

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2014-YL-048

**FERROSENİL İMİDAZOLYUM TUZLARININ SENTEZİ
VE METAL KOMPLEKSLERİ**

Betül YENİSARI

Tez Danışmanı

Doç. Dr. M. Emin GÜNAY

AYDIN

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

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Betül YENİSARI tarafından hazırlanan “Ferrosenil İmidazolyum Tuzlarının Sentezi ve Metal Kompleksleri” başlıklı tez, 29/08/2014 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan : Doç. Dr. M. Emin GÜNAY	ADÜ
Üye : Doç. Dr. Süleyman GÜLCEMAL	EGE
Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN	ADÜ

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans Tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun Sayılı kararıyla/...../2014 tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN

Enstitü Müdürü

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

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

29/08/2014

Betül YENİSARI

ÖZET

FERROSENİL İMİDAZOLYUM TUZLARININ SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİ

Betül YENİSARI

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. M. Emin GÜNAY

2014, 85 sayfa

N-heterosiklik karbenler (NHC) ve onların geçiş metal kompleksleri, koordinasyon kimyası ve homojen katalizdeki başarılı uygulamalarından dolayı araştırılmaların yaygınlaştığı bir konu haline gelmiştir. NHC ailesinde, ferrosenil-sübstitüye NHC'ler, ferrosenil grubunun eşsiz sterik özellik göstermesi, tersinir redoks aktivitesi ve elektronca fakir komşu merkezine elektron sunmasından dolayı oldukça ilgi çekmektedir. Son yıllarda ferrosenil sübstitüyenti bağlı NHC geçiş metal kompleksleri sentezlenmiş, elektrokimyasal araştırmalarda ve homojen katalizde kullanılmıştır.

Bu çalışmada, ferrosenil imidazolyum tuzları literatüre göre ferrosenden çıkılarak sentezlenmiştir. Ferrosenden Friedel-Crafts asetilasyon reaksiyonu yardımıyla sentezlenen asetilferrosenin (**2**) indirgenmesi sonucunda da 1-ferroseniletanol (**3**) elde edilmiştir. 1-ferroseniletanolün, asetik asit çözgeninde N-sübstitüye imidazol türevleri ile etkileşimi karışıt anyonu hidroksit olan imidazolyum tuzlarını vermiştir. Takiben, ferrosenil imidazolyum klorürleri (**5a-e**) elde etmek için reaksiyon karışımına aşırı LiCl ilavesi anyon değişimiyle sonuçlanmıştır. Buna ek olarak, N-bütıl sübstitüyentli imidazolyum tuzları ise N-bütıl imidazolün alkilasyonu neticesinde elde edilmiştir (**6a-c**). Bu imidazolyum tuzlarının, PdCl₂, K₂CO₃ ve piridin çözgeninde ısıtılması neticesinde yeni PEPPSI-tip NHC paladyum kompleksleri elde edilmiş (**8-13**) ve ayrıca **5a**'nın deprotonasyonu ve takiben S₈ ile etkileşimi de imidazol-2-tiyon (**7**) türevini vermiştir. Sentezlenen bu komplekslerin yapıları NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve ayrıca **7** ve **8**'in yapıları X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır.

Anahtar sözcükler: N-heterosiklik karben (NHC), Ferrosenil imidazolyum tuzu, PEPPSI-tip NHC paladyum kompleksleri

ABSTRACT**THE SYNTHESIS OF FERROCENYL IMIDAZOLIUM SALTS AND THEIR METAL COMPLEXES**

Betül YENİSARI

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. M. Emin GÜNAY
2014, 85 pages

N-heterocyclic carbenes (NHCs) and their transition metal complexes have been the subject of extensive investigations owing to their successful applications in coordination chemistry and homogeneous catalysis. In the family of NHCs, ferrocenyl-substituted NHCs have received considerable attention because the ferrocenyl groups show unique steric requirement, reversible redox activity, and additional electron donation to adjacent electron deficient centers. A number of NHC transition metal complexes bearing ferrocenyl substituents have been synthesized and used in homogeneous catalysis and electrochemical investigation in recent years.

In this study, the ferrocenyl imidazolium chlorides have been synthesized starting from ferrocene according to the literature method. The reduction of acetylferrocene (**2**) prepared by Friedel-Crafts acylation reaction of ferrocene gave 1-ferrocenylethanol (**3**). Treatment of 1-ferrocenylethanol with 1-substituted imidazole in acetic acid gave an imidazolium salt with the hydroxide as a counter anion. Subsequently, addition of excess LiCl to the reaction mixture resulted in anion exchange to give ferrocenyl imidazolium chlorides (**5a-e**). In addition, N-butyl substituted imidazolium salts were also obtained by alkylation of N-butyl imidazole (**6a-c**). The novel PEPPSI-type NHC palladium complexes (**8-13**) have been prepared by heating their imidazolium salts with PdCl₂, K₂CO₃ in neat pyridine. In addition, deprotonation of **5a** and then its reaction with S₈ gave imidazol-2-thion (**7**). The structures of the complexes synthesized were characterized by NMR spectroscopy and besides the structure of **7** and **8** were determined by X-ray analysis.

Keywords: N-Heterocyclic carbene (NHC), ferrocenyl imidazolium salt, PEPPSI-type NHC palladium complexes

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. M. Emin GÜNAY'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Araştırma süresince büyük yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, gerek tez çalışmamda gerekse hayatımın her alanında karşılaştığım problemlerde her zaman yanımda olup sorunların üstesinden gelmemi sağlayan, problemlerimin çeşidine göre bazen hoca, bazen abla-abi, bazen arkadaş olan çok değerli hocalarım sayın Dr. Rukiye FIRINCI ve Dr. Erkan FIRINCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bana maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan, ilkokuldan bu yana eğitimim için beni sürekli teşvik eden, bu zorlu süreçte umutsuzluğa düştüğüm anlarda destekleriyle her daim yanımda olan sevgili annem Ayşe YENİSARI ve sevgili babam Ahmet YENİSARI'ya en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Doğduğum andan beri yanımda olan canımın içi, dünya tatlısı prenses ablam Esmâ YENİSARI'ya çok teşekkür ederim.

Ayrıca eğitim hayatım boyunca yanımda olan aile büyüklerim Veli-Fatma YENİSARI ve Emine-Yusuf AYDIN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Adnan Menderes Üniversitesi Kimya Bölümündeki ve diğer branşlardaki arkadaşlarıma, birlikte çalışmaktan zevk aldığım laboratuvar arkadaşım Gülcan ÇOĞAŞLIOĞLU'a, değerli hocalarıma da teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı yürütebilmem için FEF-13021 nolu araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyonu'na teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
EKLER DİZİNİ.....	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. Karbenler.....	4
2.2. N-Heterosiklik Karbenler (NHC).....	5
2.3. Ferrosenil İmidazolyum Tuzları	8
2.4. N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi	11
2.5. Ferrosenil İçeren N-Heterosiklik Karben Kompleksleri	14
2.6. PEPPSI-Tip (Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation, Stabilization and Initiation) Pd-NHC Kompleksleri.....	17
2.7. Homojen Kataliz Uygulamaları	21
2.7.1. Ferrosenin Homojen Katalizdeki Uygulamaları.....	21
2.7.2. NHC Geçiş Metal Komplekslerinin Homojen Katalizdeki Uygulamaları	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. <i>N</i> -süstitüyentli İmidazol Türevlerinin Sentezi (1a-e).....	27
3.1.1. <i>N</i> -(2,4,6-trimetilfenil)-1 <i>H</i> -imidazol (1a)	27
3.1.2. <i>N</i> -(4- <i>t</i> -bütilfenil)-1 <i>H</i> -imidazol (1b)	28
3.1.3. <i>N</i> -(2,4-dimetilfenil)-1 <i>H</i> -imidazol (1c)	28

3.1.4. <i>N</i> -(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -imidazol (1d)	28
3.1.5. <i>N</i> -(4-metoksifenil)-1 <i>H</i> -imidazol (1e)	28
3.2. Asetilferrosen Sentezi (2)	29
3.3. 1-Ferroseniletanol Sentezi (3)	29
3.4. Benzilbromür türevlerinin Sentezi (4a-c).....	31
3.4.1. 2,4,6-trimetilbenzilbromür (4a).....	31
3.4.2. 2,3,5,6-tetrametilbenzilbromür (4b)	32
3.4.3. 2,3,4,5,6-pentametilbenzilbromür (4c)	32
3.5. <i>N</i> -ferrosenil Süstitüeyntli Karben Öncüllerinin Sentezi (5a-e)	33
3.5.1. <i>N</i> -ferroseniletıl- <i>N'</i> -(2,4,6-trimetılfenıl)ımdazolıyım klorür (5a)	33
3.5.2. <i>N</i> -ferroseniletıl- <i>N'</i> -(4- ^t butılfenıl)ımdazolıyım klorür (5b).....	34
3.5.3. <i>N</i> -ferroseniletıl- <i>N'</i> -(2,4-dımetılfenıl)ımdazolıyım klorür (5c).....	34
3.5.4. <i>N</i> -ferroseniletıl- <i>N'</i> -(4-metılfenıl)ımdazolıyım klorür (5d).....	35
3.5.5. <i>N</i> -ferroseniletıl- <i>N'</i> -(4-metoksıfenıl)ımdazolıyım klorür (5e).....	35
3.6. <i>N</i> -bütil Süstitüeyntli NHC Lıgandıların Sentezı (6a-c)	36
3.6.1. <i>N</i> -bütil- <i>N'</i> -(2,4,6-trımetılbenzıl)ımdazolıyım bromür (6a).....	36
3.6.2. <i>N</i> -bütil- <i>N'</i> -(2,3,5,6-tetrametılbenzıl)ımdazolıyım bromür (6b)	37
3.6.3. <i>N</i> -bütil- <i>N'</i> -(2,3,4,5,6-pentametılbenzıl)ımdazolıyım bromür (6c)	37
3.7. NHC=S Kompleksın Sentezı (7)	38
3.8. PEPPSI-Tıp Pd-NHC (Pırdın Eıhanced Precatalyst Preparation, Stabılızasyon ve İnitasyon) Komplekslerın Sentezı ve Karakterızasyonu	39
3.8.1. <i>N</i> -Ferroseniletıl- <i>N'</i> -[(2,4,6-trımetılfenıl)ımdazol-2-ılden]PdCl ₂ (2,4,6- trimetılfenıl)ımdazol (8)	39
3.8.2. <i>N</i> -Ferroseniletıl- <i>N'</i> -(^t butılfenıl)ımdazol-2-ılden]PdCl ₂ (pırdın) (9).....	40
3.8.3. <i>N</i> -Ferroseniletıl- <i>N'</i> -(4-metoksıfenıl)ımdazol-2-ılden]PdCl ₂ (pırdın) (10).....	41
3.8.4. <i>N</i> -Bütil- <i>N'</i> -(2,4,6-trımetılbenzıl)ımdazol-2-ılden]PdCl ₂ (pırdın) (11)	42

3.8.5. <i>N</i> -Bütil- <i>N'</i> -(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden]PdCl ₂ (piridin)	
(12).....	43
3.8.6. <i>N</i> -Bütil- <i>N'</i> -(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazol-2-iliden]PdCl ₂ (piridin)	
(13).....	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	46
4.1. X-Işını Kırınımı Yöntemi İle Yapı Analizleri.....	67
5. SONUÇ	69
KAYNAKLAR	73
EKLER.....	83
ÖZGEÇMİŞ	85

SİMGELER DİZİNİ

Å	Angstrom
Ad	Adamantil
Ar	Aril
d	Dublet
dd	Dublet-dublet
DCM	Diklorometan
DMSO	Dimetilsülfoksit
dppf	1,1'-Bis(difenilfosfin)ferrosen
e.n.	Erime Noktası
Et	Etil
Et ₂ O	Dietil eter
EtOH	Etil alkol
Fc	Ferrosen
FcCH ₂ -	Ferrosenil
HOAc	Asetik asit
Hz	Hertz
<i>in situ</i>	Reaksiyon ortamında oluşturma
<i>J</i>	Jiromanyetik sabit
KHMDS	Potasyumhekzametildisilazenür
L	Ligand
M	Metal
m	Multiplet
Me	Metil
MeCN	Asetonitril
MeOH	Metil alkol
Mes	2,4,6-trimetilfenil
MHz	Megahertz
mL	Mililitre
ⁿ BuLi	Bütil lityum
NHC	N-Heterosiklik Karben
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OAc	Asetat
OEt	Etoksi
OMe	Metoksi

<i>o</i> -	Orto
<i>p</i> -	Para
PEPPSI	<u>P</u> yridine <u>E</u> nhanced <u>P</u> recatalyst, <u>P</u> reparation, <u>S</u> tabilization, <u>I</u> nitiation
Ph	Fenil
PhMe	Toluen
ppm	milyonda bir kısım
ppy	2-fenilpiridin
py	Piridin
R	Alkil
RT	Oda Sıcaklığı
s	Singlet
t	Triplet
^t Bu	Tersiyer bütül
THF	Tetrahidrofuran
X	Halojen
δ	Delta
σ	Sigma
π	Pi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İmidazol, imidazolidin ya da benzimidazol iskeletinde yer alan ferrosenil süstitüentli NHC'ler	2
Şekil 1.2. Ferrosenil süstitüentli kiral NHC'ler	2
Şekil 1.3. Donör fonksiyonelli ferrosenil grubu içeren NHC'ler.....	3
Şekil 1.4. 4,5-konumda ferrosenin yer aldığı NHC'ler.....	3
Şekil 2.1. N-Heterosiklik karbenlerin elektronik konfigürasyonu	4
Şekil 2.2. (a) Fischer karbeni (b) Schrock karbeni	5
Şekil 2.3. İlk kararlı serbest karben eldesi	5
Şekil 2.4. Literatürdeki beş-üyel NHC türleri	6
Şekil 2.5. Serbest karben eldesi için kullanılan üç farklı yöntem	7
Şekil 2.6. Simetrik ve asimetrik imidazolyum tuzlarının sentezi.....	8
Şekil 2.7. Anyon alıcı olarak kullanılan ferrosenil imidazolyum tuzları	9
Şekil 2.8. Biyolojik olarak aktif ferrosenil imidazolyum ve benzimidazolyum tuzları	9
Şekil 2.9. Kiral imidazolyum tuzlarının sentezi	10
Şekil 2.10. Ferrosenil süstitüentli kiral imidazolyum tuzları	11
Şekil 2.11. Termal bölünmeyle karben komplekslerin oluşumu.....	12
Şekil 2.12. Serbest karbenden karben komplekslerin oluşumu.....	12
Şekil 2.13. Karben komplekslerinin <i>in situ</i> sentezleri.....	13
Şekil 2.14. Paladyum merkezine NHC' nin abnormal bağlanması	13
Şekil 2.15. Transmetalasyon ile Rh karben kompleksinin sentezi	14
Şekil 2.16. Seçilmiş ferrosenil karben kompleksleri.....	15
Şekil 2.17. Au(I)ferrosenil karben kompleksinin sentezi.....	15
Şekil 2.18. Bidentat ferrosenil NHC Pd(II) kompleksinin sentezi	16
Şekil 2.19. N-ferrosenil NHC'nin ve N-ferrosenil NHC Pd(II) kompleksinin sentezi.....	16

Şekil 2.20. Düzlemsel kiral ferrosenil fosfin-NHC ligandlarını içeren Pd komplekslerinin sentezi.....	17
Şekil 2.21. Birinci nesil Pd-PEPPSI kompleksleri	18
Şekil 2.22. İkinci nesil Pd-PEPPSI kompleksleri	18
Şekil 2.23. Hacimli ama esnek süstitüentli NHC ligandını içeren Pd-PEPPSI kompleksinin sentezi	19
Şekil 2.24. Kiral NHC ligandlarının ve Pd-PEPPSI kompleksinin sentezi	19
Şekil 2.25. Ferrosenil süstitüyeli PEPPSI-tip NHC paladyum komplekslerinin sentezi.....	20
Şekil 2.26. Kiral NHC içeren PEPPSI komplekslerinin sentezi	20
Şekil 2.27. Ferrosenil difosfino ligandları	21
Şekil 2.28. Suzuki-Eşleşme Reaksiyonlarının Genel Mekanizması	22
Şekil 2.29. Asimetrik allilik süstitüsyonda kullanılan ferrosenil S,N- ve P,N-ligandları	23
Şekil 2.30. 1-(2-difenilfosfinoferrosenil)etil-3-süstitüentli imidazolyum tuzu tarafından katalizlenen Buchwald-Hartwig aminasyonu.....	23
Şekil 2.31. 4-Metilasetofenonun katalitik hidrojenasyonunda kullanılan ferrosenil-NHC-Rh kompleksleri M-NHC katalizli eşleşme reaksiyonlarının genel gösterimi	24
Şekil 2.32. M-NHC katalizli eşleşme reaksiyonlarının genel gösterimi.....	24
Şekil 3.1. N-süstitüentli imidazol türevlerinin genel sentezi (1a-e)	27
Şekil 3.2. Asetilferrosen sentezi (2).....	29
Şekil 3.3. Ferroseniletanol sentezi (3)	30
Şekil 3.4. Benzilbromür türevlerinin Sentezi (4a-c).....	31
Şekil 3.5. N-Ferroseniletıl süstitüentli NHC ligandlarının sentezi (5a-e)	33
Şekil 3.6. N-Bütıl süstitüentli NHC ligandlarının sentezi (6a-c).....	36
Şekil 3.7. N-ferroseniletıl-N'-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-tiyon sentezi (7)... 38	
Şekil 3.8. N-Ferroseniletıl-N'-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-iliden]PdCl ₂ (2,4,6-trimetilfenil)imidazol sentezi (8).....	39

Şekil 3.9. <i>N</i> -Ferroseniletil- <i>N'</i> -(<i>t</i> -bütilfenil)imidazol-2-iliden]PdCl ₂ (piridin)'in sentezi (9)	40
Şekil 3.10. <i>N</i> -Ferroseniletil- <i>N'</i> -(4-metoksifenil)imidazol-2-iliden]PdCl ₂ (piridin)'in sentezi (10).....	41
Şekil 3.11. <i>N</i> -Bütil- <i>N'</i> -(2,4,6-trimetilbenzil)imidazol-2-iliden]PdCl ₂ (piridin)'in sentezi (11)	42
Şekil 3.12. <i>N</i> -Bütil- <i>N'</i> -(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden]PdCl ₂ (piridin)'in sentezi (12).....	43
Şekil 3.13. <i>N</i> -Bütil- <i>N'</i> -(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazol-2-iliden] PdCl ₂ (piridin)'in sentezi (13).....	44
Şekil 4.1. Ferrosenil grubu içeren NHC ligandlı paladyum komplekslerinin sentezi	46
Şekil 4.2. <i>N</i> -bütil süstitüyenli PEPPSI-tip paladyum komplekslerinin sentezi	47
Şekil 4.3. 1a 'nın ¹ H-NMR spektrumu	48
Şekil 4.4. 1b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	48
Şekil 4.5. 1c 'nin ¹ H-NMR spektrumu	49
Şekil 4.6. 1d 'nin ¹ H-NMR spektrumu	49
Şekil 4.7. 1e 'nin ¹ H-NMR spektrumu	50
Şekil 4.8. 2 'nin ¹ H-NMR spektrumu	50
Şekil 4.9. 3 'ün ¹ H-NMR spektrumu	51
Şekil 4.10. 5a 'nın ¹ H-NMR spektrumu	51
Şekil 4.11. 5a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu	52
Şekil 4.12. 5b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	52
Şekil 4.13. 5b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	53
Şekil 4.14. 5c 'nin ¹ H-NMR spektrumu	53
Şekil 4.15. 5c 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	54
Şekil 4.16. 5d 'nin ¹ H-NMR spektrumu	54
Şekil 4.17. 5d 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	55

Şekil 4.18. 5e 'nin ^1H -NMR spektrumu	55
Şekil 4.19. 5e 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	56
Şekil 4.20. 6a 'nın ^1H -NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.21. 6a 'nın ^{13}C -NMR spektrumu	57
Şekil 4.22. 6b 'nin ^1H -NMR spektrumu	57
Şekil 4.23. 6b 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	58
Şekil 4.24. 6c 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	58
Şekil 4.25. 6c 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.26. 7 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.27. 7 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.28. 8 'in ^1H -NMR spektrumu.....	61
Şekil 4.29. NHC-Pd(II) kompleksinin sentezi.....	61
Şekil 4.30. 9 'un ^1H -NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.31. 9 'un ^{13}C -NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.32. 10 'nun ^1H -NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.33. 10 'nun ^{13}C -NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.34. 11 'in ^1H -NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.35. 11 'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.36. 12 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	65
Şekil 4.37. 12 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	65
Şekil 4.38. 13 'ün ^1H -NMR spektrumu.....	66
Şekil 4.39. 13 'ün ^{13}C -NMR spektrumu	66
Şekil 4.40. 7 'nin ORTEP diyagramı	67
Şekil 4.41. 8 'in ORTEP diyagramı	68

EKLER DİZİNİ

Ek 1. 7 Bileşimine ait kristal bilgileri	83
Ek 2. 8 Bileşimine ait kristal bilgileri	84

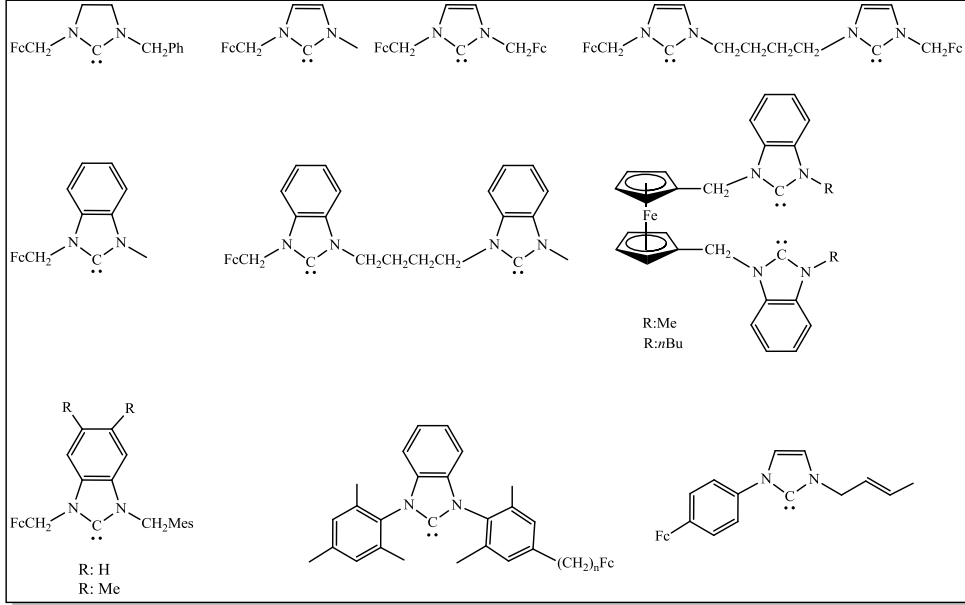
1. GİRİŞ

Ferrosen 1951 yılında bulunmuştur. Bulunduğu günden bugüne etkileyici yapısal özelliklerinden dolayı; materyal kimyası, asimetrik katalizörler, elektrokimya gibi bir çok alanda ferrosen türevlerine olan ilgi artmıştır. Türevlerinin kararlılığı ve elde edilmiş metotlarının çokluğundan dolayı birçok ferrosen türevi hazırlanmış ve ilgili birçok alanda kullanılmıştır (Argyropoulou-Countouli vd., 2000). Bununla birlikte ferrosenil ($FcCH_2^-$) grubu içeren N-heterosiklik karben komplekslerinin özellikle asimetrik sentezlerde kiral ligand olarak kullanılması bu konuya olan ilgiyi daha da artırmıştır.

Bu ligandlar eşsiz özelliklerinden dolayı, klasik siklopentadienil ve fosfin ligandlarıyla rekabet edebilen katalitik olarak faydalı özel gruplar haline gelmiştir.

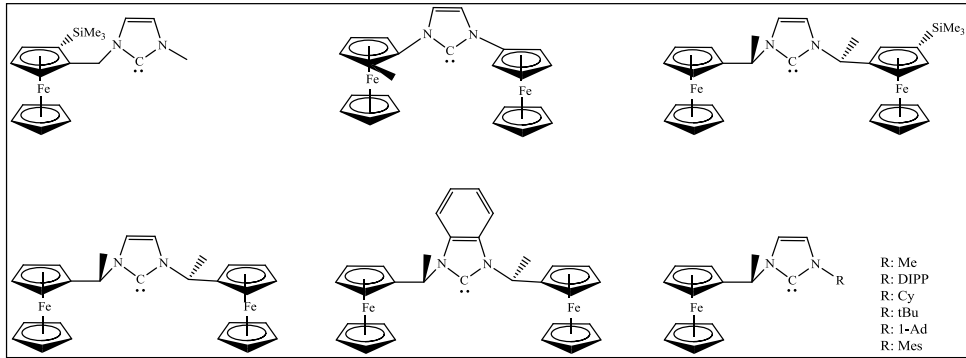
Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde farklı dört tür ferrosenil içeren N-heterosiklik karbenlerin bulunduğu belirtilmiştir (Siemeling, 2012).

İlk tür yapılarda imidazol, imidazolidin veya benzimidazol türevlerinin azotlarına simetrik ya da asimetrik ferrosenil grubunun bağlanmış olduğu görülmektedir. Literatürde bu tarz, çok sayıda bileşik bilinmektedir. Aşağıda bu tarz ligandlara ilişkin yapılar görülmektedir (Bildstein, 2001) (Şekil 1.1).



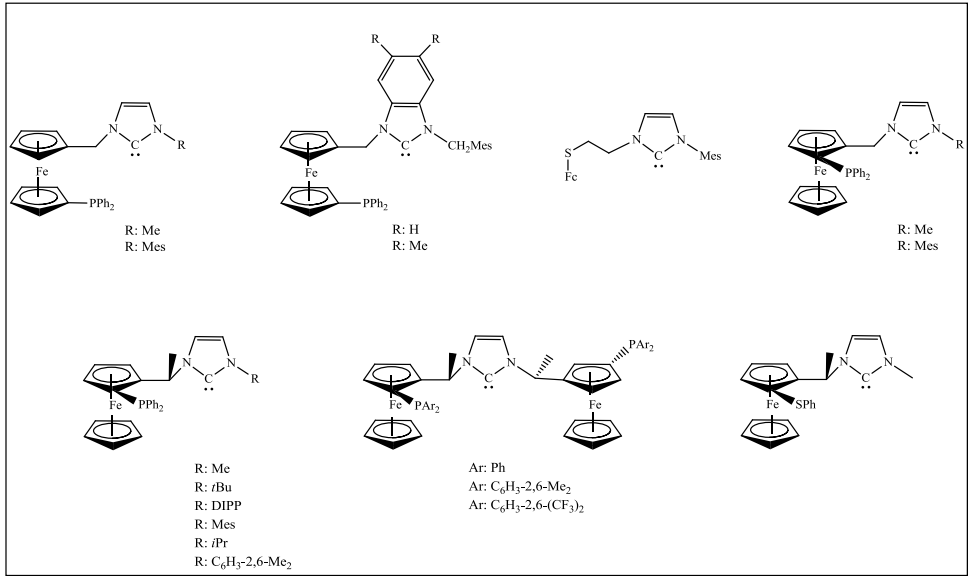
Şekil 1.1. İmidazol, imidazolidin veya benzimidazol iskeletinde yer alan ferrosenil süstitüentli NHC'ler

İkinci tür bileşikler ise kiral karbenler teşkil etmektedir. İlk düzlemsel-kiral N-heterosiklik karben (NHC) Bolm ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Bolm vd., 2002; Seo vd., 2003) (Şekil 1.2). Özellikle günümüzde bu tarz komplekslerin sentezine oldukça yoğun bir ilgi mevcuttur.



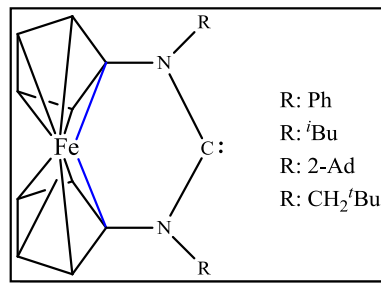
Şekil 1.2. Ferrosenil süstitüentli kiral NHC'ler

Üçüncü tür yapılar, ferrosenin yanı sıra donör-fonksiyonelli grupların bulunduğu bileşiklerden meydana gelmektedir (Labande vd., 2007; Gülcemal vd., 2009; Willms vd., 2008) (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Donör fonksiyonelli ferrosenil grubu içeren NHC'ler

Dördüncü tür bileşiklerde ferrosen (Fc) 4,5-konumu olarak bilinen iskelet bölgesini oluşturmaktadır. Bu yönüyle oldukça ilginç bileşiklerdir (Khramov vd., 2008; Siemeling ve Bruhn., 2009; Siemeling vd., 2009) (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. 4,5-konumda ferrosenin yer aldığı NHC'ler

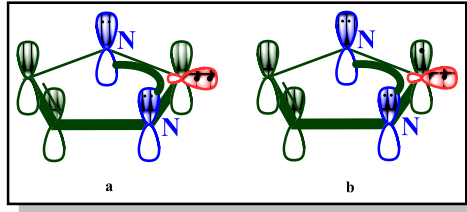
Bu tez kapsamında, ferrosenil içeren N-heterosiklik karben komplekslerinin (**8**, **9**, **10**) ve aynı zamanda bütül sübstitüyenli imidazolyum ligandı içeren PEPPSI-tip paladyum komplekslerinin (**11**, **12**, **13**) sentezi gerçekleştirilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Karbenler

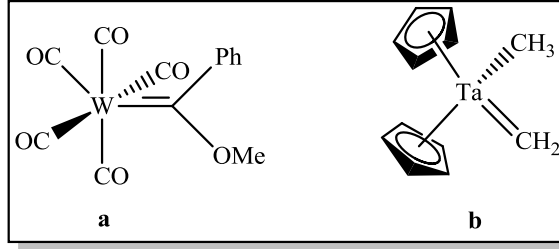
Karbenler karbon atomunda altı değerlik elektronuna sahip, nötral, divalent bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Karben karbonundaki geometri doğrusal ya da açısall olabilir (Hahn ve Jahnke, 2008).

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



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

Karbenler geçiş metallerine formal bir çift bağ ile bağlanarak metal-karben komplekslerini (alkiliden kompleksleri) oluştururlar. Karben karbonuna bağlı olan grupların türüne göre bu kompleksler Fischer tipi karben kompleksleri veya Schrock tipi karben kompleksleri olarak adlandırılır. 1964'te Fischer ilk kararlı karben-geçiş metal kompleksini sentezlemiştir. Fischer karbenlerinde metal güçlü π -alıcı, karben karbonu ise elektrofiliktir. Bu tip komplekslerde karben karbonu pozitif yüklüdür (Fischer ve Maasböl, 1964). On yıl sonra Schrock, Schrock karbeni olarak adlandırılan yeni tip karben komplekslerini izole etmiştir (Schrock, 1974) (Şekil 2.2).



