

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2013-YL-025

SİMETRİK OLMAYAN N-HETEROSİKLİK KARBEN
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK
ÖZELLİKLERİ

Gülcan GENÇAY

Tez Danışmanı
Doç. Dr. M. Emin GÜNAY

AYDIN

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Gülcan GENÇAY tarafından hazırlanan “Simetrik Olmayan *N*-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri” başlıklı tez, 24.05.2013 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan :	Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN	ADÜ
Üye :	Doç. Dr. M. Emin GÜNAY	ADÜ
Üye :	Doç. Dr. Hayati TÜRKMEN	Ege Üni.

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans Tezi, Enstitü Yönetim KurulununSayılı kararıyla/...../2013 tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN
Enstitü Müdürü

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.

24/05/2013

Gülcan GENÇAY

ÖZET

SİMETRİK OLMAYAN *N*-HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİ VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİ

Gülcan GENÇAY

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. M. Emin GÜNAY

2013, 95 sayfa

N-heterosiklik karbenler; (NHCs) güçlü σ -sunucu, zayıf π -alıcı, düşük toksisite, hava ve neme karşı kararlılık gibi özelliklerinden dolayı metal komplekslerinde fosfinlere karşı alternatif olarak düşünülmektedir. Geçiş metal karben kompleksleri bu özelliklerinden dolayı pek çok organik tepkimede katalizör olarak kullanılmaktadır. *N*-heterosiklik metal karben kompleksleri, C-C ve C-N eşleşme reaksiyonları, transfer hidrojenasyonu, olefin metatezi, hidrosilasyon, hidroformilasyon gibi pek çok kullanışlı dönüşüm tepkimesinde etkin katalizörlerdir.

Bu çalışmada bir seri simetrik olmayan *N,N'*-disübstitüye imidazolyum tuzu, *N*-heterosiklik karben öncülü olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler *N*-heterosiklik metal (Pd, Ru) karben komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Bu bileşikler, donör-fonksiyonelli NHC-Pd (**6a,b**) kompleksleri, NHC ligandlı paladasiklik kompleksler (**7a-c**) ve NHC-Ru kompleksleri (**8a-c**) olarak üç grupta sınıflandırılmıştır. Komplekslerin kelat yeteneğinde olmaları beklendiğinden, bu çalışmada simetrik olmayan NHC-metal komplekslerinin üzerinde durulmuştur. Sentezlenen NHC-metal komplekslerinin katalitik özellikleri, Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme ve asetofenonun transfer hidrojenasyonu reaksiyonlarında incelenmiştir. Bu yeni bileşiklerin yapıları analitik yöntemler, elementel analiz, ¹H- ve ¹³C-NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca **6a** ile gösterilen bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır.

Anahtar sözcükler: *N*-heterosiklik karben (NHC), imidazolyum tuzu, donör-fonksiyonel, paladasiklik, katalizör, C-C çapraz-eşleşme reaksiyonu, transfer hidrojenasyonu, X-ışını kırınımı.

ABSTRACT**SYNTHESIS OF UNSYMMETRICAL *N*-HETEROCYCLIC CARBENE COMPLEXES AND THEIR CATALYTIC PROPERTIES**

Gülcan GENÇAY

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assost. Prof. Dr. M. Emin GÜNEY

2013, 95 pages

N-heterocyclic carbenes (NHCs) are considered alternatives to phosphine ligand in metal complexes due to strong σ -donor but poor π -acceptor abilities, low toxicity and their stability to air and moisture. Because of these properties of transition metal carbene complexes used as catalyst in many organic reaction. *N*-heterocyclic metal carbene complexes are effective catalysts in many useful transformations, such as C-C and C-N coupling reactions, transfer hydrogenation, olefin metathesis, hydrosilylation, hydroformylation e.t.c.

In this study, a series of unsymmetrical *N,N'*-disubstituted imidazolium salts were synthesized as *N*-heterocyclic carbene precursors. These compounds were used to synthesize of *N*-heterocyclic metal (Pd, Ru) complexes. These complexes are classified into three groups, which are donor-functionalized NHC-Pd (**6a,b**) complexes, NHC ligated palladacyclic complexes (**7a-c**) and NHC-Ru complexes (**8a-c**). Due to hemilabil behavior, this study focused on the synthesis of NHC-metal complexes. Catalytic properties of synthesized complexes were investigated in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction and transfer hydrogenation of acetophenone. These new compounds were characterized by analytical method, elemental analysis, ^1H - and ^{13}C -NMR spectroscopy. In addition, **6a** numbered structures of the compound has also been characterized by X-ray diffraction.

Key words: *N*-heterocyclic carbenes (NHCs), imidazolium salts, donor-functionalized, palladacyclic, catalyst, C-C cross-coupling reaction, transfer hydrogenation, X-ray diffraction.

ÖNSÖZ

N-Heterosiklik karben kompleksleri doğal ürünlerin sentezi, ilaç veya polimer gibi pek çok maddenin üretimine dair çeşitli reaksiyonlarda gösterdiği yüksek katalitik aktivite ile organometalik kimyada önemli bir yere sahiptir. Bu tezde simetrik olmayan *N*-Heterosiklik karben kompleksleri sentezlenmiş, yapı analizleri yapılmış ve Suzuki reaksiyonu ile transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

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

Bilgi ve tecrübeleri ile güç, desteği ve yardımlarıyla moral veren, her an yanımda olduğunu hissettiren Araş. Gör. Rukiye FIRINCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yine her zaman desteği ve yardımlarıyla yanımda olan değerli arkadaşım Betül YENİSARI'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı yürütebilmem için FEF-12026 nolu araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na ve 110T765 nolu Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projesi ile destek ve burs sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürü borç bilirim.

Ve bugüne kadar ellerimi hiç bırakmayan, büyük özveri ve hoşgörü ile hep arkamda olan, kocaman sevgileriyle attığım her adımda güven veren, sahip olduğum en değerli varlıklarım olan annem ve babam Alaattin-Zeynep GENÇAY, kardeşlerim Gülşah ve Alp Eren GENÇAY'a ve geniş ailemizin diğer tüm harika üyelerine tek tek sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ.....	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	5
2.KAYNAK ÖZETLERİ	7
2.1. Karbenler.....	7
2.2. N-Heterosiklik Karbenler ve Özellikleri	8
2.2.1. Elektronik Karakteri.....	8
2.2.2. Kompleks Kararlılığı.....	9
2.2.3. Sterik Özellikleri	9
2.3. N-Heterosiklik Karben Öncülleri ve Serbest Karben Eldesi	10
2.3.1. İmidazolyum Tuzları	11
2.4. NHC-Geçiş Metal Kompleksleri.....	13
2.4.1. İmidazolyum Tuzlarının <i>in situ</i> Deprotonasyonu.....	14
2.4.2. Ag-NHC Kompleksleri Üzerinden Transmetallasyon	17
2.4.3. Elektronca Zengin Olefinlerin (EZO) Bölünmesi	18
2.4.4. C2 Konumundan H-X Bağının Termal Eliminasyonu	19
2.5. Donör Fonksiyonelli N-Heterosiklik Karben (df-NHC) Kompleksleri.....	20
2.5.1. O-Fonksiyonelli N-Heterosiklik Karben Kompleksleri	22
2.5.2. N-Fonksiyonelli N-Heterosiklik Karben Kompleksleri	24
2.5.3. P-Fonksiyonelli N-Heterosiklik Karben Kompleksleri	25
2.5.4. S-Fonksiyonelli N-Heterosiklik Karben Kompleksleri	26
2.6. Paladasiklik Kompleksler.....	27
2.6.1. N-Heterosiklik Karben İçeren Paladasiklikler	28

2.7. NHC Geçiş Metal Komplekslerinin Homojen Katalizdeki Uygulamaları	29
2.7.1. C-C Çapraz-Eşleşme Reaksiyonu.....	30
2.7.2. Transfer Hidrojenasyon	31
3. MATERYAL YÖNTEM.....	33
3.1. Benzilbromürlerin Sentezi (1a-c)	34
3.1.1. 2,4,6-trimetilbenzilbromür (1a)	34
3.1.2. 2,3,5,6-tetrametilbenzilbromür (1b)	34
3.1.3. 2,3,4,5,6-pentametilbenzilbromür Sentezi (1c)	34
3.2. 1-süstitüye imidazol Türevinin Sentezi	35
3.2.1. 1-(2,4,6-trimetilfenil)-1H-imidazol (2).....	35
3.3. 1,3-disüstitüye İmidazolyum Tuzlarının Sentezi	36
3.3.1. Donör Fonksiyonelli Simetrik Olmayan İmidazolyum Tuzlarının Sentezi (3a-c).....	36
3.3.1.1. 1-mesitil-3-hidroksietil imidazolyum bromür (3a).....	37
3.3.1.2. 1-mesitil-3-etilamin imidazolyum klorür hidroklorür (3b).....	37
3.3.1.3. 1-metil-3-etanol imidazolyum bromür Sentezi (3c)	37
3.3.2. Simetrik Olmayan İmidazolyum Tuzlarının Sentezi (3d-i)	38
3.3.2.1. 1-mesitil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolyum bromür (3d)	39
3.3.2.2. 1-mesitil-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolyum bromür (3e)	39
3.3.2.3. 1-mesitil-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolyum bromür (3f)	39
3.3.2.4. 1-metil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolyum bromür (3g).....	40
3.3.2.5. 1-metil-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolyum bromür (3h).....	40
3.3.2.6. 1-metil-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolyum bromür (3i).....	40
3.4. Gümüş Ara Transfer Komplekslerinin Sentezi.....	41
3.4.1. [Bis{1-metil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazol-2-iliden}Ag(I)][AgBr ₂] (4a).....	41
3.4.2. [Bis{N-metil-N'-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden}Ag(I)] [AgBr ₂] (4b).....	42
3.4.3. [Bis{N-metil-N'-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazol-2-iliden}Ag(I)] [AgBr ₂] (4c).....	42
3.5. Donör Fonksiyonelli NHC-S Bileşiğinin Sentezi.....	42
3.5.1. 1-(2,4,6-trimetilfenil)-3-(hidroksietil)imidazol-2-tiyon (5).....	43
3.6. Donör Fonksiyonelli NHC-Pd Komplekslerinin Sentezi.....	43

3.6.1. [1-(2,4,6-trimetilfenil)-3-(hidroksietil)imidazol-2-iliden] PdCl ₂ (piridin) (6a).....	44
3.6.2. [1-metil-3-hidroksietil imidazol-2-iliden]PdCl ₂ (piridin) (6b).....	44
3.7. Simetrik Olmayan NHC Ligandlı Paladasiklik Komplekslerin Sentezi.....	44
3.7.1. Bromo[1-(2,4,6-trimetilfenil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazol-2-iliden] [2-{2-piridil}fenil]palladyum(II) (7a).....	45
3.7.2. Bromo[1-(2,4,6-trimetilfenil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2- iliden][2-{2-piridil}fenil]palladyum(II) (7b).....	46
3.7.3. Bromo[N-mesitil-N'-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazol-2-iliden] [2-{2-piridil}fenil]palladyum(II) (7c).....	46
3.8. Simetrik Olmayan NHC Ligandlı Rutenyum Komplekslerinin Sentezi.....	47
3.8.1. [1-metil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-imidazol-2-iliden]RuCl ₂ (p-simen) (8a)....	47
3.8.2. [1-metil-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden]RuCl ₂ (p-simen) (8b).....	48
3.8.3. [1-metil-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazol-2-iliden]RuCl ₂ (p-simen) (8c).....	48
3.9. Katalitik Çalışmalar.....	49
3.9.1. Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonları için Genel Yöntem.....	49
3.9.2. Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları için Genel Yöntem.....	49
3.9.3. Gaz Kromatografisi Çalışma Yöntemi.....	49
3.9.3.1. Suzuki Reaksiyonu İçin Sıcaklık Programı.....	50
3.9.3.2. Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonu İçin Sıcaklık Programı.....	50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	51
4.1. Donör Fonksiyonelli NHC-Pd Kompleksleri.....	51
4.2. Simetrik Olmayan NHC Ligandlı Paladasiklik Komplekslerin Sentezi.....	59
4.3. Simetrik Olmayan NHC-Ru Komplekslerinin Sentezi.....	67
4.4. X-Işını Kırınımı İle Yapı Analizi.....	74
4.5. Katalitik Çalışmalar.....	76
4.5.1. Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonları.....	76
4.5.2. Transfer Hidrojenasyonu.....	78
5. SONUÇ.....	81
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	95

SİMGELER DİZİNİ

Ar	Aril
DCM	Diklorometan
DMSO	Dimetilsülfoksit
d	Dublet
ezo	elektronca zengin olefin
e ⁻	Elektron
EtOH	Etanol
Et	Etil
e.n.	Erime Noktası
GC	Gaz Kromatografisi
Hz	Hertz
HOAc	Asetik asit
IPA	İzopropil Alkol
KO ^t Bu	Potasyum tersiyer bütoksit
Me	Metil
MeCN	Asetonitril
MeOH	Metanol
mL	Mililitre
MHz	Megahertz
m	Multiplet
NHC	<i>N</i> -Heterosiklik Karben
NaH	Sodyum hidrür
n-BuLi	N-Butil lityum
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
OAc	Asetat
Ph	Fenil
PhMe	Toluen
ppm	part per million
RT	Oda Sıcaklığı
s	Singlet
t	Triplet
THF	Tetrahidrofuran
<i>i</i> Pr	İzopropil
µL	Mikrolitre
δ	Delta

Å	Angstrom
<i>J</i>	Jiromanyetik Sabit
X	Halojen
PEPPSI	Pyridine Enhanced Precatalysts Preparation, Stabilization, Initiation (Piridin ile Genişletilmiş Prekatalizörlerin Hazırlanması, Kararlılığı ve Başlatıcılığı)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	İmidazolyum tuzları, NHC'ler ve NHC-Metal Komplekslerinin Yapısal Karşılaştırması.....	1
Şekil 1.2.	NHC Öncüllerinin Genel Sentez Yöntemi.....	2
Şekil 1.3.	Öfele, Wanzlick ve Çetinkaya Tarafından Sentezlenen NHC-Geçiş Metal Kompleksleri.....	3
Şekil 1.4.	Simetrik Olmayan NHC Kompleksleri Genel Gösterim.....	4
Şekil 1.5.	Donör Fonksiyonelli Ligand Grubunun Metal Komplekslerindeki Davranışı.....	4
Şekil 2.1.	Karbenlerin Elektronik Konfigürasyonu.....	7
Şekil 2.2.	Fischer ve Schrock Karbenleri.....	8
Şekil 2.3.	İlk Kararlı Serbest Karben.....	8
Şekil 2.4.	1,3,-disübstitüye imidazolin-2-iliden Rezonans Yapıları.....	9
Şekil 2.5.	Fosfin ve NHC Ligandlarının Yapısı.....	9
Şekil 2.6.	En Yaygın NHC Türevleri.....	10
Şekil 2.7.	İmidazolin-2-iliden (B) ve Entetraamin (D) Sentezi.....	11
Şekil 2.8.	Simetrik İmidazolyum Tuzlarının Sentezi.....	12
Şekil 2.9.	Simetrik Olmayan İmidazolyum Tuzlarının Sentezi.....	12
Şekil 2.10.	İmidazolinyum Tuzlarının Sentezi.....	12
Şekil 2.11.	NHC-Geçiş Metal Komplekslerinin Sentez Yolları.....	13
Şekil 2.12.	Benzimidazol Türevinin Deprotonasyonu İle Metal Kompleksi Sentezi.....	14
Şekil 2.13.	Zayıf Bazlar Kullanılarak NHC Metal Kompleksi Sentezi.....	15
Şekil 2.14.	İlk NHC PEPPSI Kompleksinin Sentezi.....	15
Şekil 2.15.	Bazık Ligand İçeren Metal Türleri Kullanılarak Sentez.....	16
Şekil 2.16.	Doymuş İmidazolyum Tuzu İle Pd(OAc) ₂ 'ın Reaksiyonu.....	16
Şekil 2.17.	Ag-NHC Üzerinden İlk Transmetallasyon Reaksiyonu.....	17
Şekil 2.18.	Ag-NHC Kompleksi Üzerinden Transmetallasyon Örneği.....	18
Şekil 2.19.	EZO'ların NHC-Metal Komplekslerinin Sentezindeki İlk Kullanımı.....	18
Şekil 2.20.	Entetraamin Üzerinden NHC-Ru Kompleksi Sentezi.....	19
Şekil 2.21.	Ticari Olarak Mevcut Olan NHC Sentezi.....	19

Şekil 2.22.	Kloral Türevlerinden Çıkılarak Sentezlenen NHC Metal Kompleksleri.....	20
Şekil 2.23.	Simetrik Olmayan df-NHC Ru Kompleksi Örneği.....	21
Şekil 2.24.	df-NHC Metal Komplekslerine Örnekler.....	21
Şekil 2.25.	Bazı O-fonksiyonelli NHC Öncülleri.....	22
Şekil 2.26.	Alkol Fonksiyonlu NHC-Ru Kompleksi.....	22
Şekil 2.27.	O-Koordine NHC-Pd Kompleksi.....	23
Şekil 2.28.	Alkol Fonksiyonelli PEPPSI Kompleksi.....	23
Şekil 2.29.	N-fonksiyonelli NHC Öncülleri.....	24
Şekil 2.30.	Koordine N-Fonksiyonelli NHC Kompleksleri.....	24
Şekil 2.31.	Koordine Olmamış N-Fonksiyonelli NHC Kompleksleri.....	25
Şekil 2.32.	Piridin Fonksiyonelli NHC-Pd Kompleksi.....	25
Şekil 2.33.	İmidazolyum Tuzunun Yanzincirine Fosfın Grubunun Katılması.....	26
Şekil 2.34.	P-Fonksiyonelli NHC-Pd Kompleksleri.....	26
Şekil 2.35.	S-Fonksiyonelli NHC-Pd Kompleksleri.....	27
Şekil 2.36.	S-Koordineli NHC-Pd Kompleksi.....	27
Şekil 2.37.	Paladasiklik Kompleks Örnekleri.....	28
Şekil 2.38.	Simetrik NHC İçeren Paladasiklik Kompleks Sentezi.....	29
Şekil 2.39.	NHC İçeren Paladasiklik Kompleksler.....	29
Şekil 2.40.	Suzuki, Heck ve Sonogashira Reaksiyonları İçin Genel Gösterim.....	30
Şekil 2.41.	Suzuki Eşleşme Reaksiyonlarının Genel Mekanizması.....	31
Şekil 2.42.	Afetofenonun Transfer Hidrojenasyon Tepkimesi ve Katalizör Olarak Kullanılan NHC Ru(II) Kompleksleri.....	32
Şekil 2.43.	Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonunda Kullanılan NHC Rh(I) Kompleksleri.....	32
Şekil 3.1.	Benzilbromürlerin Sentezi.....	34
Şekil 3.2.	1-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol (2) Sentezi.....	35
Şekil 3.3.	Donör Fonksiyonelli Simetrik Olmayan İmidazolyum Tuzlarının (3a-c) Sentezi.....	36
Şekil 3.4.	Simetrik Olmayan İmidazolyum Tuzlarının (3d-i) Sentezi.....	38
Şekil 3.5.	Gümüş Ara Transfer Komplekslerinin (4a-c) Sentezi.....	41
Şekil 3.6.	Donör Fonksiyonelli NHC-S (S) Bileşiğinin Sentezi.....	42

Şekil 3.7.	Donör Fonksiyonelli NHC-Pd Komplekslerinin (6a,b) Sentezi.....	43
Şekil 3.8.	Simetrik Olmayan NHC Ligandlı Paladasiklik Komplekslerinin (7a-c) Sentezi.....	44
Şekil 3.9.	Simetrik Olmayan NHC Ligandlı Ru Komplekslerinin (8a-c) Sentezi.....	47
Şekil 4.1.	Donör Fonksiyonelli NHC-Pd Komplekslerinin Sentezi.....	51
Şekil 4.2.	3a' nin CDCl ₃ çözgenindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	53
Şekil 4.3.	3f' nin DMSO çözgenindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	54
Şekil 4.4.	6a' nin CDCl ₃ içerisindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	55
Şekil 4.5.	6b' nin CDCl ₃ içerisindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	56
Şekil 4.6.	5' in CDCl ₃ içerisindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	57
Şekil 4.7.	3b' nin DMSO çözgenindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	58
Şekil 4.8.	Simetrik Olmayan Paladasiklik Komplekslerin Sentezi.....	59
Şekil 4.9.	3c' nin CDCl ₃ çözgenindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	61
Şekil 4.10.	3d' nin CDCl ₃ çözgenindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	62
Şekil 4.11.	3e' nin CDCl ₃ çözgenindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	63
Şekil 4.12.	7a' nin CDCl ₃ içerisindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	64
Şekil 4.13.	7b' nin CDCl ₃ içerisindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	65
Şekil 4.14.	7c' nin CDCl ₃ içerisindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	66
Şekil 4.15.	Simetrik Olmayan NHC-Ru Komplekslerinin Sentezi.....	67
Şekil 4.16.	4a' nin CDCl ₃ çözgenindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	68
Şekil 4.17.	4b' nin CDCl ₃ çözgenindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b)	

	spektrumları.....	69
Şekil 4.18.	4c 'nin CDCl ₃ çözgenindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	70
Şekil 4.19.	8a 'nın CDCl ₃ çözgenindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	71
Şekil 4.20.	8b 'nin CDCl ₃ çözgenindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	72
Şekil 4.22	8c 'nin CDCl ₃ çözgenindeki ¹ H-NMR (a) ve ¹³ C-NMR (b) spektrumları.....	73
Şekil 4.22.	6a Kompleksinin ORTEP Diyagramı.....	74
Şekil 4.23.	Asetofenonun Katalitik Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonu Zamana Bağlı Dönüşüm Grafiği.....	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	Benzilbromürlerin (1a-c) Erime Noktaları ve Verimleri.....	34
Çizelge 3.2.	Donör Fonksiyonelli Simetrik Olmayan İmidazolyum Tuzlarının (3a-c) Bileşiklerinin Erime Noktaları ve Verimleri.....	37
Çizelge 3.3.	Simetrik Olmayan İmidazolyum Tuzlarının (3d-i) Erime Noktaları ve Verimleri.....	38
Çizelge 3.4.	Gümüş Ara Transfer Komplekslerinin (4a-c) Erime Noktaları ve Verimleri.....	41
Çizelge 3.5.	Donör Fonksiyonelli NHC-Pd Komplekslerinin (6a,b) Erime Noktaları ve Verimleri.....	43
Çizelge 3.6.	Simetrik Olmayan NHC Ligandlı Paladasiklik Komplekslerinin (7a-c) Erime Noktaları ve Verimleri.....	45
Çizelge 3.7.	Simetrik Olmayan NHC Ligandlı Ru Komplekslerinin (8a-c) Erime Noktaları ve Verimleri.....	47
Çizelge 4.1.	6a Kompleksi İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları.....	75
Çizelge 4.2.	Aril Halojenürler ile Fenilboronik Asidin Suzuki Çapraz Eşleşme Reaksiyonu.....	77
Çizelge 4.3.	Aril Halojenürler ile Fenilboronik Asidin Suzuki Çapraz Eşleşme Reaksiyonu.....	78

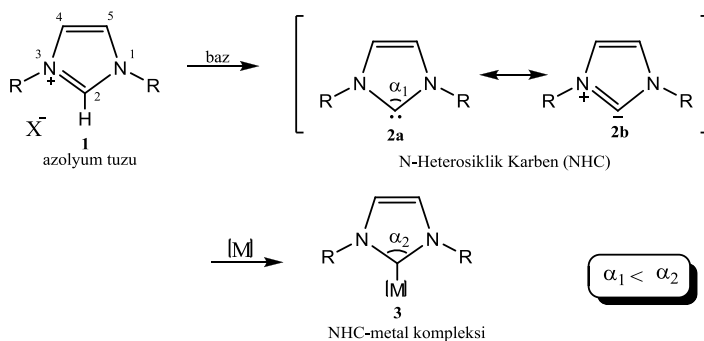
Ailem'e

1. GİRİŞ

Karben; karbon atomunun iki bağ yaptığı, altı değerlik elektronuna sahip ve iki eşleşmemiş elektronunun bulunduğu oldukça reaktif, çoğu zaman kararsız ve ara ürün halidir. Halka içi atomlarından en az biri heteroatom (S, O, N) olan karbenlere heterosiklik karbenler, halka içi atomlarından en az biri azot (N) olan karbenlere ise “*N-heterosiklik karben*”ler (NHC) denir.

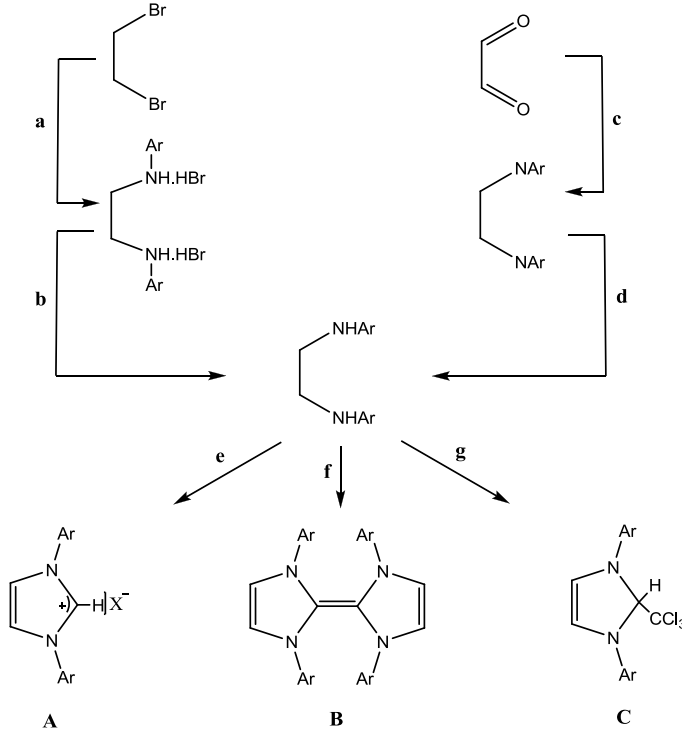
NHC’lerin elektronca zenginlikleri ve sterik özellikleri ligand grupları içerisinde önemli bir yere sahip olmalarını sağlamaktadır. NHC’ler kendi başlarına ya da geçiş metal kompleksleri ile organokatalizör olarak geniş bir uygulama alanına sahiptirler. NHC’lerin sıra dışı kararlılığı halka üzerindeki sterik engelli sübstitüentlerin varlığına bağlanabilir. Bununla birlikte, azot atomları üzerindeki eşleşmemiş elektronlar ile sp^2 hibritli karbenin boş p orbitali arasındaki mezomerik etkileşim NHC’lerin kararlılığını sağlayan en büyük etkidir.

Şekil 1.1’de **2b** ile gösterilen bu rezonans yapının anlamı, *N-heterosiklik karbenlerin* elektronca-zengin nükleofilik türler olduğunun güzel bir açıklamasıdır. Hâlbuki diğer karbenlerin genellikle elektrofilik olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, **2a** karbenin rezonans yapısının önemi, imidazolin-2-iliden (**2**) ile buna uygun imidazolyum tuzunun (**1**) yapısal karşılaştırılması ile açıkça desteklenmektedir: Karben üzerindeki C2-N bağları imidazolyum tuzuna göre daha uzun ve karben üzerindeki N-C-N açısı imidazolyum tuzu üzerindeki açıdan daha küçüktür. Bu bulgular **2** ile gösterilen rezonans yapılarında artan bir σ -bağ karakter olduğunu göstermektedir (Dröge ve Glorius, 2010).



Şekil 1.1. Azolyum Tuzları, NHC’ler ve NHC-Metal Komplekslerinin Yapısal Karşılaştırması

NHC'ler yaygın olarak azolyum tuzu türevlerinden elde edilir (**A**). Ancak elektronca zengin olefinler (**B**) ve NHC.CHCl₃ türevlerinden (**C**) yola çıkılarak NHC elde etmek de mümkündür. Bu üç NHC öncülünün sentezi için genel bir gösterim Şekil 1.2.' de verilmiştir.



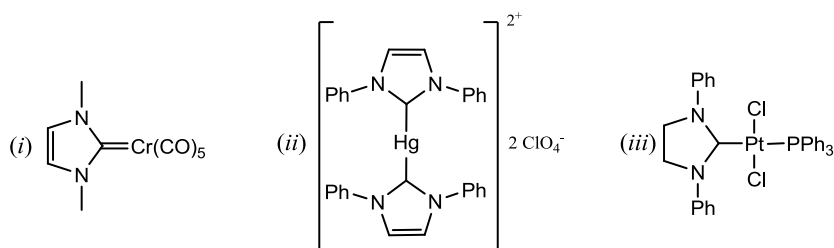
Reaktifler ve koşullar: a) RNH₂; b) NH₃; c) RNH₂, EtOH; d) NaBH₄, EtOH; e) HC(OEt)₃ / NH₄X, 140 °C ; f) HC(OEt)₃, R=Aril, 140 °C; g) Cl₃CCHO, CH₃COOH, 25 °C

Şekil 1.2. NHC Öncüllerinin Genel Sentez Yöntemi

Bu çalışmada NHC öncülü olarak *imidazolyum tuzları* (**3a-i**) kullanılmıştır. İmidazolyum tuzları NHC öncülü olarak kullanılan en yaygın türdür. Genellikle imidazol halkasına azot atomları üzerinden alkil ya da aril halojenür türevlerinin bağlanması ile elde edilir. Azot atomlarından her birine aynı grubun bağlı olduğu imidazolyum tuzlarına *simetrik imidazolyum tuzları*, farklı grupların bağlı olduğu imidazolyum tuzlarına ise *simetrik olmayan imidazolyum tuzları* denir.

N-heterosiklik karbenler geçiş metal kompleksleri ile organometalik bileşikler oluştururlar. Bu bileşiklerin çoğu C-C çapraz-eşleşme reaksiyonları başta olmak üzere, transfer hidrojenasyon, alkilasyon, polimerizasyon ve metatez reaksiyonları gibi pekçok organik tepkimede *katalizör* görevi görebilir.

NHC'ler ile geçiş metalleri arasında oluşan kuvvetli bağ nedeniyle NHC-metal komplekslerinin sentezlenmesi ve katalitik özelliklerinin incelenmesi konusuna olan ilgi oldukça fazladır. 1964'te ilk metal karben kompleksinin sentezlenmesinden kısa süre sonra Öfele, Wanzlick ve Çetinkaya birbirlerinden bağımsız olarak aşağıdaki bileşikleri sentezlemişlerdir. (i) (Öfele vd., 1968) (ii) (Wanzlick vd., 1968), (iii) (Çetinkaya vd., 1971)

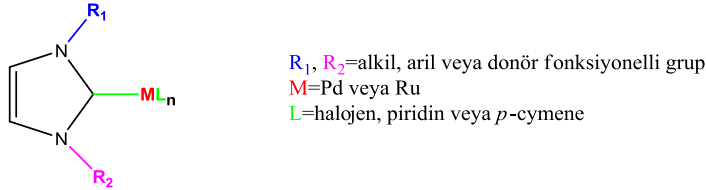


Şekil 1.3. Öfele, Wanzlick ve Çetinkaya Tarafından Sentezlenen NHC-Geçiş Metal Kompleksleri

NHC'ler için asıl önemli buluş 1991'de Arduengo tarafından ilk kararlı NHC olan 1,3-bis(adamantil)imidazol-2-iliden' in sentezinin gerçekleştirilmesi olmuştur. O zamandan bu yana farklı iskelet yapılarında pek çok NHC sentezlenmiş, geçiş metalleri ile iyi-tanımlanmış kompleksler vermek üzere reaksiyona sokulmuşlardır. Bu karbenler organometalik kimya ve kataliz alanında fosfin ligandlarının sınırlamalarına heyecan verici bir alternatif olarak kabul edilmektedir (Fremont vd., 2009) (Arduengo vd, 1991).

