

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAKIR N-HETEROSİKLİK KARBEN
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe YAĞMURLU

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sedat YAŞAR

OCAK 2022

**T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAKIR N-HETEROSİKLİK KARBEN
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ayşe YAĞMURLU
(36183613025)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sedat YAŞAR

OCAK 2022

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Tez konumun belirlenmesinden tezimin tamamlanmasına kadar çalışmalarımın her aşamasında değerli bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemedi beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sedat YAŞAR'a,

Ayrıca hayatım boyunca desteğini esirgemeyen ve yanımda olan annem Seçkin YAĞMURLU'ya,

Laboratuvarımda bana eşlik eden, her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen Dr. Nesrin BUĞDAY'a

Tez çalışmalarımı yürütebilmem için vermiş oldukları maddi destekten dolayı, İnönü Üniversitesi BAP (FYL-2020-2154) birimine teşekkür ederim.



ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Bakır *N*-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ayşe YAĞMURLU



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ŞEMALAR DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ.....	ix
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	ix
ÖZET.....	xi
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER	1
1.1 Karbenler	1
1.2 Metal-Karben Kompleksleri	2
1.3 NHC Türleri: Halka üye sayısı, Halkada taşınan gruplar ve N-gruplar.....	5
1.4 Metal-NHC Kompleksleri ve Organik Reaksiyonlarda Katalizör Olarak Kullanımı..	8
1.4.1 NHC-Geçiş metal komplekslerinin tarihçesi.....	8
1.4.2 Serbest karbenlerin geçiş metal kompleksleri ile reaksiyonu.....	9
1.4.3 Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi.....	9
1.4.4 Azolyum tuzlarının deprotonasyonu	10
1.4.5 Transmetalasyon.....	11
1.5 Yaygın Olarak Sentezlenen NHC Kompleksleri	11
1.6 Çalışmanın Amacı	31
2. MATERYAL VE YÖNTEM	34
2.1 Materyal.....	34
2.2 Kullanılan Cihazlar	34
2.3 Yöntem	35
2.3.1 <i>N,N'</i> -bis-(aril)formamidinlerin Sentezi	35
2.3.1.1 <i>N,N'</i> -bis-(2,4,6-trimetilfenil)formimidamid, 1a.....	35
2.3.1.2 <i>N,N'</i> -bis-(2,6-diizopropilfenil)formimidamid, 1b.....	36
2.3.1.3 <i>N,N'</i> -Bis-(4-metilfenil)formamidin, 1c.....	36
2.3.1.4 <i>N,N'</i> -Bis-(2,3-dimetilfenil)formamidin, 1d.....	36
2.3.1.5 <i>N,N'</i> -Bis-(2,4-dimetilfenil)formamidin, 1e.....	37
2.3.1.6 <i>N,N'</i> -Bis-(4-izopropilfenil)formamidin, 1f.....	37
2.3.1.7 <i>N,N'</i> -Bis-(2-metoksifenil)formamidin, 1g.....	37
2.3.1.8 <i>N,N'</i> -Bis-bifenil-2-il-formamidin, 1h.....	38
2.3.1.9 <i>N,N'</i> -Bis-benzo[1,3]dioksol-5-ilmetilformamidin, 1k.....	38
2.3.2 Sübstitüye 6 ve 7 Halka Üyeli NHC Öncüllerinin Sentezi.....	38
2.3.2.1 6-Metil-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6-tetrahidroprimidinyum.....	39
bromür, 2a.....	39
2.3.2.2 6-Metil-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum.....	40
bromür, 2b.....	40
2.3.2.3 5-Hidroksi-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6-tetrahidroprimidinyum.....	40
bromür, 2c.....	40
2.3.2.4 5-Hidroksi-1,3-bis(4-metilfenil)-3,4,5,6-tetrahidroprimidinyum bromür,.....	41
2d.....	41

2.3.2.5 1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)-5-metilen-3,4,5,6-tetrahidroprimidinyum.....	41
bromür, 2e.....	41
2.3.2.6 1,3-Bis-(2,6-diizopropilfenil)-5-metilen-3,4,5,6-tetrahidroprimidinyum.....	41
bromür, 2f.....	41
2.3.2.7 5-Hidroksi-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum.....	42
bromür, 2g.....	42
2.3.2.8 1,3-Bis(benzo[d][1,3]diokzol-5-ilmetil)-1,4,5,6-tetrahidropirimidinyum.....	42
bromür, 2h.....	42
2.3.2.9 6-Metil-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3].....	43
diazepinyum bromür, 2i.....	43
2.3.2.10 6-Metil-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]-	43
diazepinyum bromür, 2k.....	43
2.3.2.11 1,3-Bis(2,3-dimetilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepinyum	43
iyodür, 2l.....	43
2.3.2.12 1,3-Bis(2,4-dimetilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepinyum	44
iyodür, 2m.....	44
2.3.2.13 1,3-Bis(4-isopropilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepinyum	44
bromür, 2n.....	44
2.3.2.14 1,3-Bis(2-metoksifenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepinyum	44
iyodür, 2o.....	44
2.3.2.15 1,3-Bis(2-fenilbenzen)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepinyum	45
iyodür, 2p.....	45
2.3.2.16 5-Hidroksi-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]	45
diazepinyum bromür, 2r.....	45
2.3.2.17 1,3-Bis(1,3-benzodioksazol-5-metil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]	46
diazepinyum iyodür, 2s.....	46
2.3.3 Cu-NHC Komplekslerinin Sentezi.....	46
2.3.3.1 İyodo[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4-metilpirimidin-2-iliden]bakır(I),3a.....	47
2.3.3.2 İyodo[1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-4-metilprimidin-2-iliden]bakır(I),3b.....	48
2.3.3.3 İyodo[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3-hidroksiprimidin-2-iliden].....	48
bakır(I),3c.....	48
2.3.3.4 İyodo[(1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-5-metil-primidin-2-iliden] bakır(I),	49
3d.....	49
2.3.3.5 İyodo[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-5-metil-primidin-2-iliden]bakır(I),3e.....	49
2.4 Cu(I)-NHC Katalizli Huisgen 1,3-siklo Katılma Reaksiyonu.....	49
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	51
3.1 <i>N,N'</i> -bis-(aril)formamidinlerin Sentezi.....	51
3.1.1 <i>N,N'</i> -bis-(2,4,6-trimetilfenil)formimidamid, 1a:.....	51
3.1.2 <i>N,N'</i> -bis-(2,6-diizopropilfenil)formimidamid, 1b:.....	52
3.1.3 <i>N,N'</i> -Bis-(4-metilfenil)formamidin, 1c:.....	54
3.1.4 <i>N,N'</i> -Bis-(2,3-dimetilfenil)formamidin, 1d:.....	55
3.1.5 <i>N,N'</i> -Bis-(2,4-dimetilfenil)formamidin, 1e:.....	56
3.1.6 <i>N,N'</i> -Bis-(4-izopropilfenil)formamidin, 1f:.....	57
3.1.7 <i>N,N'</i> -Bis-(2-metoksifenil)formamidin, 1g:.....	59
3.1.8 <i>N,N'</i> -Bis-bifenil-2-il-formamidin, 1h:.....	60
3.1.9 <i>N,N'</i> -Bis-benzo[1,3]dioksol-5-ilmetilformamidin, 1k:.....	60
3.2 6 ve 7 Halka Üyeli NHC Öncüllerinin Sentezi.....	61
3.2.1 6-Metil-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum.....	61
bromür, 2a:.....	61

3.2.2 6-Metil-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum.....	
bromür, 2b:	63
3.2.3 5-Hidroksi-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum.....	
bromür, 2c:	66
3.2.4 5-Hidroksi-1,3-bis(4-metilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 2d:..	68
3.2.5 1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)-5-metilen-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum	
bromür, 2e:	69
3.2.6 1,3-Bis(2,6-diizopropilfenil)- 5-metilen-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum.....	
bromür, 2f:	70
3.2.7 5-Hidroksi-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum	
bromür, 2g:	71
3.2.8 1,3-bis(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethyl)-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-	
3-ium-4-bromür, 2h:	72
3.2.9 6-Metil-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]	
diazepin-1-ium bromür, 2i:	73
3.2.10 6-Metil-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]	
diazepin-1-ium bromür, 2k:	75
3.2.11 1,3-Bis(2,3-dimetilfenil)- 3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepin-1-ium	
iyodür, 2l:	78
3.2.12 1,3-Bis(2,4-dimetilfenil)- 3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepin-1-ium	
iyodür, 2m:	79
3.2.13 1,3-Bis(4-isopropilfenil)- 3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepin-1-ium	
bromür, 2n:	81
3.2.14 1,3-Bis(2-metoksifenil)- 3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepin-1-ium	
iyodür, 2o:.....	82
3.2.15 1,3-Bis(2-fenilbenzen)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepin-1-ium	
iyodür, 2p:.....	83
3.2.16 5-Hidroksi-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]	
diazepin-1-ium bromür, 2r:	85
3.2.17 1,3-Bis(1,3-benzodioksazol-5-metil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]	
diazepin-1-ium iyodür, 2s:	86
3.3 Cu-NHC Komplekslerinin (3a-3e) Sentezi.....	87
3.3.1 İyodo[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4-metilpirimidin-2-iliden]bakır(I), 3a:	87
3.3.2 İyodo[1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-4-metilprimidin-2-iliden]bakır(I), 3b:	89
3.3.3 İyodo[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3-hidroksiprimidin-2-iliden]bakır(I), 3c:	91
3.3.4 İyodo[(1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-5-metil-primidin-2-iliden]bakır(I), 3d:.....	93
3.3.5 İyodo[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-5-metil-primidin-2-iliden]bakır(I), 3e:	95
3.4 Cu-NHC kompleks katalizli Azid-Alkin eşleşme rekasyonu :	97
3.4.1 1,4-bis((4-fenil-1H-1,2,3-triazol-1-il)metil)benzen, 4g:	98
3.4.2 2,3-bis((4-fenil-1H-1,2,3-triazol-1-il)metil)quinoxaline, 4h:	99
3.4.3 1,1',1''-((2,4,6-trimetilbenzen-1,3,5-triil)tris(metilen))tris(4-fenil-1H-1,2,3-	
triazol), 4k:	100
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	104
KAYNAKLAR.....	105
ÖZGEÇMİŞ	117

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Karben.....	1
Şekil 1.2: a) Singlet karben, b) Triplet karben.....	1
Şekil 1.3: Fischer türü metal karben kompleksi.....	2
Şekil 1.4: Fischer karben kompleksinin nükleofilik saldırıya uğraması.....	2
Şekil 1.5: Schrock türü metal karben kompleksi.....	2
Şekil 1.6: Schrock karben kompleksinin elektrofilik saldırıya uğraması.....	3
Şekil 1.7: Karbenlerde eşleşmemiş elektronlar için mümkün olan elektronik konfigürasyonlar ve NHC'lerdeki elektronik kararlılık.....	3
Şekil 1.8: Farklı NHC türleri.....	5
Şekil 1.9: [(NHC)Rh(COD)Cl] kompleksinde N-C-N bağ açıları ve NHC nin 5, 6, 7.. ve 8 üyeli olduğu durumda [(NHC)Rh(CO) ₂ Cl] kompleksindeki CO ligandının IR.... gerilim frekansları (Scarborough ve diğ, 2009). Bunlara bağlı olarak değişik halka.... üye sayısına sahip NHC'lerin elektron donor eğilimi.....	6
Şekil 1.10: Fantasia ve diğ. sentezlediği farklı yapılarıdaki Pt-NHC kompleksleri.....	9
Şekil 1.11: Çetinkaya ve ark. sentezlediği Rh-NHC.....	10
Şekil 1.12 : Çetinkaya ve ark. sentezlediği Ru-NHC.....	10
Şekil 1.13: Pd-NHC Kompleksi sentezi.....	10
Şekil 1.14: Rh-NHC Kompleksi sentezi.....	11
Şekil 1.15 : Gümüş(I) kompleksleri üzerinden ligand değişimi ile farklı metal-NHC komplekslerinin sentezleri.....	11
Şekil 1.16: Grubbs katalizörleri ile halka kapama olefin metatezinde kullanılan 2. Nesil Hoveyda-Grubbs katalizörleri.....	12
Şekil 1.17: Hidrojen transfer reaksiyonunda kullanılan Ru-NHC kompleksleri.....	13
Şekil 1.18: Özdemir ve diğ. sentezlediği rutenyum-karben kompleksleri.....	14
Şekil 1.19: (a) Pd-NHC katalizli Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme, (b) Buchwal-Hartwing aminasyon reaksiyonları.....	15
Şekil 1.20: Suzuki-Miyaura reaksiyonu.....	15
Şekil 1.21: Yaşar ve ark.'larının sentezlediği Pd-NHC katalizli Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu.....	16
Şekil 1.22: Sonogashira eşleşme reaksiyonu.....	16
Şekil 1.23: Luo ve ark.'nın sentezlediği bis-Pd-NHC komplekslerinin Sonogashira eşleşme reaksiyonu.....	17
Şekil 1.24: Pd(II)-NHC kompleksinin sentezi.....	17
Şekil 1.25 : Heck reaksiyonunun genel gösterimi.....	18
Şekil 1.26 : Herrman'ın Heck eşleşme reaksiyonunda kullandığı Pd-NHC Kompleksleri.....	18
Şekil 1.27: Özdemir ve ark.'larının sentezlediği Pd-NHC komplekslerinin Heck reaksiyonu.....	18
Şekil 1.28: Rh(I) -NHC kompleksinin sentezi.....	19
Şekil 1.29: Özdemir ve diğ. tarafından sentezlenen rodyum-karben kompleksi.....	20
Şekil 1.30: Yaşar ve ark. Sentezlediği Ir ve Rh-NHC kompleksleri.....	20
Şekil 1.31: Karaca ve ark. sentezlediği Ir ve Rh-NHC kompleksleri.....	21
Şekil 1.32: Gümüş karben komplekslerinden diğer geçiş metali karben komplekslerinin sentezi.....	21
Şekil 1.33: Ag ₂ O tekniği ile oluşturulmuş ilk Ag(I)-NHC örneği.....	22
Şekil 1.34: Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi.....	22
Şekil 1.35 : Cu-NHC kompleksinin katalitik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanıldığı ilk reaksiyon.....	23
Şekil 1.36: Touj ve ark.'nın sentezlediği Bakır-NHC kompleksleri.....	25

Şekil 1.37: 6-üyelı NHC-Cu kompleksi ile katalizlenen Enantiyoseçici allilik borilasyon reaksiyonu.....	26
Şekil 1.38: Katalizde kullanılan iyi tanımlanmış bir Cu-NHC kompleksinin ilk örneği, PMHS = poli(metilhidrosiloksan).....	26
Şekil 1.39: Diez-Gonzalez ve ark. tarafından sentezlenen Cu-NHC kompleksileri.....	27
Şekil 1.40: Tahsini ve ark.Cu-NHC ile Sonogashira tipi çapraz bağlanma reaksiyonu.....	27
Şekil1.41: Yaşar ve arkadaşlarının Cu-NHC komplekslerinden alkin-azid halkalaşma reaksiyonu.....	30
Şekil 3.1:1a Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.....	51
Şekil 3.2:1b Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.....	53
Şekil 3.3: 1c Bileşigine ait ^1H , ^{13}C spektrumları.....	54
Şekil 3.4:1d Bileşigine ait ^1H , ^{13}C spektrumları.....	55
Şekil 3.5:1e Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.....	56
Şekil 3.6:1f Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.....	58
Şekil 3.7:1g Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.....	59
Şekil 3.8:1h Bileşigine ait ^1H , ^{13}C spektrumları.....	60
Şekil 3.9:1k Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.....	61
Şekil 3.10:2a Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.....	62
Şekil 3.11:2b Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.....	64
Şekil 3.12:2c Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.....	66
Şekil 3.13:2d Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.....	68
Şekil 3.14:2e Bileşigine ait ^1H , ^{13}C spektrumları.....	70
Şekil 3.15:2f Bileşigine ait ^1H , ^{13}C spektrumları.....	71
Şekil 3.16:2g Bileşigine ait ^1H , ^{13}C spektrumları.....	72
Şekil 3.17:2h Bileşigine ait ^1H , ^{13}C spektrumları.....	73
Şekil 3.18:2i Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.....	74
Şekil 3.19:2k Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.....	76
Şekil 3.20:2l Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.....	78
Şekil 3.21:2m Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.....	80
Şekil 3.22:2n Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.....	81
Şekil 3.23:2o Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.....	83
Şekil 3.24:2p Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.....	84
Şekil 3.25:2r Bileşigine ait ^1H , ^{13}C spektrumları.....	85
Şekil 3.26:2s Bileşigine ait ^1H , ^{13}C spektrumları.....	87
Şekil 3.27:3a Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.....	88
Şekil 3.28:3b Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.....	90
Şekil 3.29:3c Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.....	92
Şekil 3.30:3d Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.....	94
Şekil 3.31:3e Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.....	96
Şekil 3.32: 4g Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.....	98
Şekil 3.33:4h Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.....	99
Şekil 3.34:4k Bileşigine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.....	101
Şekil 3.35: Benzil bromür/klorür ve fenilasetilenin oda sıcaklığında NaN_3 ile.....	101

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1 : Cu-NHC komplekslerinin genel sentez yöntemleri.....	24
Şema 1.2: 1,2,3-triazol halkasının fonksiyonelliği.....	28
Şema 1.3: Cu-NHC katalizliHuisgen 1,3-siklo katılım reaksiyonu için önerilen katalitik reaksiyon mekanizması.....	29
Şema 1.4: Sentezlenen 6 ve 7 halka üyeli NHC öncülleri.....	32
Şema 1.5: Sentezlenen Cu-NHC kompleksleri.....	33
Şema 2.1: Sentezlenen 6 ve 7 halka üyeli NHC öncülleri, 2a-s	39
Şema 2.2: Sentezlenen Cu-NHC kompleksleri, 3a-e	47
Şema 2.3: Huisgen 1,3-siklo katılma reaksiyonu ile süstitüye tiazollerin genel sentez yöntemi.....	50



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 4.1: Cu-NHC kompleksleri, (3a-e) katalizli click reaksiyonu.....	102
--	-----



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

NHC	: <i>N</i> -heterosiklik karben
THF	: Tetrahidrofuran
Ph	: Fenil
E.N.	: Erime noktası
Kat	: Katalizör
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
GC	: Gaz Kromatografisi
FTIR	: Infrared Spektroskopisi
PC_{y3}	: Trisikloheksilfosfin
CuACC	: Azid-alkin siklo katılım reaksiyonu
DCM	: Diklormetan
CH₃CN	: Asetonitril
KN(SiMe₃)₂	: Potasyumbis(trimetilsilil)amid
MgSO₄	: Mahnezyum Sülfat
EtOAc	: Etil asetat

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAKIR *N*-HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Ayşe YAĞMURLU

