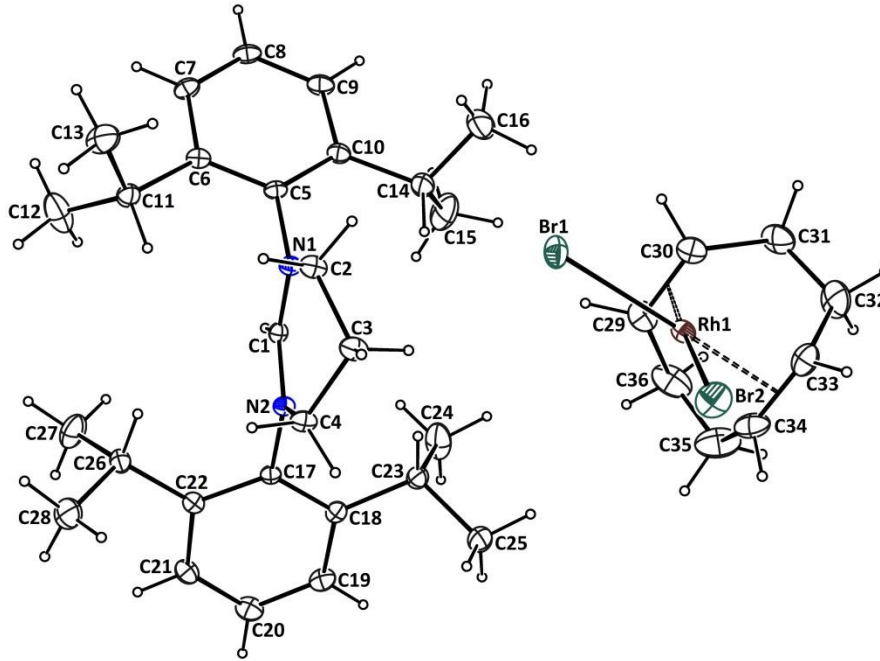
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): δ (ppm) = 1.23 [d, $J=8\text{ Hz}$, 12H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2-2,6)$], 1.40 [d, $J=8\text{ Hz}$, 12H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2-2,6)$], 1.66 [bs, 4H, CH_2COD], 2.39 [bs, 4H, CH_2COD], 2.85 [p, $J=4\text{ Hz}$, NCH_2CH_2], 3.06 [p, $J=8\text{ Hz}$, 4H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2-2,6)$], 4.40 [s, 4H, CH_{COD}], 4.27 [t, $J=8\text{ Hz}$, 4H, NCH_2CH_2], 7.27 [d, $J=8\text{ Hz}$, 4H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2-2,6)$], 7.44 [t, $J=8\text{ Hz}$, 2H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2-2,6)$], 7.52 [s, 1H, NCHN]. ^{13}C {H} NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 19.3 [$\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2-2,6)$], 22.6 [$\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2-2,6)$], 28.8 ve 29.7 [CH_2COD], 31.1 ve 31.6 [CH_{COD}], 49.1 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 125.1, 131.1, 135.9, 145.7 [$\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2-2,6)$], 152.6 [NCHN].

1,3-Bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidrodiazepinyumdibromosiklooktadien rodyumat, 18

(0.5 mmol) 1,3-Bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6-tetrahidrodiazepiyum bromür ve $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ (0.25 mmol) kuru bir Schlenk'e eklendi. Vakum altında 1 saat kurutulduktan sonra üzerine kuru THF (20 mL) eklenip 1 hafta kaynatılıp karıştırıldı. THF vakum altında uzaklaştırılıp geriye kalan katı DCM/hekzan karışımında $-20\text{ }^\circ\text{C}$ de kristallendirildi.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): δ (ppm) = 1.27 [d, $J=8\text{ Hz}$, 12H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_{2-2,6})$], 1.43 [d, $J=8\text{ Hz}$, 12H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_{2-2,6})$], 1.74 [bs, 4H, $\text{CH}_{2\text{COD}}$], 2.47 [bs, 4H, $\text{CH}_{2\text{COD}}$], 2.70 [bs, NCH_2CH_2], 3.26 [p, $J=8\text{ Hz}$, 4H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_{2-2,6})$], 4.42 [s, 4H, CH_{COD}], 4.71 [s, 4H, NCH_2CH_2], 7.25 [d, $J=8\text{ Hz}$, 4H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_{2-2,6})$], 7.27 [s, 1H, NCHN], 7.42 [t, $J=8\text{ Hz}$, 2H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_{2-2,6})$]. ^{13}C {H} NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 24.6 [$\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_{2-2,6})$], 24.8 ve 25.1 [$\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_{2-2,6})$], 28.9 [$\text{CH}_{2\text{COD}}$], 31.6 [CH_{COD}], 56.3 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 125.3, 128.2, 129.0, 130.8, 138.9, 144.9 [$\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_{2-2,6})$], 156.9 [NCHN].

18 Kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır (Şelkil 3.18).



Şekil 3.15. 18 Kompleksinin X-ışını yapısı.

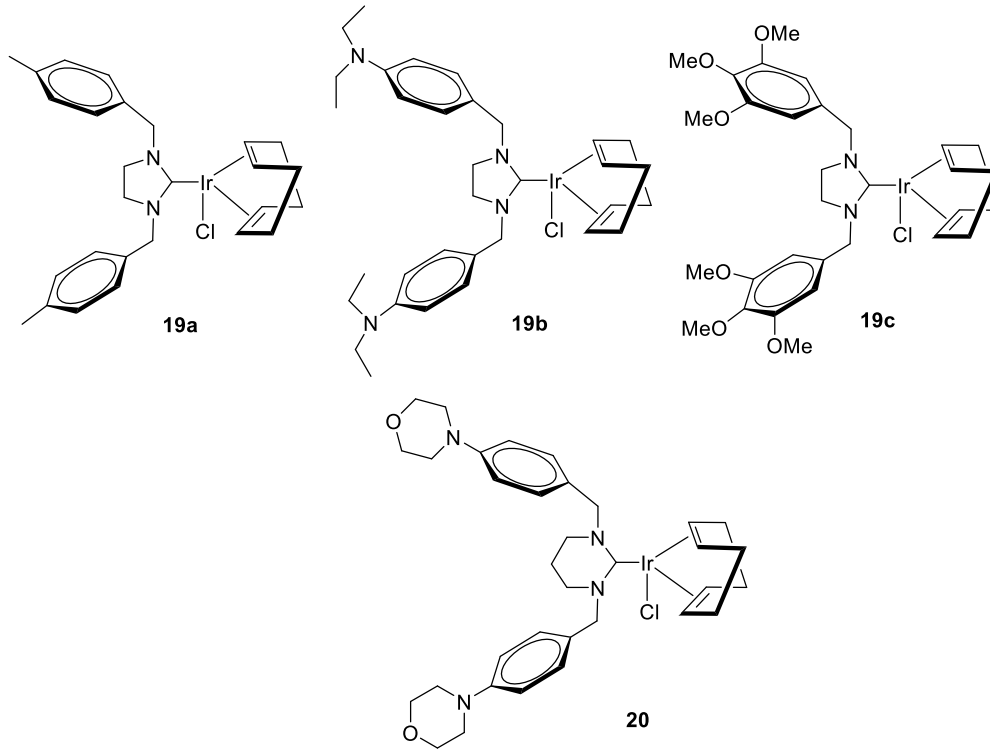
3.3. Ir-N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi

Azolyum tuzu (1 mmol) ve $[\text{Ir}(\text{OMe})\text{COD}]_2$ (0.5 mmol) tetrahidrofuran içerisinde 24 saat boyunca refluks edildi. Tepkime tamamlandıktan sonra thf vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı renkte katı ürün diklormetan/hekzan da kristallendirildi. Kristaller hekzan ile yıkanıp (2x5 mL) vakumda kurutuldu (Şema 3.11).



Şema 3.12. Ir-N-Heterosiklik karben komplekslerinin sentezi.

3.3.1. İmidazolidin-2-iliden ve tetrahidropirimidin-2-iliden-Ir komplekslerinin sentezi



Şekil 3.16. Sentezlenen Ir-karben kompleksleri.

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){1,3-bis(*p*-metilenzil)imidazolidin-2-iliden}iridyum(I), 19a

Verim: 0.231 g; %72. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.73 (m, 4H, CH_2COD); 2.17 (m, 4H, CH_2COD); 2.35 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 3.30 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.15 ve 4.60 (m, 4H, CH_{COD}); 5.09 ve 5.28 (d, $J = 16$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 7.17 ve 7.32

(d, $J = 8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 21.3 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$); 29.2 ve 33.4 (CH_2COD); 48.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 52.2 ve 54.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$); 66.9 ve 85.3 (CH_{COD}); 128.2, 129.4, 133.2, 137.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$); 207.2 (Ir- C_{karben}).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{ClIr}$: C, 50.49; H, 5.34; N, 8.72. Bulunan: C, 50.47; H, 5.40; N, 8.70.

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){1,3-bis(*p*-dietilaminobenzil)imidazolidin-2-iliden}iridyum(I), 19b

Verim: 0.276 g; % 76. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.15 (t, $J = 8$ Hz, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 1.61 (m, 4H, CH_2COD); 2.19 (m, 4H, CH_2COD); 3.34 (q, $J = 8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 3.29 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.18 ve 4.57 (m, 4H, CH_{COD}); 4.99 ve 5.18 (d, 4H, $J = 16$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 6.65 ve 7.26 (d, $J = 8$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 12.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 29.3 ve 33.5 (CH_2COD); 44.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 47.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 52.1 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 54.2 ve 84.6 (CH_{COD}); 111.7, 122.6, 129.8, 147.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 205.1 (Ir- C_{karben}).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{ClIr}$: C, 54.41; H, 6.64; N, 7.69. Bulunan: C, 54.38; H, 6.68; N, 7.68.

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){1,3-bis(3-4-5-trimetoksibenzil)imidazolidin-2-iliden}iridyum(I), 19c

Verim: 0.276 g, %72. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.70 (m, 4H, CH_2COD); 2.21 (m, 4H, CH_2COD); 3.34 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.83 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$); 3.88 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$); 3.09 ve 4.60 (m, 4H, CH_{COD}); 4.44 ve 5.92 (d, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$); 6.81 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 29.3 ve 33.4 (CH_2COD); 47.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 52.3 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$); 56.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$); 60.8 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$); 54.7 ve 60.8 (CH_{COD}); 105.6, 131.7, 137.5 ve 153.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$); 206.3 (Ir- C_{karben}).

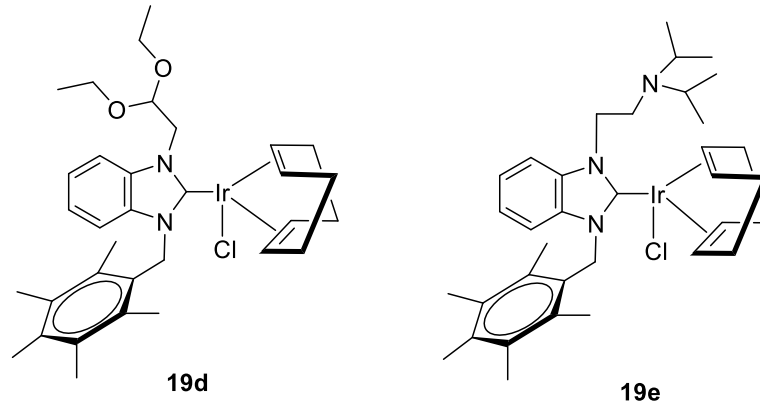
% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{ClO}_6\text{Ir}$: C, 48.59; H, 5.52; N, 3.66. Bulunan: C, 48.57; H, 5.59; N, 3.63.

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){*p*-1-morfolinilbenzil-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden}iridyum(I), 20

Verim: 0.274 g, %71. e.n: 260-261°C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.78 (p, 2H, $J = 8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 1.68 (m, 4H, CH_2COD); 2.10 (m, 4H, CH_2COD); 2.95 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.16 (t, 8H, $J = 4.8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3.86 (t, 8H, $J = 4.8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3.08 ve 4.42 (m, 4H, CH_{COD}); 5.16 ve 6.06 (d, 4H, $J = 14.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 6.91 ve 7.41 (d, 8H, $J = 8$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 21.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 29.3 ve 33.3 (CH_2COD); 43.7

(NCH₂CH₂CH₂N); 49.3 (NCH₂CH₂O); 52.9 (CH₂C₆H₂NCH₂CH₂O); 66.9 (NCH₂CH₂O); 61.3 ve 81.5 (CH_{CO}D); 115.7, 128.0, 129.2 ve 150.7 (CH₂C₆H₄NCH₂CH₂O); 200.9 (Ir-C_{karben}).
 % Element Analizi: Hesaplanan C₃₄H₄₆N₄ClO₂Ir: C, 53.01; H, 6.02; N, 7.27. Bulunan: C, 53.01; H, 6.05; N, 7.28.

3.3.2. Benzimidazol-2-iliden-Ir komplekslerinin sentezi



Şekil 3.17. Ir-N-Heterosiklik karben komplekslerinin sentezi

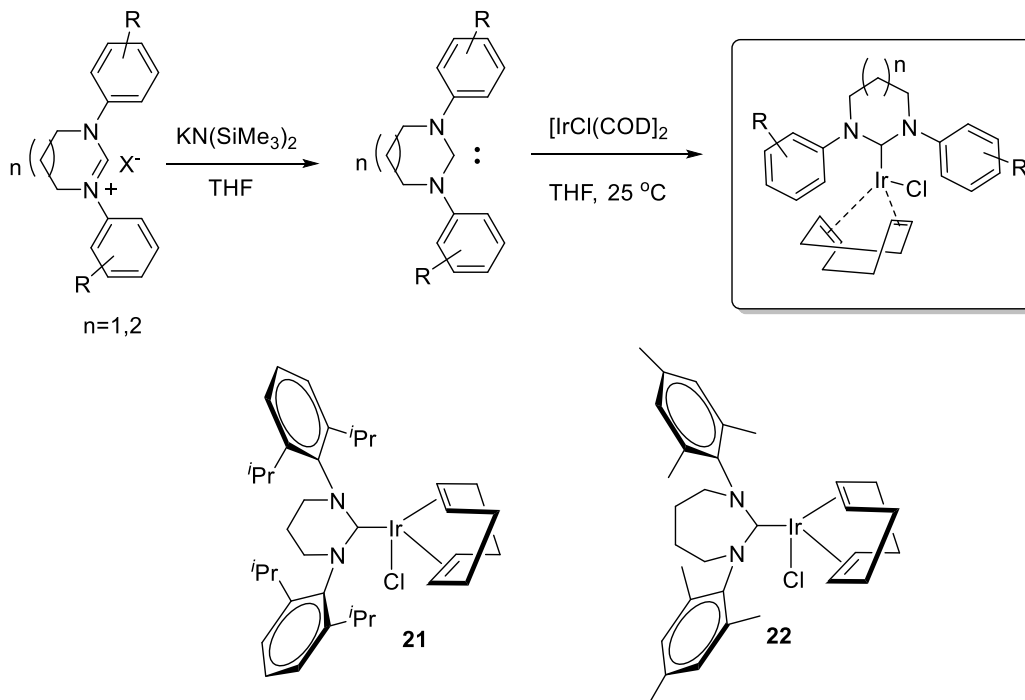
Kloro(η⁴-1,5-siklooktadien){1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden}iridyum(I), 19d

Verim: 0.15 g, %81. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 0.81 ve 1.35 (t, J = 8.0 Hz, 6H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 2.20 (m, 4H, CH₂CO_D); 2.24, 2.25 ve 2.29 (s, 15H, NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 2.28 (m, 4H, CH₂CO_D); 3.26, 3.69 ve 3.89 (qq, J = 8.0 Hz, 4H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 2.90, 3.19 ve 4.71, 4.799 (m, 4H, CH_{CO}D); 5.17 (ddd, J = 4 Hz, 2H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 4.40 (dd, J = 8 Hz, 1H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 5.77 ve 6.32 (d, J = 16 Hz, 2H, NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 6.13 ve 7.52 (d, J = 8 Hz, 2H, NC₆H₄N); 6.79 ve 7.04 (t, J = 8.0 Hz, 2H, NC₆H₄N). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.1 ve 15.6 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 16.9 ve 17.3 (NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 28.8, 29.9, 32.3 ve 34.0 (CH₂CO_D); 51.2 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 52.3 ve 52.7 (NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 66.7 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 64.3, 87.0 ve 85.0 (CH_{CO}D); 103.2 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 111.8, 121.5, 122.2, 128.0, 134.8, 134.8, 135.8 ve 136.0 (NC₆H₄N ve NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 196.8 (Ir-C_{karben}).

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){1-[2-(diizopropilamino)etil]-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden}iridyum(I), 19e

Verim: 0.14 g, % 79. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.17 ve 1.18 (d, J = 4.0 Hz, 12H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$); 1.68, 1.80 ve 2.29 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{COD}}$); 2.25, 2.26 ve 2.32 (s, 15H, ($\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6)); 2.78 ve 3.17 (td, J = 4.0 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$); 2.78, 3.02 ve 4.74 (m, 4H, CH_{COD}); 3.15 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$); 4.26 ve 5.06 (td, J = 4.0 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$); 5.84 ve 6.21 (d, J = 14.8 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6); 6.08(d, J = 8.0 Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 6.79 ve 7.07 (t, J = 8.0 Hz, 2H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.28 (d, J = 8.0 Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ (ppm) = 16.9 ve 17.3 ($\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6); 21.1 ve 21.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$); 49.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$); 29.2, 29.1, 33.3 ve 33.7 ($\text{CH}_{2\text{COD}}$); 44.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$); 51.6 ve 51.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$); 50.0 ve 53.4 ($\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6); 86.2 ve 86.3 (CH_{COD}); 109.5, 111.5, 121.7, 122.2, 128.2, 133.0, 134.5, 135.1, 135.9 ($\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6); 192.7 (Ir-C_{karben}).

3.3.3. Genişlemiş halkaya sahip Ir komplekslerinin Sentezi



Şema 3.13. Genişlemiş halkaya sahip Ir-karben komplekslerinin sentezi.

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden}iridyum(I), 21

1,3-Bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum hekzaflorofosfat (0.5 mol) ve $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.6 mmol) kuru bir Schlenk'e eklendi. Vakum altında 1 saat kurutulduktan sonra üzerine kuru THF (20 mL) eklenip oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Sonra filtre ile süzülüp 10 mL THF içerisindeki 0.23 mmol $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ 'ye eklendi ve 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. THF vakum altında uzaklaştırılıp geriye kalan katı eter/hekzan karışımında $-20\text{ }^\circ\text{C}$ de kristallendirildi.

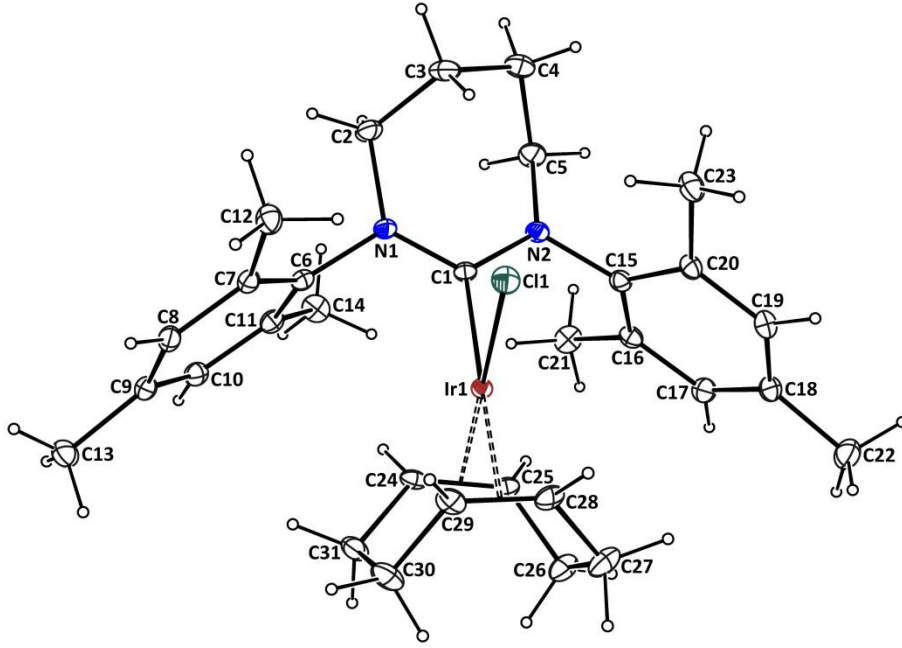
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): δ (ppm) = 7.30-7.1 (m, 6H, CH_{DIPP}), 3.89, 3.49 ve 3.15 (m, 10H, CH_{COD} , NCH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_{\text{DIPP}}$), 2.58-0.84 (m, 32H, $\text{CHCH}_{3\text{DIPP}}$, $\text{CH}_{2\text{COD}}$ ve NCH_2CH_2). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): δ (ppm) = 210.5 (Ir- C_{karben}), 148.4, 145.7, 141.5, 128.6, 125.3, 122.7 (C_{DIPP}), 79.3 (CH_{COD}), 51.4 ve 51.1 (NCH_2), 33.0 ve 29.0 ($\text{CH}_{2\text{COD}}$), 28.8, 28.1, 27.6, 26.8, 24.5, 23.1, 21.6 (NCH_2CH_2 , $\text{CH}_{3\text{DIPP}}$, $\text{CHCH}_{3\text{DIPP}}$)

Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien){1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidrodiazepin-2-iliden}iridyum(I), 22

1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3*H*-[1,3]diazepin-1-ium hekzafloro fosfat, (0.5 mmol) ve $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.6 mmol) kuru bir Schlenk'e eklendi. Vakum altında 1 saat kurutulduktan sonra üzerine kuru THF (20 mL) eklenip oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Sonra filtre ile süzülüp 10 mL THF içerisindeki 0.23 mmol $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ 'ye eklendi ve 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. THF vakum altında uzaklaştırılıp geriye kalan katı eter/hekzan karışımında $-20\text{ }^\circ\text{C}$ de kristallendirildi.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): δ (ppm) = 6.90 ve 6.84 (s, 2H, CH_{Mes}), 4.18 (t, $j=12$ Hz, 2H, CH_{COD}), 3.80 (m, 2H, NCH_2), 3.38 (m, 2H, CH_{COD}), 2.61 (m, 2H, NCH_2), 2.54 (s, 6H, CH_3), 2.45 (m, 2H, NCH_2CH_2), 2.26 ve 2.24 (s, 12H, CH_3), 1.86 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{COD}}$), 1.3-1.08 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{COD}}$), 0.96 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{COD}}$ ve NCH_2CH_2). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): δ (ppm) = 216.9 (Ir- C_{karben}), 142.3, 136.0, 135.9, 133.5, 129.1, 127.1 (C_{Mes}), 79.0 ve 64.8 (CH_{COD}), 55.0 ve 50.2 (NCH_2), 32.3 ve 26.7 ($\text{CH}_{2\text{COD}}$), 23.8 (NCH_2CH_2), 19.9, 19.8 ve 18.9 (CH_3).

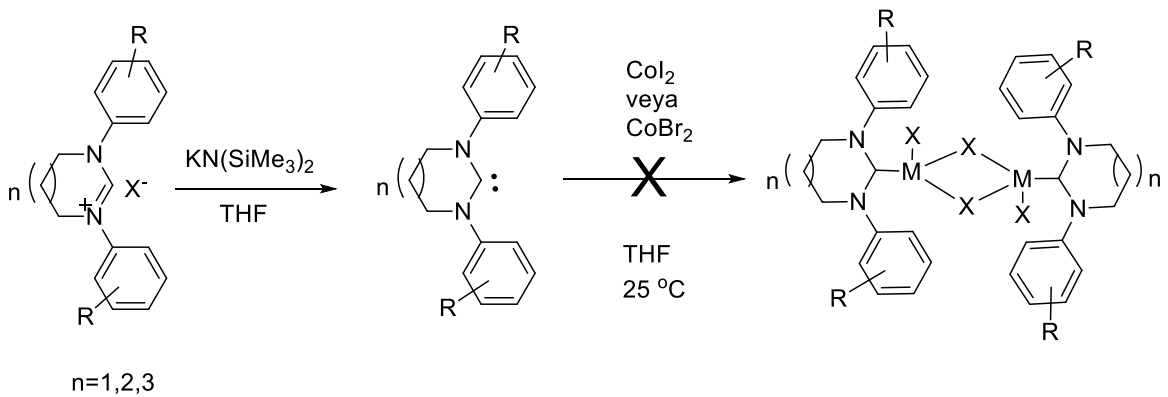
22 Kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır (Şekil 3.18).



Şekil 3.18. 22 Kompleksinin X-ışını yapısı.

3.4. Co-N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi

Yapılan denemelerde Rh ve Ir-NHC komplekslerinden bazıları sentezlendi. Ancak CoI_2 veya CoBr_2 ile oluşturulan serbest karbenlerin etkileştirilmesinde maalesef Co-NHC kompleksleri sentezlenemedi veya karakterize edilemedi. Yapılan denemelerde elde edilen katıların NMR sonuçlarından serbest karbenden NHC öncüllerinin tekrar oluştuğu görüldü. Co-NHC komplekslerinin sentezinde yaşanan problemi çözmek için farklı tepkime koşulları denemesine rağmen istenilen bileşikler sentezlenememiştir.



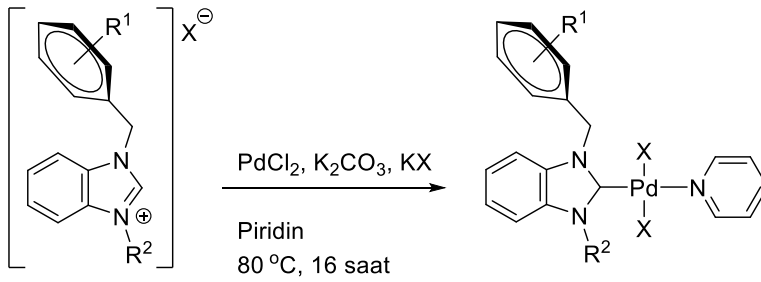
Şema 3.14. Co-NHC komplekslerinin sentezi.

3.5. Pd-N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi

Projede hedeflenen kobalt kompleksleri çeşitli tepkime şartları denemesine rağmen kararsız olmasından dolayı sentezlenememiştir. Bu nedenle projede önerilen B planı kapsamında Pd kompleksleri sentezlenip C-H aktivasyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

3.5.1. Benzimidazol ligandı içeren Pd-PEPPSI komplekslerinin sentezi.

Benzimidazolium halojenür (1.0 mmol), PdCl₂ (0.19 g; 1.1 mmol), K₂CO₃ (0.69 g; 5.0 mmol) ve piridin (3 mL) bir schlenke eklendi. Karışım 80 °C'de 16 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda çözelti selit üzerinden süzüldü ve tüm çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Katı kısım *n*-pentan ile (3 x 5 mL) yıkandı. Ham ürün CH₂Cl₂ / *n*-pentan karışımında (1:2) kristallendirildi (Şema 3.13)

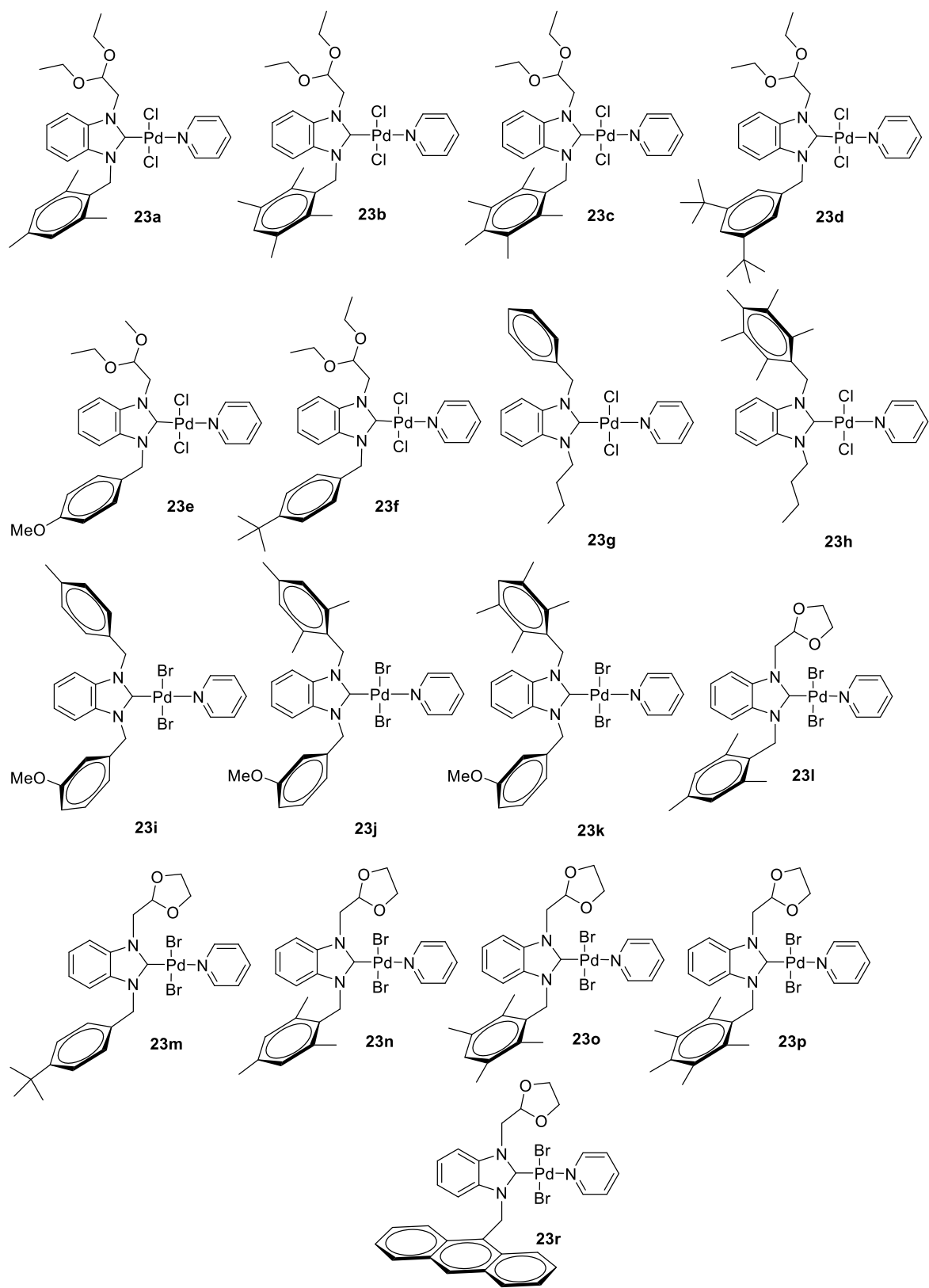


Şema 3.15. Pd-NHC komplekslerinin sentezi.

Dikloro[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin)palladyum(II), 23a

Verim: 0.199 g, %64; en: 192-193 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1400 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.03 (t, J = 7.0 Hz, 6H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 2.25 ve 2.26 (s, 9H, NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}); 3.53 ve 3.78 (qq, J = 7.0, 1.5 Hz, 4H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 4.93 (d, J = 5.5 Hz, 2H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 5.49 (t, J = 5.5 Hz, 1H, NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 6.11 (s, 2H, NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}); 6.40 (d, J = 8.3 Hz, 1H, NC₆H₄N); 6.86 (s, 2H, NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}); 6.90 (t, J = 7.4 Hz, 1H, NC₆H₄N); 7.08 (t, J = 7.4 Hz, 1H, NC₆H₄N); 7.31 (ddd, J = 7.6, 5.1, 1.3 Hz, 2H, piridin); 7.54 (d, J = 8.2 Hz, 1H, NC₆H₄N); 7.73 (tt, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H, piridin); 8.89 (dd, J = 6.5, 1.5 Hz, 2H, piridin). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.36 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 20.80 ve 21.11 (NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}); 49.96 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 51.53 (NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}); 64.66 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 102.79 (NCH₂CH(OCH₂CH₃)₂); 110.90, 112.36, 122.64, 123.06, 127.51, 129.66, 134.21, 135.70, 138.55 ve 138.78 (NC₆H₄N ve NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}); 124.58, 138.15 ve 151.18 (piridin); 163.80 (Pd-C_{karben}).

% Element Analizi: Hesaplanan C₂₈H₃₅Cl₂N₃O₂Pd: C 53.99, H 5.66, N 6.75; bulunan (%): C 54.04, H 5.67, N 6.77.



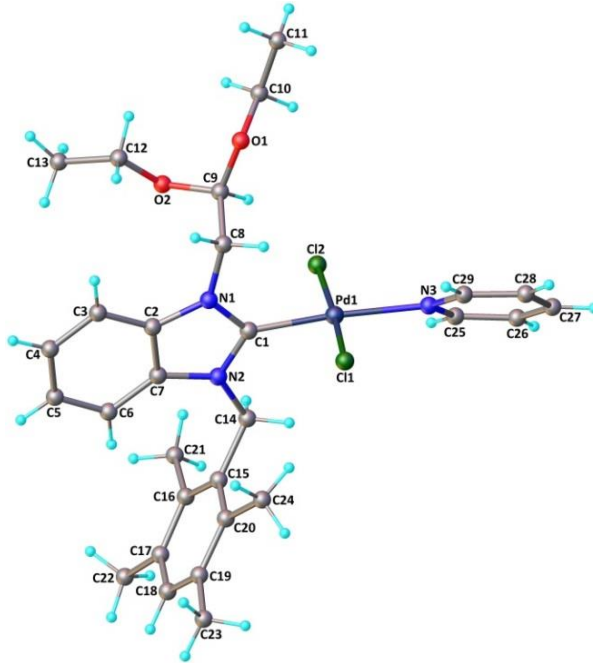
Şekil 3.19. Sentezlenen benimidazol-Pd-PEPPSI kompleksleri.