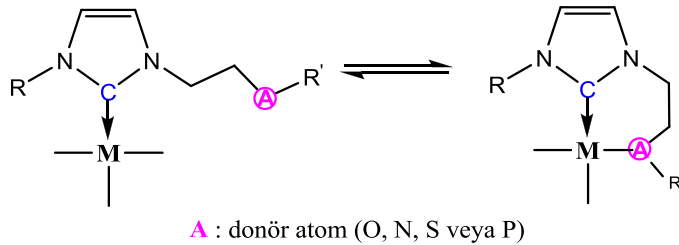
Hermann ve arkadaşları NHC geçiş metal komplekslerinin katalitik aktivitesi üzerine pek çok çalışma yapmış ve özellikle C-C eşleşme reaksiyonları için oldukça yüksek katalitik aktivite gösterdiklerini rapor etmişlerdir (Hermann vd., 1995). Bu durum birçok kimyagerin NHC geçiş metal kompleksleri ve bunların katalitik aktiviteleri için sayısız uygulama ve çalışma yapmaları konusunda öncü olmuştur.

Bu tezin amacı kapsamında simetrik olmayan NHC metal kompleksleri sentezlenmiştir. NHC öncülü olarak sentezlenen imidazolyum tuzları alkil, aril ve donör atomları içeren fonksiyonel gruplarla türevlendirilmiştir. Böylece simetrik olmayan NHC-Pd (**6a-c**), donör fonksiyonelli NHC-Pd (**7a-c**) ve simetrik olmayan NHC-Ru (**8a-c**) kompleksleri elde edilmiştir.



Şekil 1.4. Simetrik Olmayan NHC Kompleksleri İçin Genel Gösterimi

O, N, S ve P gibi donör atomları içeren NHC türlerine donör fonksiyonelli NHC'ler denir. Donör fonksiyon bu atomların σ -elektron sunucu özelliğinden kaynaklanır. Donör fonksiyonelli NHC türlerindeki fonksiyonel grup metal komplekslerinde Şekil 1.5.'te sağda gösterilen şekilde çok dişli bir ligand olarak davranış gösterip metale koordine olabilir yani hemilabilite özelliği gösterebilir. Ayrıca yine Şekil 1.5.'te solda gösterildiği gibi, literatürde (Cavell ve McGuinness, 2000) “dangling ligand (asılı ligand)” olarak adlandırılan türde davranış göstererek koordine olmadan da bulunabilir.



Şekil 1.5. Donör Fonksiyonelli Ligand Grubunun Metal Komplekslerindeki Davranışı

1.1. Çalışmanın Amacı

Son yıllarda *N*-Heterosiklik karbenler üzerine olan ilgi yoğun bir şekilde artmıştır. Bu ligandlar güçlü σ -donör özellikleri ve komplekslerindeki kararlılıkları gibi katalizde oldukça tercih edilen geniş özelliklere sahiptirler. Bu özellikleri ile C-C eşleşme reaksiyonları, hidrojenasyon, polimerizasyon, hidrosilasyon gibi pek çok organik tepkimede katalizör olarak kullanılabilir.

NHC-Pd komplekslerinin C-C eşleşme reaksiyonları için, NHC-Ru komplekslerinin de transfer hidrojenasyon reaksiyonları için etkili katalizörler olduğu bilinmektedir.

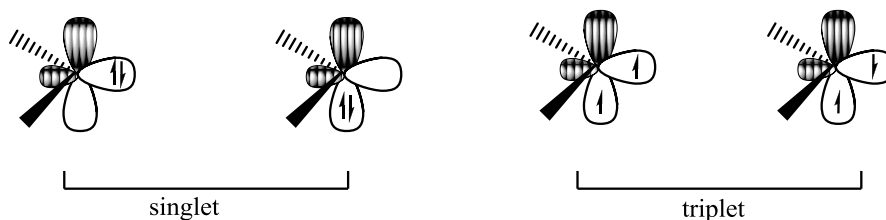
Bu çalışmanın temel amacı, yeni simetrik olmayan *N*-heterosiklik metal karben komplekslerinin sentezlenmesi ve sentezlenen komplekslerin C-C bağ oluşum ile transfer hidrojenasyon tepkimelerinde aktif katalizörler olup olmadıklarının incelenmesidir. Aynı zamanda *N*-heterosiklik karben halkasındaki azot üzerine donör atom içeren fonksiyonel grupların bağlanması ile donör fonksiyonun katalitik aktiviteye olan etkisini incelemektir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Karbenler

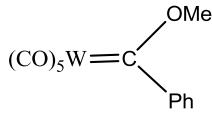
Akla gelebilecek en basit karben metilendir. Karbenler karbon atomunda altı değerlik elektronu bulunan, nötral, divalent bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Karben karbonundaki geometri düzlemsel ya da açısallı olabilir (Hahn ve Jahnke, 2008).

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 (Bertrand vd., 2000).

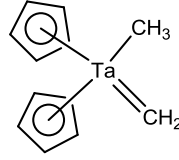


Şekil 2.1. Karbenlerin Elektronik Konfigürasyonu

Karbenler geçiş metallerine bir çift bağ ile bağlanarak metal-karben komplekslerini (alkiliden kompleksleri) oluştururlar. Karben karbonuna bağlı olan grupların türüne göre bu kompleksler Fischer tipi karben kompleksleri veya Schrock tipi karben kompleksleri olarak adlandırılır. 1964' te Fischer ilk kararlı karben-geçiş metal kompleksini sentezlemiştir. Fischer karbeni olarak adlandırılan bu kompleksin reaktivitesi, elektrofilik karben kompleksi gibi bu türlerin karakterizasyonu için yol gösterir. Bu tip komplekslerde karben karbonu pozitif yüklüdür (Fischer ve Maasböl, 1964). 10 yıl sonra Schrock, Schrock karbeni olarak adlandırılan yeni tip karben komplekslerini izole etmiştir (Schrock, 1974)



Fischer Karbeni

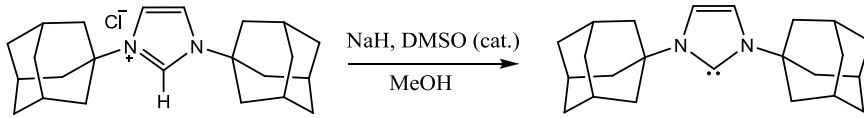


Schrock Karbeni

Şekil 2.2. Fischer ve Schrock Karbenleri

2.2. *N*-Heterosiklik Karbenler ve Özellikleri

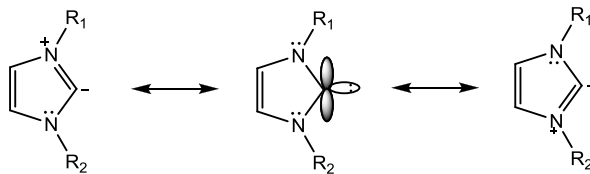
Kararlı karbenlerin varlığı 1960'ların başında Wanzlick ve arkadaşları tarafından öngörülmüş ancak ilk kararlı *N*-heterosiklik karbenin izolasyonu 1991'de Arduengo tarafından gerçekleştirilmiştir (Arduengo vd., 1991) (Şekil 2.3). Bu NHC neme ve oksijene karşı kararlıdır. İmidazol-2-iliden halkasındaki N atomlarına adamantil grupları süstitüye olmuştur. Adamantil gruplarının sterik engeli NHC dimerizasyonunun engellenmesinde önemli rol oynamaktadır (Cavallo vd., 2009).



Şekil 2.3. İlk Kararlı Serbest Karben

2.2.1. Elektronik Karakteri

N-heterosiklik karbenler elektronca zengin, nötral σ -donör ligantlardır. Ayrıca π -akseptör özelliklerinin derecesi hala tartışılmaktadır. Deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırıldığında komplekslerin %30'undan fazlasında orbital etkileşim enerjisinin uygun olmayışı nedeniyle π -geri bağlanma olmadığı görülmüştür. NHC'lerin elektronca zenginliği, katalitik uygulamalarda birçok temel basamak üzerinde etkilidir. Örneğin yükseltgen katılma basamağını oldukça kolaylaştırır. NHC ligandının bu özelliği nedeniyle kompleksleri özellikle çapraz-eşleşme reaksiyonları için oldukça etkili katalizörlerdir. Ayrıca NHC ligandı kuvvetli elektron sunucu özelliği sayesinde fosfinlere göre daha geniş bir çalışma alanına sahiptir ve fosfinlere göre daha yüksek trans etkili ligandlar olarak kabul edilir (Nolan, 2007).



Şekil 2.4. 1,3-disübstitüye imidazolin-2-iliden Rezonans Yapıları

2.2.2. Kompleks Kararlılığı

N-heterosiklik karbenler çoğu metal ile oldukça kararlı bağlar oluştururlar. NHC'ler bağ ayrışma enerjileri açısından fosfin ligandlarıyla karşılaştırılmaktadır ancak teorik ve deneysel sonuçlara göre fosfinlerin NHC'lere göre metallerle daha zayıf bağlar yaptığı görülmektedir. NHC-metal komplekslerindeki olağanüstü kararlılık pek çok zor uygulamada kullanılabilmesine olanak sağlar. NHC'lerin bu kuvvetli bağlanma özelliğinin sonucu olarak çözeltilerinde ayrıışan serbest karben miktarı azdır ve böylece ısı, nem, hava gibi faktörlere karşı oldukça dayanıklıdır. Dolayısıyla yaşam süreleri uzundur ve bu da yüksek kararlılıklarının bir göstergesidir.

2.2.3. Sterik Özellikleri

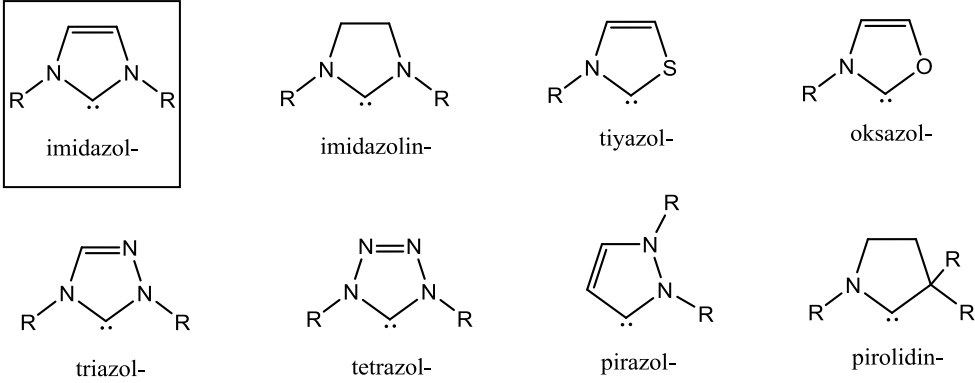
Sterik özellikleri bakımından NHC ligantları genellikle fosfin ligantlarıyla karşılaştırılmıştır ancak şekil bakımından oldukça farklıdır. NHC'deki M-C bağı fosfin ligandındaki M-P bağından daha uzundur. NHC üzerindeki N atomlarına bağlı R gruplarının ligandın sterik özelliği üzerinde güçlü bir etkisi vardır. Ayrıca sterik olarak halka azotlarındaki sübtüentlerde istenilen değişiklik yapılarak modifiye olabileme özelliğinden ve heterosiklik halkanın düzlemselliğinden dolayı NHC ler fosfinlerden daha çok ilgi çekmiştir. NHC'ler genellikle yelpaze şekline benzetilirler, azot atomlarına bağlı sübtüentler de genellikle metale doğru yönelmiş durumda bulunurlar ve metali sardıkları düşünülür. Ek olarak, NHC ligandları anizotropiktir ve metal-karben bağı etrafında dönme özelliğiyle sterik ve elektronik etkileşimleri büyük ölçüde değiştirebilir (Glorius, 2007).



Şekil 2.5. Fosfin ve NHC Ligandlarının Yapısı

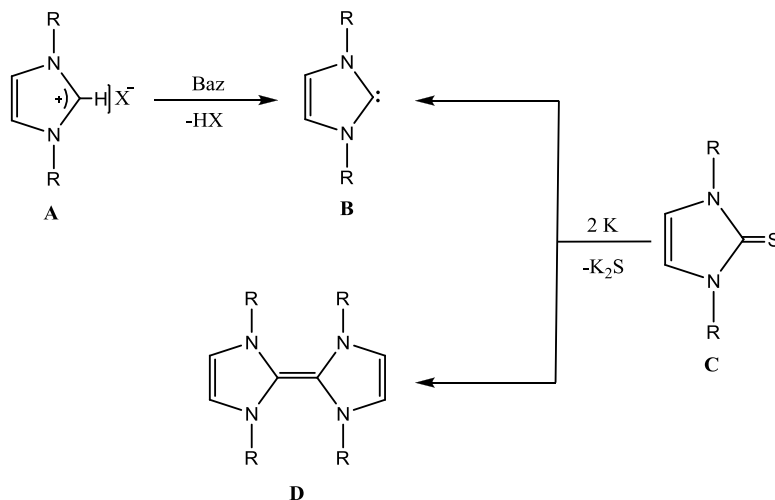
2.3. *N*-Heterosiklik Karben Öncülleri ve Serbest Karben Eldesi

N-heterosiklik karbenler 3'lü, 4'lü, 5'li, 6'lı ya da daha fazla üyeli halka yapısında olabilirler. Bunlar içerisinde en çok bilinenler 5 üyeli halka yapısında olan **imidazol**, triazol, tetrazol, pirazol, benzimidazol, oksazol veya tiyazol gibi azolyum ve bunların doymuş türevleridir.



Şekil 2.6. En Yaygın NHC Türevleri

Kararlı *N*-heterosiklik karbenlerin en geniş grubunu imidazol-2-ilidenler (**B**) oluşturmaktadır. Günümüzde çok sayıda imidazol-2-iliden türevi bilinmektedir. Genel olarak bunlar imidazolyum tuzlarının (**A**) NaH, KO^tBu veya *n*-BuLi gibi güçlü bir baz ile deprotonasyonu, imidazol-2-tiyonların (**C**) indirgeyici desülfürizasyonu yoluyla elde edilebilir (Şekil 2.7). *N,N'*-süstitüentlerin sterik engelli olmaları durumunda desülfürizasyon serbest karben oluşumu ile sonuçlanır. Ancak sterik engeli zayıf süstitüentli imidazolin-2-tiyonların desülfürizasyon reaksiyonu sonucunda dimerleşme gerçekleşerek entetraminler (**D**) (elektronca zengin olefin = ezo) elde edilir. Bu doğrultuda elektronca zengin olefinlerin termal bölünmesi ile de serbest karben oluşumunun mümkün olduğu rapor edilmiştir (Denk vd., 1999), (Hahn ve Jahnke, 2008).



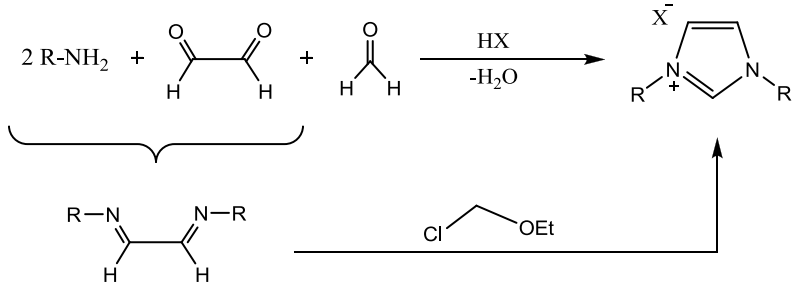
Şekil 2.7. İmidazolin-2-iliden (B) ve Entetramin (D) Sentezi

2.3.1. İmidazolyum Tuzları

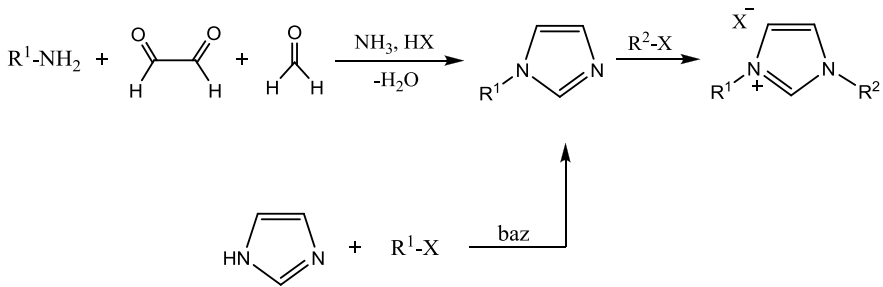
Günümüzde birçok NHC metal kompleksi imidazolyum tuzlarından yola çıkılarak sentezlenir. İmidazolyum tabanlı karbenlerin çok yönlü ve kullanışlı olduğu kanıtlanmış, sentezleri pek çok kimyacı tarafından ayrıntılı olarak ele alınmış ve günümüze dek çeşitli ve güçlü yöntemler geliştirilmiştir. İmidazolyum tuzları üzerindeki azot atomlarına bağlı sübstitüentlerin çeşitlendirilebilmesi özelliğinden dolayı da ayrıca ilgi çekmiştir (Glorius, 2010).

Farklı sentez yöntemleriyle imidazolyum tuzlarının *doymuş* veya *doymamış*, *simetrik* veya *simetrik olmayan* türevleri elde edilebilir.

İmidazolyum tuzlarının sentezi için genel olarak iki yöntem kullanılır. N-sübstitüye imidazol halkasının alkil halojenürlerle alkilasyonu kullanılan en basit yöntemdir. Alternatif olarak, yeni bir imidazol halkası oluşturarak türevlendirmek mümkündür. Bu ikinci yöntemde glioksal ve formaldehit kuvvetli bir asit varlığında birincil amin türevleri ile reaksiyona sokulur. Bu reaksiyonda imidazol halkasının oluşumu için doğrudan iki birim alkil amin türevinin kullanılması ile simetrik imidazolyum tuzları elde edilir. Simetrik olmayan imidazolyum tuzları ise başlangıçta bir birim alkil amin türevinin kullanılması ile N-alkil sübstitüyeli imidazol halkasının sentezlenmesi ve ardından imidazol halkasının alkil halojenür ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilir (Matsuoka vd., 2006), (Zeng vd., 2010).

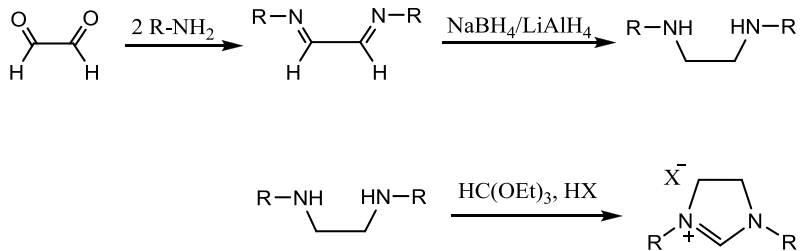


Şekil 2.8. Simetrik İmidazolyum Tuzlarının Sentezi



Şekil 2.9. Simetrik Olmayan İmidazolyum Tuzlarının Sentezi

İmidazolyum tuzlarının doymuş türevleri imidazolinium tuzları olarak adlandırılır. Bunların sentezi için kullanılan en yaygın yöntem diamin türevlerinin trialkilortoformat ile reaksiyonudur (Gilbertson ve Prasad, 2009), (Benhamou vd., 2010), (Roche vd., 2010), (Straub vd., 2010).



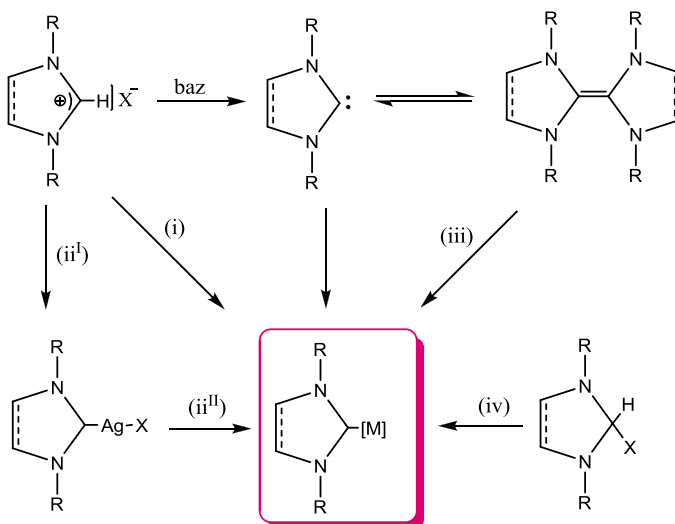
Şekil 2.10. İmidazolinium Tuzlarının Sentezi

2.4. NHC – Geçiş Metal Kompleksleri

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

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

- (i) imidazolyum tuzlarının *in situ* deprotonasyonu
- (ii) Ag-NHC kompleksleri üzerinden transmetallasyon
- (iii) elektronca zengin olefinlerin (ezo) bölünmesi
- (iv) C2 konumundan H-X’in (X = Me, halojen, H) termal eliminasyonu



Reaktifler ve koşullar: i) baz, [M], THF/PhMe, RT, ii¹) Ag₂O, DCM, RT. ii^{II}) [M], DCM, RT. iii) [M], PhMe/*p*-ksilen, Δ. iv) [M], Δ, PhMe

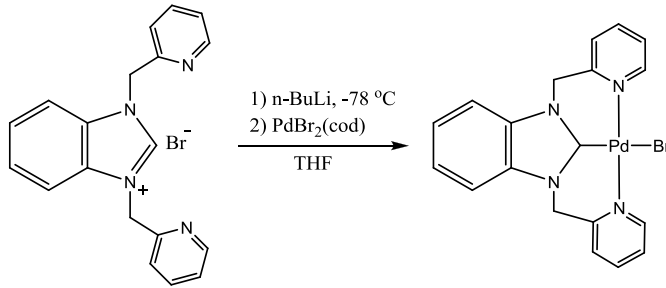
Şekil 2.11. NHC-Geçiş Metal Komplekslerinin Sentez Yolları

2.4.1. İmidazolyum Tuzlarının *in situ* Deprotonasyonu

İmidazolyum tuzlarının *in situ* deprotonasyonunda oluşturulmak istenen NHC'in izole edilmesine gerek olmayışı bir avantajdır. Çoğu karbenin havaya ve neme karşı duyarlı olduğu düşünülürse bu yöntemin oldukça tercih edilen bir yöntem olması kaçınılmazdır. Bu yöntem kullanılan deprotonasyon aracına bağlı olarak ikiye ayrılır: (a) bir baz ilavesi ile, (b) bazik ligand içeren metal kompleksleri kullanılarak (Peris, 2007).

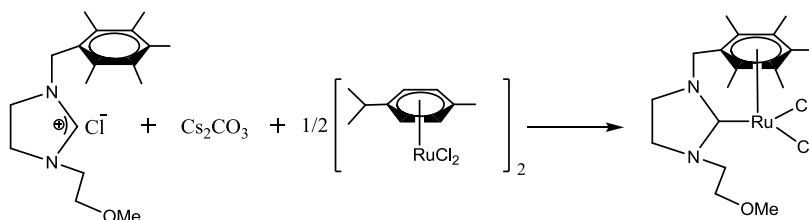
(a) NHC komplekslerinin sentezinde metal öncülerinin eklenmesinden önce imidazolyum tuzlarının deprotonasyonu için güçlü bazlar kullanılır. Baz seçimi istenilen sonucun elde edilmesi açısından önemlidir. Baziklik ve nükleofilitedeki değişimler ligand ve metal kompleksinin istenmeyen aktivasyonuna neden olabilir. NaH, NaOAc, KOtBu, *n*-BuLi, MHMDS (M=K, Li, Na) bu yöntem için en sık kullanılan bazlardır. Güçlü bazlarla deprotonasyon reaksiyonlarında NHC öncüllerinin istenmeyen aktivasyonunu önlemek için kuru çözümlerle ve düşük sıcaklıklarda çalışılması gerekmektedir. Bu metot basit monokarben komplekslerinin hazırlanması için uygun olmakla birlikte, şelat bis- veya tris-karben kompleksleri için de uygundur.

Hahn ve arkadaşları 2009 yılında *n*-BuLi kullanarak benzimidazolyum tuzlarının *in situ* deprotonasyonu ile Pd kompleksleri sentezlemişlerdir. Oldukça güçlü ve reaktif bir baz olan *n*-BuLi'nin imidazol halkasına bağlı fonksiyonel gruplarla istenmeyen etkileşimini engellemek için bu deney $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de yapılmıştır (Jahnke vd., 2009).



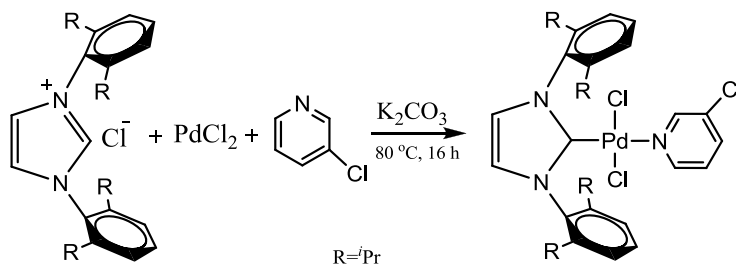
Şekil 2.12. Benzimidazol Türevinin Deprotonasyonu ile Metal Kompleksi Sentezi

Literatürde yüksek sıcaklıklarda zayıf bazlar kullanılarak da imidazolyum tuzlarının *in situ* deprotonasyonu yoluyla metal komplekslerinin sentezlendiği görülmektedir. Demir ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları çalışmada imidazolyum tuzlarının Cs_2CO_3 ve $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$ ile toluen içerisinde 110°C 'de reaksiyonu sonucunda NHC-Ru komplekslerini sentezlemişlerdir (Demir vd., 2009).



Şekil 2.13. Zayıf Bazlar Kullanılarak NHC Metal Kompleksi Sentezi

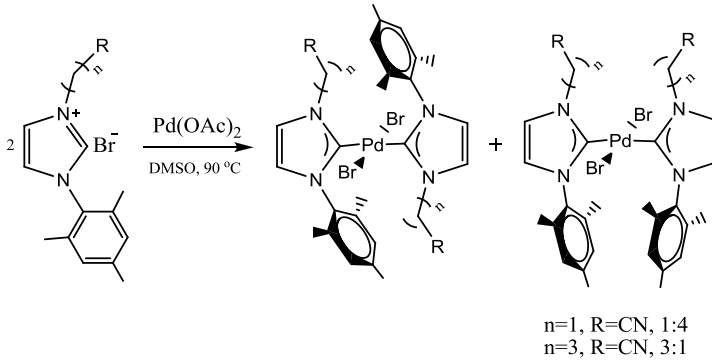
2006 yılında Organ ve arkadaşları tarafından Pd-NHC metal komplekslerinin sentezi için imidazolyum tuzlarının zayıf bazlarla yüksek sıcaklıkta *in-situ* deprotonasyonuna yönelik yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Kolaylığına dikkat çekilen bu yöntemde katalitik miktarda 3-kloropiridin içerisinde imidazolyum tuzu, K_2CO_3 ve PdCl_2 'ün 110°C 'de refluks edilmesi ile elde edilen metal komplekslerine **PEPPSI** kompleksleri adı verilmiştir. Bu komplekslerin C-C çapraz-eşleşme reaksiyonlarında oldukça yüksek katalitik özellik gösterdiği rapor edilmiştir (Organ vd., 2006). Sonrasında bu yöntem NHC-Pd komplekslerinin sentezi için yaygın kullanılan bir yöntem haline gelmiştir (Çalimsiz ve Organ, 2011), (Kekse vd., 2012), (Yang vd., 2012).



Şekil 2.14. İlk NHC PEPPSI Kompleksinin Sentezi

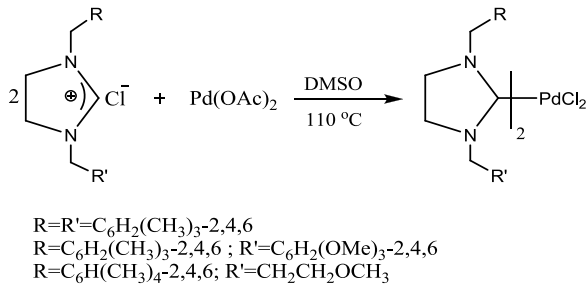
(b) NHC öncülleri ile bazik ligand içeren metal türlerinin doğrudan reaksiyonu ile NHC metal kompleksleri sentezlenebilir. Bu yöntem için çoğunlukla asetat, hidrür ya da alkoksit ligandları içeren metaller kullanılır. Öfele ve Wanzlick ilk imidazoliden komplekslerini $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ve $[\text{CrH}(\text{CO})_5]^-$ kullanarak bu yöntemle sentezlenmişlerdir (Öfele, 1968), (Wanzlick, 1968), (Robert vd., 2013).

Huynh ve Wu 2009 yılında simetrik olmayan çeşitli imidazolyum tuzlarının $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile reaksiyonu sonucu bis- ve monokarben komplekslerini sentezlediklerini rapor etmişlerdir. Bu çalışmada dikkat çeken nokta, bis NHC-Pd komplekslerinin *trans-anti* ve *trans-syn* rotamerler olarak ayrılmaz bir karışım halinde sentezlenmiş olmalarıdır (Hyunh ve Wu, 2009).



2.15. Bazik Ligand İçeren Metal Türleri Kullanılarak Sentez

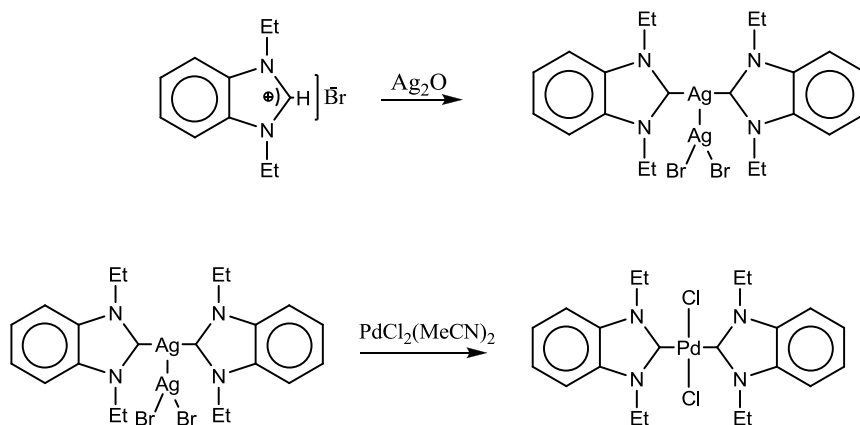
Özdemir ve arkadaşları 2010 yılında doymuş imidazolyum tuzlarının $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile reaksiyonuyla aril halojenürlerin doğrudan arilasyonunda katalitik aktivitelerini incelemek üzere yeni Pd-NHC komplekslerini sentezlemişlerdir (Özdemir vd., 2010).