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

117+XIIX sayfa

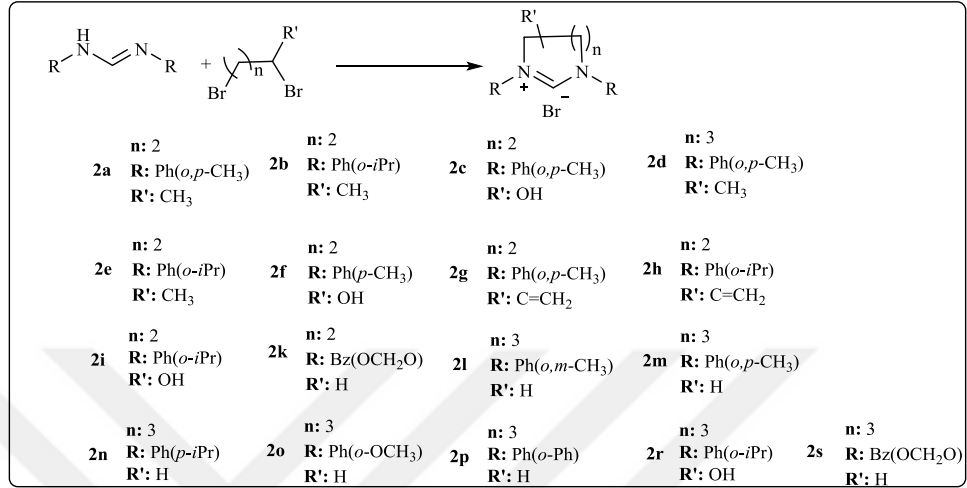
2022

Danışman: Prof. Dr. Sedat YAŞAR

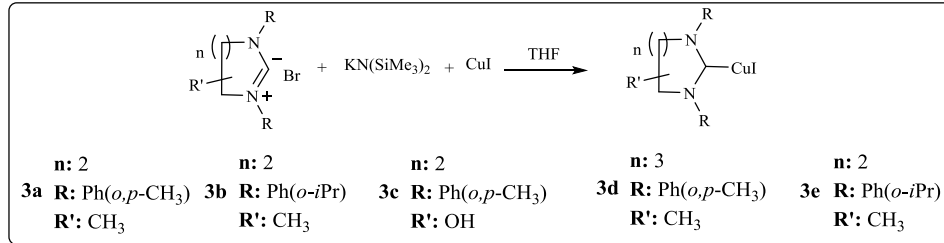
Son yıllarda pekçok araştırmacının yoğun ilgisini çeken *N*-heterosiklik karbenler, geçiş metali koordinasyon kimyasında vazgeçilmez ligandlar olarak ortaya çıkmıştır. Bu çalışmalar sonucunda NHC'ler organometalik kimyada ve birçok organik katalitik reaksiyonda oldukça önemli ligandlar haline gelmiştir. Kalıtsal olarak sp^2 -hibriti yapmış bir karbon üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftine sahip NHC'lerin doğal olarak güçlü σ -donör yeteneği, metal merkezlerine olağanüstü bağlanma afiniteleri sağlar. Buna ek olarak, hem karben p-orbitaline π -geri bağlaması ile elektron transferi hem de karben p-orbitalinden π -verici olarak metale elektron transferi metal-ligand bağlanmasına katkıda bulunur. *N*-heterosiklik karbenlerin güçlü σ -donör zayıf π -alıcı özelliklerinden ötürü analogları olan fosfin ligantlarına kıyasla metal merkezinde daha yüksek elektron yoğunluğu ile sterik hacim sağlar. Bu üstün özellikleri sayesinde M-NHC kompleksleri katalitik reaksiyonlarda yüksek kararlılıkla beraber oldukça iyi katalitik performans sergiler. Organik bileşiklerin değişik metal kompleksleri varlığında organik dönüşüm reaksiyonları ile sentezi endüstri ve akademi için oldukça önemlidir. 1,2,3-triazollerin ılımlı koşullarda Cu-NHC katalizörlüğünde sentezi başta eczacılık olmak üzere pek çok alanda kullanılan sübstitüye triazollerin sentezinde oldukça önemlidir. Normal atmosfer koşullarında su içerisinde sübstitüye triazollerin Cu-NHC katalizli sentezlenmesi kullanılan katalizör ve ılımlı reaksiyon şartlarından ötürü oldukça ekonomik ve çevre dostu bir reaksiyondur. Cu-NHC komplekslerinin bu alandaki kullanımı oldukça sınırlı olduğundan bu alanda yeni nesil Cu-NHC komplekslerinin geliştirilmesi akademi ve sanayi için oldukça önemlidir. Bu sebeplerden ötürü bu tez kapsamında sübstitüye genişlemiş halkaya sahip NHC öncülleri ve bu öncüllerin bakır komplekslerinin sentezi gerçekleştirilerek Huisgen 1,3-siklo katılma reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Bu tez kapsamında bulunan sonuçlar 3 genel başlık altında sıralanabilir;

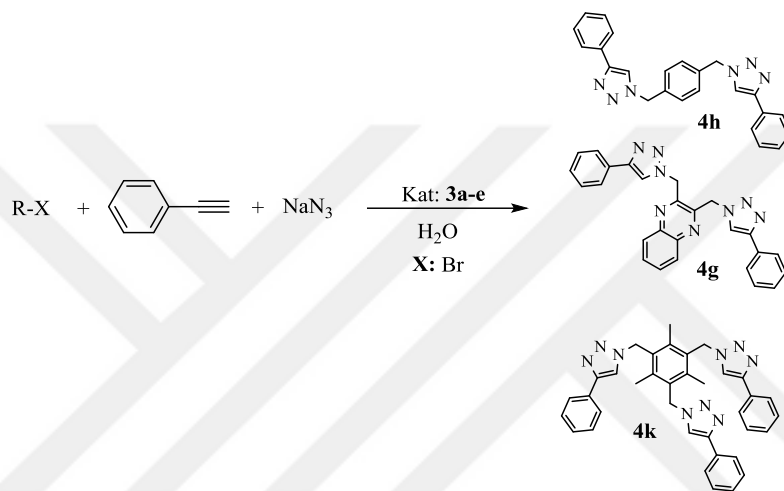
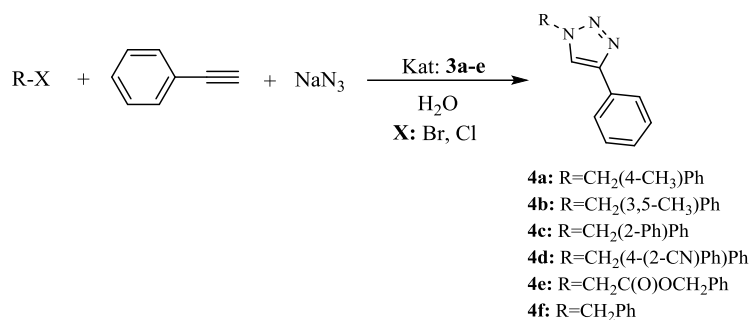
- 1) Süstütye 6 ve 7 üyeli genişlemiş halkaya sahip NHC öncülleri (**2a-2s**) sentezlenmiş ve yapısal karakterizasyonları değişik spektroskopik yöntemler ile yapılmıştır.



- 2) Substitüye 6-ve 7- üyeli genişlemiş halkaya sahip NHC öncüllerinin bakır kompleksleri (**3a-e**) sentezlenip yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



3) Sentezlenen Cu-NHC komplekslerinin Huisgen 1,3-siklo katılma reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



Anahtar Kelimeler: N-heterosiklik Karben, Cu-NHC Katalizörleri, Huisgen 1,3-siklo katılma reaksiyonu.

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTEHESIS , CHARACTERISATION AND INVESTIGATION OF CATALYTIC ACTIVITY OF COPERN-HETEROCYCLIC CARBEN COMPLEXES

Ayşe YAĞMURLU

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Chemistry Department

117+XIIX sayfa

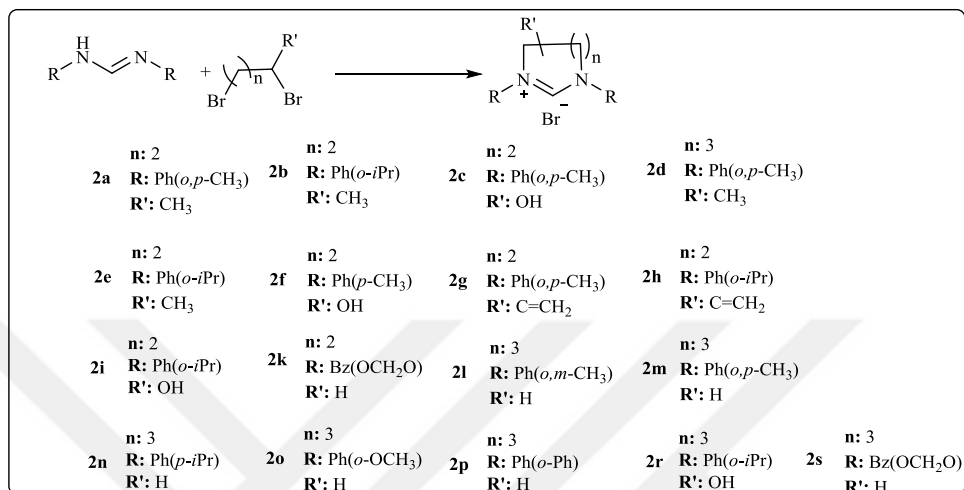
2022

Supervisor: Prof. Dr.Sedat YAŞAR

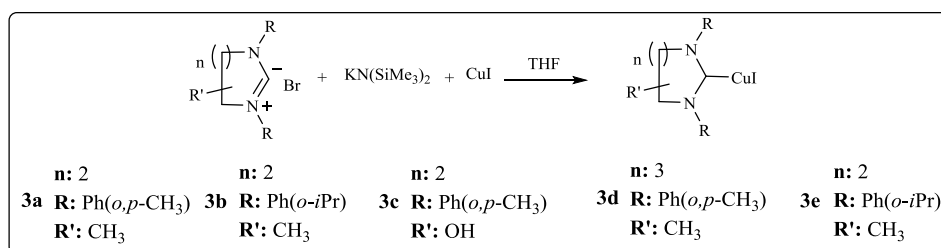
N-heterocyclic carbenes (NHCs), which have attracted great interest of many researchers in recent years, have emerged as indispensable ligands in transition metal coordination chemistry. As a result of these studies, NHCs have become very important ligands in organometallic chemistry and many organic catalytic transformations. The inherently strong σ -donor ability of NHCs with an unshared electron pair on an inherited sp²-hybridized carbon provides exceptional binding affinities to metal centers. In addition, both electron transfer from the carbene p-orbital by π -backbond and electron transfer from the carbene p-orbital to the metal as a π -donor contribute to metal-ligand binding. Due to the strong σ -donor weak π -acceptor properties of *N*-heterocyclic carbenes, it provides steric hindrance with higher electron density in and around the metal center compared to its analogues, phosphine ligands. Thanks to these superior properties, M-NHC complexes exhibit very good catalytic performance with high stability in catalytic reactions. The synthesis of organic compounds by organic transformation reactions in the presence of different metal complexes is very important for industry and academia. The synthesis of 1,2,3-triazoles under mild reaction conditions via Cu-NHC catalysis is very important in the synthesis of substituted triazoles used in many fields, especially in pharmacy. Cu-NHC complex catalysed reaction of synthesis of substituted triazoles in water under normal atmospheric conditions is a very economical and environmentally friendly reaction in manner to the catalyst used and the mild reaction conditions. Since the use of Cu-NHC complexes in this field is very limited, the development of new generation Cu-NHC complexes in this field is very important for academia and industry. For these reasons, within the scope of this thesis, the synthesis of substituted ring-expanded NHC precursors and their copper complexes were carried out and catalytic activities of these Cu-NHC complexes in Huisgen 1,3-cycloaddition reactions were investigated.

The results within the scope of this thesis can be listed under 3 general headings;

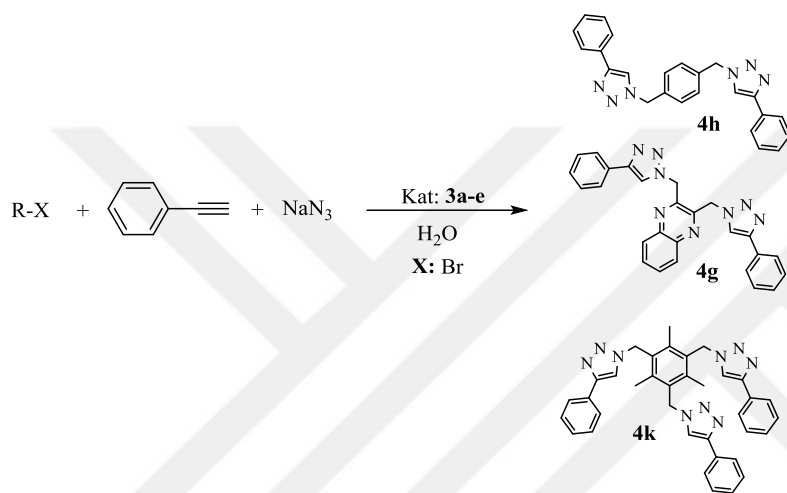
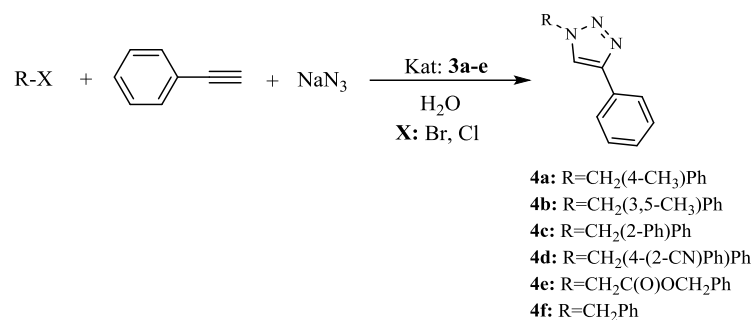
- 1) Substituted ring-expanded NHC precursors (**2a-2s**) were synthesized and their structural characterizations were made by different spectroscopic methods.



- 2) Copper complexes (**3a-e**) of substituted ring-expanded NHC precursors were synthesized and their structures were elucidated by appropriate spectroscopic methods.



3) The catalytic activities of the substituted ring-expanded NHC-Cu complexes in Huisgen 1,3-cycloaddition reactions were investigated.

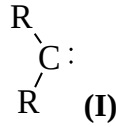


Keywords: *N*-heterocyclic carben, Cu-NHC catalysts, Huisgen1,3-Cycloaddition Reaction.

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

1.1 Karbenler

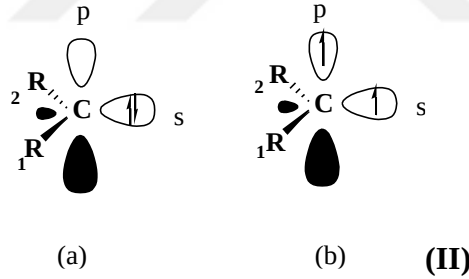
Karbenler **(I)**, bir çift paylaşılmamış elektrona sahip iki değerli bir karbon içeren nötr bileşikler olup oldukça reaktif ve kararsızdır (Kirmse ve Westerberg, 1971).



Şekil 1. 1: Karben

Karbenlerin kimyasal çevresinin reaktiviteye ve kararlılığa olan etkisi oldukça fazladır (Hoffmann, 1968, Bourissou ve diğ., 2000). Bu nedenle karbenlere komşu gruplar, karbenlerin aktifliğinde önemli bir role sahiptir.

Karbenler singlet ve triplet olmak üzere iki farklı elektronik durum sergilerler **(II)**.

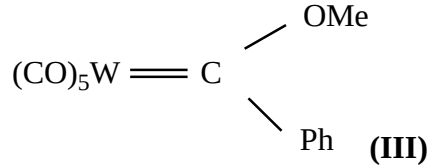


Şekil 1. 2: a) Singlet karben, b) Triplet karben

Ortaklanmamış elektronların bulunduğu orbitallerdeki elektronların spinleri birbirine zıt yönde olacak şekilde aynı orbitalde bulunur ve karben karbonu sp^2 hibriti yapmış karbenlere “singlet karben”, ortaklanmamış elektronlar spinleri aynı yönde olacak şekilde farklı orbitalde bulunur ve karben karbonu sp hibriti yapmış karbenlere ise “Triplet karben” denir.

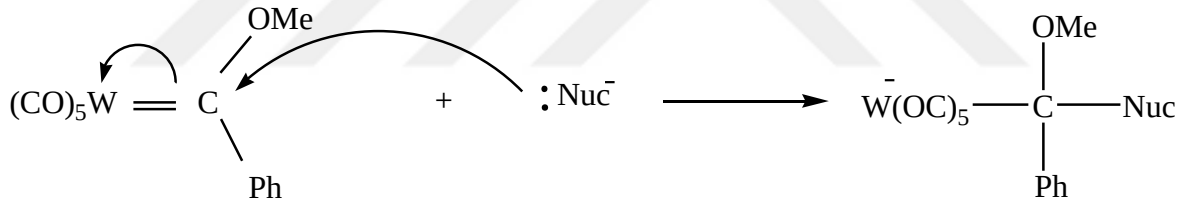
1.2 Metal-Karben Kompleksleri

Karbenlerin değişik türdeki geçiş metallere bağlanması sonucu metal-karben kompleksleri oluşur. İlk metal-karben kompleksi 1964 yılında E. O. Fischer tarafından sentezlenmiştir (Fischer ve Maasböl,1964). C_{karben} atomuna bağlı X ve Y sübstitüentlerinden biri ya da ikisi heteroatom içeriyorsa oluşan kompleks Fischer türü karben kompleksi **(III)** olarak adlandırılır.



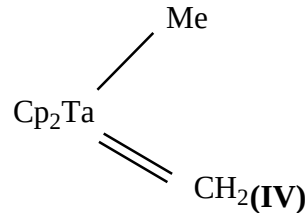
şekil 1. 3:Fischer türü metal karben kompleksi.

Fischer karben kompleksleri singlet yapıda bulunan elektrofilik bir karben karbonuna sahip olup, nükleofilik türler ile reaksiyon verme eğilimindedir (şekil 1.4). Oksidasyon basamağı küçük olan metaller ve bu tür karbenler kompleks oluşturabilmektedir (Lappert, 1988, G. Frenking ve diğ, 2005).



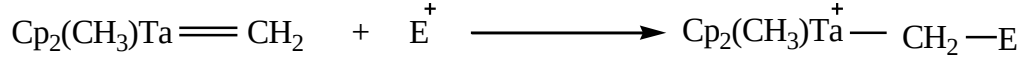
şekil 1. 4: Fischer karben kompleksinin nükleofilik saldırıya uğraması.

İlk Fischer kompleksinin sentezinden on yıl sonra, C_{karben} atomuna bağlı X ve Y sübstitüentlerinin H ya da alkil olduğu Schrock türü metal karben kompleksleri sentezlenmiştir (Schrock, 1974) **(IV)**.



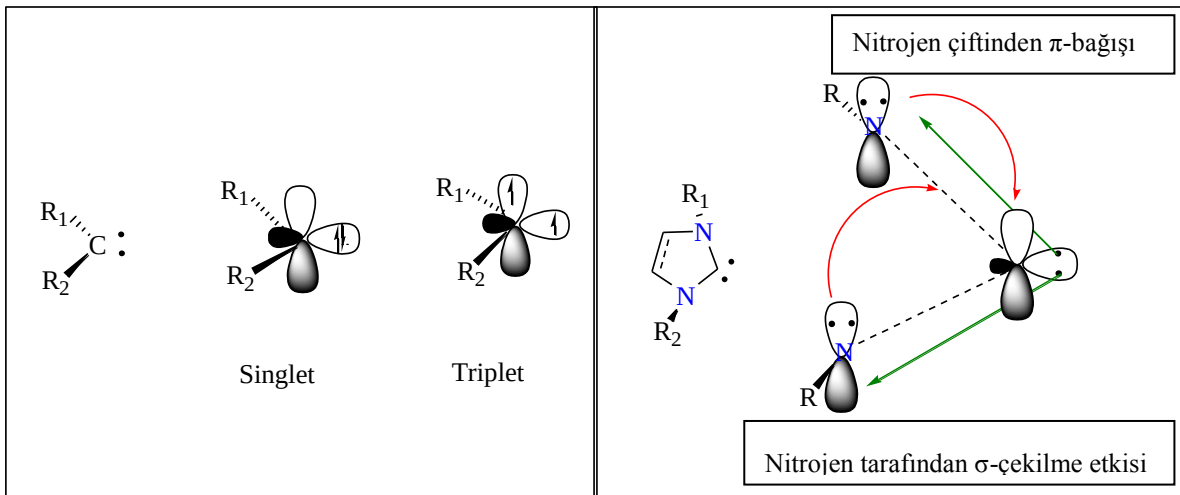
şekil 1. 5: Schrock türü metal karben kompleksi.

