



**T.C.  
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
KİM-DR-2009-0001**

**YENİ B-N HETEROSİKLIK BİLEŞİKLERİ  
VE  
YENİ TİP KARBENLERİN SENTEZİ**

**Emrah GİZİROĞLU**

**DANIŞMAN  
Doç. Dr. Yüksel ŞAHİN**

**AYDIN-2009**

**T.C.  
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
KİM-DR-2009-0001**

**YENİ B-N HETEROSİKLIK BİLEŞİKLERİ  
VE  
YENİ TİP KARBENLERİN SENTEZİ**

**Emrah GİZİROĞLU**

**DANIŞMAN  
Doç. Dr. Yüksel ŞAHİN**

**AYDIN-2009**

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

Kimya Ana Bilim Dalı Doktora Programı öğrencisi Emrah GİZİROĞLU tarafından hazırlanan “Yeni B-N Heterosiklik Bileşikleri ve Yeni Tip Karbenlerin Sentezi” başlıklı tez, 08/06/2009 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan : Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA	EGE-FF Kimya Böl.	.....
Üye : Prof. Dr. Mustafa DEMİR	ADÜ-FEF Kimya Böl.	.....
Üye : Doç. Dr. Nesibe AVCIBAŞI	EGE-MYO Kimya Böl.	.....
Üye : Doç. Dr. Yüksel ŞAHİN	ADÜ-FEF Kimya Böl.	.....
Üye : Yard. Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ	PAÜ-FEF Kimya Böl.	.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Doktora tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun .....sayılı kararıyla ..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Serap AÇIKGÖZ  
Enstitü Müdürü

## **İntihal (Aşırma) Beyan Sayfası**

**Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.**

Adı Soyadı: Emrah GİZİROĞLU

İmza :

**ÖZET**  
Doktora Tezi

**YENİ B-N HETEROSİKLİK BİLEŞİKLERİ  
VE  
YENİ TİP KARBENLERİN SENTEZİ**

Emrah GİZİROĞLU

Adnan Menderes Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yüksel ŞAHİN

Bor ve azot içeren heterosiklik bileşikler geniş kullanım alanları sayesinde bilimsel ve endüstriyel alanda oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu bileşikler içerisinde 1,3,2-diazaborolinler oldukça ilgi çekmektedir. Çünkü bu bileşikler üzerine son yıllarda yapılan fizikokimyasal çalışmalar, bunların başta organoelektronik malzemeler olmak üzere çok çeşitli uygulama alanlarının olabileceğini göstermiştir.

Yeni tip ligandların geçiş metali komplekslerinin katalizör olarak kullanılmalarıyla, organik kimya alanında çok önemli sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçların elde edilebilmesi yeni ve kararlı metal komplekslerinin sentezlenmesi ile mümkün olmuştur.

Bu çalışmada, bor ve azottan oluşan heterosiklik bileşikler ve bunların türevleri sentezlenmiştir. Bunun yanı sıra, bükülmüş allen ve karbenden oluşan iki ve üç dişli ligantların ve bunların metal komplekslerinin sentezlenmesi için çıkış bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin oksijen ve neme karşı çok hassas olmalarından dolayı tüm deneysel çalışmalar kuru argon atmosferi altında schlenk tekniği kullanılarak ve eldivenli kabin (glovebox) içinde yapılmıştır. Bu yeni bileşikler <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ve <sup>11</sup>B Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca **1**, **2**, **3** ve **10** numaralı bileşiklerin kristal yapıları X-ışınları kırınımı yöntemiyle tayin edilmiştir.

Şu ana kadar, 1,3,2-diazaborolinlerin reaksiyonları ve türevlendirilmeleri genelde bor ve nadiren azot üzerinden yapılmaktadır. Fakat karbon üzerinden herhangi bir reaksiyonu bilinmemektedir. Bu çalışma, 1,3,2-diazaborolinlerin halkadaki doymamış karbon atomlarından da türevlendirilebileceğini göstermiştir. Bunun yanı sıra **2** ve **3** numaralı heterosiklik bor bileşiklerinin, abnormal N-heterosiklik karbenlerin anyonik benzerleri olmaları bakımından oldukça önemli oldukları düşünülmektedir.

**2009, 122 sayfa**

**Anahtar Sözcükler:**

1,3,2-Diazaborolin, Titanyum, Palladyum, Bükülmüş Allen

**ABSTRACT**

Ph.D Thesis

**SYNTHESIS OF NOVEL  
B-N HETEROCYCLIC COMPOUNDS  
AND  
NEW STYLE CARBENES**

Emrah GİZİROĞLU

Adnan Menderes University  
Graduate School of Naturel and Applied Sciences, Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN

Heterocycles containing boron and nitrogen are an important class of compounds owing to their wide applications in industry and academia. Among them, 1,3,2-diazaborolines have gained increasing attention because recent physicochemical studies point to possible applications, especially for organoelectronic devices.

Spectacular results have been obtained in the organic chemistry using new types of ligand for transition metal catalysis. These achievements have been made possible because of the synthesis of new and stable complexes.

In this study, boron and nitrogen based heterocycles as well as their derivatives are synthesized. In additionally, bidentate and tridentate ligand precursors are synthesized for metal complexes of containing bent allene-carbene ligand systems. Because of the oxygen and moisture sensitivity of compounds, all experiments were carried out under dry argon using standard Schlenk or glovebox techniques. Structural characterizations of new compounds were made with  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{11}\text{B}$ -NMR spectroscopy. Moreover, crystal structures of **1**, **2**, **3** and **10** were determined by single-crystal X-ray analysis.

At the moment, the reactivity and functionalization of 1,3,2-diazaborolines typically occur at boron, less frequently at nitrogen, but not at carbon. This work shows that the unsaturated carbon atoms of the ring can also be functionalized. Moreover, it's concluded to be very important that the boron heterocycles of **2** and **3**, can be regarded as an anionic version of the so-called abnormal N-heterocyclic carbenes.

**2009, 122 pages****Key Words:**

1,3,2-Diazaboroline, Titanium, Palladium, Boron, Bent Allene

## ÖNSÖZ

Borun organik bileşikleri üzerine özellikle son yıllarda oldukça fazla sayıda çalışma yapılmaktadır. Bor minerali açısından zengin olan ülkemizde bu alanda çalışmaların yapılması ve sonraki yıllarda, bunların ileri teknolojide kullanılabilir duruma getirilmesi ülkemiz açısından hepimiz tarafından arzu edilmektedir.

Tezimin hazırlanması esnasında her türlü bilgi ve önerileriyle bana yön veren değerli hocam Doç. Dr. Yüksel ŞAHİN' e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı gerçekleştirmek için bana laboratuvarını açan, bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan Prof. Dr. Guy BERTRAND' a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı yürütebilmek için gerekli tüm olanakları sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Kimya Bölümüne, FBE-08033 no'lu araştırma projeme katkı sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu' na, 2214 no'lu burs programı ile tez çalışmalarımı yurtdışında gerçekleştirme imkanı sunan TÜBİTAK' a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarında ve tezimin hazırlanmasında bana yardımcı olan sevgili arkadaşlarım H. Can SÖYLEYİCİ' ye, Erkan FIRINCI' ya, Rukiye GÜMÜŞADA' ya, Dr. Adam DYKER' a, Dr. Rei KINJO' ya, kristal yapılarının aydınlatılmasında yardımcı olan Bruno DONNADIEU' ya çok teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımın her aşamasında desteklerini hiç esirgemeyen; sevgili eşim Berna GİZİROĞLU' na, neşe kaynağım sevgili kızım Elif Nihal GİZİROĞLU' na ve beni bu günlere getiren aileme çok teşekkür ederim.

Emrah GİZİROĞLU

## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	i
İNTİHAL BEYAN SAYFASI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ.....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Karbenler ve Genel Özellikleri .....	3
2.1.1. Kararlı Triplet Karbenler .....	5
2.1.2. Asiklik Yapıdaki Kararlı Singlet Karbenler .....	7
2.1.2.1. Fosfinosilil Karbenler .....	7
2.1.2.2. Fosfinoaril ve Fosfinoalkil Karbenler .....	9
2.1.2.3. Dialkilamino Karbenler .....	10
2.1.2.4. Aminofosfino Karbenler .....	11
2.1.2.5. Aminooksi ve Aminotiyo Karbenler .....	13
2.1.2.6. Aminoalkil Ve Aminoaril Karbenler.....	14
2.1.2.7. Aminosilil Karbenler.....	15
2.1.2.8. Boril Karbenler.....	16
2.1.3. Siklik Yapıdaki Kararlı Singlet Karbenler.....	18
2.1.3.1. Üç Üyeli Siklik Karbenler.....	18
2.1.3.2. Dört Üyeli Siklik Karbenler.....	18
2.1.3.3. Beş Üyeli Siklik Karbenler.....	20
2.1.3.4. Altı Ve Yedi Üyeli Siklik Karbenler.....	23
2.1.4. Karbenlerin Metal Kompleksleri.....	24
2.1.5. Abnormal Karbenler.....	25
2.2. 1,3,2-Diazaborolinler ve Genel Özellikleri.....	27
2.2.1. 1,3,2-Diazaborolinlerin Sentezi.....	28
2.2.1.1. Diazaborolidinlerin Katalitik Dehidrojenasyonu.....	28
2.2.1.2. 2-Halo-1,3,2-Diazaborolyum Tuzlarının İndirgenmesi.....	30



2.2.1.3. 1,4-Diazabutadienin Dilyum Tuzlarının Bor Halojenür Bileşikleriyle Reaksiyonu.....	30
2.2.2. 1,3,2-Diazaborolinlerin Reaksiyonları.....	31
2.2.2.1. Sübstitüsyon Reaksiyonları.....	31
2.2.2.2. Katılma Reaksiyonları.....	32
2.2.2.3. Metal Kompleksleri.....	32
2.3. Bükülmüş (Bent) Allenler ve Genel Özellikleri.....	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	38
3.1. Materyal.....	38
3.2. Yöntem.....	38
3.3. Deneysel Çalışmalar.....	39
3.3.1. N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-2-fenil-4-kloro-1,3,2-diazaborolinin (1) Sentezi.....	39
3.3.2. N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-2-fenil-4-kloro-5,5-dilitio-1,3,2-diazaborolinin (2) Sentezi.....	39
3.3.3. N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-2-fenil-4-kloro-5-titanyum-1,3,2-diazaborolinin (3) Sentezi.....	40
3.3.4. N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-2-fenil-4-kloro-5,5-dilitio- $\mu$ -hidrido-1,3,2-diazaborolinin (4) Sentezi.....	41
3.3.5. N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-2-diizopropilamin-4-kloro-1,3,2-diazaborolinin (5) Sentezi.....	41
3.3.6. 1,3-Bis(2,6-diisopropilfenil)-2-[1,2-bis(benzodiokso)]-1,3,2-diazaborol-1,3-diyumum (6) Sentezi.....	42
3.3.7. N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,4-diaza-2,3-disila-5-siklohegzenin (7) Sentezi.....	42
3.3.8. 3-Kloro-5-(2,6-dimetilfenoksi)-1,2-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-2-iyum Tetrafloroboratın (8) sentezi.....	43
3.3.9. 5-(2,6-Dimetilfenoksi)-3-(1-metil-1 <i>H</i> -imidazol-3-iyum-3-il)-1,2-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-2-iyum Klorür Tetrafloroboratın (9) Sentezi.....	44
3.3.10. Kloro{1-[5-(2,6-dimetilfenoksi)-1,2-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-2-iyum-3-il]-3-metil-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -imidazol-2-il}alil Palladyum Tetrafloroboratın (10) Sentezi.....	44
3.3.11. 3,5-Bis(1-metil-1 <i>H</i> -imidazol-3-iyum-3-il)-1,2-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-2-iyum Diklorür Tetrafloroboratın (11) Sentezi.....	45
3.3.12. N,N'-(ethane-1,2-diilbis{(2,6-diizopropilfenil)imino] metilyliden}) bis(N-izopropilpropan-2-aminyum) Diklorürün (12) Sentezi.....	45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1. Yeni 1,3,2-Diazaborolin Türevleri Ve Anyonik Abnormal Karbenin Sentezi.....	47
4.1.1. 1 Numaralı Bileşiğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları.....	48
4.1.2. 2 Numaralı Bileşiğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları.....	56
4.1.3. 3 Numaralı Bileşiğin Karakterizasyonu.....	62

<b>4.1.4. 4 Numaralı Bileşğin Karakterizasyonu.....</b>	<b>66</b>
<b>4.1.5. 5 Numaralı Bileşğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları.....</b>	<b>69</b>
<b>4.1.6. 6 Numaralı Bileşğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları.....</b>	<b>72</b>
<b>4.1.7. 7 Numaralı Bileşğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları.....</b>	<b>77</b>
<b>4.2. Siklik Allen Ve Karbenlerden Oluşan Çok Dişli Ligantların Sentezi....</b>	<b>79</b>
<b>4.2.1. 8 Numaralı Bileşğin Karakterizasyonu.....</b>	<b>79</b>
<b>4.2.2. 9 Numaralı Bileşğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları.....</b>	<b>82</b>
<b>4.2.3. 10 Numaralı Bileşğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları.....</b>	<b>85</b>
<b>4.2.4. 11 Numaralı Bileşğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları.....</b>	<b>90</b>
<b>4.2.5. 12 Numaralı Bileşğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları.....</b>	<b>94</b>
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>97</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>100</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>115</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>120</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angstrom
Ad	: Adamantil
Ar	: Aril
Bu	: Bütil
°Hek	: Sikloheksil
cod	: 1,5-siklooktadien
d	: Dublet
δ	: Delta
Db	: Dibenzilidenaseton
Deg	: Derece
Dipp	: 2,6-diizopropilfenil
e.n.	: Erime noktası
Et	: Etil
EtOH	: Etil alkol
Et <sub>2</sub> O	: Dietileter
HMDS	: Hegzametildisilazen
Hz	: Hertz
<i>i</i> Pr	: İzopropil
<i>J</i>	: Jiromanyetik sabit
KHMDS	: Potasyum hegzametildisilazenür
KO <sup>t</sup> Bu	: Potasyum tersiyerbütoksit
LDA	: Lityum diizopropilamit
LiHMDS	: Lityum hegzametildisilazenür
LiTMP	: Lityum tetrametilpiperidin
m	: Multiplet
Me	: Metil
MeOH	: Metil alkol
Mes	: 2,4,6-trimetilfenil
NaHMDS	: Sodyum hegzametildisilazenür
NaO <sup>t</sup> Bu	: Sodyum tersiyerbütoksit
NHC	: <i>N</i> -heterosiklik karben
NMe <sub>2</sub>	: Dimetil amin
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
Ph	: Fenil

PPh <sub>3</sub>	: Trifenilfosfin
PhMe	: Toluen
rt	: Oda sıcaklığı
s	: Singlet
t	: Triplet
TBAB	: Tetrabütülamonyum bromür
<i>t</i> Bu	: Tersiyer
TfO <sup>-</sup>	: Triflorometansülfonat
THF	: Tetrahidrofur
TMEDA	: Tetrametiletildiamin
TMP	: Teterametilpiperidin
X	: Halojen
$\sigma$	: Sigma
$\mu$	: Mü

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Benzenle izoelektronik yapıdaki borazın.....	2
Şekil 2.1. A. Triplet hal, B. Singlet hal.....	3
Şekil 2.2. A. Fischer tip karben, B. Schrock tip karben.....	4
Şekil 2.3. Triplet 9-triptisilkarbenlerin sentezleri ve yarı ömürleri.....	6
Şekil 2.4. Bazı triplet karbenler ve yarı ömürleri.....	7
Şekil 2.5. Kararlı fosfinosilil karbenin sentezi.....	8
Şekil 2.6. Fosfinosilil karbenin kristal yapısı.....	8
Şekil 2.7. Kararlı fosfinoalkil karbenin sentezi.....	9
Şekil 2.8. MetoksitriFlorometil karben ve Fosfinoalkil karbendeki süstitüentlerin mezomerik ve indüktif etkileri.....	10
Şekil 2.9. Fosfinoaril karbenin sentezi ve kristal yapısı.....	10
Şekil 2.10. Bis-(diisopropilamino) karbenin sentezi.....	11
Şekil 2.11. Aminofosfino karbenlerin sentezi.....	11
Şekil 2.12. Aminofosfino karbenlerin bazı reaksiyonları.....	12
Şekil 2.13. Aminofosfino karbenlerin nikel ve palladyum kompleksleri.....	13
Şekil 2.14. Aminooksii ve aminotiyo karbenin sentezi.....	13
Şekil 2.15. a) Aminofosfonio karbenin sentezi b) Aminofosfonio karbenin süstitüsyon reaksiyonları.....	14
Şekil 2.16. Arilamino karbenin sentezi.....	15
Şekil 2.17. Alkilamino karbenin sentezi.....	15
Şekil 2.18. Aminosilil karbenin sentezi ve molekül içi reaksiyonu.....	16
Şekil 2.19. A. Boriranilidenboran, B. Borilmetilenboran.....	17
Şekil 2.20. Sikloprpenilidenin sentezi.....	18
Şekil 2.21. Fosfor içeren dört üyeli N-heterosiklik karbenin sentezi.....	19
Şekil 2.22. Bor içeren dört üyeli N-heterosiklik karbenin sentezi.....	19
Şekil 2.23. İmidazolin-2-ilidenlerin sentezi.....	20
Şekil 2.24. Triazolin-5-ilidenin sentezi.....	21
Şekil 2.25. Tiazolin-5-ilidenin sentezi.....	22
Şekil 2.26. Siklik alkilamino karbenlerin sentezi.....	23
Şekil 2.27. Altı üyeli siklik alkilamino karbenlerin sentezi.....	23

Şekil 2.28. Yedi üyeli siklik amidinyum tuzunun sentezi.....	24
Şekil 2.29. A. Normal karben, B. Abnormal karben.....	26
Şekil 2.30. Abnormal karben-iridyum kompleksi.....	26
Şekil 2.31. Abnormal karben-rodyum kompleksi.....	27
Şekil 2.32. Abnormal karben-palladyum kompleksi.....	27
Şekil 2.33. 1,3,2-Diazaborolinlerin genel yapısı.....	28
Şekil 2.34. 1,3,2-Diazaborolidinlerin katalitik dehidrojenasyonu sonucu 1,3,2-diazaborolinlerin sentezlenme reaksiyonu.....	29
Şekil 2.35. 1,2,3-Trimetil-1,2,3-diazaborolidinin katalitik dehidrojenlenme tepkimeleri.....	29
Şekil 2.36. 2-Halo-1,3,2-diazaborolyum tuzlarının indirgenmesi ile 1,3,2-diazaborolinlerin sentezlenme reaksiyonu.....	30
Şekil 2.37. 1,4-Diazabutadienin dilityum tuzlarının bor trihalojenürlerle reaksiyonu sonucu 1,3,2 diazaborolinlerin sentezi.....	31
Şekil 2.38. Bor-halojen süstitüsyon reaksiyonu a) hidrür süstitüsyonu b) karben süstitüsyonu c) Azot süstitüsyonu.....	32
Şekil 2.39. Pd-katalizli hidroborasyon reaksiyonu.....	32
Şekil 2.40. 1,3,2-Diazaborolinlerin $\eta^5$ kompleksleri.....	33
Şekil 2.41. 1,3,2-Diazaborolinlerin bor atomu üzerinden yaptığı Pt kompleksi.....	33
Şekil 2.42. Çeşitli allen bileşikleri.....	34
Şekil 2.43. Asiklik yapıdaki bükülmüş allenin (karbodikarben) sentezi.....	35
Şekil 2.44. Asiklik yapıdaki bükülmüş allenin (karbodikarben) rezonans yapısı...	35
Şekil 2.45. Asiklik yapıdaki bükülmüş allenin (karbodikarben) kompleksi.....	36
Şekil 2.46. Siklik ve karbodikarben özelliği gösterebilecek allenlerin sentezi.....	37
Şekil 4.1. A. Bükülmüş allenler B. Siklik yapıdaki diaminoasetilenin muhtemel rezonans yapısı.....	47
Şekil 4.2. 4,5-Dehidro-1,3,2-diazaborolin'in rezonans yapısı.....	49
Şekil 4.3. 1 Numaralı bileşiğin sentezi.....	49
Şekil 4.4. 1 Numaralı bileşiğin muhtemel oluşum mekanizması.....	50
Şekil 4.5.a. 1 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içindeki $^1H$ -NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.5.b. 1 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içindeki $^{13}C$ -NMR spektrumu.....	51

Şekil 4.5.c. 1 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{CDCl}_3$ içindeki $^{13}\text{C}_{\text{Dept90}}$ NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.5.d. 1 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{CDCl}_3$ içindeki $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.6. 1 Numaralı bileşiğin ORTEP diyagramı, hidrojen atomları gösterilmemiştir.....	53
Şekil 4.7. 1 Numaralı bileşiğin bromlanma denemesi.....	55
Şekil 4.8. 1 Numaralı bileşiğin trietilsilyum tetrakis(pentaflorofenil)borat ile tepkimesinden elde edilmesi beklenen ürün.....	56
Şekil 4.9. 2 Numaralı bileşiğin sentezi.....	57
Şekil 4.10.a. 2 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{C}_6\text{D}_6$ içindeki $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.10.b. 2 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{C}_6\text{D}_6$ içindeki $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.....	58
Şekil 4.10.c. 2 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{C}_6\text{D}_6$ içindeki $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.....	58
Şekil 4.11. A. 3-Bromo-2-litio-benzofurane, B. 2-Litio-1-metilindol.....	59
Şekil 4.12. 2 Numaralı bileşiğin ORTEP diyagramı, hidrojen atomları gösterilmemiştir.....	60
Şekil 4.13. 2 Numaralı bileşiğin gümüştriflorometansülfonat ve gümüştetrafloroborat ile reaksiyonundan elde edilmesi beklenen ürün.....	61
Şekil 4.14. A. Abnormal karben, B. Anyonik abnormal karben.....	62
Şekil 4.15. 3 Numaralı bileşiğin sentezi.....	63
Şekil 4.16.a. 3 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{C}_6\text{D}_6$ içindeki $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.16.b. 3 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{C}_6\text{D}_6$ içindeki $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.16.c. 3 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{C}_6\text{D}_6$ içindeki $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.17. 3 Numaralı bileşiğin ORTEP diyagramı, hidrojen atomları gösterilmemiştir.....	65
Şekil 4.18. 4 Numaralı bileşiğin sentezi.....	67
Şekil 4.19.a. 4 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{C}_6\text{D}_6$ içindeki $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....	67
Şekil 4.19.b. 4 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{C}_6\text{D}_6$ içindeki $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.....	68
Şekil 4.19.c. 4 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{C}_6\text{D}_6$ içindeki $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.....	68
Şekil 4.20. 5 Numaralı bileşiğin sentezi.....	70

Şekil 4.21.a. 5 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CD <sub>3</sub> Cl içindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	70
Şekil 4.21.b. 5 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CD <sub>3</sub> Cl içindeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	71
Şekil 4.21.c. 5 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CD <sub>3</sub> Cl içindeki <sup>11</sup> B-NMR spektrumu.....	71
Şekil 4.22. 6 Numaralı bileşiğin sentezi.....	73
Şekil 4.23.a. 6 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	73
Şekil 4.23.b. 6 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içindeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	74
Şekil 4.23.c. 6 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> içindeki <sup>13</sup> C <sub>Dept90</sub> NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.23.d. 6 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CD <sub>3</sub> Cl içindeki <sup>11</sup> B-NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.24. 6* Numaralı bileşiğin olası iki izomerinin optimize geometrik yapıları.....	76
Şekil 4.25. 7 Numaralı bileşiğin sentezi.....	77
Şekil 4.26.a. 7 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	77
Şekil 4.26.b. 7 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içindeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	78
Şekil 4.27. 7 Numaralı bileşiğin bromlama reaksiyonu.....	79
Şekil 4.28. 8 Numaralı bileşiğin sentezi.....	80
Şekil 4.29.a. 8 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	80
Şekil 4.29.b. 8 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içindeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	81
Şekil 4.29.c. 8 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içindeki <sup>11</sup> B-NMR spektrumu.....	81
Şekil 4.30. 9 Numaralı bileşiğin sentezi.....	82
Şekil 4.31.a. 9 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	83
Şekil 4.31.b. 9 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içindeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	83
Şekil 4.31.c. 9 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içindeki <sup>11</sup> B-NMR spektrumu.....	84
Şekil 4.32. 9 Numaralı bileşiğin deprotonlanması ve beklenen ürün.....	85
Şekil 4.33. 10 Numaralı bileşiğin sentezi.....	86
Şekil 4.34.a. 10 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	86
Şekil 4.34.b. 10 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içindeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	87



Şekil 4.34.c. 10 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{CDCl}_3$ içindeki $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.....	87
Şekil 4.35. 10 Numaralı bileşiğin ORTEP diyagramı, hidrojen atomları gösterilmemiştir.....	88
Şekil 4.36. 10 Numaralı bileşiğin deprotonlanması sonucu beklenen ürün.....	90
Şekil 4.37. 11 Numaralı bileşiğin sentezi.....	90
Şekil 4.38.a. 11 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{CDCl}_3$ içindeki $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....	91
Şekil 4.38.b. 11 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{CDCl}_3$ içindeki $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.....	91
Şekil 4.38.c. 11 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{CDCl}_3$ içindeki $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.....	92
Şekil 4.39. 11* Numaralı bileşiğin optimize geometrik yapısı.....	93
Şekil 4.40. 11 Numaralı bileşiğin deprotonlanması ve beklenen ürün.....	94
Şekil 4.41. 12 Numaralı bileşiğin sentezi.....	94
Şekil 4.42.a. 12 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{CDCl}_3$ içindeki $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....	95
Şekil 4.42.b. 12 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında $\text{CDCl}_3$ içindeki $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.....	95

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

Çizelge 4.1. 1 Numaralı bileşik için seçilmiş geometrik parametreler.....	54
Çizelge 4.2. 2 Numaralı bileşik için seçilmiş geometrik parametreler.....	61
Çizelge 4.3. 3 Numaralı bileşik için seçilmiş geometrik parametreler .....	66
Çizelge 4.4. 6* Numaralı bileşiğin B izomeri için teorik olarak hesaplanmış bazı geometrik parametreler.....	76
Çizelge 4.5. 10 Numaralı bileşik için seçilmiş geometrik parametreler .....	89
Çizelge 4.6. 11* Numaralı bileşiğin teorik olarak hesaplanmış bazı geometrik parametreler .....	93

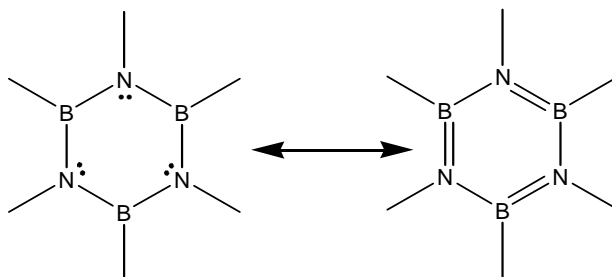
## 1. GİRİŞ

Karbenler; karbon atomuna iki grubun bağlı olduğu çok kararlı olmayan bir bileşik sınıfıdır. Bir karbon atomunun karben özelliği gösterebilmesi için üzerinde serbest elektron çifti ve bir tanede oktet boşluğunun olması gerekmektedir (Bourissou *et al.*, 2000). 1950 'li yıllara kadar elde edilen karben bileşiklerinin ömürleri basit yöntemlerle tespit edilemeyecek kadar kısadır. 1950 'li yıllarda Breslow ve Wanzlick tarafından karbenlere amino sübstitüenti bağlanarak bu bileşiklerin ömürlerinin uzatılması başarılmıştır (Breslow, 1957; Wanzlick ve Schikora, 1960). Daha sonra ilk kararlı karben Guy Bertrand ve ekibi tarafından izole edilmiştir (Igau *et al.*, 1988). İlk başlarda karben denilince tek bir türden bahsedilmesine rağmen spektroskopik yapı analizinin gelişimi sonucu karbenler için iki yapı kabul edilmiştir. Bunlar elektron çiftinin zıt spinli olarak aynı orbitalde bulunduğu singlet hal ve elektronların paralel spinli olarak farklı orbitallerde bulunduğu triplet haldir (Bourissou *et al.*, 2000). İlk sentezlendikleri yıllardan günümüze kadar çok çeşitli sübstituent bağlı karben bileşikleri ve bunların metal kompleksleri sentezlenmiş ve çeşitli özellikleri incelenmiştir (Lavallo *et al.*, 2005, 2006; Vignolle *et al.*, 2006; Ishida *et al.*, 2006). Özellikle bazı N-Heterosiklik karbenlerin metal komplekslerinin çok çeşitli organik tepkimelerde olağanüstü katalitik aktivite göstermeleri bu alana olan ilgiyi her geçen gün artırmaktadır (Cetinkaya *et al.*, 1997; Nair *et al.*, 2006; Normand ve Cavell, 2008; Raubenheimer ve Stephanie, 2008). N-Heterosiklik karbenler tepkime esnasında metale halkadaki karben karbonu dışındaki karbon atomlarından da bağlanabilir. Bu tip bağlanma "abnormal bağlanma" olarak adlandırılır ve bu tip karbenlere de "abnormal karbenler" denilmektedir (Arnold ve Pearson, 2008). Abnormal ve normal karbenlerin metal komplekslerinin katalitik aktiviteleri kullanılan metale, bu metale bağlı bulunan ligantların sayısına ve cinsine bağlıdır (Herrmann, 2002). Yani metal üzerindeki elektron yoğunluğu ve çevresindeki sterik engel katalitik aktivite ile doğrudan ilgilidir.

Karbenlere benzer fakat karbenlerden daha kuvvetli elektron donör olan diğer bir ligant grubu da karbodikarbenlerdir (Tonner ve Frenking, 2007). Karbodikarbenler bu özelliklerinden dolayı metallere çok kuvvetli bağlar yapabilirler (Dykers *et al.*,

2008; Lavallo *et al.*, 2008; Kaufhold ve Hahn, 2008). Fakat çok yakın tarihte sentezlenen bu bileşik sınıfının özellikleri ile ilgili detaylı bir çalışma henüz yapılamamıştır.

Bor ve azot atomlarında oluşan heterosiklik bileşikler ana grup kimyasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Buna verilebilecek en klasik örnek benzen ile izoelektronik olan ve “anorganik benzen” olarak da isimlendirilen Borazindir (Weber, 2001) (Şekil 1.1).



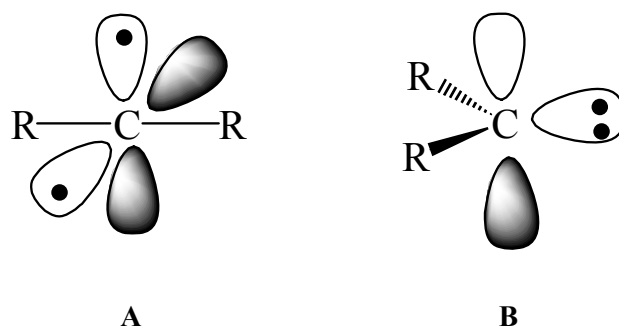
Şekil 1.1. Benzenle izoelektronik yapıdaki borazindir

Karbon-karbon ve bor-azot arasındaki izoelektronik yapı dolayısıyla bor ve azottan oluşan heterosiklik bileşikler oldukça geniş bir alana yayılmışlardır. Dört, beş ve altı üyeli karbon, bor ve azottan oluşan heterosiklik bileşikler gerek elektrokimyasal özellikleri bakımından gerekse spektroskopik özellikleri bakımından oldukça önemlidir. Bu alanda özellikle Alman kimyacı Lothar Weber tarafından oldukça fazla sayıda çalışma yapılmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bu tip bileşiklerin endüstriyel alanda kullanılabilirlikleri araştırılmaktadır (Weber, 2008).

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. KARBENLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ

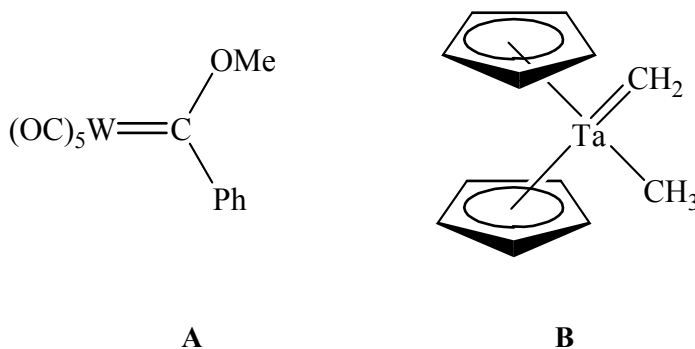
Karbenler, karbon üzerinde altı değerlik elektronu olan ve karbon atomuna iki grubun bağlı olduğu nötral bileşiklerdir. Karben karbonunun geometrisi düzlemsel veya eğik yapıda olabilmektedir. Düzlemsel geometride karben karbonu  $sp$ -hibritleşmesi yapmış ve enerji düzeyi olarak bozulmuş ve bağ yapmamış iki  $p$  orbitaline ( $p_x$ ,  $p_y$ ) sahiptir. Bunlar çok fazla rastlanılan karben türleri değildir. Karben bileşiklerinin çoğunda karben karbonu  $sp^2$  hibritleşmesi yapmıştır ve düzlemsel değildir (Kaufhold ve Hahn, 2008). Başka bir deyişle karbon atomunda bulunan iki tane bağ yapmamış elektron aynı orbitalde antiparalel spinli (singlet hal), ya da iki farklı orbitalde paralel spinli (triplet hal) olarak bulunabilmektedir (Bertrand, 2005) (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. A. Triplet hal, B. Singlet hal

Disübstitüye karben atomları metal ve karbon arasında formal bir çift bağ oluşturarak bir geçiş metaline doğrudan bağlanabilir. Bu ligantları içeren komplekslere *metal-karben kompleksleri* denir. 1964'te, Fischer ve Maasböl ligant olarak karben taşıyan ilk kararlı geçiş-metal kompleksini sentezlemiştir. Fischer karbeni olarak adlandırılan bu kompleksin reaktivitesi, elektrofilik karben kompleksi gibi bu türlerin karakterizasyonu için yol göstericidir ve bu tip karben karbonu pozitif yüklüdür. 10 yıl sonra Schrock, kendi adıyla anılan ya da alkiliden kompleksleri olarak adlandırılan yeni tip karben komplekslerini izole etmiştir (Fischer ve Maasböl, 1964;

Schrock, 1974) (Şekil 2.2). Günümüzde çok çeşitli türde ve sayıda karben kompleksleri bilinmektedir.

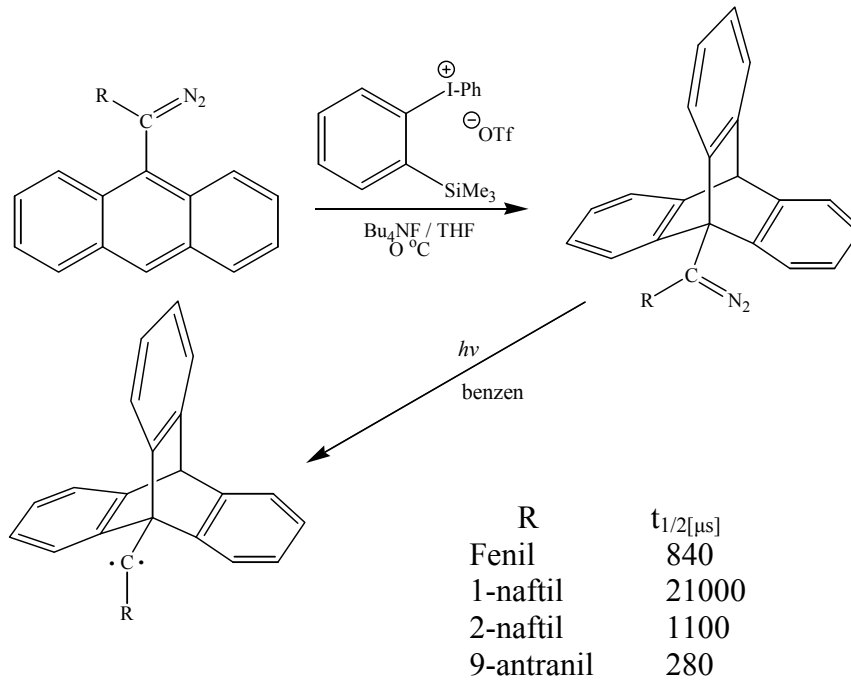


Şekil 2.2. A. Fischer tip karben, B. Schrock tip karben

Karbenler oldukça kararsız ara bileşikler oldukları için uzun yıllar izole edilememiştir. Ancak son yirmi yıllık çalışmalar sonucu karben karbonuna bağlı değişik süstitüentli singlet karben bileşikleri izole edilmiştir (Lavallo *et al.*, 2005; Lavallo *et al.*, 2006; Vignolle *et al.*, 2006; Ishida *et al.*, 2006). Bu türlerden bazıları termodinamik olarak dimerleşme ürünlerinden daha kararlıdır ve bu sayede kararlı halde bulunmaktadır. 1990 ‘lı yıllarda sentezi gerçekleştirilen ve ilk kararlı singlet karben olan fosfinosilil karbenden yaklaşık kısa bir süre sonra Arduengo ve arkadaşları N,N’-diadamantil imidazolyum tuzunu sodyum hidrür ile deprotonlamış ve kristal yapıdaki ilk karben bileşimini izole etmişlerdir (Igau *et al.*, 1988; Arduengo *et al.*, 1991; Kato *et al.*, 2000). Özellikle fosfinosilil karbenin sentezinden sonra kararlı karben bileşiklerine ilgi her geçen gün artmıştır. Bu bileşiklerin kordinasyon kimyasındaki uygulamaları ve katalitik amaçlı kullanımlarının yaygınlaşması bu ilgiye sebep olarak gösterilmektedir. Singlet karbenler “asiklik yapıdaki singlet karbenler” ve “siklik yapıdaki singlet karbenler” olarak iki alt başlık altında incelenebilir. Triplet karbenler ise literatürde çok fazla örneği olmayan karben türleridir. Bunun yanı sıra özellikle yüksek spinli polikarbenler, organoelektronik materyallerin geliştirilmesini mümkün kılması bakımından çok önemlidir (Itoh *et al.*, 2007).

### 2.1.1. Kararlı Triplet Karbenler

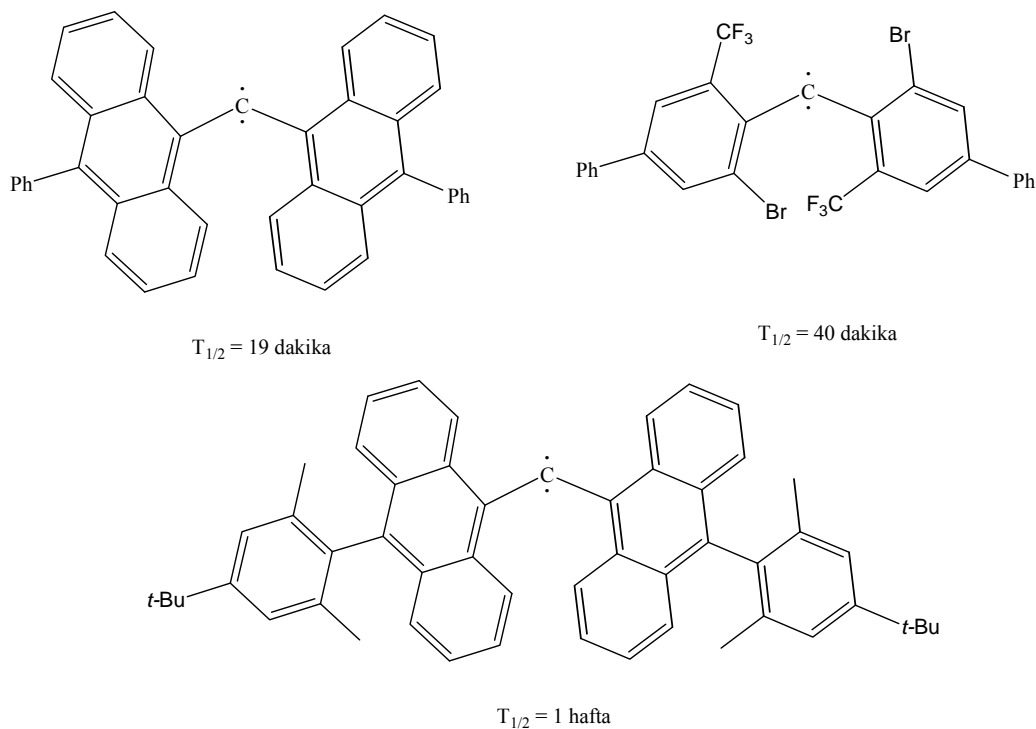
Singlet karbenler izole edilmesi oldukça zor olan kararsız bileşiklerdir. Uzun ömürlü triplet karbenleri elde etmesi singlet karbenlerden daha zordur. Örneğin triplet metilen karben, fenil karben ve vinilkarbenin dimerleşme reaksiyonları ekzotermiktir ve sırasıyla enerjileri 728, 628, and 610 kJmol<sup>-1</sup> dir (Kirmse, 2003). Bu enerji değerleri triplet karbenlerin  $\pi$  konjugasyona girerek termodinamik olarak kararlı olmasını engellemektedir. Dimerleşmeyi engellemek için sterik olarak büyük grupların seçilmesinde de çok başarı sağlanamamıştır. Örneğin teorik olarak di(*tert*-bütül) karbenin dimerleşme enerjisi ekzotermik olarak 308 kJmol<sup>-1</sup> bulunmuştur (Sulzbach *et al.*, 1996). Bundan dolayı kararlı triplet karbenlerin elde edilebilmesi için sadece “*kinetik stabilizasyon*” yaklaşımı kabul görmektedir (Kirmse, 2003). Triplet karbenleri elde etmek için ilk olarak alifatik C-H bağından hidrojen koparılmasına çalışılmıştır. Fakat bu yapıdaki triplet karbenlerde alkil grubu karbeni moleküller arası ataklara karşı korumakla beraber molekül içi ataklara karşı koruyamamaktadır. Bu da yapıdaki karbenlerin ömürlerinin kısa olmasına sebep olmaktadır. Örneğin di(*tert*-bütül) karben ESR spektroskopisi kullanılarak 20 K’ de tesbit edilmiş, ancak sıcaklık 70 K’ ye çıkarıldığında bozulmuştur (Gano *et al.*, 1996). Sterik olarak daha büyük grupların seçilmesinde çıkış bileşiklerinin hazırlanmasını güçleştirmektedir. 1999 ve 2002 yıllarında Tomioka ve arkadaşları tarafından sentezlenen triptisilkarben ile kararlı triplet karbenlerin elde edilmesi konusunda yeni bir çığır açılmıştır (Tomioka *et al.*, 1999; H. Tomioka ve Yoshioka, 2002). Bu çalışmalarda 9-antronildiazoalkanlara nötral koşullarda benzin ilave edilmesinden sonra triptisildiazoalkanlar elde edilmiş ve bunların fotolizi sonucu triplet karbenler sentezlenmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Triplet 9-triptisilkarbenlerin sentezleri ve yarı ömürleri

Triplet karbenlerin reaktivitesi ortaklaşmamış elektronun delokalizasyonu ile azalmaktadır. Bu yüzden aril(triptisil) karbenlerin yarı ömürleri di(triptisil) karbenden daha uzundur (Tomioka *et al.*, 1999; Tomioka ve Yoshioka, 2002). Bu yaklaşımdan yola çıkarak sonraki yıllarda yine Tomioka ve arkadaşları tarafından daha uzun yarı ömüre sahip triplet karbenler sentezlenebilmiştir (Tomioka *et al.*, 2001; H. Tomioka *et al.*, 2003; Itoh *et al.*, 2006) (Şekil 2.4).





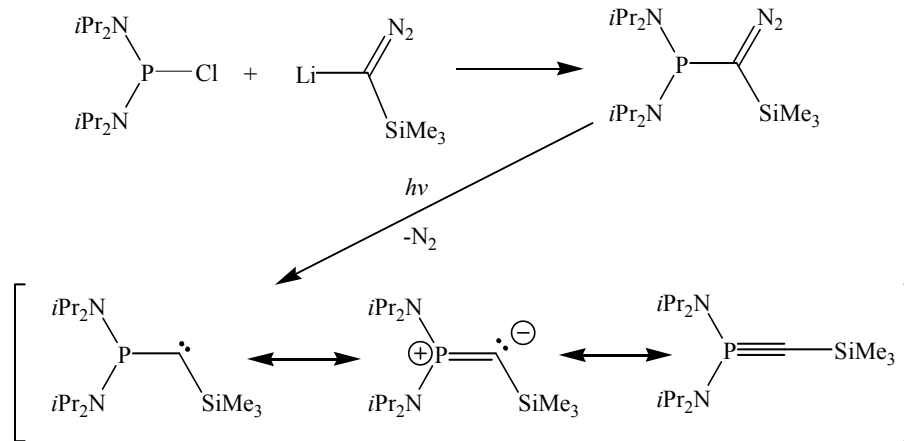
Şekil 2.4. Bazı triplet karbenler ve yarı ömürleri

Kararlı triplet karbenlerin sentezlenmeleri radikallerden daha zor olduğu düşünülse de özellikle Tomioka ve arkadaşları tarafından sentezlenen triplet karbenler bunun tam olarak böyle olmadığını göstermektedir.

## 2.1.2. Asiklik Yapıdaki Kararlı Singlet Karbenler

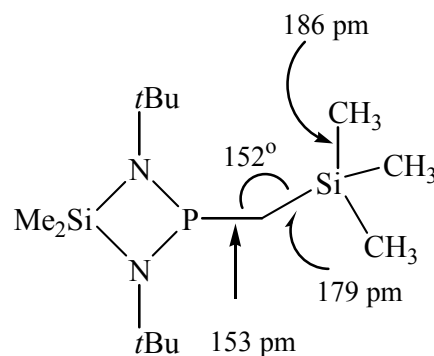
### 2.1.2.1. Fosfinosilil Karbenler

Fosfinosilil karben ilk olarak ve Igau ve arkadaşları (1988) tarafından çıkış bileşiğinin fotoliz reaksiyonuyla elde edilmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Kararlı fosfosilil karbenin sentezi

İlk başlarda bilim çevreleri tarafından bu bileşiğin karben mi, yoksa fosfaalkin mi olduğu konusunda tam bir fikir birliği oluşmamıştır. Bu bileşiğin polar yapıdaki alkenlerle ve isonitrillerle tepkimesi bu bileşiğin karben yapısında olduğuna yönelik eğilimi güçlendirirse de kristal yapısının aydınlatılamamış olması sebebiyle tam olarak ispatı yapılamamıştır (Kirmse, 2004). Yaklaşık oniki yıl sonra yine aynı ekip tarafından yeni bir fosfosilil karben sentezlenmiş ve kristal yapısı aydınlatılmıştır. Bu çalışmada ayrıca elektron yoğunluğu analizi (elektron localization function, ELF) yapılmış ve karbon üzerinde ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu rezonans yapısının en kararlı hal olduğu tespit edilmiştir. (Kato *et al.*, 2000) (Şekil 2.6).