Şekil 2.16. Doymuş İmidazolyum Tuzu ile $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 'ın Reaksiyonu

2.4.2. Ag-NHC Kompleksleri Üzerinden Transmetallasyon

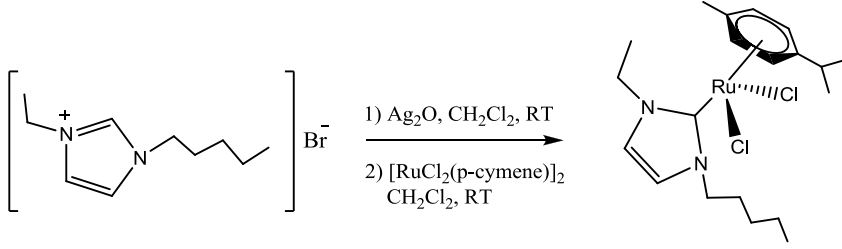
1998 yılında Wang ve Lin Ag-NHC bağının kararsızlığının bu komplekslerin karben transfer ajanı olarak kullanılmasına olanak sağladığını rapor etmişlerdir. Bu çalışmada Pd- ve Au-NHC komplekslerinin sentezi için karben öncülü olarak iki Ag(I) benzimidazoliden kompleksi kullanılmış ve bu öncüller $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ ve $\text{AuCl}(\text{SMe})_2$ ile reaksiyona sokulmuştur (Wang ve Lin, 1998).



Şekil 2.17. Ag-NHC Üzerinden İlk Transmetallasyon Reaksiyonu

Ag-NHC komplekslerinin karben transfer ajanı olarak kullanımı güçlü baz ve inert atmosfer kullanımına ve karmaşık çalışmaların yapılmasına gerek duyulmaması nedeniyle oldukça tercih edilen bir yöntem olmuştur. Transmetallasyon reaksiyonları çoğunlukla aerobik koşullarda gerçekleştirilir ve bu proses Au, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Ir ve Ru gibi pek çok metal için başarılı olmuştur. Tipik olarak imidazolyum tuzları Ag_2O ile reaksiyona sokularak mono- veya bis-Ag(I) NHC kompleksleri elde edilebilir. Bu bileşikler karşılık gelen M-NHC kompleksinin sentezi için uygun miktarda metal kompleksinin (genellikle halojenür ligandlı) kullanılmasıyla *in situ* olarak da gerçekleştirilebilir (Peris, 2007), (Kamisue vd Sakaguchi, 2011), (Hintermair vd., 2011).

Papish ve çalışma grubu, simetrik olmayan imidazolyum tuzlarının sırasıyla Ag_2O ve $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})_2]$ ile *in situ* reaksiyonuyla simetrik olmayan Ru-NHC komplekslerini sentezlemişlerdir (Papish vd., 2013).



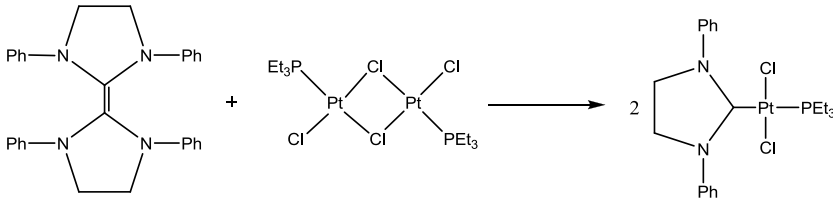
Şekil 2.18. Ag-NHC Kompleksi Üzerinden Transmetalasyon Örneği

2.4.3. Elektronca Zengin Olefinlerin (EZO) Bölünmesi

Wanzlick ve arkadaşları NHC. CHCl_3 türevinin termal eliminasyonu ile serbest NHC'yi sentezlemek için yaptıkları ilk girişimleri sırasında 1,3-difenilimidazolidin-2-iliden'i elde etmeye çalıştılar ancak onun yerine dimerik elektronca zengin olefin (ezo) elde ettiler. Bunun sonucunda Wanzlick karbenin ezo'nun oluşumu sırasında bir ara ürün olduğunu kabul ederek serbest karben ve ezo arasında denge olduğunu rapor etmiştir (Wanzlick ve Schikora, 1961), (Wanzlick ve Kleiner, 1961). Daha sonra Denk, Hahn, Lemal ve Cavell bu dengeyi destekleyen çalışmalar yapmışlardır (Denk vd. 1999), (Hahn vd., 2000), (Lemal vd., 1999), (Cavell vd., 2005).

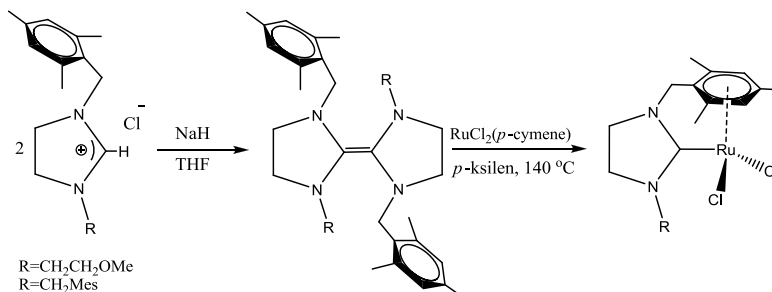
Lappert ve arkadaşları elektronca zengin olefinler ile NHC-geçiş metal komplekslerinin sentezi için ilk öncü çalışmayı yapmışlardır. Elektronca zengin olefinlere karşılık genel geçiş metal komplekslerinin mono-, bis-, tris- hatta tetrakis- kompleksler olabileceğini ve bu yöntemle sentezlenen metal komplekslerinin doymuş karben içerdiğini rapor etmişlerdir (Lappert vd., 1988).

Bu yöntem ile ilk NHC metal kompleksi Lappert ve Çetinkaya önderliğinde 1971 yılında sentezlenmiştir.



Şekil 2.19. EZO'ların NHC-Metal Komplekslerinin Sentezindeki İlk Kullanımı

Çetinkaya ve grubu 2003 yılında yaptıkları çalışmada doymuş imidazolyum tuzlarından entetraamin üzerinden NHC-Ru kompleksleri sentezlemişler ve bu komplekslerin sikloizomerizasyon ve alken metatez reaksiyonlarındaki katalitik etkilerini incelemişlerdir (Çetinkaya vd., 2003).



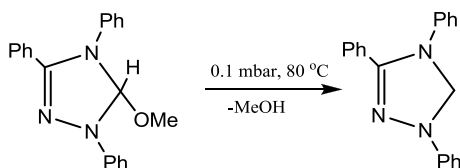
Şekil 2.20. Entetraamin Üzerinden NHC-Ru Kompleksi Sentezi

2.4.4. C2 Konumundan H-X Bağının Termal Eliminasyonu

İmidazolyum katyonundaki C2-X (X= Me, halojen veya H) bağının termal eliminasyonu ile düşük değerlikli geçiş metal bileşiklerinin doğrudan katılması NHC-geçiş metal komplekslerinin sentezi için kullanışlı bir yöntem olarak rapor edilmiştir. 1974'ten bu yana imidazolyum tuzlarındaki C-Cl bağının oksidatif katılması ile karben komplekslerinin oluşturulabildiği bilinmektedir (Stone vd., 1974).

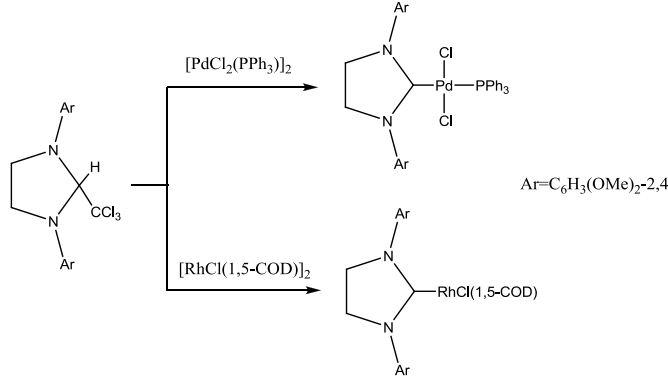
2,2-fonksiyonlu N,N-dialkilimidazoller NHC'e -alkol veya -kloroform katılması ile NHC ligandının korunması olarak açıklanabilir.

1995 yılında Enders ve çalışma grubu vakum altında metanolün 80 °C'de termal eliminasyonu ile 5-metoksi-1,3,4-trifenil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol'den 1,2,4-triazol-5-iliden' in sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu bileşik ticari olarak mevcut olan ilk karben olarak literatüre geçmiştir (Enders vd., 1995).



Şekil 2.21. Ticari Olarak Mevcut Olan NHC Sentezi

Günay ve arkadaşları NHC.CHCl₃ türevlerinin toluen içerisinde 110 °C’de termal eliminasyonu ile NHC geçiş metal komplekslerini sentezlemişlerdir (Günay, 2006).

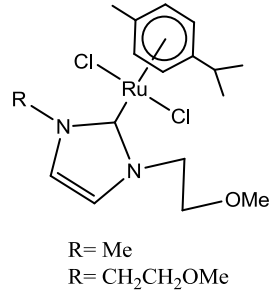


Şekil 2.22. Kloral Türevinden Çıkılarak Sentezlenen NHC Metal Kompleksleri

2.5. Donör Fonksiyonelli *N*-Heterosiklik Karben (df-NHC) Kompleksleri

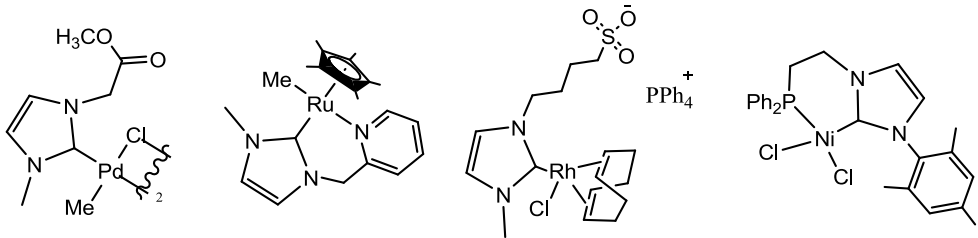
Donör grup fonksiyonelli *N*-Heterosiklik karbenler geçiş metal kompleks kimyasında kullanılan önemli bir ligand sınıfıdır (Bierenstiel ve Cross, 2011). Donör fonksiyonel kavramı ile, NHC’lerin bir metal merkezine koordine olmuş çok dişli ligand olarak hareket edebilen ve başka bir anyonik ya da nötral 2 e⁻ sunucu atom (örneğin; C, N, O, S ya da P) içeren ligand özellikleri anlatılmak istenmektedir. Bu ligand sistemi katalizde iyi avantajlar sağlamaktadır. Fonksiyonel grupların heterosiklik karbenin azotuna bağlanabilmesindeki kolaylık df-NHC ligandlarının sentezini ideal hale getirmektedir (Cavell ve Normand, 2008).

df-NHClerin katalizdeki ilk uygulamalarından biri Çetinkaya ve arkadaşları tarafından hazırlanan pendant veya koordine olmamış metoksi grubu içeren NHC-Rh ve Ru komplekslerinin sikloproponasyon reaksiyonlarındaki katalitik uygulamaları olmuştur (Çetinkaya vd., 1997).



Şekil 2.23. Simetrik Olmayan df-NHC Ru Kompleksi Örneği

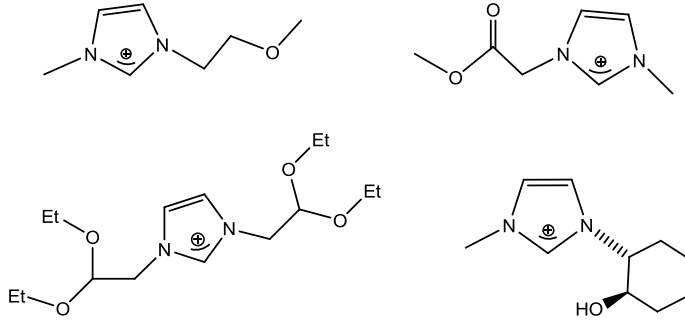
2000 yılında McGuinness ve Cavell df-NHC ligandları ve bunların özellikle Pd ve Ni komplekslerinin C-C eşleşme reaksiyonlarında oldukça aktif olmalarına rağmen çok az sayıda literatür bulunmasından yola çıkarak df-Pd komplekslerinin sentezi üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Pd karben komplekslerinin sentezi için etkili bir karben transfer ajanı olarak gümüş karben komplekslerini kullandıklarını ve bu yöntemi seçmelerinin amacının fonksiyonel grubun içerdiği asidik protonun serbest karben eldesinde kullanılacak güçlü bazdan etkilenmesini engellemek olduğunu belirtmişlerdir. Sentezledikleri df-NHC Pd komplekslerinin çok aktif ve kararlı katalizörler olduğunu rapor etmişlerdir (Cavell ve McGuinness, 2000). Şekil 2.24.'te bu literatürde rapor edilen O-fonksiyonelli Pd-NHC kompleksi ile, farklı donör fonksiyonel içeren çeşitli geçiş metal kompleksi örnekleri verilmiştir (Fernandez vd., 2012), (Virboul vd., 2009), (Wolf vd., 2006).



Şekil 2.24. df-NHC Metal Komplekslerine Örnekler

2.5.1. O-Fonksiyonelli N-Heterosiklik Karben Kompleksleri

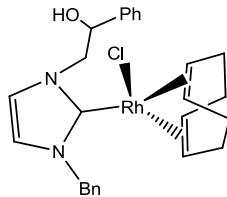
Oksijen içeren fonksiyonel gruplar alkol, eter, ester, keton ya da karboksil formunda olabilir. Özellikle –OH grubu içerdiği hidrojen bağı dolayısıyla yüksek donör fonksiyon içermektedir (Kong vd., 2011), (Ray vd., 2007; 2006), (Ren vd., 2007), (Glass vd., 1998).



Şekil 2.25. Bazı O-fonksiyonelli NHC Öncülleri

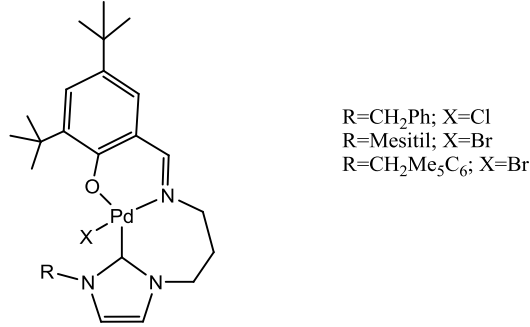
Oksijen-fonksiyonelli NHC ligandlarının ve bunların metal komplekslerinin yüksek katalitik özellikleri büyük ilgi ile rapor edilmiş ve azot-fonksiyonelli NHC kompleksleri ile karşılaştırılmıştır. Kelatlaşma özellikleri bakımından da kükürt ile yakın özellikte oldukları belirtilmiş ve O-fonksiyonelli NHC komplekslerinin N-fonksiyonelli komplekslere göre daha az sayıda bulunduğu söylenmiştir (Budagumpi vd., 2012).

2012 yılında Yus ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada alkol fonksiyonlu NHC ligandı içeren rodyum kompleksi sentezlenmiş ve arilboronik asitlerin enonlara katılma reaksiyonu üzerindeki katalitik aktivitesi incelenmiştir. Katalitik test sonuçlarına göre fenilboronik asitin 60 °C’de, baz kullanımı olmadan, susuz toluen içerisindeki optimum koşullarda %98 verimle enon formuna dönüştüğü rapor edilmiştir (Penafiel vd., 2012).



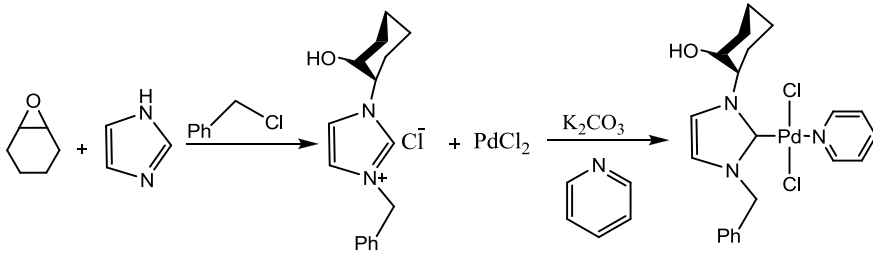
Şekil 2.26. Alkol Fonksiyonlu NHC-Ru Kompleksi

Çetinkaya ve arkadaşları tarafından sterik engelli fenoksit fonksiyonelli imidazolyum tuzlarından elde edilen Pd komplekslerinin arilboronik asit ile arilbromürlerin C-C eşleşme reaksiyonlarında oldukça etkili katalizörler olduğu rapor edilmiştir (Demir vd., 2011), (Ulusoy vd., 2008).



Şekil 2.27. O-Koordine NHC-Pd Kompleksi

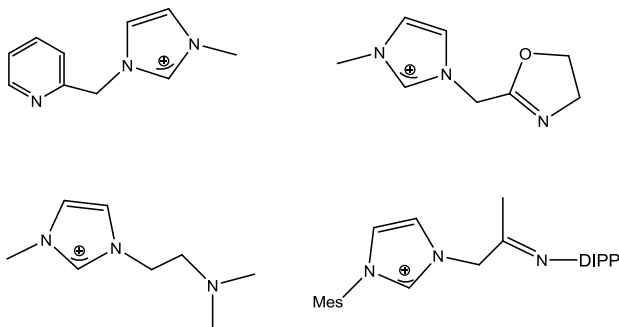
Ghosh ve arkadaşları 2007 yılında daha önce Organ vd. tarafından geliştirilen yöntemi modifiye ederek 3-kloropiridin yerine piridin kullanmış ve N/O-fonksiyonelli NHC PEPPSI komplekslerini sentezleyerek Suzuki-Miyaura C-C çapraz-eşleşme reaksiyonları üzerindeki katalitik etkisini incelemişlerdir. Bu yöntemde NHC öncülü olarak aynı çalışma grubunun farklı bir yayınında (Ray vd., 2007) yer alan O-fonksiyonelli imidazolyum tuzu kullanılmış ve bu tuzun sentezinde farklı bir yöntem olarak imidazolün bir epoksit türü ile muamelesi sonucu epoksit halkasının açılması ve -OH içeren donör ligand grubunu oluşturmasından yararlanılmıştır (Ghosh vd., 2007).



Şekil 2.28. Alkol Fonksiyonelli PEPPSI Kompleksi

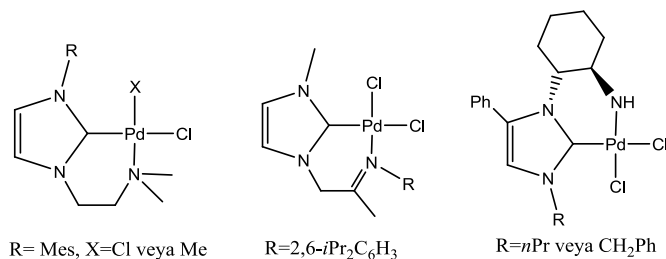
2.5.2. N-Fonksiyonelli N-Heterosiklik Karbenler

N-fonksiyonelli NHC'ler için aminler, iminler, amidler, oksazolin, piridin ve türevleri örnek verilebilir. Piridin ve oksazolin fonksiyonelli NHC'ler en yaygın olanlarıdır (Kühl, 2010).

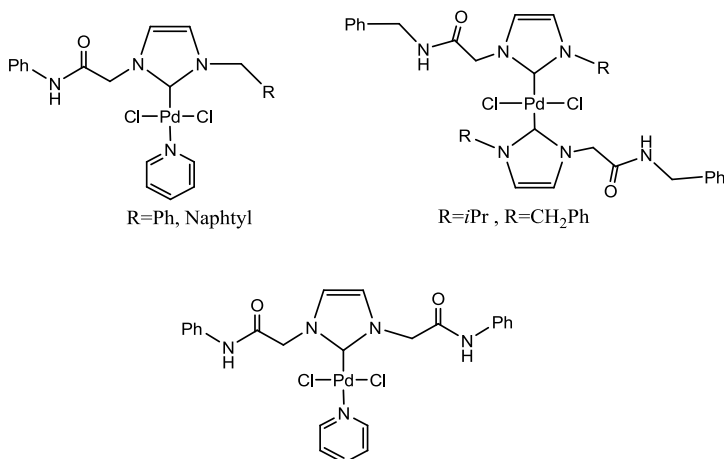


Şekil 2.29. N-fonksiyonelli NHC Öncülleri

N-fonksiyonelli NHC'ler metal komplekslerinde azot atomu üzerinden metale koordine olarak çok dişli ligand [(Warsink vd., 2009), (Netland vd., 2008), (Shi vd., 2006)] veya koordine olmadan tek dişli ligand davranışı gösterebilir [(Liao vd., 2007), (Douthwaite vd, 2004)].

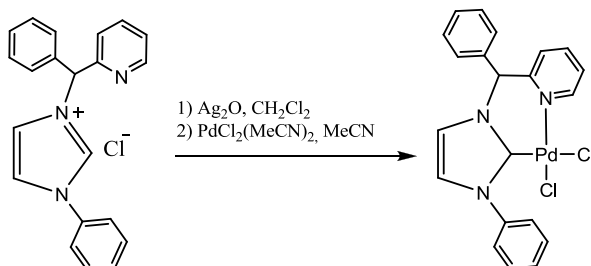


Şekil 2.30. Koordine N-Fonksiyonelli NHC Kompleksleri



Şekil 2.31. Koordine Olmamış N-Fonksiyoneli NHC Kompleksleri

Hong NG ve arkadaşları tarafından yapılan yeni bir çalışmada piridin-fonksiyoneli NHC ligandları kullanılarak Pd kompleksleri sentezlenmiştir (Hong NG vd., 2013).



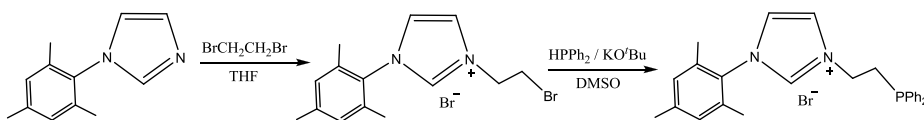
Şekil 2.32. Piridin Fonksiyoneli NHC-Pd Kompleksi

2.5.3. P-Fonksiyoneli N-Heterosiklik Karbenler

NHC kimyasında P-fonksiyoneli gruplar genellikle fosfin ligandlarını kapsar. Fenilfosfin fonksiyoneli pek çok NHC türevi bilinmektedir.

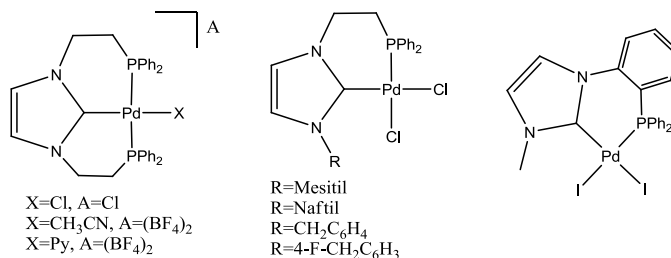
Fosfin fonksiyoneli bir imidazolyum tuzunun hazırlanmasında altın kural öncelikle alkil halojenür ile fonksiyonelleştirilmiş bir imidazolyum tuzu hazırlamaktır. Bu fonksiyonel grup daha sonra fosfin grubunun katılması için kullanılacaktır (Kühl, 2010), (Budagumpi vd., 2012).

Nolan ve Lee bu yöntemle N-aril-N'-difenilfosfinetil imidazolyum tuzlarının sentezini gerçekleştirmişlerdir. İlk basamakta N-sübstitüye imidazol ile 1,2-dihaloetan (halojen= Br veya Cl) reaksiyona sokulmuş ve ardından HPPh₂ ve KO^tBu'ten yararlanılarak fosfin grubunun katılımı gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.33.), (Nolan vd., 2001), (Lee vd., 2004a).



Şekil 2.33. İmidazolyum Tuzunun Yan zincirine Fosfin Grubunun Katılması

Fosfin-fonksiyonelli NHC'ler metal komplekslerinde genellikle metale koordine olurlar (Lee vd., 2004b), (Liu vd., 2009), (Ho vd., 2009), (Chang vd., 2011).

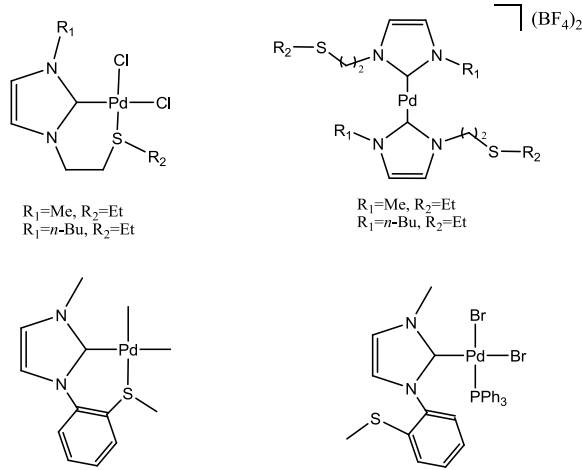


Şekil 2.34. P-Fonksiyonelli NHC-Pd Kompleksleri

2.5.4. S-Fonksiyonelli N-Heterosiklik Karbenler

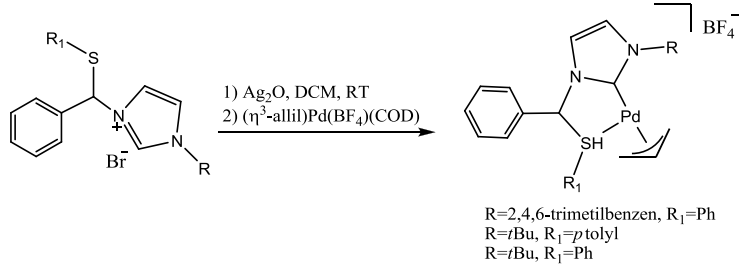
S-fonksiyonelli NHC ligandlarının sayısı sınırlıdır. Kükürt fonksiyonelli gruplarla katalitik uygulamalarda genellikle karşılaşılmaz ancak asimetric katalizde kullanılmış kelat özellikle birkaç NHC ligandlı metal kompleksi örneği vardır (Kühl, 2010)

S-fonksiyonelli NHC bileşikleri tiyolat, tiyoeter, tiyofen, sülfoksit, sülfonat ve sülfonamid gibi fonksiyonel gruplarla kategorize edilir. Bu komplekslerde kükürt metal merkezine koordine olarak çok dişli davranabilir (Budagumpi vd., 2012), (Bierenstiel ve Cross, 2011).



Şekil 2.35. S-Fonksiyonelli NHC-Pd Kompleksleri

Krishnan ve arkadaşları bu yıl yaptıkları bir çalışmada S-fonksiyonelli Pd- π -allil kompleksi sentezlemişler ve allilik aminasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (Krishnan vd., 2013).



Şekil 2.36. S-Koordineli NHC-Pd Kompleksi

2.6. Paladasiklik Kompleksler

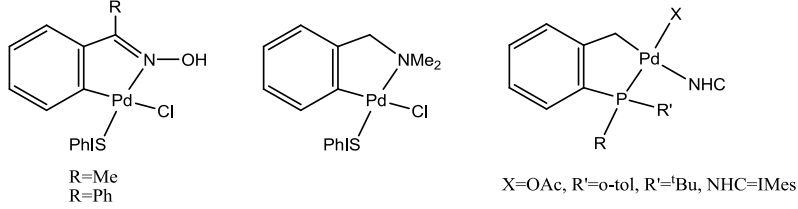
Paladasiklik yapılar C-C ve C-heteroatom bağ oluşumu reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılan aktif katalizörlerdir. Özellikle Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonlarında yüksek katalitik aktiviteye sahiptirler. Ayrıca kolay sentezlenebilmeleri ve havaya karşı kararlı olmaları paladasiklik yapıların sentezlenmesine ve geliştirilmesine olan ilgiyi artırmıştır (Ritleng vd., 2002).

Paladyum katalizörlerinin geniş bir sınıfı olan paladasikliklerin;

a) Bilinen katalitik reaksiyonlara ek olarak Pd(II)/Pd(IV) yükseltgenme halini içeren yeni mekanizmalar,

- b)Katalitik çevrim sırasında koordinasyon küresinin korunması,
 c)Kiral paladasikliklerdeki yüksek enantiyoseçicilik
 d)Geri dönüşüm gibi özellikleri geniş ölçüde araştırılmalarının başlıca nedenlerindendir (Beletskaya ve Cheprakov, 2000).

Paladasiklikler son zamanlarda özellikle esnek, ancak sağlam yapıları ile ilgi geçen bir çalışma konusu olmuştur (Nolan ve Marion, 2008).

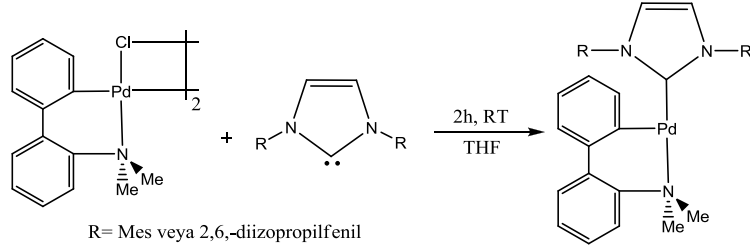


Şekil 2.37. Paladasiklik Kompleks Örnekleri

2.6.1. N-Heterosiklik Karben İçeren Paladasiklikler

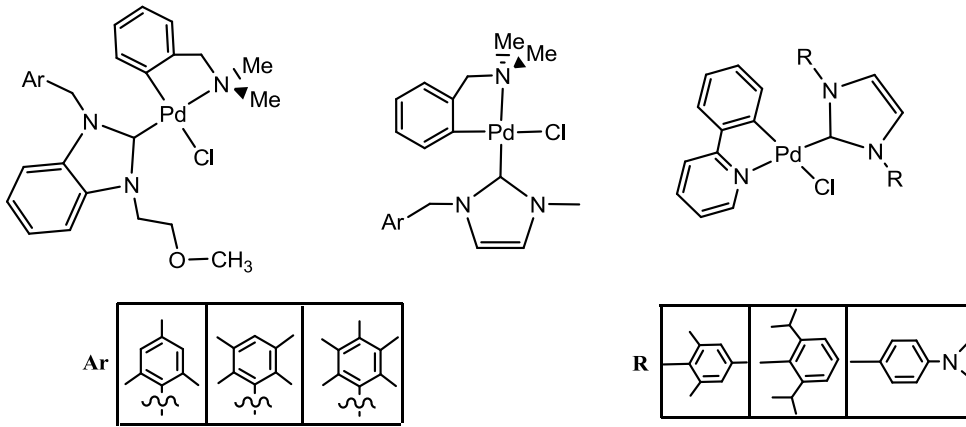
NHC ligandının çeşitli Pd türleriyle kompleksleşmesi sonucu NHC ligandlı paladasiklikler elde edilebilir. Bunlara “hibrit paladasiklikler” de denmektedir. NHC içeren paladasiklikler de diğer paladasiklikler gibi C-C eşleşme reaksiyonları için oldukça etkin katalizörlerdir. Hermann ve grubu başta olmak üzere birçok kimyacı bu katalizörlerin oldukça dayanıklı ve yüksek çevrim sayısı yeteneğinde olduğunu göstermişlerdir (Hermann vd., 1999), (Alonso vd., 2000), (Bedford vd., 2003a,b).

Nolan ve arkadaşları NHC içeren paladasikliklerin paladyum katalizörleri içerisinde en yaygın kullanılan tür olduğunu vurgulayarak yeni kompleksler sentezlemiş ve bu komplekslerin C-C eşleşme reaksiyonlarında etkin olduğu kadar ketonların α -arilasyonunda da oldukça etkin katalizörler olduğunu rapor etmiştir (Nolan vd., 2003).