Dikloro[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin)palladyum(II), 23b

Verim: 0.238 g, %75; en: 191-192 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1403 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.03 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 2.17 ve 2.18 (s, 12H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 3.53 ve 3.77 (qq, $J = 7.2, 1.6$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 4.93 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 5.49 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 6.13 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 6.37 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 6.88 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.01 (s, 1H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 7.06 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.30 (ddd, $J = 7.5, 5.1, 1.3$ Hz, 2H, piridin); 7.53 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.72 (tt, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H, piridin); 8.85 (dd, $J = 6.4, 1.5$ Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.36 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 16.48 ve 20.63 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 50.40 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 51.58 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 64.64 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 102.78 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 110.86, 112.34, 122.57, 123.03, 130.50, 132.53, 134.34, 134.41, 135.05 ve 136.62 ($\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 124.56, 138.15 ve 151.11 (piridin); 163.77 (Pd- C_{karben}).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$: C 54.69, H 5.86, N 6.60; bulunan (%): C 54.87, H 5.95, N 6.67.

23b Kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır (Şekil 3.20).



Şekil 3.20. 23b Kompleksinin X-ışını yapısı.

Dikloro[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin) palladyum(II), 23c

Verim: 0.250 g, %77; en: 215-216 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1402 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.03 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 2.15, 2.22 ve 2.24 (s, 15H, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 3.53 ve 3.78 (qq, $J = 7.0, 1.5$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 4.93 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 5.49 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 6.36 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 6.34 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 6.85 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.07 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.30 (ddd, $J = 7.6, 5.2, 1.3$ Hz, 2H, piridin); 7.52 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.72 (tt, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H, piridin); 8.86 (dd, $J = 6.4, 1.5$ Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.36 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 16.95, 17.32 ve 17.48 ($\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 51.11 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 51.58 ($\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 64.65 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 102.80 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 111.04, 112.25, 122.48, 122.98, 127.77, 133.36, 134.47, 134.63, 136.67 ve 136.96 ($\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 124.54, 138.13 ve 151.11 (piridin); 163.57 (Pd- C_{karben}).

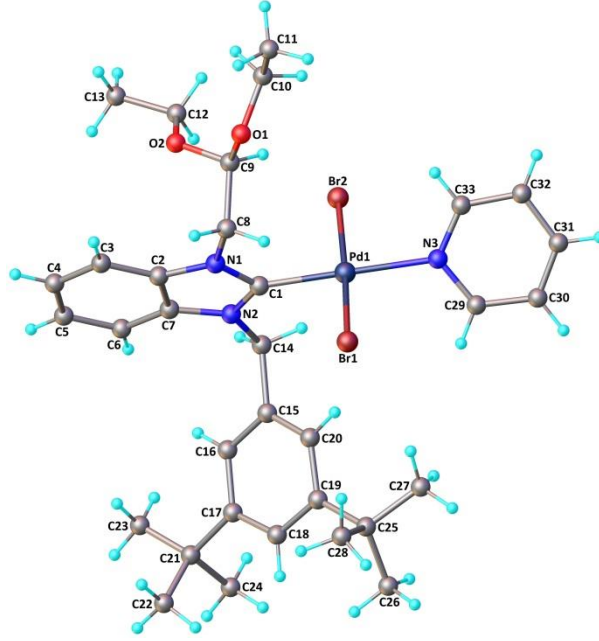
% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$: C 55.35, H 6.04, N 6.46; bulunan (%): C 55.37, H 6.05, N 6.47.

Dibromo[1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,5-di-*tert*-bütilbenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin)palladyum(II), 23d

Verim: 0.269 g, %69; en: 151-152 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1404 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.03 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 1.20 (s, 18H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{2-3,5}$); 3.54 ve 3.78 (qq, $J = 7.0, 1.5$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 4.91 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 5.59 (t, $J = 5.6$ Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 6.11 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{2-3,5}$); 6.90 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 6.99 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.12 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.27 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{2-3,5}$); 7.28 (ddd, $J = 7.6, 5.2, 1.3$ Hz, 2H, piridin); 7.57 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.69 (tt, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H, piridin); 8.97 (dd, $J = 6.4, 1.4$ Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.40 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 31.47 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{2-3,5}$); 34.97 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{2-3,5}$); 51.71 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 54.34 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{2-3,5}$); 64.74 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 102.03 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 111.28, 112.45, 121.78, 122.36, 122.70, 122.82, 133.86, 134.07, 136.11 ve 151.32 ($\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$); 124.64, 137.99 ve 152.99 (piridin); 163.38 (Pd- C_{karben}).

% Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$: C 50.69, H 5.80, N 5.37; bulunan (%): C 50.77, H 5.85, N 5.42.

23d Kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır (Şekil 3.21)..

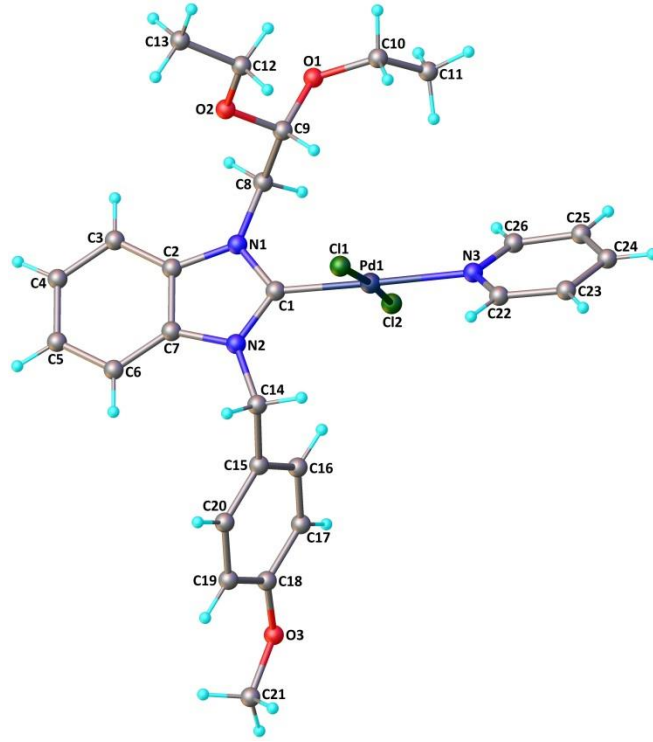


Şekil 3.21. 23d Kompleksinin X-ışını yapısı.

Dikloro[1-(2,2,dietoksietil)-3-(4-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin)palladyum(II), 23e

Verim: 0.216, %71%, en: 149-150 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1405 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.04 (t, J = 7.0 Hz, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 3.54 ve 3.79 (dq, J = 9.4, 7.0 Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 3.70 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4); 4.94 (d, J = 5.5 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 5.49 (t, J = 5.5 Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 6.09 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4); 6.79-6.83 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4); 7.03 (d, J = 3.9 Hz, 2H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.12-7.15 (m, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.29-7.33 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4); 7.46 (d, J = 8.7 Hz, 2H, piridin); 7.56 (d, J = 8.2 Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.73 (tt, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H, piridin); 8.93 (dd, J = 6.5, 1.5 Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.35 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 51.52 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 52.80 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4); 55.26 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4); 64.65 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 102.66 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 111.10, 112.47, 114.25, 122.99, 123.08, 127.00, 129.41, 133.79, 135.92 ve 159.90 ($\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4); 124.63, 138.25 ve 151.20 (piridin); 163.82 (Pd- C_{karben}).

23e Kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır (Şekil 3.22).



Şekil 3.22. 23e Kompleksinin X-ışını yapısı.

Dibromo[1-(2,2,dietoksietil)-3-(4-*tert*-bütilbenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin)palladyum(II), 23f

Verim: 0.221 g, %61, en: 91-92 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1406 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.07 (t, J = 7.0 Hz, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 1.22 (s, 9H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 3.57 ve 3.80 (dq, J = 9.4, 7.0 Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 4.91 (d, J = 5.5 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 5.55 (t, J = 5.5 Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 6.07 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 6.96-7.02 (m, 2H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.13 (dd, J = 8.2, 1.3 Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.27-7.41 (m, 4H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ and $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 7.45 (d, J = 8.2 Hz, 2H, piridin); 7.57 (d, J = 8.2 Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$); 7.75 (tt, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H, piridin); 8.95 (dd, J = 6.5, 1.5 Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.43 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 31.34 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 34.60 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 51.84 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 53.45 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$); 64.63 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 102.10 ($\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 111.20, 112.47, 122.83, 122.94, 125.77, 127.78, 131.77, 134.10, 136.12 ve 151.12 ($\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$); 124.67, 138.03 ve 152.55 (piridin); 163.43 (Pd- C_{karben}).

Dikloro[1-(benzil)-3-(*n*-bütil)]benzimidazol-2-iliden](piridin)palladyum(II), 23g

Verim: 0.406 g, % 78; e.n. = 202–203 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1403 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.01 (t, J = 7.3 Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.51 (hext, J = 7.4 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.15 (pent, J = 7.4 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 4.86 (t, J = 7.8

Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 6.23 (s, 2H, NCH_2Ph); 6.99-7.02, 7.05-7.09, 7.14-7.23 ve 7.27-7.34 (m, 11H, aromatik hidrojenler, benzimidazol, benzil ve piridin); 7.70 (tt, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H, aromatik hidrojen, piridin); 8.89 (dd, $J = 6.5, 1.5$ Hz, 2H, aromatik hidrojen, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 13.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 20.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 31.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 48.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 49.1 (NCH_2Ph); 110.5, 111.1, 123.0, 123.2, 128.9, 130.6, 130.8, 134.2, 134.9 ve 138.1 (aromatik karbon, benzimidazol ve benzil); 124.5, 137.4 ve 151.3 (aromatik karbon, piridin); 164.3 ($\text{Pd-C}_{\text{karben}}$).

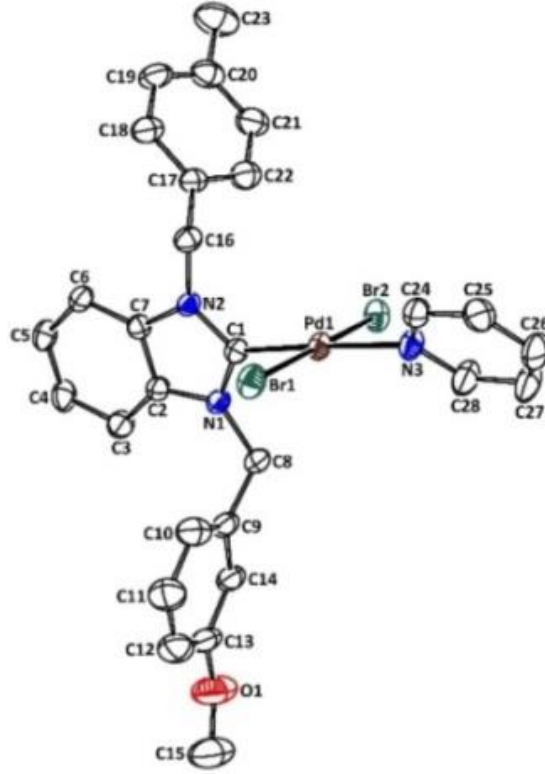
Dikloro-[1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(n-bütill)benzimidazol-2-iliden](piridin)palladyum(II), 23h

Verim: 0.419 g, % 71; e.n. = 196-197 °C; FT-IR($\nu_{\text{C(2)-N}}$): 1409 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.09 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.61 (hext, $J = 7.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.23 (pent, $J = 7.4$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.23, 2.30 ve 2.31 (s, 15H, $\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 4.91 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 6.27 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 6.38 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H aromatik hidrojen, benzimidazol), 6.90-6.94 (m, 1H aromatik hidrojen, benzimidazol), 7.12-7.16 (aromatik hidrojen, benzimidazol), 7.34-7.38 (m, 3H, aromatik hidrojen, benzimidazol ve piridin); 7.78 (tt, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H, aromatik hidrojen, piridin); 8.98 (dd, $J = 6.5, 1.5$ Hz, 2H, aromatik hidrojen, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 13.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 16.9, 17.3 ve 17.4 ($\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 20.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 31.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 48.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 51.3 ($\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 110.1, 111.7, 122.5, 122.9, 127.8, 133.1, 134.5, 134.6, 134.8 ve 135.9 (aromatik karbon, benzimidazol ve 2,3,4,5,6-pentametilbenzil); 124.5, 138.1 ve 151.2 (aromatik karbon, piridin); 162.9 ($\text{Pd-C}_{\text{karben}}$).

trans-Dibromo-[1-(4-metilbenzil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin)palladyum(II), 23i

Verim: 0.570 g, % 83%; e.n. = 222–223 °C; FT-IR($\nu_{\text{C(2)-N}}$): 1409 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.32 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)$ -4); 3.75 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{OCH}_3)$ -3); 6.18 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)$ -4 ve $\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{OCH}_3)$ -4); 6.86 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H aromatik hidrojen, 3-metoksibenzil), 7.03-7.31 (m, 11H, aromatik hidrojen, benzimidazol, 3-metoksibenzil ve 4-metilbenzil); 7.50 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, aromatik hidrojen, piridin); 7.72 (tt, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H, aromatik hidrojen, piridin); 9.02 (dd, $J = 6.5, 1.5$ Hz, 2H, aromatik hidrojen, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 21.2 ($\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)$ -4); 53.5 ($\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)$ -4); 53.7 ($\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{OCH}_3)$ -4); 55.7 ($\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{OCH}_3)$ -4); 111.5, 111.6, 113.1, 114.7, 120.4, 123.1, 128.0, 129.5, 129.7, 131.8, 134.7, 134.8, 136.6, 137.8 ve 160.2 (aromatik karbon, benzimidazol, 3-metoksibenzil ve 4-metilbenzil); 124.5, 137.9 ve 153.0 (aromatik karbon, piridin); 164.2 ($\text{Pd-C}_{\text{karben}}$).

23i Kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır (Şekil 3.23).



Şekil 3.23. 23i Kompleksinin X-ışını yapısı.

Dibromo-[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin)palladyum(II), 23j

Verim: 0.536 g, % 75; e.n. = 247-248 °C; FT-IR($\nu_{C(2)-N}$): 1395 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.35 ve 2.37 (s, 9H, $\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$); 3.75 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{OCH}_3)$ -3); 6.19 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ ve $\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{OCH}_3)$ -4); 6.85-6.89 ve 6.98-7.30 (m, 8H, aromatik hidrojen, benzimidazol ve 3-metoksibenzil); 6.95 (s, 2H aromatik hidrojen of 2,4,6-trimetilbenzil), 7.34 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, aromatik hidrojen, piridin); 7.75 (tt, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H, aromatik hidrojen, piridin); 9.03 (dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 2H, aromatik hidrojen, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 21.0 ve 21.1 ($\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$); 51.1 ($\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$); 53.8 ($\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{OCH}_3)$ -4); 55.7 ($\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{OCH}_3)$ -4); 111.3, 113.1, 114.6, 120.3, 122.7, 123.1, 127.5, 129.6, 129.7, 134.6, 135.2, 136.6, 137.9, 139.0 ve 160.2 (aromatik karbon, benzimidazol ve 3-metoksibenzil ve 2,4,6-trimetilbenzil); 124.5, 138.7 ve 152.6 (aromatik karbon of pyridine); 164.0 (Pd- C_{karben}).

Dibromo-[1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin)palladyum(II), 23k

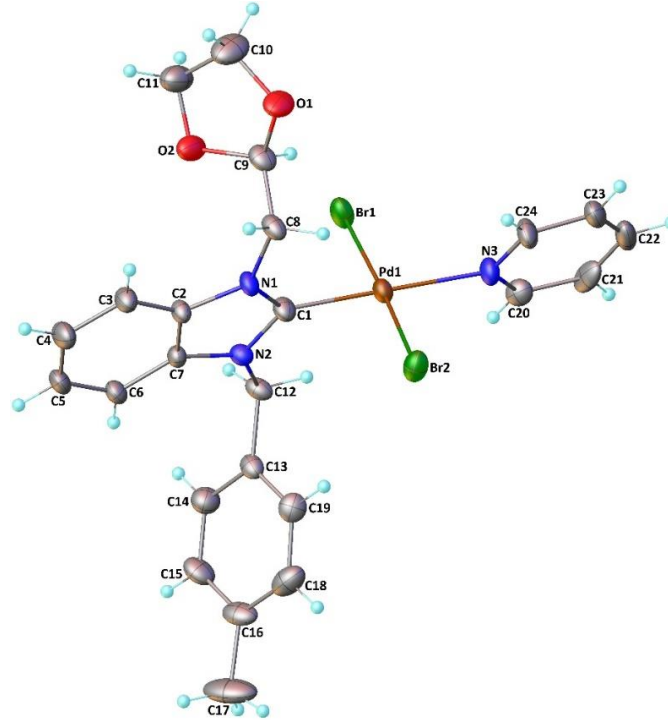
Verim: 0.583 g, % 80; e.n. = 213-214 °C; FT-IR($\nu_{C(2)-N}$): 1405 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.31 (s, 12H, $\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 3.79 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{OCH}_3)$ -3); 6.22 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 6.26 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{OCH}_3)$ -4); 6.85-7.31 (m, 11H, aromatik hidrojen, benzimidazole, 3-metoksibenzil ve 2,3,5,6-

tetrametilbenzil); 7.36 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, aromatik hidrojen, piridin); 7.78 (tt, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H, aromatik hidrojen, piridin); 9.03 (dd, $J = 6.5, 1.5$ Hz, 2H, aromatik hidrojen, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 16.8 ve 20.6 ($\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 51.6 ($\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 53.9 ($\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{OCH}_3)_{-4}$); 55.7 ($\text{NCH}_2\text{Ph}(\text{OCH}_3)_{-4}$); 111.3, 113.1, 114.6, 120.4, 122.6, 123.1, 129.7, 130.5, 132.6, 134.4, 134.5, 135.2, 135.4, 137.9 ve 160.2 (aromatik karbon, benzimidazol, 3-metoksibenzil ve 2,3,5,6-tetrametillbenzil); 124.5, 136.7 ve 152.6 (aromatik karbon, pyridine); 163.9 (Pd- C_{karben}).

Dibromo[1-((1,3-dioksolan-2-il)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden)](piridin)palladyum(II), 23I

Verim: % 90, e.n. = 217-218 °C; FT-IR ($\nu_{\text{C}(2)\text{-N}}$): 1407 cm^{-1} , ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 9.04 (dd, $J = 6.5, 1.6$ Hz, 2H, NC_5H_5), 7.76 (tt, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 1H, NC_5H_5), 7.59 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, C_6H_4), 7.46 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.34 (ddd, $J = 7.6, 5.0, 1.4$ Hz, 1H, NC_5H_5), 7.25-7.21 (m, 1H, C_6H_4), 7.15 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.12-7.07 (m, 1H, C_6H_4), 7.03 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, C_6H_4), 6.14 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 5.82 (t, $J = 4.5$ Hz, 1H, CHCH_2), 5.10 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H, CHCH_2), 4.12-4.08 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.98-3.94 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.33 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 164.54 (NCH), 152.64 ($\text{C}_{\text{pyridine}}$), 137.94 (C), 137.87 (C), 135.83 (C), 134.24 (C), 131.72 (C), 129.48 (CH), 128.00 (CH), 124.56 (CH), 123.16 (CH), 123.09 (CH), 111.76 (CH), 111.38 (CH), 102.49 (CH), 65.32 (CH_2), 53.58 (CH_2), 51.72 (CH_2), 21.19 (CH_3).

23I Kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır (Şekil 3.24).



Şekil 3.24. 23I Kompleksinin X-ışını yapısı.

Dibromo[1-((1,3-dioksalan-2-il)-3-(4-ter-bütilbenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin)palladyum(II), 23m

Verim: % 68, e.n. = 219-220 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1404 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 9.03 (dd, J = 6.5, 1.6 Hz, 2H, NC_5H_5), 7.75 (tt, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H, NC_5H_5), 7.59 (d, J = 8.2 Hz, 1H, C_6H_4), 7.52 (d, J = 8.4 Hz, 2H, NC_5H_5), 7.38 – 7.30 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.25 – 7.20 (m, 1H, C_6H_4), 7.14 – 6.98 (m, 2H, C_6H_4), 6.13 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.81 (t, J = 4.5 Hz, 1H, CHCH_2), 5.09 (d, J = 4.5 Hz, 2H, CHCH_2), 4.10 (t, J = 7.0 Hz, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.96 (t, J = 6.9 Hz, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.28 (s, 9H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 164.51 (NCH), 152.67 (C), 151.10 (C pyridine), 137.92 (C), 135.83 (C), 134.29 (C), 131.74 (CH), 127.82 (CH), 125.73 (CH), 124.56 (CH), 123.14 (CH), 123.07 (CH), 111.76 (CH), 111.42 (CH), 102.51 (CH), 65.32 (CH_2), 53.50 (CH_2), 51.73 (CH_2), 34.58 (CH_3), 31.31 (CH_3).

Dibromo[1-((1,3-dioksalan-2-il)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin)palladyum(II), 23n

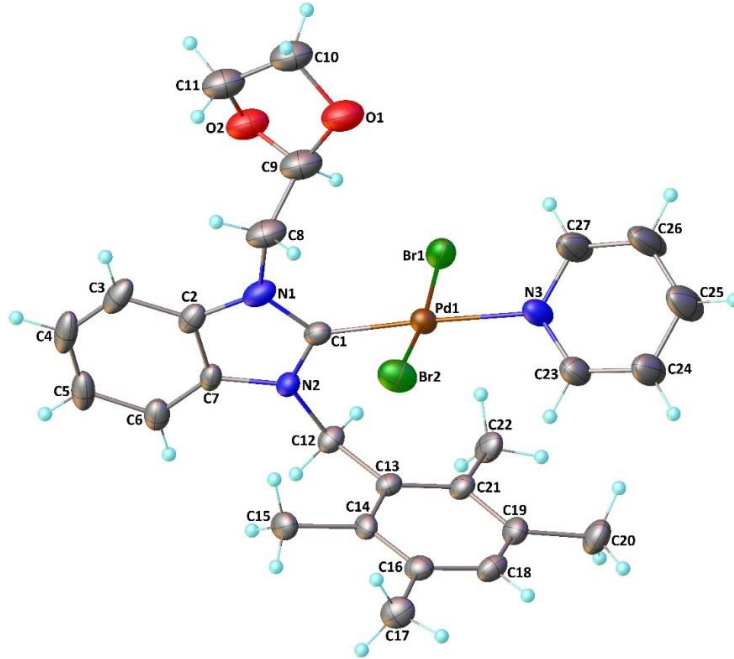
Verim: % 72, e.n. = 262-263 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1403 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 9.04 (dd, J = 6.5, 1.6 Hz, 2H, NC_5H_5), 7.78 (tt, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H, NC_5H_5), 7.56 (d, J = 8.2 Hz, 1H, C_6H_4), 7.36 (ddd, J = 7.6, 5.1, 1.4 Hz, 2H, NC_5H_5), 7.18-7.14 (m, 1H, C_6H_4), 6.95 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 6.94-6.89 (m, 1H, C_6H_4), 6.28 (d, J = 8.4 Hz, 1H, C_6H_4), 6.14 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 5.82 (t, J = 4.6 Hz, 1H, CHCH_2), 5.09 (d, J = 4.6 Hz, 2H, CHCH_2), 4.12-4.04 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.97-3.93 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.35 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 2.33 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 164.25 (NCH), 152.64 ($\text{C}_{\text{pyridine}}$), 139.04 (C), 138.74 (C), 137.91 (C), 135.61 (C), 134.69 (C), 129.54 (CH), 127.36 (CH), 124.56 (CH), 123.17 (CH), 122.66 (CH), 111.57 (CH), 111.14 (CH), 102.59 (CH), 65.29 (CH_2), 51.73 (CH_2), 51.10 (CH_2), 22.66 (CH_3), 21.14 (CH_3), 20.94 (CH_3).

Dibromo[1-((1,3-dioksalan-2-il)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin)palladyum(II), 23o

Verim: % 70%, e.n. = 226-227 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1376 m^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 9.01 (dd, J = 6.4, 1.5 Hz, 2H, NC_5H_5), 7.77 (tt, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H, NC_5H_5), 7.56 (d, J = 8.2 Hz, 1H, NC_5H_5), 7.38-7.33 (m, 2H, C_6H_4), 7.26 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$), 7.16 (ddd, J = 8.2, 3.2, 1.6 Hz, 1H, C_6H_4), 7.10 (d, J = 4.4 Hz, 1H, C_6H_4), 6.97-6.90 (m, 1H, C_6H_4), 6.17 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$), 5.83 (t, J = 4.6 Hz, 1H, CHCH_2), 5.09 (d, J = 4.6 Hz, 2H, CHCH_2), 4.12-4.09 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.97-3.93 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.27 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$), 2.25 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 164.01 (NCH), 152.42 ($\text{C}_{\text{pyridine}}$), 151.51 ($\text{C}_{\text{pyridine}}$), 137.69 (C), 135.63 (C), 135.08 (C), 134.99 (C), 134.71 (C), 134.16 (CH), 132.44

(CH), 130.17 (CH), 124.37 (CH), 122.97 (CH), 122.42 (CH), 111.38 (CH), 110.95 (CH), 102.43 (CH), 65.11 (CH₂), 51.61 (CH₂), 51.36 (CH₂), 29.52 (CH₃), 20.42 (CH₃), 16.50 (CH₃), 16.40 (CH₃).

23o Kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır (Şekil 3.25).

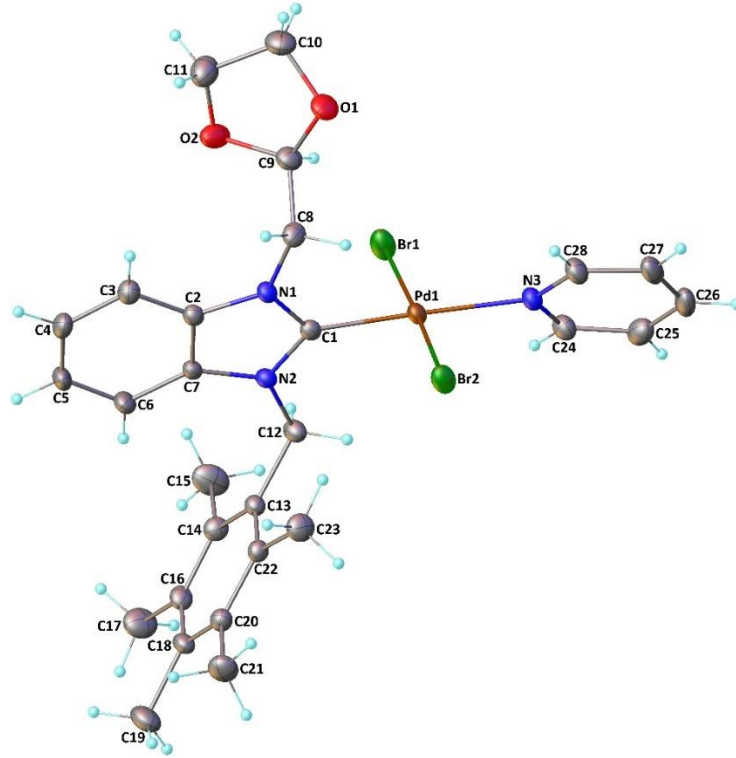


Şekil 3.25. 23o Kompleksinin X-ışını yapısı.

Dibromo[1-((1,3-dioksalan-2-il)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden)](piridin)palladyum(II), 23p

Verim: % 77, e.n = 268-269 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1394 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.02 (dd, J = 6.5, 1.6 Hz, 2H, NC₅H₅), 7.77 (tt, J = 7.6, 1.6 Hz, 1H, NC₅H₅), 7.55 (d, J = 8.2 Hz, 1H, C₆H₄), 7.35 (ddd, J = 7.6, 5.1, 1.4 Hz, 2H, NC₅H₅), 7.17-7.12 (m, 1H, C₆H₄), 6.93-6.84 (m, 1H, C₆H₄), 6.24 (d, J = 8.4 Hz, 1H, C₆H₄), 6.20 (s, 2H, CH₂C₆(CH₃)₅), 5.83 (t, J = 4.6 Hz, 1H, CHCH₂), 5.09 (d, J = 4.6 Hz, 2H, CHCH₂), 4.14-4.08 (m, 2H, OCH₂CH₂O), 3.98-3.90 (m, 2H, OCH₂CH₂O), 2.33 (s, 3H, CH₂C₆(CH₃)₅), 2.29 (s, 6H, CH₂C₆(CH₃)₅), 2.25 (s, 6H, CH₂C₆(CH₃)₅). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 164.79 (NCH), 153.42 (C_{pyridine}), 138.67 (C), 136.91 (C), 136.39 (C), 135.77 (C), 135.77 (C), 135.63 (C), 133.92 (CH), 128.42 (CH), 125.33 (CH), 123.89 (CH), 123.30 (CH), 112.26 (CH), 112.13 (CH), 103.42 (CH), 66.09 (CH₂), 53.11 (CH₂), 52.56 (CH₂), 18.45 (CH₃), 18.10 (CH₃), 17.73 (CH₃).

23p Kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır (Şekil 3.26).



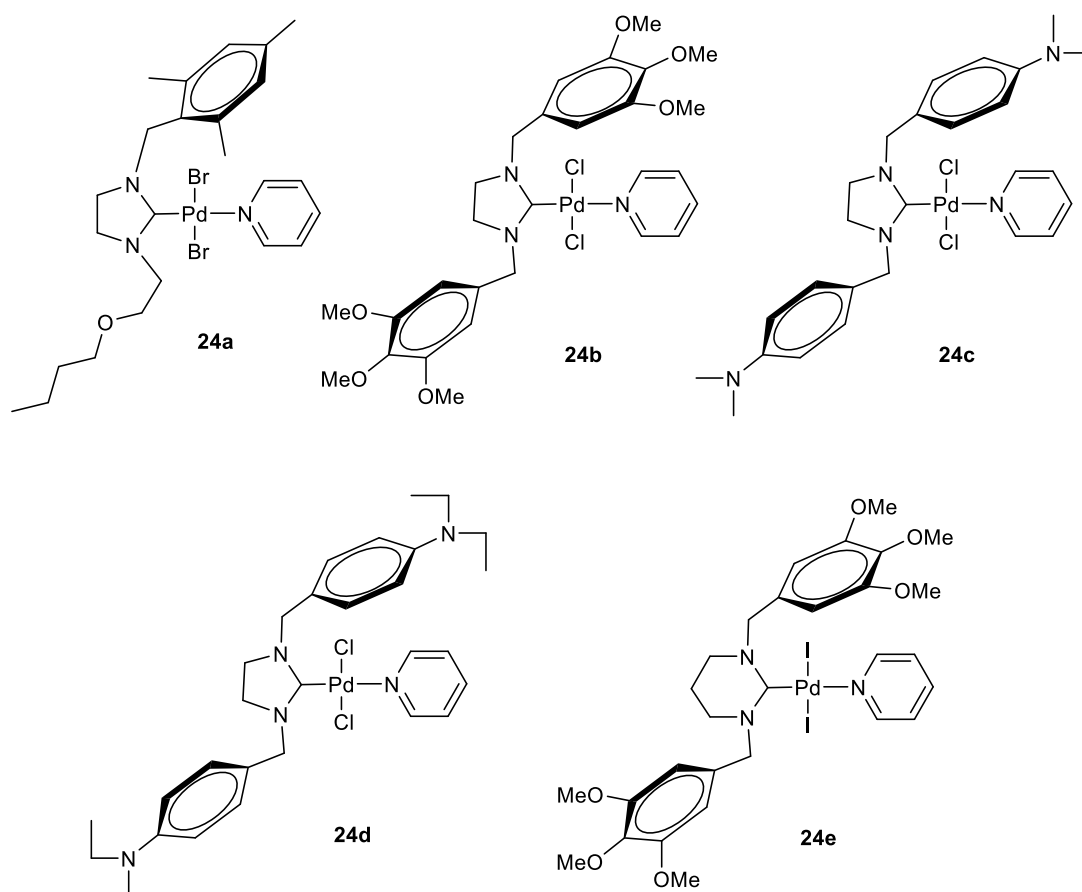
Şekil 3.26. 23p Kompleksinin X-ışını yapısı.

Dibromo[1-((1,3-dioksalan-2-il)-3-(antrasen-9-ilmetil)benzimidazol-2-iliden)](piridin)palladyum(II), 23r

Verim. % 92, e.n. = 291-292 °C, FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1405 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 9.00 (dd, J = 6.5, 1.6 Hz, 2H, NC_5H_5), 8.65 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{HC}_6\text{H}_4$), 8.62 (d, J = 4.7 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{HC}_6\text{H}_4$ and C_6H_4), 8.07 (d, J = 8.2 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{HC}_6\text{H}_4$), 7.75 (tt, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H, NC_5H_5), 7.57 – 7.44 (m, 5H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{HC}_6\text{H}_4$ and C_6H_4), 7.34 (ddd, J = 7.6, 5.1, 1.4 Hz, 2H, NC_5H_5), 7.11 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{HC}_6\text{H}_4$), 7.07 – 6.97 (m, 1H, C_6H_4), 6.67 – 6.51 (m, 1H, C_6H_4), 5.93 (d, J = 8.4 Hz, 1H, C_6H_4), 5.87 (t, J = 4.5 Hz, 1H, CHCH_2), 5.14 (d, J = 4.5 Hz, 2H, CHCH_2), 4.16 – 4.04 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.02-3.89 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 164.52 (NCH), 152.62 ($\text{C}_{\text{pyridine}}$), 137.90 (C), 135.71 (C), 134.59 (C), 131.67 (C), 131.31 (C), 130.25 (C), 129.74 (CH), 129.20 (CH), 127.34 (CH), 125.38 (CH), 124.81 (CH), 124.56 (CH), 124.30 (CH), 123.08 (CH), 122.61 (CH), 111.59 (CH), 102.58 (CH), 65.30 (CH_2), 51.79 (CH_2), 49.34 (CH_2).