Schrock türü metal karben kompleksleri nükleofilik bir karben karbonuna sahip olup, elektrofilik türler ile reaksiyona girme eğilimindedir (Şekil 1.6). Bu karbenler sadece büyük oksidasyon basamağına sahip ilk geçiş metalleri (d^0) ile kompleks yapabilmektedirler.



Şekil 1. 6: Schrock karben kompleksinin elektrofilik saldırıya uğraması.

Karben karbon atomundaki elektron eksikliğinden dolayı, serbest karbenler elektron donörleri ile reaksiyona girme ve daha kararlı bileşikler oluşturma eğilimindedir. Ancak bazı karbenler elektronik ve yapısal elemanlar yardımıyla izole edilebilir. Bu tür kalıcı karbenlerin bir sınıfı, bir karben karbonu ve bitişik azot atom(lar)ından oluşan siklik türleri temsil eden *N*-heterosiklik karbenlerdir (NHC). NHC'lerdeki karben karbonu, sp^2 -hibriti yapmış, bir yalnız çift ve boş bir p-orbital içeren tekli bir temel duruma sahiptir. NHC'lerin geometrisi, singlet elektronik konfigürasyonunu destekleyen bükülmüş sp^2 hibritleşmesi benzeri bir açısal geometridir.



Şekil 1. 7: Karbenlerde eşleşmemiş elektronlar için mümkün olan elektronik konfigürasyonlar ve NHC'lerdeki elektronik kararlılık.

Elektrofilik karakterler sergileyen tipik karbenlerin aksine, NHC'ler önemli kararlılığa sahip elektronca zengin nükleofilik türler olarak bilinir. NHC'lerin bu tür özellikleri,

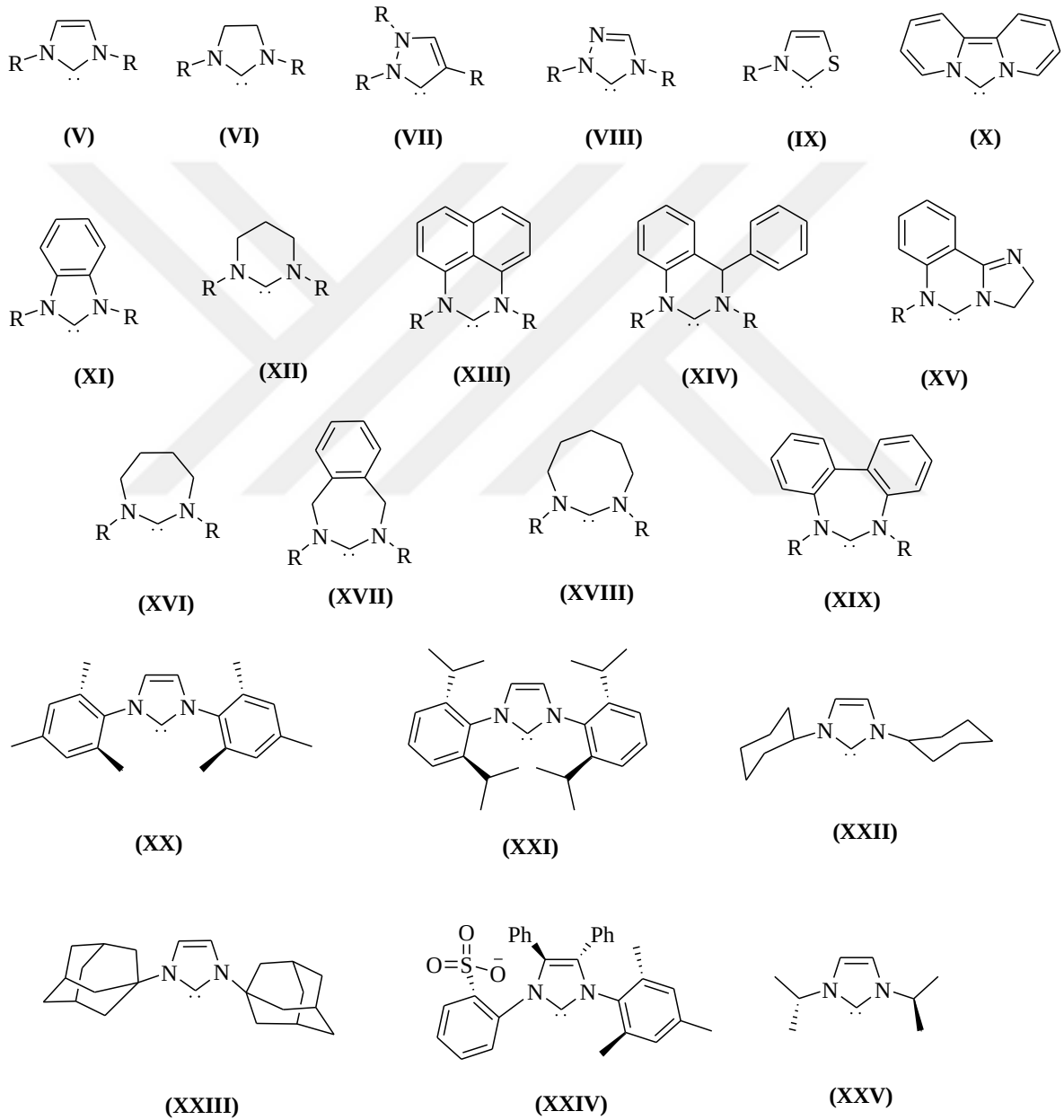
mezomerik ve endüktif etkiler yoluyla karben karbonu ve azot atomları arasındaki elektronların delokalizasyonundan kaynaklanır (Şekil 1.7). Bu kararlılık:

- (1) Komşu azot atomlarının π -elektronları karbenin boş p-orbitaline verilir;
- (2) Elektronegatif azot atomları, karben üzerindeki bağlanmayan σ -elektronlarını çeker. Ayrıca, *N*-süstitüentlerinin reaktif karben merkezini harici atom veya moleküller ile etkileşimlerden koruyarak karbenlerin kinetik kararlılığına katkıda bulunur. Farklı sterik ve elektronik özellikler gösteren organik, organometalik ve malzeme kimyasında çok çeşitli uygulamalarda kullanılan farklı halka üyeli değişik türlerde NHC'ler bildirilmiştir.

Karbenlerin bir dibromometilen ara maddesi olduğu kanıtlandığından beri geleneksel olarak kısa ömürlü bir kimyasal geçiş ara ürünü olarak kabul edilmiştir (Doering ve Hoffmann, 1954, Wanzlick, 1962). 1962'de Alman kimyager Wanzlick, bitişik azot atomları ile 5 üyeli bir halkaya dahil edilmiş iki değerlikli bir karbon atomunun oluşumunu gözlemleyerek, kararlı karbenlerle ilgili oldukça önemli bir çalışma yaptı. Bu türler, elektrofilik karakterdeki bileşiklere karşı yüksek reaktivite göstermiştir (Doering ve Hoffmann, 1954, Wanzlick, 1962). Bu yeni nükleofilik karben sınıfının izolasyonu dimerizasyon nedeniyle başarısız olurken, elektrofilik karbenler azot atomuna bağlı grupların elektron sağlayan gruplarla süstitüsüyonu sonucunda nükleofilik karbenlere dönüşebilirler. İlk yapılan çalışmalarda, karbenler sadece metal kompleksleri ile kararlı hale getirilebilirdi. NHC türlerinin ilk geçiş metali kompleksi, 1968'de iki NHC ligandının bir Hg(II) merkezine koordine edildiği komplekstir. Bu keşfi, 1970'lerde ve 1980'lerde Lappert tarafından NHC-metal kompleksleri üzerinde yapılan kapsamlı bir çalışma izledi (Lappert, 1988, Cardin ve diğ, 1972). İlk kararlı karbenin izolasyonu ve karakterizasyonu 1991'de Arduengo tarafından bildirildi (Lappert, 1988, Cardin ve diğ, 1972). Bu karbende imidazolidin halkası yeterli kinetik ve termodinamik kararlılık sergileyen sterik olarak hacimli adamantil grupları taşımaktaydı. Arduengo'nun bu çalışması dimerizasyon sorununu açıkça çözerek heteroatomlar ve sterik hacimli gruplar ile kararlılığı sağlanmış bir dizi NHC sentezinin önünü açmıştır. Bu çalışmalar sonucunda NHC'ler organometalik kimyada ve birçok organik katalitik reaksiyonda oldukça önemli ligandlar haline gelmiştir (Poater ve diğ, 2008, Denk ve diğ, 1997).

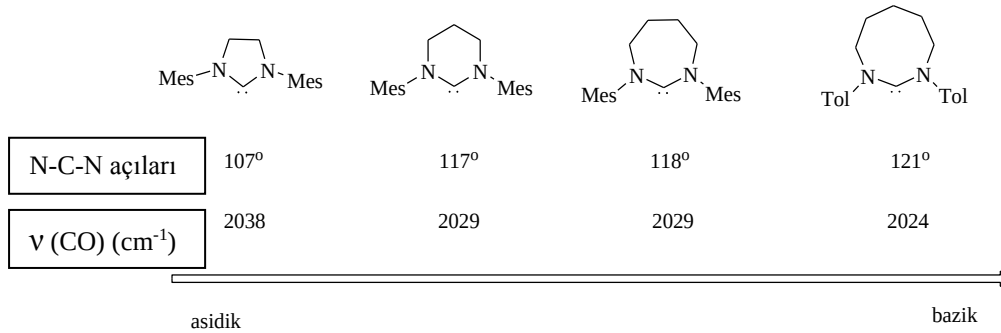
1.3 NHC Türleri:Halka üye sayısı, Halkada taşınan gruplar ve N-gruplar

NHC'lerin yapı iskeletlerini ve elektronik yapılarını ayarlamak için birçok değişiklik yapılmıştır. NHC'lerin bu yapısal ve elektronik değişimlerinde heterosiklik kimya yeni NHC yapılarının tasarımında ve geliştirilmesinde önemli bir rol oynamıştır (Benhamou ve diğ, 2011). Heterosiklik halkadaki değişimler, azot atomuna bağlı grupların değişimi ve halkada fonksiyonel grupların olması gibi her bir bileşenin ayrı ayrı modifikasyonu NHC'lerde çok çeşitli türlerin oluşumuna yol açar.



Şekil 1. 8: Farklı NHC türleri.

Bugüne kadar literatürde bildirilen NHC'lerin büyük çoğunluğu, Şekil 1.8'de (V) ve (VI) olarak gösterilen, iki azot atomlu 5 üyeli bir halka içerir. Bu NHC'ler üzerindeki öncü çalışmalar ve bu türlerin nispeten kolay sentezleri bu tür NHC'lerin daha çok çalışılmasında etkili olmuştur. 5 üyeli halka sistemine dayalı NHC'ler, imidazol (V), imidazolin (VI), pirazol (VII), triazol (VIII), tiyazol (IX) ve bunların aromatik halkalarla (X, XI) birleşimi sonucunda oluşan türlerdir. Son zamanlarda, genişlemiş halkaya sahip NHC'ler (X,XI) katalitik aktiviteyi etkileyecek farklı sterik ve elektronik özellikleri nedeniyle dikkat çekmiştir (Park ve diğ, 2010; Iglesias ve diğ, 2007). Spesifik olarak, halka boyutu veya halka üye sayısı direkt olarak karbenlerin donör kapasitesini ve karben karbonunun etrafındaki sterik etkiyi değiştirir. NHC ligandlarının donör gücü, [(NHC)Rh(CO)₂Cl] komplekslerinin IR spektroskopisi ile yapılan çalışmalarında CO grubunun karşılık gelen karbonil germe titreşimlerinin değerleri ile belirlenmiştir (Lu ve diğ, 2011; Khramov ve diğ, 2007). NHC'lerin güçlü donör yeteneği, metalin elektron yoğunluğunu artırır. Bu da π -geri bağlanması yoluyla M-CO bağının güçlenmesine neden olur ve sonuç olarak, $\nu(\text{CO})$ değerlerinde düşüş gözlenir. Genellikle daha büyük halkalı NHC'ler daha güçlü elektron donörleri olarak bilinirken, 5 üyeli NHC sistemlerinin çoğu daha asidik (donör gücü daha az) olarak tanımlanır. Bu ölçüm tekniği aynı zamanda bilinen fosfin ligandlarının çoğuna kıyasla NHC'lerin daha yüksek σ -donör gücüne sahip olduğunu göstermektedir (Chianese ve diğ, 2004). NHC'lerde karben merkezi üzerindeki sterik etki, azot atomuna bağlı süstituentleri karben karbonuna doğru daha yakına yönlendiren genişletilmiş halka yapısındaki NHC'lerde N-C-N bağ açısı büyüdükçe sterik etki büyür (Lu ve diğ, 2011; Teng ve diğ, 2018). Bu durum yüksek düzeyde benzersiz koordinasyona, etkili kararlılığa ve alışılmışın dışındaki bir yüksek aktiviteye yol açar.



Şekil 1.9: [(NHC)Rh(COD)Cl] kompleksinde N-C-N bağ açıları ve NHC nin 5, 6, 7 ve 8 üyeli olduğu durumda [(NHC)Rh(CO)₂Cl] kompleksindeki CO ligandının IR gerilim

frekansları (Scarborough ve diğ, 2009). Bunlara bağı olarak değışik halka üye sayısına sahip NHC'lerin elektron donör eğilimi.

Karben halkasının doymunluğı karbenlerin kararlılığına, metal ile koordinasyonunda ve katalizde aktif olmasını sağılar. Genelde, doymamış imidazol-2-iliden (1) 6π -elektronlu aromatik sisteme sahiptir (Boehme ve Frenking, 1996; Heinemann ve diğ, 1996). Elektronca daha zengin NHC'ler elde etmek aromatik halkayı büyüterek (Annülasyon) mümkün olabilir (Arduengo ve Iconaru, 2009). Annülasyon, karbenin stabilitesini önemli ölçüde etkiler ve karbenin elektronik özelliklerinin ayarlanmasında ve sonuç olarak metal-ligand eşleşmesinde kullanılabilir (Glorius ve diğ, 2002; Tu ve diğ, 2009). Öte yandan, doymuş karbenler, doymamış analoglarından daha fazla elektron vericidir. NHC'lerin bu kadar yüksek bazıklığı, rutenyum bazlı metatez katalizörlerinin aktivitesini destekleyebileceğı (Scholl ve diğ, 1999; Bielawski ve Grubbs, 2000) ve paladyum ve demir kompleksleri ile katalizlenen çapraz eşleşme reaksiyonlarında katalitik aktiviteyi ve ürün seçiciliğini değıştirebileceğı bulunmuştur (Mayr ve diğ, 2004; Hatakeyama ve diğ, 2009). Daha büyükhalka üyeli NHC'ler söz konusu olduğunda, doymuş omurga yapısı, N-sübstitüentlerin kısıtlamalarına bağı olarak makul derecede burulmaya veya bükülmeye sahiptir. Düzlemdeki bu sapma, NHC-metal komplekslerinin stabilitesini ve katalitik özelliklerini değıştiren uzaysal etkiye sahip olacaktır.

Başlangıçta sterik blokajlar olarak kullanılan α -amino sübstitüentler, yüksek reaktif karben merkezine sahip NHC türlerini kararlı kılmada önemli bir rol oynar. Değışik yapıdaki pek çok sayıda N-sübstitüentler ile modifiye edilmiş NHC ler Şekil 1.8'de sunulmuştur (16–21). Ek olarak, N-sübstitüentlerinin modifikasyonu, NHC'lerin nükleofilikliğini ve Lewis bazıklığını (Levens ve diğ, 2016) belirler ve katalitik verimliliğı stereokimya, seçicilik ve reaksiyon hızlarının artışı ile büyük ölçüde etkiler (Mahatthananchai ve Bode, 2012; Collett ve diğ, 2015). NHC'lerde azot atomu üzerinde elektron çeken grupların olması, NHC'lerin π -alıcı karakterlerini büyütür ve ardından, π -geri bağlanması ile metalden NHC'ye elektron aktarımı gerçekleşir. Bu π -geri bağlanması komplekslerin katalitik reaksiyonlardaki seçiciliğine etki edecektir (Alcarazo ve diğ, 2010; Koto ve diğ, 2017). Simetrik-asimetrik NHC'ler N-sübstitüentlerin farklı olması sonucunda elde edilmiş olup pek çok uygulamada kullanılmıştır (Jacques ve diğ, 2014; Paradiso ve diğ, 2017). Bu nedenle, NHC'lerin modifikasyonunda sınır olmamakla beraber farklı türden yeni NHC türlerinin sentezi ve uygulamaları ile ilgili çalışmalar hızla devam etmektedir.

1.4 Metal-NHC Kompleksleri ve Organik Reaksiyonlarda Katalizör Olarak Kullanımı

1.4.1 NHC-Geçiş metal komplekslerinin tarihçesi

Yukarıda bahsedilen üstün özelliklerle NHC'ler, geçiş metalli koordinasyon kimyasında vazgeçilmez ligandlar olarak ortaya çıkmıştır. 1968'de NHC-Hg(II) kompleksi üzerindeki öncü çalışmalardan bu yana (Wanzlick ve Schönherr, 1968), diğer araştırmacılar tarafından neredeyse tüm geçiş metalleri ile çok sayıda NHC-metal kompleksi sentezlemek için kapsamlı çalışmalar yapılmıştır (Diez-Gonzalez ve diğ, 2009; Lin ve diğ, 2009). Kalıtsal olarak sp^2 -hibriti yapmış bir karbon üzerindeki ortaklanmamış electron çiftine sahip NHC'lerin doğal olarak güçlü σ -donör yeteneği, metal merkezlerine olağanüstü bağlanma afiniteleri sağlar. Buna ek olarak, hem karben p-orbitaline π -geri bağlaması ile electron transferi hem de karben p-orbitalinden π -verici olarak metale electron transferi metal-ligand bağlanmasına katkıda bulunur (Hu veditğ, 2004; Jacobsen veditğ, 2006). Sonuç olarak metal merkezi ile NHC ligandı arasında temel olarak oldukça kararlı bir bağ oluşur. NHC'lerin yapmış olduğu kompleksler genellikle analogları olan fosfin komplekslerinden daha yüksek kararlılığa sahiptirler. NHC'ler genellikle metal merkezi etrafında büyük bir sterik etki yaratan veya sahip olan ligandlar olarak Kabul edilir. NHC'lerin sterik özellikleri oldukça anizotropiktir. Metal-karben bağı etrafında dönme diğeri hacimli ligandlarla etkileşmeyi en aza indirir. NHC ve fosfin ligandlarının sterik hacimleri veya etkileri büyük ölçüde farklılık gösterir; burada NHC fosfinlere kıyasla metal merkezi çevresinde daha fazla sterik bir hacim yaratır (Diez-Gonzalez ve Nolan, 2007; Clavier ve Nolan, 2010).