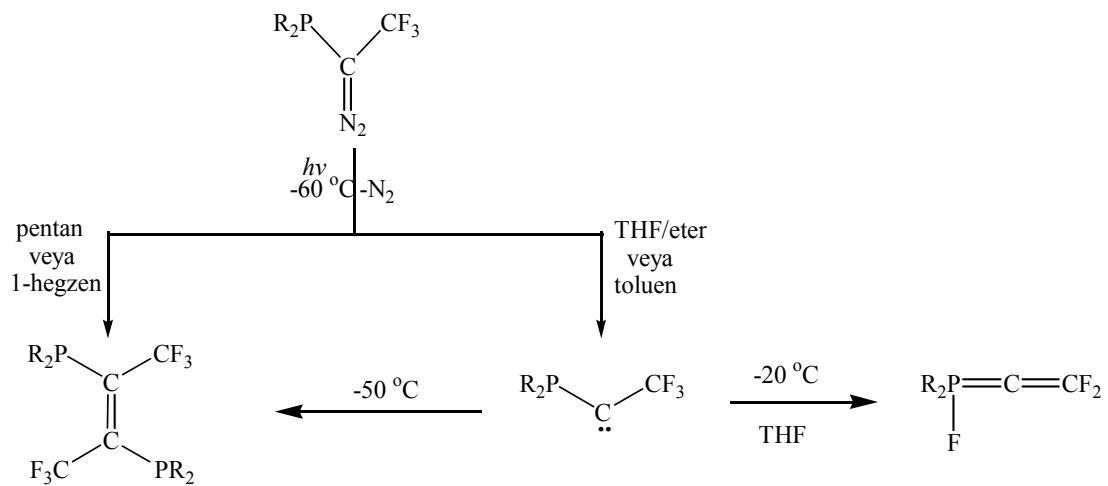


Şekil 2.6. Fosfosilil karbenin kristal yapısı

İlk sentezlendiğinde çeşitli tartışmalara yol açmasına rağmen fosfosilil karben, karben kimyası açısından çok önemli bir başlangıç noktası olmuştur.

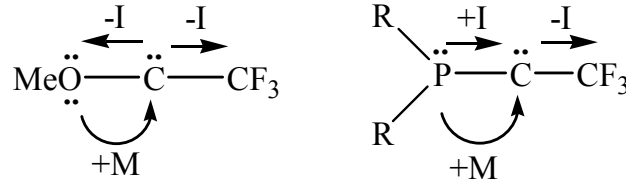
### 2.1.2.2. Fosfinoaril ve Fosfinoalkil Karbenler

Yaklaşık on yıl öncesine kadar karben bileşiklerinin kararlı olabilmesi için mezomerik olarak karben karbonunun kararlılığının sağlanmış olması gerektiği düşünülmektedir. Ancak fosfinoalkil karbenin keşfinden sonra bunun doğru olmadığı ortaya çıkmıştır (Buron *et al.*, 2000) (Şekil 2.7).



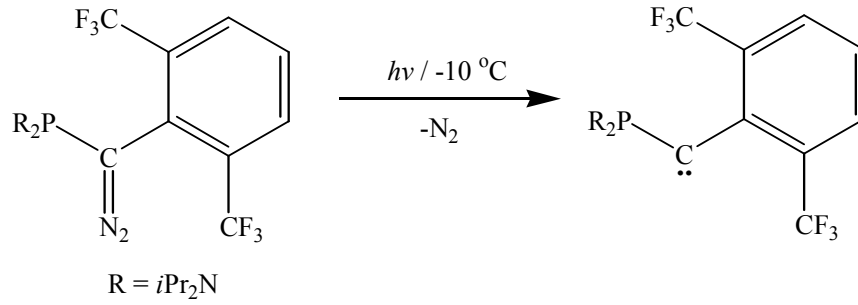
Şekil 2.7. Kararlı fosfinoalkil karbenin sentezi

Fosfinoalkil karbenin sentezinden önce monohetero atomlu karben bileşikleri üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla metoksitri fluorometil karbenin ( $MeO-C-CF_3$ ) sentezlenmesine çalışılmış ancak çok kararsız olduğundan başarı sağlanamamıştır (Moss *et al.*, 1991; Brahm ve Dailey, 1996). Metoksitri fluorometil karbenin bu kararsızlığının sebebi olarak  $-CF_3$ 'ün indüktif olarak elektron çekmesinin,  $-MeO$  grubunun mezomerik olarak elektron vermesinden daha kuvvetli olduğu düşünülmüştür. Ayrıca metoksi grubu indüktif olarak ta elektron çekmesi karben karbonu üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmış ve bu bileşiği kararsızlaştırmıştır. Metoksi grubu yerine fosfanil grubunun seçilmesiyle hem mezomerik olarak hemde indüktif olarak elektron verilmesi sağlanmış bu şekilde de ilk kararlı monohetero atomlu karben bileşiği sentezlenmiştir (Buron *et al.*, 2000) (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Metoksitriflorometil karben ve Fosfinoalkil karbendeki süstitüentlerin mezomerik ve indüktif etkileri

Bu tip karbenlerin kararlılıklarını artırmak için  $\sigma$ -elektron çekici  $-\text{CF}_3$  yerine hem  $\sigma$ -hem de  $\pi$ -elektron çekici 2,6-bis(triflorometil)fenil grubu kullanıldığında elde edilen yeni karben oda sıcaklığında bir haftaya kadar bozulmadan kararlı halde kalabilmiştir (Buron *et al.*, 2000) (Şekil 2.9).



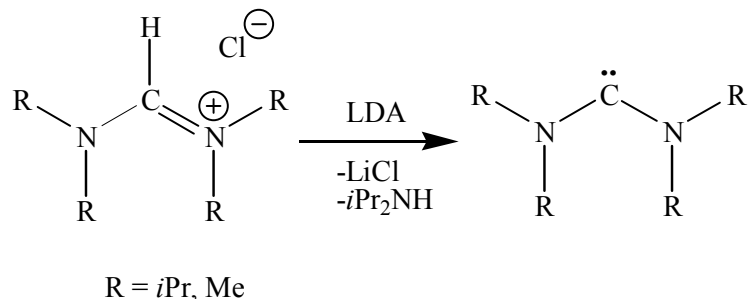
Şekil 2.9. Fosfinoaryl karbenin sentezi ve kristal yapısı

Bu çalışma ilk defa oda sıcaklığında kararlı olan monohetero atomlu karbenin sentezlenmiş olması bakımından oldukça önemlidir (Canac *et al.*, 2004).

### 2.1.2.3. Dialkilamino Karbenler

Asiklik yapıdaki dialkilamino karbenler siklik yapıdaki türevlerine göre oldukça az ilgi çekmiştir. Bunun nedeni olarak asiklik yapıdaki dialkilamino karbenlerin metal komplekslerinin gösterdiği katalitik aktivite siklik türevlerine göre oldukça azdır (Dhudshia ve Thadani, 2006). Asiklik yapıdaki dialkilamino karbenler, formamidinyum tuzlarının uygun bir bazla deprotonlanması ile elde edilebilmektedir. Bu tip karbenlerin ilk örneği 1997 yılında Alder ve arkadaşları tarafından

diisopropilamidinyum tuzunun LDA ile deprotonlanması ile elde edilmiştir (Alder *et al.*, 1997) (Şekil 2.10).

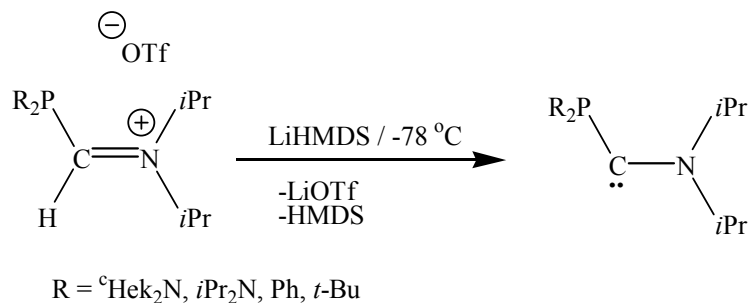


Şekil 2.10. Bis-(diisopropilamino) karbenin sentezi

Bis-(diisopropilamino) karbenin sentezinin gerçekleşmesinden sonra çok sayıda asiklik yapıdaki dialkilamino karbenler sentezlenmiş ve özellikle Suzuki–Miyaura, Sonogashira ve Heck reaksiyonlarındaki katalitik özellikleri incelenmiştir (Dhudshia ve Thadani, 2006).

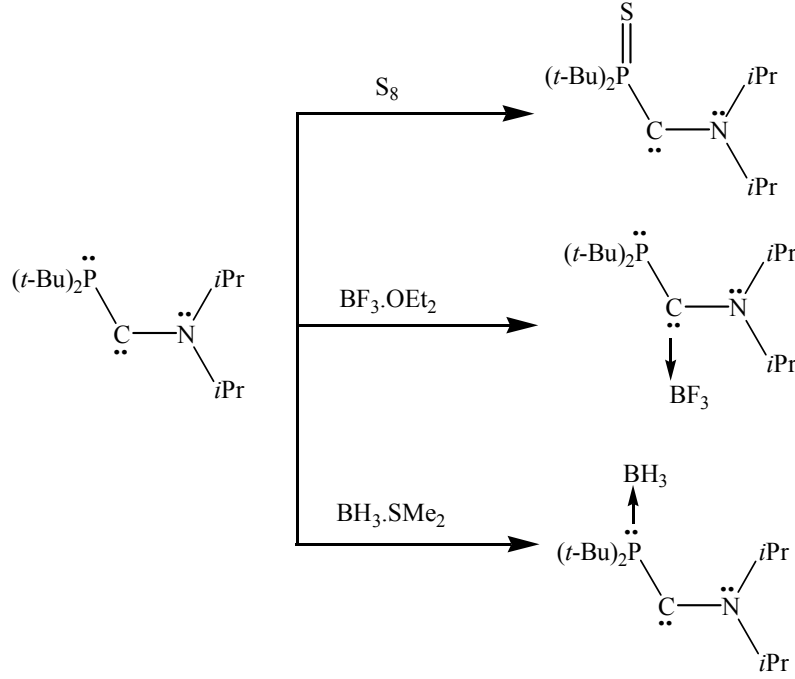
#### 2.1.2.4. Aminofosfino Karbenler

Dialkilamino karbenlere benzer şekilde aminofosfino karbenlerde de iki süstitüent karben karbonuna  $\pi$ -elektron verici olarak davranmaktadır. Bu tip karbenler ilk olarak 2002 yılında fosfinoiminyum tuzlarının lityum hegzametildisilazenür ile deprotonlanmasıyla elde edilmiştir (Merceron *et al.*, 2002) (Şekil 2.11).



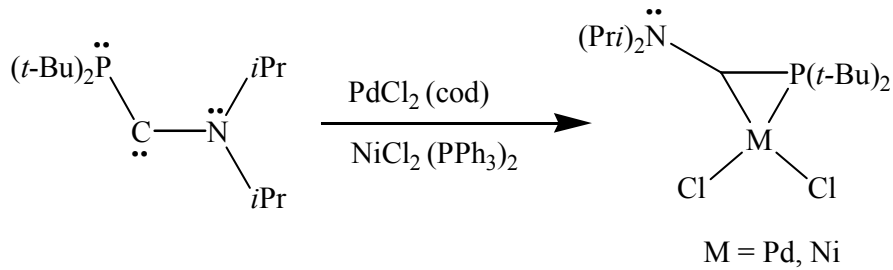
Şekil 2.11. Aminofosfino karbenlerin sentezi

Aminofosfino karbenler, karben atomunun yanında fosfor atomundaki ortaklanmamış elektron çifti sayesinde bifonksiyonel molekül olarak davranmaktadır. Şekil 2.12’ de bu karbenin bazı organik bileşiklerle reaksiyonları görülmektedir.



Şekil 2.12. Aminofosfino karbenlerin bazı reaksiyonları

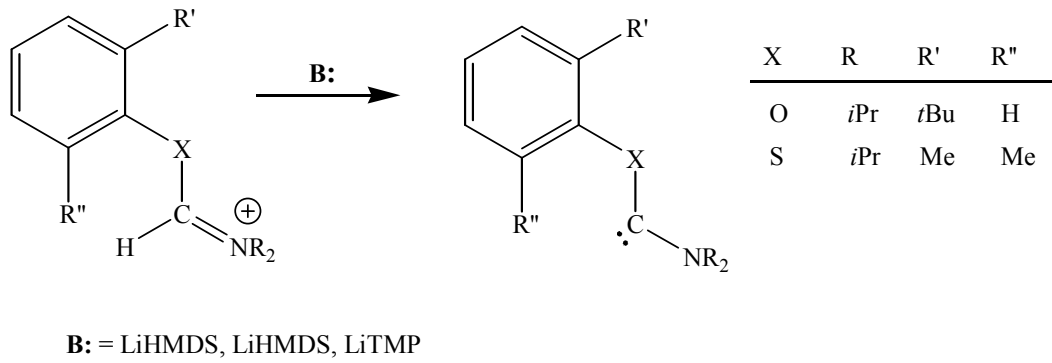
Ayrıca bu tip karbenlerin nikel ve palladyum ile yapılan koordinasyon bileşiklerinde iki dişli ligant olarak davranıp hem karben karbonundan hemde fosfor atomundan metale koordine oldukları belirlenmiştir (Teuma *et al.*, 2005) (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Aminofosfino karbenlerin nikel ve palladyum kompleksleri

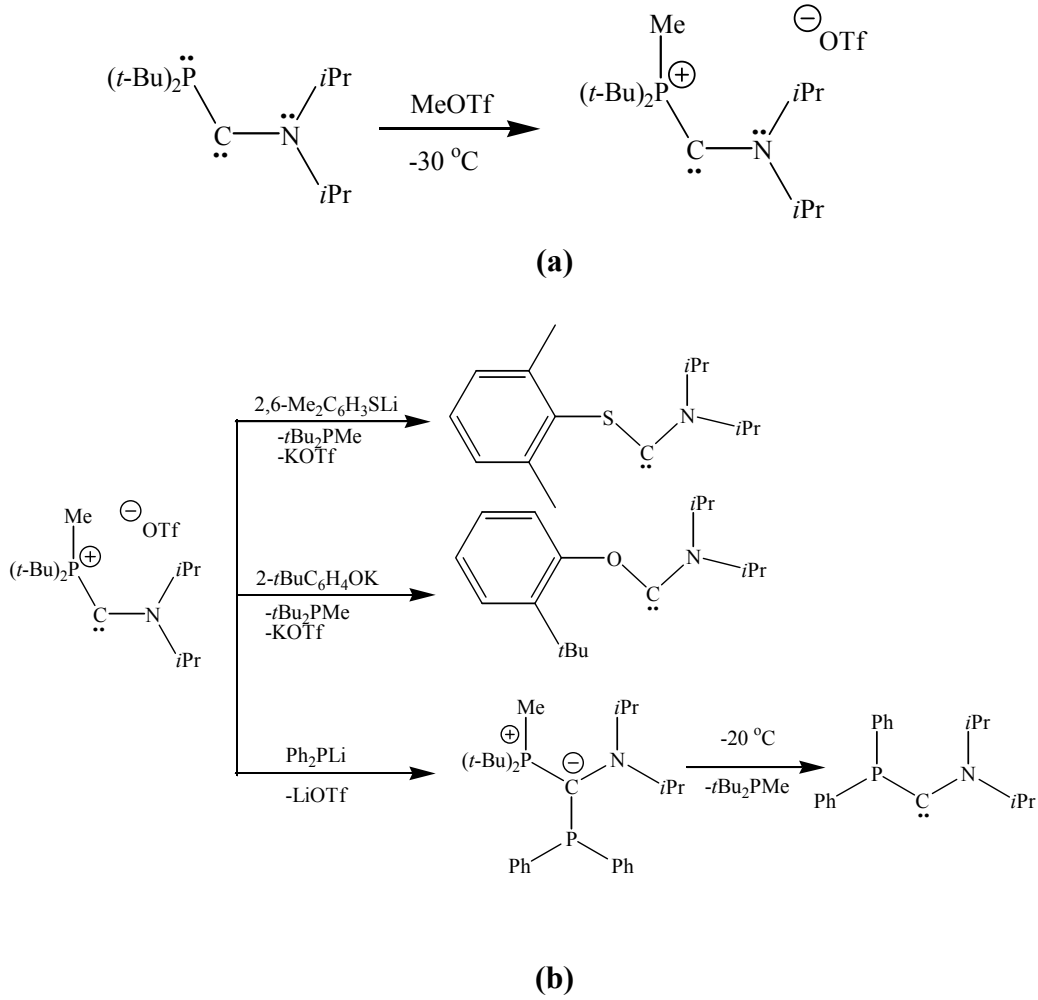
### 2.1.2.5. Aminooksii ve Aminotiyo Karbenler

Karbenlerin kararlılıkları çoğu zaman karben karbonuna bağlı bulunan süstitüentin  $\pi$ -elektron vericiliği ile doğru orantılıdır. Oksijenin, azot, fosfor ve sülfürden sonra en iyi  $\pi$ -elektron verici atom olduğu düşünölmüş ve dialkoksii karbenler çok defa reaktif ara ürünler olarak bilimsel çalışmalara konu olmuştur (Moss, 1989). Dialkoksii karbenlere yönelik oldukça fazla sayıda çalışma olmasına rağmen aminooksii karbenlere yönelik çalışmalara 1998 yılına kadar çok nadir rastlanılmaktadır (Couture et al., 1996; Couture ve Warkentin, 1997). 1998 yılında Alder ve arkadaşları (1998) tarafından alkoksii ve tiyooksii iminyum tuzlarının uygun bazlarla deprotonlanması sonucu aminooksii ve aminotiyo karbenler sentezlenmiştir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Aminooksii ve aminotiyo karbenin sentezi

Sonraki yıllarda Merceron-Saffon ve arkadaşları (2003) karben kimyası alanında oldukça önemli bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada bir aminofosfino karben metil triflorometilsülfonat (MeOTf) ile tepkimeye sokularak aminofosfonio karben elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen aminofosfonio karben 2,6-dimetiltiyofenol, 2-tert-bütülfenol ve difenilfosfinin sodyum veya potasyum tuzları ile THF içerisinde -78 °C' de tepkimeye sokulmuş ve fosfonio grubu üzerinden süstitüsyon yapılmıştır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. a) Aminofosfonio karbenin sentezi b) Aminofosfonio karbenin süstitüsyon reaksiyonları

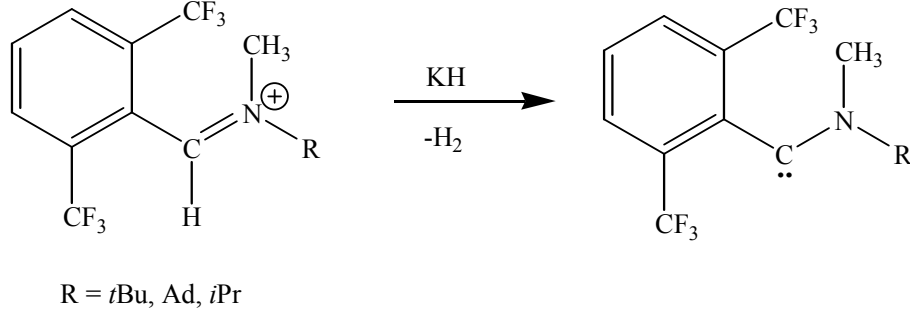
Bu tepkime reaktif ara ürünler alanında çok önemli bir ilk olmasının yanında yeni bir yöntemle aminooksi ve aminotiyo karbenlerin sentezlenmesi açısından da önemlidir.

### 2.1.2.6. Aminoalkil Ve Aminoaril Karbenler

Arilamino karbenler ilk olarak 2001 yılında Sole ve arkadaşları (2001) tarafından ariliminyum bileşiğinin deprotonlanması ile sentezlenmiştir (Şekil 2.16). Bu yapıda karben karbonunun elektronötrallığı sadece amino grubu tarafından sağlanmaktadır. Başka bir deyişle amino grubu hem  $\pi$ -donör olarak hemde  $\sigma$ -akseptör olarak karben merkezinin kararlılığını sağlamaktadır. Bu bileşiğin gerek kimyasal özellikleri

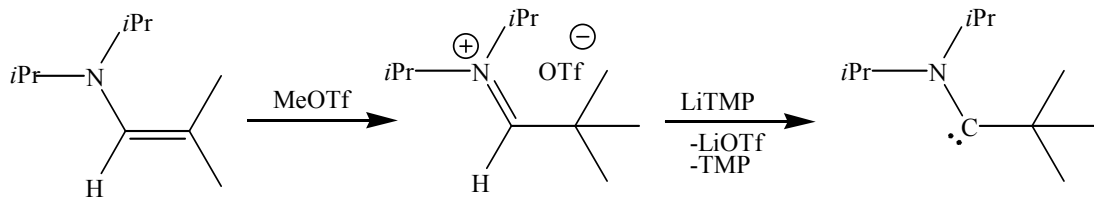


incelendiğinde gerekse x-ışınları kırınımı yöntemi ile yapı analizi yapıldığında aril grubunun karben merkezine herhangi bir katkısının olmadığı görülmüştür.



Şekil 2.16. Arilamino karbenin sentezi

Aminoalkil karbenler yapısında karben karbonunun kararlılığını sağlayacak bir tane elektron verici grup olması sebebiyle diaminoalkil karbenlere göre oldukça kararsızdır. Hatta 2004 yılına kadar sentezlenebilen aminoalkil karbenlerin ömrü nanosaniye düzeyindedir (Sheridan *et al.*, 1988). 2004 yılında Lavallo ve arkadaşları (2004) tarafından sterik olarak oldukça büyük aldiminyum tuzunun deprotonlanması sonucu ilk kararlı alkilamino karbenin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.17).



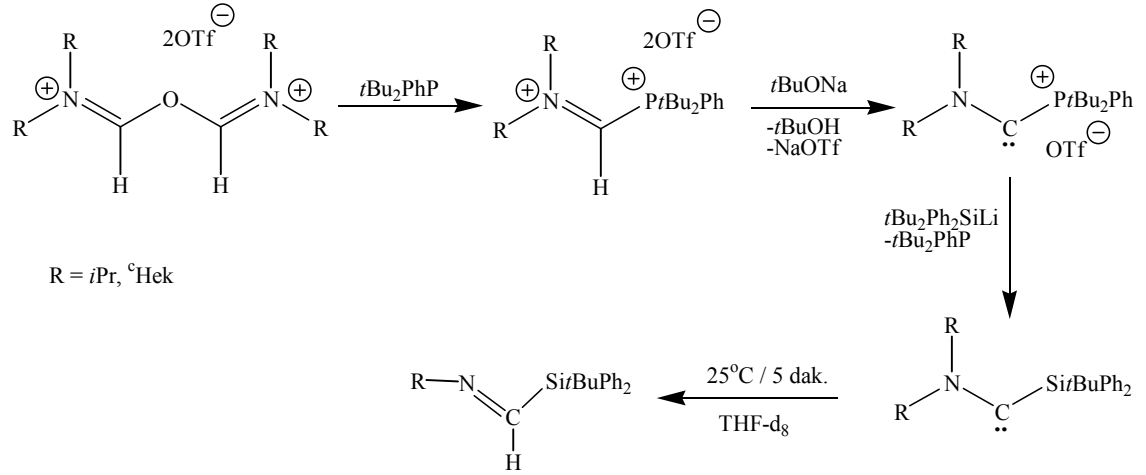
Şekil 2.17. Alkilamino karbenin sentezi

Elde edilen aminoalkil karben oda sıcaklığında kararlı iken çözelti ortamında üç gün içerisinde bozulmaktadır.

### 2.1.2.7. Aminosilil Karbenler

Amino karbenlerin genelde iminyum bileşiklerinin deprotonlanması ile elde edilmesinin aksine fosfinosilil karbenler genelde diazo bileşiklerinin termolizi veya

fotolizi sonucu elde edilmektedir. Bu iki yöntem aminosilil karbenlerin elde edilmesi için kullanılamamaktadır. Çünkü ne amino sübstitüentli diazo bileşiği ne de silil sübstitüentli iminyum tuzu bilinmemektedir. Bu sebeple aminosilil karben, aminofosfonio karbenin lityum tersiyerbütilsilanla sübstitüsyonu ile elde edilmiştir (Canac *et al.*, 2005) (Şekil 2.18).



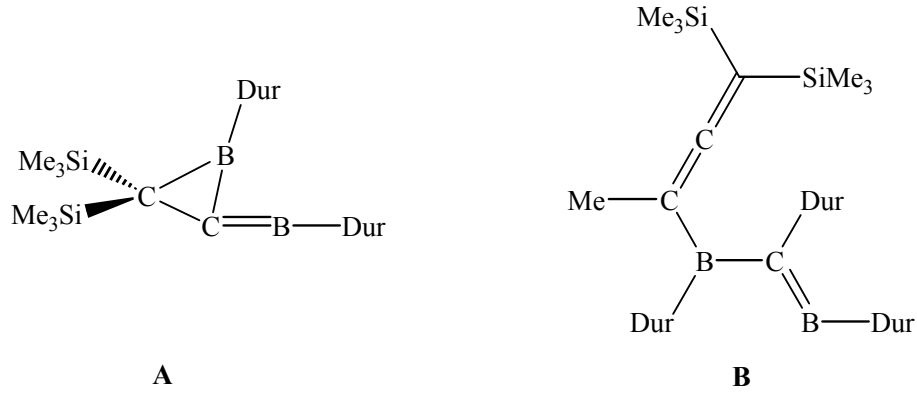
Şekil 2.18. Aminosilil karbenin sentezi ve molekül içi reaksiyonu

Aminosilil karben oldukça reaktif bir bileşiktir. NMR spektroskopisi ile yapılan çalışmalar sonucu aminosilil karbenin yarılanma ömrünün 0 °C’ de 12 saat olduğu ve sonrasında imin bileşiğine dönüştüğü tespit edilmiştir.

### 2.1.2.8. Boril Karbenler

Elektron verici bir sübstitüent olmadan kararlı olabilen ilk karben bileşiği olan siklopropenilidenin (Lavallo *et al.*, 2005) sentezi gerçekleştirildikten sonra elektron eksikliği olan bir sübstitüentün bağlı olduğu karben bileşiğinin sentezlenebilmesi oldukça önem kazanmıştır. Çünkü böyle bir sübstitüentün bağlı olduğunda kararlı olabilen bir karben bileşiğinin elektronik özellikleri ve bunların metal komplekslerinin katalitik çevrilme esnasında nasıl davranacakları tam olarak bilinmemektedir. Elektron eksikliği olan sübstitüentlerin bağlı olduğu karben bileşiği denilince akla gelen ilk yapı sübstitüentlerden birinin bor olduğu yapılardır. Bunlarla ilgili olarak diborilkarben bileşiklerinin elde edilebilmeleri ile ilgili bugüne kadar

pek çok çalışma yapılmış olmasına rağmen, birkaç maskeli türevinin dışında hiçbir diborilkarben bileşiği sentezlenememiştir. Diborilkarbenlerin maskeli türevleri siklik yapıdaki boriranilidenboran ve asiklik yapıdaki borilmetilenboran'dır (Bourissou *et al.*, 2000) (Şekil 2.19).



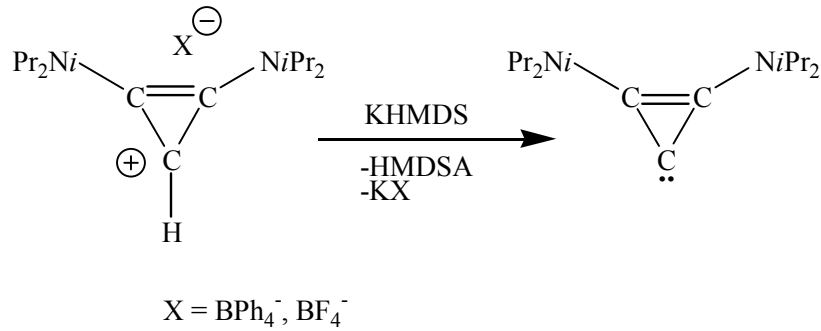
Şekil 2.19. A. Boriranilidenboran, B. Borilmetilenboran

Bu bileşiklerin diborilkarben yapısında olmamalarına rağmen bazı tepkimelerinde molekül içi çevrilme sonucu diborilkarbenlere benzer özellikler gösterebilecekleri önerilmiştir. Yapılan teorik hesaplamalar bu öneriyi doğrular niteliktedir. Örneğin borilmetilenboran'ın molekül içi çevrilmeyle asiklik yapıdaki diborilkarbene dönüşümüyle sonuçlanacak çevrilmenin enerjisinin oldukça düşük olduğu bulunmuştur. Fakat enerjice daha uygun olması sebebiyle borilmetilenboran şeklinde kalmayı tercih etmektedir. Bu bileşiklerin tepkimelerinin incelendiği çalışmalar haricinde literatürde diborilkarbenlerle ilgili başka bir sonuca rastlanılmamıştır (Bourissou *et al.*, 2000). Boril karbenlere verilebilecek diğer bir örnekte aminoboril karben bileşiğidir, ancak bu bileşiğin sentezi henüz gerçekleştirilememiştir. Amino boril karbenler ile ilgili literatürde iki çalışma mevcuttur. Bunlardan ilkinde borilsilil iminometanın 1,2-Azaboretidine dönüşümü esnasında aminoboril karbenin bir ara ürün olacağına ilişkin çalışmadır ki bu çalışmada aminoboril karbenin varlığına dair herhangi bir spektroskopik veri bulunmamaktadır (Suginome *et al.*, 2002). Literatürde bulunan diğer çalışmada ise Şahin (2000) tarafından ilk boril iminyum bileşiği sentezlenmiş ancak yapılan deprotonlama işlemi sonucu başarı sağlanamamıştır.

### 2.1.3. Siklik Yapıdaki Kararlı Singlet Karbenler

#### 2.1.3.1. Üç Üyeli Siklik Karbenler

Siklik yapıdaki en basit kararlı singlet karben olan siklopropeniliden Lavallo ve arkadaşları (2007) tarafından siklopropenilidenyum tetrafenil borat tuzunun potasyum hegzametildisilazenür ile deprotonlanması sonucu elde edilmiştir (Şekil 2.20).

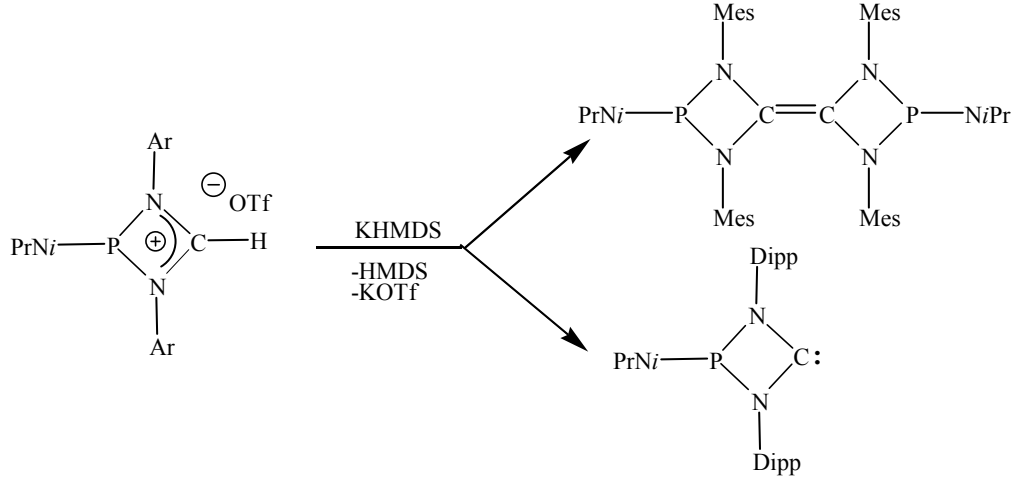


Şekil 2.20. Siklopropenilidenin sentezi

Siklopropenilidenin elde edilmesi karben kimyası açısından çok büyük bir yeniliktir. Çünkü bu tip bir karben bileşiği elektron verici sübstituent olmadan kararlı olabilen ilk karben bileşiğidir ve bu alanda yapılacak çok fazla sayıdaki çalışmaya zemin hazırlamıştır. Sonraki yıllarda siklopropenilidenin çok çeşitli sayıda metal kompleksleri izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır (Kuchenbeiser *et al.*, 2008).

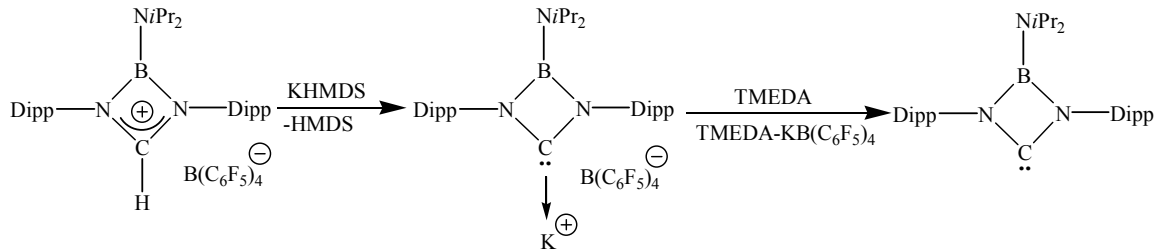
#### 2.1.3.2. Dört Üyeli Siklik Karbenler

Bilinen ilk dört üyeli siklik karben bileşiği fosfor içeren N-heterosiklik karbendir (Despagnet-Ayoub ve Grubbs, 2004). Bu çalışmada azot atomlarına mezitil gruplarının bağlı olduğu iminyum tuzunun potasyum hegzametildisilazenür ile deprotonlandığında oluşan karbenin dimerleştiği bulunmuştur. Ancak azot atomlarına sterik engeli daha fazla olan diizopropilfenil gruplarının bağlı olduğu iminyum tuzunun potasyum hegzametildisilazenür ile deprotonlanması sonucu dört üyeli fosfor içeren N-heterosiklik karben sentezlenebilmiştir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. Fosfor içeren dört üyeli N-heterosiklik karbenin sentezi

Literatürde bulunan diğer dört üyeli siklik karben bileşiği bor içeren N-heterosiklik karbendir. Bu bileşik dört üyeli iminyum bileşiğinin potasyum hegzametildisilazenür ile deprotonlanmasıyla elde edilmiştir. Deprotonlanma sonucu elde edilen karben oldukça nükleofilik karaktere sahip olduğundan dolayı potasyuma koordine olmuştur. Daha sonra tetrametiletildiamin kullanarak serbest yapıdaki karben elde edilebilmiştir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Bor içeren dört üyeli N-heterosiklik karbenin sentezi

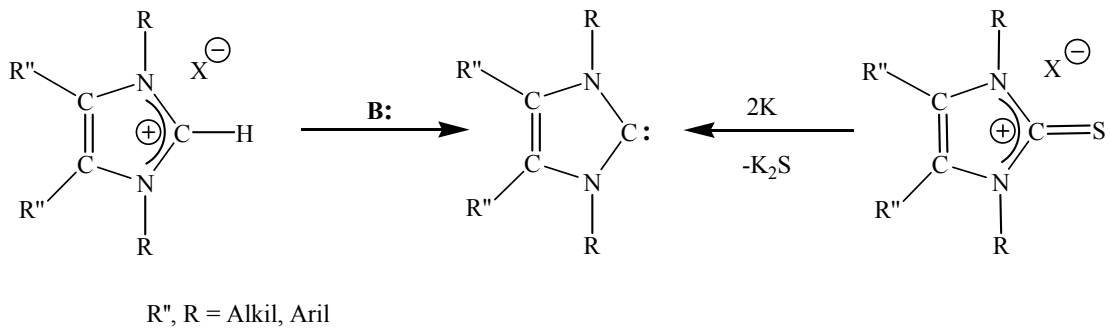
Bu bileşik fosfor içeren dört üyeli N-heterosiklik karbenin aksine dört  $\pi$  elektronuna sahip olması yüzünden antiaromatik olabileceği akla gelmektedir. Ancak yapıda elektron delokalizasyonu tam olmadığından dolayı antiaromatik değildir.

### 2.1.3.3. Beş Üyeli Siklik Karbenler

Kararlı heterosiklik karbenlerden çoğu heteroatom olarak azot, fosfor ve kükürt içeren beş üyeli heterosiklik karbenlerdir. Beş üyeli karbenlerin kararlılıklarının daha küçük üyeli karbenlerden fazla olmasının temel sebebi halka gerginliğinin daha düşük olmasıdır.

#### a) İmidazolin-2-iliden ve İmidazolidin-2-iliden

Doymamış yapıdaki imidazolin-2-ilidenler kararlı heterosiklik karbenlerin en geniş sınıfını oluştururlar. İlk kararlı N-heterosiklik karben olan N,N'-diadamantil imidazolin-2-iliden bu sınıfın üyesidir. Genelde imidazolin-2-ilidenler imidazolyum tuzlarının deprotonlanmasıyla yada imidazolin-2-tiyonların indirgenerek desülfürizasyonu ile elde edilmektedir (Hahn ve Jahnke, 2008) (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. İmidazolin-2-ilidenlerin sentezi

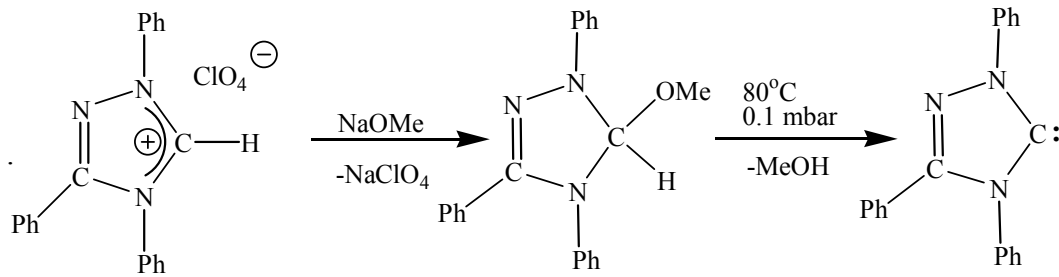
N-aril ve N-alkil süstitüeli imidazolin-2-ilidenler genelde renksiz, diamanyetik ve yüksek erime noktasına sahip kristal yapıli katı bileşiklerdir. Yalnızca N,N'-dimetil imidazolin-2-iliden renksiz sıvı bir bileşiktir. İmidazolin-2-ilidenler inert atmosfer altında -30 °C' de aylarca bozunmadan kalabilmektedir. Ancak 50 °C' ye ısıtıldıklarında genelde birkaç saat içinde bozulurlar (Hahn ve Jahnke, 2008).

İmidazolidin-2-ilidenler doymuş yapıdaki beş üyeli N-heterosiklik karbenlerdir. Doymamış türevlerine benzer şekilde bu sınıfa ait pek çok karben bileşiği sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir. İmidazolidin-2-ilidenler doymamış türevleri olan imidazolin-2-ilidenlere benzer şekilde elde edilmişlerdir. İlk

imidazoliden-2-iliden bileşiği doymamış türevinin sentezinden yaklaşık 4 yıl sonra sentezlenebilmiştir (Arduengo *et al.*, 1995). Bu sentezin gerçekleşmesiyle N-heterosiklik diaminokarbenlerin kararlı olabilmesi için  $6\pi$  elektronuna sahip olma zorunluluğunun olmadığını gösterilmiştir.

### b) Triazolin-5-iliden

İlk kararlı triazolin-5-iliden bileşiği Enders ve arkadaşları (1995) tarafından sentezlenmiştir. Bu bileşik azoliyum bileşiğinin sodyum metoksit ile reaksiyonu ile elde edilmiştir. Bu reaksiyonda sodyum metoksit azoliyumun 5 pozisyonundan bağlanarak 5-metoksitriazolun oluşumu sağlanmıştır. 5-Metoksitriazolun vakum altında  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  de bozulmasıyla metanol eliminasyonu gerçekleşmiş ve triazolin-5-iliden elde edilmiştir (Şekil 2.24).

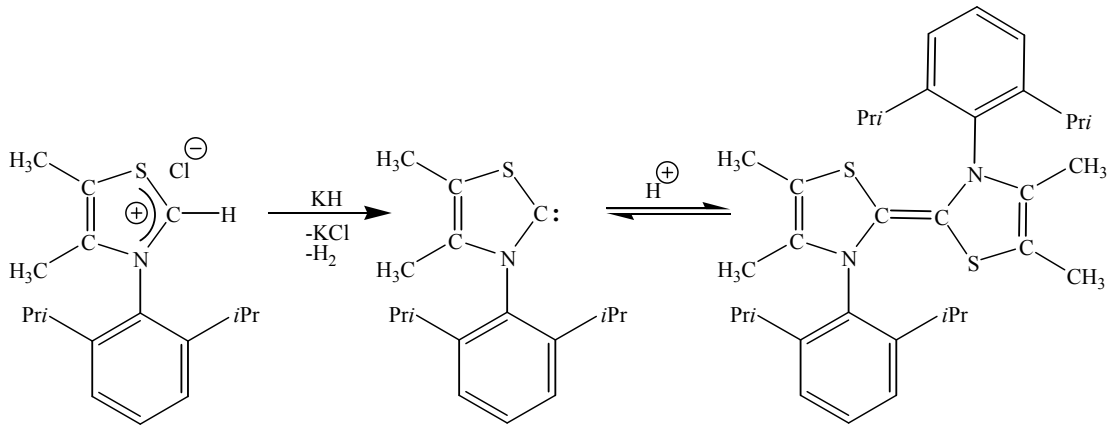


Şekil 2.24. Triazolin-5-ilidenin sentezi

Sonraki yıllarda yine Enders ve arkadaşları (2006) tarafından kiral yapıdaki triazolin-5-ilidenler sentezlenmiş ve bunlarında molekül içi ve moleküller arası benzoin kondenzasyonunda aktif katalizör olarak kullanılabilecekleri belirlenmiştir.

### c) Tiazolin-5-iliden

İlk kararlı tiazolin-5-iliden bileşiği Arduengo ve arkadaşları (1997) tarafından tiazolyum tuzunun potasyum hidrürle THF içerisinde deprotonlanmasıyla elde edilmiştir (Şekil 2.25).



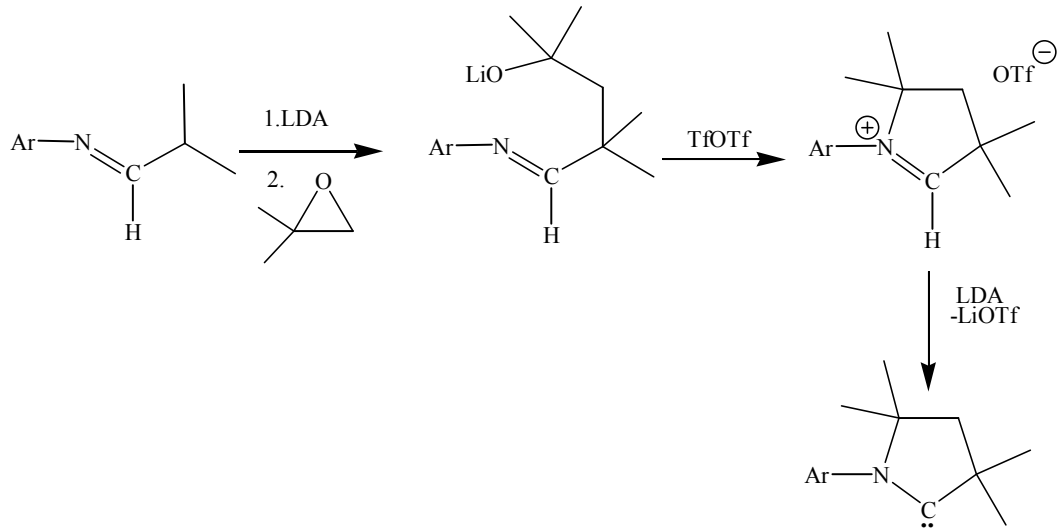
Şekil 2.25. Tiazolin-5-ilidenin sentezi

Bu bileşik asidik ortamda dimerleşmeye uğramaktadır. Hem serbest yapıdaki karbenin hemde dimerleşme ürününün kristal yapısı aydınlatılmıştır. Azota bağlı bulunan sterik olarak oldukça büyük olan diizopropilfenil yerine daha az sterik etkiye sahip mezitil veya metil grupları olduğunda serbest yapıda karben bileşiği izole edilememiş ve hemen dimer yapıya dönüşüm olmuştur (Morel *et al.*, 2005).

#### d) Siklik Alkilamino Karbenler

Siklik alkilamino karbenler N-heterosiklik karbenlere göre çok daha yeni olduklarından N-heterosiklik karbenler kadar çok çalışmaya konu olmamışlardır. Ancak metal komplekslerinin çeşitli tepkimelerde gösterdikleri katalitik aktiviteleri sayesinde oldukça dikkat çekmekte ve gittikçe artan sayıda çalışmaya konu olmaktadır. Siklik alkilamino karbenler ilk olarak Lavallo ve arkadaşları (2005) tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.26). Fakat bu sentez yönteminin oldukça uzun olmasından dolayı Jazzar ve arkadaşları (2007) tarafından siklik alkilamino karbenlerin çıkış bileşikleri olan iminyum bileşiklerinin daha basit ve kullanışlı bir yöntemle sentezlenebilmesi başarılmıştır.



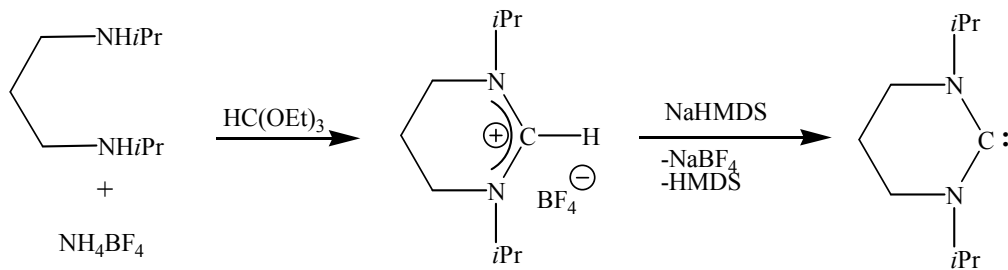


Şekil 2.26. Siklik alkilamino karbenlerin sentezi

Siklik alkilamino karbenler N-heterosiklik karbenlere göre daha kuvvetli  $\sigma$ -donör olarak davranmaktadır. Bu da metal komplekslerinin daha farklı katalitik etki göstermelerinin sebebi olarak gösterilmektedir. Ayrıca kuvvetli  $\sigma$ -donör olması sayesinde CO ve H<sub>2</sub> gibi küçük moleküller ile reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Lavallo *et al.*, 2006; Frey *et al.*, 2007).