Şekil 2.38. Simetrik NHC İçeren Paladasiklik Kompleks Sentezi

Günay ve grubu tarafından 2009 yılında yapılan üç ayrı çalışmada NHC içeren paladasiklik kompleksler sentezlenmiş ve bu komplekslerin Suzuki reaksiyonlarında yüksek aktivite gösterdiği rapor edilmiştir (Günay vd. 2009a,b,c).



Şekil 2.39. NHC İçeren Paladasiklik Kompleksler

2.7. NHC Geçiş Metal Komplekslerinin Homojen Katalizdeki Uygulamaları

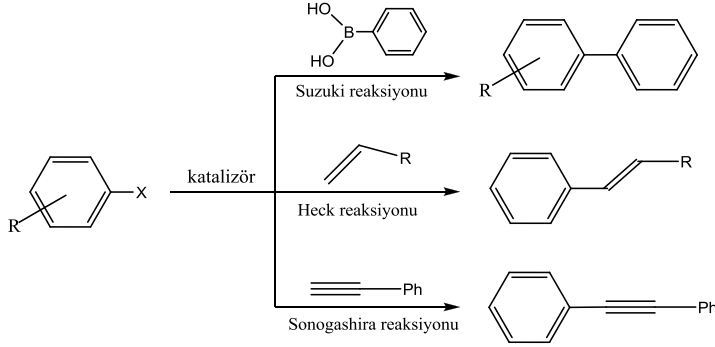
İlk kararlı serbest karbenin sentezinden bu yana NHC ligandının homojen katalizdeki uygulamaları oldukça geniş ve önemli bir yer kazanmıştır. NHC ligandları ile metaller arasında oluşan kuvvetli bağ bu yoğun ilginin temel sebebidir. NHC'lerin katalizdeki ilk uygulamaları Heck (Oestreich, 2009), Sonogashira (Sonogashira vd., 1975), (Yang vd., 2013) ve Suzuki-Miyaura (Suzuki vd., 1979), (Miyaura vd., 1979) reaksiyonlarında olmuştur.

NHC geçiş metal kompleksleri C-C çapraz-eşleşme reaksiyonları, transfer hidrojenasyon, allilik alkilasyon, olefin polimerizasyonu, asimetrik hidrojenasyon

vb. birçok reaksiyon için oldukça yüksek katalitik aktivite gösterir (Cavell ve Normand, 2008), (Diez-Gonzalez vd., 2009).

2.7.1. C-C Çapraz-Eşleşme Reaksiyonu

C-C eşleşme reaksiyonları NHC geçiş metal komplekslerinin en yaygın kullanıldığı uygulamalardır. Geçiş metal katalizli C-C eşleşme reaksiyonları organik sentez için önemli reaksiyonlardır. NHC-Pd kompleksleri ve NHC-Ni kompleksleri eşleşme reaksiyonlarını katalizlemede oldukça başarılıdır. Heck reaksiyonu (Heck ve Nolley, 1972), Suzuki reaksiyonu, Sonogashira reaksiyonu (Sonogashira vd, 1975), Negishi reaksiyonu (Negishi vd., 1977), Kumada-Corriu reaksiyonu (Kumada vd., 1972) ve Stille reaksiyonu (Stille ve Milstein, 1979) başlıca Pd-katalizli eşleşme reaksiyonlarıdır.

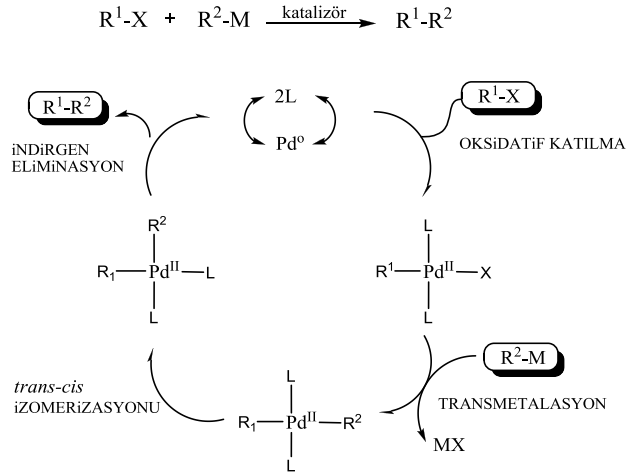


Şekil 2.40. Suzuki, Heck ve Sonogashira Reaksiyonları İçin Genel Gösterim

Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonları biarillerin oluşumu için en popüler reaksiyondur. Biariller birçok doğal ürünün alt birimleri ve yapıtaşlarıdır, ve dolayısıyla biarillerin sentezlenmesi ilaçlar, polimerler dahil olmak üzere pek çok organik materyalin sentezlenmesi için oldukça önemlidir (Bringman vd., 2001). Suzuki-Miyaura reaksiyonlarının en önemli avantajı hafif koşullarda gerçekleşmesi ve boronik asitlerin diğer organometalik türlere göre çevre dostu olmasıdır. Özellikle NHC-Pd katalizörlerinin çeşitli fonksiyonel gruplara karşı da geniş tolerans göstermesi dikkat çekmiştir (Suzuki 1985; 1994; 1999) (Stanforth, 1998).

Eşleşme reaksiyonlarının mekanizması dört temel basamaktan oluşur: (i) aril halojenürlerin paladyum türlerine oksidatif katılması, (ii) aril boratların transmetalasyonu ile trans-diaril paladyum komplekslerinin oluşması, (iii) oluşan

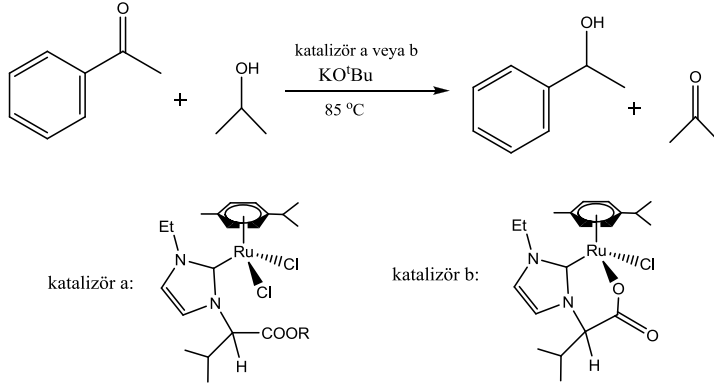
paladyum kompleksinin *trans-cis* izomerisasyonu, (iv) biarillerin indirgen eliminasyonu ve katalizörün rejenerasyonu.



Şekil 2.41. Suzuki Eşleşme Reaksiyonlarının Genel Mekanizması

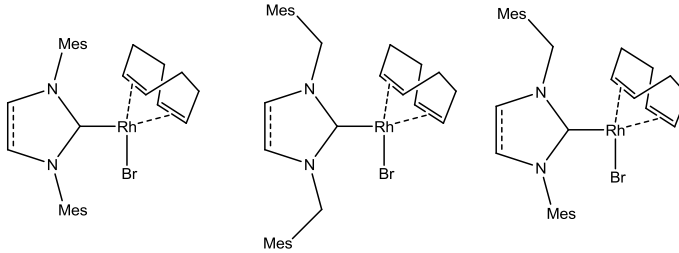
2.7.2. Transfer Hidrojenasyonu

Katalizör ile birlikte bir H₂ kaynağı kullanılarak substratların hidrojenasyonu oldukça ekonomik ve tercih edilen bir yöntemdir. Katalizör kullanımı sayesinde LiAlH₄ veya NaBH₄ gibi reaktiflerin kullanımına gerek kalmaz. NHC'ler ve bunların geçiş metal kompleksleri güçlü elektron sunma özellikleri ve kararlılıkları ile doğrudan transfer hidrojenasyonu için tercih edilen katalizörlerdir. Özellikle Ru(II) NHC kompleksleri ketonların karşılık gelen alkollere dönüşümü reaksiyonlarında oldukça aktiftir. Geçiş metal katalizli transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanımı organik sentezde etkili bir metot olmuştur (Şekil 2.42.), (DePasquale vd., 2012).



Şekil 2.42. Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon Tepkimesi ve Katalizör Olarak Kullanılan NHC Ru(II) Kompleksleri

Gülcemal 2012 yılında yaptığı bir çalışmada simetrik ve dissimetrik NHC Rh(I) komplekslerini sentezlemiş ve bu komplekslerin asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunda aktif katalizörler olduğunu rapor etmiştir (Şekil 2.43.) (Gülcemal, 2012).



Şekil 2.43. Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonunda Kullanılan NHC Rh(I) Kompleksleri

3. MATERYAL ve YÖNTEM

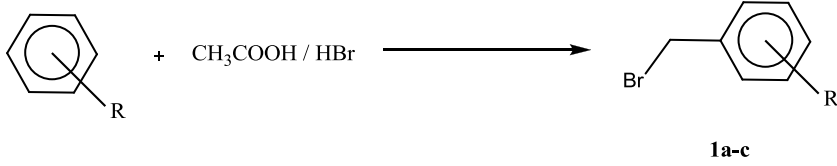
Elde edilen bileşiklerin bazılarının havanın nemi ve oksijenine karşı hassas davranmaları nedeniyle, deneyler inert atmosfer koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler esnasında vakum-hattı sistemleri standart Schlenk teknikleri kullanılmıştır. Bu nedenle tepkimede kullanılan cam kaplar, tepkimeden önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve okijen 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: Mesitilen, duren, pentametilbenzen, 2,4,6-trimetilanilin, 2-brometanol, 2-kloretilaminklorür hidroklorür, 1-metilimidazol, imidazol, glioksal, formaldehit, paraformaldehit, brombenzen, 4-bromtoluen, 4-bromasetofenon, fenil boronik asit, asetofenon, gümüş (I) oksit, paladyum klorür, $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$, sülfür, metil alkol, izopropil alkol, diklorometan, kloroform, dietileter, hekzan, asetik asit, fosforik asit, amonyum klorür, bakır sülfat, potasyum hidroksit, potasyum karbonat, sezyum karbonat Alfa Aesar, Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka firmalarından temin edilmiştir.

Cihazlar: 1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları, “Varian 400 MHz” model spektrometre ile ölçülmüştür. X-ışınları kırınımı ölçümleri Mo-K α monokromatlı grafit ile STOE IPDS II difraktometresi ile alınmıştır. Katalitik çalışmalar “Agilent/HP-6890N” marka Gaz Kromatografisi cihazında takip edilmiştir. Deneysel çalışmalar esnasında tartım işlemleri “GD603 Sartorius” marka analitik terazide yapılmıştır. Katalitik çalışmalar sırasında alınan sıvı örnekler için 2-200 μ L ve “Brand” marka mikropipet kullanılmıştır. Erime noktası tayini için “Stuart SMP30” marka cihaz kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda manyetik karıştırıcı olarak “Heidolph MR” cihaz türleri kullanılmıştır. Solvent uzaklaştırma işlemleri vakum hattının yanı sıra “Heidolph Hei-Advantage” evaporatör cihazı ile yapılmıştır.

3.1. Benzilbromürlerin Sentezi (1a-c)

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



Şekil 3.1. Benzilbromürlerin Sentezi

Çizelge 3.1. Benzilbromürlerin (**1a-c**) Erime Noktaları ve Verimleri

Bileşik No	R	e.n.(°C)	verim(%)
1a	(CH ₃) ₃ -2,4,6	50-53	90
1b	(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	80-85	80
1c	(CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	90-95	95

3.1.1. 2,4,6-trimetilbenzilbromür (1a)

¹H-NMR (δ, 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].

3.1.2. 2,3,5,6-tetrametilbenzilbromür (1b)

¹H-NMR (δ, 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].

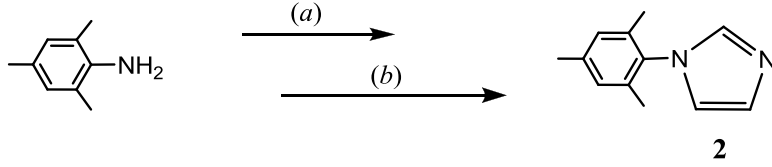
3.1.3. 2,3,4,5,6-pentametilbenzilbromür Sentezi (1c)

¹H-NMR (δ, 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].

Elde edilen NMR değerleri literatür değerleri ile uyum içindedir.

3.2. 1-sübstitüye imidazol Türevinin Sentezi

Bileşik 2 literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Zeng vd., 2010).



Reaktifler ve koşullar: (a) $(\text{CHO})_2$, MeOH, 25 °C, 16 saat ; (b) HCHO, NH_4Cl , %85 H_3PO_4 , 65 °C, 8 saat

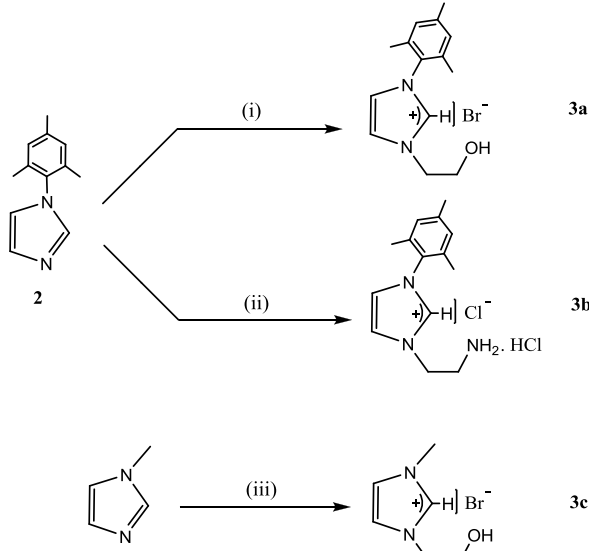
Şekil 3.2. 1-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol (2) Sentezi

3.2.1. 1-(2,4,6-trimetilfenil)-1H-imidazol (2)

Verim: 1,06 g (%57), e.n.: 95-98 °C. $^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz, CDCl_3): 1.97 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-CH}_3$]; 2.32 [s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-CH}_3$]; 6.86 [s, 1H, NCHCHN]; 6.94 [s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 7.20 [s, 1H, NCHCHN]; 7.40 [s, 1H, NCHN].

3.3. 1,3-disübstitüye İmidazolyum Tuzlarının Sentezi

3.3.1. Donör Fonksiyonelli Simetrik Olmayan İmidazolyum Tuzlarının Sentezi (3a-c)



Reaktifler ve Koşullar: (i): 2-brometanol, PhMe, 110 °C, 18h;
(ii): 2-etilmaniklorür hidroklorür, PhMe, 110 °C, 18h; (iii): 2-brometanol, PhMe,
110 °C, 18h

Şekil 3.3. Donör Fonksiyonelli Simetrik Olmayan İmidazolyum Tuzlarının (3a-c) Sentezi

Bir Schlenk içerisinde 1-metil-1*H*-imidazol veya 1-(2,4,6-trimetilfenil)-1*H*-imidazol (**2**) (2 mmol) ile 1-brometanol veya 2-kloroetilamin hidroklorür (2 mmol) toluende (10 mL) çözülerek 18 saat refluks edildi. Çözgen vakumda uzaklaştırıldı. Ürün CH₂Cl₂/Et₂O ile kristallendirildi (**3c** bileşiği higroskopik bir bileşik olduğu için sentezinde kuru çözgenlerle çalışılmıştır, ürün argon gazı dolu Schlenk içerisinde muhafaza edilmiştir).

Çizelge 3.2. Donör Fonksiyonelli Simetrik Olmayan İmidazolyum Tuzlarının (3a-c) Bileşiklerinin Erime Noktaları ve Verimleri

Bileşik No	e.n. (°C)	verim (%)
3a	163-165	85
3b	203-205	80
3c	higroskopik	70

3.3.1.1. 1-(2,4,6-trimetilfenil)-3-hidroksietil imidazolyum bromür (3a)

¹H-NMR (δ, 400 MHz, DMSO): 2.01 [s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃-*o*-CH₃]; 2.31 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃-*p*-CH₃]; 3.81 [t, *J* = 5.0 Hz, 2H, NCH₂CH₂OH]; 4.36 [t, *J* = 5.0 Hz, 2H, NCH₂CH₂OH]; 7.12 [s, 2H, C₆H₂(CH₃)₃]; 7.91 [s, 1H, NCHCHN]; 8.08 [s, 1H, NCHCHN]; 9.47 [s, 1H, NCHN]. ¹³C-NMR (δ, 100 MHz, DMSO): 17.6 [C₆H₂(CH₃)₃-*o*-CH₃]; 21.2 [C₆H₂(CH₃)₃-*p*-CH₃]; 52.6 [NCH₂CH₂OH]; 59.7 [NCH₂CH₂OH]; 124.1 [NCHCHN]; 124.4 [NCHCHN]; 129.9, 131.9, 135.0, 138.4 [C₆H₂(CH₃)₃]; 140.9 [NCHN]

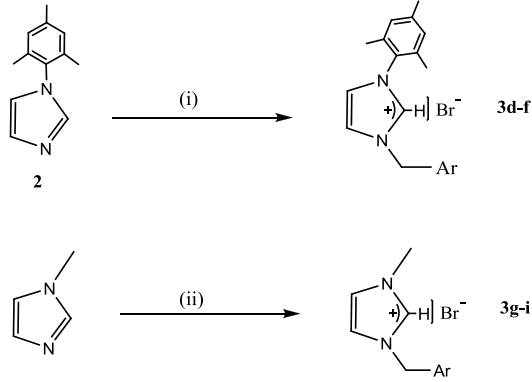
3.3.1.2. 1-(2,4,6-trimetilfenil)-3-etilamin imidazolyum klorür hidroklorür (3b)

¹H-NMR (δ, 400 MHz, DMSO): 2.06 [s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃-*o*-CH₃]; 2.29 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃-*p*-CH₃]; 3.86 [t, *J* = 5.85 Hz, 2H, NCH₂CH₂NH₂.HCl]; 4.68 [t, *J* = 5.85 Hz, 2H, NCH₂CH₂NH₂.HCl]; 7.09 [s, 2H, C₆H₂(CH₃)₃]; 7.93 [s, 1H, NCHCHN]; 8.24 [s, 1H, NCHCHN]; 8.55 [br, 1H, NH₂.HCl] 9.68 [s, 1H, NCHN]. ¹³C-NMR (δ, 100 MHz, DMSO): 17.8 [C₆H₂(CH₃)₃-*o*-CH₃]; 21.0 [C₆H₂(CH₃)₃-*p*-CH₃]; 38.1 [NCH₂CH₂NH₂.HCl]; 47.3 [NCH₂CH₂NH₂.HCl]; 123.8 [NCHCHN]; 124.3 [NCHCHN]; 129.7, 131.4, 134.8, 138.7 [C₆H₂(CH₃)₃]; 140.6 [NCHN]

3.3.1.3. 1-(metil)-3-hidroksietil imidazolyum bromür Sentezi (3c)

¹H-NMR (δ, 400 MHz, DMSO): 3.70 [s, 2H, NCH₂CH₂OH]; 3.85 [s, 3H, NCH₃]; 4.21 [t, *J* = 5.5 Hz, 2H, NCH₂CH₂OH]; 5.14 [br, 1H, NCH₂CH₂OH]; 7.69 [s, 1H, NCHCHN]; 7.72 [s, 1H, NCHCHN]; 9.12 [s, 1H, NCHN]. ¹³C-NMR (δ, 100 MHz, DMSO): 36.4 [NCH₃]; 52.3 [NCH₂CH₂OH]; 59.9 [NCH₂CH₂OH]; 123.3 [NCHCHN]; 123.9 [NCHCHN]; 137.4 [NCHN].

3.3.2. Simetrik Olmayan İmidazolyum Tuzlarının Sentezi (3d-i)



Reaktifler ve Koşullar: (i), (ii): 2,4,6-trimetilbenzilbromür, 2,3,5,6-tetrametilbenzilbromür veya 2,3,4,5,6-pentametilbenzilbromür, PhMe, 110 °C, 18h

Şekil 3.4. Simetrik Olmayan İmidazolyum Tuzlarının (3d-i) Sentezi

Bir Schlenk içerisinde 1-metil-1*H*-imidazol veya 1-(2,4,6-trimetilfenil)-1*H*-imidazol (**2**) (2 mmol) ile 2,4,6-trimetilbenzil bromür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil bromür veya 2,3,4,5,6-pentametilbenzil bromür (2 mmol) toluende (10 mL) çözülerek 18 saat reflux edildi. Çözgen vakumda uzaklaştırıldı. Ürün CH₂Cl₂/Et₂O ile kristallendirildi.

Çizelge 3.3. Simetrik Olmayan İmidazolyum Tuzlarının (3d-i) Erime Noktaları ve Verimleri

Bileşik No	Ar	e.n. (°C)	verim (%)
3d	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	273-275	80
3e	C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	280-283	80
3f	C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	290-293	85
3g	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	117-120	90
3h	C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	123-125	90
3i	C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	190-193	95

3.3.2.1. 1-(2,4,6-trimetilfenil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolyum bromür (3d)

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz, CDCl_3): 1.96 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-CH}_3$]; 2.03 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-CH}_3$]; 2.25 [s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-CH}_3$]; 2.29 [s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-CH}_3$]; 5.92 [s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 6.89 [s, 1H, NCHCHN]; 6.94 [s, 1H, NCHCHN]; 7.17 [d, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 7.21 [s, 2H, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 10.39 [s, 1H, NCHN]. $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 100 MHz, CDCl_3): 17.6, 19.9, 21.0, 21.0 [4 x CH_3]; 48.6 [$\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 121.7 [NCHCHN]; 123.6 [NCHCHN]; 125.7, 129.8, 129.9, 130.6 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 134.1, 137.3, 138.1, 139.9 [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 141.2 [NCHN].

3.3.2.2. 1-(2,4,6-trimetilfenil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolyum bromür (3e)

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz, CDCl_3): 2.01 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-CH}_3$]; 2.18 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-o-CH}_3$]; 2.23 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-m-CH}_3$]; 2.26 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-CH}_3$]; 5.95 [s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$]; 6.91 [t, 1H, NCHCHN]; 6.99 [t, 1H, NCHCHN]; 7.15 [s, 2H, $\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 7.27 [s, 1H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$]; 10.29 [s, 1H, NCHN]. $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 100 MHz, CDCl_3): 15.8, 17.6, 20.4, 21.0 [6 x CH_3]; 49.1 [$\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$]; 121.8 [NCHCHN]; 123.7 [NCHCHN]; 128.4, 129.8, 130.6, 133.4 [$\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$]; 134.0, 134.1, 134.9, 137.2 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 141.2 [NCHN].

3.3.2.3. 1-(2,4,6-trimetilfenil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolyum bromür (3f)

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz, DMSO): 2.07 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-CH}_3$]; 2.23 [s, 6H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-o-CH}_3$]; 2.26 [s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-CH}_3$]; 2.28 [s, 6H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-m-CH}_3$]; 2.32 [s, 3H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-p-CH}_3$]; 6.01 [s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$]; 6.98 [s, 1H, NCHCHN]; 7.26 [s, 1H, NCHCHN]; 10.32 [s, 1H, NCHN]. $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 100 MHz, CDCl_3): 16.7 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-CH}_3$]; 16.9 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-o-CH}_3$]; 17.2 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-m-CH}_3$]; 17.6 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-CH}_3$]; 21.0 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-p-CH}_3$]; 49.8 [$\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$]; 121.9 [$\text{NCHCHNC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 123.4 [$\text{NCHCHNCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$]; 125.7, 129.8, 130.6, 133.5 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$]; 133.7, 134.1, 137.1, 137.2 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 141.2 [NCHN].

3.3.2.4. 1-metil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolyum bromür (3g)

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz, CDCl_3): 2.26 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-CH}_3$]; 2.38 [s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-CH}_3$]; 4.10 [s, 3H, NCH_3]; 5.53 [s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 6.87 [d, 1H, $J = 1.6$ Hz, NCHCHNCH_3]; 6.90 [s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 7.46 [d, 1H, $J = 1.6$ Hz, NCHCHNCH_3]; 10.16 [s, 1H, NCHN]. $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 100 MHz, CDCl_3): 20.0 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-CH}_3$]; 21.2 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-CH}_3$]; 37.2 [NCH_3]; 48.1 [$\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 120.9 [NCHCHNCH_3]; 124.0 [NCHCHNCH_3]; 125.5, 130.1, 137.0, 138.3 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 140.1 [NCHN].

3.3.2.5. 1-metil-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolyum bromür (3h)

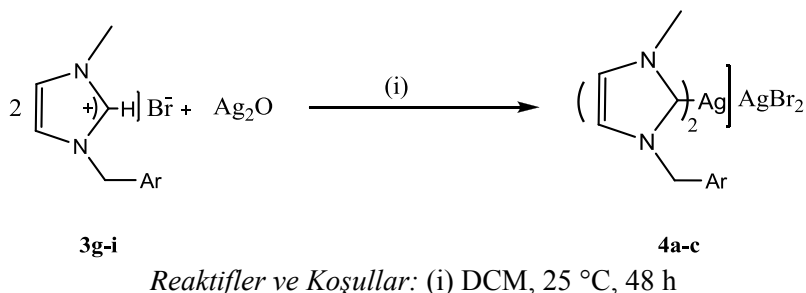
$^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz, CDCl_3): 2.16 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-o-CH}_3$]; 2.21 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-m-CH}_3$]; 4.09 [s, 3H, NCH_3]; 5.59 [s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$]; 6.90 [d, 1H, $J = 1.6$ Hz, NCHCHNCH_3]; 7.01 [s, 1H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$]; 7.51 [d, 1H, $J = 1.6$ Hz, NCHCHNCH_3]; 10.02 [s, 1H, NCHN]. $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 100 MHz, CDCl_3): 16.1 [$\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-o-CH}_3$]; 20.6 [$\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{-m-CH}_3$]; 37.3 [NCH_3]; 48.8 [$\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$]; 121.1 [NCHCHNCH_3]; 123.8 [NCHCHNCH_3]; 128.1, 133.8, 134.3, 135.2 [$\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$]; 137.2 [NCHN].

3.3.2.6. 1-metil-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolyum bromür (3i)

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz, CDCl_3): 2.17 [s, 6H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-o-CH}_3$]; 2.18 [s, 6H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-m-CH}_3$]; 2.21 [s, 3H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-p-CH}_3$]; 4.08 [s, 3H, NCH_3]; 5.57 [s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$]; 6.91 [d, 1H, $J = 1.6$ Hz, NCHCHNCH_3]; 7.54 [d, 1H, $J = 1.6$ Hz, NCHCHNCH_3]; 9.94 [s, 1H, NCHN]. $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 100 MHz, CDCl_3): 16.9 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-o-CH}_3$]; 17.0 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-m-CH}_3$]; 17.2 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-p-CH}_3$]; 37.2 [NCH_3]; 49.3 [$\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$]; 121.1 [NCHCHNCH_3]; 123.9 [NCHCHNCH_3]; 125.4, 133.8, 133.9, 136.9 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$]; 137.2 [NCHN].

3.4. Gümüş Ara Transfer Komplekslerinin Sentezi

4a-c şeklinde gösterilen kompleksler literatüre göre sentezlenmiştir (Günay vd., 2009b).



Şekil 3.5. Gümüş Ara Transfer Komplekslerinin (**4a-c**) Sentezi

Çizelge 3.4. Gümüş Ara Transfer Komplekslerinin (**4a-c**) Erime Noktaları ve Verimleri

Bileşik No	Ar	e.n. (°C)	verim (%)
4a	C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	165	70
4b	C ₆ H(CH ₃) _{4-2,3,5,6}	185	65
4c	C ₆ (CH ₃) _{5-2,3,4,5,6}	215	75

3.4.1. [Bis{1-metil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazol-2-iliden}Ag(I)][AgBr₂] (**4a**)

¹H-NMR (δ, 400 MHz, CDCl₃): 2.25 [s, 12H, C₆H₂(CH₃)_{3-o-CH₃}]; 2.29 [s, 6H, C₆H₂(CH₃)_{3-p-CH₃}]; 3.86 [s, 6H, NCH₃]; 5.30 [s, 4H, NCH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 6.55 [d, 2H, *J* = 4.0 Hz, NCHCHNCH₃]; 6.91 [d, 2H, *J* = 4.0 Hz, NCHCHNCH₃]; 6.92 [s, 4H, C₆H₂(CH₃)₃]. ¹³C-NMR (δ, 100 MHz, CDCl₃): 20.2 [C₆H₂(CH₃)_{3-o-CH₃}]; 21.2 [C₆H₂(CH₃)_{3-p-CH₃}]; 39.3 [NCH₃]; 49.8 [NCH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 120.1 [NCHCHNCH₃]; 121.9 [NCHCHNCH₃]; 127.8, 129.9, 138.0, 139.2 [Ar-C]; 182.3 [C_{karben}-Ag].

3.4.2. [Bis{N-metil-N'-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden}Ag(I)]

[AgBr₂] (4b)

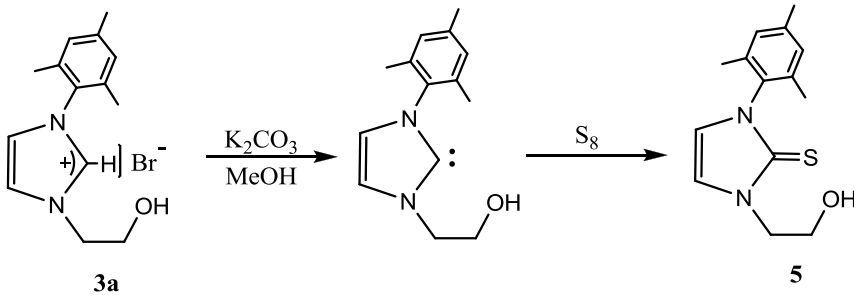
¹H-NMR (δ, 400 MHz, CDCl₃): 2.17 [s, 12H, C₆H(CH₃)₄-*o*-CH₃]; 2.25 [s, 12H, C₆H(CH₃)₄-*m*-CH₃]; 3.86 [s, 6H, NCH₃]; 5.36 [s, 4H, NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 6.57 [d, 2H, *J* = 4.0 Hz, NCHCHNCH₃]; 6.90 [d, 2H, *J* = 4.0 Hz, NCHCHNCH₃]; 7.04 [s, 2H, C₆H(CH₃)₄]. ¹³C-NMR (δ, 100 MHz, CDCl₃): 16.1 [C₆H(CH₃)₄-*o*-CH₃]; 20.7 [C₆H(CH₃)₄-*m*-CH₃]; 39.3 [NCH₃]; 50.4 [NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 120.4 [NCHCHNCH₃]; 121.8 [NCHCHNCH₃]; 130.6, 132.9, 134.0, 134.9 [Ar-C]; 182.2 [C_{karben}-Ag].

3.4.3. [Bis{N-metil-N'-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazol-2-iliden}Ag(I)]

[AgBr₂] (4c)

¹H-NMR (δ, 400 MHz, CDCl₃): 2.21 [s, 12H, C₆(CH₃)₅-*o*-CH₃]; 2.24 [s, 12H, C₆(CH₃)₅-*m*-CH₃]; 2.27 [s, 6H, C₆(CH₃)₅-*p*-CH₃]; 3.86 [s, 6H, NCH₃]; 5.36 [s, 4H, NCH₂C₆(CH₃)₅]; 6.59 [d, 2H, *J* = 4.0 Hz, NCHCHNCH₃]; 6.90 [d, 2H, *J* = 4.0 Hz, NCHCHNCH₃]. ¹³C-NMR (δ, 100 MHz, CDCl₃): 17.0 [C₆(CH₃)₅-*o*-CH₃]; 17.1 [C₆(CH₃)₅-*m*-CH₃]; 17.4 [C₆(CH₃)₅-*p*-CH₃]; 39.3 [NCH₃]; 50.8 [NCH₂C₆(CH₃)₅]; 120.5 [NCHCHNCH₃]; 121.8 [NCHCHNCH₃]; 127.8, 133.6, 133.7, 136.7 [Ar-C]; 181.9 [C_{karben}-Ag].