NHC'lerin kolay modifikasyonu, NHC ligandlarını daha çekici hale getirerek elde edilen organometalik komplekslerin katalitik özelliklerinin ince ayarlanmasını sağlar. Mevcut karbenlerin çoğı izole edilecek kadar kararlıdır. Böylece serbest NHC ler doğrudan NHC-metal kompleksleri elde etmek için kullanılırlar.

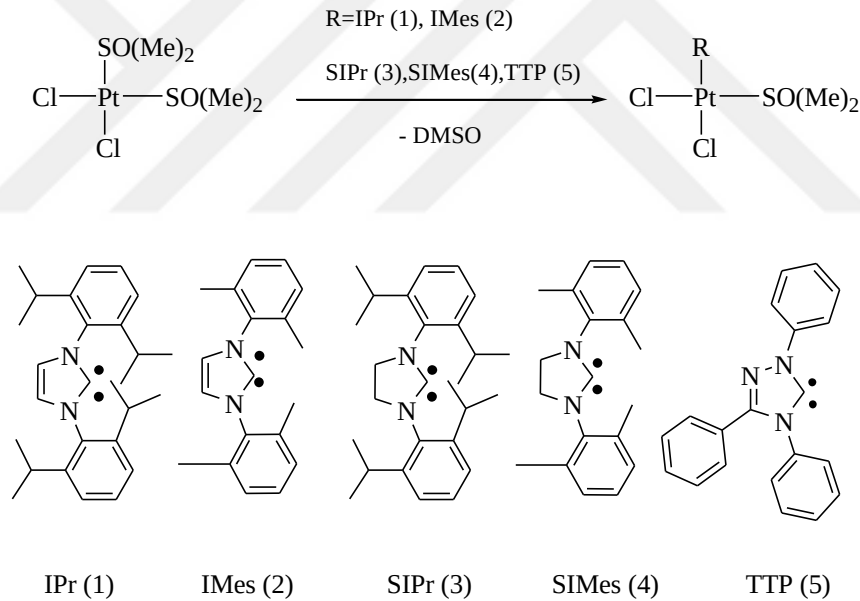
Bilinen NHC-metal kompleksleri içerisinde rutenyum kompleksleri en çok sentezlenen ve çalışlandır. Grubbs'ın metatez katalizörleri bu alanda önde gelen Ru-NHC kompleks türleridir. İridyum, rodyum, paladyum, gümüş ve bakır da NHC bazlı organometalik kompleksler için popüler metallerdir.

Metal-NHC kompleksleri:

- 1- Serbest NHC'lerin uygun geçiş metal öncülleri ile reaksiyonu sonucundan,
- 2- ERO (Elektronca zengin olefinlerin) dan,
- 3- Uygun azolyum tuzlarının bir baz varlığında deprotonasyonundan,
- 4- Ag veya Cu gibi metal kompleks veya tuzların transmetalasyonundan sentezlenebilir.

1.4.2 Serbest karbenlerin geçiş metal kompleksleri ile reaksiyonu

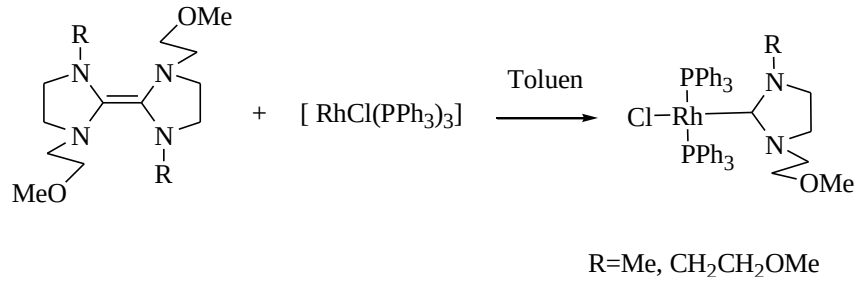
Uygun azolyum tuzlarının bir baz ile etkileştirildikten sonra ele edilen serbest karbenin geçiş metalleri ile etkileştirilmesi sonucunda M-NHC kompleksleri sentezlenebilir. Farklı yapılarıdaki Pt-NHC kompleksleri bu yöntemle sentezlenmiştir (Fantasia ve diğ,2007) (şekil 1.10).



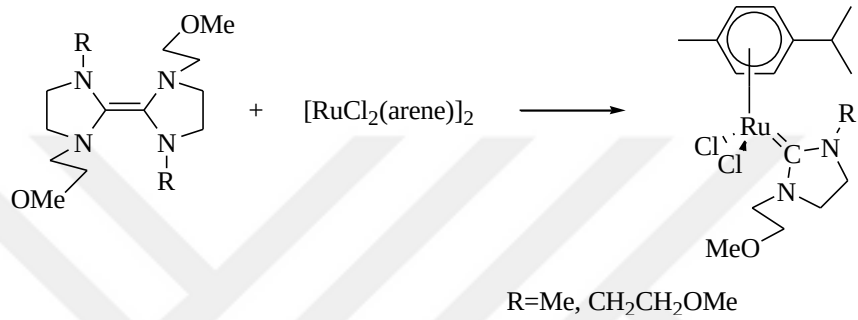
şekil 1.10: Fantasia ve diğ. sentezlediği farklı yapılarıdaki Pt-NHC kompleksleri.

1.4.3 Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi

1997 yılında etinkaya ve arkadaşları ERO'lardan Rh ve Ru-NHC komplekslerini başarı ile sentezleyip komplekslerin yapılarını aydınlatmışlardır (etinkaya ve diğ, 1997)(şekil 1.11, şekil 1.12).



Şekil 1.11: Çetinkaya ve ark. sentezlediği Rh-NHC

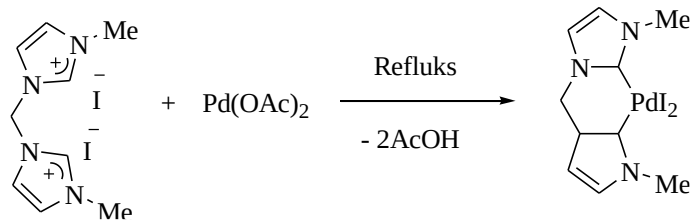


Şekil 1.12: Çetinkaya ve ark. sentezlediği Ru-NHC

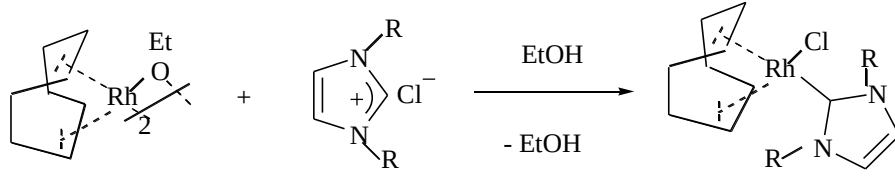
1.4.4 Azolyum tuzlarının deprotonasyonu

NHC-metal komplekslerinin sentezi için kolay ve popüler bir yol olan bir azolyum tuzunun (NHC'nin öncüsü) *in situ* şartlarında deprotone edilerek serbest karbenin oluşumu ve ardından bir geçiş metali ile bu serbest karbenin reaksiyonunu içeren sentezdir (Hahn ve Jahnke, 2008).

NHC'leri Pd(OAc)₂ gibi bazik karakterdeki bir metal tuzu ile etkileştirerek Pd-NHC kompleksleri, metal alkoksitler ile etkileştirerek Rh ve Ir-NHC kompleksleri sentezlenmiştir. (Herrmann ve diğ,1995; Köcher ve Herrmann,1997) (Şekil 1.13, Şekil 1.14).



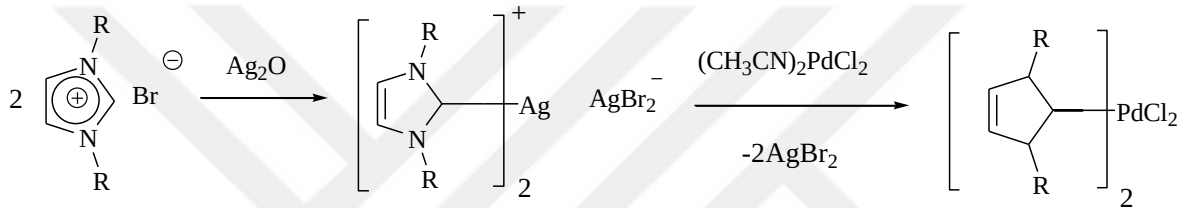
Şekil 1.13: Pd-NHC Kompleksi sentezi.



Şekil 1.14: Rh-NHC Kompleksi sentezi.

1.4.5 Transmetalasyon

Cu-NHC ve Ag-NHC kompleksleri CuX_2 veya Ag_2O gibi öncüllerden sentezlendikten sonra bu Cu-NHC ve Ag-NHC kompleksleri karben transfer ajanı olarak değişik uygun geçiş metali ile etkileştirilmesiyle farklı türden M-NHC komplekslerinin sentezi gerçekleştirilir (Wang ve Lin, 1998) (Şekil 1.15).



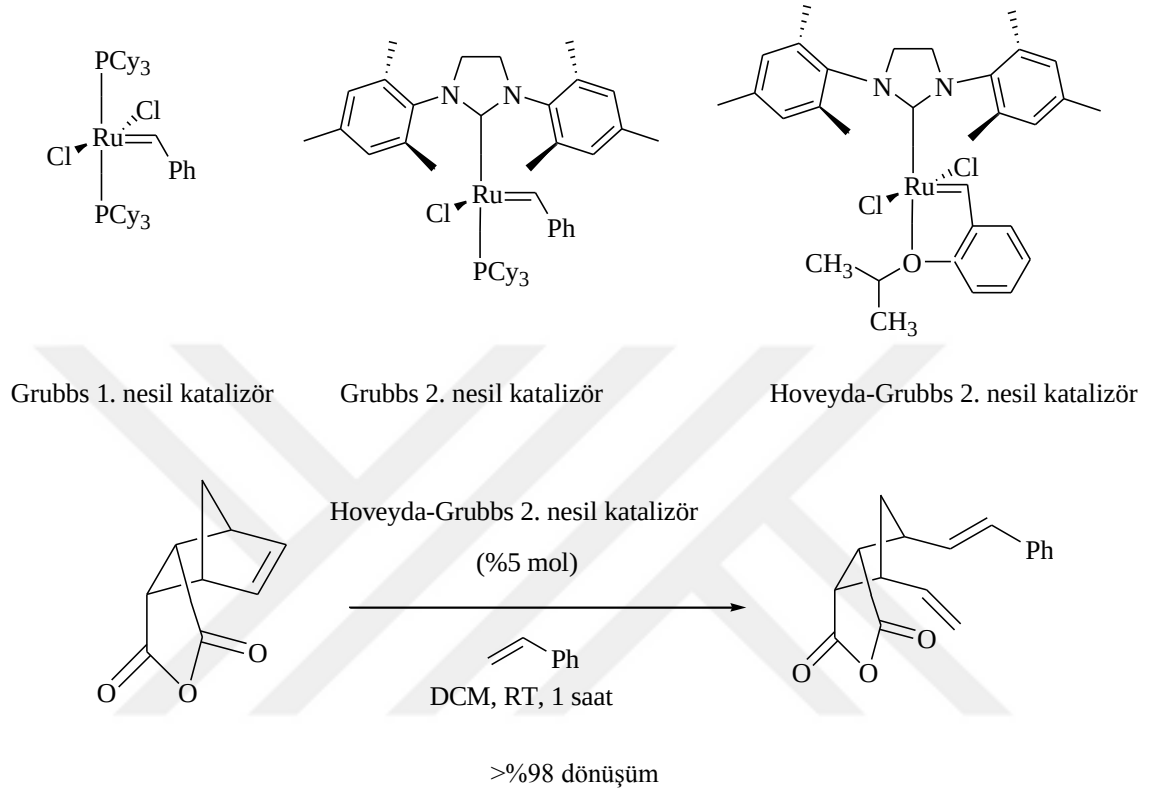
Şekil 1.15 : Gümüş(I) kompleksleri üzerinden ligand değişimi ile farklı metal-NHC komplekslerinin sentezleri.

1.5 Yaygın Olarak Sentezlenen NHC Kompleksleri

NHC-geçiş metali koordinasyonunun çekici özellikleri bu komplekslerin organik, organometalik, malzeme bilimi ve tıbbi kimyada geniş uygulamalarına yol açmıştır (Iglesias ve diğ, 2009; Ye ve diğ, 2018). NHC-geçiş metal komplekslerinin en büyük uygulama alanı verimliliği, organik reaksiyonların seçiciliği ve pratikliği arttırmayı amaçlayan homojen organokatalizdir (Herrmann, 2002; Fortman ve Nolan, 2011).

Güçlü metal-ligand bağlanmasından dolayı bu komplekslerin sahip oldukları kararlılık, bu kompleksleri fazla ligand kullanmaya gerek kalmadan etkili nükleofilik katalizörler olarak kullanım olanağı sağlar (Herrman ve diğ, 1995). NHC'nin metal merkezi üzerindeki belirgin sterik ve elektronik etkisi komplekste optimum katalitik aktiviteye yol açar. Katalitik reaksiyonlarda NHC'lerin sağladığı bir başka avantaj ise NHC ligantlarının ekzosiklik azotsüstituentleri nedeniyle, iç metalin koordinasyon küresi içindeki aktif bölgenin daha iyi sterik korumasını sağlar. Metal merkezindeki bu güçlü sterik koruma kalkını çoklu koordinasyon boşluğuna sahip metal merkezine substratın rasgele bağlanmasını engeller. Herrmann ve arkadaşları tarafından yapılan öncü çalışmada Pd-

NHC katalizli Mizroki-Heck reaksiyonunda 0.001% Pd-NHC katalizörü ile çapraz eşleşmiş ürünleri oldukça iyi verimler ile elde etmişlerdir (Herrman ve diğ, 1995). Bu çalışmadan sonra pek çok katalitik reaksiyonda farklı M-NHC komplekslerinin aktiviteleri incelenmiştir. Bunlardan bazıları aşağıda Şekil1.16’ da verilmiştir.

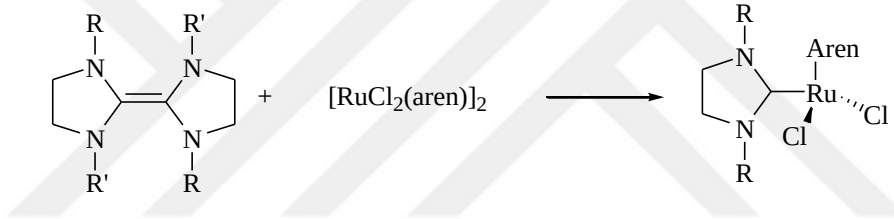


Şekil 1.16: Grubbs katalizörleri ile halka kapama olefin metatezinde kullanılan 2. Nesil Hoveyda-Grubbs katalizörleri.

Rutenyum-NHC komplekslerinin gelişimi ve katalizör olarak kullanımı organik sentezde C-C çift bağlarının oluşumu için güçlü bir araç olarak olefin metatezinde muazzam ilerlemeye olanak sağlamıştır. Bu katalizörler diğer katalizörlere göre oldukça düşük konsantrasyonlarda bile çapraz metatezde (Luo ve diğ, 2016; Engl ve diğ, 2016) halka kapama metatezinde (Seiders ve diğ, 2001; Higman ve diğ, 2018) ve halka açma metatez polimerizasyon reaksiyonlarında (Brown ve diğ, 2015; Vasiuta ve diğ, 2018), inanılmaz derecede aktiftirler. Bu alandaki en popüler katalizörler Grubbs katalizörleri olarak bilinen rutenyum alkiliden kompleksleridir. Bu kompleks bir tane nötr fosfin ve NHC ligandı içeren bir komplekstir. Sadece trisikloheksilfosfin (PCy₃) ligandlarına sahip olan birinci nesil Grubbs katalizörü ile karşılaştırıldığında, bir NHC ligandı ile daha kararlı olan ikinci nesil Grubbs katalizörü yüksek termal kararlılık, fonksiyonel grup toleransı ve kayda değer

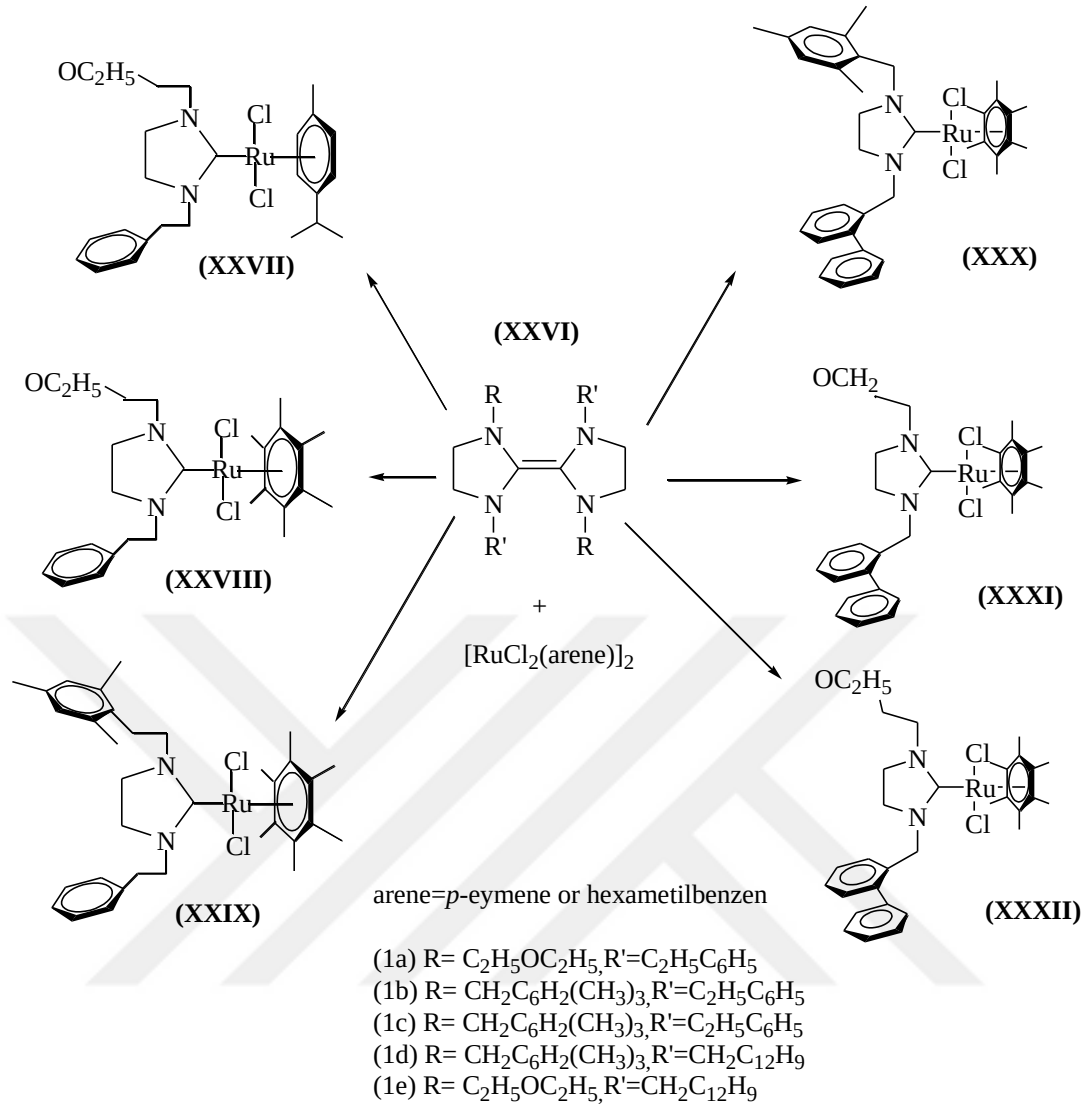
ölçüde geliştirilmiş katalitik verimlilik ve reaktivite sergiler. Bu özellikler metatez reaksiyonları için daha geniş bir substrat toleransı sağlar (Scholl ve diğ, 1999; Samojlowicz ve diğ, 2009; Vougioukalakis ve Grubbs, 2010). Bu üstün performans π -asidik olefinler için rutenyum merkezine bağlanan NHC'nin artan afinitesine ve alakalı olarak fosfinlerin afinitesine atfedilmiştir (Sanford ve diğ, 2001). Grubbs katalizöründe ikinci fosfin ligandının bidendat alkiliden kompleksi oluşturmak için süstitüsüyonu daha yüksek termal kararlılık gösteren Hoveyda-Grubbs katalizörlerini verir (Kingsbury ve diğ, 1999; Hale ve diğ, 2003). Son çalışmalar ile tetra-süstitüye karbon-karbon bağlarının zorlu oluşumunu gerçekleştirebilen rutenyum katalizörleri geliştirilmiştir (Berlin ve diğ, 2007; Stewart ve diğ, 2007).

