

**T.C.**  
**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**2014-DR-010**

**N-SÜBSTİTÜENTLİ**  
**HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİ**  
**VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİ**

**Rukiye FIRINCI**

**Tez Danışmanı**

**Doç. Dr. M. Emin GÜNAY**

**AYDIN**



**T.C.**  
**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

Kimya Anabilim Dalı Doktora Programı öğrencisi Rukiye FIRINCI tarafından hazırlanan "N-Süstitüentli Heterosiklik Karben Kompleksleri ve Katalitik Özellikleri" başlıklı tez, 21/08/2014 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan : Prof. Dr. Emin ERDEM	PAÜ	.....
Üye : Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN	ADÜ	.....
Üye : Doç. Dr. Rafet KILINÇARSLAN	PAÜ	.....
Üye : Doç. Dr. M. Emin GÜNAY	ADÜ	.....
Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN	ADÜ	.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Doktora Tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun .....Sayılı kararıyla ..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN

Enstitü Müdürü



**T.C.**  
**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

21/08/2014

Rukiye FIRINCI



## ÖZET

### N-SÜBSTİTÜENTLİ HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİ VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİ

Rukiye FIRINCI

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Doç. Dr. M. Emin GÜNAY  
2014, 139 sayfa

Son yirmi yılda N-heterosiklik karben (NHC) ligandları hem organometalik kimyada hem de homojen katalizde oldukça popüler hale gelmiştir. Ligand olarak kullanılan NHC'lerin çoğu imidazol çekirdeği temelli iken; kaynaşmış altı- ve yedi-üyeli kiral bisiklik iskeletli analogları, daha büyük sterik engel ve özellikle artan bazikliğe/nükleofillliğe bağlı olarak beş-üyeli türevlerden çok farklı özellikler gösterdiklerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedirler.

Sodyum azid ile kamforik asidin Schmidt Reaksiyonu yoluyla oluşturduğu (1*R*,3*S*)-diamino-1,2,2-trimetilsiklopentan'dan türeyen (**1**, *R,S*-tmcp) NHC öncüllerinin sentezi için iki yöntem vardır. İlk yöntem, başlangıçta azot atomlarının alkillenmesi ile gerçekleşen diaminin modifikasyonu ve sonrasında halka kapanmasını içerir. İkinci yöntem ise başlangıçta halka kapanması ve ardından azot atomlarının alkilasyonunu içerir.

Son olarak yeni PEPPSI-tip kiral paladyum kompleksleri (**9a-f**), öncül kiral azolyum tuzlarının piridin varlığında, PdCl<sub>2</sub> ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile ısıtılmasıyla hazırlanmış ve **9a** bileşiğinin Asimetrik Suzuki-Miyaura Çapraz-Eşleşme reaksiyonu ve Asimetrik Allilik Alkilasyon reaksiyonundaki katalitik aktivitesi incelenmiştir.

Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış, ayrıca **7**, **9a**, **9b**, **9d** ve **9e**'nin kristal yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile de belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** N-Heterosiklik karben (NHC), kaynaşmış kiral bisiklik iskelet, kiral PEPPSI-tip paladyum kompleksleri





**ABSTRACT**

**N-FUNCTIONALISED HETEROCYCLIC CARBENE COMPLEXES  
AND THEIR CATALYTIC PROPERTIES**

Rukiye FIRINCI

Ph.D. Thesis, Department of Chemistry  
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. M. Emin GÜNAY  
2014, 139 pages

*N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands become increasingly popular in both organometallic chemistry and homogeneous catalysis over the past 20 years. While the majority of NHCs employed as ligands are based on an imidazole core, analogues with fused six- and seven-membered a chiral bicyclic skeleton has attracted attention, as it has been established that they possess quite different properties from the five-membered derivatives, most notably an enhanced basicity/nucleophilicity and greater steric demand.

There are two main synthetic routes to bicyclic NHC precursors, which are derived from camphoric acid via a Schmidt reaction with sodium azide yielding (1*R*,2*S*)-diamino-1,2,2-trimethylcyclopentane (**1**, *R,S*-tmcp). The first route involves the initial modification of the diamine through alkylation of the nitrogen proceeded by ring closure. The second involves an initial ring closure and subsequent introduction of the *exo* *N*-alkylation.

Finally, the novel PEPPSI-type chiral palladium complexes (**9a-f**) have been prepared by heating their precursor chiral azolium salts with PdCl<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in neat pyridine and examined complex of **9a** catalytic activity in the Asymmetric Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction and Asymmetric Allylic Alkylation reaction. The structure of synthesized the novel compounds were characterized using spectroscopic techniques; also the single crystal structures of **7**, **9a**, **9b**, **9d** and **9e** were determined by X-ray analysis.

**Keywords:** *N*-Heterocyclic carbene (NHC), fused a chiral bicyclic skeleton, chiral PEPPSI-type palladium complexes



## ÖNSÖZ

Öncelikle tez konumun belirlenmesinden tezimin tamamlanmasına kadar her aşamayı ilgi ve destekle takip eden, bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, çalışmalarımın eksiksiz yürütülmesi için gerekli olanakları sağlayan, desteği ile bana güç ve moral veren danışman hocam Sayın *Doç. Dr. M. Emin GÜNAY*'a teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Bugüne gelmemde büyük emekleri olan, gerek duyduğum her an yanımda olup her türlü yardımı büyük bir anlayış ve sabırla gerçekleştiren canım ailemden sevgili babam *Ceyhun GÜMÜŞADA*, sevgili annem *Sevil GÜMÜŞADA* ve sevgili ağabeyim ile eşi *Onur-Emine GÜMÜŞADA*'ya; bu zorlu yolda elimi hiç bir zaman bırakmayan, deneysel çalışmalarımda bana fikir vererek yardımcı olan, desteğini hep hissettiğim fedakâr hayat arkadaşım, değerli eşim *Erkan FIRINCI*'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tanıdığım günden beri hep yanımda olan, bana her konuda yardımcı olup destek veren, mutsuzluğumu unutturana, laboratuvar kelekleri olan dostlarım *Gülcan GENÇAY ÇOĞAŞLIOĞLU* ve *Betül YENİSARLI*'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Zorlu günlerimde beni hiç yalnız bırakmayan, benimle gülüp ağlayan en kıymetlilerimden *Yasemin TİMUR*, *Kübra GENÇDAĞ* ve *F. Merve NACAĞ*'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez kapsamında sentezlenen komplekslerin kristal ölçümlerini gerçekleştiren değerli hocam *Doç. Dr. Namık Özdemir*'e emekleri için çok teşekkür ederim.

Ve tezimin boyunca birlikte vakit geçirdiğim değerli iş arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı yürütebilmem için FEF-11019 no'lu araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na ve 110T765 no'lu Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projesi ile burs sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürü borç bilirim.



## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI .....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT .....	ix
ÖNSÖZ .....	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
EKLER DİZİNİ.....	xxv
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	4
2.1. Karbenler.....	4
2.2. N-Heterosiklik Karbenler (NHC).....	5
2.2.1. Dört Üyeli N-Heterosiklik Karbenler.....	6
2.2.2. Beş Üyeli N-Heterosiklik Karbenler .....	8
2.2.3. Genişletilmiş Halkalı (Altı-, Yedi-, Sekiz-Üyeli) N-Heterosiklik Karbenler.....	13
2.3. Kiral N-Heterosiklik Karbenler.....	26
2.4. PEPPSI-Tip (Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation, Stabilization and Initiation) Pd-NHC Kompleksleri.....	28
2.5. Metal-NHC Komplekslerinin Homojen Katalizdeki Uygulamaları.....	34
2.5.1. Asimetrik Allilik Alkilasyon (AAA) Reaksiyonu.....	35
2.5.2. Asimetrik Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonu.....	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	39
3.1. Kamfor İskeleti Taşıyan Ligandların Sentezi ve Karakterizasyonu.....	41
3.1.1. (1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )-Diamino-1,2,2-trimetilsiklopentan ( <i>R,S</i> -tmcp) Sentezi.....	41

3.1.2. <i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimetilbenzil)-1,2,2-trimetilsiklopentan-1,3-diamin Sentezi (2) .....	42
3.1.3. 2,4-Bis(2,4,6-trimetilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum bisiklo [3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat Sentezi (3) .....	43
3.1.4. <i>N,N'</i> -Bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-1,2,2-trimetilsiklopentan-1,3-diamin Sentezi (4) .....	44
3.1.5. 2,4-Bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2- azonyumbisiklo[3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat Sentezi (5).....	45
3.1.6. 2,4-Bis(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum- bisiklo [3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat Sentezi (6) .....	46
3.1.7. 5,8,8-trimetil-2,4-diazabisiklo[3.2.1]okt-2-en hidroklorür Sentezi (7) .....	47
3.1.8. <i>N,N'</i> -Bis(4-metoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo [3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat Sentezi (8a) .....	48
3.1.9. <i>N,N'</i> -Bis(4-etoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum- bisiklo[3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat Sentezi (8b) .....	50
3.1.10. <i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimetoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum- bisiklo [3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat Sentezi (8c).....	52
3.1.11. <i>N,N'</i> -Bis(4-metilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum- bisiklo[3.2.1]okt-2-en bromür Sentezi (8d).....	54
3.1.12. <i>N,N'</i> -Bis(4- <sup>t</sup> butilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo [3.2.1]oktan-2-yum bromür Sentezi (8e) .....	56
3.1.13. <i>N,N'</i> -Bis(4-izopropilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum- bisiklo[3.2.1]okt-2-en bromür Sentezi (8f).....	58
3.2. PEPPSI-Tip Pd-NHC (Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation, Stabilization and Initiation) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	60
3.2.1. [ <i>N,N'</i> -Bis(4-metoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo [3.2.1]okt-2-en]PdCl <sub>2</sub> (piridin) Sentezi (9a).....	60

3.2.2. [ <i>N,N'</i> -Bis(4-etoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum- bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl <sub>2</sub> (piridin) Sentezi ( <b>9b</b> ) .....	62
3.2.3. [ <i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimetoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum- bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl <sub>2</sub> (piridin) Sentezi ( <b>9c</b> ) .....	64
3.2.4. [ <i>N,N'</i> -Bis(4-metilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum- bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl <sub>2</sub> (piridin) Sentezi ( <b>9d</b> ) .....	66
3.2.5. [ <i>N,N'</i> -Bis(4- <sup>t</sup> butilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum- bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl <sub>2</sub> (piridin) Sentezi ( <b>9e</b> ) .....	68
3.2.6. [ <i>N,N'</i> -Bis(4-izopropilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum- bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl <sub>2</sub> (piridin) Sentezi ( <b>9f</b> ) .....	70
3.3. Katalitik Çalışmalar.....	72
3.3.1. Asimetrik Allilik Alkilasyon Reaksiyonu İçin Genel Sentez Yöntemi .....	72
3.3.2. Asimetrik Suzuki-Miyaura Çapraz-Eşleşme Reaksiyonu İçin Genel Sentez Yöntemi .....	73
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	74
4.1. Kamfor Diaminin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	75
4.2. Karben Öncüllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu .....	76
4.2.1. N Atomlarına Farklı Sübstitüentli Alkil Gruplarının Bağlanması İle Kamfor Tuzlarının Sentezi.....	76
4.2.2. N Atomunlarına Farklı Sübstitüentlerin Bağlanması ile Kamfor Tuzlarının Sentezi .....	84
4.2.3. İlk Basamakta Diaminin Halka Kapatılması, Ardından N Atomlarına Farklı Sübstitüentli Alkil Gruplarının Bağlanması ile Kamfor Tuzlarının Sentezi .....	86
4.3. Metal-NHC Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu .....	91
4.4. X-Işını Kırınımı Yöntemi İle Yapı Analizleri.....	102
4.5. Katalitik Çalışmalar.....	108

4.5.1. Asimetrik Allilik Alkilasyon .....	108
4.5.2. Asimetrik Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonu.....	110
5. SONUÇ .....	111
KAYNAKLAR.....	117
EKLER .....	131
ÖZGEÇMİŞ.....	137



## SİMGELER DİZİNİ

[ $\alpha$ ]	Özgül Çevirme Açısı
Å	Angstrom
AAA	Asimetrik Allilik Alkilasyon
acac	Asetilasetonat
Ad	Adamantil
AG	Ayrılan Grup
Ar	Aril
BINAP	2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil
COD	Siklooktadien
Cy	Sikloheksil
d	Dublet
dd	Dublet-dublet
DCM	Diklormetan
DEA	Dietilamin
Dipp	2,6-diizopropilfenil
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
e.n.	Erime Noktası
Et	Etil
Et <sub>2</sub> O	Dietil eter
EtOH	Etilalkol
Hz	Hertz
IR	Infrared Spektroskopisi
<i>in situ</i>	Reaksiyon ortamında oluşturma
<sup>i</sup> Pr	İzopropil
<i>J</i>	Jiromanyetik sabit
KHMDS	Potasyumheksametildisilazenür
L	Ligand
LDA	Lityumdiizopropilamid
M	Metal
m	Multiplet
Me	Metil
MeCN	Asetonitril
MeOH	Metil alkol

Mes	2,4,6-trimetilfenil
MHz	Megahertz
mL	Mililitre
NBS	N-Bromsüksinimid
<sup>n</sup> BuLi	Bütil lityum
NHC	N-Heterosiklik Karben
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
Nu	Nükleofil
OAc	Asetat
OEt	Etoksi
OMe	Metoksi
<sup>o</sup> Tol	<i>o</i> -Tolil
<i>o</i>	Orto
PEPPSI	<u>Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation, Stabilization, Initiation</u>
Ph	Fenil
PhMe	Toluen
ppm	Milyonda bir kısım
ppy	2-fenilpiridin
R	Alkil
RT	Oda Sıcaklığı
s	Singlet
t	Triplet
<sup>t</sup> Bu	Tersiyer bütil
TEA	Trietilamin
THF	Tetrahidrofur
X	Halojen
Xyl	Ksilil
$\delta$	Delta
$\sigma$	Sigma
$\pi$	Pi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Karben öncüllerinde yapılabilecek düzenlemeler .....	1
Şekil 1.2. Genel çapraz eşleşme reaksiyonları .....	2
Şekil 1.3. Kiral NHC ligandları ve PEPPSI kompleksleri .....	3
Şekil 2.1. N-Heterosiklik karbenlerin elektronik konfigürasyonu .....	4
Şekil 2.2. (a) Fischer karbeni (b) Schrock karbeni .....	5
Şekil 2.3. İlk kararlı serbest karben eldesi.....	5
Şekil 2.4. Literatürdeki NHC türleri.....	6
Şekil 2.5. Dört üyeli iminyum tuzlarının reaksiyonları.....	7
Şekil 2.6. Dört üyeli NHC ligandı içeren Ru ve Rh komplekslerinin sentezi .....	7
Şekil 2.7. YaygınNHC türleri.....	8
Şekil 2.8. Serbest karben eldesi için kullanılan dört farklı yöntem.....	9
Şekil 2.9. Simetrik ve asimetrik imidazolyum tuzlarının sentezi.....	10
Şekil 2.10. <i>N,N'</i> -donör fonksiyonelli N-Heterosiklik karbenler .....	11
Şekil 2.11. Fonksiyonelli imidazoller .....	11
Şekil 2.12. M-NHC komplekslerinin sentez basamakları .....	12
Şekil 2.13. Trietil ortoformat ile halka kapatma yöntemi .....	13
Şekil 2.14 İlk genişletilmiş halkalı NHC sentezi .....	13
Şekil 2.15. Altı-üyeli NHC öncüllerinin farklı sentez yolları .....	14
Şekil 2.16. Diaminden türeyen geniş halkaya sahip NHC öncülleri .....	15
Şekil 2.17. Amidinyum yöntemi ile genişletilmiş halkalı NHC öncüllerinin sentez basamakları .....	16
Şekil 2.18 Kararlı altı- ve yedi-üyeli NHC türevleri.....	16
Şekil 2.19. Kiral yedi üyeli serbest karbenin sentez basamakları .....	17
Şekil 2.20. NHC koordineli Pd(II) komplekslerinin sentezi .....	18
Şekil 2.21. Beş-, altı- ve yedi-üyeli NHC sentezi .....	18

Şekil 2.22. 7-Mes ve 7-Xyl'nin ORTEP diyagramı .....	19
Şekil 2.23. Sekiz-üyel NHC ligandlarının ve serbest karbenin sentezi .....	19
Şekil 2.24. NHC halkasının büyüklüğü ve bazikliği arasındaki ilişki .....	19
Şekil 2.25. [M(NHC)CODCl] kompleksleri (M: Rh, Ir) .....	20
Şekil 2.26. <i>N</i> -aril sübstitüentli altı- ve yedi-üyel NHC ve komplekslerinin sentezi .....	21
Şekil 2.27. Yedi-üyel NHC koordineli Rh(I), Ir(I) ve Pd(II) komplekslerinin sentezi .....	22
Şekil 2.28. Sekiz-üyel NHC ligandlarının, serbest karbenin ve metal komplekslerinin sentezi .....	22
Şekil 2.29. Genişletilmiş halka içeren NHC'lerin Pd kompleksleri .....	23
Şekil 2.30. Ni(I)-6(Mes) ve Ni(II)-6(Mes) komplekslerinin sentezi .....	24
Şekil 2.31. Genişletilmiş halka içeren NHC'lerin Ni(I) kompleksleri .....	24
Şekil 2.32. Genişletilmiş halka içeren NHC'lerin Ag(I), Cu(I), Au(I) kompleksleri .....	25
Şekil 3.33. NHC iskeleti ve katalitik uygulama alanları .....	26
Şekil 2.34. Asimetrik katalizde kullanılan kiral Metal-NHC kompleksleri .....	27
Şekil 2.35. [Ni(NHC)Cl]PF <sub>6</sub> kompleksinden [Ni(NHC)(η <sup>3</sup> -C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> )]PF <sub>6</sub> kompleksinin sentezi .....	27
Şekil 2.36. 1,2-sikloheksan köprülü kiral NHC ligandını içeren Pd kompleksi ..	27
Şekil 2.37. Birinci nesil Pd-PEPPSI kompleksleri .....	29
Şekil 2.38. İkinci nesil Pd-PEPPSI kompleksleri .....	29
Şekil 2.39. Hacimli ama esnek sübstitüentli NHC ligandı içeren Pd-PEPPSI kompleksinin sentezi .....	30
Şekil 2.40. Kiral NHC ligandlarının ve Pd-PEPPSI kompleksinin sentezi .....	30
Şekil 2.41. (NHC)PdCl <sub>2</sub> (TEA) komplekslerinin sentezi .....	31
Şekil 2.42. (NHC)PdCl <sub>2</sub> (DEA) komplekslerinin sentezi .....	31

Şekil 2.43. (NHC)PdCl <sub>2</sub> (DEA) kompleksinin ORTEP diyagramı .....	32
Şekil 2.44. Altı-üyel NHC ligandı içeren PEPPSI kompleksinin sentezi .....	32
Şekil 2.45. Altı-üyel NHC ligandı içeren PEPPSI kompleksinin ORTEP diyagramı.....	33
Şekil 2.46. Kiral NHC içeren PEPPSI komplekslerinin sentezi.....	33
Şekil 2.47. M-NHC katalizli eşleşme reaksiyonlarının genel gösterimi .....	34
Şekil 2.48. AAA reaksiyonunun genel gösterimi.....	35
Şekil 2.49. AAA reaksiyonunun genel mekanizması.....	35
Şekil 2.50. AAA reaksiyonunda kullanılan kirial NHC ligandları.....	36
Şekil 2.51. Asimetrik Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunun genel gösterimi	37
Şekil 2.52. Asimetrik Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunun genel mekanizması.....	37
Şekil 2.53. Düzlemsel kirial ferrosenil fosfin-NHC ligandlarını içeren Pd komplekslerinin sentezi.....	38
Şekil 3.1. (1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )-Diamino-1,2,2-trimetilsiklopentan sentezi (1).....	41
Şekil 3.2. <i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimetilbenzil)-1,2,2-trimetilsiklopentan-1,3-diamin sentezi (2) .....	42
Şekil 3.3. 2,4-Bis(2,4,6-trimetilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum- bisiklo[3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat sentezi (3).....	43
Şekil 3.4. <i>N,N'</i> -Bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-1,2,2-trimetilsiklopentan-1,3- diamin sentezi (4).....	44
Şekil 3.5. 2,4-Bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum- bisiklo[3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat sentezi (5).....	45
Şekil 3.6. 2,4-Bis(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum- bisiklo[3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat sentezi (6).....	46
Şekil 3.7. 5,8,8-trimetil-2,4-diazabisiklo[3.2.1]okt-2-en hidroklorürün sentezi (7) .....	47

Şekil 3.8. <i>N,N'</i> -Bis(4-metoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat sentezi ( <b>8a</b> ) .....	48
Şekil 3.9. <i>N,N'</i> -Bis(4-etoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat sentezi ( <b>8b</b> ) .....	50
Şekil 3.10. <i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimetoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]oktan-2-yum tetrafloroborat sentezi ( <b>8c</b> ) .....	52
Şekil 3.11. <i>N,N'</i> -Bis(4-metilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en bromür sentezi ( <b>8d</b> ) .....	54
Şekil 3.12. <i>N,N'</i> -Bis(4- <sup>t</sup> butilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]oktan-2-yum bromür sentezi ( <b>8e</b> ).....	56
Şekil 3.13. <i>N,N'</i> -Bis(4-izopropilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en bromür sentezi ( <b>8f</b> ) .....	58
Şekil 3.14. [ <i>N,N'</i> -Bis(4-metoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl <sub>2</sub> (piridin) sentezi ( <b>9a</b> ) .....	60
Şekil 3.15. [ <i>N,N'</i> -Bis(4-etoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl <sub>2</sub> (piridin) sentezi ( <b>9b</b> ) .....	62
Şekil 3.16. [ <i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimetoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en] PdCl <sub>2</sub> (piridin) sentezi ( <b>9c</b> ).....	64
Şekil 3.17. <i>N,N'</i> -Bis(4-metilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdBr <sub>2</sub> (piridin) sentezi ( <b>9d</b> ) .....	66
Şekil 3.18. [ <i>N,N'</i> -Bis(4- <sup>t</sup> butilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl <sub>2</sub> (piridin) sentezi ( <b>9e</b> ).....	68
Şekil 3.19. [ <i>N,N'</i> -Bis(4-izopropilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl <sub>2</sub> (piridin) sentezi ( <b>9f</b> ) .....	70
Şekil 3.20. AAA Reaksiyonu .....	72
Şekil 3.21. Asimetrik Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonu.....	73
Şekil 4.1. Kamfor iskeleti içeren kiral NHC ligandı .....	74
Şekil 4.2. <b>1</b> 'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.3. <b>1</b> 'in <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	75
Şekil 4.4. Kamfor iskeletiden türeyen kiral NHC ligandlarının sentez yöntemi .	76

Şekil 4.5. <b>3</b> 'ün $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	78
Şekil 4.6. <b>3</b> 'ün $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu .....	78
Şekil 4.7. <b>5</b> 'in $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	79
Şekil 4.8. <b>5</b> 'in $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu .....	79
Şekil 4.9. <b>6</b> 'nın $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	80
Şekil 4.10. <b>6</b> 'nın $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu .....	80
Şekil 4.11. <b>8a</b> 'nın $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	81
Şekil 4.12. <b>8a</b> 'nın $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu .....	81
Şekil 4.13. <b>8b</b> 'nin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	82
Şekil 4.14. <b>8b</b> 'nin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu .....	82
Şekil 4.15. <b>8c</b> 'nin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....	83
Şekil 4.16. <b>8c</b> 'nin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu .....	83
Şekil 4.17. Asimetrik gruplar içeren kiral diaminlerin sentez denemesi.....	84
Şekil 4.18. Alkil grubu içeren kiral diamin tuzlarının sentez denemeleri .....	85
Şekil 4.19. Kamfor iskeletinden türeyen NHC öncüllerinin sentez yöntemi .....	86
Şekil 4.20. <b>7</b> 'nin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	87
Şekil 4.21. <b>7</b> 'nin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu .....	87
Şekil 4.22. <b>8d</b> 'nin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	88
Şekil 4.23. <b>8d</b> 'nin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu .....	88
Şekil 4.24. <b>8e</b> 'nin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....	89
Şekil 4.25. <b>8e</b> 'nin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.....	89
Şekil 4.26. <b>8f</b> 'nin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	90
Şekil 4.27. <b>8f</b> 'nin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.....	90
Şekil 4.28. Donör atom içeren NHC öncüllerinin sentez denemesi .....	91
Şekil 4.29. Serbest Karben Eldesi .....	92
Şekil 4.30. Farklı metal tuzları ile M-NHC komplekslerinin sentez denemeleri	93

Şekil 4.31. PEPPSI-tip paladyum komplekslerinin sentezi .....	94
Şekil 4.32. <b>9d</b> , <b>9e</b> ve <b>9f</b> 'nin seçilmiş <sup>1</sup> H- ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	95
Şekil 4.33. <b>9a</b> 'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	96
Şekil 4.34. <b>9a</b> 'nın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	96
Şekil 4.35. <b>9b</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	97
Şekil 4.36. <b>9b</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	97
Şekil 4.37. <b>9c</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	98
Şekil 4.38. <b>9c</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	98
Şekil 4.39. <b>9d</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	99
Şekil 4.40. <b>9d</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	99
Şekil 4.41. <b>9e</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	100
Şekil 4.42. <b>9e</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	100
Şekil 4.43. <b>9f</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	101
Şekil 4.44. <b>9f</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	101
Şekil 4.45. <b>7</b> 'nin ORTEP diyagramı .....	102
Şekil 4.46. <b>9a</b> 'nın ORTEP diyagramı .....	103
Şekil 4.47. <b>9b</b> 'nin ORTEP diyagramı .....	105
Şekil 4.48. <b>9d</b> 'nin ORTEP diyagramı .....	106
Şekil 4.49. <b>9e</b> 'nin ORTEP diyagramı .....	107
Şekil 5.1. NHC ligandlarının sentezi için uygulanan ilk yöntem .....	111
Şekil 5.2. NHC ligandlarının sentezi için uygulanan ikinci yöntem .....	112
Şekil 5.3. PEPPSI-tip paladyum komplekslerinin sentezi .....	113



**EKLER DİZİNİ**

Ek 1. <b>7</b> Bileşğine ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri .....	131
Ek 2. <b>9a</b> Bileşğine ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri .....	132
Ek 3. <b>9b</b> Bileşğine ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri .....	133
Ek 4. <b>9d</b> Bileşğine ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri .....	134
Ek 5. <b>9e</b> Bileşğine ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri .....	135

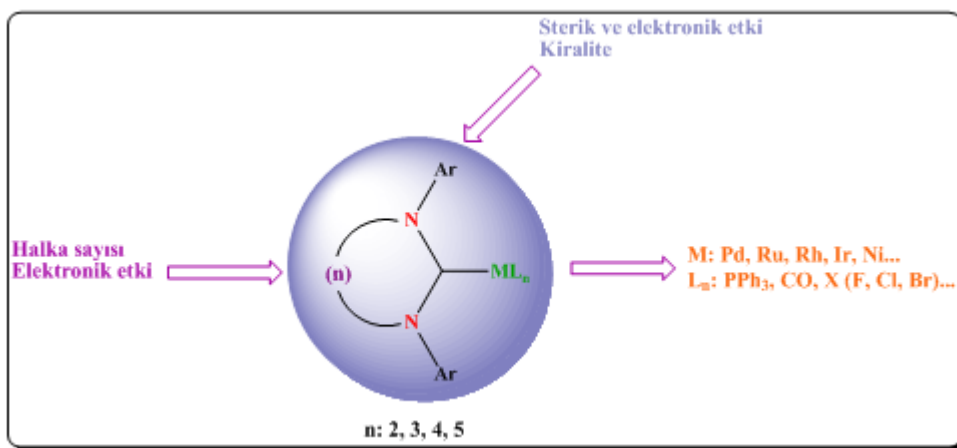


## 1. GİRİŞ

N-Heterosiklik karben (NHC) kompleksleri üzerindeki ilk çalışmalar 1960-1970'li yıllarda Wanzlick, Öfele ve Lappert tarafından yapılmıştır (Wanzlick ve Kleine, 1961; Öfele, 1968; Cardin vd., 1972). Ancak ilk serbest karbenin sentezi 1991 yılında Arduengo tarafından gerçekleştirilmiştir (Arduengo vd., 1991). Takiben bu tür komplekslerin katalitik uygulamaları ilk kez Herrmann tarafından hayata geçirilmiştir (Herrmann, 2002). Özellikle fosfinlere göre daha üstün katalitik aktivite göstermeleri bu tür komplekslere olan ilgiyi hızla arttırmıştır.

Bu çalışmaları takiben yeni bir ligand tipi olan kelat özellikli donör-fonksiyonelli N-heterosiklik karben komplekslerin sentezi ve katalitik uygulamaları literatürde rapor edilmiştir (Guinness ve Cavell, 2000; Magill vd., 2001). N-heterosiklik karben ve geçiş metali arasındaki bağın kuvvetli olmasından dolayı katalizör kimyasında bu tarz komplekslerin uygulamaları geniş bir yer bulmuştur.

NHC iskeletindeki sterik ve yapısal faktörler üzerinde değişiklikler yapmak mümkündür. Bu değişikliklerle kelat, kiral ve üye sayısı farklı NHC esaslı ligandlar sentezlemek mümkün olmaktadır (Şekil 1.1).



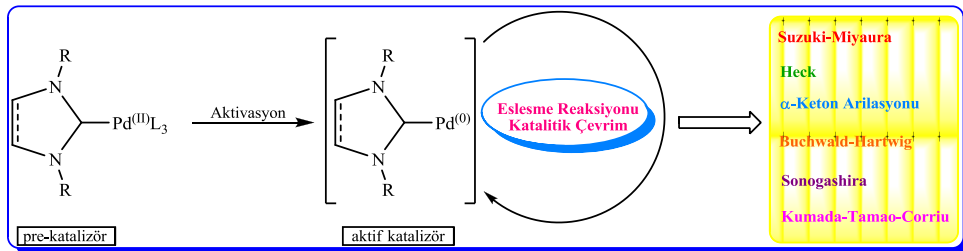
Şekil 1.1. Karben öncüllerinde yapılabilecek düzenlemeler

N-atomlarına aril, alkil ya da farklı heteroatomlar içeren gruplar bağlanabilir. Aynı şekilde hacimli gruplar bağlamak da mümkündür. Ayrıca heterosiklik iskeletinde kiral grupların olması sağlanabilir. Son zamanlarda kiral karben komplekslerine büyük talep bulunmaktadır.

Aynı şekilde N-atomlarına kelat bağlanabilen donör-fonksiyonelli gruplar da bağlanabilir. Bu özelliklerle yeni tip karben komplekslerinin sentezlenmesinin önünü açmıştır.

N-atomları arasındaki üye sayısını da değiştirmek mümkün olabilmektedir. Üye sayısı altı-, yedi- ve sekizlere kadar çıkarılabilir ve hatta altı-yedi-üyelik kaynaşmış yapılar da sentezlenebilmektedir. Üye sayısının artması ligandın metale daha güçlü  $\sigma$ -sunucu olarak davranmasını sağlayabilmektedir (Yaşar vd., 2008).

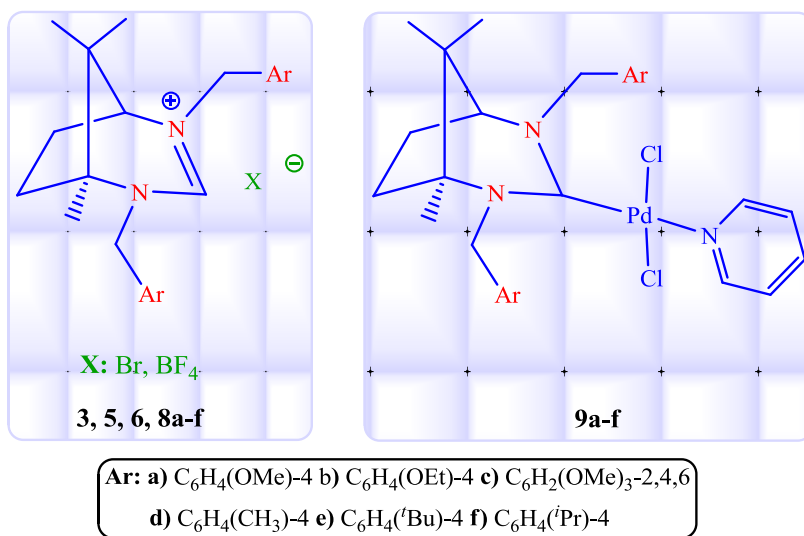
Hem güçlü hemde zayıf donör gruplar (hemilabil ligandlar) içeren bidentat ya da polidentat ligandlar homojen katalizde yaygın olarak kullanılmaktadır. Pek çok ligandlarda bu hemilabil kollar metal merkezinden tersinir ayrılma yeteneği sergilemektedirler. Bunun gibi hareketlilik durumu, koordinasyon küresinde boşluk meydana getirerek, katalitik çevrim süresince, substratın kompleksleşmesine izin vermektedir. Aynı zamanda, güçlü donör kısmı metal merkezine bağlı kalır. Heterosiklik karbenlerde azot fonksiyonlu gruplar, hemilabil ligandların oluşumu için uygundur. Son zamanlarda, piridin fonksiyonlu karben ligandları içeren metal kompleksleri rapor edilmiş ve bu kompleksler C-C eşleşmesi ve CO/norbornenin kopolimerizasyonu için katalizör öncülleri olarak kullanılmıştır (McGuinness ve Cavell, 2000; Chen ve Lin, 2000).



Şekil 1.2. Genel çapraz eşleşme reaksiyonları

Bugüne kadar pek çok N-heterosiklik karben kompleksi sentezlenmiştir. Ancak literatür bilgileri incelendiğinde aynı kompleks bünyesinde kiralite ve altı-yedi-üyelı kaynaşmış türlerin sentezine ilişkin örnekler oldukça azdır. Yine aynı şekilde kelat donör-fonksiyonelli karben komplekslerin sentezi, benzer komplekslerin katalitik aktiviteleri de incelendiğinde son derece ilgi çekici bir hale gelmiştir.

Bu tez kapsamında kamfor iskeletinden türeyen kiral, kaynaşmış altı-yedi-üyelı NHC ligandları (**3**, **5**, **6**, **7**, **8a-f**) ve bu ligandları içeren PEPPSI-tip paladyum kompleksleri (**9a-f**) sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bu komplekslerden **9a**'nin katalitik aktivitesi Asimetrik Allilik Alkilasyon (AAA) ve Asimetrik Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında test edilmiştir, fakat etkili katalizör olmadığı belirlenmiştir.



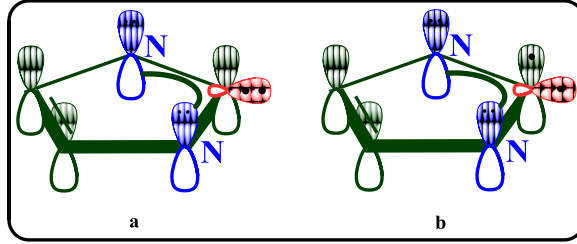
Şekil 1.3. Kiral NHC ligandları ve PEPPSI kompleksleri

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Karbenler

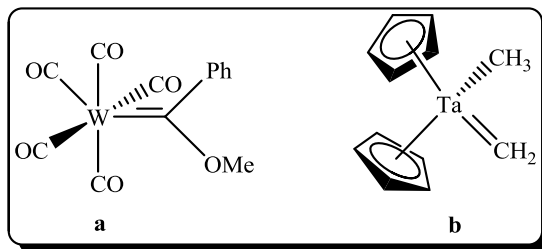
Karbenler karbon atomunda bir çift eşleşmemiş elektrona sahip, nötral, divalent bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Karben karbonundaki geometri doğrusal ya da açısall olabilir (Hahn ve Jahnke, 2008).

Karbenlerin yapısı, kararlılığı ve reaktivitesi karben atomunun elektron konfigürasyonuna bağlıdır. Karben üzerindeki iki eşleşmemiş elektron aynı orbitalde eşleşmiş olarak bulunuyor ise **singlet karben**, iki farklı orbitale paralel spinli olarak yerleşmiş ise **triplet karben** olarak adlandırılır (Bourissou vd., 2000) (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. N-Heterosiklik karbenlerin elektronik konfigürasyonu  
(a) Singlet karben (b) Triplet karben

Karbenler geçiş metallerine bir çift bağ ile bağlanarak metal-karben komplekslerini (alkiliden kompleksleri) oluştururlar. Karben karbonuna bağlı olan grupların türüne göre bu kompleksler **Fischer** tipi karben kompleksleri veya **Schrock** tipi karben kompleksleri olarak adlandırılır. 1964'te Fischer ilk kararlı karben-geçiş metal kompleksini sentezlemiştir. Fischer karbeni olarak adlandırılan bu kompleksin reaktivitesi, elektrofilik karben kompleksi gibi bu türlerin karakterizasyonu için yol göstermiştir. Bu tip komplekslerde karben karbonu pozitif yüklüdür (Fischer ve Maasböl, 1964). On yıl sonra Schrock, Schrock karbeni olarak adlandırılan yeni tip karben komplekslerini izole etmiştir (Schrock, 1974) (Şekil 2.2).



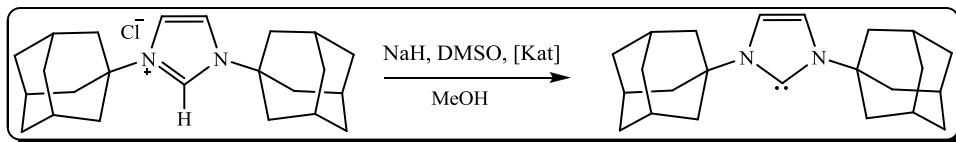
Şekil 2.2. (a) Fischer karbeni (b) Schrock karbeni

## 2.2. N-Heterosiklik Karbenler (NHC)

N-heterosiklik karbenler elektronca zengin, nötral  $\sigma$ -sunucu ligandlardır. NHC'lerin elektronca zenginliği, katalitik uygulamalarda, özellikle yükseltgen katılma basamağı üzerinde etkilidir. NHC ligandlı kompleksler özellikle çapraz-eşleşme reaksiyonları için oldukça etkili katalizörlerdir. Ayrıca NHC ligandı kuvvetli elektron sunucu özelliği sayesinde fosfinlere göre daha geniş bir çalışma alanına sahiptir ve fosfinlere göre daha yüksek trans etkili ligandlar olarak kabul edilmektedirler (Diez-Gonzalez, 2007).

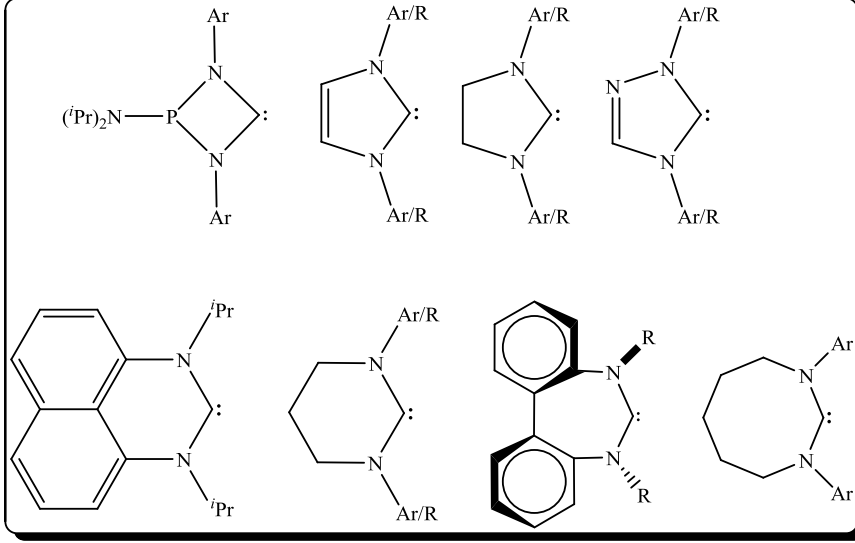
NHC kompleksleri yaygın fosfinli katalizörlere alternatif oluşturmaktadır. Çünkü katalitik koşullarda (yüksek sıcaklıklarda) P-metal bağı kolayca kopmakta fosfor atomu havanın oksijeniyle oksitlenmektedir. Oysa metal-NHC kompleksleri havanın nemine ve oksijenine karşı çok kararlıdır (Herrmann, 2002).

İlk kararlı NHC'nin sentezi, 1991 yılında, Arduengo vd. tarafından gerçekleştirilmiştir (Arduengo vd., 1991) (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. İlk kararlı serbest karben eldesi

N-heterosiklik karbenler dört-, beş-, altı-, yedi- ya da sekiz-üye sayısına sahip olmaktadır. Bunlar içerisinde en yaygın olarak bilinen beş-üyelik N-Heterosiklik karben türleridir (Scarborough vd., 2005) (Şekil 2.4).

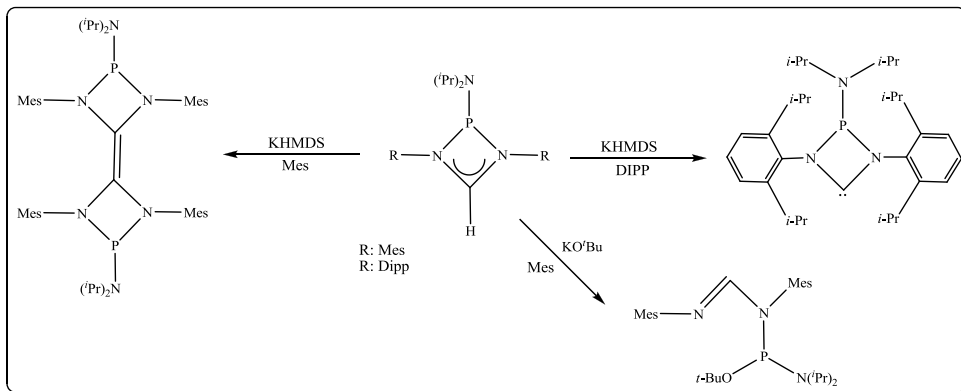


Şekil 2.4. Literatürdeki NHC türleri

### 2.2.1. Dört-Üyelik N-Heterosiklik Karbenler

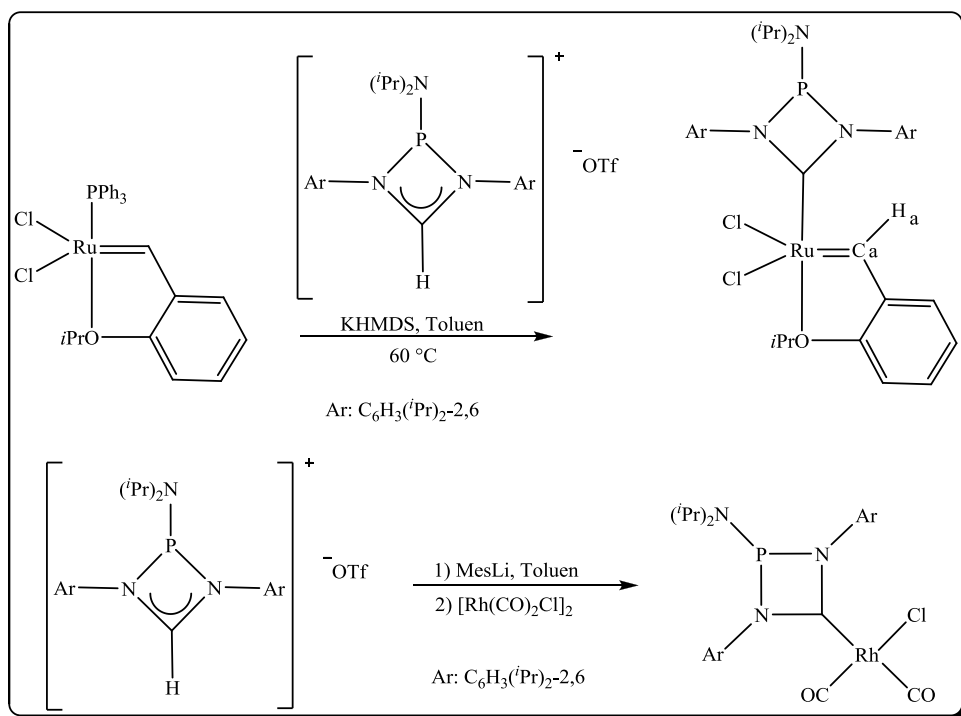
Dört-üyelik ilk N-heterosiklik karben 2004 yılında Grubbs vd. tarafından sentezlenmiştir (Despagnet-Ayoub ve Grubbs, 2004). Sentezlenen iminyum tuzunun potasyumhekzametildisilazenür (KHMDs) ile deprotonasyonu gerçekleştirilmiştir. Siklik yapıda bulunan N atomlarına mezitil grubunun bağlı olmasıyla deprotonasyon sonucu karben dimerleşmiştir. Aynı reaksiyon N atomlarına daha hacimli grup olan diizopropilfenil bağlı olmasıyla serbest karben elde edilmiştir. İminyum tuzunun deprotonasyonunda baz olarak kullanılan KHMDs yerine KO<sup>t</sup>Bu kullanıldığında ise yapıda bulunan elektrofilik karakterli endosiklik P-N bağının açıldığı görülmüştür (Despagnet-Ayoub ve Grubbs, 2005) (Şekil 2.5).





Şekil 2.5. Dört-üyelı iminyum tuzlarının reaksiyonları

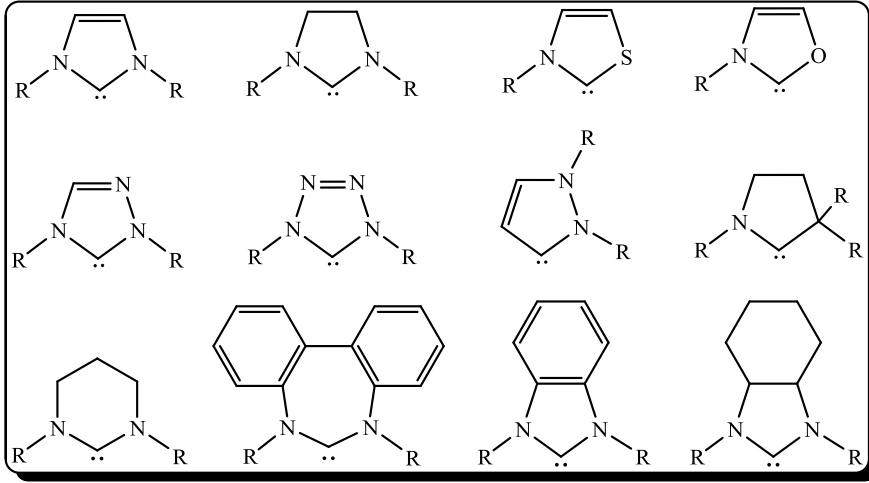
Elde edilen dört-üyelı N-heterosiklik karbenin Rutenyum ve Rodyum kompleksleri sentezlenmiştir (Despagnet-Ayoub ve Grubbs, 2005) (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Dört-üyelı NHC ligandı içeren Ru ve Rh komplekslerinin sentezi

### 2.2.2. Beş-Üyeli N-Heterosiklik Karbenler

En çok bilinen NHC'ler azot, oksijen ya da kükürt heteroatomları içeren beş-üyeli heterosikliklerden türeyen karbenlerdir. Karbenler genellikle renksiz, diyamanyetik, yüksek erime noktasına sahip kristal katı formdadır. Yalnızca N-N'-dimetilimidazol-2-iliden renksiz sıvı olarak izole edilmiştir. İmidazol-2-iliden'ler inert gaz altında aylarca kararlı kalabilirler. N-heterosiklik karbenler içerisinde en çok bilinenler beş-üyeli halka yapısında olan imidazol, triazol, tetrazol, pirazol, benzimidazol, oksazol veya tiyazol gibi azolyum ve bunların doymuş türevleridir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Yaygın NHC türleri

Kararlı heterosiklik diaminokarbenlerin en geniş grubunu doymamış imidazol-2-iliden türleri oluşturur. Bu türler dört farklı yöntemle sentezlenebilmektedir:

- İmidazolyum ya da formamidinyum tuzlarının deprotonasyonu
- Tiyöüenin desülfürizasyonu
- Metanol katılmış ürünün termolizi
- Pentaflorbenzaldehit ve kloroform katılmış ürünün termolizi

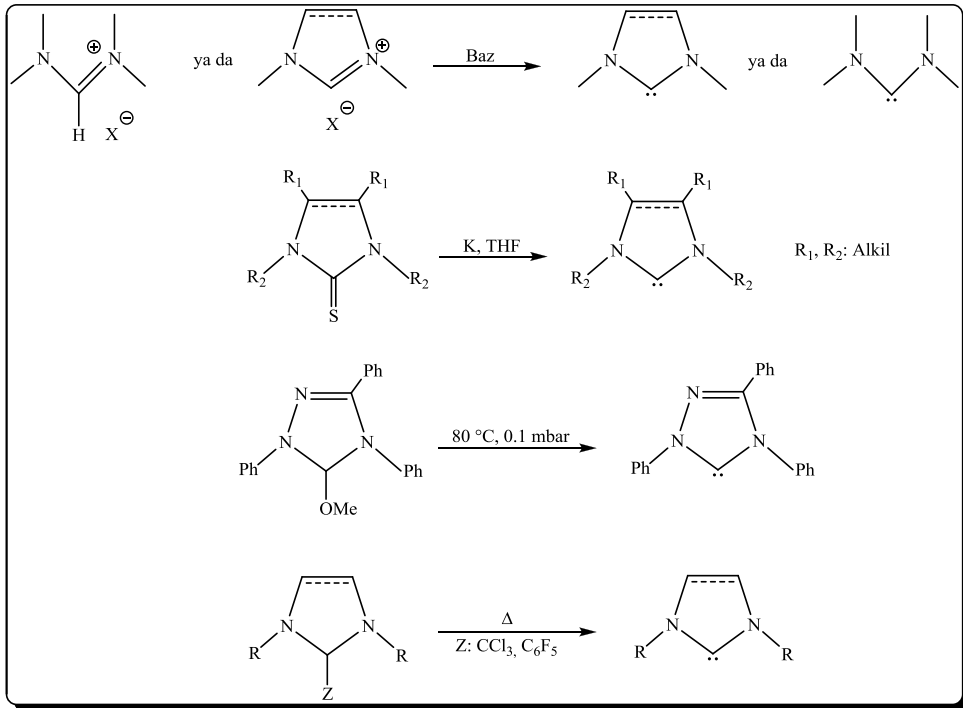
Serbest karben eldesi için en çok kullanılan yöntem imidazolyum ya da formamidinyum tuzlarının deprotonasyonudur. İlk NHC'nin izole edilmesi, Arduengo ve çalışma grubu tarafından, DMSO ve KO'Bu varlığında, THF çözügeninde NaH/KH kullanımı ile gerçekleştirilmiştir (Arduengo vd., 1991). Herrmann daha ılıman koşullarda da deprotonasyonun etkili bir şekilde

gerçekleşebileceğini göstermiştir (Herrmann vd., 1996). pKa değerinin 2'den 6'ya yükselmesiyle formamidinyum tuzları deprotone olmadan ortamdaki baz tarafından nükleofilik saldırıya uğramaktadır. Bu sorun lityumdiizopropilamid (LDA) ya da potasyumheksametildisilazenür (KHMDs) gibi hacimli alkali bazların kullanımı ile çözümlenmektedir (Alder vd., 1993; Alder, 2002) (Şekil 2.8).