#### 2.1.3.4. Altı Ve Yedi Üyeli Siklik Karbenler

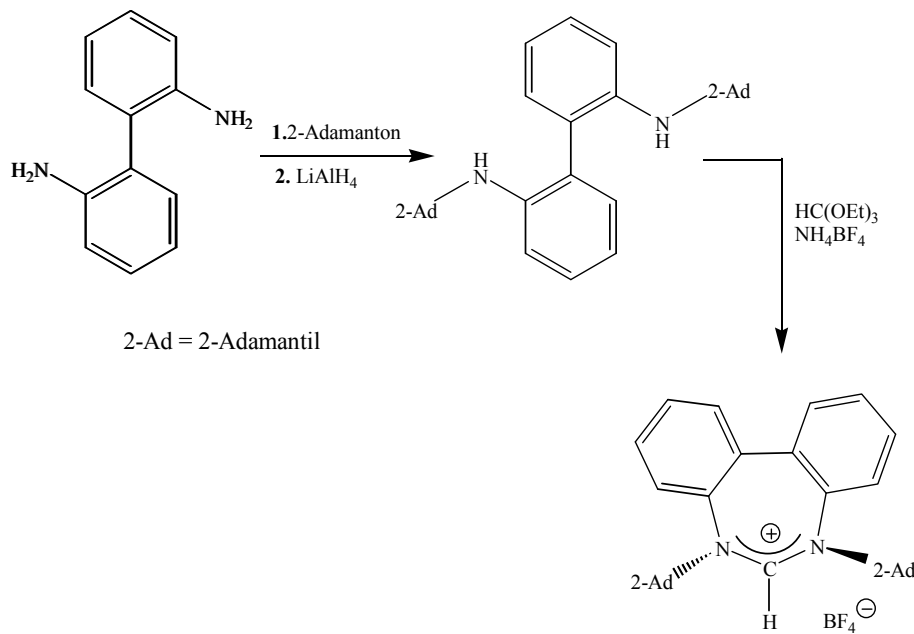
Altı üyeli siklik diamino karbenlerin metal kompleksleri ilk defa 1996 yılında sentezlenmiş olmasına rağmen ilk altı üyeli kararlı karben bileşiği 1999 yılında sentezlenmiştir (Iwasaki *et al.*, 1996) (Şekil 2.27).



Şekil 2.27. Altı üyeli siklik alkilamino karbenlerin sentezi

Yapılan çalışmalar göstermiştir ki altı üyeli siklik diamino karbenler beş üyeli siklik diamino karbenlere göre daha bazik karakterdedirler.

Üç üyeliden altı üyeliye kadar olan siklik karben bileşiklerinden hepsi hemen hemen düzlemseldir. Fakat 2,2'-diaminobifenil ve 2-adamanton dan elde edilmiş olan yedi üyeli amidinyum tuzu düzlemsel değildir (Scarborough *et al.*, 2005) (Şekil 2.28).



Şekil 2.28. Yedi üyeli siklik amidinyum tuzunun sentezi

Yedi üyeli kararlı karbenin günümüze kadar sentezlenmemiş olmasına rağmen yedi üyeli siklik amidinyum tuzunun deprotonlanıp izole edilmeden metallere reaksiyonları sonucu pek çok kararlı kompleks sentezlenmiştir (Scarborough *et al.*, 2005).

#### 2.1.4. Karbenlerin Metal Kompleksleri

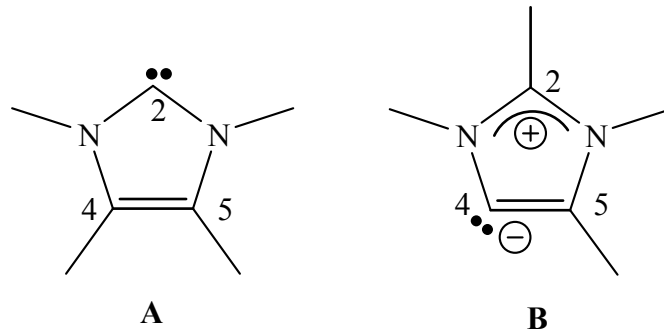
Son yıllarda karben komplekslerinin katalitik aktivitelerinin oldukça iyi olduğunun anlaşılmasıyla çok sayıda karben-metal kompleksi sentezlenmiştir. Bu metal kompleksleri sadece geçiş metalleriyle sınırlı değildir. Geçiş metallerinin yanısıra

lantanitlerle, uranyumla hatta radyoaktif teknesyum ile karben kompleksleri bilinmektedir (Hahn ve Jahnke, 2008).

Çoğu karben-metal kompleksleri C-C ve C-heteroatom bağ oluşumunu içeren reaksiyonlarda, olefin metatez reaksiyonlarında katalitik aktivite gösterdikleri bilinmektedir (Trnka ve Grubbs, 2001). Karbenlerin metal komplekslerinin elde edilmesi için kullanılan en temel yöntem serbest karben bileşiği ile uygun metal kompleksinin reaksiyonudur. Fakat ilk karben-metal kompleksinin elde edilmesi serbest karben bileşiğinin izole edilmesinden çok öncedir. Geçiş metal komplekslerinde ligant olarak karbenlerin keşfi 1968 yılında Öfele ve Wanzlick tarafından gerçekleştirilmiştir (Öfele, 1968; Wanzlick, 1968). Günümüzde başta N-heterosiklik karbenler olmak üzere özellikle yeni karben-metal komplekslerinin sentezleri ve çeşitli organik reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar oldukça yoğun bir şekilde devam etmektedir (Lavallo *et al.*, 2008; Anderson *et al.*, 2008 ).

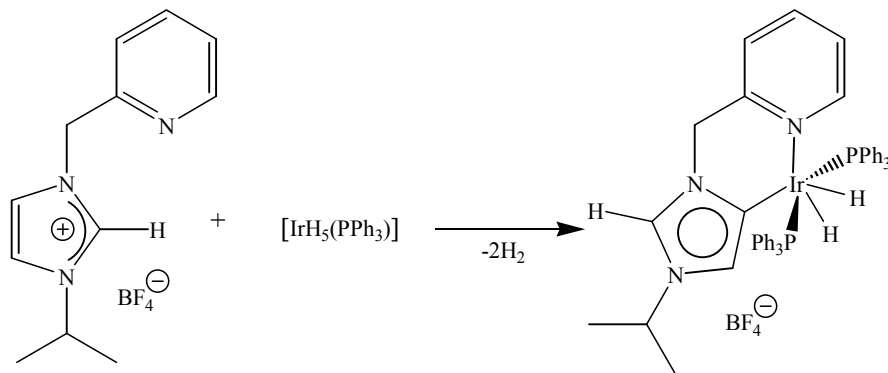
### 2.1.5. Abnormal Karbenler

N-heterosiklik karbenlerde her zaman elektron çifti C2 karbonundadır ve metallere yaptıkları komplekslerde de bu karbon üzerinden metale bağlanırlar. Fakat bazı durumlarda metal-karben bağı C2 karbonu yerine hidrojenin C2 karbonuna göçmesiyle C4 veya C5 karbonundan olabilir. Bu tip bağlanmaya “*abnormal bağlanma*” ve bu komplekslere de “*abnormal karben kompleksleri*” denilmektedir (Arnold ve Pearson, 2007) (Şekil 2.29). DFT hesaplamalarına göre herhangi bir kompleks yapmamış serbest haldeki abnormal karbenin normal karbene göre 84 kJ.mol<sup>-1</sup> daha fazla enerjiye sahip olduğu belirlenmiştir (Grundemann *et al.*, 2002 ).



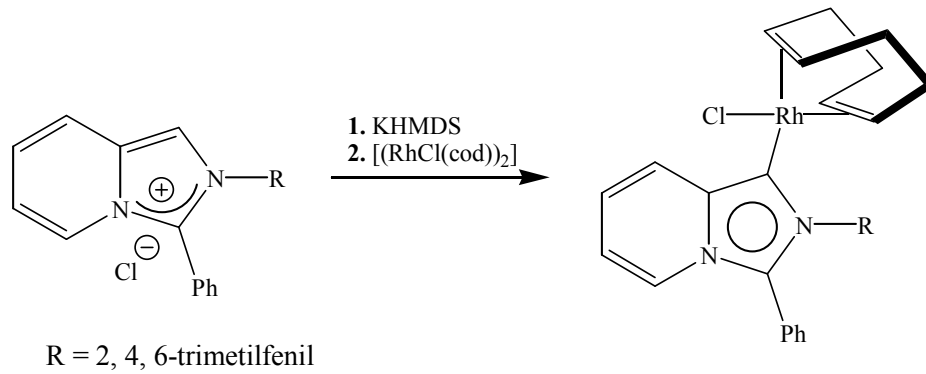
Şekil 2.29. A. Normal karben, B. Abnormal karben

Karbenlerin abnormal şekilde bağlanmalarının sebebi olarak sterik, elektronik, ve kinetik faktörler etkindir. Bazı durumlarda ise imidazolyum tuzunun karşı anyonu ve deprotonlama için kullanılan bazlarda etkin rol oynamaktadır. Abnormal olarak bağlanan ilk N-heterosiklik karben bileşiği Grundemann ve arkadaşları (2001) tarafından N-(2-piridilmetil) süstitüeli imidazolyum tuzu ile  $\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$  nin reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 2.30).



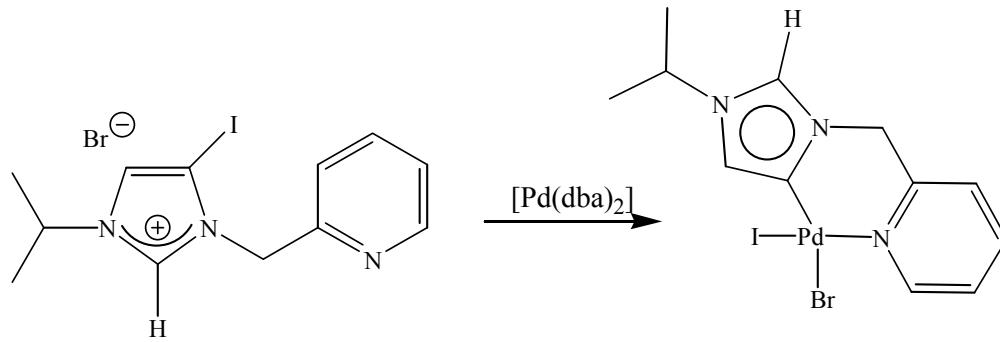
Şekil 2.30. Abnormal karben-iridyum kompleksi

Literatür verileri incelendiğinde abnormal N-heterosiklik karben komplekslerindeki metallere Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au ile sınırlı olduğu görülmektedir. Bunlar içerisinde Pd ve Ru 'un kompleksleri daha fazla bulunmaktadır (Arnold ve Pearson, 2007). Abnormal karben-metal kompleksleri genelde iki yöntem ile sentezlenebilmektedir. Bunlardan ilki imidazolyum tuzunun, metal kompleksinin bulunduğu ortamda deprotonlanmasıdır (Kluser *et al.*, 2006) (Şekil 2.31).



Şekil 2.31. Abnormal karben-rodyum kompleksi

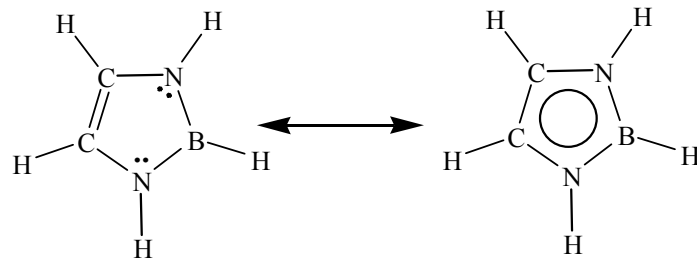
Diğer yöntem ise C-X bağına oksidatif katılma reaksiyonudur (Alcarazo *et al.*, 2005; Roseblade *et al.*, 2007) (Şekil 2.32).



Şekil 2.32. Abnormal karben-palladyum kompleksi

## 2.2. 1,3,2-DİAZABOROLİNLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Bor ve azottan oluşan heterosiklik bileşiklerin gerek bilimsel çalışmalarda gerekse endüstriyel alanda oldukça önemli bir yerleri vardır (Kawaguchi, 1997; Engelhardt, 2002, Praesang *et al.*, 2005). 1,3,2-diazaborolinler  $6\pi$  elektronuna sahip oldukça kararlı bileşiklerdir. Yapılan NMR, fotoelektron ve teorik hesaplama çalışmalarına göre bu bileşiklerin aromatik olarak kabul edilebileceği sonucuna varılmıştır (Weber, 2008) (Şekil 2.33).



Şekil 2.33. 1,3,2-Diazaborolinlerin genel yapısı

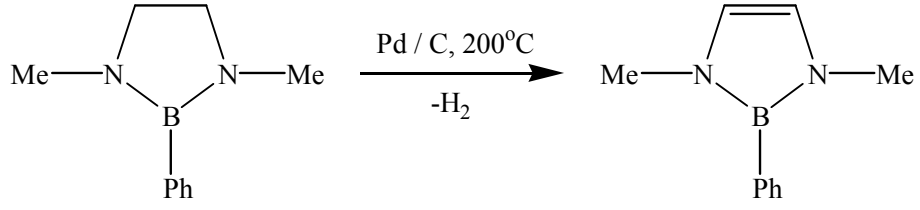
1,3,2-Diazaborolinler gösterdikleri fizikokimyasal özelliklerden dolayı son yıllarda oldukça dikkat çeken bir bileşik sınıfıdır (Weber *et al.*, 2006).

### 2.2.1. 1,3,2-Diazaborolinlerin Sentezi

Niedenzu ve Merinam (1974) tarafından sentezlenen ilk 1,3,2-diazaborolin türevinden sonra özellikle Weber ve Schmid tarafından çok çeşitli sentez yöntemleri geliştirilmiştir (Weber, 2008). Günümüze kadar yapılan çalışmalarda 1,3,2-diazaborolinlerin sentezleri için başlıca üç yöntem önerilmiştir. Bunlar; doymuş yapıdaki diazaborolidinlerin katalitik dehidrojenasyonu, 2-halo-1,3,2-diazaborolyum tuzlarının indirgenmesi ve 1,4-diazabutadienin dilyum tuzlarının bor halojen bileşikleriyle reaksiyonudur.

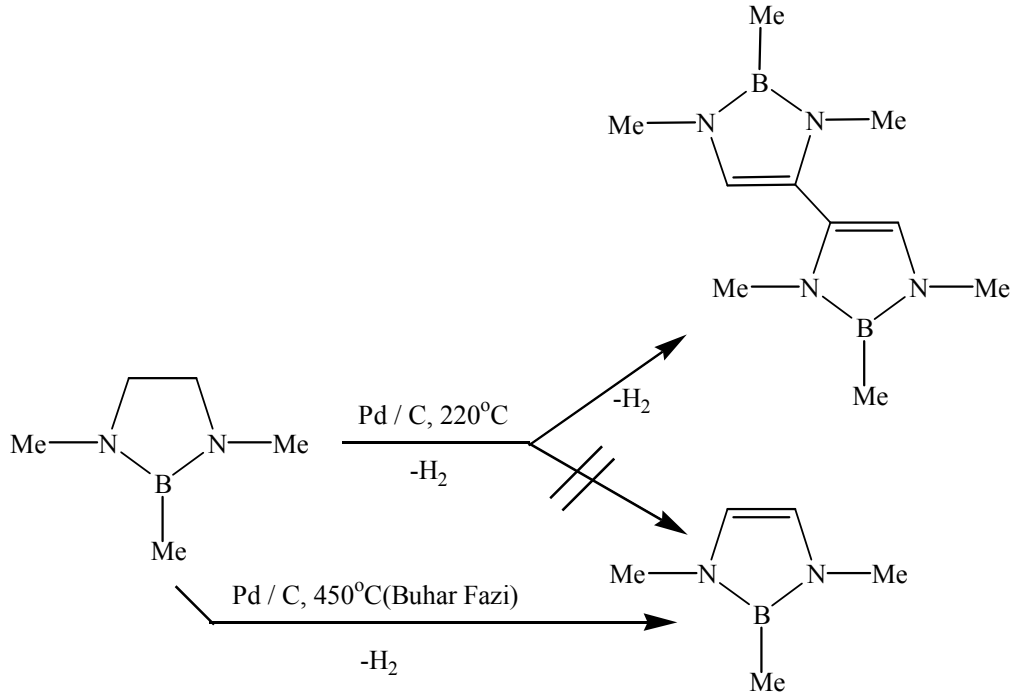
#### 2.2.1.1. Diazaborolidinlerin Katalitik Dehidrojenasyonu

Daha öncede belirtildiği gibi bu yöntem ilk olarak Niedenzu ve Merinam (1974) tarafından uygulanmıştır. Niedenzu ve Merinam doymuş yapıda olan 1,3,2-diazaborolidin türevlerini argon atmosferi altında % 10'luk aktif palladyumla 24 saat geri soğutucu altında kaynatmış ve oluşan karışımın destilasyonu ile 1,3,2-diazaborolinleri elde etmiştir (Şekil 2.34).



Şekil 2.34. 1,3,2-Diazaborolidinlerin katalitik dehidrojenasyonu sonucu 1,3,2-diazaborolinlerin sentezlenme reaksiyonu

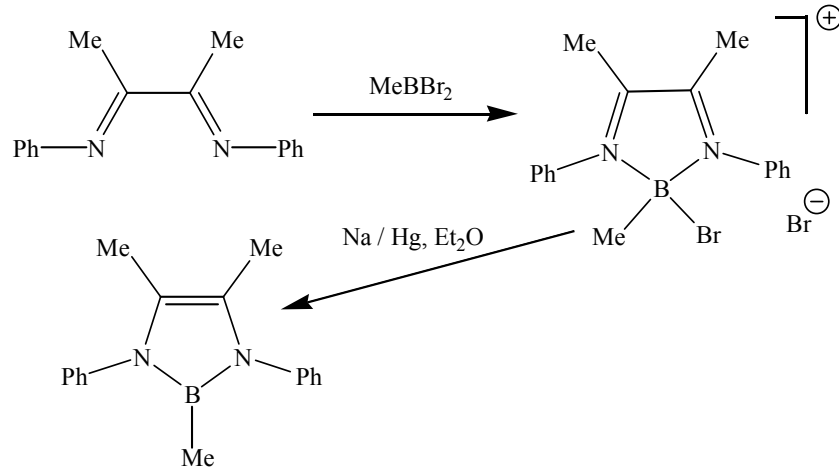
Sonraki yıllarda azot ve bor atomuna farklı süstitüentlerin bağlı olduğu çok sayıda 1,3,2-diazaborolin türevlerinin sentezlenmesinde bu yöntem kullanılmıştır. Ancak bu yöntemin temel dezavantajları; reaksiyon süresinin oldukça uzun olması, reaksiyonun gerçekleşmesi için yüksek sıcaklık gerekmesi ve reaksiyon esnasında yüksek verimde yan ürünlerin oluşmasıdır. Örneğin 1,2,3-trimetil-diazaborolidin katalizör eşliğinde 220 °C’ de dört hafta süresince ısıtıldığında dimerleşme ürünü, 450 °C’ de ise 1,2,3-trimetil-diazaborolin oluşmaktadır (Schmid *et al.*, 1990) (Şekil 2.35).



Şekil 2.35. 1,2,3-trimetil-1,3,2-diazaborolidinin katalitik dehidrojenlenme tepkimeleri

### 2.2.1.2. 2-Halo-1,3,2-Diazaborolyum Tuzlarının İndirgenmesi

1,3,2-Diazaborolinlerin sentezi için kullanılan diğer bir yöntemde 2 pozisyonunda halojenin bağlı olduğu 1,3,2-diazaborolyum tuzunun sodyum amalgam ile indirgenmesidir (Weber 2001) (Şekil 2.36).



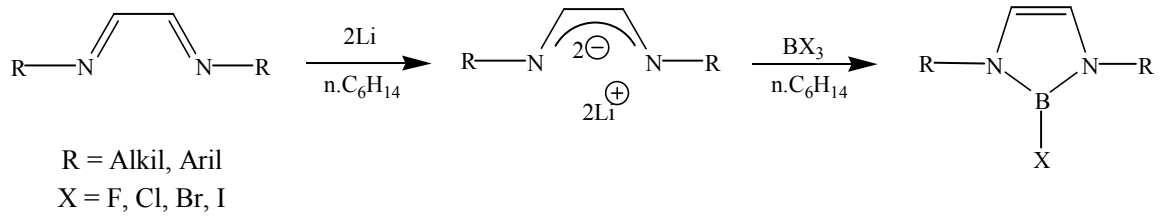
Şekil 2.36. 2-halo-1,3,2-diazaborolyum tuzlarının indirgenmesi ile 1,3,2-diazaborolinlerin sentezlenme reaksiyonu

Bu yöntemle çok sayıda 1,3,2-diazaborolinlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, 1,3,2-diazaborolinlerin sentezlenmesinde oldukça kullanışlı olmasına rağmen indirgemede kullanılan sodyum amalgamın (Na/Hg) sağlık açısından zararlı olması dezavantajdır.

### 2.2.1.3. 1,4-Diazabutadienin Dilyum Tuzlarının Bor Halojenür Bileşikleriyle Reaksiyonu

1,3,2-diazaborolinlerin sentezlenmesi için bilinen en kullanışlı yöntem 1,4-diazabutadienin dilyum tuzlarının bor halojen bileşikleriyle tepkimesidir. Bu yöntem ucuz ve daha güvenilir olması sebebiyle diğer yöntemlere göre kullanışlıdır (Weber *et al.*, 1997) (Şekil 2.37).



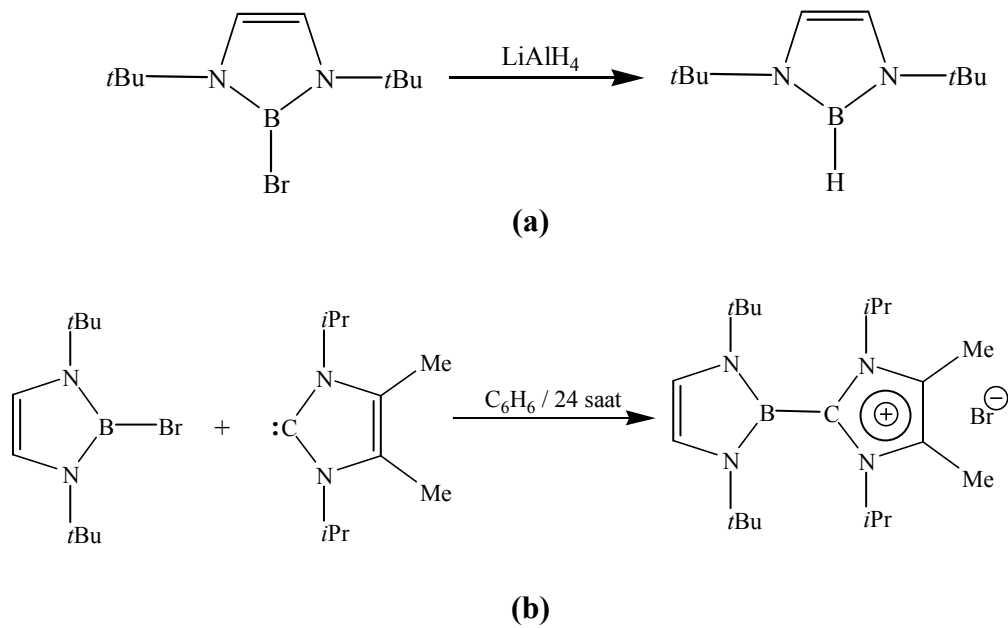


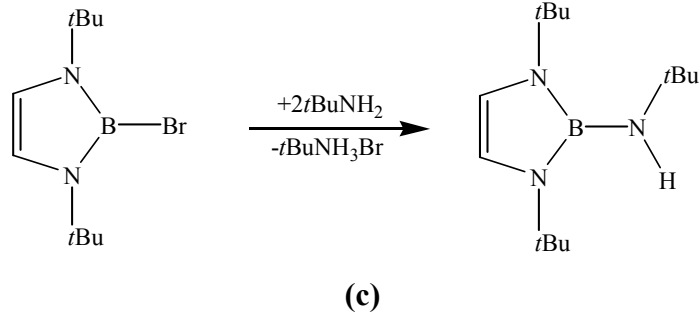
Şekil 2.37. 1,4-diazabutadienin dilityum tuzlarının bor trihalojenürlerle reaksiyonu sonucu 1,3,2 diazaborolinlerin sentezi

## 2.2.2. 1,3,2-Diazaborolinlerin Reaksiyonları

### 2.2.2.1. Sübstitüsyon Reaksiyonları

1,3,2-Diazaborolinlerde eğer bor atomuna bağlı halojen varsa bu çeşitli nükleofiller kullanılarak sübstitüe edilebilir. Bu sayede klasik yöntemlerle elde edilemeyecek 1,3,2-diazaborolin türevleri sentezlenebilir. Literatür verileri incelendiğinde sterik engelinde etkisi olmakla beraber çoğu nükleofilin bor atomuna bağlı halojenleri sübstitüe ettiği bilinmektedir. Şekil 2.38’da çeşitli örnekler görülmektedir (Weber *et al.*, 1997; Weber *et al.*, 1999).

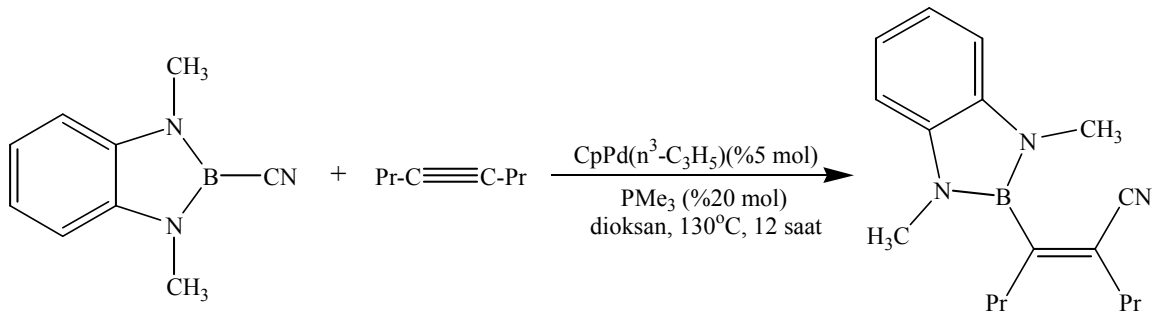




Şekil 2.38. Bor-halojen süstitüsüyon reaksiyonu, a) hidrür süstitüsüyonu b) karbon süstitüsüyonu c) Azot süstitüsüyonu

### 2.2.2.2. Katılma Reaksiyonları

Karbon-karbon çoklu bağlarının hidroborasyon reaksiyonları oldukça iyi bilinen ve sentez kimyasında sıkça başvurulmuş yöntemler arasındadır. Örneğin alkinlerin  $B_2Cl_4$  ve  $B_2F_4$  ile 1,2-diborasyon reaksiyonu yaklaşık 50 yıldan fazla süredir bilinmektedir (Ceron *et al.*, 1959). Bu bilgiler ışığında bazı 1,3,2-diazaborolinlerin karbon-karbon çoklu bağlar ile katılma reaksiyonu verebileceği tespit edilmiştir. Ancak bu reaksiyonlar klasik hidroborasyonun aksine katalizör yardımı ile gerçekleşebilen reaksiyonlardır (Suginome *et al.*, 2005) (Şekil 2.39).

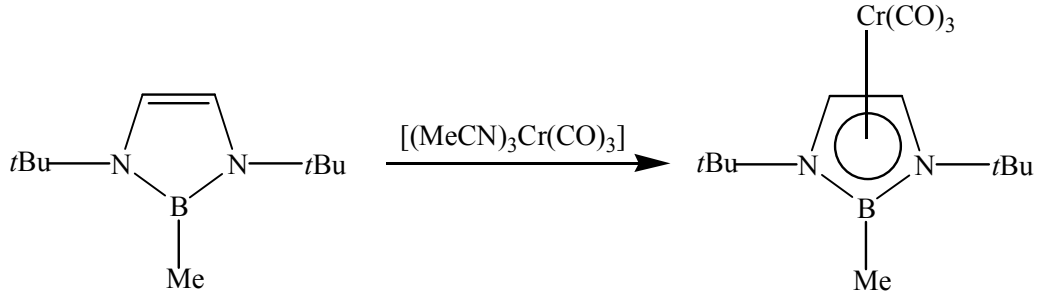


Şekil 2.39. Pd-katalizli hidroborasyon reaksiyonu

### 2.2.2.3. Metal Kompleksleri

$6\pi$ -elektronuna sahip aromatik ve heteroaromatik bileşiklerin temel özelliklerinden biride uygun metaller ile sandviç veya yarı sandviç olarak isimlendirilen kompleksler

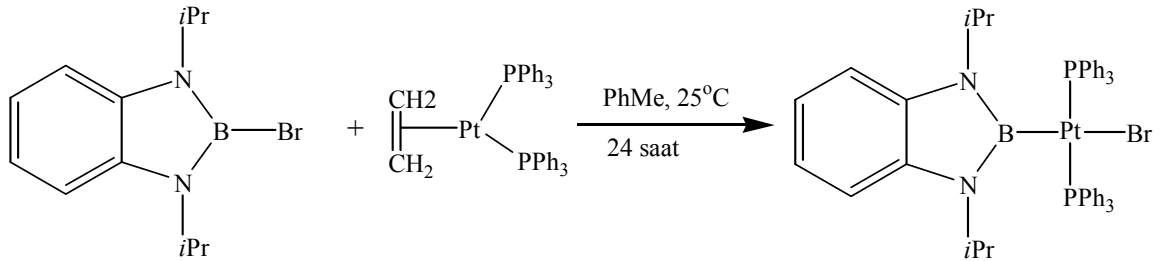
oluşturabilmesidir. 1,3,2-Diazaborolinlerde  $6\pi$ -elektronuna sahip olduğu için benzer kompleksler verebilmektedir (Schmid ve Schulze, 1981) (Şekil 2.40).



Şekil 2.40. 1,3,2-Diazaborolinlerin  $\eta^5$  kompleksleri

1,3,2-Diazaborolinlerin krom ile  $\eta^5$  kompleksleri vermesine rağmen aynı grupta bulunan tungusten ve molibdenle aynı tip komplekslerin sentezi gerçekleştirilememiştir (Weber, 2008).

1,3,2-Diazaborolinlerin  $\eta^5$  komplekslerinin yanı sıra bor atomu üzerinden geçiş metallerine bağlı olduğu komplekslerde bilinmektedir (Habereder ve Nöth, 2003) (Şekil 2.41).

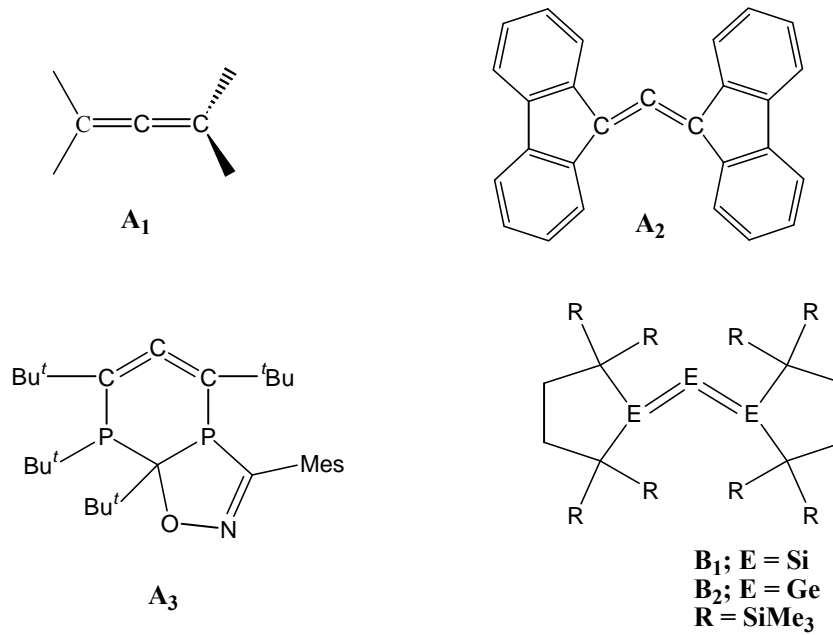


Şekil 2.41. 1,3,2-Diazaborolinlerin bor atomu üzerinden yaptığı Pt kompleksi

Literatürde 1,3,2-diazaborolinlerin metal kompleksleri ile ilgili çok az sayıda çalışma vardır.

### 2.3. BÜKÜLMÜŞ (BENT) ALLENLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ

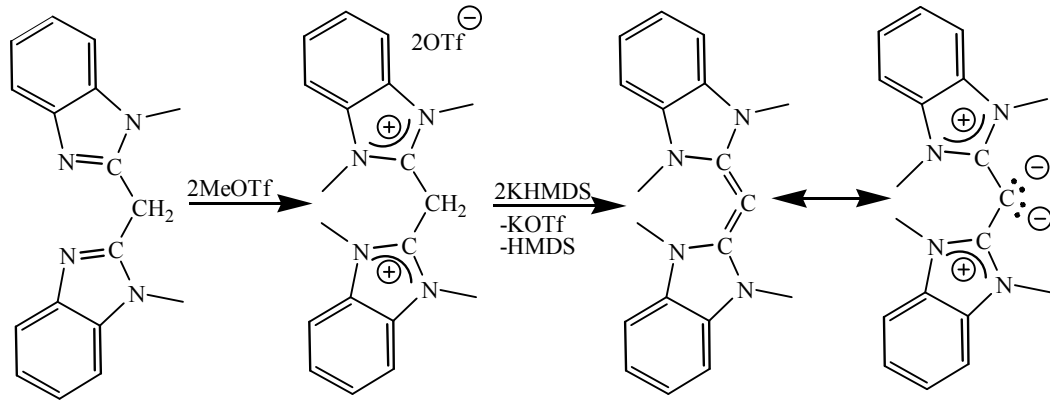
Allenler çok uzun yıllardır bilinen ve oldukça fazla sayıda araştırmaya konu olmuş organik bileşiklerdir. Klasik anlamda allenler  $C=C=C$  iskeletine sahip ve doğrusal (lineer) bileşiklerdir (Krause ve Hashmi, 2004) (Şekil 2.42).



Şekil 2.42. Çeşitli allen bileşikleri

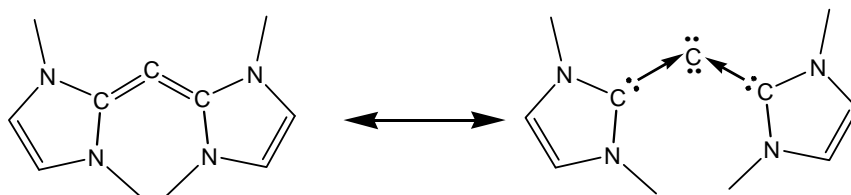
Klasik yapıdaki allen bileşikleri (A<sub>1</sub>) doğrusal yapıdan çok fazla miktarda sapma göstermezler. Literatür verileri incelendiğinde doğrusal yapıda olmayan çok fazla sayıda allen bileşiğine rastlanılmamaktadır. İlk olarak Weber ve arkadaşları (1995) siklik yapıdaki bükülmüş allen bileşiğini (A<sub>2</sub>) sentezlemiş ve yapısını gerek X-ışınları kırınımı yöntemiyle gerekse teorik hesaplamalar ile aydınlatmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucu allen grubunun bağ açısının  $170.1^\circ$  olduğunu belirlemişlerdir. Daha sonra doğrusal yapıdan daha fazla sapma gösteren siklik yapıdaki allen bileşiği (A<sub>3</sub>) Hoffman ve arkadaşları (2000) tarafından sentezlenmiştir. Hoffman tarafından sentezlenen bu siklik allendeki  $C=C=C$  açısının  $155.88^\circ$  olduğu belirlenmiştir. Allenlerin 14. grup elementlerinden oluşan

türevlerinin bağ açıları klasik allenlerden daha dardır. Örneğin silisyum ve germanyumdan oluşan E=E=E tipi allenlerlerdeki ( $B_1$  ve  $B_2$ ) bağ açıları sırasıyla  $133.5^\circ$  ve  $123.6^\circ$  dir (Ishida *et al.*, 2003; Iwamoto *et al.*, 2005; Iwamoto *et al.*, 2007). Sonraki yıllarda Dyker ve arkadaşları (2008) tarafından asiklik yapıdaki bükülmüş (bent) allen bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 2.43).



Şekil 2.43. Asiklik yapıdaki bükülmüş allenin (karbodikarben) sentezi

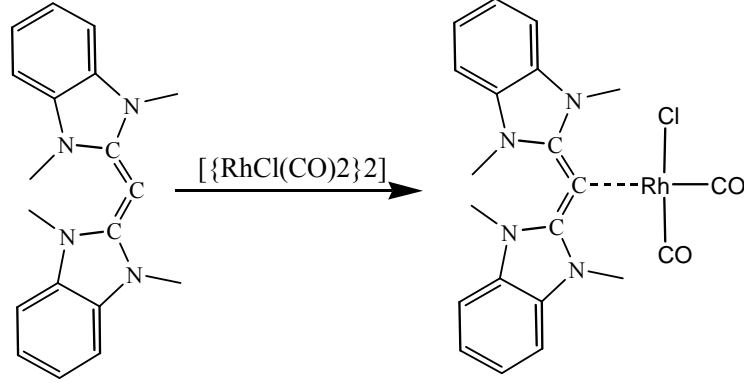
Bu bileşiğin klasik allenlere göre bağ açısı oldukça küçüktür (bağ açısı =  $134.8^\circ$ ). Karben gruplarının kuvvetli elektron verici olmasından dolayı merkezdeki karbonun sıfır değerlikte gösterilebileceği düşünülmüş ve “*karbodikarben*” olarak isimlendirilmiştir (Tonner ve Frenking, 2007) (Şekil 2.44).



Şekil 2.44. Asiklik yapıdaki bükülmüş allenin (karbodikarben) rezonans yapısı

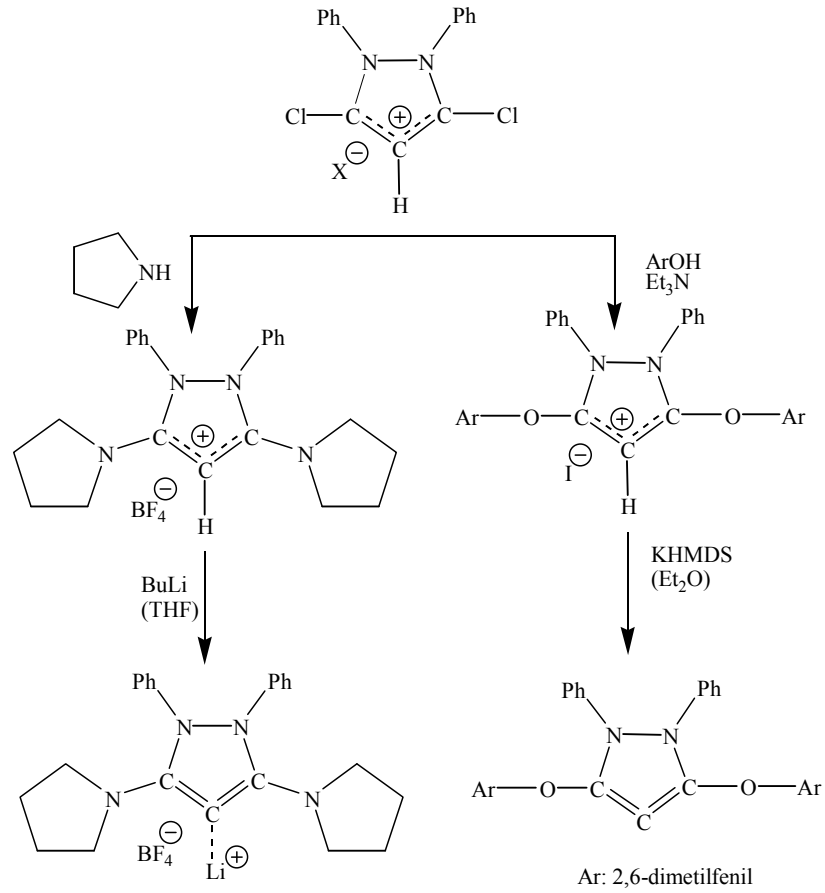
Klasik yapıdaki allenler metallerle  $\eta^2$  şeklinde kompleksler oluşturmaktadır (Jacobs, 1982). Klasik allenlerin aksine Asiklik yapıdaki bükülmüş allenin (karbodikarben) elektronik yapısından dolayı metallerle  $\eta^1$  şeklinde bağlanması beklenilmektedir. Bu

çerçevede yapılan çalışmalar sonucu bu allenin  $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$  ile reaksiyonu sonucu elde edilen kompleksin oldukça kararlı olduğu ve N-heterosiklik karbenlere göre daha iyi  $\sigma$ -donör ve daha zayıf  $\pi$ -akseptör olduğu tespit edilmiştir (Dykers *et al.*, 2008) (Şekil 2.45).



Şekil 2.45. Asiklik yapıdaki bükülmüş allenin (karbodikarben) rodyum kompleksi

Asiklik yapıdaki bükülmüş allenin (karbodikarben) iyi bir ligant olduğunun tespit edilmesinden sonra siklik yapıda karbodikarben özelliği gösterebilecek bir allenin izole edilip metal komplekslerinin sentezlenmesi ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Çünkü siklik yapıdaki karbenlerin metal komplekslerinin asiklik yapıdaki türevlerinden organik reaksiyonlarda daha iyi katalitik aktivite gösterdikleri bilinmektedir. Bundan dolayı siklik yapıdaki allen bileşiklerinin komplekslerinin daha iyi katalizör olabilecekleri düşünülmüştür (Dykers *et al.*, 2008). Yapılan çalışmalarda kısa sürede sonuç alınmış siklik yapıdaki allen bileşiklerinin sentezlenmesi başarılıdır (Lavallo *et al.*, 2008) (Şekil 2.46).



Şekil 2.46. Siklik ve karbodikarben özelliği gösterebilecek allenlerin sentezi

Sentezi gerçekleştirilen fenoksi ve pirolidin süstitüeli siklik allenlerinde asiklik yapıdaki bükülmüş allenlere benzer şekilde oldukça iyi ligant özelliği gösterdiği bulunmuş ve rodyum kompleksi sentezlenmiştir. Ancak bu bileşiklerin sentezlerinin çok yakın zamanda gerçekleştirilmiş olması sebebiyle özellikleri tam olarak bilinmemektedir. Bu tip ligantların çeşitliliğinin artırılması ve başta katalitik aktiviteleri olmak üzere diğer özelliklerini belirlenmesi koordinasyon kimyası açısından cevap bekleyen bir konudur (Lavallo *et al.*, 2008).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. MATERYAL

Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktiflerin bir kısmı literatürlere göre sentezlenmiş, bir kısmı ise Aldrich, Fluka, Acros ve Merck gibi firmalardan temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler kullanılmadan önce standart prosedürlere göre kurutulmuşlardır. Diğer reaktifler herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan piyasadan satın alındığı gibi kullanılmışlardır. Deneysel çalışmalarda kullanılan N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,4-diaza-1,3-butadien ve N,N'-Bis-(2,6-diisopropilfenilamino)etan (Arduengo *et al.*, 1999), dibromodiizopropilaminoboran (Noth ve Staudigl, 1982), trietilsilylum tetrakis(pentaflorofenil)borat (Lambert *et al.*, 1993), 3,5-dikloro-1,2-difenil-1*H*-pirazol-2-iyum tetrafloroborat (Eid *et al.*, 1978), 1,2-bis-dikloro-1,2-bis-dimetilaminodiboran (Noth ve Meiste, 1962) bileşikleri literatürde belirtilen yöntemlerle sentezlenmiştir.

#### 3.2. YÖNTEM

Deneysel çalışmalarda klasik Schlenk tekniği kullanılarak argon atmosferi altında veya MBraun marka eldivenli kabinde (glovebox) yapılmıştır. Kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce ısıtılmış, yüksek vakum altında tam olarak kurutulmuş ve argon ile yıkanmıştır. Elde edilen bileşiklerin NMR ölçümleri Varian 400 MHz, Varian 500 MHz, Bruker Avance 300 MHz model spektrofotometreler ile ölçülmüştür. Kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) ppm olarak ve *J* değerleri Hz olarak verilmiştir. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR ölçümlerinde kimyasal kayma değerlerinin belirlenmesinde standart olarak Me<sub>4</sub>Si, <sup>11</sup>B-NMR için BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O kullanılmıştır. X-ışınları kırınımı ölçümleri düşük sıcaklıkta (T=100 K) ve Bruker X8-APEX markalı cihazla yapılmıştır.

Teorik hesaplamalarda GAUSSIAN 03W paket programından yararlanılmıştır (Frisch *et al.*, 2003). Programa veri girişleri ve moleküllerin çizimi için GaussView W 3.0 paket programı kullanılmıştır.



### 3.3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.3.1. N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-2-fenil-4-kloro-1,3,2-diazaborolinin (1) Sentezi

100 mL' lik musluklu bir balona N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,4-diaza-1,3-butadien' in (3g 7.97 mmol) 25 mL diklormetandaki çözeltisi konuldu ve -78 °C 'ye kadar soğutuldu. Üzerine diklorfenilboran (1.27 g 8.00 mmol) bir enjektör yardımı ile ilave edildi. Bu çözelti -78 °C'de bir saat karıştırıldı ve daha sonra yavaşça oda sıcaklığına getirildi. Daha sonra 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve çözücüsü düşük vakumda uzaklaştırıldı, kalan katı hekzan ile ekstrakte edildi ve hekzanın fazlası uzaklaştırıldı ve -30 °C'de yapılan kristallendirilme işlemi sonucu renksiz kristaller elde edildi. Verim: 3.1 g, 6.21 mmol, %78; e.n.:145 °C.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H), 1.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H), 1.26 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H), 1.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H), 3.02 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2 H), 3.13 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2 H), 6.33 (s, 1 H), 6.77-6.78 (m, 2 H), 6.91-6.93 (m, 2 H), 7.05-7.08 (m, 1 H), 7.28-7.34 (m, 4 H), 7.39-7.50 (m, 2 H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.3, 23.6, 23.8, 24.7, 28.3, 28.6, 116.2, 116.5, 123.8, 123.9, 127.1, 127.7, 128.3, 133.1, 135.7,138.9, 145.8, 146.8 ppm.

<sup>11</sup>B NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = + 24.8 ppm.

#### 3.3.2. N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-2-fenil-4-kloro-5,5-dilitiyo-1,3,2-diazaborolinin (2) Sentezi

100 mL' lik musluklu bir balona 2/1 oranında lityumdizopropilamit (043 g, 4.01 mmol) ve N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)-2-fenil-4-kloro-1,3,2-diazaborolin (1 g, 2.00 mmol) karışımı alındı ve -78 °C' ye kadar soğutuldu. Daha sonra 50 mL THF çok yavaş bir şekilde ilave edildi ve aynı sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Daha sonra yavaşça oda sıcaklığına getirildi ve 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalan viskoz sıvının hekzan

içerisinde -30 °C’de yapılan kristallendirilme işlemi sonucu pembe renkli kristaller elde edildi. Verim: 1.32 g, 1.7 mmol, %87; e.n.:121-122 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 1.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 12 H), 1.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 6 H), 1.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 6 H), 1.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 6 H), 1.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 6 H), 1.42 (m, 8 H), 3.35 (m, 4 H), 3.43 (sept., <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 2 H), 3.71 (m, 8 H), 6.86-6.87 (m, 3H), 6.96-6.98 (m, 2H), 7.30-7.32 (m, 4H), 7.36-7.40 (m, 2H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 24.4, 25.3, 25.7, 26.7, 28.5, 28.7, 50.8, 68.9, 124.3, 124.4, 127.1, 127.5, 128.0, 134.7, 139.5, 145.8, 146.7, 147.3, 155.3 (br, =CLi2) ppm.