3.5. Donör Fonksiyonelli NHC-S Bileşiminin Sentezi



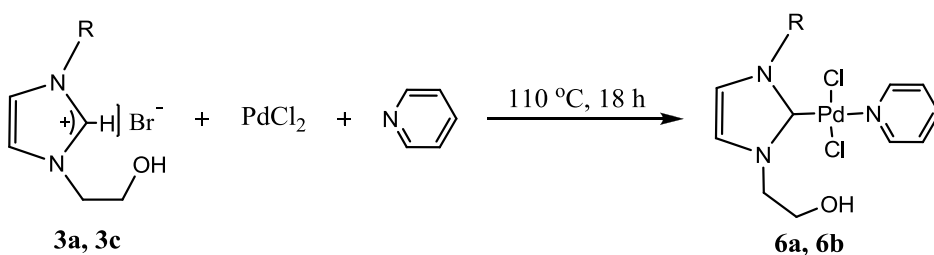
Şekil 3.6. Donör Fonksiyonelli NHC=S Kompleksinin Sentezi

Bir Schlenk içerisinde **3a** (0.75 mmol) ile S₈ (0.75 mmol) ve K₂CO₃ (0.93 mmol) kuru metanol (10 mL) içerisinde 48 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Metanol celite ile süzüldü ve vakumda kurutuldu, katı madde elde edildi. Katı CH₂Cl₂ ile yıkandı, CH₂Cl₂ fazları birleştirildi, vakumda değiştirildikten sonra üzerine Et₂O ilave edilerek kristallendirildi.

3.5.1. 1-(2,4,6-trimetilfenil)-3-(hidroksietil)imidazol-2-tiyon (5)

Verim:0,21 g (%80), e.n.:135. $^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz, DMSO): 1.95 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-CH}_3$]; 2.24 [s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-CH}_3$]; 3.89 [t, $J = 5.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$]; 4.20 [t, $J = 5.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$]; 6.53 [s, 1H, NCHCHN]; 6.89 [s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 6.91 [s, 1H, NCHCHN] $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 100 MHz, CDCl_3): 18.1 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-CH}_3$]; 21.4 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-CH}_3$]; 50.6 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$]; 62.0 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$]; 117.5 [NCHCHN]; 119.1 [NCHCHN]; 129.4, 133.8, 135.9, 139.4 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 163.1 [$\text{C}_{\text{karben-S}}$].

3.6. Donör Fonksiyonelli NHC-Pd Komplekslerinin Sentezi



Şekil 3.7. Donör Fonksiyonelli NHC-Pd Komplekslerinin (6a,b) Sentezi

3a veya **3c** imidazolyum tuzları (0.7 mmol), PdCl_2 (0.85 mmol) ve K_2CO_3 (4 mmol) ile piridin (3 mL) içerisinde 18 saat $110\text{ }^\circ\text{C}$ ' de reflüks edilmiştir. Çözelti süzülerek vakumda kurutulmuştur. Katı madde CuSO_4 çözeltisi (%20, 10 mL) ile yıkanmış, daha sonra diklorometan ile ekstrakte edilmiştir (3x10 mL). Organik faz MgSO_4 ile karıştırıldıktan sonra süzülüş ve vakumda çözgen uzaklaştırılmıştır. Sarı katı elde edilmiştir. $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ile kristallendirilmiştir.

Çizelge 3.5. Donör Fonksiyonelli NHC-Pd Komplekslerinin (6a,b) Erime Noktaları ve Verimleri

Bileşik No	R	e.n. (°C)	verim (%)
6a	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-2,4,6}$	265	70
6b	CH_3	285	65

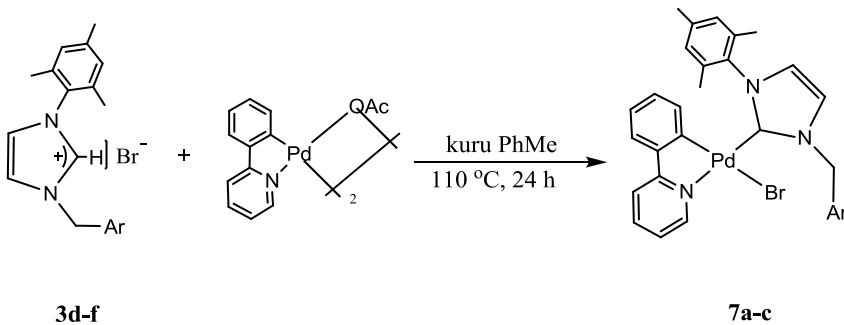
3.6.1. [1-(2,4,6-trimetilfenil)-3-(hidroksietil)imidazol-2-iliden] PdCl₂(piridin) (6a)

¹H-NMR (δ, 400 MHz, CDCl₃): 2.25 [s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃-*o*-CH₃]; 2.36 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃-*p*-CH₃]; 4.43 [m, 2H, NCH₂CH₂OH]; 4.89 [m, 2H, NCH₂CH₂OH]; 6.90 [s, 2H, C₆H₂(CH₃)₃]; 7.01 [s, 1H, NCHCHN]; 7.20 [s, 1H, NCHCHN]; 7.24 [t, *J* = 8.0 Hz, 2H, *m*-NC₅H₅]; 7.65 [t, *J* = 8.0 Hz, 1H, *p*-NC₅H₅]; 8.75 [d, *J* = 8.0 Hz, 2H, *o*-NC₅H₅]. ¹³C-NMR (δ, 400 MHz, CDCl₃): 19.2 [C₆H₂(CH₃)₃-*o*-CH₃]; 20.4 [C₆H₂(CH₃)₃-*p*-CH₃]; 53.9 [NCH₂CH₂OH]; 61.8 [NCH₂CH₂OH]; 124.5 [NCHCHN]; 124.6 [NCHCHN]; 129.5, 134.8, 136.4, 138.0 [C₆H₂(CH₃)₃]; 139.3, 151.4, 152.2 [NC₅H₅]; 152.8 [C_{karben}-Pd]. Elementel analiz (%); bulunan: C: 46.88; H: 4.76; N: 8.63, hesaplanan: C: 41.73; H: 4.30; N: 7.49.

3.6.2. [1-metil-3-hidroksietil imidazol-2-iliden]PdCl₂(piridin) (6b)

¹H-NMR (δ, 400 MHz, CDCl₃): 4.11 [s, 3H, NCH₃]; 4.36 [t, *J* = 6.0 Hz, 2H, NCH₂CH₂OH]; 4.59 [t, *J* = 6.0 Hz, 2H, NCH₂CH₂OH]; 6.95 [s, 1H, NCHCHN]; 7.04 [s, 1H, NCHCHN]; 7.35 [t, *J* = 8.0 Hz, 2H, *m*-NC₅H₅]; 7.76 [t, *J* = 8.0 Hz, 1H, *p*-NC₅H₅]; 8.99 [d, *J* = 8.0 Hz, 2H, *o*-NC₅H₅]. ¹³C-NMR (δ, 100 MHz, CDCl₃): 38.4 [NCH₃]; 53.3 [NCH₂CH₂OH]; 61.4 [NCH₂CH₂OH]; 123.0 [NCHCHN]; 124.6 [NCHCHN]; 138.1, 151.1, 151.9 [NC₅H₅]; 152.5 [C_{karben}-Pd]. Elementel analiz (%); bulunan: C: 34.53; H: 3.95; N: 9.22, hesaplanan: C: 29.97; H: 3.56; N: 9.22.

3.7. Simetrik Olmayan NHC Ligandlı Paladasiklik Komplekslerin Sentezi



Şekil 3.8. Simetrik Olmayan NHC Ligandlı Paladasiklik Komplekslerinin (7a-c) Sentezi

İmidazolyum tuzları **3d**, **3e** veya **3f** (0.45 mmol) ile dimer [Pd(ppy)(μ -OAc)]₂ (0.225 mmol) kuru toluen içerisinde 24 saat 110 °C’ de karıştırıldı. Zamanla katı oluşumu görüldü. 24 saatin sonunda katı süzüldü ve vakumda kurutuldu. Sarı katı CH₂Cl₂/Et₂O ile kristallendirildi.

Çizelge 3.6 Simetrik Olmayan NHC Ligandlı Paladasiklik Komplekslerinin (**7a-c**) Erime Noktaları ve Verimleri

Bileşik No	Ar	e.n. (°C)	verim (%)
7a	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	250	50
7b	C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	265	55
7c	C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	275	50

3.7.1. Bromo[1-(2,4,6-trimetilfenil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazol-2-iliden][2-{2-piridil}fenil]palladyum(II) (**7a**)

¹H-NMR (δ , 400 MHz, CDCl₃): 2.03 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃-*o*-CH₃]; 2.25 [s, 3H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃-*o*-CH₃]; 2.30 [s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃-*p*-CH₃]; 2.34 [s, 6H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃-*p*-CH₃]; 5.27 [d, 1H, *J* = 16 Hz, NCHCHN]; 6.03 [d, 1H, *J* = 16 Hz, NCHCHN]; 6.58 [d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH]; 6.79 [s, 2H, NCH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 6.85 [d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH]; 6.94 [s, 2H, C₆H₂(CH₃)₃]; 7.00 [t, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH]; 7.08 [t, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH]; 7.52 [d, 1H, *J* = 8.0 Hz, piridil-CH]; 7.65 [t, 1H, *J* = 8.0 Hz, piridil-CH]; 7.71 [t, 1H, *J* = 8.0 Hz, piridil-CH]; 9.47 [d, 1H, *J* = 8.0 Hz, piridil-CH]. ¹³C-NMR (δ , 100 MHz, CDCl₃): 19.7 [C₆H₂(CH₃)₃-*o*-CH₃]; 19.7 [CH₂C₆H₂(CH₃)₃-*o*-CH₃]; 20.1 [C₆H₂(CH₃)₃-*p*-CH₃]; 21.1 [CH₂C₆H₂(CH₃)₃-*p*-CH₃]; 50.1 [NCH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 117.7 [NCHCHN]; 119.2 [NCHCHN]; 122.2, 123.2, 123.6, 124.0, 127.9, 128.8, 129.0, 129.3, 129.5, 134.6, 135.7, 137.0, 137.2, 138.0, 138.7, 146.8, 151.3, 155.7, 164.1 [Ar-C]; 174.1 [C_{karben}-Pd]. Elementel analiz (%); bulunan: C: 60.15; H: 5.20; N: 6.38, hesaplanan: C: 55.23; H: 4.74; N: 6.01.

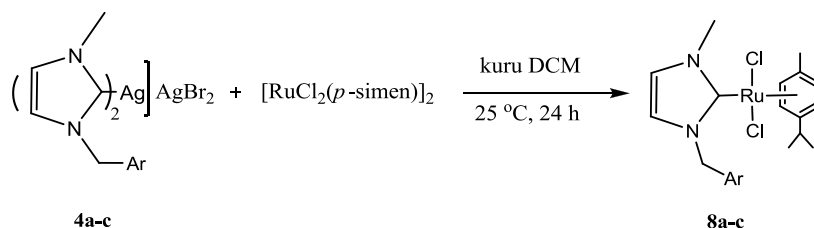
3.7.2. Bromo[1-(2,4,6-trimetilfenil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden][2-{2-piridil}fenil]palladyum(II) (7b)

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz, CDCl_3): 2.04 [s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}o\text{-CH}_3$]; 2.24 [s, 3H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-}o\text{-CH}_3$]; 2.26 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-}m\text{-CH}_3$]; 2.27 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}p\text{-CH}_3$]; 5.36 [d, 1H, $J = 12$ Hz, NCHCHN]; 6.09 [d, 1H, $J = 12$ Hz, NCHCHN]; 6.58 [d, 1H, $J = 6.0$, Ar-CH]; 6.78 [s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)$]; 6.83 [d, 1H, $J = 6.0$ Ar-CH]; 6.94 [t, 1H, $J = 6.0$ Hz, Ar-CH]; 6.99 [t, 1H, $J = 6$ Hz, Ar-CH]; 7.02 [s, 1H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$]; 7.09 [d, 1H, $J = 6.0$ Hz, Ar-CH]; 7.54 [d, 1H, $J = 5.5$ Hz, piridil-CH]; 7.64 [t, 1H, $J = 6.0$ Hz, piridil-CH]; 7.69 [t, 1H, $J = 6.0$ Hz, piridil-CH]; 9.48 [d, 1H, $J = 5.5$ Hz, piridil-CH]. $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 100 MHz, CDCl_3): 15.8 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}o\text{-CH}_3$]; 19.6 [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-}o\text{-CH}_3$]; 20.5 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}p\text{-CH}_3$]; 21.02 [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-}m\text{-CH}_3$]; 50.9 [$\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$]; 117.9 [NCHCHN]; 119.6 [NCHCHN]; 122.1, 123.1, 123.6, 124.0, 128.7, 129.1, 129.5, 130.7, 132.4, 134.2, 134.7, 137.1, 137.3, 138.1, 138.6, 146.8, 151.5, 155.7, 164.2 [Ar-C]; 174.3 [$\text{C}_{\text{karben-Pd}}$]. Elementel analiz (%); bulunan: C: 60.68; H: 5.39; N: 6.24, hesaplanan: C: 58.79; H: 5.41; N: 5.85.

3.7.3. Bromo[*N*-(2,4,6-trimetilfenil)-*N'*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazol-2-iliden][2-{2-piridil}fenil]palladyum(II) (7c)

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz, CDCl_3): 2.04 [s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}o\text{-CH}_3$]; 2.22 [s, 3H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_5\text{-}o\text{-CH}_3$]; 2.25 [s, 6H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}m\text{-CH}_3$]; 2.27 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}p\text{-CH}_3$]; 2.30 [s, 6H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}p\text{-CH}_3$]; 5.36 [d, 1H, $J = 16$ Hz, NCHCHN]; 6.06 [d, 1H, $J = 16$ Hz, NCHCHN]; 6.61 [d, 1H, $J = 8$ Hz, Ar-CH]; 6.77 [s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$]; 6.82 [d, 1H, $J = 8$ Hz, Ar-CH]; 6.93 [s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 7.00 [t, 1H, $J = 8$ Hz, Ar-CH]; 7.06 [t, 1H, $J = 8$ Hz, Ar-CH]; 7.51 [d, 1H, $J = 8$ Hz, piridil-CH]; 7.61 [t, 1H, $J = 8$ Hz, piridil-CH]; 7.66 [t, 1H, $J = 8$ Hz, piridil-CH]; 9.46 [d, 1H, $J = 8$ Hz, piridil-CH]. $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 100 MHz, CDCl_3): 17.1 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}o\text{-CH}_3$]; 17.2 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}o\text{-CH}_3$]; 17.3 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}m\text{-CH}_3$]; 19.9 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}p\text{-CH}_3$]; 21.3 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}p\text{-CH}_3$]; 51.6 [$\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$]; 117.9 [NCHCHN]; 120.0 [NCHCHN]; 122.3, 123.2, 123.8, 124.2, 128.3, 129.0, 129.3, 129.7, 133.3, 134.5, 134.9, 136.1, 137.6, 138.3, 138.8, 147.2, 151.6, 156.0, 164.4 [Ar-C]; 174.3 [$\text{C}_{\text{karben-Pd}}$]. Elementel analiz (%); bulunan: C: 61.19; H: 5.58; N: 6.12, hesaplanan: C: 61.30; H: 5.69; N: 6.01.

3.8. Simetrik Olmayan NHC Ligandlı Rutenyum Komplekslerinin Sentezi



Şekil 3.9. Simetrik Olmayan NHC Ligandlı Ru Komplekslerinin (**8a-c**) Sentezi

4a, **4b** veya **4c** gümüş kompleksleri (0.25 mmol) kuru DCM'da (10 mL) çözüldü. Üzerine $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.25 mmol) ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Organik faz süzüldü, vakumda deriştirildi ve üzerine hekzan ilave edildi. Bu işlem sonucunda turuncu renkli katı çöktü. Katı kurutuldu ve $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ile kristallendirildi.

Çizelge 3.7. Simetrik Olmayan NHC Ligandlı Ru Komplekslerinin (**8a-c**) Erime Noktaları ve Verimleri

Bileşik No	Ar	e.n. (°C)	verim (%)
8a	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-2,4,6}$	210	90
8b	$\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-2,3,5,6}$	225	80
8c	$\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-2,3,4,5,6}$	235	85

3.8.1. [1-metil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-imidazol-2-iliden]RuCl₂(p-simen) (**8a**)

¹H-NMR (δ, 400 MHz, CDCl₃): 1.28 [d, *J* = 7.0 Hz, 6H, (*p*-simen)-CH(CH₃)₂]; 2.16 [s, 3H, (*p*-simen)-CH₃]; 2.24 [s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃-*p*-CH₃]; 2.30 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃-*o*-CH₃]; 2.98 [m, 1H, (*p*-simen)-CH(CH₃)₂]; 4.03 [s, 3H, NCH₃]; 4.06 [s, 2H, NCH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 5.25 [d, *J* = 5.0 Hz, 2H, (*p*-simen)]; 5.50 [d, *J* = 5.0 Hz, 2H, (*p*-simen)]; 6.34 [s, 1H, NCHCHN]; 6.82 [s, 1H, NCHCHN]; 6.92 [s, 2H, C₆H₂(CH₃)₃]. ¹³C-NMR (δ, 100 MHz, CDCl₃): 18.8, 20.1, 21.0, 30.9 (4 x CH₃); 39.9 ((*p*-simen)-CH(CH₃)₂); 49.5 (NCH₂C₆H₂(CH₃)₃); 84.6, 99.6, 107.9, 108.6 (Ar-*p*-simen); 120.4, 122.6, 128.3, 129.9 (Ar- C₆H₂(CH₃)₃); 137.9, 138.5 (2 x

CH(Im)); 172.2 ($C_{\text{karben-Ru}}$). Elementel analiz (%); bulunan: C: 55.70; H: 5.65; N: 5.41, hesaplanan: C: 52.87; H: 6.06; N: 5.18.

**3.8.2. [1-metil-3-(2,3-5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden]RuCl₂(*p*-simen)
(8b)**

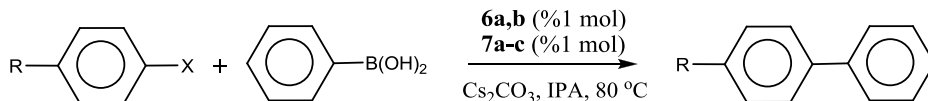
¹H-NMR (δ , 400 MHz, CDCl₃): 1.28 [d, $J = 7.0$ Hz, 6H, (*p*-simen)-CH(CH₃)₂]; 2.15 [s, 6H, C₆H(CH₃)₄-*o*-CH₃]; 2.25 [s, 6H, C₆H(CH₃)₄-*m*-CH₃]; 2.98 [m, 2H, (*p*-simen)-CH(CH₃)₂]; 4.04 [s, 3H, NCH₃]; 4.06 [s, 2H, NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 5.25 [d, $J = 5.0$ Hz, 2H, (*p*-simen)]; 5.50 [d, $J = 5.0$ Hz, 2H, (*p*-simen)]; 6.35 [s, 1H, NCHCHN]; 6.81 [s, 1H, NCHCHN]; 7.01 [s, 2H, C₆H(CH₃)₄]. ¹³C-NMR (δ , 100 MHz, CDCl₃): 15.9, 18.8, 19.0, 20.5, 30.9 (5 x CH₃); 39.8 ((*p*-simen)-CH(CH₃)₂); 50.2 (NCH₂C₆H(CH₃)₄); 84.5, 99.5, 107.7, 108.5 (Ar-*p*-simen); 120.9, 122.5, 131.3, 131.4 (Ar- C₆H₂(CH₃)₃); 132.2, 134.4 (2 x CH(Im)); 172.1 ($C_{\text{karben-Ru}}$). Elementel analiz (%); bulunan: C: 56.49; H: 5.88; N: 5.27, hesaplanan: C: 54.70; H: 6.31; N: 5.07.

**3.8.3. [1-metil-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazol-2-iliden]RuCl₂(*p*-simen)
(8c)**

¹H-NMR (δ , 400 MHz, CDCl₃): 1.28 [d, $J = 7.0$ Hz, 6H, (*p*-simen)-CH(CH₃)₂]; 2.17 [s, 3H, (*p*-simen)-CH₃]; 2.20 [s, 3H, C₆(CH₃)₅-*p*-CH₃]; 2.23 [s, 6H, C₆(CH₃)₅-*m*-CH₃]; 2.23 [s, 6H, C₆(CH₃)₅-*o*-CH₃]; 2.97 [m, 1H, (*p*-simen)-CH(CH₃)₂]; 4.03 [s, 3H, NCH₃]; 4.06 [s, 2H, NCH₂C₆(CH₃)₅]; 5.26 [d, $J = 5.0$ Hz, 2H, (*p*-simen)]; 5.48 [d, $J = 5.0$ Hz, 2H, (*p*-simen)]; 6.40 [s, 1H, NCHCHN]; 6.80 [s, 1H, NCHCHN]. ¹³C-NMR (δ , 100 MHz, CDCl₃): 16.8, 17.0, 17.1, 18.8, 22.3, 30.9 (6 x CH₃); 39.7 ((*p*-simen)-CH(CH₃)₂); 50.7 (NCH₂C₆(CH₃)₅); 84.4, 99.3, 107.7, 108.4 (Ar-*p*-simen); 121.0, 122.3, 128.7, 133.1 (Ar- C₆(CH₃)₅); 134.3, 135.7 (2 x CH(Im)); 171.9 ($C_{\text{karben-Ru}}$). Elementel analiz (%); bulunan: C: 57.24; H: 6.10; N: 5.14, hesaplanan: C: 55.69; H: 6.59; N: 4.90.

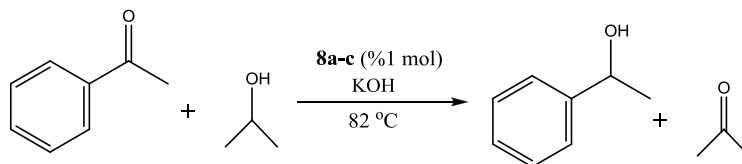
3.9. Katalitik Çalışmalar

3.9.1. Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonları için Genel Yöntem



Argon altında 25 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisine; aril halojenür (0.5 mmol), fenilboronik asit (0.75 mmol), Cs_2CO_3 (1.5 mmol), dietilen glikol di-n-bütül eter (0.3 mmol, iç standart), NHC-Paladyum katalizörü (% 1 mol) ve son olarak 3 mL 2-propanol eklendi. Daha sonra reaksiyon, sıcaklığın 80°C 'de sabit tutulduğu yağ banyosunda başlatıldı. Belirli aralıklarla alınan örnekler 2 mL IPA ile karıştırıldıktan sonra safsızlıkların çökmesi için santrifüj yapılarak viallere yerleştirildi ve verimler gaz kromatografisi yardımıyla izlendi.

3.9.2. Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları için Genel Yöntem



Argon altında 25 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisinde; NHC-Rutenyum katalizörü (0.02 mmol, %0.5 mol) 5 mL 2-propanol içerisinde çözüldü ve KOH (0.2 mmol) eklendi. 82°C 'de yarım saat karıştırıldıktan sonra asetofenon (4 mmol) ilave edilerek belirli aralıklarla örnek alındı. Alınan örnekler 1 mL HCl çözeltisi (1M) karıştırılıp 2 mL dietileter ile ekstrakte edildikten sonra eter fazı alınarak gaz kromatografisi ile ölçüm yapıldı ve verimler cihaz yardımıyla takip edildi.

3.9.3. Gaz Kromatografisi Çalışma Yöntemi

Katalitik çalışmalarda kullanılan gaz kromatografisi cihazı "Agilent/HP-6890N" modelidir. Analizlerde FID dedektör ve kapiler kolon (HP-5: 30 m uzunluğunda, 0.32 mm iç çapında, 0.25 μm film kalınlığında) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak

Helyum kullanılmıştır. GC ile yapılan analizlerde aşağıda açıklanan sıcaklık programı kullanılmıştır.

3.9.3.1. Suzuki Reaksiyonu İçin Sıcaklık Programı

Suzuki eşleşme reaksiyonları için dedektör sıcaklığı 300 °C'ye, kolon (FID/HP-5) başlangıç sıcaklığı ise 60 °C'ye ayarlanmıştır. Takiben sıcaklık dakikada 10 °C artacak şekilde 280 °C'ye sabitlenmiştir. Analizlerde otomatik enjeksiyon ile 1/50 split oranı kullanılmıştır. Kullanılan sıcaklık programının toplam süresi Suzuki reaksiyonunda her bir enjeksiyon için ortalama 40 dk olarak belirlenmiştir.

3.9.3.2. Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonu İçin Sıcaklık Programı

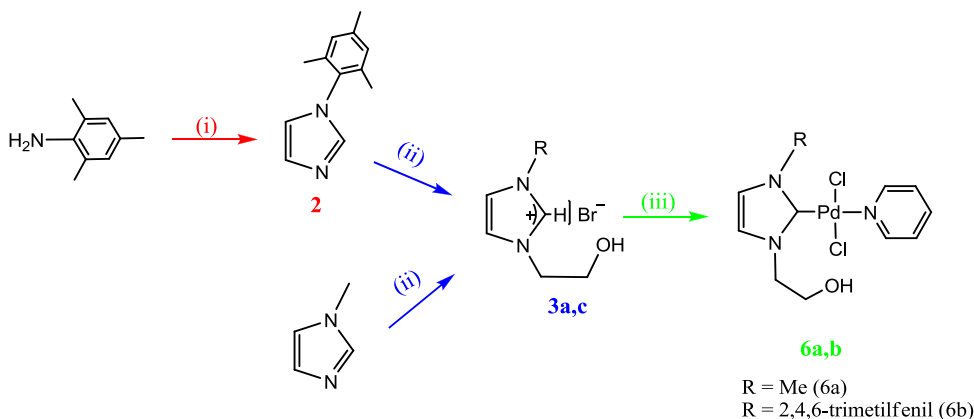
Transfer hidrojenasyon reaksiyonu için dedektör sıcaklığı ve kolon (FID/HP-5) başlangıç sıcaklığı 60 °C'ye ayarlanmıştır. Takiben sıcaklık dakikada 10 °C artacak şekilde 280 °C'ye sabitlenmiştir. Analizlerde otomatik enjeksiyon ile 1/50 split oranı kullanılmıştır. Kullanılan sıcaklık programının toplam süresi transfer hidrojenasyon reaksiyonu için 15 dk olarak belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında sentezlenen “simetrik olmayan *N*-Heterosiklik karbon kompleksleri”ni 3 grupta inceleyebiliriz:

1. Donör Fonksiyonelli NHC-Pd Kompleksleri
2. Simetrik Olmayan NHC Ligandlı Paladasiklik Kompleksler
3. Simetrik Olmayan NHC-Ru Kompleksleri

4.1. Donör Fonksiyonelli NHC-Pd Kompleksleri



Reaktifler ve Koşullar: (i) $(\text{CHO})_2$, HCHO, NH_4Cl , H_3PO_4 , MeOH, 65 °C, 8h; (ii) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, PhMe, 110 °C, 18h; (iii) PdCl_2 , Py, K_2CO_3 , 110 °C, 24 h.

Şekil 4.1. Donör Fonksiyonelli NHC-Pd Komplekslerinin Sentezi

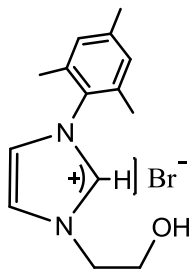
–OH (hidroksil) grubunun donör özelliği oksijen atomu üzerindeki bağ yapmamış elektron çiftlerinden kaynaklanır. Bu çalışmada, zaten etkili σ -donör özelliği olan NHC’in kendisi gibi donör özellikli hidroksil grubu ile zenginleştirilmesi sonucunda oldukça yüksek donör karakterli yeni ligandların sentezlenebileceği düşünülmüştür. Bu doğrultuda, öncelikle –OH donör grubu içeren NHC ligandlarının sentezi (**3a,c**) ve ardından bunların NHC-Pd komplekslerinin sentezi (**6a, b**) gerçekleştirilmiştir.

Bu tip kompleksler literatürde (Organ vd., 2005) 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, PdCl_2 ve zayıf bir bazın (K_2CO_3) kendi çözgeninde yani piridin içerisinde

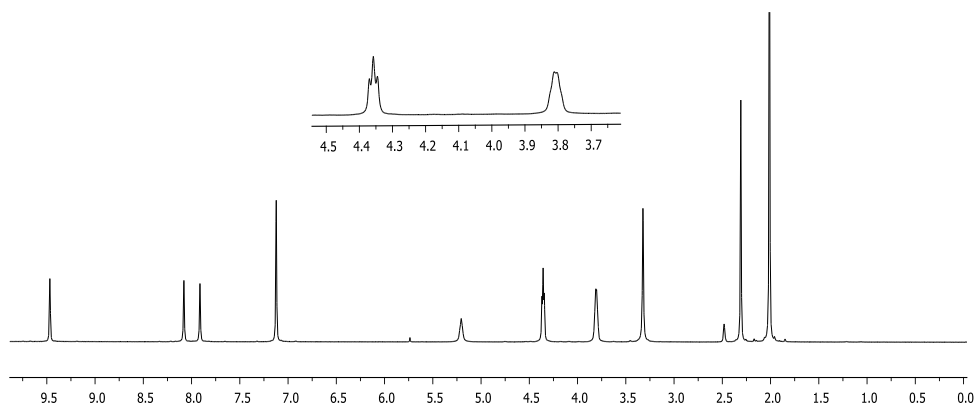
kaynatılması işlemi ile yürütülür. Piridin, PEPPSI tipi komplekslerde “ayrılabilir” ligand olarak görev yapar ve bu da C-C eşleşme reaksiyonlarında katalitik döngü için aranan başlıca özelliktir. Piridin bu özelliğinin, donör fonksiyonel ile güçlendirilmiş katalizörün etkinliğini daha da artıracakı düşünülmüştür.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları ^1H - ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. İmidazolyum tuzları (**3a**, **c**) için ^1H -NMR’ında karakteristik olan 2-konumundaki hidrojen (NCHN) sırasıyla; **3a**: $\delta = 9.47$ ppm, **3c**: $\delta = 9.11$ ppm’de rezonansa gelmiştir. NHC-Pd komplekslerindeki C_{karben} -Pd bağı için karakteristik olan karben C atomu ^{13}C -NMR’ında sırasıyla; **6a**: $\delta = 152.8$ ppm, **6b**: $\delta = 152.5$ ppm’de rezonansa gelmiştir.