1993 yılında, Kuhn ve Kratz metalik potasyum kullanarak tiyöüenin indirgenmesiyle imidazol-2-iliden sentezi için farklı bir metot geliştirmişlerdir (Kuhn ve Kratz, 1993) (Şekil 2.8).

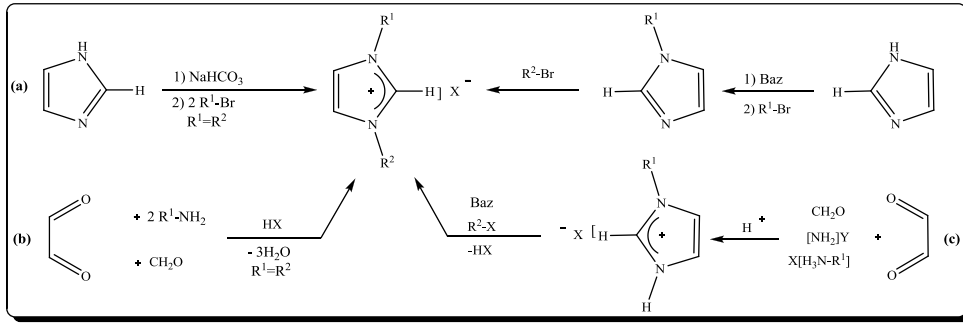
Diğer bir etkili yöntem, Enders vd. tarafından geliştirilen metanol katılmış ürünün termolizidir (Enders vd., 1995). Bu yöntemin tek bir dezavantajı metanol katılımının oldukça duyarlı olmasıdır (Şekil 2.8).

Son yöntem pentaflorbenzaldehit ve kloroform katılmış ürünün termolizidir. Bu metotun en avantajlı kısmı elde edilen karben öncülünün yüksek kararlılığa sahip olması ve hava ve neme karşı hassas olmamasıdır (Nyce vd., 2004) (Şekil 2.8).



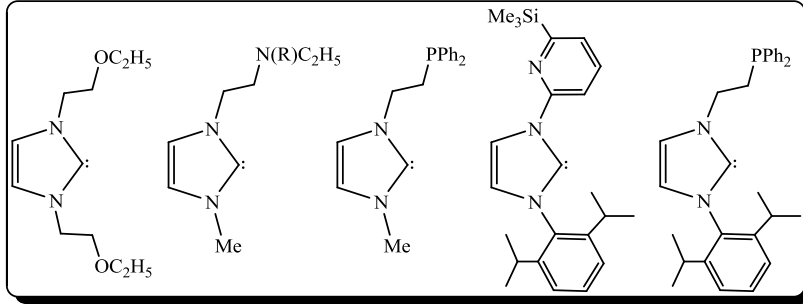
Şekil 2.8. Serbest karben eldesi için kullanılan dört farklı yöntem

Farklı sentez yöntemleriyle imidazolyum tuzlarının doymuş veya doymamış, simetrik veya simetrik olmayan türevleri elde edilebilir. İmidazolyum tuzlarının sentezi için genel olarak üç yöntem kullanılmaktadır. N-sübstitüye imidazol halkasının alkil halojenürlerle alkilasyonu kullanılan en basit yöntemdir (a). Diğer yöntem ise (b) glioksal, formaldehit ve primer aminlerin çok bileşenli reaksiyonlarını içermektedir. Bu reaksiyon sonucunda simetrik N,N'-sübstitüyentli azolyum tuzları elde edilmektedir. Asimetrik imidazolyum tuzları ise imidazolün basamaklı alkilasyonu ile ya da N-alkil sübstitüyentli imidazol halkasının sentezlenmesi ve ardından imidazol halkasının alkil halojenür ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir (c) (Hahn ve Jahnke, 2008) (Şekil 2.9).



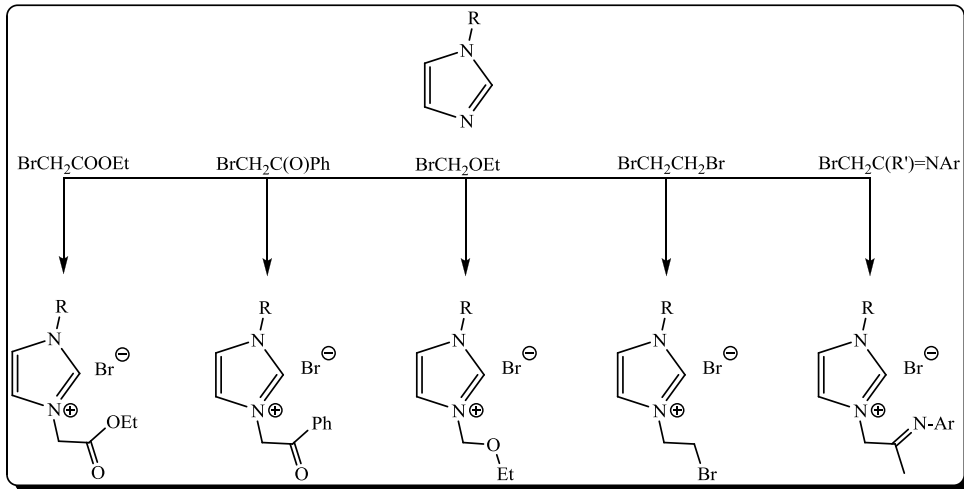
Şekil 2.9. Simetrik ve asimetrik imidazolyum tuzlarının sentezi

Donör fonksiyonelli NHC'ler, anyonik ya da nötral  $2e^-$  sunabilen atom (C, N, O, S ve P) içeren, metal merkezine çok dişli ligand olarak bağlanabilen türlerdir. N-Heterosiklik karbenlerde fonksiyonel grupların N atomlarına bağlanması ile çok dişli ligandlar olan fonksiyonelli NHC'lerin sentezi sağlanmaktadır. İlk kararlı NHC'nin sentezinden sonra N,N'-donör fonksiyonelli NHC'lerin sentezi Herrmann vd. tarafından gerçekleştirilmiştir (Herrmann vd., 1996) (Şekil 2.10). Amin, fosfin ya da alkoksi gruplarını içeren N-fonksiyonelli karbenler sıvı amonyak içinde sentezlenmiştir. Bunlara ek olarak, karbonil (Herrmann vd., 1996; Herrmann vd., 1997), piridil (McGuinness ve Cavell, 2000), pirazol (Wang vd., 2007; Lee vd., 2005) ve fosfin (Yang vd., 2001; Lee vd., 2005) sübstitüyentli imidazolyum tuzları da sentezlenmiştir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. *N,N'*-donör fonksiyonelli N-Heterosiklik karbenler

NHC'ler fonksiyonel grup olarak iki azot atomu içeren imidazolden sentezlenmektedir. Fonksiyonel grupların seçiminde belli sınırlamalar bulunmaktadır. Bu sınırlamalar serbest karben oluşumu için önemlidir. Serbest NHC sentezi genellikle iki azot atomu arasındaki karbon atomuna bağlı hidrojen atomunun asitliğine dayanmaktadır. Hidrojen atomu çok asidik değilse, güçlü bir baz gerektirmektedir. İmidazolyum halkasındaki fonksiyonel gruplar oldukça bazik koşullarda ve yüksek sıcaklıklarda inert olmalıdır. NHC'lerde ilk seçilen fonksiyonel gruplar dördüncül aminler, eterler ve fosfinlerdir, ama bu grubu birincil ve ikincil aminler, onları da alkolatlar izlemektedir (Şekil 2.11).

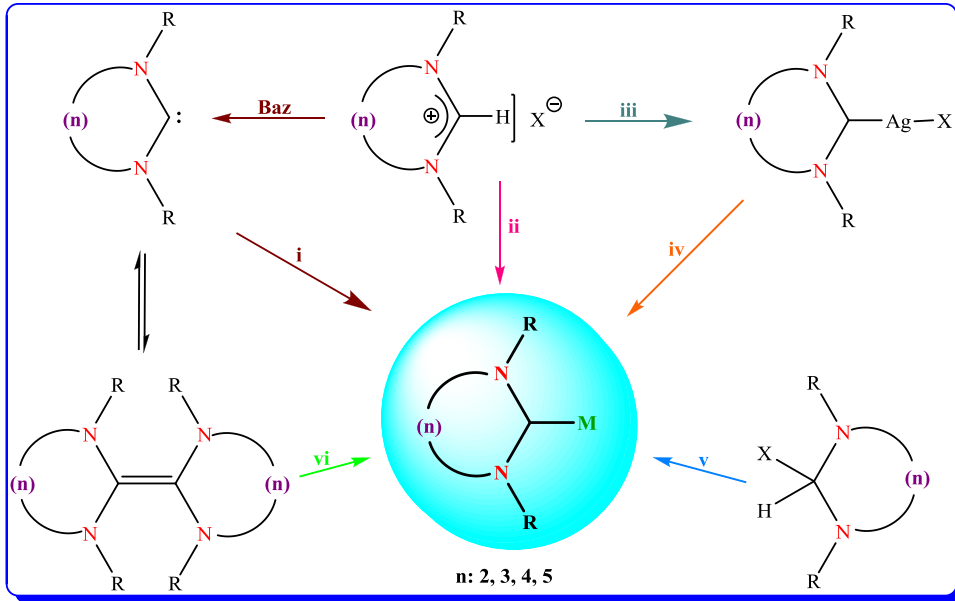


Şekil 2.11. Fonksiyonelli imidazoller

NHC ligandı içeren geçiş metal kompleksleri ilk kez 1968'te Öfele ve Wanzlick tarafından rapor edilmiştir (Wanzlick, 1968; Öfele, 1968). Daha sonra 1971 yılında Lappert ve grubu elektronca zengin olefinden (ezo) yola çıkarak NHC-metal kompleksinin sentezini gerçekleştirmiştir (Lappert vd., 1971).

NHC ligandlı geçiş metal komplekslerinin sentezinde yaygın olarak kullanılan dört yöntem vardır (Şekil 2.12):

- ✓ İmidazolyum tuzlarının *in situ* deprotonasyonu
- ✓ Ag-NHC kompleksleri üzerinden transmetallasyon
- ✓ Elektronca zengin olefinlerin (ezo) bölünmesi
- ✓ C2-X konumundan H-X'in (X = Me, halojen, H) termal eliminasyonu



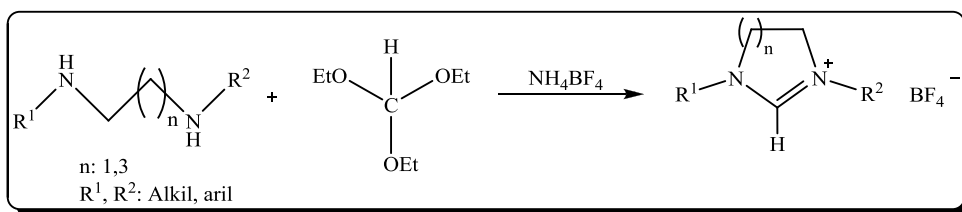
Reaksiyon ve koşullar: i) [M]; ii) Baz, [M], THF/PhMe, RT; iii) Ag<sub>2</sub>O, DCM, RT; iv) [M], DCM, RT; v) [M], Δ, PhMe vi) [M], PhMe/p-ksilen, Δ

Şekil 2.12. M-NHC komplekslerinin sentez metotları

### 2.2.3. Geniştirilmiş Halkalı (Altı-, Yedi-, Sekiz-Üyeli) N-Heterosikliklik Karbenler

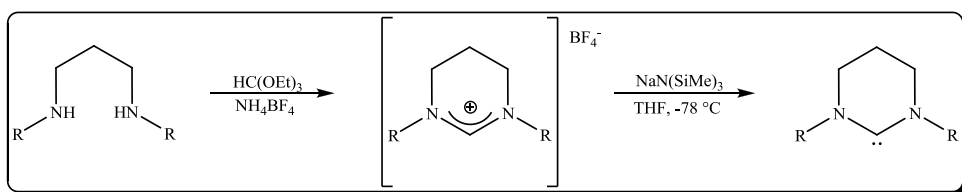
Literatürde en yaygın çalışma alanını beş-üyeli N-heterosikliklerden türeyen karbenler bulmuştur. Bu beş-üyeli karben öncüllerinin farklı sentez yollarına ilişkin pek çok derleme literatürde yer almaktadır (Bourissou vd., 2000; Hahn vd., 2008; Benhamou vd., 2011; Frémont vd., 2009). Ancak son zamanlarda yapılan çalışmalarda NHC'lerin üye sayısını arttırmaya yönelik çalışmalara odaklanılmıştır. Geniştirilmiş halka içeren NHC'lerin sentezi iki farklı metotla gerçekleşmektedir:

- (i) Karben birimini oluşturacak trietil ortoformat ile halka kapatma yöntemi (Diamin yöntemi) (Şekil 2.13),
- (ii) Formamidin türevleri ile dihaloalkillerin etkileştirilmesi yoluyla halka kapatma yöntemi (Amidinyum yöntemi) (Şekil 2.17).



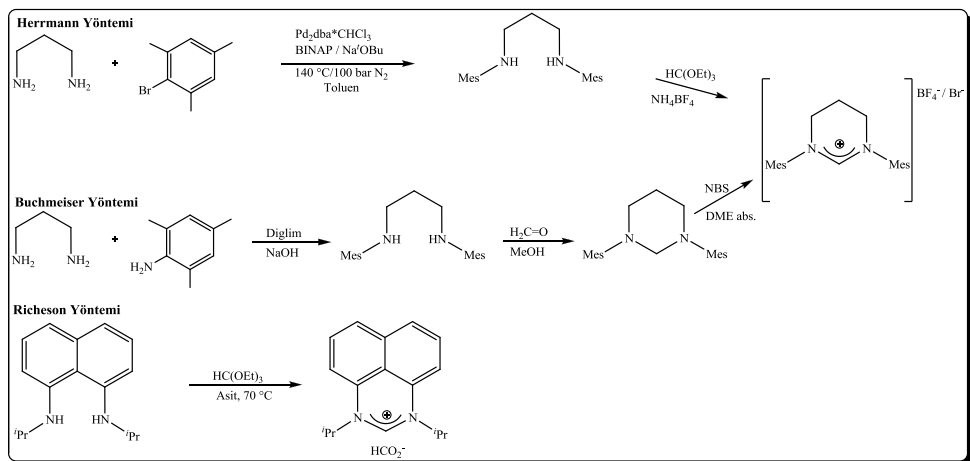
Şekil 2.13. Trietil ortoformat ile halka kapatma yöntemi

İlk kararlı altı-üyeli alifatik NHC 1999 yılında Alder vd. tarafından sentezlenmiştir (Alder vd., 1999) (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. İlk genişletilmiş halkalı NHC sentezi

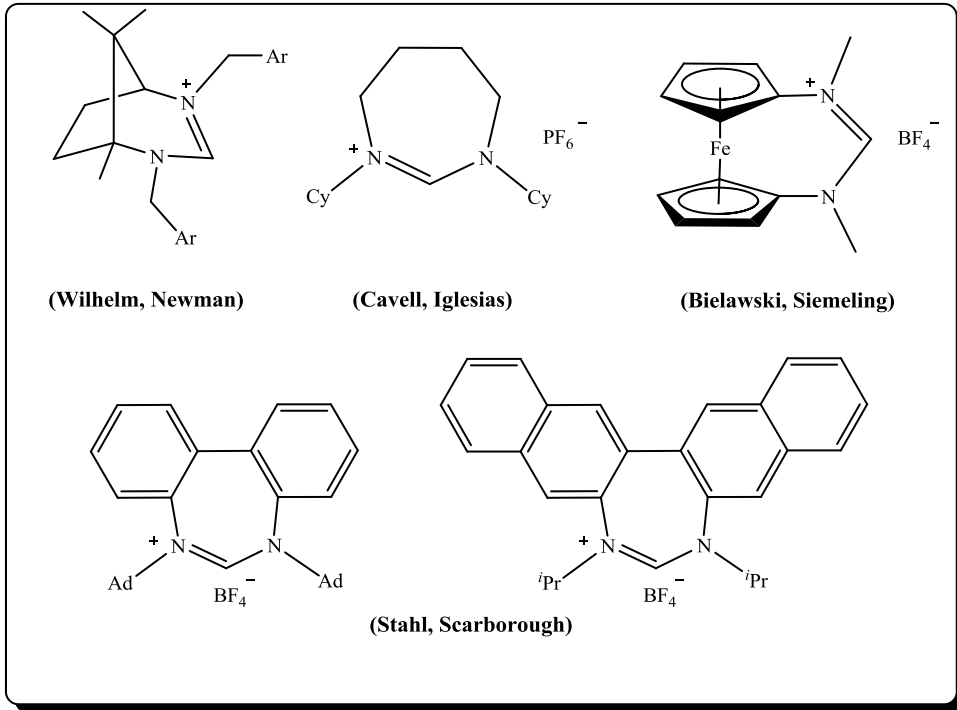
Alder vd. tarafından ilk kez rapor edilen yöntemle benzer şekilde Richeson (Bazinet vd., 2003; Bazinet vd., 2007), Hermann (Herrmann vd., 2004) ve Buchmeiser (Mag vd., 2004) altı-üyelik NHC'lerin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Altı-üyelik NHC öncüllerinin farklı sentez yolları

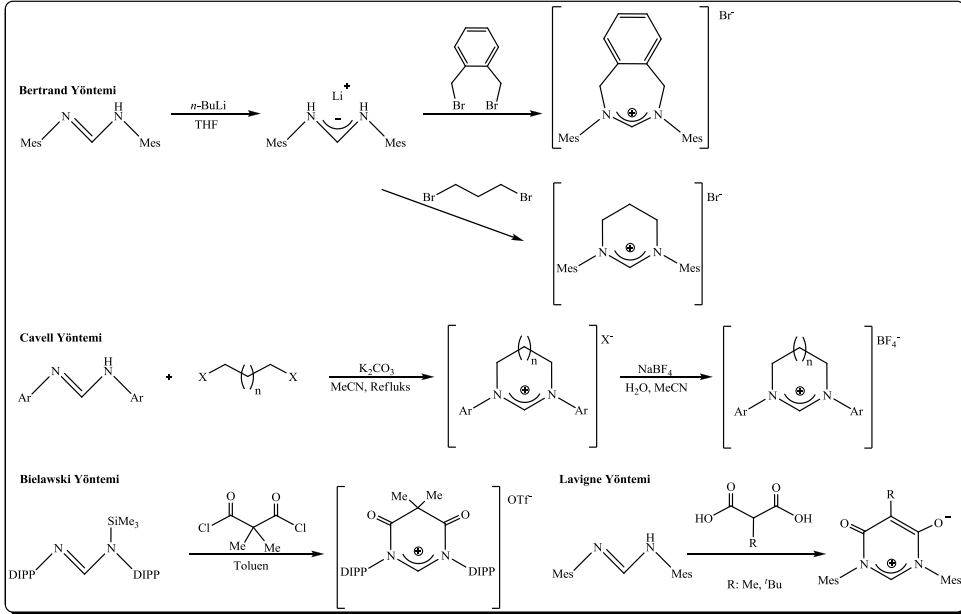
Iglesias vd. trietil ortoformat kullanarak halka kapatma yöntemi ile kamfordan türeyen kiral NHC içeren kaynaşmış altı-yedi-üyelik karben ligandını sentezlemişlerdir (Iglesias vd., 2007; Iglesias vd., 2008). Stahl vd. 1,3-dialkildiazepinyum ligandını ya da 2,2'-diaminobifenil ya da (R)-2,2'-diaminobinaftilden sentezlemişlerdir (Scarborough vd., 2005; Scarborough vd., 2005). Yeni diaminokarben[3]ferrosenofan öncülleri Bielawski ve Siemeling tarafından sentezlenmiştir (Siemeling vd., 2009; Rosen vd., 2009). Wilhelm (Reddy vd., 2009) ve Newman (Newman vd., 2010) bisiklik NHC'lerin sentezinde yine bu yöntemi kullanmışlardır (Şekil 2.16).





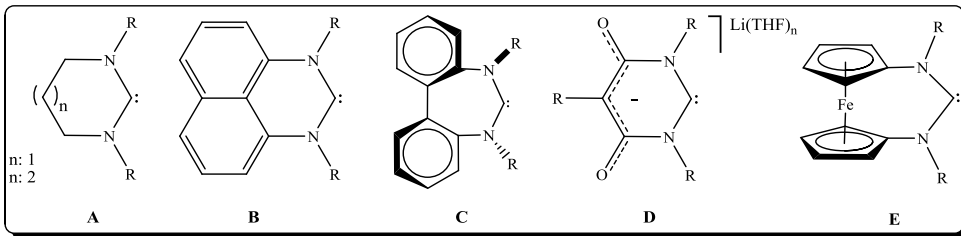
Şekil 2.16. Diaminden türeyen geniş halkaya sahip NHC öncülleri

İstenilen NHC öncüllerinin sentezine ilişkin yeni bir yöntem ise istenilen iskeleti oluşturacak dihaloalkillerin karben birimi olan formamid ile reaksiyonu sonucu halka kapanmasıdır. Simetrik ve asimetrik N,N'-süstitüyenli formamidinlerin sentezi diğerlerinden farklı bir yöntem olan siklizasyon basamağı ile gerçekleştirilmiştir. Simetrik ve asimetrik N,N'-diaril formamidin basitçe, katalitik miktarda asetik asit varlığında (2 eq.) primer amin ile (1 eq.) trietil ortoformatın kondenzasyonu ile sağlanmaktadır (Cotton vd., 1997) (Cotton vd., 1997). İlerleyen yıllarda Bertrand (Jazzar vd., 2006), Cavell (Iglesias vd., 2007; Binobaid vd., 2009), Lavigne (César vd., 2008; César vd., 2009) ve Bielewski (Hudnall vd., 2009) genişletilmiş halkaya sahip NHC'lerin sentezinde bu yöntemle başvurmuşlardır (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Amidinyum yöntemi ile genişletilmiş halkalı NHC öncüllerinin sentez basamakları

Altı-üyelilerden türeyen NHC'ler, siklik amidinyum tuzlarının, sterik engelli bir baz ile deprotonasyonu sonucu elde edilmişlerdir. Baz olarak alkali tersiyer bütoksitlerin kullanımı genellikle alkol katılmasına neden olduğu için deprotonasyonda tercih edilmezler. Doymuş altı-üyeliler karbenler (A, n:1) entetraamin oluşturmak üzere dimerleşmeye yatkın değildirler. Ancak, B yapısında olan bileşikler, asimetrik N-N'-süstitüyeliler ise ya da aromatik süstitüyenler taşıyorsa, hızlı bir şekilde entetraamin oluşturmak üzere dimerleşmektedirler (Şekil 2.18).

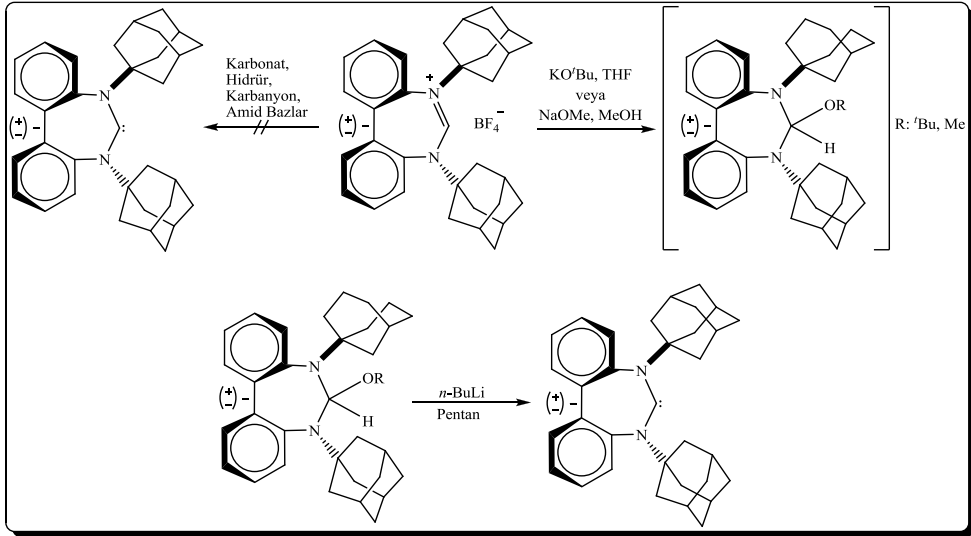


Şekil 2.18. Kararlı altı- ve yedi-üyeliler NHC türevleri

Yedi-üyelı karbenlerin deprotonasyonu yalnızca *in situ* olarak gerçekleşmekte ve oluşan karben hemen ortamda bulunan bir metal merkezine koordine olmaktadır (Iglesias vd., 2007; Iglesias vd., 2008; Iglesias vd., 2009; Binobaid vd., 2009). Alifatik yedi-üyelı N-heterosiklikler, (A, n:2) sterik engelli bir baz ile amidinyum tuzlarının, deprotonasyonu yoluyla elde edilmişlerdir (Iglesias vd., 2008; Kolychev vd., 2009; Iglesias vd., 2007) (şekil 2.18).

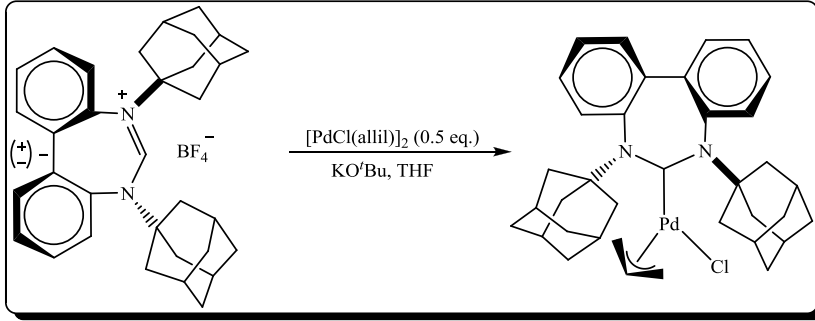
Scarborough vd. tarafından yapılan bir çalışmada yedi-üyelı serbest karben eldesi gerçekleştirilememiştir. Çalışmada mezitil lityum, KHMDS, KO'Bu, NaOMe ve NaH gibi pek çok baz denemiş olmalarına rağmen ürünün serbest karbene gitmediğini <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir (Scarborough vd., 2005) (şekil 2.19).

Scarborough vd. tarafından yapılan bir başka çalışmada kiral yedi-üyelı NHC; baz yardımıyla yürüyen  $\alpha$ -eliminasyonu metoduyla fenol katkılı (NHC-HOPh) türevinden sentezlenmiştir (Scarborough vd., 2009) (şekil 2.19).



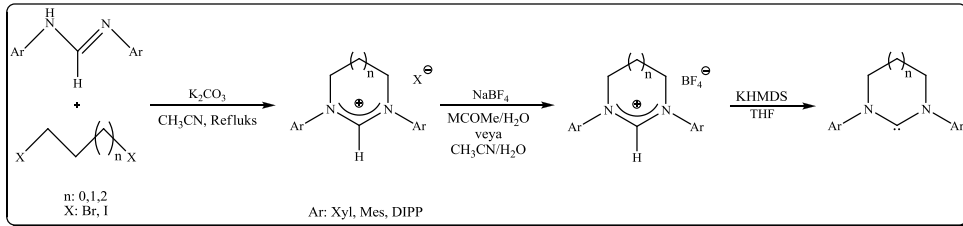
şekil 2.19. Kiral yedi-üyelı serbest karbenin sentez basamakları

Pek çok bileşikten serbest karben eldesi için yapılan denemelerde vakum termolizi ya da Dean-Stark aparatı ile salınan alkolün tuzaklanması yöntemi kullanılmıştır (Enders vd., 1995). Fakat bu iki yöntemde de ürünün başlangıç maddesine geri döndüğü belirlenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak, deprotonasyon KO'Bu ile *in situ* gerçekleştirilmiştir. Ortama metal eklenerek de oluşan serbest karben tuzaklanmıştır (Şekil 2.20).

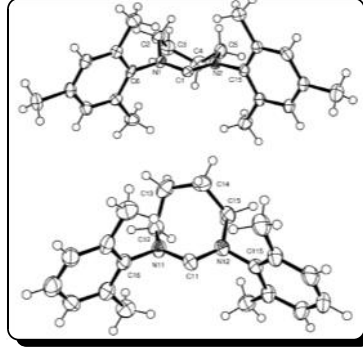


Şekil 2.20. NHC koordineli Pd(II) komplekslerinin sentezi

Son zamanlarda Iglesias vd. tarafından yapılan bir çalışmada ilk kez yedi-üyelik serbest karben izole edilmiştir. Serbest karben, THF çözügeninde BF<sub>4</sub><sup>-</sup> tuzunun KHMDS ile deprotonasyonu sonucu elde edilmiştir (Iglesias vd., 2008). İzole edilen bu serbest karbenlerin yapıları NMR spektroskopisinin yanı sıra X-ışınları kırınımı yöntemi ile de aydınlatılmıştır (Şekil 2.21-2.22).

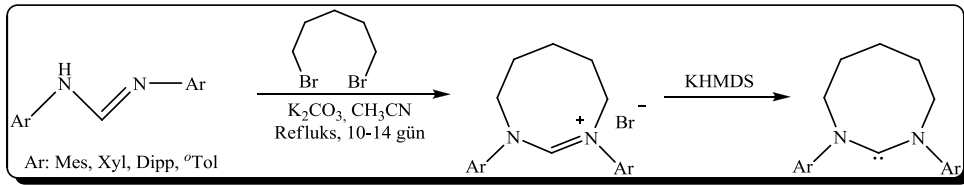


Şekil 2.21. Beş-, altı- ve yedi-üyelik NHC sentezi



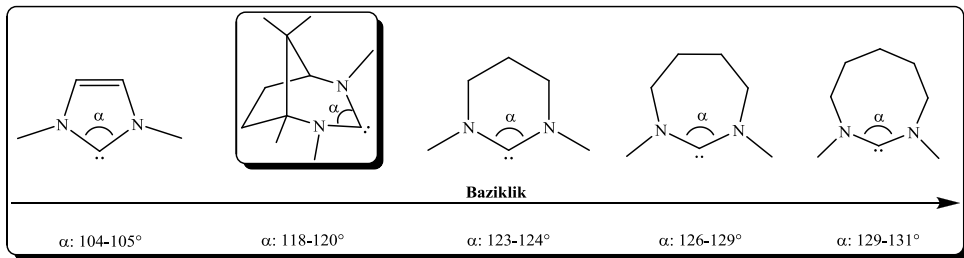
Şekil 2.22. 7-Mes ve 7-Xyl'nin ORTEP diyagramı

Lu vd. tarafından yapılan bir çalışmada ilk kez sekiz-üyelü diazokanilidinyum tuzları sentezlenmiştir. Bu tuzlar formamidin türevleri ile dihaloalkillerin etkileştirilmesi yoluyla kolaylıkla hazırlanıp, KHMDS bazı ile etkileştirilerek serbest karbenin sentezi gerçekleştirilmiştir (Lu vd., 2011) (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. Sekiz-üyelü NHC ligandlarının ve serbest karbenin sentezi

NHC'lerde halkanın büyümesiyle NCN bağ açıları arasında bir ilişki kurulmuş ve üye sayısının artmasıyla birlikte bazikliğinin de arttığı belirlenmiştir. Örneğin beş-üyelü NHC'lerin bağ açısı, altı-üyelü NHC'lere göre daha küçük ve buna uygun olarak bazikliği de daha düşüktür. Kaynaşmış altı- yedi-üyelü bisiklik NHC'lerin bazikliği ise beş- ve altı-üyelü NHC türevleri arasında yer almaktadır (Magill vd., 2004) (Şekil 2.24).

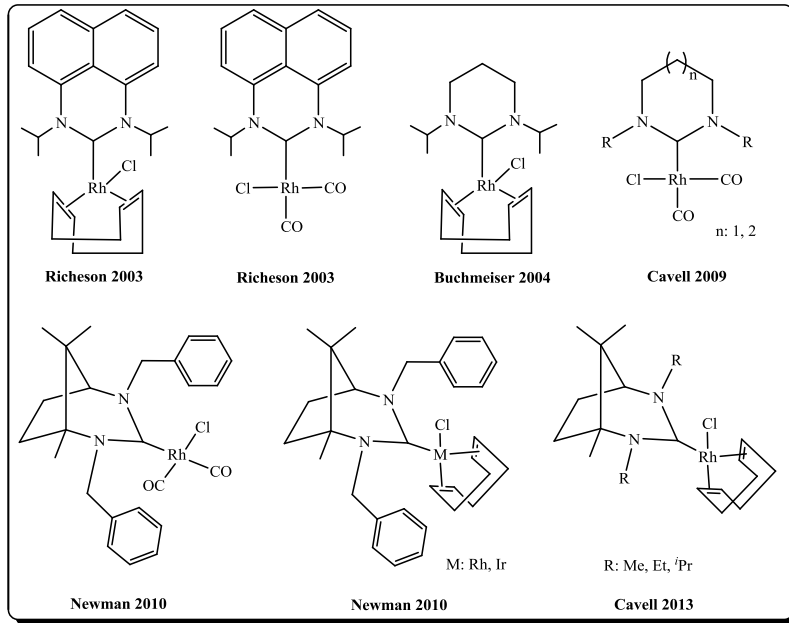


Şekil 2.24. NHC halkasının büyüklüğü ve bazikliği arasındaki ilişki

Daha önce ifade edildiği üzere; karbenlerin bazikliğinin NHC halkasının büyümesiyle arttığı açıkça görülmektedir. Bu durum serbest karben oluşumu için de bize yol gösterici niteliktedir. Dolayısıyla genişletilmiş halkaya sahip NHC'lerin deprotonasyonu için daha güçlü bazlara ihtiyaç duyulmaktadır. Beş-üyelik NHC'lerin deprotonasyonu için  $K_2CO_3$  gibi bazlar kullanılırken (Berding vd., 2009), altı-üyelik NHC'ler için KO<sup>t</sup>Bu gibi bazlara (Dunsford vd., 2012), yedi- ve sekiz-üyelik NHC'ler için KHMDS (Lu, 2012; Lu vd., 2011; Iglesias vd., 2007; Iglesias vd., 2008; Binobaid vd., 2009) ya da lityum diizopropilamid (LDA) gibi güçlü bazlara (Iglesias vd., 2007) gerek duyulmaktadır (Sampford, 2013).

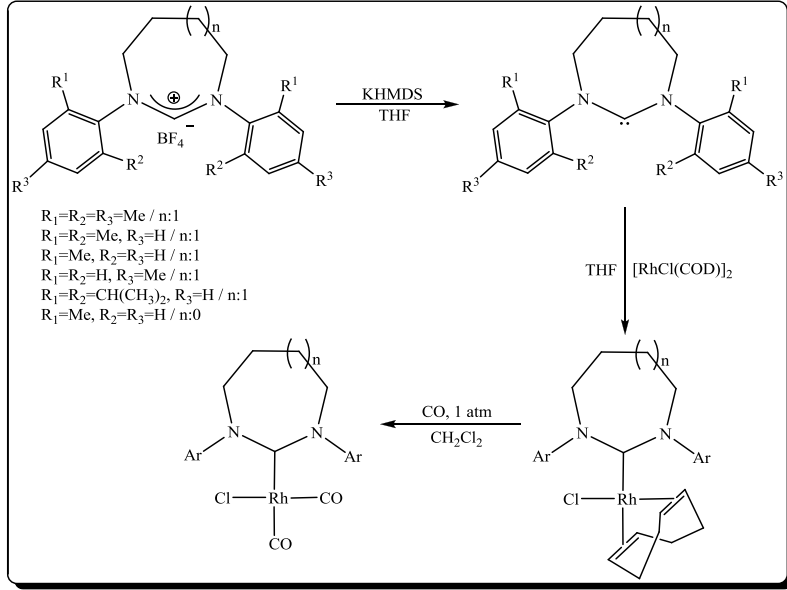
Metal-NHC komplekslerinin sentezine ilişkin pek çok metod bilinmektedir. İstenilen Metal-NHC kompleksleri, metal merkezindeki süstitüentler kadar karbenin elektronik ve sterik özellikleri dikkate alınarak uygun yöntemlerle hazırlanırlar (Weskamp vd., 2000).

Geniş halkaya sahip NHC ligandlarını içeren, genel formülü  $[M(NHC)(COD)Cl]$ , olan Rh ve Ir kompleksleri Buchmeiser (Mag vd., 2004), Richeson (Bazinnet vd., 2003), Cavell (Lu vd., 2011; Iglesias vd., 2009; Sampford, 2013) ve Newman (Newman vd., 2010) tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.25).



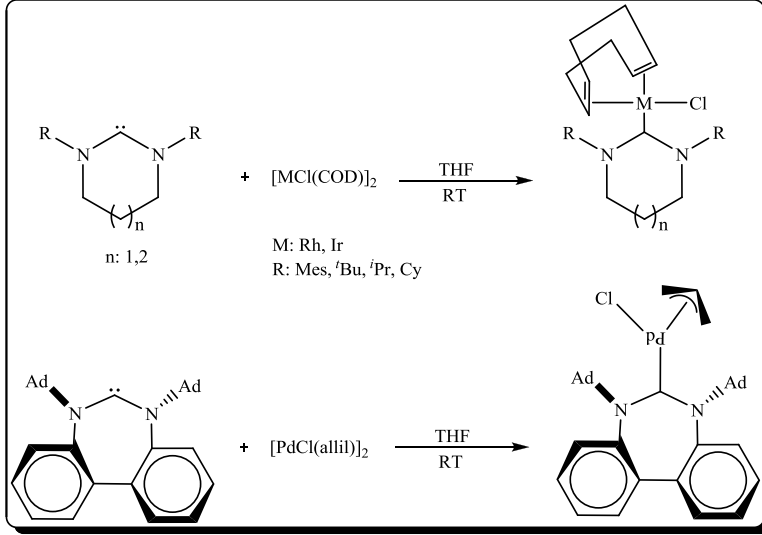
Şekil 2.25.  $[M(NHC)CODCl]$  kompleksleri (M: Rh, Ir)

Iglesias vd. tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada ilk kez yedi-üyelik NHC ligandı içeren Rh kompleksi sentezlenmiştir. Çalışmada NHC öncülü olarak sentezlenen  $\text{BF}_4^-$  tuzları, serbest karben oluşturmak üzere KHMDS bazı ile etkileştirilmiş ve serbest karben kararlı kristal katı olarak izole edilmiştir. Elde edilen serbest karben üzerine  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  eklenerek Rh-NHC kompleksi sentezlenmiştir (Iglesias vd., 2009) (Şekil 2.26).



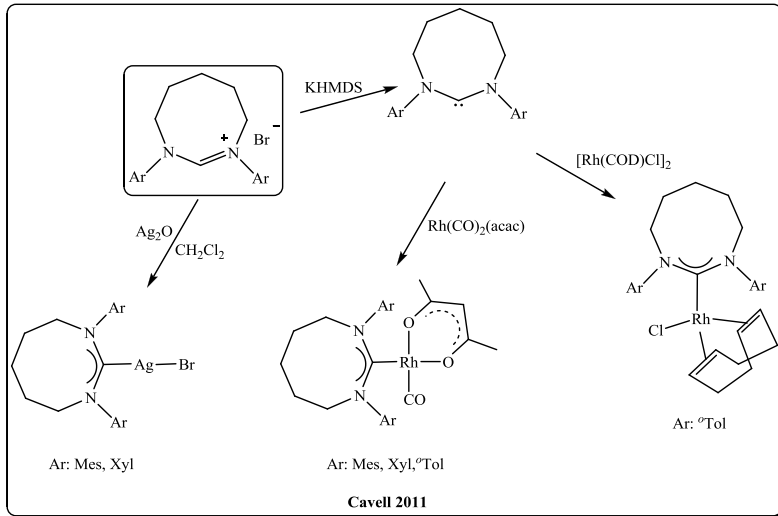
Şekil 2.26. *N*-aril süstitüyenli altı- ve yedi-üyelik NHC ve komplekslerinin sentezi

Monomerik Rh(I)-NHC, Ir(I)-NHC ve Pd(II)-NHC komplekslerini sentezlemek için en iyi bilinen metot dimerik komplekslerin bölünmesini içermektedir (Scarborough vd., 2005; Scarborough vd., 2005; Herrmann vd., 1995; Herrmann vd., 1996; Weskamp vd., 1998; Douthwaite vd., 1999) (Şekil 2.27).



Şekil 2.27. Yedi-üyel NHC koordineli Rh(I), Ir(I) ve Pd(II) komplekslerinin sentezi

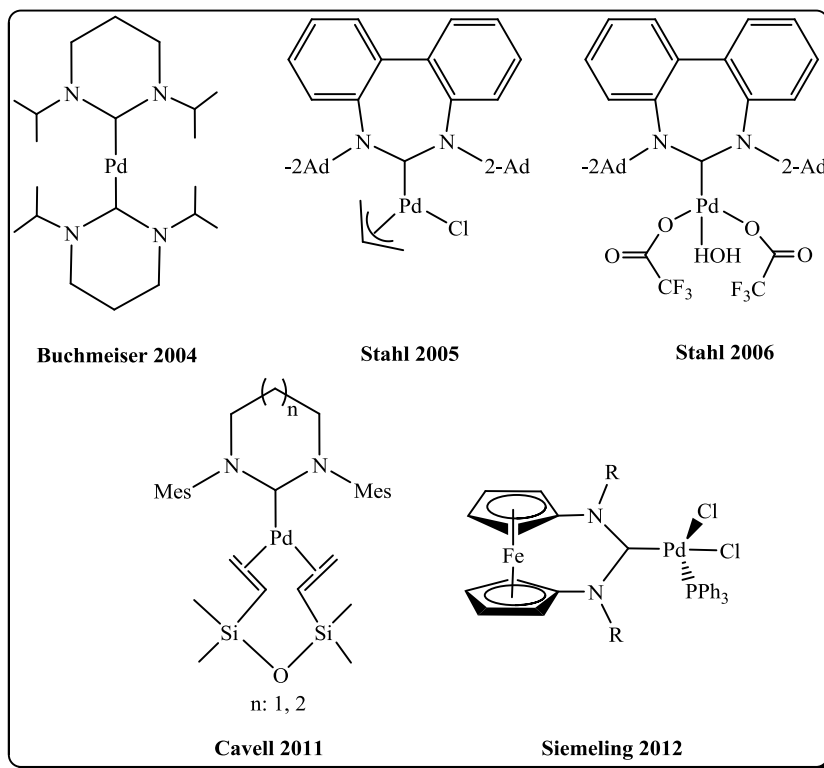
Lu vd. tarafından yapılan bir çalışmada ilk kez sekiz-üyel diazokanilidinyum tuzları sentezlenmiş, Ag ve Rh kompleksleri yapılmıştır. Ag kompleksleri diazokanilidinyum tuzları ile  $\text{Ag}_2\text{O}$ 'in reaksiyonu sonucu elde edilmişlerdir. Rh kompleksleri ise uygun Rh öncüllerinin *in situ* oluşturulan serbest karben ile etkileşimi sonucu elde edilmişlerdir (Lu vd., 2011) (Şekil 2.28).



Şekil 2.28. Sekiz-üyel NHC ligandlarının, serbest karbenin ve metal komplekslerinin sentezi

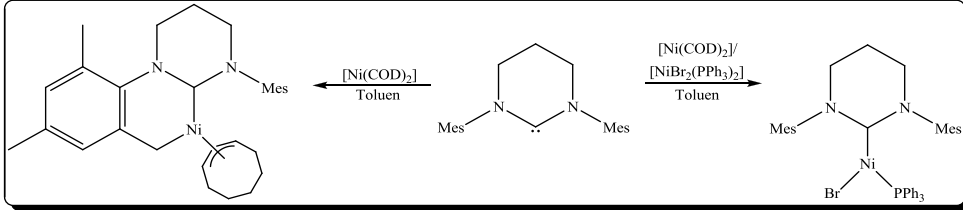


Buchmeiser tarafından ilk olarak rapor edilen paladyum metali öncülü olarak  $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ 'nin kullanıldığı altı-üyelik halkalı NHC komplekslerinin sentezinden sonra Stahl vd. paladyum öncülleri ile serbest karbenin reaksiyonu sonucu bir seri yedi-üyelik NHC içeren paladyum kompleksleri sentezlemiştir (Mag vd., 2004; Scarborough vd., 2005). Hermann vd. tarafından geliştirilen transmetalasyon yönteminde ürün olarak her zaman Pd kompleksi elde edilemediği için, Buchmeiser ve Stahl tarafından geliştirilen yöntemlerin daha etkili olduğu belirlenmiştir (Herrmann vd., 2004). Transmetalasyon yöntemdeki bu olumsuzluk NHC'nin  $\sigma$ -sunucu yeteneğinin oldukça güçlü Ag-NHC bağının oluşumuna neden olmasından kaynaklanmaktadır. Son yıllarda bu çalışmalara paralel olarak Siemeling ve Cavell tarafından yapılan çalışmalarda genişletilmiş halkaya sahip NHC'lerin paladyum kompleksleri sentezlenmiştir (Siemeling vd., 2012; Dunsford ve Cavell, 2011) (Şekil 2.29).



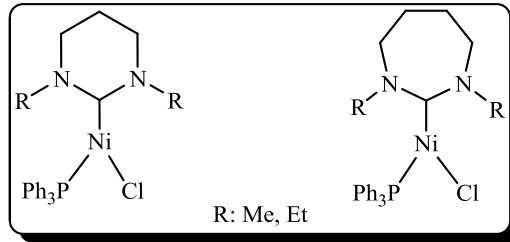
Şekil 2.29. Genişletilmiş halka içeren NHC'lerin Pd kompleksleri

Davies vd. tarafından yapılan bir çalışmada altı-üyelik NHC tuzu ile  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  reaksiyona sokulmuş ve molekül içi C-H aktivasyonu ile Ni(I)-NHC kompleksi sentezlenmiştir. Ancak,  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$  varlığında reaksiyon sonucu yeni üç koordineli Ni(I)-NHC kompleksi elde edilmiştir (Davies vd., 2010) (Şekil 2.30).