**<sup>11</sup>B NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = + 26.3 ppm.

### 3.3.3. N,N’-bis(2,6-diizopropilfenil)-2-fenil-4-kloro-5-titanyum-1,3,2-diazaborolinin (3) Sentezi

100 mL’ lik musluklu bir balona TiCl<sub>4</sub>.2THF’ in (0.28 g 0.83 mmol) 10 mL benzendeki çözeltisi konuldu ve üzerine N,N’-bis(2,6-diizopropilfenil)-2-fenil-4-kloro-5,5-dilitio-1,3,2-diazaborolinin (0.68 g, 0.83 mmol) 15 mL benzendeki çözeltisi ilave edildi. Daha sonra kırmızı renkli çözelti 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve benzen düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalan katı hekzan ile ekstrakte edildi ve fazla hekzan uzaklaştırıldı. -30 °C’de yapılan kristallendirilme işlemi sonucu kırmızı renkli kristaller elde edildi. Verim: 0.17 g, 0.24 mmol, %28; e.n.:135-138 °C (bozulma).

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 1.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 6H), 1.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 6 H), 1.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 12 H), 1.26 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H), 1.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H), 3.09 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2 H), 3.45 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2 H), 4.12 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2 H), 6.75-6.81 (m, 4 H), 6.95-6.97 (m, 1 H), 7.14-7.18 (m, 4 H), 7.25-7.30 (m, 2 H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 23.9, 24.3, 24.9, 29.1, 29.2, 52.1, 124.8, 125.1, 127.9, 128.9, 129.5, 129.6, 134.9, 136.2, 142.3, 146.5, 147.2, 200.0 (=CTi) ppm.

**<sup>11</sup>B NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = + 25.0 ppm.

### 3.3.4. N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-2-fenil-4-kloro-5,5-dilitiyomu-hidrido-1,3,2-diazaborolinin (4) Sentezi

100 mL' lik musluklu bir balona 1 Numaralı bileşğin (0.5 g 1 mmol) 25 mL THF' deki çözeltisi konuldu ve -78 °C' ye soğutuldu. Üzerine damla damla 1.6 M n-bütillityum(1.3 mL) ilave edildi ve aynı sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Daha sonra yavaşça oda sıcaklığına getirildi ve 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı ve sarı renkli katı elde edildi. Verim: 0.65 g, 0.74 mmol, %90; e.n.:128-132 °C (bozulma).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 1.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3 Hz, 12 H), 1.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, 6 H), 1.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 6 H), 1.59 (m, 20 H), 3.64 (m, 20 H), 3.82 (m, 4 H), 6.90-6.92 (m, 3 H), 7.10-7.13 (m, 2H), 7.30 (s, 3 H), 7.38-7.41 (m, 3 H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 23.8, 23.9, 24.4, 25.5, 27.8, 28.3, 67.7, 123.0, 123.2, 125.1, 126.2, 126.7, 133.4, 140.3, 146.0, 147.1, 148.4, 158.7 (br, =CLi<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = + 26.0 ppm.

### 3.3.5. N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-2-diizopropilamin-4-kloro-1,3,2-diazaborolinin (5) Sentezi

100 mL' lik musluklu bir balona N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,4-diaza-1,3-butadien' in (3 g 7.97 mmol) 25 mL diklormetandaki çözeltisi konuldu ve -78 °C 'ye kadar soğutuldu. Üzerine dibromodiizopropilaminoboran (2.18 g 8.05 mmol) bir enjektör yardımı ile ilave edildi. Bu çözelti -78 °C'de bir saat karıştırıldı ve daha sonra yavaşça oda sıcaklığına getirildi. Daha sonra 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve çözücüsü düşük vakumda uzaklaştırıldı. Daha sonra kalan katı hekzan ile ekstrakte edildi ve hekzanın fazlası uzaklaştırıldı. Kalan katının hekzan içerisinde -30 °C'de yapılan kristallendirilme işlemi sonucu sarı renkli bileşik elde edildi. Verim: 3 g, 5.30 mmol, %66; e.n.:152 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 0.76-0.80 (m, 12 H), 1.20-1.33 (m, 24 H), 3.13-3.39 (m, 6 H), 5.98 (s, 1 H), 7.19-7.38 (m, 6 H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.8, 23.6, 23.8, 24.7, 25.0, 25.8, 28.4, 28.5, 47.3, 48.2, 102.1, 118.7, 123.6, 123.9, 126.6, 127.0, 127.7, 120.0, 138.2, 140.3, 146.3, 147.3, 147.4$  ppm.

$^{11}\text{B}$  NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = + 23.3$  ppm.

### 3.3.6. 1,3-Bis(2,6-diisopropilfenil)-2-[1,2-bis(benzodiokso)]-1,3,2-diazaborol-1,3-diyumun (6) Sentezi

100 mL' lik musluklu bir balona bromokatekolboranın (1 g 5.03 mmol) 25 mL THF' deki çözeltilisine trimetilsililtriflorometansülfonat (1.12 g, 5.03 mmol) bir enjektör yardımı ile ilave edildi ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra oluşan triflorometansülfokatekolboran  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu ve üzerine N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,4-diaza-1,3-butadien' in (1.89g, 5.03 mmol) 25 mL THF' deki çözeltilisi ilave edildi. Çözelti yavaşça oda sıcaklığına getirildi ve 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Daha sonra oluşan sarı renkli bileşik hekzan ile iki kere yıkandı. Verim: 2.45 g, 3.8 mmol, %76; e.n.:  $165\text{ }^\circ\text{C}$  (bozulma).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 12 H), 1.33 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 12 H) , 3.23 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 4 H), 6.54-6.61 (m, 4H) 7.17-7.19 (m, 4 H), 7.28-7.35 (m, 2 H), 8.92 (s, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 24.0, 25.5, 29.2, 110.3, 120.1, 124.9, 130.1, 132.6, 144.6, 150.7, 152.0$  ppm.

$^{11}\text{B}$  NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = - 13.0$  ppm.

### 3.3.7. N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,4-diaza-2,3-disila-5-siklohegzenin (7) Sentezi

250 mL' lik musluklu bir balona N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,4-diaza-1,3-butadien (3 g 7.97 mmol) ve aktifleştirilmiş lityum (0.5 g 71.43 mmol) konuldu ve üzerine 50 mL THF ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldıktan sonra

tepkimeye girmemiş olan lityum süzöldü ve çözelti  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar soğutuldu. Daha sonra aynı sıcaklıkta 1,2-diklortetrametildisilan (1.49 g 7.97 mmol) bir enjektör yardımı ile ilave edildi. Bu çözelti  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bir saat karıştırıldı ve yavaşça oda sıcaklığına getirildi. Daha sonra 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve çözücüsü düşük vakumda uzaklaştırıldı. Daha sonra kalan katı hekzan ile ekstrakte edildi ve hekzanın fazlası düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kalan katının hekzan içerisinde  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan kristallendirilme işlemi sonucu beyaz renkli kristaller elde edildi. Verim: 2.83 g, 5.74 mmol, %72; e.n.:132-134  $^{\circ}\text{C}$ .

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 0.48$  (s, 9 H), 1.45 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.33$  Hz, 12H ), 1.53 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 12H ), 3.76 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 4H ), 4.93 (s, 2 H), 7.38-7.41 (m, 6 H) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = -0.48, 23.9, 26.3, 28.2, 116.1, 123.9, 126.6, 142.5, 148.2$  ppm.

### 3.3.8. 3-Kloro-5-(2,6-dimetilfenoksi)-1,2-difenil-1*H*-pirazol-2-iyum Tetrafloroboratin (8) sentezi

250 mL' lik musluklu bir balona 3,5-dikloro-1,2-difenil-1*H*-pirazol-2-iyum tetrafloroborat (5.0 g,13.2 mmol) ve 2,6-dimetilfenol (1.86 g, 13.2 mmol) konuldu. Üzerine 50 mL asetronitril ilave edilip  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye soğutuldu. Üzerine trietilamin (2.55 g 25 mmol) yavaşça ilave edildi ve  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 6 saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti yaklaşık 15 mL kalıncaya kadar alçak basınçta deriştirildi ve 250 mL dietileter ilave edilerek oluşan ürün ve trietilamonyum klorürün çökmesi sağlandı. Katı karışım süzülerek 150 mL su ile yıkandı ve böylelikle trietilamonyum klorürün uzaklaştırılması sağlandı. Daha sonra beyaz renkli katı madde dietileter ile yıkandı (4 x 60 mL) ve yüksek vakum altında kurutuldu. Verim: 3.55 g, 7.67 mmol, %58; e.n.:138-141  $^{\circ}\text{C}$ .

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 2.34$  (s, 6 H), 5.94 (s, 1 H ), 7.16-7.17 (m, 3 H), 7.47-7.51 (m, 6 H ), 7.69-7.72 (m, 4 H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (75MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 15.3, 92.5, 127.8, 128.0, 128.4, 129.4, 129.8, 129.9, 130.2, 130.4, 132.1, 132.8, 133.3, 140.6, 150.1, 156.8 ppm.

<sup>11</sup>B NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = - 1.3 ppm.

### 3.3.9. 5-(2,6-Dimetilfenoksi)-3-(1-metil-1H-imidazol-3-iyum-3-il)-1,2-difenil-1H-pirazol-2-iyum Klorür Tetrafloroboratın (9) Sentezi

250 mL' lik musluklu bir balona 9'un (2.5 g, 5.4 mmol) kloroform / asetonitril (25 mL / 5mL) karışımındaki çözeltisi konuldu ve üzerine oda sıcaklığında 1-metilimidazol (0.45 g, 5.4 mmol) ilave edildi. Çözelti 60 °C' de 6 saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti yaklaşık 5 mL kalıncaya kadar alçak basınçta deriştirildi ve 100 mL dietileter ilave edilerek oluşan ürünün çökmesi sağlandı ve çözücü 5 mL kalıncaya kadar düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Üzerine 100 mL dietileter ilave edilerek oluşan ürünün çökmesi sağlandı. Krem renkli katı madde süzülerek ayrıldı ve dietileter ile yıkanıp (4 x 60 mL) yüksek vakum altında kurutuldu. Verim: 2.43 g, 4.46 mmol, %83; e.n.:167 °C (bozulma).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.38 (s, 6 H), 3.90 (s, 3 H), 6.22 (s, 1 H), 7.08-7.10 (m, 3 H), 7.30-7.49 (m, 8 H), 7.88 (d,  $J_{HH}$  = 6.6 Hz, 2 H), 8.19 (d,  $J_{HH}$  = 7.34 Hz, 2 H), 10.37 (s, 1 H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (75MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 16.2, 37.7, 92.3, 124.2, 125.7, 128.9, 129.6, 129.8, 130.4, 130.6, 130.9, 131.1, 131.2, 133.8, 133.9, 140.4, 151.0, 157.3 ppm.

<sup>11</sup>B NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = - 1.3 ppm.

### 3.3.10. Kloro{1-[5-(2,6-dimetilfenoksi)-1,2-difenil-1H-pirazol-2-iyum-3-il]-3-metil-2,3-dihidro-1H-imidazol-2-il}alil Palladyum Tetrafloroboratın (10) Sentezi

100 mL' lik musluklu bir balona [Pd(alil)Cl]<sub>2</sub> (0.27 g, 0.7 mmol), 5-(2,6-dimetilfenoksi)-3-(1-metil-1H-imidazol-3-iyum-3-il)-1,2-difenil-1H-pirazol-2-iyum

tuzu (0.76 g, 1.4 mmol) ve  $\text{NEt}_3$  (0.164 g, 1.6 mmol) alındı ve oda sıcaklığında 25 mL asetonitril ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında karıştırma işlemi yapıldıktan sonra çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı ve kalan katı karışım su ile yıkanarak trietilamonyum klorür uzaklaştırıldı. Daha sonra katı madde kloroform ile ekstrakte edilip susuz  $\text{MgSO}_4$  ile kurutuldu ve kloroformda  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ' de renksiz kristaller elde edildi. X ışınları analizi için uygun kristaller kloroform çözeltilisine oda sıcaklığında dietileter difüzyonu ile elde edildi. Verim: 0.35 g, 0.51 mmol, %72; e.n.:205  $^\circ\text{C}$  (bozulma).

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 2.39$  (s, 6 H), 3.14 (d,  $J_{\text{HH}} = 13.6$  Hz, 1 H), 3.56 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.61$  Hz, 2 H), 3.71 (s, 3 H), 4.22 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.61$  Hz, 1 H), 5.03 (m, 1 H), 5.98 (s, 1 H), 6.78 (d,  $J_{\text{HH}} = 2.20$  Hz, 1 H), 7.10-7.13 (m, 3 H), 7.27-7.34 (m, 4 H), 7.43-7.60 (m, 3 H), 7.74 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.34$  Hz, 2 H), 8.02 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.34$  Hz, 2 H) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 15.9, 38.5, 50.8, 72.4, 90.26, 114.9, 122.9, 123.3, 127.6, 129.1, 129.3, 129.4, 129.6, 129.8, 130.5, 131.8, 132.2, 144.9, 150.3, 156.0, 184.0$  ( $\text{C}_{\text{karben}}$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}$  NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = -1.2$  ppm.

### 3.3.11. 3,5-Bis(1-metil-1*H*-imidazol-3-iyum-3-il)-1,2-difenil-1*H*-pirazol-2-iyum Diklorür Tetrafloroboratın (11) Sentezi

250 mL' lik musluklu bir balona 3,5-dikloro-1,2-difenil-1*H*-pirazol-2-iyum tetrafloroborat' ın (3 g, 7.97 mmol) 25 mL asetonitrildeki çözeltisi konuldu ve üzerine  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 1-metilimidazol (1.3 g, 15.8 mmol) ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 20 saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti yaklaşık 5 mL kalıncaya kadar alçak basınçta deriştirildi ve 100 mL dietileter ilave edilerek oluşan ürünün çökmesi sağlandı. Pembe renkli katı madde süzülerek ayrıldı ve dietileter ile yıkanıp (4 x 60 mL) yüksek vakum altında kurutuldu. Verim: 4.4 g, 6.36 mmol, %80; e.n.:205  $^\circ\text{C}$  (bozulma).

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = 3.97$  (s, 6 H), 7.42-7.62 (m, 8 H), 7.95 (s, 2 H), 8.23 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.30$  Hz, 4 H), 8.63 (s, 1H), 10.17 (s, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 37.9, 108.4, 124.2, 126.1, 129.7, 130.8, 131.0, 134.5, 140.0, 141.0$  ppm.

$^{11}\text{B}$  NMR (96 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -1.3$  ppm.

### 3.3.12. N,N'-(ethane-1,2-diilbis{[(2,6-diizopropilfenil)imino] metilyliden}) bis(N-izopropilpropan-2-aminyum) Diklorürün (12) Sentezi

250 mL' lik musluklu bir balona N,N'-Bis-(2,6-diisopropilfenilamino)etan (3 g, 7.88 mmol) ve C-kloro-N,N'-diisopropiliminyum klorür (2.9 g, 15.76 mmol) konuldu ve üzerine 100 mL THF ilave edilip 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra THF düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve kalan katı sırasıyla hegzan ve dietileter ile yıkandı. Ürünün yüksek vakum altında kurutulmasıyla beyaz renkli katı madde elde edildi. Verim: 3.8 g, 5.62 mmol, %71; e.n.:165-168

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.96-1.01$  (m, 24 H), 1.25 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.25$  Hz, 12 H), 1.33 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.25$  Hz, 12 H), 2.89-2.97 (m, 4 H), 3.66-3.85 (m, 4 H), 4.52 (s, 4 H), 7.21-7.24 (m, 4 H), 7.40-7.45 (m, 2 H), 9.89 (s, 2 H) ppm.

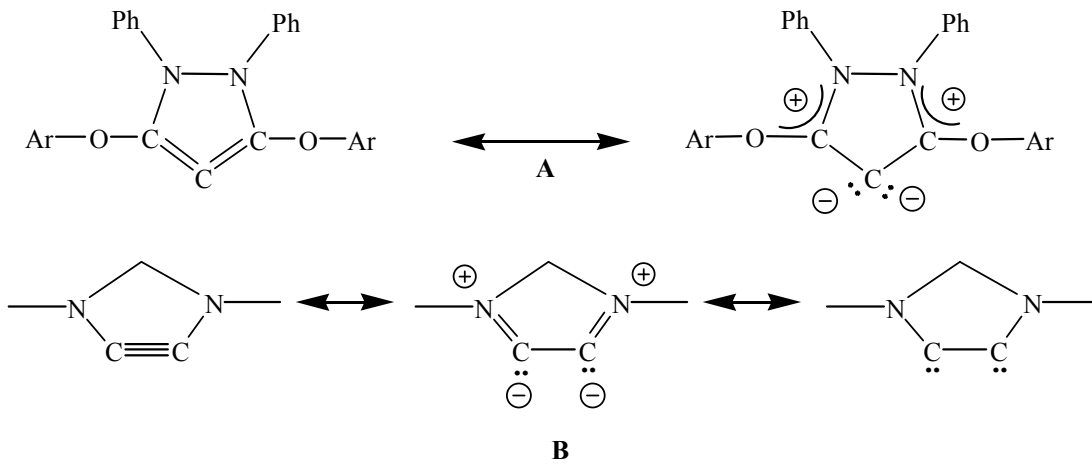
$^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.1, 23.8, 25.8, 28.6, 50.4, 51.6, 57.5, 126.1, 131.1, 136.3, 144.5, 158.4$  ppm.



## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. YENİ 1,3,2-DİAZABOROLİN TÜREVLERİ VE ANYONİK ABNORMAL KARBENİN SENTEZİ

Koordinasyon kimyasının ilk gelişmeye başladığı günlerden bu güne kadar pekçok ligant özelliği gösteren bileşik sentezlenmiştir. Bunun yanında yeni tip ligantların sentezlenip özelliklerinin incelenmesi de oldukça önemli görülmüştür. Bu amaçla son yıllarda değişik yapıdaki ligant özelliği gösteren bileşikler sentezlenmekte ve özellikleri incelenmektedir. Bertrand ve arkadaşları tarafından sentezi gerçekleştirilen bükülmüş allenlerden sonra bükülmüş yapıdaki polarizlenmiş karbon-karbon üçlü bağın ( $C \equiv C$ ) kararlı olup olmayacağı cevap bekleyen önemli bir sorudur (Şekil 4.1-B). Böyle bir alkin bileşiği için öngörülen yapı  $C \equiv C$  grubunun her iki tarafında da amino grubunun bağlı olduğu yapılardır. Literatürde oldukça nadir olarak bulunan asiklik yapıdaki diamino alkin bileşiklerinin doğrusal olması sebebiyle siklik yapıdaki alkin bileşiklerinin sentezlenmesi gerekmektedir (Giziroglu *et al.*, 2008) (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. A. Bükülmüş allenler B. Siklik yapıdaki diaminoasetilenin muhtemel rezonans yapısı

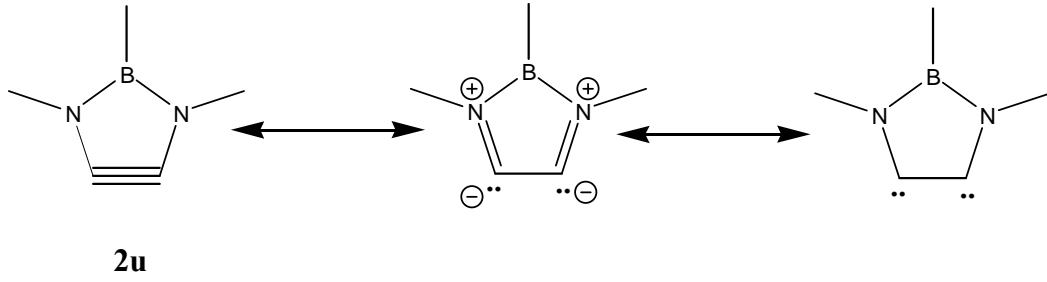
Şekil 4.1. B’de görülen sentezlenmesi muhtemel polarizlenmiş alkin bileşiği aynı zamanda “1,2-biskarben” olarak isimlendirilebilir. Eğer böyle bir bileşik

sentezlenebilirse bu yapıların gerek kimyasal özellikleri gerekse metal komplekslerinin katalitik aktiviteleri yönünden kimya alanında çığır açabilecek bir bileşik sınıfını oluşturabileceği düşünülmektedir.

Bor ve azot içeren heterosiklik bileşikler endüstriyel ve bilimsel olarak çok çeşitli kullanım alanları olan bir bileşik sınıfıdır (Kawaguchi, 1997; Engelhardt, 2002; Preasang *et al.*, 2005). Özellikle son yıllarda 1,3,2-diazaborolin türevleri oldukça dikkat çekmektedir (Weber, 2005). Bunun sebebi bu bileşiklerin oldukça ilginç fizikokimyasal özelliklerinin olması ve bu sayede de endüstriyel kullanım alanlarının olabileceğinin düşünülmesidir. Örneğin bazı 1,3,2-diazaborolin türevlerinin organo-elektronik malzeme olarak kullanılabilmesi bulunmuştur (Maruyama ve Kawanishi, 2002; Weber *et al.*, 2006). 1,3,2-Diazaborolin bileşikleri genelde bor atomu ve nadiren de azot atomu üzerinden türevlendirilebilirler.

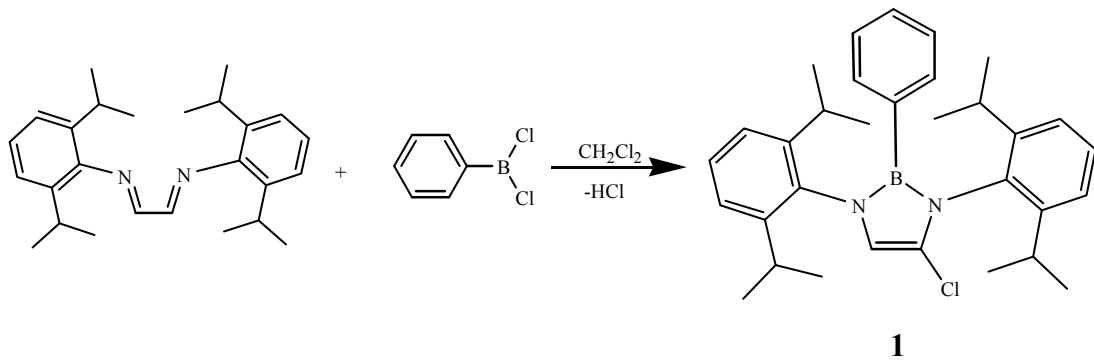
#### **4.1.1. 1 Numaralı Bileşiğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları**

Alkinleri elde etmek için bilinen en klasik yollardan birisi doymamış uygun bir çıkış bileşiğinden 1,2 eliminasyonu ile alkin elde etme reaksiyonlarıdır. Asiklik yapıda komşu karbon atomlarında metal ve halojen bulunan alken bileşikler oldukça kararsızdır ve hemen alkin oluşturma eğilimindedirler. Buna karşın siklik yapıdaki bu tip bileşikler asiklik yapılara göre daha kararlıdır (Schlosser ve Ladenberger, 1966; Gassman ve Gennick, 1980; Hart ve Shahlai, 1987). Aromatik bileşiklerde asiklik yapılarda olduğu gibi hemen üçlü bağ oluşumu daha sonrasında da bozunmayla sonuçlanmaktadır. Örneğin 1-floro-2-litiobenzen  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de bozulmaktadır (Hoffman, 1967). Bu bilgiler ışığında ilk olarak Şekil 4.2' da gösterilen 4,5-dehidro-1,3,2-diazaborolinin (**2u**) sentezlenmesi amaçlanmıştır.



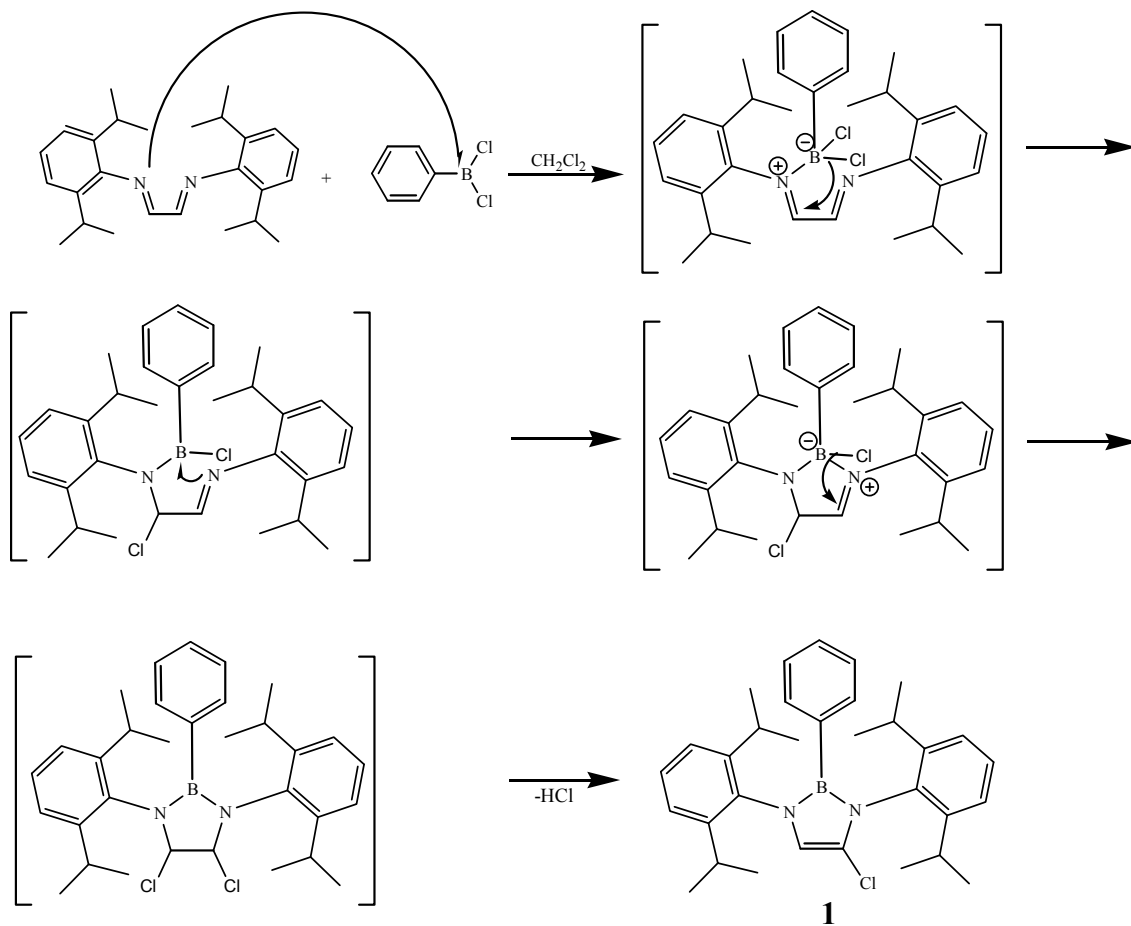
Şekil 4.2. 4,5-dehidro-1,3,2-diazaborolinin (**2u**) rezonans yapısı

Şekil 4.2.' de görülen **2u** bileşiğinin yapısı incelendiğinde 6  $\pi$  elektronu ile aromatik yapıda olduğu görülmektedir. Bu sayede sözü edilen aromatikliğin yapıya kararlılık katacağı ve 1,2-biskarbenin kararlı olabileceği düşünülmüştür. Bunun için teorik olarak düşünülen **2u**' nun çıkış bileşiği olan **1** numaralı bileşiğin sentezi, N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,4-diaza-1,3-butadien ile diklorfenilboranın reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir (Giziroglu *et al.*, 2008) (Şekil 4.3).



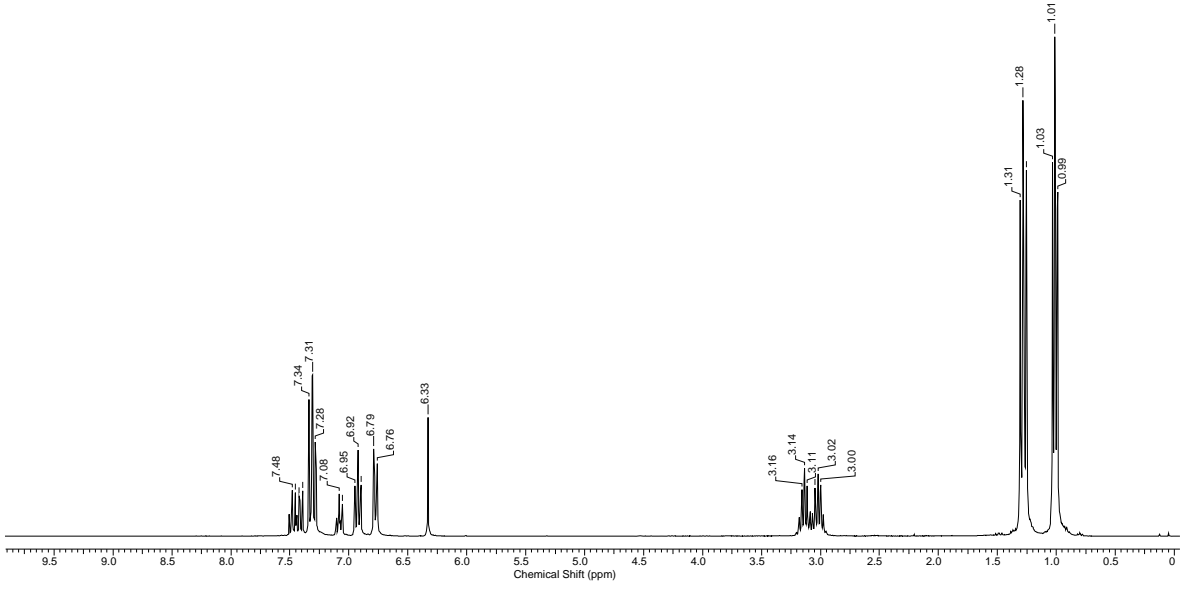
Şekil 4.3. **1** Numaralı bileşiğin sentezi

Reaksiyonun muhtemel mekanizmasına göre reaksiyon ilk olarak imin azotlarındaki ortaklanmamış elektron çiftlerinin borun boş değerlik orbitaline bağlanmasıyla başlamaktadır. Daha sonra bordan ayrılan klorür imin bağının açılmasına sebep olmaktadır. Halka kapanmasından sonra ise aromatikliğin sağlanabilmesi için HCl eliminasyonu gerçekleşmektedir. Reaksiyonun muhtemel mekanizması Şekil 4.4' te gösterilmiştir.

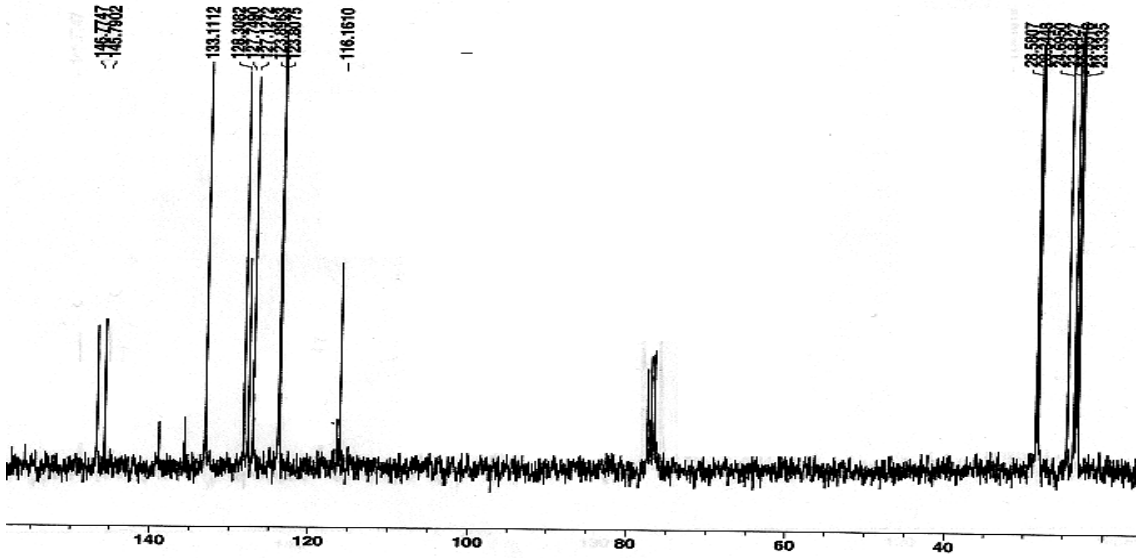


Şekil 4.4. 1 Numaralı bileşiğin muhtemel oluşum mekanizması

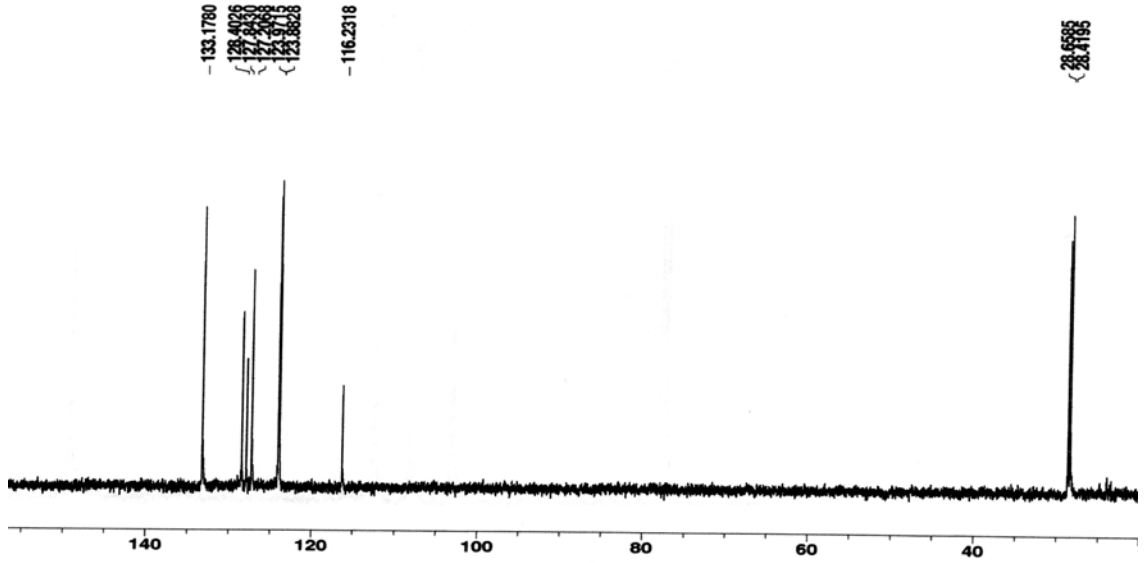
**1** Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{13}\text{C}_{\text{Dept}90}$  ve  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumları şekil 4.5.a., şekil 4.5.b., şekil 4.5.c. ve şekil 4.5.d.’ de sırasıyla verilmiştir



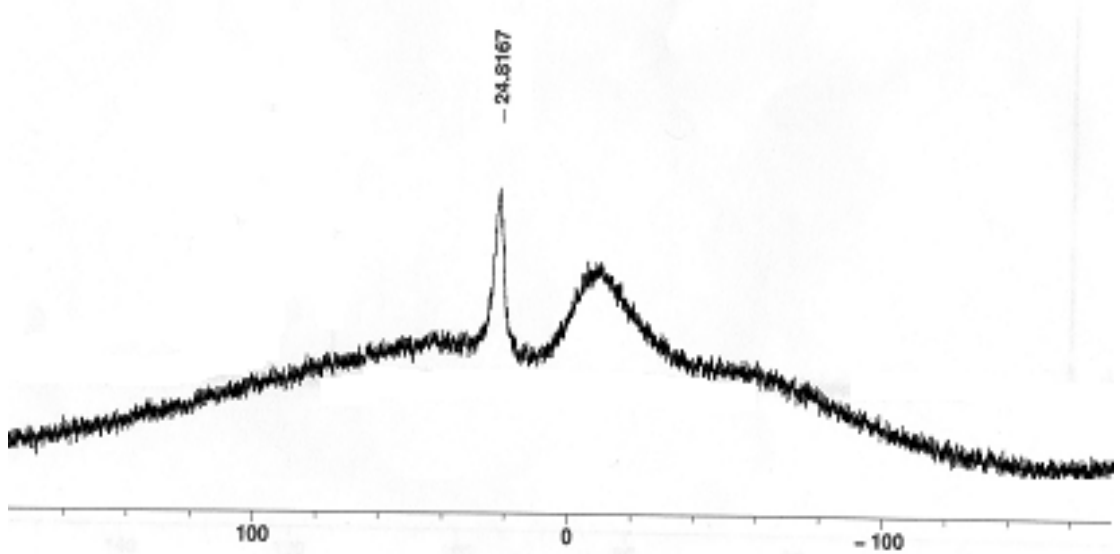
Şekil 4.5.a. 1 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.5.b. 1 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



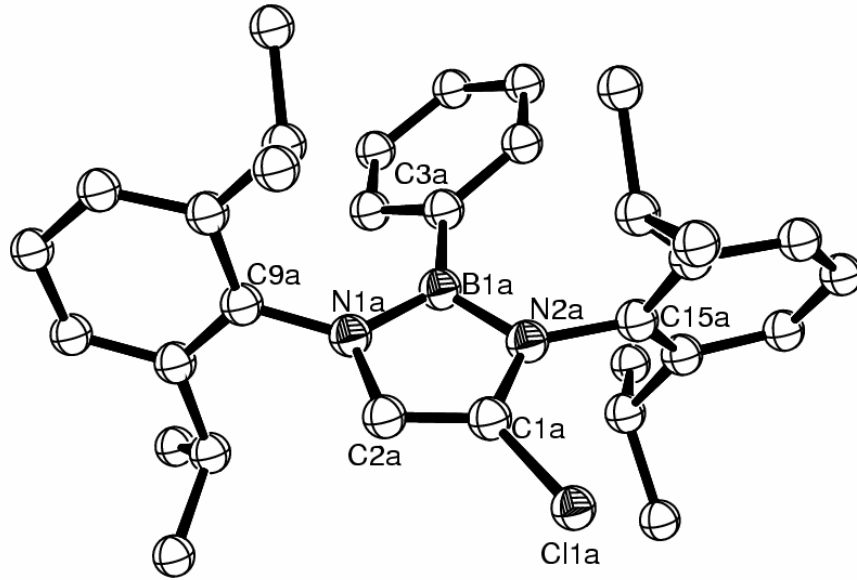
Şekil 4.5.c. 1 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^{13}\text{C}_{\text{Dept}90}$  NMR spektrumu



Şekil 4.5.d. 1 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu

1 Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde izopropil gruplarının  $-\text{CH}_3$  protonları sırasıyla 1.00, 1.02, 1.26, 1.29 ppm'de dublet olarak,  $-\text{CH}$  protonları ise 3.02 ve 3.13 ppm'de septet olarak görülmektedir. 1,3,2-Diazaborolin halkasındaki  $-\text{CH}$  protonu 6.33 ppm'de singlet olarak görülmektedir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde izopropil gruplarının altı farklı karbon atomu 23.3 ppm - 28.6 ppm

aralığında görülmektedir. 1,3,2-Diazaborolin gövdesindeki –CH karbonu ve –CCl karbonu 116.2 ve 116.5 ppm’de görülmektedir. Yapılan  $^{13}\text{C}_{\text{Dep}90}$  NMR analizi sonucu –CH karbonun 116.5 ppm’deki pik olduğu tespit edilmiştir. Diizopropilfenil halkasında azota bağlı olan karbonlar 145.8 ve 146.8 ppm’de çıkmıştır. Bor atomuna bağlı bulunan ipso karbon, karbon atomu ile borun kuadropolunun çakışması yüzünden görülememiştir.  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda 24.8 ppm’de görülen pik 1,3,2-diazaborolin halkasında bulunan bor atomuna aittir ve bu değer literatür verileriyle uyum içerisindedir (Weber, 2005). NMR spektroskopisi ile yapılan analizin yanı sıra **1** numaralı bileşiğin yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle de açıklanmıştır. X-ışınları kırınımı yöntemi için uygun kristaller hekzan içerisinde  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de elde edilmiştir. Şekil 4.6.’ da **1** bileşiğinin ORTEP diyagramı verilmiştir.



Şekil 4.6. **1** Numaralı bileşiğin ORTEP diyagramı, hidrojen atomları gösterilmemiştir

Şekil 4.6. incelendiğinde 1,3,2-diazaborolin halkasının düzlemsel yapıda olduğu görülmektedir. B-N bağ uzunlukları incelendiğinde [1.436(9), 1.423(9)Å, ort. 1.429 Å] literatürde bulunan 1,3,2-diazaborolinler gibi B-N bağının çoklu bağ karakterinde olduğu gözükmemektedir (Weber *et al.*, 2004; Weber *et al.*, 2006; Weber *et al.*, 2008). N(1A)-B(1A)-N(2A) bağ açısı [104.1(5) $^{\circ}$ ] tipik 1,3,2-diazaborolinlerden daha dardır. C(1A)-C(2A)-N(1A) bağ açısı [109.0(5) $^{\circ}$ ] ise diğer 1,3,2-diazaborolinler ile uyum

içerisindedir. **1** Numaralı bileşik için seçilmiş geometrik parametreler Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. **1** Numaralı bileşik için seçilmiş geometrik parametreler

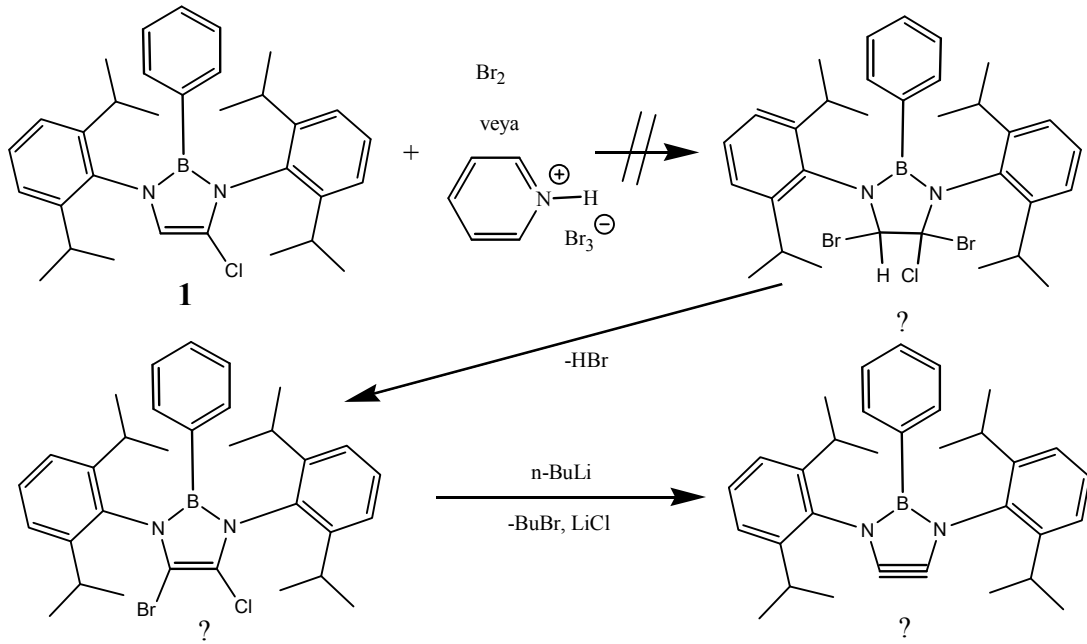
Bağ uzunlukları [Å]			
B(1A)-N(1A)	1.423(9)	N(2A)-C(1A)	1.386(7)
B(1A)-N(2A)	1.436(9)	C(1A)-C(2A)	1.309(8)
N(1A)-C(2A)	1.423(7)	Cl(1A)-C(1A)	1.697(6)

Bağ açısı [derece]			
N(1A)-B(1A)-N(2A)	104.1(5)	C(1A)-C(2A)-N(1A)	109.0(5)
C(1A)-N(2A)-B(1A)	108.5(5)	C(2A)-C(1A)-N(2A)	110.3(5)
C(2A)-N(1A)-B(1A)	108.0(5)	B(1A)-N(1A)-C(9A)	130.8(5)

4,5-dehidro-1,3,2-diazaborolinin sentezlenebilmesi için ilk olarak **1** numaralı bileşiğin farklı bazlarla ve farklı çözücülerde deprotonlanma reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünler 4.1.2. ve 4.1.4. konu başlıkları altında ayrıntılı olarak incelenmiştir.

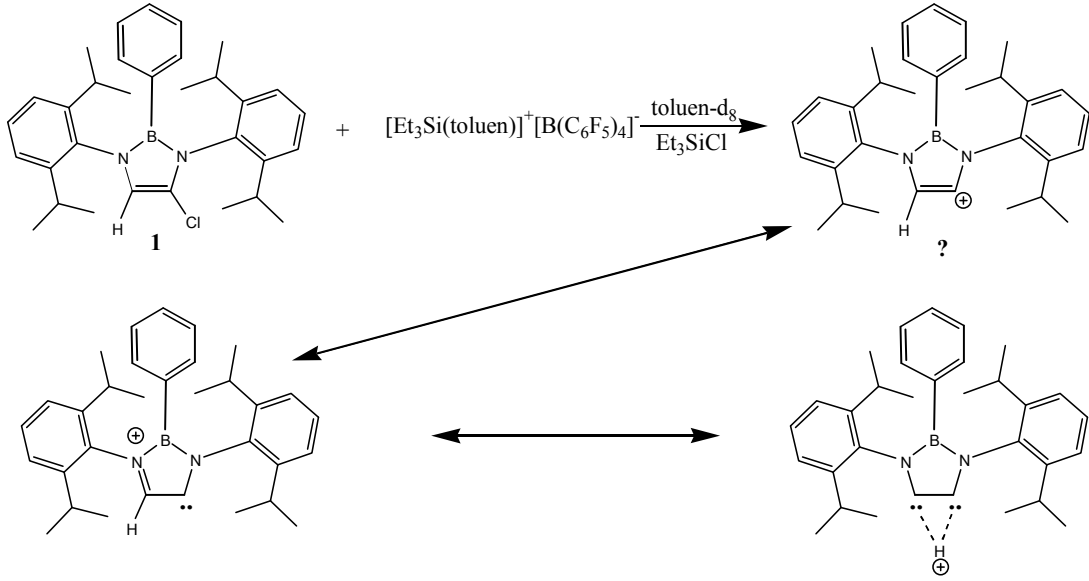
**1** Numaralı bileşiğin deprotonlanma reaksiyonlarının incelenmesinden sonra 1,3,2-diazaborolin halkasında bulunan karbonlara iki taraflı halojen bağlamak için bu bileşiğin 1:1 oranında piridinyum tribromür ve Br<sub>2</sub> ile reaksiyonu denenmiştir. Eğer bu reaksiyon gerçekleşirse oluşan yeni bileşiğin bir mol n-bütillityum (n-BuLi) ile reaksiyonundan 4,5-dehidro-1,3,2-diazaborolin elde edilmesi planlanmıştır. Fakat brominasyon tepkimesi seçici olarak başariyolamamış ve aromatik halkalar da bromlanmıştır. Bu sebeple deneme başarısızlıkla sonuçlanmıştır (Şekil 4.7).