3.5.2. İmidazolidin ve tetrahidropirimidin ligandı içeren Pd-PEPPSI komplekslerinin sentezi.

Aynı yöntem kullanılarak imidazolidin ve tetrahidropirimidin kompleksleri de sentezlenmiştir (Şekil 3.26).



Şekil 3.23. Sentezlenen imidazolidin ve tetrahidropirimidin kompleksleri.

Dibromo[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(2-(*n*-bütoksi)etil)imidazolidin-2-iliden](piridin)palladyum(II), 24a

Verim: 0.152 g, %47; en: 139-140 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1448 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 0.91 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.35 (heks, $J = 7.4$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.56 (pent, $J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.27 ve 2.43 (s, 9H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6); 3.23 (dd, $J = 11.2$, 9.0 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.48 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.73 (dd, $J = 11.2$, 9.0 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.93 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 4.33 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 5.38 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6); 6.88 (s, 2H,

NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}); 7.34 (ddd, $J = 7.5, 5.2, 1.3$ Hz, 2H, piridin); 7.76 (tt, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H, piridin); 8.98 (dd, $J = 6.4, 1.6$ Hz, 2H, piridin). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 13.93 (NCH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₃); 19.37 (NCH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₃); 20.63 ve 20.95 (NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}); 31.82 (NCH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₃); 47.84 (NCH₂CH₂N); 48.23 (NCH₂CH₂N); 50.32 (NCH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₃); 50.39 (NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}); 70.89 (NCH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₃); 71.07 (NCH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₃); 128.14, 129.24, 137.84 ve 137.99 (NCH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}); 124.43, 138.43 ve 151.09 (piridin); 181.69 (Pd-C_{karben}).

Dikloro[1,3-di(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolin-2-iliden](piridin)palladyum(II), 24b

Verim: 0.127 g, %37; en: 182-183 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1422 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 3.51 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 3.84 ve 3.90 (s, 18 H, NCH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}); 5.37 (s, 4H, NCH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}); 6.89 (s, 4H, NCH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}); 7.35 (ddd, $J = 7.6, 5.1, 1.3$ Hz, 2H, piridin); 7.77 (tt, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H, piridin); 8.97 (dd, $J = 6.4, 1.6$ Hz, 2H, piridin). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 47.69 (NCH₂CH₂N); 54.74 (NCH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}); 56.46 ve 60.82 (NCH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}); 106.75, 130.91, 138.14 ve 153.54 (NCH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5}); 124.53, 137.68 ve 151.08 (piridin); 181.02 (Pd-C_{karben}).

Diiyodo[1,3-di(4-(*N,N*-dimetil)benzil)imidazolidin-2-iliden](piridin)palladyum(II), 24c

Verim: 0.108 g, %28; en: 118-119 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1445 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.86 (s, 12 H, NCH₂C₆H₄(N(CH₃)₂)-4); 3.24 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 5.04 (s, 4H, NCH₂C₆H₄(N(CH₃)₂)-4); 6.64 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, NCH₂C₆H₄(N(CH₃)₂)-4); 7.20 (ddd, $J = 7.6, 5.1, 1.3$ Hz, 2H, piridin); 7.38 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, NCH₂C₆H₄(N(CH₃)₂)-4); 7.62 (tt, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H, piridin); 8.91 (dd, $J = 6.4, 1.6$ Hz, 2H, piridin). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 40.66 (NCH₂C₆H₄(N(CH₃)₂)-4); 47.51 (NCH₂CH₂N); 55.31 (NCH₂C₆H₄(N(CH₃)₂)-4); 112.54, 124.45, 130.12 ve 153.77 (NCH₂C₆H₄(N(CH₃)₂)-4); 122.87, 137.61 ve 150.40 (piridin); 178.51 (Pd-C_{karben}).

Dibromo[1,3-di(4-(*N,N*-dietil)benzil)imidazolidin-2-iliden](piridin)palladyum(II), 24d

Verim: 0.195 g, %53; en: 118-119 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1447 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.07 (t, $J = 7.0$ Hz, 12 H, NCH₂C₆H₄(N(CH₂CH₃)₂)-4); 3.26 (q, $J = 7.0$ Hz, 8 H, NCH₂C₆H₄(N(CH₂CH₃)₂)-4); 3.31-3.33 (m, 4H, NCH₂CH₂N); 5.22 ve 5.23 (s, 4H, NCH₂C₆H₄(N(CH₂CH₃)₂)-4); 6.58 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, NCH₂C₆H₄(N(CH₂CH₃)₂)-4); 7.25 (ddd, $J = 7.5, 5.0, 1.2$ Hz, 2H, piridin); 7.33 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, NCH₂C₆H₄(N(CH₂CH₃)₂)-4); 7.66 (tt, $J = 7.5, 1.4$ Hz, 1H, piridin); 8.94 (dd, $J = 6.3, 1.4$ Hz, 2H, piridin). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 12.59 (NCH₂C₆H₄(N(CH₂CH₃)₂)-4); 44.38 (NCH₂C₆H₄(N(CH₂CH₃)₂)-4); 47.38 ve 47.42 (NCH₂CH₂N); 54.06 ve 54.28 (NCH₂C₆H₄(N(CH₂CH₃)₂)-4); 111.73,

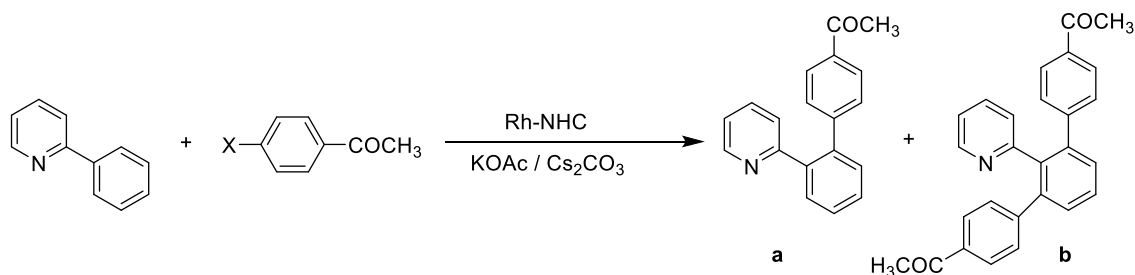
124.40, 130.18 ve 151.18 (NCH₂C₆H₄(N(CH₂CH₃)₂)-4); 121.56, 137.93 ve 147.57 (piridin); 179.42 (Pd-C_{karben}).

Diiyodo[1,3-di(3,4,5-trimetoksibenzil)pirimidin-2-iliden](piridin)palladyum(II), 24e

Verim: 0.181 g, %41; en: 243-244 °C; FT-IR ($\nu_{C(2)-N}$): 1419 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.88 (p, J = 5.6 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂N); 3.11 (t, J = 5.9 Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂N); 3.86 ve 3.91 (s, 18 H, NCH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5); 5.63 (s, 4H, NCH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5); 6.96 (s, 4H, NCH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5); 7.27 (ddd, J = 7.6, 5.1, 1.3 Hz, 2H, piridin); 7.69 (tt, J = 7.7, 1.5 Hz, 1H, piridin); 8.95 (dd, J = 6.4, 1.5 Hz, 2H, piridin). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 20.37 (NCH₂CH₂CH₂N); 44.33 (NCH₂CH₂CH₂N); 56.64 ve 60.85 (NCH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5); 64.15 (NCH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5); 106.09, 131.07 ve 153.74 (NCH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5); 124.45, 137.56 ve 153.48 (piridin); 173.10 (Pd-C_{karben}).

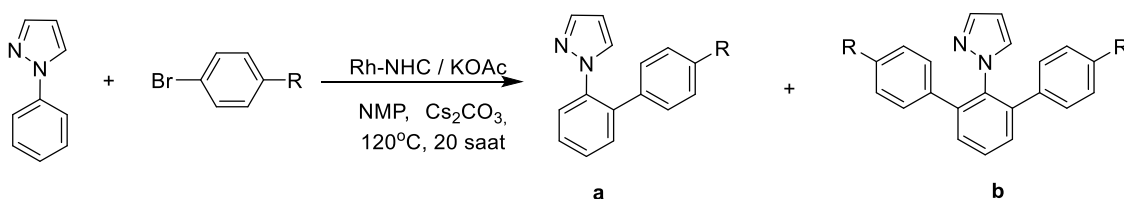
3.6. Katalitik Çalışmalar

3.6.1. 2-Fenilpiridin'in Arilasyonu



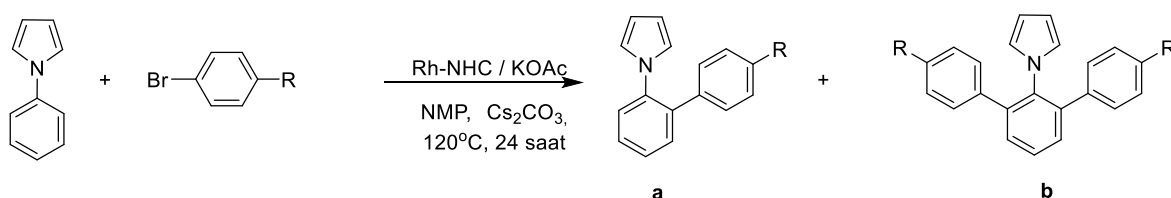
2-Fenilpiridin'in arilasyonu ile ilgili çalışmalar Rh-karben kompleksleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı, daha sonra 2-fenilpiridin (0.5 mmol), ArCl (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol) eklendi. Karışım 120°C'de 24 saat ısıtıldı. NMP uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı kolon kromatografisiyle (hekzan / etil asetat, 10/1) saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC yapıldı.

3.6.2. 1-Fenilpirazolün arilasyonu



KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı, daha sonra 1-fenilpirazol (0.5 mmol), ArBr (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol) eklendi. Karışım 120°C'de 24 saat ısıtıldı. NMP uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı kolon kromatografisiyle (hekzan / etil asetat, 10/1) saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC yapıldı.

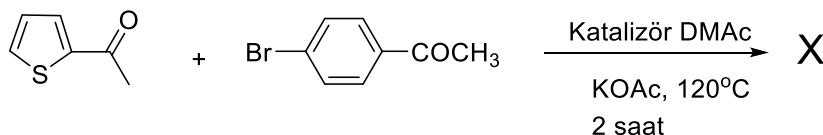
3.6.3. 1-Fenilpirolün arilasyonu



KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı, daha sonra 1-fenilpirol (0.5 mmol), ArBr (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol)

eklendi. Karışım 120°C'de 24 saat ısıtıldı. NMP uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı kolon kromatografisiyle (hekzan / etil asetat, 10/1) saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC yapıldı

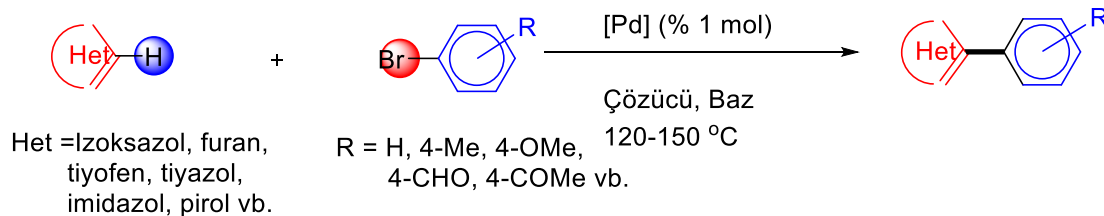
3.6.4. 2-Asetiltiyofenin arilasyonu



KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı, daha sonra 2-asetiltiyofen (0.5 mmol), ArBr (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol) eklendi. Karışım 120°C'de 24 saat ısıtıldı. DMac uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı kolon kromatografisiyle (hekzan / etil asetat, 10/1) saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC yapıldı.

Aynı şartlarda çözgen olarak ksilen kullanılarak Ag₂CO₃ ilavesiile de denemeler yapılmıştır.

3.6.5. Pd-PEPPSI komplekslerinin C-H bağ aktivasyonu tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri



Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri, izoksazol, furan, tiyofen, tiyazol, imidazol ve pirol türevleri gibi çeşitli heteroaromatik bileşiklerin ile direkt C-H bağ aktivasyonu ile arilasyon tepkimeleirnde katalizör olarak kullanılmıştır. Argon gazı altında 10 mL'lik bir schlenke Pd-NHC-PEPPSI kompleksi (1 mol%), KOAc (1,0 mmol), aril halojenür (1,0 mmol), heteroaromatik bileşik (2,0 mmol) ve DMac (2 mL) eklendi. Karışım 120-130 °C'de 1-2 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözelti filtreden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün *n*-heksan/Et₂O karışımı (5:1) ile yıkandı ve mikro silikajel kolonundan CH₂Cl₂ varlığında geçirildi. Ürün dönüşüm ve verimi GC ile belirlendi.

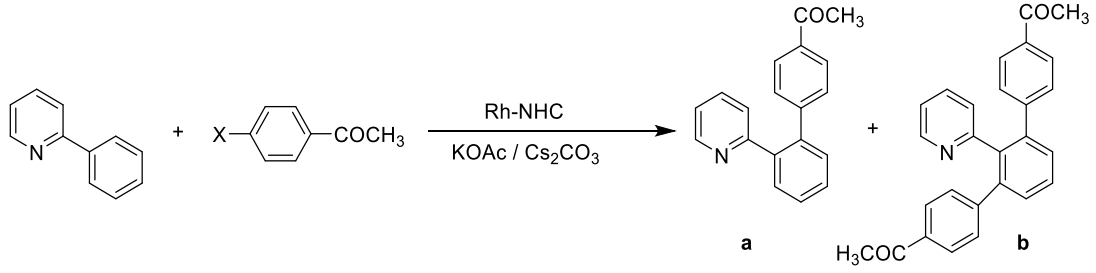
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentez çalışan kimyacıların hedefi, mevcut reaksiyonların basamaklarını minimum düzeye düşürme ve atom ekonomisini geliştiren ya da karmaşık molekülleri yapılandırmak için yeni ve yenilikçi yöntemler ortaya koyan, yeni reaktiflerin ve dönüşümlerin keşfini yapmaktır. Bu bağlamda, hızla büyüyen C-H aktivasyon alanı, son on yılların en umut verici yaklaşımlarından birini temsil etmektedir. C-H bağının C-C veya C-heteroatom bağlarına doğrudan dönüşümü, başlangıçta kullanılan bileşiklerinin çok basamaklı işlevselleştirilmesini ortadan kaldırır ve geleneksel çapraz bağlanma tepkimelerinden daha çevre dostu ve ekonomik bir strateji ortaya koyar. Karmaşık moleküler iskeletlerin oluşturulması için mevcut olan sentez basamak sayısını büyük ölçüde azaltacak yeni ve özgün yöntemleri olanaklı kılmakla daha da ilgi çekici hale gelmektedir. Böylece, C-H bağlarının işlevselleştirme işlemleri ilaçların, doğal ürünlerin, zirai kimyasallar, polimerler ve hammadde kimyasalları için önemli ölçüde kullanılmaya başlanmıştır. Bu anlamda katalitik C-H bağ arilasyonu büyük önem taşımaktadır.

N-Heterosiklik karbenler en az bir α -amino sübstitüyenti taşıyan siklikkarbenlerdir ve organometalik ve kataliz kimyasında çok kullanılan ligantlardır. NHC'ler güçlü Lewis bazıdır ve genellikle benzer fosfinlere göre metal ile daha güçlü ve daha kararlı bağ yapar. NHC ligandlarının kararlı olmaları NHC ligandı taşıyan metal komplekslerinin termal ve oksidatif kararlılıklarında artış meydana getirmektedir. Bu nedenle tepkime ortamında uzun ömürlü ve oldukça aktif katalizörler oluşmaktadır. Bu özellikler kataliz reaksiyonları için son derece hayati önem taşımaktadır. Karbenlerdeki sübstitüyentler (R grupları) değiştirilerek hem istenilen sterik engel hem de metal koordinasyon küresinde arzulanan elektronik çevre oluşmakta, bunun sonucunda da kompleksler çok iyi katalitik aktivite göstermektedir. Bu ligantların homojen katalizde destekleyici ligantlar olarak öneminin anlaşılması önemli katalitik dönüşümlerle olmuş ve fosfinler ve siklopentadienillerle karşılaştırılabilir aktiviteye sahip oldukları görülmüştür.

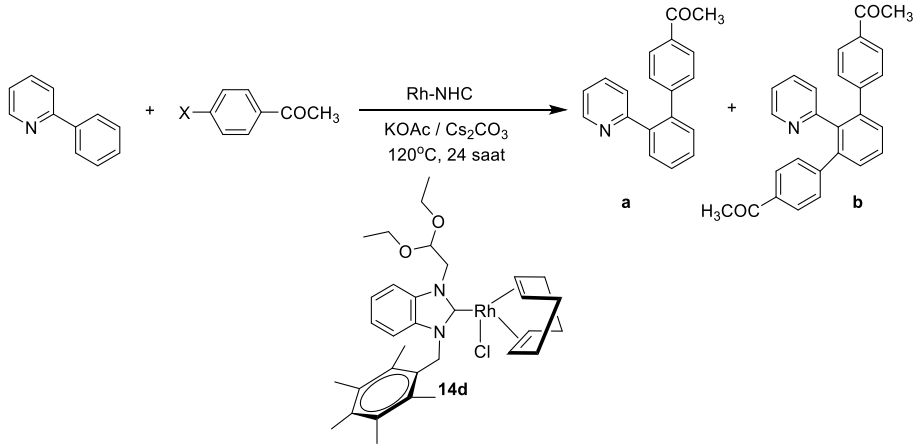
Bu amaçla proje kapsamında azota bağlı farklı hacimli ve fonksiyonel grup içeren alkil grupları bağlanarak karben öncülleri sentezlenerek (LHX), karakterizasyonları uygun spektroskopik yöntemlerle (^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, X-ray) yapılmıştır. Hazırlanan karben öncülleri uygun metal bileşikleriyle etkileştirilerek karşılık gelen Rh ve Ir *N*-heterosiklik karben kompleksleri hazırlanmıştır. Çalışmalar sırasında Co-NHC kompleksleri hazırlanamamıştır. Bu nedenle projenin B planı uygulamaya alınmış ve palladyum kompleksleri hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm komplekslerin yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle (^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, X-ray) yapıları aydınlatılmıştır. Hazırlanan komplekslerin C-H aktivasyonundaki katalitik özellikleri incelenmiştir

4.1. Rh-NHC katalizli 2-Fenilpiridinin Arilasyonu



2-Fenilpiridinin arilasyonu ile ilgili çalışmalar Rh-karben kompleksleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı, daha sonra 2-fenilpiridin (0.5 mmol), ArCl (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol) eklendi. Karışım 120°C'de 24 saat ısıtıldı. NMP uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı kolon kromatografisiyle (hekzan / etil asetat, 10/1) saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC yapıldı. Çizelge 1'de **14d** katalizörlüğüne gerçekleştirilen tepkimelere ait şartlar ve 2-fenilpiridine göre belirlenen verimler (%) ve optimizasyon şartları görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde bu katalizör sisteminin, 2-fenilpiridinin diarilasyonunda aktif olduğu görülmüştür. Tepkimelerde klor türevleri aktivite göstermediğinden brom türevleri kullanılmıştır.

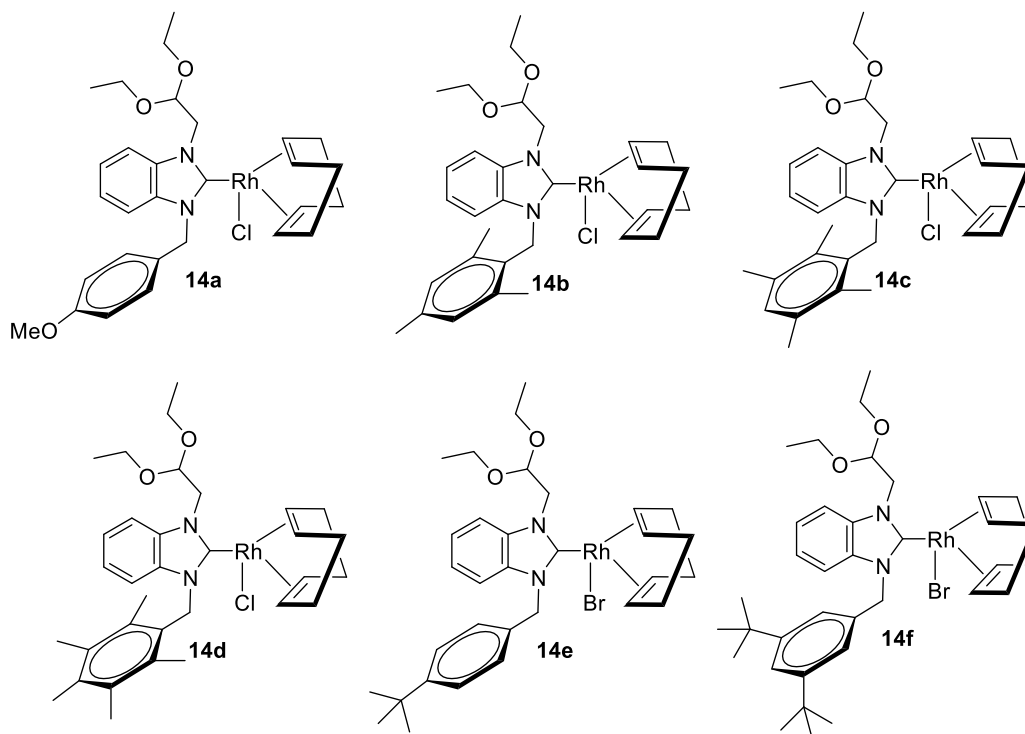
Çizelge 4.1. Rh / KOAc katalizörlüğünde 2-fenilpiridinin arilasyonunda optimizasyon şartları^a



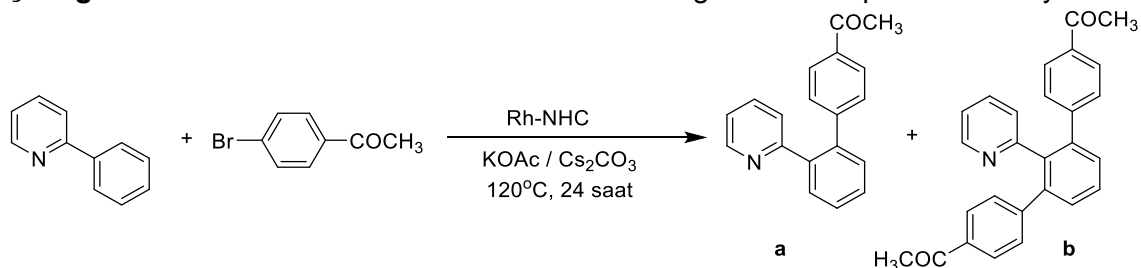
Deney No	ArX	Dönüşüm (%)	a (%)	b (%)
1	H ₃ CO-C ₆ H ₄ -Cl	-	-	-
2		9	-	100 ^b
3	H ₃ CO-C ₆ H ₄ -Br	86	-	100 ^c
4		92	-	100

^aReaksiyon şartları: KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı, daha sonra 2-fenilpiridin (0.5 mmol), ArCl (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol) eklendi. % Dönüşüm ve ürünler GC ile belirlendi. ^bSadece KOAc kullanıldı. ^cSadece Cs₂CO₃ kullanıldı.

Tepkime optimum koşulları belirlendikten sonra sentezlenen kompleksler kullanılarak denemeler yapılmıştır. Sonuçlar ve kullanılan katalizörler Çizelge 4.2-4.4'de verilmiştir.

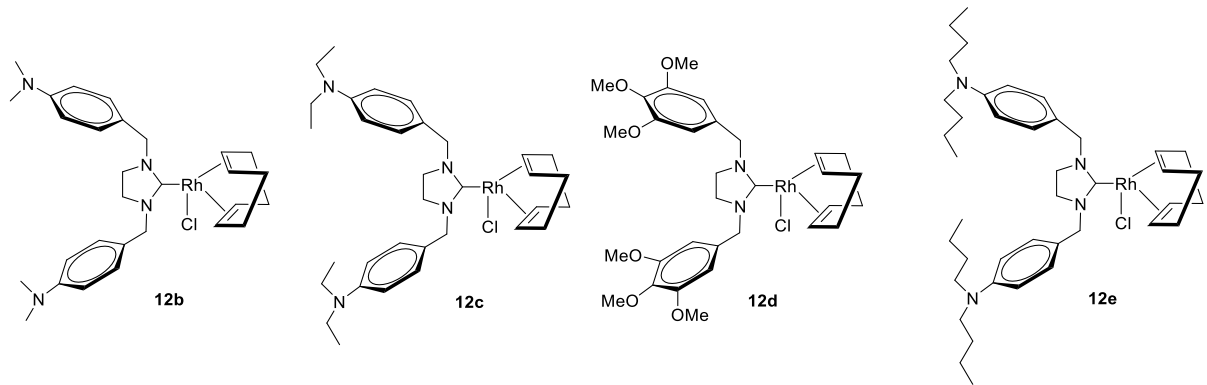


Çizelge 4.2. Benzimidazoliden-Rh / KOAc katalizörlüğünde 2-fenilpiridinin arilasyonu^a

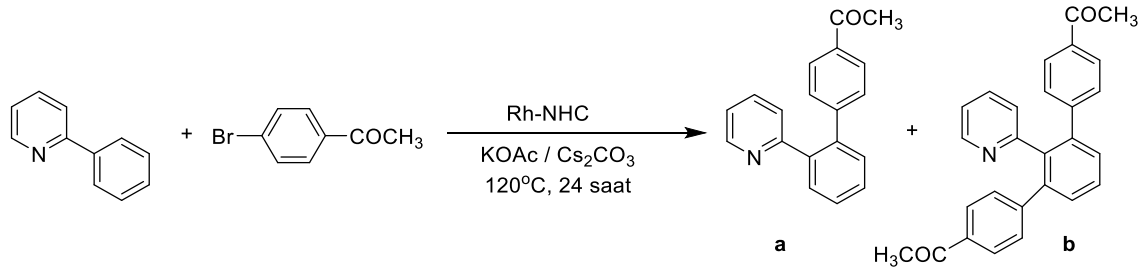


Deney No	Rh-NHC	Dönüşüm (%)	a (%)	b (%)
1	14a	60	-	100
2	14b	68	-	100
3	14c	66	-	100
4	14d	92	-	100
5	14e	64	-	100
6	14f	68	6	94

^aReaksiyon şartları: KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı, daha sonra 2-fenilpiridin (0.5 mmol), ArBr (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol) eklendi. % Dönüşüm ve ürünler GC ile belirlendi.



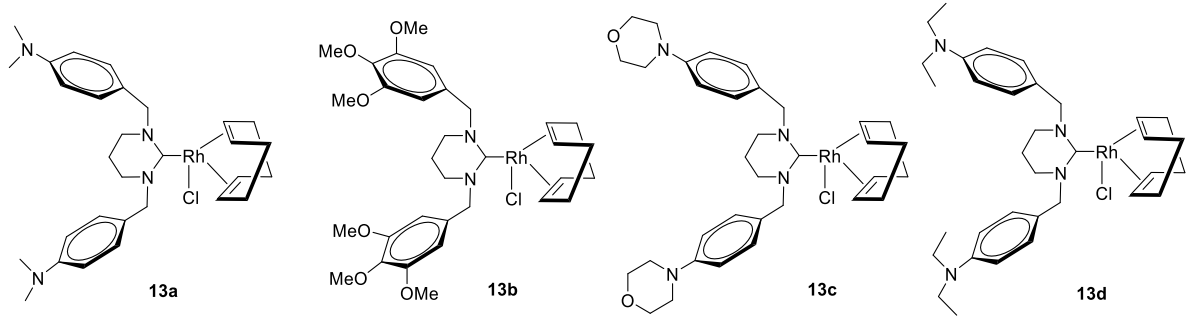
Çizelge 4.3. İmidazoliden-Rh / KOAc katalizörlüğünde 2-fenilpiridinin arilasyonu^a



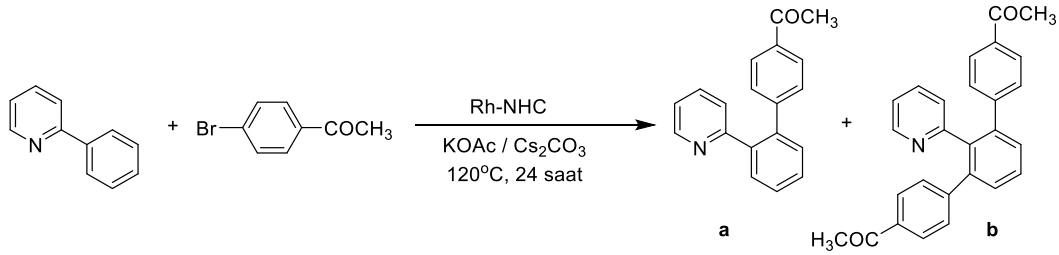
Deney No	Rh-NHC	Dönüşüm (%)	a (%)	b (%)
1	12b	75	-	100
2	12c	80	-	100
3	12d	84	-	100
4	12e	99	22	78

^aReaksiyon şartları: KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı, daha sonra 2-fenilpiridin (0.5 mmol), ArBr (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol) eklendi. % Dönüşüm ve ürünler GC ile belirlendi.

Çizelge 4.2-4.4 incelendiğinde Rh-NHC komplekslerinin 2-fenilpiridin bromaestofenonla arilasyonunda aktif katalizörler olduğu görülmektedir. Komplekslerin tamamında diarillenmiş ürün oluşmuştur. **14f** Kompleksi katalizör olarak kullanıldığına monoaril ürün oluştuğu da gözlenmiştir (Çizelge 4.2, deney no 6). İmidazolidin-Rh kompleksleri katalizör olarak kullanıldığında diarilasyon ürün oluşumlarının daha yüksek dönüşümlerle gerçekleştiği gözlenmiştir (Çizelge 4.3).



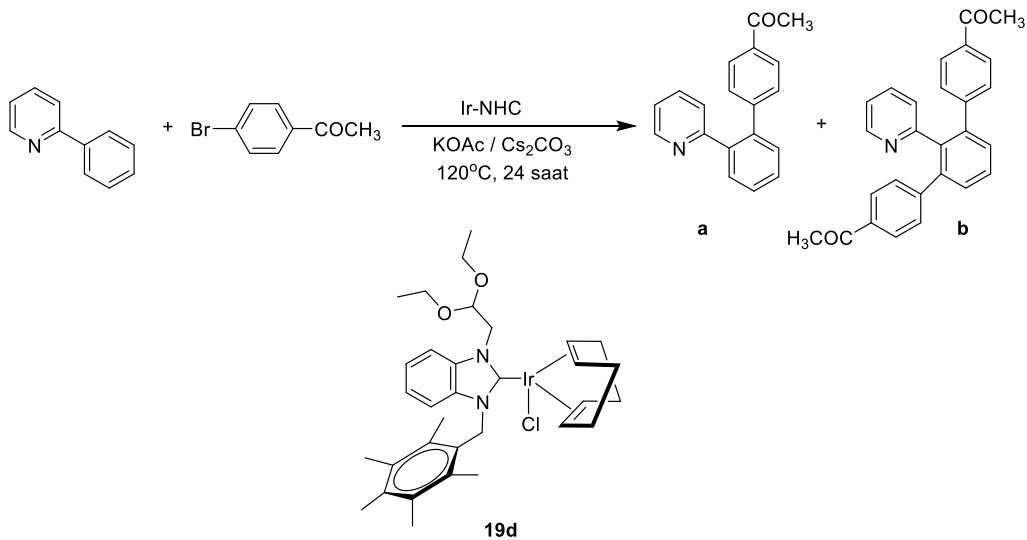
Çizelge 4.4. Tetrahidropirimidin-Rh / KOAc katalizörlüğünde 2-fenilpiridinin arilasyonu^a



Deney No	Rh-NHC	Dönüşüm (%)	a (%)	b (%)
1	13a	75	-	100
2	13b	54	-	100
3	13c	58	-	100
4	13d	53	-	100

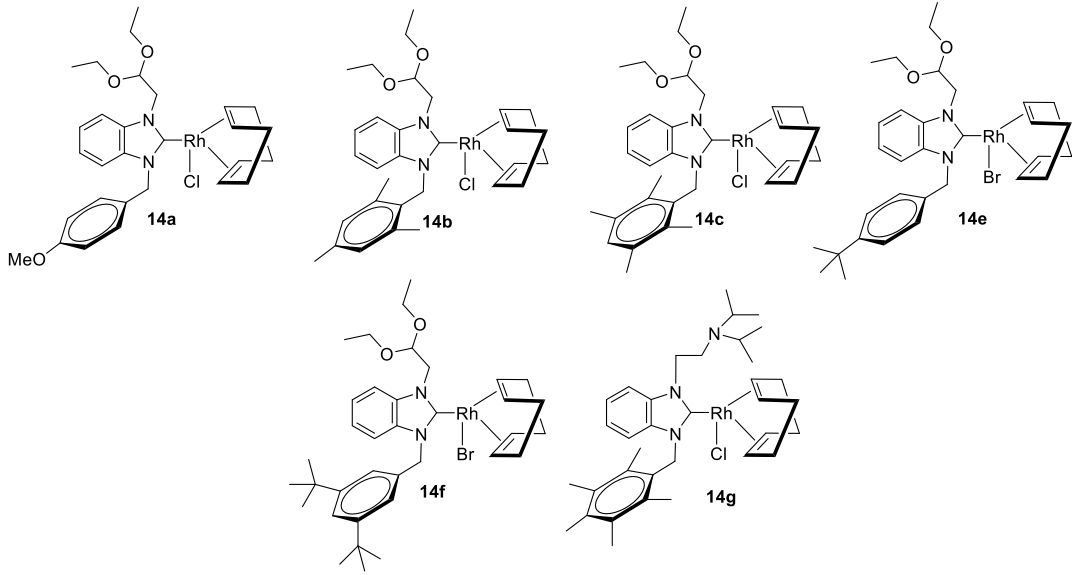
^aReaksiyon şartları: KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı, daha sonra 2-fenilpiridin (0.5 mmol), ArBr (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol) eklendi. % Dönüşüm ve ürünler GC ile belirlendi.