Özdemir ve ark.ları değişik yapılarıdaki Ru-NHC komplekslerini sentezleyerek ketonların transfer hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini incelemiştir (Özdemir ve diğ, 2005) (Şekil 1.17).



Şekil 1.17: Hidrojen transfer reaksiyonunda kullanılan Ru-NHC kompleksleri.

1,3-dialkilimidazolin-2-iliden başlangıç malzemelerinden altı rutenyum-karben kompleksi sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Özdemir ve diğ,2005)(Şekil1.18).

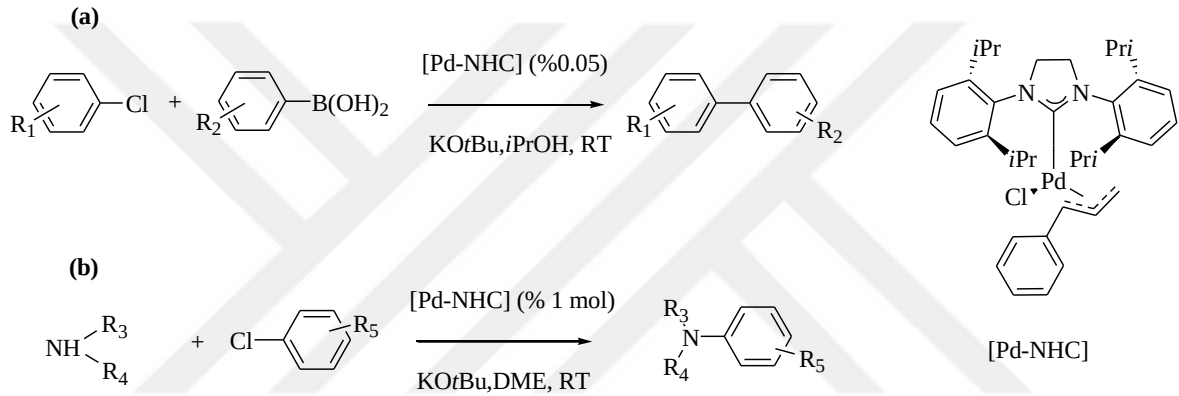


Şekil 1.18: Özdemir ve diğ. sentezlediği rutenyum-karben kompleksleri.

Paladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları, ılımlı reaksiyon koşulları altında C-C ve C-N bağları oluşturmak için çok yönlü ve güçlü bir sentetik yöntemdir (Würtz ve Glorius, 2008; Fortman ve Nolan, 2011; Valente ve diğ, 2012; Froese ve diğ, 2017). Bu karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağ oluşum tepkimelerinde NHC'lerin elektronik ve sterik özellikleri, katalitik reaksiyonun çeşitli adımlarında iyileştirmelere yol açar. Güçlü σ -verici karben katalitik olarak aktif ve elektronca zengin bir metal merkezinin oluşumuna yol açar ve bu metal merkezinin substratlardaki karbon-halojen bağlarına oksidatif katılımını kolaylaştırır. Ayrıca NHC'lerin büyük sterik hacimleri redüktif eliminasyon reaksiyonlarını kolaylaştırır. Bunlara ilave olarak NHC'lerin sterik ve elektronik özellikleri koordinasyonca doymamış düşük yükseltgenme basamağına sahip Mⁿ aktif katalizörünü

kararlı kılarak siyah palladyum gibi çapraz eşleşme reaksiyonlarında istenmeyen ve büyük bir problem olan türün oluşmamasında oldukça önemli bir rol oynar.

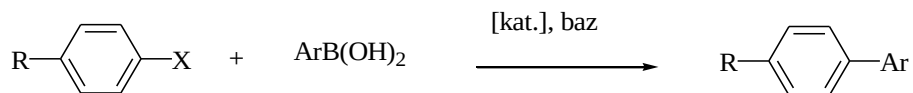
Farklı türden NHC-metal kompleksleri hazırlanarak Heck (Selvakumar ve diğ, 2002; Liao ve diğ, 2007; Yaşar ve diğ, 2010), Negishi (Hadei ve diğ, 2005; Çalimsız ve diğ, 2010) Suzuki-Miyaura (O'Brien ve diğ, 2006; Takeda ve diğ, 2014; Yaşar ve diğ, 2015), Buchwald-Hartwig aminasyonu (Stauffer ve diğ, 2000; Marion ve diğ, 2006), Kumada-Tamao-Corriu (Organ ve diğ, 2006; Hartmann ve diğ, 2009), Sonogashira reaksiyonları (Caddick ve diğ, 2001; Eckhardt ve Fu, 2003; Boubakri ve diğ, 2018) dahil olmak üzere, pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılmıştır.



Şekil 1.19: (a) Pd-NHC katalizli Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme,

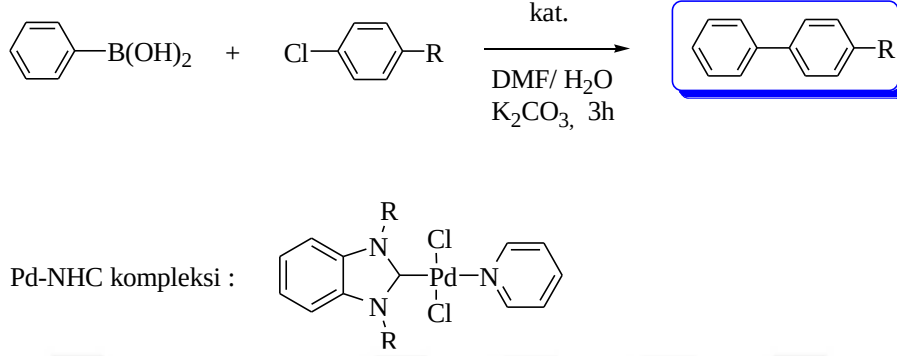
(b) Buchwal-Hartwing aminasyon reaksiyonları

Aril halojenürlerin boranik asitlerle paladyum katalizli Suzuki-Miyaura reaksiyonu, C-C bağlarını oluşturmak için en etkili yöntemlerden biridir (Miyaura ve Suzuki, 1995) (Şekil 1.20). Suzuki reaksiyonunun toksik olmayan ve termal olarak hava ve neme dayanıklı olan boranik asitlerin zararsız doğası, çevresel olarak daha güvenli olması, ticari olarak kolay bulunması, reaksiyonun ılımlı şartlar altında gerçekleştirilebilmesi gibi avantajları vardır.



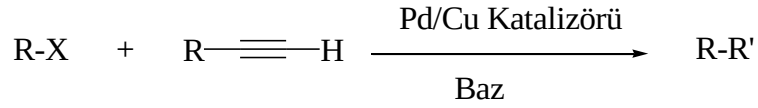
Şekil 1.20: Suzuki-Miyaura reaksiyonu

Yaşar ve ark'ları sentezlediği bir çok Pd-NHC komplekslerinin aril halojenürlerin boronik asitler ile Suzuki-Miyaura Çapraz eşleşme reaksiyonlarındaki aktivitelerini incelemişlerdir. (Yaşar ve diğ, vd. 2015) (Şekil 1.21).



Şekil 1.21: Yaşar ve ark. sentezlediği Pd-NHC katalizli Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu

İlk kez Sonogashira ve ark. 1975'te, aril-alkinlerden konjuge eninlerin hazırlanmasına yönelik bir reaksiyon bildirmişlerdir (Sonogashira ve diğ, 1975) (Şekil 1.22).



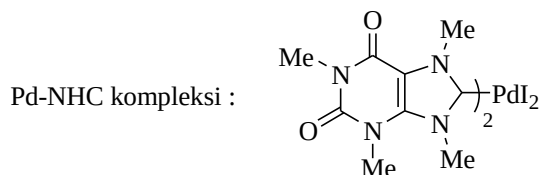
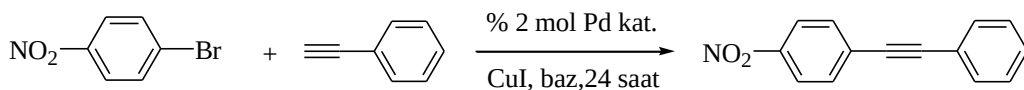
X = I, Br, Cl

R = Aril, vinil, heteroaril R' = Alkenil, aril, alkil, SiR₃

Şekil 1.22: Sonogashira eşleşme reaksiyonu.

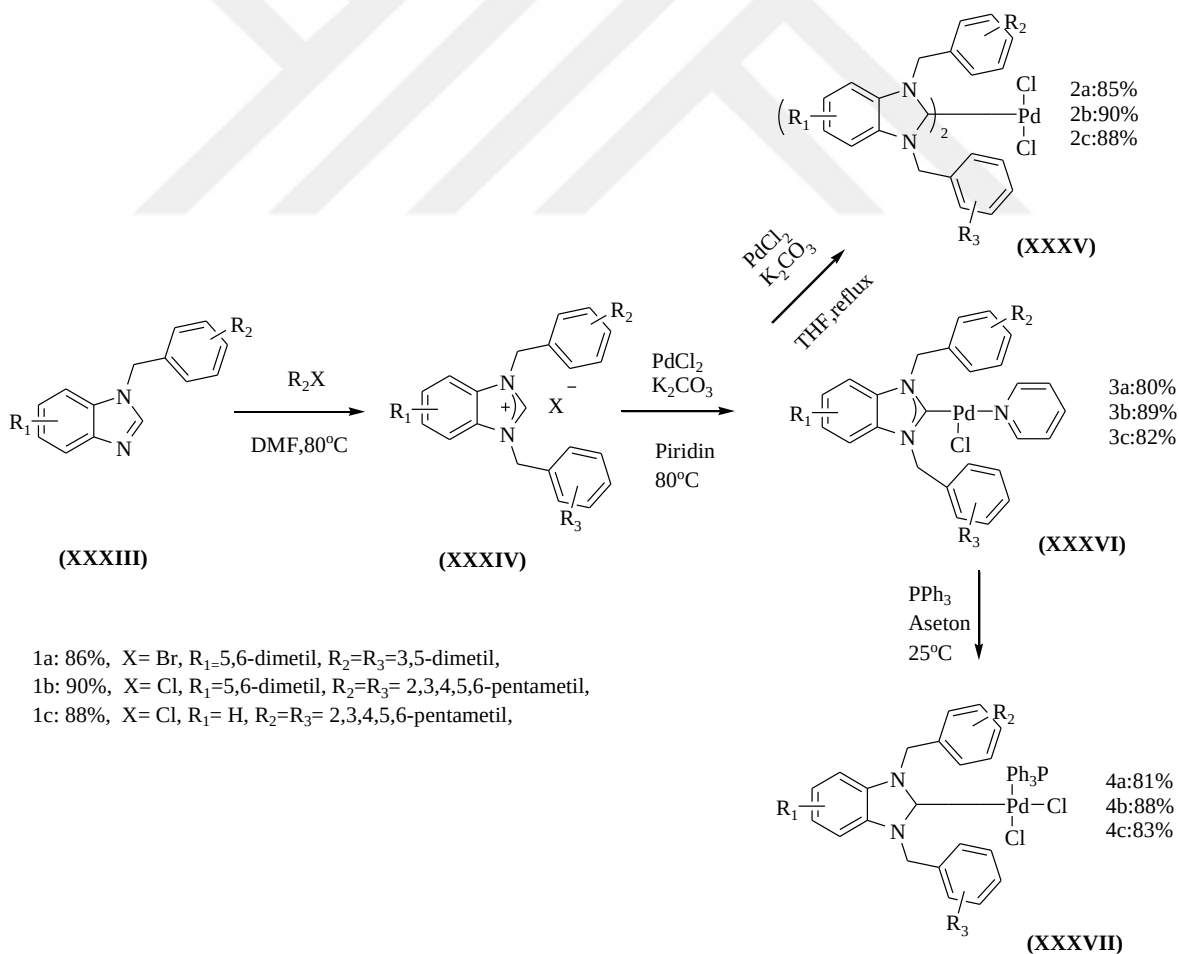
Genel olarak Sonogashira reaksiyonunda, iyi bir verim elde etmek için çözücü olarak bir amin ve bir paladyum kompleksinin yanı sıra bakır iyodürün katalitik bir miktarı varlığında gerçekleştirilir (Sonogashira, 1991).

Luo ve arkadaşları bis-Pd-NHC kompleksini sentezleyerek bu komplekslerin Sonogashira eşleşme reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (Luo ve diğ, 2011) (Şekil 1.23).



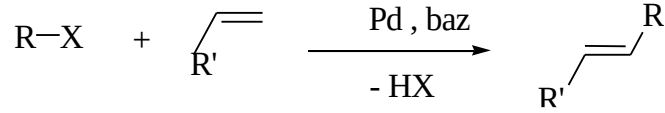
Şekil 1.23: Luo ve ark.'nın sentezlediği bis-Pd-NHC komplekslerinin Sonogashira eşleşme reaksiyonu.

Boubakri ve ark.'larının 2017 yılında yapmış olduğu bir çalışmada yeni bir seri benzimidazol bazlı paladyum NHC kompleksleri sentezlenmiş, bu paladyum kompleksleri, Suzuki-Miyaura ve Sonogashira çapraz birleştirme reaksiyonlarında ön katalizör olarak kullanılmış ve katalitik özellikleri test edilmiştir (Boubakri ve diğ., 2017)(Şekil 1.24).



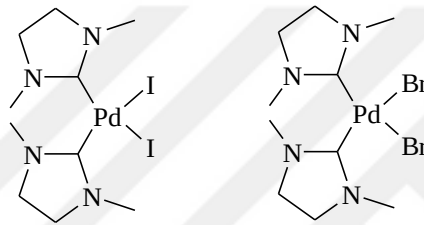
Şekil 1.24: Pd(II)-NHC kompleksinin sentezi.

Mizoroki-Heck reaksiyonları C-C kenetlenme reaksiyonları arasındaki en önemli ve en yaygın reaksiyonlardan biridir. Heck reaksiyonu ılımlı reaksiyon koşulları, reaktiflerin düşük toksisitesi ve maaliyeti nedeniyle ilgi çekicidir (Heck ve Nolley, 1972) (Şekil 1.25).



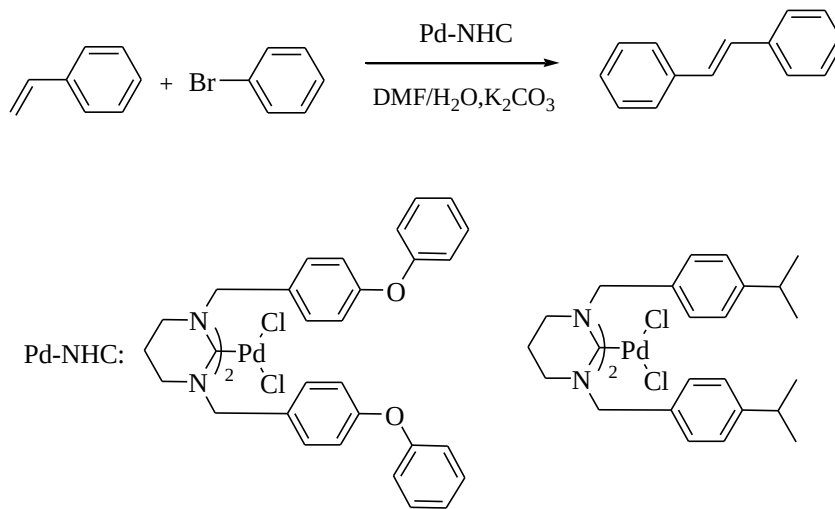
Şekil 1.25 : Heck reaksiyonunun genel gösterimi.

İlk kez Herrman 1995'te Pd-NHC komplekslerini Heck reaksiyonunda katalizör olarak kullanarak başarılı sonuçlar elde etmiştir (Şekil 1.26).



Şekil 1.26 : Herrman'ın Heck eşleşme reaksiyonunda kullandığı Pd-NHC kompleksleri.

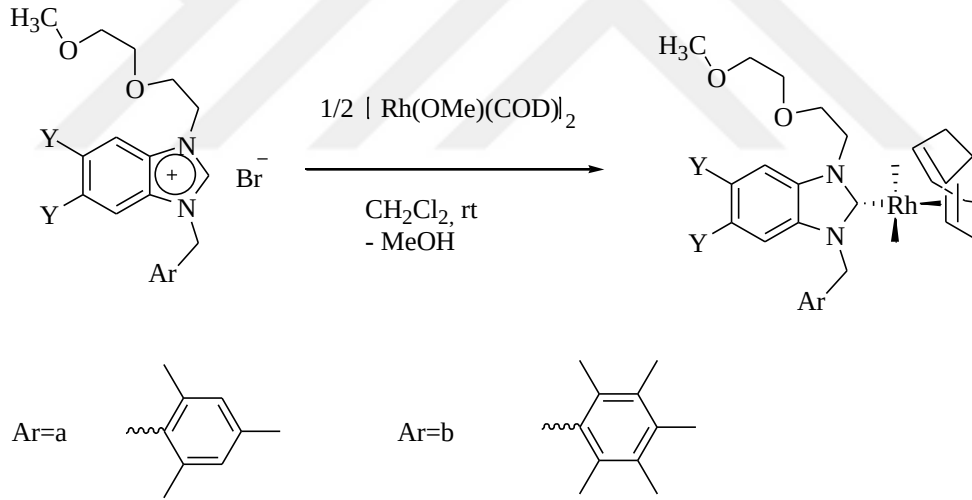
Özdemir ve ark.'ları tetrahidropirimidinyum tuzlarını Pd(OAc)₂ ile etkileştirerek sentezledikleri Pd-NHC komplekslerinin Heck reaksiyonundaki aktivitelerinin incelemişler ve bu katalizörlerle başarılı sonuçlar elde etmişlerdir (Özdemir ve diğ., 2010) (Şekil 1.27).