Şekil 4.7. 1 Numaralı bileşiğin bromlanma denemesi

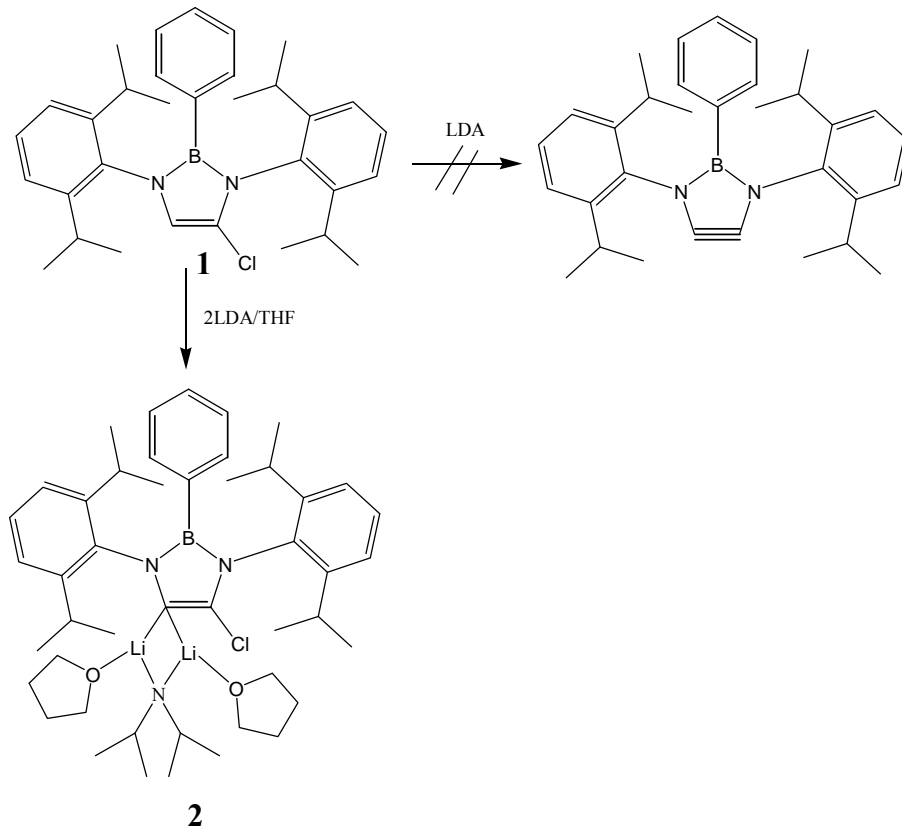
**1** Numaralı bileşik ile yapılan diğer bir denemede 1,3,2-diazaborolin halkasındaki klor koparılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla gümüstriflorometansülfonat, trifenilmetil tetrafloroborat ve trietilsilyum tetrakis(pentaflorofenil)borat kullanılmıştır. Bunlardan trietilsilyum tetrakis(pentaflorofenil)borat ile yapılan denemede renk ilk başta mora dönmüş fakat kısa bir süre içerisinde bu renk kaybolmuştur. Oluşan ürünün kararlılığı çok düşük olması sebebiyle karakterizasyonu yapılamamıştır. Ancak, oluşabilecek muhtemel ürün şekil 4.8.' de gösterilmiştir. Diğer reaktifler ile herhangi bir tepkime gözlenmemiştir.



Şekil 4.8. 1 Numaralı bileşiğin trietilsilyliyum tetrakis(pentaflorofenil)borat ile tepkimesinden elde edilmesi beklenen ürün

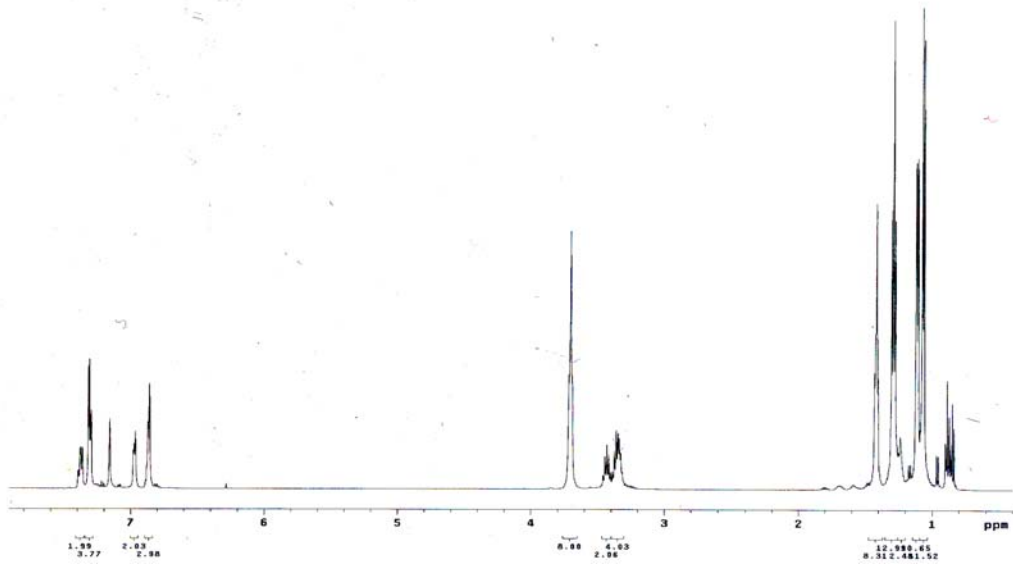
#### 4.1.2. 2 Numaralı Bileşiğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları

1 Numaralı bileşiğin deprotonlanma işlemi değişik bazlarla ve değişik çözücülerde denenmiştir. Ancak, sadece tetrahidrofuran içerisinde lityumdiizopropilamit (LDA), ve dietiler veya tetrahidrofuran içerisinde n-BuLi ile deprotonlanma işlemi yapılmıştır. n-BuLi ile yapılan deprotonlanma reaksiyonu sonucu oluşan ürün bölüm 4.1.4. de ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bunların dışında; potasyum tersiyerbutoksit (KOtBu), sodyum tersiyerbutoksit (NaOtBu), potasyum hegzametildisilazenür (KHMDS), lityum hegzametildisilazenür (LiHMDS), mezitillityum, lityum tetrametilpiperidin (LiTMP), potasyum hidrür ile herhangi bir tepkime vermemistir. Deprotonlama işlemi LDA ile teorik olarak gerekli olan 1:1 oranında yapıldığında 1 numaralı bileşiğin yarısının tepkimeye girdiği ve yeni bir bileşik oluşturduğu diğer yarısının ise tepkimeye girmeden kaldığı belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucu 1 bileşiğinin iki mol LDA ile gerçekleşen tepkimesinin sonucu oluşan ürünün beklenmedik bir şekilde N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-2-fenil-4-kloro-5,5-dilitio-1,3,2-diazaborolin (**2**) olduğu tespit edilmiştir (Giziroglu *et al.*, 2008) (Şekil 4.9).

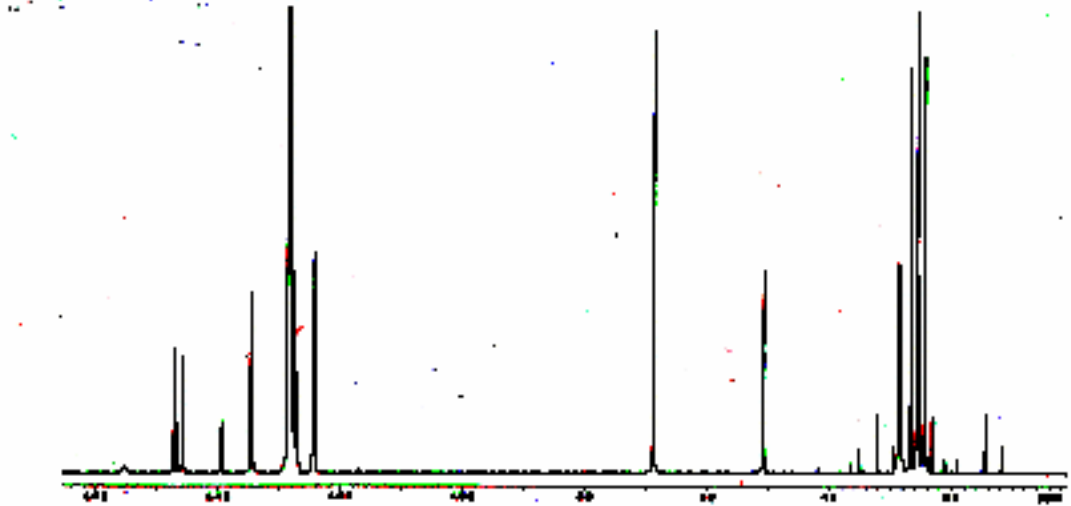


Şekil 4.9. **2** Numaralı bileşiğin sentezi

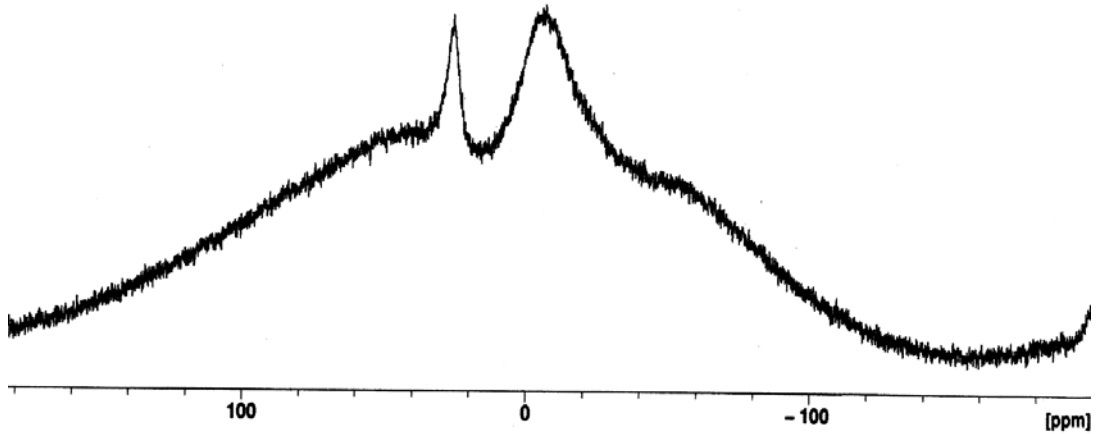
**2** Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, ve  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumları şekil 4.10.a., şekil 4.10.b. ve şekil 4.10.c.' de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.10.a. **2** Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{C}_6\text{D}_6$  içindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



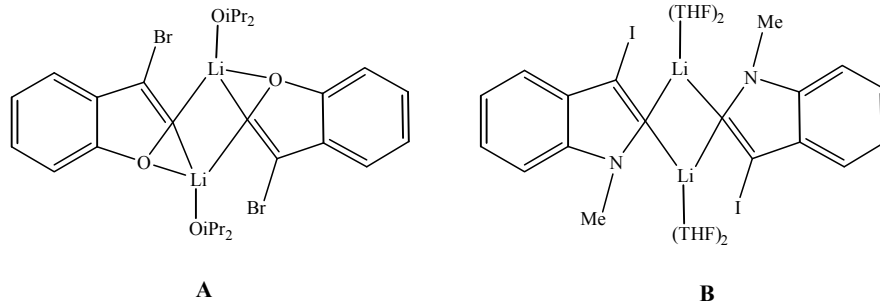
Şekil 4.10.b. 2 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $C_6D_6$  içindeki  $^{13}C$ -NMR spektrumu



Şekil 4.10.c. 2 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $C_6D_6$  içindeki  $^{11}B$ -NMR spektrumu

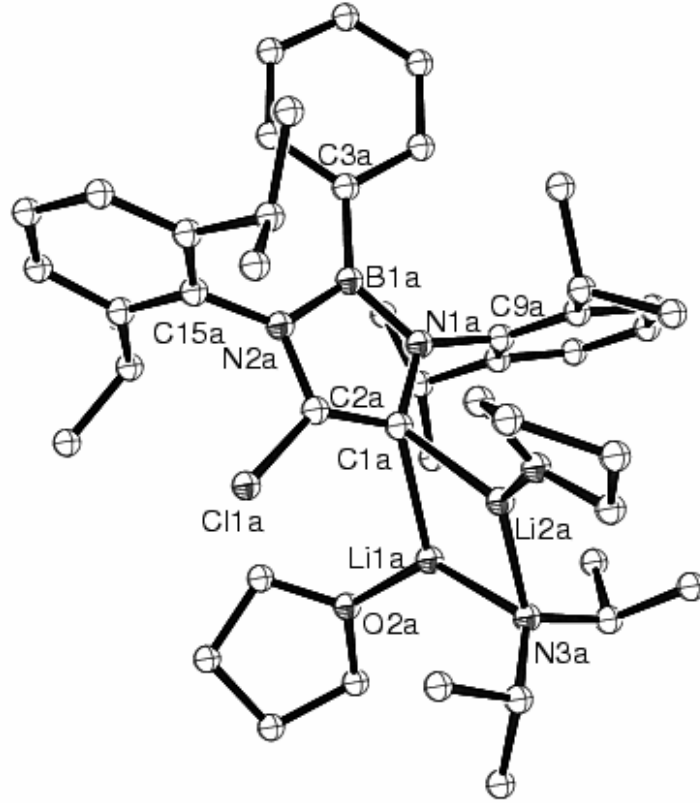
2 Numaralı bileşiğin  $^1H$ -NMR spektrumu incelendiğinde yapıda bulunan  $-CH_3$  protonları 1.07-1.30 ppm arasında görülmektedir. Fenil halkasına bağlı izopropil gruplarına ait  $-CH$  protonları 3.35 ppm de multipler olarak, diizopropilamit grubuna ait  $-CH$  protonları ise azot atomunun elektronatıflığından dolayı 3.43 ppm de septet olarak görülmektedir. Lityum atomlarına koordine olan THF moleküllerinin protonları 1.42 ppm ve 3.71 ppm de multipler olarak görülmektedir.  $^{13}C$ -NMR spektrumu incelendiğinde diizopropilamit grubuna ait  $-CH$  karbonu 50.8 ppm de

görülmektedir. Lityum atomlarına koordine olan THF moleküllerinin karbon atomları 25.7 ve 68.9 ppm de görülmektedir. Diizopropilfenil halkasında azota bağlı olan karbonlar 139.5 ve 146.7 ppm'de görülmektedir. 155.3 ppm de görülen geniş pik  $-CLi_2$  karbonuna aittir. Bu karbonun  $^{13}C$ -NMR değeri literatürde bulunan benzer moleküllerin 3-bromo-2-litio-benzofuran **A** (218.4 ppm) ve 2-litio-1-metilindol **B** (200.5 ppm)  $^{13}C$ -NMR değerlerinden daha yüksek alanda çıkmıştır (Boche *et al.*, 1991; Boche *et al.*, 1993 ) (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. A. 3-bromo-2-litio-benzofuran, B. 2-litio-1-metilindol

Bor atomuna bağlı bulunan ipso karbon, karbon atomu ile borun kuadropolunun çakışması yüzünden görülememiştir. **2** Numaralı bileşiğin  $^{11}B$ -NMR spektrumu incelendiğinde + 26.3 ppm'de görülen pik 1,3,2-diazaborolin halkasındaki bor atomuna aittir. Bu değerler literatürde bulunan 1,3,2-diazaborolin türevlerinin NMR verileriyle uyum içerisindedir (Weber, 2005). **2** Numaralı bileşiğin yapısı NMR spektroskopisi ile yapılan analizin yanı sıra X-ışınları kırınımı yöntemiyle de açıklanmıştır. X-ışınları kırınımı yöntemi için uygun kristaller hekzan içerisinde  $-30$  °C'de elde edilmiştir. Şekil 4.12.'de **2** numaralı bileşiğin ORTEP diyagramı verilmiştir.



Şekil 4.12. **2** Numaralı bileşiğin ORTEP diyagramı, hidrojen atomları gösterilmemiştir

Şekil 4.12 incelendiğinde beklenildiği gibi 1,3,2-diazaborolin halkasının düzlemsel yapıda olduğu görülmektedir. B-N bağ uzunlukları incelendiğinde [1.432(13), 1.430(13)Å, ort. 1.431 Å] literatürde bulunan 1,3,2-diazaborolinler gibi B-N bağının çoklu bağ karakterinde olduğu gözükmemektedir (Weber *et al.*, 2004; Weber *et al.*, 2006; Weber *et al.*, 2008). Li(1A)-C(1A) ve Li(2A)-C(1A) bağ uzunlukları 2.226(18) Å ve 2.195(19) Å dır. Li(2A)-C(1A)-Li(1A) bağ açısı ise 65.9(7) ° dır.

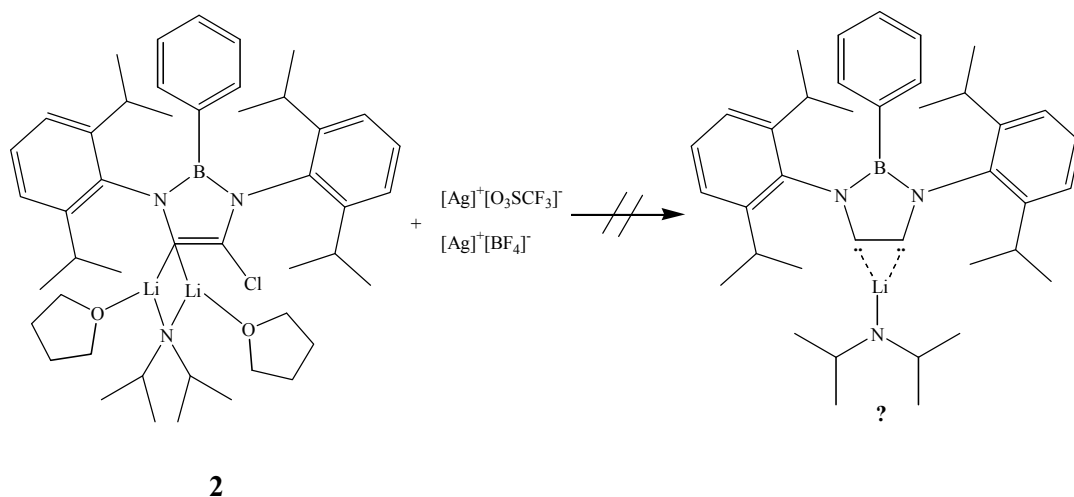
**2** Numaralı bileşik için seçilmiş geometrik parametreler çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. 2 Numaralı bileşik için seçilmiş geometrik parametreler

Bağ uzunlukları [Å]			
B(1A)-N(1A)	1.432(13)	N(2A)-C(2A)	1.411(12)
B(1A)-N(2A)	1.430(13)	C(1A)-C(2A)	1.338(13)
N(1A)-C(1A)	1.436(12)	Cl(1A)-C(2A)	1.721(9)
Li(1A)-C(1A)	2.226(18)	Li(2A)-C(1A)	2.195(19)
Li(1A)-N(3A)	1.974(19)	Li(2A)-N(3A)	2.005(19)

Bağ açısı [derece]			
N(2A)-B(1A)-N(1A)	103.3(8)	C(2A)-C(1A)-N(1A)	102.0(7)
B(1A)-N(1A)-C(1A)	113.0(7)	C(1A)-C(2A)-N(2A)	115.3(8)
C(2A)-N(2A)-B(1A)	106.3(7)	Li(2A)-C(1A)-Li(1A)	65.9(7)
Li(1A)-N(3A)-Li(2A)	74.4(7)	C(2A)-C(1A)-Li(2A)	121.7(8)

2 Numaralı bileşikte bulunan ve oldukça zayıf bir bağ ile bağlı olduğu düşünülen Cl atomunu koparmak için gümüştriflorometansülfonat ve gümüştetrafloroborat kullanılmış fakat tepkime sonucu ürün karışımı elde edilmiş ve saflaştırma ve karakterizasyon işlemleri başarılı olmamıştır (Şekil 4.13).

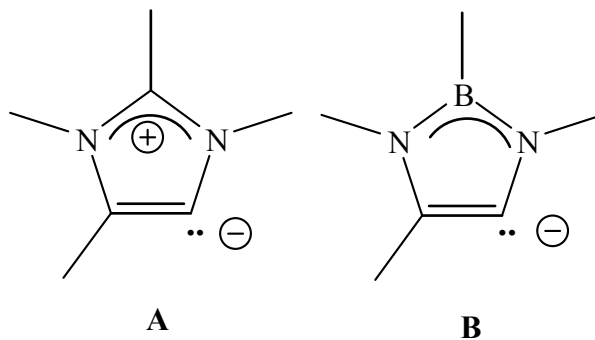


Şekil 4.13. 2 Numaralı bileşiğin gümüştriflorometansülfonat ve gümüştetrafloroborat ile reaksiyonundan elde edilmesi beklenen ürün

**1** Numaralı bileşiğin deprotonlanması ile 1,2-biskarben bileşiği elde edilememiş olmasına rağmen elde edilen **2** numaralı bileşiğin 1,3,2-diazaborolinlerin türevlendirilmesi için yeni ve oldukça kullanışlı bir yol açacağı düşünülmüştür. Çünkü 1,3,2-diazaborolinler bugüne kadar sadece bor ve azot üzerinden türevlendirilebilmektedir (Weber, 2008). Karbon üzerinden türevlendirilmenin yapılabilmesi bu alanda önemli bir yenilik olacaktır. Bu amaçla **2** numaralı bileşiğin karbon atomu üzerinden türevlendirilebilmesi için dimetildiklorsilan, dimetildiklorkalay, difenildiklorfosfor ve 1,2-bis-dikloro-1,2-bis-dimetilaminodiboran ile ön denemeler yapılmıştır. Ancak yapılan bu ödenemeler sonucunda her defasında **1** numaralı bileşik tekrar oluşmuştur. Bunun sebebi olarak **2** numaralı bileşiğin çok kuvvetli bazik karakterde olması ve kullanılan reaktiflerden bazılarının sterik engelinin fazla olması düşünülmüştür.

#### 4.1.3. 3 Numaralı Bileşiğin Karakterizasyonu

**2** Numaralı bileşik yapısal olarak oldukça ilginç bir molekül olmasının yanı sıra abnormal karbenlerin anyonik analogu olması itibariyle önemlidir (Şekil 4.14).

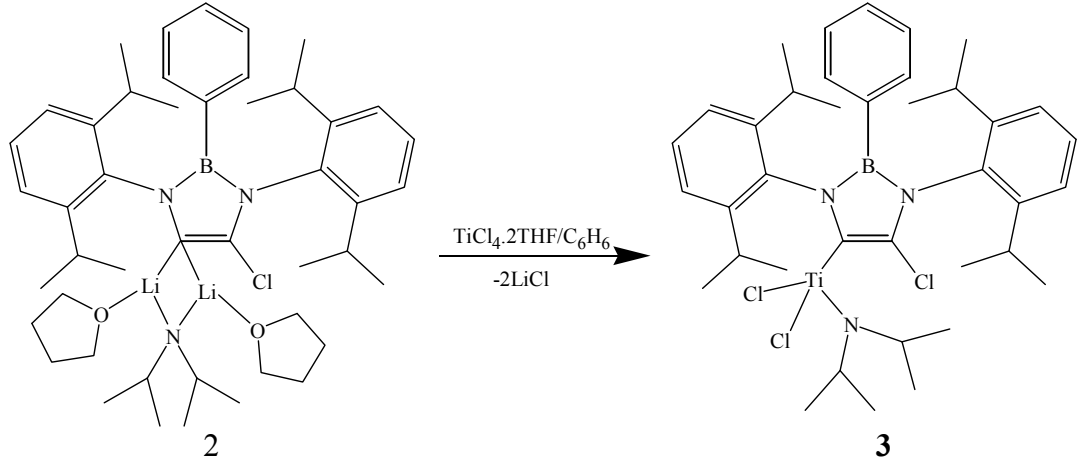


Şekil 4.14. A. Abnormal karben, B. Anyonik abnormal karben

**2** Numaralı bileşiğin abnormal karbenlerin anyonik analogu olması sebebiyle metal komplekslerinin sentezlenmesi oldukça önemlidir. Bu sebeple **2** numaralı bileşiği geçiş metal komplekslerinin sentezlenmesine çalışılmıştır. İlk olarak  $[Pd(alil)Cl]_2$  ile Palladyum(II) kompleksi yapılmaya çalışılmış ancak palladyum(II), palladyum(0)'a indirgenmiştir. Bundan dolayı indirgenmesi daha zor olan 3B ve 4B grubu geçiş metalleri ile kompleksinin yapılması düşünülmüştür. Bu amaçla  $TiCl_4 \cdot 2THF$  ile

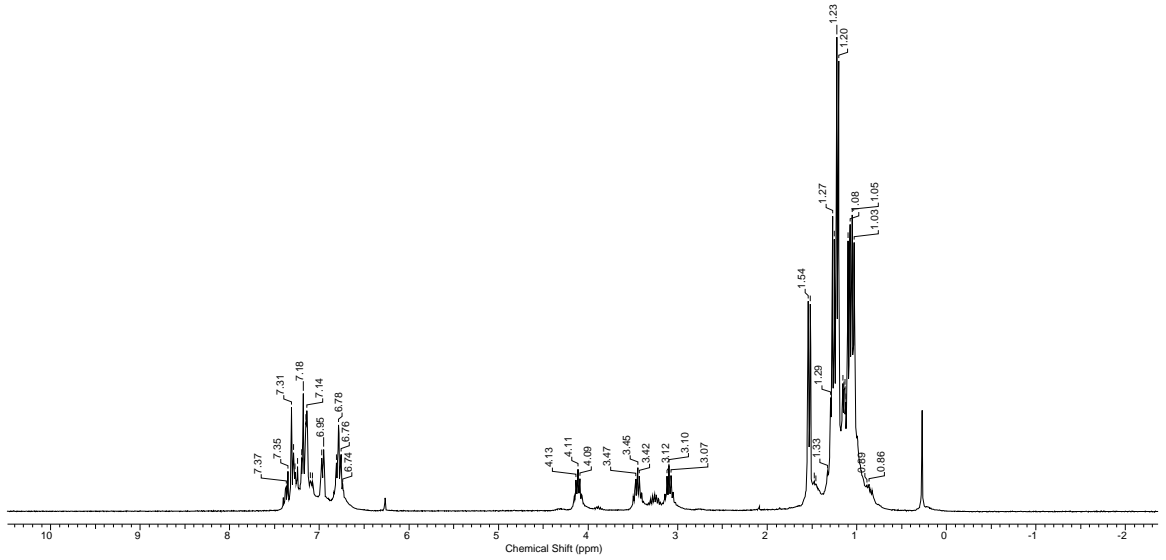


yapılan reaksiyon sonucu titanyum kompleksi elde edilmiş ve yapısı NMR teknikleri ve X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır (Giziroglu *et al.*, 2008) (Şekil 4.15).

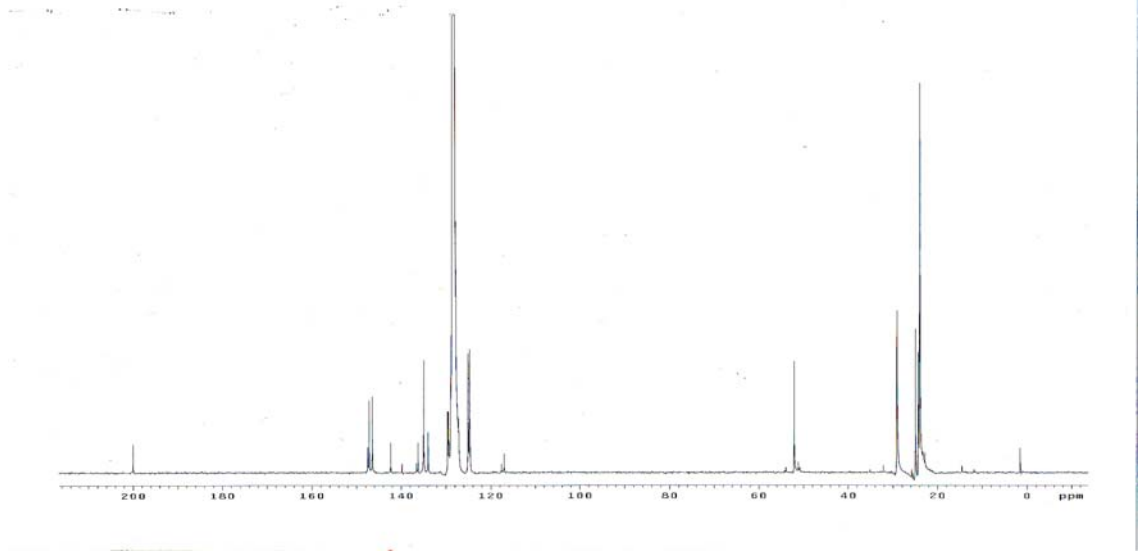


Şekil 4.15. 3 Numaralı bileşiğin sentezi

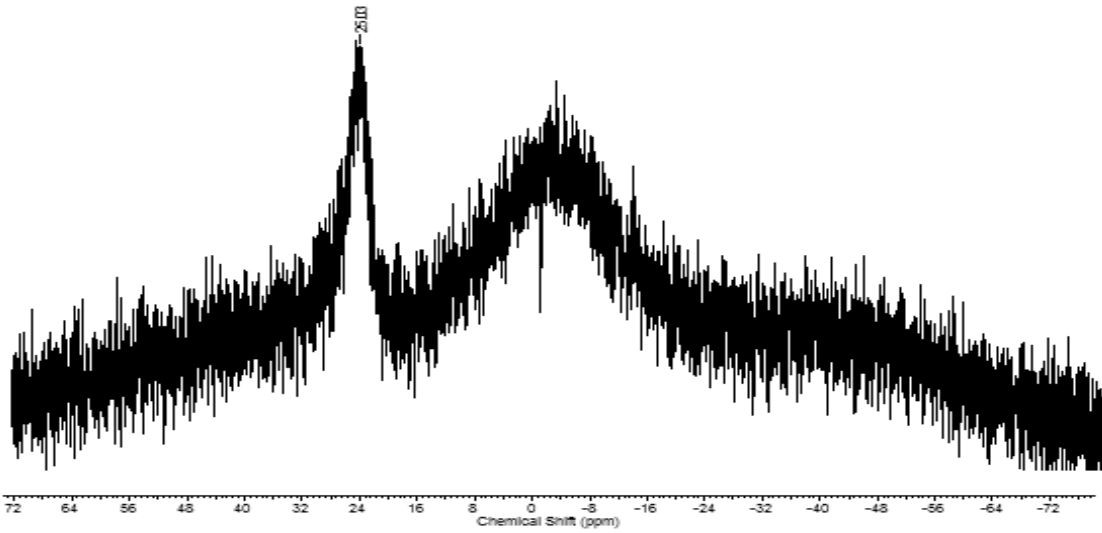
3 Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, ve  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumları şekil 4.16.a., şekil 4.16.b. ve şekil 4.16.c.' de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.16.a. 3 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{C}_6\text{D}_6$  içindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



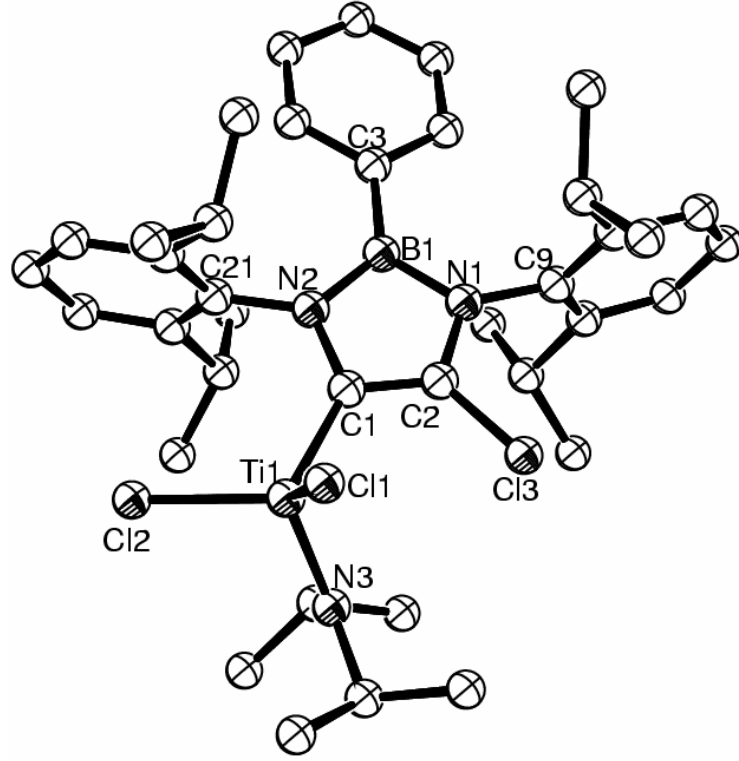
Şekil 4.16.b. **3** Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $C_6D_6$  içindeki  $^{13}C$ -NMR spektrumu



Şekil 4.16.c. **3** Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $C_6D_6$  içindeki  $^{11}B$ -NMR spektrumu

**3** Numaralı bileşiğin  $^1H$ -NMR spektrumu incelendiğinde isopropil gruplarına ait  $-CH_3$ ' ler 1.06 ppm ile 1.53 ppm arasında, üç farklı  $-CH$  ise 3.10, 3.45 ve 4.11 ppm de septet olarak görülmektedir.  $^{13}C$ -NMR spektrumu incelendiğinde titanyuma bağlı karbon 200.0 ppm'de görülmektedir ki bu pik **2** numaralı bileşikteki lityumlara bağlı karbon atomundan daha düşük alanda çıkmıştır. Diizopropilamit grubuna ait  $-CH$  karbonu 52.1 ppm de görülmektedir. Bor atomuna bağlı bulunan ipso karbon, karbon atomu ile borun kuadropolunun çakışması yüzünden görülemediği. **3** Numaralı

bileşiğin  $^{11}\text{B}$ -NMR piki 25.0 ppm de görülmektedir. **3** Numaralı bileşiğin yapısı NMR spektroskopisi ile yapılan analizin yanı sıra X-ışınları kırınımı yöntemiyle de açıklanmıştır X-ışınları kırınımı yöntemi için uygun kristaller hekzan içerisinde  $-30^\circ\text{C}$ 'de elde edilmiştir. Şekil 4.17.'de **3** Numaralı bileşiğin ORTEP diyagramı verilmiştir.



Şekil 4.17. **3** Numaralı bileşiğin ORTEP diyagramı, hidrojen atomları gösterilmemiştir

**3** Numaralı bileşiğin kristal yapısı incelendiğinde diğer yapının 1,3,2-diazaborolin türevlerinde olduğu gibi düzlemsel olduğu görülmektedir. B-N bağ uzunlukları incelendiğinde [1.434(2), 1.459(3) Å, ort. 1.445 Å] literatürde bulunan 1,3,2-diazaborolinler gibi B-N bağının çoklu bağ karakterinde olduğu gözükmemektedir (Weber *et al.*, 2004; Weber *et al.*, 2006; Weber *et al.*, 2008). Ti(1)-C(1) bağ uzunluğunun 2.0716(19) Å olması karbon-titanyum bağının tek bağ karakterinde olduğunu göstermektedir (Riley *et al.*, 2001; Basuli *et al.*, 2003). Titanyum ile diisopropilamit bağ uzunluğu 1.8411(17)Å olarak görülmektedir. Bu değer amit

grubunun ortaklaşmamış elektronlarını titanyuma vermesinden dolayı  $\pi$ -etkileşiminin varlığını göstermektedir. Çünkü normal azot-titanyum tek bağının değeri bu değerden daha uzundur ( Basuli *et al.*, 2003; Shi *et al.*, 2004; Ketterer *et al.*, 2007 ).

**3** Numaralı bileşik için seçilmiş geometrik parametreler çizelge 4.3.'de verilmiştir.

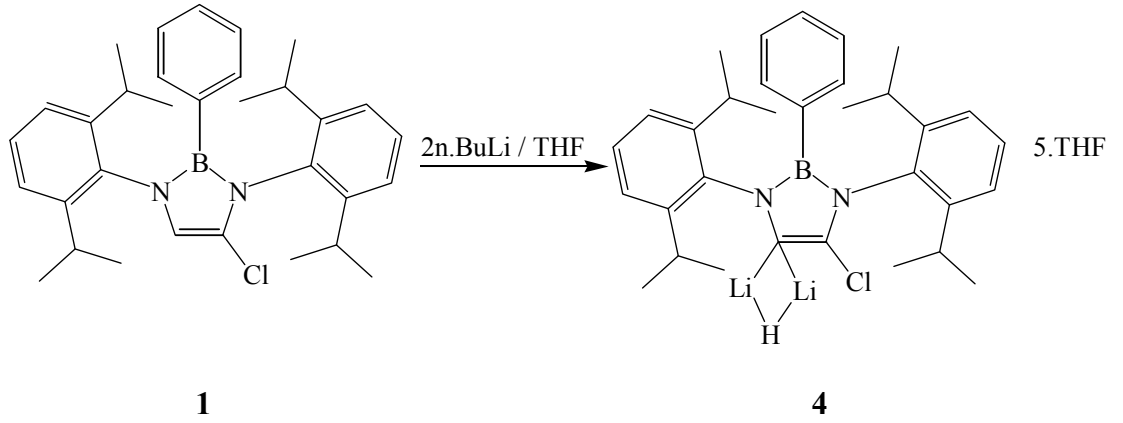
Çizelge 4.3. **3** Numaralı bileşik için seçilmiş geometrik parametreler

Bağ uzunlukları [Å]			
B(1)-N(1)	1.459(3)	C(1)-C(2)	1.366(3)
B(1)-N(2)	1.434(2)	Cl(3)-C(2)	1.7178(18)
N(1)-C(2)	1.380(2)	Ti(1)-C(1)	2.0716(19)
N(2)-C(1)	1.419(2)	Ti(1)-N(3)	1.8411(17)

Bağ açısı [derece]			
N(2)-B(1)-N(1)	103.43(16)	C(2)-N(1)-B(1)	107.44(15)
C(1)-N(2)-B(1)	111.30(15)	C(2)-C(1)-N(2)	104.79(15)
C(1)-C(2)-N(1)	113.03(16)	N(3)-Ti(1)-C(1)	108.70(8)
C(1)-Ti(1)-Cl(1)	107.26(6)	C(2)-C(1)-Ti(1)	121.99(14)

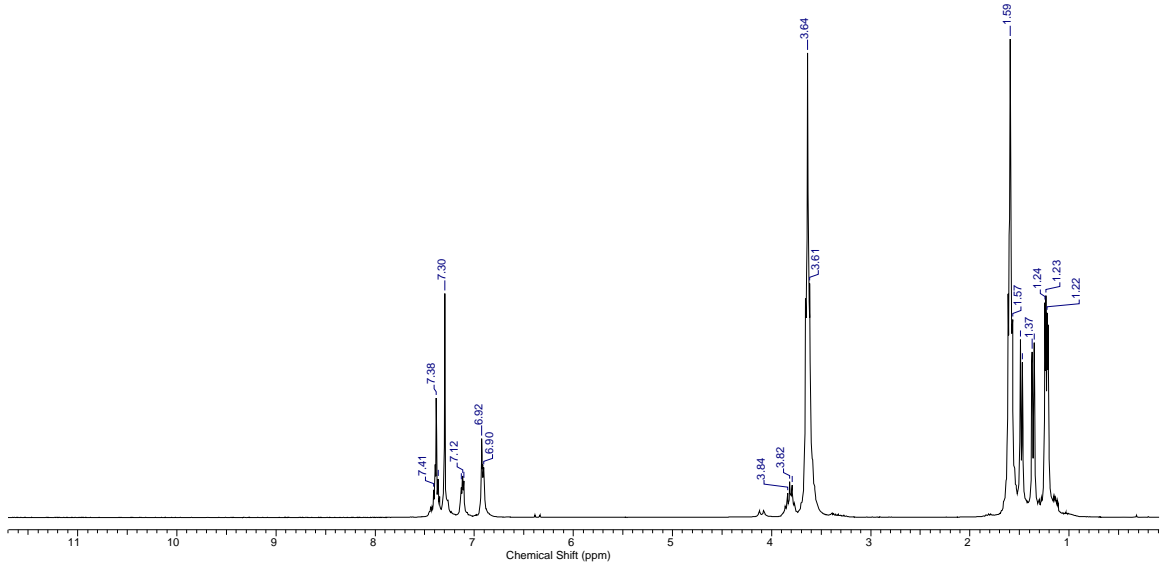
#### 4.1.4. 4 Numaralı Bileşiğin Karakterizasyonu

Bölüm 5.1.2' de bahsedildiği gibi **1** numaralı bileşiğin deprotonlanması sadece THF içerisinde LDA, ve THF içerisinde n-BuLi ile başarılabilmiştir. LDA ile THF içerisinde deprotonlanma yapıldığında oluşan ürünün beklenenin dışında dilityum koordineli anyonik abnormal karben olduğu görülmüştür. Deprotonlanma işlemi THF içerisinde iki mol n-BuLi ile yapıldığında **2** numaralı bileşiğe benzer bir ürün elde edilmiştir. Ancak bu sefer yapıda lityumlara koordine diizopropilamit yerine hidrür atomunun bulunduğu ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna göre beş THF molekülünün yapıya koordine olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.18).

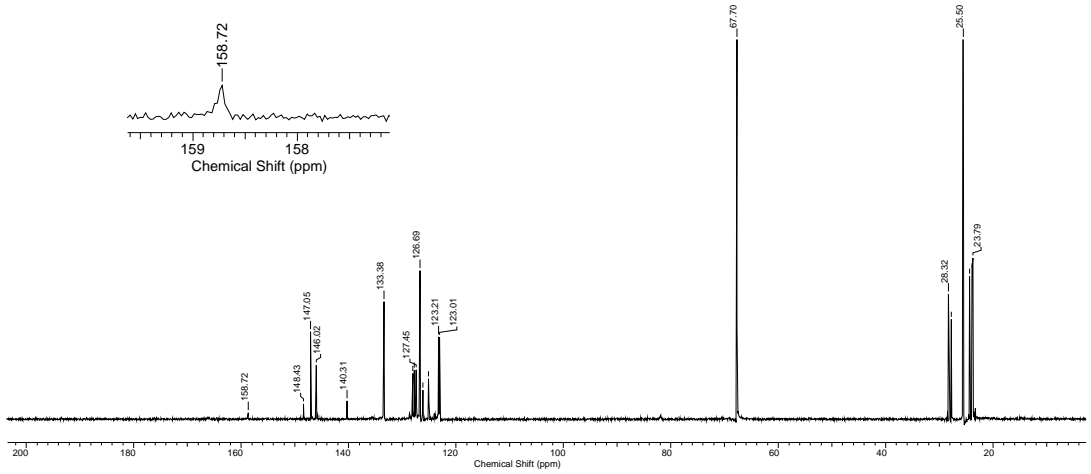


Şekil 4.18. 4 Numaralı bileşiğin sentezi

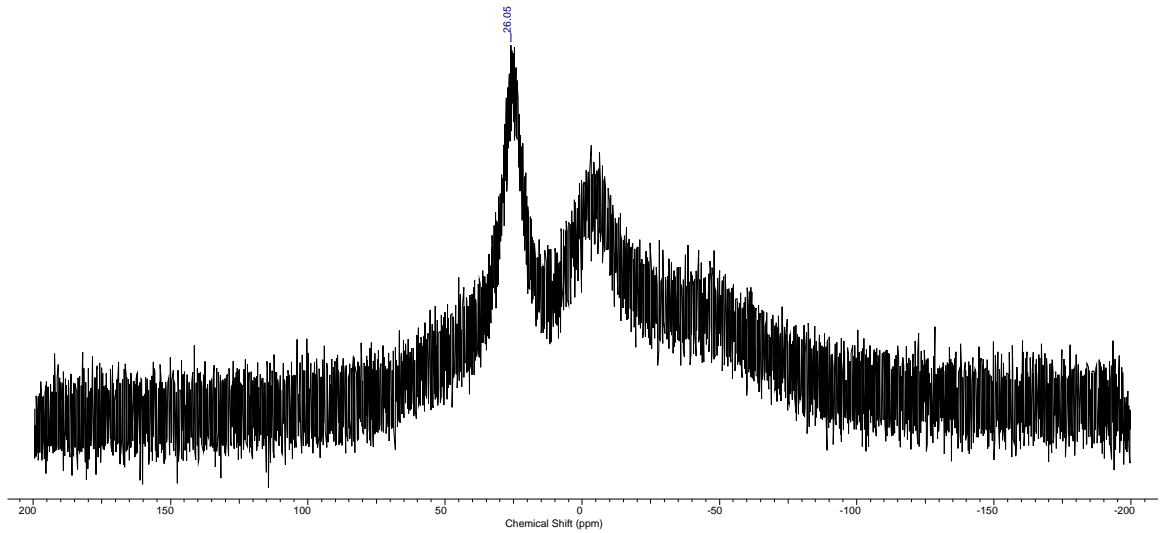
4 Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, ve  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumları şekil 4.19.a., şekil 4.19.b. ve şekil 4.19.c.' de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.19.a. 4 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{C}_6\text{D}_6$  içindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.19.b. 4 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $C_6D_6$  içindeki  $^{13}C$ -NMR spektrumu



Şekil 4.19.c. 4 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $C_6D_6$  içindeki  $^{11}B$ -NMR spektrumu

4 Numaralı bileşiğin  $^1H$ -NMR spektrumu incelendiğinde yapıda bulunan  $-CH_3$  protonları 1.24-1.48 ppm arasında görülmektedir. Fenil halkasına bağlı izopropil gruplarına ait  $-CH$  protonları 3.81 ppm de multipler olarak görülmektedir. Lityum atomlarına koordine olan THF moleküllerinin protonları 1.59 ppm ve 3.64 ppm de multipler olarak görülmektedir.  $^{13}C$ -NMR spektrumu incelendiğinde lityum atomlarına koordine olan THF moleküllerinin karbon atomları 25.5 ve 67.7 ppm de görülmektedir. Diizopropilfenil halkasında azota bağlı olan karbonlar 140.3 ve 148.4

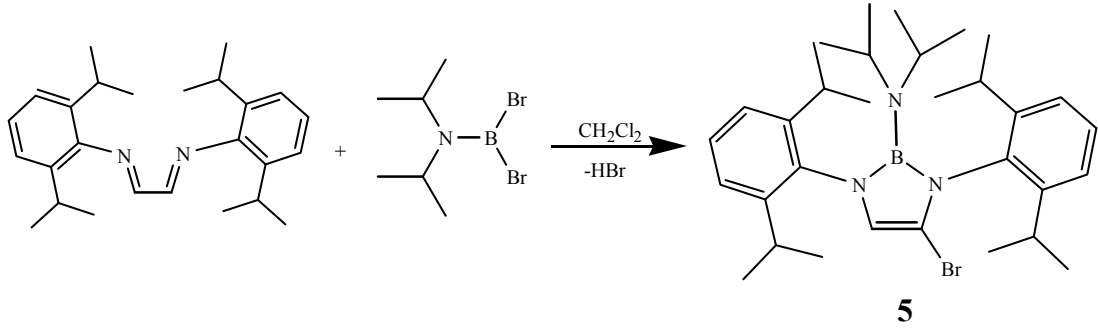
ppm'de görülmektedir. 158.7 ppm de görülen geniş pik  $-CLi_2$  karbonuna aittir. Bu karbonun  $^{13}C$ -NMR değeri 2 numaralı bileşikte (155.3 ppm) olduğu gibi literatürde bulunan benzer moleküllerin 3-bromo-2-litio-benzofurane **A** (218.4 ppm) ve 2-litio-1-methylindol **B** (200.5 ppm)  $^{13}C$ -NMR değerlerinden daha yüksek alanda çıkmıştır (Boche *et al.*, 1991; Boche *et al.*, 1993) (Şekil 4.11). Fakat **2** numaralı bileşik ile oldukça yakın bir değerdedir. Bor atomuna bağlı bulunan ipso karbon, karbon atomu ile borun kuadropolunun çakışması yüzünden görülememiştir. **4** Numaralı bileşiğin  $^{11}B$ -NMR spektrumu incelendiğinde 26.0 ppm'de görülen pik 1,3,2-diazaborolin halkasındaki bor atomuna aittir. **4** Numaralı bileşiğin hemen hemen bütün NMR değerleri **2** numaralı bileşiğin NMR değerleri ile oldukça yakındır.