Aynı tepkimede Ir-NHC katalizörü kullanılmış fakat aktivite gözlenmemiştir. Bu nedenle çalışmalara Rh-NHC kompleksleri ile devam edilmiştir.

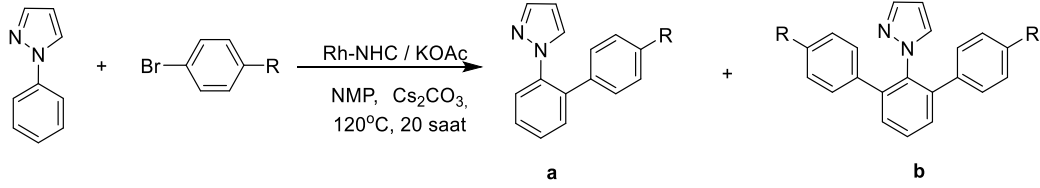


4.2. Rh-NHC katalizli 1-Fenilpirazolün Arilasyonu

2-Fenil piridinin arilasyonuna benzer olarak 1-fenilpirazol arilasyonunda benzer şartlarda gerçekleştirilmiştir. KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı, daha sonra 1-fenilpirazol (0.5 mmol), ArBr (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol) eklendi. Karışım 120°C'de 24 saat ısıtıldı. NMP uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı kolon kromatografisiyle (hekzan / etil asetat, 10/1) saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC yapıldı. Çizelge 6-7' de tepkimelere ait şartlar ve verimler (%) görülmektedir.



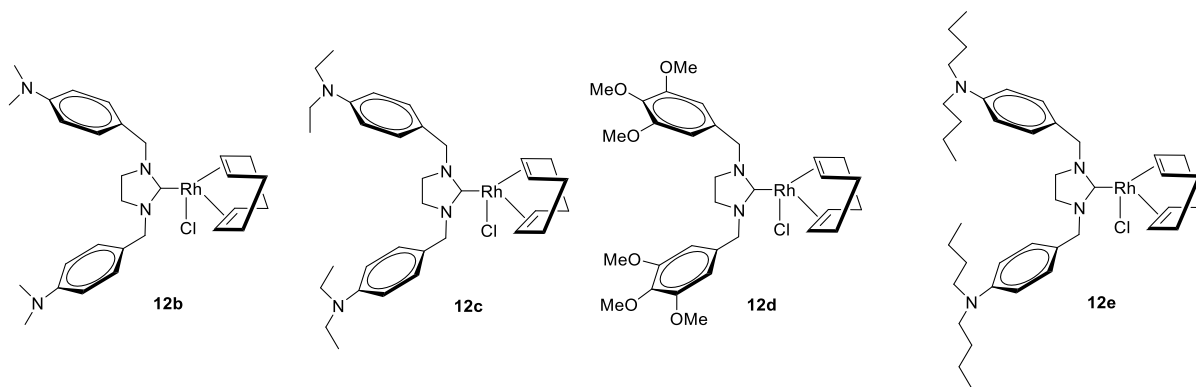
Çizelge 4.5. Benzimidazoliden-Rh / KOAc katalizörlüğünde 1-fenilpirazolün arilasyonu^a



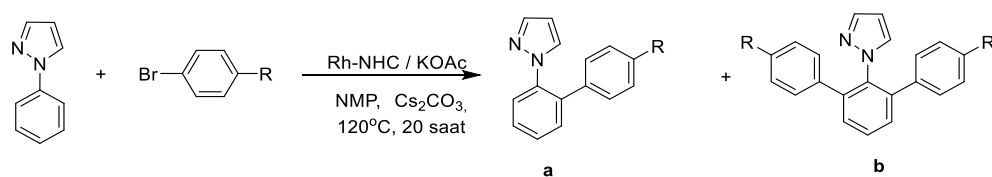
Deney No	Rh-NHC	ArBr	Dönüşüm (%)	a (%)	b (%)
1	14a		95	-	100
2	14b		99	-	100
3	14c		99	-	100
4	14e		76	35	65
5	14f		81	-	100
6	14a		80	75	25
7	14b		94	63	37
8	14c		96	74	26
9	14e		82	60	40
10	14f		100	11	89
11	14g		94	69	31
12	14a		86	-	100
13	14b		83	9	91
14	14c		80	30	70
15	14e		64	10	90
16	14f		71	29	71
17	14g		86	7	9

^aReaksiyon şartları: KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı, daha sonra 1-fenilpirazol (0.5 mmol), ArBr (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol) eklendi. % Dönüşüm ve ürünler GC ile belirlendi.

14a-14g Katalizörleri varlığında 1-fenilpirazolün çeşitli aril bromürler ile direkt arilasyonu gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.5 incelendiğinde elektron açısından fakir 4-bromoasetofenon kullanıldığında, % 76-99 dönüşümlerle diarilasyon ürünlerinin oluştuğu görülmüştür (Çizelge 4.5, deney no 1-5). Bromobenzen kullanıldığında monoarilasyon ürünlerinin oluştuğu gözlenmiştir (Çizelge 4.5, deney no 6-11). Elektron açısından zengin bir aril bromür olan 4-bromotoluen de yüksek dönüşümler elde edilmiş ve diarillenmiş ürünlerin yanısıra monoarillenmiş ürünlerde elde edilmiştir (Çizelge 4.5, deney no 12-17).



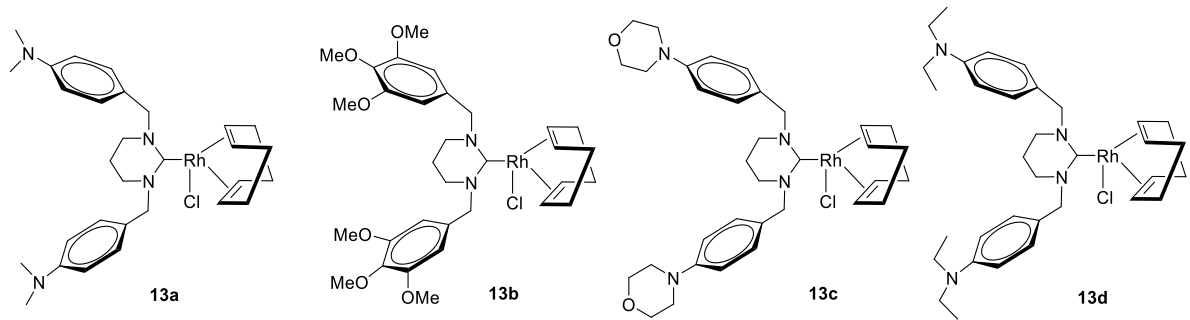
Çizelge 4.6. İmidazoliden-Rh / KOAc katalizörlüğünde 1-fenilpirazolün arilasyonu^a



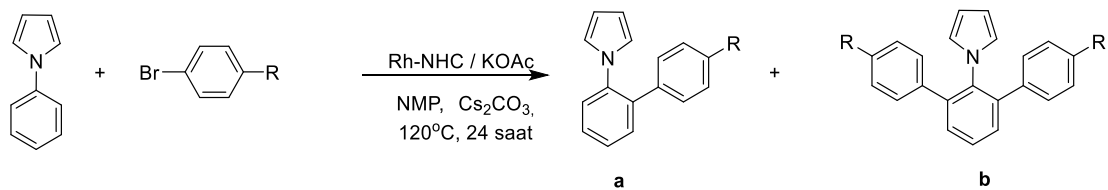
Deney No	Rh-NHC	ArBr	Dönüşüm (%)	A (%)	b (%)
1	12b		81	-	100
2	12c		97	-	100
3	12d		83	-	100
4	12b		92	78	22
5	12c		92	61	39
6	12d		73	60	40
7	12e		93	70	30
8	12b		84	12	88
9	12c		84	14	86
10	12d		78	-	100
11	12e		27	-	100

^aReaksiyon şartları: KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı, daha sonra 1-fenilpirazol (0.5 mmol), ArBr (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol) eklendi. % Dönüşüm ve ürünler GC ile belirlendi.

12b-12e Katalizörleri varlığında 1-fenilpirazolün çeşitli aril bromürler ile direkt arilasyonu gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.6). 4-Bromoasetofenon kullanıldığında, % 81-97 dönüşümlerle diarilasyon ürünlerinin oluştuğu görülmüştür (Çizelge 4.6, deney no 1-3). Bromobenzen kullanıldığında monoarilasyon ürünlerinin oluştuğu gözlenmiştir (Çizelge 4.6, deney no 4-7). Elektron açısından zengin bir aril bromür olan 4-bromotoluen de yüksek dönüşümler elde edilmiş ve diarillenmiş ürünlerin yanısıra aza da olsa monoarillenmiş ürünlerde elde edilmiştir (Çizelge 4.6, deney no 8-11).



Çizelge 4.7. Tetrahidropirimidin-Rh / KOAc katalizörlüğünde 1-fenilpirazolün arilasyonu^a

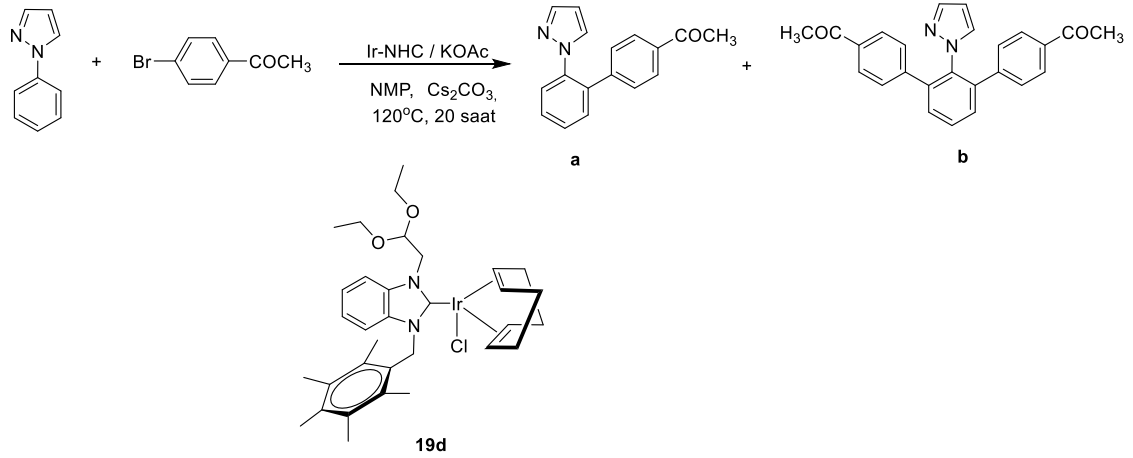


Deney No	Rh-NHC	Dönüşüm (%)	A (%)	b (%)	
1	13a	65	-	100	
2	13b		-	100	
3	13c		-	100	
4	13d		-	100	
5	13a		76	93	7
6	13b		89	11	
7	13c		88	8	
8	13d		52	10	
9	13a		73	10	90
10	13b		83	3	97
11	13c		69	40	60
12	13d		77	11	89

^aReaksiyon şartları: KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı, daha sonra 1-fenilpirazol (0.5 mmol), ArBr (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol) eklendi. % Dönüşüm ve ürünler GC ile belirlendi.

13a-13d Katalizörleri varlığında 1-fenilpirazolün çeşitli aril bromürler ile direkt arilasyonu gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.7). 4-Bromoasetofenon kullanıldığında, % 61-65 dönüşümlerle diarilasyon ürünlerinin oluştuğu görülmüştür (Çizelge 4.7, deney no 1-4). Bromobenzen kullanıldığında monoarilasyon ürünlerinin daha fazla oranda oluştuğu gözlenmiştir (Çizelge 4.7, deney no 5-8). Elektron açısından zengin bir aril bromür olan 4-bromotoluen de yüksek dönüşümler elde edilmiş ve diarillenmiş ürünlerin yanısıra aza da olsa monoarillenmiş ürünlerde elde edilmiştir (Çizelge 4.7, deney no 9-12).

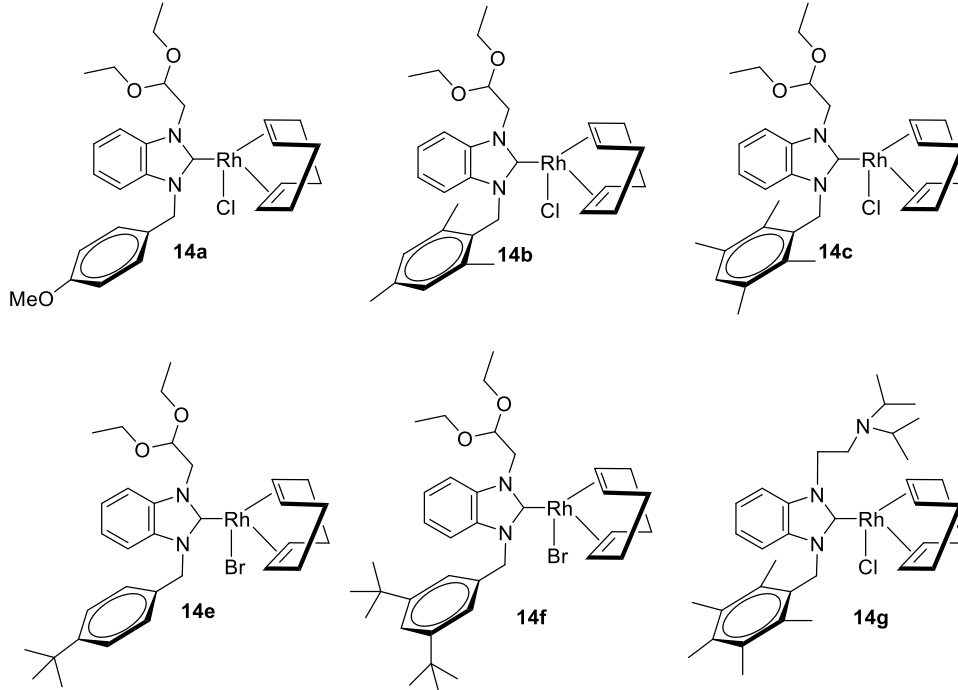
Aynı tepkimede Ir-NHC katalizörü kullanılmış fakat katalitik aktivite gözlenmemiştir.



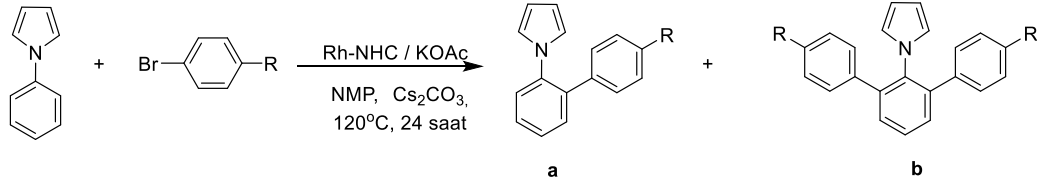
4.3. Rh-NHC katalizli 1-Fenilpirolün Arilasyonu

1-Fenilpirazolün arilasyonuna benzer olarak 1-fenilpirolün arilasyonunda benzer şartlarda gerçekleştirilmiştir.

KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı, daha sonra 1-fenilpirol (0.5 mmol), ArBr (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol) eklendi. Karışım 120°C'de 24 saat ısıtıldı. NMP uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı kolon kromatografisiyle (hekzan / etil asetat, 10/1) saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC yapıldı. Sonuçlar ve kullanılan katalizörler Çizelge 4.8-4.10'da verilmiştir.



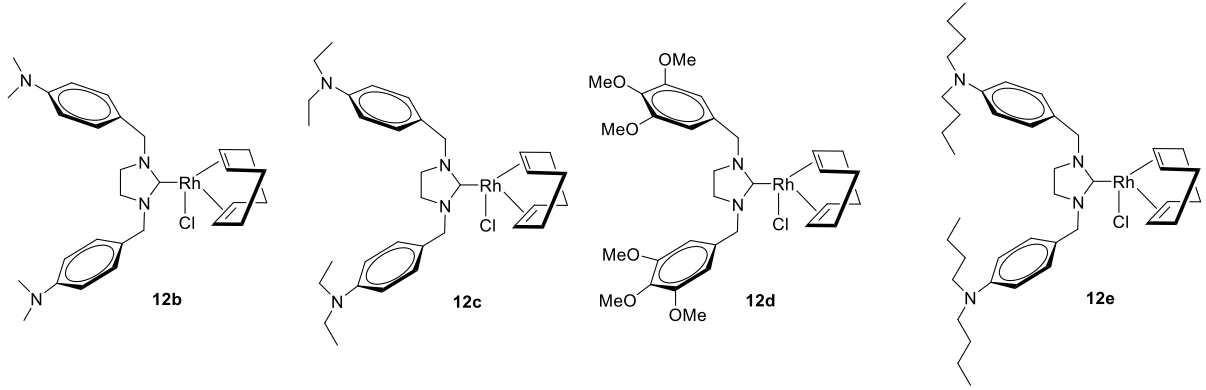
Çizelge 4.8. Benzimidazoliden-Rh / KOAc katalizörlüğünde 1-fenilpirolün arilasyonu^a



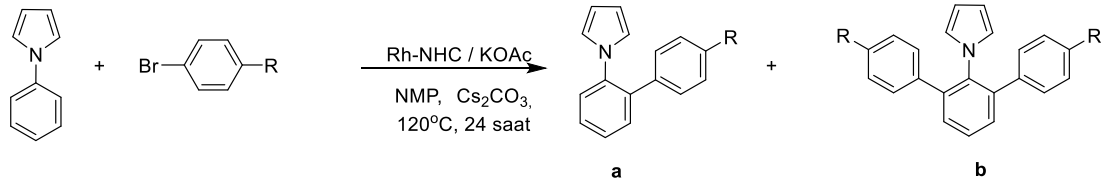
Deney No	Rh-NHC	ArBr	Dönüşüm (%)	a (%)	b (%)
1	14a		52	82	19
2	14b		94	80	20
3	14c		11	59	41
4	14e		100	-	100
5	14f		20	70	30
6	14g		20	66	34
7	14a		100	100	-
8	14b		100	100	-
9	14c		80	30	70
10	14e		99	96	4
11	14f		99	96	4
12	14g		98	97	3

^aReaksiyon şartları: KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı, daha sonra 1-fenilpirol (0.5 mmol), ArBr (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol) eklendi. % Dönüşüm ve ürünler GC ile belirlendi.

14a-14g Katalizörleri varlığında 1-fenilpirolün çeşitli aril bromürler ile direkt arilasyonu gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.8 incelendiğinde elektron açısından fakir 4-bromoasetofenon kullanıldığında, % 20-100 dönüşümlerle mono ve diarilasyon ürünlerinin oluştuğu görülmüştür (Çizelge 4.8, deney no 1-6). Bromobenzaldehit kullanıldığında daha yüksek dönüşümlerle monoarilasyon ürünleri elde edilmiştir (Çizelge 4.8, deney no 7-12).



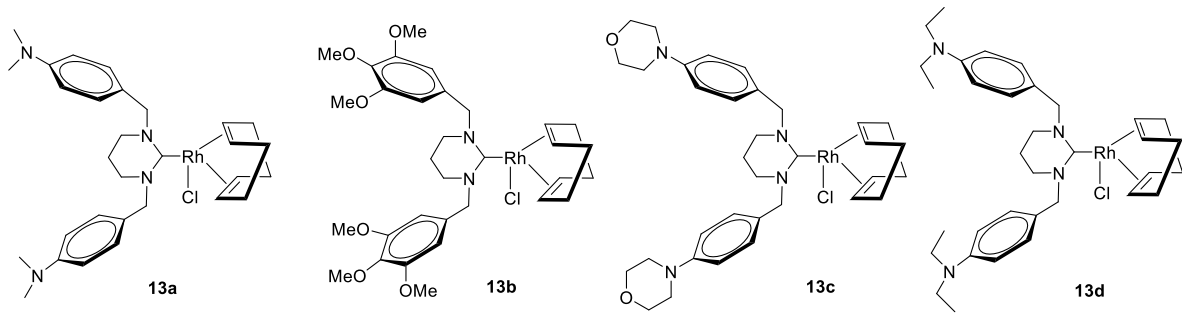
Çizelge 4.9. İmidazoliden-Rh / KOAc katalizörlüğünde 1-fenilpirolün arilasyonu^a



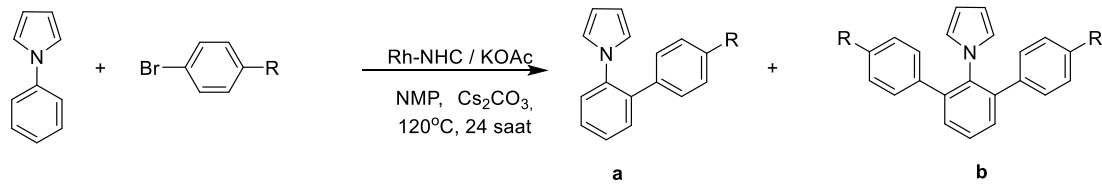
Deney No	Rh-NHC	ArBr	Dönüşüm (%)	A (%)	b (%)
1	12b		92	78	22
2	12c		92	61	39
3	12d		73	60	40
4	12e		93	70	30
5	12b		100	41	59
6	12c		98	97	3
7	12d		99	96	4
8	12e		99	96	4

^aReaksiyon şartları: KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı, daha sonra 1-fenilpirol (0.5 mmol), ArBr (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol) eklendi. % Dönüşüm ve ürünler GC ile belirlendi.

12b-12e Katalizörleri varlığında 1-fenilpirolün çeşitli aril bromürler ile direkt arilasyonu gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.9 incelendiğinde elektron açısından fakir 4-bromoasetofenon kullanıldığında, % 73-93 dönüşümlerle mono ve diarilasyon ürünlerinin oluştuğu görülmüştür (Çizelge 4.9, deney no 1-4). Bromobenzaldehit kullanıldığında daha yüksek dönüşümlerle monoarilasyon ürünleri elde edilmiştir (Çizelge 4.9, deney no 5-8).



Çizelge 4.10. Tetrahydropirimidin-Rh / KOAc katalizörlüğünde 1-fenilpirolün arilasyonu^a



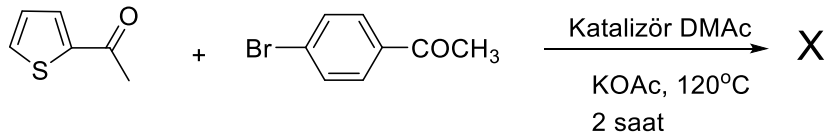
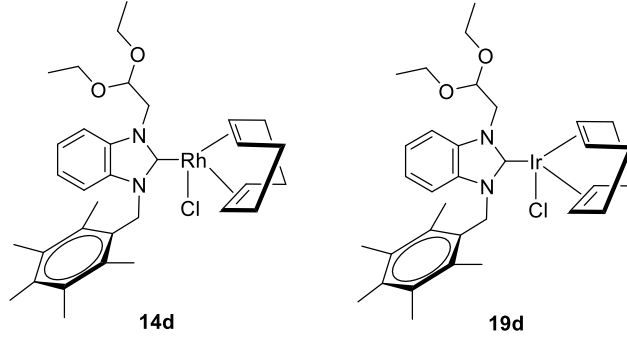
Deney No	Rh-NHC	Dönüşüm (%)	A (%)	b (%)	
1	13a	13	83	17	
2	13b		83	17	
3	13c		6	85	15
4	13d		38	76	24
5	13a	100	65	35	
6	13b		100	74	26
7	13c		99	83	17
8	13d		99	69	31

^aReaksiyon şartları: KOAc (0.05 mmol) ve Rh kompleksi (0.01 mmol) NMP (2 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı, daha sonra 1-fenilpirol (0.5 mmol), ArBr (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.5 mmol) eklendi. % Dönüşüm ve ürünler GC ile belirlendi.

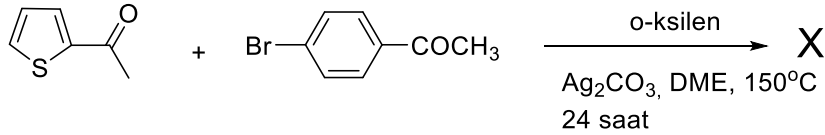
13a-12d Katalizörleri varlığında 1-fenilpirolün çeşitli aril bromürler ile direkt arilasyonu gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.10 incelendiğinde 4-bromoasetofenon kullanıldığında daha düşük verimlerle, % 6-38 dönüşümlerle mono ve diarilasyon ürünlerinin oluştuğu görülmüştür (Çizelge 4.10, deney no 1-4). Bromobenzaldehit kullanıldığında daha yüksek dönüşümlerle monoarilasyon ürünleri elde edilmiştir (Çizelge 4.9, deney no 5-8).

4.4. Rh-NHC katalizli 2-Asetiltiyofenin arilasyonu

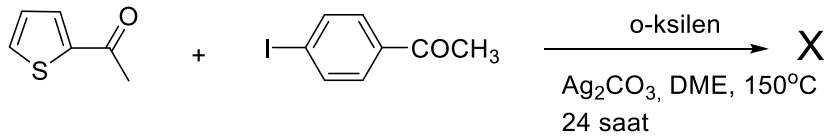
2-Asetiltiyofenin arilasyonu farklı tepkime şartlarında Ir ve Rh katalizörlüğünde denenmiş fakat aktivite gözlenmemiştir. İlk olarak DMAc içerisinde KOAc kullanılarak tepkime gerçekleştirilmiştir.



Bu tepkimeden sonuç alınamayınca çözüen değiştirilerek ortama Ag_2CO_3 ilavesi de yapılmıştır.

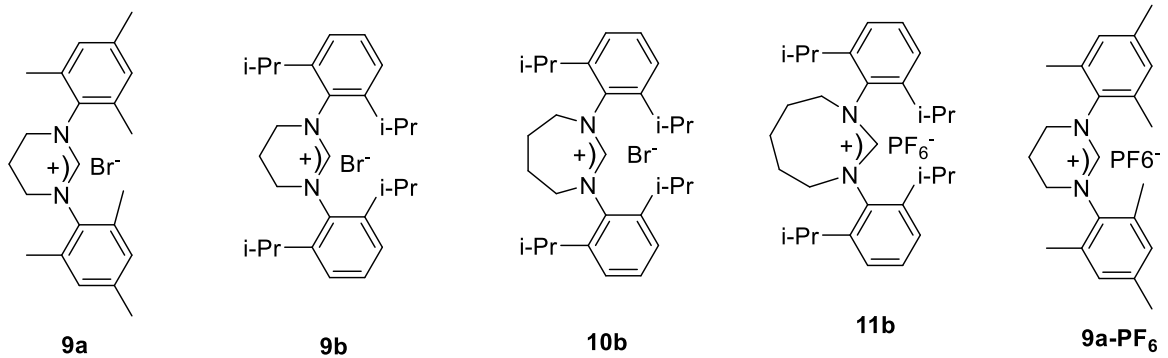


Aynı şartlarda iyodoasetofenonda tepkime vermemiştir.

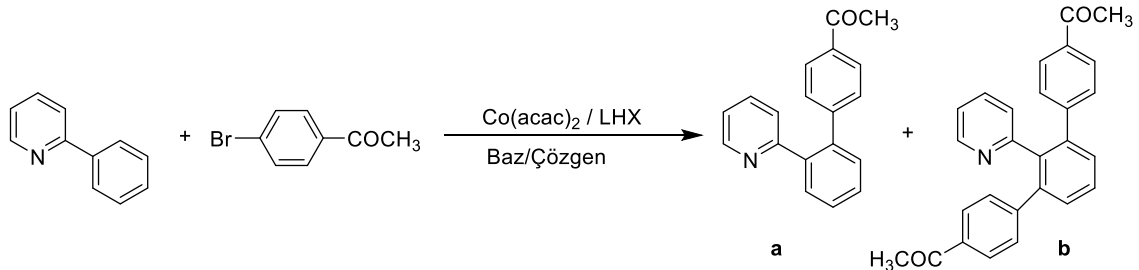


4.5. *In situ* ortamda Co-NHC katalizörlüğünde arilasyon tepkimesi

Co-NHC kompleksleri sentezlenemediğinden dolayı katalitik tepkimeleri *in situ* ortamda denendi. Bu amaçla 2-fenilpiridin (1 mmol), brombenzen (1.1 mmol) Co(acac)₂ (% 5 mol) ve LHX (% 20 mol) farklı çözümler ve farklı sıcaklıklarda etkileştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11’ de sunulmuştur.



Çizelge 4.11. Co(acac)₂ / LHX katalizörlüğünde *in situ* ortamda 2-fenilpiridin arilasyonu



Deney No	LHX (%20 mol)	Baz (%20 mol)	Çözücü	Zaman (saat)	Sıcaklık °C	b (%)
1	9b	KOBü ^t	Dioksan	12	70	3
2	9b	Cs ₂ CO ₃	Dioksan	12	70	5
3	9b	Cs ₂ CO ₃	THF	12	70	9
4	9b	Cs ₂ CO ₃	NMP	12	120	8
5	9a	KOBü ^t	THF	3	70	33

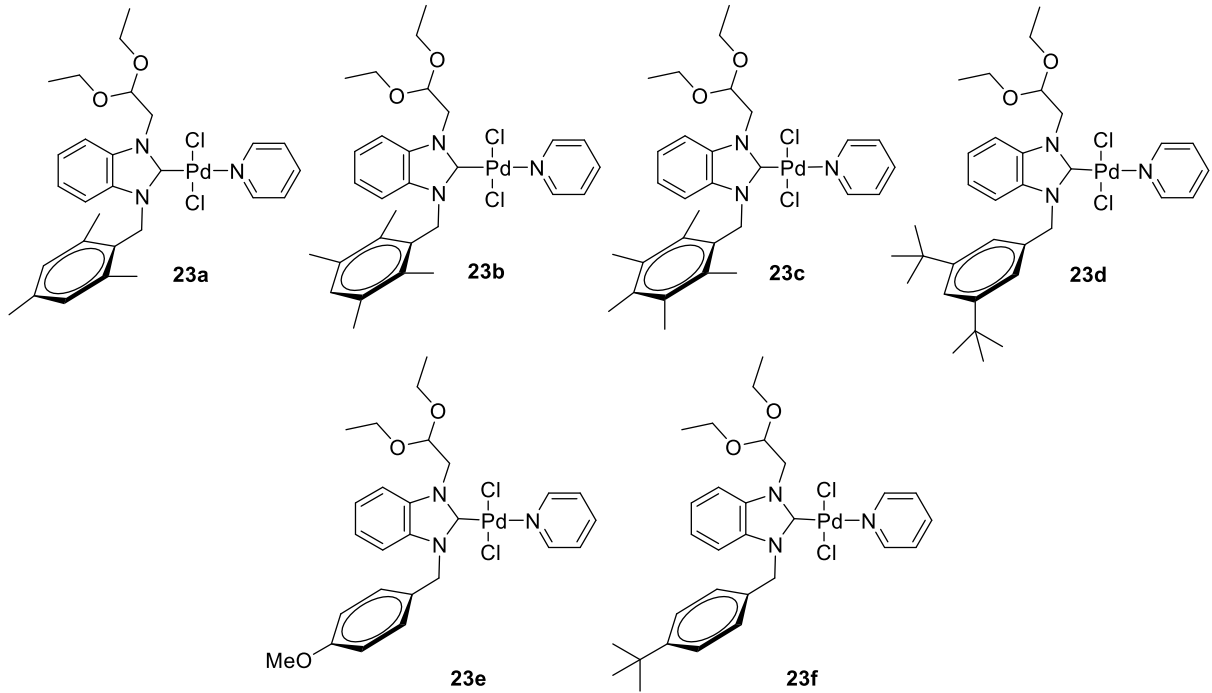
6	9a-PF₆	KOBü ^t	THF	3	70	10
7	9b	KOBü ^t	THF	6	70	29
8	9a	KOBü ^t	THF	6	70	77
9	9a-PF₆	KOBü ^t	THF	6	70	28
10	9b	KOBü ^t	THF	6	70	28
11	9b	KOBü ^t	THF	6	Oda sıcaklığı	18
12	9b	KOBü ^t	THF	12	70	39
13	10b	KOBü ^t	THF	12	70	10
14	11b	KOBü ^t	THF	12	70	15
15	11b	KOBü ^t	THF	24	70	12
16	9b	KOBü ^t	THF	24	70	31
17	9a	KOBü ^t	THF	24	Oda sıcaklığı	19

4.6. Pd-PEPPSI komplekslerinin C-H bağ aktivasyonu tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri

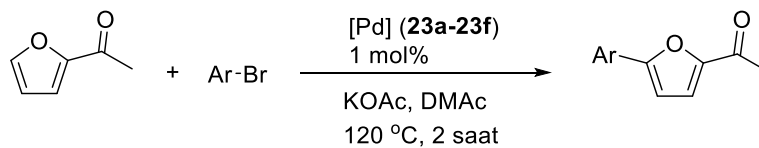
Proje kapsamında sentezlenen PEPPSI tipi palladyum-NHC kompleksleri, izoksazol, tiyazol, imidazol, furan, tiyofen ve pirol türevleri gibi hetaroaromatik bileşiklerin aril halojenürler ile direkt C-H bağ arilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanıldı.