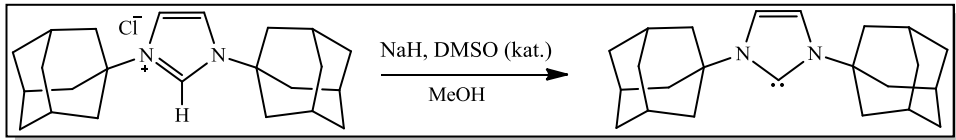
Şekil 2.2. (a) Fischer karbeni (b) Schrock karbeni

2.2. N-Heterosiklik Karbenler (NHC)

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

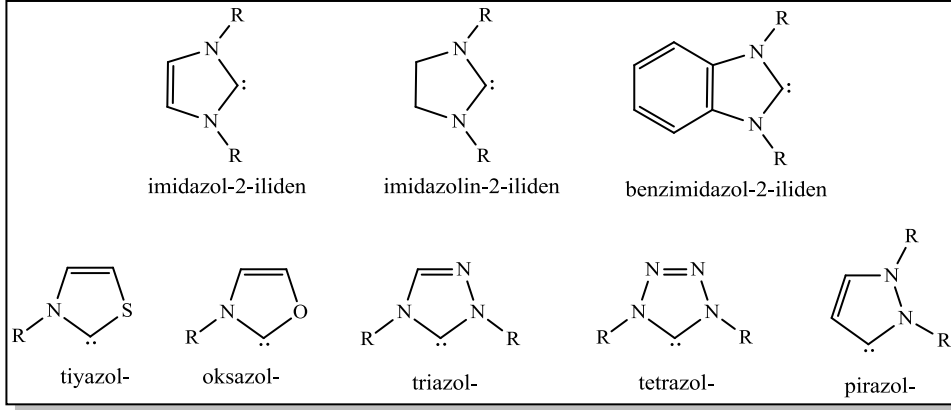
NHC kompleksleri yaygın fosfinli katalizörlere alternatif oluşturmaktadır. Çünkü katalitik koşullarda (yüksek sıcaklıklarda) P-metal bağı kolayca kopmakta fosfor atomu havanın oksijeniyle oksitlenmektedir. Oysa metal-NHC kompleksleri havanın nemine ve oksijenine karşı son derece kararlıdır (Herrmann,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

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



Şekil 2.3. İlk kararlı serbest karben eldesi

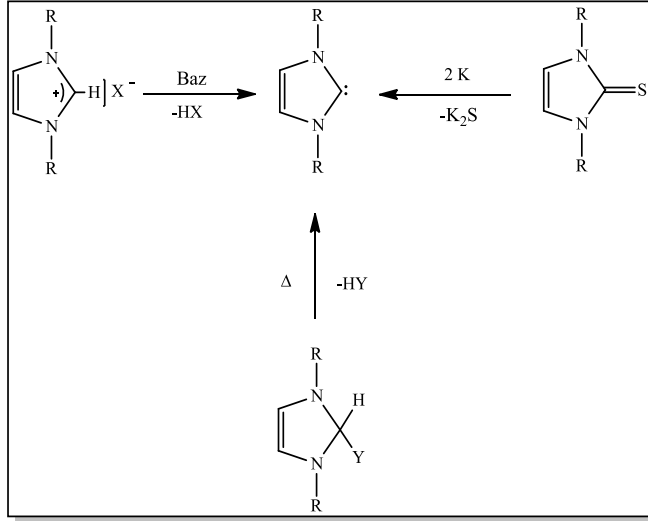
En çok bilinen NHC'ler azot, oksijen ya da kükürt heteroatomları içeren beş-üyelik heterosikliklerden türeyen karbenlerdir. Karbenler genellikle renksiz, diyamanyetik, yüksek erime noktasına sahip kristal katı formdadır. Yalnızca *N,N'*-dimetilimidazol-2-iliden renksiz sıvı olarak izole edilmiştir. İmidazol-2-iliden'ler inert gaz altında aylarca kararlı kalabilirler. N-heterosiklik karbenler içerisinde en çok bilinenler beş-üyelik halka yapısında olan imidazol, triazol, tetrazol, pirazol, benzimidazol, oksazol veya tiyazol gibi azolyum ve bunların doymuş türevleridir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Literatürdeki beş-üyelik NHC türleri

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

- ✓ İmidazolyum tuzlarının deprotonasyonu
- ✓ Tiyoürenin desülfürizasyonu
- ✓ Çeşitli imidazollerin termal α -eliminasyonu



Şekil 2.5. Serbest karben eldesi için kullanılan üç farklı yöntem

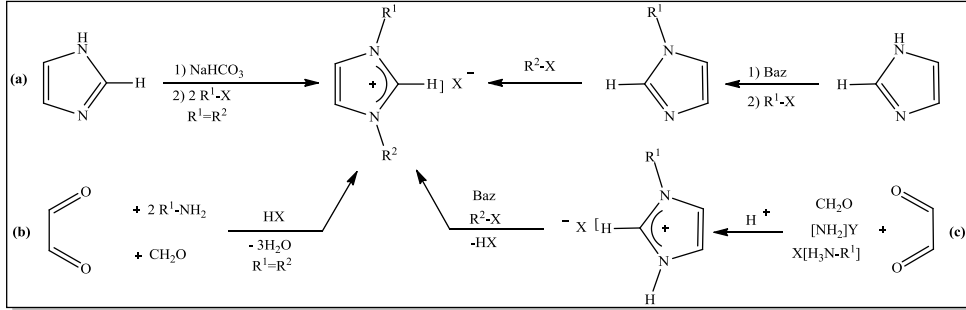
Serbest karben eldesi için en çok kullanılan yöntem imidazolyum tuzlarının deprotonasyonudur. İlk NHC'nin izole edilmesi, Arduengo ve çalışma grubu tarafından, DMSO ve KO'Bu varlığında, THF çözügeninde NaH/KH kullanımı ile gerçekleştirilmiştir (Arduengo vd., 1991). Herrmann daha ılıman koşullarda da deprotonasyonun etkili bir şekilde gerçekleşebileceğini göstermiştir (Herrmann vd., 1996) (Şekil 2.5).

1993 yılında, Kuhn ve Kratz metalik potasyum kullanarak tiyoürenin indirgenmesiyle imidazol-2-iliden sentezi için farklı bir metot geliştirmişlerdir (Kuhn ve Kratz, 1993) (Şekil 2.5).

NHC'nin sentezi için kullanılan yöntemlerden birisi olan termal α -eliminasyonunun en avantajlı kısmı elde edilen karben öncülünün yüksek kararlılığı sahip olması, hava ve neme karşı hassas olmamasıdır (Nyce vd., 2004) (Şekil 2.5).

Farklı sentez yöntemleriyle imidazolyum tuzlarının doymuş veya doymamış, simetrik veya simetrik olmayan türevleri elde edilebilir. İmidazolyum tuzlarının sentezi için genel olarak iki yöntem kullanılmaktadır. N-sübstitüye imidazol halkasının alkil halojenürlerle alkilasyonu kullanılan en basit yöntemdir (a). Diğer yöntem ise (b) glioksal, formaldehit ve primer aminlerin çok bileşenli reaksiyonlarını içermektedir. Bu reaksiyon sonucunda simetrik N,N'-sübstitüyentli azolyum tuzları elde edilmektedir. Asimetrik imidazolyum tuzları ise imidazolün

basamaklı alkilasyonu ile ya da N-alkil sübstitüentli imidazol halkasının sentezlenmesi ve ardından imidazol halkasının alkil halojenür ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir (c) (Hahn ve Jahnke, 2008) (Şekil 2.6).

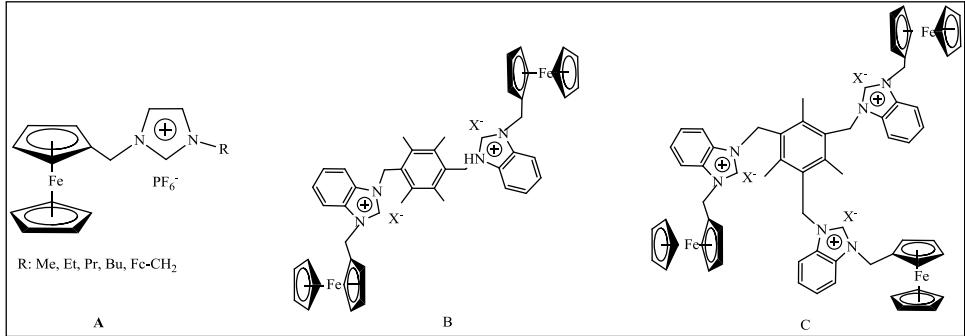


Şekil 2.6. Simetrik ve asimetric imidazolyum tuzlarının sentezi

2.3. Ferrosenil İmidazolyum Tuzları

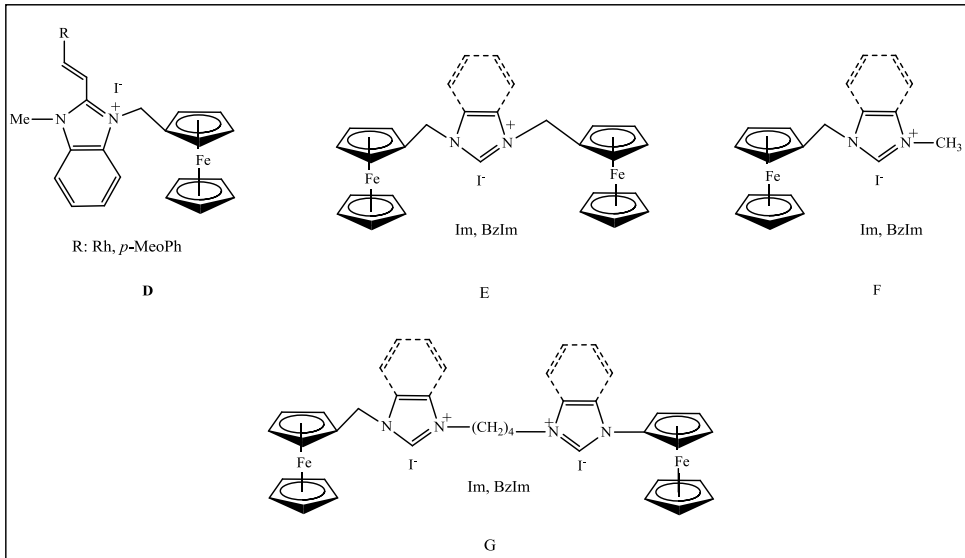
İmidazolyum tuzlarına olan ilgi, onların farmasotik kimya, kataliz ve materyal bilimdeki uygulamalarından dolayı giderek artmaktadır. Dolayısıyla farklı sübstitüentli çeşitli imidazolyum tuzları, yukarıda belirtilen alanlarda kullanılmak üzere sentezlenmiştir. Kolay hazırlanabilmelerinden dolayı organik esaslı imidazolyum tuzları literatürde yaygın olarak bulunsa da, ferrosenil içeren imidazolyum tuzları da araştırılmaktadır. Ferrosen sübstitüentli imidazolyum tuzları, ferrosen grubunun bu tuzlara vermiş olduğu kimyasal kararlılık, sterik ve elektronik etkiden dolayı büyük öneme sahiptir (Bildstein vd., 1999a,b).

Thomas vd. tarafından yapılan bir çalışmada, ferrosenil imidazolyum tuzlarının sentezi ve bu tuzların anyon alıcı olarak kullanımı rapor edilmiştir (A) (Thomas vd., 2000; Thomas vd., 2002). Döngüsel voltametik çalışmalar, ferrosenil imidazolyum tuzlarının bazı anyonlara karşı seçici davrandığını açığa çıkarmıştır. Bai vd. tarafından yapılan bir çalışmada, ferrosenil benzimidazolyum tuzlarının (B ve C) sentezi gerçekleştirilmiş ve Cl⁻, Br⁻ ve I⁻ iyonları için anyon bağlanma özellikleri incelenmiştir. Katyonik alıcı, C, Cl⁻ ve I⁻'e göre Br⁻ iyonu ile daha güçlü etkileşime girmiştir (Bai vd., 2006) (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Anyon alıcı olarak kullanılan ferrosenil imidazolyum tuzları

Howard ve Hanlon, ferrosenil sübstitüyenli benzimidazolyum tuzlarının (D) sentezini gerçekleştirmişlerdir (Howard ve Hanlon, 2001). Son zamanlarda Dallas vd. tarafından bir seri ferrosenil imidazolyum (Im) ve benzimidazolyum (BzIm) tuzları (E, F, G) sentezlenmiştir (Dallas vd., 2007). Yapılan bu çalışmalarda sentezlenen ferrosenil imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının biyolojik aktiviteleri incelenmiştir (Şekil 2.8).



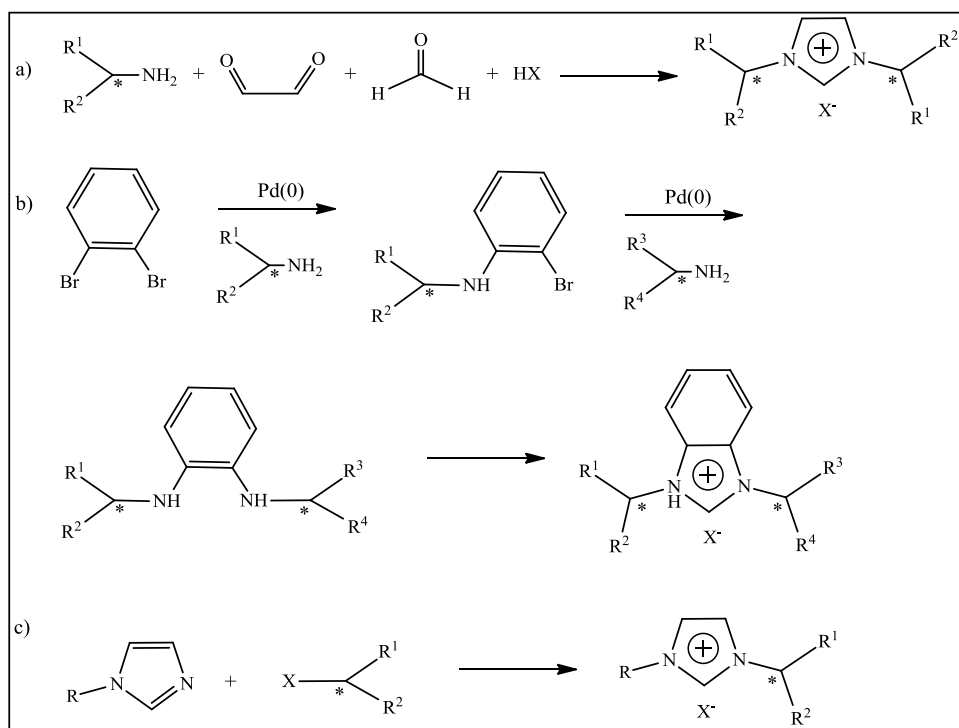
Şekil 2.8. Biyolojik olarak aktif ferrosenil imidazolyum ve benzimidazolyum tuzları

Aynı zamanda ferrosenil içeren kiral N-heterosiklik karbenler de sentezlenmiştir. Kiral imidazolyum tuzları aşağıda gösterildiği gibi birkaç farklı yöntemle sentezlenebilir (Şekil 2.9).

(a) Birinci yöntemde farklı amin türevlerinden yola çıkarak simetrik imidazolyum tuzları sentezlenebilir. Bu oldukça yaygın bir yöntemdir. Ancak bu yöntemle asimetric türevler elde etmek mümkün değildir (Lee ve Hartwig, 2001; Herrmann vd.,1997).

(b) İkinci yöntemde aminasyon tepkimesi yoluyla asimetric imidazolyum öncülleri elde edilebilir (Rivas vd., 2001).

(c) Üçüncü yöntemde ise imidazol azotunun alkillenmesi ile asimetric imidazolyum tuzlarının eldesi mümkün olabilecektir (Broggini ve Togni, 2002).

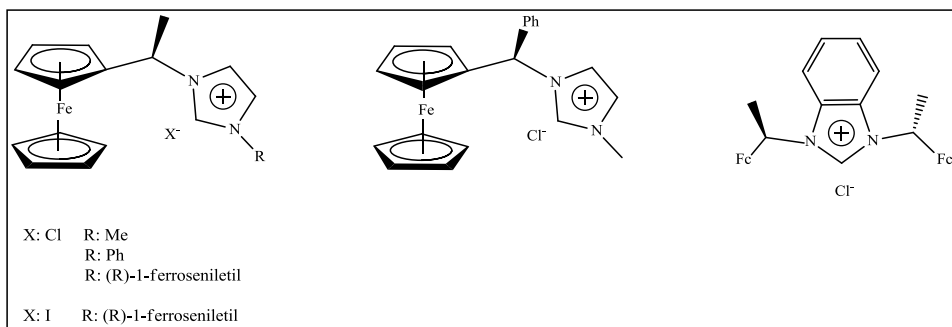


Şekil 2.9. Kiral imidazolyum tuzlarının sentezi

Ferrosenil sübtitüentli karbenler; ferrosenil grubunun sterik etkisi, elektron sunucu ve tersinir redoks kimyası şeklinde kendini gösteren stereoelektronik özelliklerine bağlı olarak ilgi çeken hedef bileşiklerdir. Bu tarz bileşikler;

çoğunlukla çeşitli imidazolyum tuzlarının uygun çözücüde bir bazla (NaH, KO^tBu... vd.) etkileştirilmesini takiben, ML_n tipindeki (M: Pd, Ru,...; L_n: X, OAc, PPh₃,...) çıkış metal kompleksleriyle etkileştirilmesi sonucu elde edilmektedirler.

Seo vd. tarafından yapılan bir çalışmada kiral ferrosen imidazolyum tuzları enantiyosaf ferrosenil alkollerden ya da asetatlardan yola çıkılarak elde edilmişlerdir. Bu ligantları içeren Rh ve Ir kompleksleri sentezlenerek asimetric hidrojenasyonda katalitik aktiviteleri test edilmiştir (Seo vd., 2003) (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Ferrosenil sübtütüentli kiral imidazolyum tuzları

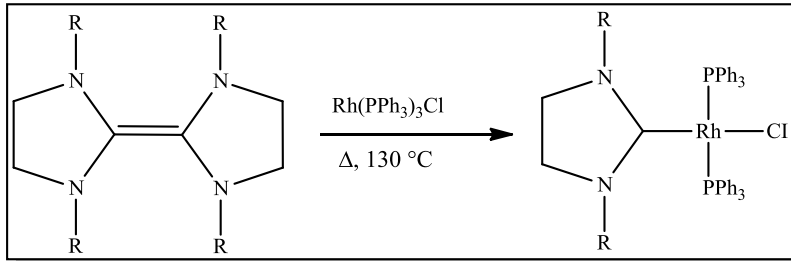
Ferrosen grubunun sahip olduğu kimyasal kararlılık, elektronik ve sterik etkiler ferrosen sübtütüentli imidazolyum tuzlarına özgün özellikler sağlamaktadır (Bildstein vd., 1999a,b).

2.4. N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi

NHC ligandı içeren geçiş metal kompleksleri ilk kez 1968'te Öfele ve Wanzlick tarafından rapor edilmiştir (Wanzlick, 1968; Öfele, 1968). Daha sonra 1971 yılında Lappert ve grubu elektronca zengin olefinden (ezo) yola çıkarak NHC-metal kompleksinin sentezini gerçekleştirmiştir (Lappert vd., 1988).

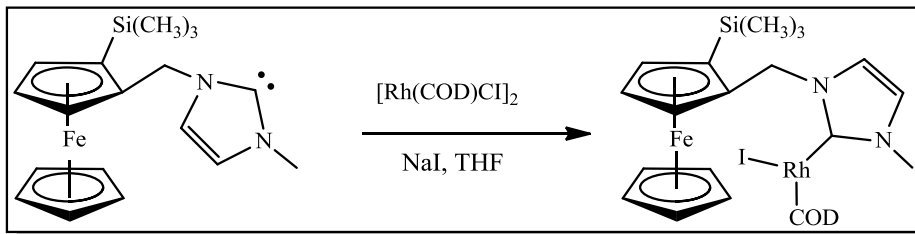
NHC ligandlı geçiş metal komplekslerinin sentezinde yaygın olarak kullanılan dört yöntem vardır.

1. Elektronca zengin olefinlerin (ezo) termal bölünmesi (Lappert metodu): Bu metot bis(imidazolidin-2-iliden) esaslı elektronca zengin olefinlerin C=C bağına bir metalin katılımını içerir (Şekil 2.11).



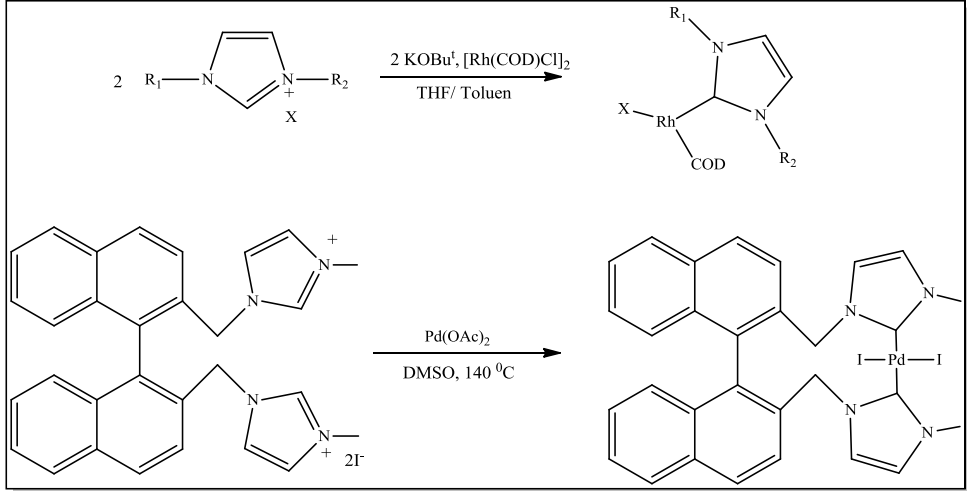
Şekil 2.11. Termal bölünmeyle karben komplekslerin oluşumu

2. Kararlı serbest NHC'nin kompleksleşmesi: Bu yöntemde metalasyondan önce ilk olarak imidazolyum tuzlarının NaH, Bu'OK ya da BuLi gibi güçlü bazlar ile deprotonasyonu ile serbest karbenin oluşumu gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.12).



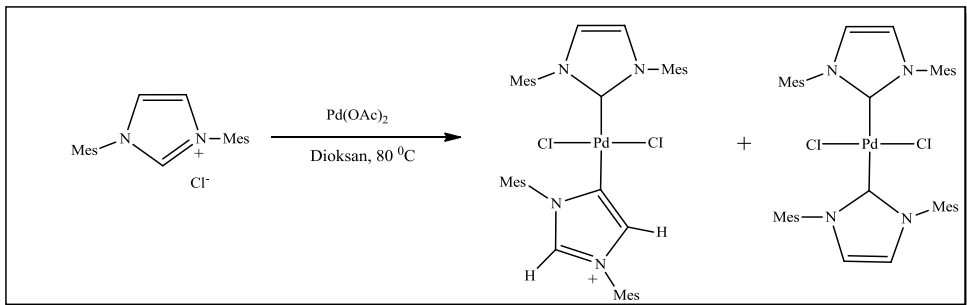
Şekil 2.12. Serbest karbenden karben komplekslerin oluşumu

3. Uygun azolyum tuzlarının *in situ* deprotonasyonu: İmidazolyum tuzları, geçiş metal öncüllerinin bir bazla etkileştirilmesiyle geçiş metal komplekslerine dönüştürülebilir (Şekil 2.13).



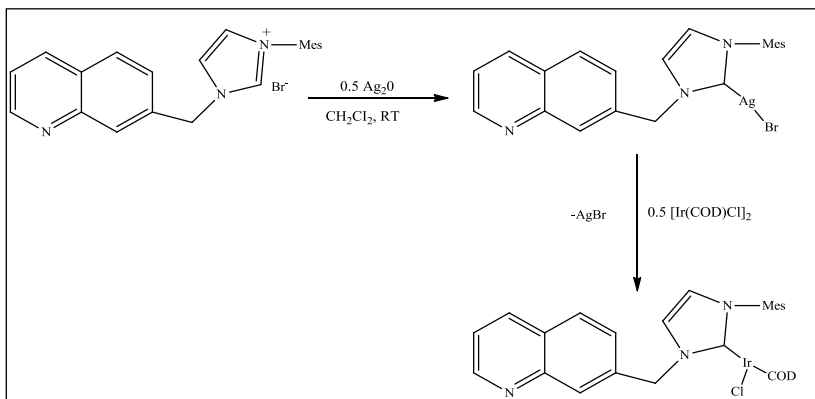
Şekil 2.13. Karben komplekslerinin *in situ* sentezleri

Bu metod sade, anlaşılır, hatta yüksek verimle hem basit hem de kelat NHC komplekslerinin sentezine öncülük etmesine rağmen bazı durumlarda NHC iskeletinde yer alan C4 ya da C5 atomlarından da bağlanma gerçekleşebilmektedir. Lebel vd. tarafından yapılan çalışmada standart reaksiyon koşullarında (dioksan, 80 °C, 6 saat) *N,N'*-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolyum klorür ile paladyum asetatın reaksiyonundan, abnormal bağlı NHC karbenin oluşumu rapor edilmiştir. Reaksiyon sırasında oluşan asetik asitin ortamdaki tamamen uzaklaştırılmaması, imidazolyum tuzunun C4 pozisyonundan deprotonasyona yol açarak abnormal karbenin oluşumunun gerçekleştiğini belirtmişlerdir (Lebel vd., 2004) (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Paladyum merkezine NHC' nin abnormal bağlanması

4. Ag-NHC kompleksleri üzerinden transmetallasyon: Kompleksleşme reaksiyonlarında çözünmeyen gümüş halojenürler oluştuğu için gümüş NHC kompleksleri aracılığıyla bir geçiş metalinden diğerine karbenin transferi gerçekleşmektedir (Nolan, 2006) (Şekil 2.15).

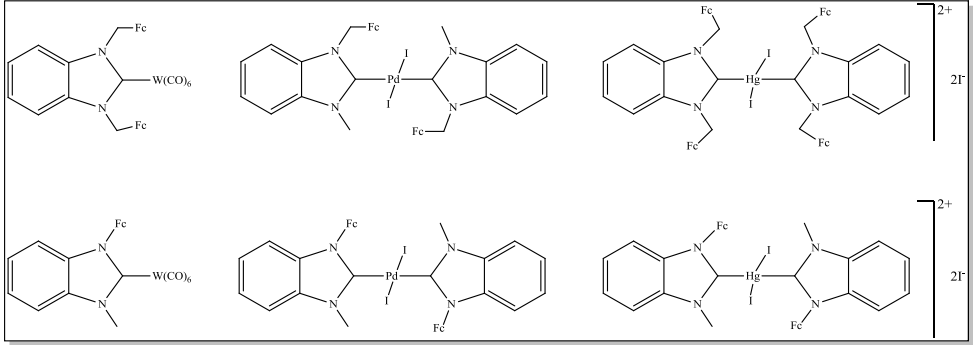


Şekil 2.15. Transmetalasyon ile Rh-NHC kompleksinin sentezi

2.5. Ferrosenil İçeren N-Heterosiklik Karben Kompleksleri

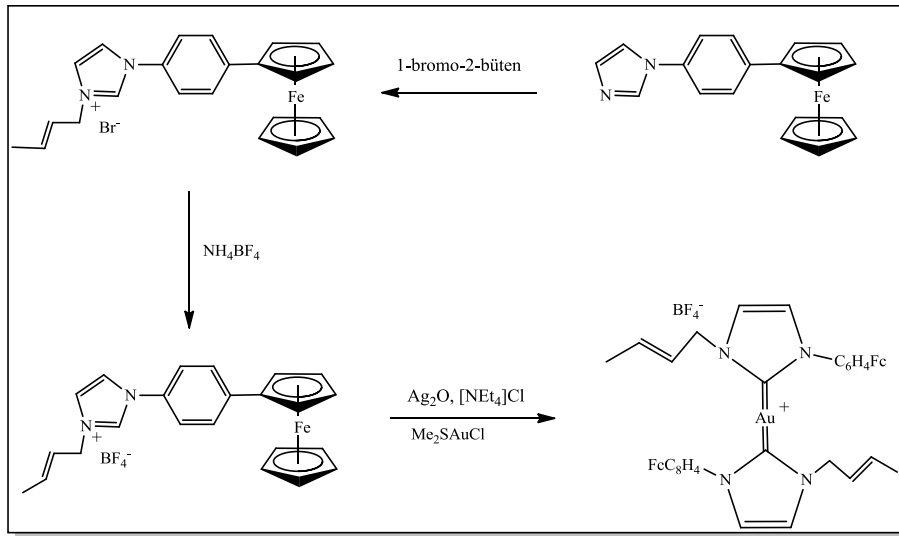
Katalizör olarak NHC komplekslerinin aktivitesi ve seçiciliği; 1,3-imidazol-2-iliden süstitüentlerinin elektronik ve sterik özellikleri değiştirilerek artırılabilir. Organik süstitüentler kapsamlı olarak araştırılırken ferrosenil süstitüenti aynı derecede dikkat çekmemektedir. Sterik olarak ferrosenil, sahip olduğu silindirik şekli ile hacimli bir grubu temsil ederken; aynı zamanda elektronik olarak ferrosenin güçlü donör özelliği sayesinde elektronca-fakir karbenin kararlı kılınmasına yardımcı olabilir (Bildstein vd., 1999a,c).

1998 yılında Bildstein vd. uygun imidazolium öncüllerinin *in situ* deprotonasyonu ile tek dişli ferrosenil süstitüentli imidazoliden ve benzimidazoliden ligantlarını içeren W(0), Pd(II) ve Hg(II)'nın NHC komplekslerinin sentezine öncülük etmiştir (Bildstein vd., 1999a). İlerleyen yıllarda aynı grup W(0), Pd(II) ve Hg(II)'nın *N*-ferrosenil-*N'*-metil süstitüentli benzimidazolidin karben komplekslerini sentezlemiştir (Bildstein vd., 1999c) (Şekil 2.16).



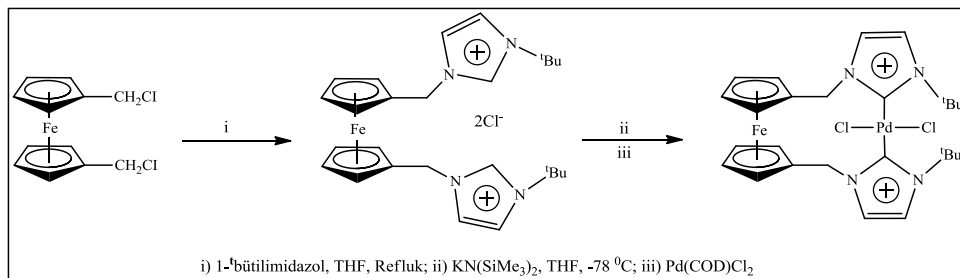
Şekil 2.16. Seçilmiş ferrosenil karben kompleksleri

Horvath vd. tarafından yapılan çalışmada, bis(karben)Au(I)ferrosenilfenil kompleksinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ferrosenilfenil imidazolyum tuzu Ag_2O ile muamele edilmiş ve ardından karben ligandının, istenilen Au(I) karben kompleksinin oluşumu için $(CH_3)_2SAuCl$ 'ye transferi sağlanmıştır (Horvath vd., 2008) (Şekil 2.17).