Lityuma koordine olan grubun bütül grubu yerine hidrür olmasının sebebinin diizopropil gruplarının oluşturduğu sterik engel olduğu düşünülmektedir. Bu sterik engel yüzünden bütül gruplarından bir hidrür eliminasyonu meydana gelmiş ve bu hidrüründe lityumlara koordine olduğu düşünülmektedir. Hidrür eliminasyonu sonucu bütül grubunun 1-bütene dönüştüğü ve düşük kaynama noktası sebebiyle ortamdan uzaklaştığı düşünülmektedir.  $n-BuLi$ 'nin 1-büten oluşturarak bozulması ilk defa Ziegler ve Gellert (1950) tarafından tespit edilmiştir. Bu bileşik için yapılan bütün kristallendirme denemeleri başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Bu sebeple X-ışını kırınımı yöntemi ile kristal yapısı aydınlatılamamıştır.

#### 4.1.5. 5 Numaralı Bileşiğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları

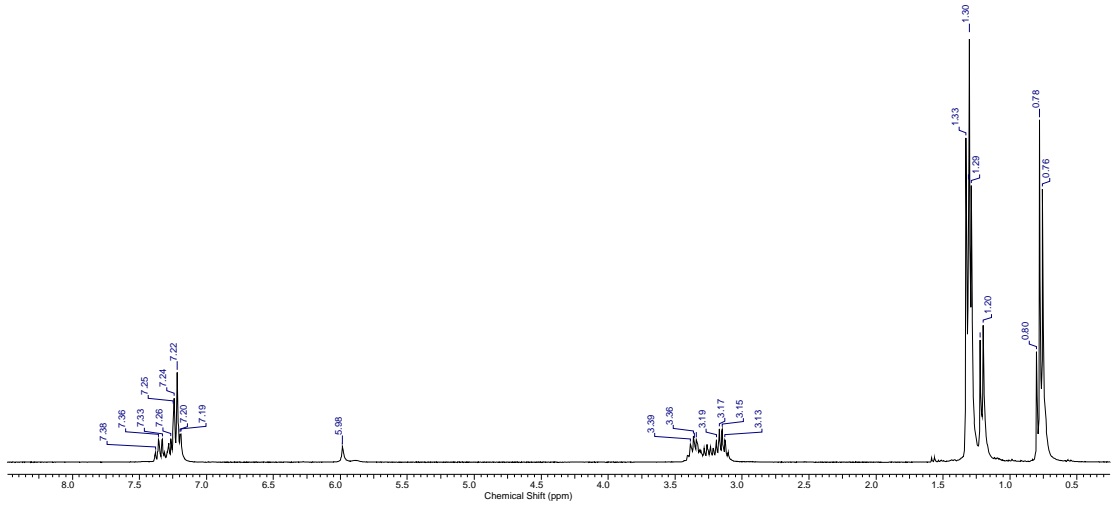
Daha öncede belirtildiği gibi alkinleri elde etmek için bilinen en klasik yollardan birisi doymamış uygun bir çıkış bileşiğinden 1,2 eliminasyonu ile alkin elde etme reaksiyonlarıdır. Bölüm 4.1.1.'de ayrıntılı bir şekilde anlatıldığı gibi 1,2-biskarbenler için olabilecek en iyi model bileşiklerden biri 4,5-dehydro-1,3,2-diazaborolin (**2u**) bileşiğidir. Bu amaçla sentezlenen **1** numaralı bileşiğin deprotonlanması sonucu 1,2-biskarben elde edilememesine rağmen ilk anyonik abnormal karben bileşiği sentezlenmiştir. **1** Numaralı bileşikteki halojenin ve bora bağlı süstitüentin farklı olduğu yeni bir bileşiğin deprotonlanması sonucunda elde edilecek bileşikle, **2** numaralı bileşiğin aynı yapıda olup olmayacağını belirlemesi

amacıyla yeni bir 1,3,2-diazaborolin türevinin sentezlenmesi gerekmektedir. Bundan dolayı  $N,N'$ -bis(2,6-diizopropilfenil)-1,4-diaza-1,3-butadien ile dibromodiizopropilaminoboranın reaksiyonu sonucu **5** numaralı bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.20). Bu reaksiyonun muhtemel mekanizmasının şekil 4.4' de gösterilen mekanizma ile hemen hemen aynı olduğu düşünülmektedir.



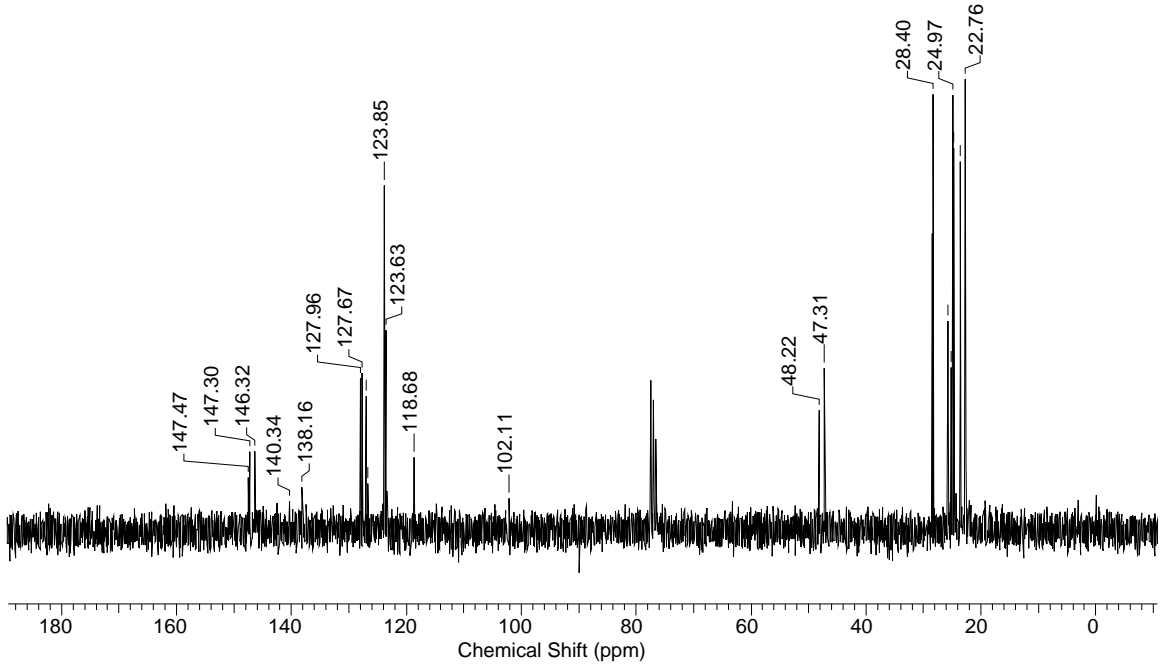
Şekil 4.20. **5** Numaralı bileşiğin sentezi

**5** Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, ve  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumları şekil 4.21.a., şekil 4.21.b. ve şekil 4.21.c.' de sırasıyla verilmiştir.

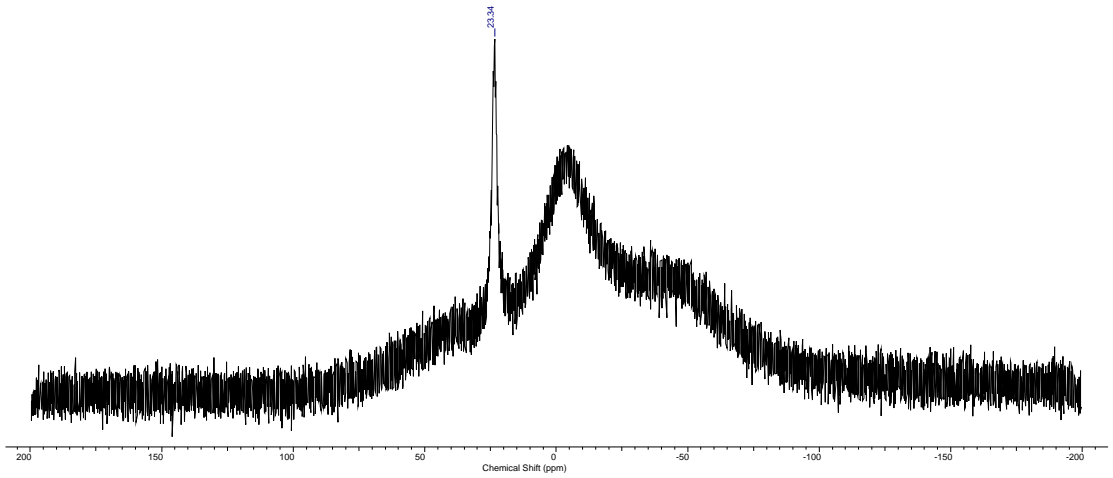


Şekil 4.21.a. **5** Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CD}_3\text{Cl}$  içindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu





Şekil 4.21.b. 5 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $CD_3Cl$  içindeki  $^{13}C$ -NMR spektrumu



Şekil 4.21.c. 5 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $CD_3Cl$  içindeki  $^{11}B$ -NMR spektrumu

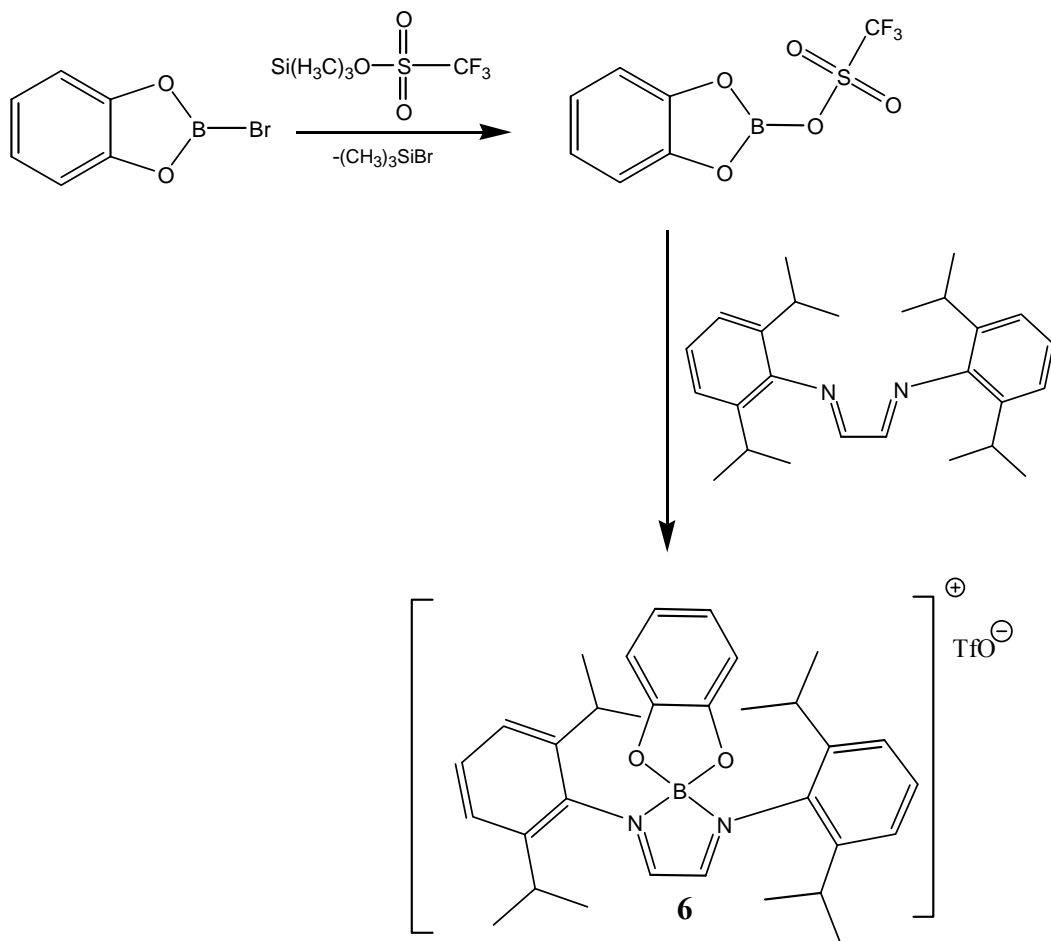
5 Numaralı bileşiğin  $^1H$ -NMR spektrumu incelendiğinde izopropil gruplarının  $-CH_3$  protonları 0.76 ppm ile 1.33 ppm arasında,  $-CH$  protonları ise 3.13 ppm ile 3.39 ppm arasında görülmektedir. 1,3,2-Diazaborolidin halkasındaki  $-CH$  protonu 5.98 ppm'de singlet olarak tespit edilmiştir.  $^{13}C$ -NMR spektrumu incelendiğinde bor atomuna bağlı diizopropilamite ait  $-CH$  karbonları 47.3 ppm ve 48.2 ppm de iki ayrı pik

olarak görülmektedir. Bunun sebebi azot atomlarının ortaklanmamış elektronlarının bor atomuna yaptığı  $\pi$ -konjugasyonu ile moleküllerin rahat bir şekilde rotasyonunun engellenmiş olmasıdır. 1,3,2-Diazaborolidin gövdesindeki –CH karbonu ve –CBr karbonu 102.1 ve 118.7 ppm’de görülmektedir. Bor atomuna bağlı bulunan ipso karbon, karbon atomu ile borun kuadropolunun çakışması yüzünden görülememiştir.  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda 23.3 ppm’de görülen pik 1,3,2-diazaborolin halkasında bulunan bor atomuna aittir. **5** Numaralı bileşiğin bütün NMR değerleri literatür verileriyle uyum içerisindedir (Weber, 2005).

**5** Numaralı bileşiğin deprotonlanma işlemi yine değişik çözücülerde ve değişik bazlarda denenmiştir. Ancak deprotonlanma 1,3,2-diazaborolin halkasındaki proton yerine diizopropil gruplarından birinden gerçekleşmiştir. Fakat yapı aydınlatılması yapılmamıştır.

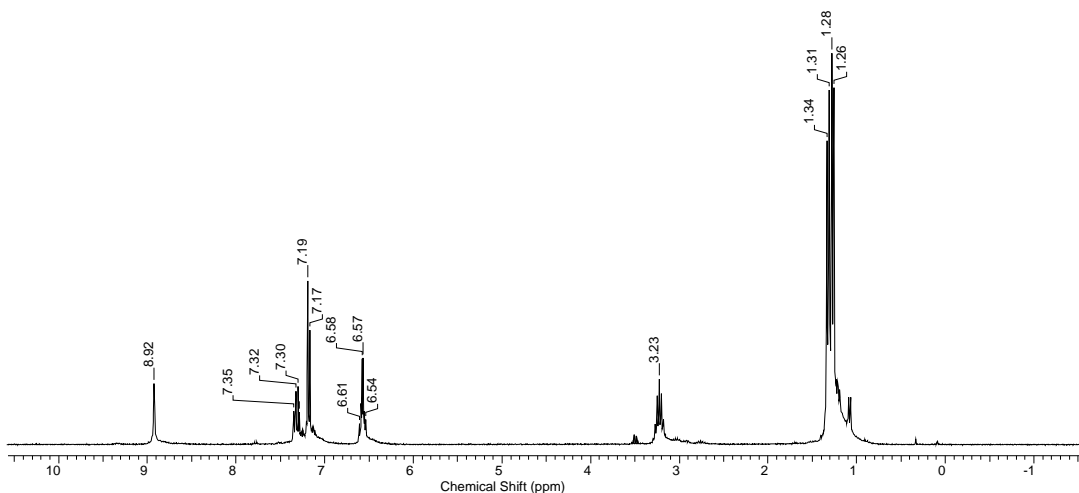
#### **4.1.6. 6 Numaralı Bileşiğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları**

Bilinen klasik karben bileşiklerinin elde edilmesindeki başvurulan en geçerli yöntem elde edilecek karbenin ön bileşiği olan iminyum tuzunun sentezlenmesi ve daha sonrada uygun bir bazla deprotonlanma işleminin yapılmasıdır. Bu sebeple 1,3,2-diazaborolin bileşiklerinin deprotonlanma çalışmaları yapıldıktan sonra yine diazaborolin türevi 1,2-bisiminyum bileşiğinin sentezlenip deprotonlanma işleminin yapılmasının gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu amaçla; bromokatekolboran ile trimetilsililtriflorometansülfonat’ın reaksiyonuyla triflorometansülfokatekolboran elde edilmiş bu bileşiğin N,N`-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,4-diaza-1,3-butadien ile reaksiyonu sonucu **6** numaralı bileşik sentezlenmiştir (Şekil 4.22).

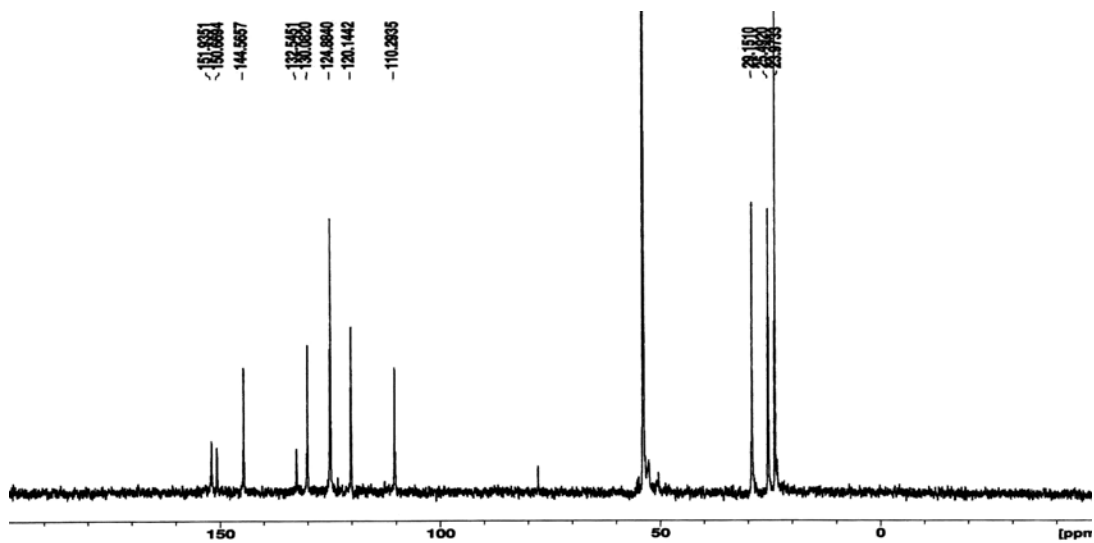


Şekil 4.22. **6** Numaralı bileşiğin sentezi

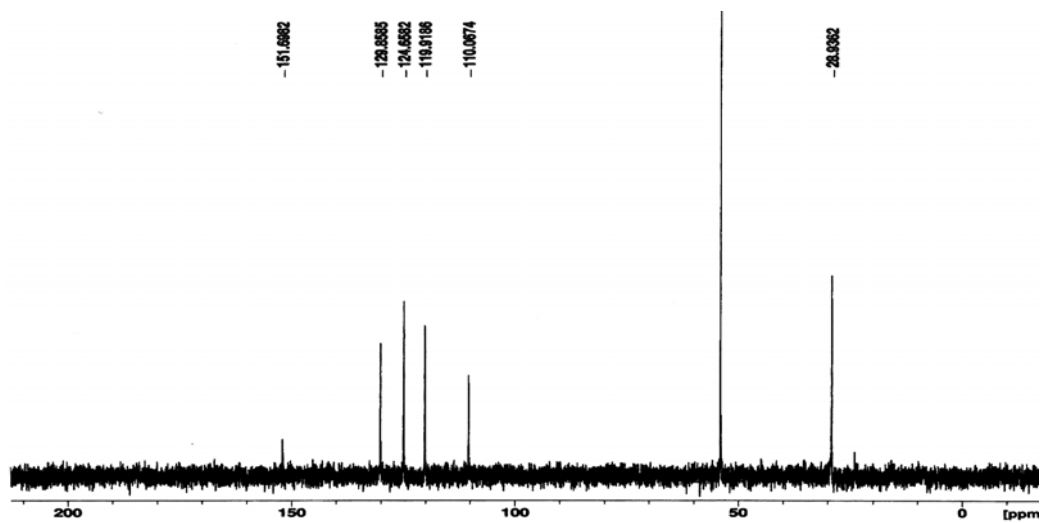
**6** Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{13}\text{C}_{\text{Dept90}}$  ve  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumları şekil 4.23.a., şekil 4.23.b., şekil 4.23.c. ve şekil 4.23.d.' de sırasıyla verilmiştir.



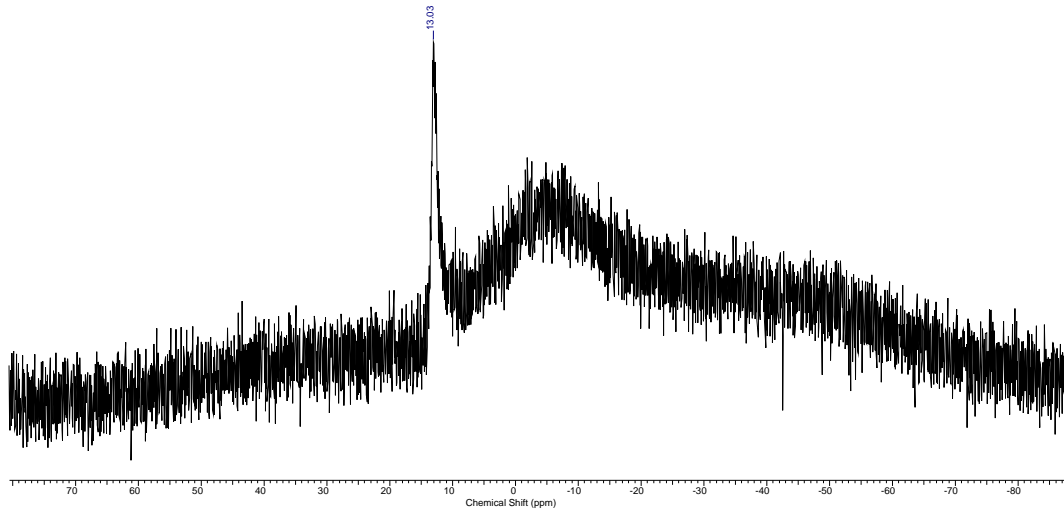
Şekil 4.23.a. **6** Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.23.b. 6 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  içindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.23.c. 6 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  içindeki  $^{13}\text{C}_{\text{Dep190}}$  NMR spektrumu

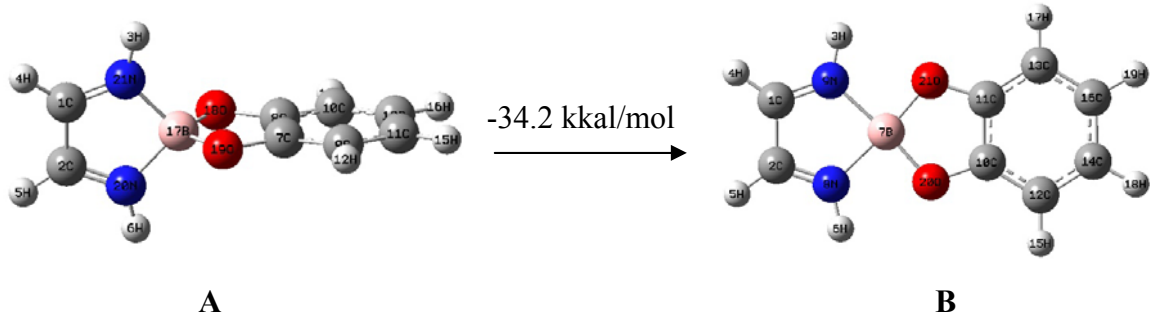


Şekil 4.23.d. 6 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $CD_3Cl$  içindeki  $^{11}B$ -NMR spektrumu

6 Numaralı bileşiğin  $^1H$ -NMR spektrumu incelendiğinde izopropil gruplarının  $-CH_3$  protonları sırasıyla 1.27 ve 1.33 ppm’de dublet olarak,  $-CH$  protonları ise 3.23 ppm’de septet olarak görülmektedir. Katekol grubunda bulunan protonlar 6.54 ppm ile 6.61 ppm arasında multiplet olarak, diğer aromatik protonların ise 7.17 ppm ile 7.35 ppm arasında oldukları tespit edilmiştir. İminyum grubuna ait protonlar 8.92 ppm’de singlet olarak çıkmıştır.  $^{13}C$ -NMR spektrumu incelendiğinde izopropil gruplarına ait karbon atomları 24.0 ppm - 29.2 ppm aralığında, katekol grubunda oksijenin bağlı olduğu karbonlar 132.6 ppm de, azotların bağlı olduğu aromatik karbonlar 150.7 ppm de görülmektedir. Yapılan  $^{13}C_{Dept90}$  NMR analizi sonucu iminyum karbonlarının 152.0 ppm olduğu tespit edilmiştir.  $^{11}B$ -NMR spektrumunda 13.0 ppm’de görülen pik, yapıda bulunan bor atomunun dörtlü koordinasyonundan dolayı yüksek alanda çıkmıştır.

6 Numaralı bileşiğin geometrisi moleküler çizim programı olan Gauss-view yardımıyla üç boyutlu olarak çizilmiş ve çizilen bu yapı Gaussian 03 W paket programında DFT yönteminin B3LYP/6-311+G(d,p) teori düzeyinde optimize edilmiştir. Teorik olarak hesaplama yapılan 6\* numaralı bileşiğin iki izomerinden azot, bor ve oksijenlerin aynı düzlemde olduğu B izomerininin 34.2 kkal/mol’lük bir

enerji ile daha kararlı olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.24). Bileşiğin olası iki izomerinin optimize edilmiş geometrik yapıları Şekil 4.24’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.24. 6\* Numaralı bileşiğin olası iki izomerinin optimize edilmiş geometrik yapıları

6\* Numaralı bileşiğin daha kararlı olan B izomerinin optimizasyon hesaplamaları sonucunda Çizelge 4.4’ te yer alan değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.4. 6\* Numaralı bileşiğin B izomeri için teorik olarak hesaplanmış bazı geometrik parametreler

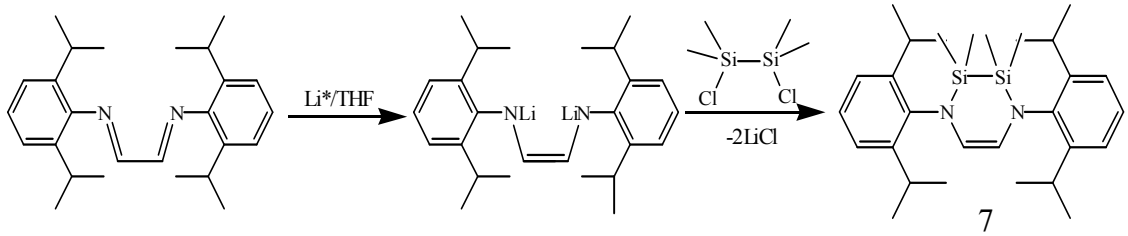
Bağ uzunlukları [Å]			
N(8)-B(7)	1.692	N(8)-C(1)	1.288
O(20)-B(7)	1.500	C(1)-C(2)	1.455

Bağ açısı [derece]			
N(8)-B(7)-N(9)	86.2	B(7)-N(8)-C(2)	117.5
O(20)-B(7)-O(21)	97.6	C(10)-O(20)-B(7)	112.6

6 Numaralı bileşiğin çeşitli çözücülerde ve çeşitli bazlarla yapılan deprotonlanma işlemleri sonucunda hemen hemen kullanılan bütün bazlar bor atomuna bağlanmış ve halka açılmasıyla yapı çıkış bileşiği olan N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,4-diaza-1,3-butadiene ve katekol boran türevine dönüşmüştür. Sadece mezitilliyum ile -78 °C’ de yapılan deprotonlama işlemi sonucunda mezitilliyum bor atomunun yanısıra iminyum karbonuna da saldırmış ancak, ürün karışımı elde edildiği için saflaştırma yapılamamıştır.

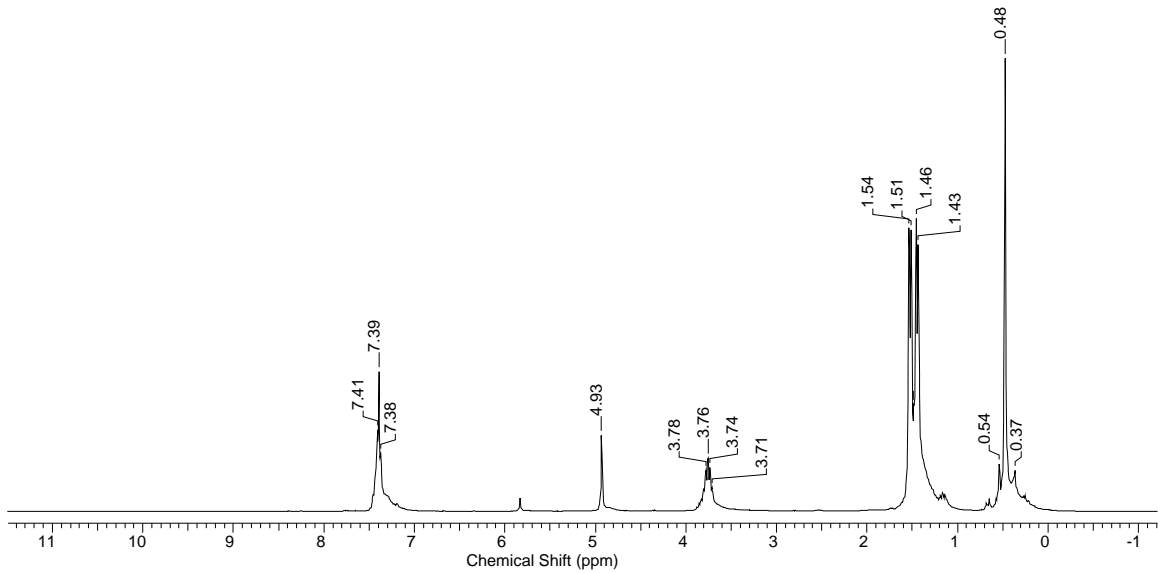
#### 4.1.7. 7 Numaralı Bileşiğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları

1,3,2-Diazaborolinlerin ve bor içeren 1,2-bisiminyumun deprotonlanma reaksiyonları sonucu siklik yapıda alkinlerin elde edilememesi sonucu halkalı yeni çıkış bileşiklerinin sentezlenmesinin önemi artmıştır. Bu amaçla silisyum içeren altı üyeli 1,2-bisiminyum bileşiği model bileşik olarak belirlenmiş ve N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,4-diaza-1,3-butadien' in aktifleştirilmiş lityumla indirgenme ürünü olan dianyona 1,2-diklortetrametildisilan verilmiş ve 7 numaralı bileşik elde edilmiştir (Şekil 4.25).

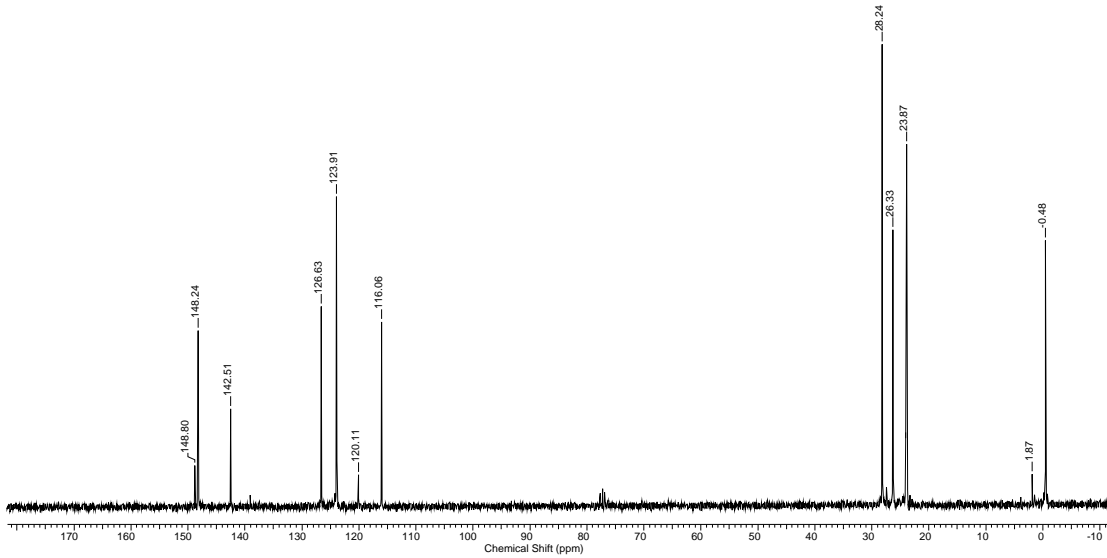


Şekil 4.25. 7 Numaralı bileşiğin sentezi

7 Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ - spektrumları şekil 4.26.a. ve şekil 4.26.b.' de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.26.a. 7 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

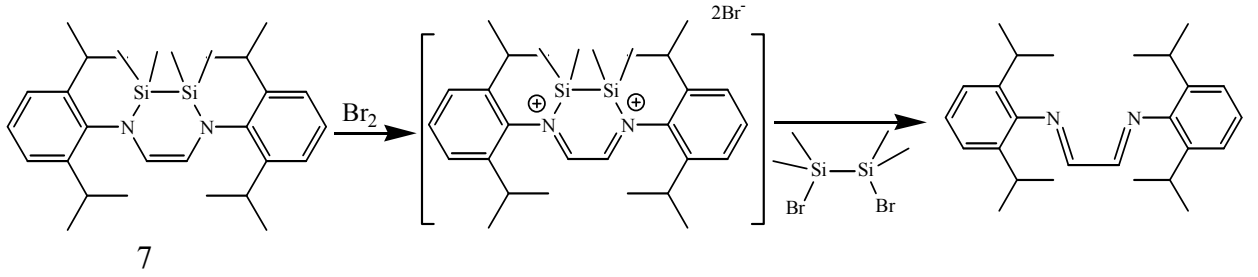


Şekil 4.26.b. 7 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

7 Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde silisyuma bağlı  $-\text{CH}_3$  protonları 0.48 ppm de singlet olarak, izopropil gruplarının  $-\text{CH}_3$  protonları sırasıyla 1.45 ppm ve 1.53 ppm'de dublet olarak görülmektedir. İzopropil gruplarının  $-\text{CH}$  protonları 3.75 ppm'de septet olarak, 1,4-diaza-2,3-disila-5-sikloheksen halkasındaki alken protonları 4.93 ppm de singlet olarak tespit edilmiştir. Yapıda bulunan aromatik protonlar ise 7.38 ppm ile 7.41 ppm arasında çıkmıştır.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde silisyuma bağlı metil grupları - 0.48 ppm de izopropil gruplarına ait karbon atomları ise 23.9 ppm, 26.3 ppm ve 28.2 ppm aralığında görülmektedir. Yapıda bulunan alken karbonları 116.1 ppm de tespit edilmiştir.

7 Numaralı bileşikten yola çıkarak silisyum içeren altı üyeli 1,2-bisiminyum bileşiği sentezlenmeye çalışılmış ancak elde edilen 1,2-bisiminyum bileşiğindeki silisyumlara bromür anyonu saldırmış ve yapıyı tekrar N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,4-diaza-1,3-butadien'e dönüşmesine sebep olmuştur (Şekil 4.27).





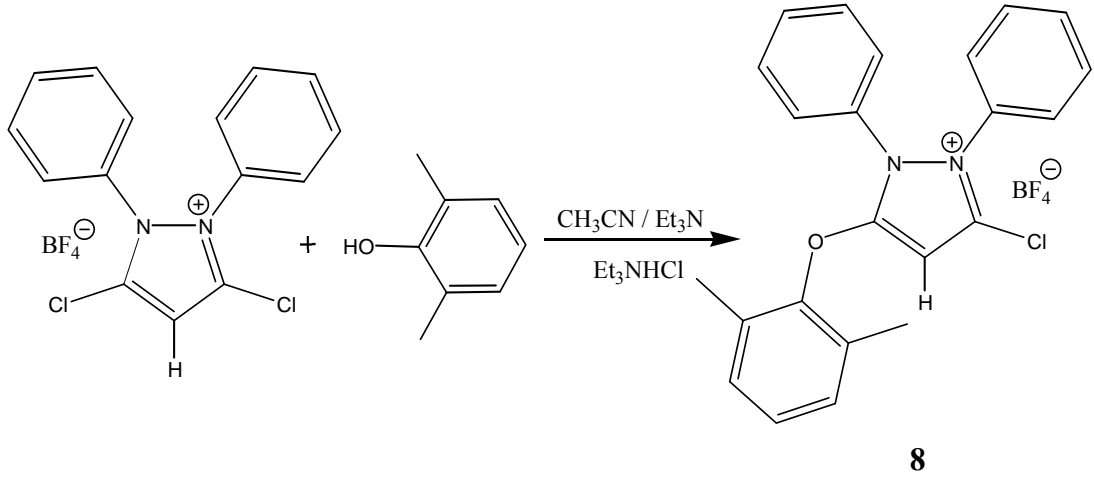
Şekil 4.27. 7 Numaralı bileşiğin bromlama reaksiyonu

## 4.2. SIKLIK ALLEN VE KARBENLERDEN OLUŞAN ÇOK DİŞLİ LİGANTLARIN SENTEZİ

Siklik allen bileşiklerinin çok yakın zamanda sentezlenmesinden dolayı bu bileşiklerin özellikleri tam olarak bilinmemektedir. Literatürde sadece birkaç metal kompleksinin bulunduğu bu bileşiklerin tepkimelerinin ve oluşturduğu bileşiklerin özelliklerinin incelenmesi oldukça önemlidir. Bunun yanında oldukça iyi elektron verici olan bu ligantların çeşitliliğinin artırılması gerekmektedir. Koordinasyon kimyasında birden fazla metal aktif grup bulunan ligantlara çok dişli ligantlar denir. Bu ligantlar koordinasyon kimyasında çok geniş bir uygulama alanları bulmuşlardır. Siklik allen bileşiklerinde içerisinde bulunacağı çok dişli ligantların sentezlenmesi koordinasyon kimyasına büyük katkılar sağlayabileceği düşünülmektedir.

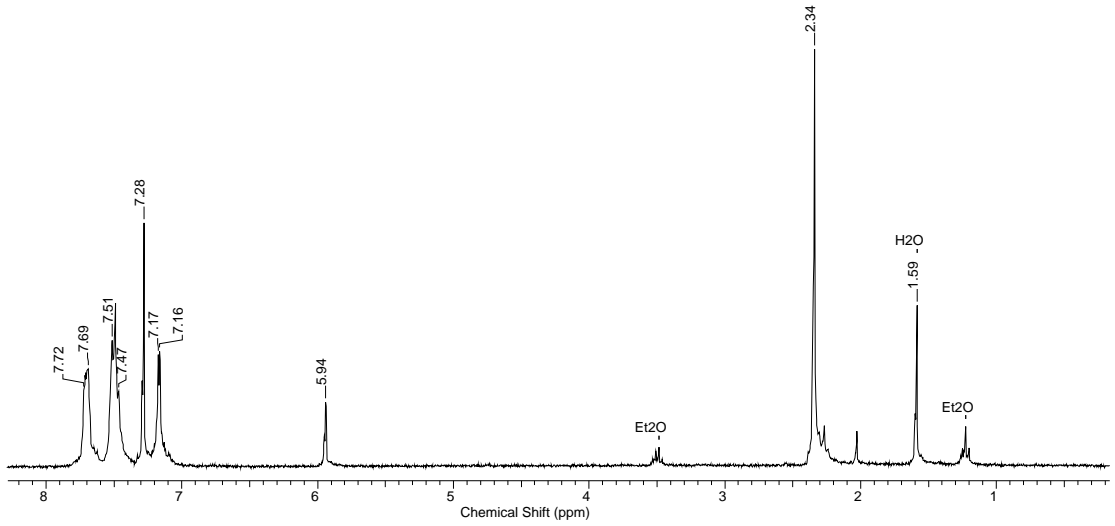
### 4.2.1. 8 Numaralı Bileşiğin Karakterizasyonu

Siklik yapıda karbodikarben özelliği gösteren allenlerin sentezlenmesi için kullanılan 3,5-dikloro-1,2-difenil-1*H*-pirazol-2-iyum tetrafloroboratta bulunan klorların bir tanesi fenoksi grubuyla süstitüe edilebilirse diğer tarafa değişik aktiviteye sahip grupların bağlanabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla ilk olarak 3,5-dikloro-1,2-difenil-1*H*-pirazol-2-iyum tetrafloroborata üzerine bir mol 2,6-dimetilfenol bazik ortamda verilmiş ve soğukta altı saat karıştırma sonucunda **8** numaralı bileşik sentezlenmiştir.

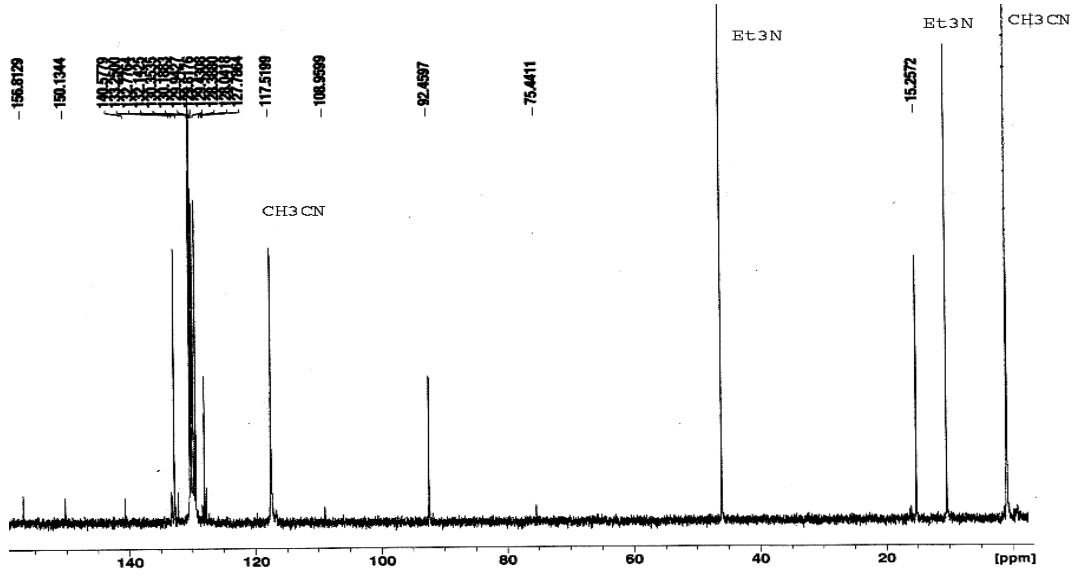


Şekil 4.28. **8** Numaralı bileşiğin sentezi

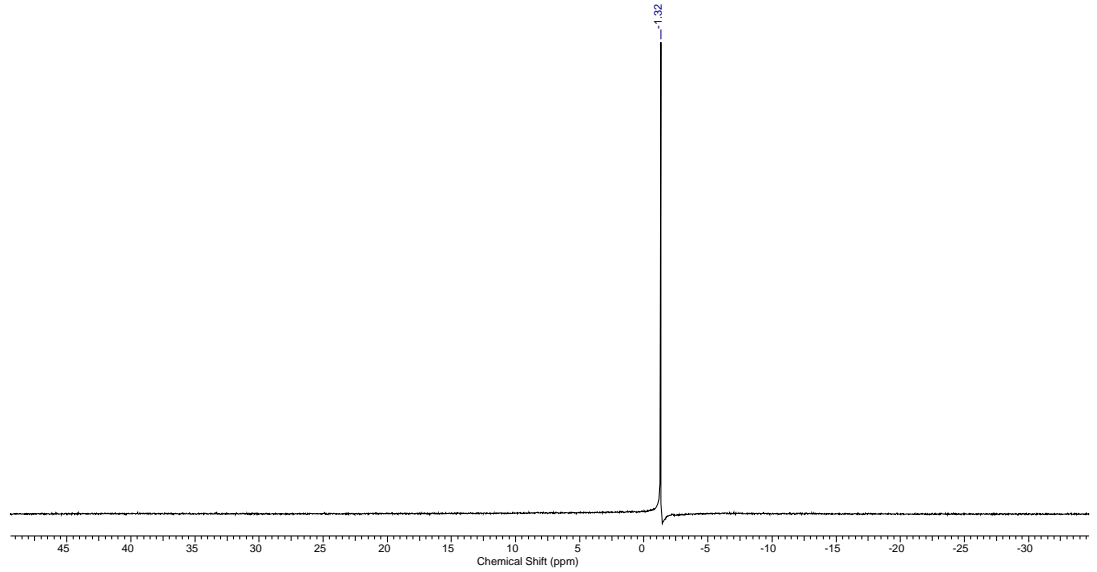
Eğer ilave oda sıcaklığında yapılırsa tek taraflı ve iki taraflı süstitüsyon ürünleri karışımı elde edilmiştir. **8** Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, ve  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumları şekil 4.29.a., şekil 4.29.b. ve şekil 4.29.c.’ de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.29.a. **8** Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.29.b. 8 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



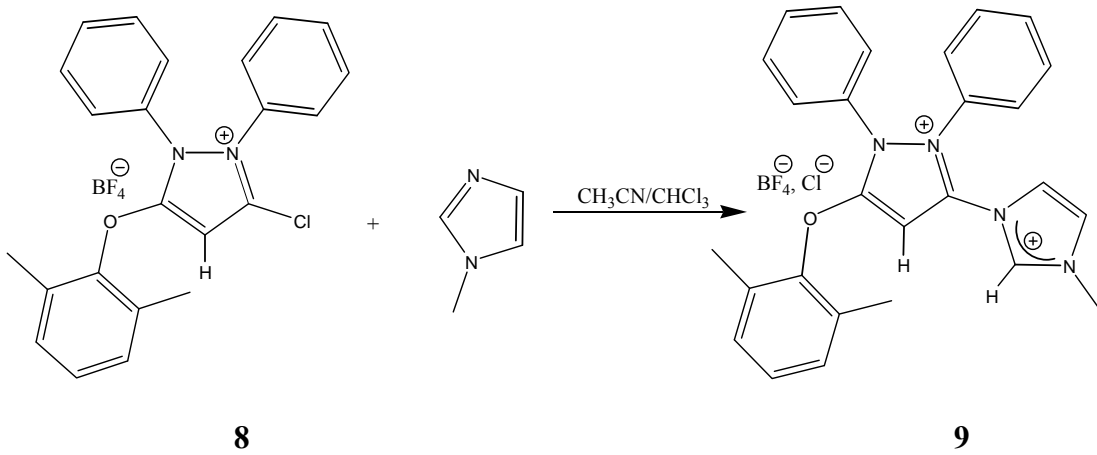
Şekil 4.29.c. 8 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu

8 Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde fenole bağlı  $-\text{CH}_3$  protonları 2.34 ppm de singlet olarak, pirazolyum grubuna bağlı proton ise 5.94 ppm de yine singlet olarak görülmektedir. Yapıdaki aromatik protonlar 7.16 ppm ile 7.72 ppm arasında görülmektedir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde fenole bağlı  $-\text{CH}_3$

karbonları 15.3 ppm de pirazolyum grubuna ait –CH karbonu 92.5 ppm de görülmektedir. 140.6 ppm ve 150.1 ppm de azota bağlı fenil grubu karbonları, 156.8 ppm de oksijene bağlı aril karbonu görülmektedir. Diğer karbon atomları 127.8 ppm ile 133.3 ppm arasında görülmektedir.  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda  $\text{BF}_4^-$  grubu -1.3 ppm de görülmektedir.