4.6.1. Pd-PEPPSI komplekslerinin katalizörlüğünde 2-asetilfuran, 2-asetiltiyofen ve 2-furaldehitin C-5 arilasyonu

23e-23f Pd-PEPPSI kompleksleri, 2-asetilfuran ve 2-asetiltiyofen'in aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Palladyum katalizli direkt arilasyon tepkimelerinde çözücü olarak DMAc'nın, baz olarak KOAc'ın kullanılması sonucu başarılı sonuçlar elde edildiği literatürdeki çalışmalarda mevcuttur. Bu nedenle çözücü olarak DMAc ve baz olarak KOAc seçilmiştir. Argon gazı altında 10 mL'lik bir schlenke Pd-NHC-PEPPSI kompleksi (1 mol%), KOAc (1,0 mmol), aril halojenür (1,0 mmol), tiyofen türevi (2,0 mmol) ve DMAc (2 mL) eklendi. Karışım 120 °C'de 2 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözelti filtreden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün *n*-heksan/Et2O karışımı (5:1) ile yıkandı ve mikro silikajel kolonundan CH₂Cl₂ varlığında geçirildi. Ürün dönüşüm ve verimi GC ile belirlendi. Arilbromüre göre hesaplanan verimler Çizelge 4.12-4.13'de verilmiştir.



Çizelge 4.12. 2-Asetilfuranın palladyum katalizli C5-arilasyonu.^[a]



Deney No	Aril bromür	[Pd]	Ürün	Dönüşüm (%)	Verim ^[b] (%)
1		23a		95	78
2		23b		100	73
3		23c		100	71
4		23d		100	80
5		23e		95	76
6		23f		100	80
7		23a		100	69
8				23b	
9	23c		100	75	
10	23d		100	89	
11	23e		100	82	
12	23f		100	85	
13			23a		
14		23b	92		92
15		23c	100		90
16		23d	100		90
17		23e	90		71
18		23f	94		76
19		23a		100	86
20		23b		100	84
21		23c		100	87
22		23d		100	85
23		23e		85	69
24		23f		96	80
25		23a		100	71
26		23b		100	81
27		23c		100	74
28		23d		100	85
29		23e		100	79
30		23f		100	84
31 ^[c]		-		0	0
32 ^[d]		23d		100	85
33 ^[e]		23d		60	81

[a] Tepkime şartları: [Pd] (0.01 mmol), 2-asetilfuran (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 120 °C, 2 saat.

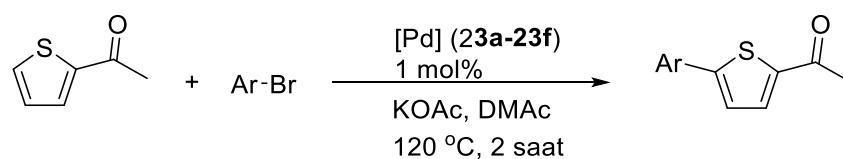
[b] Verimler arilbromür esas alınarak GC ile belirlenmiştir.

[c] Pd katalizörü kullanılmamıştır.

[d] Tepkime 1 saatte gerçekleştirilmiştir.

[e] Tepkime 0,5 saatte gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.13. 2-Asetiltiyofenin palladyum katalizli C5-arilasyonu.^[a]



Deney No	Aril bromür	[Pd]	Ürün	Dönüşüm (%)	Verim ^[b] (%)
1		23a		95	81
2		23b		100	86
3		23c		100	89
4		23d		100	92
5		23e		100	86
6		23f		100	90
7		23a		100	69
8		23b		100	71
9		23c		100	74
10		23d		100	74
11		23e		97	72
12		23f		100	85
13		23a		95	87
14		23b		92	88
15		23c		95	85
16		23d		94	83
17		23e		90	67
18		23f		100	83
19		23a		100	91
20		23b		100	83
21		23c		100	86
22		23d		100	84
23		23e		90	65
24		23f		96	79
25		23a		97	89
26		23b		100	87
27		23c		100	90
28		23d		100	88
29		23e		100	84
30		23f		100	85

[a] Tepkime şartları: [Pd] (0.01 mmol), 2-asetilfuran (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 120 °C, 2 saat.

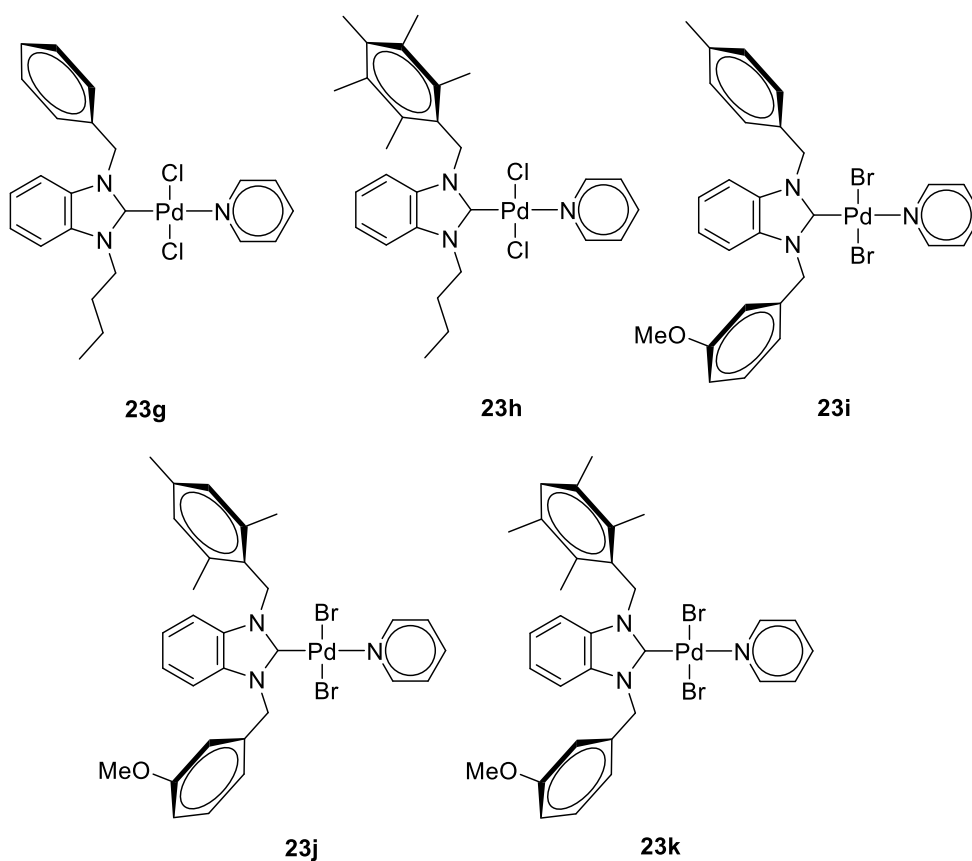
[b] Verimler arilbromür esas alınarak GC ile belirlenmiştir.

23a-23f katalizörleri varlığında 2-asetilfuran ve 2-asetiltiyofen bileşiklerinin, çeşitli (hetero)aril bromürler ile direkt arilasyonu gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.12 incelendiğinde, bromobenzen ve 2-asetilfuran etkileştirildiğinde % 68-90 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Çizelge 4.12, deney no 13-18). Elektron açısından zengin bir aril bromür olan 4-bromotoluen de yüksek verimler elde edilmiştir (Çizelge 4.12, deney no 19-24). 4-Bromobenzaldehit, tam dönüşümle birlikte % 69-89 GC verimleriyle C (5) -arillenmiş furanı vermiştir (Çizelge 4.12, deney no 7-12). Elektron açısından fakir 4-bromoasetofenon, % 71-80 verimlerle karşılık gelen 2-asetil-5- (4-asetilfenil) furan ürünlerini vermiştir (Çizelge 4.12, deney no 1-6). 3-Bromokuinolin 2-asetilfuran ile kullanıldığında, tam dönüşümle % 71-85 GC verimleri elde edildi (Çizelge 4.12, deney no 25-30). 25d katalizör varlığında % 85 verimle C (5) -arillenmiş 2-asetilfuran elde edildi. Palladyum katalizörünün tepkime üzerindeki etkisini incelemek için 120 °C sıcaklıkta, Pd-katalizörü olmadan 2 saat süreyle gerçekleştirilen ön denemede hiç ürün oluşmadığı GC sonuçları yardımıyla belirlenmiştir (Çizelge 4.12, deney no 31). 120 °C'de gerçekleştirilen bir dizi denemede, tepkime süreleri düzenli olarak düşürülmüştür. Tepkime süresi 1 saate düşürüldüğünde, verim üzerinde belirgin bir farklılık gözlenmemiştir (Çizelge 4.12, deney no 32). Fakat tepkime süresi 0.5 saate düşürüldüğünde, verimin % 81'e düştüğü gözlenmiştir (Çizelge 4.12, deney no 33).

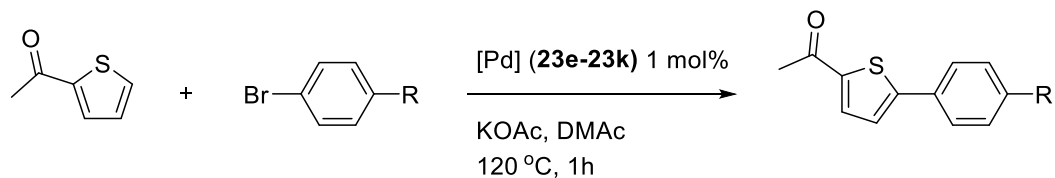
Aynı reaksiyon koşullarını kullanarak, Pd komplekslerinin 2-asetiltiyofenin doğrudan C(5)-arilasyonundaki aktivitesi de araştırıldı. Çizelge 4.13'te gösterildiği gibi, yüksek verimlerle C(5)-arillenmiş ürünler elde edildi. 2-Asetiltiyofenin bromobenzen ile reaksiyonu, sırasıyla **3a** ve **3b** katalizörlerinin varlığında % 87 ve % 88 verimle 5-fenil-2-asetiltiyofeni oluşturmuştur (Çizelge 4.12, deney no 13,14). 2-Asetiltiyofenin 4-bromotoluen ile reaksiyonu, **3a** ve **3c** katalizörlerin varlığında sırasıyla % 91 ve % 86 verimle beklenen ürünü vermiştir (Çizelge 4.12, deney no 19, 21). 2-Asetiltiyofenin 4-bromobenzaldehit ile reaksiyonundan **3f** katalizörü varlığında % 85 verimle beklenen ürün oluşmuştur. 2-Asetiltiyofen, 3-bromokinolin, bromobenzen, 4-bromotoluen, 4-bromobenzaldehit ve 4-bromoasetofenon ile arillendiğinde, katalizör olarak sadece % 1 mol Pd-kompleksleri (**23a-23f**) kullanılarak ürünler elde edildi. Sırasıyla % 84-90,% 67-88,% 65-91,% 69-85 ve % 81-92 verimler gözlemlendi. 2-Asetiltiyofenin 3-bromokinolin ile reaksiyonu incelendiğinde, C (5) -arillenmiş ürün **3c** katalizör varlığında % 90 GC verimle elde edildi (Çizelge 4.12, deney no 27).

Çizelgeler incelendiğinde genellikle, tüm komplekslerde yüksek verimler gözlenmiştir. Komplekslerin katalitik aktivitesi arasında önemli bir fark gözlenmemiştir.

Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri (**23g-23k**), furan ve tiyofen türevlerinin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Argon gazı altında 10 mL'lik bir schlenke Pd-NHC-PEPPSI kompleksi (1 mol%), KOAc (1,0 mmol), aril halojenür (1,0 mmol), tiyofen türevi (2,0 mmol) ve DMAc (2 mL) eklendi. Karışım 120 °C'de 2 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözelti filtreden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün *n*-heksan/Et₂O karışımı (5:1) ile yıkandı ve mikro silikajel kolonundan CH₂Cl₂ varlığında geçirildi. Ürün dönüşüm ve verimi GC ile belirlendi. Arilbromüre göre hesaplanan verimler Çizelge 4.14-4.15'de verilmiştir.



Çizelge 4.14. 23g-23k Kompleksleri katalizörlüğünde 2-asetiltiyofenin palladyum katalizli C(5)-arilasyonu.^[a]

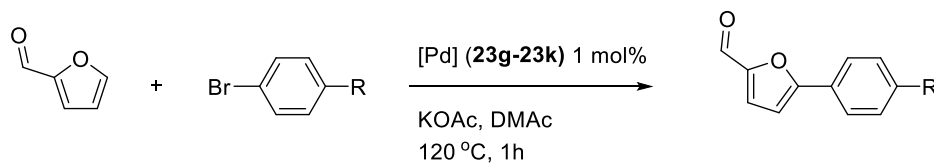


Deney No	Aril bromür	[Pd]	Ürün	Verim ^[b] (%)
1		23g		62
2		23h		59
3		23i		72
4		23j		75
5		23k		80
6		23g		73
7		23h		69
8		23i		64
9		23j		71
10		23k		81
11		23g		78
12		23h		76
13		23i		68
14		23j		80
15		23k		82
16		23g		83
17		23h		79
18		23i		68
19		23j		86
20		23k		90
21		23g		66
22		23h		54
23		23i		64
24		23j		70
25		23k		68
26		23g		69
27		23h		81
28		23i		75
29		23j		86
30		23k		92

[a] Tepkime şartları: [Pd] (0.01 mmol), 2-asetiltiyofen (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (1.5 mmol), DMAc (2 mL), 120 °C, 1 saat.

[b] Verimler arilbromür esas alınarak GC ile belirlenmiştir.

Çizelge 4.15. 23g-23k Kompleksleri katalizörlüğünde 2-furaldehitin palladyum katalizli C5- arilasyonu.^[a]



Deney No	Aril bromür	[Pd]	Ürün	Verim ^[b] (%)
1		23g		61
2		23h		69
3		23i		76
4		23j		73
5		23k		79
6		23g		65
7		23h		72
8		23i		80
9		23j		76
10		23k		83
11		23g		75
12		23h		70
13		23i		65
14		23j		75
15		23k		84
16		23g		75
17		23h		78
18		23i		80
19		23j		81
20		23k		80
21		23g		70
22		23h		69
23		23i		72
24		23j		74
25		23k		77
26		23g		71
27		23h		76
28		23i		80
29		23j		87
30		23k		83

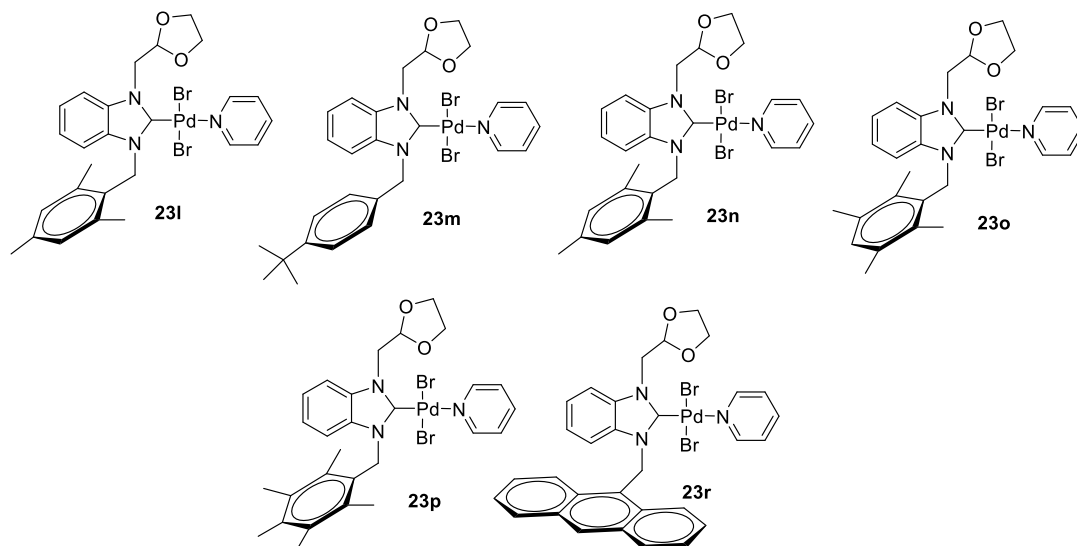
[a] Tepkime şartları: [Pd] (0.01 mmol), 2-asetilfuran (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (1.5 mmol), DMAc (2 mL), 120 °C, 1 saat.

[b] Verimler arilbromür esas alınarak GC ile belirlenmiştir.

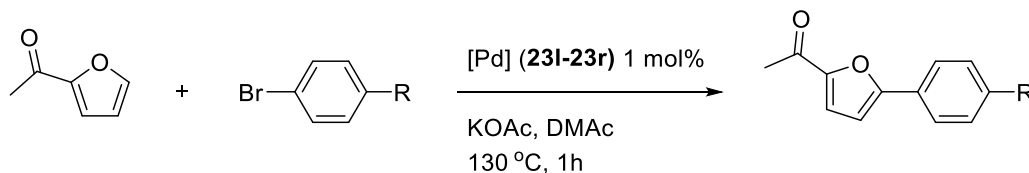
23g-23k Kompleksleri katalizörlüğünde, 2-asetiltiofenin çeşitli (hetero)aril bromürler ile doğrudan arilasyonu incelenmiş ve C(5)-arillenmiş tiyofen türevleri orta ila yüksek verimle elde edilmiştir. 2-Asetiltiofen, *p*-sübstitüye aril bromürler ve 3-bromokinolin ile arillendiğinde, katalizör olarak sadece % 1 mol Pd-kompleksleri (**23g-23k**) kullanılarak % 54-92 verimle arillenmiş ürünler elde edildi (Çizelge 4.13). 2-Asetiltiofenin bromobenzen ile reaksiyonu, 5-fenil-2-asetiltiofen sırasıyla **23j** ve **23k** katalizörlerinin varlığında % 80 ve % 82 verimle oluşturmuştur (Çizelge 4.13, deney no 14,15). 2-Asetiltiofenin *p*-bromobenzaldehit ile reaksiyonu, **23k** katalizörü varlığında % 81 verimle beklenen ürünü vermiştir (Çizelge 4.13, deney no 10). 2-Asetiltiofenin *p*-bromotoluen ile reaksiyonu, sırasıyla **23j** ve **23k** katalizörlerinin varlığında % 86 ve % 90 verimle beklenen ürün oluştu (Çizelge 4.13, deney no 19,20). Elektronca zengin *p*-bromoanisolün 2-asetiltiyopen ile reaksiyonu daha düşük verimlerle C5-arillenmiş ürün oluşturmuştur (Çizelge 4.13, deney no 21-25). 3-Bromokinolin kullanıldığında, orta ila yüksek verimde 3-(2-asetiltiofen-5-il)kinolin elde edilmiştir (Çizelge 4.13, deney no 26-30).

Aynı reaksiyon koşullarını kullanarak, 2-furaldehidin Pd katalizli doğrudan arilasyonu da gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.15'de gösterildiği gibi, yüksek verimli C(5)-arillenmiş ürünler elde edildi. Bromobenzen gibi nötr aril bromür kullanılarak 2-furaldehit için çok yakın verimler (% 65-84) elde edilmiştir (Çizelge 4.15, deney no 11-15). 2-Furaldehidin *p*-bromobenzaldehit gibi elektron açısından fakir aril bromür ile eşleşmesi daha yüksek verimlerle gerçekleşmiştir. *p*-Bromobenzaldehit, % 65-83 verimle (Çizelge 4.15, deney no 11-15) C(5)-arillenmiş ürünü vermiştir. Elektron açısından fakir *p*-bromoasetofenon kullanıldığında % 61 ila 79 verim aralığında karşılık gelen ürünleri elde edilmiştir (Çizelge 4.15, deney no 1-5). 2-Furaldehidin *p*-bromotoluen ve *p*-bromoanisol gibi elektronca zengin aril bromürlerle reaksiyonu incelendiğinde, 2-furaldehitli 4-bromotoluen için verimler % 75 ila 80 arasında iken *p*-bromoanisol % 69-77 verimle ürün oluşturmuştur (Çizelge 4.15, deney no 16-25). 2-Astiltiyofenele yapılan çalışmalarla benzer olarak 3-bromokuinolinin çok reaktif olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.15 deney no 26-30). Çizelge 4.14 ve 4.15 incelendiğinde **23j** ve **23k** komplekslerinin birkaç durum dışında, yüksek verimlerle ürün oluşumunu sağladıkları gözlenmiştir.

Dioksalan sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri (**23l-23r**), furan ve tiyofen türevlerinin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Ürün dönüşüm ve verimi GC ile belirlendi. Arilbromüre göre hesaplanan verimler Çizelge 4.16-4.18'de verilmiştir.



Çizelge 4.16. **23l-23r** Kompleksleri katalizörlüğünde 2-asetilfuranın palladyum katalizli C5-arilasyonu.^[a]

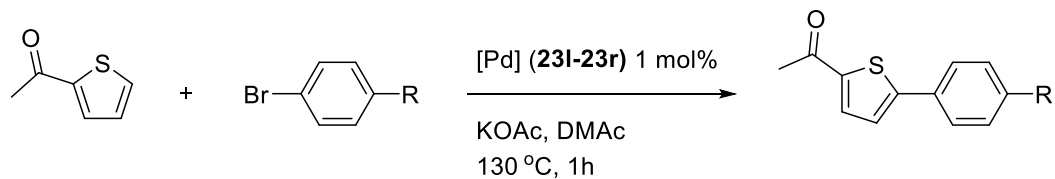


Deney No	Aril bromür	[Pd]	Ürün	Dönüşüm	Verim ^[b]
				(%)	(%)
1		23l		100	86
2		23m		100	90
3		23n		100	82
4		23o		88	78
5		23p		100	86
6		23r		98	85
7				23l	
8		23m		100	89
9		23n		96	72
10		23o		100	88
11		23p		95	86
12		23r		98	82

[a] Tepkime şartları: [Pd] (0.01 mmol), 2-asetilfuran (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 130 °C, 1 saat.

[b] Verimler arilbromür esas alınarak GC ile belirlenmiştir.

Çizelge 4.17. 23l-23r Kompleksleri katalizörlüğünde 2-asetiltiyofenin palladyum katalizli C(5)-arilasyonu.^[a]



Deney No	Aril bromür	[Pd]	Ürün	Dönüşüm (%)	Verim ^[b] (%)
1		23l		92	86
2		23m		99	92
3		23n		95	92
4		23o		94	64
5		23p		92	86
6		23r		99	92
7		23l		95	92
8		23m		94	64
9		23n		92	86
10		23o		99	92
11		23p		95	92
12		23r		94	64
13		23l		92	86
14		23m		99	92
15		23n		95	92
16		23o		94	64
17		23p		92	86
18		23r		99	92
19		23l		95	92
20		23m		94	64
21		23n		92	86
22		23o		99	92
23		23p		95	92
24		23r		94	64
25		23l		100	77
26		23m		90	86
27		23n		98	94
28		23o		92	92
29		23p		100	92
30		23r		100	94

[a] Tepkime şartları: [Pd] (0.01 mmol), 2-asetiltiyofen (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (1.5 mmol), DMAc (2 mL), 130 °C, 1 saat.

[b] Verimler arilbromür esas alınarak GC ile belirlenmiştir.

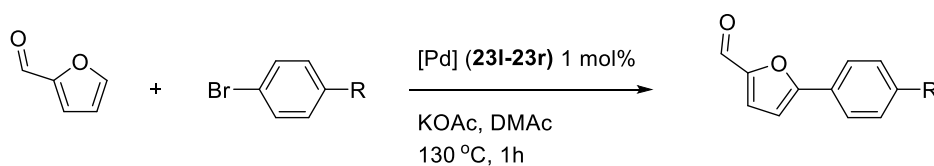
23I-23r Katalizörleri varlığında 2-asetilfuran ve 2-asetiltiyofen bileşiklerinin, çeşitli (hetero)aril bromürler ile direkt arilasyonu gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.16 incelendiğinde, bromobenzen ve 2-asetilfuran etkileştirildiğinde % 72-89 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Çizelge 4.16, deney no 7-12). Elektron açısından fakir 4-bromoasetofenon, % 78-90 verimlerle karşılık gelen 2-asetil-5-(4-asetilfenil) furan ürünlerini vermiştir (Çizelge 4.16, deney no 1-6).

Aynı reaksiyon koşullarını kullanarak, Pd komplekslerinin 2-asetiltiyofenin doğrudan C(5)-arilasyonundaki aktivitesi de araştırıldı. 2-Asetiltiyofen, 3-bromokinolin, bromobenzen, 4-bromanisol, 4-bromobenzaldehit ve 4-triflorometilbromobenzen ile arillendiğinde, katalizör olarak sadece % 1 mol Pd-kompleksleri (**23I-23r**) kullanılarak ürünler elde edildi. Çizelge 4.17'de gösterildiği gibi, yüksek verimlerle C(5)-arillenmiş ürünler elde edildi. 2-Asetiltiyofenin bromobenzen ile reaksiyonu, sırasıyla **23m** ve **23r** katalizörlerinin varlığında % 92 verimle 5-fenil-2-asetiltiofeni oluşturmuştur (Çizelge 4.17, deney no 14,15,18). 2-Asetiltiofenin 4-bromobenzaldehit ile reaksiyonundan **23o** katalizörü varlığında % 92 verimle beklenen ürün oluşmuştur. 2-Asetiltiyofenin 3-bromokinolin ile reaksiyonu incelendiğinde, C(5)-arillenmiş ürün **23n** ve **23r** katalizör varlığında % 94 verimle elde edilmiştir (Çizelge 4.17, deney no 27, 30).

Ayrıca, 2-furaldehitin (hetero)aril halojenürlerle doğrudan C5-arilasyonu için palladyum-karben kompleksleri, **23I-23r**, kullanılmıştır. 2-Aldehitfuranın (hetero)aril halojenürlerle doğrudan C5-arilasyonunun sonuçları Çizelge 4.18'de özetlenmiştir. 4-Bromobenzotrifluorür ve 2-furaldehit Pd-NHC katalizörü varlığında etkileştirildiğinde % 74-88 verim elde edilmiştir (Çizelge 4.18, deney no 1-6). Aril halojenür olarak 4-bromobenzaldehit kullanıldığında 1 saat sonunda % 72-87 verim elde edilmiştir (Çizelge 4.18, deney no 7-12). Aril halojenür olarak 4-bromobenzaldehit kullanıldığında, **23I** katalizör varlığında orta düzeyde verim (% 83) elde edilmiştir (Çizelge 4.18, deney no 13). 4-bromoanisol kullanıldığında da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu durumda 2-aldehit-5- (4-metoksifenil) % 73-79 veriminde elde edilmiştir (Çizelge 4.18, deney no 19-24). 2-Aldehidfuranın 3-bromokinolin ile reaksiyonu incelendiğinde, 23I katalizör varlığında % 90 GC verimle C(5)-arillenmiş ürün oluştuğu gözlenmiştir (Çizelge 4.18, deney no giriş 25).

Çizelgeler incelendiğinde genellikle, tüm komplekslerde yüksek verimler gözlenmiştir. Komplekslerin katalitik aktivitesi arasında önemli bir fark gözlenmemiştir.

Çizelge 4.18. **23l-23r** Kompleksleri katalizörlüğünde 2-furaldehitin palladyum katalizli C5- arilasyonu.^[a]



Deney No	Aril bromür	[Pd]	Ürün	Dönüşüm (%)	Verim ^[b] (%)
1		23l		84	74
2		23m		84	74
3		23n		84	74
4		23o		84	74
5		23p		84	74
6		23r		84	74
7		23l		99	72
8		23m		99	72
9		23n		99	72
10		23o		99	72
11		23p		99	72
12		23r		99	72
13		23l		90	83
14		23m		90	83
15		23n		90	83
16		23o		90	83
17		23p		90	83
18		23r		90	83
19		23l		83	73
20		23m		98	95
21		23n		83	73
22		23o		98	95
23		23p		83	73
24		23r		98	95
25		23l		83	73
26		23m		98	95
27		23n		83	73
28		23o		98	95
29		23p		83	73
30		23r		98	95

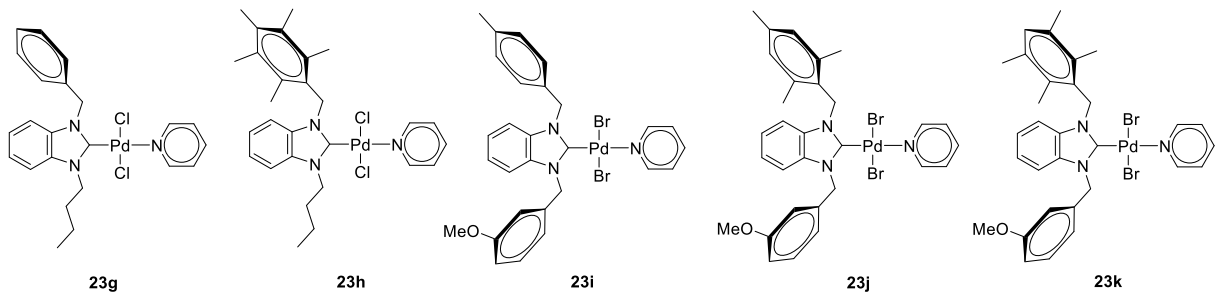
[a] Tepkime şartları: [Pd] (0.01 mmol), 2-furaldehit (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (1.5 mmol), DMAc (2 mL), 120 °C, 1 saat.

[b] Verimler arilbromür esas alınarak GC ile belirlenmiştir.

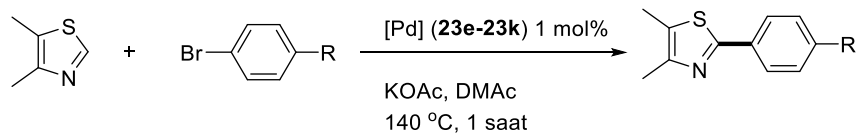
4.6.2. Pd-PEPPSI komplekslerinin katalizörlüğünde 4,5-Dimetiltiyazolün C-2 arilasyonu

23g-23k Palladyum kompleksleri, 4,5-dimetiltiyazol gibi azol bileşiklerinin aril halojenürler ile direkt arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Gerçekleştirilen palladyum katalizli direkt arilasyon tepkimelerinde çözücü olarak DMAc ve baz olarak KOAc kullanılmıştır. Ürün dönüşüm ve verimi GC ile belirlendi. Arilbromüre göre hesaplanan verimler Çizelge 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.19'da görüldüğü gibi aril halojenür olarak bromobenzen kullanıldığında, 1 saatin sonunda % 74-88 arasında değişen verimler elde edilirken (Çizelge 4.16, deney no 11-15). 4-Bromotoluen ve 4,5-dimetiltiyazol'ün 1saatlik tepkimesi sonucu % 63-84 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Çizelge 4.16, deney no 16-20). 4,5-Dimetiltiyazol'ün 4-bromobenzaldehit ile tepkimesi, 1 saat boyunca **23k** katalizörü varlığında % 94 verimle gerçekleşmiştir (Çizelge 4.16, deney no 10). 4-Bromoasetofenon kullanıldığında, % 69-75 arasında değişen yüksek verimlerde eşleşme ürünleri elde edilmiştir (Çizelge 4.16, deney no 1-5). Tepkimede 3-bromokinolin kullanıldığında, yüksek verimler elde edilmiştir ((Çizelge 4.16, deney no 25-30).



Çizelge 4.19. 4,5-Dimetiltiyazolün palladyum katalizli C2-arilasyonu.^[a]



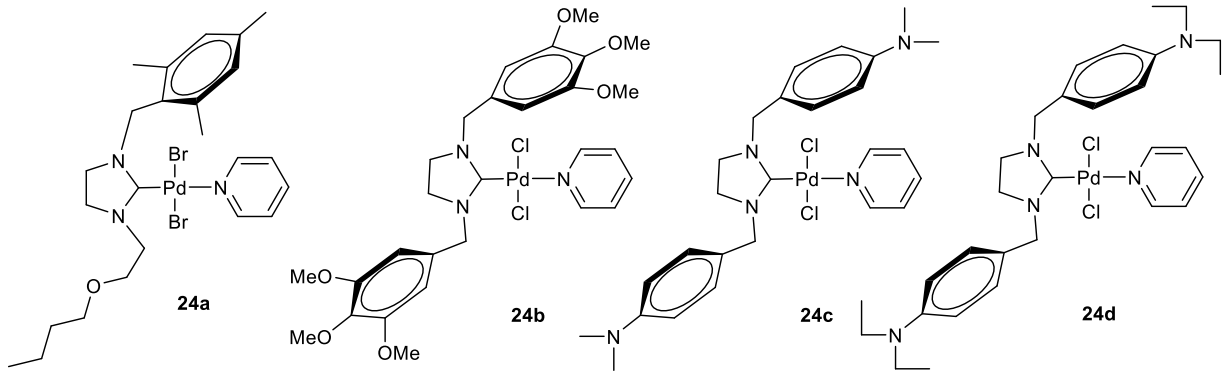
D deney No	Aril bromür	[Pd]	Ürün	Verim ^[b] (%)
1		23g		69
2		23h		76
3		23i		72
4		23j		76
5		23k		79
6				23g
7	23h		74	
8	23i		68	
9	23j		74	
10	23k		78	
11		23g		78
12		23h		70
13		23i		74
14		23j		84
15		23k		88
16		23g		63
17		23h		73
18		23i		70
19		23j		75
20		23k		84
21		23g		57
22		23h		72
23		23i		69
24		23j		73
25		23k		78

[a] Tepkime şartları: [Pd] (0.01 mmol), 4,5-dimetiltiyazol (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (1.5 mmol), DMAc (2 mL), 140 °C, 1 saat.