Şekil 2.30. Ni(I)-6(Mes) ve Ni(II)-6(Mes) komplekslerinin sentezi

2013 yılında Samford tarafından yapılan tez çalışmasında altı- ve yedi-üyelik NHC ligandlarının KHMDS ile *in situ* deprotonasyonu sonucu oluşan serbest karbene Ni(0) ve Ni(II) öncüllerinin eklenmesiyle Ni(I) kompleksleri sentezlenmiştir (Samford, 2013) (Şekil 2.31).



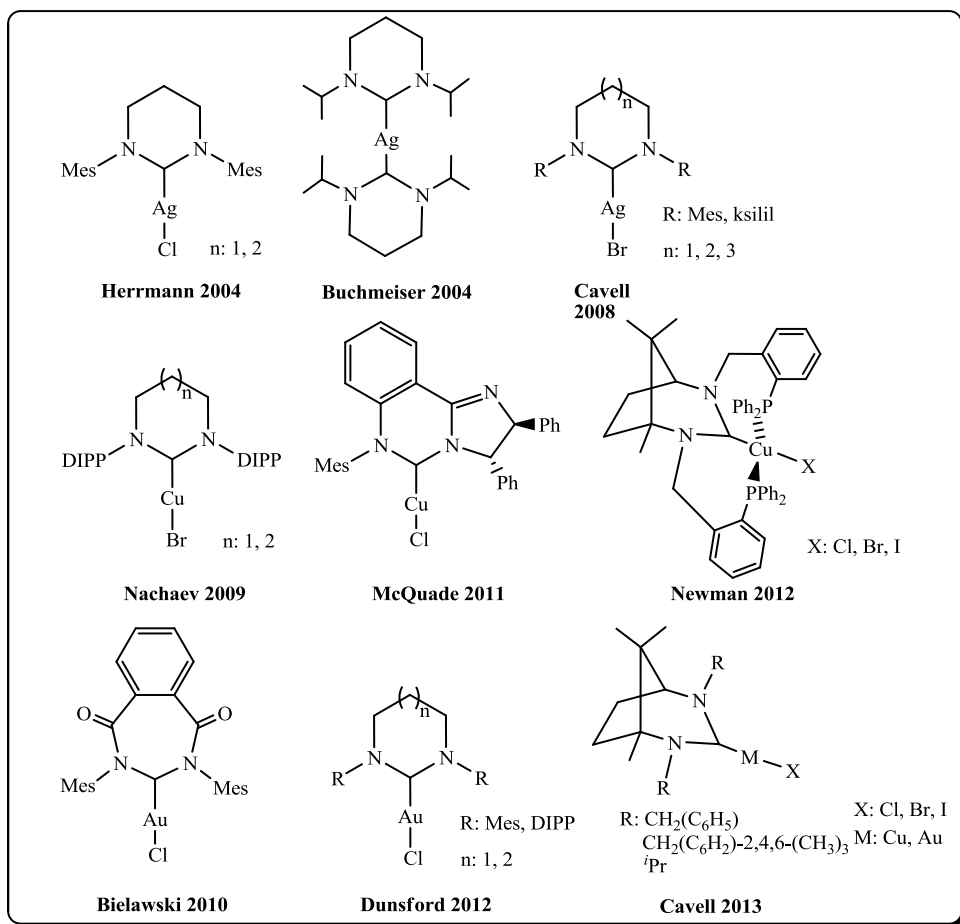
Şekil 2.31. Genişletilmiş halka içeren NHC'lerin Ni(I) kompleksleri

Metal-NHC komplekslerinin sentezine ilişkin alternatif bir yol ise bir metal kompleksinden diğerine NHC ligandlarının transferini içermektedir (Wang vd., 1998; Liu vd., 1998; Ku vd., 1999). Ag(I)-NHC kompleksleri,  $\text{Ag}_2\text{O}$  ya da  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  varlığında azolyum tuzlarının *in situ* deprotonasyonu ile elde edilmektedir (McGuinness vd., 2000; Magill vd., 2001). Bu yöntem beş-üyelik karbenlerde daha yaygın iken, altı- ve yedi-üyelik NHC'lerde daha az kullanılmaktadır.

İlk genişletilmiş halkalı Ag kompleksi Buchmeiser (Mag vd., 2004) ve Herrmann tarafından sentezlenmiştir (Herrmann vd., 2004). Bu çalışmaları takiben Cavell transmetalasyon yolu ile Ag kompleksleri sentezlemiştir (Iglesias vd., 2008; Lu vd., 2011). Nechaev vd. yapılan bu yöntemler ışığında Cu(I) ve Cu(II) komplekslerini (Kolychev vd., 2009; Kolychev vd., 2011), McQuade vd. ise

genişletilmiş halkaya sahip Cu(I) komplekslerini sentezlemişlerdir (Park vd., 2011). Son zamanlarda Newman ilk kaynaşmış altı-yedi-üye içeren NHC'lerin Cu(I) komplekslerini sentezlemiştir (Newman vd., 2012). Samford tarafından yapılan tez çalışmasında kaynaşmış altı-yedi-üyelik NHC'lerin Cu(I) ve Au(I) kompleksleri sentezlenmiştir (Samford, 2013) (Şekil 2.32).

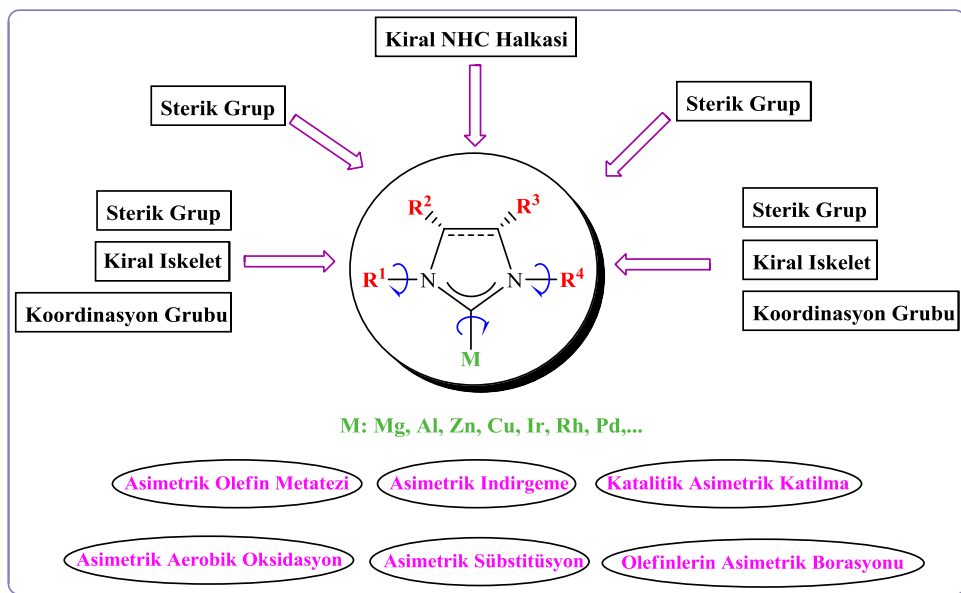
Son yıllarda Bielewski vd. tarafından yedi-üyelik NHC yapısını içeren Au(I) kompleksleri sentezlenmiştir (Moerdyk ve Bielewski, 2011). Dunsford ise diizopropil fenil ve mesitil gibi sterik engelli N-sübstitüyenli yedi-üyelik NHC'lerin Au(I) komplekslerini sentezlemiştir (Dunsford vd., 2012) (Şekil 2.32).



Şekil 2.32. Genişletilmiş halka içeren NHC'lerin Ag(I), Cu(I), Au(I) kompleksleri

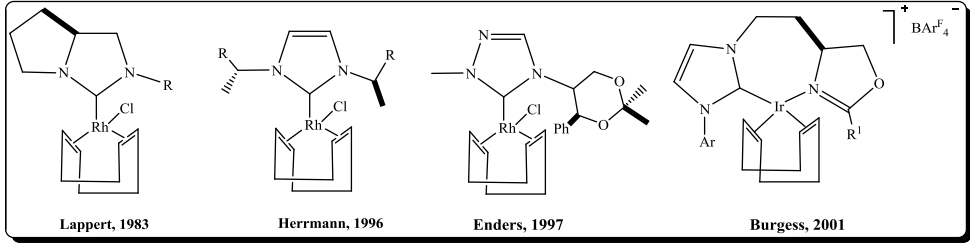
### 2.3. Kiral N-Heterosiklik Karbenler

N-Heterosiklik karbenler güçlü  $\sigma$ -sunucudur ve metallerle kuvvetli bağ oluştururlar. Bu nedenle fosfin analoglarına göre ısıya, havaya ve neme karşı daha kararlı kompleksler meydana getirirler. Sahip oldukları bu özelliklerinden dolayı NHC kompleksleri, olefin metatezi, hidrosililasyon reaksiyonları ve C-C eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadırlar (Perry ve Burgess, 2003; Mauduit ve Clavier, 2006; Nolan, 2006). Dolayısıyla, asimetrik katalizde bu ligandların kiral türevlerinin gelişimi de kaçınılmaz olmuştur (Şekil 2.33).



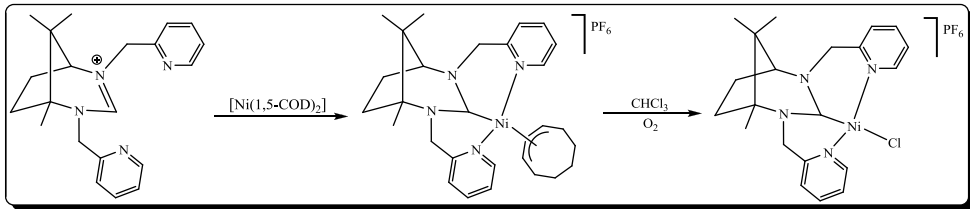
Şekil 2.33. NHC iskeleti ve katalitik uygulama alanları

İlk kiral karben kompleksi 1983 yılında Coleman tarafından sentezlenmiştir (Coleman vd., 1983). Fakat sentezlenen bu komplekslerin hiçbiri asimetrik katalizde test edilmemiştir. İlerleyen yıllarda, Herrmann ve Enders sentezlenen kiral NHC komplekslerini asimetrik katalizde test etmişlerdir (Herrmann vd., 1996; Enders vd., 1997). İlk etkili kiral NHC kompleksi ise 2001 yılında Burgess tarafından sentezlenmiştir. Bu kompleks alkenlerin asimetrik hidrojensasyonunda kullanılmış ve yüksek stereoseçicilik göstermiştir (Powell vd., 2001; Perry ve Burgess, 2003) (Şekil 2.34).



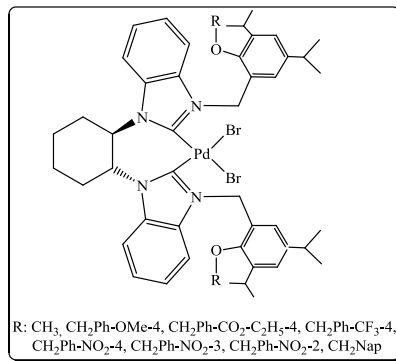
Şekil 2.34. Asimetrik katalizde kullanılan kiral Metal-NHC kompleksleri

Son zamanlarda Newman vd. kamfordan türeyen kare-düzlem kiral Ni(II)-NHC kompleksinin sentezini rapor etmişlerdir. Bu kompleks, THF çözgeninde,  $[\text{Ni}(1,5\text{-COD})_2]$  ile azolyum tuzlarının yükseltgen katılımını takiben oluşan ara ürünün kloroformda çözülmesiyle sentezlenmiştir (Newman vd., 2010) (Şekil 2.35).



Şekil 2.35.  $[\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}]\text{PF}_6$  kompleksinden  $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})]\text{PF}_6$  kompleksinin sentezi

Li vd. tarafından son yıllarda yapılan çalışmada bir seri 1,2-sikloheksan köprülü kiral NHC ligandı ve bu ligandı içeren Pd kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen kompleksler asimetrik Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunda test edilmiş ve %96 verim ile %64'ün üzerinde enantiyoseçicilik gösterdikleri rapor edilmiştir (Li vd., 2014) (Şekil 2.36).



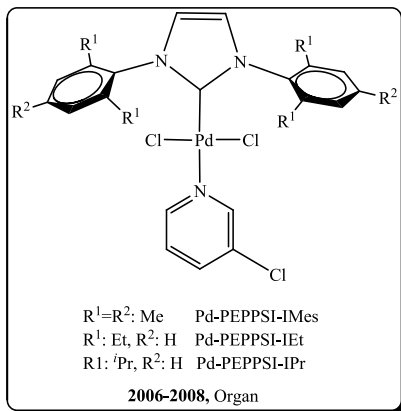
Şekil 2.36. 1,2-sikloheksan köprülü kiral NHC ligandı içeren Pd kompleksi

#### 2.4. PEPPSI-Tip (Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation, Stabilization and Initiation) Pd-NHC Kompleksleri

N-Heterosiklik Karben (NHC) komplekslerinin sentezinde serbest karben elde etmek için önce azolyum tuzlarının deprotonasyonu için güçlü bazlar kullanılmaktadır. Baz seçimi istenilen sonucun elde edilmesi açısından önemlidir. Baziklik ve nükleofilik özellikteki değişimler, farklı reaksiyon ürünlerinin oluşumuna yol açabilir. NaH, NaOAc, KO<sup>t</sup>Bu, <sup>t</sup>BuLi, MHMDS (M= K, Li, Na) bu yöntem için en sık kullanılan bazlardır. Güçlü bazlarla deprotonasyon reaksiyonlarında istenmeyen ürünlerin oluşumunu önlemek için daima kuru çözümlerle ve pek çok durumda da düşük sıcaklıklarda çalışılması gerekmektedir. Bu metod basit monokarben komplekslerinin hazırlanması için uygun olmakla birlikte, *kelat*, *bis-* veya *tris-* karben kompleksleri için de geçerlidir (Peris, 2007).

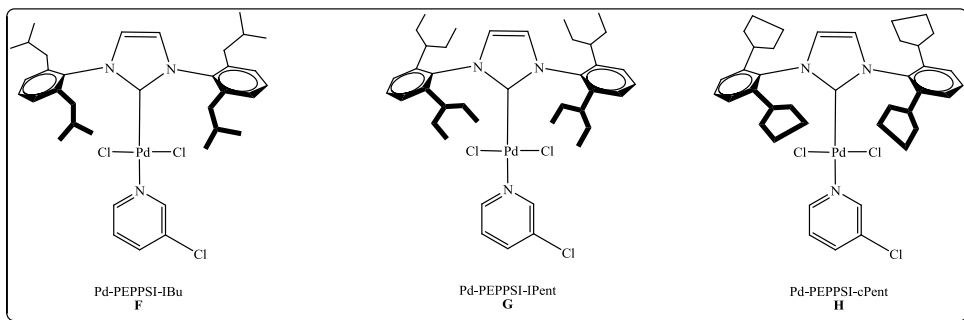
Literatür çalışmalarında yüksek sıcaklıklarda zayıf bazlar kullanılarak da azolyum tuzlarının *in situ* deprotonasyonu yoluyla metal komplekslerinin sentezlendiği görülmektedir. 2006 yılında Organ vd. tarafından Pd-NHC metal komplekslerinin sentezi için imidazolyum tuzlarının zayıf bazlarla yüksek sıcaklıkta *in situ* deprotonasyonuna yönelik yeni bir yöntem geliştirilmiştir.

Kolaylığı ile dikkat çeken bu yöntemde 3-klorpiridin içerisinde imidazolyum tuzunun, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve PdCl<sub>2</sub> ile 110 °C'de reflüks edilmesiyle oluşan metal komplekslerine "**Birinci Nesil Pd-PEPPSI**" adı verilmiştir. Bu komplekslerin C-C çapraz-eşleşme reaksiyonlarında oldukça yüksek katalitik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir (Organ vd., 2006). Sonrasında bu yöntem Pd-NHC komplekslerinin sentezi için yaygın kullanılan bir yöntem haline gelmiştir (Çalimsiz ve Organ, 2011; Kekse vd., 2012; Yang vd., 2012) (Şekil 2.37).



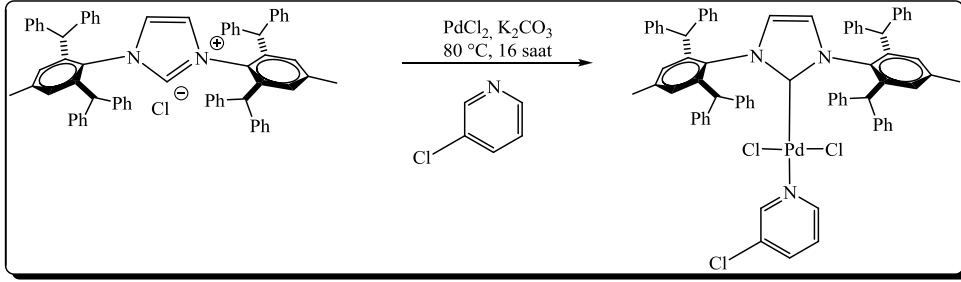
Şekil 2.37. Birinci nesil Pd-PEPPSI kompleksleri

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, NHC'lerin N-fenil gruplarının *orto*-konumlarında hacimli grupların bulunması durumunda katalitik aktiviteyi daha da arttırdıkları rapor edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda "**İkinci Nesil Pd-PEPPSI**" kompleksleri olarak adlandırılan, Pd-PEPPSI-IBu (**F**), Pd-PEPPSI-IPent (**G**) ve Pd-PEPPSI-cPent (**H**) yapıları sentezlenmiştir (Organ vd., 2006; Organ vd., 2009) (Şekil 2.38).



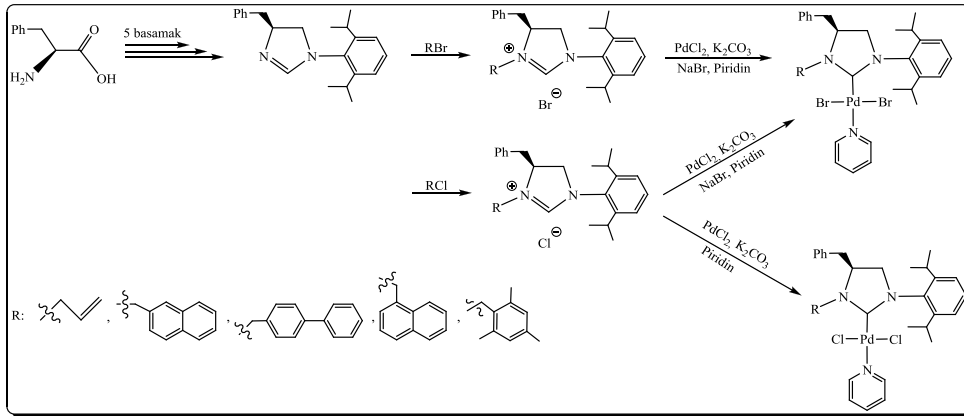
Şekil 2.38. İkinci nesil Pd-PEPPSI kompleksleri

Chartoire vd. tarafından yapılan çalışmada, hacimli ama esnek süstitüentli NHC ligandını içeren Pd-PEPPSI kompleksi sentezlenmiş ve bu kompleksin oda koşullarında Buchwald-Hartwig aminasyon reaksiyonundaki katalitik aktivitesi incelenmiştir. Bu kompleksin aktivitesinin, birinci ve ikinci nesil PEPPSI-tip kompleksler kadar yüksek olduğu rapor edilmiştir (Chartoire vd., 2012) (Şekil 2.39).



Şekil 2.39. Hacimli ama esnek sübtütüentli NHC ligandı içeren Pd-PEPPSI kompleksinin sentezi

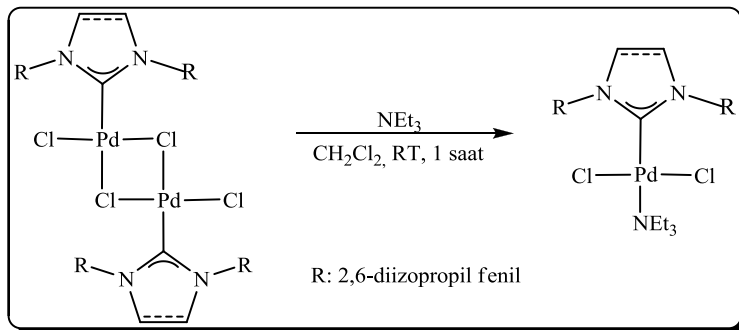
Yang vd. tarafından yapılan çalışmada, L-fenilalaninden türeyen bir seri yeni kiral NHC öncülü ve bu ligandların kiral PEPPSI kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerin Sonogashira eşleşme reaksiyonundaki aktivitesinin yüksek olduğu rapor edilmiştir (Yang vd., 2012) (Şekil 2.40).



Şekil 2.40. Kiral NHC ligandlarının ve Pd-PEPPSI kompleksinin sentezi

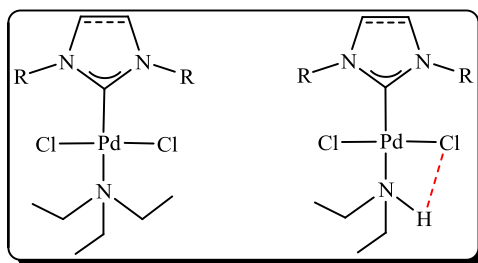
Chen vd. tarafından yapılan çalışmada (NHC)PdCl<sub>2</sub>(triethylamin) kompleksleri sentezlenerek bu komplekslerin Suzuki-Miyaura ve Buchwald-Hartwig çapraz eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Düşük sıcaklıklarda, bu komplekslerin, 3-klorpiridin taşıyan (NHC)PdCl<sub>2</sub>(PEPPSI) komplekslerinden daha yüksek aktivite gösterdikleri rapor edilmiştir. Daha yüksek aktivite göstermelerindeki nedenini ise, kararlı Pd(II) komplekslerinden aktif Pd(0)NHC türlerinin oluşumu sırasında trietilamin (TEA) ligandının kolay ayrılabilmesi ve Pd(0)NHC türlerine yeniden koordine olma eğiliminin daha yüksek olması ile açıklanmıştır (Chen vd., 2011) (Şekil 2.41).



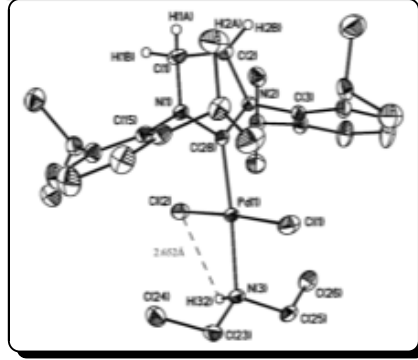


Şekil 2.41. (NHC)PdCl<sub>2</sub>(TEA) komplekslerinin sentezi

Chen vd. tarafından yapılan diğer bir çalışmada iki yeni (NHC)PdCl<sub>2</sub>(dietilamin) kompleksleri sentezlenmiştir. Bu çalışmada, bu grup tarafından daha önce sentezlenmiş olan (NHC)PdCl<sub>2</sub>(TEA) kompleksleri ile (NHC)PdCl<sub>2</sub>(DEA) komplekslerinin Suzuki-Miyaura ve Buchwald-Hartwig çapraz eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri kıyaslanmıştır. Dietilamin (DEA) ligandının, TEA ligandına göre daha zayıf bir  $\sigma$ -sunucusu olduğu için katalitik aktivitesinin daha yüksek olacağı düşünülmüştür. Çünkü zayıf  $\sigma$ -sunucu ligandların katalizör ömrünü uzattığı ve Pd(0)NHC türlerine yeniden koordine olma eğiliminin daha yüksek olduğu düşünülmüştür. Fakat yapılan bu çalışmada sentezlenen (NHC)PdCl<sub>2</sub>(DEA) kompleksinde, DEA yapısındaki hidrojen ile kompleksteki Pd metaline bağlı Cl atomu arasında molekül içi H-bağı oluşmuştur. Bu nedenle ligandın metal merkezine daha güçlü bağlanmasına neden olduğu rapor edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta bile (NHC)PdCl<sub>2</sub>(DEA) komplekslerinin, (NHC)PdCl<sub>2</sub>(TEA) komplekslerinden daha düşük aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir (Chen vd., 2011) (Şekil 2.42-2.43).

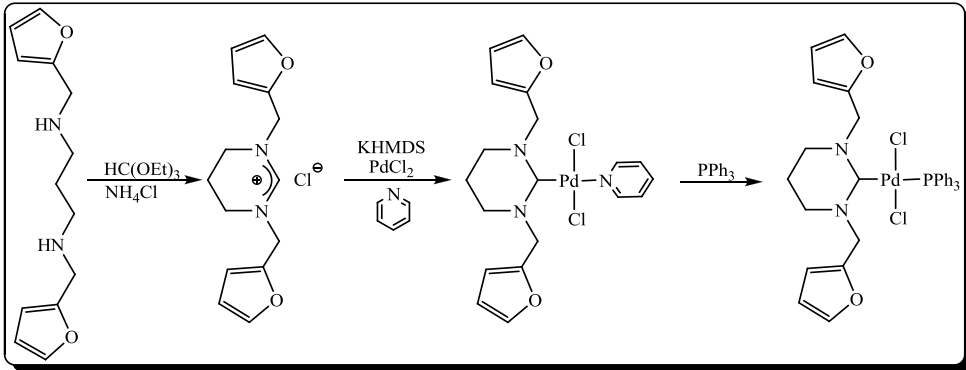


Şekil 2.42. (NHC)PdCl<sub>2</sub>(DEA) komplekslerinin sentezi

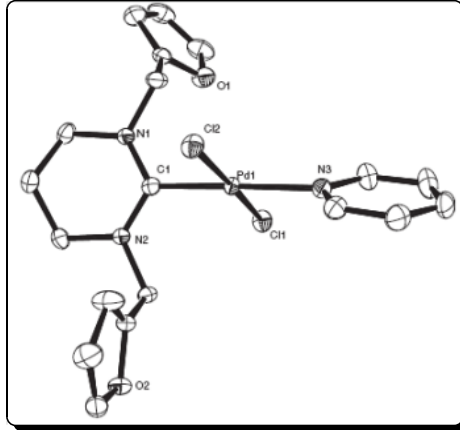


Şekil 2.43. (NHC)PdCl<sub>2</sub>(DEA) kompleksinin ORTEP diyagramı

Kumar vd. tarafından yapılan bir çalışmada piridin ligandı içeren doymuş altı-üyeli NHC kompleksi (NHC)PdCl<sub>2</sub>(piridin) sentezlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada piridin bağlı kompleks ile PPh<sub>3</sub> ligandının yer değiştirme tepkimesi de gerçekleştirilmiştir (Kumar vd., 2013) (Şekil 2.44-2.45).

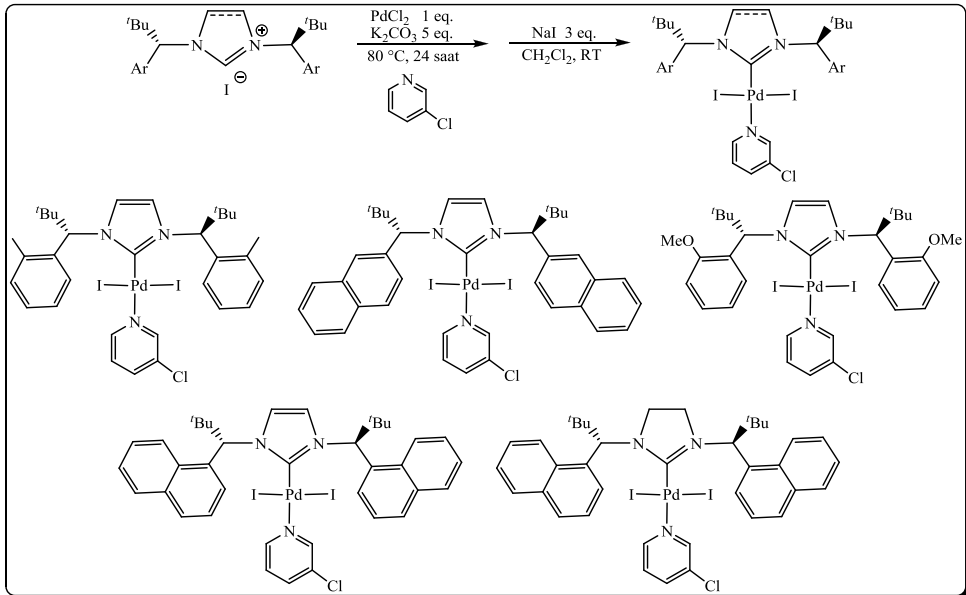


Şekil 2.44. Altı-üyeli NHC ligandı içeren PEPPSI kompleksinin sentezi



Şekil 2.45. Altı-üyelü NHC ligandı içeren PEPPSI kompleksinin ORTEP diyagramı

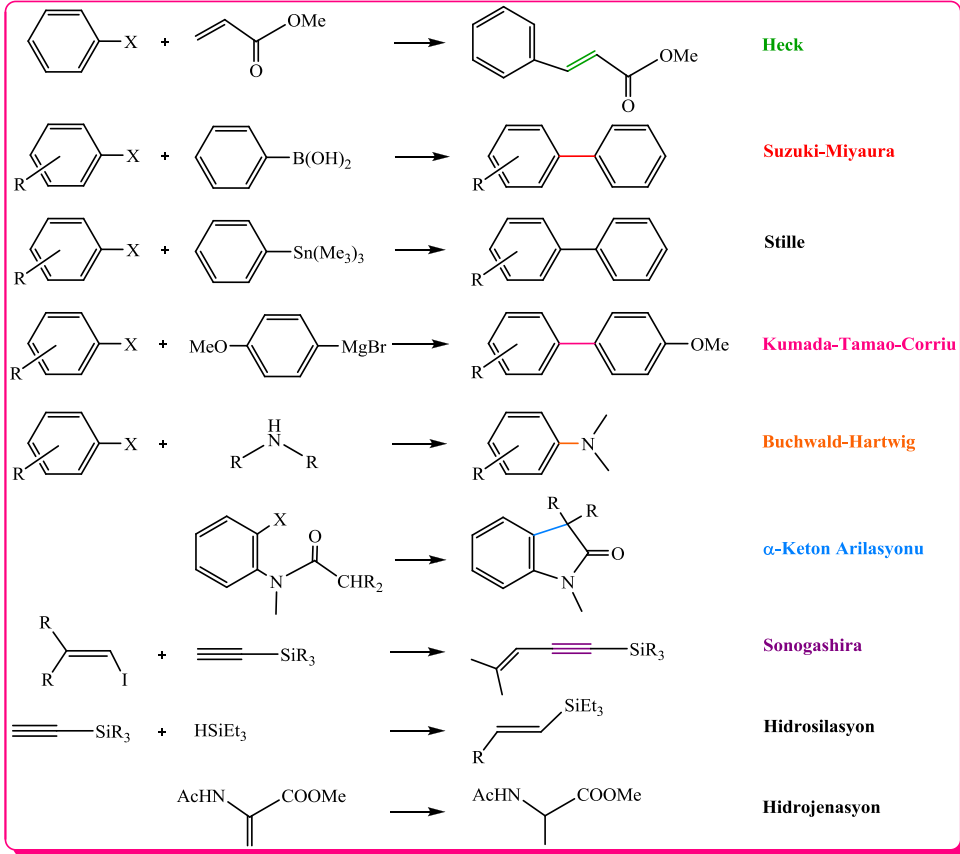
Benhamou vd. 2014 yılında, 2,2-dimetil-1-(*o*-süstitüyentli aril)-propan-1-amin içeren kiral hacimli NHC ligandlarını ve bu ligandları içeren kiral PEPPSI komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri kiral PEPPSI komplekslerinin katalitik aktivitesini Suzuki-Miyaura reaksiyonunda incelemişlerdir (Benhamou vd., 2014) (Şekil 2.46).



Şekil 2.46. Kiral NHC içeren PEPPSI komplekslerinin sentezi

## 2.5. Metal-NHC Komplekslerinin Homojen Katalizdeki Uygulamaları

NHC-geçiş metal kompleksleri; C-C çapraz-eşleşme reaksiyonları (Suzuki-Miyaura, Heck, Sonogashira, Stille ve Kumada), Buchwald-Hartwig reaksiyonu, amidlerin  $\alpha$ -arilasyonu, hidrojenasyon, hidrosililasyon ve olefin polimerizasyonu gibi birçok reaksiyon için oldukça yüksek katalitik aktivite göstermektedir (Cavell ve Normand, 2008; Diez-Gonzalez vd., 2009) (Şekil 2.47).

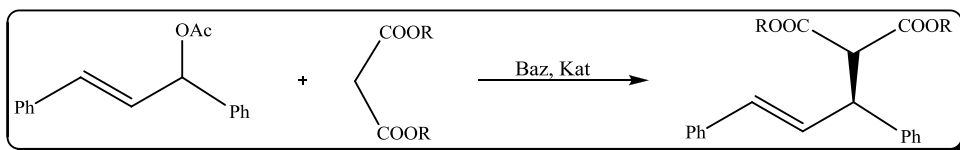


Şekil 2.47. M-NHC katalizli eşleşme reaksiyonlarının genel gösterimi

Karben ligandlarının; güçlü  $\sigma$ -sunucu özellikleri metal üzerindeki  $e^-$  yoğunluğunu arttırdığından, aril halojenürlerin yükseltgen katılmasını kolaylaştırdığı ifade edilmektedir. NHC ligandları; artan sterik engelden dolayı katalitik çevrimin sonunda oluşan yüksek süstitüentli komplekslerin indirgen eliminasyonunu da kolaylaştırmaktadır (Schwarz vd., 2000).

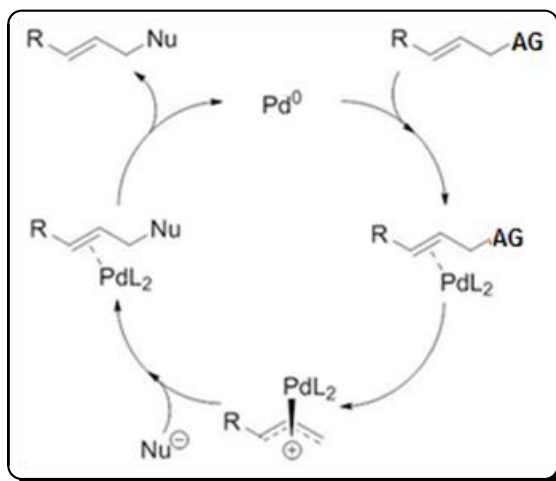
### 2.5.1. Asimetrik Allilik Alkilasyon (AAA) Reaksiyonu

Pek çok geçiş metali kompleksleri asimetrik allilik alkilasyonu (AAA) katalizlemek için kullanılmaktadır. Bu reaksiyonlarda en çok tercih edilen metal paladyum'dur. Bu tür reaksiyonlarda genellikle nükleofil olarak kararlı karbanyonlar, malonat esterler ve simetrik olarak  $\alpha$ - ya da  $\gamma$ - pozisyonunda aynı süstitüentleri taşıyan 1,3-disüstitüentli allilik elektrofiller kullanılmaktadır (Şekil 2.48).



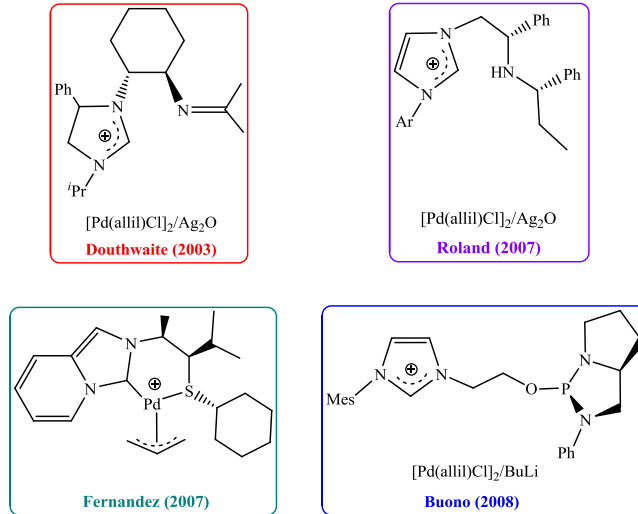
Şekil 2.48. AAA reaksiyonunun genel gösterimi

Bu reaksiyon Pd(0) türleri ve allilik pozisyonda ayrılan bir grup içeren reaktifler arasında gerçekleşmektedir. Asimetrik Allilik Alkilasyon reaksiyonunun katalitik çevrimi, paladyumun alkene koordinesiyle meydana gelen  $\eta^2$ - $\pi$ -allil-Pd(0) kompleksinin oluşumu ile başlar. Sonraki basamak yükseltgen katılma basamağıdır. Bu basamakta ayrılan grubun yapıdan uzaklaşması ile birlikte meydana gelen konfigürasyon düzenlenmesi neticesinde  $\eta^3$ - $\pi$ -allil-Pd(II) meydana gelir (İyonlaşma). Allil grubuna nükleofil katılımı ile  $\eta^2$ - $\pi$ -allil-Pd(0) kompleksi oluşur. Reaksiyon alkenden paladyumun ayrılmasıyla tamamlanır ve katalitik çevrim yeniden başlar (Trost vd., 2010) (Şekil 2.49).



Şekil 2.49. AAA reaksiyonunun genel mekanizması

Fonksiyonelli NHC ligandların kiral türevlerinin geliştirilmesi asimetrik reaksiyonlar için önemli bir basamak oluşturmaktadır (Shirasaki vd., 2013). Donör fonksiyonelli NHC ligandları anyonik ya da nötral  $2e^-$  sunan donör atom içermekte ve metal merkezine polidentat ligand olarak koordine olmaktadır (Kühl vd., 2010). Başarılı asimetrik reaksiyonlar anyonik ya da nötral donör fonksiyonelli kiral NHC ligandlarının kullanımı ile sağlanmaktadır. Douthwaite vd. tarafından yapılan bir çalışmada nötral donör N atomu içeren imin-fonksiyonelli NHC ligandı sentezlenmiştir (Bonnet ve Douthwaite, 2003). Dimetil malonat ile 1,3-difenil-prop-3-en-1-il'in asimetrik allilik alkilasyon reaksiyonunda nötral, bidentat CN ligand sistemi, %92 enantiyoseçicilik değerine ulaşmıştır. Fernandez vd. tarafından yapılan çalışmada ise kelat, nötral tiyoeter/NHC ligandı içeren Pd kompleksi AAA reaksiyonunda test edilmiş ve kompleks iyi bir verimde ee değeri göstermiştir (Ros vd., 2006). Buono vd. tarafından yapılan çalışmada NHC ve fosfin ligandları arasındaki sinerjik etkiler araştırılmıştır (Toselli ve Buono, 2008). Yapıda NHC ve kiral fosfor ligandlarının birlikte bulunması enantiyoseçiciliği artırırken, monodentat ya da bidentat (CN, CP, CS) NHC türlerinin AAA'da kullanımlarının sınırlı olduğu rapor edilmiştir (Li vd., 2006; Flahaut ve Mangeney, 2006) (Şekil 2.50).

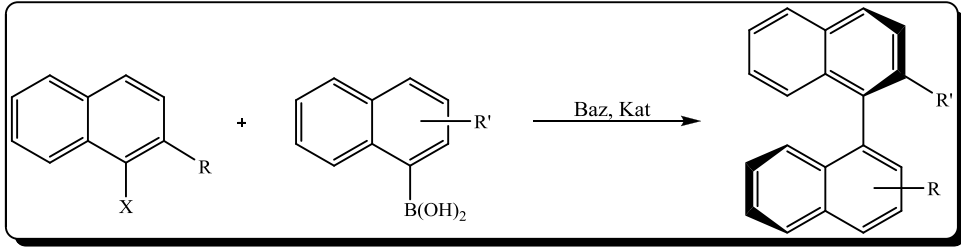


Şekil 2.50. AAA reaksiyonunda kullanılan kiral NHC ligandları

Stereoseçici C-C bağ oluşumu için kullanışlı sentez metodu Pd-katalizli asimetrik allilik alkilasyon reaksiyonudur (Lu ve Ma, 2008). Oksazolin ya da fosfin bazlı ligandların kullanıldığı asimetrik çalışmalara kıyasla NHC bazlı kiral ligandların bu alandaki kullanımı oldukça sınırlıdır.

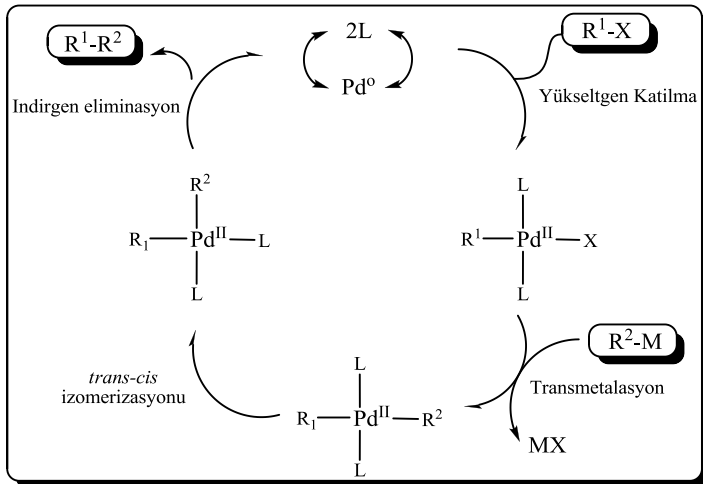
### 2.5.2. Asimetrik Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonu

Son zamanlarda kiral biaril bileşiklerinin sentezi oldukça dikkat çekmektedir. Çünkü bu yapılar geçiş metal komplekslerinin katalizlediği reaksiyonlarda ortaya çıkmaktadır (Bringmann vd., 2005). Paladyum katalizli asimetrik Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonları bu tür yapıların oluşumunda önemli bir yer tutmaktadır (Şekil 2.51).



Şekil 2.51. Asimetrik Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunun genel gösterimi

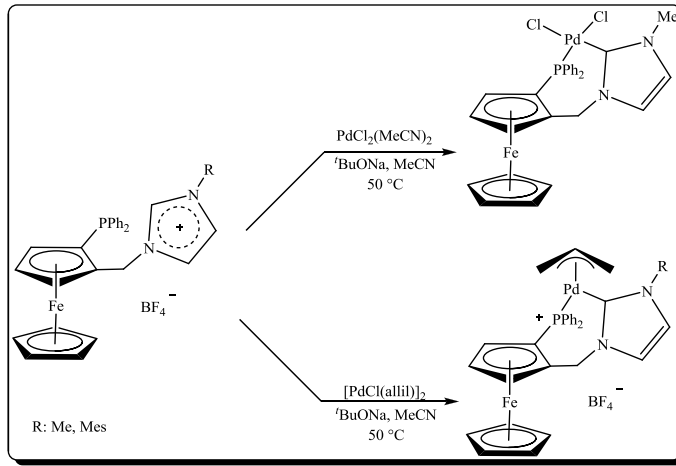
Eşleşme reaksiyonlarının mekanizması dört temel basamaktan oluşur: (i) aril halojenürlerin paladyum türlerine yükseltgen katılması, (ii) aril boratların transmetalasyonu ile *trans*-diaril paladyum kompleksinin oluşması, (iii) oluşan paladyum kompleksinin *trans-cis* izomerizasyonu, (iv) biarillerin indirgen eliminasyonu ve katalizörün rejenerasyonu (Şekil 2.52).



Şekil 2.52. Asimetrik Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunun genel mekanizması

Son yıllarda yapılan çalışmalarda homojen ya da heterojen katalizde kiral monofosfin, difosfin, kiral bishidrazon, fosfin-hidrazon ya da kiral dien ligandları kullanılmıştır. Asimetrik Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında kiral NHC ligandlarının kullanımı çok nadirdir (Benhamou vd., 2013).

Asimetrik Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan ilk düzlemsel kiralite içeren kiral Pd-NHC kompleksi Debono vd. tarafından sentezlenmiştir. Debono vd. tarafından yapılan çalışmada düzlemsel kiral ferrosenil fosfin-NHC ligandları içeren Pd kompleksleri sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin aktivitesi asimetrik Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunda test edilmiştir. Arilboronik asitler ile arilbromürler arasında gerçekleşen asimetrik eşleşme reaksiyonunda yüksek verimler ve düşük katalizör miktarlarında bile (0.1-0.5 mol %) %42'nin üzerinde enantiyoseçicilik değeri elde edilmiştir (Debono vd., 2010) (Şekil 2.53).



Şekil 2.53. Düzlemsel kiral ferrosenil fosfin-NHC ligandlarını içeren Pd komplekslerinin sentezi



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Elde edilen bileşiklerin bazılarının havanın nemi ve oksijenine karşı hassas davranmaları nedeniyle, deneyler inert atmosfer koşullarında gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle tepkimede kullanılan cam kaplar, tepkimeden önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırılıp daha sonra kuru argon gazı ile doldurulmuştur. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulmuş ve inert atmosferde saflaştırılmıştır (Perin vd., 1986).

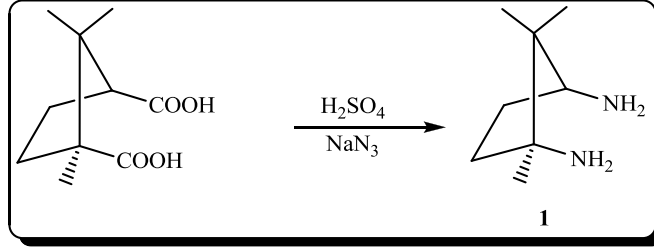
**Kimyasallar:** Metil alkol, etil alkol, diklorometan, dietileter, heksan, asetik asit, sülfürik asit, piridin, bakır sülfat, potasyum hidroksit, potasyum karbonat, sodyum azid, kamforik asit, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil bromür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 4-<sup>t</sup>bütilbenzil bromür, 4-metilbenzil bromür, 4-izopropilbenzil bromür, 4-metoksi benzaldehit, 4-etoksi benzaldehit, 2,4,6-trimetoksi benzaldehit, metil iyodür, trietil ortoformat, sodyum borhidrür, amonyum tetrafloroborat, benzil bromür, paladyum klorür, diklor(*p*-simen)Ru(II) dimeri, metoksi(1,5-siklooktadien)rodyum(I) dimeri, metoksi(1,5-siklooktadien)iridyum(I) dimeri ve allilpaladyum(II) klorür dimeri Alfa Aesar, Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka firmalarından satın alınmıştır.

**Cihazlar:** <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları, "Varian 400 MH" model spektrometre ile ölçülmüştür. X-ışınları kırınımı ölçümleri Mo-K $\alpha$  monokromatlı grafit ile STOE IPDS II difraktometresi ile alınmıştır. Deneysel çalışmalar esnasında tartım işlemleri "GD603 Sartorius" marka analitik terazide yapılmıştır. Katalitik çalışmalar sırasında alınan sıvı örnekler için 2-200  $\mu$ L ve "Brand" marka mikropipet kullanılmıştır. Erime noktası tayini için "Stuart SMP30" marka cihaz kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda manyetik karıştırıcı olarak "Heidolph MR" kullanılmış,  $[\alpha]_D$  ölçümleri "ADP 440+" polarimetre cihazı ile yapılmıştır. Solvent uzaklaştırma işlemleri vakum hattının yanı sıra "Heidolph Hei-Advantage" evaporatör cihazı ile yapılmıştır.

**Kristal Yapı Analizi:** X-ışını verileri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan, STOE IPDS II difraktometresi ile toplanmıştır. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla *X-AREA* [Stoe, Cie, X-AREA Version 1.18 and X-RED32 Version 1.04, Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, 2002] ve *X-RED32* (Stoe, Cie, X-AREA Version 1.18 and X-RED32 Version 1.04, Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, 2002) programları kullanılmıştır. Toplanan verilere gerekli düzeltmeler uygulandıktan sonra, *SHELXS2013* (Sheldrick, 2008) programı ile direkt yöntemler kullanılarak moleküler yapılar belirlenmiş, atomik parametreler ise *SHELXL2013* (Sheldrick, 2008) programı ile en küçük kareler yöntemi uygulanarak arıtılmıştır. Yapı çözümü ve arıtım işlemi bittikten sonra moleküler çizimler için *ORTEP-3* (Farrugia, 1997) programı, hesaplamalar için ise *WinGX* (Farrugia, 2012) ve *PLATON* (Spek, 2009) programları kullanılmıştır.