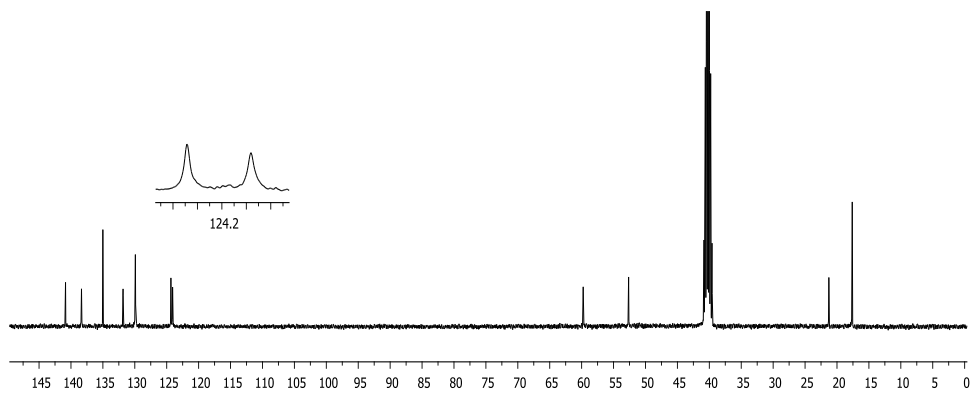
NHC-geçiş metal komplekslerinin sentezlenmesinden önce bir ön çalışma olarak; imidazolyum tuzlarının deprotonasyonunun gerçekleştiğini görmek ve serbest karben oluşum reaksiyonu için uygun bazın tespit edilmesi amacıyla **3a** imidazolyum tuzunun NHC=S bileşiği (**5**) sentezlenmiştir. Bu reaksiyon serbest karbenin kükürt ile tuzaklanması prensibine dayanır. Baz olarak K_2CO_3 kullanılmış ve diğer **6a,b** komplekslerinin sentezi için de K_2CO_3 ’ın uygun olacağı görülmüştür. NHC=S bileşiği için karben C atomu ^{13}C -NMR’ında **5**: $\delta = 163.2$ ppm’de rezonansa gelmiştir.



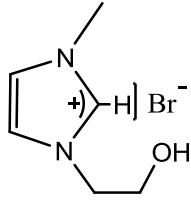
(a)



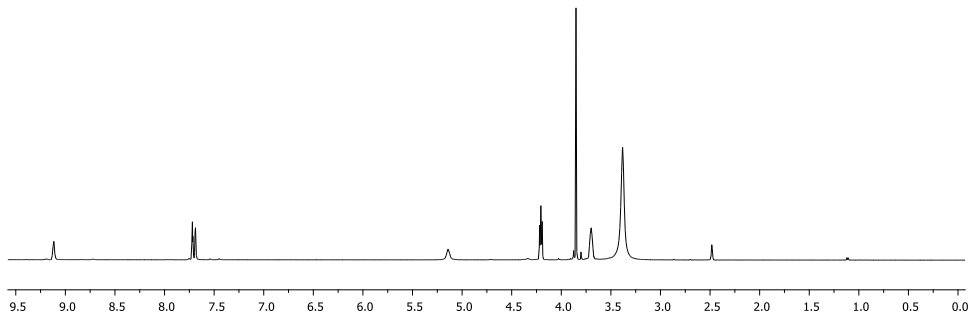
(b)



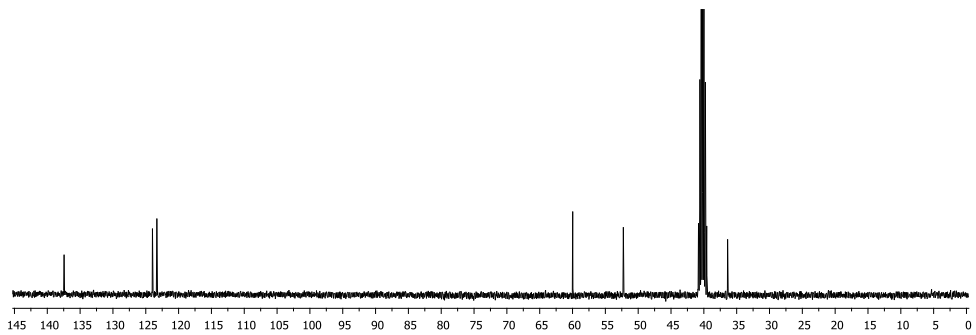
Şekil 4.2. **3a'** nın CDCl₃ çözgenindeki ¹H-NMR (a) ve ¹³C-NMR (b) spektrumları



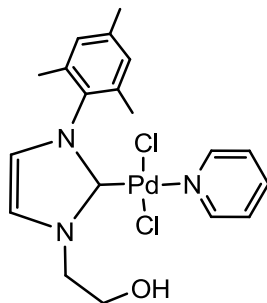
(a)



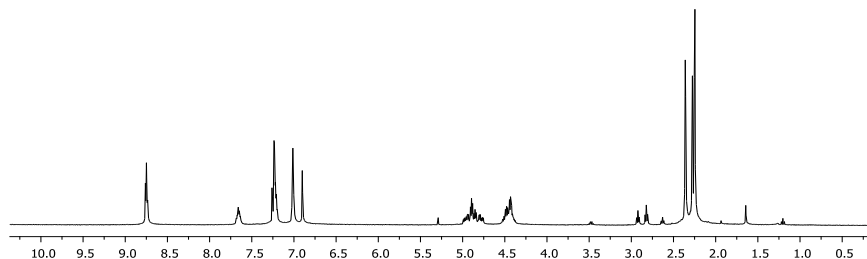
(b)



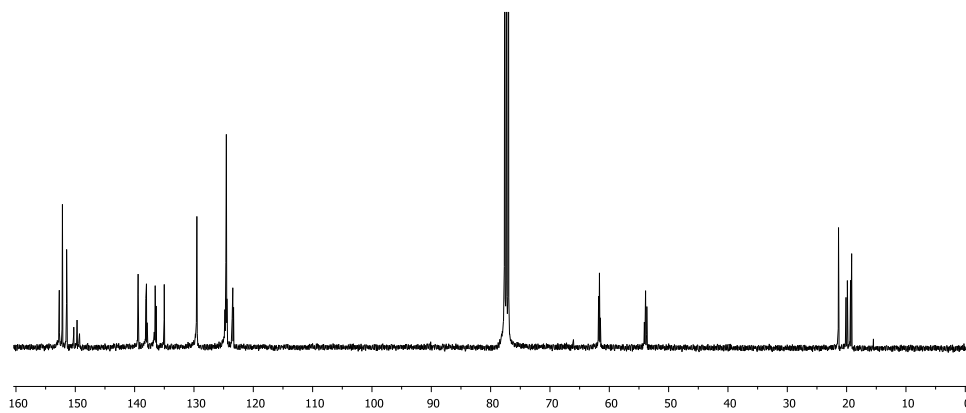
Şekil 4.3. **3c**'nin DMSO çözgenindeki $^1\text{H-NMR}$ (a) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (b) spektrumları



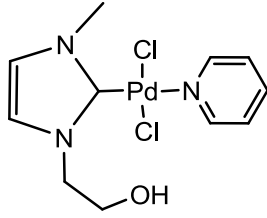
(a)



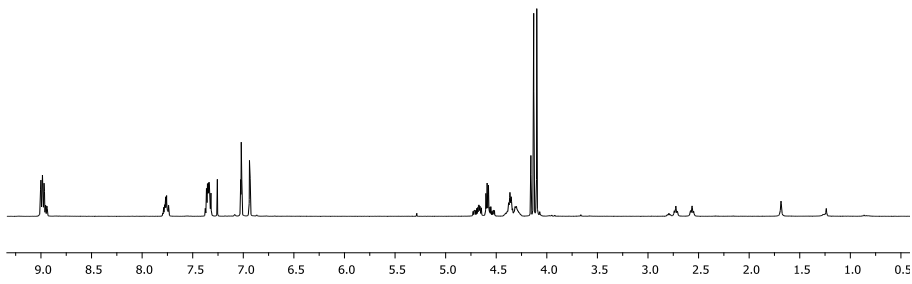
(b)



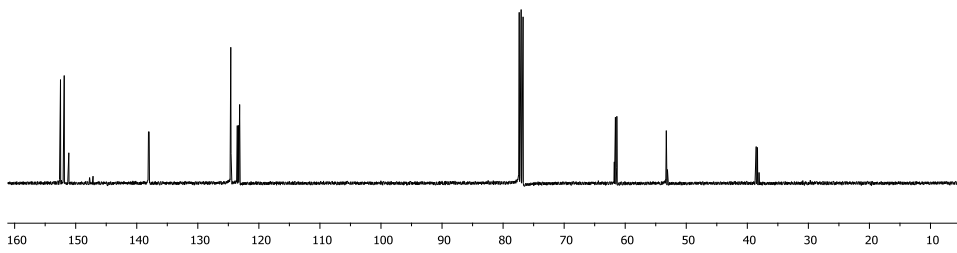
Şekil 4.4. **6a**'nın CDCl_3 içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ (a) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (b) spektrumları



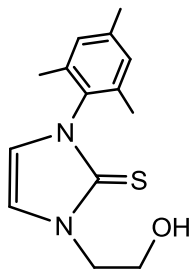
(a)



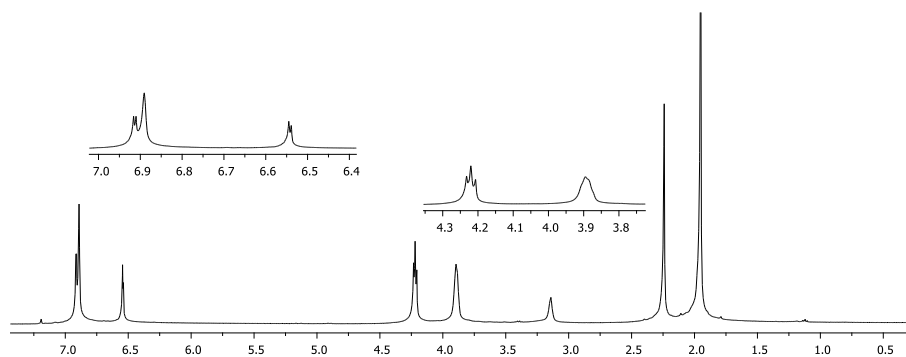
(b)



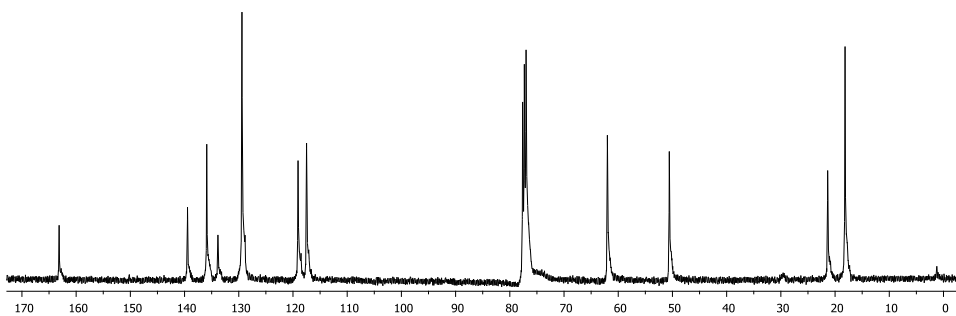
Şekil 4.5. **6c**'nin CDCl_3 içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ (a) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (b) spektrumları



(a)

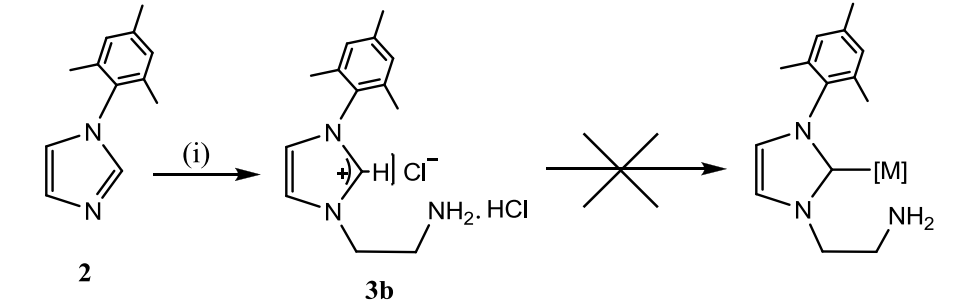


(b)

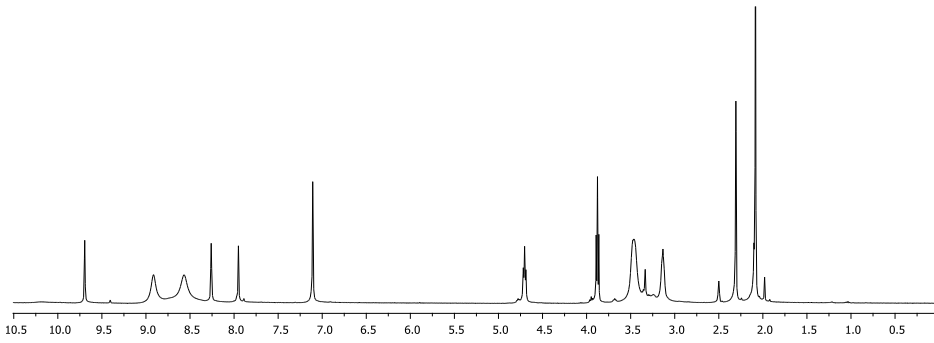


Şekil 4.6. **5'** in CDCl_3 içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ (a) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (b) spektrumları

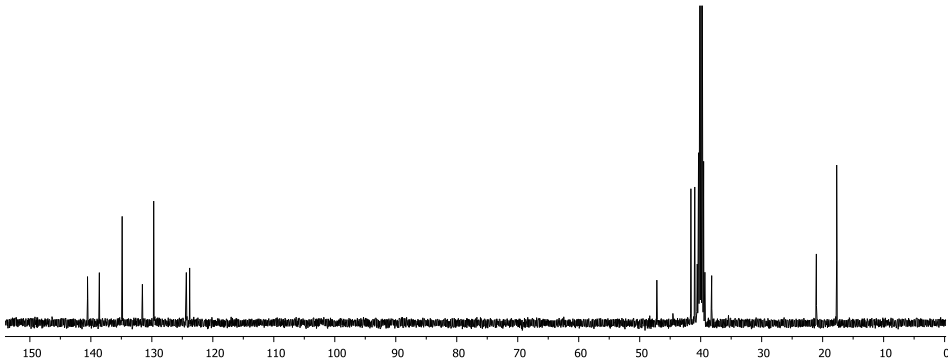
Donör fonksiyonelli NHC türevleri serisi içerisinde sentezlenen 1-(2,4,6-trimetilfenil)-3-etilamin imidazolyum klorür hidroklorür (**3b**) bileşiğinin in situ deprotonasyon, Ag-NHC bileşiği üzerinden transmetallasyon ve PEPPSI kompleks sentez yöntemi gibi çeşitli yöntemlerle NHC geçiş metal komplekslerinin sentezi denenmiş ancak başarılı olmamıştır (Şekil 4.7.).



(a)

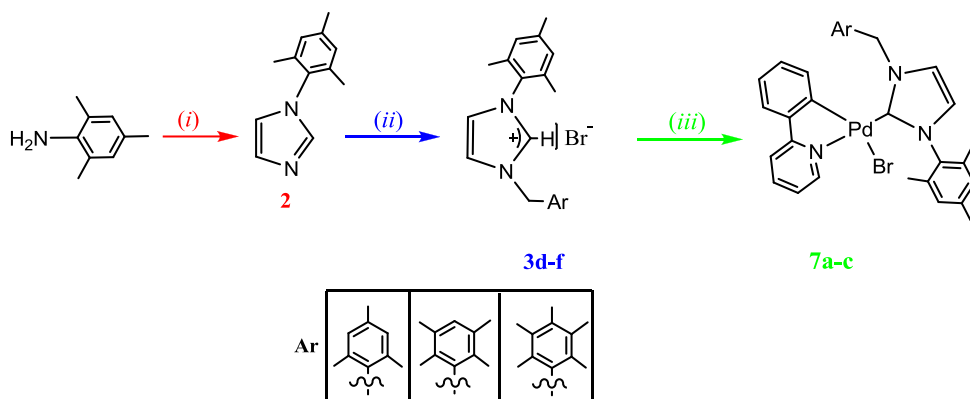


(b)



Şekil 4.7. **3b**' nin DMSO çözgenindeki ¹H-NMR (a) ve ¹³C-NMR (b) spektrumları

4.2. Simetrik Olmayan NHC Ligandlı Paladasiklik Komplekslerin Sentezi



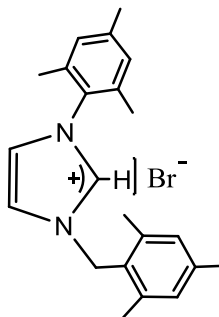
Reaktifler ve Koşullar: (i) (CHO)₂, HCHO, NH₄Cl, H₃PO₄, MeOH, 65 °C, 8h; (ii) 2,4,6-trimetilbenzilbromür (3d), 2,3,5,6-tetrametilbenzilbromür (3e) veya 2,3,4,5,6-pentametilbenzilbromür (3f), PhMe, 110 °C, 18h; (iii) [Pd(ppy)(μ-OAc)]₂, PhMe, 110 °C, 24 h.

Şekil 4.8. Simetrik Olmayan Paladasiklik Komplekslerin Sentezi

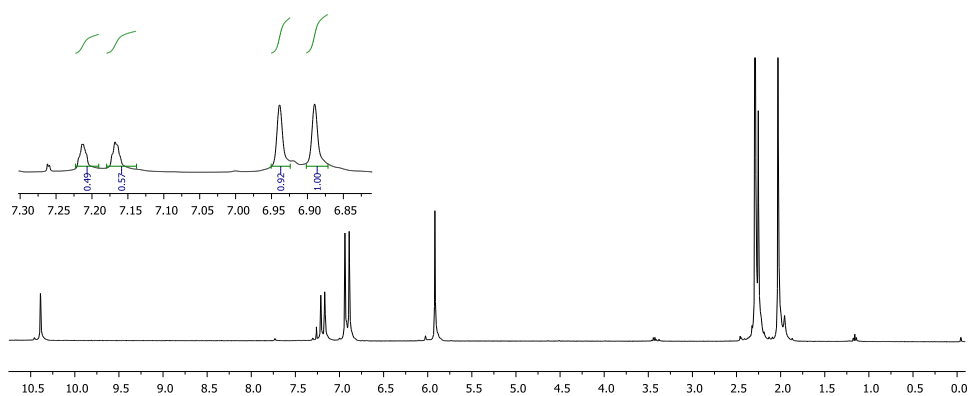
Paladasiklik türevler özellikle C-C bağ oluşum tepkimelerinde yüksek katalitik aktiviteye sahiptir. Kuvvetli σ -sunucu özelliği olan NHC ligandının paladasiklik türevlerle reaksiyonu sonucu aktivitesinin daha yüksek olması beklenen yeni NHC ligandlı paladasiklik komplekslerin sentezlenmesi amacıyla Şekil 4.7.'de gösterildiği gibi öncelikle NHC öncülü olan imidazolyum tuzları (3d-f), ardından da hedeflenen paladasiklik kompleksler (7a-c) sentezlenmiştir.

Kompleksler, en yaygın yöntemlerden biri olan imidazolyum tuzlarının deprotonasyonu yoluyla sentezlenmiştir. (iii) ile gösterilen yöntemde asetat köprülü dimerik paladyum(II) kompleksi ile imidazolyum tuzları (3d-f) toluen içerisinde reflux edilerek monomer paladasiklik kompleksler (7a-c) elde edilmiştir. Asetat grubu içeren paladyum(II) kompleksinin tercih edilmesinin sebebi, imidazolyum tuzlarının deprotonasyonu ile yürüyen bu reaksiyonda, deprotonasyonu asetat grubunun gerçekleştirmesi sayesinde ayrıca bir baz kullanımına gerek olmayışıdır.

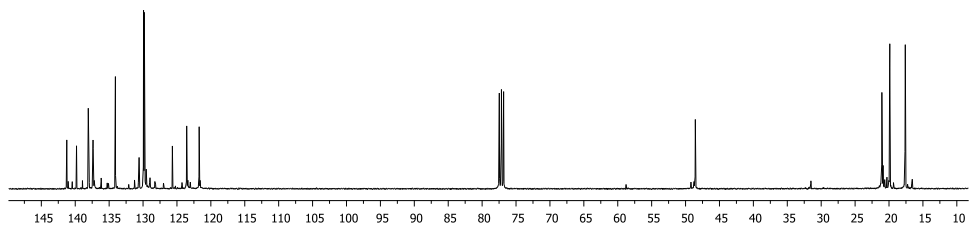
Komplekslerin yapıları ^1H - ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. İmidazolyum tuzları için karakteristik olan 2-konumundaki hidrojen (NCHN) sırasıyla; **3d**: $\delta = 10.39$, **3e**: $\delta = 10.32$, **3f**: $\delta = 10.29$ ppm' de rezonansa gelmiştir. $\text{C}_{\text{karben}}\text{-Pd}$ bağı için karakteristik olan karben C atomu için sırasıyla; **7a**: $\delta = 174.35$ ppm, **7b**: $\delta = 174.34$ ppm, **7c**: $\delta = 174.35$ ppm' de rezonansa gelmiştir.



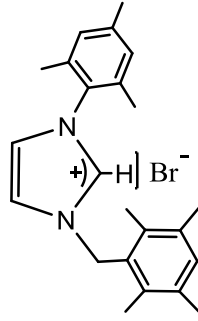
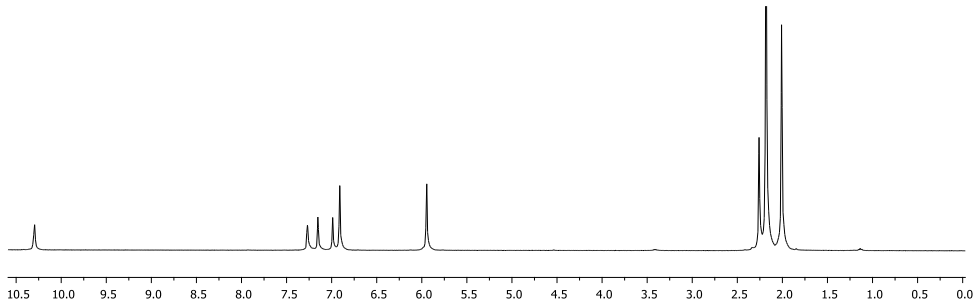
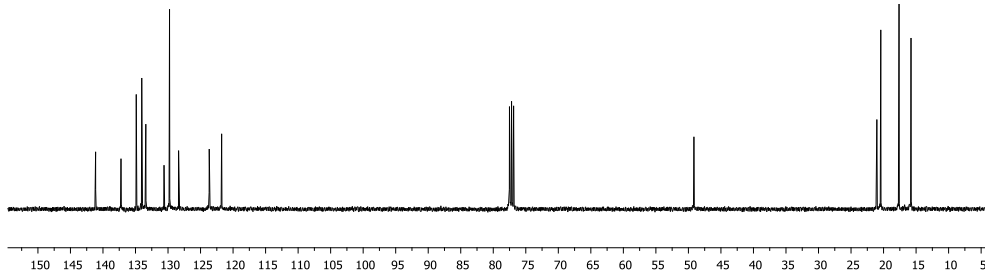
(a)



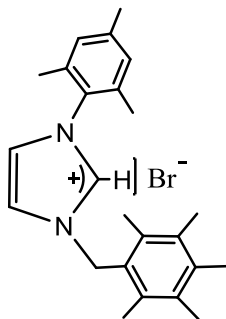
(b)



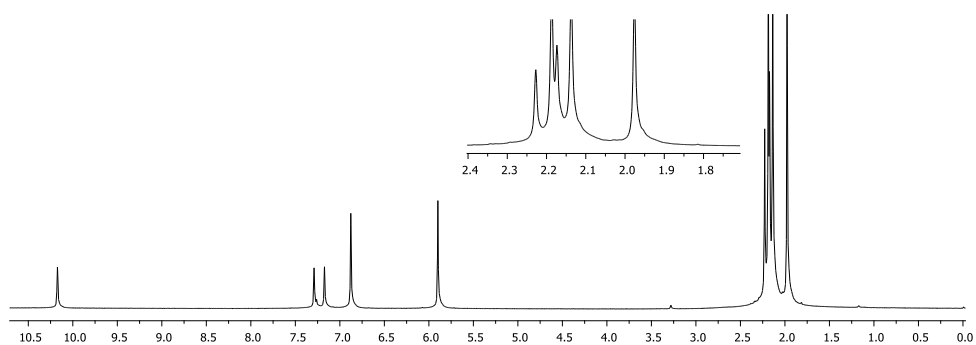
Şekil 4.9. **3c'** nin CDCl₃ çözgenindeki ¹H-NMR (a) ve ¹³C-NMR (b) spektrumları

**(a)****(b)**

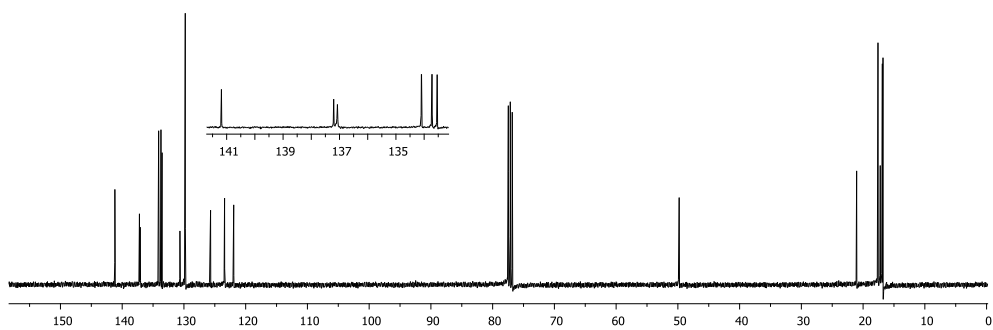
Şekil 4.10. **3d'** nin CDCl_3 çözgenindeki $^1\text{H-NMR}$ (a) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (b) spektrumları



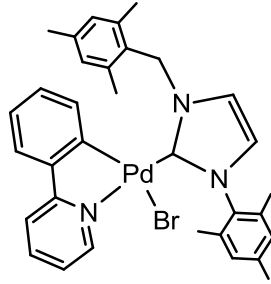
(a)



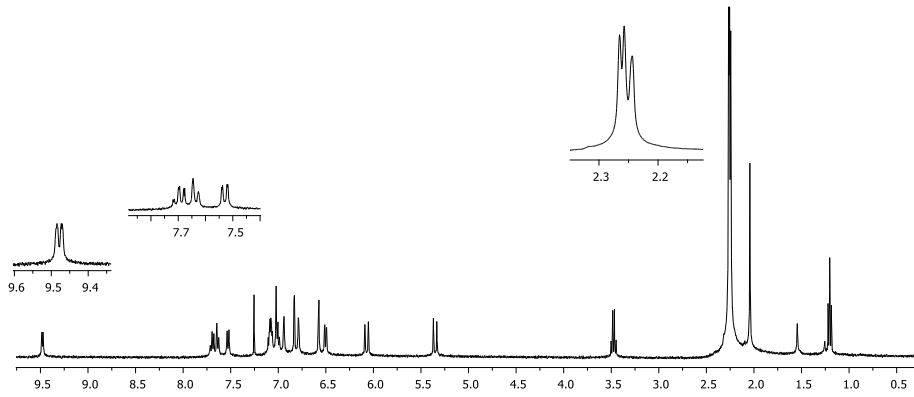
(b)



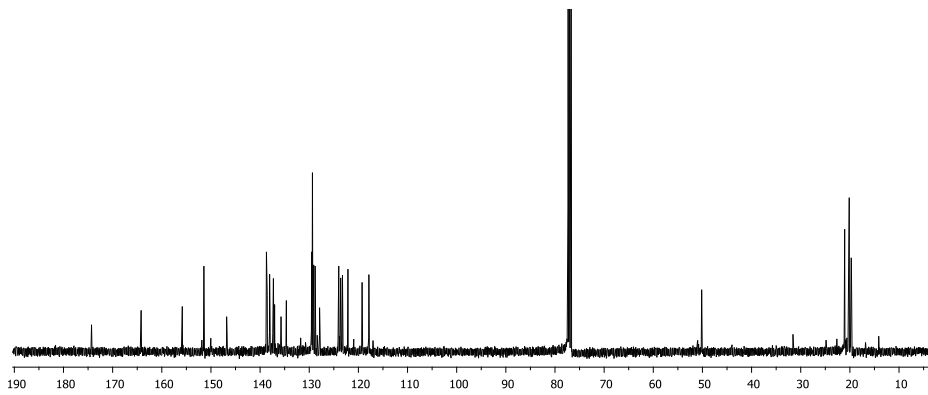
Şekil 4.11. **3e**' nin CDCl_3 çözgenindeki $^1\text{H-NMR}$ (a) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (b) spektrumları



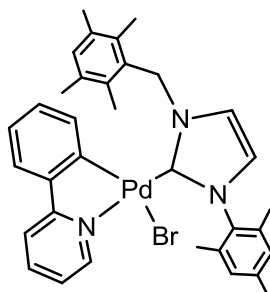
(a)



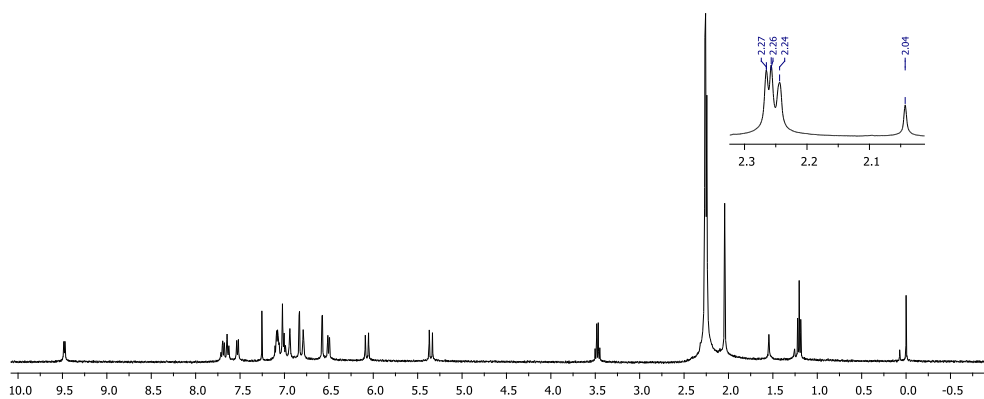
(b)



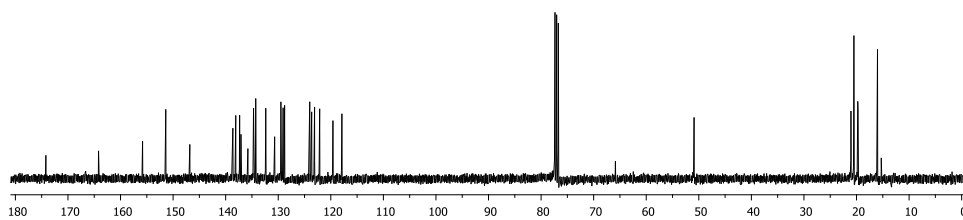
Şekil 4.12. **7a**'nin CDCl_3 içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ (a) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (b) spektrumları



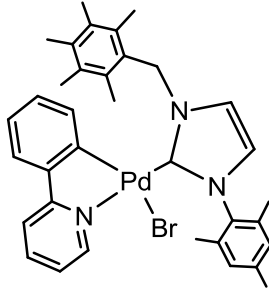
(a)