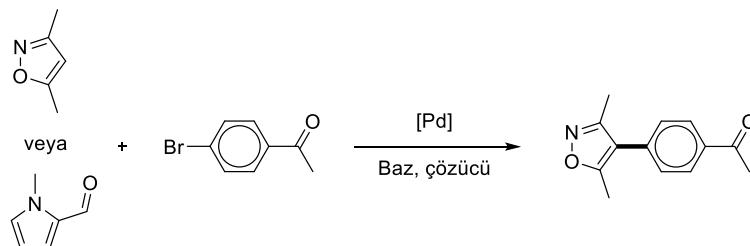
[b] Verimler arilbromür esas alınarak GC ile belirlenmiştir.

4.6.2. Pd-PEPPSI (24a-24d) komplekslerinin 3,5-Dimetilizoksazol ve 1-Metilpirol-2-karboksaldehit'in (Hetero)aril Halojenürlerle Direkt Arilasyonunda Katalizör Olarak Kullanılması

24a-24d Palladyum kompleksleri, 3,5-dimetilizoksazol'ün ve 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in (hetero)aril halojenürler ile direkt arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Gerçekleştirilecek tepkimelerdeki optimum koşulları belirlemek amacıyla 4-bromoasetofenon referans aril halojenür olarak seçilmiş ve tepkimenin verimi üzerinde katalizör miktarı, sıcaklık ve zaman gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Eşleşme ürünlerinin yapısal karakterizasyonu ¹H NMR spektrometrisi ile yapılmış, tepkime verimleri 4-bromoasetofenon miktarı esas alınarak GC spektroskopisi ile belirlenmiştir. Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarına ait seçilmiş sonuçlar Çizelge 4.20'de verilmiştir.



Çizelge 4.20. 3,5-Dimetilizoksazol ve 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in 4-bromoasetofenon ile palladyum katalizli direkt arilasyonunda optimum koşulların belirlenmesi.^a



Deney No	Heteroaromatik bileşik	[Pd] (mol-%)	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^c
1	3,5-Dimetilizoksazol	—	150	4	—	—
2	3,5-Dimetilizoksazol	Pd(OAc) ₂ (1)	150	4	80	74
3	3,5-Dimetilizoksazol	PdCl ₂ (1)	150	4	73	69
4	3,5-Dimetilizoksazol	24a (1)	150	4	100	99
5	3,5-Dimetilizoksazol	24b (1)	150	4	100	91
6	3,5-Dimetilizoksazol	24d (1)	150	4	100	94
7	3,5-Dimetilizoksazol	24e (1)	150	4	100	91
8	3,5-Dimetilizoksazol	24a (1)	120	4	100	99
9	3,5-Dimetilizoksazol	24a (1)	90	4	87	76
10	3,5-Dimetilizoksazol	24a (1)	120	2	100	98
11	3,5-Dimetilizoksazol	24a (1)	120	1	100	98
12	3,5-Dimetilizoksazol	24a (1)	120	0.5	84	77
13	3,5-Dimetilizoksazol	24a (0.5)	120	1	78	70
14	1-Metilpirol-2-karboksaldehit	24a (1)	150	1	100	98
15	1-Metilpirol-2-karboksaldehit	24a (1)	120	1	98	96
16	1-Metilpirol-2-karboksaldehit	24a (1)	90	1	75	73
17	1-Metilpirol-2-karboksaldehit	24a (0.5)	120	1	70	64

^a Tepkime şartları: 3,5-dimetilizoksazol (1.5 ekiv.), 1-metilpirol-2-karboksaldehit (2.0 ekiv.), 4-bromoasetofenon (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL).

^b Dönüşümler 4-bromoasetofenon esas alınarak GC spektroskopisi ile belirlenmiştir.

^c GC verimi.

Katalizörün tepkime üzerindeki etkisini incelemek için 3,5-dimetilizoksazol ve 4-bromoasetofenon 150 °C sıcaklıkta ve 4 saat süreyle Pd katalizörü olmadan etkileştirilmiş, fakat gerçekleştirilen bu ön denemede herhangi bir ürün oluşmadığı gözlenmiştir (Çizelge 4.20, deney no 1). Bu durum, tepkimenin Pd katalizörü olmadan gerçekleşmediğinin kanıtıdır. Aynı koşullar altında katalizör olarak ticari olarak temin edilen Pd(OAc)₂ veya PdCl₂ bileşiklerini kullanıldığında, tepkimede sırasıyla % 74 ve % 69 verim gözlenmiştir (Çizelge 4.20, deney no 2 ve 3). Daha sonra **24a**, **24b**, **24d** ve **24e** katalizörleri arasında en aktif katalizörü belirlemek için aynı tepkime, % 1 mol **24a**, **24b**, **24d** ve **24e** katalizörleri varlığında gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.20, deney no 4-7). Bu katalizörler varlığında tepkimede % 91-99 arasında değişen verimler gözlenmiştir. Bu ön denemelerin sonucunda **24a**, **24b**, **24d** ve **24e** katalizörleri arasında en aktif katalizörün % 99 verim sağlayan **24a** kompleksi olduğu sonucuna varılmıştır (Çizelge 4.20, deney no: 4). Daha sonra gerçekleştirilen denemelerde sıcaklığının verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tepkime sıcaklığı, **24a** katalizörü varlığında 150 °C'den 120 °C'ye düşürüldüğünde, 4 saatin sonunda tepkime verimi üzerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir (Çizelge 4.20, deney no 8). Fakat aynı koşullarda tepkime sıcaklığı 120 °C'den 90 °C'ye düşürüldüğünde, verimin % 76'ya düştüğü gözlenmiştir (Çizelge 4.20, deney no: 9). Bu nedenle tepkime için en ideal sıcaklığın 120 °C olması gerektiğine karar verilmiştir. Tepkime süreleri 120 °C sıcaklıkta düzenli olarak 4 saatten 1 saate kadar düşürüldüğünde, tepkime verimi üzerinde belirgin bir azalma gözlenmemiştir (Çizelge 4.20, deney no 10 ve 11). Fakat, tepkime süresi 1 saatten 30 dakikaya düşürüldüğünde, tepkime veriminin % 77'ye düştüğü gözlenmiştir (Çizelge 4.20, deney no 12). Bu sonuçların ardından tepkime süresinin 1 saat olması gerektiğine karar verilmiştir. Elde edilen bu sonuçların ardından katalizör miktarının tepkime verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Katalizör miktarı 120 °C sıcaklık ve 1 saat tepkime süresinde % 1 mol'den % 0.5 mol'e düşürüldüğünde, tepkime veriminin önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 4.20, deney no: 13).

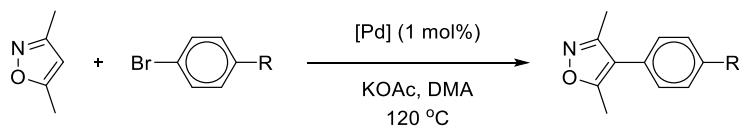
3,5-Dimetilizoksazol ile gerçekleştirilen bu ön denemelerden bazıları 1-metilpirol-2-karboksaldehit için de test edilmiştir. 1-Metilpirol-2-karboksaldehit'in 4-bromoasetofenon ile tepkimesi **24a** katalizörü varlığında 150 °C sıcaklıkta ve 1 saat tepkime süresinde % 96 verimle gerçekleşmiştir (Çizelge 4.20, deney no: 14). Tepkime sıcaklığı, 150 °C'den 120 °C'ye düşürüldüğünde, 1 saatin sonunda tepkimede % 96 verim gözlenmiştir (Çizelge 4.20, deney no 15). Fakat aynı koşullarda tepkime sıcaklığı 120 °C'den 90 °C'ye düşürüldüğünde, verimin % 73'e düştüğü gözlenmiştir (Çizelge 4.20, deney no 16). Katalizör miktarı 120 °C sıcaklık ve 1 saat tepkime süresi koşullarında % 1 mol'den % 0.5 mol'e düşürüldüğünde ise, tepkime veriminin önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 4.20, deney no: 17).

Gerçekleştirilen bu ön denemelerden sonra, 3,5-dimetilizoksazol'ün ve 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in 4-bromoasetofenon ile direkt arilasyonu için optimum koşulların % 1 mol katalizör yüklemesi varlığında, 120 °C sıcaklıkta ve 1 saatlik tepkime süresinde gerçekleştirilmesi gerektiğine karar verilmiştir.

Çizelge 4.20'den elde edilen bilgiler ışığında, **24a-24d** katalizörlerinin 3,5-dimetilizoksazol ve 1-metilpirol-2-karboksaldehit *para*-süstitüye aril bromürler, *orto*-süstitüye aril bromürler ve heteroaril bromürler gibi çeşitli (hetero)aril bromürler ile etkileştirilerek tepkimenin kapsamı genişletilmiş ve tepkimeye ait bazı sınırlamalar araştırılmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar Çizelge 4.21-4.26'da verilmiştir.

3,5-Dimetilizoksazol'ün çeşitli *para*-süstitüye aril bromürlerle direkt arilasyonu gerçekleştirilmiş ve C4 konumundan arillenmiş 3,5-dimetilizoksazol türevleri yüksek verimlerde elde edilmiştir. Ön denemelerde her ne kadar 1 saatte 4-bromoasetofenon ile yüksek verimle eşleşme ürünü elde edilmiş olsa da, aynı sürede diğer bazı *para*-süstitüye aril bromürler ile daha düşük verimler elde edilmiştir. Bu nedenle Çizelge 4.21'de, kullanılan aril bromürlerin en yüksek verimlerinin gözlendiği optimum tepkime süreleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.21. 3,5-Dimetilizoksazolün *para*-süstitüye aril bromürler ile palladyum katalizli direkt C4-arilasyonu.^a



Deney No	Aril bromür	[Pd]	Ürün	Zaman (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^c
1		24a		1	95	83
2		24b		1	85	78
3		24c		1	87	80
4		24d		1	84	77
5		24a		2	81	74
6		24b		2	75	70
7		24c		2	71	65
8		24d		2	73	66
9		24a		4	85	75
10		24b		4	73	67
11		24c		4	75	62
12		24d		4	70	60
13		24a		1	92	88
14		24b		1	90	85
15		24c		1	92	86
16		24d		1	87	81
17		24a		1	100	98
18		24b		1	94	88
19		24c		1	91	88
20		24d		1	92	85
21		24a		1	87	81
22		24b		1	80	73
23		24c		1	67	55
24		24d		1	61	50
25		24a		1	97	92
26		24b		1	92	81
27		24c		1	95	90
28		24d		1	87	81

^a Tepkime şartları: [Pd] (0.01 ekiv., 1 mol%), 3,5-dimetilizoksazol (1.5 ekiv.), aril bromür (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL), 120 °C.

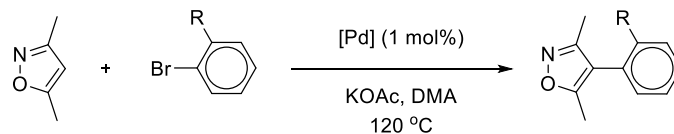
^b Dönüşümler aril bromür esas alınarak GC spektroskopisi ile belirlenmiştir.

^c GC verimi.

3,5-Dimetilizoksazol, bromobenzen ile etkileştirildiğinde, eşleşme ürünü 3,5-dimetil-4-fenilizoksazol % 77-83 arasında değişen verimlerle elde edilmiştir (Çizelge 4.21, deney no 1-4). *para*-Süstitüye fenil bromürler genel olarak bu tür tepkimelerde sterik bir engel oluşturmayan reaktiflerdir. Bir *para*-süstitüye fenil bromür olan 4-bromotoluen, **24a** katalizörü varlığında, 2 saatlik tepkime sonucu % 74 verimle 3,5-dimetil-4-(*p*-tolil)izoksazol bileşimini oluşturmuştur (Çizelge 4.21, deney no 5). Elektronca zengin bir aril bromür olan 4-bromoanisol kullanıldığında ise tepkime süresi 4 saate çıkarılmış ve bu sürenin sonunda % 60-75 arasında değişen verimlerle 3,5-dimetil-4-(4-metoksifenil)izoksazol elde edilmiştir (Çizelge 4.21, deney no 9-12). 3,5-Dimetilizoksazol'ün 4-bromobenzaldehit ile tepkimesi, 1 saat boyunca **24a** katalizörü varlığında % 88 verimle 4-(3,5-dimetilizoksazol-4-il)benzaldehit bileşimini oluşturmuştur (Çizelge 4.21, deney no 13). 4-Bromoasetofenon kullanıldığında, **24a** katalizörü varlığında yüksek verimde 4-(3,5-dimetilizoksazol-4-il)asetofenon bileşiği elde edilmiştir (Çizelge 4.21, deney no 17). 1-Bromo-4-florobenzen kullanıldığında ise 3,5-dimetil-4-(4-florofenil) izoksazol bileşiği % 50-81 arasında değişen verimlerle elde edilmiştir (Çizelge 4.21, deney no 21-24). 3,5-Dimetilizoksazol'ün 4-bromobenzotriflorür ile tepkimesi, **24a** ve **24c** katalizörleri varlığında % 92 ve % 90 verimle gerçekleşmiştir (Çizelge 4.21, deney no 25 ve 27).

Fenil bromürlerin *orto*- konumundaki süstitüentler genellikle sterik ve/veya koordinasyon özellikleri sebebiyle katalitik tepkilerin verimleri üzerinde önemli derecede sınırlayıcı bir etkiye sahiptir. Bu etkiyi araştırmak amacıyla 3,5-dimetilizoksazol'ün çeşitli *orto*-süstitüye aril bromürlerle direkt arilasyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22. 3,5-Dimetilizoksazolün *orto*-süstitüye aril bromürler ile palladyum katalizli direkt C4-arilasyonu.^a



Deney No	Aril bromür	[Pd]	Ürün	Zaman (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^c
1		24a		8	74	61
2		24b		8	45	36
3		24c		8	65	60
4		24d		8	58	49
5		24a		2	78	70
6		24b		2	74	67
7		24c		2	76	69
8		24d		2	73	65

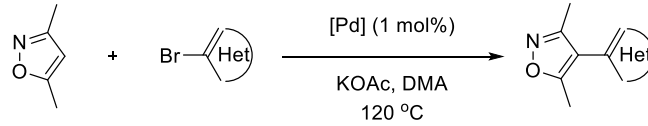
^a Tepkime şartları: [Pd] (0.01 ekiv., 1 mol%), 3,5-dimetilizoksazol (1.5 ekiv.), aril bromür (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL), 120 °C.

^b Dönüşümler aril bromür esas alınarak GC spektroskopisi ile belirlenmiştir. ^c GC verimi.

3,5-Dimetilizoksazol'ün 2-bromotoluen ile tepkimesi, **24a** katalizörü varlığında % 61 verimle 3,5-dimetil-4-(*o*-tolil)izoksazol bileşiğini vermiştir, ancak bu verimin elde edilebilmesi için 8 saat gibi uzun bir süreye ihtiyaç duyulmuştur. (Çizelge 4.22, deney no 31). 2-Bromobenzonitril kullanıldığında ise, 2 saat gibi daha düşük bir sürede **24a** ve **24c** katalizörleri varlığında 2-(3,5-dimetilizoksazol-4-il)benzonitril bileşiği % 70 ve % 69 verimlerle elde edilmiştir (Çizelge 4.22, deney no 5 ve 7). Beklendiği gibi bu sonuçlar, *orto*-süstitüyentler sınırlayıcı bir etki göstermiştir. Bu nedenle daha uzun tepkime sürelerine ihtiyaç duyulmuştur.

Son olarak 3-bromokinolin ve 2-bromotiyofen gibi heteroaril bromürler denenmiştir. Kinolin türevleri, elektron eksikliği olan heterosiklik bileşiklerdir. Bu nedenle, bu tip bileşiklerin reaktivitesi, 4-bromoasetofenon veya 1-bromo-4-florobenzen gibi elektron eksikliği olan aril bromürlere oldukça benzerdir. 3-Bromokinolin ve 2-bromotiyofen gibi heteroaril bromürler ile elde edilen sonuçlar Çizelge 4.23'de verilmiştir.

Çizelge 4.23. 3,5-Dimetilizoksazolün heteroaril bromürler ile palladyum katalizli direkt C4-arilasyonu.^a



Deney No	Aril bromür	[Pd]	Ürün	Zaman (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^c
1		24a		0.5	100	98
2		24b		0.5	91	88
3		24c		0.5	93	90
4		24d		0.5	87	84
5		24a		1	71	60
6		24b		1	62	48
7		24c		1	64	50
8		24d		1	58	42

^a Tepkime şartları: [Pd] (0.01 ekiv., 1 mol%), 3,5-dimetilizoksazol (1.5 ekiv.), heteroaril bromür (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL), 120 °C.

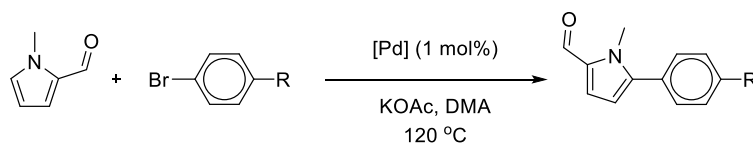
^b Dönüşümler heteroaril bromür esas alınarak GC spektroskopisi ile belirlenmiştir.

^c GC verimi.

3-Bromokinolin kullanıldığında, 3-(3,5-dimetilizoksazol-4-il)kinolin bileşiği, 30 dakika sonunda sadece % 1 mol **24a-24e** katalizörleri varlığında çok yüksek verimlerle elde edilmiştir (Çizelge 4.23, deney no 1-4). 2-Bromotiyofen kullanıldığında ise, 3,5-dimetil-4-(tiyofen-2-il)izoksazol, **24a** katalizörü varlığında 1 saatin sonunda % 60 verimle elde edilmiştir (Çizelge 4.23, deney no 5).

24a-24e Palladyum komplekslerinin 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in çeşitli (hetero)aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda 3,5-dimetilizoksazol'de olduğu gibi bu tepkimede de eşleşme ortağı olarak *para*-süstitüye aril bromürler, *orto*-süstitüye aril bromürler ve heteroaril bromürler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.24-4.26'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.24. 1-Metilpirol-2-karboksaldehitin *para*-süstitüye aril bromürler ile palladyum katalizli direkt C5-arilasyonu.^a



Deney No	Aril bromür	[Pd]	Ürün	Zaman (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^c
1		24a		1	86	80
2		24b		1	75	72
3		24c		1	76	67
4		24d		1	71	64
5		24a		2	76	65
6		24b		2	68	60
7		24c		2	59	51
8		24d		2	65	55
9		24a		4	71	64
10		24b		4	69	58
11		24c		4	64	60
12		24d		4	58	47
13		24a		1	95	88
14		24b		1	94	83
15		24c		1	80	78
16		24d		1	80	71
17		24a		1	98	96
18		24b		1	94	81
19		24c		1	91	85
20		24d		1	90	82
21		24a		1	85	70
22		24b		1	78	70
23		24c		1	75	67
24		24d		1	75	63
25		24a		1	83	70
26		24b		1	80	73
27		24c		1	82	69
28		24d		1	78	65

^a Tepkime şartları: [Pd] (0.01 ekiv., 1 mol%), 1-metilpirol-2-karboksaldehit (2.0 ekiv.), aril bromür (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL), 120 °C.

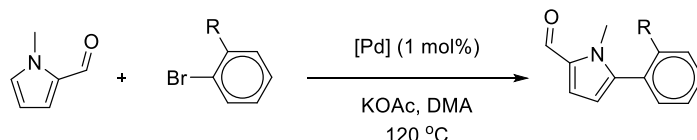
^b Dönüşümler aril bromür esas alınarak GC spektroskopisi ile belirlenmiştir.

^c GC verimi.

Çizelge 4.24 incelendiğinde, aril halojenür olarak bromobenzen kullanıldığında, 1 saatin sonunda % 64-80 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Çizelge 4.24, deney no 1-4). 1-Metilpirol-2-karboksaldehit'in 4-bromotoluen ile 2 saatlik tepkimesi sonucu % 51-65 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Çizelge 4.24, deney no 5-8). Tepkimede 4-bromoanisol kullanıldığında, tepkime süresi 4 saate çıkarılmış ve bu sürenin sonunda % 47-64 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Çizelge 4.24, deney no 9-12). 1-Metilpirol-2-karboksaldehit'in 4-bromobenzaldehit ile tepkimesi, 1 saat boyunca **24a** katalizörü varlığında % 88 verimle gerçekleşmiştir (Çizelge 4.24, deney no 13). 4-Bromoasetofenon kullanıldığında, 1 saatin sonunda % 82-96 arasında değişen yüksek verimlerde eşleşme ürünleri elde edilmiştir (Çizelge 4.24, deney no: 17-20). 1-Metilpirol-2-karboksaldehit ve 1-bromo-4-florobenzen etkileştirildiğinde ise, 1 saatin sonunda % 63-70 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Çizelge 4.24, deney no 21-24). Aril bromür türevi olarak 4-Bromobenzotriflorür kullanıldığında, **24a** katalizörü varlığında ve 1 saatte % 70 verim elde edilmiştir (Çizelge 4.24, deney no 25).

Elde edilen bu sonuçların ardından 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in 2-bromotoluen ve 2-bromobenzonitril gibi *orto*-süstitüye aril bromürlerle direkt arilasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.25'de verilmiştir.

Çizelge 4.25. 1-Metilpirol-2-karboksaldehitin *orto*-süstitüye aril bromürler ile palladyum katalizli direkt C5-arilasyonu.^a



Deney No	Aril bromür	[Pd]	Ürün	Zaman (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^c
1		24a		8	70	64
2		24b		8	68	61
3		24c		8	68	60
4		24d		8	60	53
5		24a		2	98	86
6		24b		2	70	60
7		24c		2	89	81
8		24d		2	90	84

^a Tepkime şartları: [Pd] (0.01 ekiv., 1 mol%), 1-metilpirol-2-karboksaldehit (2.0 ekiv.), aril bromür (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL), 120 °C.

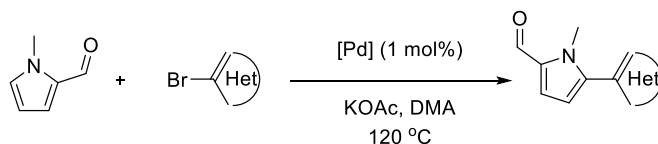
^b Dönüşümler aril bromür esas alınarak GC spektroskopisi ile belirlenmiştir.

^c GC verimi.

1-Metilpirol-2-karboksaldehit'in 2-bromotoluen ile etkileştirilmesi sonucu, **24a** katalizörü varlığında ve 8 saatin sonunda % 64 verim elde edilebilmiştir (Çizelge 4.25, deney no 1). 2-Bromobenzonitril kullanıldığında ise, 2 saatin sonunda % 60-86 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Çizelge 4.25, deney no 5-8). Bu sonuçlar *orto*-süstitüentlerin sınırlayıcı bir etki gösterdiğini ve bu nedenle tepkimenin gerçekleşebilmesi için daha uzun tepkime sürelerine ihtiyaç duyulduğunu kanıtlamaktadır.

Son olarak 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in, 3-bromokinolin ve 2-bromotiyofen gibi heteroaril bromürler ile direkt arilasyonu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.26. 1-Metilpirol-2-karboksaldehitin heteroaril bromürler ile palladyum katalizli direkt C5-arilasyonu.^a



Deney No	Aril bromür	[Pd]	Ürün	Zaman (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^c
1		24a		1	89	84
2		24b		1	70	67
3		24d		1	82	70
4		24e		1	84	70
5		24a		1	55	49
6		24b		1	40	31
7		24d		1	49	40
8		24e		1	34	25

^a Tepkime şartları: [Pd] (0.01 ekiv., 1 mol%), 1-metilpirol-2-karboksaldehit (2.0 ekiv.), heteroaril bromür (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL), 120 °C.

^b Dönüşümler heteroaril bromür esas alınarak GC spektroskopisi ile belirlenmiştir.

^c GC verimi.

Heteroaril bromür türevi olarak 3-bromokinolin kullanıldığında, 1 saatin sonunda % 67-84 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Çizelge 4.26, deney no 1-4). 1-Metilpirol-2-karboksaldehit, 2-bromotiyofen ile etkileştirildiğinde ise, **24a** katalizörü varlığında ve 1 saatin sonunda sadece % 49 verim gözlenebilmiştir (Çizelge 4.26, deney no 5).

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Yaşadığımız yüzyılda enerji kaynakları hızla tükenmekte, ekolojik denge her geçen gün biraz daha bozulmaktadır. Bu ve buna benzer sebeplerden ötürü kimya endüstrisi artık klasik yöntemler yerine kabul edilebilir çevreci yöntemleri tercih etme yönünde ilerlemektedir. Bu kavramları biraz açmak gerekir ise; kimyasal verimliliğin ve seçiciliğin artırılması, çevreye zarar vermeyen ürünlerin sentezlenmesi, ürün sentezi sırasında kullanılan malzemelerin zararlı ve toksik yapıya sahip olmamaları, atom ekonomisi (yan ürünün tepkime sonunda neredeyse oluşmaması), oluşan ürünlerin yenilenebilmesi, kısa tepkime basamakları, oluşan ürünlerin çevrede bozunabilmesi, kirliliğin önlenmesi için analitik yöntemler, doğası gereği daha güvenli prosesler ve tasarım ile enerji verimliliği sağlanması esas alınmaktadır.

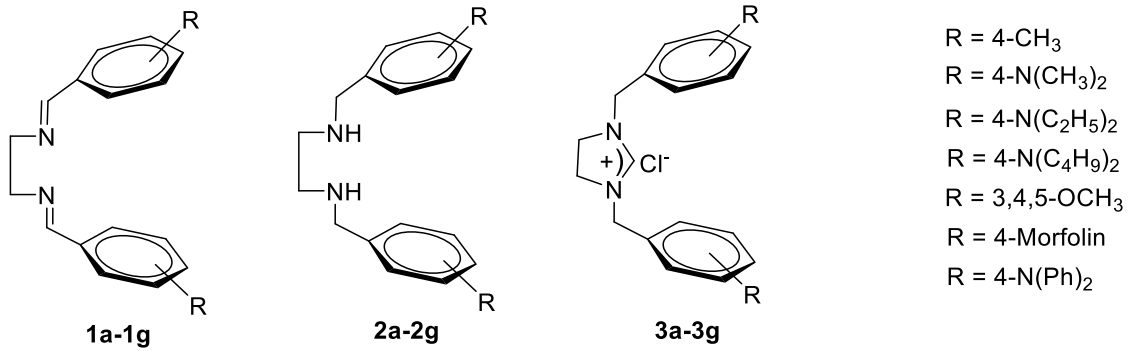
C-H bağı aktivasyonu ile (hetero)arenlerin direkt arilasyonu geleneksel çapraz eşleşme tepkimelerine alternatif olarak hızla gelişmektedir. Bu tepkimelerde kullanılan ucuz elektrofilik aril (psedo)halojenürlerin istenmeyen yan ürün oluşumu gibi dezavantajları da bulunmamaktadır ve bu nedenle, bi(hetero)arillerin sentezinde kullanılmıştır. Yakın zamana kadar, katalitik direkt arilasyon tepkimelerinin büyük bir bölümünde palladyum, rodyum veya rutenyum katalizörleri kullanılmıştır.

Katalizde N-heterosiklik karben ligantlarının başarısı direkt olarak elektronik ve sterik özelliklerinin bir sonucudur. NHC lerin elektron sunma yetenekleri karbeni çevreleyen azot atomlarının indüktif ve mezomerik etkilerinin sinerjisinden kaynaklanır. Kimyasal kararlılıkları, dizayn edilebilirliği, toksit olmaması ve çeşitliliği NHC'lerin genel karakteristik özelliklerinin bazılarıdır. NHC ligandlarının kararlı olmaları NHC ligandı taşıyan metal komplekslerinin termal ve oksidatif kararlılıklarında artış meydana getirmektedir. Bu nedenle tepkime ortamında uzun ömürlü ve oldukça aktif katalizörler oluşmaktadır. Bu özellikler kataliz reaksiyonları için son derece hayati önem taşımaktadır. Karbenlerdeki sübstitüentler (R grupları) değiştirilerek hem istenilen sterik engel hem de metal koordinasyon küresinde arzulanan elektronik çevre oluşmakta, bunun sonucunda da kompleksler çok iyi katalitik aktivite göstermektedir.

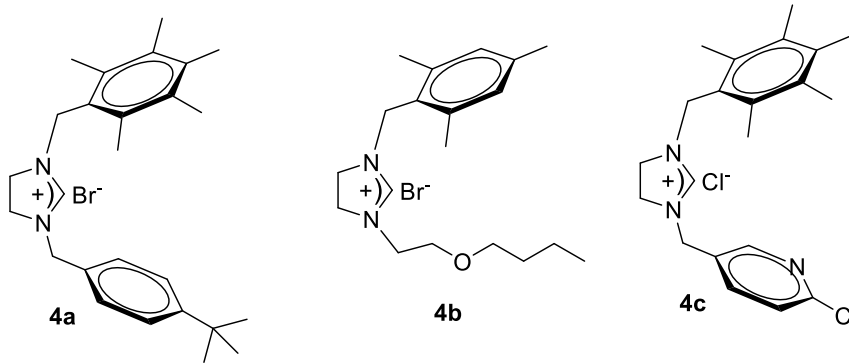
Proje kapsamında öncelikle, azot üzerinde fonksiyonel gruplar taşıyan azolyum tuzları hazırlandı. Daha sonra bu azolyum tuzları C-H bağ aktivasyonu ile arilasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmak üzere karben komplekslerine dönüştürüldü.