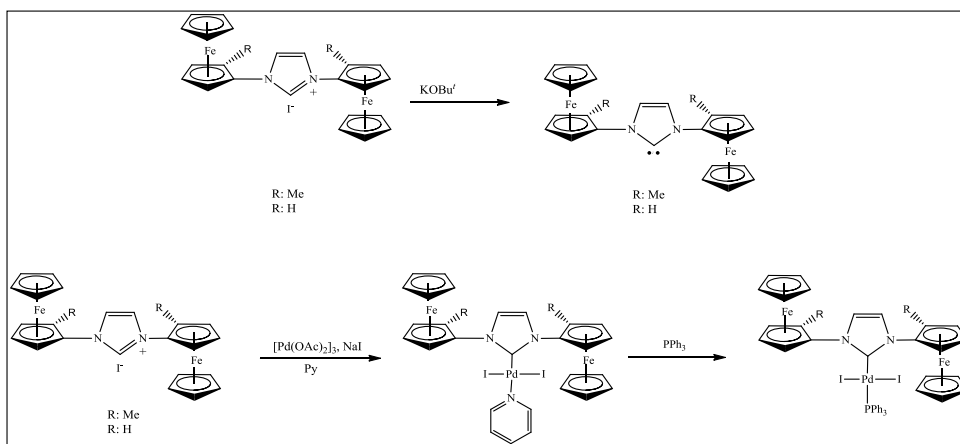
Şekil 2.17. Au(I)ferrosenil karben kompleksinin sentezi

Bidentat ferrosenil NHC kompleksi; imidazolyum tuzunun KHMDS ile *in situ* deprotonasyonu ve ardından $[PdCl_2(COD)]$ ile reaksiyona girmesi ile sentezlenmiştir. Pd(II) karben kompleksinin *trans* geometride olduğu kabul edilmektedir (Coleman vd., 2005) (Şekil 2.18).



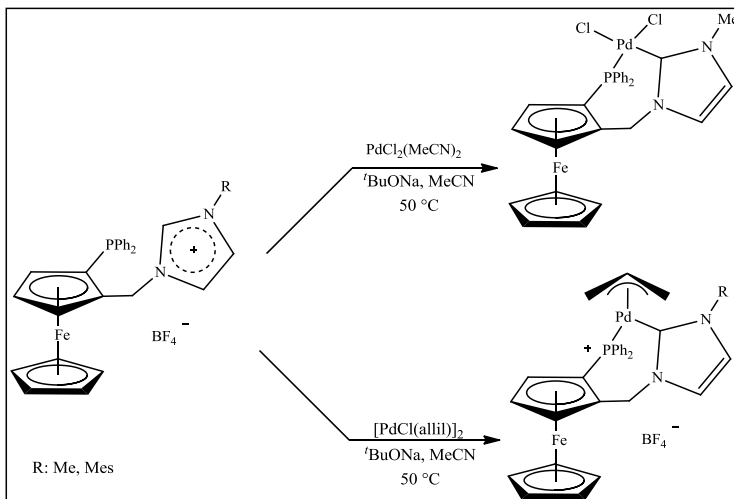
Şekil 2.18. Bidentat ferrosenil NHC Pd(II) kompleksinin sentezi

Bretogg vd., pentan çözgeninde K^tOBu ile N-ferrosenilimidazolyum tuzunu etkileştirerek, N-ferrosenil bağlı N-Heterosiklik karbenin sentezini gerçekleştirmişlerdir. N-ferrosenilimidazolyum tuzu, [Pd(OAc)₂]₃ ve piridin ile muamele edilerek *trans* piridin süstitüyenli Pd(II) kompleksi sentezlenmiştir. Kompleks trifenilfosfin ile etkileştirilmiş ve *trans*-trifenilfosfin Pd(II) karben kompleksine dönüştürülmüştür (Bretogg vd., 2005) (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. N-ferrosenil NHC'nin ve N-ferrosenil NHC Pd(II) kompleksinin sentezi

Debono vd. tarafından yapılan çalışmada düzlemsel kiral ferrosenil fosfin-NHC ligandları içeren Pd kompleksleri sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin aktivitesi asimetrik Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunda test edilmiştir. Arilboronik asitler ile arilbromürler arasında gerçekleşen asimetrik eşleşme reaksiyonunda yüksek verimler ve düşük katalizör miktarlarında bile (0.1-0.5 mol %) %42'nin üzerinde enantioseçicilik değeri elde edilmiştir (Debono vd., 2010) (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Düzlemsel-kiral ferrosenil fosfin-NHC ligandlarını içeren Pd komplekslerinin sentezi

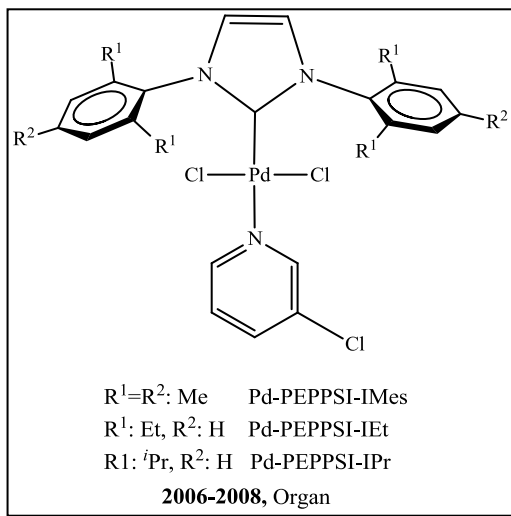
2.6. PEPPSI-Tip (Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation, Stabilization and Initiation) Pd-NHC Kompleksleri

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

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

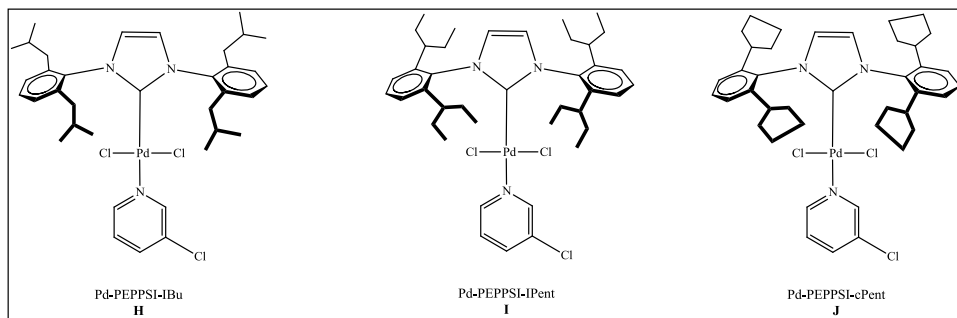
Kolaylığı ile dikkat çeken bu yöntemde 3-klorpiridin içerisinde imidazolyum tuzunun, K₂CO₃ ve PdCl₂ ile 110 °C'de kaynatılmasıyla oluşan metal

komplekslerine "**Birinci Nesil Pd-PEPPSI**" adı verilmiştir. Bu komplekslerin C-C çapraz-eşleşme reaksiyonlarında oldukça yüksek katalitik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir (Organ vd., 2006). Sonrasında bu yöntem Pd-NHC komplekslerinin sentezi için yaygın kullanılan bir yöntem haline gelmiştir (Çalimsiz ve Organ, 2011) (Kekse vd., 2012) (Yang vd., 2012) (Şekil 2.21).



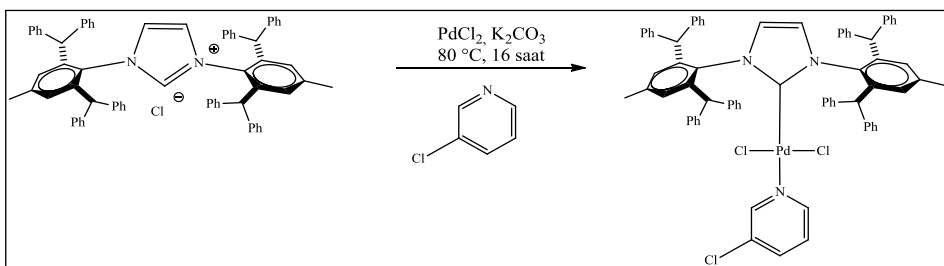
Şekil 2.21. Birinci nesil Pd-PEPPSI kompleksleri

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, NHC'lerin N-fenil gruplarının *orto*-konumlarında hacimli grupların bulunması durumunda katalitik aktiviteyi daha da artırdıkları rapor edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda "**İkinci Nesil Pd-PEPPSI**" kompleksleri olarak adlandırılan, Pd-PEPPSI-IBu (**H**), Pd-PEPPSI-IPent (**I**) ve Pd-PEPPSI-cPent (**J**) yapıları sentezlenmiştir (Organ vd., 2006; Organ vd., 2009) (Şekil 2.22).



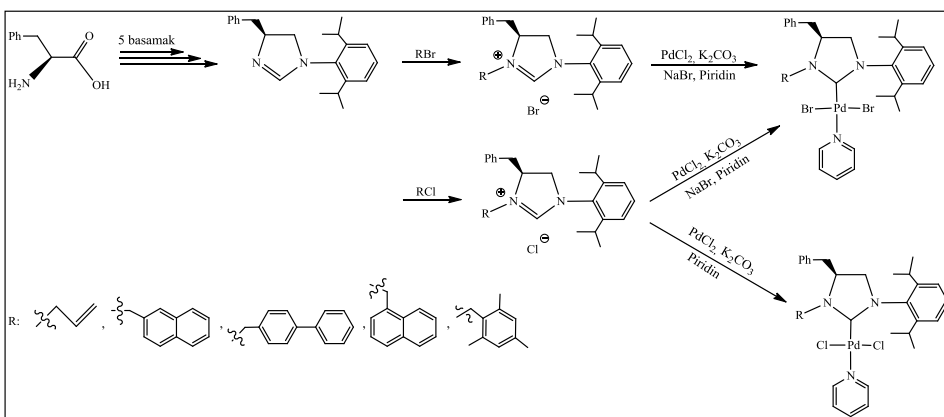
Şekil 2.22. İkinci nesil Pd-PEPPSI kompleksleri

Chartoire vd. tarafından yapılan çalışmada, hacimli ama esnek sübstitüentli NHC ligandını içeren Pd-PEPPSI kompleksi sentezlenmiş ve bu kompleksin oda koşullarında Buchwald-Hartwig aminasyon reaksiyonundaki katalitik aktivitesi incelenmiştir. Bu kompleksin aktivitesinin, birinci ve ikinci nesil PEPPSI-tip kompleksler kadar yüksek olduğu rapor edilmiştir (Chartoire vd., 2012) (Şekil 2.23).



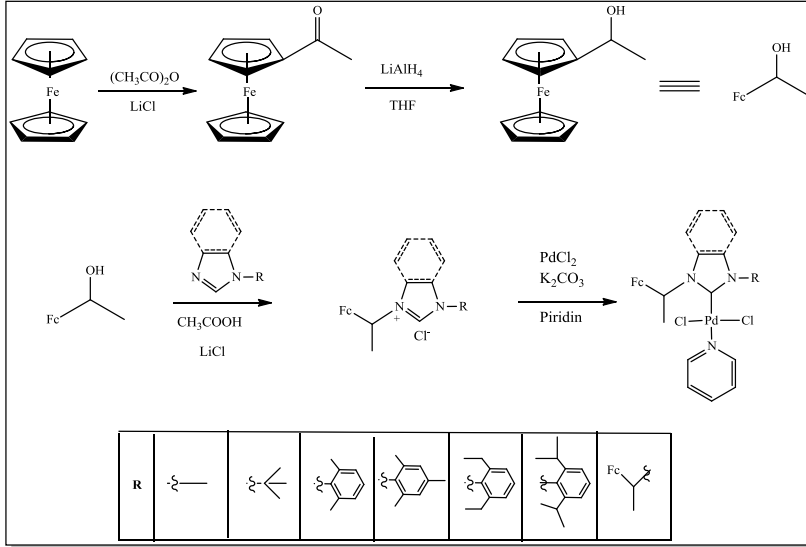
Şekil 2.23. Hacimli ama esnek sübstitüentli NHC ligandını içeren Pd-PEPPSI kompleksinin sentezi

Yang vd. tarafından yapılan çalışmada, L-fenilalaninden türeyen bir seri yeni kiral NHC öncülü ve bu ligandların kiral PEPPSI kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerin Sonogashira eşleşme reaksiyonundaki aktivitesinin yüksek olduğu rapor edilmiştir (Yang vd., 2012) (Şekil 2.24).



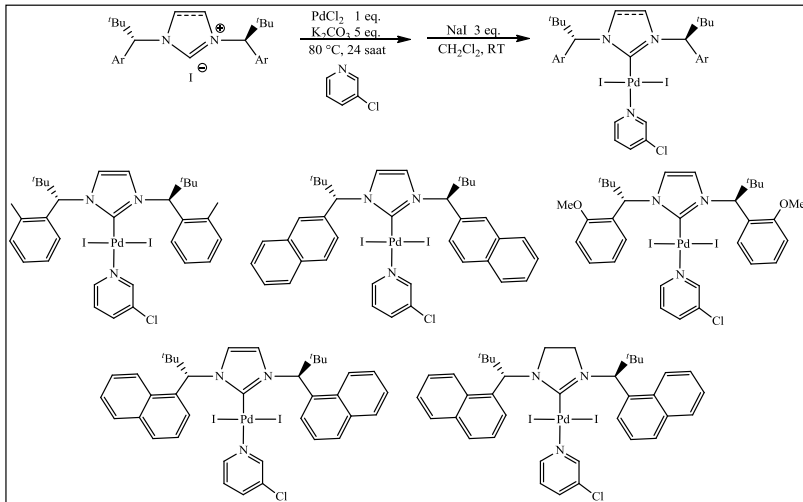
Şekil 2.24. Kiral NHC ligandlarının ve Pd-PEPPSI kompleksinin sentezi

He vd. tarafından yapılan çalışmada farklı N-sübstitüentli ferrosenil içeren NHC ligandlarının sentezi ve yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve PEPPSI-tip paladyum kompleksleri sentezlenmiştir (He vd., 2013) (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. Ferrosenil süstitüveli PEPPSI-tip NHC paladyum komplekslerinin sentezi

Benhamou vd. 2,2-dimetil-1-(*o*-süstitüveli aril)-propan-1-amin içeren kiral hacimli NHC ligandlarını ve bu ligandları içeren kiral PEPPSI komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri kiral PEPPSI komplekslerinin katalitik aktivitesini Suzuki-Miyaura reaksiyonunda incelemişlerdir (Benhamou vd., 2014) (Şekil 2.26).

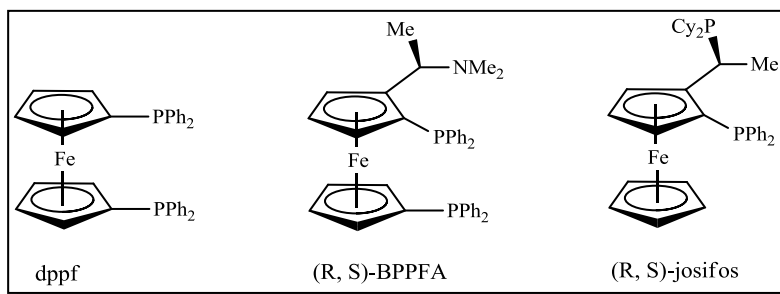


Şekil 2.26. Kiral NHC içeren PEPPSI komplekslerinin sentezi

2.7. Homojen Kataliz Uygulamaları

2.7.1. Ferrosenin Homojen Katalizdeki Uygulamaları

Ferrosenil türevlerinin katalizdeki kullanımı yaygınlaşmaktadır. Örneğin ferrosenilfosfinlere çeşitli organik dönüşümlerde başvurulmaktadır. Ayrıca çeşitli katalitik proseslerde 1,1'-Bis(difenilfosfin)ferrosen (dppf) yaygın olarak kullanılmaktadır (Stepnicka, 2008; Togni ve Hayashi, 1995). Katalizde en yaygın kullanılan ferrosenil fosfinler Şekil 2.27'de görülmektedir.



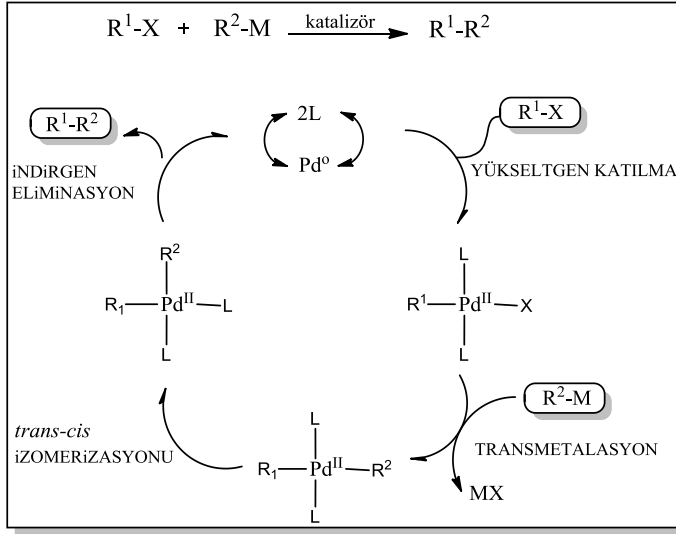
Şekil 2.27. Ferrosenil difosfino ligandları

Katalizde ferrosenilfosfinlerin pek çok avantajı vardır:

- Kararlı olması ve kolay işlenebilmeleri,
- Kimyasal modifikasyon aracılığıyla elektronik ve sterik özelliklerinin kolaylıkla ayarlanabilmeleri,
- Çeşitli oksidasyon basamakları ve koordinasyon geometrilerinde pek çok geçiş metalleri ile kompleks oluşturabilmeleri,
- Ligand iskeletindeki diğer kiral merkezler ile ferrosen kısmındaki düzlemsel kiraliteyi birleştirme yeteneğinde olmaları (Doherty vd., 2002) .

Organoboronik asitler ile halojenürler arasındaki Suzuki-Miyuara çapraz-eşleşme reaksiyonu dppf tarafından başarılı bir şekilde katalizlenmektedir. dppf destekli sistem, brombenzen ve aktif 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asit arasındaki eşleşme reaksiyonunda yüksek aktivite ve seçicilik göstermiştir (Doherty vd., 2002).

Eşleşme reaksiyonlarının mekanizması dört temel basamaktan oluşur: (i) aril halojenürlerin paladyum türlerine yükseltgen katılması, (ii) aril boratların transmetalasyonu ile *trans*-diaryl paladyum komplekslerinin oluşması, (iii) oluşan paladyum kompleksinin *trans-cis* izomerisasyonu, (iv) biarillerin indirgen eliminasyonu ve katalizörün rejenerasyonu (Şekil 2.28).

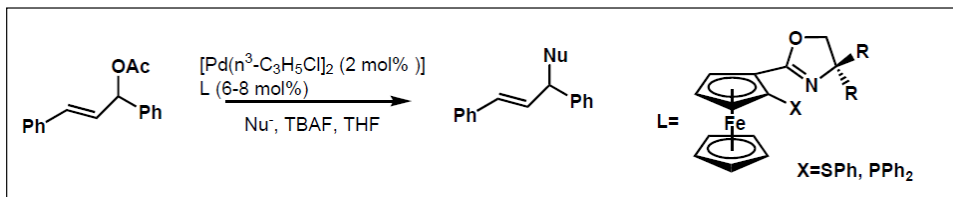


Şekil 2.28. Suzuki Eşleşme Reaksiyonlarının Genel Mekanizması

dppf'nin kullanıldığı diğer eşleşme reaksiyonları Rh, Pd ve Ni komplekslerinin kullanıldığı Kumada-Hayashi (Hayashi vd., 1984), Heck (Hansen ve Skrydstrup, 2005) ve Stille (Echavamen ve Stille, 1988) reaksiyonlarıdır. C-C eşleşme reaksiyonları dışında dppf'nin ligand olarak başarılı bir şekilde kullanıldığı diğer reaksiyonlar ise hidroformilasyon (Saidi vd., 2008; Saidi vd., 2009), hidrojenasyon (Raghunath vd., 2005) ve hidroaminasyondur (Johns vd., 2006).

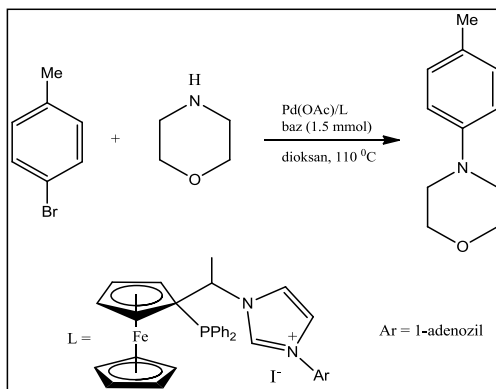
Daha önceden bahsedildiği üzere, dppf'nin bu başarısı diğer ferrosen türevlerinin gelişiminde ilham kaynağı olmuştur. Hem fosfor hem de azot, kükürt ve oksijen gibi diğer donör ligandları içeren hibrit ligand sistemlerinin gelişimi, donör ligandın elektronik ve sterik özelliklerine bağlı olarak koordinasyonda ince ayarlar yapmaya olanak sağlamaktadır. Bunun yanı sıra fonksiyonel gruplardaki farklılıklardan kaynaklanan aktivitedeki değişim yeni ligand sistemlerinin araştırılmasına yol açmıştır (Onyancha, 2010).

You vd. tarafından yapılan bir çalışmada paladyum katalizli asimetrik allilik süstitüsyon reaksiyonunda ligand olarak ferrosenil oksazolinin tiyoeter ve fosfino türevleri kullanılmıştır. Bu reaksiyonda S,N- ve P,N-ligandlarının enantiyo seçiciliği sırasıyla %98 ve %95'e ulaşmıştır (You vd., 2002) (Şekil 2.29).



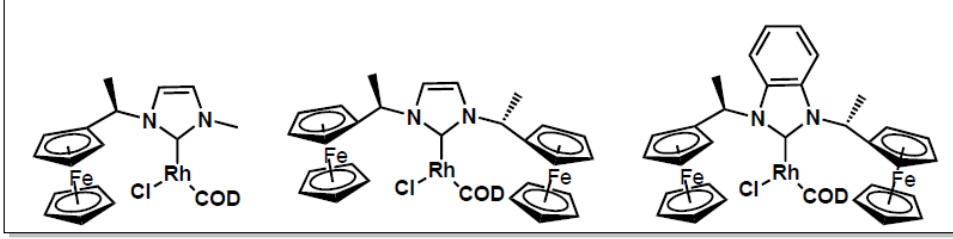
Şekil 2.29. Asimetrik allilik süstitüsyonda kullanılan ferrosenil S,N- ve P,N-ligandları

Shi vd. tarafından yapılan çalışmada, 1-(2-difenilfosfinoferrosenil)etil-3-süstitüyentli imidazolyum iyodürlerinin sentezi rapor edilmiştir. Bu hibrit bidentat ligandlar aril halojenürlerin paladyum katalizli Buchwald-Hartwig aminasyonunda kullanılmıştır (Shi vd., 2008) (Şekil 2.30).



Şekil 2.30. 1-(2-difenilfosfino ferrosenil)etil-3-süstitüyentli imidazolyum tuzu tarafından katalizlenen Buchwald-Hartwig aminasyonu

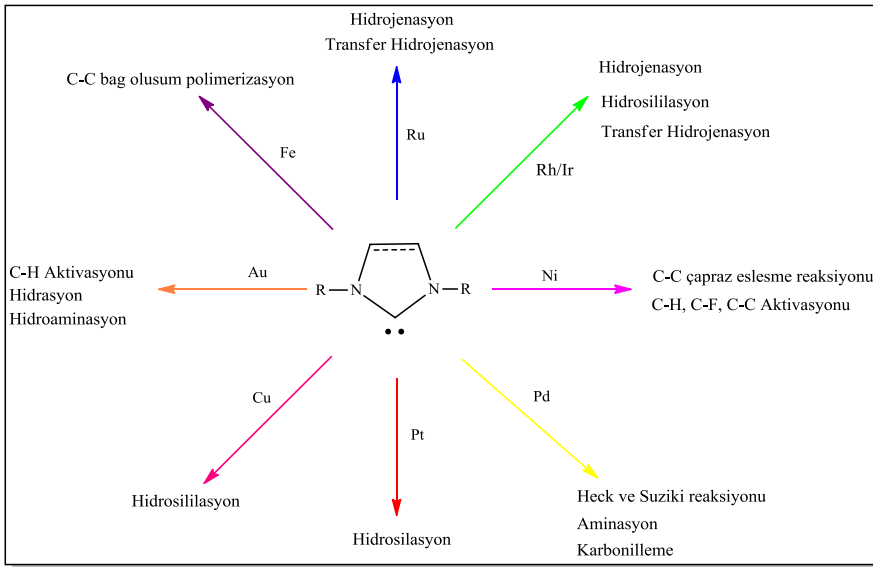
Ferrosenil imidazolyum karben kompleksleri katalizör olarak çeşitli organik dönüşümlerde araştırılmaktadır. Seo vd. tarafından yapılan çalışmada bir seri monodentat ferrosenil NHC kompleksleri sentezlenmiş ve 4-metilasetofenonun katalitik indirgenmesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Katalizör olarak kullanılan kompleksler yüksek verime ulaşmalarına rağmen, düşük stereoseçicilik göstermişlerdir (Seo vd., 2003) (Şekil 2.31).



Şekil 2.31. 4-Metilasetofenonun katalitik hidrojenasyonunda kullanılan ferrosenil-NHC-Rh kompleksleri

2.7.2. NHC Geçiş Metal Komplekslerinin Homojen Katalizdeki Uygulamaları

NHC-geçiş metal kompleksleri; C-C çapraz-eşleşme reaksiyonları (Suzuki-Miyaura, Heck, Sonogashira, Stille ve Kumada), Buchwald-Hartwig reaksiyonu, amidlerin α -arilasyonu, hidrojenasyon, hidrosililasyon ve olefin polimerizasyon gibi birçok reaksiyon için oldukça yüksek katalitik aktivite göstermektedir (Normand ve Cavell, 2008; Diez-Gonzalez vd., 2009) (Şekil 2.32).



Şekil 2.32. M-NHC katalizli eşleşme reaksiyonlarının genel gösterimi

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

3. MATERYAL VE YÖNTEM

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

Kimyasallar: Ferrosen, 2,4,6-trimetilanilin, 4-bütülanilin, 2,4-dimetilanilin, 2,4-dimetilanilin, 4-metilanilin, 4-metoksianilin, mesitilen, 2,3,5,6-tetrametilbenzen, pentametilbenzen, 1-bütülimidazol, lityum alüminyum hidrür, lityum klorür, glioksal, formaldehit, paraformaldehit, paladyum(II) klorür, amonyum klorür, piridin, sülfür, potasyum tersiyer bütoksit, tetrahidrofuran, asetik anhidrit, asetik asit, fosforik asit, bakır(II) sülfat, potasyum hidroksit, potasyum karbonat, metil alkol, diklorometan, kloroform, dietileter, hekzan, Alfa Aesar, Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka firmalarından temin edilmiştir.

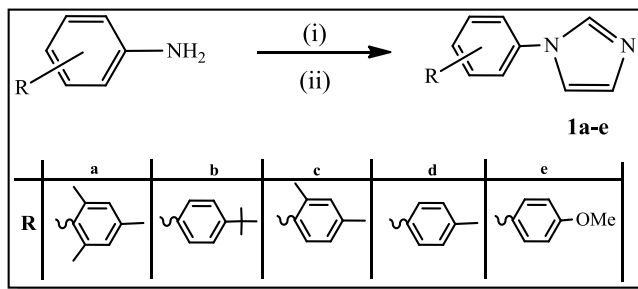
Cihazlar: ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları, “Varian 400 MHz” model cihaz kullanılarak alınmıştır. X-ışınları kırınımı ölçümleri Mo-K α monokromatlı grafit ile STOE IPDS II difraktometresi ile alınmıştır. Deneysel çalışmalar esnasında tartım işlemleri “GD603 Sartorius” marka analitik terazide yapılmıştır. Erime noktası tayini için “Stuart SMP30” marka cihaz kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda manyetik karıştırıcı olarak “Heidolph MR” kullanılmıştır. Solvent uzaklaştırma işlemleri vakum hattının yanı sıra “Heidolph Hei-Advantage” evaporatör cihazı ile yapılmıştır.

Kristal Yapı Analizi: X-ışını verileri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde bulunan, STOE IPDS II difraktometresi ile toplanmıştır. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla *X-AREA* [Stoe, Cie, X-AREA Version 1.18 and X-RED32 Version 1.04, Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, 2002] ve *X-RED32* (Stoe, Cie, X-AREA Version 1.18 and X-RED32 Version 1.04, Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, 2002) programları kullanılmıştır. Toplanan verilere gerekli düzeltmeler uygulandıktan sonra, *SHELXS2013* (Sheldrick, 2008) programı ile direkt yöntemler kullanılarak moleküler yapılar belirlenmiş, atomik parametreler ise *SHELXL2013* (Sheldrick, 2008) programı ile

en küçük kareler yöntemi uygulanarak arıtılmıştır. Yapı çözümü ve arıtım işlemi bittikten sonra moleküler çizimler için *ORTEP-3* (Farrugia, 1997) programı, hesaplamalar için ise *WinGX* (Farrugia, 2012) ve *PLATON* (Spek, 2009) programları kullanılmıştır.

3.1. N-sübstitüentli İmidazol Türevlerinin Sentezi (1a-e)

N-sübstitüentli imidazol türevleri (**1a-e**) literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Zeng vd., 2010). Bir balon içerisinde ayrı ayrı 2,4,6-trimetilanilin/4-^tbütilanilin/2,4-dimetilanilin/4-metilanilin/4-metoksianilin (10.0 mmol) ve glioksal (10.0 mmol) konulup, üzerine MeOH (10.0 mL) eklenerek 16 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sarı renkli heterojen reaksiyon karışımına sulu formaldehit (20.0 mmol) ve NH₄Cl (20.0 mmol) ilave edilip üzerine MeOH (40.0 mL) eklendi. Bu karışım 1 saat reflux edildi. Refluks sonunda karışıma H₃PO₄ (20.0 mmol) ilave edilip 8 saat reflux edildi. Bu süre sonunda çözgen vakumda uzaklaştırıldı. Kalan madde üzerine buz (30.0 g) ilave edilerek, %40'luk KOH ile pH 9'a ayarlandı. Karışım Et₂O ile (5x20.0 mL) ekstrakte edildi. Organik faz alınıp MgSO₄ ile kurutulup, vakumda uzaklaştırıldı. Geriye kalan madde CH₂Cl₂ ile çözülüp silikadan geçirilerek saflaştırıldı. **1a** dışındakiler viskoz yapıdadır (Şekil 3.1).



Reaktifler ve Koşullar: (i) (CHO)₂, MeOH, 25 °C, 16 saat;
(ii) HCHO, NH₄Cl, %85H₃PO₄, 65 °C, 8 saat

Şekil 3.1. N-sübstitüentli imidazol türevlerinin genel sentezi

3.1.1. N-(2,4,6-trimetilfenil)-1H-imidazol (1a)

- **Verim:** %57 (1.06 g).
- **e.n.:** 98.0 °C.
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 1.97 [s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃-*o*-CH₃]; 2.32 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃-*p*-CH₃]; 6.86 [s, 1H, NCHCHN]; 6.94 [s, 2H, C₆H₂(CH₃)₃]; 7.20 [s, 1H, NCHCHN]; 7.40 [s, 1H, NCHN].