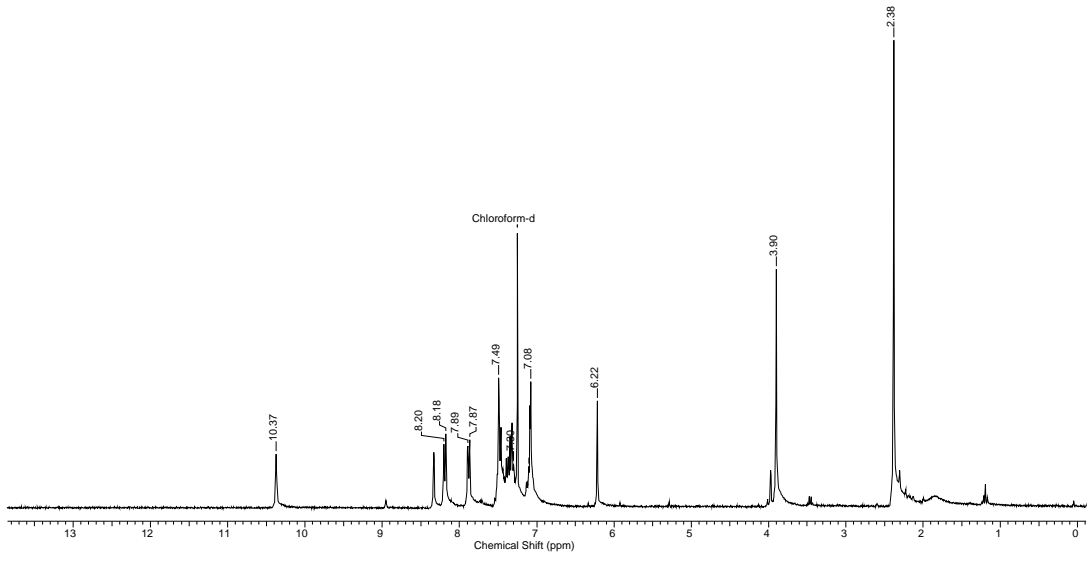
#### 4.2.2. 9 Numaralı Bileşiğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları

8 Numaralı bileşiğin sentezlenmesinden sonra yapısında ve rahatça süstitüe olabilecek klorun 1-metilimidazol ile süstitüsyonu ile iminyum ve pirazolyum grubu taşıyan 9 numaralı bileşik elde edilmiştir (Şekil 4.30).

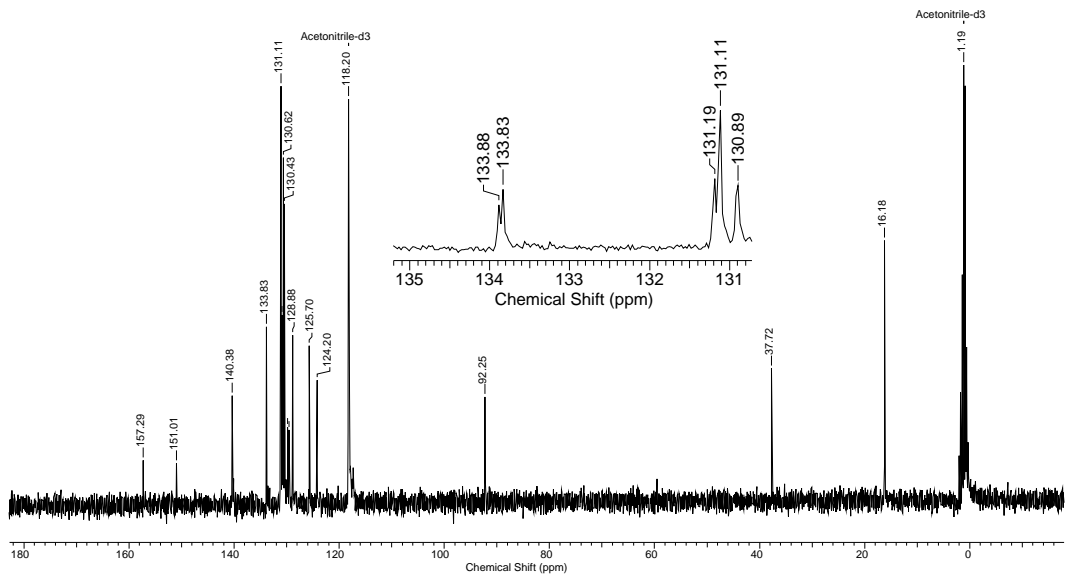


Şekil 4.30. 9 Numaralı bileşiğin sentezi

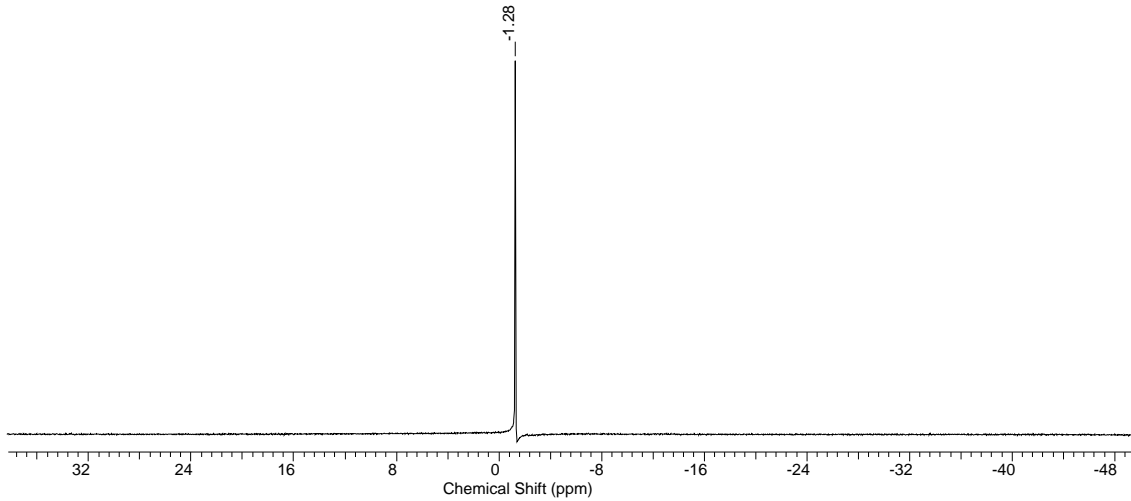
9 Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, ve  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumları şekil 4.31.a., şekil 4.31.b. ve şekil 4.31.c.' de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.31.a. 9 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 4.31.b. 9 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

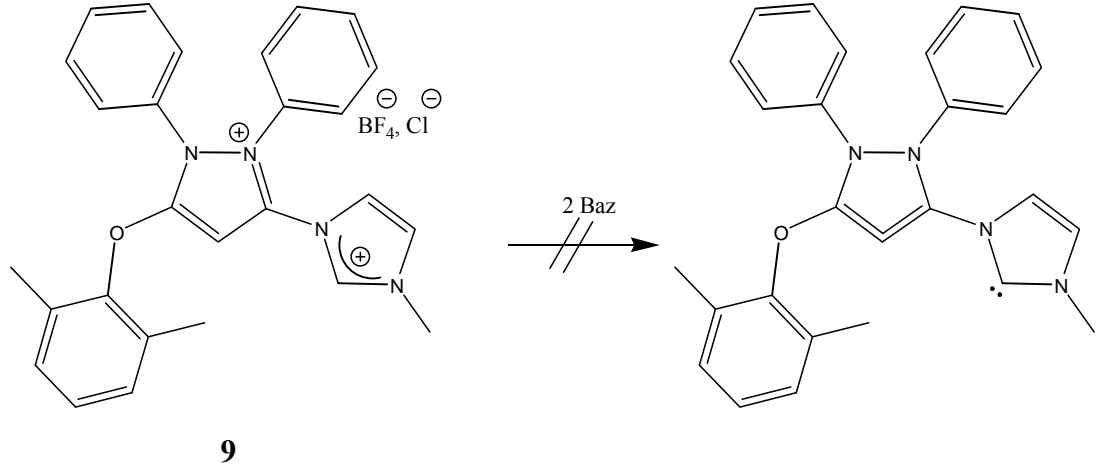


Şekil 4.31.c. **9** Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu

**9** Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde fenole bağlı  $-\text{CH}_3$  protonları 2.38 ppm de imidazol grubunda bulunan  $-\text{CH}_3$  protonları 3.90 ppm de singlet olarak çıkmıştır. Pirazolyum grubuna bağlı proton 6.22 ppm de, imidazolyum grubunda bulunan iminyum protonu 10.37 ppm de yine singlet olarak görülmektedir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde fenole bağlı  $-\text{CH}_3$  karbonları 16.1 ppm de imidazol grubunda bulunan  $-\text{CH}_3$  karbonu 37.7 ppm de görülmektedir. Pirazolyum grubuna ait  $-\text{CH}$  karbonu 92.5 ppm de imidazolyum grubunda bulunan iminyum karbonu 133.8 ppm de tespit edilmiştir. 140.4 ppm ve 151.0 ppm de azota bağlı fenil grubu karbonları, 157.0 ppm de oksijene bağlı aril karbonu görülmektedir. İmidazolyum halkasında bulunan  $-\text{CH}$  karbonları 124.2 ppm ve 125.7 ppm de diğer karbon atomları ise 128.9 ppm ile 133.8 ppm arasında tespit edilmiştir.  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda  $\text{BF}_4^-$  grubu -1.3 ppm de çıkmıştır.

**9** Numaralı bileşiğin ilk olarak çeşitli çözücülerde ( $\text{Et}_2\text{O}$ , THF) iki mol baz (KHMDS, LDA,  $\text{KO}t\text{Bu}$ ,  $\text{NaO}t\text{Bu}$ ) ile tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Bu sayede N-heterosiklik karben ve allen grubu içeren çift dişli bir ligantın sentezlenmesi amaçlanmıştır (Şekil 4.31). Fakat tepkime sonucunda oluşan ürün THF- $d_8$ , benzen- $d_6$  ve toluen- $d_8$  gibi çözücülerde çözünmediği için NMR ölçümleri yapılamamıştır. Normal şartlarda oluşacak nötral yapıdaki ürünün bu gibi çözücülerde çözünmesi beklenmesine rağmen çözünmemiş olması oldukça kuvvetli olan bu iki dişli ligantın

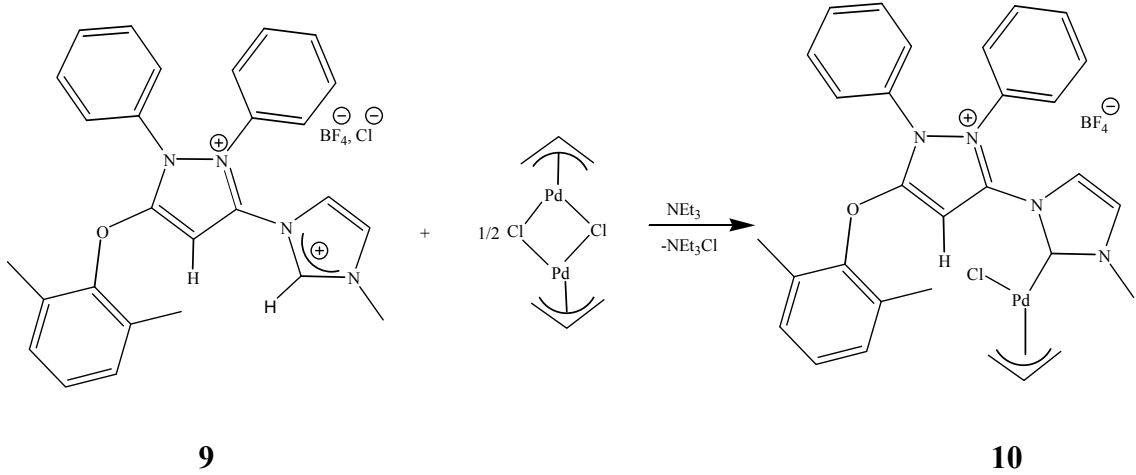
bazdan gelen alkali metaller ile kompleks oluşturmuş olduğunu düşündürmüştür. Benzer bir duruma sikloheksilamin bağlı siklik allenlerde rastlanılmıştır (Lavallo *et al.*, 2008). Çeşitli taç eterler kullanılarak koordine olduğu düşünülen alkali metallerin uzaklaştırılmasına çalışılmış fakat başarı sağlanamamıştır (Şekil 32).



Şekil 4.32. **9** Numaralı bileşiğin deprotonlanması ve beklenen ürün

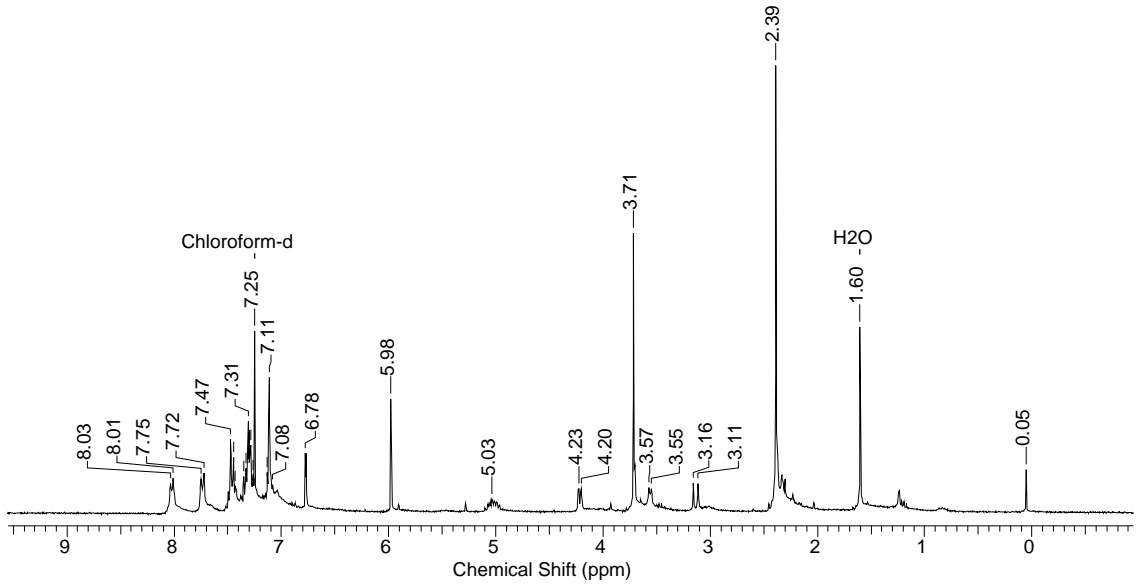
#### 4.2.3. 10 Numaralı Bileşiğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları

Siklik yapıda karbodikarben özelliği gösteren allen ve N-heterosiklik yapıdaki karbenden oluşan iki dişli ligantın karakterizasyonunun yapılamamasından dolayı bu ligantın palladyum kompleksinin elde edilmesine çalışılmıştır. Bu amaçla **9** Numaralı bileşiğin asetonitrildeki çözeltisine alilpalladyumklorür ve trietilamin ilave edilmiş ve havaya ve neme kararlı yapıda palladyum kompleksi elde edilmiştir (Şekil 4.33).



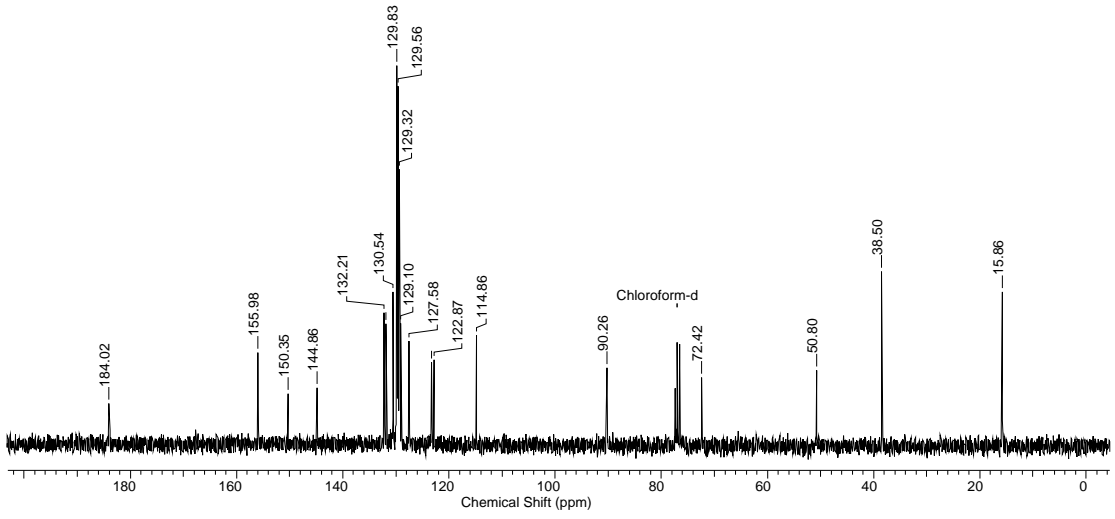
Şekil 4.33. **10** Numaralı bileşiğin sentezi

Elde edilen yeni kompleksin yapısı incelendiğinde trietilaminin bazlık kuvveti pirazolyum halkasındaki protonu koparmaya yetmediği için sadece karbon grubunun metale koordine olduğu tespit edilmiştir. **9** Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, ve  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumları şekil 4.34.a., şekil 4.34.b. ve şekil 4.34.c.' de sırasıyla verilmiştir.

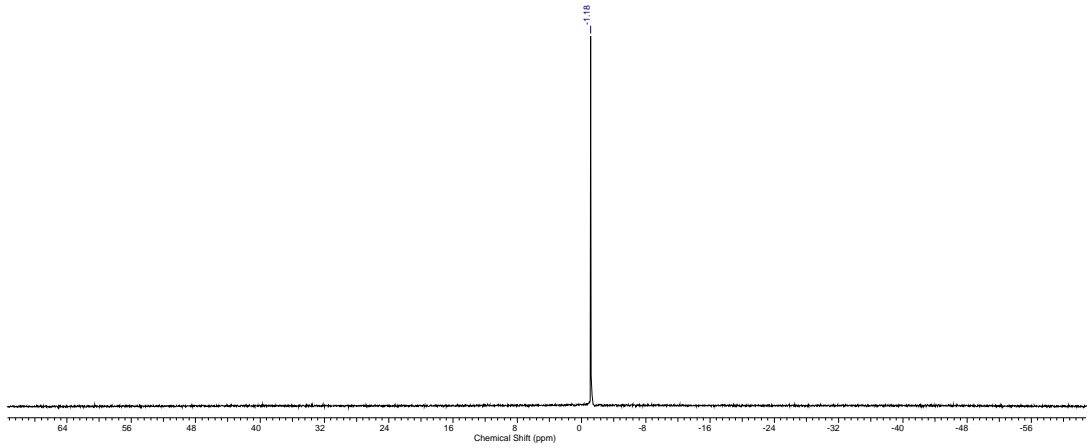


Şekil 4.34.a. **10** Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu





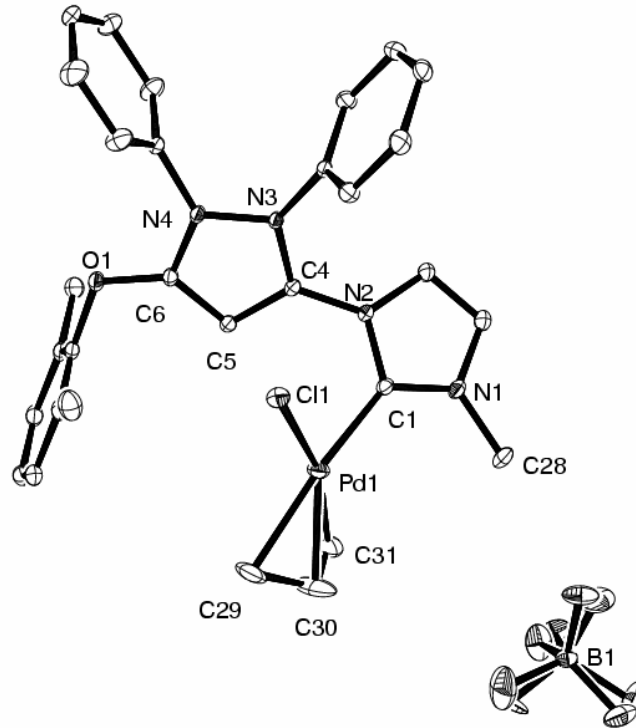
Şekil 4.34.b. **10** Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.34.c. **10** Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu

**10** Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde fenole bağlı  $-\text{CH}_3$  protonları 2.39 ppm de imidazolyum grubunda bulunan  $-\text{CH}_3$  protonları 3.71 ppm de singlet olarak görülmektedir. Palladyuma bağlı alil grubunun protonları 3.14 ppm, 3.56 ppm, 4.22 ppm ve 5.03 ppm de görülmektedir. Pirazolyum grubuna bağlı proton 5.98 ppm de singlet olarak görülmektedir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde fenole bağlı  $-\text{CH}_3$  karbonları 15.9 ppm de imidazol grubunda bulunan  $-\text{CH}_3$  karbonu 38.5 ppm de görülmektedir. Palladyuma bağlı alil grubunun karbon atomları 50.8 ppm, 72.4 ppm ve 114.9 ppm de görülmektedir. Alil grubuna

ait bu değerler literatürde bulunan benzer yapıdaki alil gruplarının NMR değerleri ile uyum içerisinde (Canac *et al.*, 2007). Pirazolyum grubuna ait -CH karbonu 90.3 ppm de görülmektedir. 144.9 ppm ve 150.3 ppm de azota bağlı fenil grubu karbonları, 156.0 ppm de oksijene bağlı aril karbonu görülmektedir. Palladyuma koordine olmuş karben karbonu beklenildiği gibi oldukça düşük alanda görülmektedir (184.0 ppm). Bu değerlerin literatürde bulunan benzer yapıdaki palladyum karben bileşikleri ile uyum içerisinde oldukları görülmektedir (Canac *et al.*, 2007). Diğer karbon atomları 122.9 ppm ile 132.2 ppm arasında görülmektedir.  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda  $\text{BF}_4^-$  grubu -1.2 ppm de görülmektedir. 10' nun yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle de açıklanmıştır. X-ışınları kırınımı yöntemi için uygun kristaller dietileterin kloroform içerisinde oda sıcaklığında difüzyonu ile elde edilmiştir. Şekil 4.35.' te **10** Numaralı bileşiğin ORTEP diyagramı verilmiştir.



Şekil 4.35. **10** Numaralı bileşiğin ORTEP diyagramı, hidrojen atomları gösterilmemiştir

**10** Numaralı bileşiğin kristal yapısı incelendiğinde palladyumun bozulmuş kare düzlem yapıda olduğu görülmüştür. Alil grubu palladyuma  $\eta^3$  şeklinde bağlanmıştır. Pd(1)-C(1) bağ uzunluğu 2.039(3) Å ve Pd(1)-Cl(1) bağ uzunluğu 2.3836(7) Å dır. Pd-C<sub>alil</sub> bağ uzunlukları 2.110(3) Å, 2.120(4) Å ve 2.166(3) Å

olarak gözlenmiştir. N(2)-C(4) bağının 1.389(3) Å olması N(2)-C(4) atomları arasında bir  $\pi$ -etkileşimi olduğunu göstermektedir. Bu değerlerin literatürde bulunan benzer yapıdaki palladyum karben bileşikleri ile uyum içerisinde oldukları görülmektedir (Viciu *et al.*, 2004; Ketz *et al.*, 2004; Roland *et al.*, 2004).

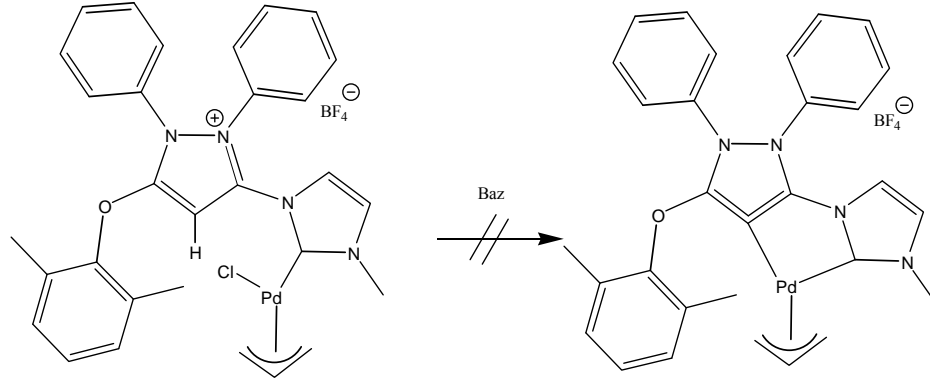
**10** Numaralı bileşik için seçilmiş geometrik parametreler çizelge 4.5.'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. **10** Numaralı bileşik için seçilmiş geometrik parametreler

Bağ uzunlukları [Å]			
Pd(1)-C(1)	2.039(3)	Pd(1)-C(31)	2.110(3)
Pd(1)-Cl(1)	2.3836(7)	N(2)-C(4)	1.389(3)
Pd(1)-C(29)	2.166(3)	O(1)-C(6)	1.335(3)
Pd(1)-C(30)	2.120(4)	N(1)-C(1)	1.331(3)
N(1)-C(2)	1.381(4)	N(3)-N(4)	1.386(3)

Bağ açısı [derece]			
C(1)-Pd(1)-Cl(1)	95.12(7)	N(1)-C(1)-Pd(1)	129.23(19)
C(1)-Pd(1)-C(31)	98.29(13)	C(6)-C(5)-C(4)	104.8(2)
N(1)-C(1)-N(2)	103.7(2)	O(1)-C(6)-C(5)	132.4(2)
N(2)-C(1)-Pd(1)	126.82(18)	N(3)-C(4)-N(2)	121.5(2)

**10** Numaralı bileşiğin elde edilmesinden sonra allen grubunda metale bağlanmasını sağlamak için pirazolyum tuzunun çeşitli bazlarla deprotonlanma işlemi denenmiştir. Kullanılan bazlardan LDA ve KHMDS palladyuma koordine alil grubuyla tepkimeye girmiş ve yapıyı bozmuştur. KO $t$ Bu ve NaO $t$ Bu ise imidazol grubunun bağlı bulunduğu C4 karbonuna bağlanmış ve deprotonlanma gerçekleştirilememiştir (Şekil 4.36).

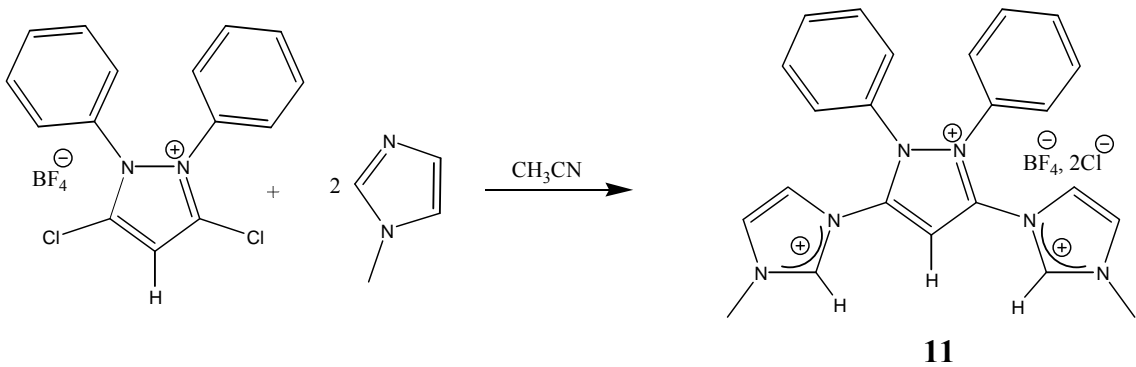


Şekil 4.36. **10** Numaralı bileşiğin deprotonlanması sonucu beklenen ürün

Deprotonlama işlemi sonucu allen bileşiğinin elde edilememesinin sebebinin oluşacak beş üyeli siklik kompleksin halka gerginliği olabileceği düşünülmüştür.

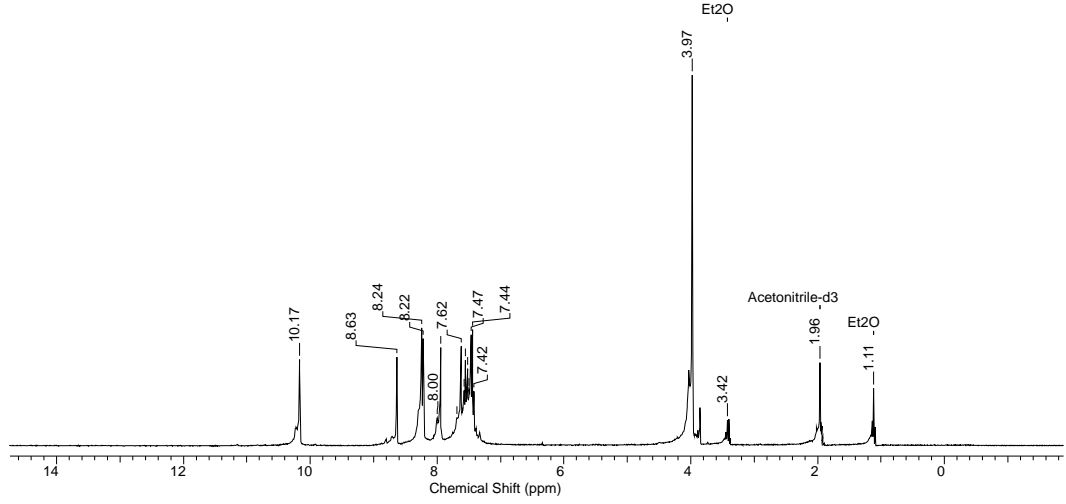
#### 4.2.4. **11** Numaralı Bileşiğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları

Karben ve allenden oluşan üç dişli ligant elde etmek için bir mol 3,5-dikloro-1,2-difenil-1*H*-pirazol-2-iyum tetrafloroborat ile iki mol 1-metilimidazol asetonitril içerisinde tepkimeye sokulmuştur. Bu sayede 3,5-dikloro-1,2-difenil-1*H*-pirazol-2-iyum tetrafloroboratın kolayca süstitüe olabilecek iki klor atomu yerine 1-metilimidazol bağlanmış ve bir trikatyon elde edilmiştir (Şekil 4.37).

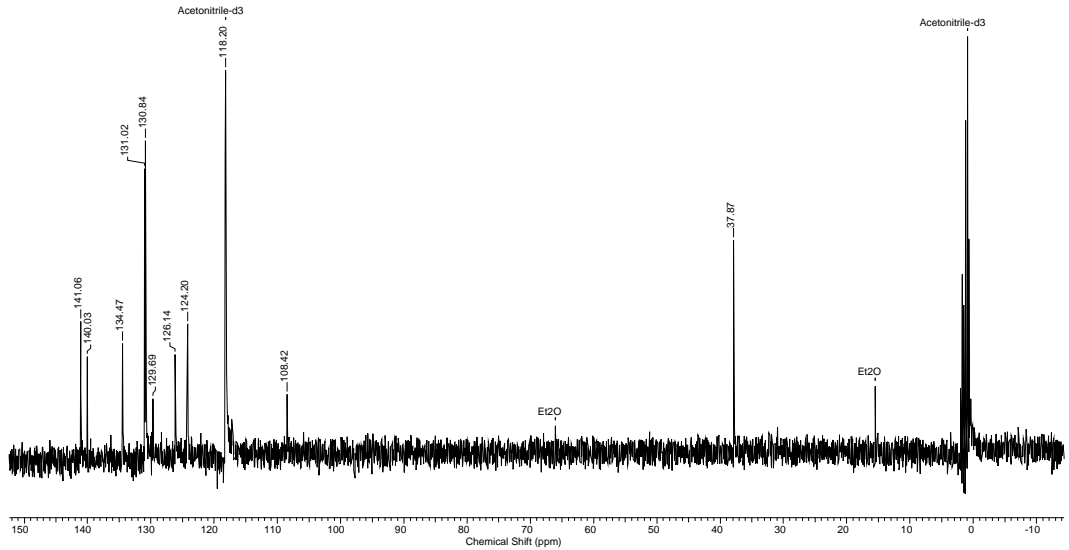


Şekil 4.37. **11** Numaralı bileşiğin sentezi

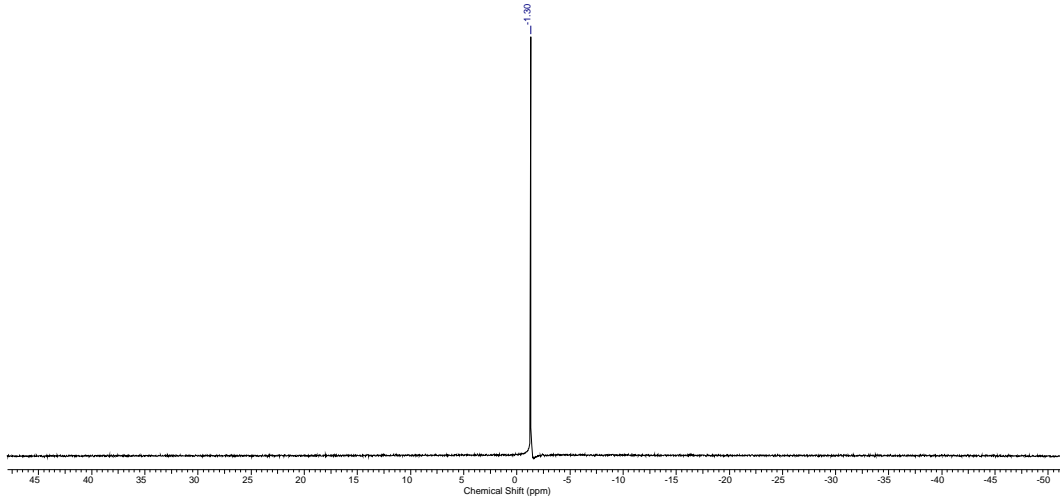
Oluşan trikatyonun asetonitrilde ve kloroformda çözünürlüğünün iyi olması oldukça ilginçtir. Bu sayede elde edilen yeni bileşimin NMR karakterizasyonu tam olarak yapılabildiği. **11** Numaralı bileşimin  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, ve  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumları şekil 4.38.a., şekil 4.38.b. ve şekil 4.38.c.' de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.38.a. **11** Numaralı bileşimin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



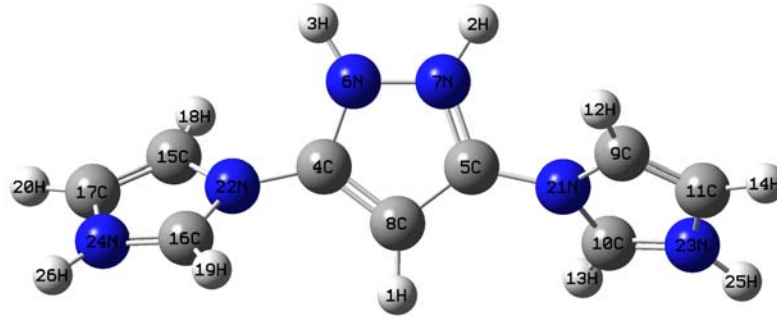
Şekil 4.38.b. **11** Numaralı bileşimin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.38.c. **11** Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu

**11** Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde imidazolyum grubunda bulunan  $-\text{CH}_3$  protonları 3.97 ppm de singlet olarak çıkmıştır. Pirazolyum grubuna bağlı proton 8.63 ppm de imidazolyum grubunda bulunan iminyum protonu 10.17 ppm de yine singlet olarak görülmektedir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde imidazolyum grubunda bulunan  $-\text{CH}_3$  karbonu 37.9 ppm de çıkmıştır. Pirazolyum grubuna ait  $-\text{CH}$  karbonu 108.4 ppm de, iminyum karbonu 141.0 ppm de tespit edilmiştir. 140.0 ppm de azota bağlı fenil grubu karbonları, 129.7 ppm de imidazolyuma bağlı pirazolyum karbonları görülmektedir. İmidazolyum halkasında bulunan  $-\text{CH}$  karbonları 124.2 ppm ve 126.1 ppm dedir.  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda  $\text{BF}_4^-$  piki -1.3 ppm de görülmektedir.

**11** Numaralı bileşiğin geometrisi moleküler çizim programı olan Gauss-view yardımıyla üç boyutlu olarak çizildi. Çizilen bu yapı Gaussian 03 W paket programında DFT yönteminin B3LYP/6-311+G(d,p) teori düzeyinde optimize edildi. Teorik olarak çizilen **11\*** Numaralı bileşiğin optimize edilmiş geometrik yapısı şekil 4.39' de gösterilmiştir.



Şekil 4.39. 11\* Numaralı bileşiğin optimize geometrik yapısı

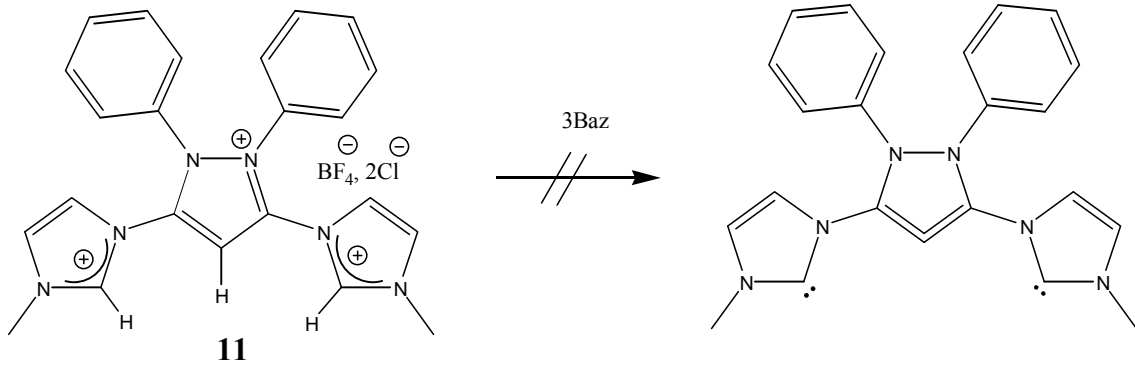
11\* Numaralı bileşiğin optimizasyon hesaplamaları sonucunda çizelge 4.6' da yer alan değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.6. 11\* Numaralı bileşiğin teorik olarak hesaplanmış bazı geometrik parametreler

Bağ uzunlukları [Å]			
N(6)-N(7)	1.345	C(4)-C(8)	1.395
C(4)-N(6)	1.350	C(9)-N(21)	1.411
C(5)-N(21)	1.406	C(9)-C(11)	1.355

Bağ açısı [derece]			
C(4)-C(8)-C(5)	105.6	C(15)-N(22)-C(16)	108.6
C(8)-C(4)-N(6)	108.4	C(4)-N(6)-N(7)	108.9
C(8)-C(4)-N(22)	130.6	C(11)-C(9)-N(21)	106.5

**11** Numaralı bileşiğin çeşitli çözücülerde (Et<sub>2</sub>O, THF) üç mol baz (KHMDS, LDA, KO<sup>t</sup>Bu, NaO<sup>t</sup>Bu) ile deprotonlanma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu sayede N-heterosiklik karben ve allen grubu içeren üç dişli ligantin sentezlenmesi amaçlanmıştır (Şekil 4.40).

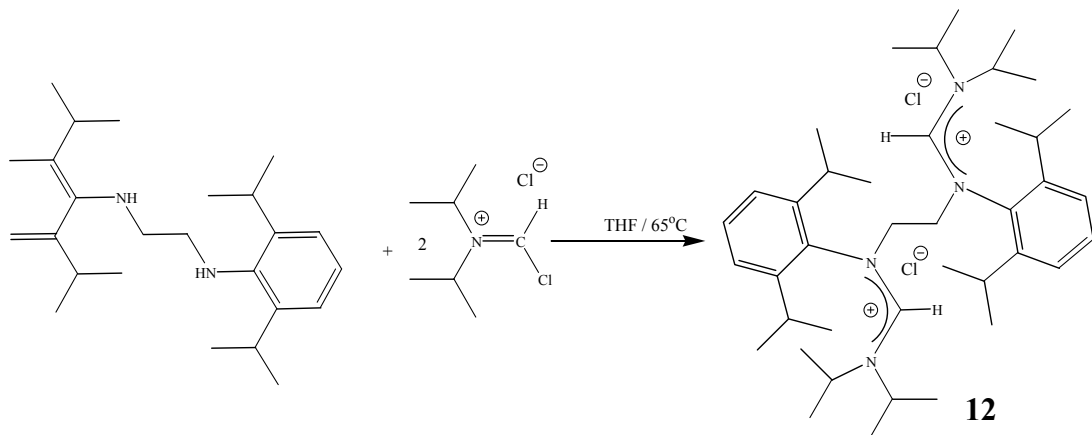


Şekil 4.40. **11** Numaralı bileşiğin deprotonlanması ve beklenen ürün

Fakat tepkime sonucunda oluşan ürün 9 numaralı bileşiğin deprotonlanmasındaki benzer şekilde THF- $d_8$ , benzen- $d_6$  ve toluen- $d_8$  gibi çözücülerde çözünmediği için NMR ölçümleri yapılamamıştır.

#### 4.2.5. **12** Numaralı Bileşiğin Karakterizasyonu Ve Reaksiyonları

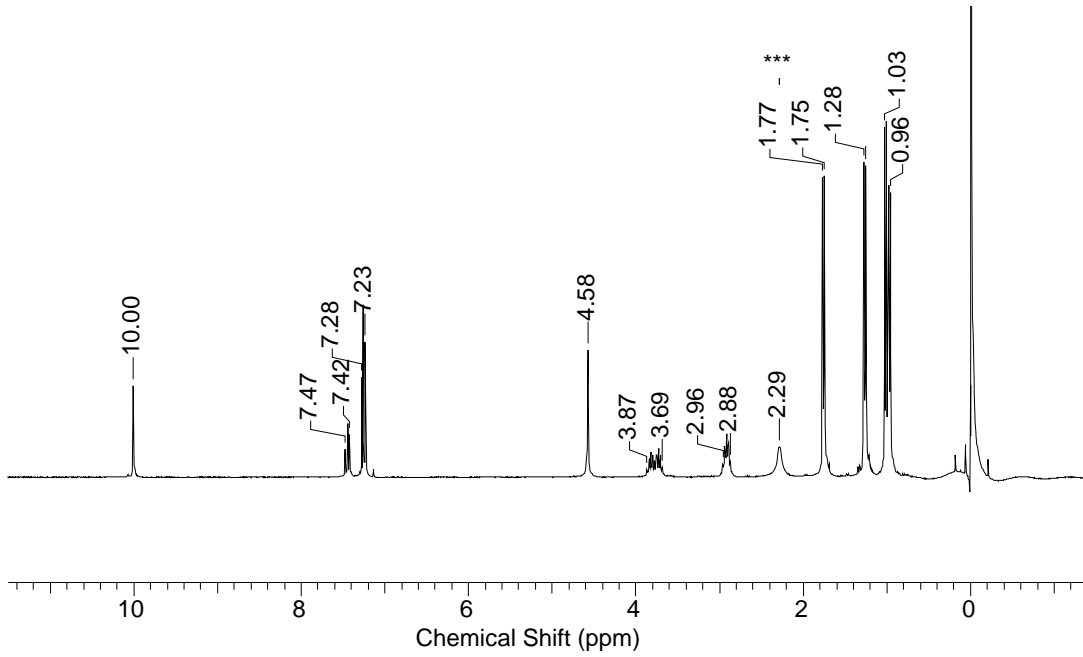
Allen ve karben içeren çok dişli ligantların sentezi ile ilgili çalışmalardan sonra yine literatürde bulunmayan asiklik yapıda diaminokarbenlerden oluşan bir 1,6-dikarben bileşiğinin sentezlenmesi planlanmıştır. Yine bu bileşiğin oldukça kuvvetli donor gruplardan oluşan şelat yapıcı bir bileşik olacağı ve bu bileşiğin metal komplekslerinin önemli katalitik aktivite gösterebileceği düşünülmüştür. Bu amaçla C-kloro-N,N'-diisopropiliminium klorür ile N,N'-bis-(2,6-diisopropilfenilamino)etan reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve asiklik yapıdaki diiminium bileşiği (**12**) sentezlenmiştir (Şekil 4.41).