Şekil 1.27: Özdemir ve ark. sentezlediği Pd-NHC komplekslerinin Heck reaksiyonu.

Hızla gelişen ve araştırılan bir diğer araştırma alanı ise asimetrik katalizde kullanılan kiral NHC-geçiş metal komplekslerinin sentezidir (Cesar ve diğ, 2004; Wang ve diğ, 2012). Kiral çevreye sahip katalitik olarak aktif metal merkezlerinin oluşturulması için NHC temelli ligantların iyi bir şekilde dizayn edilmesi gerekmektedir. Bu tür katalizörler ile katalizlenen reaksiyonlar sonucunda yüksek enantiyoseçicilikle ürünler elde edilir. Ir-NHC katalizli alkenlerin hidrojenasyonu uzun yıllardan beri bilinen ve fonksiyonel olmayan olefin ve enollerin indirgenmesinde başarılı sonuçlar vermiştir (Powell ve diğ, 2001; Metallinos ve Du, 2009). Rh-NHC katalizli ketonların hidrosilasyonu reaksiyonu ılımlı reaksiyon şartlarında daha az yan ürün oluşumu ile değişik fonksiyonel ketonları indirgeyerek silil grubu ile korunan ürünlerin oluşumunda güvenli ve oldukça kullanışlı bir reaksiyondur (Gade ve diğ, 2004; Xu ve diğ, 2007).

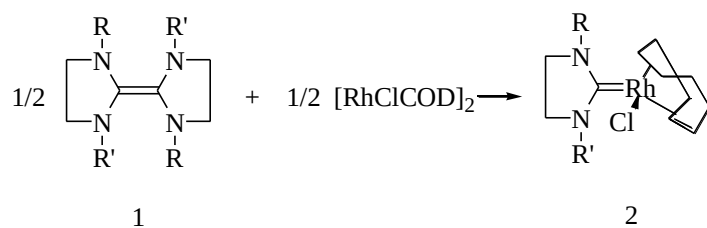
Gülcemal ve ark.'ları sentezledikleri Rh-NHC kompleksinin yapısını X-ışını spektroskopisi ile aydınlatmış ve transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki aktivitesini incelemişlerdir (Gülcemal ve diğ,2011) (Şekil 1.28).



Şekil 1.28: Rh(I) -NHC kompleksinin sentezi.

Rodyum(I) fosfan kompleksleri, olefinlerin hidroformilasyonunda katalizör olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Hermann ve Köcher, 1997).

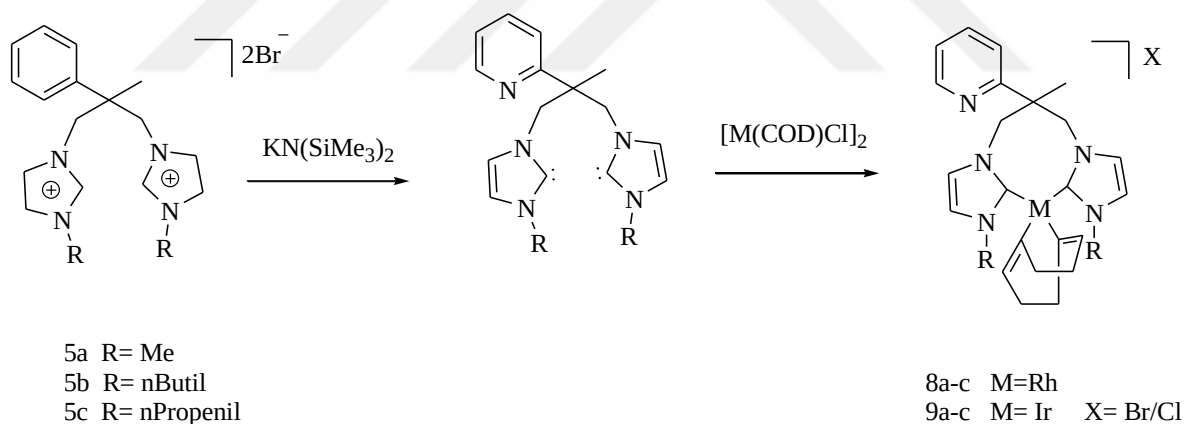
Özdemir ve grubu tarafından 1,3-dialkilimidazol-2-iliden başlangıç NHC öncülünden dört rodyum-karben kompleksi sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen bu Rh-NHC komplekslerinin düşük katalizör yüklemesiyle bile fenilboranik asidin aldehitlere katılımı reaksiyonlarında aktif katalizörler olduğu kanıtlanmıştır (Özdemir ve diğ, 2004) (Şekil 1.29).



- a: R = R' = CH₂C₆H₂Me₃-2,4,6
 b: R = R' = CH₂C₆H₂(OMe)₃-3,4,5
 c: R = R' = C₅H₉
 d: R = CH₂CH₂OMe, R' = CH₂C₆H₂(OMe)₃-3,4,5

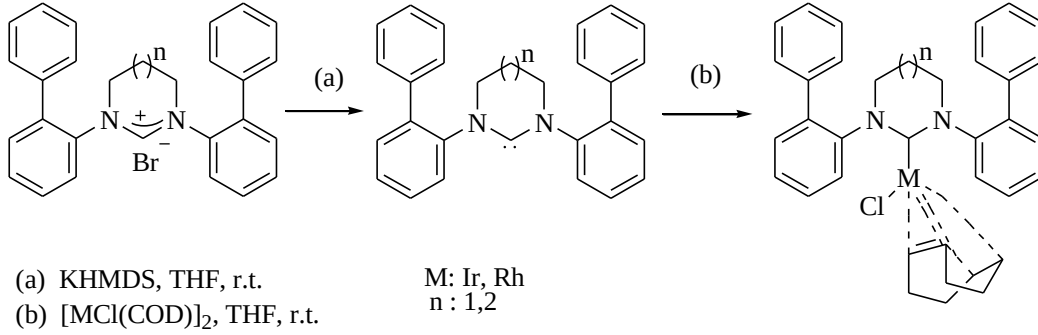
Şekil 1.29: Özdemir ve diğ. tarafından sentezlenen rodyum-karben kompleksi.

Yaşar ve arkadaşları 2011 yılında sentezleyip yapılarını karakterize ettiği bir seri iridyum kompleksini ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki aktivitelerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar sentezlenen Ir-NHC komplekslerinin ketonların transfer hidrojenasyonunda oldukça aktif katalizörler olduğunu göstermiştir (Yaşar ve diğ, 2011) (Şekil 1.30).



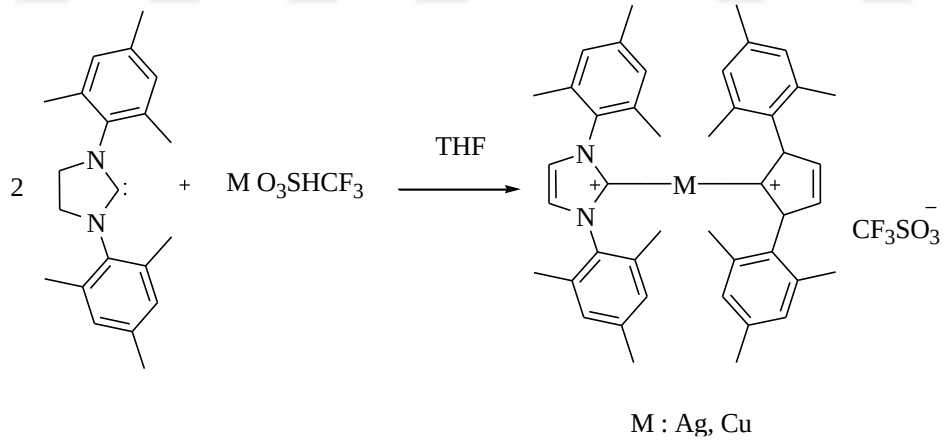
Şekil 1.30: Yaşar ve ark. Sentezlediği Ir ve Rh-NHC kompleksleri.

Karaca ve ark. genişletilmiş halka Ir ve Rh-NHC komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir (Karaca ve diğ, 2017) (Şekil 1.30) .



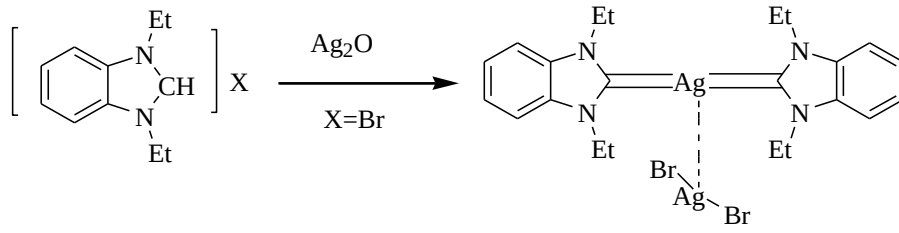
Şekil 1.31: Karaca ve ark. sentezlediği Ir ve Rh-NHC kompleksleri.

İlk homoleptik gümüş (I) karben kompleksini Arduengo ilk serbest NHC'yi 1991'de izole ettikten iki yıl sonra sentezlemiştir (Arduengo ve diğ, 1993) (Şekil 1.43). Son zamanlarda, gümüş karben komplekslerinin karben transfer reaktifleri olarak kullanımının diğer geçiş metali karben komplekslerinin sentezi için etkili bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır (Pytkowicz ve diğ, 2001; Simons ve diğ, 2003) (Şekil 1.32).



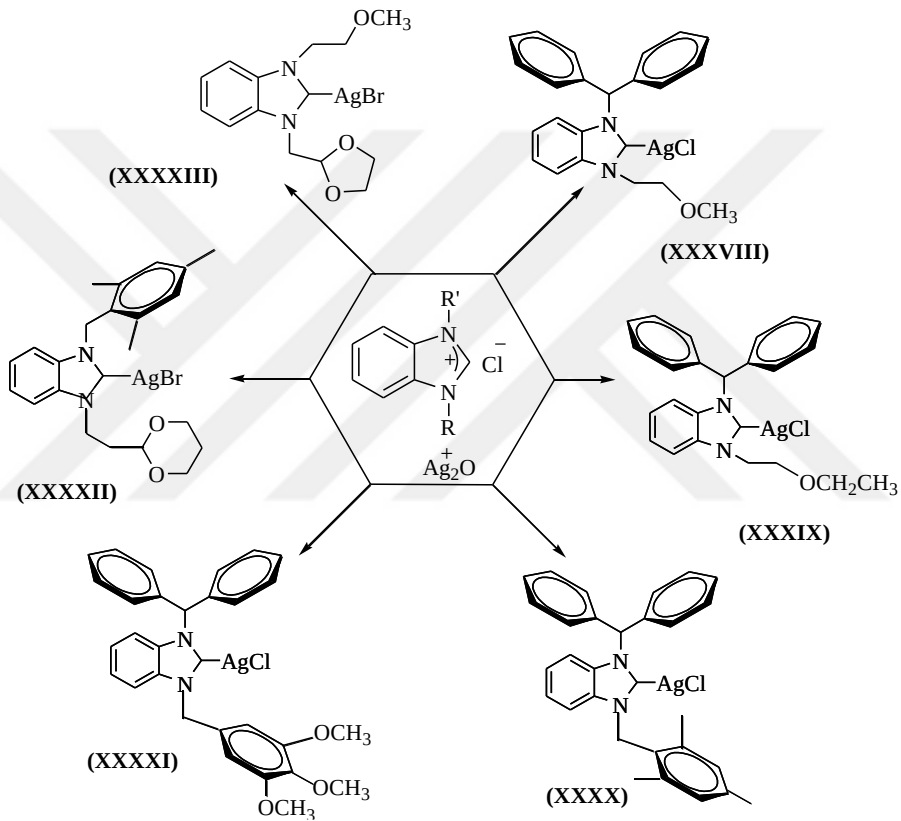
Şekil 1.32: Gümüş karben komplekslerinden diğer geçiş metali karben komplekslerinin sentezi.

1998 yılında Lin ve arkadaşları tarafından baz olan Ag₂O'in azolyum tuzları ile reaksiyonu sonucunda Ag(I)-NHC kompleksleri sentezlendi (Lin ve Wang, 1998) (Şekil 1.33). Bu çalışma ile Ag(I)-NHC oluşumunu ve bunların transfer ajanı olarak değişik metal-NHC komplekslerinin hazırlanması ilk kez bildirilmiştir.



Şekil 1.33: Ag₂O tekniği ile oluşturulmuş ilk Ag(I)-NHC örneği.

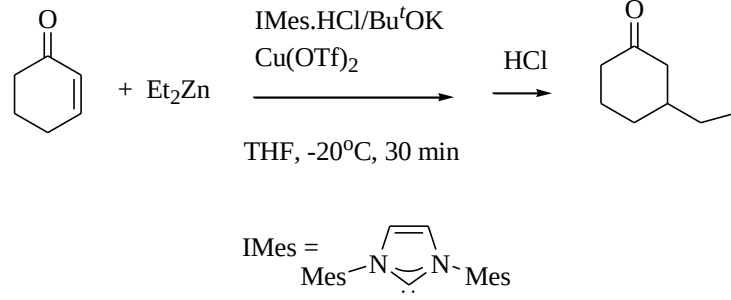
Özdemir ve arkadaşları, 1,3-dialkilbenzimidazolyum tuzları kullanılarak Ag(I)-NHC komplekslerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir (Özdemir ve diğ, 2010) (Şekil 1.34).



Şekil 1.34: Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi.

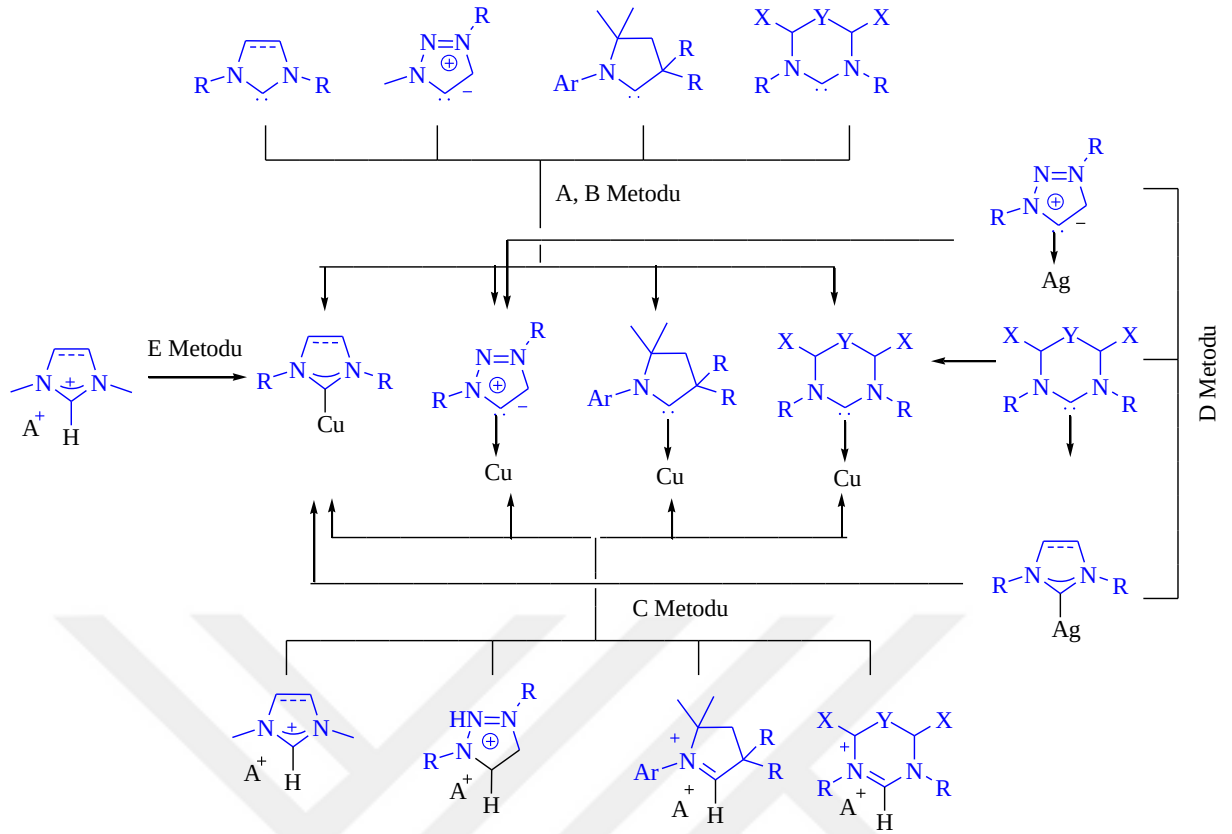
Cu-NHC'ler [Cu(NHC)₂]⁺² kompleksinin izole edilmesinden sonra geçen 28 yıl içerisinde sürekli olarak gelişme göstermektedir. Cu-NHC komplekslerinin yoğun araştırılmasında Cu metalinin diğer metallere göre ucuz ve bulunabilir olması, Cu bileşiklerinin potansiyel katalitik uygulamalarda başarılı olması, Cu'nun rolünün anlaşılması, biyoloji ve tıp alanlarında ilgili komplekslerin sürekli olarak kullanılması önemli etkenlerdir. İlk Cu-NHC kompleksi 1993 yılında Arduengo ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Arduengo ve diğ, 1993). Ancak katalizdeki ilk uygulama 2001 yılında Woodward'ın konjugat ekleme

reaksiyonları üzerindeki çalışmasında bildirilmiştir (Woodward ve Fraser, 2001) (Şekil 1.35).



Şekil 1.35 : Cu-NHC kompleksinin katalitik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanıldığı ilk reaksiyon.

Şema 1.1 de görüldüğü üzere Cu-NHC komplekslerinin sentezinde, yaygın olarak M-NHC komplekslerinin sentezinde kullanılan yöntemlerin kullanıldığı görülmektedir. Bu yöntemler içerisinde en çok kullanılan yöntem azolyum tuzlarının *in situ* şartlarında deprotonasyonu ile elde edilen serbest karbenin uygun Cu öncülleri ile etkileştirilmesidir (Metod C). Bu yöntemle monodentat ve polidentat Cu-NHC kompleksleri NHC öncülü tuz ve bazik karakterdeki Cu₂O nun su veya aseton içerisinde etkileştirilmesi ile elde edilmektedir. Bununla beraber Ag-NHC komplekslerinin transmetalasyon ajanı olarak kullanıldığı metod D de sıklıkla Cu-NHC lerin sentezinde kullanılmaktadır. Bu iki yöntemin işe yaramadığı durumlarda NHC öncüllerinin bir baz ile etkileştirilerek oluşturulan serbest karbenin bakır metali veya tuzları ile etkileştirilmesi sonucunda Cu-NHC kompleksleri sentezlenir (Metod A ve B).