3.1.2. *N*-(4-*t*-bütilfenil)-1*H*-imidazol (1b)

- **Verim:** %60 (1.28 g).
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 1.35 [s, 9H, C₆H₄(CH₃)₃-*p*-(CH₃)₃]; 7.18[s, 1H, NCHCHN]; 7.24 [s, 1H, NCHCHN]; 7.30 [d, *J* = 7.0 Hz, 2H, C₆H₄(CH₃)₃-*p*-(CH₃)₃]; 7.48 [d, *J* = 6.6 Hz, 2H, C₆H₄(CH₃)₃-*p*-(CH₃)₃]; 7.81 [s, 1H, NCHN].

3.1.3. *N*-(2,4-dimetilfenil)-1*H*-imidazol (1c)

- **Verim:** %55 (1.15 g).
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 2.11 [s, 3H, C₆H₃(CH₃)₂-*o*-CH₃]; 2.35 [s, 3H, C₆H₃(CH₃)₂-*p*-CH₃]; 7.00 [t, *J* = 1.2 Hz, 1H, NCHCHN]; 7.06-7.07 [m, 2H, C₆H₂(CH₃)₃]; 7.11 [s, 1H, C₆H₂(CH₃)₃]; 7.16 [t, *J* = 1.2 Hz, 1H, NCHCHN]; 7.52 [s, 1H, NCHN].

3.1.4. *N*-(4-metilfenil)-1*H*-imidazol (1d)

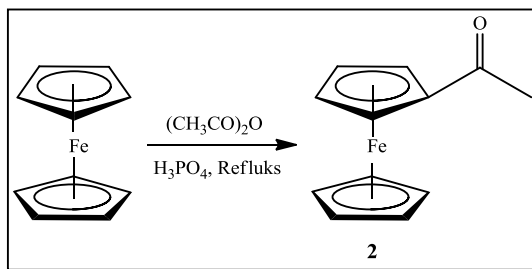
- **Verim:** %62 (1.83 g).
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 2.38 [s, 3H, C₆H₄-*p*-CH₃]; 7.17 [t, *J* = 1.4 Hz, 1H, NCHCHN]; 7.23 [t, *J* = 1.4 Hz, 1H, NCHCHN]; 7.25 [s, 4H, C₆H₄-*p*-CH₃]; 7.79 [s, 1H, NCHN].

3.1.5. *N*-(4-metoksifenil)-1*H*-imidazol (1e)

- **Verim:** %58 (1.6 g).
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 3.83 [s, 3H, C₆H₄-*p*-OCH₃]; 6.95 [d, *J* = 2.4 Hz, 1H, C₆H₄-*p*-OCH₃]; 6.98 [d, *J* = 2.4 Hz, 1H, C₆H₄-*p*-OCH₃]; 7.16-7.17 [m, 1H, NCHCHN]; 7.18-7.19 [m, 1H, NCHCHN]; 7.27 [d, *J* = 2.4 Hz, 1H, C₆H₄-*p*-OCH₃]; 7.29 [d, *J* = 2.4 Hz, 1H, C₆H₄-*p*-OCH₃]; 7.74 [s, 1H, NCHN].

3.2. Asetilferrosen Sentezi (2)

Bir Schlenk içerisinde ferrosen (0.5 g, 1.0 mmol) ve asetik anhidrit (5.5 mL, 22 mmol) konuldu ve 10 dakika kaynatıldı. Üzerine yavaş yavaş 1 mL H₃PO₄ ilave edilip 60 °C'de 20 dakika refluks yapıldı. Daha sonra oda sıcaklığına gelen reaksiyon karışımı üzerine buz (40 g) ilave edilerek 6 M'lık NaOH ile pH 7'e ayarlandı. Sarı renkli katı ürün çöktü. Trompta süzülüp bol hekzan ile yıkandı ve kurutuldu. Ürün CH₂Cl₂/Et₂O'de kristallendirildi (Şekil 3.2).

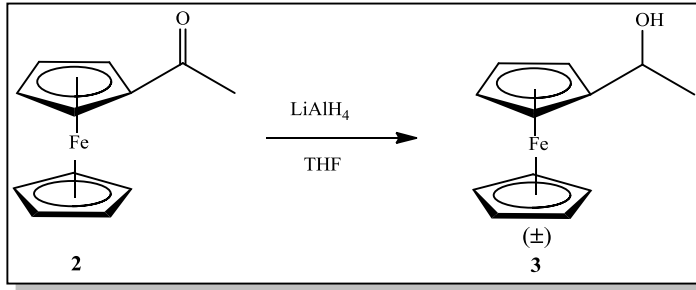


Şekil 3.2. Asetilferrosen sentezi

- **Verim:** %60 (0,37g).
- **e.n.:** 63 °C.
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 2.38 [s, 3H, FcCO(CH₃)]; 4.19 [s, 5H, Fc-H]; 4.48 [s, 2H, Fc-H]; 4.76 [s, 2H, Fc-H]

3.3. 1-Ferroseniletanol Sentezi (3)

Asetilferrosen **2** (0.5 g, 1.0 mmol), kuru Et₂O (4.0 mL) içerisinde çözüldü ve 0 °C'ye soğutuldu. Bu karışım 10 dakika 0 °C'de karıştırıldıktan sonra üzerine Et₂O çözgeninde hazırlanan LiAlH₄ (0.13 g, 1.5 mmol) çözeltisi eklendi. Dört saat sonra reaksiyon karışımına H₂O (10.0 mL) eklenerek Et₂O (2x10.0 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz alınıp MgSO₄ ile kurutuldu. Oluşan ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (eter/hekzan: 1:1) (Şekil 3.3).

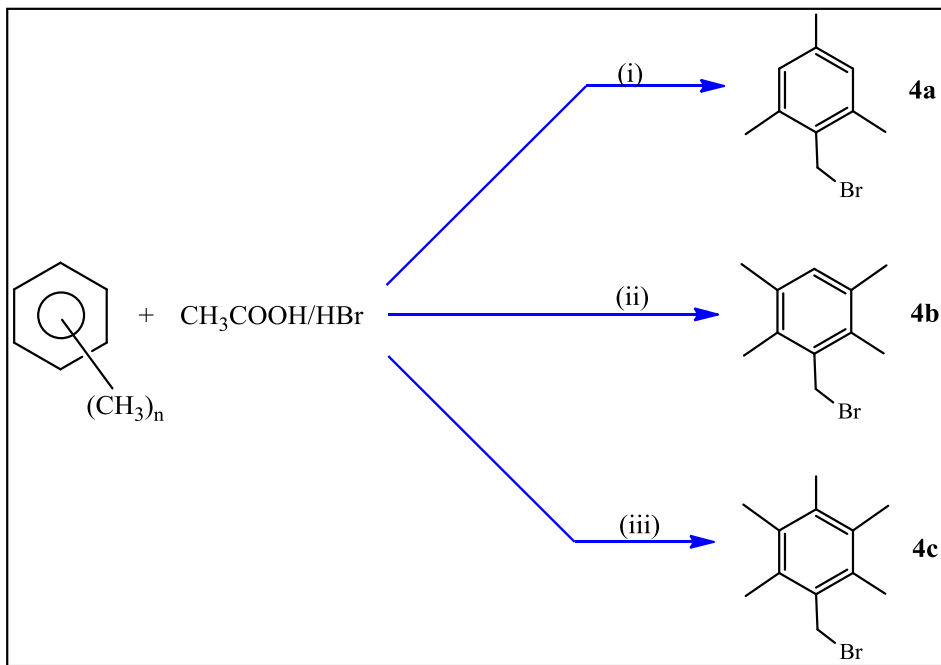


Şekil 3.3. Ferroseniletanol sentezi

- **Verim:** %90 (0,45g).
- **e.n.:** 72 °C.
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 1.90 [d, *J* = 4.29 Hz, 3H, FcCHCH₃]; 4.14-4.15 [m, 2H, Fc-H]; 4.18 [s, 5H, Fc-H]; 4.2 [dd, *J* = 1.95 Hz, *J* = 3.90 Hz, 2H, Fc-H]; 4.5 [m, 1H, FcCHCH₃];

3.4. Benzilbromür türevlerinin Sentezi (4a-c)

Aşağıdaki tepkimede gösterilen süstitüye benzilbromür türevleri ilgili literatüre göre sentezlenmiştir (van der Made, 1993) (Şekil 3.4).



Reaktifler ve Koşullar: (i) 2,4,6-trimetilbenzen, CH_3COOH , $50\text{ }^\circ C$;
(ii) 2,3,5,6-tetrametilbenzen, CH_3COOH , $80\text{ }^\circ C$; (iii) 2,3,4,5,6-pentametilbenzen,
 CH_3COOH , $50\text{ }^\circ C$

Şekil 3.4. Benzilbromür türevlerinin Sentezi

3.4.1. 2,4,6-trimetilbenzilbromür (4a)

Çeker ocakta mezitilen (6.9 ml, 50.0 mmol), paraformaldehit (1.5 g, 50.0 mmol), HOAc (2.86 mL, 50.0 mmol) bir balona konuldu. Biraz karıştırıldıktan sonra hızlı bir şekilde HBr/HOAc çözeltisi (10.0 mL, % 31) eklendi. Sıcaklık $40\text{-}50\text{ }^\circ C$ 'de sabit tutularak 2 saat karıştırıldı. 2 saat sonunda sıcak çözelti, saf su (30 mL) bulunan behere döküldü. Beyaz katı oluştu. Trompta süzülüp bol saf su ile yıkandı ve kurutuldu.

- **Verim:** %90 (9.59 g).
- **e.n.:** 50.0 °C.
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 2.28 [s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃-*o*-CH₃]; 2.40 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃-*p*-CH₃]; 4.58 [s, 2H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 6.87 [s, 2H, C₆H₂(CH₃)₃].

3.4.2. 2,3,5,6-tetrametilbenzilbromür (4b)

Çeker ocakta bir balon içine 2,3,5,6-tetrametilbenzen (13.42 g, 100.0 mmol) koyulup sıcak HOAc'de (50.0 mL) çözüldü. Üzerine paraformaldehit (3.08 g, 100.0 mmol) ve HBr/HOAc çözeltisi (20.0 mL, %31) ilave edildi. Sıcaklık 70-80 °C'de sabit tutularak 2 saat karıştırıldı. 2 saat sonunda sıcak çözelti, saf su (30 mL) bulunan behere döküldü. Beyaz katı oluştu. Trompta süzülüp bol saf su ile yıkandı ve kurutuldu.

- **Verim:** %80 (18.18 g).
- **e.n.:** 85.0 °C.
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 2.31 [s, 6H, C₆H(CH₃)₄-*o*-CH₃]; 2.36 [s, 6H, C₆H(CH₃)₄-*m*-CH₃]; 4.68 [s, 2H, CH₂C₆H(CH₃)₄]; 7.01 [s, 1H, C₆H(CH₃)₄].

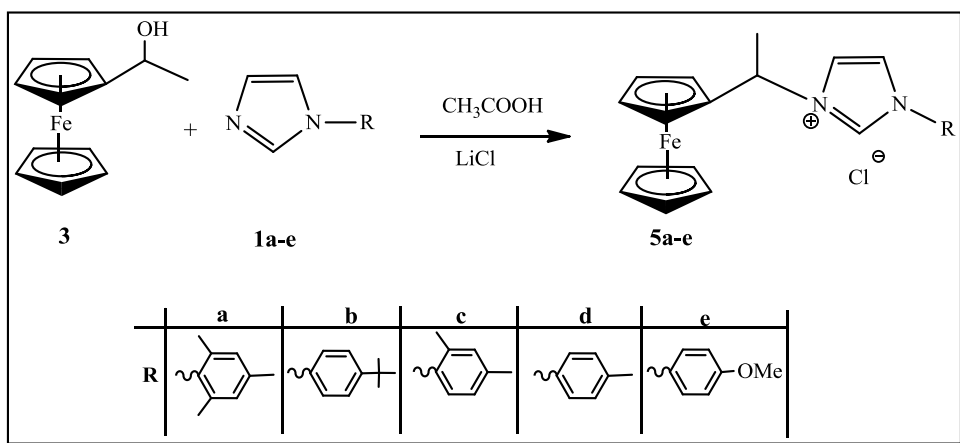
3.4.3. 2,3,4,5,6-pentametilbenzilbromür (4c)

Çeker ocakta bir balon içine 2,3,4,5,6-pentametilbenzen (14.9 g, 100.0 mmol) koyulup sıcak HOAc'de (50.0 mL) çözüldü. Üzerine paraformaldehit (3.08 g, 100.0 mmol) ve HBr/HOAc çözeltisi (20.0 mL, %31) ilave edildi. Sıcaklık 40-50 °C'de sabit tutularak 2 saat karıştırıldı. 2 saat sonunda sıcak çözelti, saf su (30 mL) bulunan behere döküldü. Beyaz katı oluştu. Trompta süzülüp bol saf su ile yıkandı ve kurutuldu.

- **Verim:** %97 (23.40 g).
- **e.n.:** 96.0 °C.
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 2.25 [s, 6H, C₆(CH₃)₅-*o*-CH₃]; 2.26 [s, 6H, C₆(CH₃)₅-*m*-CH₃]; [s, 3H, C₆(CH₃)₅-*p*-CH₃]; 4.68 [s, 2H, CH₂C₆(CH₃)₅].

3.5. *N*-ferroseniletil Sübstitüentli Karben Öncüllerinin Sentezi (5a-e)

Bir Schlenk içine 1-ferroseniletanol (1.0 mmol) ve *N*-sübstitüentli imidazol türevi (1a-e, 1.1 mmol) konuldu. Üzerine CH₃COOH (3.0 mL) ilave edilip 60 °C'de 7 saat ısıtıldı. Daha sonra oda sıcaklığına gelen reaksiyon karışımında bulunan tüm uçucu bileşenler vakumda uzaklaştırıldı. Geriye kalan madde üzerine MeOH çözgeninde hazırlanan LiCl (4.0 mmol) çözeltisi eklenip bir gün karıştırıldı. Bir günün sonunda çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan madde CH₂Cl₂'de çözülüp, süzülerek safsızlıklar uzaklaştırıldı. Ürün CH₂Cl₂/Et₂O'den kristallendirildi. Elde edilen tuzlar oda sıcaklığında sıvı haldedir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. *N*-Ferroseniletil sübstitüentli NHC ligandlarının sentezi

3.5.1. *N*-ferroseniletil-*N'*-(2,4,6-trimetilfenil)imidazolyum klorür (5a)

- **Verim:** % 62 (0.27 g).
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, DMSO):** 1.97 [s, 9H, C₆H₂(CH₃)₃-*o,p*-(CH₃)]; 2.30 [s, 3H, FcCHCH₃]; 4.23 [s, 5H, Fc-*H*]; 4.39 [s, 2H, Fc-*H*]; 4.44 [s, 2H, Fc-*H*]; 5.68-5.82 [m, 1H, FcCHCH₃]; 7.11 [d, *J* = 6.7 Hz, 2H, C₆H₂(CH₃)₃]; 7.92 [s, 1H, NCHCHN]; 8.18 [s, 1H, NCHCHN]; 9.87 [s, 1H, NCHN].
- **¹³C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, DMSO):** 16.8 [C₆H₂(CH₃)₃-*o*-(CH₃)]; 16.9 [C₆H₂(CH₃)₃-*o*-(CH₃)]; 20.2 [C₆H₂(CH₃)₃-*p*-(CH₃)]; 21.1 [FcCHCH₃]; 55.8 [FcCHCH₃]; 65.9 [Fc-C]; 67.3 [Fc-C]; 68.1 [Fc-C]; 68.6 [Fc-C]; 68.8 [Fc-C]; 78.8 [Fc-C]; 79.1 [Fc-C]; 79.4 [Fc-C]; 87.3 [Fc-C]; 121.4 [NCHCHN]; 123.9 [NCHCHN]; 128.9 [C₆H₂(CH₃)₃]; 131.1 [C₆H₂(CH₃)₃]; 134.0 [C₆H₂(CH₃)₃]; 136.3 [C₆H₂(CH₃)₃]; 140.0 [NCHN].

3.5.2. *N*-ferroseniletil-*N'*-(4-^tbutilfenil)imidazolyum klorür (5b)

- **Verim:** %60 (1.07 g).
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, DMSO):** 1.30 [s, 9H, C₆H₄C(CH₃)₃]; 1.95 [d, *J* = 7.0 Hz, 3H, FcCHCH₃]; 4.22 [s, 5H, Fc-*H*]; 4.47 [s, 2H, Fc-*H*]; 4.53 [s, 2H, Fc-*H*]; 5.69 [q, *J* = 6.4 Hz, 1H, FcCHCH₃]; 7.61 [d, *J* = 8.2 Hz, 2H, C₆H₄C(CH₃)₃]; 7.75 [d, *J* = 8.6 Hz, 2H, C₆H₄C(CH₃)₃]; 8.10 [s, 1H, NCHCHN]; 8.31 [s, 1H, NCHCHN]; 10.24 [s, 1H, NCHN].
- **¹³C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, DMSO):** 19.9 [FcCHCH₃]; 30.9 [C₆H₄C(CH₃)₃]; 34.5 [C₆H₄C(CH₃)₃]; 55.9 [FcCHCH₃]; 66.2 [Fc-C]; 67.9 [Fc-C]; 68.2 [Fc-C]; 68.6 [Fc-C]; 68.8 [Fc-C]; 78.7 [Fc-C]; 79.1 [Fc-C]; 79.4 [Fc-C]; 87.0 [Fc-C]; 121.2 [NCHCHN]; 121.3 [NCHCHN]; 121.4 [C₆H₄C(CH₃)₃]; 126.7 [C₆H₄C(CH₃)₃]; 132.3 [C₆H₄C(CH₃)₃]; 134.0 [C₆H₄C(CH₃)₃]; 152.4 [NCHN].

3.5.3. *N*-ferroseniletil-*N'*-(2,4-dimetilfenil)imidazolyum klorür (5c)

- **Verim:** %55 (1.15 g).
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, DMSO):** 1.94 [d, *J* = 6.7 Hz, 3H, FcCHCH₃]; 2.14 [s, 3H, C₆H₃(CH₃)₂-*o*-(CH₃)]; 2.35 [s, 3H, C₆H₃(CH₃)₂-*p*-(CH₃)]; 4.22 [s, 5H, Fc-*H*]; 4.43 [s, 2H, Fc-*H*]; 4.48 [s, 2H, Fc-*H*]; 5.71-5.74 [m, 1H, FcCHCH₃]; 7.22 [d, *J* = 7.4 Hz, 1H, C₆H₃(CH₃)₂]; 7.29 [s, 1H, C₆H₃(CH₃)₂]; 7.38 [d, *J* = 7.2 Hz, 1H, C₆H₃(CH₃)₂]; 8.01 [s, 1H, NCHCHN]; 8.10 [s, 1H, NCHCHN]; 9.88 [s, 1H, NCHN].
- **¹³C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, DMSO):** 17.0 [C₆H₃(CH₃)₂-*o*-(CH₃)]; 20.2 [C₆H₃(CH₃)₂-*p*-(CH₃)]; 20.6 [FcCHCH₃]; 55.7 [FcCHCH₃]; 66.1 [Fc-C]; 67.6 [Fc-C]; 68.1 [Fc-C]; 68.6 [Fc-C]; 68.8 [Fc-C]; 78.7 [Fc-C]; 79.0 [Fc-C]; 79.4 [Fc-C]; 87.1 [Fc-C]; 120.8 [NCHCHN]; 123.8 [NCHCHN]; 126.1 [C₆H₃(CH₃)₂]; 127.6 [C₆H₃(CH₃)₂]; 131.8 [C₆H₃(CH₃)₂]; 132.7 [C₆H₃(CH₃)₂]; 140.2 [NCHN].

3.5.4. *N*-ferroseniletil-*N'*-(4-metilfenil)imidazolyum klorür (5d)

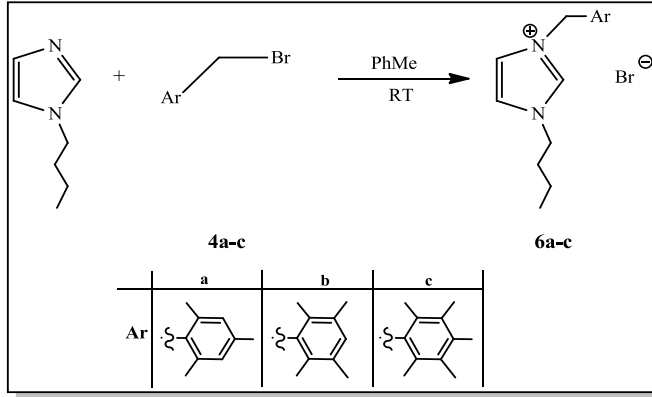
- **Verim:** %62 (1.83 g).
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, DMSO):** 1.95 [d, *J* = 6.7 Hz, 3H, FcCHCH₃]; 2.36 [s, 3H, C₆H₄-*p*-(CH₃)]; 4.21 [s, 5H, Fc-*H*]; 4.47 [s, 2H, Fc-*H*]; 4.53 [s, 2H, Fc-*H*]; 5.70-5.72 [m, 1H, FcCHCH₃]; 7.40 [d, *J* = 8.2 Hz 2H, , C₆H₄(CH₃)]; 7.72 [d, *J* = 8.2 Hz, 2H, C₆H₄(CH₃)]; 8.09 [s, 1H, NCHCHN]; 8.30 [s, 1H, NCHCHN]; 10.28 [s, 1H, NCHN].
- **¹³C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, DMSO):** 20.0 [C₆H₄-*p*-(CH₃)]; 20.6 [FcCHCH₃]; 56.0 [FcCHCH₃]; 66.2 [Fc-C]; 68.0 [Fc-C]; 68.2 [Fc-C]; 68.8 [Fc-C]; 78.9 [Fc-C]; 79.2 [Fc-C]; 79.4 [Fc-C]; 79.5 [Fc-C]; 87.0 [Fc-C]; 121.0 [NCHCHN]; 121.4 [NCHCHN]; 127.5 [C₆H₄(CH₃)]; 127.7 [C₆H₄(CH₃)]; 128.0 [C₆H₄(CH₃)]; 130.3 [C₆H₄(CH₃)]; 132.3 [C₆H₄(CH₃)]; 139.3 [NCHN].

3.5.5. *N*-ferroseniletil-*N'*-(4-metoksifenil)imidazolyum klorür (5e)

- **Verim:** %58 (1.6 g).
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, DMSO):** 1.94 [d, *J* = 3.4 Hz, 3H, FcCHCH₃]; 3.81 [s, 3H, C₆H₄-*p*-(OCH₃)]; 4.22 [s, 5H, Fc-*H*]; 4.45 [s, 2H, Fc-*H*]; 4.51 [s, 2H, Fc-*H*]; 5.65-5.66 [m, 1H, FcCHCH₃]; 7.14 [d, *J* = 6.7 Hz, 2H, C₆H₄(OCH₃)]; 7.73 [d, *J* = 6.7 Hz, 2H, C₆H₄(OCH₃)]; 8.04 [s, 1H, NCHCHN]; 8.22 [s, 1H, NCHCHN]; 10.05 [s, 1H, NCHN].
- **¹³C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, DMSO):** 19.9 [FcCHCH₃]; 55.6 [C₆H₄-*p*-(OCH₃)]; 56.0 [FcCHCH₃]; 66.1 [Fc-C]; 67.9 [Fc-C]; 68.8 [Fc-C]; 68.9 [Fc-C]; 78.7 [Fc-C]; 79.0 [Fc-C]; 79.2 [Fc-C]; 79.4 [Fc-C]; 86.9 [Fc-C]; 114.9 [C₆H₄(CH₃)]; 121.3 [NCHCHN]; 123.3 [NCHCHN]; 127.4 [C₆H₄(CH₃)]; 127.6 [C₆H₄(CH₃)]; 127.7 [C₆H₄(CH₃)]; 127.8 [C₆H₄(CH₃)]; 159.8 [NCHN].

3.6. *N*-bütül Sübstitüyentli Karben Öncüllerinin Sentezi (6a-c)

Bir balon içerisinde *N*-bütülimidazol (10.0 mmol) ve ayrı ayrı 2,4,6-trimetilbenzil bromür/2,3,5,6-tetrametilbenzil bromür/2,3,4,5,6-pentametilbenzil bromür (10.0 mmol) konuldu. Üzerine toluen eklenerek 25 °C'de bir gün karıştırıldı. Oluşan beyaz renkli katı madde üzerine Et₂O eklenerek trompta süzüldü. Madde EtOH/Et₂O'dan kristallendirildi (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. *N*-Bütül sübstitüyentli NHC ligandlarının sentezi (6a-c)

3.6.1. *N*-bütül-*N'*-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolyum bromür (6a)

- **Verim:** %84 (0.49 g).
- **e.n.:** 100.0 °C.
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 0.86 [t, 3H, *J* = 7.2 Hz, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 1.25-1.34 [m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 1.79-1.87 [m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 2.14 [s, 9H, C₆H₂(CH₃)₃-*o,p*-(CH₃)]; 4.29 [t, 2H, *J* = 7.2 Hz, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 5.57 [s, 2H, NCH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 6.83 [s, 2H, C₆H₂(CH₃)₃]; 6.83 [s, 2H, NCHCHN]; 7.54 [s, 2H, NCHCHN]; 10.14 [s, 1H, NCHN].
- **¹³C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, CDCl₃):** 13.4 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 19.4 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 19.8 [C₆H₂(CH₃)₃-*o*-(CH₃)]; 21.0 [C₆H₂(CH₃)₃-*p*-(CH₃)]; 32.1 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 47.8 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 50.0 [NCH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 120.6 [NCHCHN]; 122.3 [NCHCHN]; 125.3 [C₆H₂(CH₃)₃]; 130.0 [C₆H₂(CH₃)₃]; 136.7 [C₆H₂(CH₃)₃]; 138.0 [C₆H₂(CH₃)₃]; 139.8 [NCHN].

3.6.2. *N*-bütil-*N'*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolyum bromür (6b)

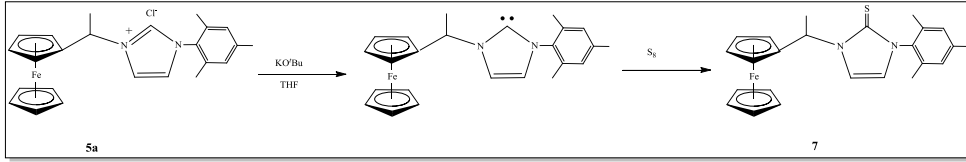
- **Verim:** %81 (2.31 g).
- **e.n.:** 110.0 °C.
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 0.85 [t, 3H, *J* = 7.4 Hz, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 1.22-1.33 [m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 1.79-1.87 [m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 2.09 [s, 6H, C₆H(CH₃)₄-*o*-(CH₃)]; 2.14 [s, 6H, C₆H(CH₃)₄-*m*-(CH₃)]; 4.29 [t, 2H, *J* = 7.4 Hz, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 5.57 [s, 2H, NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 6.81 [s, 1H, NCHCHN]; 6.95 [s, 1H, C₆H(CH₃)₄]; 7.59 [s, 1H, NCHCHN]; 10.27 [s, 1H, NCHN].
- **¹³C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, CDCl₃):** 13.4 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 15.8 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 19.4 [C₆H(CH₃)₄-*o*-(CH₃)]; 20.4 [C₆H(CH₃)₄-*p*-(CH₃)]; 32.1 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 48.5 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 50.0 [NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 120.8 [NCHCHN]; 122.4 [NCHCHN]; 128.0 [C₆H(CH₃)₄]; 129.7 [C₆H(CH₃)₄]; 133.4 [C₆H(CH₃)₄]; 134.0 [C₆H(CH₃)₄]; 135.0 [C₆H(CH₃)₄]; 135.8 [C₆H(CH₃)₄]; 135.7 [NCHN].

3.6.3. *N*-bütil-*N'*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolyum bromür (6c)

- **Verim:** %89 (1.74 g).
- **e.n.:** 117.0 °C.
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 0.86 [t, 3H, *J* = 7.4 Hz, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 1.25-1.34 [m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 1.79-7.87 [m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 2.13 [s, 6H, C₆(CH₃)₅-*o*-(CH₃)]; 2.14 [s, 6H, C₆(CH₃)₅-*m*-(CH₃)]; 2.17 [s, 3H, C₆(CH₃)₅-*p*-(CH₃)]; 4.29 [t, 2H, *J* = 7.2 Hz, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 5.57 [s, 2H, NCH₂C₆(CH₃)₅]; 6.83 [t, 1H, *J* = 1.7 Hz, NCHCHN]; 7.54 [t, 1H, *J* = 1.7 Hz, NCHCHN]; 10.14 [s, 1H, NCHN].
- **¹³C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, CDCl₃):** 13.4 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 16.8 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 16.9 [C₆(CH₃)₅-*o*-(CH₃)]; 17.2 [C₆(CH₃)₅-*m*-(CH₃)]; 19.4 [C₆(CH₃)₅-*p*-(CH₃)]; 32.1 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 49.0 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 50.0 [NCH₂C₆(CH₃)₅]; 120.8 [NCHCHN]; 122.2 [NCHCHN]; 125.3 [C₆(CH₃)₅]; 133.5 [C₆(CH₃)₅]; 133.7 [C₆(CH₃)₅]; 136.4 [C₆(CH₃)₅]; 137.1 [NCHN].

3.7. NHC=S Kompleksinin Sentezi (7)

Bir Schlenk içine *N*-ferroseniletil-*N'*-(2,4,6-trimetilfenil)imidazolyum klorür (**5a**, 0.50 g, 1.1 mmol) ve K⁺OBu (0.18 g, 1.4 mmol) konulup, üzerine kuru THF (15.0 mL) eklendi. Bu karışım bir saat 25 °C'de karıştırıldıktan sonra üzerine S₈ (0.07 g, 1.9 mmol) eklendi. İki saat sonra reaksiyon karışımına H₂O (10.0 mL) eklenerek Et₂O (10.0 mLx2) ile ekstrakte edildi. Organik faz alınıp MgSO₄ ile kurutuldu. Et₂O fazı vakumda deriştirildi ve heksan ilave edilerek ürün çöktürüldü (Şekil 3.7).