### 3.1. Kamfor İskeleti Taşıyan Ligandların Sentezi ve Karakterizasyonu

#### 3.1.1. (1*R*,3*S*)-Diamino-1,2,2-trimetilsiklopentan (*R,S*-tmcp) Sentezi

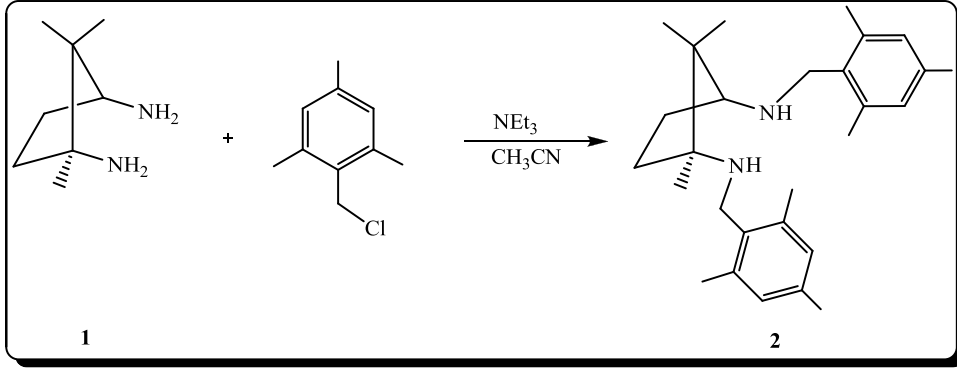


Şekil 3.1. (1*R*,3*S*)-Diamino-1,2,2-trimetilsiklopentan sentezi (**1**)

Bu bileşik (**1**) literatüre göre sentezlendi (Reddy vd., 2009). İki boyunlu bir balona  $\text{CHCl}_3$  (50.0 mL) ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (12.5 mL) konuldu. Balona kamforik asit (5.0 g, 25.0 mmol) eklenip sıcaklık  $50\text{ }^\circ\text{C}$  oluncaya kadar ısıtıldı.  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, iki saat süre içinde,  $\text{NaN}_3$  (4.875 g, 7.5 mmol) kısım kısım eklendi. Tüm ekleme tamamlandıktan sonra, bu sıcaklıkta, 18 saat ısıtıldı. Balon içerisinde bulunan karışım oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuş içinde 50 mL saf su bulunan behere döküldü. 12.0 M'lık NaOH çözeltisi ile ortamın bazikliği sağlandıktan sonra karışım  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile ekstrakte edildi. Organik faz alınıp  $\text{MgSO}_4$  ile kurutuldu ve çözgen vakumda uzaklaştırıldı. Geriye kalan madde üzerine  $\text{Et}_2\text{O}$  eklenip çözünen kısım alındı, çözgen vakumda uzaklaştırıldı. Ürün beyaz renkli, higroskopik katı madde olarak elde edildi.

- **Verim:** %51 (1.8 g).
- **$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 2.94 [dd,  $J = 8.6\text{ Hz}$ ,  $J = 7.0\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 2.00 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CHH})(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 1.59 [m, 2H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 1.26 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CHH})(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 1.16 [s, 4H,  $2x(\text{NH}_2)$ ]; 0.96 [s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ]; 0.77 [s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 0.76 [s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ].
- **$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 61.0 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 60.8 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 46.1 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 38.4 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 30.3 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 26.0 [ $\text{NCCH}_3$ ]; 22.2 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 16.2 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ].

### 3.1.2. *N,N'*-Bis(2,4,6-trimetilbenzil)-1,2,2-trimetilsiklopentan-1,3-diamin Sentezi (2)

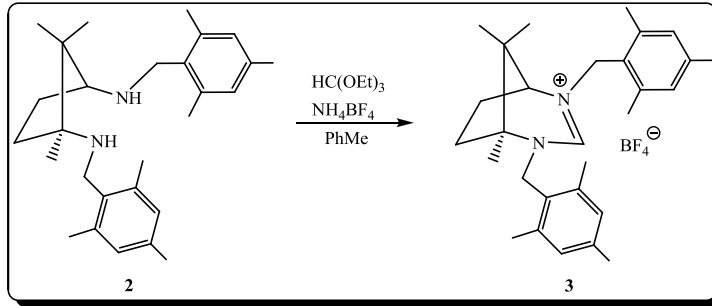


Şekil 3.2. *N,N'*-Bis(2,4,6-trimetilbenzil)-1,2,2-trimetilsiklopentan-1,3-diamin sentezi (2)

Bu bileşik (**2**) literatüre göre sentezlendi (Reddy vd., 2009). CH<sub>3</sub>CN (20.0 mL) bulunan Schlenk içine 2,4,6-trimetilbenzil klorür (0.67 g, 4.0 mmol) ve *R,S*-tmcp (**1**, 0.284 g, 2.0 mmol) eklenip karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığında iken üzerine NEt<sub>3</sub> (0.55 mL, 4.0 mmol) ilave edilerek 20 saat refluks edildi. Refluks sonunda kanula ile süzme işlemi yapıldı. CH<sub>3</sub>CN vakumda uzaklaştırıldı ve geriye sarı renkli viskoz madde kaldı.

- **Verim:** %67 (0.54 g).
- **<sup>1</sup>H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 6.79 [s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 3.78-3.52 [m, 4H, 2xNCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 2.72 [t, *J* = 4.7 Hz, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.30 [d, *J* = 12.0 Hz, 12H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-*o*-CH<sub>3</sub>]; 2.25 [s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-*p*-CH<sub>3</sub>]; 2.21-1.52 [m, 4H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 1.19 [s, 3H, NCCH<sub>3</sub>]; 0.96 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 0.86 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].

### 3.1.3. *N,N'*-Bis(2,4,6-trimetilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azoniyum bisiklo[3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat Sentezi (3)

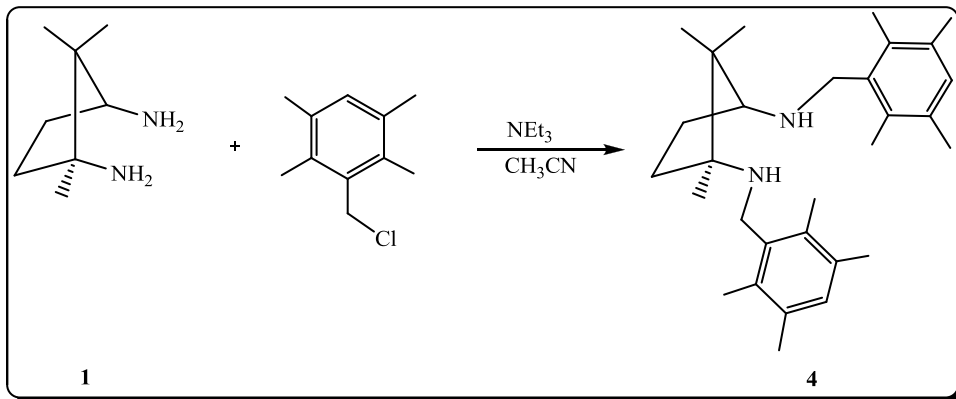


Şekil 3.3. *N,N'*-Bis(2,4,6-trimetilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azoniyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat sentezi (3)

Bu madde literatüre göre sentezlendi (Reddy vd., 2009). PhMe (10.0 mL) bulunan Schlenk içine *N,N'*-bis(2,4,6-trimetilbenzil)-1,2,2-trimetilsiklopentan-1,3-diamin (2, 0.41 g, 1.0 mmol) ve HC(OEt)<sub>3</sub> (0.2 mL, 1.2 mmol) konuldu. Üzerine NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> (0.104 g, 1.0 mmol) eklenerek 100 °C'de, 5 saat ısıtıldı. Karışım oda koşullarına kadar soğutulduktan sonra kanula ile süzüldü, Et<sub>2</sub>O ile yıkanarak kurutuldu. Ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O'dan kristallendirildi.

- **Verim:** %67 (0.54 g).
- **e.n.:** 109.0 °C.
- $[\alpha]_D^{27} = +49.2$  (c = 0.0005, CHCl<sub>3</sub>).
- **<sup>1</sup>H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 6.66 [d, *J* = 9.4 Hz, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 5.91 [s, 1H, NCHN]; 4.51-4.41 [m, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 4.30 [m, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 3.70 [d, *J* = 4.1 Hz, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.57-2.33 [m, 2H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.24 [s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-*p*-CH<sub>3</sub>]; 2.23 [s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-*p*-CH<sub>3</sub>]; 2.18-2.07 [m, 2H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.01 [s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-*o*-CH<sub>3</sub>]; 2.00 [s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-*o*-CH<sub>3</sub>]; 1.51 [s, 3H, NCCH<sub>3</sub>]; 1.24 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 1.11 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].
- **<sup>13</sup>C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 146.9 [NCHN]; 139.8 [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 137.4 [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 129.6, [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 129.4, [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 123.6 [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 71.5 [NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 67.7 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 50.9 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 46.2 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 41.1 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 39.4 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 31.8 [NCCH<sub>3</sub>]; 21.3 [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-*p*-CH<sub>3</sub>]; 19.0 [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-*o*-CH<sub>3</sub>]; 16.8 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 14.0 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].

### 3.1.4. *N,N'*-Bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-1,2,2-trimetilsiklopentan-1,3-diamin Sentezi (4)

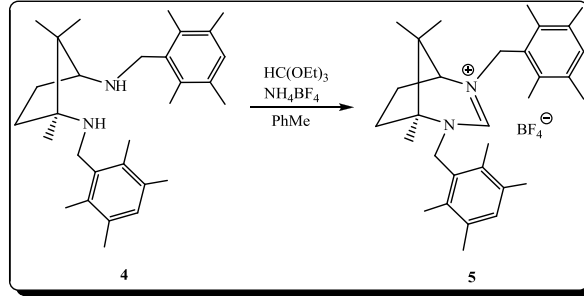


Şekil 3.4. *N,N'*-Bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-1,2,2-trimetilsiklopentan-1,3-diamin sentezi (4)

CH<sub>3</sub>CN (20.0 mL) bulunan Schlenk içine 2,3,5,6-tetrametilbenzil bromür (16.76 g, 70.0 mmol) ve *R,S*-tmcp, (**1**, 5.0 g, 35.0 mmol) eklenip karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığında iken üzerine NEt<sub>3</sub> (9.7 mL, 70.0 mmol) ilave edilerek 20 saat refluks edildi. Refluks sonunda kanula ile süzme işlemi yapıldı. CH<sub>3</sub>CN vakumda uzaklaştırıldı ve geriye beyaz renkli katı madde kaldı.

- **Verim:** %78 (11.25 g).
- **e.n.:** 189.0 °C.
- **<sup>1</sup>H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 6.91 [s, 2H, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]; 6.78 [s, 2H, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]; 3.75-3.47 [m, 4H, NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]; 2.80 [t, *J* = 4.7 Hz, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.16-2.14 [m, 4H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.17 [s, 12H, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4-m</sub>-CH<sub>3</sub>]; 2.13 [s, 12H, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4-o</sub>-CH<sub>3</sub>]; 1.14 [s, 3H, NCCH<sub>3</sub>]; 0.88 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 0.78 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].

### 3.1.5. *N,N'*-Bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyumbisiklo[3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat Sentezi (5)

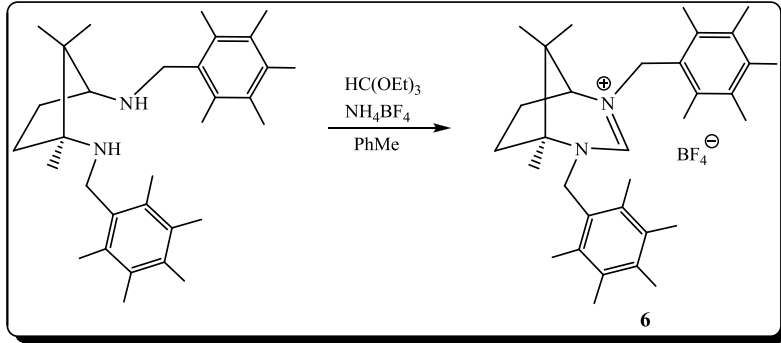


Şekil 3.5. *N,N'*-Bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyumbisiklo[3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat sentezi (5)

PhMe (10.0 mL) bulunan Schlenk içine *N,N'*-bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-1,2,2-trimetilsiklopentan-1,3-diamin (0.51 g, 1.0 mmol) ve HC(OEt)<sub>3</sub> (0.2 mL, 1.2 mmol) konuldu. Üzerine NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> (0.123 g, 1.0 mmol) eklenerek 100 °C'de, 5 saat ısıtıldı. Karışım oda koşullarına kadar soğutulduktan sonra kanula ile süzülde, Et<sub>2</sub>O ile yıkanarak kurutuldu. Ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O'dan kristallendirildi.

- **Verim:** %48 (0.26 g).
- **e.n.:** 199.0 °C.
- **[α]<sub>D</sub><sup>28</sup>** = +33.1 (c = 0.0005, CHCl<sub>3</sub>)
- **<sup>1</sup>H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 6.82 [d, *J* = 6.5 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]; 5.76 [s, 1H, NCHN]; 4.59-4.46 [m, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]; 4.44-4.27 [m, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]; 3.78 [d, *J* = 4.7 Hz, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.58-2.49 [m, 1H, NC(CHH)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.47-2.35 [m, 1H, NC(CHH)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.31-2.25 [m, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CHH)CHN]; 2.23-2.12 [m, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CHH)CHN]; 2.07 [s, 6H, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-*m*-CH<sub>3</sub>]; 2.06 [s, 6H, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-*m*-CH<sub>3</sub>]; 1.86 [s, 12H, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-*o*-CH<sub>3</sub>]; 1.54 [s, 3H, NCCH<sub>3</sub>]; 1.26 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 1.14 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].
- **<sup>13</sup>C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 147.3 [NCHN]; 134.9 [C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]; 134.5 [C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]; 133.2 [C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]; 133.0 [C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]; 126.5 [C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]; 71.5 [NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]; 67.9 [NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]; 51.6 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 47.0 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 41.0 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 39.6 [C(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CH]; 32.0 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 21.3 [NCCH<sub>3</sub>]; 20.3 [C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-*m*-CH<sub>3</sub>]; 16.9 [C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-*o*-CH<sub>3</sub>]; 14.9 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 14.0 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].

**3.1.6. *N,N'*-Bis(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azoniyum-bisiklo [3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat Sentezi (6)**



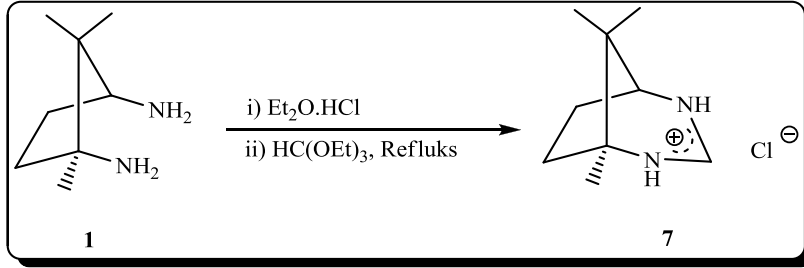
Şekil 3.6. *N,N'*-Bis(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azoniyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat sentezi (6)

PhMe (10.0 mL) bulunan Schlenk içine *N,N'*-bis(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-1,2,2-trimetilsiklopentan-1,3-diamin (0.6 g, 1.0 mmol) ve HC(OEt)<sub>3</sub> (0.2 mL, 1.2 mmol) konuldu. Üzerine NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> (0.136 g, 1.0 mmol) eklenerek 100 °C'de, 5 saat ısıtıldı. Karışım oda koşullarına kadar soğutulduktan sonra kanula ile süzülde, Et<sub>2</sub>O ile yıkanarak kurutuldu. Ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O'dan kristallendirildi.

- **Verim:** %44 (0.28 g).
- **e.n.:** 222 °C.
- **[α]<sub>D</sub><sup>28</sup>** = +83.8 (c = 0.0005, CHCl<sub>3</sub>).
- **<sup>1</sup>H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 5.93 [s, 1H, NCHN]; 4.52-4.27 [m, 4H, NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]; 3.78 [d, J = 4.7 Hz, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.59-2.20 [m, 4H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.15 [s, 6H, C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>-*p*-CH<sub>3</sub>]; 2.02 [s, 12H, C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>-*m*-CH<sub>3</sub>]; 1.89 [s, 12H, C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>-*o*-CH<sub>3</sub>]; 1.53 [s, 3H, NCCH<sub>3</sub>]; 1.26 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 1.16 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].
- **<sup>13</sup>C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 147.5 [NCHN]; 136.5 [C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]; 133.5 [C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]; 133.4 [C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]; 132.7 [C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]; 123.6 [C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]; 71.9 [NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]; 67.9 [NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]; 52.1 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 47.6 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 41.0 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 39.6 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 32.0 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 25.0 [NCCH<sub>3</sub>]; 21.4 [C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>-*p*-CH<sub>3</sub>]; 16.8 [C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>-*m*-CH<sub>3</sub>]; 16.7 [C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>-*o*-CH<sub>3</sub>]; 16.0 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 14.0 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].



### 3.1.7. 5,8,8-trimetil-2,4-diazabisiklo[3.2.1]okt-2-yum klorür Sentezi (7)

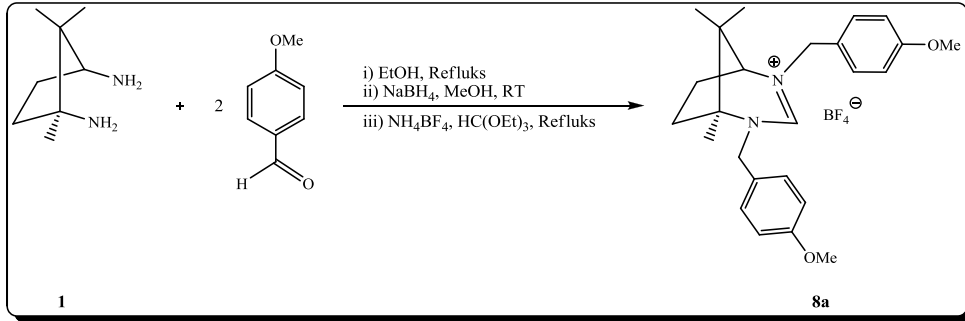


Şekil 3.7. 5,8,8-trimetil-2,4-diazabisiklo[3.2.1]oktan-2-yum klorürün sentezi (7)

Bir Schlenk içine *R,S*-tmcp (**1**, 1.0 g, 7.0 mmol) konuldu. Üzerine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10.0 mL) eklenip diaminin çözünmesi sağlandı. Oluşan homojen çözelti üzerine diamin tuzu oluşana kadar Et<sub>2</sub>O.HCl damlatıldı. Zaman içinde beyaz katı madde oluşmaya başladı. Madde trompta süzüldü, Et<sub>2</sub>O ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen diamin tuzundan (1.25 g, 8.8 mmol) alınıp bir Schlenke konuldu, üzerine HC(OEt)<sub>3</sub> eklenerek bir gün refluks edildi. Refluks sonunda reaksiyon karışımı soğutulup Et<sub>2</sub>O ile ürünün çökmesi sağlandı. Trompta süzülüp, kurutuldu. Ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O'dan kristallendirildi.

- **Verim:** %92 (1.0 g).
- **e.n.:** > 250 °C.
- **[α]<sub>D</sub><sup>26</sup>** = +50 (c = 0.0006, CHCl<sub>3</sub>).
- **<sup>1</sup>H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 7.81 [s, 1H, NCHN]; 3.37 [d, J = 4.3 Hz, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.41-2.34 [m, 1H, NC(CHH)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.12-2.05 [m, 2H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.03-1.93 [m, 1H, NC(CHH)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 1.28 [s, 3H, NCCH<sub>3</sub>]; 1.06 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 0.98 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].
- **<sup>13</sup>C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 150.8 [NCHN]; 65.3 [NCCH<sub>3</sub>]; 61.4 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 42.5 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 38.9 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 20.8 [NCCH<sub>3</sub>]; 16.9 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 16.3 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].

### 3.1.8. *N,N'*-Bis(4-metoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azoniyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat Sentezi (8a)



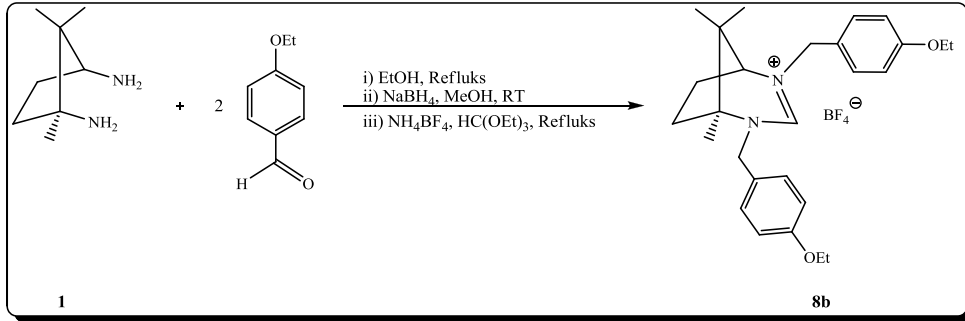
Şekil 3.8. *N,N'*-Bis(4-metoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azoniyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat sentezi (**8a**)

Bir Schlenk içine *R,S*-tmcp (**1**, 3.0 mmol) ve 4-metoksibenzaldehit (6.0 mmol) konuldu. Üzerine argon gazı geçirilmiş EtOH (15.0 mL) eklenip 2 saat refluks edildi. Refluks sonunda EtOH vakumda deriştirildi. Oluşan beyaz renkli katı madde soğuk EtOH ile yıkanıp madde trompta süzöldü. Oluşan beyaz katı madde (3.0 mmol) Schlenk içine alınıp üzerine MeOH eklendi. Kısım kısım NaBH<sub>4</sub> (8.1 mmol) eklenip bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Bir gün sonunda hidroliz için der. HCl (1.0 mL) eklenip MeOH vakum ile tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan madde üzerine su eklendi ve karışım 6.0 M NaOH ile bazikleştirilip Et<sub>2</sub>O ile ekstrakte edildi. Et<sub>2</sub>O fazı MgSO<sub>4</sub> ile kurutulup çözgen vakum ile tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan amin bir Schlenk içine alınıp (3.0 mmol) üzerine NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> (3.0 mmol) ve HC(OEt)<sub>3</sub> (5.0 mL) eklenip 100 °C'de 2 saat refluks edildi. Soğutulduktan sonra oluşan katı süzöldü, elde edilen ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O'dan kristallendirildi.

- **Verim:** %52 (0.352 g).
- **e.n.:** 155 °C.
- **[α]<sub>D</sub><sup>27</sup>** = +166.7 (c = 0.0006, CHCl<sub>3</sub>).

- **$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 8.28 [s, 1H, NCHN]; 7.28 [d,  $J = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 7.24 [d,  $J = 9.0$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 6.86 [d,  $J = 2.0$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 6.84 [d,  $J = 2.0$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 4.68-4.63 [m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 4.54-4.44 [m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 3.77 [s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 3.76 [s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 3.11 [d,  $J = 5.1$  Hz, 1H,  $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 2.31-2.24 [m, 1H,  $\text{NC(CHH)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 2.13-2.06 [m, 1H,  $\text{NC(CHH)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 1.96-1.87 [m, 1H,  $\text{NC(CH}_2\text{)(CHH)CHN}$ ]; 1.75-1.67 [m, 1H,  $\text{NC(CH}_2\text{)(CHH)CHN}$ ]; 1.20 [s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ]; 0.93 [s, 3H,  $\text{C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)}$ ]; 0.77 [s, 3H,  $\text{C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)}$ ].
- **$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 160.0 [NCHN]; 159.6 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 153.6 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 131.0 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 129.5 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 127.0 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 124.9 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 114.5 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 114.4 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 71.0 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 65.3 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 56.9 [ $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 55.2 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$ ]; 53.7 [ $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 40.6 [ $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 39.8 [ $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 31.3 [ $\text{C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)}$ ]; 21.4 [ $\text{NCCH}_3$ ]; 16.9 [ $\text{C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)}$ ]; 14.7 [ $\text{C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)}$ ].

### 3.1.9. *N,N'*-Bis(4-etoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat Sentezi (8b)



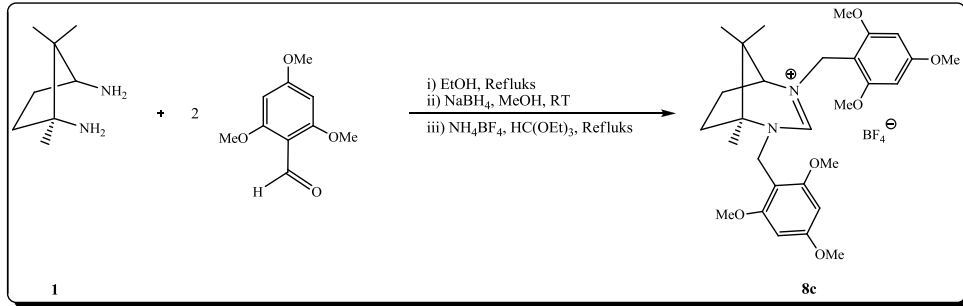
Şekil 3.9. *N,N'*-Bis(4-etoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en tetrafloroborat sentezi (**8b**)

Bir Schlenk içine *R,S*-tmcp (**1**, 3.0 mmol) 4-etoksibenzaldehit (6.0 mmol) konuldu. Üzerine argon gazı geçirilmiş EtOH (15.0 mL) eklenip 2 saat refluks edildi. Refluks sonunda EtOH vakumda değiştirildi. Oluşan beyaz renkli katı madde soğuk EtOH ile yıkanıp madde trompta süzüldü. Oluşan beyaz katı madde (3.0 mmol) Schlenk içine alınıp üzerine MeOH eklendi. Kısım kısım NaBH<sub>4</sub> (8.1 mmol) eklenip bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Bir gün sonunda hidroliz için der. HCl (1.0 mL) eklenip MeOH vakum ile tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan madde üzerine su eklendi ve sulu çözgen 6.0 M NaOH ile bazikleştirilip Et<sub>2</sub>O ile ekstrakte edildi. Et<sub>2</sub>O fazı MgSO<sub>4</sub> ile kurutulup çözgen vakum ile tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan amin bir Schlenk içine alınıp (3.0 mmol) üzerine NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> (3.0 mmol) ve HC(OEt)<sub>3</sub> (5.0 mL) eklenip 100 °C'de 2 saat refluks edildi. Soğutulduktan sonra oluşan katı süzüldü, elde edilen ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O'dan kristallendirildi.

- **Verim:** %60 (0.972 g).
- **e.n.:** 162 °C.
- **[α]<sub>D</sub><sup>27</sup>** = +220.0 (c = 0.0006, CHCl<sub>3</sub>).

- **$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 8.27 [s, 1H, NCHN]; 7.26 [d,  $J = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 7.21 [d,  $J = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 6.84 [d,  $J = 1.2$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 6.82 [d,  $J = 1.6$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 4.65-4.61 [m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 4.52-4.42 [m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 4.00-3.93 [m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 3.11 [d,  $J = 4.7$  Hz, 1H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 2.27-2.20 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CHH})(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 2.08-2.01 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CHH})(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 1.95-1.87 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CHH})\text{CHN}$ ]; 1.73-1.65 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CHH})\text{CHN}$ ]; 1.37 [m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 1.19 [s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ]; 0.91 [s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 0.75 [s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ].
- **$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 159.4 [NCHN]; 159.0 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 153.4 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 130.9 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 129.4 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 126.8 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 124.7 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 114.9 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 114.8 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 71.0 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ ]; 65.2 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ ]; 63.4 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 56.8 [ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ ]; 53.6 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 53.7 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 40.5 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 39.7 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )]; 31.3 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 21.3 [ $\text{NCCH}_3$ ]; 16.8 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 14.7 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ].

### 3.1.10. *N,N'*-Bis(2,4,6-trimetoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo [3.2.1]okt-2-en tetraflorborat Sentezi (**8c**)



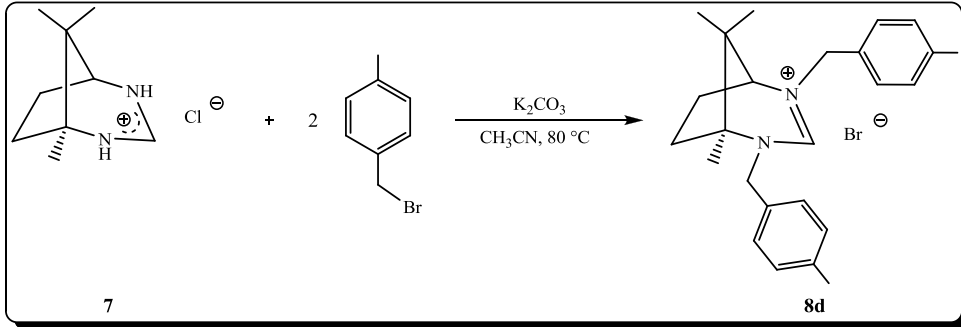
Şekil 3.10. *N,N'*-Bis(2,4,6-trimetoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]oktan-2-yum tetraflorborat sentezi (**8c**)

Bir Schlenk içine *R,S*-tmcp (**1**, 3.0 mmol) ve 2,4,6-trimetoksibenzaldehit (6.0 mmol) konuldu. Üzerine argon gazı geçirilmiş EtOH (15.0 mL) eklenip 2 saat refluks edildi. Refluks sonunda EtOH vakumda deriştirildi. Oluşan beyaz renkli katı madde soğuk EtOH ile yıkanıp madde trompta süzöldü. Oluşan beyaz katı madde (3.0 mmol) Schlenk içine alınıp üzerine MeOH eklendi. Kısım kısım NaBH<sub>4</sub> (8.1 mmol) eklenip bir gün oda sıcaklığında karıştırdı. Bir gün sonunda hidroliz için der. HCl (1.0 mL) eklenip MeOH vakum ile tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan madde üzerine su eklendi ve sulu çözen 6.0 M NaOH ile bazikleştirilip Et<sub>2</sub>O ile ekstrakte edildi. Et<sub>2</sub>O fazı MgSO<sub>4</sub> ile kurutulup çözen vakum ile tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan amin bir Schlenk içine alınıp (3.0 mmol) üzerine NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> (3.0 mmol) ve HC(OEt)<sub>3</sub> (5.0 mL) eklenip 100 °C'de 2 saat refluks edildi. Soğutulduktan sonra oluşan katı süzöldü, elde edilen ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O'dan kristallendirildi.

- **Verim:** %54 (0.335 g).
- **e.n.:** 124 °C.
- **[α]<sub>D</sub><sup>27</sup>** = +240.0 (c = 0.0005, CHCl<sub>3</sub>).

- **$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 7.81 [s, 1H, NCHN]; 6.11 [s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 4.49-4.45 [m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 4.39-4.36 [d,  $J = 13.7$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 3.83 [s, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{-}o\text{-(OCH}_3)_2$ ]; 3.82 [s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{-}p\text{-(OCH}_3)$ ]; 3.19 [d,  $J = 4.7$  Hz, 1H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 2.36-2.30 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CHH})(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 2.11-2.07 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CHH})(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 2.05-2.01 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CHH})\text{CHN}$ ]; 1.99-1.90 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CHH})\text{CHN}$ ]; 1.21 [s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ]; 1.01 [s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 0.69 [s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ].
- **$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 162.4 [NCHN]; 159.5 [ $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 151.6 [ $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 101.3 [ $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 90.4 [ $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 67.0 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 64.2 [ $\text{C}_6\text{H}_2\text{-}p\text{-(OCH}_3)$ ]; 55.8 [ $\text{C}_6\text{H}_2\text{-}o\text{-(OCH}_3)_2$ ]; 55.4 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 45.7 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 40.9 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 38.9 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 31.8 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 20.5 [ $\text{NCCH}_3$ ]; 16.1 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 15.7 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ].

### 3.1.11. *N,N'*-Bis(4-metilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en bromür Sentezi (8d)



Şekil 3.11. *N,N'*-Bis(4-metilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en bromür sentezi (8d)

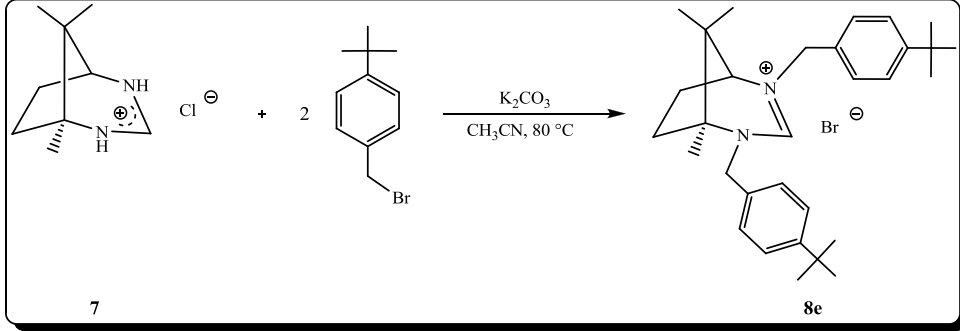
Bir Schlenk içine 5,8,8-trimetil-2,4-diazabisiklo[3.2.1]okt-2-en hidroklorür (7, 0.500 g, 2.6 mmol),  $K_2CO_3$  (0.750 g, 5.2 mmol) ve 4-metilbenzil bromür (0.8 mL, 5.2 mmol) konuldu. Üzerine  $CH_3CN$  (10.0 mL) eklenip dört gün refluks edildi. Reflüks sonunda  $CH_3CN$  vakum ile tamamen uzaklaştırıldı. Kalan katı madde üzerine  $CH_2Cl_2$  eklenerek çözünen kısım alındı,  $Et_2O$  ile maddenin çökmesi sağlandı. Ürün  $CH_2Cl_2/Et_2O$ 'dan kristallendirildi.

- **Verim:** %61 (0.713 g).
- **e.n.:**  $218\text{ }^\circ C$ .
- $[\alpha]_D^{27} = +183.3$  ( $c = 0.0006$ ,  $CHCl_3$ ).
- **$^1H$ -NMR ( $\delta$ , ppm, 400 MHz,  $CDCl_3$ ):** 10.03 [s, 1H, NCHN]; 7.31 [d,  $J = 8.2$  Hz, 2H,  $C_6H_4-p-(CH_3)$ ]; 7.24 [d,  $J = 8.2$  Hz, 2H,  $C_6H_4-p-(CH_3)$ ]; 7.10 [d,  $J = 5.8$  Hz, 2H,  $C_6H_4-p-(CH_3)$ ]; 7.08 [d,  $J = 8.2$  Hz, 2H,  $C_6H_4-p-(CH_3)$ ]; 4.92 [dd,  $J = 18.4$  Hz,  $J = 14.9$  Hz, 2H,  $NCH_2C_6H_4-p-(CH_3)$ ]; 4.62 [dd,  $J = 21.5$  Hz,  $J = 14.9$  Hz, 2H,  $NCH_2C_6H_4-p-(CH_3)$ ]; 3.07 [d,  $J = 4.7$  Hz, 1H,  $NC(CH_2)(CH_2)CHN$ ]; 2.27 [s, 3H,  $C_6H_4-p-(CH_3)$ ]; 2.25 [s, 3H,  $C_6H_4-p-(CH_3)$ ]; 2.21-2.14 [m, 1H,  $NC(CHH)(CH_2)CHN$ ]; 2.02-1.95 [m, 1H,  $NC(CHH)(CH_2)CHN$ ]; 1.92-1.85 [m, 1H,  $NC(CH_2)(CHH)CHN$ ]; 1.71-1.63 [m, 1H,  $NC(CH_2)(CHH)CHN$ ]; 1.15 [s, 3H,  $NCCH_3$ ]; 0.88 [s, 3H,  $C(CH_3)(CH_3)$ ]; 0.72 [s, 3H,  $C(CH_3)(CH_3)$ ].



- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 138.7 [NCHN]; 138.1 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{CH}_3$ )]; 132.3 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{CH}_3$ )]; 130.0 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{CH}_3$ )]; 129.5 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{CH}_3$ )]; 129.3 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{CH}_3$ )]; 127.9 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{CH}_3$ )]; 70.7 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ ]; 65.2 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ ]; 56.4 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 53.3 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 40.6 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 39.6 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 31.3 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 21.3 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{CH}_3$ )]; 21.1 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-( $\text{CH}_3$ )]; 21.0 [ $\text{NCCH}_3$ ]; 16.9 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 14.6 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ].

**3.1.12. *N,N'*-Bis(4-*t*-butilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]oktan-2-yum bromür Sentezi (8e)**



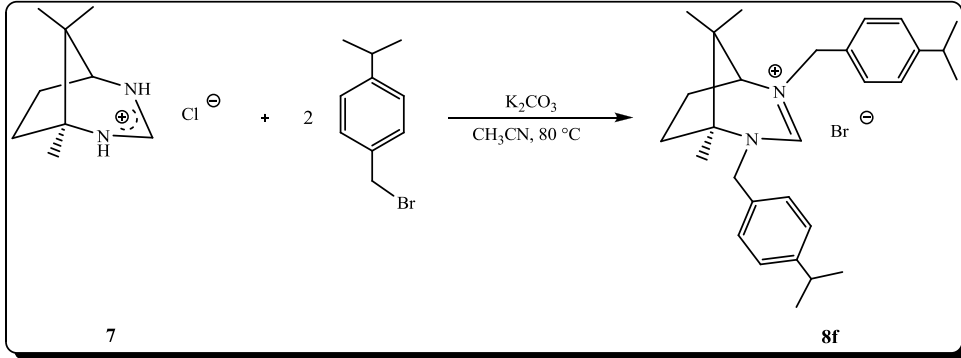
Şekil 3.12. *N,N'*-Bis(4-*t*-butilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]oktan-2-yum bromür sentezi (8e)

Bir Schlenk içine 5,8,8-trimetil-2,4-diazabisiklo[3.2.1]okt-2-en hidroklorür (7, 0.500 g, 2.6 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.750 g, 5.2 mmol) ve 4-*t*-butilbenzil bromür (1.2 mL, 5.2 mmol) konuldu. Üzerine CH<sub>3</sub>CN (10.0 mL) eklenip dört gün refluks edildi. Reflüks sonunda CH<sub>3</sub>CN vakum ile tamamen uzaklaştırıldı. Kalan katı madde üzerine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eklenerek çözünen kısım alındı, Et<sub>2</sub>O ile maddenin çökmesi sağlandı. Ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O'dan kristallendirildi.

- **Verim:** %56 (0.78 g).
- **e.n.:** > 250 °C.
- **[α]<sub>D</sub><sup>27</sup>** = +40.0 (c = 0.0005, CHCl<sub>3</sub>).
- **<sup>1</sup>H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 10.04 [s, 1H, NCHN]; 7.37 [d, *J* = 2.7 Hz, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 7.33 [d, *J* = 3.5 Hz, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 5.01-4.93 [m, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 4.68 [dd, *J* = 29.0 Hz, *J* = 14.9 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 3.09 [d, *J* = 5.1 Hz, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.32-2.24 [m, 1H, NC(CHH)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.12-2.04 [m, 1H, NC(CHH)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 1.94-1.86 [m, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CHH)CHN]; 1.74-1.67 [m, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CHH)CHN]; 1.27 [s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 1.26 [s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 1.20 [s, 3H, NCCH<sub>3</sub>]; 0.94 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 0.79 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].

- **$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\delta$ , ppm, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 154.5 [NCHN]; 152.0 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 151.5 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 132.3 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 130.1 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 129.1 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 127.7 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 125.9 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 70.7 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 65.5 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 56.6 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 53.4 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 40.8 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 39.7 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 34.6 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 31.4 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 31.2 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 21.5 [NCCH<sub>3</sub>]; 17.1 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 14.8 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].

### 3.1.13. *N,N'*-Bis(4-izopropilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en bromür Sentezi (8f)



Şekil 3.13. *N,N'*-Bis(4-izopropilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en bromür sentezi (8f)

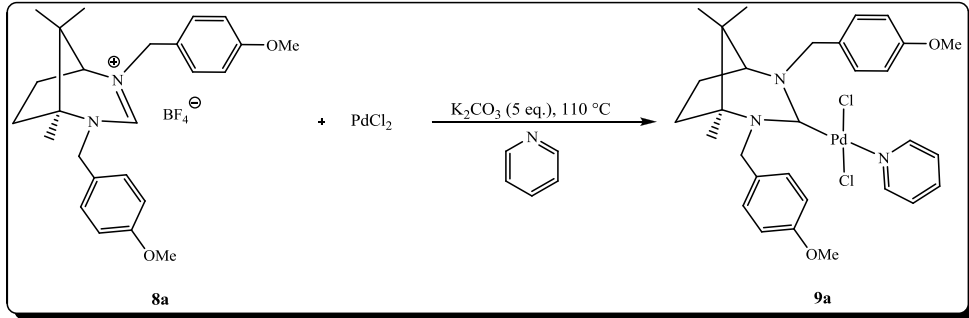
Bir Schlenk içine 5,8,8-trimetil-2,4-diazabisiklo[3.2.1]okt-2-en hidroklorür (7, 0.500 g, 2.6 mmol),  $K_2CO_3$  (0.750 g, 5.2 mmol) ve 4-izopropilbenzil bromür (0.9 mL, 5.2 mmol) konuldu. Üzerine  $CH_3CN$  (10.0 mL) eklenip dört gün refluks edildi. Reflüks sonunda  $CH_3CN$  vakum ile tamamen uzaklaştırıldı. Kalan katı madde üzerine  $CH_2Cl_2$  eklenerek çözünen kısım alındı,  $Et_2O$  ile maddenin çökmesi sağlandı. Ürün  $CH_2Cl_2/Et_2O$ 'dan kristallendirildi.

- **Verim:** %74 (0.98 g).
- **e.n.:** 211 °C.
- $[\alpha]_D^{27} = +80.0$  ( $c = 0.0005$ ,  $CHCl_3$ ).
- **$^1H$ -NMR ( $\delta$ , ppm, 400 MHz,  $CDCl_3$ ):** 10.02 [s, 1H, NCHN]; 7.37 [d,  $J = 7.8$  Hz, 2H,  $C_6H_4$ -*p*-CH( $CH_3$ ) $_2$ ]; 7.31 [d,  $J = 8.2$  Hz, 2H,  $C_6H_4$ -*p*-CH( $CH_3$ ) $_2$ ]; 7.19 [d,  $J = 7.4$ , Hz, 2H,  $C_6H_4$ -*p*-CH( $CH_3$ ) $_2$ ]; 7.19 [t,  $J = 7.4$ , Hz, 4H,  $C_6H_4$ -*p*-CH( $CH_3$ ) $_2$ ]; 4.97 [dd,  $J = 17.8$  Hz,  $J = 14.7$  Hz, 2H,  $NCH_2C_6H_4$ -*p*-CH( $CH_3$ ) $_2$ ]; 4.67 [dd,  $J = 29.7$  Hz,  $J = 14.9$  Hz, 2H,  $NCH_2C_6H_4$ -*p*-CH( $CH_3$ ) $_2$ ]; 3.09 [d,  $J = 4.7$  Hz, 1H, NC(CHH)( $CH_2$ )CHN]; 2.89-2.84 [m, 2H,  $C_6H_4$ -*p*-CH( $CH_3$ ) $_2$ ]; 2.30-2.22 [m, 1H, NC(CHH)( $CH_2$ )CHN]; 2.10-2.03 [m, 1H, NC( $CH_2$ )(CHH)CHN]; 1.95-1.86 [m, 1H, NC( $CH_2$ )(CHH)CHN]; 1.74-1.66 [m, 1H, NC( $CH_2$ )( $CH_2$ )CHN]; 1.21 [s, 3H,  $C_6H_4$ -*p*-CH( $CH_3$ ) $_2$ ]; 1.20 [s, 6H,  $C_6H_4$ -*p*-CH( $CH_3$ ) $_2$ ]; 1.19 [s, 3H,  $C_6H_4$ -*p*-CH( $CH_3$ ) $_2$ ]; 1.18 [s, 3H,  $NCCH_3$ ]; 0.93 [s, 3H, C( $CH_3$ )( $CH_3$ )]; 0.78 [s, 3H, C( $CH_3$ )( $CH_3$ )].

- **$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\delta$ , ppm, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 154.5 [NCHN]; 149.8 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 149.2 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 132.7 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 130.5 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 129.4 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 128.0 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 127.0 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 70.7 [NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 65.4 [NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 56.7 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 53.5 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 40.8 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 39.7 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 33.8 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 33.7 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 31.4 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 23.8 [ $\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 21.5 [NCCH<sub>3</sub>]; 17.1 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 14.8 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].

### 3.2. PEPPSI-Tip Pd-NHC (Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation, Stabilization and Initiation) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

#### 3.2.1. [N,N'-Bis(4-metoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl<sub>2</sub>(piridin) Sentezi (9a)



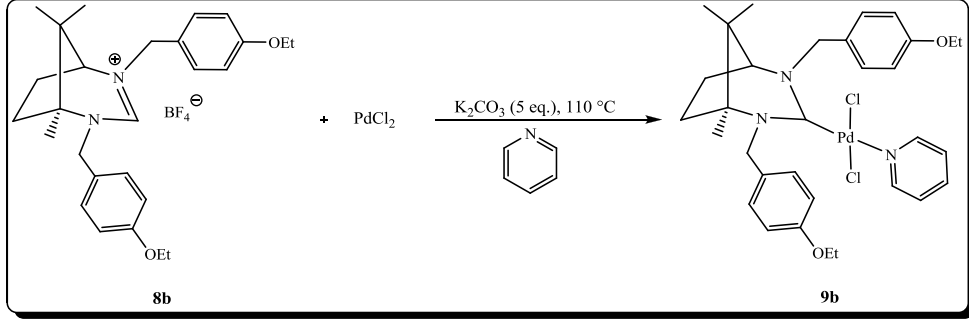
Şekil 3.14. [N,N'-Bis(4-metoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl<sub>2</sub>(piridin) sentezi (9a)

Bir Schlenk içine **8a** (0.310 g, 0.70 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.442 g, 3.5 mmol) ve PdCl<sub>2</sub> (0.137 g, 0.77 mmol) konuldu. Üzerine susuz piridin (5.0 mL) eklenerek 110 °C'de 18 saat reflüks edildi. Reflukstan sonra oda koşullarına gelen karışım kanula ile süzüldü ve çözügen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan madde üzerine doygun CuSO<sub>4</sub> çözeltisi eklenerek CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı MgSO<sub>4</sub> ile kurutulduktan sonra silikadan geçirilerek çözügen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün THF/Hekzan'dan kristallendirildi.

- **Verim:** %46 (0.193 g).
- **e.n.:** 203 °C.
- **[α]<sub>D</sub><sup>27</sup>** = +140 (c = 0.0005, CHCl<sub>3</sub>).

- **$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 8.87-8.85 [m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 7.71 [d,  $J = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 7.66 [d,  $J = 8.6$  Hz, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 7.24-7.21 [m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 6.90 [dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 6.57 [d,  $J = 14.9$  Hz, 1H,  $\text{NCHHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 6.06-5.96 [m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 5.20 [d,  $J = 14.5$  Hz, 1H,  $\text{NCHHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 3.81 [s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 3.79 [s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 2.90 [d,  $J = 4.7$  Hz, 1H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 2.42-2.35 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CHH})(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 2.10-2.03 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CHH})(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 1.80-1.72 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CHH})\text{CHN}$ ]; 1.62-1.55 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CHH})\text{CHN}$ ]; 1.06 [s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ]; 1.05 [s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 0.78 [s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ].
- **$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 174.7 [ $\text{C}_{\text{karben}}$ ]; 159.4 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 158.7 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 151.2 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 137.6 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 131.2 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 131.1 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 129.1 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 127.9 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 124.3 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 113.9 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 113.7 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 71.7 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 65.3 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 60.0 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 57.7 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 55.2 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$ ]; 41.4 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 39.1 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 30.6 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 22.2 [ $\text{NCCH}_3$ ]; 17.8 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 16.7 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ].

### 3.2.2. [N,N'-Bis(4-etoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl<sub>2</sub>(piridin) Sentezi (9b)



Şekil 3.15. [N,N'-Bis(4-etoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl<sub>2</sub>(piridin) sentezi (**9b**)

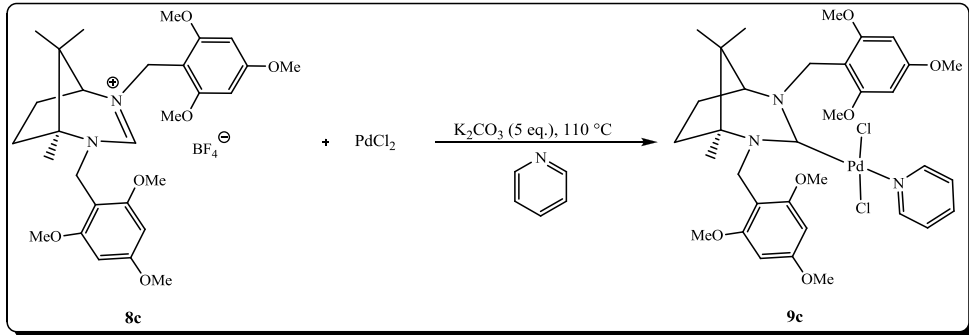
Bir Schlenk içine **8b** (0.365 g, 0.70 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.442 g, 3.5 mmol) ve PdCl<sub>2</sub> (0.137 g, 0.77 mmol) konuldu. Üzerine susuz piridin (5.0 mL) eklenerek 110 °C'de 18 saat reflüks edildi. Reflukstan sonra oda koşullarına gelen karışım kanula ile süzüldü ve çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan madde üzerine doygun CuSO<sub>4</sub> çözeltisi eklenerek CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı MgSO<sub>4</sub> ile kurutulduktan sonra silikadan geçirilerek çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün THF/Hekzan'dan kristallendirildi.