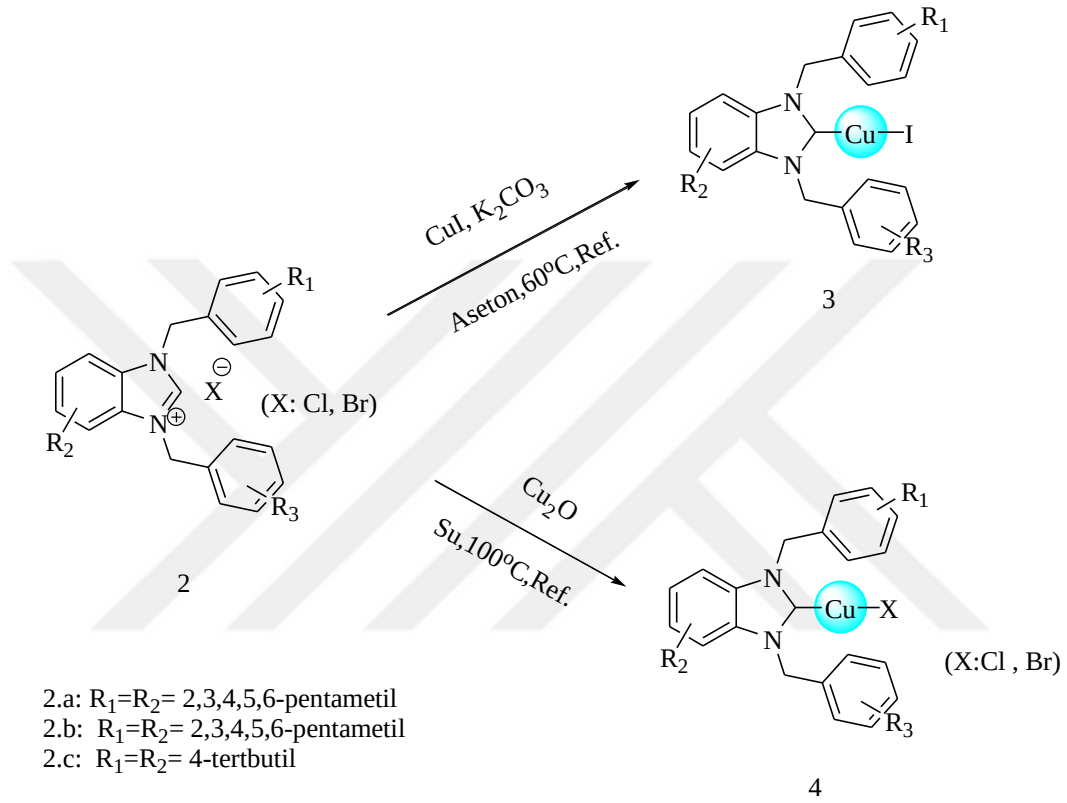


Şema 1.1: Cu-NHC komplekslerinin genel sentez yöntemleri.

Cu-NHC kompleksleri artan kararlılık, katalitik olarak aktiflik ve düşük fiyatlarından ötürü ekonomik olarak karlılık sunmaktadır (Diez-Gonzalez ve Nolan, 2007; Diez-Gonzalez ve diğ, 2009; Egbert ve diğ, 2013; Yang ve diğ, 2018). Cu katalizörleri asimetrik nükleofilik katılım reaksiyonlarında genellikle zor organolityum, magnezyum veya çinko rekatifleri gibi kararlı olmayan nükleofillerde kullanılmaktadır (Gade ve diğ, 2004; Xu ve diğ, 2007). Hoveyda ve arkadaşları pek çok Cu-NHC katalizli asimetrik alilik katılım reaksiyonlarını oldukça fazla çalışmışlardır. Bu çalışmalarda kiral Cu-NHC kompleksleri in situ şartlarında ilgili gümüş analoglardan ve bakır tuzlarından transmetalasyon ile sentezlenmiştir. Bu kiral NHC katalizörleri aril ve alkil çinko, Grignard veya vinilaliminyum reaktifleri gibi pek çok alkilleyici reaktif ile ilgili alil ürünleri bölgesel ve kimyasal seçicilik ile yüksek verimlerle sentezlemede kullanılmıştır (Kacprzynski ve diğ, 2007; Gao ve Hoveyda, 2010). Cu-NHC katalizli asimetrik alilik sübstitüsyon reaksiyonu elde edilen mükemmel aktivite ve seçicilikten ötürü en çok gelişim gösteren reaksiyonlardan biridir (Alexakis ve diğ, 2008; Jung ve Hocayda, 2012; Gao ve diğ, 2012;

Harada ve diğ, 2014; Meng ve diğ, 2014; Gao ve diğ, 2014; Shi ve diğ, 2015; Yasuda ve diğ, 2016).

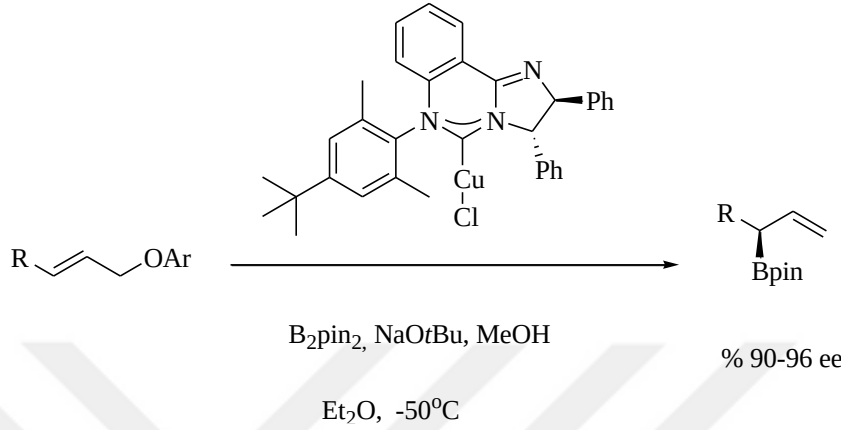
Touj ve arkadaşları tarafından değişik yapıda benzimidazol temelli Cu-NHC kompleksleri (Şekil 1.36) sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen bu kompleksler triazol sentezinde katalizör olarak kullanılmış ve oldukça yüksek aktivite sergilemişlerdir.



Şekil 1.36: Touj ve ark. sentezlediği Bakır-NHC kompleksleri.

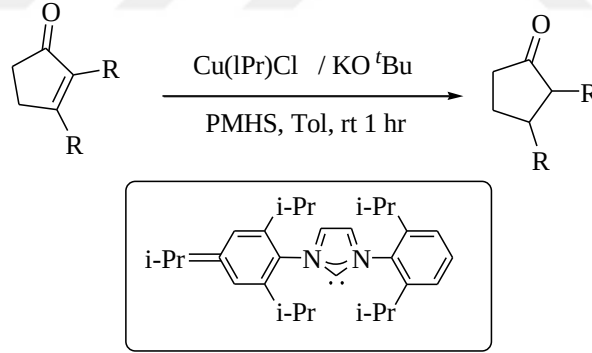
5 üyeli NHC ler sıklıkla kullanılsada (Douthwaite, 2007; Pace ve diğ, 2013; Zhao ve diğ 2016), genişlemiş halkalı NHC ligantları diğerlerinden ayırt edici sterik ve elektronik özelliklere sahip olmalarından ötürü oldukça kullanışlıdır (Baskakov ve diğ, 2007; Seo ve diğ, 2008; Metallinos ve Du, 2009; Scarborough ve diğ, 2009; Binobaid ve diğ, 2009; Davies ve diğ, 2010; Lu ve diğ, 2011; Dunsford ve diğ, 2011; Huang ve diğ, 2014).

McQuade ve arkadaşları allil aril eterlerin allil boronat türevlerine dönüşüm reaksiyonlarında 6-üyeli Cu-NHC kompleksini katalizör olarak kullanmışlardır. Bu katalizör önemli derecede bölgesel ve enantiyo seçicilik sergilemiştir (Park ve diğ, 2011)(Şekil 1.37).



Şekil 1.37: 6-üyeli NHC-Cu kompleksi ile katalizlenen Enantiyoseçici allilik borilasyon reaksiyonu.

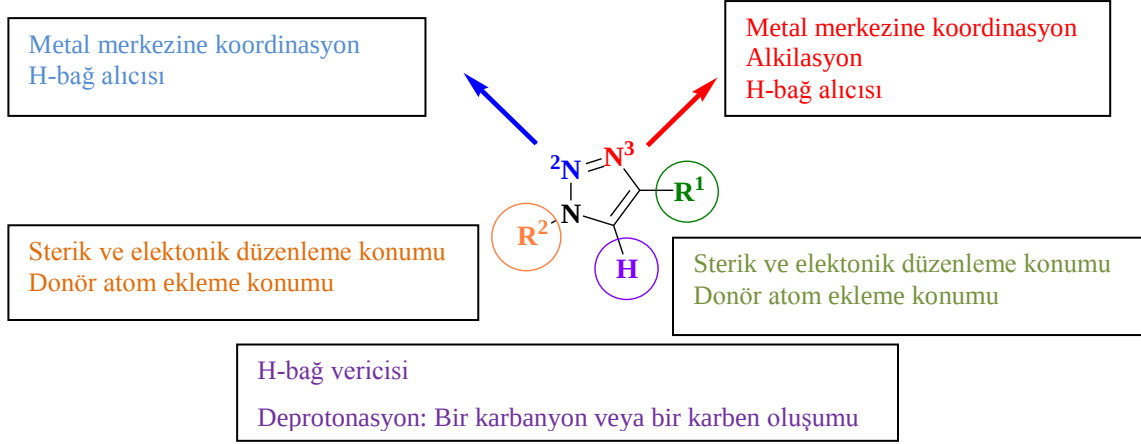
2003 yılında, Buchwald ve ark.'ları, karakterizasyonu yapılmış bir Cu-NHC kompleksinin ilk kullanımını bildirdiler (Jurkauskas ve diğ, 2003) (Şekil 1.38).



Şekil 1.38: Katalizde kullanılan iyi tanımlanmış bir Cu-NHC kompleksinin ilk örneği, PMHS = poli(metilhidrosiloksan).

2010 yılında Diez-Gonzalez ve ark. tarafından 3 seri [(NHC)CuX] (X = Cl, Br, I) kompleksleri sentezlenip iki farklı organik reaksiyonda katalizör olarak kullanılmış ve her iki dönüşümde de çok iyi verimlerin elde edildiği bildirilmiştir (Diez-Gonzalez ve diğ, 2010) (Şekil 1.39).

bu halkanın koordinasyon kimyası ve organometalik kimya için oldukça ilgi çekici özelliklere sahip olduğu görülmektedir (Şema 1.2).

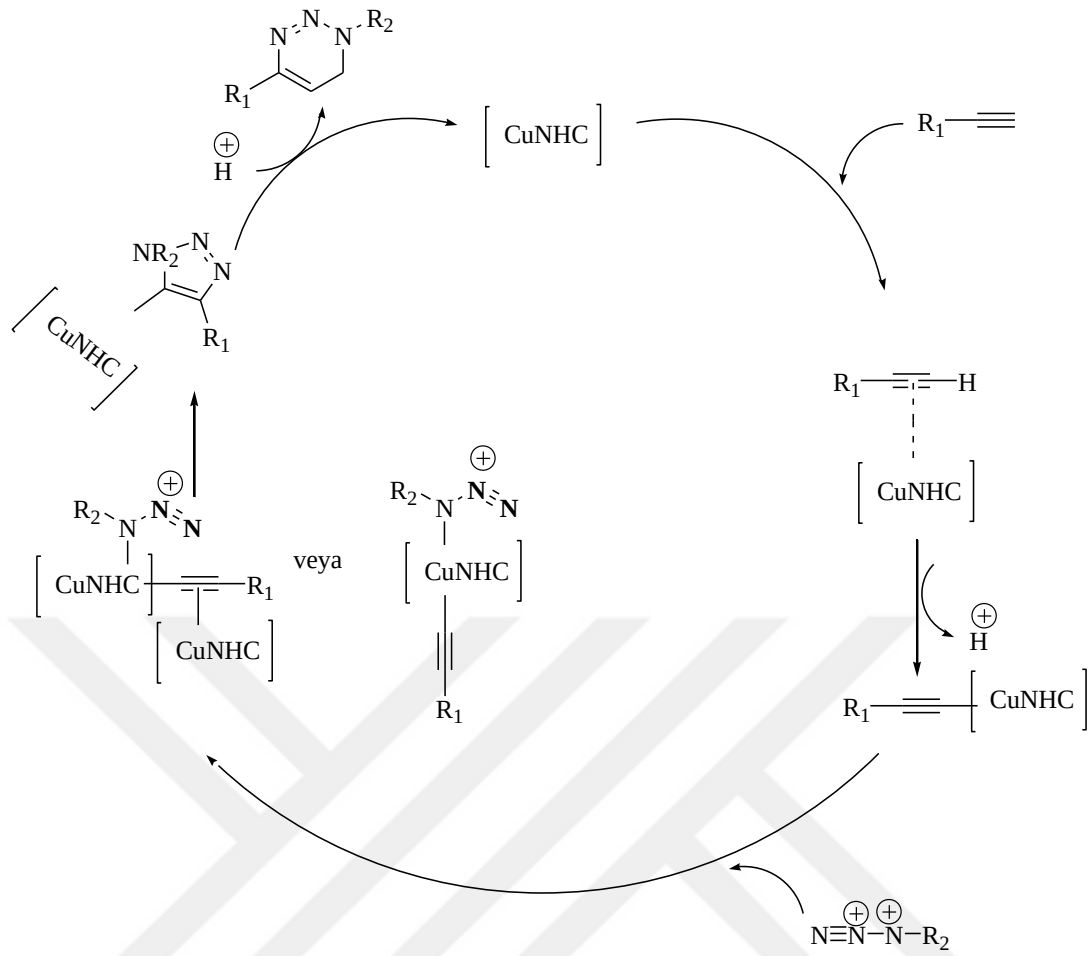


Şema 1.2: 1,2,3-triazol halkasının fonksiyonelliği.

1,2,3-Triazollerin geleneksel sentez yöntemleri termal koşullar altında azidlerin ve alkinlerin 1,3-dipolar siklo katılımı ile gerçekleştirilir (Mendoza-Espinosa ve diğ, 2016). Bakır katalizli azid-alkin siklo katılımı (CuAAC) ile halka kapama kimyasında son yıllarda büyük gelişmeler kaydedilmiştir. Organik molekülleri ılımlı koşullar altında verimli bir şekilde birleştirmek için basit bir yöntem sağlayan bakır katalizli azid-alkin siklo katılım reaksiyonu (CuAAC) son dönemlerde araştırmacıların ilgi odağı olmuştur (Mendoza-Espinosa ve diğ, 2015).

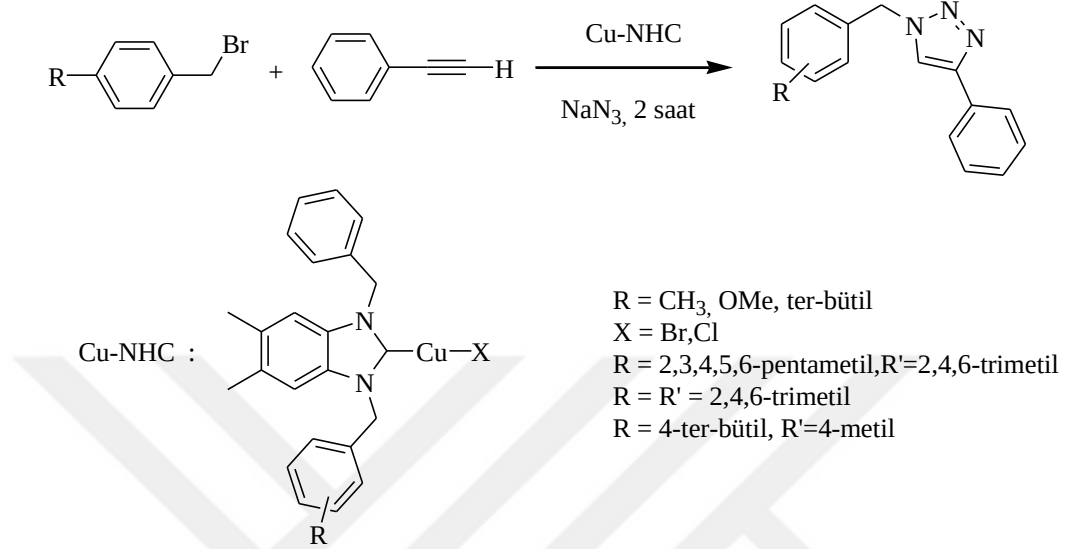
Bakır ve rutenyum katalizli azid-alkin siklo katılım reaksiyonları 1,4-disubstitüe 1,2,3-triazoller ve 1,5-disubstitüe 1,2,3-triazollerin bölgesel seçicilik ile sentezinde oldukça başarılıdır.

Ayrıca fonksiyonelleştirilmiş 1,2,3-triazol türevleri, N atomu üzerinden donör ligand olarak hareket etme potansiyelleri nedeniyle geçiş metalleri ve organometalik türler için önemli ligandlardır (Happ ve diğ, 2010; Saleem ve diğ, 2013). 1,2,3-triazol halkası içeren mono-bis-tris ve polidentat ligandlar sentezlenerek koordinasyon kimyasında ligant olarak kullanılmışlardır (Mindt ve diğ, 2006; Li ve diğ, 2007; Richardson ve diğ, 2008; Schweinfurth ve diğ, 2008; Camp ve diğ, 2008; Ziegler ve Hermann, 2008). Bu tür liganların sentezi Cu(I) katalizli alkin-azid siklokatalım reaksiyonları ile artık daha kolay gerçekleştirilebilmektedir (Rostovtsev ve diğ, 2002; Hein ve Fokin, 2010).



Şema 1.3: Cu-NHC katalizli Huisgen 1,3-siklo katılım reaksiyonu için önerilen katalitik reaksiyon mekanizması.

Yaşar ve arkadaşları, bir seri Cu-NHC kompleksleri sentezleyerek bu komplekslerin azid-alkin halkalaşma (CuAAC) reaksiyonundaki aktivitelerini incelemişler ve komplekslerin aktivitelerinin yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir (Yaşar ve diğ, 2018) (Şekil 1.41).