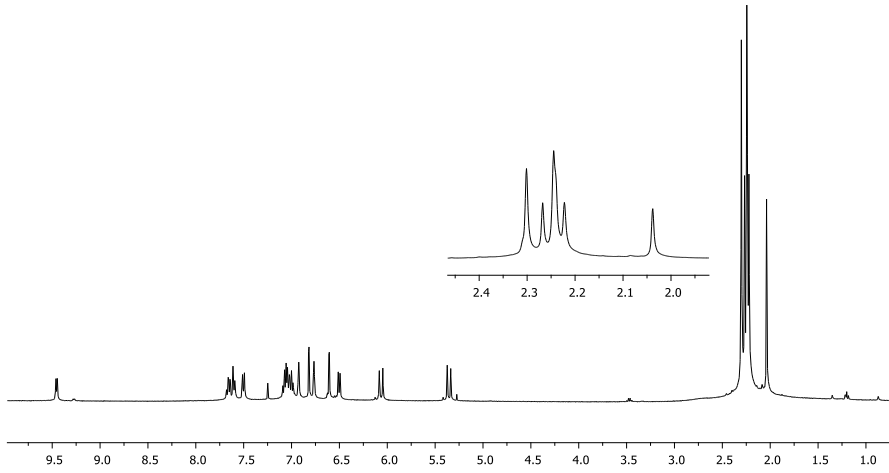
(b)



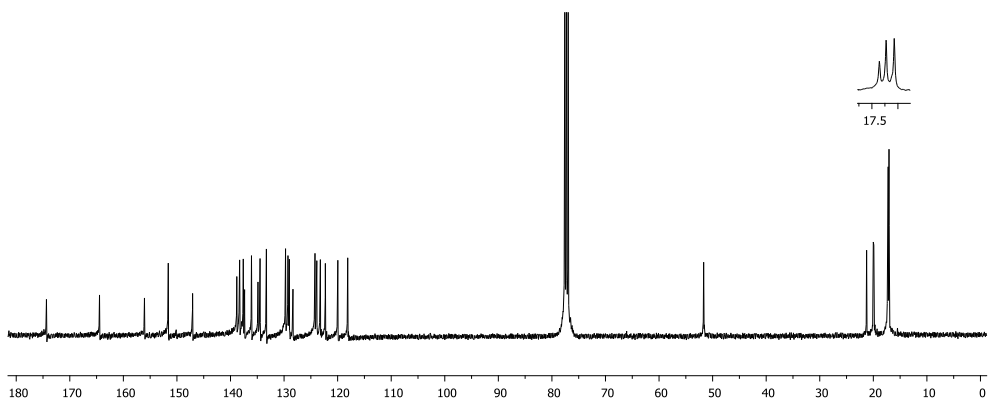
Şekil 4.13. **7b**'nin CDCl_3 içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ (a) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (b) spektrumları



(a)



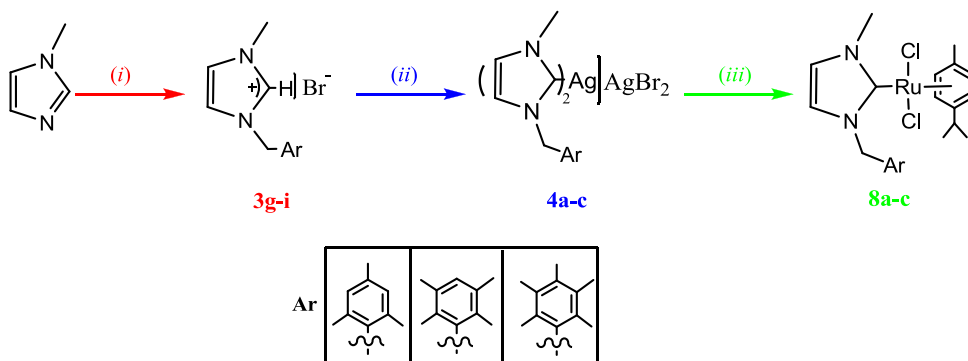
(b)



Şekil 4.14. **7c**'nin CDCl_3 içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ (a) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (b) spektrumları

4.3. Simetrik Olmayan NHC-Ru Komplekslerinin Sentezi

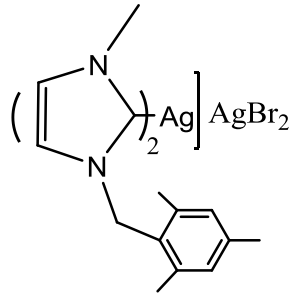
NHC ligandlı rutenyum kompleksleri başta transfer hidrojenasyon reaksiyonları olmak üzere olefin polimerizasyonu, C-C eşleşme, alkilasyon, arilasyon gibi reaksiyonlar için katalitik aktivite göstermektedir. Bu tez kapsamında asetofenonun transfer hidrojenasyonu tepkimesinde yüksek katalitik özellik göstermesi beklenen simetrik olmayan NHC-Ru kompleksleri (**8a-c**) sentezlenmiştir. Komplekslerin sentezinden önce ligand olarak kullanılmak üzere üç farklı imidazolyum tuzu (**3g-i**) ve NHC ligandının rutenyum metaline transferi için gümüş ara transfer kompleksleri (**4a-c**) sentezlenmiştir. Rutenyum komplekslerinin sentezinde, daha önce paladasiklik komplekslerin sentezinde kullanılan imidazolyum tuzlarının deprotonasyonu yöntemi değil metal transferi yöntemi tercih edilmiştir. Bunun nedeni deprotonasyonda kullanılacak bazın ligand ya da $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ ile istenmeyen reaksiyonunu önlemektir.



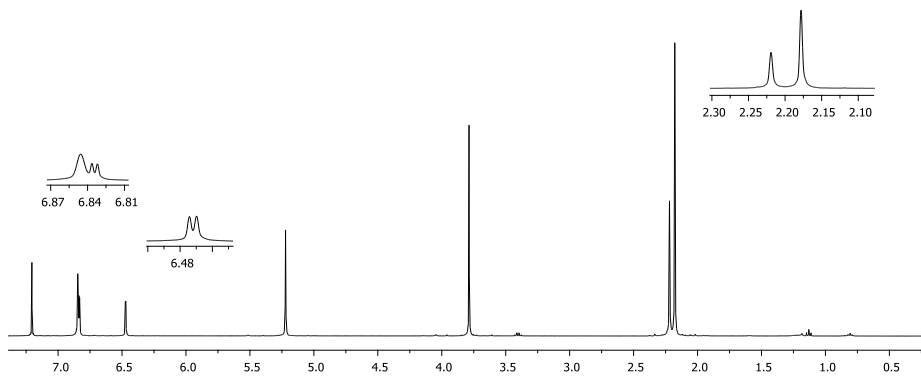
Reaktifler ve Koşullar: (i) 2,4,6-trimetilbenzilbromür (**3g**), 2,3,5,6-tetrametilbenzilbromür (**3h**) veya 2,3,4,5,6-pentametilbenzilbromür (**3i**), PhMe, 25 °C, 18h; (ii) Ag_2O , DCM, 25 °C, 48h; (iii) $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$, DCM, 25 °C, 24h.

Şekil 4.15. Simetrik Olmayan NHC-Ru Komplekslerinin Sentezi

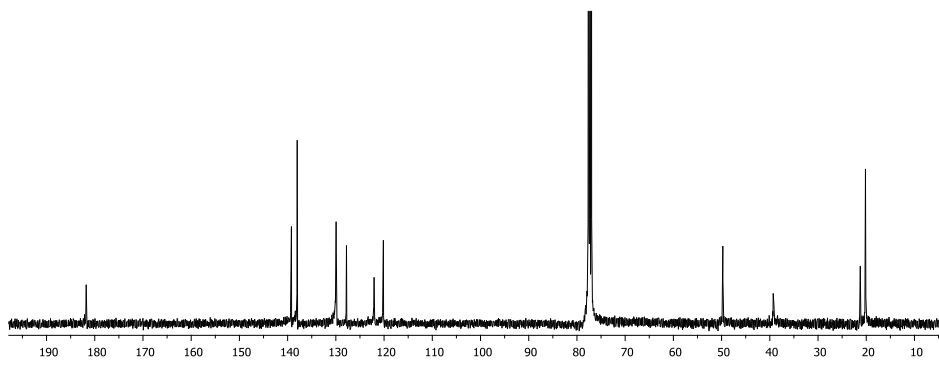
Komplekslerin yapıları ^1H - ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. İmidazolyum tuzları için karakteristik olan 2-konumundaki hidrojen (NCHN) sırasıyla; **3g**: $\delta = 10.16$, **3h**: $\delta = 10.02$, **3i**: $\delta = 9.94$ ppm' de rezonansa gelmiştir. $\text{C}_{\text{karben}}\text{-Ag}$ bağı için karakteristik olan karben C atomu için sırasıyla **4a**: $\delta = 182.3$, **4b**: $\delta = 182.2$, **4c**: $\delta = 181.9$ ppm' de; $\text{C}_{\text{karben}}\text{-Ru}$ bağı için karakteristik olan karben C atomu için sırasıyla; **8a**: $\delta = 172.2$ ppm, **8b**: $\delta = 172.1$ ppm, **8c**: $\delta = 171.9$ ppm' de rezonansa gelmiştir.



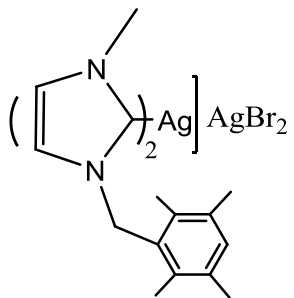
(a)



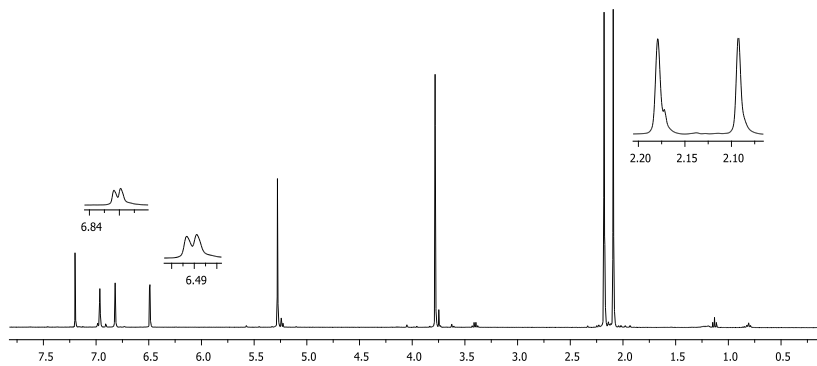
(b)



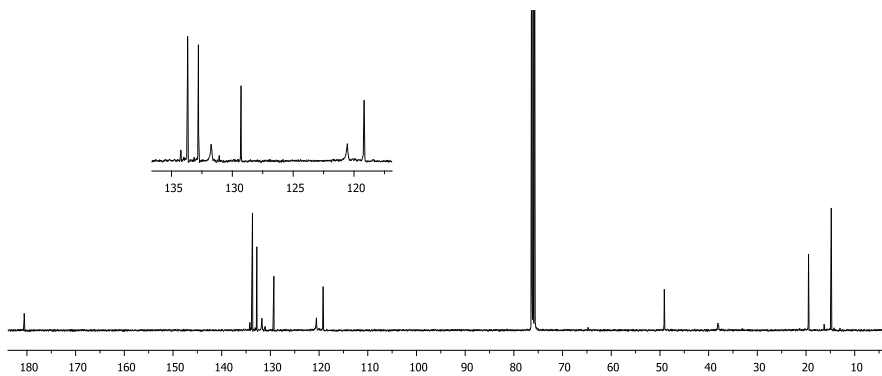
Şekil 4.16. **4a**'nin CDCl_3 çözgenindeki $^1\text{H-NMR}$ (a) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (b) spektrumları



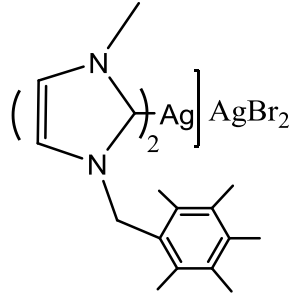
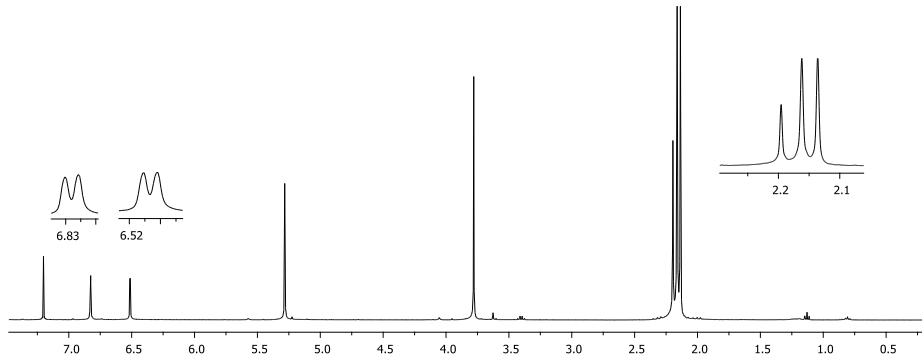
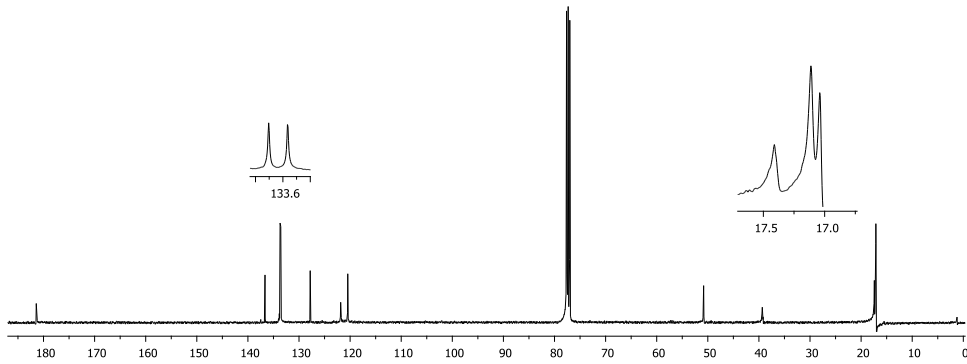
(a)



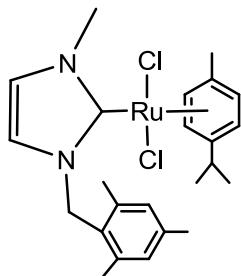
(b)



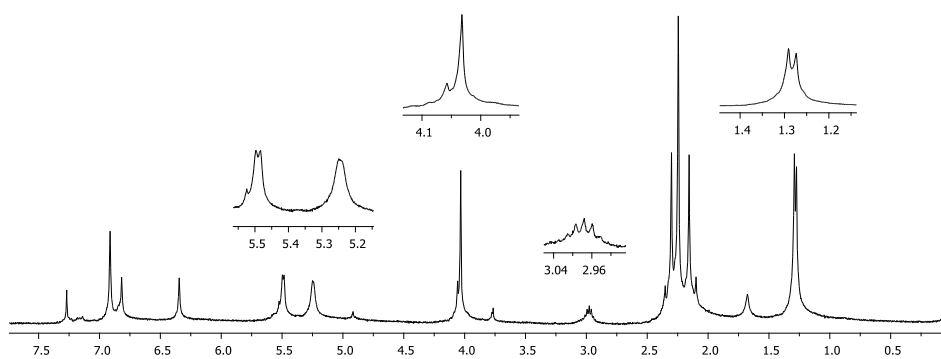
Şekil 4.17. **4b**' nin CDCl_3 çözgenindeki $^1\text{H-NMR}$ (a) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (b) spektrumları

**(a)****(b)**

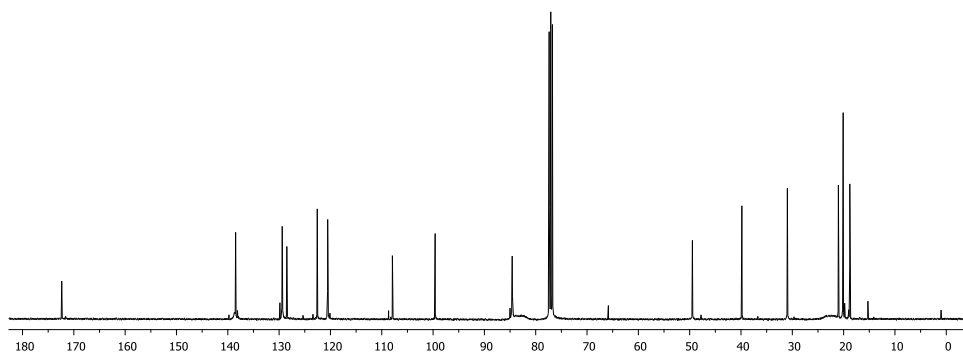
Şekil 4.18. **4c'**'nin CDCl_3 çözgenindeki ^1H -NMR **(a)** ve ^{13}C -NMR **(b)** spektrumları



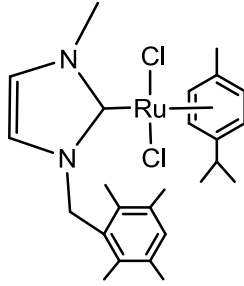
(a)



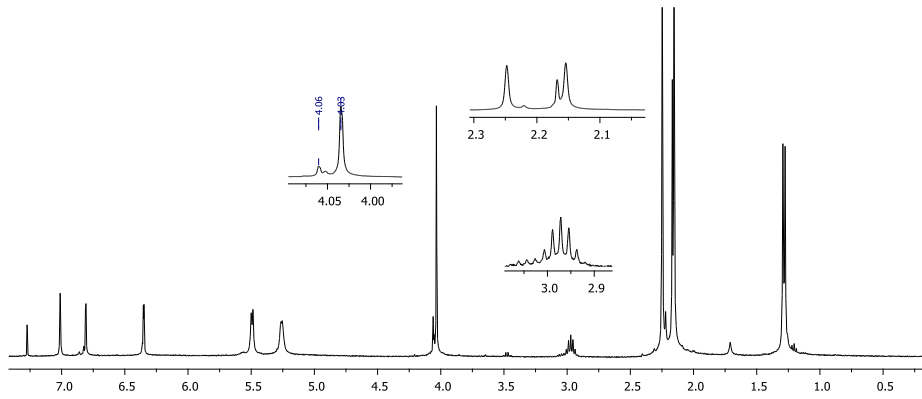
(b)



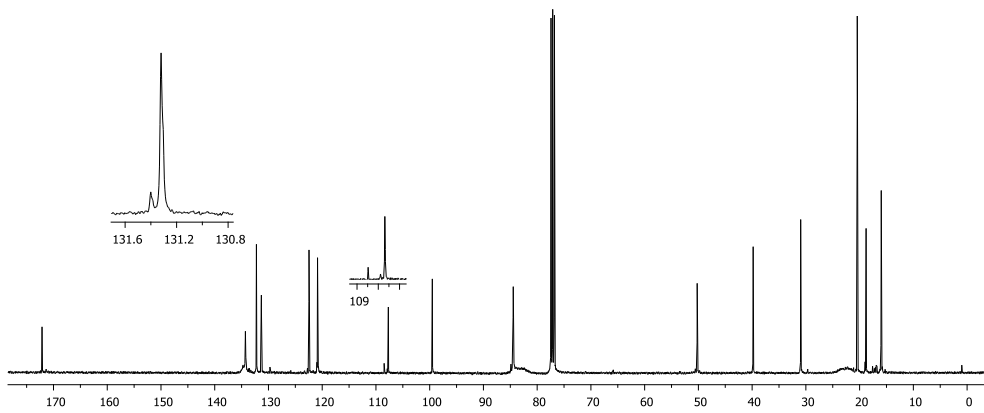
Şekil 4.19. **8a'** nın CDCl_3 çözgenindeki $^1\text{H-NMR}$ (a) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (b) spektrumları



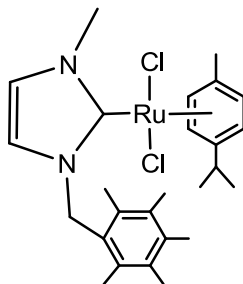
(a)



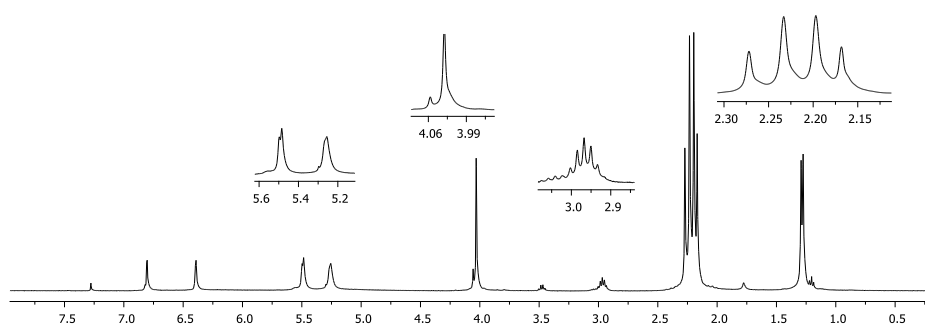
(b)



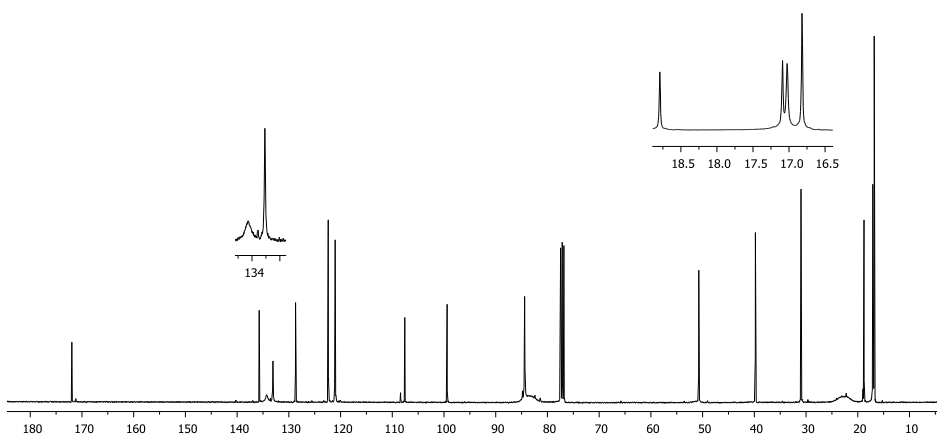
Şekil 4.20. **8b**'nin CDCl_3 çözgenindeki ^1H -NMR (a) ve ^{13}C -NMR (b) spektrumları



(a)



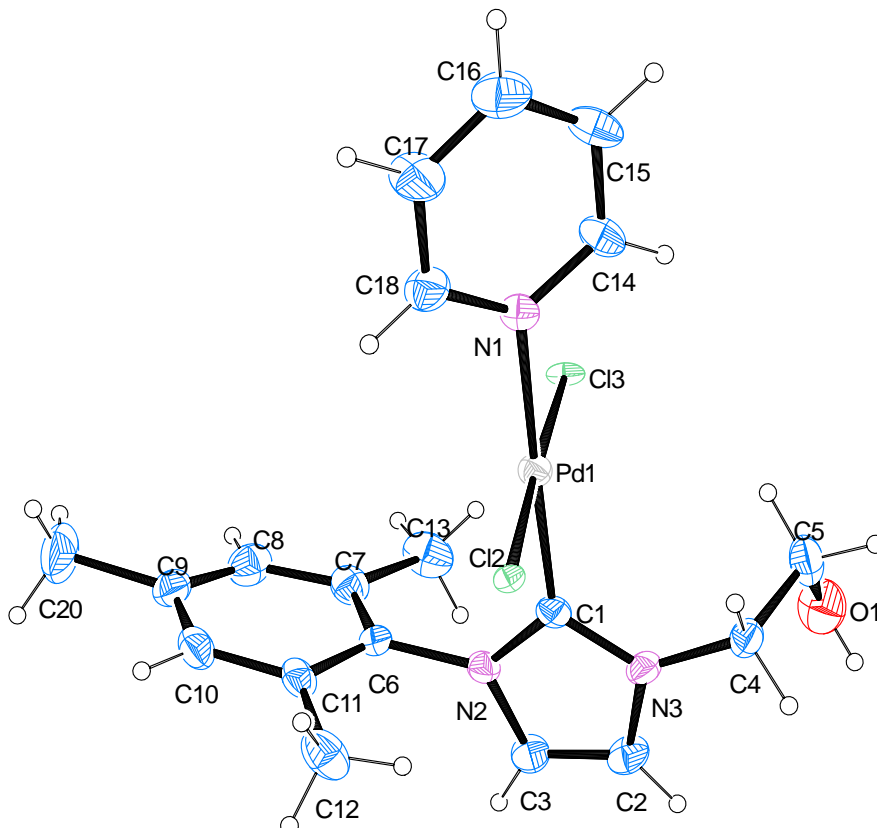
(b)



Şekil 4.21. **8c**'nin CDCl_3 çözgenindeki $^1\text{H-NMR}$ (a) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (b) spektrumları

4.4. X-Işını Kırınımı İle Yapı Analizi

6a kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Kompleksin ORTEP diyagramı Şekil 4.22'de görülmektedir.



Şekil 4.22. **6a** Kompleksinin ORTEP Diyagramı

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

Komplekste $C_{\text{karben}}\text{-Pd}$ bağının uzunluğu 2.002 Å'dur. Pd(II) metaline bağlı diğer ligandların bağ uzunlukları Pd-Cl1 2.378 Å, Pd-Cl2 2.376 Å ve Pd-N(piridin) 2.114 Å'dur.

En fazla sapmanın Pd atomuna ait olduğu [0.030 Å] koordinasyon düzlemi (Cl/Cl/Pd/N/C), NHC düzlemi ile 84.8°, piridin halkası düzlemi ile 57.1° lik

dihedral açı yağıdır. NHC ve piridin halka düzlemleri arasındaki dihedral açı ise 38.2 ° dir. Bu veriler Ray ve arkadaşları tarafından 2007 yılında sentezlenen bir kompleksin verileri ile uyumludur (Ray vd., 2007).

Çizelge 4.1. **6a** Kompleksi İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları

Bağ Uzunluğu (Å)

Pd1—C1	2.002 (11)	N2—C3	1.362 (14)
Pd1—N1	2.114 (9)	N3—C2	1.370 (15)
Pd1—Cl2	2.378 (2)	C3—C2	1.312 (18)
Pd1—Cl3	2.376 (2)	C6—N2	1.455 (14)
C1—N2	1.328 (13)	N3—C4	1.460 (14)
C1—N3	1.332 (14)		

Bağ Açısı (°)

C1—Pd1—N1	178.3 (4)	C2—C3—N2	108.5 (11)
Cl3—Pd1—Cl2	177.78 (8)	C3—C2—N3	106.3 (10)
C1—N2—C6	127.6 (9)	C1—N3—C2	109.7 (10)
N3—C1—N2	106.5 (9)	C1—N3—C4	125.5 (9)
C1—N2—C3	108.9 (10)		

4.5. Katalitik Çalışmalar

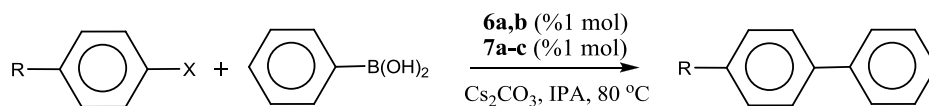
4.5.1. Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonları

Organik bileşiklerin bir sınıfı olan biariller doğal ürünler, polimerler ve gelişmiş tıbbi malzemelerin sentezinde önemli rol oynar. Arillerle organoborların eşleşme reaksiyonu Suzuki veya Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu olarak adlandırılır.

Katalitik çalışma kapsamında bu reaksiyonlar inert gaz (argon) altında bir baz varlığında homojen olarak gerçekleştirilmiştir. Aril halojenürler ile arilboronik asidin NHC-Paladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları çeşitli şartlar altında incelenmiştir. Yapılan ön denemeler sonucunda optimum şartların 80 °C'de, 2-propanol çözücü içerisinde ve baz olarak Cs₂CO₃ kullanılmasıyla gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bütün deneylerde katalizör miktarı %1 mol olarak hesaplanmıştır. Donör fonksiyonelli NHC-Pd kompleksleri (**6a-b**) ve simetrik olmayan NHC ligandlı paladasiklik kompleksler (**7a-c**) olarak sentezlenen bileşiklerin, çeşitli aril halojenürler ve fenilboronik asidin eşleşme reaksiyonları için katalitik etkileri incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.2.'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Katalitik deneyler yapılırken aril halojenür üzerinde hem elektron verici hem de elektron çekici grupların olmasına dikkat edilmiştir. Gaz kromatografisi ile verim takibi her bir reaksiyon için 0.5, 1, 2 ve 4 saatlik periyotlarda örnekler alınarak yapılmıştır. Verimler arilhalojenürler temel alınarak GC ile hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2. Aril Halojenürler ile Fenilboronik Asidin Suzuki Çapraz Eşleşme Reaksiyonu



Pd-NHC	[Pd] (%)	Ar-X	T (°C)	T (h)	Verim (%)*
6a	1.0	Ph-Br	80	0.5	99
6a	1.0	Me-C ₆ H ₄ -4-Br	80	0.5	99
6a	1.0	CH ₃ (O)C-C ₆ H ₄ -4-Br	80	0.5	99
6b	1.0	Ph-Br	80	0.5	99
6b	1.0	Me-C ₆ H ₄ -4-Br	80	0.5	99
6b	1.0	CH ₃ (O)C-C ₆ H ₄ -4-Br	80	0.5	99
7a	1.0	Ph-Br	80	4	99
7a	1.0	Me-C ₆ H ₄ -4-Br	80	4	99
7a	1.0	CH ₃ (O)C-C ₆ H ₄ -4-Br	80	4	99
7b	1.0	Ph-Br	80	2	87
7b	1.0	Me-C ₆ H ₄ -4-Br	80	4	81
7b	1.0	CH ₃ (O)C-C ₆ H ₄ -4-Br	80	1	89
7c	1.0	Ph-Br	80	1	91
7c	1.0	Me-C ₆ H ₄ -4-Br	80	1	98
7c	1.0	CH ₃ (O)C-C ₆ H ₄ -4-Br	80	1	90

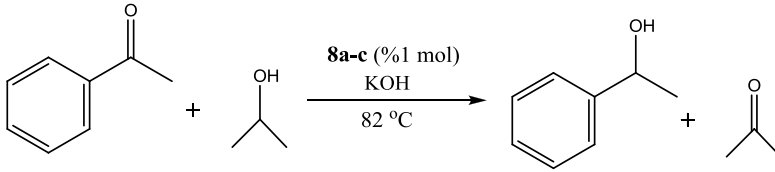
*Verimler aril halojenürler temel alınarak GC ile tayin edilmiştir.

4.5.2. Transfer Hidrojenasyonu

Transfer hidrojenasyonu doymamış bir moleküle başka bir reaktiften hidrojen katılmasıdır. Bu prosedür için hidrojen kaynağı olarak genellikle 2-propanol (IPA) ve KOH gibi güçlü bir baz kullanılır. Katalitik transfer hidrojenasyonu kolay uygulanabilirliği, hidrojen kaynağının düşük maliyeti ve güvenli bir reaksiyon olması açısından doğrudan hidrojenasyona karşı güçlü bir alternatiftir. Karbonil bileşiklerinin geçiş metal katalizli transfer hidrojenasyonu ilaç ve kimyasal endüstrisi için oldukça önemli reaksiyonlardır.