- **Verim:** %47 (0.163 g).
- **e.n.:** 203 °C.
- **[α]<sub>D</sub><sup>27</sup>** = +26.0 (c = 0.0004, CHCl<sub>3</sub>).



- **<sup>1</sup>H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 8.85 [dd, *J* = 6.7 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]; 7.69 [d, *J* = 9.0 Hz, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]; 7.63 [d, *J* = 8.6 Hz, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]; 7.24-7.20 [m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 6.88 [dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 2.4 Hz, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 6.56 [d, *J* = 14.5 Hz, 1H, NCHHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 6.00 [s, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 5.18 [d, *J* = 14.5 Hz, 1H, NCHHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 4.05-3.98 [m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 2.89 [d, *J* = 4.7 Hz, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.41-2.34 [m, 1H, NC(CHH)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.09-2.02 [m, 1H, NC(CHH)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 1.79-1.70 [m, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CHH)CHN]; 1.61-1.53 [m, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CHH)CHN]; 1.39 [q, *J* = 6.8 Hz, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 1.04 [s, 3H, NCCH<sub>3</sub>]; 1.03 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 0.76 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].
- **<sup>13</sup>C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 174.5 [C<sub>karben</sub>]; 158.7 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 158.0 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 153.3 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 151.1 [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]; 137.6 [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]; 131.1 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 130.9 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 129.1 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 127.6 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 124.9 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 124.2 [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]; 114.3 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 114.2 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 71.7 [NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 65.2 [NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 63.3 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 63.2 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 60.0 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 57.7 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 41.3 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 39.0 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 30.6 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 22.1 [NCCH<sub>3</sub>]; 17.8 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 16.7 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 14.8 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]; 14.7 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)].

### 3.2.3. [N,N'-Bis(2,4,6-trimetoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azoniyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl<sub>2</sub>(piridin) Sentezi (9c)



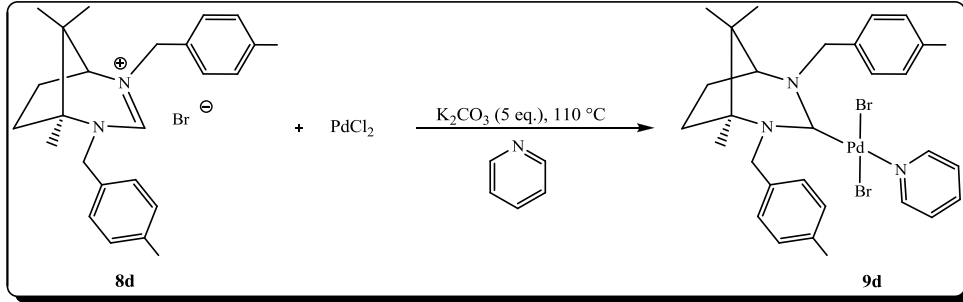
Şekil 3.16. [N,N'-Bis(2,4,6-trimetoksibenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azoniyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl<sub>2</sub>(piridin) sentezi (9c)

Bir Schlenk içine **8c** (0.430 g, 0.70 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.442 g, 3.5 mmol) ve PdCl<sub>2</sub> (0.137 g, 0.77 mmol) konuldu. Üzerine susuz piridin (5.0 mL) eklenerek 110 °C'de 18 saat reflüks edildi. Reflukstan sonra oda koşullarına gelen karışım kanula ile süzüldü ve çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan madde üzerine doygun CuSO<sub>4</sub> çözeltisi eklenerek CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı MgSO<sub>4</sub> ile kurutulduktan sonra silikadan geçirilerek çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün THF/Hekzan'dan kristallendirildi.

- **Verim:** %51 (0.223 g).
- **e.n.:** 172 °C.
- **[α]<sub>D</sub><sup>27</sup>** = +33.3 (c = 0.0006, CHCl<sub>3</sub>).

- **$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 8.83 [dd,  $J = 6.7$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 7.78 [tt,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 7.35-7.32 [m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 7.24-7.21 [m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 6.08 [d, 2H,  $J = 7.4$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 4.32-4.17 [m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 3.84 [s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{-}o\text{-(OCH}_3)_2$ ]; 3.83 [s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{-}p\text{-(OCH}_3)$ ]; 3.80 [s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{-}o\text{-(OCH}_3)_2$ ]; 3.80 [s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{-}o\text{-(OCH}_3)_2$ ]; 2.75 [t,  $J = 7.0$  Hz, 1H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 1.88 [s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ]; 1.86-1.80 [m, 2H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 1.71-1.64 [m, 2H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 0.90 [s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 0.71 [s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ].
- **$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 174.2 [ $\text{C}_{\text{karben}}$ ]; 159.6 [ $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 153.3 [ $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 153.0 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 138.6 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 125.0 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 104.6 [ $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 90.2 [ $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 67.8 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 65.1 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ ]; 55.8 [ $\text{C}_6\text{H}_2\text{-}o\text{-(OCH}_3)_2$ ]; 55.3 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 43.6 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 40.4 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 40.1 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 32.1 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 22.4 [ $\text{C}_6\text{H}_2\text{-}p\text{-(OCH}_3)$ ]; 21.1 [ $\text{NCCH}_3$ ]; 17.5 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 14.1 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ].

### 3.2.4. [N,N'-Bis(4-metilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdBr<sub>2</sub>(piridin) Sentezi (9d)



Şekil 3.17. *N,N'*-Bis(4-metilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdBr<sub>2</sub>(piridin) sentezi (9d)

Bir Schlenk içine **8d** (0.319 g, 0.70 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.442 g, 3.5 mmol) ve PdCl<sub>2</sub> (0.137 g, 0.77 mmol) konuldu. Üzerine susuz piridin (5.0 mL) eklenerek 110 °C'de 18 saat refluks edildi. Reflukstan sonra oda koşullarına gelen karışım kanula ile süzüldü ve çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan madde üzerine doygun CuSO<sub>4</sub> çözeltisi eklenerek CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı MgSO<sub>4</sub> ile kurutulduktan sonra silikadan geçirilerek çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün THF/Hekzan'dan kristallendirildi.

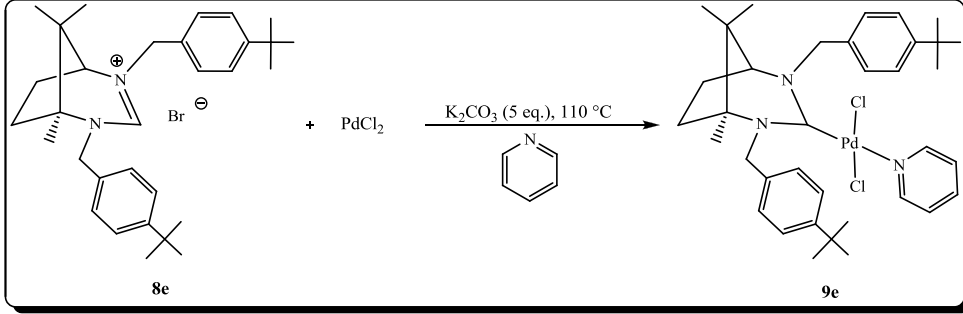
- **Verim:** %44 (0.140 g).
- **e.n.:** 203 °C.
- **[α]<sub>D</sub><sup>27</sup>** = +26.0 (c = 0.0004, CHCl<sub>3</sub>).

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  majör izomer):** 8.86-8.85 [m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 7.68 [t,  $J = 8.2$  Hz, 3H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 7.22-7.19 [m, 8H,  $2 \times \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 6.62-6.38 [m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 6.13-5.93 [m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 2.90 [t,  $J = 4.1$  Hz, 1H,  $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 2.56-2.48 [m, 1H,  $\text{NC(CHH)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 2.32 [s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 2.12-2.06 [m, 1H,  $\text{NC(CHH)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 1.83-1.70 [m, 2H,  $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 1.08 [s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ]; 0.98 [s, 3H,  $\text{C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)}$ ]; 0.76 [s, 3H,  $\text{C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)}$ ].

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  minör izomer):** 8.84-8.83 [m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 7.61 [dd,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 3H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 7.17-7.15 [m, 8H,  $2 \times \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 6.73 [dd,  $J = 20.7$  Hz,  $J = 14.5$  Hz, 1H,  $\text{NCHHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 5.52 [dd,  $J = 21.1$  Hz,  $J = 16.8$  Hz, 1H,  $\text{NCHHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 5.22 [dd,  $J = 14.7$  Hz,  $J = 3.7$  Hz, 1H,  $\text{NCHHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 4.96 [dd,  $J = 14.7$  Hz,  $J = 4.5$  Hz, 1H,  $\text{NCHHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 2.90 [t,  $J = 4.1$  Hz, 1H,  $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 2.46-2.38 [m, 1H,  $\text{NC(CHH)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 2.35 [s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 2.24-2.17 [m, 1H,  $\text{NC(CHH)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 1.67-1.54 [m, 2H,  $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 1.14 [d,  $J = 2.4$  Hz, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ]; 1.05 [d,  $J = 2.4$  Hz, 3H,  $\text{C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)}$ ]; 0.78 [s, 3H,  $\text{C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)}$ ].
- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$  majör izomer):** 175.2 [d,  $J = 9.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{karben}}$ ]; 151.8 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 137.5 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 136.5 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 136.0 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 132.5 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 129.1 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 128.9 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 128.9 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 127.6 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 124.1 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 71.9 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 65.3 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 60.6 [ $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 58.6 [ $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 41.6 [ $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 38.7 [ $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 30.2 [ $\text{C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)}$ ]; 21.3 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 21.1 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 18.0 [ $\text{NCCH}_3$ ]; 17.8 [ $\text{C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)}$ ]; 16.7 [ $\text{C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)}$ ].

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$  minör izomer):** 175.4 [d,  $J = 4.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{karben}}$ ]; 152.4 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 137.5 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 136.5 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 136.1 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 132.6 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 129.8 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 129.1 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 129.0 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 127.8 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 124.2 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 71.7 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 65.2 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 60.3 [ $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 58.2 [ $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 41.3 [ $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 38.9 [ $\text{NC(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)CHN}$ ]; 30.5 [ $\text{C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)}$ ]; 22.1 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(CH}_3\text{)}$ ]; 18.1 [ $\text{NCCH}_3$ ]; 18.0 [ $\text{C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)}$ ]; 17.1 [ $\text{C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)}$ ].

### 3.2.5. [N,N'-Bis(4-'butilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl<sub>2</sub>(piridin) Sentezi (9e)



Şekil 3.18. [N,N'-Bis(4-'butilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azonyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl<sub>2</sub>(piridin) sentezi (**9e**)

Bir Schlenk içine **8e** (0.367 g, 0.70 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.442 g, 3.5 mmol) ve PdCl<sub>2</sub> (0.137 g, 0.77 mmol) konuldu. Üzerine susuz piridin (5.0 mL) eklenerek 110 °C'de 18 saat reflüks edildi. Reflukstan sonra oda koşullarına gelen karışım kanula ile süzüldü ve çözügen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan madde üzerine doygun CuSO<sub>4</sub> çözeltisi eklenerek CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı MgSO<sub>4</sub> ile kurutulduktan sonra silikadan geçirilerek çözügen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün THF/Hekzan'dan kristallendirildi.

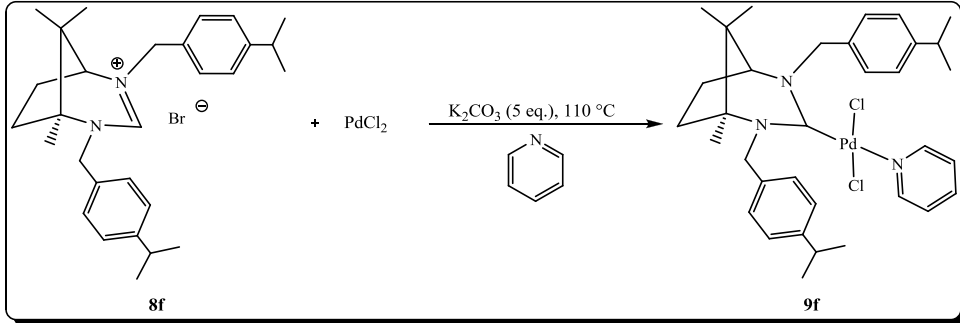
- **Verim:** %42 (0.226 g).
- **e.n.:** 221 °C.
- **[α]<sub>D</sub><sup>27</sup>** = +212.1 (c = 0.0003, CHCl<sub>3</sub>).

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , majör izomer):** 8.88-8.86 [m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 7.68-7.64 [m, 3H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 7.40-7.35 [m, 8H,  $2\times\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 6.58 [dd,  $J = 14.7$  Hz,  $J = 9.2$  Hz, 1H,  $\text{NCHHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 5.58 [dd,  $J = 29.0$  Hz,  $J = 16.4$  Hz, 1H,  $\text{NCHHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 5.26 [dd,  $J = 14.9$  Hz,  $J = 9.4$  Hz, 1H,  $\text{NCHHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 5.02 [dd,  $J = 14.9$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 1H,  $\text{NCHHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 2.93 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 2.57-2.49 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CHH})(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 2.24-2.15 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CHH})(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 1.82-1.71 [m, 2H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 1.32 [s, 18H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 1.11 [s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ]; 1.00 [s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 0.78 [s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ].

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , minör izomer):** 8.85-8.84 [m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 7.74-7.70 [m, 3H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 7.23-7.17 [m, 8H,  $2\times\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 6.71 [t,  $J = 15.1$  Hz, 1H,  $\text{NCHHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 6.46-6.33 [m, 1H,  $\text{NCHHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 6.13-5.89 [m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 2.93 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 2.47-2.38 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CHH})(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 2.13-2.06 [m, 1H,  $\text{NC}(\text{CHH})(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 1.68-1.59 [m, 2H,  $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 1.31 [s, 18H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 1.16 [s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ]; 1.07 [s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 0.78 [s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ].
- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , majör izomer):** 175.1 [d,  $J = 6.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{karben}}$ ]; 151.9 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 150.8 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 149.7 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 135.9 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 132.7 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 129.4 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 127.5 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 125.2 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 124.1 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 71.8 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 65.6 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 60.7 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 58.3 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 41.5 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 38.9 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 34.5 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 31.3 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 30.4 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 22.3 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 18.2 [ $\text{NCCH}_3$ ]; 18.0 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 16.8 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ].

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , minör izomer):** 175.0 [d,  $J = 6.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{karben}}$ ]; 152.5 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 151.2 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 149.8 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 137.4 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 132.7 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 129.4 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 127.6 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 125.4 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 124.2 [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ]; 72.0 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 65.4 [ $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 60.3 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 58.8 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 41.7 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 39.1 [ $\text{NC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{CHN}$ ]; 34.5 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 31.4 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 30.6 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 22.2 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 18.1 [ $\text{NCCH}_3$ ]; 17.9 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ]; 17.2 [ $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ].

### 3.2.6. [N,N'-Bis(4-izopropilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azoniyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl<sub>2</sub>(piridin) Sentezi (9f)



Şekil 3.19. [N,N'-Bis(4-izopropilbenzil)-5,8,8-trimetil-4-aza-2-azoniyum-bisiklo[3.2.1]okt-2-en]PdCl<sub>2</sub>(piridin) sentezi (9f)

Bir Schlenk içine **8f** (0.358 g, 0.70 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.442 g, 3.5 mmol) ve PdCl<sub>2</sub> (0.137 g, 0.77 mmol) konuldu. Üzerine susuz piridin (5.0 mL) eklenerek 110 °C'de 18 saat reflüks edildi. Reflukstan sonra oda koşullarına gelen karışım kanula ile süzülde ve çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan madde üzerine doygun CuSO<sub>4</sub> çözeltisi eklenerek CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı MgSO<sub>4</sub> ile kurutulduktan sonra silikadan geçirilerek çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün THF/Hekzan'dan kristallendirildi.

- **Verim:** %48 (0.248 g).
- **e.n.:** 148 °C.
- **[α]<sub>D</sub><sup>27</sup>** = +94.3 (c = 0.0005, CHCl<sub>3</sub>).
- **<sup>1</sup>H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, majör izomer):** 8.88-8.86 [m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]; 7.65-7.63 [m, 3H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]; 7.25-7.22 [m, 8H, 2xC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 5.60-5.51 [dd, J = 25.4 Hz, J = 16.8 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 5.27-5.21 [dd, J = 14.8 Hz, J = 9.0 Hz, 1H, NCHHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 5.03-4.98 [dd, J = 14.7 Hz, J = 8.8 Hz, 1H, NCHHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 2.93-2.91 [m, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.89-2.86 [m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 1.82-1.72 [m, 2H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 1.66-1.56 [m, 2H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 1.24 [s, 6H, 2xCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 1.23 [d, J = 1.2 Hz, 6H, 2xCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 1.10 [d, J = 2.0 Hz, 3H, NCCH<sub>3</sub>]; 0.99 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 0.78 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]. **<sup>1</sup>H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, minör izomer):** 8.85-8.84 [m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]; 7.73-7.67 [m, 3H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]; 7.20-7.17 [m, 8H, 2xC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 6.76-6.69 [m, 1H, NCHHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 6.62-6.55 [dd, J = 14.7 Hz, J = 10.0 Hz, 1H,



NCHHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 6.48-6.34 [dd, *J* = 40.1 Hz, *J* = 16.2 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 2.93-2.91 [m, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.89-2.86 [m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 2.58-2.49 [m, 1H, NC(CHH)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.46-2.38 [m, 1H, NC(CHH)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 2.24-2.17 [m, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CHH)CHN]; 2.14-2.06 [m, 1H, NC(CH<sub>2</sub>)(CHH)CHN]; 1.26 [s, 6H, 2xCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 1.25 [d, *J* = 1.2 Hz, 6H, 2xCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 1.15 [d, *J* = 3.1 Hz, 3H, NCCH<sub>3</sub>]; 0.99 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 0.79 [s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].

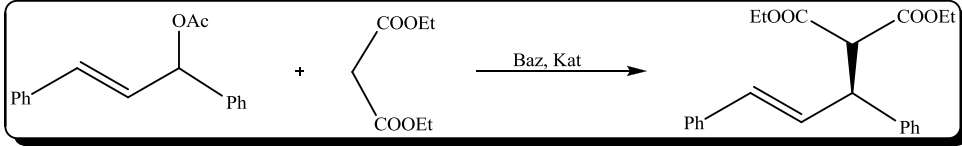
- <sup>13</sup>C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, majör izomer):** 175.2 [d, *J* = 7.3 Hz, C<sub>karben</sub>]; 152.0 [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]; 148.6 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 147.6 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 136.4 [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]; 133.1 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 127.7 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 126.6 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 126.3 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 124.2 [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]; 72.0 [NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 65.5 [NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 60.8 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 58.9 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 41.7 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 39.1 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 33.8 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 30.4 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 24.0 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 22.2 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 18.2 [NCCH<sub>3</sub>]; 18.0 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 17.3 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].

**<sup>13</sup>C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, minor izomer):** 175.0 [d, *J* = 5.7 Hz, C<sub>karben</sub>]; 151.2 [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]; 148.6 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 147.5 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 136.3 [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]; 133.1 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 129.7 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 129.7 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 127.9 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 126.4 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 124.1 [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]; 71.9 [NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 65.4 [NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 60.4 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 58.6 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 41.5 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 38.8 [NC(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)CHN]; 33.7 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 30.3 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 23.9 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 22.1 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 18.1 [NCCH<sub>3</sub>]; 17.9 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)]; 16.8 [C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)].

### 3.3. Katalitik Çalışmalar

Sentezlenen kiral PEPPSI-tip paladyum komplekslerinin katalitik aktivitesi asimetrik allilik alkilasyon ve asimetrik Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında test edilmiştir.

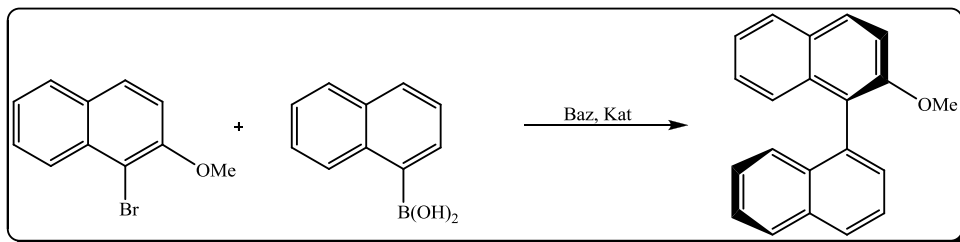
#### 3.3.1. Asimetrik Allilik Alkilasyon Reaksiyonunun Sentez Yöntemi



Şekil 3.20. AAA Reaksiyonu

Bir Schlenk içine Pd-NHC kompleksi (**9a**, 3.0 mmol%) ve baz ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , KOH, KO<sup>t</sup>Bu, NaH) (1.5 mmol) konulup üzerine çözüen (THF, DCM) (2.0 mL) eklendi. Bu karışıma (E)-1,3-difenil-3-en-il-asetat (0.5 mmol) çözültisi, ardından dietilmalonat çözültisi eklendi. Karışım farklı sıcaklıklarda (25 °C, 50 °C), argon gazı altında, farklı sürelerde (24 saat, 48 saat, 96 saat) ısıtıldı. Deney sonunda karışıma  $\text{H}_2\text{O}$  (2.0 mL) eklenerek organik faz  $\text{Et}_2\text{O}$  (2.0 mLx3) ile ekstrakte edildi. Organik faz alınıp,  $\text{MgSO}_4$  ile kurutuldu. Organik çözüen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye sarı renkli viskoz madde kaldı. Kalan madde kolon kromatografisi (Petrol eteri: EtOAc, 10:1) ile saflaştırıldı. Elde edilen ürünün yapısı  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi ile aydınlatıldı. Spektrumda yer alan piklerin başlangıç reaktantı olan (E)-1,3-difenil-3-en-il-asetat'a ait olduğu belirlendi. Bu veriler doğrultusunda, kullanılan katalizörün (**9a**) AAA reaksiyonu için katalitik aktiviteye sahip olmadığı görüldü.

### 3.3.2. Asimetrik Suzuki-Miyaura Çapraz-Eşleşme Reaksiyonunun Sentez Yöntemi



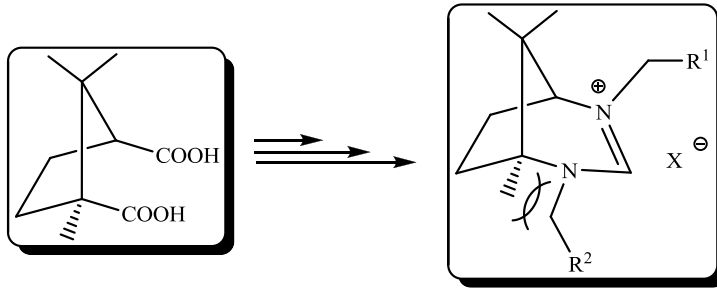
Şekil 3.21. Asimetrik Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonu

Bir Schlenk içine Pd-NHC kompleksi (**9a**, 3.0 mmol%), 1-brom-2-metoksinaftalen (0.5 mmol), 1-naftalenboronik asit (0.75 mmol) ve KOH (1.5 mmol) konulup üzerine dioksan:H<sub>2</sub>O (2:2 mL) eklendi. Karışım farklı sıcaklıklarda, argon gazı altında, farklı sürelerde ısıtıldı. Deney sonunda karışıma H<sub>2</sub>O (2.0 mL) eklenerek tek fazlı çözelti Et<sub>2</sub>O (2.0 mLx3) ile ekstrakte edildi. Organik faz alınıp, MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Organik çözen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan madde kolon kromatografisi ile (Pentan:Et<sub>2</sub>O, 10:1) saflaştırıldı. Elde edilen ürünün yapısı <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile aydınlatıldı. Spektrumda yer alan piklerin başlangıç reaktantı olan 1-brom-2-metoksinaftalen'e ait olduğu belirlendi. Bu veri doğrultusunda, kullanılan katalizörün (**9a**) Asimetrik Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu için katalitik aktiviteye sahip olmadığı görüldü.

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında kaynaşmış altı-yedi-üyeli kiral azolyum öncüllerinin ve bu ligandları içeren PEPPSI-tip paladyum komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve katalitik çalışmaları yapılmıştır.

Son yıllarda N-Heterosiklik karbenler (NHC), organometalik kimyada çeşitli uygulama alanlarında yer almaları nedeniyle önemli bir ligand sınıfı olarak önem kazanmışlardır. Aynı zamanda karbenlerin kendileri organokatalizör olarak da kullanılabilirlerdir. Pek çok enantiyosaf NHC, asimetric organokatalizörler veya kiral ligandlar olarak bugüne dek sentezlenmiş ve uygulama alanı bulmuştur. Kamforik asit; kiral havuzdan seçilmiş ve ucuz bir başlangıç maddesi olarak tercih edilmektedir.

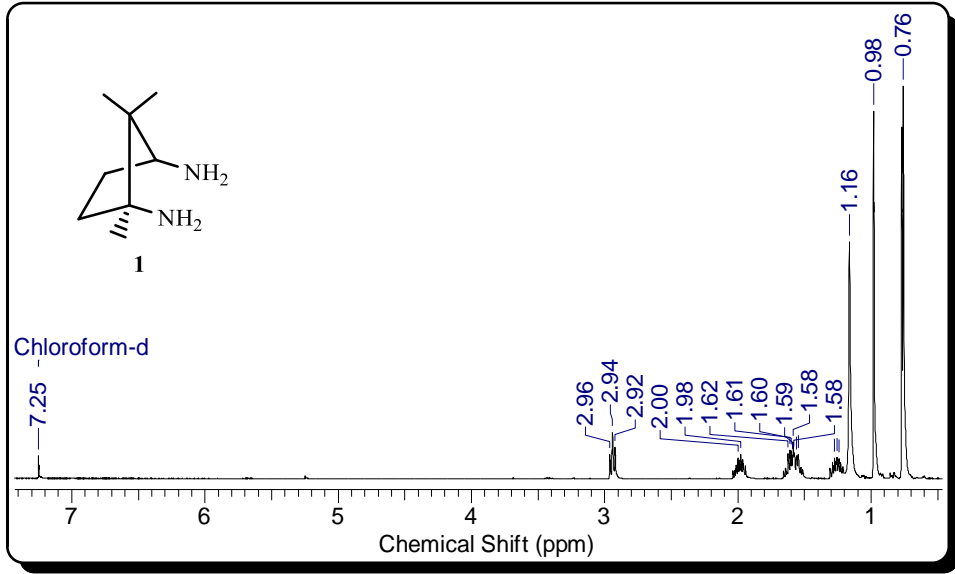


Şekil 4.1. Kamfor iskeleti içeren kiral NHC ligandı

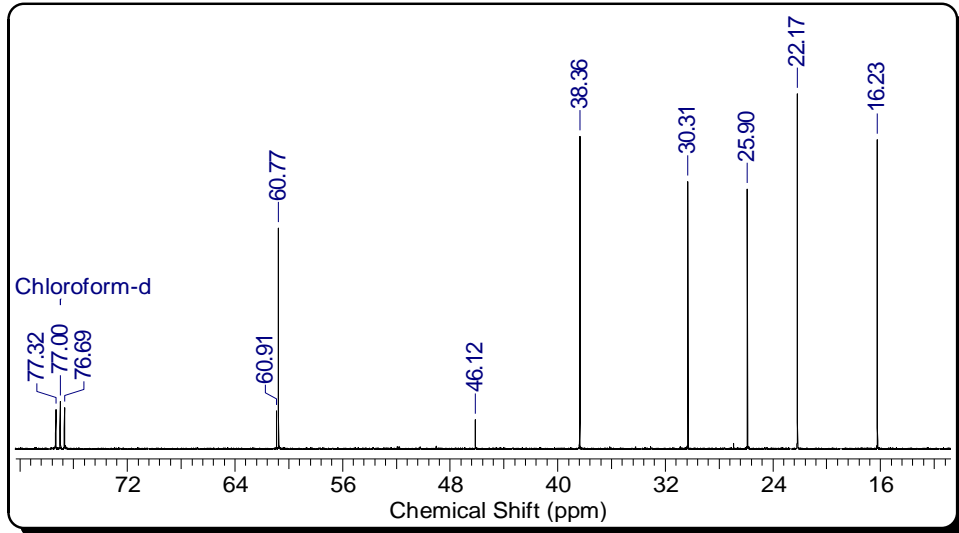
Son zamanlarda, şekilde görülen kiral karben türlerinde, NCN birimi, kaynaşmış altı-yedi-üyeli halka taşıyan esnek olmayan bisiklik sistemin bir parçası olarak yer almaktadır (Şekil 4.1). Kamfor iskeleti taşıyan karbenler, imidazolyum ve imidazolinyum türleri esaslı karbenlerden daha bazik özelliğe sahiptir (Magill vd., 2004). Kamfor iskeletinde yer alan C-10 metil grubu kendine komşu sübstitüentin serbest dönmesini, katalitik reaksiyon basamağında asimetric farklılaşmaya olanak sağlayan sterik engele bağlı olarak sınırlamaktadır.

#### 4.1. Kamfor Diaminin Sentezi ve Karakterizasyonu

Diamin, ucuz ve kiral kamfor türevlerinden [(+)-kamforik asit veya (1*R*,3*S*)-1,2,2-trimetil-1,3-siklopentandikarboksilik asit]'in Schmidt reaksiyonu ile derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün etansuz kloroform içinde NaN<sub>3</sub> ile 18 saat hızlıca karıştırılmasıyla hazırlanmıştır.



Şekil 4.2. 1'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



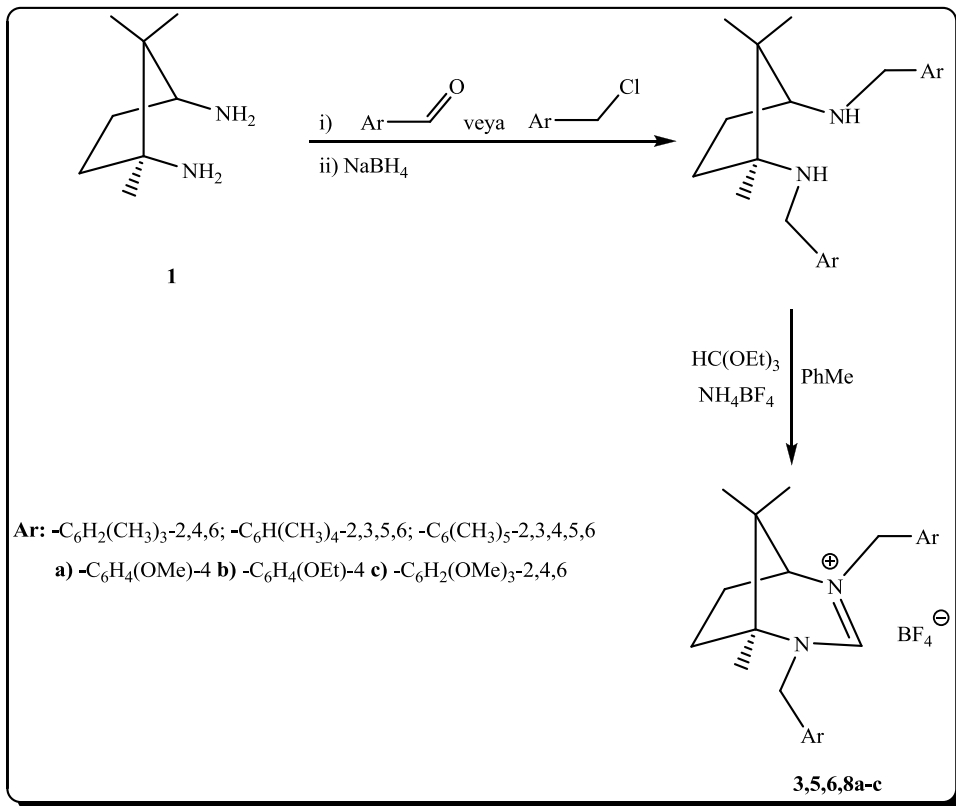
Şekil 4.3. 1'in <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

## 4.2. Karben Öncüllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Diamiden (**1**) farklı türlerde karben öncülleri hazırlanabilmektedir:

- N atomlarına farklı süstitüentli alkil gruplarının bağlanması
- Her bir N atomuna farklı süstitüentlerin bağlanması
- İlk basamakta diaminin (**1**) halka kapatılması, ardından N atomlarına farklı süstitüentli alkil gruplarının bağlanması

### 4.2.1. N Atomlarına Farklı Süstitüentli Aril Gruplarının Bağlanması İle Kamfor Tuzlarının Sentezi



Şekil 4.4. Kamfor iskeletiden türeyen kiral NHC ligandlarının sentez yöntemi

Kamfor içeren karben öncülleri iki basamakta hazırlanmaktadır:

**1. Diaminin Alkilyasyonu:** Alkilleme diaminin ya bir aromatik aldehit ile etkileştirilerek indirgenmesiyle ya da doğrudan benzil halojenürler ile yer değiştirmesiyle yapılabilir.

Diimin türevleri, farklı süstitüyentli benzaldehit türevleri ile refluks edilmesiyle hazırlanmaktadır. İkinci aşamada diimin türevleri  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmektedir.

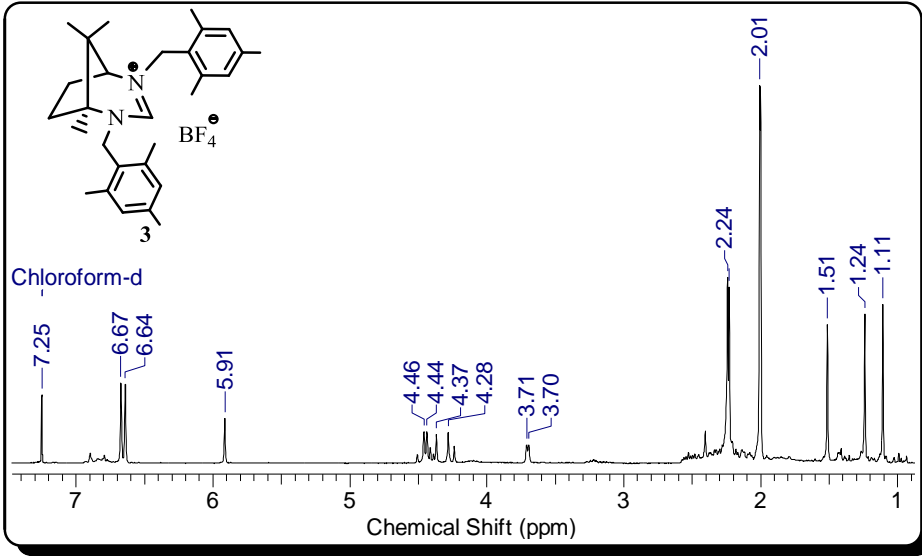
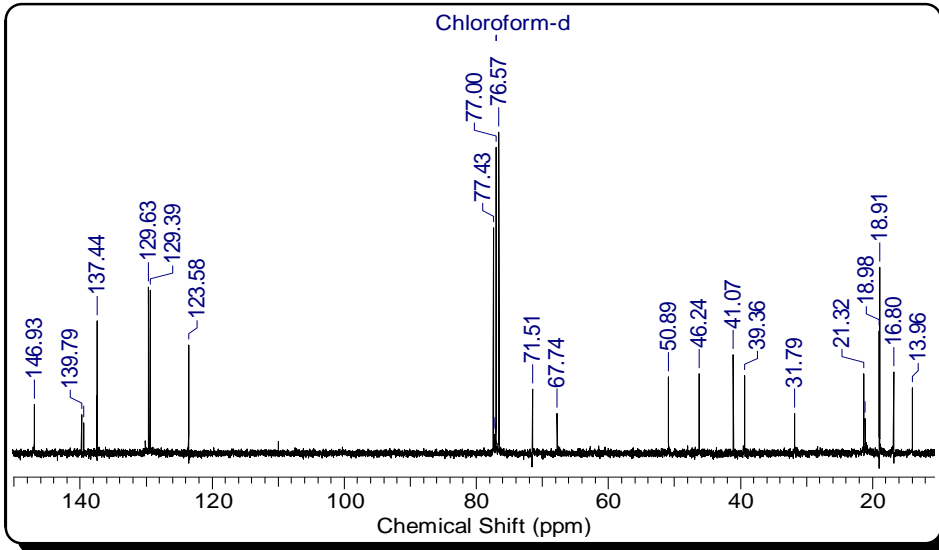
**2. Halkalaşma:** Halkalaşma, diaminin trietil ortoformat ile kamfor tuzuna dönüştürülmesi işlemidir.

Diaminler  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  varlığında trietil ortoformat ile tuz formuna dönüşmektedir.

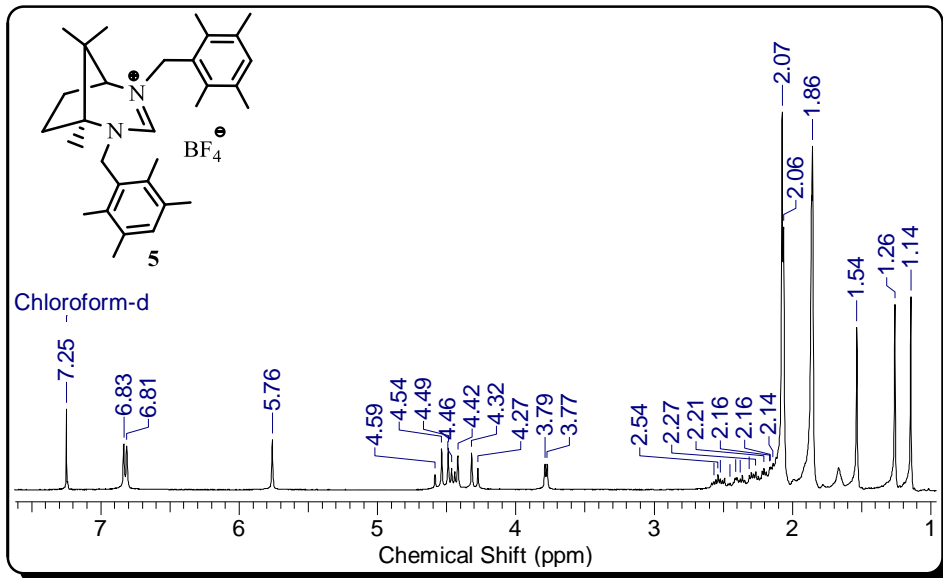
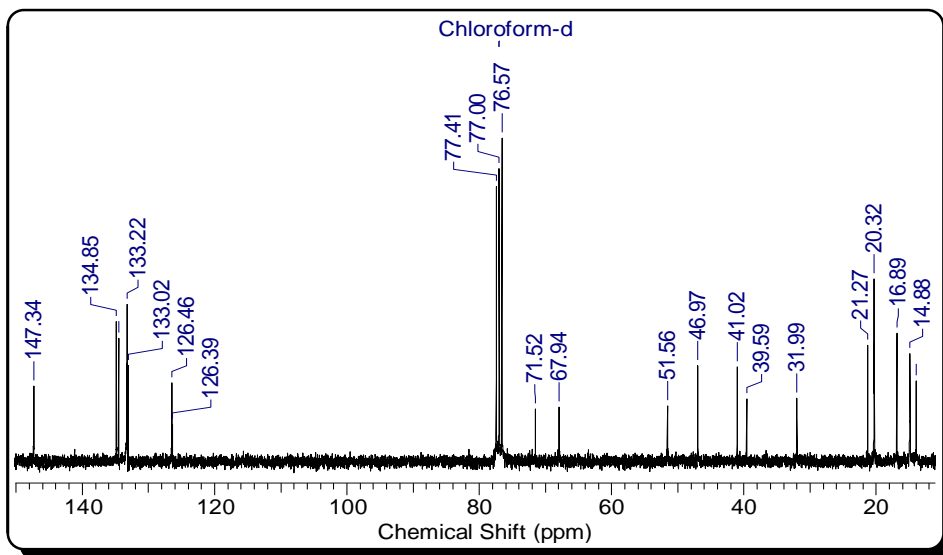
İki basamakta meydana gelen tuz oluşum reaksiyonu; trietil ortoformat varlığında, asetonitrilde, süstitüyentli benzil halojenürlerle refluks edilerek, tek basamakta da gerçekleşebilmektedir.

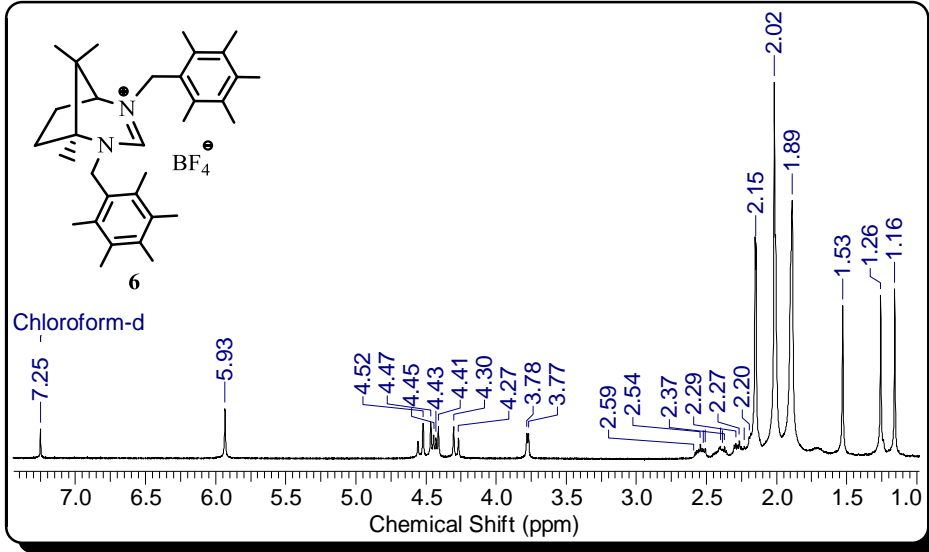
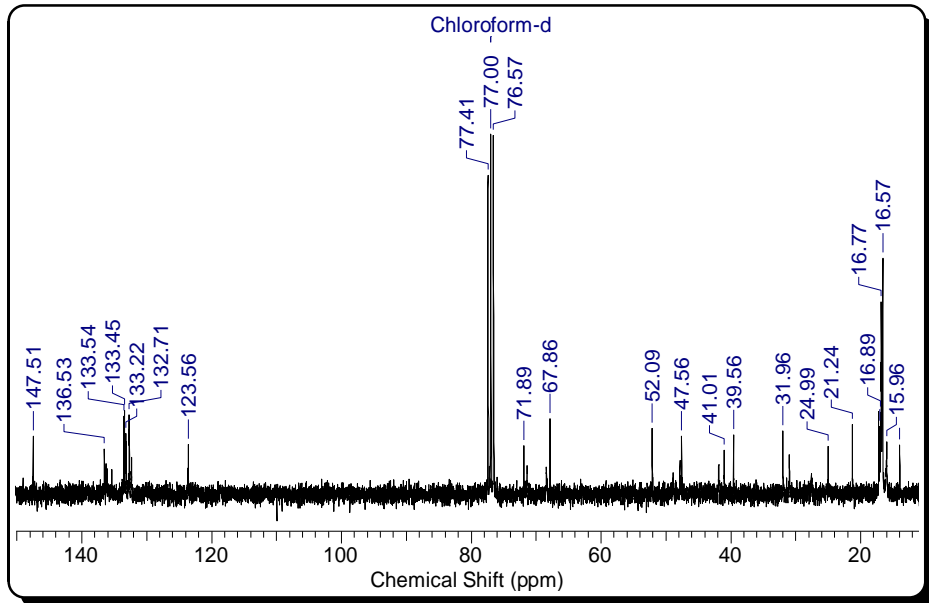
Sentezi gerçekleştirilen kamfor tuzlarında dönme engeli vardır, bu engel *NCHN* protonunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki kimyasal kayma değerinden anlaşılmaktadır. *NHC* öncülü olan kamfor tuzlarındaki *NCHN* protonunun kimyasal kayma değerleri *N* atomlarında bulunan süstitüyentlere bağlı olarak da değişmektedir. Bu değerler *N* atomuna 2,4,6-trimetilbenzil bağlı iken 5.91 ppm, *p*-*B*benzil bağlı iken 10.04 ppm'dir.

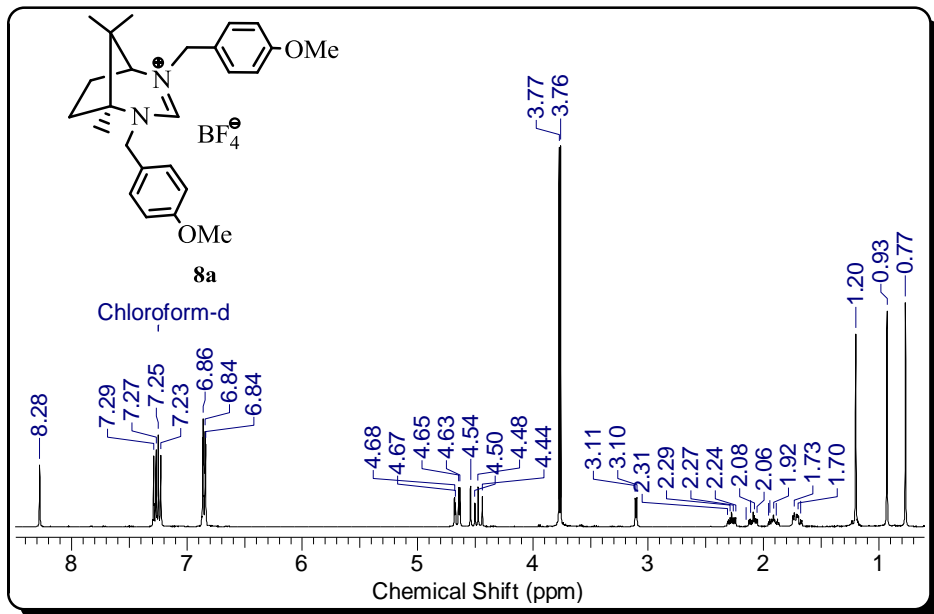
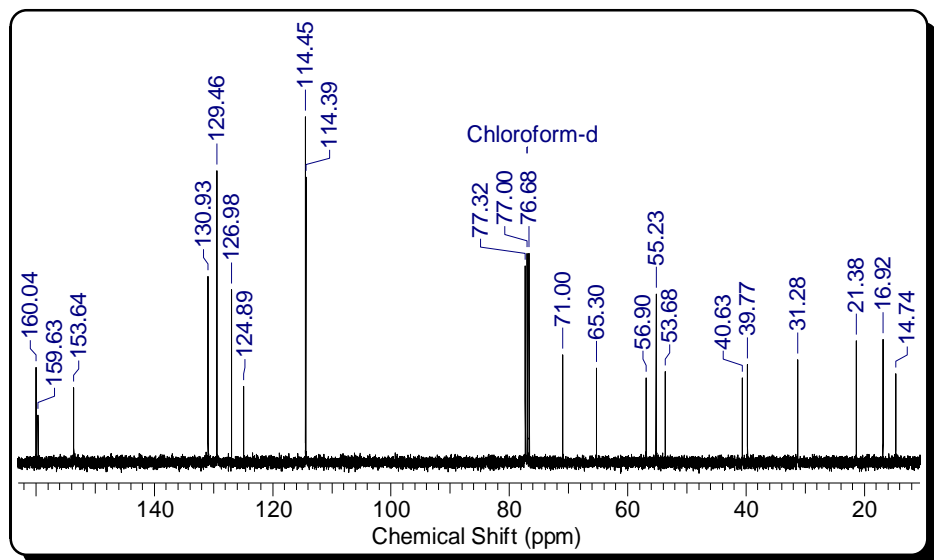
Sentezlenen bileşiklerin yapıları  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Azolyum tuzları (**3**, **5**, **6**, **8a-c**) için  $^1\text{H-NMR}$ 'ında karakteristik *NCHN* protonu sırasıyla; **3**:  $\delta = 5.91$  ppm, **5**:  $\delta = 5.76$ , **6**:  $\delta = 5.93$  ppm, **8a**:  $\delta = 8.28$  ppm, **8b**:  $\delta = 8.27$  ppm, **8c**:  $\delta = 7.81$  ppm'de,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopisinde *NCHN* karbon atomu ise **3**:  $\delta = 146.9$  ppm, **5**:  $\delta = 147.3$ , **6**:  $\delta = 147.5$  ppm, **8a**:  $\delta = 160.0$  ppm, **8b**:  $\delta = 159.4$  ppm, **8c**:  $\delta = 162.4$  ppm'de rezonansa gelmiştir.