Proje kapsamında yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

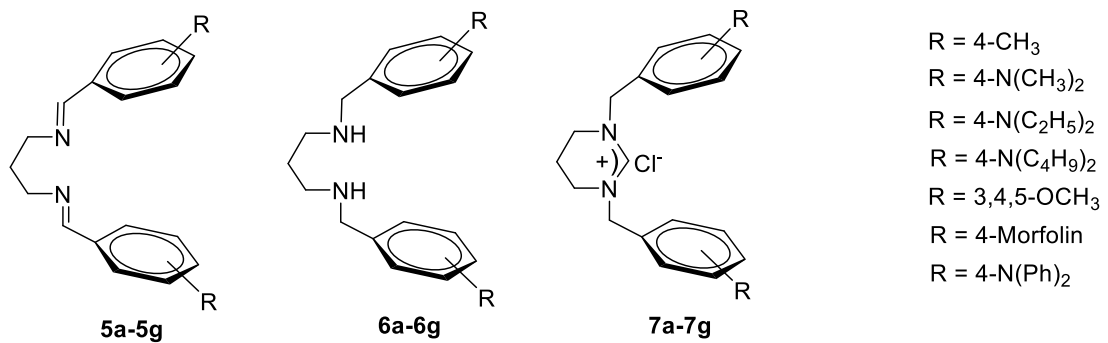
1. 7 Adet imin (**1a-g**), amin (**2a-2g**) ve imidazolidinyum tuzu (**3a-3g**) sentezlenerek yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



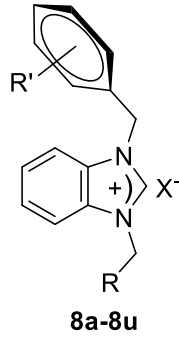
2. 3 Adet yeni farklı süstitüent taşıyan imidazoldinyum (**4a-4c**) sentezlenerek yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



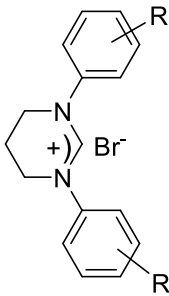
3. 7 Adet imin (**5a-5g**), amin (**6a-6g**) ve imidazolidinyum tuzu (**7a-7g**) sentezlenerek yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



4. Karben öncülü olarak kullanılmak üzere 20 adet benzimidazolyum tuzu (**8a-8u**) sentezlenerek yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

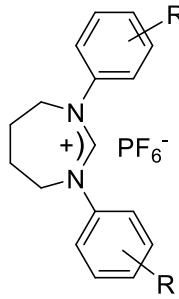


5. 11 adet 6,7 ve 8 üyeli N-heterosiklik karben (NHC) öncülleri sentezlenerek yapısal karakterizasyonları uygun spektroskopik yöntemler ile tamamlanmıştır



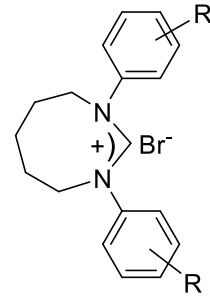
9a-9e

R = 2,4,6-Trimetil
 R = 2,6-DiⁱPr
 R = 3,5-Dimetil
 R = 2,6-Dimetil
 R = 2-Metil



10a-10d

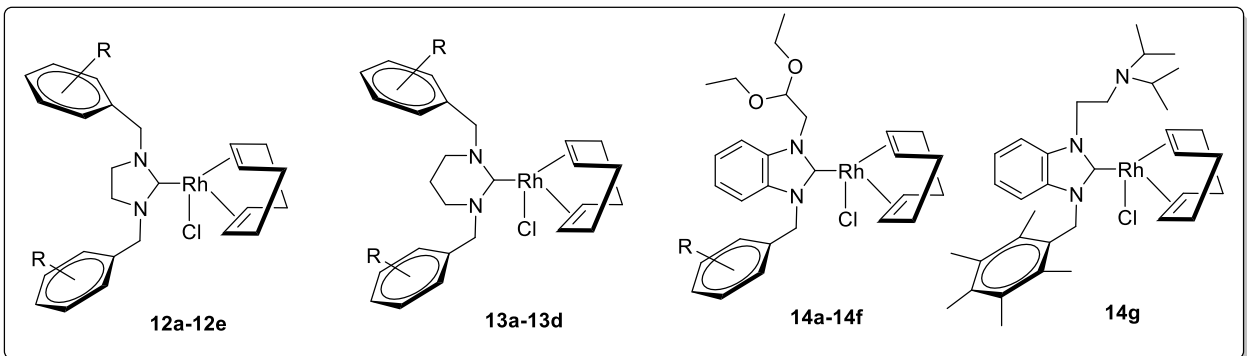
R = 2,4,6-Trimetil
 R = 2,6-DiⁱPr
 R = 2,6-Dimetil
 R = 2-Metil



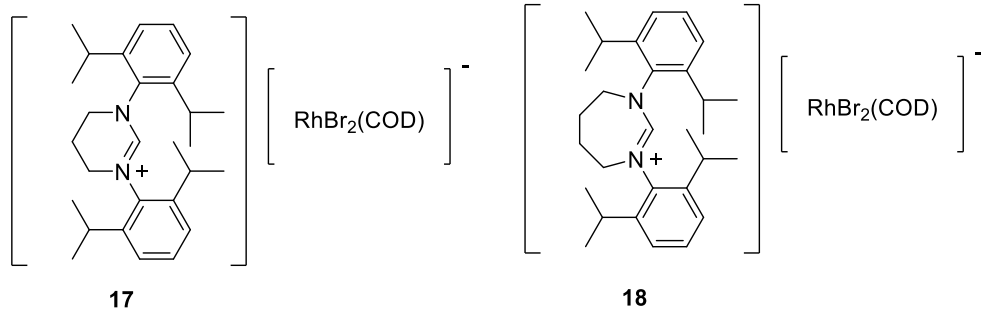
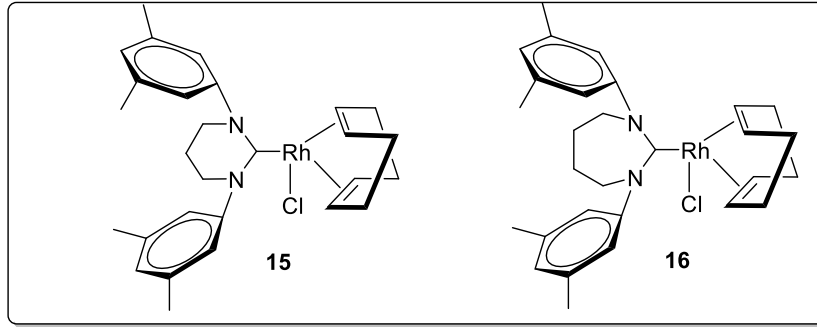
11a-11b

R = 2,4,6-Trimetil
 R = 2,6-DiⁱPr

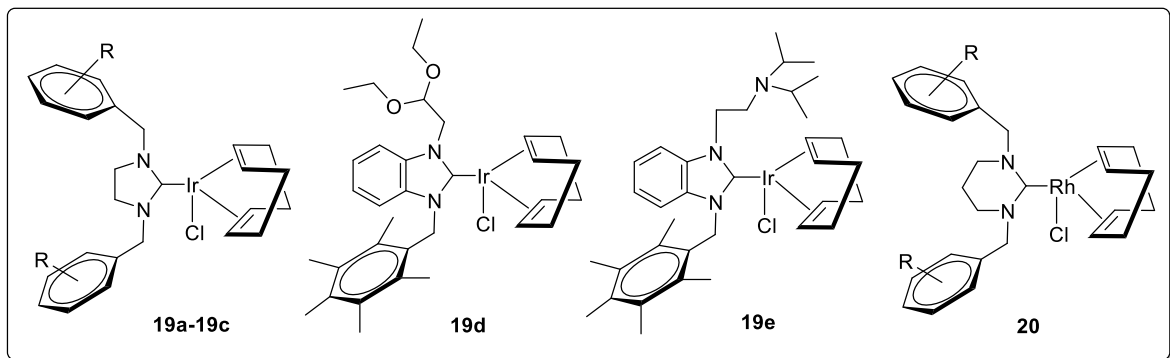
6. Sentezi gerçekleştirilen karben öncülleri ve [Rh(OMe)COD]₂ bileşiğinin etkileştirilmesiyle 5 adet imidazolidin-Rh-karben (12a-12e), 4 adet tetrahidropirimidin-Rh-karben (13a-13d) ve 7 adet benzimidazol-Rh-karben kompleksleri sentezlenerek yapısal karakterizasyonları uygun spektroskopik yöntemlerle yapıldı.



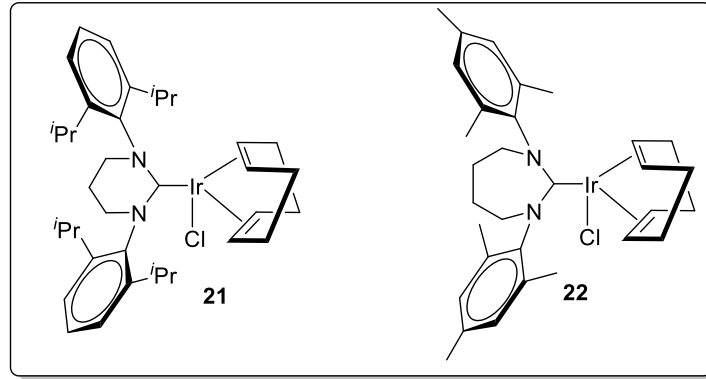
7. Genişlemiş halkaya sahip karben öncülleri kullanılarak **2** adet Rh-karben kompleksleri (**15** ve **16**) sentezlenerek yapısal karakterizasyonları uygun spektroskopik yöntemlerle yapıldı. Karben komplekslerinin sentezinde katyonik yapıdaki **2** adet Rh-kompleksi (**17** ve **18**) de sentezlenmiştir.



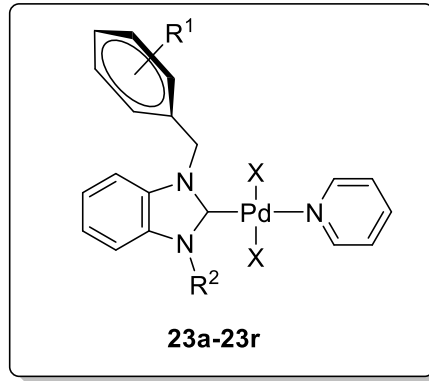
8. Sentezi gerçekleştirilen karben öncülleri ve $[\text{Ir}(\text{OMe})\text{COD}]_2$ bileşiğinin etkileştirilmesiyle **3** adet imidazolidin-Ir-karben (**19a-19c**), **1** adet tetrahidropirimidin-Ir-karben (**20**) ve **2** adet benzimidazol-Ir-karben kompleksleri sentezlenerek yapısal karakterizasyonları uygun spektroskopik yöntemlerle yapıldı.



9. Genişlemiş halkaya sahip karben öncülleri kullanılarak **2** adet Ir-karben kompleksleri (**21** ve **22**) sentezlenerek yapısal karakterizasyonları uygun spektroskopik yöntemlerle yapıldı.

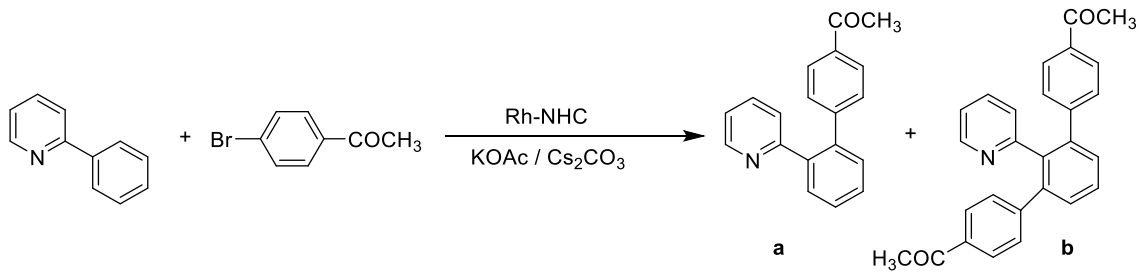


10. Projede hedeflenen kobalt kompleksleri çeşitli tepkime şartları denenmesine rağmen kararsız olmasından dolayı sentezlenememiştir. Bu nedenle projede önerilen B planı kapsamında 17 adet PEPPSI tipi Pd-karben kompleksleri (**23a-23r**) sentezlenerek yapısal karakterizasyonu uygun spektroskopik yöntemlerle yapıldı.



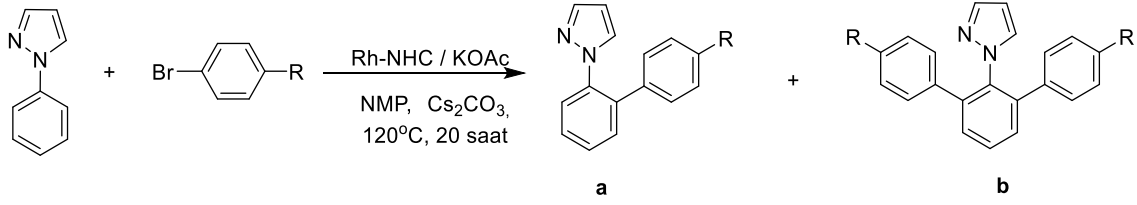
11. Sentezlenen Rh-karben kompleksleri kullanılarak aşağıdaki katalitik çalışmalar yapılmıştır:

a) 2-Fenilpiridinin Arilasyonu



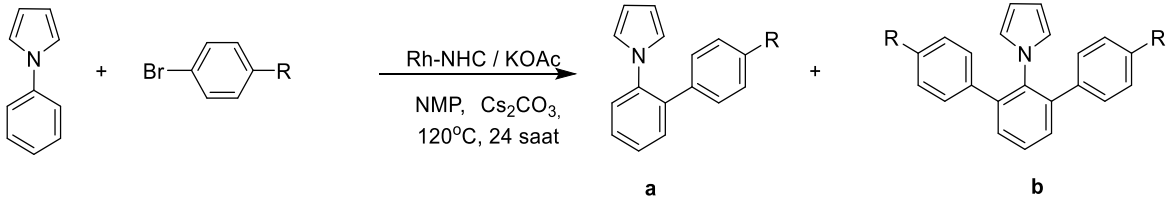
Rh-NHC komplekslerinin 2-fenilpiridinin bromoasetofenonla arilasyonunda aktif katalizörler olduğu görülmektedir. Komplekslerin tamamında diarillenmiş ürün oluşmuştur. İmidazolidin-Rh kompleksleri katalizör olarak kullanıldığında diarilasyon ürün oluşumlarının daha yüksek dönüşümlerle gerçekleştiği gözlenmiştir.

b) 1-Fenilpirazolün arilasyonu



Rh-NHC Katalizörleri varlığında 1-fenilpirazolün çeşitli aril bromürler ile direkt arilasyonu 4-bromoasetofenon kullanıldığında, % 61-99 dönüşümlerle diarilasyon ürünlerinin oluştuğu görülmüştür. Bromobenzen kullanıldığında monoarilasyon ürünlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Elektron açısından zengin bir aril bromür olan 4-bromotoluen de yüksek dönüşümler elde edilmiş ve diarillenmiş ürünlerin yanısıra monoarillenmiş ürünlerde elde edilmiştir.

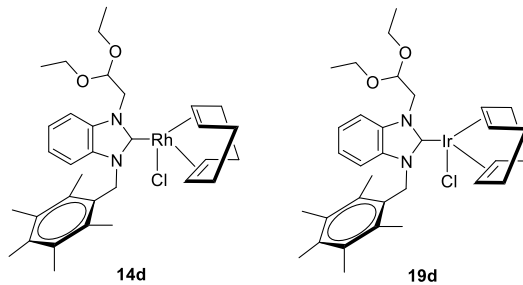
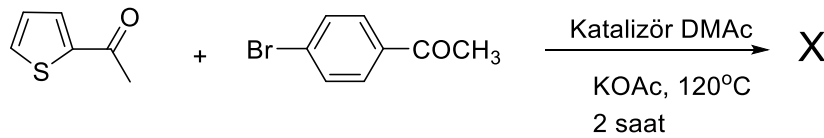
c) 1-Fenilpirolün arilasyonu



Rh-NHC Katalizörleri varlığında 1-fenilpirolün çeşitli aril bromürler ile direkt arilasyonu gerçekleştirilmiştir. 4-Bromoasetofenon kullanıldığında mono ve diarilasyon ürünlerinin oluştuğu görülmüştür. Bromobenzaldehit kullanıldığında daha yüksek dönüşümlerle monoarilasyon ürünleri elde edilmiştir.

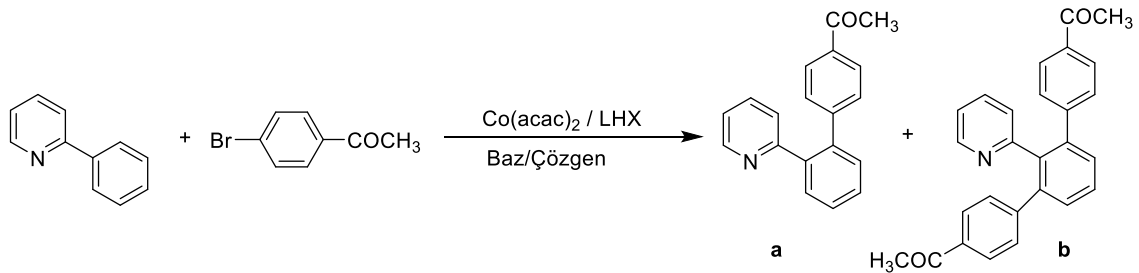
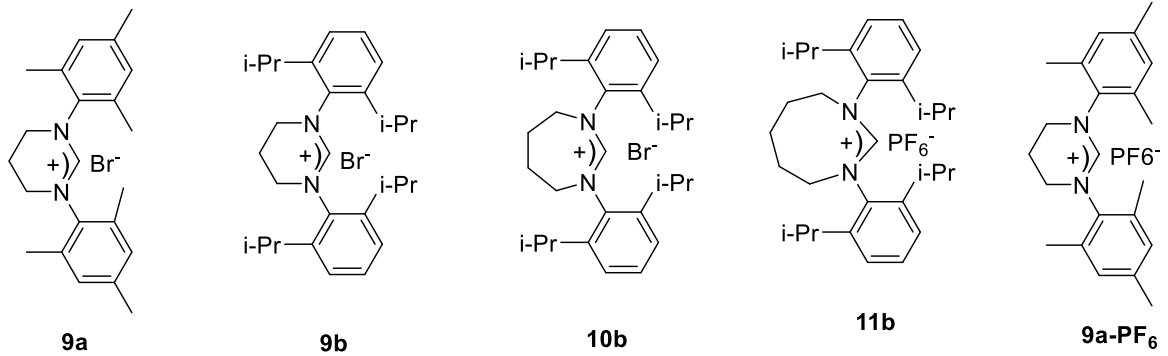
d) 2-Asetiltiyofenin arilasyonu

2-Asetiltiyofenin arilasyonu farklı tepkime şartlarında Ir ve Rh katalizörlüğünde denenmiş fakat aktivite gözlenmemiştir.



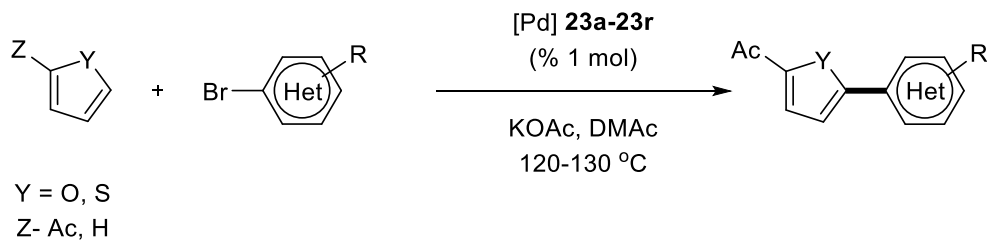
e) *In situ* ortamda Co-NHC katalizörlüğünde arilasyon tepkimesi

Co-NHC kompleksleri sentezlenemediğinden dolayı katalitik tepkimeleri *in situ* ortamda denendi. Fakat olumlu sonuçlar alınamadı.



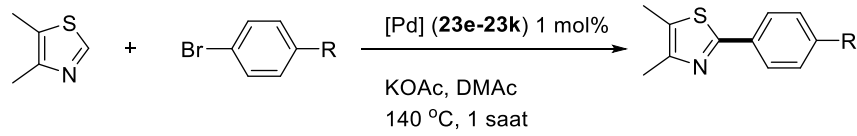
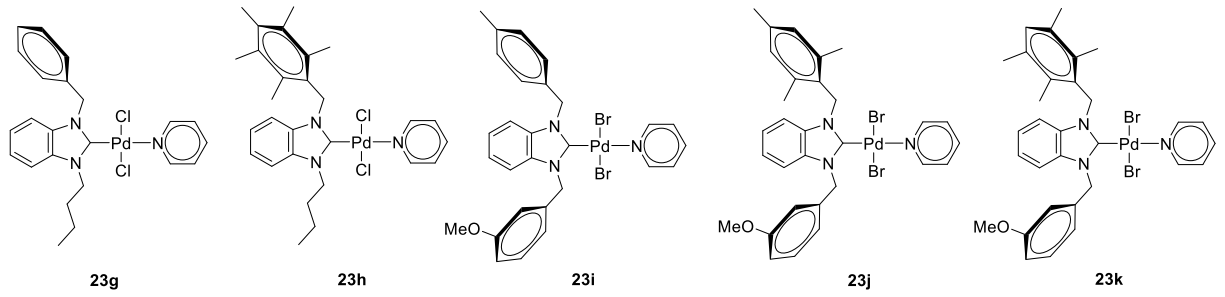
f) Pd-PEPPSI komplekslerinin katalizörlüğünde 2-asetilfuran, 2-asetiltiyofen ve 2-furaldehitin C-5 arilasyonu

Sentezlenen **23a-23r** palladyum kompleksleri, 2-asetilfuran ve 2-asetiltiyofen'in aril halojenürlerle direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanıldı. Genellikle komplekslerin tamında yüksek dönüşümler elde edildi. Komplekslerin katalitik aktivitesi arasında önemli bir fark gözlenmemiştir.



g) Pd-PEPPSI komplekslerinin katalizörlüğünde 4,5-Dimetiltiyazolün C-2 arilasyonu

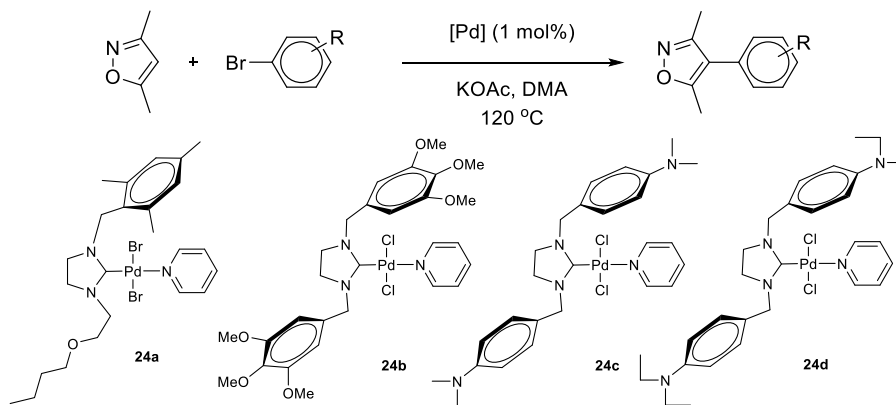
23g-23k Palladyum kompleksleri, 4,5-dimetiltiyazol gibi azol bileşiklerinin aril halojenürler ile direkt arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Gerçekleştirilen palladyum katalizli direkt arilasyon tepkimelerinde çözücü olarak DMAc ve baz olarak KOAc kullanılmıştır.



Aril halojenür olarak bromobenzen kullanıldığında, 1 saatin sonunda % 74-88 arasında değişen verimler elde edilirken 4-bromotoluen ile % 63-84 arasında değişen verimler elde edilmiştir. 4,5-Dimetiltiyazol'ün 4-bromobenzaldehit ile tepkimesi, 1 saat boyunca **23k** katalizörü varlığında % 94 verimle gerçekleşmiştir. Tepkimede 3-bromokinolin kullanıldığında, yüksek verimler elde edilmiştir.

h) Pd-PEPPSI (**24a-24d**) komplekslerinin 3,5-Dimetilizoksazol ve 1-Metilpirol-2-karboksaldehit'in (Hetero)aril Halojenürlerle Direkt Arilasyonunda Katalizör Olarak Kullanılması

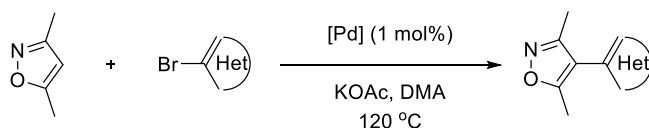
24a-24d Palladyum kompleksleri, 3,5-dimetilizoksazol'ün ve 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in (hetero)aril halojenürler ile direkt arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır.



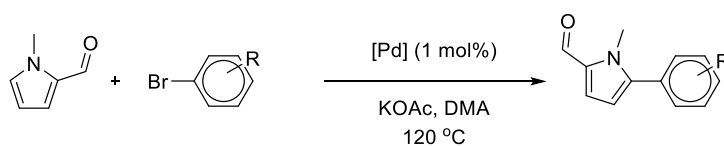
3,5-Dimetilizoksazol, bromobenzen ile etkileştirildiğinde, eşleşme ürünü 3,5-dimetil-4-fenilizoksazol % 77-83 arasında değişen verimlerle elde edilmiştir. *para*-Süstitüye fenil bromürler genel olarak bu tür tepkimelerde sterik bir engel oluşturmayan reaktiflerdir. Elektronca zengin bir aril bromür olan 4-bromoanisol kullanıldığında ise tepkime süresi 4 saate çıkarılmış ve bu sürenin sonunda % 60-75 arasında değişen verimlerle 3,5-dimetil-4-

(4-metoksifenil)izoksazol elde edilmiştir. 3,5-Dimetilizoksazol'ün 4-bromobenzaldehit ile tepkimesi, 1 saat boyunca **24a** katalizörü varlığında % 88 verimle ürünü oluşturmuştur. 3,5-Dimetilizoksazol'ün 4-bromobenzotriflorür ile tepkimesi, **24a** ve **24c** katalizörleri varlığında % 92 ve % 90 verimle gerçekleşmiştir. Fenil bromürlerin *orto*- konumundaki sübstitüentler genellikle sterik ve/veya koordinasyon özellikleri sebebiyle katalitik tepkilerin verimleri üzerinde önemli derecede sınırlayıcı bir etkiye sahiptir. Bu etkiyi araştırmak amacıyla 3,5-dimetilizoksazol'ün çeşitli *orto*-sübstitüye aril bromürlerle direkt arilasyonu gerçekleştirilmiştir. 2-Bromotoluen kullanıldığında tepkime süresi 8 saate çıkarılmıştır. 2-Bromobenzonitril kullanıldığında ise, 2 saat gibi daha düşük bir sürede **24a** ve **24c** katalizörleri varlığında % 70 ve % 69 verimlerle elde edilmiştir.

3-bromokinolin ve 2-bromotiyofen gibi heteroaril bromürler denenmiştir. Kinolin türevleri, elektron eksikliği olan heterosiklik bileşiklerdir. Bu nedenle, bu tip bileşiklerin reaktivitesi, 4-bromoasetofenon veya 1-bromo-4-florobenzen gibi elektron eksikliği olan aril bromürlere oldukça benzerdir.



24a-24e Palladyum komplekslerinin 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in çeşitli (hetero)aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda 3,5-dimetilizoksazol'de olduğu gibi bu tepkimede de eşleşme ortağı olarak *para*-sübstitüye aril bromürler, *orto*-sübstitüye aril bromürler ve heteroaril bromürler kullanıldı ve benzer sonuçlar elde edildi.



Günümüzde yapılan çalışmalar zor kimyasal reaksiyon şartlarında minimum katalizör miktarı ile maksimum verim elde etmeye yönelmiştir. Bunun için değişik yapılarda katalizörler dizayn edilmektedir. Bu çerçevede homojen katalizli reaksiyonlarda kullanılmak üzere karben komplekslerinin sentezi son yıllarda yoğun olarak çalışılmıştır. *N*-Heterosiklik karben kompleksleri birçok organik tepkimede homojen katalizör olarak kullanılmaktadır. C-H bağı aktivasyonu ile arenlerin direkt arilasyonu geleneksel çapraz eşleşme tepkimelerine alternatif olarak hızla gelişmektedir. Aslında, organometalik bileşikler ve basit arenlerin metal katalizli oksidatif direkt arilasyonu için etkili yöntemler geliştirilmiştir. Yapılan bu çalışmayla karben komplekslerinin C-H bağı aktivasyonu tepkiemsindeki aktivitesi incelenmiştir. Bu alanda

yapılacak ve öğrenilecek çok şeyin olması nedeniyle elde edilen verilerin bilimsel birikime katkısı oldukça fazla olacaktır. C-H işlevselleştirme teknolojilerinin sürdürülebilir doğası dikkate alınarak, maliyet açısından etkin katalizör özelliklerine sahip yeni katalizörlerin keşfi, hızla gelişen bu araştırma alana katkı sağlayacaktır.

Elde edilen sonuçlar ışığında aşağıdaki öneriler yapılabilir.

Sentezlenen Rh-karben kompleksleri farklı aromatik bileşiklerin arilasyonunda kullanılabilir.

- Sentezlenen PEPPSI tipi palladyum komplekslerinin, direkt C-H bağı arilasyonu tepkimelerinden farklı olarak diğer C-C bağı oluşum tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenebilir.
- Sentezlenen Rh ve Ir karben komplekslerinin farklı katalitik (hidrojen transfer, amin alkilasyonu gibi) uygulamalardaki aktiviteleri incelenebilir.
- Sentezlenen karben öncüllerinin ve Ag ve Au karben kompleksleri hazırlanarak biyolojik (antimikrobiyal, antikanser, enzim aktivitesi gibi) özellikleri araştırılabilir. Ayrıca Ag v Au komplekslerinin katalitik özellikleri de incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

Ackermann, L. 2011. "Carboxylate-Assisted Transition-Metal-Catalyzed C-H Bond Functionalizations: Mechanism and Scope", *Chem. Rev.* 111, 1315-1345.

Ackermann, L., *Modern Arylation Methods*; Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2009.

Ackermann, L., Vicente, R., Kapdi, A. R. 2009. "Transition Metal Catalyzed Direct Arylation of (Hetero)Arenes by C-H Bond Cleavage", *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 9792-9826.

Alberico, D., Scott, M. E., Lautens, M. 2007. "Aryl-Aryl Bond Formation by Transition-Metal-Catalyzed Direct Arylation", *Chem. Rev.* 107, 174-238.

Alder, R. W., Blake, M. E., Bortolotti, C., Bufali, S., Butts, C. P., Linehan, E., Oliva, J. M., Orpen, A. G., Quayle, M. J. 1999. "Complexation of stable carbenes with alkali metals," *Chem. Commun.*, 241-242.

Amatore, M., Gosmini, C. 2008. "Efficient Cobalt-Catalyzed Formation of Unsymmetrical Biaryl Compounds and Its Application in the Synthesis of a Sartan Intermediate", *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 2089-2092.

Ancil, E. J. G., Snieckus, V. 2008, sayfa 761. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Weinheim, Wiley-VCH.

Arduengo III, A. J., Goerlich, J. R., Krafczyk, R., Marshall, W. J. 1998. "1,3,4,5-Tetraphenylimidazol-2-ylidene: The Realization of Wanzlick's Dream," *Angew. Chem., Int. Ed.*, 37, 1963-1965.

Arduengo III, A. J., Harlow, R. L., Kline, M. 1991. "A stable crystalline carbene," *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 361-363.

Ashenhurst, J. A. 2010. "Intermolecular oxidative cross-coupling of arenes", *Chem. Soc. Rev.* 39, 540-548.

Bauschlicher Jr, C. W., Schaefer III, H. F., Bagus, P.S. 1977. "Structure and energetics of simple carbenes methylene, fluoromethylene, chloromethylene, bromomethylene, difluoromethylene, and dichloromethylene," *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 7106-7110.

Bedford, R. B., Betham, M., Caffyn, A. J. M., Charmant, J. P. H., Lewis-Alleyne, L. C., Long, P. D., Polo-Cerón, D., Prashar, S., 2008. "Simple rhodium-chlorophosphine pre-catalysts for the ortho-arylation of phenols", *Chem. Commun.* 990-992.

Bedford, R. B., Coles, S. J., Hursthouse, M. B., Limmert, M. E. 2003. "The Catalytic Intermolecular Orthoarylation of Phenols", *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 112-114.

- Bedford, R. B., Limmert, M. E. 2003. "Catalytic Intermolecular Ortho-Arylation of Phenols", *J. Org. Chem.* 68, 8669-8682.
- Berman, A. M., Lewis, J. C., Bergman, R. G., Ellman, J. A. 2008. "Rh(I)-Catalyzed Direct Arylation of Pyridines and Quinolines", *J. Am. Chem. Soc.* 130, 14926-14927.
- Berthon-Gelloz, G., Buisine, O., Briere, JF., Michaud, G., Sterin, S., Mignani, G., Tinant, B., Declercq, JP., Chapon, D., Marko, IE. 2005. "Synthetic and structural studies of NHC-Pt(dvtms) complexes and their application as alkene hydrosilylation catalysts (NHC=N-heterocyclic carbene, dvtms=divinyltetramethylsiloxane)," *J Organomet Chem.*, 690, 6156-6168.
- Blaser, H.-U., Malan, D., Pugin, B., Spindler, F., Steiner, H., Studer, M. 2003. "Selective Hydrogenation for Fine Chemicals: Recent Trends and New Developments," *Adv. Synth. Catal.*, 345, 103-151.
- Campeau, L. C., Fagnou, K. 2006. "Palladium-catalyzed direct arylation of simple arenes in synthesis of biaryl molecules", *Chem. Commun.* 1253-1264.
- Canac, Y., Soleilhavoup, M., Conejero, S., Bertrand, G. 2004. "Stable non-N-heterocyclic carbenes (non-NHC): recent progress," *J.Organomet. Chem.*, 689, 3857-3865.
- Cardin, D. J., Çetinkaya, B., Lappert, M. F., Muir, L. J. M. 1971. "An electron-rich olefin as a source of coordinated carbene; synthesis of trans-PtCl₂[C(NPhCH₂)₂]Pet₃, 400-401.
- Colby, D. A., Bergman, R. G., Ellman, J. A. 2010. "Rhodium-Catalyzed C-C Bond Formation via Heteroatom-Directed C-H Bond Activation", *Chem. Rev.* 110, 624-655.
- Constable, D. J. C., Dunn, P. J., Hayler, J. D., Humphrey, G. R., Leazer Jr, J. L., Linderman, R. J., Lorenz, K., Manley, J., Pearlman, B. A., Wells, A., Zaks, A., Zhang, T. Y. 2007. "Key green chemistry research areas-a perspective from pharmaceutical manufacturers", *Green Chem.* 9, 411-420.
- Çetinkaya, B., Özdemir, İ., Bruneau, C. 1997. "Ruthenium-carbene catalysts for the synthesis of 2,3-dimethylfuran," *J. Mol. Catal A-Chem.*, 118, L1-L4.
- Çetinkaya, E. 1988. "Elektronca zengin olefinler." *Doğa Türk Kimya Derneği*, 12, 31-43.
- Dasgupta, R., Maiti, B. R., 1986. "Thermal dehydrocondensation of benzene to diphenyl in a nonisothermal flow reactor", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25, 381-386.
- Daugulis, O., Do, H. Q., Shabashov, D. 2009. "Palladium- and Copper-Catalyzed Arylation of Carbon-Hydrogen Bonds", *Acc. Chem. Res.* 42, 1074-1086.

- Delaude, L., Demonceau, A., Noels, A.F. 2006. "Synthesis and application of new N-heterocyclic carbene ruthenium complexes in catalysis: a case study," *Curr. Org. Chem.*, 10, 203-2015.
- Demir, S., Gökçe, Y., Kaloğlu, N., Sortais, J., Darcel, C., Özdemir, İ. 2013. "Synthesis of new iron–NHC complexes as catalysts for hydrosilylation reactions," *Appl. Organometal. Chem.* 27, 459-464
- Demir, S., Özdemir, İ., Çetinkaya, B., Arslan, H., Derveer, D. V. 2011. "Synthesis and characterization of bidentate NHC–Pd complexes and their role in amination reactions," *Polyhedron*, 30, 195-200.
- Denk, M. K., Thadani, A., Hatano, K., Lough, A. J. 1997. "Steric Stabilization of Nucleophilic Carbenes," *Angew. Chem., Int.Ed. Engl.*, 36, 2607-2609.
- Dermenci, A., Dong, G. 2013. "Decarbonylative C-C bond forming reactions mediated by transition metals", *Sci. China Chem.* 56, 685-701.
- Despagnet-Ayoub, E., Grubbs, R.H. 2004. "A stable four-membered N-heterocyclic carbene," *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 10198.
- Diez-Gonzalez, S., Marion, N., Nolan, S. P. 2009. "N-Heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis," *Chem. Rev.*, 109, 3612-3676.
- Doğan, Ö., Demir, S., Özdemir, İ., Çetinkaya, B. 2011. "Palladium(II) – NHC complexes containing benzimidazole ligand as a catalyst for C – N bond formation," *Appl. Organometal. Chem.*, 25, 163-167.
- Dragutan, V., Dragutan, I., Delaude, L., Demonceau, A. 2007. "NHC-Ru complexes-Friendly catalytic tools for manifold chemical transformations," *Coord. Chem. Reviews*, 251, 765-794.
- Enders, D., Gielen, H., Raabe, G., Runsink, J., Teles, J. H. 1996. "Catalytic asymmetric hydrosilylation with (triazolinylidene)rhodium complexes containing an axis of chirality", *Chem.Ber.*, 129, 1483-1488;
- Fagnou, K. 2010. "Mechanistic Considerations in the Development and Use of Azine, Diazine and Azole N-Oxides in Palladium-Catalyzed Direct Arylation" *Top. Curr. Chem.* 292, 35-56.
- Fischer, E.O. 1964. "On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex," *A. Maasböl, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3, 580.
- Frenking, G., Sola, M., Vyboishchikov, S. F. 2005. "Chemical Bonding In Transition Metal Carbene Complexes," *J. Organomet. Chem.*, 690, 6178-6204.