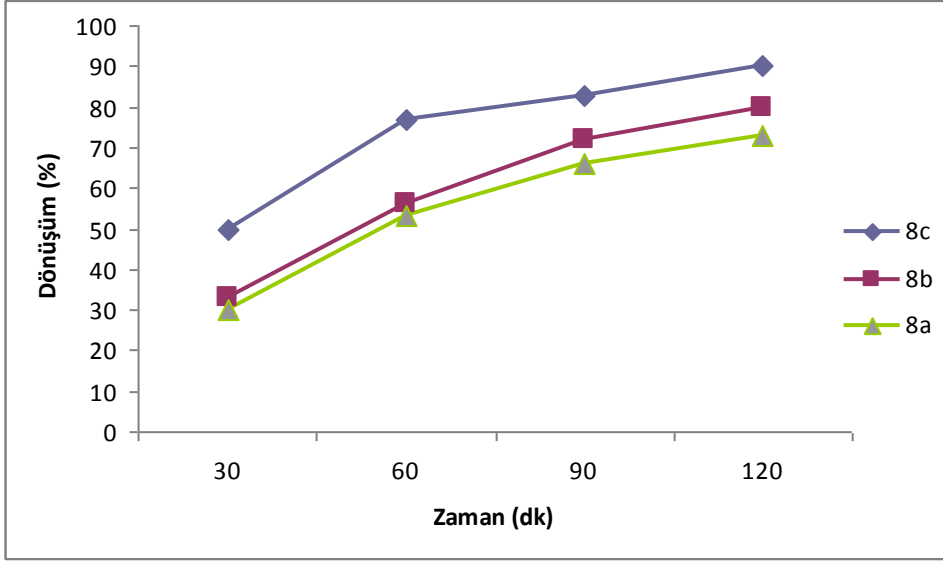
Bu doğrultuda sentezlenen simetrik olmayan NHC-Ru(II) komplekslerinin (**8a-c**) asetofenonun transfer hidrojenasyonu için aktif katalizörler olacağı düşünülmüş ve katalitik testleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.3.'te ayrıntılı olarak verilmiş ve ilgili grafik Şekil 4.22.'de gösterilmiştir. Asetofenonun 1-feniletanole katalitik dönüşüm reaksiyonu inert ortamda 82 °C'de gerçekleştirilmiştir. Hidrojen kaynağı olarak 2-propanol ve baz olarak da KOH kullanılmıştır. 30 , 60 ve 90 ve 120 dakikalık ölçümler alınarak gaz kromatografisi ile oluşan ürünün alan takibi yapılmış ve dönüşüm değerleri hesaplanmıştır. Bütün deneylerde katalizör miktarı % 1 mol'e karşılık gelecek miktarlarda kullanılmıştır.

Çizelge 4.3. Asetofenonun Transfer Hidrojenasyonu



Ru-NHC	[Ru] (%)	T (°C)	T (dk)	Dönüşüm (%)*
8a	1.0	82	120	73
8b	1.0	82	120	80
8c	1.0	82	120	90

*Dönüşümler asetofenon miktarı üzerinden GC ile hesaplanmıştır.



Şekil 4.23. Asetofenonun Katalitik Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonu Zamana Bağlı Dönüşüm Grafiği

5. SONUÇ

Tezin amacı doğrultusunda çalışmanın sistematik sıralamasına göre benzilbromür türevleri (**1a-c**), 1-süstitüye imidazol türevi (**2**), simetrik olmayan imidazolyum tuzları (**3a-i**), gümüş ara transfer kompleksleri (**4a-c**), simetrik olmayan NHC-S kompleksi (**5**), donör fonksiyonelli NHC-Pd kompleksleri (**6a,b**), simetrik olmayan NHC ligandlı paladasiklik kompleksler (**7a-c**) ve simetrik olmayan NHC-Ru kompleksi (**8a-c**) sentezlenmiş ve tüm yapıların doğruluğu analitik ve spektroskopik analiz yöntemleri kullanılarak kanıtlanmıştır. **6a** kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı analiz yöntemi ile de aydınlatılmıştır. Sonuçlar literatür verileri ile karşılaştırılmış ve literatüre uygunluğu ayrıca kontrol edilmiştir.

6a,b; **7a-c** ve **8a-c** komplekslerinin yapı analizinde ^{13}C -NMR spektroskopisi oldukça yol göstericidir. Bu kompleksler için NHC karbonu $\delta(^{13}\text{C}_{\text{karben}})$ 150-170 ppm aralığında rezonansa gelmiştir ve bu da literatürdeki değerlerle uyumludur.

6a kompleksinin X-ışını kırınımı analiz yöntemi sonuçlarına göre $\text{C}_{\text{karben}}\text{-Pd}$ bağının uzunluğu 2.002 Å'dur ve kompleks kare düzlemde hafifçe sapsmış koordinasyona sahiptir.

6a,b ve **7a-c** komplekslerinin Suzuki C-C çapraz-eşleşme reaksiyonunda, **8a-c** komplekslerinin ise asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik aktivitesi gaz kromatografisi kullanılarak incelenmiştir. Suzuki C-C çapraz-eşleşme reaksiyonundaki katalitik aktivite verilerine bakıldığında donör fonksiyonelli NHC-Pd komplekslerinin simetrik olmayan NHC ligandlı paladasiklik komplekslere göre daha yüksek aktivite gösterdiği görülmüştür. Donör fonksiyonelli NHC-Pd kompleksleri 0.5 saat sonunda %99 verim ile C-C bağ oluşumunu gerçekleştirmiş, simetrik olmayan NHC ligandlı paladasiklik kompleksleri ise ancak 1 ila 4 saat arasında değişen değerlerde yüksek verimlere ulaşmıştır. Bu; öngörülen bir sonuç olmakla birlikte, donör fonksiyonun NHC'in elektron sunma yeteneğini artırdığını da göstermektedir.

Asetofenonun katalitik transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki verilere baktığımızda sentezlediğimiz simetrik olmayan NHC-Ru komplekslerinin etkin katalizörler olduğu görülmektedir. Bu reaksiyonlarda 2 saatte %100'e yakın dönüşümler elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Alonso, D. A., Najera, C., Pacheco, M.C. 2000. Oxime paladacycles: Stable and efficient catalysts for carbon-carbon coupling reactions. **Organic Lett.**, 2: 1823-1826.
- Arduengo, A. J., Harlow, R. L., Kline, M. 1991. A stable crystalline carbene. **J. Am. Chem. Soc.**, 113: 361.
- Bedford, R. B., Hazelwood, S. L., Limmert, M. E., Brown, J. M., Ramdeehul, S., Cowley, A. R., Coles, S. J., Hursthouse, M. B. 2003a. The role of ligand transformations on the performance of phosphite- and phosphinite-based palladium catalysts in the Suzuki reaction. **Organometallics**, 22: 1364-1371.
- Bedford, R. B., Hazelwood, S. L., Cazin, C. S. T., Coles, S. J., Gelbricht, T., Horton, P. N., Hursthouse, M. B., Light, M. E. 2003b. High activity catalysts for Suzuki coupling and amination reactions with deactivated aryl chloride substrates: importance of the palladium source. **Organometallics**, 22: 987-999.
- Beletskaya, I. P., Cheprakov, A.V. 2000. The Heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis. **Chem. Rev.**, 100: 3009-3066.
- Benhamou, L., Chardon, E., Lavigne, G., Laponnaz S. B., Cesar V. 2010. Synthetic routes to N-heterocyclic carbene precursors. **Chemical Reviews**, 111: 2705-2733.
- Bessel, M., Rominger, F., Straub, B. F. 2010. Modular trimethylene-linked bisimidazol(in)ium salts. **Synthesis**, 9: 1459-1466.
- Benac, B. L., Burgess, E. M., Arduengo, J. A.1990. 1,3-dimethylimidazole-2-thione. **Organic Syntheses, Coll.**, 7: 195.
- Bierenstiel, M., Cross, E. D. 2011. Sulfur-functionalized N-heterocyclic carbenes and their transition metal complexes. **Coord. Chem. Rev.**, 255: 574.
- Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P., Bertrand, G. 2000. Stable carbenes. **Chem. Rev.**, 100: 39-91.
- Bringman, G., Gunther, C., Ochse, M., Schupp, O., Tasler, S. 2001. In progress in the chemistry of organic natural products. New York.

- Budagumpi, S., Haque, R. A., Salman, A. W. 2012. Stereochemical and structural characteristics of single- and double-site Pd(II)-N-heterocyclic carbene complexes: Promising catalysts in organic syntheses ranging from C-C coupling to olefin polymerizations. **Coord. Chem. Rev.**, 256: 1787-1830.
- Canovese, L., Visentin, F., Levi, C., Santo, C., Bertolasi, V. 2013. Synthesis of novel palladium allyl complexes bearing heteroditopic NHCs ligands. Kinetic study on the carbene exchange between bis-carbene palladium allyl complexes. **J. Organomet. Chem.**, 732: 27-39.
- Chang, Y. H., Liu, Z. Y., Liu, Y. H., Liu, S. M., Peng, S. M., Chen, J. T., Liu, S. T. 2011. Palladium(II) complexes based on 1,8-naphyridine functionalized N-heterocyclic carbenes (NHC) and their catalytic activity. **Dalton Trans.**, 40: 489.
- Çalimsiz, S., Organ, M. G. 2011. Negishi cross-coupling of secondary alkylzinc halides with aryl/heteroaryl halides using Pd-PEPPSI-IPent. **Chem. Commun.**, 47: 5181-5183.
- Çetinkaya, B., Özdemir, İ., Dixneuf, P. H. 1997. Synthesis and catalytic properties of N-functionalized carbene complexes of rhodium(I) and ruthenium(II). **J. Organomet. Chem.**, 524: 153-158.
- Çetinkaya, B., Demir, S., Özdemir, İ., Toupet, L., Semeril, D., Bruneau, C., Divneuf, P. H. 2003. μ^6 -Mesityl, μ^1 -imidazolinylidene-carbene-ruthenium(II) complexes: catalytic activity of their allenylidene derivatives in alkene metathesis and cycloisomerisation reactions. **Chem. Eur. J.**, 9: 2323-2330.
- Demir, S., Özdemir, İ., Çetinkaya, B. 2009. Synthesis and catalytic properties of novel ruthenium N-heterocyclic carbene complexes. **J. Organomet. Chem.**, 694: 4025-4031.
- Demir, S., Özdemir, İ., Çetinkaya, B., Arslan, H., VanDerveer, D. 2011. Synthesis and characterization of bidentate NHC-Pd complexes and their role in amination reactions. **Polyhedron**, 30(1): 195-200.
- Denizaltı, S. 2012. Chiral Metal Complexes and Their Properties. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İzmir.
- Denk, M. K., Hatano, K., Ma, M. 1999. Nucleophilic carbenes and the Wanzlick equilibrium: A reinvestigation. **Tetrahedron Lett.**, 2057-2060.
- DePasquale, J., Kumar, M., Zeller, M., Papish, E. T. 2013. Variations on an NHC theme: Which features enhance catalytic transfer hydrogenation with ruthenium complexes?. **Organometallics**, 32: 966-979.

- DePasquale, J., White, N. J., Ennis, E. J., Zeller, M., Foley, J. P. 2012. Synthesis of chiral N-heterocyclic carbene (NHC) ligand precursors and formation of ruthenium(II) complexes for transfer hydrogenation catalysts. **Polyhedron**, Baskıda.
- Diez-Gonzalez, S., Marion, N., Nolan, S. P.. 2009. N-Heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis. **Chem. Rev.**, 109: 3612-3676.
- Diez-Gonzalez, S., Marion, N., Nolan, S. P.. 2007. Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: A quest for understanding. **Coord. Chem. Rev.**, 251: 874-883.
- Douthwaite, R. T., Houghton, J., Kariuki, B. M. 2004. The synthesis of a di-N-heterocyclic carbene-amido complexes of palladium(II). **Chem. Commun.**, 6: 698.
- Dröge, T., Glorius, F. 2010. The measure of all rings-N-heterocyclic carbenes. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 49: 6940-6952.
- Enders, D., Breuer, K., Raabe, G., Runsink, J., Teles, J. H., Melder, J. P., Ebel, K., Brode, S. 1995. Preparation, structure and reactivity of 1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a new stable carbene. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 34: 1021-1023.
- Fernandez, F. E., Puerta, M. C., Valerga, P. 2012. Ruthenium(II) picolyl-NHC complexes: synthesis, characterization, and catalytic activity in amine N-alkylation and transfer hydrogenation reactions. **Organometallics**, 31: 6868-6879.
- Fischer, E. O., Maasböl, A. 1964. On the existence of a Tungsten carbonyl carbene complexes. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 3: 580.
- Fraser, P. J., Roper, W. R., Stone, F. G. A. 1974. Carbene complexes of iridium, rhodium, manganese, chromium, and iron containing thiazolidinyldiene and pyridyniliden ligands. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 760.
- Fraser, P. J., Roper, W. R., Stone, F. G. A. 1974. Cationic cyclic carbene complexes of iridium(III), nickel(II), palladium(II), and platinum(II). **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 102.
- Fernandez, F. E., Puerta, M. C., Valerga, P. 2012. Ruthenium(II) picolyl-NHC complexes: Synthesis, characterization, and catalytic activity in amine N-alkylation and transfer hydrogenation reactions. **Organometallics**, 31: 6868-6879.

- Frey, G. D., Schütz, J., Herdtweck, E., Herrmann, W. A. 2005. Synthesis and characterization of N-heterocyclic carbene Phospha-palladacycles and their properties in heck catalysis. **Organometallics**, 24: 4416.
- Fremont, P., Marion, N., Nolan, S. P. 2009. Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry. **Coor. Chem. Rev.**, 253(7-8): 862-892.
- Glas, H., Speigler, M., Thiel, W. R. 1998. Spectroscopic evidence for intramolecular Mo^(VI)O₂---HO-C hydrogen bonding in solution. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2: 275.
- Glorius, F. 2007. N-heterocyclic carbenes in catalysis – An introduction. **Top. Organomet. Chem.**, 21: 1-20.
- Gümüşada, R. 2008. Paladasiklik Komplekslerin Sentezi ve Katalitik Özellikleri. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aydın.
- Gunay, M. E., Aygün, M., Kartal, A., Çetinkaya, B., Kendi, E. 2006. Rh(I) and Pd(II) complexes of methoxy functionalized heterocyclic carbene: synthesis and characterization. **Cryst. Res. Technol.**, 41(6): 615-621.
- Günay, M. E., Özdemir, N., Ulusoy, M., Uçak, M., Dinçer, M., Çetinkaya, B. 2009a. The influence of moisture on deprotonation mode of imidazolium chlorides with palladacycles acetate dimer. **J. Organomet. Chem.**, 694: 2179-2184.
- Günay, M. E., Gümüşada, R. Özdemir, N., Dinçer, M., Çetinkaya, B. 2009b. Synthesis, X-ray structures, and catalytic activities of (κ^2 -C,N)-palladacycles bearing imidazol-2-ylidens. **J. Organomet. Chem.**, 694: 2343-2349.
- Günay, M. E., Gümüşada, R. Özdemir, N., Dinçer, M., Çetinkaya, B. 2009c. New (κ^2 -C,N)-palladacyclic complexes with imidazol-2-yliden ligand: Synthesis, crystal structures and characterization. **Inorg. Chem. Comm.**, 12: 990-993.
- Gülcemal, S. 2012. Symmetric and dissymmetric N-heterocyclic carbene rhodium(I) complexes: a comparative study of their catalytic activities in transfer hydrogenation reaction. **App. Organomet. Chem.**, 26: 246-251.
- Graham, D. C., Cavell, K. J., Yates, B. F. 2005. Dimerization mechanisms of heterocyclic carbenes. **J. Phys. Org. Chem.**, 18(4): 298-309.

- Hahn, F. E., Wittenbecher, L., Le Van, D., Frönlich, R. 2000. Evidence for an equilibrium between an N-heterocyclic carbene and its dimer in solution. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 39(3): 541-544.
- Hahn, F. E., Jahnke, M. C. 2008. Heterocyclic carbenes: synthesis and coordination chemistry. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47: 3122-3171.
- Heck, R. F., Nolley, J. P. 1972. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. **J. Org. Chem.**, 37: 2320.
- Hintermair, U., Englert, U., Leitner, W. 2011. Distinct reactivity of mono- and bis-NHC silver complexes: carbene donors versus carbene-halide exchange reagents. **Organometallics**, 30: 3726-3731.
- Ho, C. C., Chatterjee, S., Wu, T. L., Chan, K. T., Chang, Y. W., Hsiao, T. Y., Lee, H. M. 2009. Direct arylation mediated by palladium complexes with rigid phosphine-functionalized N-heterocyclic carbenes. **Organometallics**, 28, 2837.
- Hong NG, K., Li, Y., Tan, W. X., Chiang, M., Pullarkat, S. A. 2013. Synthesis and characterization of conformationally rigid chiral pyridine-N-Heterocyclic carbene –based palladacycles with an unexpected Pd-N bond cleavage. **Chirality**, 25: 149-159.
- Huynh H. V., Wu, J. 2009. Rotamers of palladium complexes bearing IR active N-heterocyclic carbene ligands: synthesis, structural characterization and catalytic activities. **J. Organomet. Chem.**, 323-331.
- Jacobsen, H., Correa, A., Poater, A., Costabile, C., Cavallo, L. 2009. Understanding the M-(NHC) (NHC=N-heterocyclic carbene) bond . **Coord. Chem. Rev.**, 253: 687-703.
- Jahnke, M. C., Pape, T., Hahn, F. E. 2009. Synthesis and catalytic application of palladium complexes with picoline functionalized benzimidazolin-2-ylidene ligands. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 1960-1969.
- Kamisue, R., Sakaguchi, S. 2011. Synthesis and characterization of amide-functionalized N-heterocyclic carbene-Pd complexes. **J. Organomet. Chem.**, 696: 1910-1915.
- Kekse, E. C., Zenkina, O. V., Wang, R., Crudden, C. M. 2012. Synthesis and structure of palladium 1,2,3-triazol-5-ylidene mesionic carbene PEPPSI complexes and their catalytic applications in the Mizoroki-Heck reactions. **Organometallics**, 31: 6215-6221.

- Kong, Y., Wen, L., Song, H. Xu, S., Yang, M., Liu, B., Wang, B. 2011. Synthesis, structures and norbornene polymerization behavior of aryloxy-N-heterocyclic carbene ligated palladacycles. **Organometallics**, 30: 153-159.
- Krishnan, D., Wu, M., Chiang, M., Li, Y., Leung, P. H., Pullarkat, S. A. 2013. N-Heterocyclic carbene C,S Palladium(II) π -allyl complexes: synthesis, characterization, and catalytic application in allylic amination reactions. **Organometallics**, 32: 2389-2397.
- Kumada, J., Tamano, K., Sumitani, K. 1972. Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of grignard reagents with organic halides. **J. Am. Chem. Soc.**, 94(12): 4374-4276.
- Kühl, O. 2007. The chemistry of functionalized N-Heterocyclic carbenes. **Chem. Soc. Rev.**, 36: 592- 607.
- Kühl, O. 2010. Functionalised N-Heterocyclic carbene complexes. *Almanya*.
- Lee, H. M., Zeng, J. Y., Hu, C. H., Lee, M. T. 2004b. A new tridentate phosphine/N-heterocyclic carbene ligand: palladium complexes, their structures, and catalytic activities.. **Inorg. Chem.**, 43: 6822.
- Lappert, M. F. 1988. The coordination chemistry of electron-rich alkenes (entetraamines). **J. Organomet. Chem.**, 358: 185.
- Lee, H. M., Chiu, P. L., Zeng, J. Y. 2004a. A convenient synthesis of phosphine-functionalized N-heterocyclic carbene ligand precursors, structural characterization of their palladium complexes and catalytic application in Suzuki coupling reaction. **Inorg. Chim. Acta.**, 357: 4313-4321.
- Liao, C. Y., Chan, K. T., Zeng, J. Y., Hu, C. H., Tu, C. Y., Lee, H. M. 2007. Nonchelate and chelate complexes of palladium(II) with N-heterocyclic carbene ligands of amido functionality. **Organometallics**, 26, 1692.
- Liu, Y., Lingner, P. E., Lemal, D. M. 1999. Thermodynamics of a diaminocarbene-tetraaminoethylene equilibrium. **J. Am. Chem. Soc.**, 121: 10626.
- Liu, Z., Shi, M. 2009. Efficient chirality switching in the asymmetric addition of indole to N-tosylarylimines in the presence of axially chiral cyclometalated bidentate N-heterocyclic Carbene palladium(II) complexes. **Tetrahedron: Asymmetry**, 20, 119.

- Marion, N., Nolan, S. P. 2008. Well-defined N-heterocyclic carbenes-Palladium(II) precatalysts for cross-coupling reactions. **Accounts of Chem. Res.**, 41(11): 1440-1449.
- Marion, N., Diez-Gonzalez, S., Nolan, S. P. 2007. N-heterocyclic carbenes as organocatalysts. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 46: 2988-3000.
- Matsuoka, Y., Ishida, Y., Sasaki, D. Saigo K., 2006. Synthesis of enantiopure 1-substituted, 1,2-disubstituted, and 1,4,5-trisubstituted imidazoles from 1,2-amino alcohols. **Tetrahedron**, 62: 8199-8206.
- McGuinness, D. S., Cavell, K. J., Yates, B. F. 2001. Unprecedented C-H bond oxidative addition of the imidazolium cation to Pt⁰: a combined density functional analysis and experimental study. **Chem. Commun.**, 355-356.
- McGuinness D. S., Cavell, K. J. 2000. Donor-functionalized heterocyclic carbene complexes of palladium(II): efficient catalysts for C-C coupling reactions. **Organometallics**, 19: 741-748.
- Miyaura, N., Suzuki, A. 1979a. Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalysts. **J. Chem. Soc.**, 866-867.
- Miyaura, N., Suzuki, A. 1979b. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. **Tetrahedron Lett.**, 20(36): 3437-3440.
- Negishi, E., King, A. O., Okukado, N. 1977. Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. **J. Org. Chem.**, 42: 1821.
- Netland, K. A., Krivokapic, A., Schröder, M., Boldt, K., Lundvall, F., Tilset, M. 2008. Synthesis, X-ray structures and catalytic applications of Pd(II) complexes bearing N-heterocyclic iminocarbene ligands.. **J. Organomet. Chem.**, 693(25): 3703.
- Normand, A. T., Cavell, K. J. 2008. Donor-functionalized N-Heterocyclic carbene complexes of group 9 and 10 metals in catalysis: trends and directions. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2781-2800.
- Oestreich, M. 2009. The Mizoroki-Heck reaction. Chichester, UK.
- 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. **Chem. Eur. J.**, 12: 4749-4755.

- O'Brien, C. J., Avola, S., Kantchev, E. A. B., Valente, C., Hadei, N., Valente, C., Chass, G. A., Lough, A., Hopkinson, A. C., Organ, M. G. 2006b. Easily prepared air- and moisture-stable Pd-NHC complexes: A reliable, user-friendly, highly active palladium precatalysts for the Suzuki-Miyaura reaction. **Chem. Eur. J.**, 12: 4743-4748.
- Öfele, K. 1968. 1,3-dimethyl-4-imidazolyliden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer Übergangsmetall-carben-Komplex. **J. Organomet. Chem.**, 12(3): 42-43.
- Özdemir, İ., Gök, Y., Özeroğlu, Ö., Kaloğlu, M., Doucet, H., Bruneau, C. 2010. N-Heterocyclic carbenes: Useful ligands for the palladium-catalysed direct C5 arylation of heteroaromatics with arylbromides or electron-deficient aryl chlorides. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 1798-1805.
- Penafiel, I., Pastor, I. M., Yus, M., Esteruelas, M. A., Olivan, M. 2012. Preparation, hydrogen bonds, and catalytic activity in metal-promoted addition of arylboronic acids to enones of a rhodium complex containing an NHC ligand with an alcohol function. **Organometallics**, 31: 6154-6161.
- Peris, E. 2007. Routes to N-heterocyclic carbene complexes. **Top. Organomet. Chem.**, 21: 83-116.
- Perin, D. D., Armarego, D. R., Perin, D. R. 1986. Purification of Laboratory Chemicals. Second Ed. Pergamon Press.
- Prasad, B.A.B., Gilbertson S.R. 2009. One-pot synthesis of unsymmetrical N-heterocyclic carbene ligands from N-(2-iodoethyl)arylamine salts. **Organic Letters**, 11(16): 3710-3713.
- Ray, L., Katiyar, V., Raihan, M. J., Nanavati, H., Shaikh, M. M., Ghosh, P. 2006. First example of a gold(I) N-heterocyclic carbene-based initiator for the bulk ring-opening polymerization of L-lactide. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 18: 3724.
- Ray, L., Katiyar, V., Barman, S., Raihan, M. J., Nanavati, H., Shaikh, M. M., Ghosh, P. 2007. Gold (I) N-Heterocyclic carbene based initiators for bulk ring-opening polymerization of L-lactide. **J. Org. Chem.**, 692: 4259-4269.
- Ray, L., Shaikh, M. M., Ghosh, R. 2007. Air-stable, convenient to handle Pd based PEPPSI (pyridine enhanced precatalyst preparation, stabilization and initiation) themed precatalysts of N / O functionalized N-heterocyclic carbenes and its utility in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. **Dalton Trans.**, 4546-4555.

- Ren, H., Yao, P., Xu, S., Song, H., Wang, B. 2007. A new class of o-hydroxyaryl-substituted N-heterocyclic carbene ligands and their complexes with palladium. **J. Organomet. Chem.**, 692: 2092-2098.
- Ritleng, V., Sirlin, C., Pfeffer, M. 2002. Ru-, Rh-, and Pd-catalyzed C-C bond formation involving C-H activation and addition on unsaturated substrates: reactions and mechanistic aspects. **Chem. Rev.**, 1731-1770.
- Robert G. M., Pierce, P. J., Woo, L. K. 2013. Palladium complexes with N-Heterocyclic carbene ligands as catalysts for the alkoxy-carbonylation of olefins. **Organometallics**, 32: 2033-2036.
- Roche, S. P., Teyssot, M-L., Gautier, A. 2010. Synthesis of 1,2 diamines under environmentally benign conditions: application for the preparation of imidazolidiniums. **Tetrahedron Lett.**, 51: 1265-1268.
- Schrock, R. R. 1974. Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular alpha-hydrogen abstraction. **J. Am. Chem. Soc.**, 96(21): 6796.
- Shi, M., Qian, H. X. 2006. NHC-Pd(II) complexes-Cu(I) co-catalyzed homocoupling reaction of terminal alkynes. **Appl. Organomet. Chem.**, 20(11): 771-774.
- Sonogashira, K., Tohda, Y., Hagihara, N. 1975. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. **Tetrahedron Lett.**, 4467.
- Stanforth, S.P. 1998. Catalytic cross-coupling reactions in biaryl synthesis. **Tetrahedron**, 54: 263-303.
- Stille, J. K., Milstein, D. 1979. Palladium-catalyzed coupling of the tetraorganotin compounds with aryl and benzyl halides. Synthetic utility and mechanism. **J. Am. Chem. Soc.**, 101: 4992-4998.
- Suzuki, A. 1985. Organoboron compounds in new synthetic reactions. **Pure Appl. Chem.**, 57: 1749-1758.
- Suzuki, A. 1994. New synthetic transformation via organoboron compounds. **Pure Appl. Chem.**, 66: 213-222.
- Suzuki, A. 1999. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles. **J. Organomet. Chem.**, 576: 147-168.
- Türkmen, H. 2006. C-C Bond Formation With N-Heterocyclic Carbene Complexes. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İzmir.

- Ulusoy, M., Şahin, O., Büyükgüngör, O., Çetinkaya, B. 2008. Imidazolium salicylaldehyde frameworks for the preparation of tridentate N-heterocyclic carbene ligands. **J. Organomet. Chem.**, 10: 1895-1902.
- Van der Made, A. W., van der Made R. H. 1993. A convenient procedure for bromomethylation of aromatic compounds. Selective mono-, bis-, or tribromomethylation. **J. Org. Chem.**, 58: 1262-1263.
- Viciu, M. S., Kelly III, R. A., Stevens, E. D., Naud, F., Studer, M., Nolan, S. P. 2003. Synthesis, characterization and catalytic activity of N-heterocyclic carbene (NHC) palladacycle complexes. **Organic Lett.**, 5(9): 1479-1482.
- Wang, H. M. J., Lin, I. J. B. 1998. Facile synthesis of silver(I)-carbene complexes. Useful carbene transfer agents. **Organometallics**, 17: 972.
- Wanzlick, H. W., Schönherr, H. J. 1968. Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 7(2): 141-142.
- Warsink, S., de Boer, S. Y., Jongens, L. M., Fu, C-F., Liu, S-T., Chen, J-T., Lutz, M., Spek, A. L., Elsevier, C.J. 2009. Synthesis and characterization of Pd^{II}-methyl complexes with N-heterocyclic carbene-amine ligands. **Dalton Trans.**, 35: 7080.
- Wirboul, M. A. N., Lutz, M., Siegler, M. A., Spek, A. L., Kotten, G., Klein Gebbink, R. J. M. 2009. One-pot synthesis and immobilization of sulfonate-tethered N-heterocyclic carbene complexes on polycationic dendrimers. **Chem. Eur. J.**, 15: 9981-9986.
- Wolf, J., Labande, A., Daran, J-C., Poli, R. 2006. Nickel(II) complexes with bifunctional phosphine-imidazolium ligands and their catalytic activity in the Kumada-Corriu coupling reaction. **J. Organomet. Chem.**, 691: 433-443.
- Yang, C., Lee, H. M., Nolan, S. P. 2001. Highly efficient Heck reactions of aryl bromides with n-butyl acrylate mediated by a palladium/phosphine-imidazolium salt system. **Org. Lett.**, 3(10): 1511.
- Yang, L., Guan, P., He, P., Chen, Q., Cao, C., Peng, Y., Shi, Z., Pang, G., Shi, Y. 2012. Synthesis and characterization of novel chiral NHC-palladium complexes and their application in copper-free Sonogashira reactions. **Dalton Trans.**, 41: 5020-5025.
- Yang, L., Li, Y., Chen, Q., Du, Y., Cao, C., Shi, Y., Pang, G. 2013. Sonogashira/hydroarylation sequential reactions: catalyzed by NHC-Pd complexes. **Tetrahedron**, Baskıda.

- Zhang, C., Zhao, Y., Li, B., Song, H., Xu, S., Wang, B. 2009. The intramolecular sp^2 and sp^3 C-H bond activation of (p-cymene)ruthenium(II) N-heterocyclic carbene complexes. **Dalton. Trans.**, 5182-5189.
- Zeng, X., Yang, X., Zhang, Y., Qing, C., Zhang, H. 2010. Synthesis and antitumor activity of 1-mesityl-3-(2-naphthoylmethano)-1H-imidazolium bromide. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, 20: 1844-1847.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gülcan GENÇAY
Doğum Yeri ve Tarihi : Denizli / 1987

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat
Fakültesi / Kimya Bölümü
Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü / Anorganik Kimya Anabilim Dalı
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- a) Bildiriler
- Simetrik Olmayan N-Heterosiklik Karben Rutenyum(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu / IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi (Poster Sunumu)
- b) Katıldığı Projeler
- TÜBİTAK 110T765 No'lu Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projesi
 - Adnan Menderes Üniversitesi FEF-12026 No'lu Bilimsel Araştırma Projesi

İLETİŞİM

E-posta Adresi : glcngncy@gmail.com
Tarih : 24.05.2013