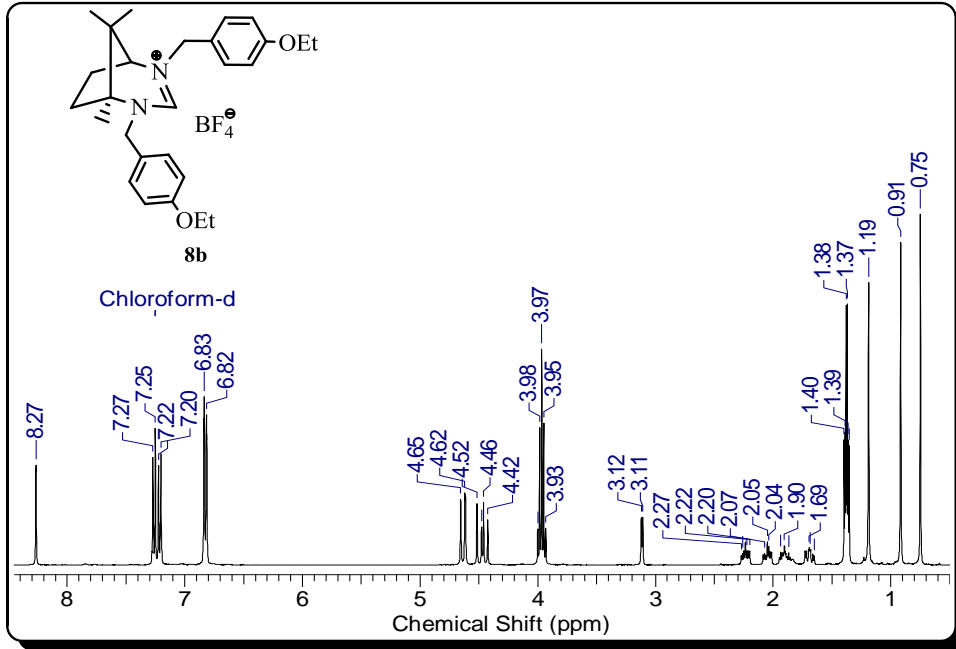
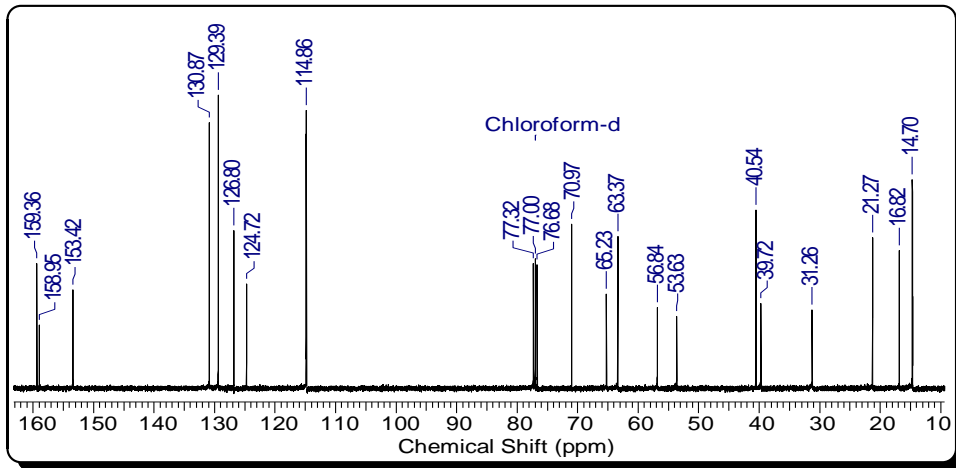
Şekil 4.5. **3**'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuŞekil 4.6. **3**'ün  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

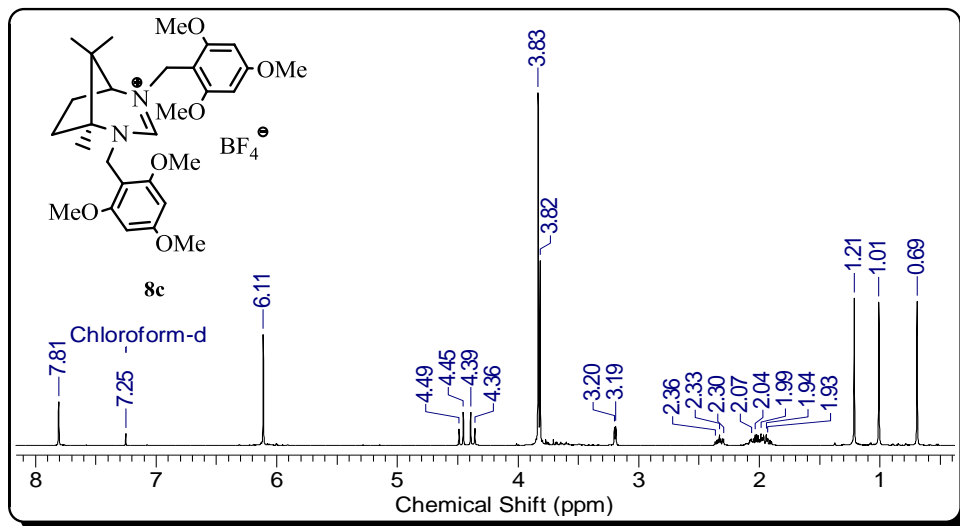
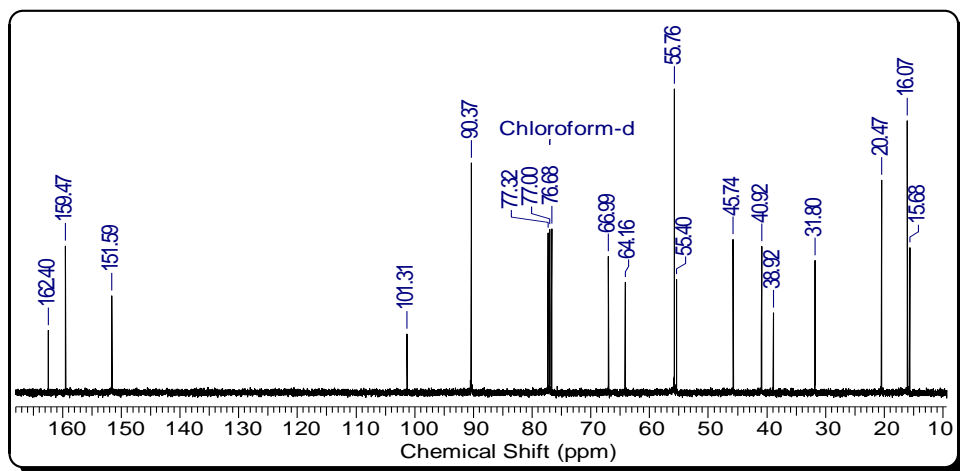


Şekil 4.7. **5**'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuŞekil 4.8. **5**'in  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

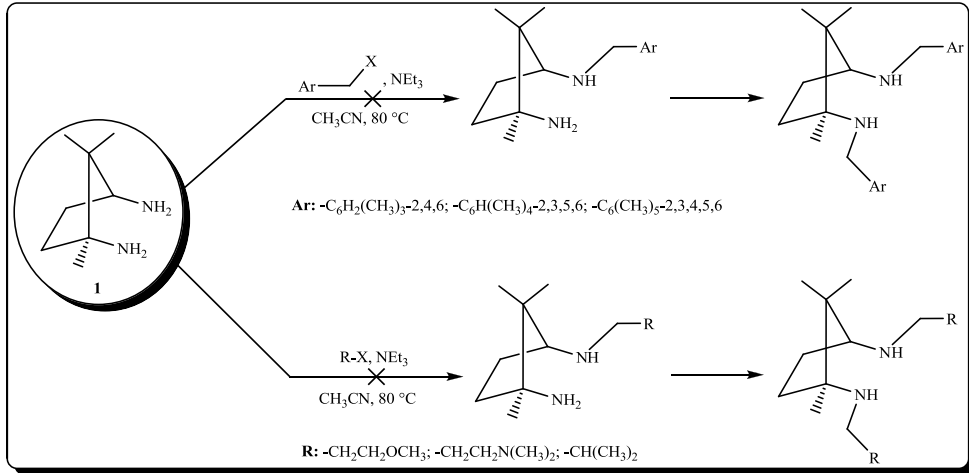
Şekil 4.9. **6**'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuŞekil 4.10. **6**'nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

Şekil 4.11. **8a**'nın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuŞekil 4.12. **8a**'nın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Şekil 4.13. **8b**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuŞekil 4.14. **8b**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Şekil 4.15. **8c**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuŞekil 4.16. **8c**'nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

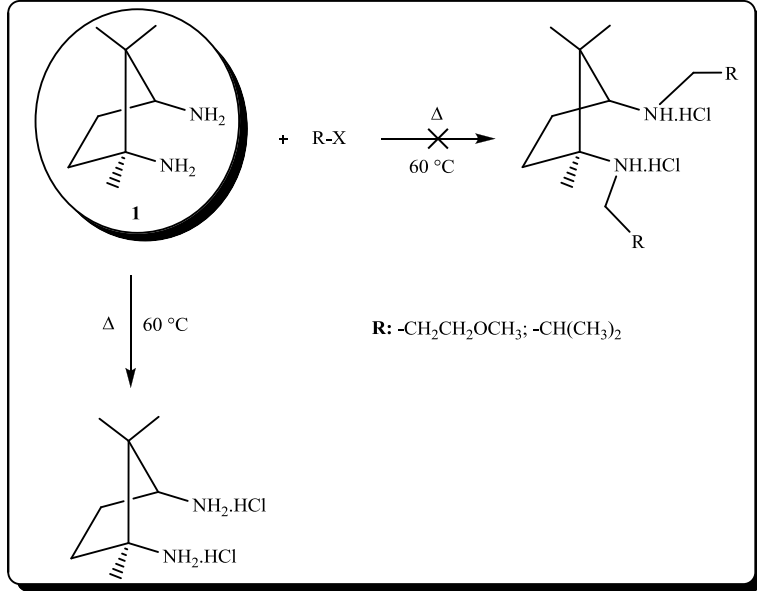
#### 4.2.2. N Atomlarına Farklı Sübstitüentlerin Bağlanması ile Kamfor Tuzlarının Sentezi



Şekil 4.17. Asimetrik gruplar içeren kiral diaminlerin sentez denemesi

Asimetrik karbon öncüllerinin sentezlenmesi için yola çıkılan bu denemelerde ilk olarak tek bir azot atomuna sübstitüent bağlamak istenmiştir. Yapıda bulunan C-10 metil grubundan dolayı bağlanacak olan sübstitüentin önce sterik engel taşımayan azot atomunu tercih edeceği düşünülmüştür.

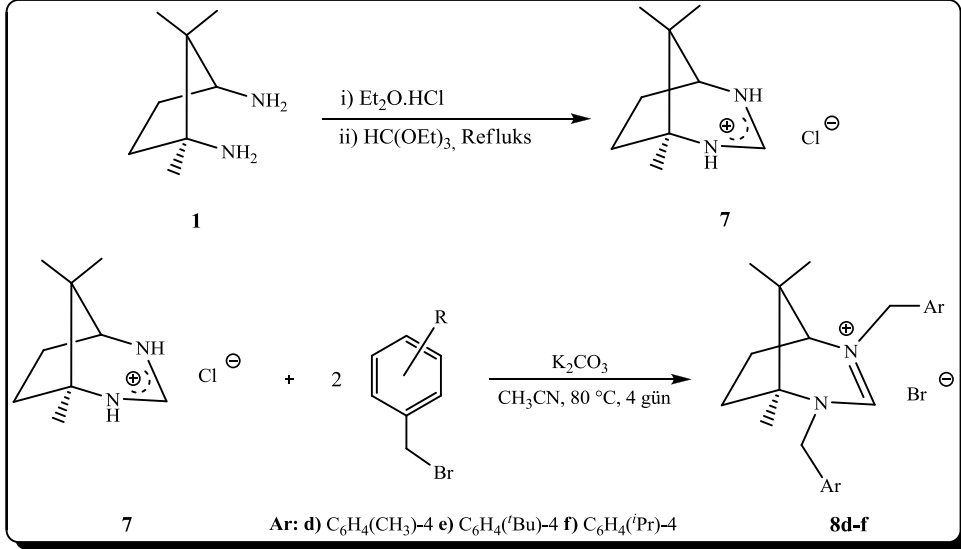
Diamin ile alkil halojenlerin,  $\text{NEt}_3$  varlığında, asetonitrilde reflüks edilmesiyle reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Stokiyometrik olarak alkil halojenürler ile diamin 1:1 oranındadır. Ancak yapılan yapı aydınlatılması çalışmalarında hedeflenen ürüne ulaşamadığı görülmüştür. Tek bir azot atomuna bağlanması beklenen sübstitüentin ya hiç bağlanmadığı ya da her iki azot atomuna da bağlandığı belirlenmiştir (Şekil 4.17).



Şekil 4.18. Alkil grubu içeren kiral diamin tuzlarının sentez denemeleri

Hedeflenen ürünlere ulaşamadığı için deney koşulları yeniden düzenlenmiştir. Çözgen ve baz kullanılmadan yapılan bu denemelerde kullanılan alkil halojenürlerin diamini HCl tuzuna dönüştürdüğü alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi ile belirlenmiştir (Şekil 4.18).

### 4.2.3. İlk Basamakta Diaminin Halka Kapatılması, Ardından N Atomlarına Farklı Sübstitüentli Alkil Gruplarının Bağlanması ile Kamfor Tuzlarının Sentezi

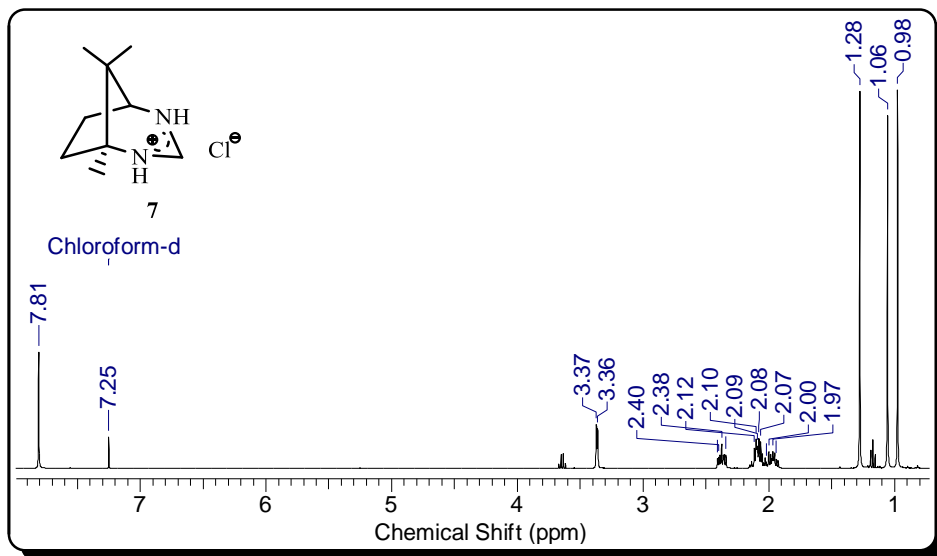
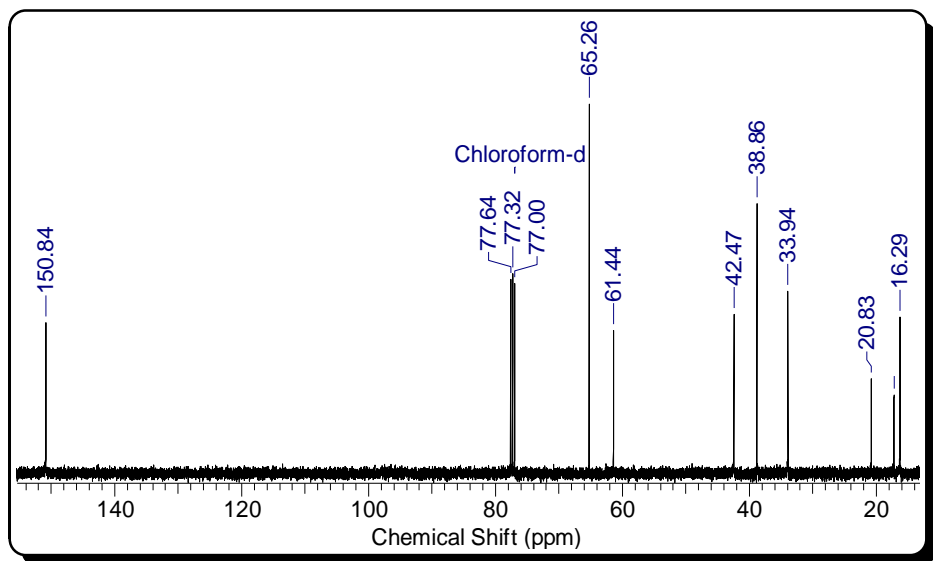


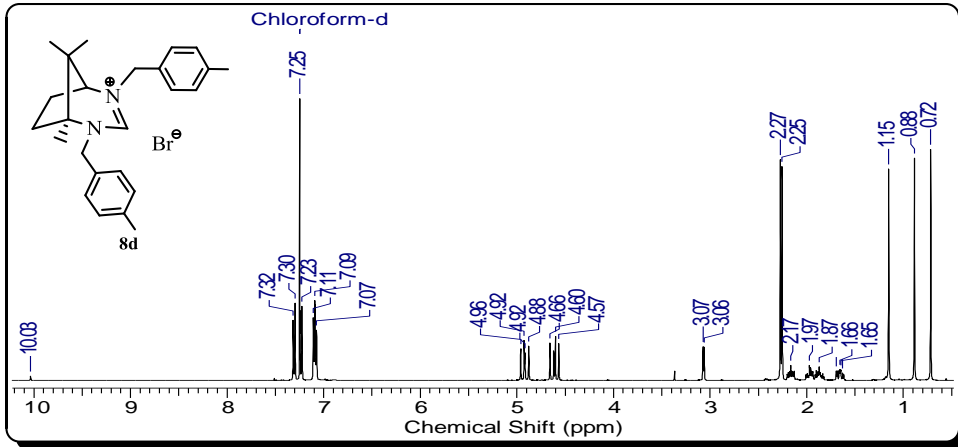
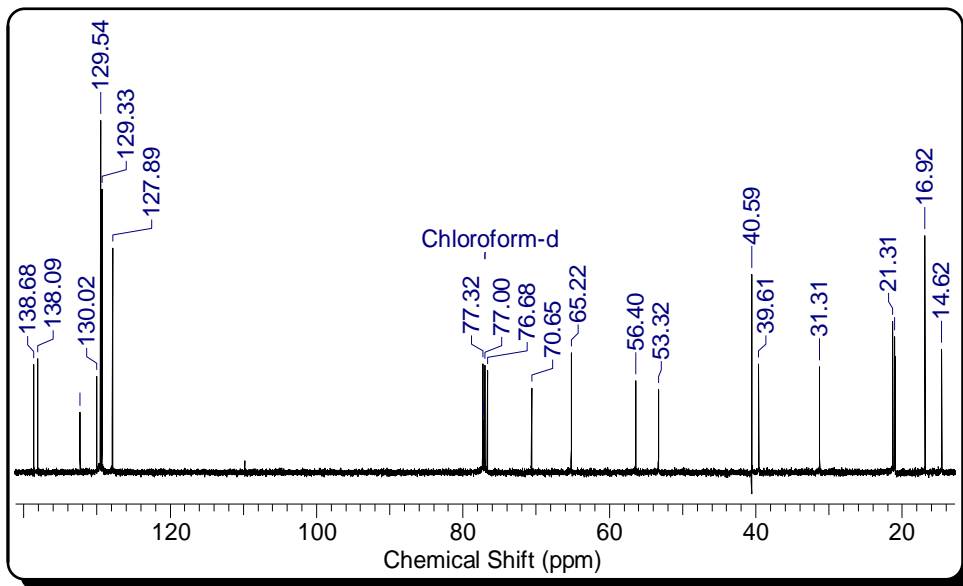
Şekil 4.19. Kamfor iskeletinden türeyen NHC öncüllerinin sentez yöntemi

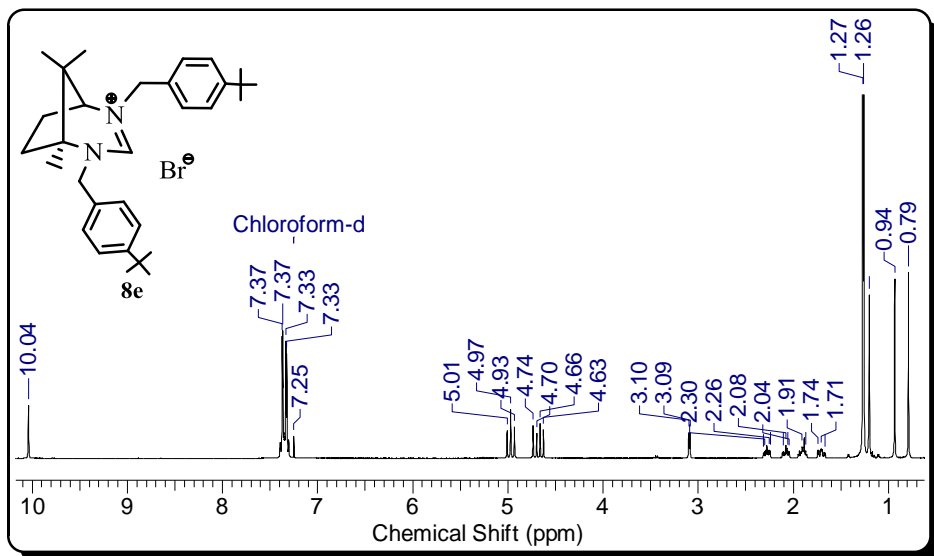
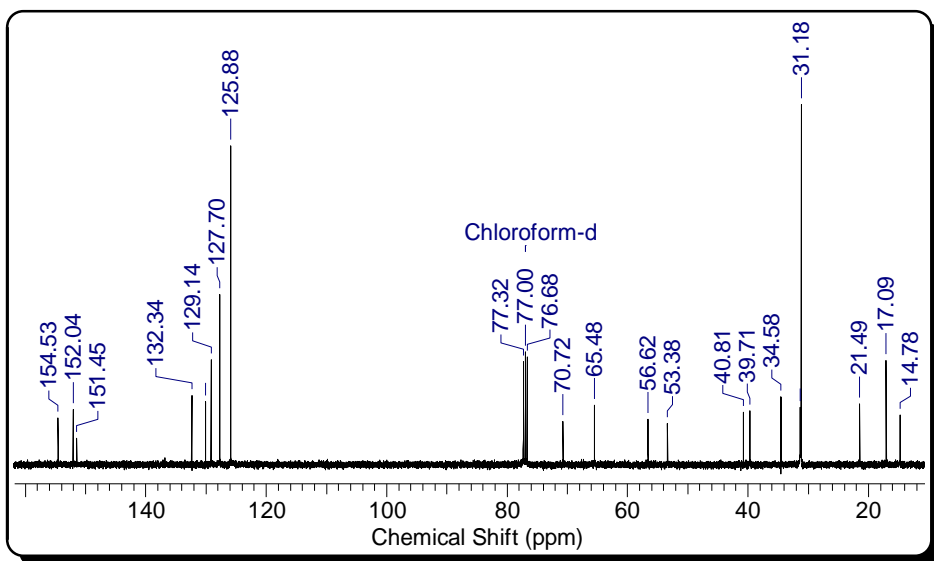
Bu yöntemde ilk olarak trietil ortoformat ile diamin tuzunun siklizasyonu gerçekleştirilmektedir. Halka kapanmış ürüne asetonitril çözgeninde önce K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sonra farklı sübstitüent taşıyan benzil bromürler eklenerek uzun süre ısıtılmış ve kamfor iskeleti taşıyan kirale NHC öncülü sentezlenmiştir (Şekil 4.19).

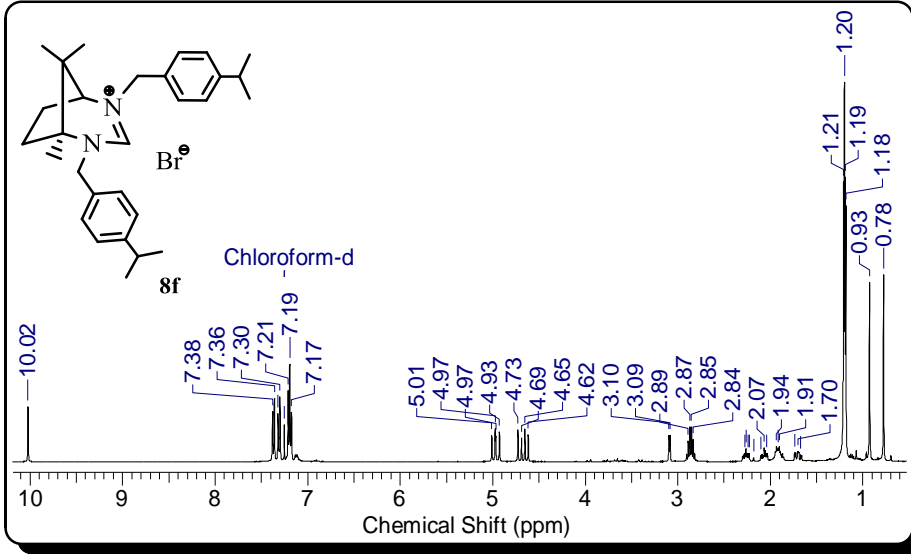
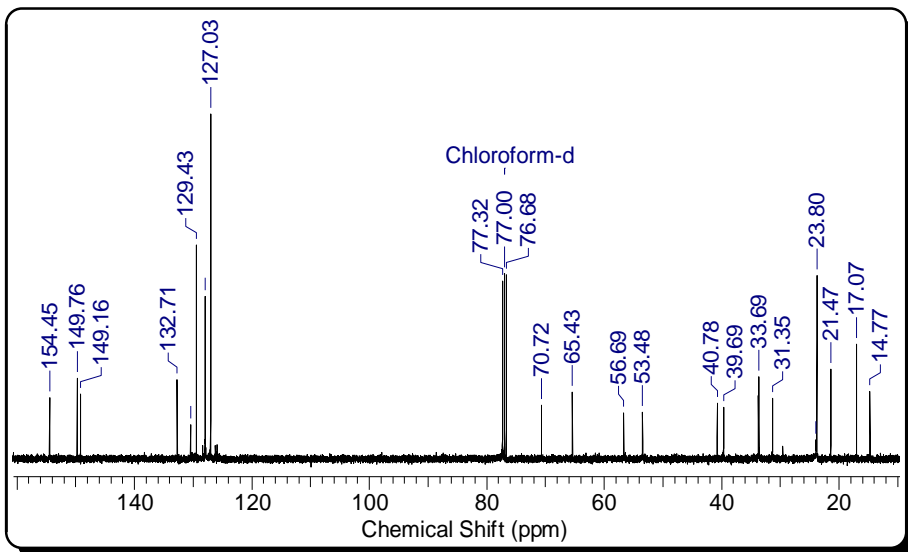
Sentezlenen bileşiklerin yapıları <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Azolyum tuzları (**7**, **8d-f**) için <sup>1</sup>H-NMR'ında karakteristik NCHN protonu sırasıyla; **7**: δ = 7.81 ppm, **8d**: δ = 10.03, **8e**: δ = 10.04 ppm, **8f**: δ = 10.02 ppm'de, <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisinde NCHN karbon atomu ise **7**: δ = 150.8 ppm, **8d**: δ = 138.7, **8e**: δ = 154.5 ppm, **8f**: δ = 154.5 ppm'de, rezonansa gelmiştir.



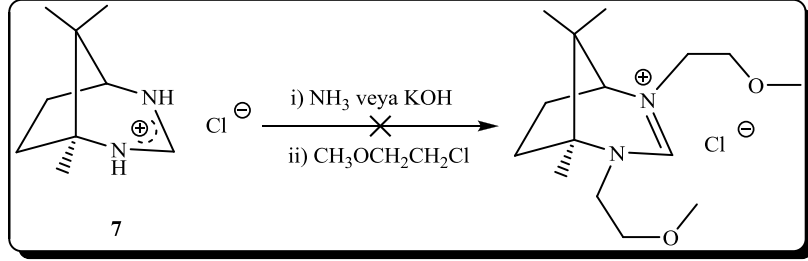
Şekil 4.20. 7'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuŞekil 4.21. 7'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Şekil 4.22. **8d**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuŞekil 4.23. **8d**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Şekil 4.24. **8e**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuŞekil 4.25. **8e**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Şekil 4.26. **8f**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuŞekil 4.27. **8f**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

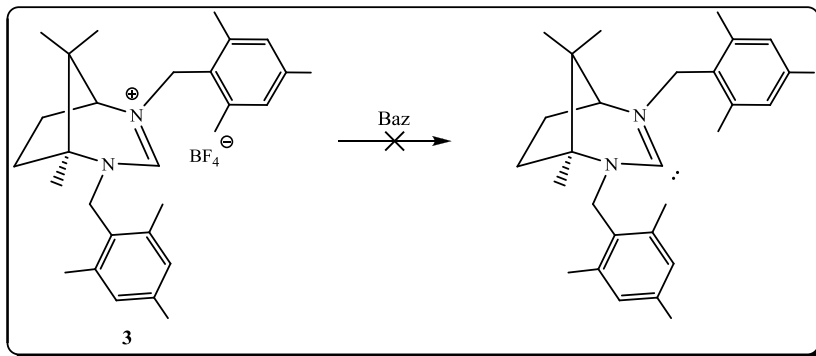
Halka kapanmış ürün üzerine heteroatom içeren alkil halojenür eklenerek döner fonksiyonelli NHC öncülü sentezlenmesi düşünülerek farklı deney koşullarında denemeler yapılmıştır. Etil alkol çözgeninde ya da çözgen kullanılmadan, alkil halojenürün kendi çözgen olduğu, farklı bazlar yardımıyla yapılan denemelerde istenilen ürünün sentezi gerçekleştirilememiştir (Şekil 4.28). Alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda ürün karışımı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.28. Donör atom içeren NHC öncüllerinin sentez denemesi

### 4.3. Metal-NHC Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Tez çalışmalarında ilk olarak kaynaşmış altı-yedi-üyelı kiral azolyum öncüllerinin (**3**, **5**, **6**, **7**, **8a-f**) sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu azolyum tuzlarında N-atomlarına aynı sübtitüentlerin bağı olduğu görülmektedir. Azolyum öncüllerinde (**3**, **5**, **6**) N-atomlarına 2,4,6-trimetilbenzil, 2,3,5,6-tetrametilbenzil ve 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grupları bağlanmıştır. Bu tuzlarda NCHN protonunun  $^1\text{H-NMR}$ 'ında sırasıyla  $\delta = 5.91$ ,  $5.76$  ve  $5.93$  ppm'de rezonansa geldiğı görülmüştür. Çeşitli bazlarla, çeşitli çözgenlerle ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deprotonosyon çalışmaları ve takiben metal tepkimeleri istenen sonuçları vermemiştir. Bu denemeler dötero çözgenlerle NMR tüpü içinde de gerçekleştirilmiş fakat elde edilen sonuçlar deprotonasyonun gerçekleşmediğini göstermiştir (Şekil 4.29).



Şekil 4.29. Serbest karben eldesi

Yapılan çalışmalarda hedeflenen ürüne ulaşabilmek için farklı reaksiyon koşulları denenmiştir:

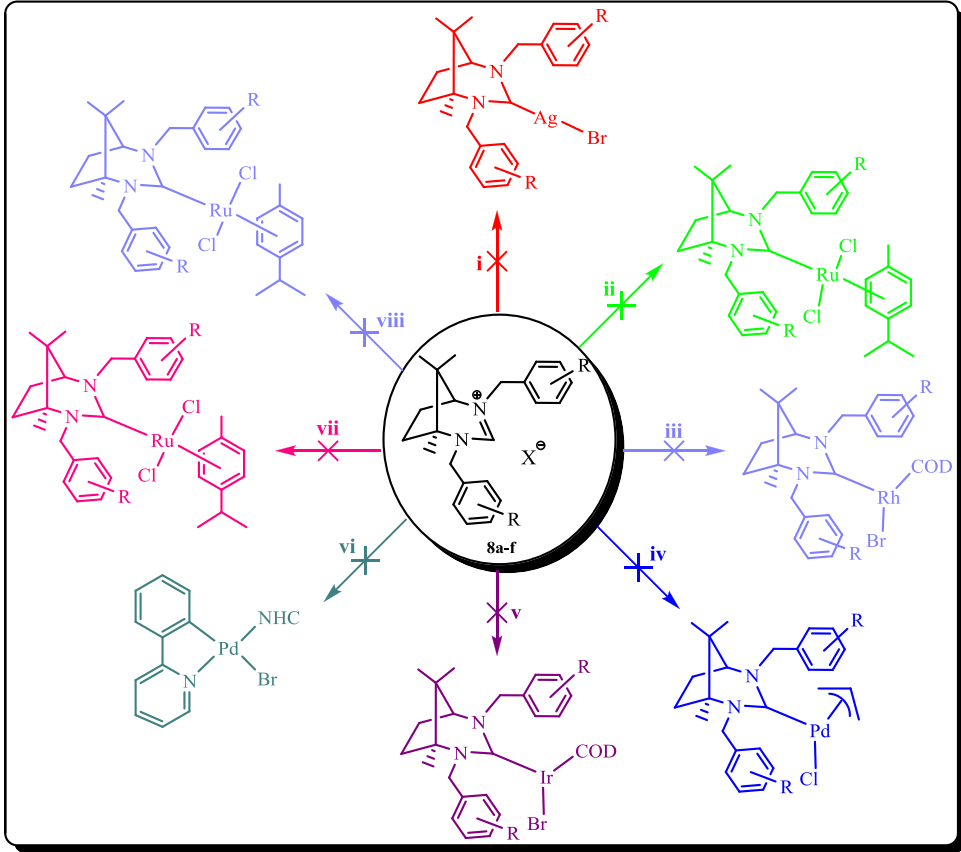
**a)** Reaksiyon koşullarında kullanılacak olan tuz, metal kompleksi, çözücü sistemi ve sıcaklık değiştirilmeyip, kullanılacak **bazın** türü (KHMDS, LDA, <sup>n</sup>BuLi, KO<sup>t</sup>Bu, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Ancak yapı aydınlatılması için kullanılan <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları ürünün oluşmadığını göstermiştir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda gözlenmesi gereken spesifik Metal-C<sub>karben</sub> piki görülememiştir.

**b)** Reaksiyon koşullarında tuz, metal kompleksi, baz ve sıcaklık değiştirilmeksizin farklı **çözücü sistemleri** (THF/d<sub>8</sub>-THF, PhMe, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, DCM) denenmiştir. Ancak bu çalışmalar sonucunda da hedeflenen ürüne ulaşılammıştır.

**c)** Metal-NHC sentezi için yapılan çalışmalarda değiştirilen parametrelerden birisi de sıcaklıktır. Farklı **sıcaklıklarda** (-78 °C, RT, 50 °C ve refluks) reaksiyonlar denenmiştir. Bu reaksiyonlar sonucunda da istenilen ürün elde edilememiştir.

Literatür bilgileri incelendiğinde altı- ya da yedi-üyelı azolyum tuzlarından serbest karben eldesinin çok kolay olmadığı görülmektedir. Bu sonuçlardan oluşan serbest karbenin yaşam ömrünün kısa olduğu dolayısıyla kararlı olmadığı anlaşılmaktadır. Aynı tuzların Ag<sub>2</sub>O ile tepkimesi sonucu Ag ara transfer kompleksinin sentezi için yapılan çalışmalarda da olumlu sonuç alınamamıştır. Ag<sub>2</sub>O'nun deprotonasyon için yeterli düzeyde bazık olmadığı belirlenmiştir. Deney sonunda azolyum tuzları (**3**, **5**, **6**) aynen elde edilmiştir.

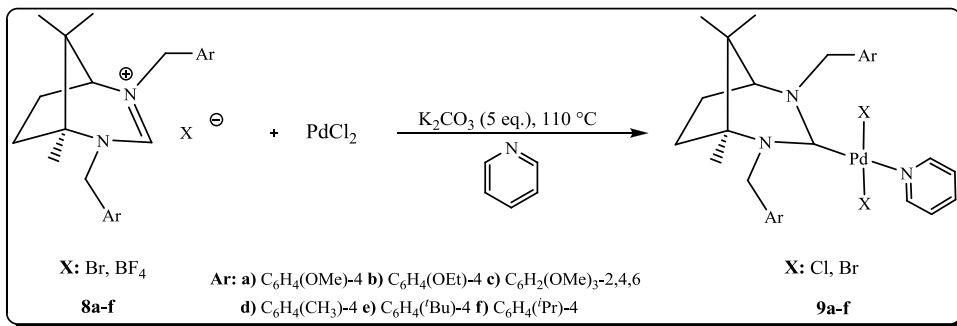
Karşılaşılan güçlükleri yenmek üzere daha yüksek asitliğe sahip azolyum tuzlarının sentezi denenmiştir. Bu amaçla yeni azolyum tuzları (**8a-f**) sentezlenmiştir. Bu tuzlarda *NCHN* protonunun asitliği 7.81ppm ile 10.04 ppm aralığında değişmektedir. Bu tuzlardan, farklı metal kompleksleri sentezi için pek çok deney yapılmasına rağmen sadece PEPPSI-tip kiral paladyum komplekslerinin (**9a-f**) sentezi gerçekleştirilmiştir.



*Reaktifler ve koşullar:* i)  $\text{Ag}_2\text{O}$ , DCM, RT; ii)  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ , DCM, molzip, RT; iii)  $[\text{Rh}(\text{OMe})\text{COD}]_2$ , PhMe, Refluks, 4 gün; iv)  $\text{KO}^t\text{Bu}$ ,  $[\text{PdCl}(\text{allil})]_2$ , THF, RT; v)  $[\text{Ir}(\text{OMe})\text{COD}]_2$ , PhMe, Refluks, 4 gün; vi)  $[\text{Pd}(\text{ppy})\text{OAc}]_2$ , PhMe, Refluks, 4 gün; vii)  $\text{KO}^t\text{Bu}$ ,  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ , THF, RT; viii) Baz,  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ , THF, RT

Şekil 4.30. Farklı metal tuzları ile M-NHC komplekslerinin sentez denemeleri

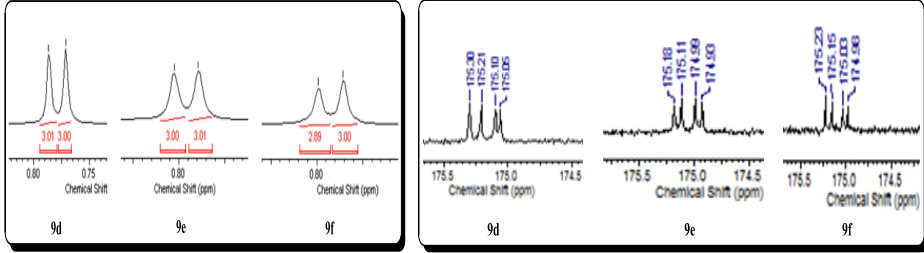
PEPPSI-tip paladyum kompleksleri azolyum tuzlarının (**8a-f**),  $K_2CO_3$ ,  $PdCl_2$  ve piridin varlığında 18 saat refluks edilmesiyle sentezlenmiştir (**9a-f**) (Şekil 4.31). Bu tarz komplekslerde piridin yapıdan kolaylıkla uzaklaşabilmesi, katalitik çevrimde  $Pd(0)$ 'ın kolay eldesi açısından son derece önemlidir. Zira R-X şeklindeki substratlar kolaylıkla  $Pd(0)$  olan türe katılarak  $Pd(II)$ 'yi oluştururlar. Bu nedenle PEPPSI-tip komplekslerin iyi birer katalizör oldukları literatür bilgilerinde de vurgulanmaktadır (Çalimsız ve Organ, 2011).



Şekil 4.31. PEPPSI-tip paladyum komplekslerinin sentezi

Kamfor iskeletinde bulunan N atomlarına 4-metil benzil, 4-izopropil benzil ve 4-'butil benzil grupları bağlı iken elde edilen PEPPSI-tip paladyum komplekslerinin (**9d-f**)  $^{13}\text{C-NMR}$ 'ında  $C_{\text{karben}}$  atomunun iki farklı kimyasal kayma değerinde vermiş olduğu pikler yapıda izomer olduğunu göstermektedir (Şekil 4.32). Genişletilmiş halkaya sahip NHC'lerin oluşturdukları komplekslerde bu tür izomerlerin oluşumu Iglesias tarafından da rapor edilmiştir (Iglesias vd., 2009). Bu izomerlerin oranı kamfor iskeletinde yer alan  $-CH_3$  grubunun protonunun integrasyon alanına göre 50:50 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.32). Bu sistemlerde izomerleşmeye neden olan bir kaç etken bulunmaktadır. Bunlardan birisi benzil süstitüentlerinin N-C bağının sınırlı dönmesi olabilirken, bu izomerleşme  $Pd-C_{\text{karben}}$  bağının dönme engelinden de kaynaklanabilmektedir. Bu da iki farklı ürün oluşumuna neden olmaktadır (Newman vd., 2010).



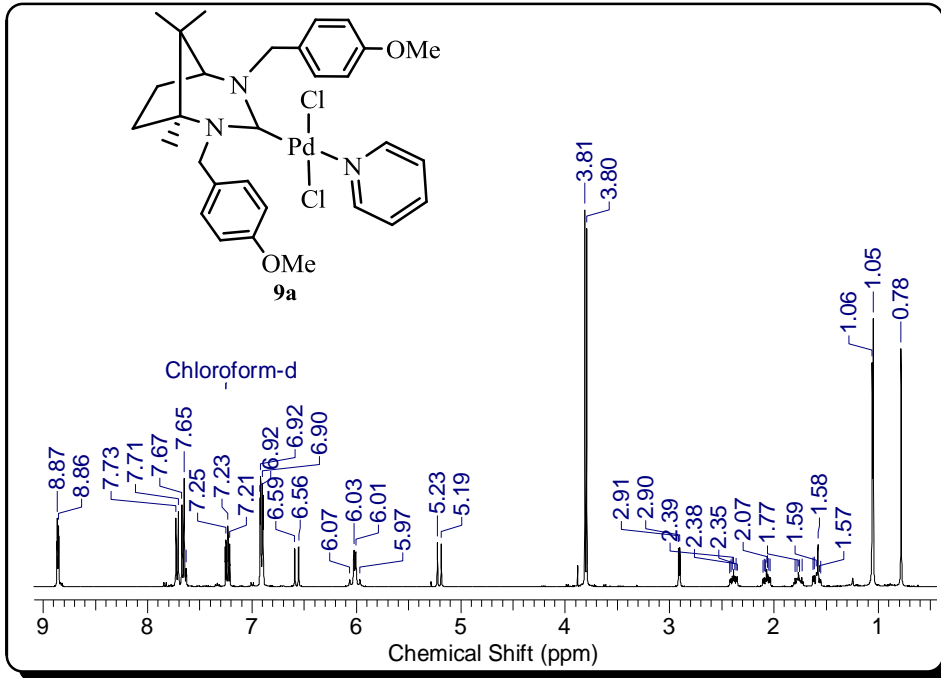
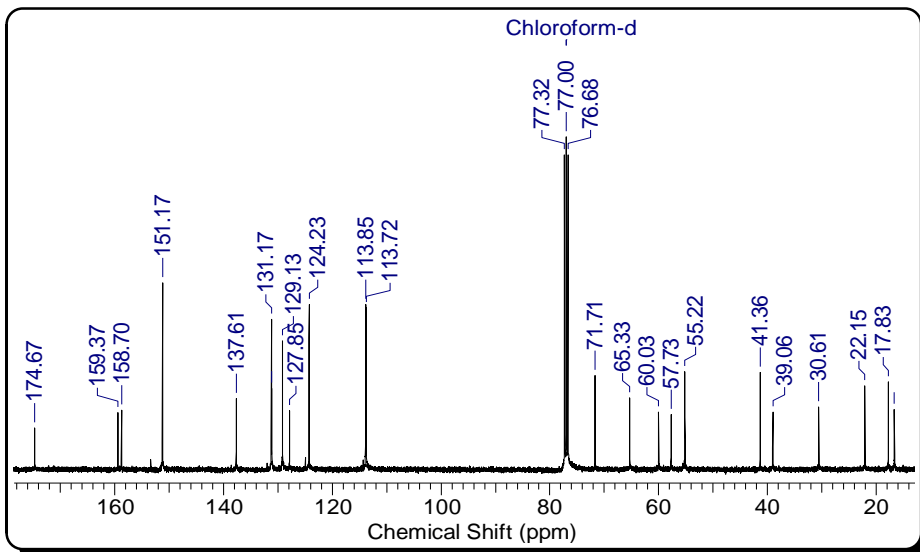


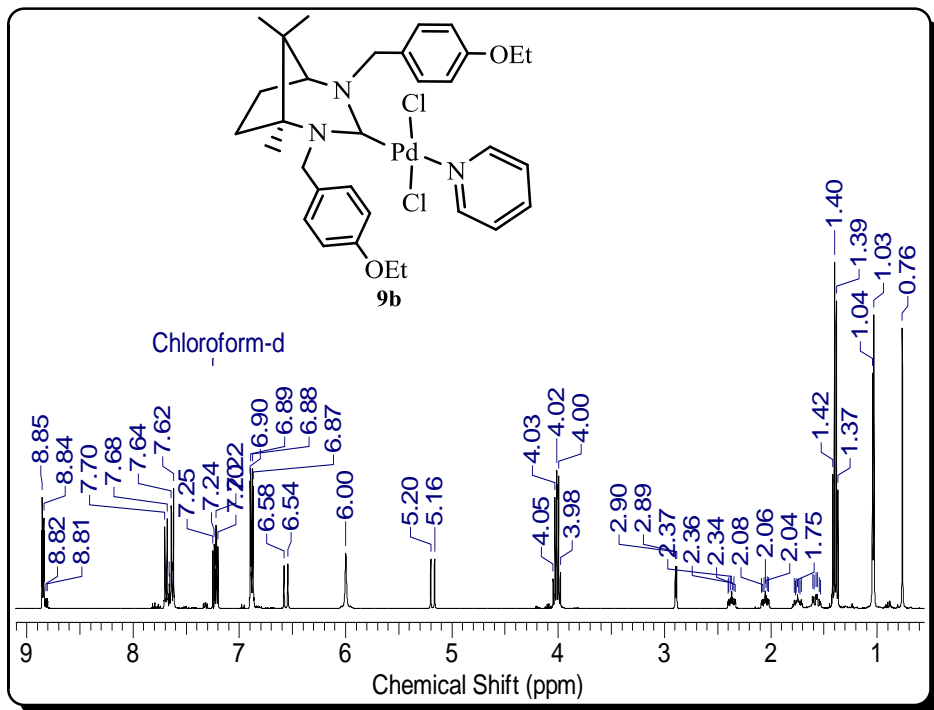
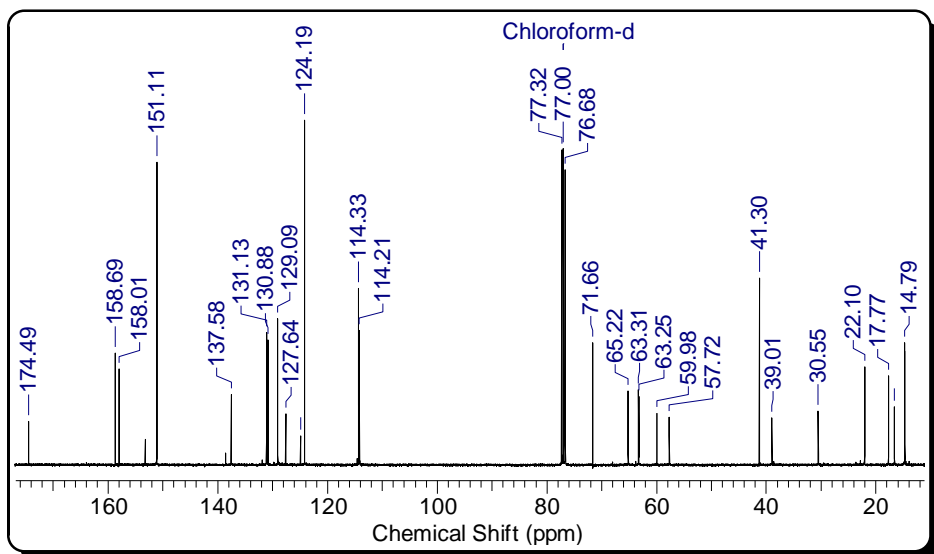
Şekil 4.32. **9d**, **9e** ve **9f**'nin seçilmiş  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

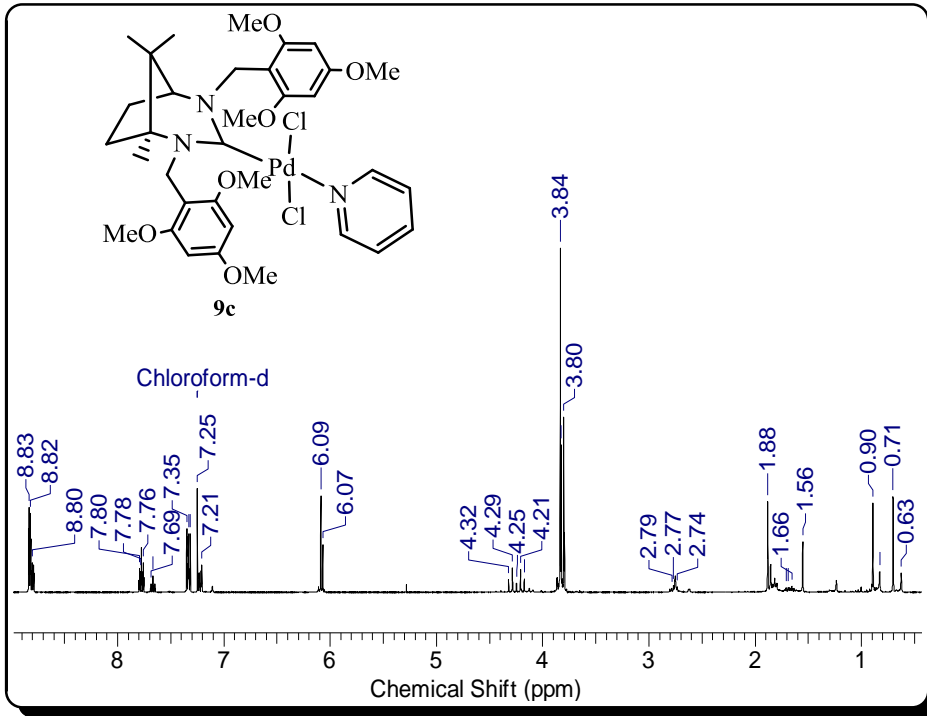
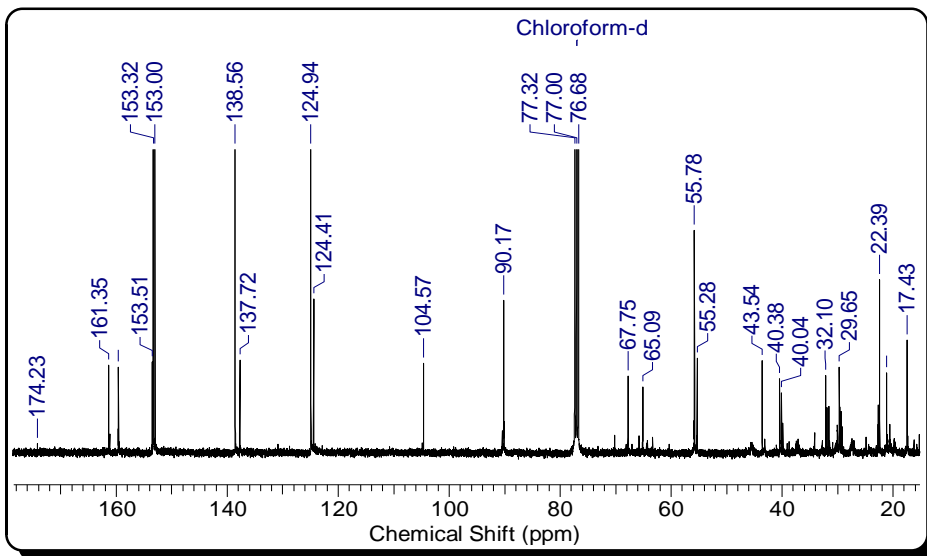
Sentezlenen diğer PEPPSI-tip paladyum komplekslerinde (**9a-c**) böyle bir durum söz konusu değildir. Bu komplekslerde  $C_{\text{karben}}$  atomları tek bir kimyasal kayma değerine sahiptir.