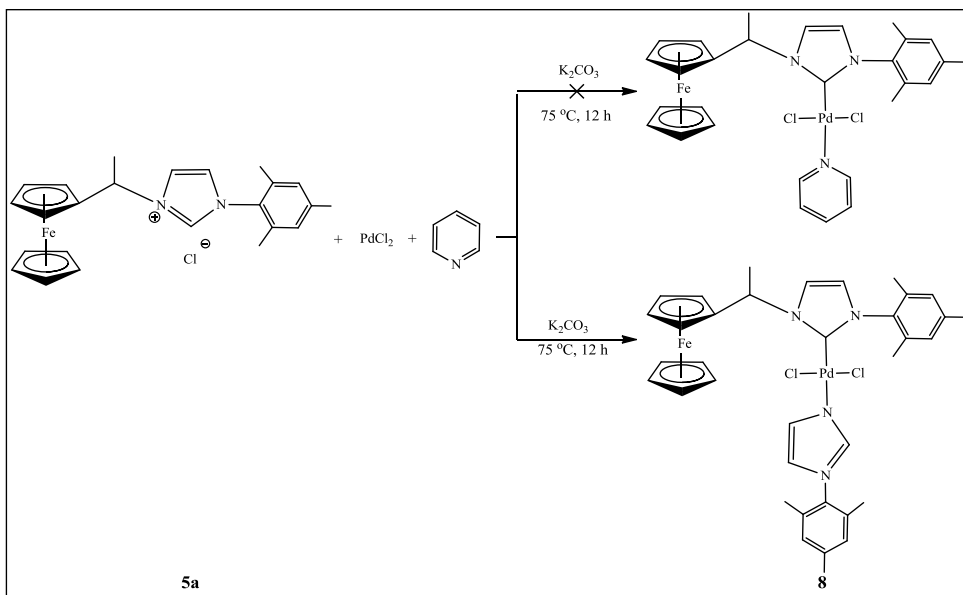
Şekil 3.7. *N*-ferroseniletil-*N'*-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-tiyon sentezi

- **Verim:** % 11 (0.06 g).
- **e.n.:** 137 °C
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, DMSO):** 1.89 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃-*p*-(CH₃)]; 1.91 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃-*o*-(CH₃)]; 1.92 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃-*o*-(CH₃)]; 2.28 [d, *J* = 4.7 Hz, 3H, FcCHCH₃]; 4.17-4.18 [m, 1H, Fc-*H*]; 4.19-4.21 [m, 1H, Fc-*H*]; 4.22 [s, 5H, Fc-*H*]; 4.26 [d, *J* = 1.2 Hz, 1H, Fc-*H*]; 4.37 [d, *J* = 1.2 Hz, 1H, Fc-*H*]; 5.91 [q, *J* = 7.0 Hz, 1H, FcCHCH₃]; 6.98 [s, 1H, C₆H₂(CH₃)₃]; 6.99 [d, *J* = 2.3 Hz, 1H, NCHCHN]; 7.03 [s, 1H, C₆H₂(CH₃)₃]; 7.19 [d, *J* = 2.3 Hz, 1H, NCHCHN].
- **¹³C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, DMSO):** 17.4 [C₆H₂(CH₃)₃-*o*-(CH₃)]; 19.7 [C₆H₂(CH₃)₃-*p*-(CH₃)]; 20.5 [FcCHCH₃]; 66.2 [FcCHCH₃]; 68.6 [Fc-C]; 78.5 [Fc-C]; 78.9 [Fc-C]; 79.1 [Fc-C]; 79.2 [Fc-C]; 88.9 [Fc-C]; 127.9 [NCHCHN]; 128.5 [NCHCHN]; 137.9 [C₆H₂(CH₃)₃]; 135.3 [C₆H₂(CH₃)₃]; 135.2 [C₆H₂(CH₃)₃]; 133.9 [C₆H₂(CH₃)₃]; 160.9 [C_{karben}-S].

3.8. PEPPSI-Tip Pd-NHC (Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation, Stabilization and Initiation) Komplekslerinin Sentezi

3.8.1. *N*-Ferroseniletıl-*N'*-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-iliden]PdCl₂(2,4,6-trimetilfenil)imidazol) (8)

Bir Schlenk içine **5a** (0.70 mmol), K₂CO₃ (7.0 mmol) ve PdCl₂ (0.77 mmol) konuldu. zerine susuz piridin (5.0 mL) eklenerek 75 °C'de 12 saat refluks edildi. Reflukstan sonra oda koşullarına gelen karışım kanula ile süzüldü ve zgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan madde zerine CH₂Cl₂ eklenerek znen kısım alındı. zlti silikadan geçirilerek zgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan sarı renkli rn CH₂Cl₂/Et₂O'dan kristallendirildi (şekil 3.8).

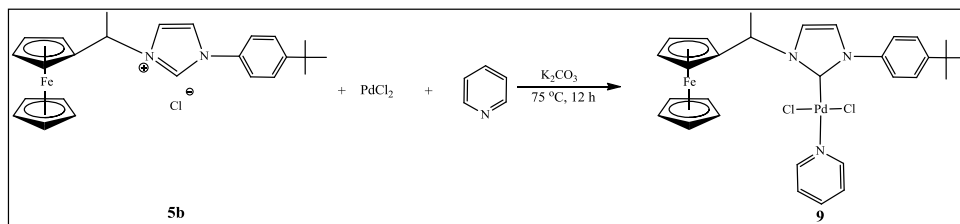


şekil 3.8. *N*-Ferroseniletıl-*N'*-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-iliden] PdCl₂(2,4,6-trimetilfenil)imidazol sentezi

- **Verim:** %44 (0,27 g).
- **e.n.:** 165 °C.
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 1.95 [s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃-*p*-(CH₃)]; 1.99 [d, *J* = 6.7 Hz, 3H, FcCHCH₃]; 2.21 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃-*o*-(CH₃)]; 2.27 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃-*p*-(CH₃)]; 2.29 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃-*o*-(CH₃)]; 2.33 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃-*o*-(CH₃)]; 4.19 [s, 2H, Fc-*H*]; 4.26 [s, 5H, Fc-*H*]; 4.40 [s, 1H, Fc-*H*]; 4.75 [s, 1H, Fc-*H*]; 6.72 [d, *J* = 7.0 Hz, 2H, C₆H₂(CH₃)₃]; 6.86 [s, 1H, NCHCHN]; 6.90 [s, 2H, C₆H₂(CH₃)₃]; 6.98 [s, 1H, NCHCHN]; 7.14-7.18 [m 1H FcCHCH₃]; 7.66 [s, 1H, NCHCHN]; 8.03 [s, 1H, NCHN].

3.8.2. *N*-Ferroseniletil-*N'*-(*t*-bütilfenil)imidazol-2-iliden]PdCl₂(piridin) (**9**)

Bir Schlenk içine **5b** (0.70 mmol), K₂CO₃ (7.0 mmol) ve PdCl₂ (0.77 mmol) konuldu. Üzerine susuz piridin (5.0 mL) eklenerek 75 °C'de 12 saat refluks edildi. Reflukstan sonra oda koşullarına gelen karışım kanula ile süzüldü ve çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan madde üzerine CH₂Cl₂ eklenerek çözünen kısım alındı. Çözelti silikadan geçirilerek çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün CH₂Cl₂/Et₂O'dan kristallendirildi (Şekil 3.9).



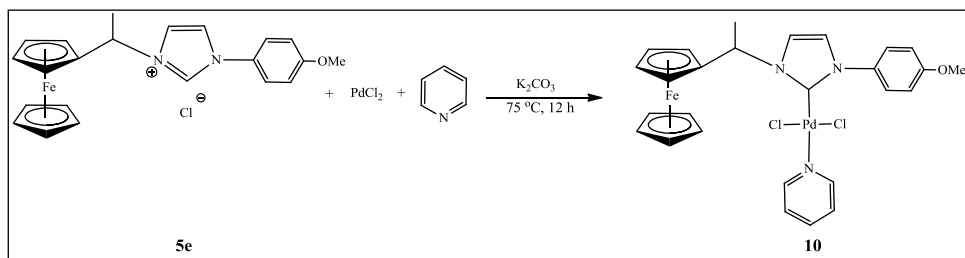
Şekil 3.9. *N*-Ferroseniletil-*N'*-(*t*-bütilfenil)imidazol-2-iliden]PdCl₂(piridin)'in sentezi

- **Verim:** %30 (1,38g).
- **e.n.:** 170 °C.
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 1.36 [s, 9H, C₆H₄C(CH₃)₃]; 1.99 [d, *J* = 6.7 Hz, 3H, FcCHCH₃]; 4.07-4.12 [m, 1H, Fc-*H*]; 4.21 [d, *J* = 8.6 Hz, 1H, Fc-*H*]; 4.27 [s, 5H, Fc-*H*]; 4.41 [s, 1H, Fc-*H*]; 4.72 [s, 1H, Fc-*H*]; 6.81 [s, 1H, NCHCHN]; 6.89 [dd, *J* = 13.3 Hz, *J* = 6.7 Hz, 1H, FcCHCH₃]; 7.0 [s, 1H, NCHCHN]; 7.30-7.33 [m, 1H, C₅H₅N]; 7.53 [d, *J* = 7.8 Hz, 2H, C₆H₄C(CH₃)₃]; 7.71-7.75 [m, 2H, C₅H₅N]; 7.91 [d, *J* = 7.8 Hz, 2H, C₆H₄C(CH₃)₃]; 8.92 [d, *J* = 3.9 Hz, 2H, C₅H₅N].

- $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , ppm, 100 MHz, CDCl_3): 20.8 [FcCHCH_3]; 31.3 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 57.0 [FcCHCH_3]; 65.8 [Fc-C]; 67.8 [Fc-C]; 69.1 [Fc-C]; 70.1 [Fc-C]; 87.1 [Fc-C]; 118.7 [NCHCHN]; 123.3 [NCHCHN]; 124.4 [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$]; 125.3 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 126.2 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 137.9 [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$]; 147.4 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 151.3 [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.]; 151.4 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 153.3 [C_{karben}].

3.8.3. *N*-Ferroseniletil-*N'*-(4-metoksifenil)imidazol-2-iliden] PdCl_2 (piridin) (10)

Bir Schlenk içine **5e** (0.70 mmol), K_2CO_3 (7.0 mmol) ve PdCl_2 (0.77 mmol) konuldu. zerine susuz piridin (5.0 mL) eklenerek 75°C 'de 12 saat refluks edildi. Reflukstan sonra oda koşullarına gelen karışım kanula ile süzüldü ve zgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan madde zerine CH_2Cl_2 eklenerek znen kısım alındı. zlti silikadan geçirilerek zgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 'dan kristallendirildi (şekil 3.10).

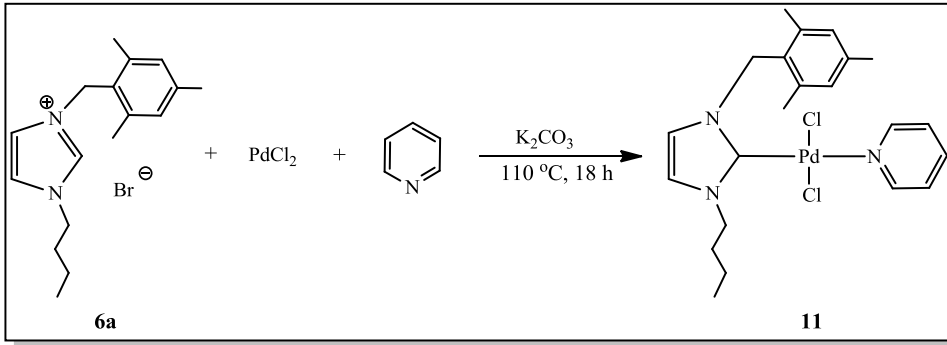


şekil 3.10. *N*-Ferroseniletil-*N'*-(4-metoksifenil)imidazol-2-iliden] PdCl_2 (piridin)'in sentezi

- **Verim:** %30 (1,38g).
- **e.n.:** 170°C .
- $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, 400 MHz, DMSO): 1.21 [s, 3H, FcCHCH_3]; 3.80 [s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(OCH}_3\text{)}$]; 4.07 [s, 5H, Fc-H]; 4.12 [s, 2H, Fc-H]; 4.22 [s, 1H, Fc-H]; 4.39 [s, 1H, Fc-H]; 7.07 [d, $J = 8.6$ Hz, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$]; 7.35 [s, 1H, FcCHCH_3]; 7.52 [s, 1H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$]; 7.57 [d, $J = 8.6$ Hz, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$]; 7.72 [s, 1H, NCHCHN]; 7.96-7.99 [m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$]; 8.48 [s, 1H, NCHCHN]; 8.74-8.71 [m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$].

- ¹³C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, DMSO): 28.9 [FcCHCH₃]; 55.5 [FcCHCH₃]; 68.8 [C₆H₄-p-(OCH₃)]; 78.5 [Fc-C]; 78.8 [Fc-C]; 79.0 [Fc-C]; 79.2 [Fc-C]; 93.2 [Fc-C]; 114.8 [C₆H₄(CH₃)]; 122.7 [NCHCHN]; 125.3 [NCHCHN]; 127.4 [C₆H₄(CH₃)]; 127.6 [C₆H₄(CH₃)]; 127.8 [C₆H₄(CH₃)]; 128.9 [C₆H₄(CH₃)]; 129.6 [C₅H₅N]; 137.2 [C₅H₅N]; 152.9 [C₅H₅N]; 158.9 [C_{karbeni}].

3.8.4. *N*-Bütül-*N'*-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazol-2-iliden]PdCl₂(piridin) (11)



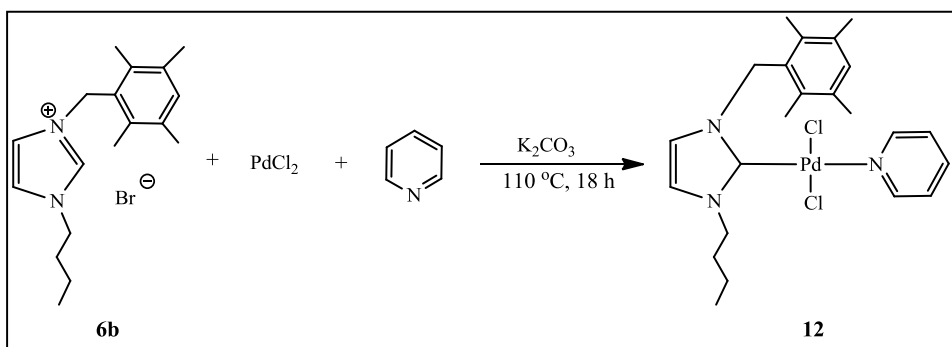
Şekil 3.11. *N*-Bütül-*N'*-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazol-2-iliden]PdCl₂(piridin)'in sentezi (11)

Bir Schlenk içine **6a** (0.70 mmol), K₂CO₃ (3.5 mmol) ve PdCl₂ (0.77 mmol) konuldu. Üzerine susuz piridin (5.0 mL) eklenerek 110 °C'de 18 saat reflüks edildi. Reflukstan sonra oda koşullarına gelen karışım kanula ile süzüldü ve çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan madde üzerine doygun CuSO₄ çözeltisi eklenerek CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. CH₂Cl₂ fazı MgSO₄ ile kurutulduktan sonra silikadan geçirilerek çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün THF/Hekzan'dan kristallendirildi.

- **Verim:** %72 (0.56 g).
- **e.n.:** 179 °C.
- ¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃): 1.02 [t, 3H, *J* = 7.4 Hz, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 1.44-1.53 [m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 2.03-2.11 [m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 2.29 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃-*p*-(CH₃)]; 2.30 [s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃-*o*-(CH₃)]; 4.48-4.57 [m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 5.69-5.78 [m, 2H, NCH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 6.78 [d, 2H, *J* = 2.0 Hz, NCHCHN]; 6.92 [s, 2H, C₆H₂(CH₃)₃]; 7.31-7.37 [m, 1H, C₅H₅N]; 7.72-7.78 [m, 2H, C₅H₅N]; 9.02-9.09 [m, 2H, C₅H₅N].

- $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , ppm, 100 MHz, CDCl_3): 13.8 [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$]; 20.0 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-(CH}_3)$]; 20.1 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-(CH}_3)$]; 21.0 [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$]; 32.5 [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$]; 49.3 [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$]; 51.1 [$\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 119.8 [NCHCHN]; 120.9 [NCHCHN]; 124.4 [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$]; 124.5 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 127.4 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 127.6 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 129.0 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 137.9 [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$]; 138.8 [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$]; 147.3 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 148.0 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 151.3 [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$]; 152.0 [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$]; 152.0 [C_{karben}].

3.8.5. *N*-Bütül-*N'*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden]PdCl₂(piridin) (12)



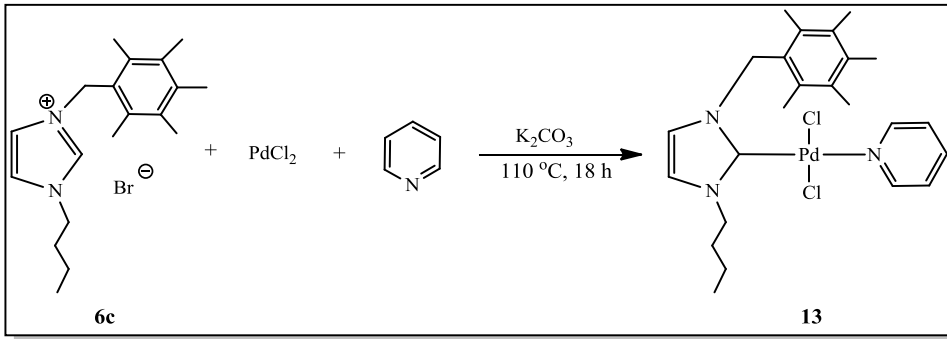
Şekil 3.12. *N*-Bütül-*N'*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden]PdCl₂(piridin)'in sentezi (12)

Bir Schlenk içine **6b** (0.70 mmol), K₂CO₃ (3.5 mmol) ve PdCl₂ (0.77 mmol) konuldu. Üzerine susuz piridin (5.0 mL) eklenerek 110 °C'de 18 saat reflüks edildi. Reflukstan sonra oda koşullarına gelen karışım kanula ile süzülde ve çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan madde üzerine doygun CuSO₄ çözeltisi eklenerek CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. CH₂Cl₂ fazı MgSO₄ ile kurutulduktan sonra silikadan geçirilerek çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün THF/Hekzan'dan kristallendirildi.

- **Verim:** %69 (0.53 g).
- **e.n.:** 193.4 °C.

- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 1.03 [t, 3H, *J* = 7.4 Hz, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 1.45-1.46 [m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 2.04-2.12 [m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 2.22 [s, 6H, C₆H(CH₃)₄-*o*-(CH₃)]; 2.25 [s, 6H, C₆H(CH₃)₄-*m*-(CH₃)]; 4.49-4.58 [m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 5.81 [m, 2H, NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 6.77 [d, 2H, *J* = 2.0 Hz, NCHCHN]; 7.02 [s, 1H, C₆H(CH₃)₄]; 7.32-7.38 [m, 1H, C₅H₅N]; 7.73-7.79 [m, 2H, C₅H₅N]; 9.03-9.10 [m, 2H, C₅H₅N].
- **¹³C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, CDCl₃):** 13.8 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 20.0 [C₆H(CH₃)₄-*o*-(CH₃)]; 20.4 [C₆H(CH₃)₄-*m*-(CH₃)]; 20.5 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 32.4 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 49.9 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 51.0 [NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 120.1 [NCHCHN]; 120.7 [NCHCHN]; 124.4 [C₅H₅N]; 130.3 [C₆H(CH₃)₄]; 132.4 [C₆H(CH₃)₄]; 134.3 [C₆H(CH₃)₄]; 134.7 [C₆H₂(CH₃)₃]; 137.7 [C₅H₅N]; 137.9 [C₅H₅N]; 146.8 [C₆H(CH₃)₄]; 147.8 [C₆H(CH₃)₄]; 151.2 [C₅H₅N]; 152.0 [C₅H₅N]; 152.6 [C_{karben}].

3.8.6. *N*-Bütül-*N'*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazol-2-iliden]PdCl₂(piridin) (13)



Şekil 3.13. *N*-Bütül-*N'*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazol-2-iliden]PdCl₂(piridin)'in sentezi (11)

Bir Schlenk içine **6c** (0.70 mmol), K₂CO₃ (3.5 mmol) ve PdCl₂ (0.77 mmol) konuldu. Üzerine susuz piridin (5.0 mL) eklenerek 110 °C'de 18 saat reflüks edildi. Reflukstan sonra oda koşullarına gelen karışım kanula ile süzüldü ve çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Geriye kalan madde üzerine doygun CuSO₄ çözeltisi eklenerek CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. CH₂Cl₂ fazı MgSO₄ ile kurutulduktan sonra silikadan geçirilerek çözgen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün THF/Hekzan'dan kristallendirildi.

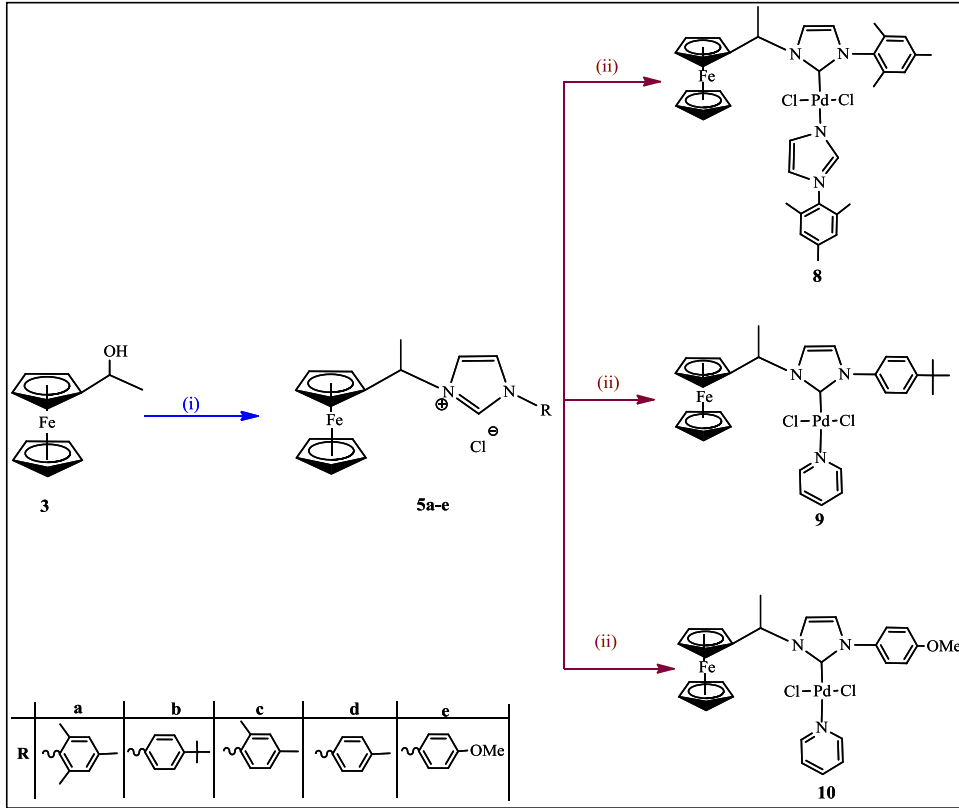
- **Verim:** %75 (0.32 g).
- **e.n.:** 237 °C.
- **¹H-NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃):** 1.03 [t, 3H, $J = 7.2$ Hz, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 1.46-1.52 [m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 2.04-2.12 [m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 2.22 [s, 6H, C₆(CH₃)₅-*o*-(CH₃)]; 2.26 [s, 6H, C₆(CH₃)₅-*m*-(CH₃)]; 2.27 [s, 3H, C₆(CH₃)₅-*p*-(CH₃)]; 4.49-4.58 [m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 5.80-5.82 [m, 2H, NCH₂C₆(CH₃)₅]; 6.31 [d, 2H, $J = 2.0$ Hz, NCHCHN]; 6.77 [d, 2H, $J = 2.0$ Hz, NCHCHN]; 7.31-7.37 [m, C₅H₅N]; 7.72-7.80 [m, 1H, C₅H₅N]; 8.52 [t, 1H, $J = 7.8$ Hz, C₅H₅N]; 9.16 [d, 2H, $J = 4.7$ Hz, C₅H₅N].
- **¹³C-NMR (δ, ppm, 100 MHz, CDCl₃):** 13.8 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 16.9 [C₆(CH₃)₅-*o*-(CH₃)]; 17.0 [C₆(CH₃)₅-*m*-(CH₃)]; 17.1 [C₆(CH₃)₅-*p*-(CH₃)]; 20.0 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 32.5 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 50.8 [CH₃CH₂CH₂CH₂N]; 51.1 [NCH₂C₆(CH₃)₅]; 120.3 [NCHCHN]; 120.6 [NCHCHN]; 124.5 [C₅H₅N]; 127.6 [C₆(CH₃)₅]; 133.1 [C₆(CH₃)₅]; 134.4 [C₆(CH₃)₅]; 136.0 [C₆(CH₃)₅]; 137.8 [C₅H₅N]; 137.9 [C₅H₅N]; 146.2 [C₆(CH₃)₅]; 146.9 [C₆H(CH₃)₅]; 151.3 [C₅H₅N]; 152.0 [C₅H₅N]; 151.9 [C_{karben}].

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında simetrik olmayan imidazolyum öncüllerinin ve bu ligandları içeren PEPPSI-tip paladyum komplekslerinin sentez ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

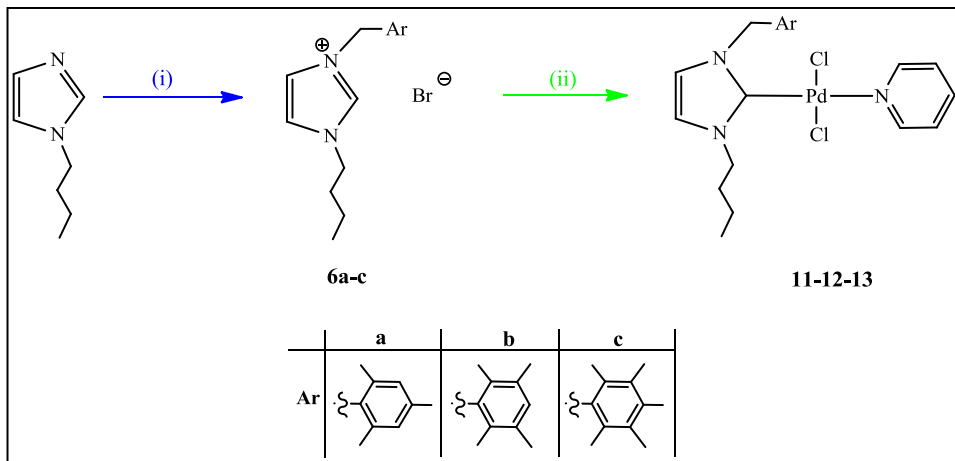
İlk aşamada sentezlenen simetrik olmayan N-Heterosiklik karben komplekslerini iki grupta inceleyebiliriz:

1. Ferrosenil grubu içeren NHC ligandlı PEPPSI-tip paladyum kompleksleri (Şekil 4.1).
2. N-bütül sübtitüentli PEPPSI-tip paladyum kompleksleri (Şekil 4.2).



Reaktifler ve Koşullar: (i) N-sübtitüentli imidazol türevleri (**1a-e**) CH₃COOH, LiCl, MeOH, 60 °C, 7h; (ii) PdCl₂, py, K₂CO₃, 75 °C, 12 h.

Şekil 4.1. Ferrosenil grubu içeren NHC ligandlı paladyum komplekslerinin sentezi

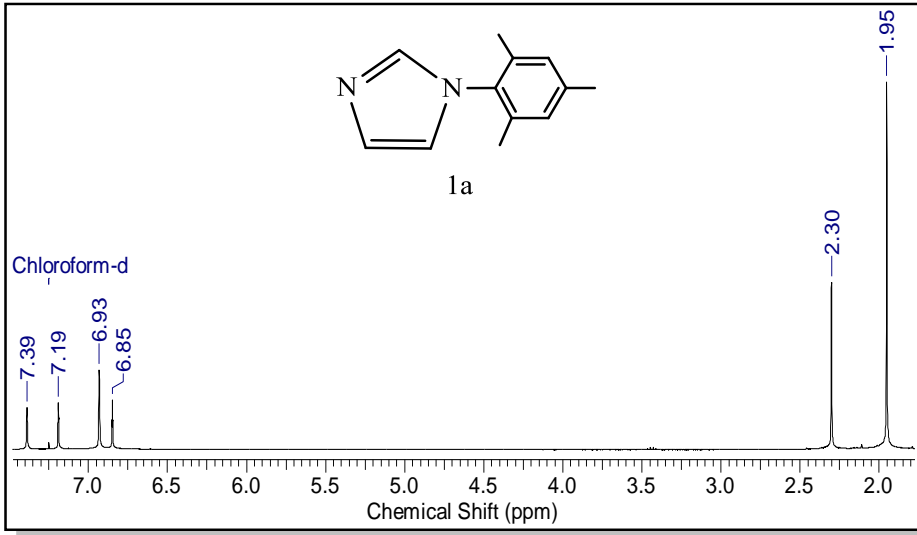
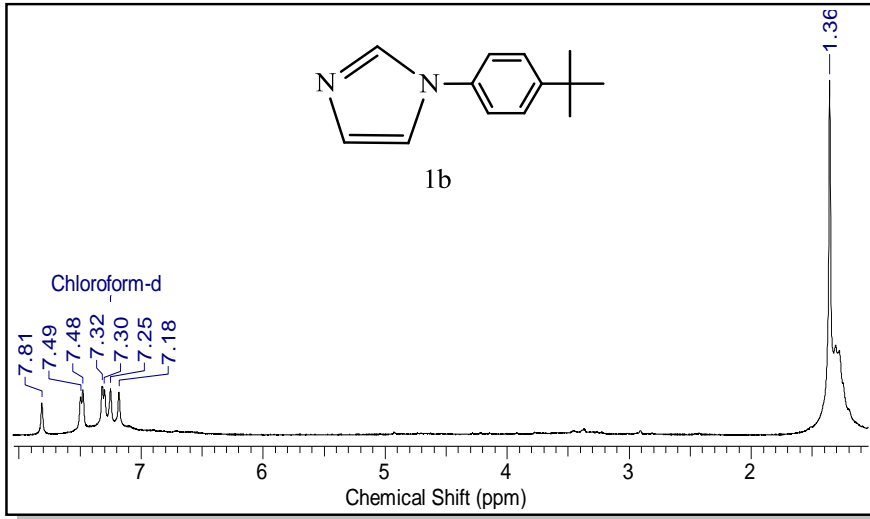


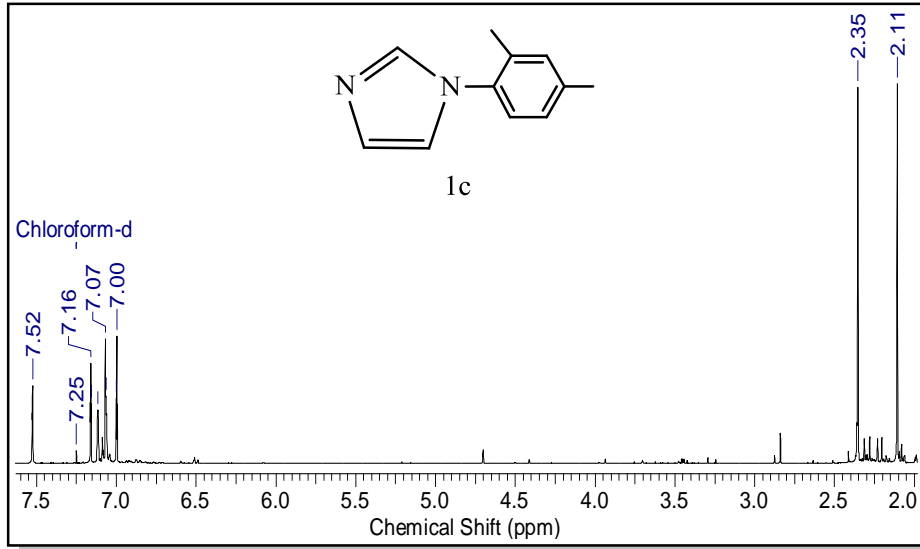
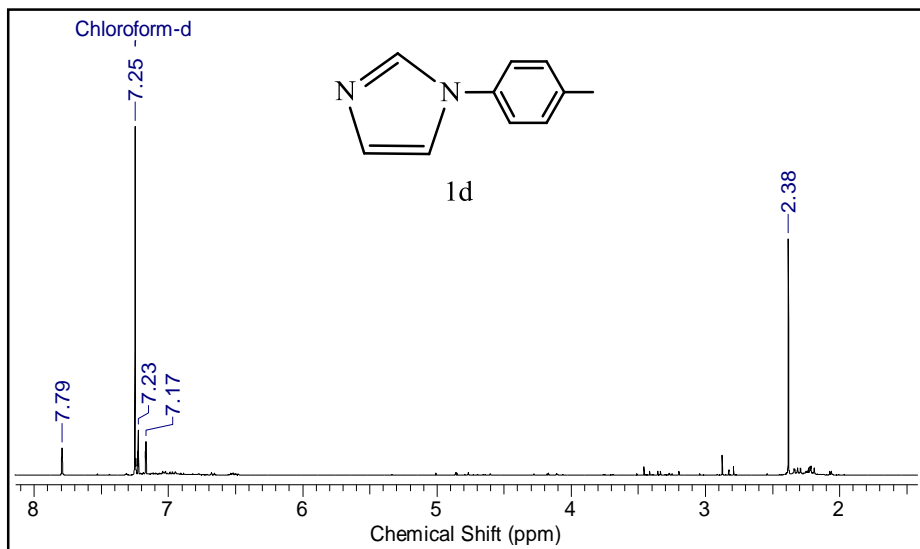
Reaktifler ve Koşullar: (i) 2,4,6-trimetilbenzilbromür (**4a**), 2,3,5,6-tetrametilbenzilbromür (**4b**) veya 2,3,4,5,6-pentametilbenzilbromür (**4c**), PhMe, 25 °C, 24h; (ii) PdCl₂, Py, K₂CO₃, 110 °C, 18 h.