- Friedel, C., Crafts, J. M. 1877. "Sur une nouvelle méthode générale de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc.", *Compt. Rend. Chim.* 84, 1392-1395.
- Fujita, K., Nonogawa, M., Yamaguchi, R. 2004. "Direct arylation of aromatic C–H bonds catalyzed by Cp*Ir complexes", *Chem. Commun.* 1926-1927.
- Gao, K., Lee, P.-S., Long, C. Yoshikai, N. 2012. "Cobalt-Catalyzed Ortho-Arylation of Aromatic Imines with Aryl Chlorides", *Org. Lett.* 14, 4234-4237.
- García-Melchor, M., Gorelsky, S. I., Woo, T. K. 2011. "Mechanistic Analysis of Iridium(III) Catalyzed Direct C-H Arylations: A DFT Study", *Chem. Eur. J.* 17, 13847-13853.
- Gorodetsky, B., Ramnial, T., Branda, N.R., Clyburne, J.A.C. 2004. "Electrochemical reduction of an imidazolium cation: a convenient preparation of imidazol-2-ylidenes and their observation in an ionic liquid," *Chem. Commun.*, 1972.
- Gosmini, C., Begouin, J.-M., Moncomble, A. 2008. "Cobalt-catalyzed cross-coupling reactions", *Chem. Commun.* 3221-3233.
- Gridnev, A. A., Mihaltseva, I. M. 1994. "Synthesis of 1-Alkylimidazoles," *Synth. Commun.*, 24, 1547-1555.
- Gründemann, S., Albrecht, M., Kovacevic, A., Faller, W., Crabtree, R. H. 2002. "Bis-carbene complexes from oxidative addition of imidazolium C–H bonds to palladium(0)." *J. Chem. Soc Dalton Trans.* 2163-2167.
- Günel, S., Kaloğlu, N., Özdemir, İ., Demir, S., Özdemir, İ. 2012. "Novel benzimidazolium salts and their silver complexes: Synthesis and antibacterial properties." *Inorg. Chem. Commun.* 21, 142-146.
- Gürbüz, N., Özcan E. Ö., Özdemir İ., Çetinkaya, B., Şahin, O., Büyükgüngör, O. 2012. "Preparation of a series of Ru(II) complexes with N-heterocyclic carbeneligands for the catalytic transfer hydrogenation of aromatic ketones," *Dalton Trans.*, 41, 2330-2339.
- Gürbüz, N., Özdemir, İ., Demir, S., Çetinkaya, B. 2004. "Improved palladium-catalyzed coupling reactions of aryl halides using saturated N-heterocarbene ligands." *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 209, 23-28.
- Hameury, S., de Frémont, P., Breuil, P. R., Olivier-Bourbigou, H., Braunstein, P., 2014. "Synthesis and characterization of oxygen-functionalised-NHC silver(I) complexes and NHC transmetallation to nickel(II)." *Dalton Trans.*, 43, 4700-4710.

- Hanks, T. W., Ekeland, R.A., Emerson, K., Larsen, R.D., Jennings, P.W. 1987. "Reactions of diazomethane derivatives with platinum(II) : a facile method for platinum ylide preparation" *Organometallics*, 6, 28-32.
- Hartwig, J. F. 2006. "Discovery and Understanding of Transition-Metal-Catalyzed Aromatic Substitution Reactions", *Synlett* 1283-1294.
- Hassan, J., Sévignon, M., Gozzi, C., Schulz, E., Lemaire, M. 2002. "Aryl-Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction", *Chem. Rev.* 102, 1359-1470.
- Herrmann, W. A. 2002. "N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 1290-1309.
- Herrmann, W. A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C., Artus, G. R. J. 1995. "Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes-A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34, 2371-2374.
- Herrmann, W. A., Goosen, L. J., Spiegler, M. 1997. "Functionalized imidazoline-2-ylidene complexes of rhodium and palladium," *J. Organomet.Chem.*,547, 357-366.
- Herrmann, W. A., Köcher, C. 1997. "N-Heterocyclic Carbenes" *Angew.Chem., Int. Ed. Engl.* 36, 2162-2187.
- Herrmann, W. A., Köcher, C. K., Goosen, L. J., Artus, G. R. J. 1996. "A High-Yielding Synthesis of Novel Functionalized N-Heterocyclic Carbenes in Liquid Ammonia," *Chem. Eur. J.*, 2, 1627-1636.
- Hess, W., Treutwein, J., Hilt, G. 2008. "Cobalt-Catalysed Carbon-Carbon Bond Formation Reactions", *Synthesis* 3537-3562.
- Hoffmann, R., Zeiss, G.D., Van Dine, G. W. 1968. "Benzynes, Dehydroconjugated Molecules and the Interaction of Orbitals Separated by a Number of Intervening Sigma Bonds," *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1485-1499.
- Horton, D. A., Bourne, G. T., Smythe, M. L. 2003. "The Combinatorial Synthesis of Bicyclic Privileged Structures or Privileged Substructures", *Chem. Rev.* 103, 893-930.
- Huang, J., Stevens, E. D., Nolan, S. P., Petersen, J. L. 1999. "Olefin metathesis-active ruthenium complexes bearing a nucleophilic carbene ligand", *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 2674-2676.
- Hussaina,I., Singha, T. 2014, "Synthesis of Biaryls through Aromatic C-H Bond Activation: A Review of Recent Developments,"*Adv. Synth. Catal.* 356, 1661-1696.

- I. Young et al. 2012. "Synthesis, structure and catalytic activity of dicarbene dipalladium complexes with different substituents." *Inorganic Chemistry Commun.*, 22, 33-36.
- Igau, A., Grützmacher, H., Baceiredo, A., Bertrand, G. 1988. "Analogous α,α' -bis-carbenoid triply bonded species: synthesis of a stable λ^3 -phosphinocarbene- λ^5 -phosphaacetylene." *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 6463-6466.
- Iglesias, M., Beetstra, D. J., Kariuki, B., Cavell, K. J., Dervisi, A., Fallis, I. A. 2009. "Synthesis and Structural Features of Rhodium Complexes of Expanded Ring N-Heterocyclic Carbenes," *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1913-1919,
- Izquierdo, F., Corpet, M., Nolan, S. P. 2015. "The Suzuki–Miyaura Reaction Performed Using a Palladium–N-HeterocyclicCarbene Catalyst and a Weak Inorganic Base," *Eur. J. Org. Chem.* 1920-1924.
- Jafarpour, L., Nolan, S. P. 2001 "Development of olefin metathesis catalyst precursors bearing nucleophilic carbene ligands", *J. Organomet. Chem.*, 617, 17-23.
- Jin, W., Yu, Z., He, W., Ye, X., Xiao, W., W.-J. 2009. "Efficient Rh(I)-Catalyzed Direct Arylation and Alkenylation of Arene C-H Bonds via Decarbonylation of Benzoic and Cinnamic Anhydrides", *Org. Lett.* 11, 1317-1320.
- Jin, Z., Guo, S. -X., Gu, X. -P., Qiu, L. -L., Song, H. -B., Fang, J. -X. 2009. "Highly Active, Well-Defined (Cyclopentadiene)(N-heterocyclic carbene)palladium Chloride Complexes for Room-Temperature Suzuki–Miyaura and Buchwald–Hartwig Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides," *Adv. Synth. Catal.*, 351, 1575-1585.
- Johansson Seechurn, C. C. C., Kitching, M. O., Colacot, T. J., Snieckus, V. 2012. "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize", *Angewandte Chemie International Edition*, 51(21), 5062-5085.
- Join, B., Yamamoto, T., Itami, K. 2009. "Iridium Catalysis for C-H Bond Arylation of Heteroarenes with Iodoarenes", *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 3644-3647.
- Kaloğlu, M., Özdemir, İ. 2018. "Palladium(II)-N-heterocyclic carbene-catalyzed direct C2- or C5-arylation of thiazoles with aryl bromides." *Tetrahedron*, 74, 2837-2845.
- Kaloğlu, N. 2019, "N-heterocyclic carbene based ruthenium complexes for selective β -C(sp³)-H functionalization of N-fused saturated cyclic amines." *Tetrahedron*, 75, 2265-2272.
- Katayama, Y., Hashimoto, K., Nakayama, H., Mino, H., Nojiri, M., Ono, T.-a., Nyunoya, H., Yohda, M., Takio, K., Odaka, M. 2006. "Thiocyanate Hydrolase Is a Cobalt-Containing Metalloenzyme with a Cysteine-Sulfinic Acid Ligand", *J. Am. Chem. Soc.* 128, 728–729.

- Kitamura, M., Noyori, R., Murahashi, S.-I. (Ed.), *Ruthenium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 3 (2004).
- Kobayashi, M., Shimizu, S. 1999. "Cobalt proteins", *Eur. J. Biochem.* 261, 1-9.
- Kovacs, J. A. 2004. "Synthetic Analogues of Cysteinate-Ligated Non-Heme Iron and Non-Corrinoid Cobalt Enzymes", *Chem. Rev.* 104, 825-848.
- Kuhn, N., Kratz, T. 1993. "Synthesis of imidazol-2-ylidenes by reduction of imidazole-2-(3H)-thione, *Synthesis*," 561-562.
- Kumar, D., Prakasham, A.P., Bheeter, L. P., Jean-Baptiste, S., Gangwar, M., Roisnel, T., Ch Kalita, A., Darcel, C., Ghosh, P. 2014. "Cationic Iron(II) Complexes Of The Mixed Cyclopentadienyl (Cp) And The N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands As Effective Precatalysts For The Hydrosilylation Of Carbonyl Compounds," *J. Organometallic Chem.*, 762, 81-87.
- Lappert, M. F. 1988. "The coordination chemistry of electron-rich alkenes (enetetramines)," *J. Organomet. Chem.*, 358, 185-214.
- Lappert, M. F. 2005. "Contributions to the chemistry of carbenometal chemistry," *J. Organomet. Chem.*, 690, 5467-5473.
- Lappert, M.F., Rowe, R.S. 1990. "The role of group 14 element carbene analogues in transition metal chemistry," *Coord. Chem. Rev.*, 100, 267.
- Lewis, J. C., Berman, A. M., Bergman, R. G., Ellman, J. A. 2008. "Rh(I)-Catalyzed Arylation of Heterocycles via C-H Bond Activation: Expanded Scope through Mechanistic Insight", *J. Am. Chem. Soc.* 130, 2493-2500.
- Lewis, J. C., Wiedemann, S. H., Bergman, R. G., Ellman, J. A. 2004. "Arylation of Heterocycles via Rhodium-Catalyzed C-H Bond Functionalization", *Org. Lett.* 6, 35-38.
- Lewis, J. C., Wu, J. Y., Bergman, R. G., Ellman, J. A. 2006. "Microwave-Promoted Rhodium-Catalyzed Arylation of Heterocycles through C-H Bond Activation", *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 1589-1591.
- Li, B., Wu, Z., Gu, Y., Sun, C., Wang, B., Shi, Z.-J. 2011. "Direct Cross-Coupling of C-H Bonds with Grignard Reagents through Cobalt Catalysis", *Angew. Chem., Int. Ed.* 50, 1109-1113.
- Li, J. J., Gribble, G. W., 2000. *Palladium in Heterocyclic Chemistry*. Amsterdam: Pergamon.

- Li, J., Ackermann, L. 2015. "Cobalt-Catalyzed C-H Arylations with Weakly-Coordinating Amides and Tetrazoles: Expedient Route to Angiotensin-II-Receptor Blockers", *Chem. Eur. J.* 21, 5718-5722.
- Liu, C., Zhang, H., Shi, W., Lei, A. 2011. "Bond Formations between Two Nucleophiles: Transition Metal Catalyzed Oxidative Cross-Coupling Reactions", *Chem. Rev.* 111, 1780-1824.
- Liu, P., Zhang, W., He, R. 2009. "Preparation and catalytic properties of bis(imino)pyridine palladium(II) complexes as efficient catalysts for Suzuki cross-coupling reaction in water", *Appl. Organomet. Chem.* 23, 135-139.
- Liu, W., Cao, H., Xin, J., Jin, L., Lei, A. 2011. "Cobalt-Catalyzed Direct Arylation of Unactivated Arenes with Aryl Halides", *Chem. Eur. J.* 17, 3588-3592.
- Livendahl, M., Echavarren, A. M. 2010. "Palladium-Catalyzed Arylation Reactions: A Mechanistic Perspective", *Isr. J. Chem* 50, 630-651.
- Luo, F.T., Lo, H.K. 2011. "Short synthesis of bis-NHC-Pd catalyst derived from caffeine and its applications to Suzuki, Heck, and Sonogashira reactions in aqueous solution," *J. Organometallic Chem.*, 696, 1262-1265.
- Magdesieva, T.V., Nikitin, O.M., Yakimansky, A.V., Goikhman, M.Y., Podeshvo, I.V. 2011. "New heterobimetallic Cu(I)-Pd(II)-containing polymer complexes, Electrochemical synthesis and application in catalysis," 56, 3666-3672.
- Manolikakes, G., Schade, M. A., Hernandez, C. M., Mayr, H., Knochel, P. 2008. "Negishi Cross-Couplings of Unsaturated Halides Bearing Relatively Acidic Hydrogen Atoms with Organozinc Reagents," *Org. Lett.*, 10, 13.
- Marion, N., Navarro, O., Mei, J. -G., Stevens, E.D., Scott, N.M., Nolan, S. P. 2006. "Modified (NHC) Pd (allyl) Cl (NHC= N-heterocyclic carbene) complexes for room-temperature Suzuki-Miyaura and Buchwald-Hartwig reactions," *J. Am. Chem. Soc.* 128, 4101-4111.
- Marion, N., Nolan, S. P. 2008. "Well-Defined N-Heterocyclic Carbenes-Palladium(II) Precatalysts for Cross-Coupling Reactions." *Acc. Chem. Res.*, 41, 1440-1449.
- Mas-Marzá, E., Reis, P. M., Peris, E., Royo, B. 2006. "Dioxomolybdenum(VI) complexes containing N-heterocyclic carbenes," *J. Organomet. Chem.*, 691, 2708-2712.
- McGuinness, D. S., Cavell, K. J., Yates, B. F. 2001. "Unprecedented C-H bond oxidative addition of the imidazolium cation to Pt⁰: a combined density functional analysis and experimental study." *Chem. Commun.*, 355-356.

- Meijere, A. D., Diederich, F. 2004, Metal-Catalyzed Cross Coupling Reactions, 2nd edn., Wiley-VCH, Weinheim.
- Méry, D., Ruiz Aranzaes, J., Astruc, D. 2006. "Use of an Electron-reservoir Complex together with Air to Generate N-Heterocyclic Carbenes," J. Am. Chem. Soc., 128, 5602-5603.
- Miyamura, S., Tsurugi, H., Satoh, T., Miura, M. 2008. "Rhodium-catalyzed regioselective arylation of phenylazoles and related compounds with arylboron reagents via C–H bond cleavage", J. Organomet. Chem. 693, 2438-2442.
- Moncomble, A., Le Floch, P., Gosmini, C. 2009. "Cobalt-Catalyzed Formation of Symmetrical Biaryls and Its Mechanism", Chem. Eur. J. 15, 4770-4774.
- Moselage, M., Li, J., Ackermann, L. 2016. "Cobalt-Catalyzed C–H Activation", ACS Catal. 6, 498-525.
- Naber, J. R., Fors, B. P., Wu, X., Gunn, J. T., Buchwald, S. L. 2010. "Stille Cross-Coupling Reactions Of Aryl Mesylates And Tosylates Using A Biarylphosphine Based Catalyst System," Heteroc., 80, 2.
- Negishi, E. 2002. Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis. New York: Wiley-Interscience.
- Neufeldt, S. R., Sanford, M. S. 2012. "Controlling Site Selectivity in Palladium-Catalyzed C-H Bond Functionalization", Acc. Chem. Res. 45, 936-946.
- Nicolaou, K. C., Bulger, P. G., Sarlah, D. 2005, "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in Total Synthesis" Angew. Chem. Int. Ed. 44, 4442-4489.
- Normand, A. T., Cavell, K. J. 2008. "Donor-Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes of Group 9 and 10 Metals in Catalysis: Trends and Directions," Eur. J. Inorg. Chem., 2781-2800.
- Oi, S., Fukita, S., Inoue, Y. 1998. "Rhodium-catalysed direct *ortho* arylation of 2-arylpyridines with arylstannanes *via* C–H activation", Chem. Commun. 2439-2440.
- Oi, S., Watanabe, S., Fukita, S., Inoue, Y. 2003. "Rhodium-HMPT-catalyzed direct *ortho* arylation of phenols with aryl bromides", Tetrahedron Lett. 44, 8665-8668.
- Omae, I. 2004. "Intramolecular five-membered ring compounds and their applications", Coord. Chem. Rev., 248, 995-1023.
- Organ, M. G., Abdel-Hadi, M., Avola, S., Hadei, N., Nasielski, J., Brien, C. J O., Valente, C. 2007. "Biaryls made easy: PEPPSI and the Kumada–Tamao–Corriu reaction," Chem. Eur. J., 13, 150-157.

- Öfele, K. 1968. "1, 3-Dimethyl-4-imidazolinylliden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer bergangsmetall-carben-komplex," J. Organomet. Chem., 12, 42-43.
- Özcan, E. Ö., Gürbüz, N., Arslan, H., VanDerveer, D., Özdemir, İ. 2015. "Catalytic activity of Ru/tetrahydropyrimidinium salts system for transfer hydrogenation reactions." Appl. Organomet. Chem. 29, 475-480.
- Özdemir, İ., Demir, S., Çetinkaya, B. 2004. "Synthesis of novel rhodium–carbene complexes as efficient catalysts for addition of phenylboronic acid to aldehydes." J. Mol. Catal. A: Chem., 215, 45-48.
- Özdemir, İ., Demir, S., Çetinkaya, B. 2005. "Use of tetrahydropyrimidinium salts for highly efficient palladium-catalyzed cross-coupling reactions of aryl bromides and chlorides." Tetrahedron, 61, 9791-9798.
- Özdemir, İ., Demir, S., Çetinkaya, B., Çetinkaya, E. 2005. "Novel rhodium 1,3-dialkyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene complexes as catalysts for arylation of aromatic aldehydes." J. Organomet. Chem., 690, 5849-5855.
- Özdemir, İ., Yiğit, B., Çetinkaya, B., Ülkü, D., Nawaz Tahir, M., Arıcı, C. 2001. "Synthesis of a water-soluble carbene complex and its use as catalyst for the synthesis of 2,3-dimethylfuran." J. Organomet. Chem., 633, 27-32.
- Özdemir, İ., Demir, S., Çetinkaya, B., Çetinkaya, E. 2005. "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.
- Pan, F., Lei, Z. Q., Wang, H., Li, H., Sun, J., Shi, Z. J. 2013. "Rhodium(I)-Catalyzed Redox-Economic Cross-Coupling of Carboxylic Acids with Arenes Directed by N-Containing Groups", Angew. Chem. Int. Ed. 52, 2063-2067.
- Parshall, G. W., Iltel, S. D. 1992, Homogeneous catalysis, second ed., New York, John Wiley & Sons, Inc.
- Pascual, S., De Mendoza, P., Echavarren, A. M. 2007. "Palladium catalyzed arylation for the synthesis of polyarenes", Org. Biomol. Chem. 5, 2727-2734.
- Perrin, D.D., Armarego, W.F.F., Perrin, D.R. 1980. Purification Of Laboratory Chemicals (Sec. Ed). Pergamon Press Ltd.
- Peterson, A. A., McNeill, K. 2005. "Catalytic Dehalogenation of sp^2 C–F and C–Cl Bonds in Fluoro- and Chloroalkenes", Organometallics 25, 4938-4940.

Prieto, A., Fructos, M. R., Díaz-Requejo, M. M., Pe´ rez, P. J., Gala´n, P. P., Delpont, N., Echavarren, Antonio M. 2009. "Gold-catalyzed olefin cyclopropanation," *Tetrahedron*, 65, 1790-1793.

Proch, S., Kempe, R. 2007. "An Efficient Bimetallic Rhodium Catalyst for the Direct Arylation of Unactivated Arenes", *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 3135-3138.

Punji, B., Song, W., Shevchenko, G. A., Ackermann, L. 2013. "Cobalt-Catalyzed C-H Bond Functionalizations with Aryl and Alkyl Chlorides", *Chem. Eur. J.* 19, 10605-10610.

Qi, C. 2013. "Palladium-catalyzed Hiyama-type cross-coupling reactions of arenesulfonates with organosilanes," *J.Org.Chem.*, 78, 5022-5025.

Rrstner, A. F., Alcarazo, M., Lehmann, C. W. 2006. "Convenient, scalable and flexible method for the preparation of imidazolium salts with previously inaccessible substitution patterns," *Chem.Commun.*, 2176-2178.

Ruff, J. K. 1964. "Friedel-Crafts and Related Reactions. Volume I: General Aspects. By George Olah", *Inorg. Chem.* 3, 1205-1206; b) Li, J. 2009, sayfa 234. *Name Reactions*, Berlin, Heidelberg, Springer Verlag

Sanhueza, I. A., Wagner, A. M., Sanford, M. S., Schoenebeck, F. 2013. "On the role of anionic ligands in the site-selectivity of oxidative C–H functionalization reactions of arenes", *Chem. Sci.* 4, 2767-2775.

Sato, T., Yoshioka, D., Oi, S. 2014. "Characterization of Rh(I) complexes bearing N-2-nitrobenzenesulfonyl substituted, N-heterocyclic carbenes." *J. Organomet. Chem.*, 753, 20-26.

Schrock, R.R. 1974. "An Alkylcarbene Complex of Tantalum by Intramolecular α -Hydrogen Abstraction," *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 6796.

Song, W., Ackermann, L. 2012. "Cobalt-Catalyzed Direct Arylation and Benzylolation by C-H/C-O Cleavage with Sulfamates, Carbamates, and Phosphates", *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 8251–8254.

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

Sun, C. L., Li, B. J., Shi, Z. J. 2010. "Pd-catalyzed oxidative coupling with organometallic reagents *via* C–H activation", *Chem. Commun.* 46, 677-685.

Şahin, Z. 2014. "Metal Katalizli Süstitüye Amin Sentezi, " Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi.

- Tan, Y., Barrios-Landeros, F., J. Hartwig, F. 2012. "Mechanistic Studies on Direct Arylation of Pyridine N-Oxide: Evidence for Cooperative Catalysis between Two Distinct Palladium Centers", *J. Am. Chem. Soc.* 134, 3683-3686.
- Tang, S. Y., Guo, Q. X., Fu, Y. 2011. "Mechanistic Origin of Ligand-Controlled Regioselectivity in Pd-Catalyzed C-H Activation/Arylation of Thiophenes", *Chem. Eur. J.* 17, 13866-13876.
- Taylor, E.C., Ehrhart, W.A. 1963. "A Convenient Synthesis of N, N'-Disubstituted Formamidines and Acetamidines," *J. Org. Chem.*, 28, 1108.
- Taylor, T. E., Hall, M. B., 1984. "Theoretical comparison between nucleophilic and electrophilic transition metal carbenes using generalized molecular orbital and configuration interaction methods," *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1576-1584.
- Tiecco, M. 1965. "Intramolecular Arylation", *Chem. Commun.* 555-556.
- To, C. T., Chan, T. L., Li, B. Z., Hui, Y. Y., Kwok, T. Y., Lam, S. Y., Chan, K. S. 2011. "C-H arylation of unactivated arenes with aryl halides catalyzed by cobalt porphyrin", *Tetrahedron Lett.* 52, 1023-1026.
- Trnka, T. M., Grubbs, R. H. 2001. "The Development of L_2X_2 RudCHR Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story," *Acc Chem Res.*, 34, 18-29.
- Tschugajeff, L., Skanawy-Grigorjewa, M., Posnjak, A. 1925. "Über Die Hydrazin-Carbylamin-Komplexe des Platins," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 148, 37-42.
- Tudose, A., Demonceau, A., Delaude, L. 2006. "Imidazol(In)ium-2-Carboxylates As N-Heterocyclic Carbene Precursors in Ruthenium-Arene Catalysts For Olefin Metathesis and Cyclopropanation," *J. Organometallic Chem.*, 691, 5356-5536.
- Ueura, K., Miyamura, S., Satoh, T., Miura, M. 2006. "Rhodium-catalyzed addition of arylboron compounds to nitriles, ketones, and imines", *J. Organomet. Chem.* 691, 2821-2826.
- Ueura, K., Satoh, T., Miura, M. 2005. "Rhodium-Catalyzed Arylation Using Arylboron Compounds: Efficient Coupling with Aryl Halides and Unexpected Multiple Arylation of Benzonitrile", *Org. Lett.* 7, 2229-2301.
- Ullmann, F., Bielecki, J. 1901. "Ueber Synthesen in der Biphenylreihe", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 34, 2174-2185.
- Vogler, T., Studer, A. 2008. "Oxidative Coupling of Arylboronic Acids with Arenes via Rh-Catalyzed Direct C-H Arylation", *Org. Lett.* 10, 129-131.

- Vyboishchikov, S. F., Frenking, G. 1998. "Structure and Bonding of Low-Valent (Fischer-Type) and High-Valent (Schrock-Type) Transition Metal Carbene Complexes," *G. Chem. Eur. J.*, 4, (1998) 1428-1438.
- Wang, H. M. J., Lin, I. J. B. 1998. "Facile synthesis of silver(I)-carbene complexes. Useful carbene transfer agents" *Organometallics*, 17, 972-975.
- Wang, X., Lane, B. S., Sames, D. 2005. "Direct C-Arylation of Free (NH)-Indoles and Pyrroles Catalyzed by Ar-Rh(III) Complexes Assembled In Situ", *J. Am. Chem. Soc.* 127, 4996-4997.
- Wanzlick, H.-W., Schikora, E. 1960. "Imidazolylidenes, imidazolinylienes and imidazolidines," *Angew. Chem.*, 72, 494.
- Wanzlick, H.W., Schönherr, H. J. 1968. "Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7, 141-142.
- Yanagisawa, S., Sudo, T., Noyori, R., Itami, K. 2006. "Direct C-H Arylation of (Hetero)arenes with Aryl Iodides via Rhodium Catalysis", *J. Am. Chem. Soc.* 128, 11748-11749.
- Yanagisawa, S., Sudo, T., Noyori, R., Itami, K. 2008. "Direct coupling of arenes and iodoarenes catalyzed by a rhodium complex with a strongly π -accepting phosphite ligand", *Tetrahedron* 64, 6073-6081.
- Yaşar, S., Şahin, Ç., Arslan, M., Özdemir, İ. 2015. "Synthesis, characterization and the SuzukiMiyaura coupling reactions of N-heterocyclic carbene Pd(II)pyridine (PEPPSI) complexes," *J. Organometallic Chem.*, 776, 107-112.
- Ye, W., Luo, N., Yu, Z. 2010. "Rhodium-Catalyzed Direct Alkenylation and Arylation of Arene C-H Bonds via Decarbonylation of Cinnamoyl Chlorides, Cinnamic Anhydrides, and Poly(aryl) Chlorides", *Organometallics* 29, 1049-1052.
- Yeung, C. S., Dong, V. M. 2011. "Catalytic Dehydrogenative Cross-Coupling: Forming Carbon-Carbon Bonds by Oxidizing Two Carbon-Hydrogen Bonds", *Chem. Rev.* 111, 1215-1292.
- Yiğit, B., Yiğit, M., Özdemir, İ., Çetinkaya, E. 2012. "Synthesis of ruthenium(II) N-heterocyclic carbene complexes and their catalytic activities in transfer hydrogenation of ketones." 37, 297-302.
- Yu, D.-G., Li, B.-J., Shi, Z.-J. 2012. "Challenges in C-C bond formation through direct transformations of sp^2 C-H bonds", *Tetrahedron* 68, 5130-5136.

Zeng, F., Yu, Z. 2008. "Ruthenium(II) Complexes Bearing a Pyridyl-Supported Pyrazolyl-N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligand and Their Catalytic Activity in the Transfer Hydrogenation of Ketones," *Organometallics*, 27, 6025-6028.

Zhang, M. 2009. "Construction of Heterocycle Scaffolds *via* Transition Metal-Catalyzed sp^2 C-H Functionalization", *Adv. Synth. Catal.* 351, 2243-2270.

Zhu, L., Ye, Y. M., Shao, L. X. 2012. "Well-defined NHC-Pd(II) (NHC: N-heterocyclic carbene; Im: 1-methylimidazole) complex catalyzed C-N coupling of primary amines with aryl chlorides," *Tetrahedron*, 68, 2414-2420.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. İSMAİL ÖZDEMİR
Proje No:	117R010
Proje Başlığı:	Yeni 9. Grup Metal N-Heterosiklik Karben Kompleksleriyle Katalitik C-H Bağ Arilasyonu
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	SEDAT YAŞAR, EMİNE ÖZGE KARACA, NEVİN GÜRBÜZ
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İNÖNÜ Ü. FEN-EDEBİYAT F. KİMYA B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/03/2018 - 15/09/2020
Onaylanan Bütçe:	356250.0
Harcanan Bütçe:	289720.64
Öz:	<p>Sentez çalışan kimyacıların hedefi, mevcut reaksiyonların basamaklarını minimum düzeye düşürme ve atom ekonomisini geliştiren ya da karmaşık molekülleri yapılandırmak için yeni ve yenilikçi yöntemler ortaya koyan, yeni reaktiflerin ve dönüşümlerin keşfini yapmaktır. Bu bağlamda, hızla büyüyen C-H aktivasyon alanı, son on yılların en umut verici yaklaşımlarından birini temsil etmektedir. C-H bağının C-C veya C-heteroatom bağlarına doğrudan dönüşümü, başlangıçta kullanılan bileşiklerinin çok basamaklı işlevselleştirilmesini ortadan kaldırır ve geleneksel çapraz bağlanma tepkimelerinden daha çevre dostu ve ekonomik bir strateji ortaya koyar. Böylece, C-H bağlarının işlevselleştirme işlemleri ilaçların, doğal ürünlerin, zirai kimyasallar, polimerler ve hammadde kimyasalları için önemli ölçüde kullanılmaya başlanmıştır. Bu anlamda katalitik C-H bağ arilasyonu büyük önem taşımaktadır. N-heterosiklik karbenler, fosfinlere benzer özelliklere sahip ilginç bir ligand sınıfıdır. Çok kuvvetli π-verici sübstitüentler tarafından kararlı hale getirilmiş olduklarından, karbenler iyi π-dönerlerdir. Metal-NHC kompleksleri genellikle katalitik uygulamalarda çok kullanılmaktadır. Bu amaçla projede yeni 10 adet imidazolidin (I), 7 adet tetrahidropirimidin (II) ve 20 adet benzimidazol (III) ve genişlemiş halkaya sahip 11 adet (IV) karben öncülleri sentezlenerek yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.</p> <p>I-III yapısındaki azolyum tuzlarıyla yeni 16 adet Rh-NHC kompleksi (V), 6 adet Ir-NHC kompleksi (VI), 17 adet PEPPSI-Pd-NHC kompleksi (VII); IV yapısındaki azolyum tuzlarıyla 2 adet Rh-NHC kompleksi (VIII), 2 adet Ir-NHC (IX) ve 2 adet katyonik Rh kompleksi (X) hazırlandı ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.</p> <p>Hazırlanan rodyum-karben komplekslerinin, heteroaromatik bileşiklerin arilasyonu tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi ve bunların belirtilen tepkimelerde aktif katalizörler olduğu görüldü. PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinin çeşitli heteroaromatik bileşiklerin aril bromürlerle C-H bağ arilasyonu tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi ve bunların belirtilen tepkimelerde aktif katalizörler olduğu görüldü.</p>
Anahtar Kelimeler:	N-Heterosiklik karben, Rh, Ir, Pd, C-H bağ arilasyonu
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Evet

Proje Yapılan Yayınlar:	<p>1- Palladium-carbene catalyzed direct arylation of five-membered heteroaromatics (Makale - Diğer Hakemli Makale),</p> <p>2- Well-defined PEPPSI-themed palladium-NHC complexes: synthesis, and catalytic application in the direct arylation of heteroarenes (Makale - Diğer Hakemli Makale),</p> <p>3- Synthesis and Characterization of New Rh-NHC Complexes (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>4- C-H BOND ACTIVATION BY RHODIUM NHC COMPLEXES (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>5- İmidazolidin-Ir Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>6- İridyum N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve C-H Bağ Aktivasyon Reaksiyonlarındaki Aktivitesinin İncelenmesi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>7- Tetrahidropirimidin-Rh Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p>
-------------------------	---

TÜBİTAK