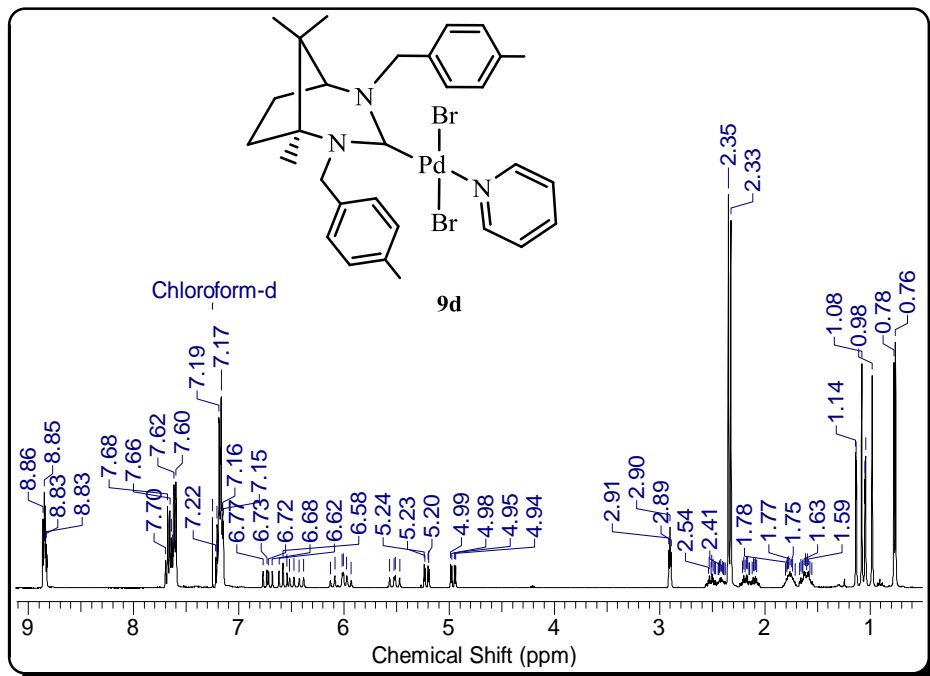
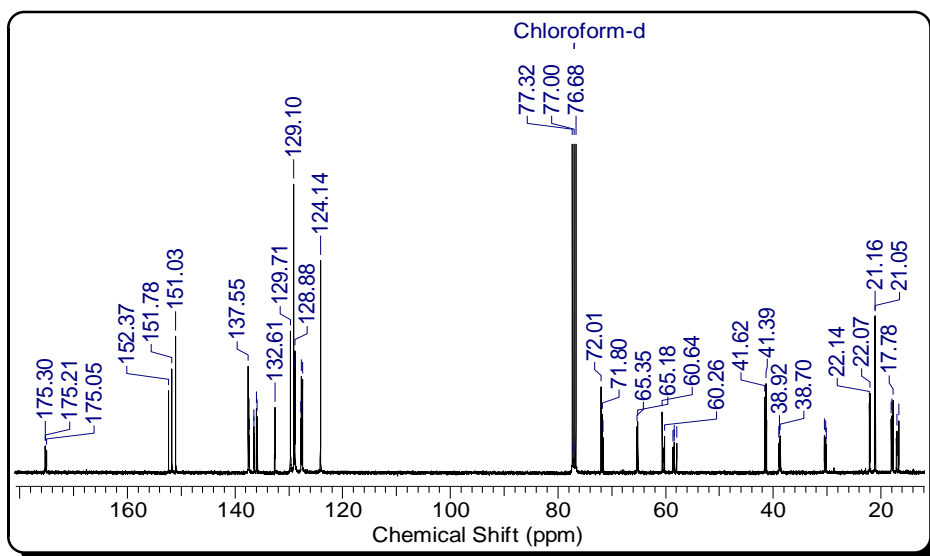
Komplekslerin (**9a-f**) yapıları  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda Pd- $C_{\text{karben}}$  bağı için karakteristik olan  $C_{\text{karben}}$  atomları için kimyasal kayma değerleri sırasıyla; **9a**:  $\delta = 174.7$  ppm, **9b**:  $\delta = 174.5$  ppm, **9c**:  $\delta = 174.2$  ppm, **9d**:  $\delta_{\text{majör}} = 175.2$  ppm, **9d**:  $\delta_{\text{minör}} = 175.4$  ppm, **9e**:  $\delta_{\text{majör}} = 175.1$  ppm, **9e**:  $\delta_{\text{minör}} = 175.0$  ppm, **9f**:  $\delta_{\text{majör}} = 175.2$  ppm, **9f**:  $\delta_{\text{minör}} = 175.0$  ppm'de rezonansa gelmiştir.

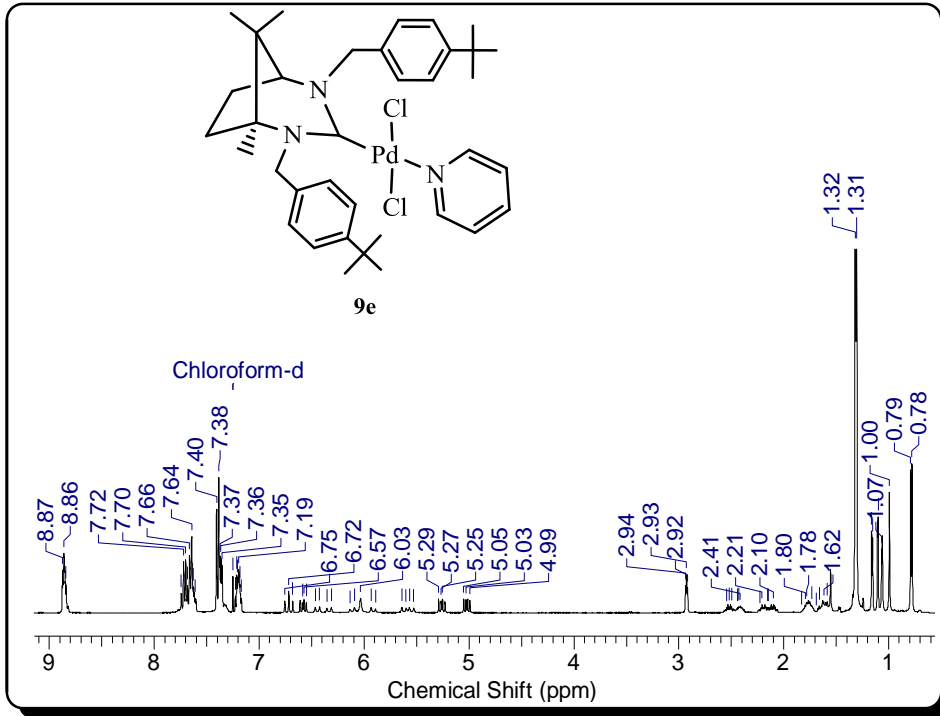
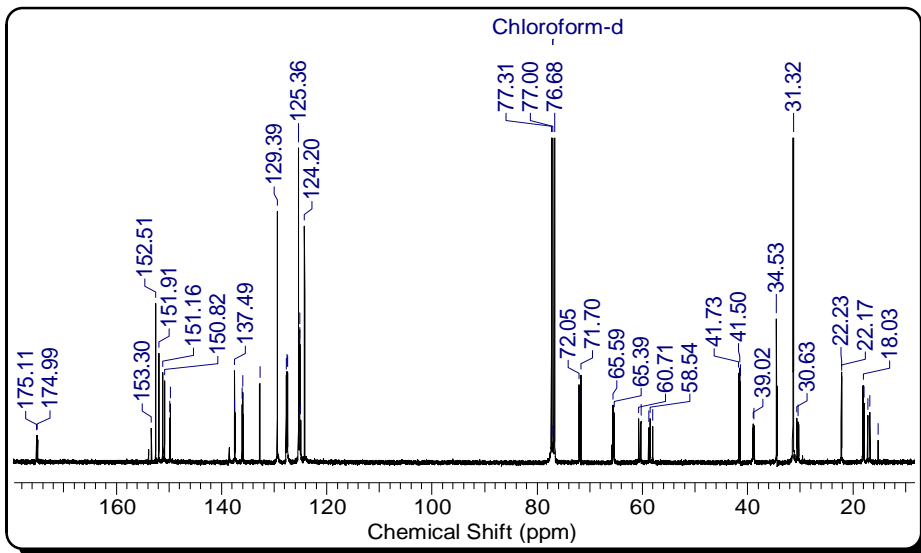
İzomer oluşumu söz konusu olan komplekslerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında (**9d-f**)  $C_{\text{karben}}$  atomları için gözlemlenen pikler dublettir. Bu kompleksler için  $J_{\text{Pd-Ckarben}}$  değerleri sırasıyla **9d**:  $J_{\text{majör}} = 9.2$  Hz, **9d**:  $J_{\text{minör}} = 4.6$  Hz, **9e**:  $J_{\text{majör}} = 6.1$  Hz, **9e**:  $J_{\text{minör}} = 6.1$  Hz, **9f**:  $J_{\text{majör}} = 7.3$  Hz, **9f**:  $J_{\text{minör}} = 5.7$  Hz'dir.

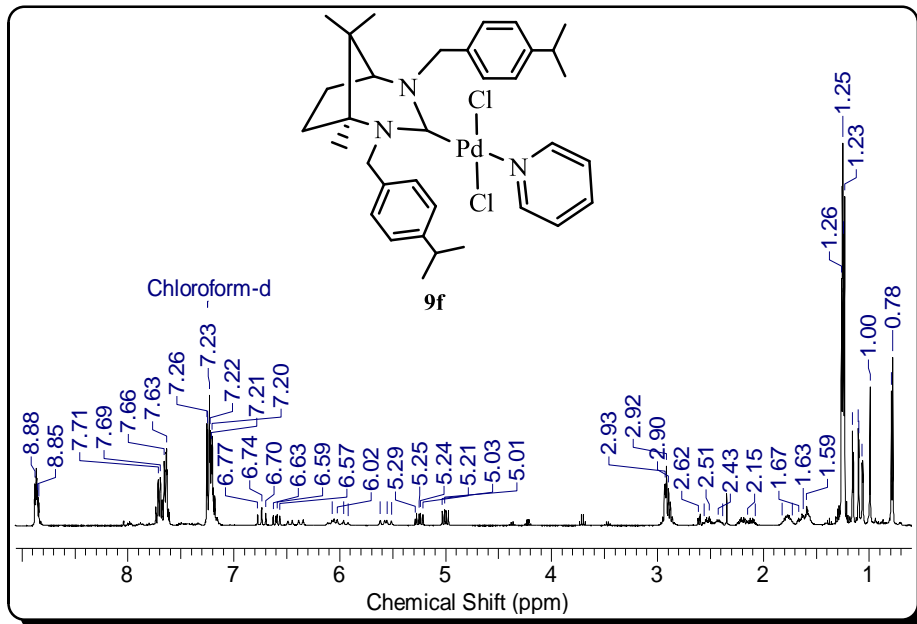
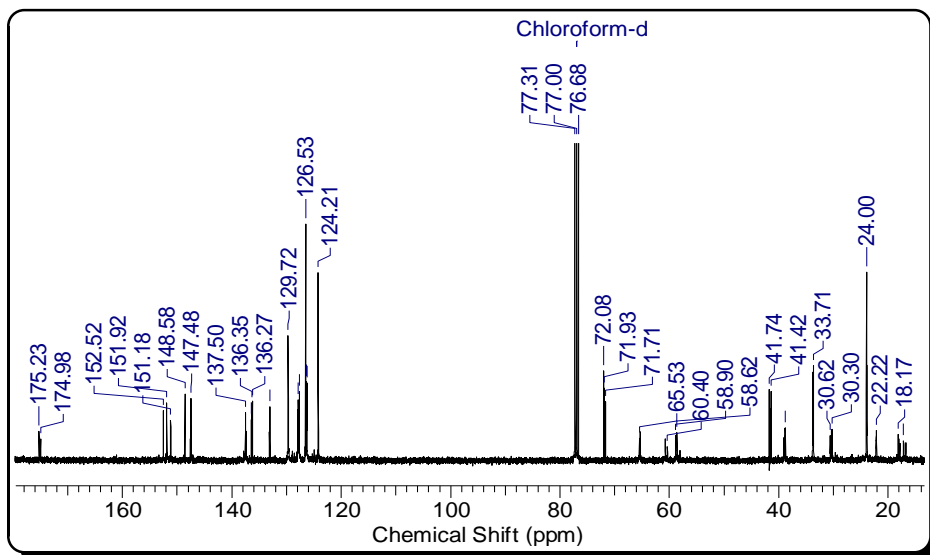
Şekil 4.33. **9a**'nın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuŞekil 4.34. **9a**'nın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Şekil 4.35. **9b**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuŞekil 4.36. **9b**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Şekil 4.37. **9c**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuŞekil 4.38. **9c**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

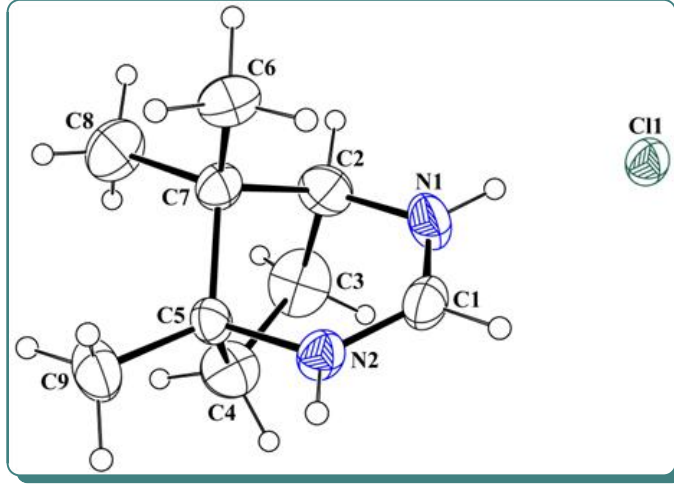
Şekil 4.39. **9d**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuŞekil 4.40. **9d**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Şekil 4.41. **9e**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuŞekil 4.42. **9e**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Şekil 4.43. **9f**'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuŞekil 4.44. **9f**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

#### 4.4. X-Işını Kırınımı Yöntemi İle Yapı Analizleri

Kiral NHC öncülü olan **7**'nin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Yapının ORTEP diyagramı Şekil 4.45'de görülmektedir.



Şekil 4.45. **7**'nin ORTEP diyagramı

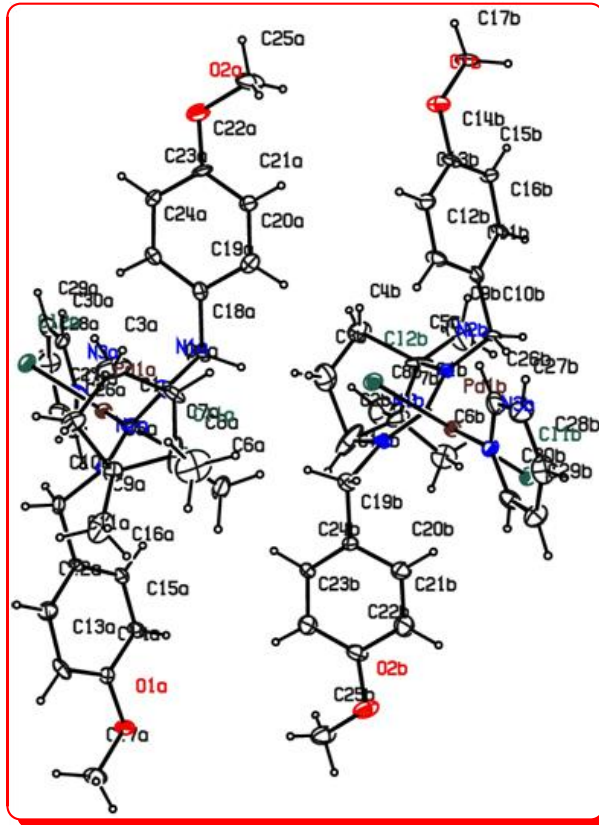
Bileşikte bulunan C1 karbon atomu iki azot atomu ve bir hidrojen atomu ile bağ yapmıştır. N1-C1-N2 atomları arasındaki  $119.7(2)^\circ$ lik bağ açısı, C1 atomunun  $sp^2$  hibriti yaparak, üçgen düzlem geometride olduğunu göstermektedir.

Yapıda bulunan C1-N1 bağının uzunluğu  $1.290(3) \text{ \AA}$ , C1-N2 bağının uzunluğu ise  $1.301(3) \text{ \AA}$ 'dur. Bu değerler C-N tekli bağlarından kısa, C=N ikili bağlarından uzundur. Bu durum yapıdaki  $2e^-$ 'nin N1-C1-N2 atomları arasında delokalize olduğunu göstermektedir.

Literatürdeki benzer yapıda olan kaynaşmış altı-yedi-üyelik kiral NHC öncüllerinin bağ açıları ve bağ uzunlukları değerleri ile örtüşmektedir (Newman vd., 2010; Newman vd., 2012; Sampford, 2013).



PEPPSI-tip Pd-NHC kompleksi olan **9a**'nın yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Yapının ORTEP diyagramı Şekil 4.46'da görülmektedir.



Şekil 4.46. **9a**'nın ORTEP diyagramı

Kompleks kare düzlem geometriden hafifçe sapmış bir koordinasyona sahip olup, Pd(II) metal merkezine NHC ile piridin halkası ve iki Cl atomu trans konumda yerleşmişlerdir.

Asimetrik birimdeki kristal yapı iki bağımsız molekül içermektedir, bu moleküller (A) ve (B) ile simgelenmiştir.

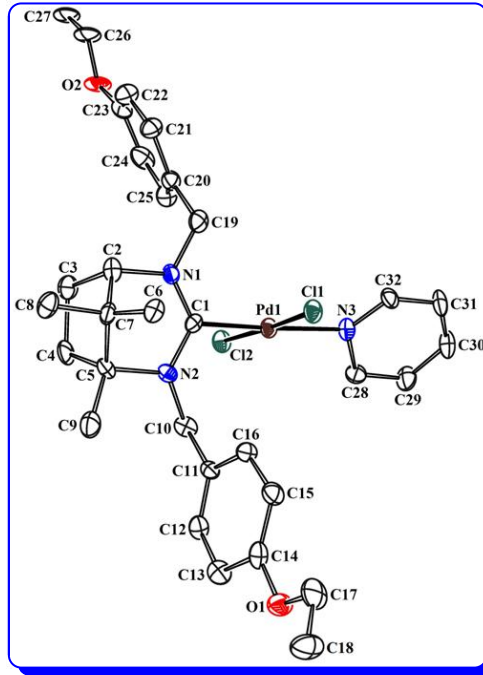
Komplekste C(1A)-Pd(1A)-N(3A) bağ açısı  $178.5(7)^\circ$ , N(1A)-C(1A)-N(2A) bağ açısı  $117.7(13)^\circ$ , Cl(1A)-Pd(1A)-N(3A) bağ açısı  $91.7(4)^\circ$ , Cl(2A)-Pd(1A)-N(3A) bağ açısı  $91.9(4)^\circ$ , C(1A)-Pd(1A)-Cl(1A) bağ açısı  $89.4(4)^\circ$ , C(1A)-Pd(1A)-Cl(2A) bağ açısı  $86.9(4)^\circ$  ve Cl(1A)-Pd(1A)-Cl(2A) bağ açısı  $175.68(15)^\circ$ dir.

Komplekste C(1B)-Pd(1B)-N(3B) bağ açısı  $176.4(5)^\circ$ , N(1B)-C(1B)-N(2B) bağ açısı  $115.1(12)^\circ$ , Cl(1B)-Pd(1B)-N(3B) bağ açısı  $90.3(3)^\circ$ , Cl(2B)-Pd(1B)-N(3B) bağ açısı  $90.9(3)^\circ$ , C(1B)-Pd(1B)-Cl(1B) bağ açısı  $87.1(4)^\circ$ , C(1B)-Pd(1B)-Cl(2B) bağ açısı  $91.8(4)^\circ$  ve Cl(1B)-Pd(1B)-Cl(2B) bağ açısı  $178.16(16)^\circ$ 'dir.

Komplekste Pd(1A)-C(1A)<sub>karben</sub> bağının uzunluğu  $1.989(15)$  Å'dur. Pd(II) metaline bağlı diğer ligandların bağ uzunlukları Pd(1A)-Cl(1A)  $2.323(4)$  Å, Pd(1A)-Cl(2A)  $2.307(4)$  Å ve Pd(1A)-N(3A)<sub>piridin</sub>  $2.092(11)$  Å'dur.

Komplekste Pd(1B)-C(1B)<sub>karben</sub> bağının uzunluğu  $1.902(14)$  Å'dur. Pd(II) metaline bağlı diğer ligandların bağ uzunlukları Pd(1B)-Cl(1B)  $2.313(4)$  Å, Pd(1B)-Cl(2B)  $2.315(4)$  Å ve Pd(1B)-N(3B)<sub>piridin</sub>  $2.129(11)$  Å'dur.

PEPPSI-tip Pd-NHC kompleksi olan **9b**'nin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Yapının ORTEP diyagramı Şekil 4.47'de görülmektedir.



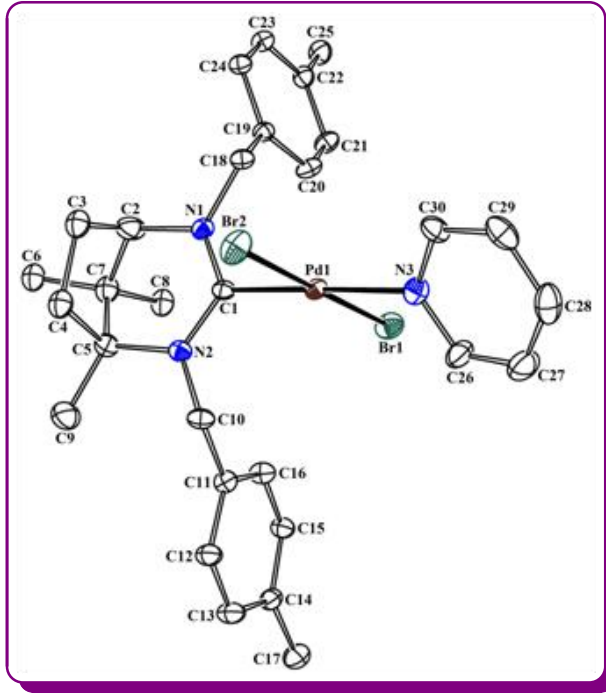
Şekil 4.47. **9b**'nin ORTEP diyagramı

Kompleks kare düzlem geometriden hafifçe sapmış bir koordinasyona sahip olup, Pd(II) metal merkezine NHC ile piridin halkası ve iki Cl atomu trans konumda yerleşmişlerdir.

Komplekste C1-Pd-N3 bağ açısı  $177.1(9)^\circ$ , N1-C1-N2 bağ açısı  $122.1(18)^\circ$ , C11-Pd-N3 bağ açısı  $90.4(5)^\circ$ , Cl2-Pd-N3 bağ açısı  $93.3(6)^\circ$ , C1-Pd-Cl1 bağ açısı  $87.5(5)^\circ$ , C1-Pd-Cl2 bağ açısı  $88.8(5)^\circ$  ve Cl1-Pd-Cl2 bağ açısı  $176.1(2)^\circ$ 'dir.

Komplekste Pd-C<sub>karben</sub> bağının uzunluğu  $2.00(2)$  Å'dur. Pd(II) metaline bağlı diğer ligandların bağ uzunlukları Pd-Cl1  $2.303(5)$  Å, Pd-Cl2  $2.329(5)$  Å ve Pd-N<sub>piridin</sub>  $2.108(18)$  Å'dur.

PEPPSI-tip Pd-NHC kompleksi olan **9d**'nin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Yapının ORTEP diyagramı Şekil 4.48'de görülmektedir.



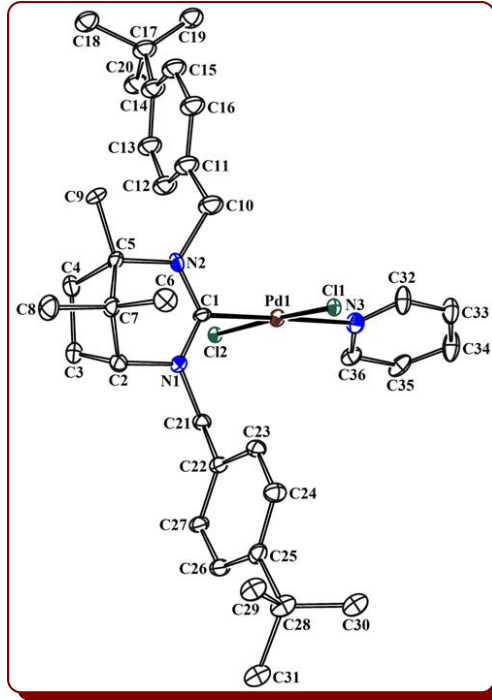
Şekil 4.48. **9d**'nin ORTEP diyagramı

Kompleks kare düzlem geometriden hafifçe sapmış bir koordinasyona sahip olup, Pd(II) metal merkezine NHC ile piridin halkası ve iki Br atomu trans konumda yerleşmişlerdir.

Komplekste Br-Pd-N3 bağ açısı  $175.8(4)^\circ$ , N1-C1-N2 bağ açısı  $118.1(9)^\circ$ , Br1-Pd-N3 bağ açısı  $90.7(3)^\circ$ , Br2-Pd-N3 bağ açısı  $90.2(3)^\circ$ , C1-Pd-Br1 bağ açısı  $92.7(2)^\circ$ , C1-Pd-Br2 bağ açısı  $86.4(2)^\circ$  ve Br1-Pd-Br2 bağ açısı  $178.7(6)^\circ$ 'dir.

Komplekste Pd-C<sub>karben</sub> bağının uzunluğu  $1.971(10)$  Å'dur. Pd(II) metaline bağlı diğer ligandların bağ uzunlukları Pd-Br1  $2.4100(15)$  Å, Pd-Br2  $2.3833(14)$  Å ve Pd-N<sub>piridin</sub>  $2.126(10)$  Å'dur.

PEPPSI-tip Pd-NHC kompleksi olan **9e**'nin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Yapının ORTEP diyagramı Şekil 4.49'da görülmektedir.



Şekil 4.49. **9e**'nin ORTEP diyagramı

Kompleks kare düzlem geometriden hafifçe saptmış bir koordinasyona sahip olup, Pd(II) metal merkezine NHC ile piridin halkası ve iki Cl atomu trans konumda yerleşmişlerdir.

Komplekste C1-Pd-N3 bağ açısı  $177.5(8)^\circ$ , N1-C1-N2 bağ açısı  $121.2(7)^\circ$ , Cl1-Pd-N3 bağ açısı  $91.9(5)^\circ$ , Cl2-Pd-N3 bağ açısı  $94.1(5)^\circ$ , C1-Pd-C11 bağ açısı  $90.4(6)^\circ$ , C1-Pd-Cl2 bağ açısı  $90.4(6)^\circ$  ve Cl1-Pd-Cl2 bağ açısı  $172.61(14)^\circ$ 'dir.

Komplekste Pd-C<sub>karben</sub> bağının uzunluğu  $1.99(2)$  Å'dur. Pd(II) metaline bağlı diğer ligandların bağ uzunlukları Pd-C11  $2.378(3)$  Å, Pd-Cl2  $2.395(3)$  Å ve Pd-N<sub>piridin</sub>  $2.202(19)$  Å'dur.

Kristali ölçülen **9a**, **9b**, **9d** ve **9e** yapılarının bağ açıları ve bağ uzunlukları değerleri ile literatürdeki benzer yapıda olan PEPPSI-tip paladyum komplekslerinin bağ açıları ve bağ uzunlukları değerleri birbirleri ile uyumludur (Benhamou vd., 2014; Kumar vd., 2013; Sampford, 2013).

## 4.5. Katalitik Çalışmalar

### 4.5.1. Asimetrik Allilik Alkilasyon

Paladyum katalizli allilik alkilasyon ve onun asimetrik türü olan asimetrik allilik alkilasyon C-C ve C-heteroatom bağ oluşum reaksiyonlarının en önemlilerinden biridir. Bu reaksiyonlarda nükleofil C, N veya O içeren alkol, enolat, fenol ya da enaminler olabilir. Ayrılan gruplara örnek ise halojen ya da asetat verilebilir. Pd-NHC kompleksi tarafından katalizlenen allilik alkilasyona ilk örnek Sato ve Mori tarafından rapor edilmiştir (Sato ve Mori, 2003; Sato vd., 2005). Sonraki yıllarda ise pek çok enantioseçici türler kiral NHC ligandları kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Bonnet ve Doutwaite, 2003; Hodgson ve Doutwaite, 2005; Li vd., 2006; Flahaut vd., 2006; Flahaut vd., 2007a,b; Toselli vd., 2008).

Yapılan asimetrik allilik alkilasyon reaksiyonunda nükleofil olarak (*E*)-1,3-difenil-3-en-il asetat, katalizör olarak ise **9a** (3% mmol) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda optimum koşulların belirlenebilmesi için pek çok denemeler yapılmıştır. Reaksiyon koşullarında kullanılan katalizör ve nükleofil değiştirilmeksizin, deney süresi, çözücü ve baz türü değiştirilmiştir.

Katalitik çalışmaların ilk denemesinde çözücü olarak THF, baz olarak Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve reaksiyon süresi olarak 24 saat belirlenmiştir. Deney sonunda elde edilen ürünün yapısı <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Spektrumda, oluşması gereken ürüne ait bir pik gözlemlenmezken, hala başlangıç maddesine ait olan piklerin mevcut olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçtan yola çıkılarak deney süresinin 48 saate çıkarılması ve sıcaklığın 50 °C'ye yükseltilmesi planlanmıştır. Bu reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen deney sonunda da elde edilen ürünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde oluşması gereken ürüne ait bir pik gözlemlenmezken yine başlangıç maddesine ait piklerin bulunduğu tespit edilmiştir. Deney koşullarında süre 96 saate çıkarılıp, başka hiç bir şey değiştirmeden yeni bir deneme yapıldığında da sonuç değişmemiştir.

Deney koşullarını etkileyebileceği düşünülen parametrelerden biri olan bazın türü değiştirilerek yapılan başka bir denemede, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> yerine, NaH kullanılmıştır. 50°C'de, 48 saatte gerçekleşen reaksiyon sonucu yapılan diğer denemelerle aynı olmuştur.

Literatür çalışmaları incelendiğinde asimetric allilik alkilasyonda kullanılan katalizörlerin genellikle fosfin ligandlarını içerdiği, NHC ligandlarının tek başına bu reaksiyonda yeterli olmadığı görülmektedir. Ancak NHC ve fosfinlerin ligand olarak birlikte bulunduğu kompleksler bu reaksiyonda aktivite göstermişlerdir (Li vd., 2006; Flahaut vd, 2006). Bu bilgiler doğrultusunda deney koşulları yeniden gözden geçirilmiş ve DCM çözgeninde, KOH varlığında, katalizörün bulunduğu reaksiyona PPh<sub>3</sub> eklenmiştir. Yapılan bu denemede de elde edilen sonuç diğer çalışmalarda alınan sonuç ile aynı olmuştur.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde asimetric allilik alkilasyon reaksiyonunda kullanılan katalizörler genellikle *in situ* olarak oluşturulmuştur (Noël vd., 2010; Jin ve Du, 2012). Kullanılan metal tuzu [PdCl(allil)]<sub>2</sub>'dir. Bu çalışmalardan yola çıkılarak farklı bir deney koşulu belirlenmiştir. Ligand olarak **8a**, metal tuzu olarak [PdCl(allil)]<sub>2</sub>, baz olarak KO<sup>t</sup>Bu, çözücü olarak da DCM seçilerek oda sıcaklığında 96 saat karıştırılmıştır. Deney sonunda alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, oluşması beklenen ürüne ait pikler gözlemlenmezken, başlangıç maddesine ait pikler görülmüş, bu nedenle deneyin sıcaklığı 50 °C'ye yükseltılarak deney tekrarlanmıştır. Deney sonunda alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda oluşacak ürüne ait piklerin bulunmadığı, nükleofil olarak kullanılan (*E*)-1,3-difenil-3-en-il asetat'ın piklerinin olduğu belirlenmiştir.

Yapılan denemeler sonucunda kiral ligand içeren Pd kompleksinin bu reaksiyonda katalitik aktiviteye sahip olmadığı görülmüştür.

#### 4.5.2. Asimetrik Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonu

Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu biaril bağlarının oluşumu için en yaygın kullanılan metotlardan biridir (Martin ve Buchwald, 2008; Molander ve Ellis, 2007; Bellina vd., 2004; Kotha vd., 2002). Asimetrik Suzuki-Miyaura reaksiyonu ise farmasötik, materyal ve supramoleküler kimyayı içeren sentetik uygulamalarda, kiral biarillerin öneminden dolayı oldukça ilgi çekicidir (Noyori, 2002; Brunel, 2005; Akiyama vd., 2004; Uruguchi ve Terada, 2004; Bringmann vd., 1999; Bringmann vd., 2005; Habaue vd., 2003; Telfer ve Kuroda, 2003).

Katalitik çalışmalarda aril halojenür türevi olarak 1-brom-2-metoksinaftalen kullanılmıştır. Literatür çalışmaları incelenerek kullanılacak çözücü sistemi ve baz belirlenmiştir. Yapılan ilk denemede Dioksan:Su (1:1) çözücü sistemi ve baz olarak KOH kullanılmıştır. **9a**'nın katalizör olarak kullanıldığı bu reaksiyon 24 saat, 40 °C'de gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda elde edilen ürünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu alındığında, spektrumda yer alan piklerin, başlangıçta kullanılan 1-brom-2-metoksinaftalene ait olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon süresinin az, sıcaklığın düşük geldiği düşünülerek süre 168 saate, sıcaklık ise 70 °C'ye yükseltilerek bir deneme daha yapılmıştır. Deney sonundan alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda oluşması gereken ürüne ait piklerin olmadığı belirlenmiştir.

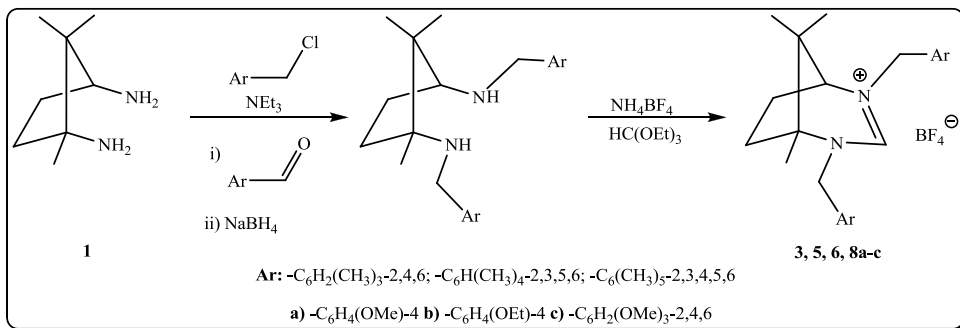
Yapılan denemeler sonucunda kiral ligand içeren Pd kompleksinin bu reaksiyonda katalitik aktiviteye sahip olmadığı görülmüştür.



## 5. SONUÇ

Bu tez kapsamında NHC ligandı içeren kaynaşmış altı-yedi-üyeli PEPPSI-tip paladyum komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, tüm komplekslerin yapıları spektroskopik analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. **7**, **9a**, **9b**, **9d** ve **9e** komplekslerinin yapıları X-ışını kırınımı analiz yöntemi ile de belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen komplekslerden **9a**'nın katalitik aktivitesi asimetrik allilik alkilasyon ve asimetrik Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunda test edilmiştir.

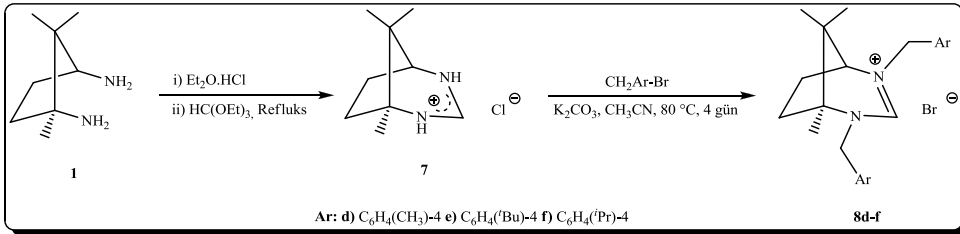
- ✓ Tezin amacı doğrultusunda ilk olarak ucuz bir başlangıç maddesi olan kiral iskelete sahip kamforik asitten Schmidt reaksiyonu ile diammin (**1**) sentezlenmiştir. Sentezlenen diammin beyaz renkli katı olup, higroskopik özellik sergilemektedir.
- ✓ Tez kapsamında NHC ligandlarının sentezi için, farklı iki yöntem izlenmiştir:



Şekil 5.1. NHC ligandlarının sentezi için uygulanan ilk yöntem

- ✓ Bu yöntemlerden ilki diamminin alkilasyonu ve ardından siklizasyonunu içermektedir. Diamminin alkilasyonu farklı süstitüyenli benzil klorürlerin, bir baz varlığında, asetonitril çözgeninde ısıtılarak ya da farklı süstitüyenli benzaldehitlerin etil alkol çözgeninde ısıtılıp NaBH<sub>4</sub> ile indirgenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen diammin türevlerinin trietil ortoformat ile halka kapanması gerçekleştirilerek NHC öncülü olan azolyum tuzları elde edilmiştir (**3**, **5**, **6**, **8a-c**). Elde edilen azolyum tuzları havaya kararlı olup, katı formdadır.

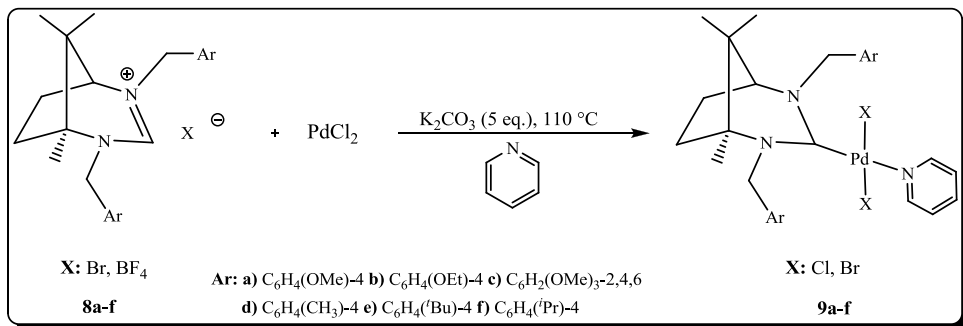
- ✓ Bu yöntemle sentezi gerçekleştirilen azolyum tuzlarının yapısı  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Bu ligandların  $^1\text{H}$ -NMR spektrumundaki karakteristik NCHN protonunun kimyasal kayma değerleri **3**, **5**, ve **6** için  $\delta = 5.0\text{-}6.0$  ppm aralığındayken, **8a-c** için  $\delta = 10.02\text{-}10.04$  ppm aralığındadır.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopisinde NCHN karbon atomu ise **3**, **5** ve **6** için  $\delta = 146.0\text{-}148.0$  ppm aralığındayken, **8a-c** için  $\delta = 159.0\text{-}163.0$  ppm aralığında rezonansa gelmiştir.
- ✓ Elde edilen azolyum tuzlarından **3**, **5**, ve **6**'nın NCHN protonu düşük asitliğe sahiptir. Asitliği düşük olan bu tuzların deprotonasyonu için yapılan pek çok denemede olumlu sonuçlar alınamamış, buna bağlı olarak da Metal-NHC kompleksleri sentezlenememiştir. Bu nedenle farklı alkil grupları içeren azolyum tuzlarının sentezine yönelinmiştir. Bu kapsamda yüksek asitliğe sahip NHC ligandlarının (**8a-c**) sentezi gerçekleştirilmiştir.
- ✓ NHC ligandlarının sentezi için kullanılan ikinci yöntem, diaminin önce halka kapanmasını, ardından alkilasyonunu içermektedir. Bu yöntemde farklı benzil bromürler ile halka kapanmış ürün olan **7**'nin, bir baz varlığında, asetonitril çözügeninde, dört gün ısıtılması ile NHC öncülü olan azolyum tuzları elde edilmiştir (**8d-f**). Elde edilen azolyum tuzları havaya kararlı olup, katı formdadır.



Şekil 5.2. NHC ligandlarının sentezi için uygulanan ikinci yöntem

- ✓ **7** ile gösterilen azolyum tuz öncülünün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumundaki karakteristik NCHN protonunun kimyasal kayma değeri  $\delta = 7.81$  ppm iken, **8d-f** için  $\delta = 10.00\text{-}10.05$  ppm aralığındadır.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopisinde NCHN karbon atomu **7** ve **8d-f** için  $\delta = 138.0\text{-}155.0$  ppm aralığında rezonansa gelmiştir.

- ✓ Tez çalışmalarının ilk aşamasını oluşturan bisiklik karben öncüllerinin sentezinden sonra bu ligandları içeren metal komplekslerinin sentezi için çok sayıda denemeler yapılmış ancak olumlu sonuçlar elde edilememiştir. Bu nedenle reaksiyon koşullarını etkilediği düşünülen parametreler değiştirilerek yeni deneyler planlanmıştır. Bu parametrelerde yer alan bazı türü (KHMDS, LDA, <sup>t</sup>BuLi, KO<sup>t</sup>Bu, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), çözücü sistemleri (THF/d<sub>8</sub>-THF, PhMe, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, DCM) ve sıcaklık (-78 °C, RT, 50 °C ve refluks) değiştirilerek yapılan çalışmalarda deprotonasyonun gerçekleşmediği alınan <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Deprotonasyon işleminde karşılaşılan bu güçleri yenmek için farklı metal tuzları ile bir seri denemeler yapılmıştır. Reaksiyon ortamında bir baza ihtiyaç duyulmayacağı Ag<sub>2</sub>O, [Rh(OMe)COD]<sub>2</sub>, [Ir(OMe)COD]<sub>2</sub> ve [Pd(ppy)OAc]<sub>2</sub> gibi metal tuzları kullanılarak yapılan çalışmalar sonucu alınan <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisinde ürün oluşumu gözlenmezken, yapıda hala azolyum tuzlarına ait olan karakteristik NCHN protonunun mevcut olduğu görülmüştür. Farklı bazlar kullanılarak, önce serbest karben eldesi, ardından [RuCl<sub>2</sub>(*p*-simen)]<sub>2</sub> metal tuzunun eklenmesiyle yapılan denemelerden de olumsuz sonuç elde edilince, deney azolyum öncülünün, bazın ve [RuCl<sub>2</sub>(*p*-simen)]<sub>2</sub> metal tuzunun birlikte ortama eklenmesiyle *in situ* olarak gerçekleştirilmiştir. Ama yine istenilen ürün elde edilememiştir. M-NHC komplekslerinin sentezi için pek çok deney yapılmasına rağmen sadece PEPPSI-tip paladyum komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.
- ✓ PEPPSI-tip paladyum kompleksleri azolyum tuzlarının (**8a-f**), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub> ve piridin varlığında 18 saat refluks edilmesiyle sentezlenmiştir (**9a-f**).