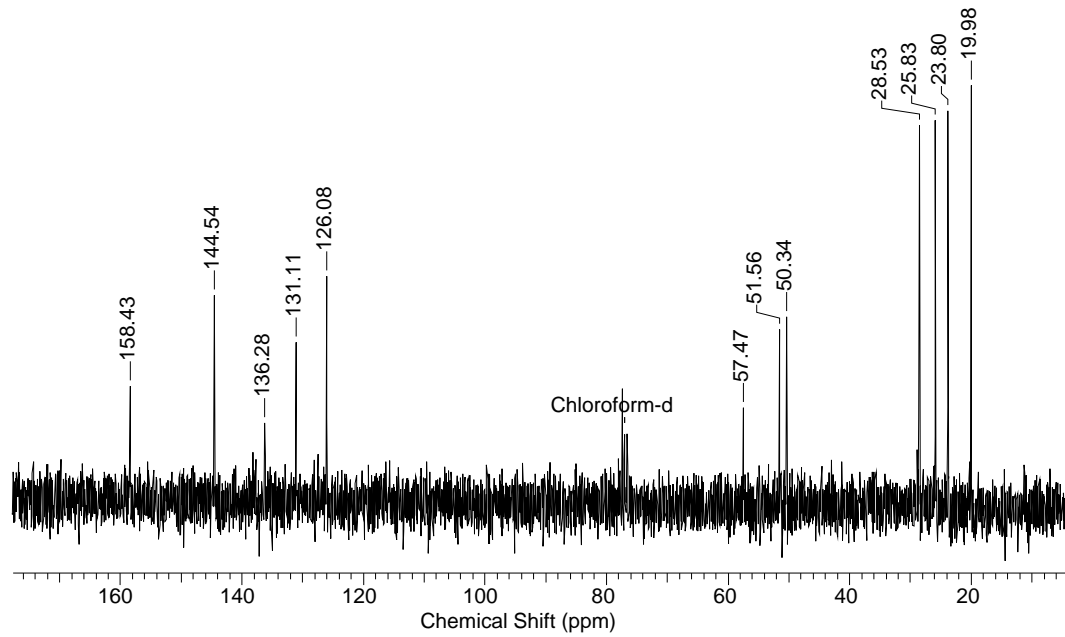
Şekil 4.41. **12** Numaralı bileşiğin sentezi



12 Numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ - spektrumları şekil 4.42.a. ve şekil 4.42.b.' de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.42.a. 12 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.42.b. 12 Numaralı bileşiğin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**12** Numaralı bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde izopropil gruplarının  $-\text{CH}_3$  protonları 0.96 ppm ile 1.33 ppm arasında görülmektedir.  $-\text{CH}$  protonları ise 2.88 ppm ile 3.87 ppm arasındadır. Etana ait  $-\text{CH}_2$  protonları 4.58 ppm'de singlet olarak, aromatik  $-\text{CH}$  pikleri ise 7.23 ppm ile 7.45 ppm arasında multipler olarak tespit edilmiştir. İminyum protonları beklenildiği gibi oldukça düşük alanda yani 10.00 ppm de çıkmıştır.  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde azota bağlı izopropil gruplarına ait  $-\text{CH}$  karbonları 50.4 ppm ve 51.6 ppm de, etana ait  $-\text{CH}_2$  karbonları 57.5 ppm görülmektedir. 144.4 ppm de azota bağlı fenil grubu karbonları, 158.4 ppm de ise iminyum karbonları görülmektedir.

**12** Numaralı bileşiğin çeşitli çözücülerde ( $\text{Et}_2\text{O}$ , THF) ve çeşitli bazlar ile (KHMDs, LDA,  $\text{KO}^t\text{Bu}$ ,  $\text{NaO}^t\text{Bu}$ ) ile deprotonlanma reaksiyonu gerçekleştirilmiş ancak her defasında ürün karışımı elde edilmiş ve saflaştırma işlemi başarılamamıştır. Bunun sebebinin deprotonlanma ile oluşan karben, molekül içi halkalaşma sonucu yeni moleküllere dönüşmesi olduğu düşünülmektedir.

## 5. SONUÇLAR

Elde edilen bileşiklerin oksijen ve neme karşı çok hassas olmalarından dolayı tüm deneysel çalışmalar kuru argon atmosferi altında Schlenk tekniği kullanılarak ve eldivenli kabin (glovebox) içinde yapılmıştır. Yeni bileşiklerin karakterizasyonu  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{11}\text{B}$  Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) ile yapılmıştır. Ayrıca **1**, **2**, **3** ve **10** numaralı bileşiklerin kristal yapıları X-ışınları kırınımı yöntemiyle tayin edilmiştir.

1,3,2-Diazaborolinler fizikokimyasal özellikleri bakımından oldukça önemli bir bileşik sınıfıdır. Bundan dolayı yeni tip 1,3,2-diazaborolinlerin sentezinin gerçekleştirilmesi oldukça önemlidir. Literatürde 1,3,2-diazaborolinlerin azot ve bor atomları üzerinden türevlendirilmesi ile ilgili oldukça fazla sayıda çalışma vardır. Bu çalışmada ilk defa 1,3,2-diazaborolinlerin halkadaki karbon atomu üzerinden türevlendirilmesi başarılmıştır. Bu amaçla **1**, **2**, **3**, **4** numaralı bileşikler sentezlenmiş böylece karbon atomu üzerinden 1,3,2-diazaborolinlerin türevlendirmesi yapılarak yeni ve değişik özelliklere sahip olabilecek 1,3,2-diazaborolinlerin sentezlenebilmesinin yolu açılmıştır.

Abnormal karbenlerin metal kompleksleri, kimyasal tepkimelerde iyi düzeyde katalitik aktivite özelliği göstermeleri bakımından son yıllarda çok dikkat çekmektedir. **2** numaralı bileşiğin sentezlenmesiyle nötral yapıdaki bu tip karbenlere alternatif olarak ilk defa anyonik yapıda abnormal karben bileşiği elde edilmiştir. Bunun yanısıra bu abnormal karbenin titanyum kompleksi (**3**) sentezlenmiştir. Kompleksteki Ti-C bağının uzunluğu 2.0716 Å olarak bulunmuştur. Kompleksteki Ti (IV) katyonunun tetrahedral geometride olduğu görülmüştür. Sentezi gerçekleştirilmiş olan anyonik abnormal karbenin çok çeşitli metal komplekslerinin sentezlenmesi ve bunların katalitik aktivitesinin belirlenmesi organometalik kimya açısından oldukça önemli ve araştırılması gereken bir konudur. Özellikle titanyum, zirkonyum ve hafniyum gibi metallerin Ziegler-Natta olefin polimerizasyonunda ciddi katalitik aktivite gösterdikleri göz önünde tutulacak olursa sentezlenen

titanyum kompleksinin olefin polimerizasyonundaki aktivitesinin belirlenmesi önemli bir araştırma konusudur.

**2** Numaralı bileşikteki  $-CLi_2$  karbonuna ait  $^{13}C$ -NMR değeri 155.3 ppm de görülmüştür. Bu değerin daha önce sentezi gerçekleştirilmiş olan 3-bromo-2-lithiobenzofurane (218.4 ppm) ve 2-lithio-1-metilindol (200.5 ppm)'ün  $^{13}C$ -NMR değerlerinden daha yüksek alanda çıktığı tespit edilmiştir. **3** Numaralı bileşikteki Ti-C karbonuna ait  $^{13}C$ -NMR değeri 200.0 ppm olarak tespit edilmiştir. Bu değerin **2** numaralı bileşikteki lityumlara bağlı karbon atomundan daha düşük alanda olduğu görülmüştür .

Önceki yıllarda yapılan çalışmalarda heteroatom içeren oldukça az sayıda 1,2-bisiminyum bileşiği sentezlenmiştir. Bu çalışma kapsamında ilk defa bor içeren beş üyeli siklik 1,2-bisiminyum bileşiğinin (**6**) sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiğin kararlı olan izomeri Gaussian 03 W paket programı kullanarak DFT yönteminin B3LYP/6-311+G(d,p) teori düzeyinde optimize edilmiş ve azot, bor ve oksijenlerin aynı düzlemde olduğu izomerin 34.2 kkal/mol' lük bir enerji ile daha kararlı olduğu tespit edilmiştir

Bükülmüş allen bileşiklerinin çok yakın zamanda sentezlenmesinden dolayı bu bileşiklerin özellikleri tam olarak bilinmemektedir. Bükülmüş allen bileşiklerinde içerisinde bulunacağı çok dişli ligantların sentezlenmesi koordinasyon kimyasına büyük katkılar sağlayabileceği düşünülmektedir. Bu amaçla bu çalışmada pirazolyum ve imidazolyum gruplarından oluşan dikasyonik (**9**) ve trikasyonik (**11**) tuzlar sentezlenmiştir.

Pirazolyum ve imidazolyumdan oluşan trikasyonik tuzun (**11**) geometrisi Gaussian 03 W paket programı kullanarak DFT yönteminin B3LYP/6-311+G(d,p) teori düzeyinde optimize edilmiştir.

Pirazolyum ve imidazolyum gruplarından oluşan dikasyonik (**9**) bileşiğin imidazolyum ucundan palladyum kompleksi (**10**) sentezlenmiştir. Kompleksteki Pd-

$C_{\text{karben}}$  bağının uzunluğu 2.039 Å olarak bulunmuştur. Komplekste alil grubu palladyuma  $\eta^3$  şeklinde bağlanmıştır ve Pd (II) kationunun geometrisinin bozulmuş kare düzlem olduğu görülmüştür. Bu kompleksin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde palladyuma koordine olmuş karben karbonu beklenildiği gibi oldukça düşük alanda görülmektedir (184.0 ppm). Elde edilen dikatyonik ve trikatyonik tuzlardan yola çıkarak katyonik veya nötral yapıda çok çeşitli metal komplekslerinin sentezlenmesi ve bunların katalitik aktivitesinin belirlenmesi organik ve anorganik kimya açısından oldukça önemli ve araştırılması gereken bir konudur.

Heteroatom içeren siklik bileşikler organik kimyada çok fazla çalışmaya konu olmuştur. Bu amaçla 1,4-diaza-2,3-disila-5-siklohegzen türevi (**7**), siklik 1,2-bisiminyum bileşiği ve sonrasında da 1,2-biskarben bileşiğini elde etmek için sentezlenmiştir. Ancak yapılan çalışmalar sonucu bu tip bir 1,2-bisiminyum bileşiğinin kararsız olduğu tespit edilmiştir.

Asiklik yapıdaki 1,6-dikarben bileşiğinin elde edebilmek için asiklik yapıdaki dikatyonik karben ön tuzu (**12**) sentezlenmiştir. Fakat yapılan çalışmalarda 1,6-dikarben bileşiğinin kararlı olmadığı ve molekül içi halkalaşmaya uğrayarak yeni bileşiklere dönüştüğü tespit edilmiştir.

**KAYNAKLAR**

- Alcarazo, M., Roseblade, S.J., Cowley, A.R., Fernandez, R., Brown, J.M., Lassaletta, J.M. 2005. Imidazo[1,5-*a*]Pyridine: A Versatile Architecture For Stable N-Heterocyclic Carbenes. **J. Am. Chem. Soc.**, 127; 3290 – 3291.
- Alder, R.W., Allen, P.R., Murray, M., Orpen, A.G. 1996. Bis(diisopropylamino)carbene **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 35; 1121-1122.
- Alder, R.W., Butts, C.P. and Orpen, A.G. 1998. Stable Aminooxy and Aminothiocarbenes. **J. Am. Chem. Soc.**, 120; 11526-11527.
- Alder, R.W., Blake, M.E., Bortolotti, C., Bufali, S., Butts, C.P., Linehan, E.J.M., Oliva, A., Orpen, G., Quayle, M.J. 1999. Complexation Of Stable Carbenes With Alkali Metals. **Chem. Commun.**; 241–242.
- Anderson, D.R., Ung, T., Mkrtumyan, G., Bertrand, G., Grubbs, R.H. Schrodi, Y., 2008. Kinetic Selectivity Of Olefin Metathesis Catalysts Bearing Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes. **Organometallics**, 27; 563 - 566.
- Arduengo III, A.J., Harlow, R.L., Kline, M. 1991. A stable crystalline carbene. **J. Am. Chem. Soc.**, 113; 361 – 363.
- Arduengo III, A.J., Goerlich, J.R., Marshall, W.J. 1995. A Stable Diaminocarbene. **J. Am. Chem. Soc.**, 117; 11027 – 11028.
- Arduengo III, A.J., Goerlich, H.R., Marshall, W.J. 1997. A Stable Thiazol-2-ylidene And Its Dimer. **Liebigs Ann.**, 2; 365 – 374.
- Arduengo III, A.J., Krafczyk, R., Schmutzler, R. 1999. Imidazolylidenes, Imidazolinyliidenes and Imidazolidines. **Tetrahedron**, 55; 14523–14534.

- Arnold, P.L. and Pearson, S. 2007. Abnormal *N*-heterocyclic carbenes. **Coord. Chem. Rev.**, 251; 596–609.
- Basuli, F., Bailey, B.C., Tomaszewski, J., Huffman, J.C., Mindiola, D.J. 2003a. A Terminal and Four-Coordinate Titanium Alkylidene Prepared by Oxidatively Induced  $\alpha$ -Hydrogen Abstraction. **J. Am. Chem. Soc.**, 125; 6052-6053.
- Basuli, F., Tomaszewski, J., Huffman, J.C., Mindiola, D.J. 2003b. Four-Coordinate Phosphinidene Complexes Of Titanium Prepared By  $\alpha$ -H-Migration: Phospha-Staudinger And Phosphaalkene-Insertion Reactions **J. Am. Chem. Soc.**, 125; 10170-10171.
- Boche, G., Bosold, F., Zulauf, P., Marsch, M., Harms, K., Lohrenz, J.C.W. 1991. [3-Bromo-2-Lithio-1-Phenylsulfonylbenzofuran Diisopropyl Ether]<sub>2</sub> And 3-Fluoro-2-Lithio-1-Phenyl-Sulfonylbenzene-Pentamethyldiethylenetriamine: Crystal Structures Of Compounds With Lithium And Halogen On Neighboring Carbon Atoms. **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, 30; 1455-1457.
- Boche, G., Marsch, M., Harbach, J., Harms, K., Ledig, B., Schubert, F., Lohrenz, J.C.W., Ahlbrecht, H. 1993. [ $\alpha$ -(Dimethylamino)benzyl lithium-Diethyl Ether]<sub>2</sub>, (S)- $\alpha$ -(Methylpivaloylamino)benzyl lithium-(-)-Sparteine, and [3-Iodo-2-lithio-1-methylindole - 2 Tetrahydrofuran]<sub>2</sub>: Crystal Structure Investigations of  $\alpha$ -Lithiated Amines. **Chem. Ber.**, 126; 1887-1894.
- Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F.P. and Bertrand, G. 2000. Stable Carbenes. **Chem. Rev.**, 100; 39-91.
- Brahms, D.L.S. and Dailey, W.P. 1996. Fluorinated Carbenes. **Chem. Rev.**, 96; 1585-1632.

- Breslow, R. 1957. Rapid Deuterium Exchange In Thiazolium Salts. **J. Am. Chem. Soc.**, 79; 1762-1763.
- Buron, C., Gornitzka, H., Romanenko, V. And Bertrand, G. 2000. Extending Lifetimes from Nanoseconds to Weeks Stable Versions of Transient Push-Pull Carbenes. **Science**, 288; 834-836.
- Canac, Y., Soleilhavoup, M., Conejero, S., Bertrand, G. 2004. Stable non-N-heterocyclic Carbenes (non-NHC): Recent progress. **J. Organomet. Chem.**, 689; 3857-3865.
- Canac, Y., Duhayon, C. and Chauvin, R. 2007. A Diaminocarbene–Phosphonium Ylide: Direct Access To C,C Chelating Ligands. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 46; 6313 –6315.
- Ceron, P., Finch, A., Frey, J., Kerrigan, J., Parsons, T., Urry, G., Schlesinger, H.I. 1959. Diboron Tetrachloride And Tetrafluoride As Reagents For The Synthesis Of Organoboron Compounds. II. The Behavior Of The Diboron Tetrahalides Toward Unsaturated Organic Compounds. **J. Am. Chem. Soc.**, 81; 6368-6371.
- Cetinkaya, B., Ozdemir, I., Dixneuf, P.H. 1997. Synthesis And Catalytic Properties Of N-Functionalized Carbene Complexes Of Rhodium(I) And Ruthenium(II). **J. Organomet. Chem.**, 534; 153-158.
- Couture, P., Terlouw, J.K., Warkentin, J. 1996. 2-Alkoxy-2-amino- $\Delta^3$ -1,3,4-oxadiazolines as Novel Sources Of Alkoxyaminocarbenes. **J. Am. Chem. Soc.**, 118; 4214-4215.
- Despagnet-Ayoub, E., Grubbs, R.H. 2004. A Stable Four-Membered N-Heterocyclic Carbene. **J. Am. Chem. Soc.**, 126; 10198–10199.



- Dhudshia, B. and Thadani, A.N. 2006. Acyclic Diaminocarbenes: Simple, Versatile Ligands For Cross-Coupling Reactions. **Chem. Commun.**; 668–670.
- Dyker, C.A., Lavallo, V., Donnadieu, B., Bertrand, G. 2008. Synthesis Of An Extremely Bent Acyclic Allene (A "Carbodicarbene"): A Strong Donor Ligand. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47; 3206–3209.
- Eid, A.I., Kira, M.A., Fahmy, H.H. 1978. Synthesis Of New Pyrazolones As Potent Anti-Inflammatory Agents. **J. Pharm. Belg.**, 33; 303 – 311.
- 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-1H-1,2,4-Triazol-5-Ylidene, A New Stable Carbene. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 34; 1021-1023.
- Enders, D., Niemeier, O., Balensiefer, T. 2006. Asymmetric Intramolecular Crossed-Benzoin Reactions By N-Heterocyclic Carbene Catalysis. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 45; 1463-1467.
- Engelhardt, U. 2002. Nonalternating Inorganic Heterocycles Containing Hydrazine As Building Block. **Coord. Chem. Rev.**, 235; 53–91.
- Frey, G.D., Lavallo, V., Donnadieu, B., Schoeller, W.W. and Bertrand G. 2007. Facile Splitting Of Hydrogen And Ammonia By Nucleophilic Activation At A Single Carbon Center. **Science**, 316; 439-441.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, J.A.Jr., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E.,

Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D, Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., and Pople J.A., 2003. Gaussian 03W (Revision B.04), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, USA.

Gano, J.E., Wettach, R.H., Platz, M.S., Senthilnathan, V.P. 1982. Di-Tert-Butylcarbene: The Low Temperature Photochemistry Of Di-*tert*-Butyldiazomethane. **J. Am. Chem. Soc.**, 104; 2326 – 2327.

Gassman, P.G. and Gennick, I. 1980. Synthesis And Reactions Of 2-Lithio-3-Chlorobicyclo[2.2.1]hept-2-ene. Generation Of The Trimer Of Bicyclo[2.2.1]hept-2-yne. **J. Am. Chem. Soc.**, 102; 6863–6864.

Giziroglu, E., Donnadiou, B., Bertrand, G. 2008. Reluctance of 4-Chloro-5-metalla-1,3,2-diazaborolines To Undergo Metal Halide  $\beta$ -Elimination: An Opportunity for C-Functionalization of 1,3,2-Diazaborolines. **Inorg. Chem.**, 47; 9751-9753

Grundemann, S., Kovacevic, A., Albrecht, M., Faller, J.W., Crabtree, R.H. 2001. Abnormal Binding In A Carbene Complex Formed From An Imidazolium Salt And A Metal Hydride Complex. **Chem. Commun.**, 21 2274 – 2275.

Grundemann, S., Kovacevic, A., Albrecht, M., Faller, J.W., Crabtree, R.H. 2002. Abnormal Ligand Binding And Reversible Ring Hydrogenation In The Reaction Of Imidazolium Salts With  $\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$ . **J. Am. Chem. Soc.**, 124; 10473-10481.

- Habereeder, T. and Nöth, H. 2003. 2-Triorgano-Silyl, -Germyl, -Stannyl And -Plumbyl Derivatives Of 1,3-Diisopropyl-Benzo-1,3,2-Diazaborolidine And Related Compounds And Their Reactions With  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ . **Appl. Organometal. Chem.**, 17; 525-538.
- Hahn, F.E., Jahnke, M.C. 2008. Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47; 3122 – 3172.
- Hart, H. and Shahlai, K. 1987. Facile Retro Diels-Alder Reaction Of A Vinyl Lithium Compound. **Tetrahedron Lett.**, 28; 5437–5440.
- Herrmann, W.A. 2002. N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 41; 1290- 1309.
- Hoffman, R.W., 1967. Dehydrobenzene and Cycloalkynes. Verlag Chemie and Academic Press, 386, Weinheim, Germany and New York, USA.
- Hofmann, M.A., Bergstrasser, U., Reiss, G.J., Nyulaszi, L., Regitz, M. 2000. Synthesis Of An Isolable Diphosphaisobenzene And A Stable Cyclic Allene With Six Ring Atoms **Angew. Chem. Int. Ed.**, 39; 1261 – 1263.
- Igau, A., Grutzmacher, H., Baceiredo, A., Bertrand, G. 1988. Analogous .Alpha.,.Alpha.'-Bis-Carbenoid, Triply Bonded Species, Synthesis Of A Stable .Lambda.3-Phosphino Carbene-.Lambda.5-Phosphaacetylene. **J. Am. Chem. Soc.**, 110; 6463-6466.
- Iiba, E., Hirai, K., Tomioka, H., Yoshioka, Y. 2002. Di(triptycyl)carbene: A Fairly Persistent Triplet Dialkylcarbene. **J. Am. Chem. Soc.**, 124; 14308 – 14309.
- Ishida, S., Iwamoto, T., Kabuto, C., Kira, M. 2003. A Stable Silicon-Based Allene Analogue With A Formally Hybridized Silicon Atom. **Nature**, 421; 725–727.

- Ishida, Y., Donnadiou, B., Bertrand, G. 2006. Stable Four- $\pi$ -Electron, Four-Membered Heterocyclic Cations And Carbenes. **P.N.A.S.**, 103; 13585-13588.
- Itoh, T., Hirai, K., Tomioka, H. 2007. From Persistent Triplet Carbenes to Persistent High-Spin Polycarbenes. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 80; 138-157.
- Iwamoto, E., Hirai, K. and Tomioka, H. 2003. A Triplet Carbene Surviving a Week in Solution at Room Temperature. **J. Am. Chem. Soc.**, 125; 14664-14665.
- Iwamoto, T., Masuda, H., Kabuto, C., Kira, M. 2005. Trigermaallene And 1,3-Digermasilaallene. **Organometallics**, 24; 197– 199.
- Iwamoto, T., Abe, T., Ishida, S., Kabuto, C., Kira, M. 2007. Reactions Of Trisilaallene And 2-Germadisilaallene With Various Reagents. **J. Organomet. Chem.**, 692; 263–270.
- Jacobs, T.L. 1982. The Chemistry of the Allenes, Vol. 2 (Ed.: S. R. Landor), Academic Press, pp. 277-347., London, UK.
- Jazzar, R., Dewhurst, R.D., Bourg, J.B., Donnadiou, B., Canac, Y. and Bertrand, G. 2007. Intramolecular “Hydroiminium” Of Alkenes: Application To The Synthesis Of Conjugate Acids Of Cyclic Alkyl Amino Carbenes (CAACs) **Angew. Chem. Int. Ed.**, 46; 2899-2902.
- Kato, T., Gornitzka, H., Baceiredo, A., Savin, A. and Bertrand, G. 2000. On the Electronic Structure of (Phosphino)(silyl)carbenes: Single-Crystal X-ray Diffraction and ELF Analyses. **J. Am. Chem. Soc.**, 122; 998-999.
- Kawaguchi, M. 1997. B/C/N Materials Based on the Graphite Network. **Adv. Mater.**, 9; 615–625.

- Ketterer, N.A., Ziller, J.W., Rheingold, A.L., Heyduk, A.F. 2007. Imido And Organometallic-Amido Titanium(IV) Complexes Of A Chelating Phenanthrenediamide Ligand. **Organometallics**, 26; 5330-5338.
- Ketz, B.E., Cole, A.P., Waymouth, R.M. 2004. Structure And Reactivity Of An Allylpalladium N-Heterocyclic Carbene Enolate Complex. **Organometallics**, 23; 2835-2837.
- Kirmse, W. 2003. Persistent Triplet Carbenes. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 42; 2117 – 2119.
- Kluser, E., Neels, A., Albrecht, M. 2006. Mild And Rational Synthesis Of Palladium Complexes Comprising C(4)-Bound N-Heterocyclic Carbenes. **Chem. Commun.**, 43; 4495–4497.
- Krause, N., . Hashmi, A.S.K. 2004. Modern Allene Chemistry. Wiley-VCH, 1159, Weinheim, Germany.
- Lambert J.B., Zhang S, Stern C.L., Huffman J.C. 1993. Crystal Structure Of A Silyl Cation With No Coordination To Anion And Distant Coordination To Solvent. **Science**, 260; 1917–1918.
- Lavallo, V., Mafhouz, J., Canac, Y., Donnadiou, B., Schoeller, W.W. and Bertrand, G. 2004. Synthesis, Reactivity, And Ligand Properties Of A Stable Alkyl Carbene. **J. Am. Chem. Soc.**, 126; 8670-8671.
- Lavallo, V., Canac, Y., Dehope A., Donnadiou, B., Bertrand, G. 2005a. A Rigid Cyclic (Alkyl)(amino)carbene Ligand Leads to Isolation of Low-Coordinate Transition-Metal Complexes. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 44; 7236-7239.

- Lavallo, V., Canac, Y., Praesang, C., Donnadiou, B. and Bertrand, G. 2005b. Stable Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes As Rigid Or Flexible, Bulky, Electron-Rich Ligands For Transition-Metal Catalysts: A Quaternary Carbon Atom Makes The Difference. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 44; 5705-5709.
- Lavallo, V., Canac, Y., Donnadiou, B., Schoeller, W.W. and Bertrand, G. 2006a. CO Fixation To Stable Acyclic And Cyclic Alkyl Amino Carbenes: Stable Amino Ketenes With A Small HOMO-LUMO Gap. **Angew. Chem., Int. Ed.**, 45; 3488-3491.
- Lavallo, V., Canac, Y., Donnadiou, B., Schoeller, W.W., Bertrand, G. 2006b. Cyclopropenylidenes: From Interstellar Space to an Isolated Derivative in the Laboratory. **Science**, 312; 722-724.
- Lavallo, Y., Ishida, D., Donnadiou, B., Bertrand, G. 2006c. Isolation of Cyclopropenylidene - Lithium Adducts, The Weiss-Yoshida Reagent. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 45; 6652-6655.
- Lavallo, V., Dyker, C.A., Donnadiou, B. and Bertrand, G. 2008a. Synthesis And Ligand Properties Of Stable Five-Membered-Ring Allenes Containing Only Second-Row Elements. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47; 5411 –5414.
- Lavallo, V., Frey, G., Donnadiou, B., Soleilhavoup, M., Bertrand, G. 2008b. Homogeneous Catalytic Hydroamination Of Alkynes And Allenes With Ammonia. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47; 5224-5228.
- Maruyama, M., Kawanishi, Y. 2002. Syntheses And Emission Properties Of Novel Violet-Blue Emissive Aromatic Bis(diazaborole)s. **J. Mater. Chem.**, 12; 2245–2249.
- Morel, G., Gachot, G., Lorcy, D. 2005. Chemical And Electrochemical Investigations On The Powerful  $\pi$ -Electron Donor Dithiadiazafulvalene:

Isolation, Spectroscopic Characterization And Charge-Transfer Complexation. **Synlett**; 1117 – 1120.

Moss, R.A. 1989. Carbenic Reactivity Revisited. **Acc. Chem. Res.**, 22; 15-21.

Moss, R.A., Zdrojewski, T., Ho, G. 1991. Push-pull carbenes: methoxytrifluoromethyl carbene. **Chem Commun.**, 14; 946-947.

Nair, V., Vellalath, S. And Babu, B.S. 2008. Recent Advances In Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions Involving Homo-enolates Generated By NHC Catalysis **Chem. Soc. Rev.**, 37; 2691 – 2698.

Niedenzu, K. and Merriam, J.S. 1974. Bor-Stickstoff-Verbindungen. LV. Synthese und Eigenschaften von 1,3,2-Diazaborolinen. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, 406; 251-259.

Normand, A.T. and Cavell, K.J. 2008. Donor-Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes of Group 9 and 10 Metals in Catalysis: Trends and Directions **Eur. J. Inorg. Chem.**, 18; 2781–2800.

Noth, H, Staudigl R. 1982. Beiträge zur Chemie des Bors, 128. Untersuchungen zum Substituentenaustausch mittels <sup>10</sup>B-Isotopenmarkierung: Reaktionen von 1,3,2-Dithiaborolanen und verwandten Heterocyclen mit Bortribromid. **Chem Ber.**, 115; 3011–3024.

Noth, H., Meiste, W. 1962. Synthesis And Reactivity Of Bis(Dimethylamino)Diborane(4) Dichloride. **Z. Naturforsch.**, 17B; 714-718.

Praesang, C., Donnadiou, B., Bertrand, G. 2005. Stable Planar Six- $\pi$ -Electron Six-Membered N-Heterocyclic Carbenes With Tunable Electronic Properties. **J. Am. Chem. Soc.**, 127; 10182–10183.

- Raubenheimer, H.G. and Cronje, S. 2008. Carbene Complexes Of Gold: Preparation, Medical Application And Bonding. **Chem. Soc. Rev.**, 37; 1998 – 2011.
- Riley, P.N., Fanwick, P.E., Rothwell, I.P. 2001. Chemistry Of Group 4 Metals Supported By Carbazole Ligation. **Dalton Trans.**; 181-186.
- Roland, S., Audouin, M., Mangeney, P. 2004. Synthesis Of Chiral Diaminocarbene-Pd(allyl)Cl Complexes. **Organometallics**, 23; 3075-3078.
- Roseblade, S.J., Ros, A., Monge, D., Alcarazo M., Alvarez, E., Lassaletta, J.M., Fernandez, R. 2007. Imidazo[1,5-*a*]Pyridin-3-ylidene/Thioether Mixed C/S Ligands And Complexes Thereof. **Organometallics**, 26; 2570 – 2578.
- Scarborough, C.C., Grady, M.J.W., Guzei, I.A., Ghandi, B.A., Bunel, E.E., Stahl, S.S. 2005a. Pd(II) Complexes Possessing A Seven-Membered N-Heterocyclic Carbene Ligand. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 44; 5269–5272.
- Scarborough, C.C., Popp, B.V., Guzei, I.A., Stahl, S.S. 2005b. Development Of 7-Membered N-Heterocyclic Carbene Ligands For Transition Metals. **J. Organomet. Chem.**, 690; 6143–6155.
- Schlosser, M. and Ladenberger, V. 1966.  $\beta$ -Hetero-Substituted Lithium Alkyls and Alkenyls. **Angew. Chem., Int. Ed.**, 5; 519.
- Schmid, G. and Schulze, J. 1981. Darstellung Und Eigenschaften Von 1,3,2-Diazaborolin-Komplexen. **Chem. Ber.**, 114; 495-504.
- Schmid, G., Polk, M., Boese, R. 1990. Synthesis, Properties, And Structural Investigations Of 1,3,2-Diazaborolidines And 2,3-Dihydro-1H-1,3,2-Diazaboroles. **Inorg. Chem.**, 29; 4421-4429.



- Sheridan, R.S., Moss, R.A., Wilk, B.K., Shen, S., Wlostowski, M., Kesselmayr, M.A., Subramanian, R., Kmiciek-Lawrynowicz, G., Krogh-Jespersen, K. 1988. Direct Observational Studies Of A Singlet Alkylcarbene: Methylmethoxycarbene, A Remarkably Selective Nucleophile. **J. Am. Chem. Soc.**, 110; 7563–7564.
- Shi, Y., Cao, C., Odom, A.L. 2004. Synthesis and Group 4 Complexes of Tris(pyrrolyl- $\alpha$ -methyl)amine. **Inorg. Chem.**, 43; 275-281.
- Solei, S., Gornitzka, H., Schoeller, W.W., Bourissou, D., Bertrand, G. 2001. (Amino)(Aryl)Carbenes: Stable Singlet Carbenes Featuring A Spectator Substituent. **Science**, 292; 1901-1903
- Suginome, M., Fukuda, T., Ito, Y. 2002. 1,2-Azaboretidine Formation In The Reactions Of (Boryl)(Silyl)Iminomethanes Via Possible Generation Of (Amino)(Boryl)Carbene Species. **J. Organomet. Chem.**, 643; 508–511
- Suginome, M., Yamamoto, A., Murakami, M., 2005. Palladium-Catalyzed Addition of Cyanoboranes To Alkynes: Regio- And Stereoselective Synthesis of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated  $\beta$ -Boryl Nitriles. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 44; 2380-2382.
- Sulzbach, H.M., Bolton, E., Lenoir, D., Schleyer, P. von R., Schaefer III, H.F.J. 1996. Tetra-*tert*-butylethylene: An Elusive Molecule with a Highly Twisted Double Bond. Can It Be Made by Carbene Dimerization? **J. Am. Chem. Soc.**, 118; 9908 – 9914.
- Şahin, Y. 2000. Synthese Und Reaktionen Von Triboborabicyclohexanen Ein Dianion Eines Tetraborylalkens Und Nichtorthogonale 1,3-Diborataallene. Philipps-Universität Marburg, 221, Germany.

- Tomioka, H. Nakajima, J., Mizuno, H., Iiba, E., Hirai, K. 1999. Spectroscopic Studies On Effects Of Triptycyl Group On Structures And Reactivities Of Triplet Arylcarbenes. **Can. J. Chem.**, 77; 1066 – 1076.
- Tomioka, H., Iwamoto, E., Itakura, H. and Hirai, K. 2001. Generation And Characterization Of A Fairly Stable Triplet Carbene. **Nature**, 412; 626-628.
- Tonner, R., Frenking, G. 2007. C(NHC)<sub>2</sub>: Divalent Carbon(0) Compounds With N-Heterocyclic Carbene Ligands Theoretical Evidence For A Class Of Molecules With Promising Chemical Properties. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 46; 8695–8698.
- Trnka, T.M., Grubbs, R.H. 2001. The Development Of L<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Ru=CHR Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. **Acc. Chem. Res.**, 34; 18–29.
- Viciu, M.S., Navarro, O., Germaneau, R.F., Kelly III, R.A., Sommer, W., Marion, N., Stevens, E.D., Cavallo, L., Nolan, S.P. 2004. Synthetic And Structural Studies Of (NHC)Pd(Allyl)Cl Complexes (NHC = N-Heterocyclic Carbene). **Organometallics**, 23; 1629-1635.
- Vignolle, J., Donnadieu, B., Bourissou, D., Soleilhavoup, M., Bertrand G. 2006. Cyclic C-Amino Phosphorus Ylides As a Source of Bidentate Heteroditopic Ligands (Phosphine/Aminocarbene) for Transition Metals. **J. Am. Chem. Soc.**, 128; 14810-14811.
- Wanzlick, H.W. and Schikora, E. 1960. Ein neuer Zugang zur Carben-Chemie. **Angew. Chem.**, 72; 494.
- Weber, E., Seichter, W., Hess, B., Will, G., Dasting, H.J. 1995. A Remarkably Bent Allene. X-Ray Crystal Structure And Ab Initio Calculations. **J. Phys. Org. Chem.**, 8; 94–96.

- Weber, L., Dobbert, E., Stammler, H.G., Neumann, B., Boese, R., Blaser, D. 1997. Reaction Of 1,3-Dialkyl-4,5-Dimethylimidazol-2-Ylidenes With 2-Bromo-2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-Diazaboroles (Alkyl=*ipr* And *tbu*). **Chem. Ber.**, 130; 705-710.
- Weber, L., Dobbert, E., Stammler, H.G., Neumann, B., Boese, R., Blaser, D. 1999. Synthesis and Structure of 2-Hydro-, 2-Alkyl-, 2-Alkynyl-, And 2-Stannyl-2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-Diazaboroles. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 1999; 491-497.
- Weber, L. 2001. The Chemistry Of 1,3,2-Diazaborolines (2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaboroles). **Coord. Chem. Rev.**, 215, 39–77.
- Weber, L., Domke, I., Schmidt, C., Braun, T., Stammler, H.G. and Neumann, B. 2006a. Syntheses, Structures, Luminescence And Electrochemistry Of Benzene- And Biphenyl-Centered Bis- And Tris-1,3,2-Diazaboroles And 1,3,2-Diazaborolidines. **Dalton Trans.**; 2127–2132.
- Weber, L., Domke, I., Schmidt, C., Braun, T., Stammler, H.G., Neumann, B. 2006b. Syntheses, Structures, Luminescence And Electrochemistry Of Benzene And Biphenyl Centered Bis- And Tris-1,3,2-Diazaboroles And -1,3,2-Diazaborolidines. **Dalton Trans.**; 2127–2132.
- Weber, L., Werner, V., Domke, I., Stammler, H.G., Neumann, B. 2006c. 1,3,2-Diazaborolyl-Functionalized Thiophenes And Dithiophenes: Synthesis, Structure, Electrochemistry And Luminescence. **Dalton Trans.**; 3777-3784.
- Weber, L., Werner, V., Domke, I., Stammler, H.G. and Neumann, B. 2006d. 1,3,2-Diazaborolyl-Functionalized Thiophenes And Dithiophenes: Synthesis, Structure, Electrochemistry And Luminescence. **Dalton Trans.**; 3777–3784.

Weber, L. 2008. Recent Developments In The Chemistry Of 1,3,2-Diazaborolines-(2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles). **Coord. Chem. Rev.**, 252; 1–31.

Wieland, G. and Simchen, G. 1985. Synthese Und Eigenschaften Sterisch Gehinderter tert-Amine Und Guanidine. **Liebigs Ann. Chem.**, 11; 2178-2193.

Ziegler, K. and Gellert, H.G. 1950. Untersuchungen über alkaliorganische Verbindungen XVI: Die thermische Beständigkeit von Lithiumalkylen. **Liebigs Ann. Chem.**, 567; 179-184.

**EKLER****EK-1: Bileşik 1 İçin X-Işınları Kırınımı Analiz Verileri***Crystal data and structure refinement.*


---

Empirical formula	C <sub>64</sub> H <sub>80</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	
Formula weight	997.84	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.018(7) Å	α = 89.827(11)°
	b = 16.403(13) Å	β = 89.986(11)°
	c = 19.315(16) Å	γ = 89.399(11)°
Volume	2857(4) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.160 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.156 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1072	
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.63 to 21.03°	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 9, -16 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	12901	
Independent reflections	6061 [R(int) = 0.0917]	
Completeness to theta = 21.03°	98.2 %	
Absorption correction	Sadabs	
Max. and min. transmission	0.9876 and 0.9815	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6061 / 0 / 666	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.033	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0991, wR2 = 0.2430	
R indices (all data)	R1 = 0.1352, wR2 = 0.2762	
Extinction coefficient	0.0036(16)	
Largest diff. peak and hole	0.527 and -0.517 e.Å <sup>-3</sup>	

## EK-2: Bileşik 2 İçin X-Işınlari Kırınımı Analiz Verileri

### *Crystal data and structure refinement.*

---

Empirical formula	C <sub>95</sub> H <sub>137</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	
Formula weight	1547.39	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 17.676(6) Å	α = 69.006(5)°
	b = 17.740(7) Å	β = 74.771(5)°
	c = 17.896(7) Å	γ = 72.182(5)°
Volume	4913(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.046 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.114 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1674	
Theta range for data collection	1.59 to 23.26°	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	27069	
Independent reflections	13750 [R(int) = 0.0611]	
Completeness to theta = 23.26°	97.4 %	
Absorption correction	Sadabs	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	13750 / 0 / 1033	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.074	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1616, wR2 = 0.4483	
R indices (all data)	R1 = 0.1835, wR2 = 0.4591	
Largest diff. peak and hole	1.824 and -0.507 e.Å <sup>-3</sup>	

### EK-3: Bileşik 3 İçin X-Işınlari Kırınımı Analiz Verileri

#### *Crystal data and structure refinement.*

---

Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>52</sub> BCl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Ti	
Formula weight	715.89	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 10.3795(12) Å	α = 90°
	b = 18.087(2) Å	β = 96.985(2)°
	c = 21.526(2) Å	γ = 90°
Volume	4011.0(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.185 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.442 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1516	
Crystal size	0.32 x 0.17 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.91 to 28.41°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 11, -24 ≤ k ≤ 24, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	32616	
Independent reflections	9856 [R(int) = 0.0385]	
Completeness to theta = 28.41°	97.8 %	
Absorption correction	Sadabs	
Max. and min. transmission	0.9572 and 0.8716	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	9856 / 0 / 427	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.053	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0470, wR2 = 0.1162	
R indices (all data)	R1 = 0.0719, wR2 = 0.1272	
Largest diff. peak and hole	0.731 and -0.314 e.Å <sup>-3</sup>	

### EK-4: Bileşik 10 İçin X-Işınlari Kırınımı Analiz Verileri

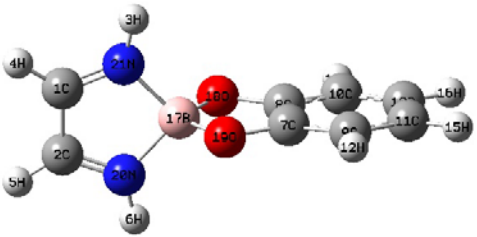
#### *Crystal data and structure refinement .*


---

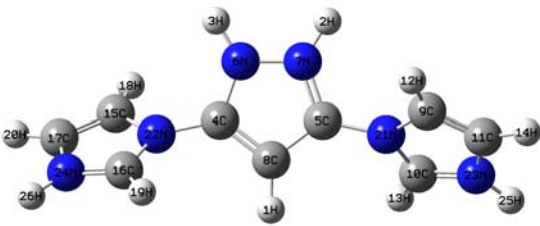
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> BClF <sub>4</sub> N <sub>4</sub> OPd	
Formula weight	691.24	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 37.0409(7) Å	α = 90°
	b = 11.0088(2) Å	β =
	105.7390(10)°	
	c = 16.9809(3) Å	γ = 90°
Volume	6664.8(2) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.378 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.687 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2800	
Crystal size	0.32 x 0.15 x 0.11 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.22 to 24.71°	
Index ranges	-41 ≤ h ≤ 43, -12 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	30293	
Independent reflections	5662 [R(int) = 0.0233]	
Completeness to theta = 24.71°	99.8 %	
Absorption correction	Sadabs	
Max. and min. transmission	0.9282 and 0.8101	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5662 / 0 / 419	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.064	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0830	
R indices (all data)	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0858	
Extinction coefficient	0.00004(4)	
Largest diff. peak and hole	0.948 and -0.655 e.Å <sup>-3</sup>	



### EK-5. Gaussian 03W Programı İle Yapılan Teorik Hesaplamaların Özeti

6*-A		
	Calculation Method	RB3LYP
	Basis Set	6-311+G(d,p)
	Total Energy	-594.47120046 a.u.
	RMS Gradient Norm	0.00000778 a.u.
	Imaginary Freq	0
	Dipole Moment	8.1844 Debye

6*-B		
	Calculation Method	RB3LYP
	Basis Set	6-311+G(d,p)
	Total Energy	-594.41677131a.u.
	RMS Gradient Norm	0.00004901 a.u.
	Imaginary Freq	2
	Dipole Moment	6.4562 Debye

11*		
	Calculation Method	RB3LYP
	Basis Set	6-311+G(d,p)
	Total Energy	-677.16647174a.u.
	RMS Gradient Norm	0.00003217a.u.
	Imaginary Freq	0
	Dipole Moment	0.2472 Debye

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Emrah Giziroglu  
Doğum Yeri ve Tarihi : Kaman / 09.04.1980

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Muğla Üniversitesi, FEF., Kimya Bölümü; 1997-2001  
Yüksek Lisans Öğrenimi : Muğla Üniversitesi, FEF., Kimya Bölümü; 2001-2004  
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

#### a) Yayınlar (SCI)

1. Metal Complexes And Solvent Extraction Properties Of Isonitrosoacetophenone 2-Aminobenzoylhydrazone. Ramazan Gup and **Emrah Giziroğlu**. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 65, Issues 3-4, 2006, Pages 719-726.
2. Synthesis And Characterization Of Complexes Of Copper(II), Nickel(II) And Cobalt(II) With vic-Dioximes Bearing N-p-Aminobenzoyl Benzaldehyde Hydrazone. Ramazan Gup, Bülent Kirkan, **Emrah Giziroğlu**, *Chinese Journal of Chemistry*, Volume 24, Issue 2, 2006, Pages: 199-204.
3. Synthesis And Spectroscopic Properties Of New Azo-Dyes And Azo-Metal Complexes Derived From Barbituric Acid And Aminoquinoline. Ramazan Gup, **Emrah Giziroglu** and Bülent Kirkan, *Dyes and Pigments*, Volume 73, Issue 1, 2007, Pages 40-46.
4. Reluctance of 4-Chloro-5-metalla-1,3,2-diazaborolines To Undergo Metal Halide  $\beta$ -Elimination: An Opportunity For C-Functionalization Of 1,3,2-Diazaborolines. **Emrah Giziroglu**, Bruno Donnadieu, Guy Bertrand, *Inorganic Chemistry*, Volume 47, 2008, Pages: 9751-9753.

## b) Ulusal Bildiriler

1. B. Kırkan, İ. Kıvrak, **E. Giziroğlu**, R. Gúp. İzonitrosoasetofenonun yeni Schiff bazlarının sentezi ve Ni(II), Co(II),Cu(II) komplekslerinin İncelenmesi XVII. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, 2003.
2. İ. Kıvrak, B. Kırkan, **E. Giziroğlu**, R. Gúp. vic-Dioksimlerin o- ve p-Aminobenzoik asit hirazin aril hidrazon türevlerinin sentezi ve Ni(II), Co(II),Cu(II) komplekslerinin yapılarının aydınlatılması XVII. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, 2003.
3. İ. Kıvrak, B. Kırkan, **E. Giziroğlu**, R. Gúp. İzonitrosoasetofenonun yeni Schiff bazlarının sentezi ve ekstraksiyon özelliklerinin incelenmesi XVII. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, 2003.
4. **E. Giziroğlu**, B. Kırkan, R. Gúp, M.A. Özler. Asetofenon ile İzonitrosoasetofenonun yeni Schiff bazlarının sentezi ve ekstraksiyon özelliklerinin incelenmesi, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi Kars, 2004.
5. B. Kırkan, **E. Giziroğlu**, R. Gúp, M.A. Özler. vic-Dioksimlerin p-Aminobenzoik asit hidrazin aril hidrazon türevlerinin sentezi ve Ni(II), Cu(II) komplekslerinin incelenmesi XVIII. Ulusal Kimya Kongresi Kars, 2004.
6. **E. Giziroğlu**, Y. Şahin, A. Berndt. Basit Yapılı Monokarboranların Sentezi XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, 2005.
7. E. Fırncı, **E. Giziroğlu**, H.C. Söyleyici, F. Akbulat, Y. Şahin. Yüksek Reaktiviteli Bor Elektrofillerinin Sentezi, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya, 2007.
8. H.C. Söyleyici, **E. Giziroğlu**, E. Fırncı, Y. Şahin. 1,2-Siyano Diboran(4) Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya, 2007.

## c) Katıldığı Projeler

1. Yeni Bisiklobor ve Borpolihedralerinin Sentezi, BOREN, Proje No: 105M365, 2006-2008, Yardımcı Araştırmacı.
2. Yen 1,2-Diborheterosiklen bileşikleri ve geçiş metal komplekslerinin sentezleri, Doğal Bor minerallerinin 11B-NMR spektroskopisinde incelenmesi,TÜBİTAK, Proje No: 105T370, 2006-2008, Yardımcı Araştırmacı.
3. Yeni Monokarboran Türevlerinin Sentezi,TÜBİTAK, Proje No: 104T360, 2006-2008, Yardımcı Araştırmacı.
4. Yeni Bor Polihedralerinin Sentezi ,BAP-Adnan Menderes Üniversitesi, Proje No: FBE-08033, 2008- Devam ediyor, Yardımcı Araştırmacı.

## **İŞ DENEYİMİ**

1. Muğla Üniversitesi, FEF., Kimya Bölümü; 2002 - 2004, Araştırma Görevlisi.
2. Adnan Menderes Üniversitesi, FEF., Kimya Bölümü; 2004 - devam ediyor, Araştırma Görevlisi.

## **İLETİŞİM**

E-posta Adresi: egiziroglu@adu.edu.tr

Tarih : 08.06.2009