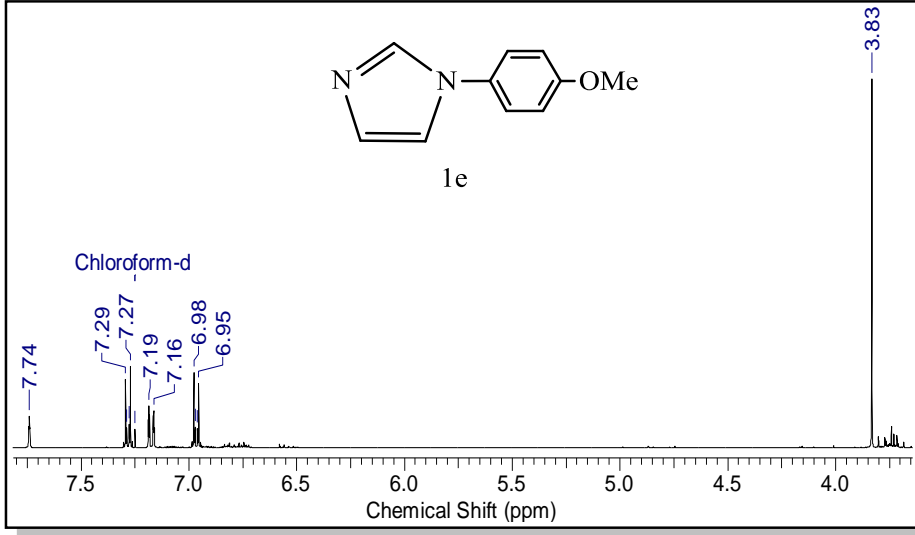
Şekil 4.2. *N*-bütil süstitüentli PEPPSI-tip paladyum komplekslerinin sentezi

Birinci ve ikinci grupta yer alan kompleksler literatürde (Organ vd., 2006a) PEPPSI (pyridine enhanced precatalyst preparation, stabilization and initiation) tipi bileşikler olarak da adlandırılmaktadır. Piridin ile güçlendirilmiş katalizörlerin hazırlanması ve kararlılığının incelenmesi temalı bu sentez yönteminde reaksiyon, imidazolyum tuzu, PdCl₂ ve zayıf bir bazın (K₂CO₃) kendi çözgeninde yani piridin içerisinde kaynatılması işlemi ile yürütülür. Piridin, PEPPSI tipi komplekslerde “ayrılabilir” ligand olarak görev yapar ve bu da C-C eşleşme reaksiyonlarında katalitik döngü için aranan başlıca özelliklerden biridir.

Tez kapsamında simetrik olmayan ferrosenil grubu içeren imidazolyum tuzlarının sentezi için öncelikle *N*-süstitüentli imidazol türevleri (**1a-e**) hazırlanmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bu yapıların karakterizasyonu ¹H-NMR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir.

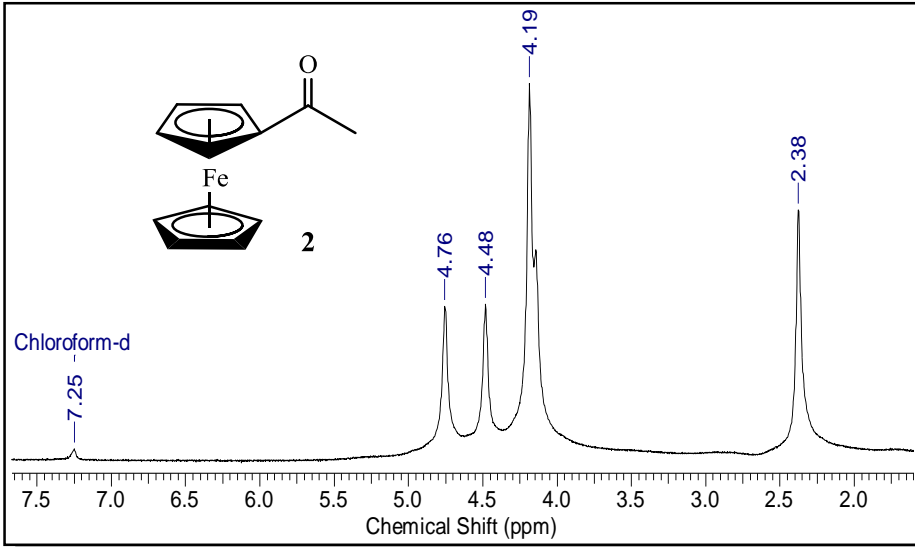
Şekil 4.3. **1a**'nin ¹H-NMR spektrumuŞekil 4.4. **1b**'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 4.5. **1c**'nin ¹H-NMR spektrumuŞekil 4.6. **1d**'nin ¹H-NMR spektrumu

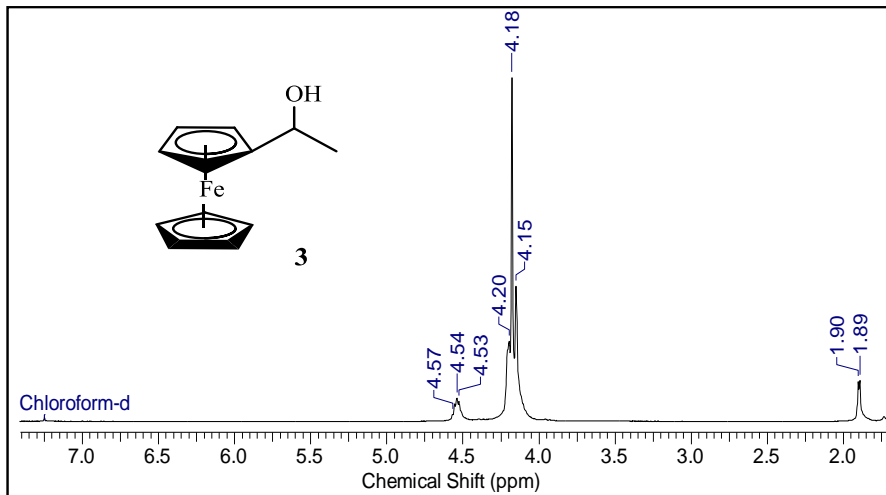


Şekil 4.7. 1e'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Ferroseniletıl sübtitüyentli NHC ligandlarının sentezi için öncelikle çıkış bileşikleri olan asetilferrosen ve ferroseniletanol sentezleşmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Ferrosen grubunda yer alan protonlar, **2**: $\delta = 4.19\text{-}4.76$ ppm, **3**: $\delta = 4.14\text{-}4.57$ ppm aralığında rezonansa gelmiştir.

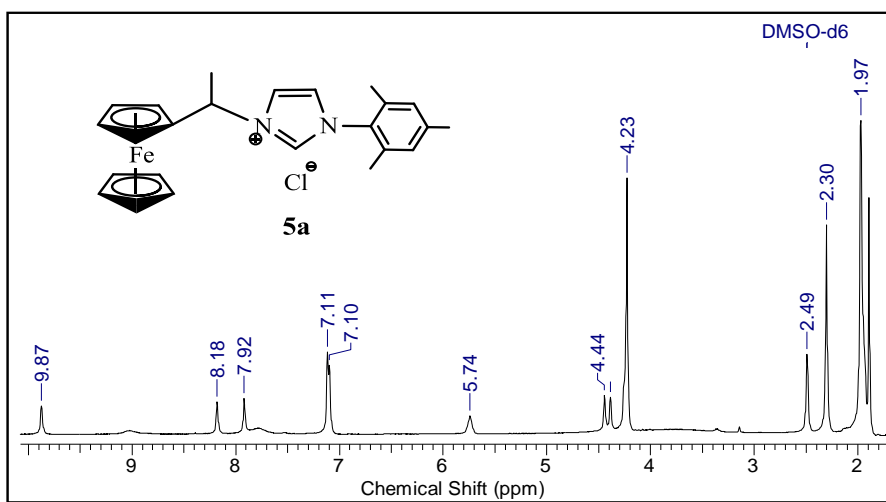


Şekil 4.8. 2'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

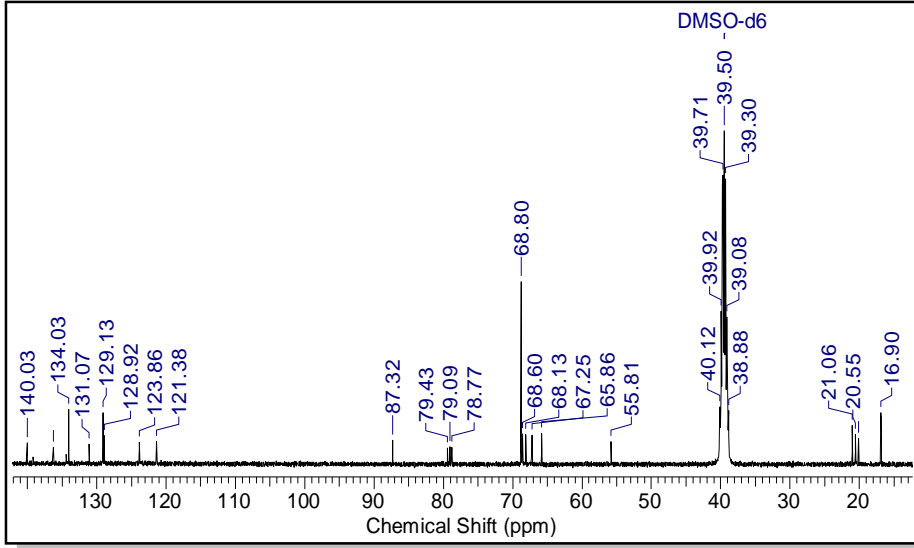


Şekil 4.9. **3**'ün ^1H -NMR spektrumu

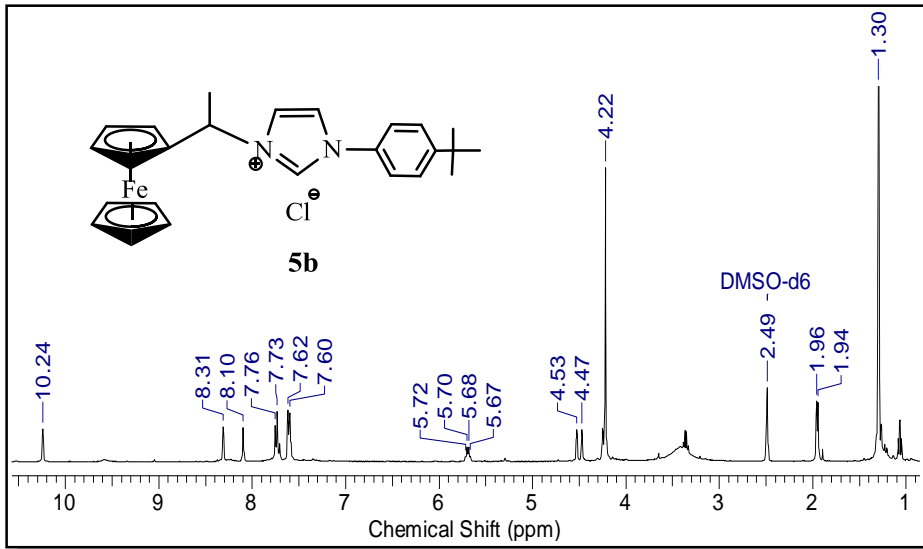
Tez çalışmasında sentezlenen *N*-ferrosenil ve *N*-bütil grubu içeren imidazolyum tuzlarının yapıları ^1H - ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. İmidazolyum tuzları (**5a-e**, **6a-c**) için ^1H -NMR'da karakteristik olan 2-konumundaki proton (NCHN) sırasıyla; **5a**: $\delta = 9.87$ ppm, **5b**: $\delta = 10.24$ ppm, **5c**: $\delta = 9.88$ ppm, **5d**: $\delta = 10.28$ ppm, **5e**: $\delta = 10.05$ ppm, **6a**: $\delta = 10.26$ ppm, **6b**: $\delta = 10.27$ ppm, **6c**: $\delta = 10.14$ ppm'de rezonansa gelmiştir. ^{13}C -NMR'ında ise karakteristik NCHN karbonu sırasıyla; **5a**: $\delta = 140.0$ ppm, **5b**: $\delta = 152.4$ ppm, **5c**: $\delta = 140.2$ ppm, **5d**: $\delta = 139.3$ ppm, **5e**: $\delta = 159.8$ ppm, **6a**: $\delta = 139.9$ ppm, **6b**: $\delta = 136.4$ ppm, **6c**: $\delta = 137.2$ ppm'de rezonansa gelmiştir.



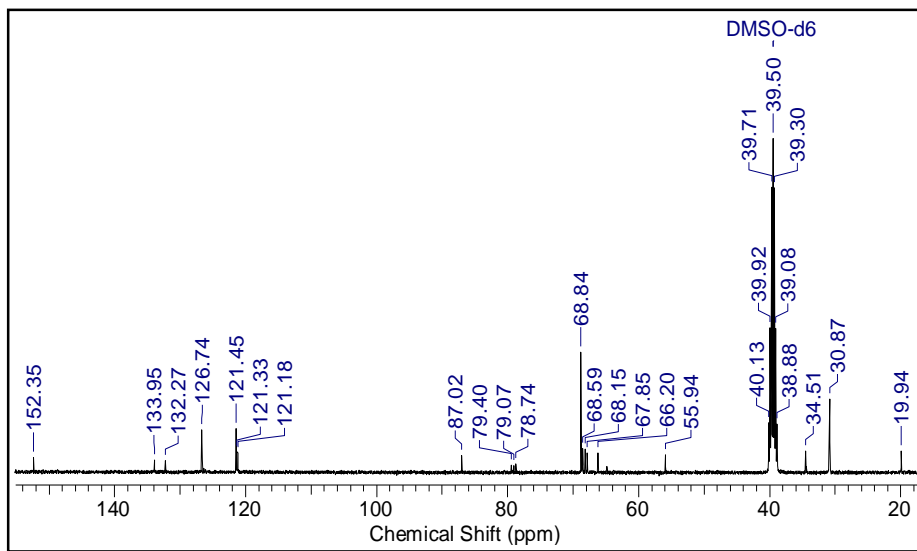
Şekil 4.10. **5a**'nın ^1H -NMR spektrumu



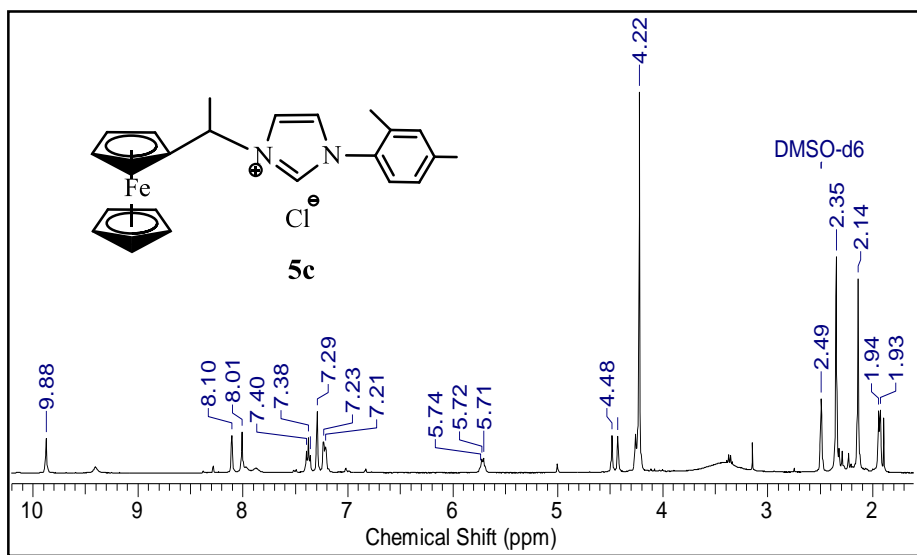
Şekil 4.11. **5a**'nin ¹³C-NMR spektrumu



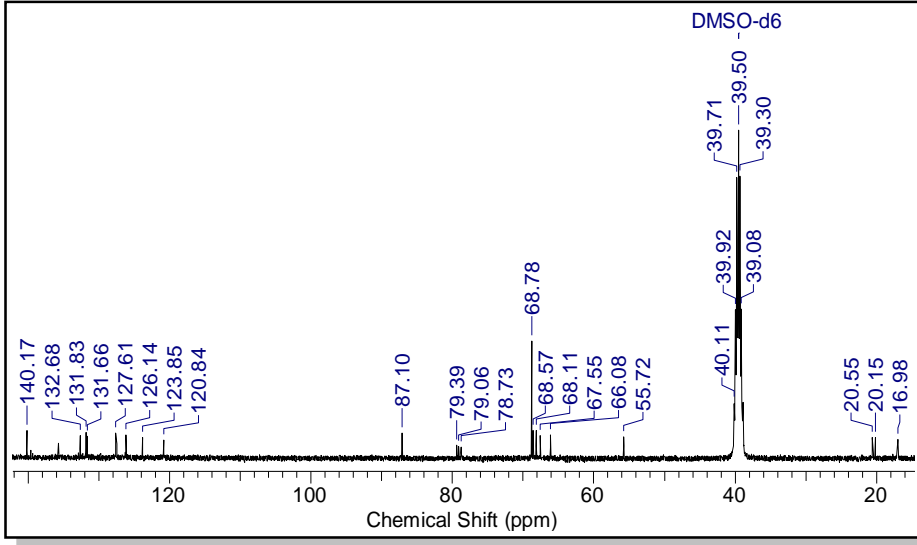
Şekil 4.12. **5b**'nin ¹H-NMR spektrumu



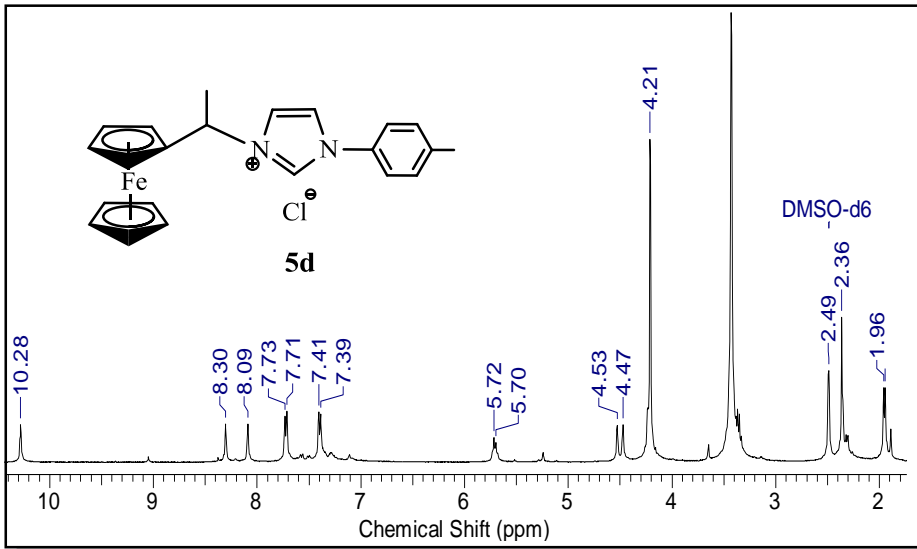
Şekil 4.13. **5b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu



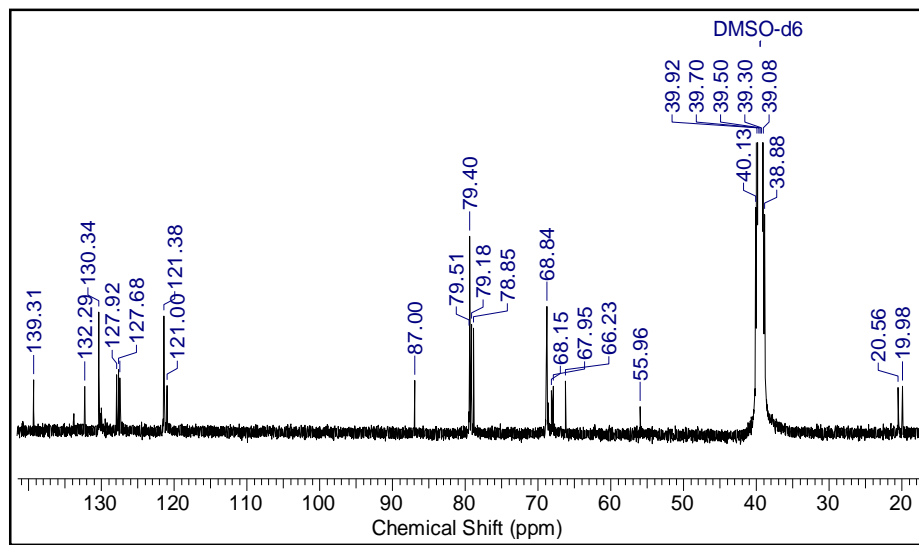
Şekil 4.14. **5c**'nin ^1H -NMR spektrumu



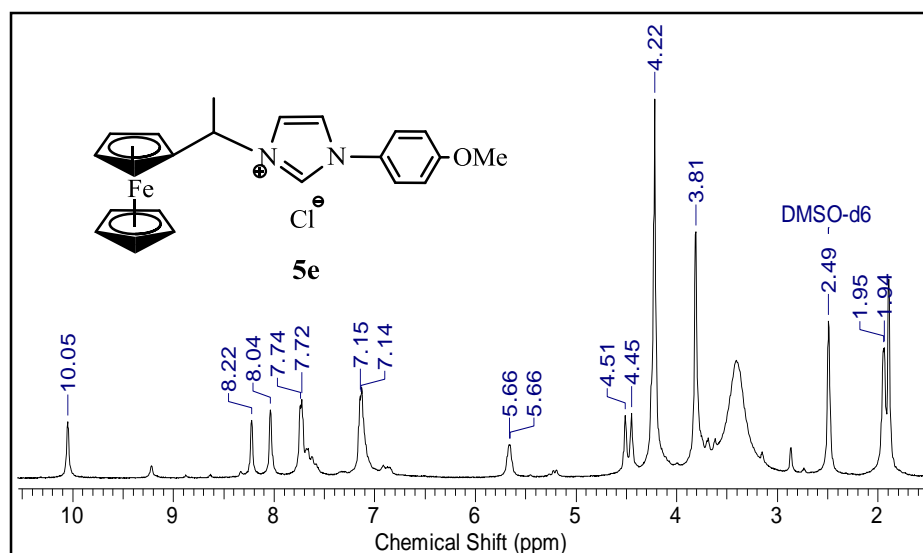
Şekil 4.15. **5c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu



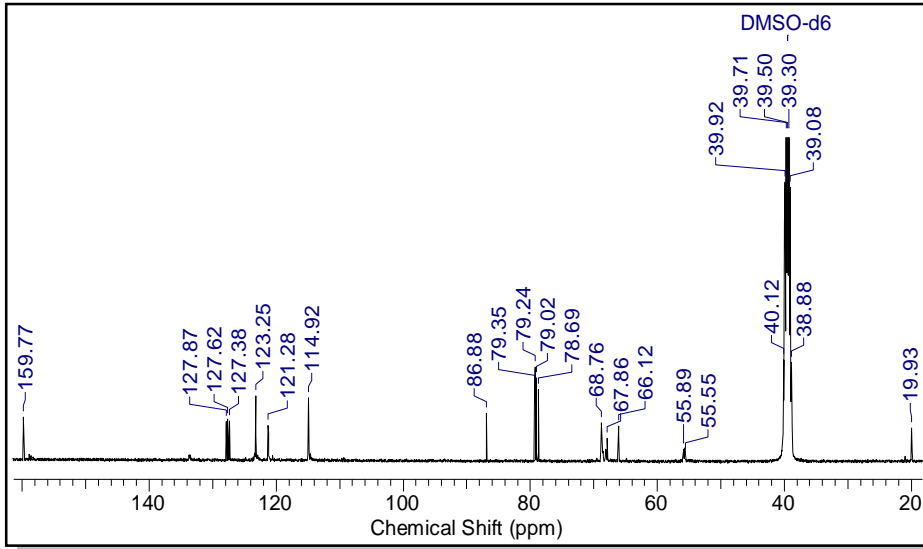
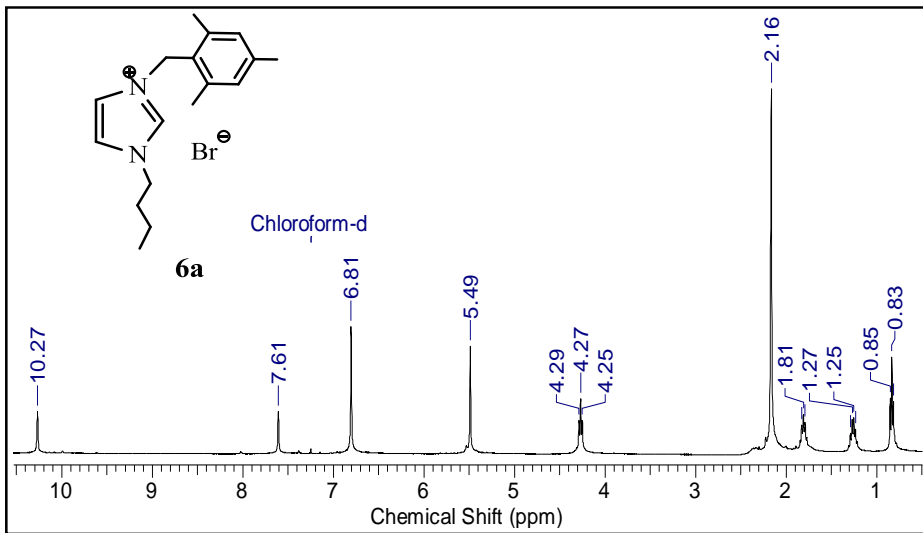
Şekil 4.16. **5d**'nin ^1H -NMR spektrumu

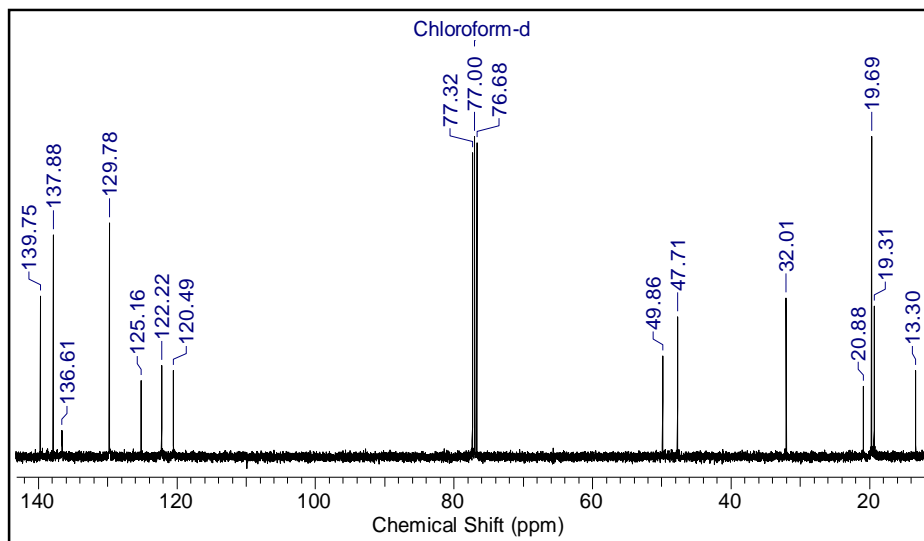
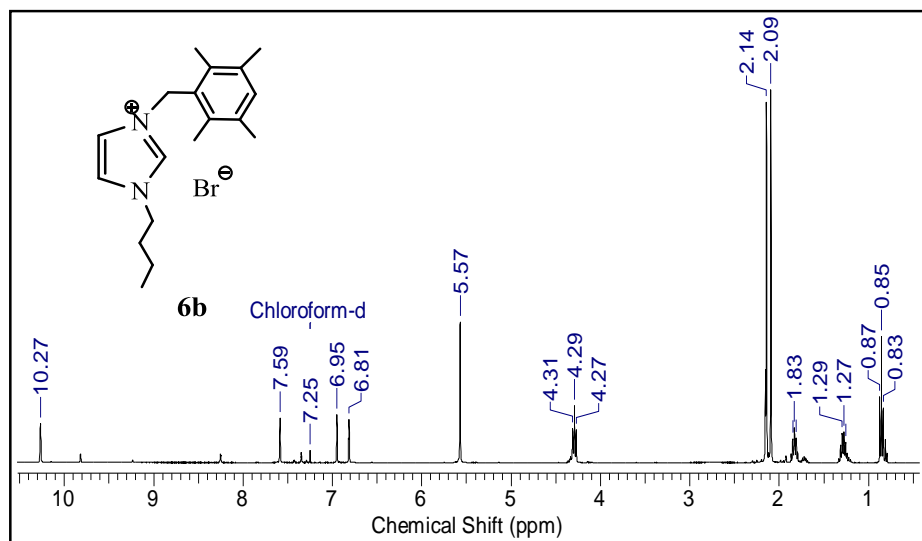