Şekil 5.3. PEPPSI-tip paladyum komplekslerinin sentezi

- ✓ Sentezlenen PEPPSI-tip paladyum komplekslerinden **9d-f** farklı iki izomer içermektedir. Genişletilmiş halkaya sahip NHC'lerin oluşturdukları komplekslerde bu tür izomerlerin oluştuğu bilinmektedir. Bu izomerlerin oranı kamfor iskeletinde yer alan  $-CH_3$  grubunun protonunun integrasyon alanına göre 50:50 olarak belirlenmiştir. **9d-f** komplekslerinde izomerleşmeye neden olan esas etkenin, benzil-sübstitüentli NHC'lerde N-C bağının sınırlı dönmesine atfedilebilir. Sentezlenen diğer PEPPSI-tip paladyum komplekslerinde (**9a-c**) böyle bir izomer oluşumu söz konusu değildir.
- ✓ **9a-f** komplekslerinin yapı analizinde  $^{13}C$ -NMR spektroskopisi oldukça yol göstericidir. Bu kompleksler için  $Pd-C_{karben}$  karbonu  $\delta = 174-176$  ppm aralığında rezonansa gelmiştir.
- ✓ **7** ligandının X-ışını kırınımı analiz yöntemi sonuçlarına göre N1-C1-N2 atomları arasındaki bağ açısı  $119.7(2)^\circ$ , C1-N1 bağ uzunluğu  $1.290(3)$  Å, C1-N2 bağ uzunluğu  $1.301(3)$  Å'dur.
- ✓ **9a, 9b, 9d** ve **9e** komplekslerinin X-ışını kırınımı analiz yöntemi sonuçlarına göre  $Pd-C_{karben}$  bağ uzunluğu sırasıyla  $1.989(15)$  Å /  $1.902(14)$  Å,  $2.00(2)$  Å,  $1.99(2)$  Å olup kompleksler kare düzlemden hafifçe sapmış koordinasyona sahiptir. Ayrıca **9a, 9b, 9d** ve **9e** komplekslerinin N1-C1-N2 bağ açıları sırasıyla  $117.7(13)^\circ$  /  $115.1(12)^\circ$ ,  $122.1(18)^\circ$ ,  $118.1(9)^\circ$  ve  $121.2(7)^\circ$ 'dir. Kaynaşmış altı-yedi-üyel N-Heterosiklik karbenlerin NCN bağ açısı  $118-122^\circ$  aralığında yer alırken, beş-üyelilerin  $104-106^\circ$  aralığında yer almaktadır. Beş-üyelili türlerin bağ açısında gözlenen bu daralma, kaynaşmış altı-yedi-üyelili karbenlerin beş-üyelilere göre daha bazik karakterde olduğunu göstermektedir. Halkadaki üye sayısına bağlı olarak bağ açısında görülen artış yapının bazlık karakterini de arttırmaktadır.
- ✓ **9a** kompleksinin Asimetrik Allilik Alkilasyon (AAA) ve Asimetrik Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında katalitik aktivitesi test edilmiş ve katalitik aktiviteye sahip olmadığı görülmüştür. Oksazolin ya da fosfin bazı ligandların kullanıldığı asimetrik çalışmalara kıyasla NHC bazı kiral ligandların bu alandaki kullanımı oldukça sınırlıdır. Bu reaksiyonlarda aktivitenin artmasını sağlayan yüksek  $\pi$ -asitliğine sahip fosfin türü ligandlardır. Fosfin ligandları güçlü  $\pi$ -alıcı ligandlar olduğu için bu tür katalitik sistemlerde

tercih edilmektedirler. Buna karşın NHC ligandları güçlü  $\sigma$ -sunucu ancak zayıf  $\pi$ -alıcı ligandlar olduklarından ve sentezlenen komplekslerin nispeten sterik engel oluşturmalarından dolayı bu reaksiyonda aktivite göstermedikleri düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- Akiyama, T., Itoh, J., Yokota, K., Fuchibe, K. 2004. Enantioselective Mannich-Type Reaction Catalyzed by a Chiral Brønsted Acid. **Angewandte Chemie International Edition**, 43: 1566-1568.
- Alder, R. W., Blake, M. E., Oliva, J. M. J. 1999. Diaminocarbenes; Calculation of Barriers to Rotation about C<sub>carbene</sub>-N Bonds, Barriers to Dimerization, Proton Affinities, and <sup>13</sup>C NMR Shifts. **The Journal of Physical Chemistry A**, 103: 11200.
- Alder, R. W. 2002. Carbene Chemistry-Diaminocarbenes: exploring structure and reactivity. **Fontis Media S.A. and Marcel Dekker INC.**, 153, New York.
- 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. **Chemical Communications**, 241-242.
- Arduengo, A. J., Harlow, R. L., Kline, M. 1991. A Stable Crystalline Carbene. **Journal of the American Chemical Society**, 113: 361-363.
- Bazinet, P., Ong, T.-G., O'Brien, J. S., Lavoie, N., Bell, E., Yap, G. P. A., Korobkov, I., Richeson, D. S. 2007. Design of Sterically Demanding, Electron-Rich Carbene Ligands with the Perimidine Scaffold. **Organometallics**, 26: 2885-2895.
- Bazinet, P., Yap, G. P. A., Richeson, D. S. 2003. Constructing a Stable Carbene with a Novel Topology and Electronic Framework. **Journal of the American Chemical Society**, 125: 13314.
- Bellina, F., Carpita, A., Rossi, R. 2004. Palladium catalysts for the Suzuki cross-coupling reaction: An overview of recent advances. **Synthesis**, 15: 2419-2440.
- Benhamou, L., Besnard, C., Kündig, E. P. 2014. Chiral PEPSI Complexes: Synthesis, Characterization, and Application in Asymmetric Suzuki-Miyaura Coupling Reactions. **Organometallics**, 33: 260-266.
- Benhamou, L., Chardon, E., Lavigne, G., Laponnaz, S. B., Cesar, V. 2011. Synthetic Routes to N-Heterocyclic Carbene Precursors. **Chemical Reviews**, 111: 2705-2733.
- Berding, J., van Dijkman, T. F., Lutz, M., Spek, A. L., Bouwman, E. 2009. N-donor functionalized N-heterocyclic carbene nickel(II) complexes in the Kumada coupling. **Dalton Transactions**, 6948-6955.

- Binobaid, A., Iglesias, M., Beetstra, D. J., Kariuki, B., Dervisi, A., Fallis, I. A., Cavell, K. J. 2009. Expanded ring and functionalised expanded ring *N*-heterocyclic carbenes as ligands in catalysis. **Dalton Transactions**, 7099-7112.
- Bonnet, L.G., Douthwaite, R.E. 2003. Synthesis of New Chiral *N*-Heterocyclic Carbene-Imine Ligands and Their Application to an Asymmetric Allylic Alkylation Reaction. **Organometallics**, 22: 4187-4189.
- Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P., Bertrand, G. 2000. Stable Carbenes. **Chemical Reviews**, 100: 39.
- Bringmann, G., Breuning, M., Tasler, S. 1999. The lactone concept: An efficient pathway to axially chiral natural products and useful reagents. **Synthesis**, 525-558.
- Bringmann, G., Price Mortimer, A. J., Keller, P. A., Gresser, M. J., Garner, J., Breuning, M. 2005. Atroposelective Synthesis of Axially Chiral Biaryl Compounds. **Angewandte Chemie International Edition**, 44: 5384.
- Brunel, J. M. 2005. BINOL: A Versatile Chiral Reagent. **Chemical Reviews**, 105: 857-898.
- Çalimsiz, S., Organ, M. G. 2011. Negishi cross-coupling of secondary alkylzinc halides with aryl/heteroaryl halides using Pd-PEPPSI-IPent. **Chemical Communications**, 47: 5181-5183.
- Cardin, D. J., Doyle, M. J., Lappert, M. F. 1972. **Chemical Communications**, 927-98.
- César, V., Bellemin-Lapponnaz, S., Gade, L. H. 2004. Chiral *N*-heterocyclic carbenes as stereodirecting ligands in asymmetric catalysis. **Chemical Society Reviews**, 33: 619.
- César, V., Lukan, N., Lavigne, G. 2008. A Stable Anionic *N*-Heterocyclic Carbene and Its Zwitterionic Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, 130: 34, 11286-11287.
- César, V., Lukan, N., Lavigne, G. 2009. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 3: 361-365.
- Chartoire, A., Frogneux, X., Boreux, A., Slawin, A. M. Z., Nolan, S. P. 2012. [Pd(IPr\*)(3-Cl-pyridinyl)Cl<sub>2</sub>]: A Novel and Efficient PEPPSI Precatalyst. **Organometallics**, 31: 6947-6951.
- Chen, J. C. C., Lin, I. J. B. 2000. Palladium Complexes Containing a Hemilabile Pyridylcarbene Ligand. **Organometallics**, 19: 5113-5121.



- Chen, M. T., Vicic, D. A., Chain, W. J., Turner, M. L., Navarro, O. 2011. Inhibited Catalyst Activation in (N-Heterocyclic carbene)PdCl<sub>2</sub>(diethylamine) Complexes by Intramolecular Hydrogen Bonding. **Organometallics**, 30: 6770-6773.
- Chen, M.-T., Vicic, D. A., Turner, M. L., Navarro, O. 2011. (N-Heterocyclic Carbene)PdCl<sub>2</sub>(TEA) Complexes: Studies on the Effect of the "Throw-Away" Ligand in Catalytic Activity. **Organometallics**, 30: 5052-5056.
- Cotton, F. A., Haefner, S. C., Matonic, J. H., Wang, X., Murillo, C. A. 1997. Structural studies of formamidine compounds: from neutral to anionic and cationic species. **Polyhedron**, 16: 541.
- Cotton, F. A., Lei, P., Murillo, C. A., Wang, L-S. 2003. Synthesis of unsymmetrical formamidines and benzamidines: structural studies of copper, cobalt and chromium complexes. **Inorganica Chimica Acta**, 349: 165-172.
- Davies, C. J. E., Page, M. J., Ellul, C. E., Mahon, M. F., Whittlesey, M. K. 2010. Ni(I) and Ni(II) ring-expanded N-heterocyclic carbene complexes: C–H activation, indole elimination and catalytic hydrodehalogenation. **Chemical Communications**, 46: 5151-5153.
- Debono, N., Labande, A., Manoury E., Daran, J-C., Poli, R. Palladium Complexes of Planar Chiral Ferrocenyl Phosphine-NHC Ligands: New Catalysts for the Asymmetric Suzuki-Miyaura Reaction. 2010. **Organometallics**, 29: 1879-1882.
- Denk, M. K., Hatano, K., Ma, M. 1999. Nucleophilic carbenes and the Wanzlick equilibrium: A reinvestigation. **Tetrahedron Letters**, 2057-2060.
- Despagnet-Ayoub, E. and Grubbs, R. H. 2004. A Stable Four-Membered N-Heterocyclic Carbene. **Journal of the American Chemical Society**, 126: 10198-10199.
- Despagnet-Ayoub, E. and Grubbs, R. H. 2005. A Ruthenium Olefin Metathesis Catalyst with a Four-Membered N-Heterocyclic Carbene Ligand. **Organometallics**, 24: 338–340.
- Diez-Gonzalez, S., Marion, N., Nolan, S. P. 2007. Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: A quest for understanding. **Coordination Chemistry Reviews**, 251: 874-883.
- Diez-Gonzalez, S., Marion, N., Nolan, S. P. 2009. N-Heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis. **Chemical Reviews**, 109: 3612-3676.

- Doğan, Ö., Gürbüz, N., Özdemir, İ., Çetinkaya, B. 2009. New functionalized *N*-heterocyclic carbene ligands for arylation of benzaldehydes. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 46: 186-190.
- Douthwaite, R. E., Haussinger, D., Green, M. L. H., Silcock, P. J., Gomes, P. T., Martins, A. M., Danopolous, A. A. 1999. Cationic Nickel(II) Complexes of Chelating *N*-Heterocyclic Carbenes. **Organometallics**, 18: 4584.
- Dunsford, J. J., Cavell, K. J. 2011. Expanded ring *N*-heterocyclic carbenes: A comparative study of ring size in palladium (0) catalysed Mizoroki–Heck coupling. **Dalton Transactions**, 40: 9131-9135.
- Dunsford, J. J., Cavell, K. J., Kariuki, B. M. 2012. Gold(I) Complexes Bearing Sterically Imposing, Saturated Six- and Seven-Membered Expanded Ring *N*-Heterocyclic Carbene Ligands. **Organometallics**, 31: 4118-4121.
- Enders, D., Gielen, H., Breuner, K. 1997. Catalytic Asymmetric hydrosilylation with (triazolinylidene)rhodium Complexes Containing an Axis of Chirality. **Tetrahedron: Asymmetry**, 8: 3571-3574.
- Enders, D., Breuer, K., Raabe, G., Runsink, J., Teles, J. H., Melder, J.-P., Ebel, K., Brode, S. 1995. Preparation, Structure, and Reactivity of 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ylidene, a New Stable Carbene. **Angewandte Chemie International Edition in English**, 34:1021-1023.
- Farrugia, L. J. 1997. ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). **Journal of Applied Crystallography**, 30: 565.
- Farrugia, L. J. 2012. WinGX and ORTEP for Windows: an update. **Journal of Applied Crystallography**, 45: 849-854.
- Fischer, E. O., Maasböl, A. 1964. On the existence of a Tungsten carbonyl carbene complexes. **Angewandte Chemie International Edition**, 3: 580.
- Flahaut, A., Baltaze, J.-P., Roland, S., Mangeney, P. 2006. Synthesis of chiral imino- and amino-imidazolium salts and of chelating amino-*N*-heterocyclic carbene palladium(II) complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, 691: 3498-3508.
- Flahaut, A., Roland, S., Mangeney, P. 2007a. Palladium catalyzed asymmetric allylic alkylation using chelating *N*-Heterocyclic carbene-amino ligands. **Tetrahedron: Asymmetry**, 18: 229-236.

- Flahaut, A., Roland, S., Mangeney, P. 2007b. Allylic alkylation and amination using mixed (NHC)(phosphine) palladium complexes under biphasic conditions. **Journal of Organometallic Chemistry**, 692: 5754-5762.
- Frémont, P., Marion, N., Nolan, S. P. 2009. Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, 253: 862-892.
- Habaue, S., Seko, T., Okamoto, Y. 2003. Copper(I)-Catalyzed Asymmetric Oxidative Coupling Polymerization of 2,3-Dihydroxynaphthalene Using Bisoxazoline Ligands. **Macromolecules**, 36: 2604-2608.
- Hahn, F. E. and Jahnke, M. C. 2008. Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination. Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, 47: 3122-3172.
- Herrmann, W. A., Goossen, L. J., Köcher, C., Artus, G. R. J. 1996. Chiral Heterocyclic Carbene in Asymmetric homogeneous Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, 35: 2805-2807.
- Herrmann, W. A. 2002. N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, 41: 1290-1309.
- Herrmann, W. A., Elison, M., Fischer, J., Kocher, C., Artus, G. R. J. 1995. Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes-A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, 34: 2371.
- Herrmann, W. A., Goossen, L. J., Spiegler, M. 1997. Functionalized imidazoline-2-ylidene complexes of rhodium and palladium. **Journal of Organometallic Chemistry**, 547: 357.
- Herrmann, W. A., Kocher, C., Gooßen, L. J., Artus, G. R. J. 1996. Heterocyclic Carbenes: A High-Yielding Synthesis of Novel, Functionalized N-Heterocyclic Carbenes in Liquid Ammonia. **Chemistry A European Journal**, 2: 1627-1636.
- Herrmann, W. A., Schneider, S. K., Öfele, K., Sakamoto, M., Herdtweck, E. 2004. First silver complexes of tetrahydropyrimid-2-ylidenes. **Journal of Organometallic Chemistry**, 689: 15, 2441-2449.
- Hudnall, T. W., Bielawski, C. W. 2009. An N,N'-Diamidocarbene: Studies in C-H Insertion, Reversible Carbonylation, and Transition-Metal Coordination Chemistry. **Journal of the American Chemical Society**, 131: 44, 16039-16041.

- 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. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 1913-1919.
- Iglesias, M., Beetstra, D. J., Knight, J. C., Ooi, L.-L., Stasch, A., Coles, S., Male, L., Hursthouse, M. B., Cavell, K. J., Dervisi, A., Fallis, I. A. 2008. Novel Expanded Ring N-Heterocyclic Carbenes: Free Carbenes, Silver Complexes, And Structures. **Organometallics**, 27: 3279-3289.
- Iglesias, M., Beetstra, D. J., Stasch, A., Horton, P. N., Hursthouse, M. B., Coles, S. J., Cavell, K. J., Dervisi, A., Fallis, I. A. 2007. First Examples of Diazepanylidene Carbenes and Their Late-Transition-Metal Complexes. **Organometallics**, 26: 4800-4809.
- Jazzar, R., Liang, H., Donnadiou, B., Bertrand, G. 2006. A new synthetic method for the preparation of protonated-NHCs and related compounds. **Journal of Organometallic Chemistry**, 691: 14, 3201-3205.
- Jin, Y., Du, D.-M. 2012. The synthesis of phosphine oxide-linked bis(oxazoline) ligands and their application in asymmetric allylic alkylation. **Tetrahedron**, 68: 3633-3640.
- Kekse, E. C., Zenkina, O. V., Wang, R., Crudden, C. M. 2012. Synthesis and structure of palladium 1,2,3-triazol-5-ylidene mesionic carbene PEPPSI complexes and their catalytic applications in the Mizoroki-Heck reactions. **Organometallics**, 31: 6215-6221.
- Kolychev, E. L., Portnyagin, I. A., Shuntikov, V. V., Khrustalev, V. N., Nechaev, M. S. 2009. Six- and seven-membered ring carbenes: Rational synthesis of amidinium salts, generation of carbenes, synthesis of Ag(I) and Cu(I) complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, 69: 2454-2462.
- Kolychev, E. L., Shuntikov, V. V., Khrustalev, V. N., Bush, A. A., Nechaev, M. S. 2011. Dual reactivity of N-heterocyclic carbenes towards copper(II) salts. **Dalton Transactions**, 40: 3074-3076.
- Kotha, S., Lahiri, K., Kashinath, D. 2002. Recent applications of the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis. **Tetrahedron**, 58: 9633-9695.
- Ku, R. Z., Huang, J. C., Cho, J. Y., Kiang, F. M., Reddy, K. R., Chen, Y. C., Lee, K. J., Lee, J. H., Lee, G. H., Peng, S. M., Liu, S. T. 1999. Metal Ion Mediated Transfer and Cleavage of Diaminocarbene Ligands. **Organometallics**, 18: 2145.

- Kühl, O. 2010. Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes. **Wiley-VCH**, Weinheim.
- Kuhn, N., Kratz, T. 1993. Synthesis of Imidazol-2-ylidenes by Reduction of Imidazole-2(3*H*)-thiones. **Synthesis**, 561.
- Kumar, A., Katari, M., Ghosh, P. 2013. Understanding the lability of a trans bound pyridine ligand in a saturated six-membered N-heterocyclic carbene based (NHC)PdCl<sub>2</sub>(pyridine) type complex: A case study. **Polyhedron**, 52: 524-529.
- Lee, H. M., Chiu, P. L., Hu, C-H., Lai, C-L., Chou, Y.C. 2005. Synthesis and structural characterization of metal complexes based on pyrazole/imidazolium chlorides. **Journal of Organometallic Chemistry**, 690: 403.
- Li, S. J., Zhong, J. H., Wang, Y. G. 2006. Synthesis of new chiral N-heterocyclic carbenes from naturally occurring podophyllotoxin and their application to asymmetric allylic alkylation. **Tetrahedron: Asymmetry**, 17: 1650-1654.
- Li, Y., Tang, J., Gu, J., Wang, Q., Sun, P., Zhang, D. 2014. Chiral 1,2-Cyclohexane-Bridged Bis-NHC Palladium Catalysts for Asymmetric Suzuki–Miyaura Coupling: Synthesis, Characterization, and Steric Effects on Enantiocontrol. **Organometallics**, 33: 876-884.
- Lu, W. Y. 2012. Synthesis, characterisation and analysis of structurally imposing eight-membered ring heterocyclic carbenes: Salts, free carbenes, metal complexes and catalysis. **School of Chemistry Cardiff University**, Ph.D. Thesis, United Kingdom.
- Lu, W. Y., Cavell, K. J., Wixey, J. S., Kariuki, B. 2011. First Examples of Structurally Imposing Eight-Membered-Ring (Diazocanylidene) N-Heterocyclic Carbenes: Salts, Free Carbenes, and Metal Complexes. **Organometallics**, 30: 5649-5655.
- Mag, M., Wurst, K., Onania, K. H., Buchmeiser, M. R. 2004. 1,3-Dialkyl- and 1,3-Diaryl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene Rhodium(I) and Palladium(II) Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity. **Chemistry A European Journal**, 10: 1256-1266.
- Magill, A. M., McGuinness, D. S., Cavell, K. J., Britovsek, G. J. P., Gibson, V. C., White, A. J. P., Williams, D. J., White, A. H., Skelton, B. W. 2001. Palladium(II) complexes containing mono-, bi- and tridentate carbene ligands. Synthesis, characterisation and application as catalysts in C-C coupling reactions. **Journal of Organometallic Chemistry**, 617-618: 546-60.

- Magill, A. M., Cavell, K. J., Yates, B. F. 2004. Basicity of Nucleophilic Carbenes in Aqueous and Nonaqueous Solvents Theoretical Predictions. **Journal of the American Chemical Society**, 126: 28, 8717-8724.
- Martin, R., Buchwald, S. L. 2008. Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions Employing Dialkylbiaryl Phosphine Ligands. **Accounts of Chemical Research**, 41: 1461-1473.
- Mauduit, M., Clavier, H. 2006. Asymmetric catalysis with Metal N-Heterocyclic Carbene Complexes, N- Heterocyclic Carbene in Synthesis. **Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA**, Weinheim, 304.
- McGuinness, D. S., Cavell, K. J. 2000. Donor-Functionalized Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium(II): Efficient Catalysts for C-C Coupling Reactions. **Organometallics**, 19: 741-748.
- Miyaura, N., Suzuki, A. 1979a. Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalysts. **Journal of the Chemical Society**, 866-867.
- Miyaura, N., Suzuki, A. 1979b. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. **Tetrahedron Letters**, 20: 36, 3437-3440.
- Moerdyk, J. P., Bielawski, C. W. 2011. Olefin Metathesis Catalysts Containing N,N'-Diamidocarbenes. **Organometallics**, 30: 8, 2278-2284.
- Molander, G. A., Ellis, N. 2007. Organotrifluoroborates: Protected Boronic Acids That Expand the Versatility of the Suzuki Coupling Reaction. **Accounts of Chemical Research**, 40: 275-286.
- Newman, P. D., Cavell, K. J., Kariuki, B. M. 2010. Metal Complexes of Chiral NHCs Containing a Fused Six- and Seven-Membered Central Ring. **Organometallics**, 29: 2724.
- Newman, P. D., Cavell, K. J., Kariuki, B. M. 2012. Monovalent chiral-at-copper complexes: halide-controlled diastereoselectivity. **Chemical Communications**, 48: 6511-6513.
- Noël, T., Bert, K., Van der Eycken, E., Van der Eycken, J. 2010. Imidate–Phosphanes as Highly Versatile N,P Ligands and Their Application in Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation Reactions. **European Journal of Organic Chemistry**, 4056-4061.
- Nolan, S. P. 2006. N- Heterocyclic Carbene in Synthesis. **Wiley-VCH**, Weinheim, 304.

- Normand, A. T., Cavell, K. J. 2008. Donor-functionalised N-Heterocyclic carbene complexes of group 9 and 10 metals in catalysis: trends and directions. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2781-2800.
- Noyori, R. 2002. Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, 41: 2008-2022.
- Nyce, G. W., Csihony, S., Waymouth, R. M., Hedrick, J. L. 2004. A General and Versatile Approach to Thermally Generated N-Heterocyclic Carbenes. **Chemistry A European Journal**, 10: 4073.
- Oestreich, M. 2009. The Mizoroki-Heck reaction. **John Wiley & Sons, Ltd.**, 569, Chichester, UK.
- Orelli, L. R., Garcia, M. B., Perillo, I. A. 2000. Synthesis of 1-Aryl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidines and 1-Aryl-3-substituted 1,4,5,6-Tetrahydropyrimidinium Salts. **Heterocycles**, 53: 2437.
- Organ, M. G., Avola, S., Dubovyk, I., Hadei, N., Kantchev, E. A. B., O'Brien, C.J., Valente, C. 2006. A user-friendly, all-purpose Pd-NHC precatalysts for the Negishi reaction: a step towards a universal cross-coupling catalyst. **Chemistry A European Journal**, 12: 4749-4755.
- Organ, M. G., Calimsiz, S., Sayah, M., Hoi, K. H., Lough, A. J. 2009. Pd-PEPPSI-IPent: An Active, Sterically Demanding Cross-Coupling Catalyst and Its Application in the Synthesis of Tetra-Ortho-Substituted Biaryls. **Angewandte Chemie International Edition**, 48: 2383-2387.
- Öfele, K. 1968. 1,3-Dimethyl-4-imidazolinyliiden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer Übergangsmetall-carben-komplex. **Journal of Organometallic Chemistry**, 12: P42-P43.
- Özdemir, İ., Gök, Y., Özeroğlu, Ö., Kaloğlu, M., Doucet, H., Bruneau, C. 2010. N-Heterocyclic Carbenes: Useful Ligands for the Palladium-Catalysed Direct C5 Arylation of Heteroaromatics with Aryl Bromides or Electron-Deficient Aryl Chlorides. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 1798-1805.
- Park, J. K., Lackey, H. H., Ondrusek, B. A., McQuade, D. T. 2011. Stereoconvergent Synthesis of Chiral Allylboronates from an E/Z Mixture of Allylic Aryl Ethers Using a 6-NHC-Cu(I) Catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, 133: 8, 2410-2413.
- Peris, E. 2007. Routes to N-Heterocyclic Carbene Complexes. **Topics in Organometallic Chemistry**, 21: 83-116.

- Perry, M. C. and Burgess, K. 2003. Chiral N-Heterocyclic carbene-transition metal complexes in asymmetric catalysis. **Tetrahedron: Asymmetry**, 14: 951-961.
- Powell, M. T., Hou, D. R., Perry, M. C., Cui, X., Burgess, K. 2001. Chiral Imidazolylidene Ligands for Asymmetric hydrogenation of Aryl Alkene. **Journal of the American Chemical Society**, 123: 8878-8879.
- Reddy, P. V. G., Tabassum, S., Blanrue, A., Wilhelm, R. 2009. New enantiopure NHCs derived from camphor. **Chemical Communications**, 5910-5912.
- Ros, A., Monge, D., Alcarazo, M., Alvarez, E., Lassaletta, J. M., Fernández, R. 2006. Synthesis, Structure, and Applications of N-Dialkylamino-N'-alkylimidazol-2-ylidenes as a New Type of NHC Ligands. **Organometallics**, 25:6039-6046.
- Rosen, E. L., Varnado, C. D., Tennyson, A. G., Khramov, D. M., Kamplain, J. W., Sung, D. H., Cresswell, P. T., Lynch, V. M., Bielawski, C. W. 2009. Redox-Active N-Heterocyclic Carbenes: Design, Synthesis, and Evaluation of Their Electronic Properties. **Organometallics**, 28: 6695.
- Samphord, K. R. 2013. Novel Expanded Ring N-Heterocyclic Carbenes; Coordination and Application in Catalysis. **School of Chemistry Cardiff University**, Ph.D. Thesis, United Kingdom.
- Sato, Y., Mori, M. 2003. N-Heterocyclic carbenes as ligands in palladium-catalyzed Tsuji-Trost allylic substitution. **Journal of Organometallic Chemistry**, 690: 5753-5758.
- Sato, Y., Yoshino, T., Mori, M. 2005. Pd-catalyzed allylic substitution using nucleophilic N-heterocyclic carbene as a ligand. **Organic Letters**, 5: 31-33.
- Scarborough, C. C., Grady, M. J. W., Guzei, I. A., Gandhi, B. A., Bunel, E. E., Stahl, S. S. 2005. Pd(II) Complexes Possessing a Seven-Membered N-Heterocyclic Carbene Ligand. **Angewandte Chemie International Edition**, 44: 5269-5272.
- Scarborough, C. C., Popp, B. V., Guzei, I. A., Stahl, S. S. 2005. Development of 7-membered N-heterocyclic carbene ligands for transition metals. **Journal of Organometallic Chemistry**, 690: 6143-6155.
- Scarborough, C. C., Guzei, I. A., Stahl, S. S. 2009. Synthesis and isolation of a stable, axially-chiral seven-membered N-heterocyclic carbene. **Dalton Transactions**, 2284-2284.



- Schrock, R. R. 1974. Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular alpha-hydrogen abstraction. **Journal of the American Chemical Society**, 96: 21, 6796.
- Schwarz, J., Bohm, V. P. W., Gardiner, M. G., Grosche, M., Herrmann, W. A., Hieringer, W., Raudaschl-Sieber, G. 2000. Polymer-Supported Carbene Complexes of Palladium: Well-Defined, Air-Stable, Recyclable Catalysts for the Heck Reaction. **Chemistry A European Journal**, 6: 1773.
- Sheldrick, G. M. 2008. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica**, A64: 112-122.
- Siemeling, U., Farber, C., Bruhn, C. 2009. A stable crystalline N-heterocyclic carbene with a 1,10-ferrocenediyl backbone. **Chemical Communications**, 98.
- Siemeling, U., Färber, C.; Bruhn, C., Fürmeier, S., Schulz, T., Kurlemann, M., Tripp, S. 2012. Group 10 Metal Complexes of a Ferrocene-Based N-Heterocyclic Carbene: Syntheses, Structures and Catalytic Applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 1413-1422.
- Sonogashira, K., Tohda, Y., Hagihara, N. 1975. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. **Tetrahedron Letters**, 4467.
- Spek, A. L., 2009. Structure validation in chemical crystallography. **Acta Crystallographica**, D65: 148-155.
- Telfer, S. G., Kuroda, R. 2003. 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol and 2,2'-diamino-1,1'-binaphthyl: versatile frameworks for chiral ligands in coordination and metallocsupramolecular chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, 242: 33-46.
- Toselli, N., Martin, D., Buono, G. 2008. Looking for a Synergic Effect between NHCs and Chiral P-Ligands. **Organic Letters**, 10: 1453-1456.
- Trost, B. M.; Zhang, T.; Sieber, J. D. 2010. Catalytic asymmetric allylic alkylation employing heteroatom nucleophiles: a powerful method for C-X bond formation. **Chemical Science**, 1: 427-440.
- Uraguchi, D., Terada, M. 2004. Chiral Brønsted Acid-Catalyzed Direct Mannich Reactions via Electrophilic Activation. **Journal of the American Chemical Society**, 126: 5356-5357.

- Wang H. M. J., Lin, I. J. B. 1998. Facile Synthesis of Silver(I)-Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents. **Organometallics**, 17: 972.
- Wang, R., Zeng, Z., Twamley, B., Piekarski, M. M., Shreeve, J. M. 2007. Synthesis and Characterization of Pyrazolyl-Functionalized Imidazolium-Based Ionic Liquids and Hemilabile (Carbene)palladium(II) Complex Catalyzed Heck Reaction. **European Journal of Organic Chemistry**, 655.
- Wanzlick, H. W. 1962. Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, 1: 75-80.
- Wanzlick, H. W. and Schikora, E. 1961. Ein nucleophiles Carben. **Chemische Berichte**, 94: 2389-2393.
- Wanzlick, H.-W. and Schikora, E. 1960. Ein neuer Zugaang Carben-Chemie. **Angewandte Chemie**, 72: 494.
- Wanzlick, H.W., Kleiner, H. J. 1961. Nucleophile Carben-Chemie Darstellung des Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinylden-(2)]. **Angewandte Chemie**, 73: 493-493.
- Weskamp, T., Böhm, V. P. W., Herrmann, W. A. 2000. N-Heterocyclic carbenes: state of the art in transition-metal-complex synthesis. **Journal of Organometallic Chemistry**, 600: 12.
- Weskamp, T., Schattenmann, W. C., Spiegler, M., Herrmann, W. A. 1998. A Novel Class of Ruthenium Catalysts for Olefin Metathesis. **Angewandte Chemie International Edition**, 37: 2490.
- Yang, C., Lee, H. M., Nolan, S. P. 2001. Highly Efficient Heck Reactions of Aryl Bromides with *n*-Butyl Acrylate Mediated by a Palladium/Phosphine-Imidazolium Salt System. **Organic Letters**, 3: 1511.
- Yang, L., Guan, P., He, P., Chen, Q., Cao, C., Peng, Y., Shi, Z., Pang, G., Shi, Y. 2012. Synthesis and characterization of novel chiral NHC-palladium complexes and their application in copper-free Sonogashira reactions. **Dalton Transactions**, 41: 5020-5025.
- Yang, L., Li, Y., Chen, Q., Du, Y., Cao, C., Shi, Y., Pang, G. 2013. Sonogashira/hydroarylation sequential reactions: catalyzed by NHC-Pd complexes. **Tetrahedron**, 69: 5178-5184.

- Yang, L., Li, Y., Chen, Q., Zhao, J., Cao, C., Shi, Y., Pang, G. 2013. Synthesis and characterization of a series of chiral NHC–Pd complexes derived from L-phenylalanine. **Transition Metal Chemistry**, 38: 367-375.
- Yaşar, S., Özdemir, İ., Çetinkaya, B., Renaud, J-L., Bruneau, C. 2008. Benzylic Imidazolidinium, 3,4,5,6-Tetrahydropyrimidinium and Benzimidazolium Salts: Applications in Ruthenium-Catalyzed Allylic Substitution Reactions. **European Journal of Organic Chemistry**, 2142-2149.



## EKLER

Ek 1. 7 Bileşiğine ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

<b>Moleküler Formül</b>	$C_9H_{17}Cl_1N_2$
<b>Formül Ağırlığı (akb)</b>	188.69
<b>Sıcaklık (°K)</b>	296
<b>X-Işını Dalgaboyu (Å)</b>	0.71073 MoK $\alpha$
<b>Kırınım Toplama Yöntemi</b>	$\omega$ taraması
<b>Kristal Sistemi</b>	Ortorombik
<b>Uzay Grubu</b>	$P2_12_12_1$
<b><math>a, b, c</math> (Å)</b>	7.5399(3), 10.8135(6), 12.9236(5)
<b><math>\alpha, \beta, \gamma</math> (°)</b>	90, 90, 90
<b><math>V</math> (Å<sup>3</sup>)</b>	1053.70(8)
<b><math>Z</math></b>	4
<b><math>D_{\text{hesaplanan}}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.189
<b><math>\mu</math> Soğurma Katsayısı (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.316
<b><math>F_{000}</math></b>	408
<b>Kristal Boyutları (mm<sup>3</sup>)</b>	0.68 × 0.36 × 0.28
<b>Veri Toplama <math>\theta</math> Aralığı (°)</b>	2.456-28.436
<b>İndeks Aralığı</b>	$-10 \leq h \leq 10$ ; $-14 \leq k \leq 14$ ; $-17 \leq l \leq 17$
<b>Ölçülen Yansımalar</b>	19072
<b>Bağımsız Yansımalar</b>	2652
<b>Gözlenen Yansımalar [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	2326
<b>Soğurma Düzeltmesi</b>	İntegrasyon (X-RED32)
<b><math>T_{\text{min}}, T_{\text{max}}</math></b>	0.9232, 0.8225
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0.040
<b>Arıtım Yöntemi</b>	En küçük kareler yöntemi
<b>Veri/Sınırlama/Parametre</b>	2652/1/117
<b><math>S</math></b>	1.06
<b>Son <math>R</math> indeksi [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	$R_1 = 0.0355$ , $wR_2 = 0.0924$
<b><math>R</math> indeksi (tüm veri)</b>	$R_1 = 0.0420$ , $wR_2 = 0.0955$
<b><math>\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}</math> (e/Å<sup>3</sup>)</b>	0.129-0.197

## Ek 2. 9a Bileşiğine ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

<b>Moleküler Formül</b>	C <sub>30</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Pd
<b>Formül Ağırlığı (akb)</b>	648.92
<b>Sıcaklık (°K)</b>	296
<b>X-Işını Dalgaboyu (Å)</b>	0.71073 MoK $\alpha$
<b>Kırınım Toplama Yöntemi</b>	$\omega$ taraması
<b>Kristal Sistemi</b>	Monoclinic
<b>Uzay Grubu</b>	P2 <sub>1</sub>
<b>a, b, c (Å)</b>	10.1647(4), 25.4307(9), 11.8373(6)
<b><math>\alpha, \beta, \gamma</math> (°)</b>	90, 98.761, 90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	3024.2(2)
<b>Z</b>	4
<b>D<sub>hesaplanan</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.425
<b><math>\mu</math> Soğurma Katsayısı (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.821
<b>F<sub>000</sub></b>	1336
<b>Kristal Boyutları (mm<sup>3</sup>)</b>	0.540 x 0.300 x 0.020
<b>Veri Toplama <math>\theta</math> Aralığı (°)</b>	1.601-27.970
<b>İndeks Aralığı</b>	-13 $\leq h \leq$ 13; -29 $\leq k \leq$ 33; -15 $\leq l \leq$ 15
<b>Ölçülen Yansıma</b>	22395
<b>Bağımsız Yansıma</b>	12174
<b>Gözlenen Yansıma [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	5172
<b>Soğurma Düzeltmesi</b>	İntegrasyon (X-RED32)
<b>T<sub>min</sub>, T<sub>max</sub></b>	0.9864, 0.7117
<b>R<sub>int</sub></b>	0.083
<b>Arıtım Yöntemi</b>	En küçük kareler yöntemi
<b>Veri/Sınırlama/Parametre</b>	12174 / 16 / 685
<b>S</b>	0.83
<b>Son R indeksi [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	R1 = 0.0515, wR2 = 0.0696
<b>R indeksi (tüm veri)</b>	R1 = 0.1434, wR2 = 0.0833
<b><math>\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}</math> (e/Å<sup>3</sup>)</b>	0.618-0.333

Ek 3. 9b Bileşimine ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

<b>Moleküler Formül</b>	$C_{32}H_{41}C_{12}N_3O_2Pd$
<b>Formül Ağırlığı (akb)</b>	676.98
<b>Sıcaklık (°K)</b>	296
<b>X-Işını Dalgaboyu (Å)</b>	0.71073 MoK $\alpha$
<b>Kırınım Toplama Yöntemi</b>	$\omega$ taraması
<b>Kristal Sistemi</b>	Monoclinic
<b>Uzay Grubu</b>	$P2_1$
<b><i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i> (Å)</b>	12.8420 (8), 8.1779 (5), 18.5858 (10)
<b><math>\alpha</math>, <math>\beta</math>, <math>\gamma</math> (°)</b>	90, 109.959, 90
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>)</b>	1834.65 (19)
<b><i>Z</i></b>	2
<b><i>D</i><sub>hesaplanan</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.225
<b><math>\mu</math> Soğurma Katsayısı (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.680
<b><i>F</i><sub>000</sub></b>	700
<b>Kristal Boyutları (mm<sup>3</sup>)</b>	0.530 x 0.240 x 0.090
<b>Veri Toplama <math>\theta</math> Aralığı (°)</b>	21.687- 25.498
<b>İndeks Aralığı</b>	$-15 \leq h \leq 15$ ; $-9 \leq k \leq 9$ ; $-22 \leq l \leq 22$
<b>Ölçülen Yansıma</b>	12566
<b>Bağımsız Yansıma</b>	6841
<b>Gözlenen Yansıma [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	3527
<b>Soğurma Düzeltmesi</b>	İntegrasyon ( <i>X-RED32</i> )
<b><i>T</i><sub>min</sub>, <i>T</i><sub>max</sub></b>	0.9505-0.8125
<b><i>R</i><sub>int</sub></b>	0.092
<b>Arıtım Yöntemi</b>	En küçük kareler yöntemi
<b>Veri/Sınırlama/Parametre</b>	2652/1/117
<b><i>S</i></b>	1.055
<b>Son <i>R</i> indeksi [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	$R1 = 0.0962$ , $wR2 = 0.2135$
<b><i>R</i> indeksi (tüm veri)</b>	$R1 = 0.1627$ , $wR2 = 0.2460$
<b><math>\Delta\rho_{max}</math>, <math>\Delta\rho_{min}</math> (e/Å<sup>3</sup>)</b>	1.571-0.465

## Ek 4. 9d Bileşimine ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

<b>Moleküler Formül</b>	C <sub>30</sub> H <sub>37</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Pd
<b>Formül Ağırlığı (akb)</b>	705.84
<b>Sıcaklık (°K)</b>	296
<b>X-Işını Dalgaboyu (Å)</b>	0.71073 MoK $\alpha$
<b>Kırınım Toplama Yöntemi</b>	$\omega$ taraması
<b>Kristal Sistemi</b>	Triclinic
<b>Uzay Grubu</b>	<i>P</i> -1
<b><i>a, b, c</i> (Å)</b>	10.5770, 11.5600(10), 14.7300(10)
<b><math>\alpha, \beta, \gamma</math> (°)</b>	67.141(4), 72.787(4), 63.482(4)
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>)</b>	1468.5(2)
<b><i>Z</i></b>	2
<b><i>D</i><sub>hesaplanan</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.596
<b><math>\mu</math> Soğurma Katsayısı (mm<sup>-1</sup>)</b>	3.376
<b><i>F</i><sub>000</sub></b>	708
<b>Kristal Boyutları (mm<sup>3</sup>)</b>	0.630 x 0.400 x 0.050
<b>Veri Toplama <math>\theta</math> Aralığı (°)</b>	2.064 -28.028
<b>İndeks Aralığı</b>	-13 $\leq h \leq$ 13; -15 $\leq k \leq$ 15; -19 $\leq l \leq$ 19
<b>Ölçülen Yansıma</b>	22630
<b>Bağımsız Yansıma</b>	7071
<b>Gözlenen Yansıma [<i>I</i> &gt; 2<math>\sigma</math>(<i>I</i>)]</b>	4304
<b>Soğurma Düzeltmesi</b>	İntegrasyon ( <i>X-RED32</i> )
<b><i>T</i><sub>min</sub>, <i>T</i><sub>max</sub></b>	0.8469-0.2125
<b><i>R</i><sub>int</sub></b>	0.0901
<b>Arıtım Yöntemi</b>	En küçük kareler yöntemi
<b>Veri/Sınırlama/Parametre</b>	7071 / 138 / 374
<b><i>S</i></b>	1.084
<b>Son <i>R</i> indeksi [<i>I</i> &gt; 2<math>\sigma</math>(<i>I</i>)]</b>	R1 = 0.0918, wR2 = 0.2806
<b><i>R</i> indeksi (tüm veri)</b>	R1 = 0.1344, wR2 = 0.3117
<b><math>\Delta\rho_{\max}</math>, <math>\Delta\rho_{\min}</math> (e/Å<sup>3</sup>)</b>	0.797-1.992



## Ek 4. 9e Bileşiğine ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

<b>Moleküler Formül</b>	C <sub>36</sub> H <sub>49</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Pd
<b>Formül Ağırlığı (akb)</b>	701.08
<b>Sıcaklık (°K)</b>	296
<b>X-Işını Dalgaboyu (Å)</b>	0.71073 MoK $\alpha$
<b>Kırınım Toplama Yöntemi</b>	$\omega$ taraması
<b>Kristal Sistemi</b>	Monoklinik
<b>Uzay Grubu</b>	P2 <sub>1</sub>
<b><i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i> (Å)</b>	12.8184(6), 17.0925(5), 17.6461(8)
<b><math>\alpha</math>, <math>\beta</math>, <math>\gamma</math> (°)</b>	90, 106.979, 90
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>)</b>	3697.7(3)
<b><i>Z</i></b>	4
<b><i>D</i><sub>hesaplanan</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.259
<b><math>\mu</math> Soğurma Katsayısı (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.673
<b><i>F</i><sub>000</sub></b>	1464
<b>Kristal Boyutları (mm<sup>3</sup>)</b>	0.711 x 0.507 x 0.042
<b>Veri Toplama <math>\theta</math> Aralığı (°)</b>	1.661-25.499
<b>İndeks Aralığı</b>	15 ≤ <i>h</i> ≤ 15; -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20; -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
<b>Ölçülen Yansıma</b>	47333
<b>Bağımsız Yansıma</b>	13797
<b>Gözlenen Yansıma [<i>I</i> &gt; 2<math>\sigma</math>(<i>I</i>)]</b>	10002
<b>Soğurma Düzeltmesi</b>	İntegrasyon ( <i>X-RED32</i> )
<b><i>T</i><sub>min</sub>, <i>T</i><sub>max</sub></b>	0.9692, 0.6552
<b><i>R</i><sub>int</sub></b>	0.1288
<b>Arıtım Yöntemi</b>	En küçük kareler yöntemi
<b>Veri/Sınırlama/Parametre</b>	13797 / 398 / 867
<b><i>S</i></b>	1.05
<b>Son <i>R</i> indeksi [<i>I</i> &gt; 2<math>\sigma</math>(<i>I</i>)]</b>	R1 = 0.0979, wR2 = 0.2534
<b><i>R</i> indeksi (tüm veri)</b>	R1 = 0.1240, wR2 = 0.2794
<b><math>\Delta\rho_{\max}</math>, <math>\Delta\rho_{\min}</math> (e/Å<sup>3</sup>)</b>	1.731-1.533



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Rukiye FIRINCI

Doğum Yeri ve Tarihi: Salihli / 09.02.1983

### EĞİTİM DURUMU

**Lisans Öğrenimi:** Adnan Menderes Üniversitesi, FEF., Kimya Bölümü;  
2002-2006.

**Yüksek Lisans Öğrenimi:** Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
KimyaAnabilim Dalı; 2006-2008.

**Bildiği Yabancı Diller:** İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar

-SCI

- Günay M.E., **Gümüşada R.**, Özdemir N., Dinçer M., Çetinkaya B. 2009. Synthesis, X-ray structures, and Catalytic Activities of ( $\kappa$ -C,N)-palladacycles bearing imidazol-2-ylidenes. **Journal of Organometallic Chemistry**, 694: 2343-2349.
- Günay M.E., **Gümüşada R.**, Özdemir N., Dinçer M., Çetinkaya B. 2009. New ( $\kappa^2$ -C,N)-palladacyclic complexes with benzimidazol-2-ylidene ligand: synthesis, crystal structures and characterization. **Inorg. Chem. Commun.** 12: 990-993.

- Akyılmaz E., Günay M.E., Asav E., **Gümüşada R.**, Cysteamine–palladium complex ([Pd( $\mu$ -OAc)(ppy)]<sub>2</sub>, ppy:2-phenylpyridine, PhMe)-modified peroxidase biosensor immobilized on a gold electrode, **Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology**.(doi:10.3109/21691401.2013.815193).
- **Gümüşada R.**, Özdemir N., Günay M. E., Dinçer M., Soylu M. S., Çetinkaya B. 2014. Synthesis, Characterization and Catalytic Activities of Pd(II) Complexes with *N*-Allyl Functionalized Imidazol-2-ylidenes. **Applied Organometallic Chem.** 28, 324-331.

Diğer

b) Bildiriler

-Ulusal

- **Gümüşada R.**, Günay M.E., Çetinkaya B., "N-Heterosiklik Karben (NHC) Ligandı Bağlı Paladasiklik Kompleksler", XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Poster, 8/10/2008.
- **Gümüşada R.**, Günay M.E., Çetinkaya B., "N-Heterosiklik Karben (NHC) Ligandı Bağlı Paladasiklik Kompleksler", XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Poster, 08/10/2008.
- **Gümüşada R.**, Günay M.E., Çetinkaya B., "Benzimidazol-2-iliden Ligandı İçeren  $\kappa^2$ -C,N Paladasiklik Kompleksler", Organometalik Kimya ve Kataliz Çalıştayı, Poster, 16/05/2010.
- Kılıçarslan R., Günay M.E., **Gümüşada R.**, Çetinkaya B., "Kiral Merkeze Sahip N-Heterosiklik Karben Kompleksleri", Organometalik Kimya ve Kataliz Çalıştayı, Poster, 16/05/2010.
- Asav, E., **Gümüşada R.**, Günay M.E., Akyılmaz E., "Development of A Biosensor Mediated by a Novel Palladium Complex to Detect Hydrogen Peroxide", Electroanalysis And Corrosion, Poster, 26/09/2011.
- **Gümüşada R.**, Günay M. E., Çetinkaya B., "*N*-Allyl Fonksiyonelli İmidazolin-2-iliden Ligandı Bağlı Paladasiklik Komplekslerin Sentezi ve Katalitik Uygulamaları", III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Poster, 19-22/05/2011.

- **Gümüşada R.**, Günay M. E., Çetinkaya B., "*N*-Bütıl Sübtıtüyenli İmidazol-2-iliden Ligandı Paladasıkkık Komplekslerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Özellikleri", IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Poster, 30/05/2013.
- Günay M. E., **Gümüşada R.**, Yenısarı B., Çetinkaya B., "Transmetalasyon Yoluyla *N*-Bütıl Sübtıtüyenli *N*-Heterosıkkık Karben Komplekslerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Özellikleri", IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Poster, 30/05/2013.
- Yenısarı B., **Gümüşada R.**, Günay M. E., Çetinkaya B., "*N*-Allil Fonksiyonelli İmidazolin-2-iliden Ligandı Paladasıkkık Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu", IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Poster, 30/05/2013.
- Gençay G., **Gümüşada R.**, Günay M. E., Çetinkaya B., "Simetrik Olmayan *N*-Heterosıkkık Karben Rutenyum(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Poster, 30/05/2013.

## İŞ DENEYİMİ

ÇalıŐtıđı Kurumlar ve Yıl : Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü, 2010.

## İLETİŐİM

**E-posta Adresi:** rukiyeğumusada@adu.edu.tr

**Tarih:** 21.08.2014