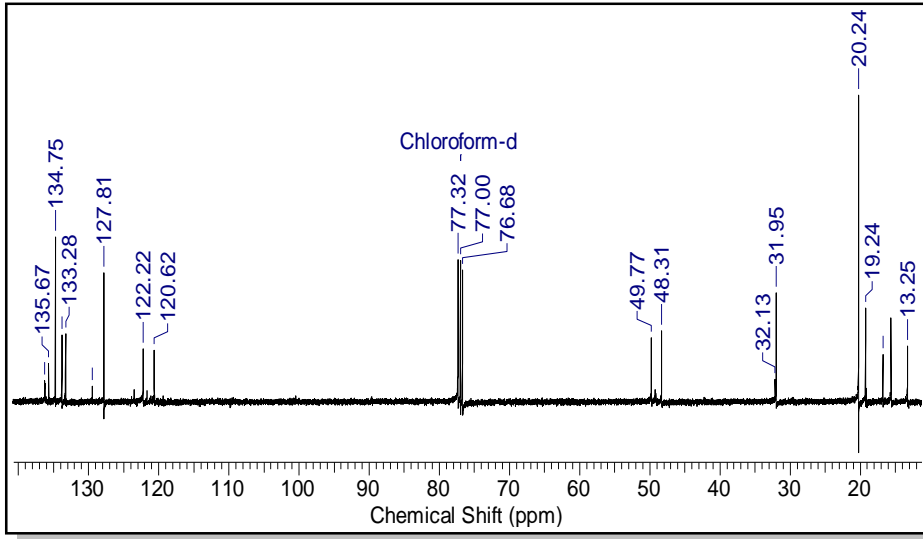
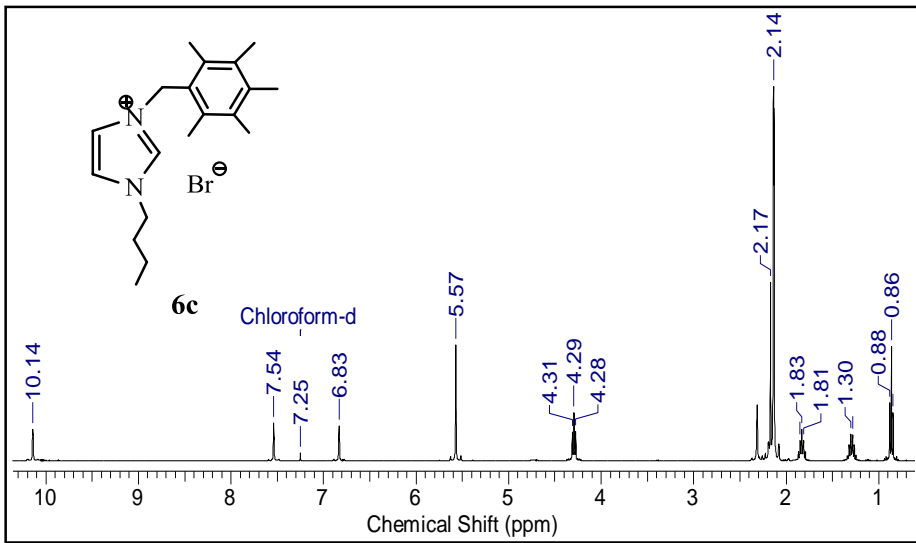
Şekil 4.17. **5d**'nin ^{13}C -NMR spektrumu

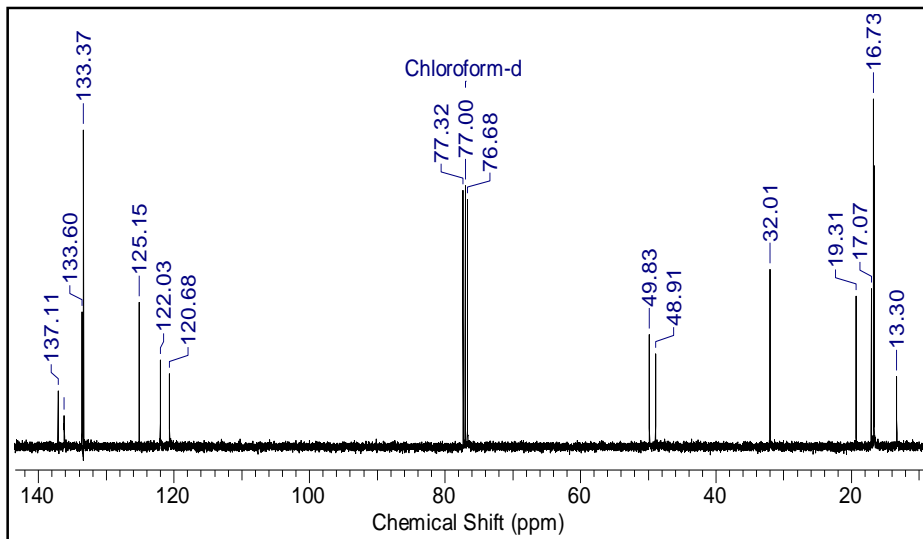


Şekil 4.18. **5e**'nin ^1H -NMR spektrumu

Şekil 4.19. **5e**'nin ¹³C-NMR spektrumuŞekil 4.20. **6a**'nın ¹H-NMR spektrumu

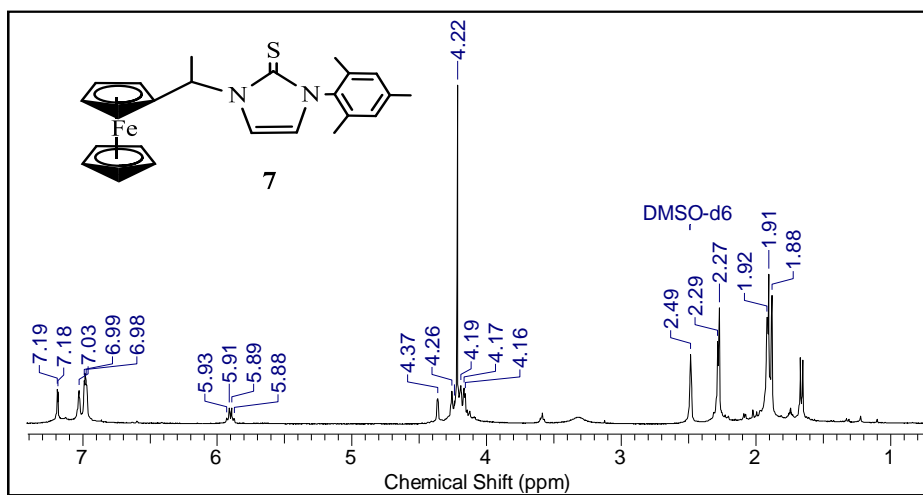
Şekil 4.21. **6a**'nın ^{13}C -NMR spektrumuŞekil 4.22. **6b**'nin ^1H -NMR spektrumu

Şekil 4.23. **6b**'nin ^{13}C -NMR spektrumuŞekil 4.24. **6c**'nin ^1H -NMR spektrumu

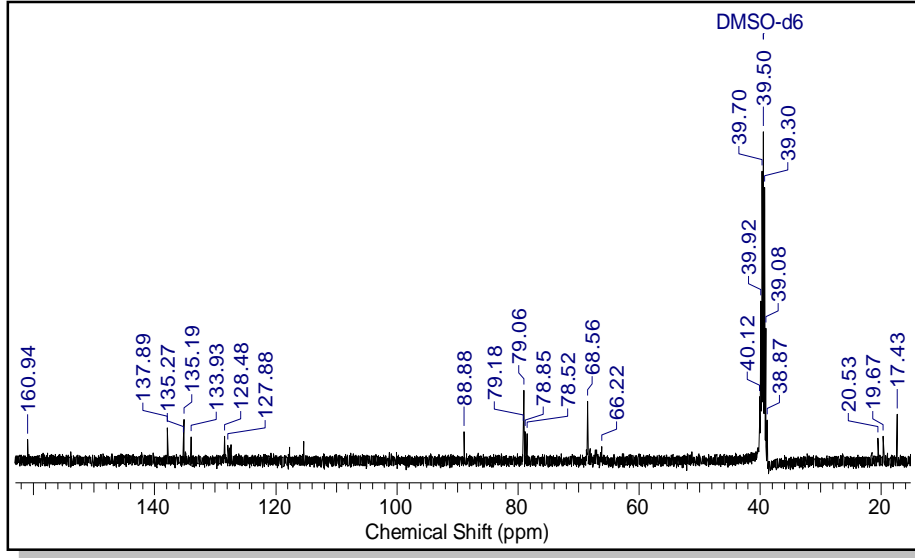


Şekil 4.25. **6c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu

NHC-geçiş metal komplekslerinin sentezlenmesinden önce bir ön çalışma olarak; imidazolyum tuzlarının deprotonasyonunun gerçekleştiğini görmek ve serbest karben oluşum reaksiyonu için uygun bazın tespit edilmesi amacıyla **5a** imidazolyum tuzunun NHC=S bileşiği (**7**) sentezlenmiştir. Baz olarak $\text{K}^+\text{O}^-\text{Bu}$ kullanılmış ve ^1H -NMR'ında C=S bileşiğinin oluşumunu gösterecek karakteristik 2-konumundaki protona ait pikin kaybolduğu gözlenmiştir. NHC=S bileşiği için karben C atomu ^{13}C -NMR'ında **7**: $\delta = 160.9$ ppm' de rezonansa gelmiştir



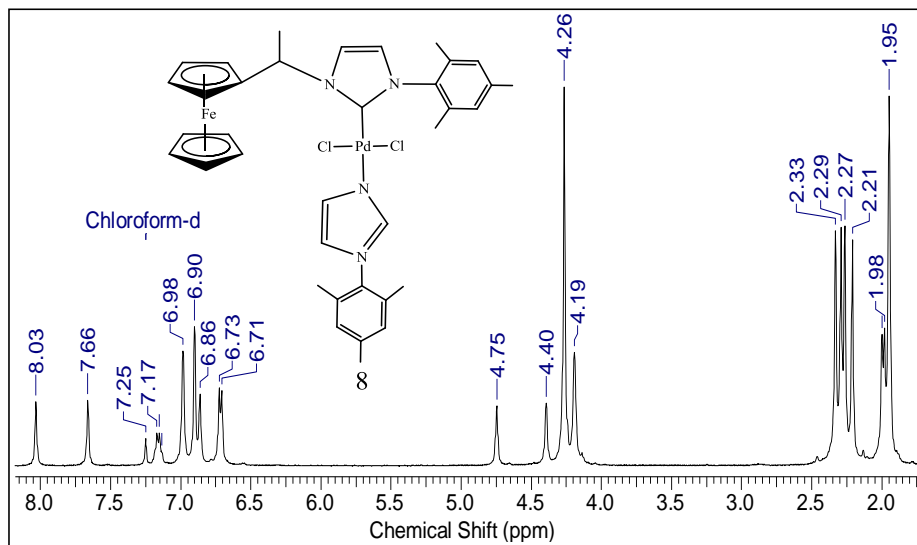
Şekil 4.26. **7**'nin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.27. **7**'nin ^{13}C -NMR spektrumu

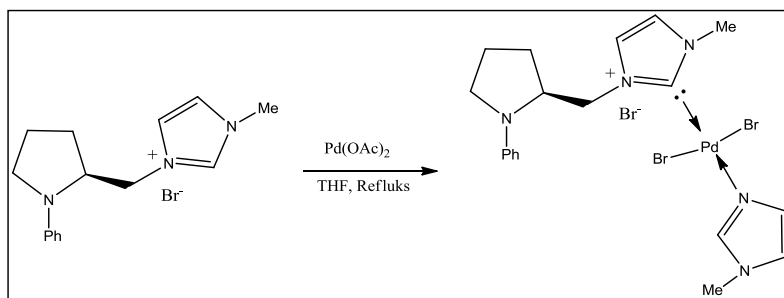
Tez kapsamında sentezlenen imidazolyum tuzlarının (**5a**, **b**, **e**, **6a-c**), K_2CO_3 , PdCl_2 ve piridin varlığında 18 saat reflüks edilmesiyle PEPPSI-tip paladyum kompleksleri (**8-13**) sentezlenmiştir. Bu tarz komplekslerde piridin yapıdan kolaylıkla uzaklaşabilmesi, katalitik çevrimde $\text{Pd}(0)$ 'ın kolay eldesi açısından son derece önemlidir. Zira R-X şeklindeki substratlar kolaylıkla $\text{Pd}(0)$ olan türe katılarak $\text{Pd}(\text{II})$ 'yi oluştururlar. Bu nedenle PEPPSI tarzı komplekslerin iyi birer katalizör oldukları literatür bilgilerinde de vurgulanmaktadır (Çalimsız ve Organ, 2011).

Piridin metale bağlanmasıyla oluşması düşünülen kompleksin sentezi gerçekleşmemiş onun yerine ferrosenil imidazolyum tuzundan C-N bağının kırılmasıyla **8** ile gösterilen yapıdaki Pd kompleksi oluşmuştur. **8**'in yapısı ^1H spektroskopisi ile aydınlatılmıştır (Şekil 4.28).



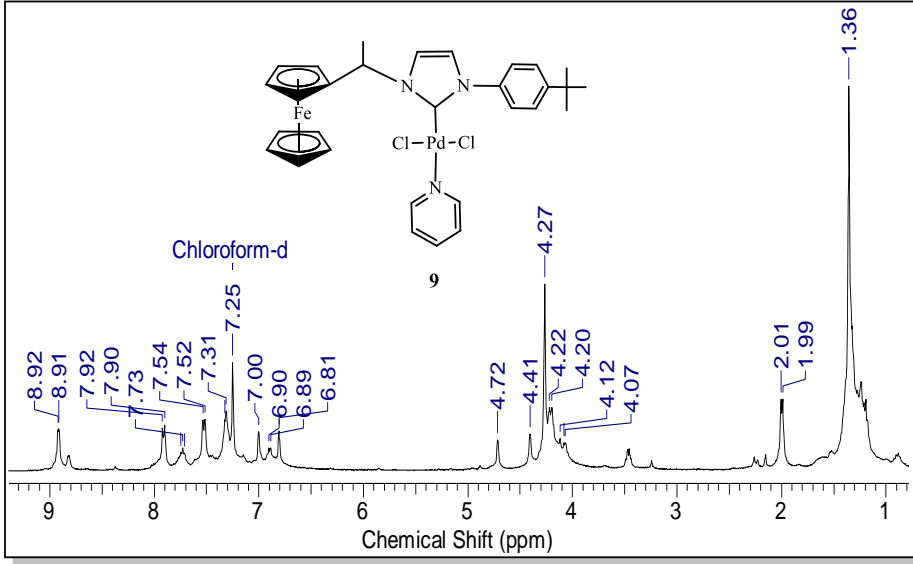
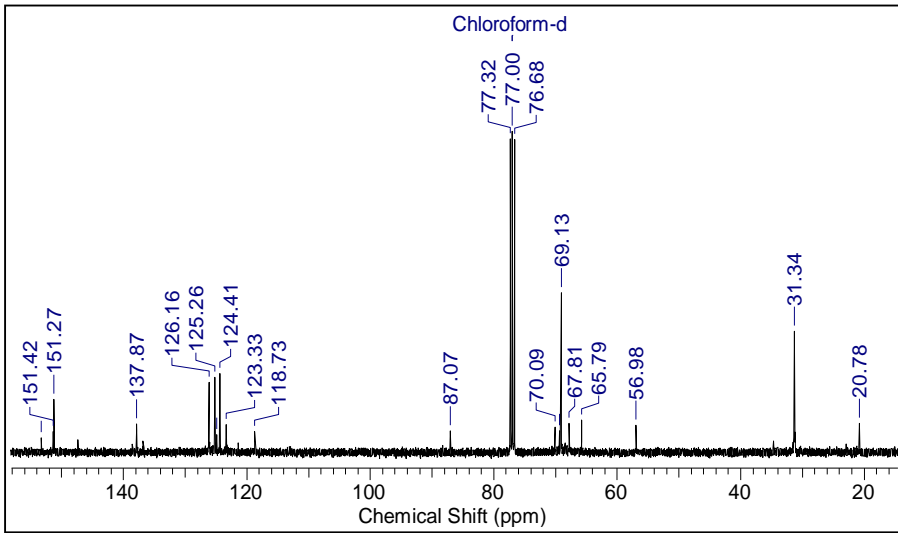
Şekil 4.28. **8**'in ^1H -NMR spektrumu

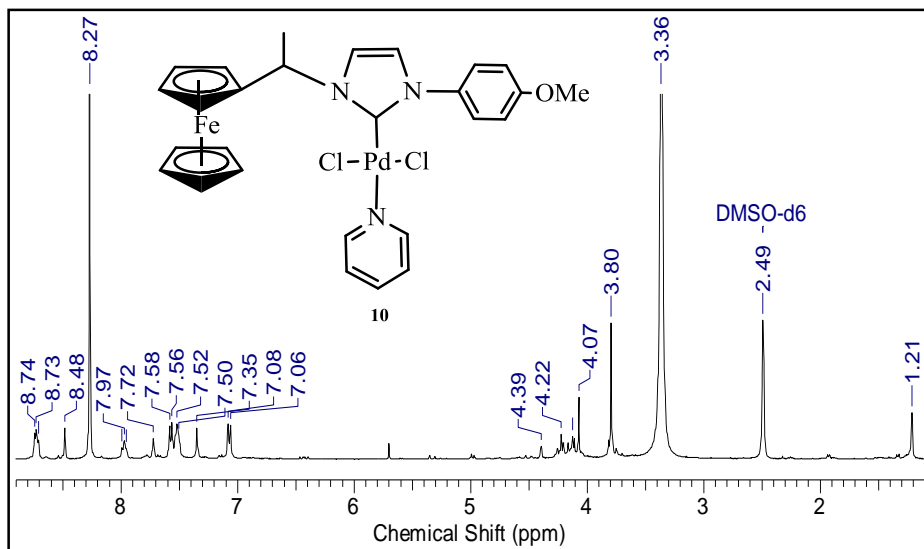
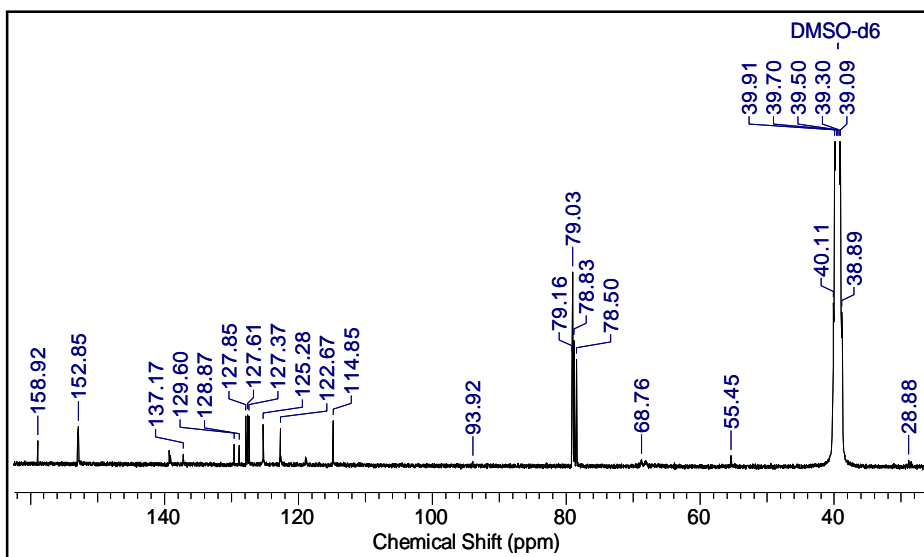
Literatürde bu duruma benzer bir çalışmanın olduğu görülmektedir (Shen vd., 2011). Shen vd. tarafından yapılan çalışmada, bis karben elde edilmek istenmiş ancak imidazolyum tuzundaki C-N bağının kopması neticesinde prolin bağlı imidazol metale N-ucundan bağlanmışır (Şekil 4.29).

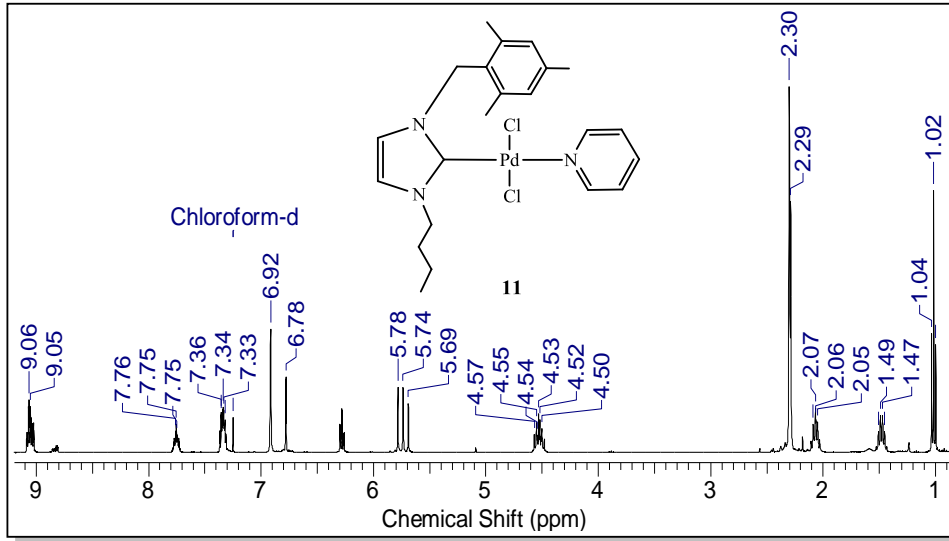
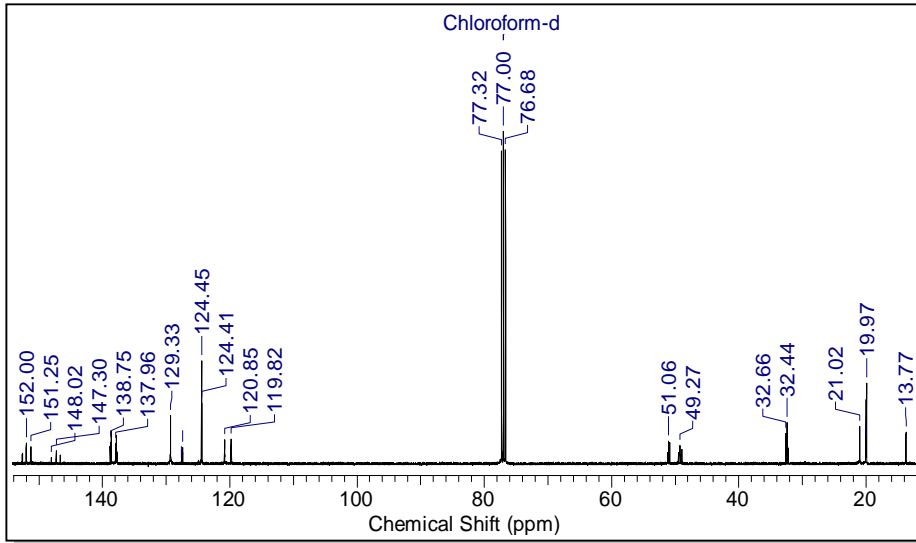


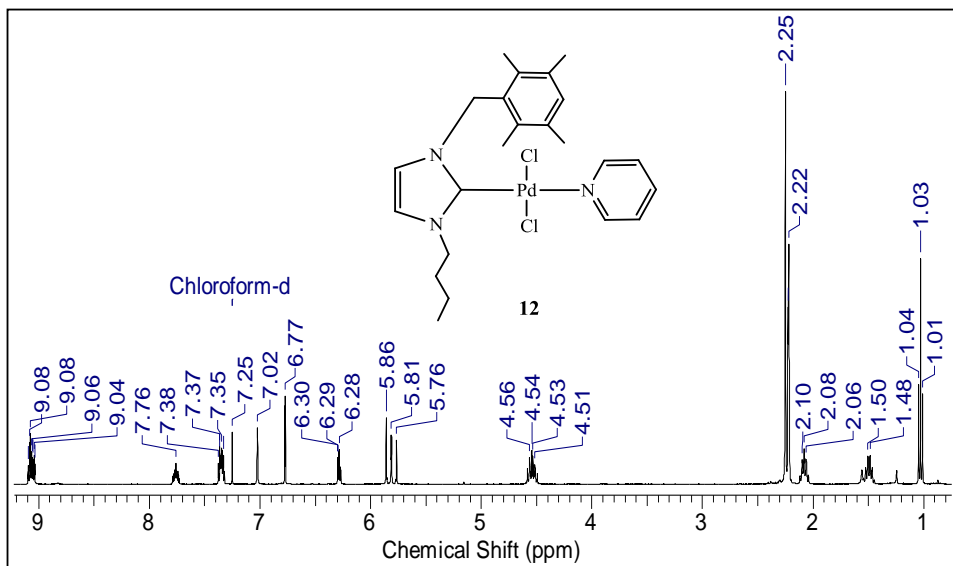
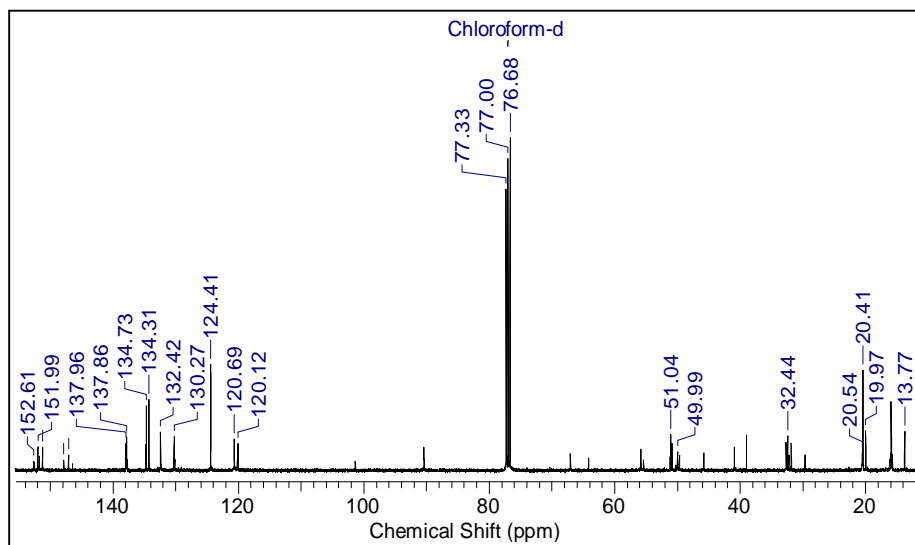
Şekil 4.29. NHC-Pd(II) kompleksinin sentezi

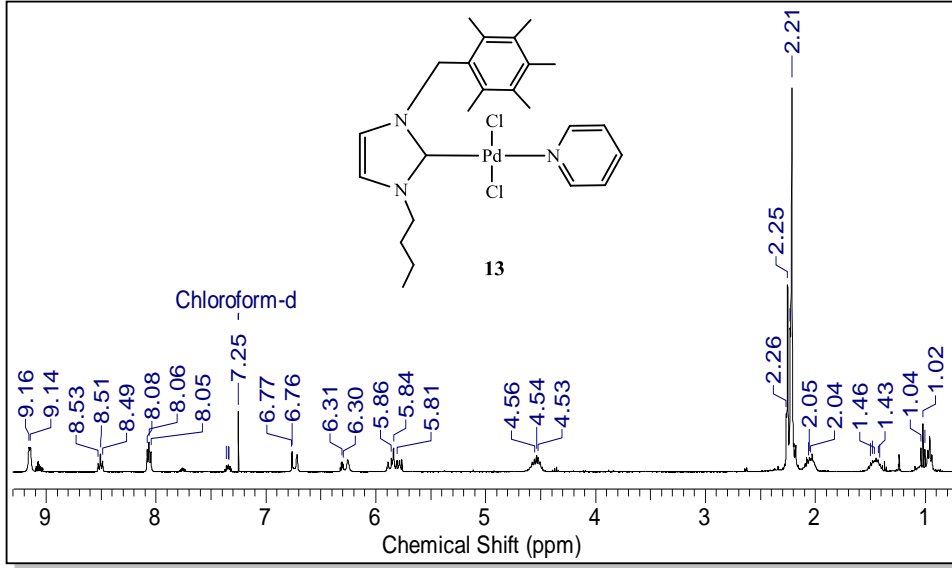
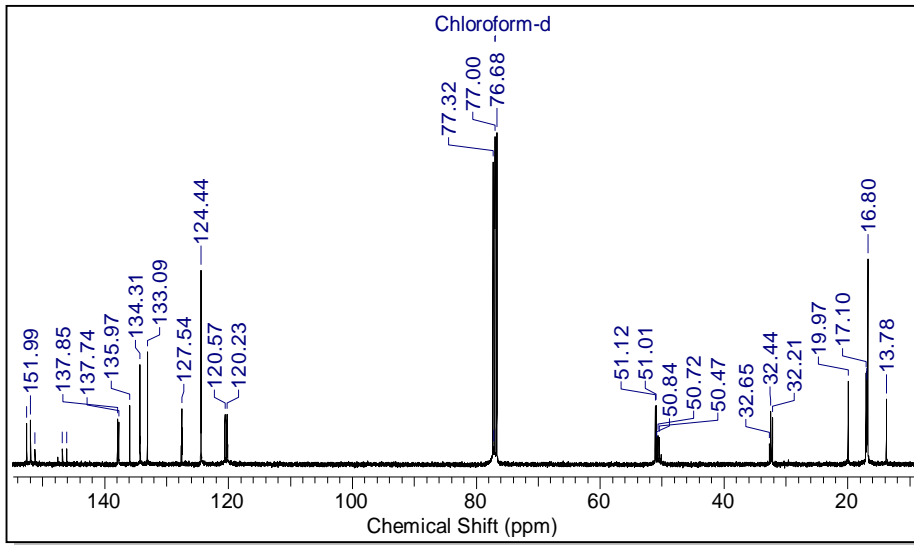
Komplekslerin (**9-13**) yapıları ^1H - ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. ^{13}C -NMR'ında Pd-C_{karben} bağı için karakteristik olan karben C atomları için kimyasal kayma değerleri sırasıyla; **9**: $\delta = 151.4$ ppm, **10**: $\delta = 158.9$ ppm, **11**: $\delta = 152.0$, **12**: $\delta = 152.6$, **13**: $\delta = 151.9$ ppm'de rezonansa gelmiştir.

Şekil 4.30. **9**'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumuŞekil 4.31. **9**'un $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

Şekil 4.32. **10**'nun $^1\text{H-NMR}$ spektrumuŞekil 4.33. **10**'nun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

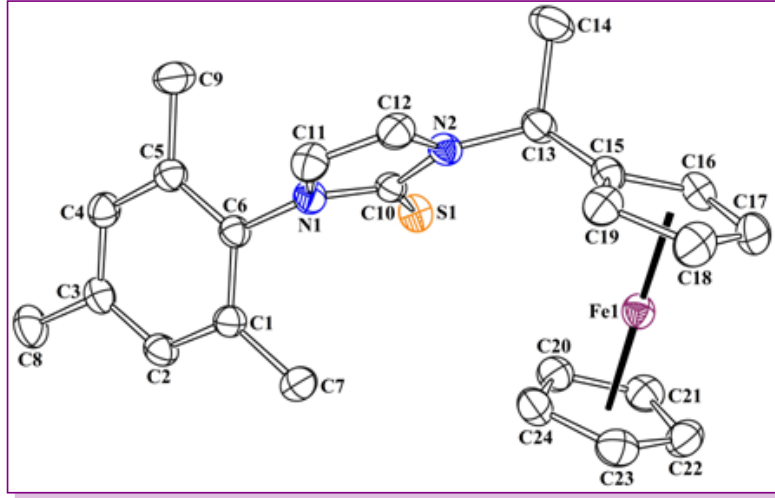
Şekil 4.34. **11**'in ^1H -NMR spektrumuŞekil 4.35. **11**'in ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil 4.36. **12**'nin ^1H -NMR spektrumuŞekil 4.37. **12**'nin ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil 4.38. **13**'ün ^1H -NMR spektrumuŞekil 4.39. **13**'ün ^{13}C -NMR spektrumu

4.1. X-Işını Kırınımı Yöntemi İle Yapı Analizleri

NHC=S'nin (7) yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Yapının ORTEP diyagramı Şekil 4.38'de görülmektedir.



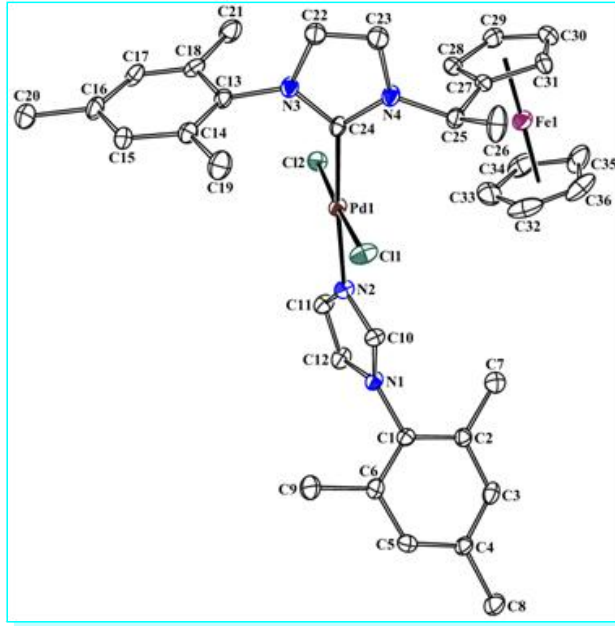
Şekil 4.40. 7'nin ORTEP diyagramı

Bileşikte bulunan karbon atomu (C10) iki azot atomu ve bir kükürt atomu ile bağ yapmıştır. N1-C10-N2 atomları arasındaki bağ açısı $105.46(17)^\circ$, N1-C10-S1 atomları arasındaki bağ açısı $126.66(15)^\circ$, N2-C10-S1 atomları arasındaki bağ açısı $127.87(17)^\circ$ 'dir.

Yapıda bulunan C10-N1 bağının uzunluğu $1.361(3) \text{ \AA}$, C10-N2 bağının uzunluğu $1.364(3) \text{ \AA}$ ve C10-S1 bağının uzunluğu $1.685(2) \text{ \AA}$ 'dur.

Yapı için seçilmiş bağ açıları ve bağ uzunlukları literatürdeki benzer yapılar ile uyum içerisindedir (Seo vd., 2003).

PEPPSI-tip paladyum kompleksi olan **8**'in yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Yapının ORTEP diyagramı Şekil 4.39'da görülmektedir.



Şekil 4.41. **8**'in ORTEP diyagramı

Kompleks kare düzlemsel geometriden hafifçe sapmış bir koordinasyona sahip olup, Pd(II) metal merkezine NHC ile *N*-2,4,6-trimetilfenil sübstitüentli imidazol halkası ve iki Cl atomu trans konumda yerleşmişlerdir.

Komplekste N3-C24-N4 bağ açısı $104.2(6)^\circ$, C11-Pd-Cl2 bağ açısı $177.49(9)^\circ$, C24-Pd-Cl1 bağ açısı $88.72(19)^\circ$, C24-Pd-Cl2 bağ açısı $89.81(19)^\circ$, N2-Pd-C24 bağ açısı $175.8(3)^\circ$, N2-Pd-Cl1 bağ açısı $90.27(16)^\circ$ ve N2-Pd-Cl2 bağ açısı $91.06(17)^\circ$, C10-N1-C12 bağ açısı $105.1(6)^\circ$ ve C10-N2-C11 bağ açısı $104.4(6)^\circ$, C10-N2-Pd bağ açısı $125.9(5)^\circ$, N3-C24-Pd bağ açısı $132.0(6)^\circ$ ve N4-C24-Pd bağ açısı $123.8(5)^\circ$ dir.

Komplekste Pd-C_{karben} bağının uzunluğu $1.949(7)$ Å'dur. Pd(II) metaline bağlı diğer ligandların bağ uzunlukları Pd-Cl1 $2.3021(19)$ Å, Pd-Cl2 $2.3022(19)$ Å ve Pd-N2 $2.068(5)$ Å'dur.

5. SONUÇ

- ❖ Bu tez kapsamında *N*-süstitüye imidazol türevleri (**1a-e**), benzil bromür türevleri (**4a-c**), simetrik olmayan imidazolyum tuzları (**5a-e** ve **6a-c**), imidazol-2-tyon türevi (**7**) ve PEPPSI-tip NHC paladyum kompleksleri (**8-13**) sentezlenmiş ve tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Ayrıca **7** ve **8**'in yapısı X-ışını kırınımı analiz yöntemi ile de belirlenmiştir.
- ❖ Çalışmanın ilk kısmını oluşturan *N*-süstitüye imidazol türevleri literatür bilgileri ışığında sentezlenmiş (**1a-e**) ve elde edilen bileşiklerin yapılarının beklenen yapılar ile uyumlu oldukları ¹H-NMR spektroskopisi ile doğrulanmıştır. *N*-süstitüye türevlerde imidazol halkasına ait C2 ve C4,5 konumuna ait kimyasal kayma değerleri beklenen değerlerde rezonansa gelmiştir.
- ❖ Takiben benzil bromür türevleri yine literatür bilgileri ışığında sentezlenmiş (**4a-c**) ve yapıları ¹H-NMR spektroskopisi ile doğrulanmıştır.
- ❖ Simetrik olmayan imidazolyum tuzlarının sentezi için gerekli olan rasemik ferroseniletanol (**3**), ferrosenin asetillenmesini takiben LiAlH₄ ile indirgenmesi neticesinde elde edilmiştir.
- ❖ Simetrik olmayan imidazolyum tuzlarından **5a-e** ferroseniletanol ile *N*-süstitüye imidazol türevlerinin CH₃COOH çözgeninde 7 saat ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Elde edilen ferrosenil içeren imidazolyum tuzlarının yapıları ¹H- ve ¹³C-NMR spektroskopisi yöntemiyle aydınlatılmıştır. Bu ligandların ¹H-NMR spektrumundaki karakteristik *NCHN* protonunun kimyasal kayma değerleri $\delta = 9.87-10.28$ ppm aralığında rezonansa gelmiştir. ¹³C-NMR spektrumundaki *NCHN* karbon atomu ise $\delta = 139.3-159.8$ ppm aralığında rezonansa gelmiştir.

- ❖ Bütül süstitüentli simetrik olmayan imidazolyum tuzları olan **6a-c** ise N-bütülimidazol ile benzil bromür türevlerinin (**4a-c**) etkileştirilmesi sonucu elde edilmiştir. Elde edilen N-bütül süstitüentli imidazolyum tuzlarının yapıları da ^1H - ve ^{13}C -NMR spektroskopisi yöntemiyle aydınlatılmıştır. Bu ligandların ^1H -NMR spektrumundaki karakteristik NCHN protonunun kimyasal kayma değerleri $\delta = 10.14-10.27$ ppm aralığında rezonansa gelmiştir. ^{13}C -NMR spektrumundaki NCHN karbon atomu ise $\delta = 135.7-139.8$ ppm aralığında rezonansa gelmiştir.
- ❖ İmidazolyum tuzlarının deprotonasyonunu incelemek amacıyla, seçilen tuzlardan biri olan **5a** kuvvetli bir baz olan KO'Bu ile oda sıcaklığında etkileştirilmiş ve takiben oluştuğu düşünülen serbest karbenin tuzaklanması için ortama S_8 eklenmiştir. Deney neticesinde imidazol-2-tyon (**7**) bileşiğinin oluştuğu görülmüş ve yapısı NMR spektroskopisi ve X-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. **7** bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, **5a** NCHN protonuna ait $\delta = 9.87$ ppm'de rezonansa gelen pikin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da bize deprotonasyonun gerçekleştiği sonucunu vermiştir. ^{13}C -NMR spektrumundaki karakteristik C_{karben} piki $\delta = 160.9$ ppm'de rezonansa gelmiştir. Bu yöntemlere ek olarak X-ışını kırınımı yöntemiyle de yapı aydınlatılmış ve karakteristik S- C_{karben} bağ uzunluğunun $1.685(2)$ Å olduğu belirlenmiştir.
- ❖ Çalışmanın son kısmında ise PEPPSI-tip NHC paladyum komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu tarz kompleksler imidazolyum tuzları, PdCl_2 ve K_2CO_3 'ün yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla elde edilmiştir (**8-13**). **8**, **9** ve **10** ile gösterilen kompleksler ferrosenil içeren PEPPSI-tip NHC paladyum komplekslerini ifade etmektedir.
- ❖ Bu kompleksler içerisinde **8** ile gösterilen yapı diğerlerine göre farklı özellikler göstermektedir. Zira başlangıçta alınan NMR değerleri beklenen yapı ile tam bir uyum içerisinde olmamıştır. Bu nedenle sentezlenen bu kompleksin kristali elde edilerek yapı hakkında bütün ayrıntılar ortaya çıkarılmıştır. Bu komplekste ilginç olan durum; yardımcı ligand olarak kullanılan piridinin metale bağlanmaması, onun yerine ligantta bulunan imidazol türevinin liganttan ayrılarak metale bağlanmış olmasıdır. Bunun sebebinin, ferrosenil imidazolyum tuzunun sentezinde kullanılan metilimidazolün fazlasının ortamda kalmış olabileceği ya da ferrosenil

imidazolyum tuzundaki sterik engel ve ortam sıcaklığının C-N bağının kırılmasına yol açabileceği şeklinde düşünebilir. Bu kompleksin yapısı NMR spektroskopisi ve X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Bu kompleksinin X-ışını kırınımı analiz yöntemi sonucuna göre Pd-C_{karben} bağ uzunluğu 1.949(7) Å olup kompleksler kare düzlemden hafifçe sapsmış koordinasyona sahiptir. Ayrıca N3-C24-N4 bağ açısı 104.2(6)°'dir.

- ❖ **9, 10** ile gösterilen ferrosenil içeren PEPPSI-tip NHC paladyum komplekslerini ifade etmektedir. Komplekslerin yapısı NMR spektroskopisiyle aydınlatılmıştır. ¹³C-NMR spektroskopisinde Pd-C_{karben} karbonu $\delta(^{13}\text{C}_{\text{karben}})$ 151.4- 158.9 ppm aralığında rezonansa gelmiştir
- ❖ **11-13** ile gösterilen kompleksler ise N-bütil sübstitüentli PEPPSI-tip NHC paladyum komplekslerini tarif etmektedir. **11-13** komplekslerinin yapı analizinde ¹³C-NMR spektroskopisi oldukça yol göstericidir. Bu kompleksler için Pd- C_{karben} karbonu $\delta(^{13}\text{C}_{\text{karben}})$ 151.9-152.6 ppm aralığında rezonansa gelmiştir ve bu da literatürde bilinen değerlerle uyumludur.

KAYNAKLAR

- Arduengo, A. J., Harlow, R. L., Kline, M. 1991. A Stable Crystalline Carbene. **Journal of the American Chemical Society**, 113: 361–363.
- Argyropoulou-Countouli, E., Sabbas, I., Konarski, S. 2000. Formation and Cycloaddition Reactions of Ferrocenyl Nitrones. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 37: 1055.
- Bai, Y., Zhang, B. G., Duan, C. Y., Dang, D. B., Meng, Q. J. 2006. Anion induced binding electrochemical signal transduction in ferrocenyl benzolimidazolium podands. **New Journal of Chemistry**, 30: 266.
- Benhamou, L., Besnard, C., Kündig, E. P. 2014. Chiral PEPPSI Complexes: Synthesis, Characterization, and Application in Asymmetric Suzuki–Miyaura Coupling Reactions. **Organometallics**, 33: 260-266.
- Bildstein, B., Maluan, M., Kopacka, H., Wurst, K., Mitterböck, M., Ongania, K. H., Opromolla, G., Zanello, P. 1999a. N,N'-Diferrocenyl-N-heterocyclic Carbenes and Their Derivatives **Organometallics**, 18: 4325.
- Bildstein, B., Maluan, M., Kopacka, H., Ongania, K. H., Wurst, K. 1999c N-Heterocyclic carbenes with N-ferrocenyl-N'-methyl-substitution: synthesis, reactivity, structure and electrochemistry. **Journal of Organometallic Chemistry**, 572: 177.
- Bildstein, B. 2001. Carbenes with ferrocenyl substituents. **Journal of Organometallic Chemistry**, 617-618: 28-38.
- Bolm, C., Kesselgruber, M., Raabe, G. 2002. The First Planar-Chiral Stable Carbene and Its Metal Complexes. **Organometallics**, 21: 707-710.
- Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P., Bertrand, G. 2000. Stable Carbenes. **Chemical Reviews**, 100: 39.
- Bretog, A., Camponova, F., Togni, A. 2005. N-Ferrocenyl-Substituted Planar-Chiral N-Heterocyclic Carbenes and Their PdII Complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 347-356.

- Broggini, D., Togni, A. 2002. Synthesis and Structure of an Enantiomerically Pure C₂ Symmetric Ferrocenyl Carbene Diego Broggini and Antonio Togni. **Helvetica Chimica Acta**, 85: 2518-2522.
- Chartoire, A., Frogneux, X., Boreux, A., Slawin, A. M. Z., Nolan, S. P. 2012. [Pd(IPr*)(3-Cl-pyridinyl)Cl₂]: A Novel and Efficient PEPPSI Precatalyst. **Organometallics**, 31: 6947-6951.
- Coleman, K., Turberville, S., Pascu, S., Green, M. 2005. Synthesis of a new bidentate ferrocenyl N-heterocyclic carbene ligand precursor and the palladium (II) complex trans-[PdCl₂(C^{fc}C)], where (C^{fc}C) = 1,10-di-tert-butyl-3,30-(1,10-dimethyleneferrocenyl)-diimidazol-2-ylidene. **Journal of Organometallic Chemistry**, 690: 653-658.
- Çalimsiz, S., Organ, M. G. 2011. Negishi cross-coupling of secondary alkylzinc halides with aryl/heteroaryl halides using Pd-PEPPSI-IPent. **Chemical Communications**, 47: 5181-5183.
- Dallas, A., Kuhtz, H., Farrell, A., Quilty, B., Nolan, K. 2007. Versatile reagents: ferrocenyl azolium compounds as auxiliary ligands for the Heck reaction and potential antifungal agents. **Tetrahedron Letters**, 48: 1017-1021.
- Debono, N., Labande, A., Manoury E., Daran, J-C., Poli, R. 2010. Palladium Complexes of Planar Chiral Ferrocenyl Phosphine-NHC Ligands: New Catalysts for the Asymmetric Suzuki-Miyaura Reaction. **Organometallics**, 29: 1879-1882.
- Diez-Gonzalez, S., Marion, N., Nolan, S. P. 2007. Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: A quest for understanding. **Coordination Chemistry Reviews**, 251: 874-88.
- Diez-Gonzalez, S., Marion, N., Nolan, S. P. 2009. N-Heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis. **Chemical Reviews**, 109: 3612-3676.
- Doherty, S., Robins, E. G., Niuwenhuyzen, M., Knight, J., Champkin, P. A., Clegg, W. 2002. Synthesis of a New Class of 1,4-Bis(diphenylphosphino)-1,3-butadiene Bridged Diphosphine, NUPHOS, via Zirconium-Mediated

- Reductive Coupling of Alkynes and Diynes: Applications in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. **Organometallics**, 21: 1383-1399.
- Echavamen, A. M., Stille, J. K. 1988. Palladium-catalyzed carbonylative coupling of aryl triflates with organostannanes **Journal of the American Chemical Society**, 110: 1557-1565.
- Farrugia, L. J. 1997. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). **Journal of Applied Crystallography**, 30: 565.
- Fischer, E. O., Maasböl, A. 1964. On the existence of a Tungsten carbonyl carbene complexes. **Angewandte Chemie International Edition in English**, 3: 580.
- Gülcemal, S., Labande, A., Daran, J. C., Çetinkaya, B., Poli, R. 2009. Rhodium(I) Complexes of New Ferrocenyl Benzimidazol-2-ylidene Ligands: The Importance of the Chelating Effect for Ketone Hydrosilylation Catalysis. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 1806-1815.
- Hahn, F. E. and Jahnke, M. C. 2008. Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination. Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, 47: 3122-3172.
- Hansen, A. L., Skrydstrup, T. 2005. Regioselective Heck Couplings of α - β Unsaturated Tosylates and Mesylates with Electron-Rich Olefins. **Organic Letters**, 7: 5585-5587.
- Hayashi, T., Konishi, M., Kobori, Y., Kumada, M., Higuchi, T., Hirotsu, K. 1984. Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene] palladium-(II): An Effective Catalyst for Cross-Coupling of Secondary and Primary Alkyl Grignard and Alkylzinc Reagents with Organic Halides. **Journal of the American Chemical Society**, 106: 158-163.
- He, P., Du, Y., Wang, S., Cao, C., Wang, X., Pang, G., Shi, Y. 2013. Synthesis, Structure, and Reactivity of Ferrocenyl-NHC Palladium Complexes. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 1004-1010.

- Herrmann, W. A., Goossen, L. J., Spiegler, M. 1997. Functionalized imidazoline-2-ylidene complexes of rhodium and palladium. **Journal of Organometallic Chemistry**, 547: 357-366.
- Herrmann, W. A., Goossen, L. J., Köcher, C., Artus, G. R. J. 1996. Chiral Heterocyclic Carbene in Asymmetric homogeneous Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, 35: 2805-2807.
- Herrmann, W. A. 2002. N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, 41: 1290-1309.
- Horvath, U., Bentivoglio, G., Hummel, M., Schottenberger, H., Wurst, K., Nell, M. J., Rensburg, C. E. J., Cronje, S., Raubenheimer, H. G. 2008. A cytotoxic bis(carbene)gold(I) complex of ferrocenyl complexes: synthesis and structural characterisation. **New Journal of Chemistry**, 32: 533-539.
- Howard, J., Hanlon, K. 2001. Novel N-ferrocenylmethyl, N'-methyl-2-substituted benzimidazolium iodide salts with in vitro activity against the P. falciparum malarial parasite strain NF54. **Tetrahedron Letters**, 42: 751-754.
- Johns, A. M., Utsunomiya, M., Incarvito, C. D., Hartwig, J. F. 2006. A Highly Active Palladium Catalyst for Intermolecular Hydroamination. Factors that Control Reactivity and Additions of Functionalized Anilines to Dienes and Vinylarenes. **Journal of the American Chemical Society**, 128: 1828-1839.
- Kekse, E. C., Zenkina, O. V., Wang, R., Crudden, C. M. 2012. Synthesis and structure of palladium 1,2,3-triazol-5-ylidene mesionic carbene PEPSI complexes and their catalytic applications in the Mizoroki-Heck reactions. **Organometallics**, 31: 6215-6221.
- Khramov, D. M., Rosen, E. L., Lynch, V. M., Bielawski, C. W. 2008. Diaminocarbene[3]ferrocenophanes and Their Transition-Metal Complexes. **Angewandte Chemie International Edition**, 47: 2267

- Kuhn, N., Kratz, T. 1993. Synthesis of Imidazol-2-ylidenes by Reduction of Imidazole-2(3*H*)-thiones. **Synthesis**, 561.
- Labande, A., Daran, J. C., Manoury, E., Poli, R. 2007. New (1-Phosphanylferrocen-1'- and -2-yl)methyl-Linked Diaminocarbene Ligands: Synthesis and Rhodium(I) Complexes **European Journal of Inorganic Chemistry**, 1205-1209.
- Lappert, M. F. 1988. The coordination chemistry of electron-rich alkenes (entetraamines). **Journal of Organometallic Chemistry**, 358: 185.
- Lebel, H., Janes, M., Charetta, A., Nolan, S. 2004. Structure and Reactivity of "Unusual" N-Heterocyclic Carbene (NHC) Palladium Complexes Synthesized from Imidazolium Salts. **Journal of the American Chemical Society**, 126: 5046-5047.
- Lee, S. W., Hartwig, J. F. 2001. Pd-catalyzed amide R-arylation. Improved Catalysts for the Palladium-Catalyzed Synthesis of Oxindoles by Amide R-Arylation. Rate Acceleration, Use of Aryl Chloride Substrates, and a New Carbene Ligand for Asymmetric Transformations. **The Journal of Organic Chemistry**, 66: 3402-3415.
- Nolan, S. P. 2006. N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis Wiley-VCH, Weinheim.
- Normand, A. T., Cavell, K. J. 2008. Donor-functionalised N-Heterocyclic carbene complexes of group 9 and 10 metals in catalysis: trends and directions. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2781-2800.
- Nyce, G. W., Csihony, S., Waymouth, R. M., Hedrick, J. L. 2004. A General and Versatile Approach to Thermally Generated N-Heterocyclic Carbenes. **Chemistry-A European Journal**, 10: 4073.
- Onyancha, D. O. 2010. Synthesis, Characterization and Reactions of Novel Ferrocenylimidazoles as Donor Ligands, Ph. D. Thesis, Nelson Mandela Metropolitan University.

- Organ, M. G., Avola, S., Dubovyk, I., Hadei, N., Kantchev, E. A. B., O'Brien, C.J., Valente, C. 2006. A user-friendly, all-purpose Pd-NHC precatalysts for the Negishi reaction: a step towards a universal cross-coupling catalyst. **Chemistry-A European Journal**, 12: 4749-4755.
- Organ, M. G., Avola, S., Dubovyk, I., Hadei, N., Kantchev, E. A. B., O'Brien, C.J., Valente, C. 2006a. A user-friendly, all-purpose Pd-NHC precatalysts for the Negishi reaction: a step towards a universal cross-coupling catalyst. **Chemistry-A European Journal**, 12: 4749-4755.
- Organ, M. G., Calimsiz, S., Sayah, M., Hoi, K. H., Lough, A. J. 2009. Pd-PEPPSI-IPent: An Active, Sterically Demanding Cross-Coupling Catalyst and Its Application in the Synthesis of Tetra-Ortho-Substituted Biaryls. **Angewandte Chemie International Edition**, 48: 2383-2387.
- Öfele, K. 1968. 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylyden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex. **Journal of Organometallic Chemistry**, 12: P42-P43.
- Perin, D. D., Armarego, D. R., Perin, D. R. 1986. Purification of Laboratory Chemicals Second Ed. Pergamon Press.
- Peris E. 2007. Routes to N-Heterocyclic Carbene Complexes. **Topics in Organometallic Chemistry**, 21: 83-116.
- Raghunath, M., Gao, W., Zhang, X. 2005. Ferrocenyl bis-phosphine ligands bearing sulfinyl, sulfonyl or sulfenyl groups: applications in asymmetric hydrogenation and allylic alkylation reactions. **Tetrahedron Asymmetry**, 16: 3676-3681.
- Rivas, F. M., Riaz, U., Giessert, A., Smulik, J. A., Driver, S. T. 2001. A Versatile Synthesis of Substituted Benzimidazolium Salts by an Amination/ Ring Closure Sequence. **Organic Letters**, 3: 2673-2676.
- Saidi, O., Ruan, J., Vinci, D., Wu, X., Xio, J. 2008. Highly regioselective hydroformylation of enamides with phosphite ligands. **Tetrahedron Letters**, 49: 3516-3519.

- Saidi, O., Liu, S., Xiao, J. 2009. Effects of ligands on the rhodium-catalyzed hydroformylation of acrylate. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 305: 130-134.
- Schrock, R. R. 1974. Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular alpha-hydrogen abstraction. **Journal of the American Chemical Society**, 96(21): 6796.
- Schwarz, J., Bohm, V. P. W., Gardiner, M. G., Grosche, M., Herrmann, W. A., Hieringer, W., Raudaschl-Sieber, G. 2000. Polymer-Supported Carbene Complexes of Palladium: Well-Defined, Air-Stable, Recyclable Catalysts for the Heck Reaction. **Chemistry-A European Journal**, 6: 1773.
- Seo, H., Kim, B. Y., Lee, J. H., Park, H. J., Son, S. U., Chung, Y. K. 2003. Synthesis of Chiral Ferrocenyl Imidazolium Salts and Their Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes. **Organometallics**, 22: 4783-4791.
- Sheldrick, G. M. 2008. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica**, A64: 112-122.
- Shen, X. B., Gao, T. T., Lu, J. M., Shao, L. X., 2011. Imidazole-coordinated monodentate NHC- Pd(II) complex derived from proline and its application to the coupling reaction of arylboronic acids with carboxylic acid anhydrides in water at room temperature. **Applied Organometallic Chemistry**, 25: 497-501.
- Shi, J. C., Yang, P., Tong, Q., Jia, L. 2008. Palladium-catalyzed aminations of aryl halides with phosphine-functionalized imidazolium ligands. **Dalton Transactions**, 21: 938-945.
- Siemeling, U., Farber, C., Bruhn, C. 2009. A stable crystalline N-heterocyclic carbene with a 1,10-ferrocenediyl backbone. **Chemical Communications**, 98-100.
- Siemeling, U., Farber, C., Leibold, M., Bruhn, C., Mücke, P., Winter, R. F., Sarkar, B., Hopffgarten M., Frenking, G. 2009. Six-Membered N-Heterocyclic Carbenes with a 1,1'-Ferrocenediyl Backbone: Bulky

- Ligands with Strong Electron-Donor Capacity and Unusual Non-Innocent Character. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 4607-4612.
- Siemeling, U., Färber, C.; Bruhn, C., Fürmeier, S., Schulz, T., Kurlemann, M., Tripp, S. 2012. Group 10 Metal Complexes of a Ferrocene-Based N-Heterocyclic Carbene: Syntheses, Structures and Catalytic Applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 1413-1422.
- Spek, A. L., 2009. Structure validation in chemical crystallography. **Acta Crystallographica**, D65, 148-155.
- Stepnicka, P. 2008. Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules. **John Wiley & Sons, Chichester**. 670, England.
- Thomas, J. L., Howard, J., Hanlon, K., McGirk, D. 2000. Ferrocenyl imidazolium salts as a new class of anion receptors with C–H···X– hydrogen bonding. **Tetrahedron Letters**, 41: 413.
- Thomas, J. L., Howard, J., Kennedy, A. 2002. Electrochemical Anion Recognition By Novel Ferrocenyl Imidazole Systems. **Molecules**, 7: 861.
- Togni, A., Hayashi, T. 1995. Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis and Material Science. VCH, New York.
- Van der Made, A. W., van der Made R. H. 1993. A convenient procedure for bromomethylation of aromatic compounds. Selective mono-, bis-, or trisbromomethylation. **The Journal of Organic Chemistry**, 58: 1262-1263.
- Wanzlick, H. W., Schönherr, H. J. 1968. Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex. **Angewandte Chemie International Edition**, 7(2): 141-142.
- Willms, H., Frank, W., Ganter, C. 2008. Hybrid Ligands with N-Heterocyclic Carbene and Chiral Phosphaferrocene Components. **Chemistry-A European Journal**, 14: 2719-2729.
- Yang, L., Guan, P., He, P., Chen, Q., Cao, C., Peng, Y., Shi, Z., Pang, G., Shi, Y. 2012. Synthesis and characterization of novel chiral NHC-palladium

complexes and their application in copper-free Sonogashira reactions.
Dalton Transactions, 41: 5020-5025.

You, S. L., Hou, X. L., Yu, L. H., Xia, W. 2002. Role of Planar Chirality of S,N- and P,N-Ferrocene Ligands in Palladium-Catalyzed Allylic Substitutions.
The Journal of Organic Chemistry, 67: 4684-4695.

EKLER

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

Moleküler Formül	C ₂₄ H ₂₆ FeN ₂ S
Formül Ağırlığı (akb)	430.38
Sıcaklık (°K)	296
X-Işını Dalgaboyu (Å)	0.71073 MoK α
Kırınım Toplama Yöntemi	ω taraması
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
<i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i> (Å)	7.3883(5), 12.1643(8), 13.4322(9)
α, β, γ (°)	63.974(5), 74.630(5), 78.015(4)
<i>V</i> (Å³)	1040.16(13)
<i>Z</i>	2
<i>D</i>_{hesaplanan} (g/cm³)	1.374
μ Soğurma Katsayısı (mm⁻¹)	0.837
<i>F</i>₀₀₀	452
Kristal Boyutları (mm³)	0.580 x 0.223 x 0.038
Veri Toplama θ Aralığı (°)	1.721-28.419
İndeks Aralığı	-9 \leq h \leq 9, -16 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 17
Ölçülen Yansımalar	18785
Bağımsız Yansımalar	5203
Gözlenen Yansımalar [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	100.0
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon (<i>X-RED32</i>)
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0.9471, 0.6592
<i>R</i>_{int}	0.1002
Arıtım Yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Veri/Sınırlama/Parametre	5203 / 0 / 257
<i>S</i>	1.001
Son <i>R</i> indeksi [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0426, wR2 = 0.0887
<i>R</i> indeksi (tüm veri)	R1 = 0.0685, wR2 = 0.0968
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å³)	0.310, -0.294

Ek 2. 8 Bileşimine ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım bilgileri

Moleküler Formül	C ₃₆ H ₄₀ Cl ₂ FeN ₄ Pd
Formül Ağırlığı (akb)	761.87
Sıcaklık (°K)	296
X-Işım Dalgaboyu (Å)	0.71073 MoK α
Kırınım Toplama Yöntemi	ω taraması
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 21/c
<i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i> (Å)	19.6604(11), 8.7608(3), 20.8479(11)
α, β, γ (°)	90, 100.266(4), 90°
<i>V</i> (Å³)	3533.4(3)
<i>Z</i>	4
<i>D</i>_{hesaplanan} (g/cm³)	1.432
μ Soğurma Katsayısı (mm⁻¹)	1.101
<i>F</i>₀₀₀	1560
Kristal Boyutları (mm³)	0.526 x 0.168 x 0.066
Veri Toplama θ Aralığı (°)	1.985 -25.247
İndeks Aralığı	-23<= <i>h</i> <=22, -10<= <i>k</i> <=10, -24<= <i>l</i> <=24
Ölçülen Yansımaya	22832
Bağımsız Yansımaya	6408
Gözlenen Yansımaya [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	100.0
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon (<i>X-RED32</i>)
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0.9487, 0.6943
<i>R</i>_{int}	0.1278
Arıtım Yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Veri/Sınırlama/Parametre	6408 / 0 / 403
<i>S</i>	0.805
Son <i>R</i> indeksi [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0524, wR2 = 0.0637
<i>R</i> indeksi (tüm veri)	R1 = 0.1663, wR2 = 0.0825
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å³)	0.347, -0.318

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Betül YENİSARI

Doğum Yeri ve Tarihi: İzmir / 20.03.1988

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Adnan Menderes Üniversitesi, FEF, Kimya Bölümü, 2007-2011.

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar

-SCI

Diğer

b) Bildiriler

-Ulusal

- **Yenisarı B.**, Gümüşada R., Günay M. E., Çetinkaya B., "*N*-Allil Fonksiyonelli İmidazolin-2-iliden Ligandlı Paladasiklik Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu", IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Poster, 30/05/2013.
- Günay M. E., Gümüşada R., **Yenisarı B.**, Çetinkaya B., "Transmetalasyon Yoluyla *N*-Bütil Sübstitüentli *N*-Heterosiklik Karben Komplekslerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Özellikleri", IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Poster, 30/05/2013.