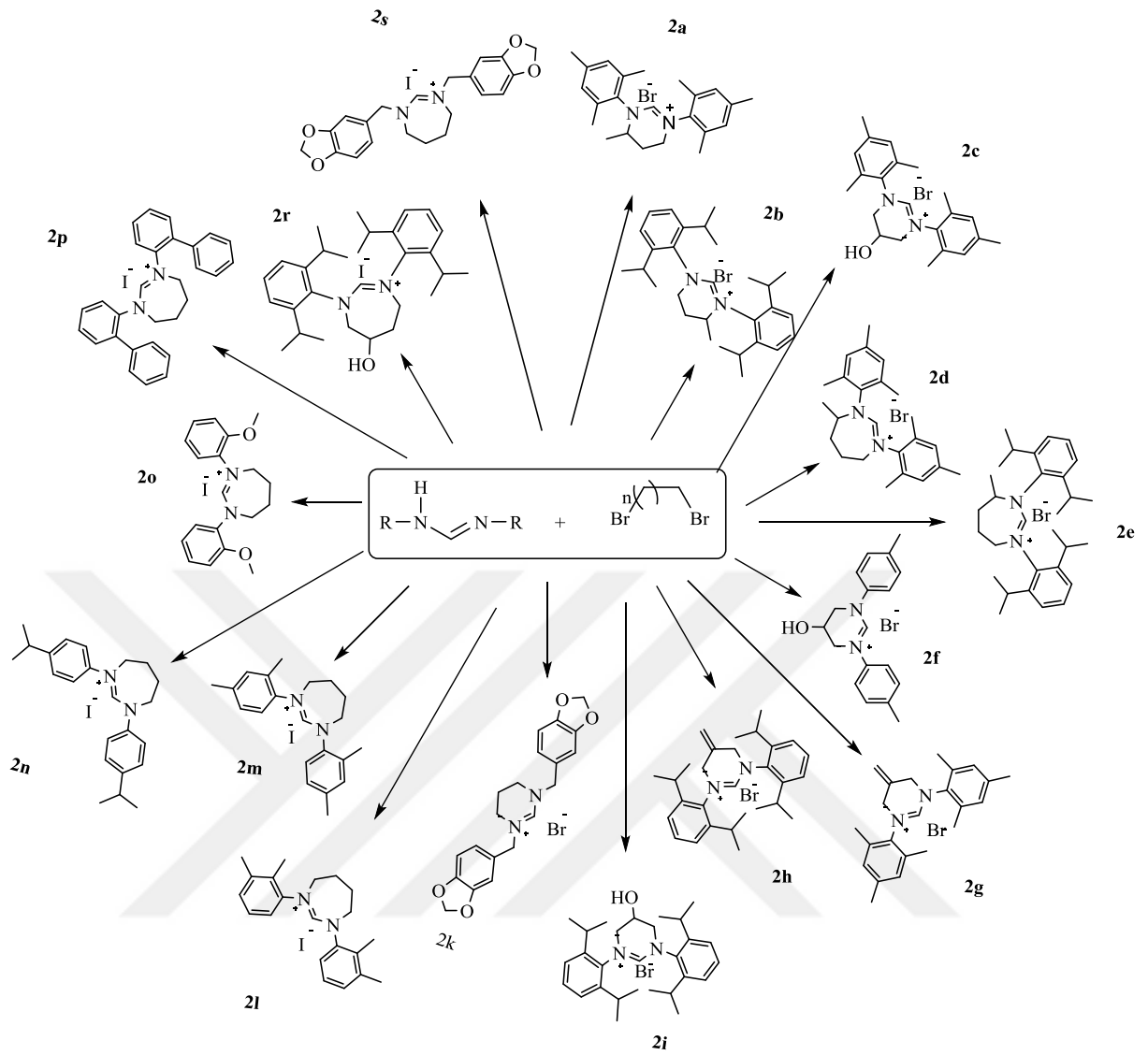
Şekil 1.41: Yaşar ve ark. Cu-NHC komplekslerinden alkin-azid halkalaşma reaksiyonu.

1.6 Çalışmanın Amacı

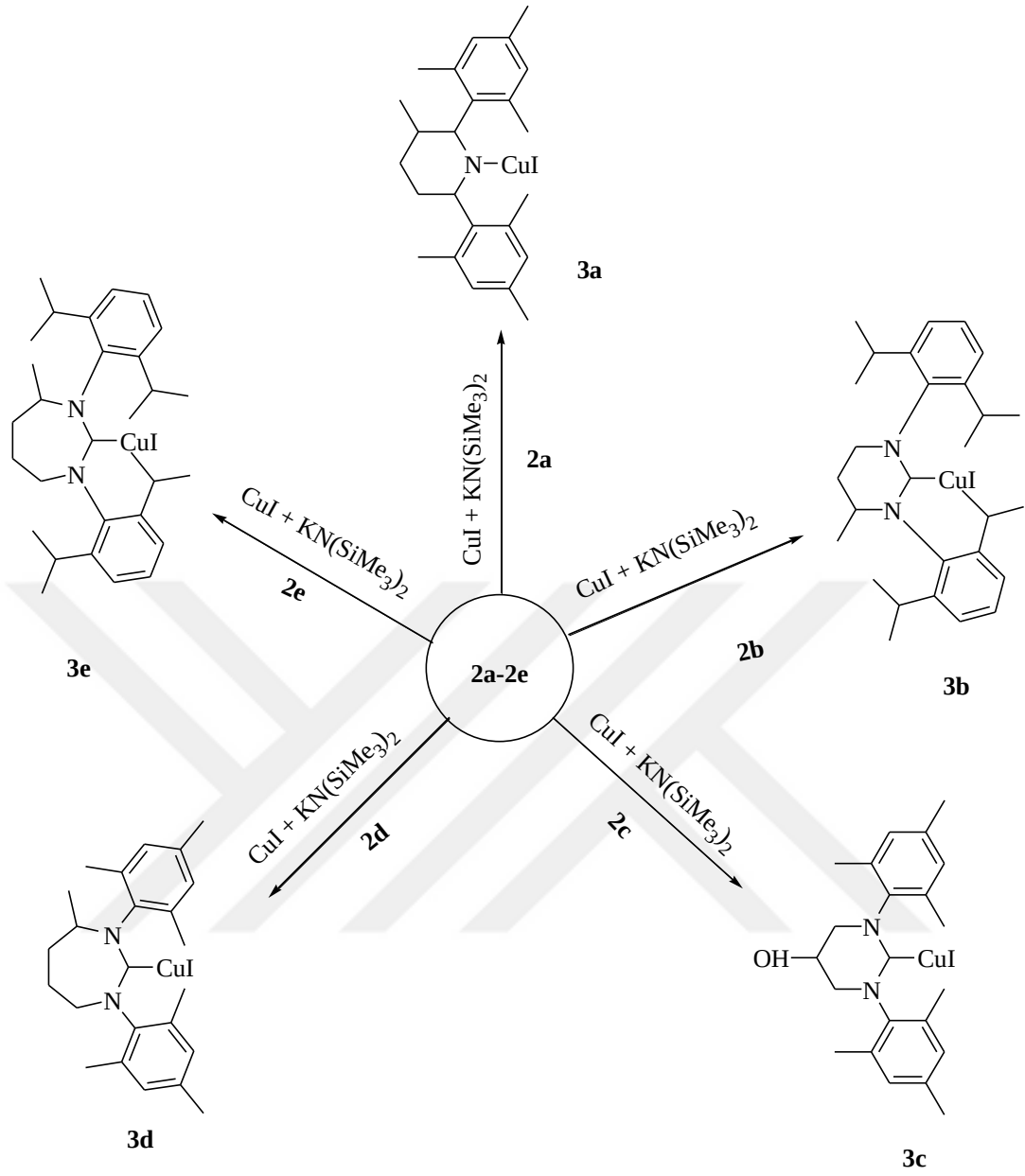
Bu tezin amacı: 6- ve 7- üyeli sübstitüye genişlemiş halkaya sahip Cu-NHC komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve katalitik aktivitelerinin araştırılmasıdır. Yukarıda bahsedildiği üzere Cu-NHC kompleksleri alilik borilasyon, hidrosilasyon, C-C bağ oluşum tepkimeleri ve Huisgen 1,3-siklokatılım gibi pek çok organik sentez reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmış ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada literatürde mevcut olmayan genişlemiş halka üzerinde $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$ gibi sübstitüye gruplar bulunduran 6 ve 7 üyeli *N*-heterosiklikkarben ligant öncülleri sentezlenerek bu öncüllerden yeni bakır *N*-heterosiklikkarben komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen Cu-NHC komplekslerin katalitik aktiviteleri Huisgen 1,3-siklo katılma reaksiyonlarında incelenmiştir.

Literatürde genişlemiş halkaya sahip Cu-NHC komplekslerinin sentezi ve katalitik aktiviteleri çok az incelenmiş olup, detaylı çalışmaya ve analize gereksinim duyulmaktadır. Tez önerisi kapsamında sentezi gerçekleştirilen Cu-*N*-heterosiklikkarben komplekslerinin katalitik aktiviteleri değişik substratlar kullanılarak Huisgen 1,3-siklo katılma tepkimelerinde detaylı şekilde incelenmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan 1,2,3-trisübstitüye triazoller ilaç ve koordinasyon kimyası için oldukça kıymetli kimyasallar olup, bu kimyasalların sentezi Cu-NHC kompleks katalizli Huisgen 1,3-siklo katılma tepkimeleri ile kolay, hızlı ve yüksek verimler ile gerçekleştirilmiştir.

Tez kapsamında sentezlenen 6- ve 7- üyeli sübstitüye NHC öncülleri ve bu NHC'lerin Cu-NHC kompleksleri Şema 1.4 ve 1.5' de gösterilmiştir.



Şema 1.4 : Sentezlenen 6 ve 7 halka üyeli NHC öncülleri.



Şema 1.5 : Sentezlenen Cu-NHC kompleksleri.

2.MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez kapsamında öncelikle yeni 6 ve 7 halka üyeli süstitüye NHC ligant öncülleri sentezlendi (2a-s). Sentezlenen NHC öncülleri uygun bir baz ile serbest karbene dönüştürüldükten sonra CuI ile etkileştirilerek Cu(I)-NHC komplekslerinin (3a-e) sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen Cu(I)-NHC komplekslerinin yapısal karakterizasyonları, ¹H NMR, ¹³C NMR, LCMS-Q-TOF, FTIR gibi spektroskopik teknikler ve elementel analiz, erime noktası tayin yöntemleri ile gerçekleştirildi. Sentezi ve karakterizasyonu yapılan Cu(I)-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri Huisgen 1,3-siklo katılma reaksiyonlarında test edildi.

2.1 Materyal

Tez kapsamında kullanılan metanol, etanol, hekzan, diklormetan, dietileter, tetrahidrofuran, trietilortoformat, asetik asit, potasyum karbonat, asetonitril, potasyumbis(trimetilsilil)amid, bakır iyodür, fenil asetilen, sodyum azid, 2,4,6-trimetil-fenilamin, 2,6-diizopropil-fenilamin, p-toluidin, 2,3-Dimetil-fenilamin, 2,4-Dimetil-fenilamin, 4-izopropil-fenilamin, 2-metoksi-fenilamin, Bifenil-2-fenilamin, C-Benzo[1,3]diokso-5-ilmetilamin, 1,3-dibromobütan, 1,3-dibromopropan-2-ol, 1,4-dibromopentan,3-bromo-2-bromometil-1-propen, 1,4-dibromopropan, 1,4-diiodobütan, 1,4-diiodobütan-2-ol, 4-metilbenzil bromid, 3,5-dimetilbenzil bromid, 2-fenilbenzil bromid, 4'-bromometil-2-siyanobifenil, benzil bromo asetat, benzil klorid çözücü ve kimyasallarAldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir.

2.2 KullanılanCihazlar

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen bileşik ve komplekslerin yapısal karakterizasyonları ve saflıkları değişik spektroskopik teknikler ile kontrol edildi. Bu amaçla kullanılan cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin:

NMR spektrumları, İnönü Üniversitesi Kataliz Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan Bruker Avance III 400 MHz cihazları ile kaydedildi.

Erime noktaları Stuart Automatic Melting Point SMP40 tayin cihazı ile belirlendi.

FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 GladiATR cihazında 400-4000cm⁻¹ aralığında alındı.

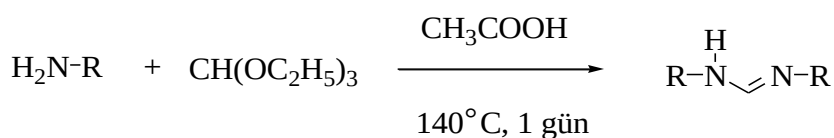
Q-TOF LC/MS analizleri Atatürk Üniversitesi DAYTAM'da Agilent 6530 Accurate Mass Q-TOF LC/MS cihazı ile yapıldı.

Katalitik reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda ve reaksiyon verimlerinin belirlenmesinde Shimadzu GC 2010 Plus ve Shimadzu GCMS 2010 cihazları ile uzunluğu 30 metre, kolon çapı 0.32 mm ve kolon dolgu büyüklüğü 0.25 µm olan HP-5 kolonu kullanıldı.

2.3 Yöntem

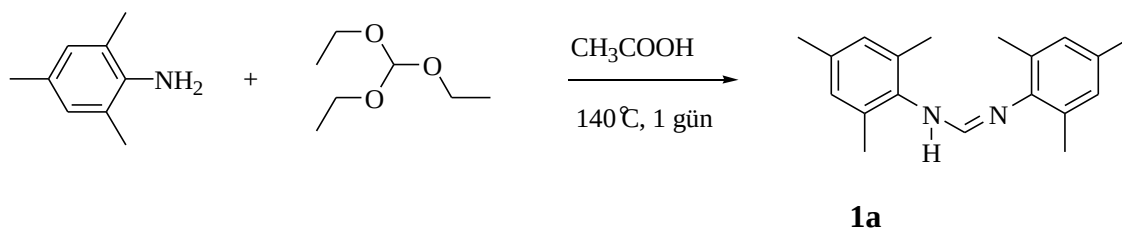
2.3.1 *N,N'*-bis-(aril)formamidinlerin Sentezi

100 mL lik balona aromatik amin (2 eq.), trietil ortoformat (1 eq.) ve asetik asit (1-2 damla) eklenerek 140°C'de geri soğutucu altında 1 gün kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma soğuk hekzan (20-30 mL) eklenerek katının çökmesi sağlandı. Katı süzülerek ayrıldı ve (3x10 mL) soğuk hekzan ile yıkandı. DCM/hekzan(1:5) ile kristallendirildi. *N,N'*-bis-(aril)formamidinlerin genel sentez yöntemi Eşitlik 2a'da gösterilmiştir.



Eşitlik 2a : *N,N'*-bis-(aril)formamidinlerin genel sentez yöntemi.

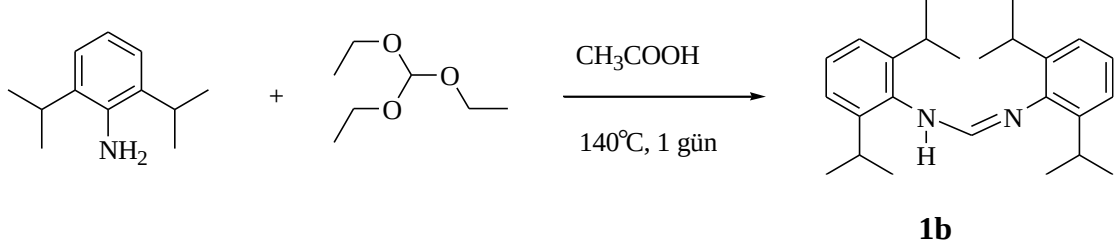
2.3.1.1 *N,N'*-bis-(2,4,6-trimetilfenil)formimidamid, 1a



2,4,6-trimetil-fenilamin (15.2 g, 0.113 mol), trietil ortoformat (9.36 mL, 0.056 mol) ve asetik asit (1-2 damla) 100 mL lik balona eklenerek 140°C'de geri soğutucu altında 1 gün

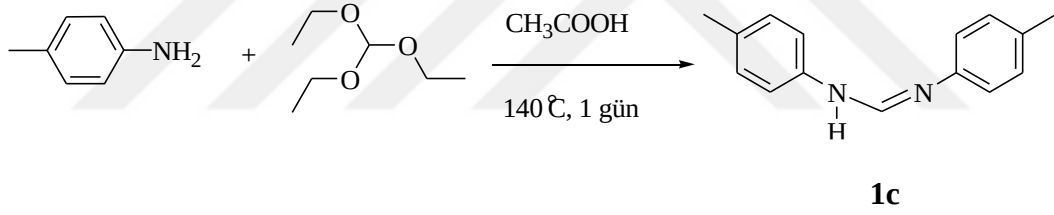
kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma soğuk hekzan (20-30 mL) eklenerek beyaz katının çökmesi sağlandı. Katı süzülerek ayrıldı ve (3x10 mL) soğuk hekzan ile yıkandı. Beyaz katı DCM/hekzan(1:5) ile kristallendirildi. Verim : %79 (13.41 g)

2.3.1.2 *N,N'*-bis-(2,6-diizopropilfenil)formimidamid, 1b



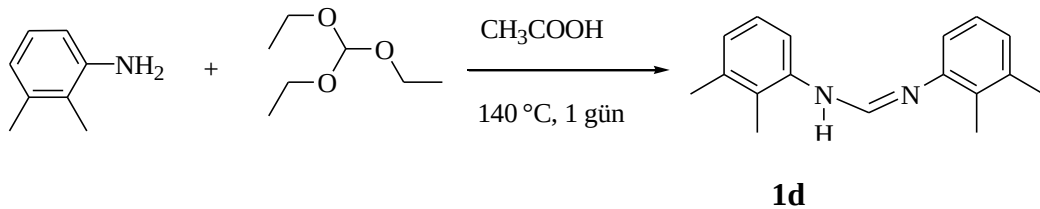
1b bileşiği, **1a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 2,6-diizopropil-fenilamin (15 g, 0.085 mol), trietilortoformat (7 mL, 0.042 mol) ve asetik asit'den (1-2 damla) beyaz katı olarak elde edildi. DCM/hekzan (5:1) ile tekrar kristallendirildi. Verim: % 76 (11.02 g)

2.3.1.3 *N,N'*-Bis-(4-metilfenil)formamidin, 1c



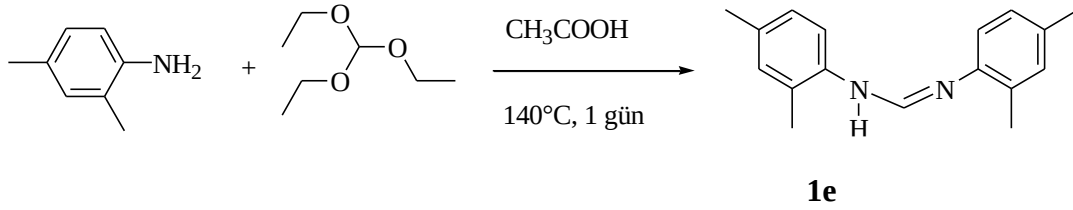
1c bileşiği, **1a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak p-toluidin (15 g, 0.14 mol), trietilortoformat (11,7 mL, 0.07 mol) ve asetik asit'den (1-2 damla) % 89 verimle (12.5 g) elde edildi.

2.3.1.4 *N,N'*-Bis-(2,3-dimetilfenil)formamidin, 1d



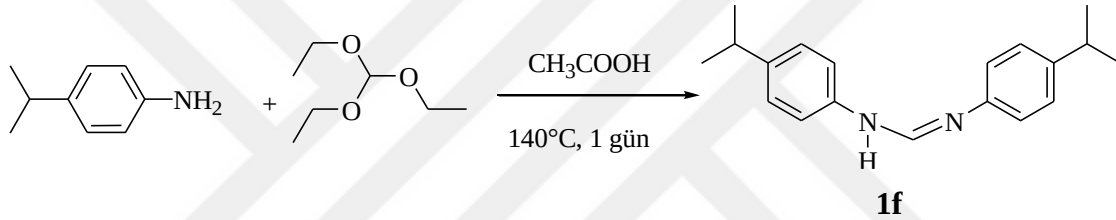
1d bileşiği, **1a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 2,3-Dimetil-fenilamin (20g, 0.165 mol), trietilortoformat (13.73 mL, 0.083 mol) ve asetik asit'den (1-2 damla) % 80 verimle (16.76 g) elde edildi.

2.3.1.5 *N,N'*-Bis-(2,4-dimetilfenil)formamidin, **1e**



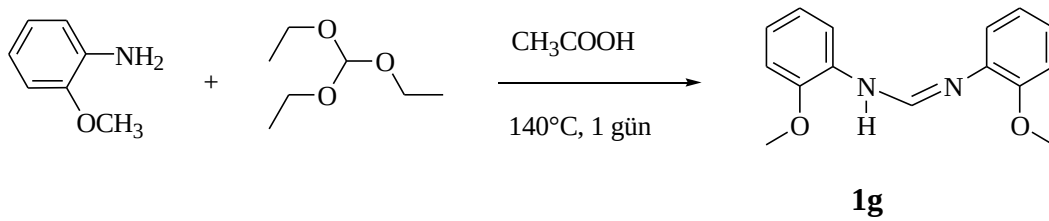
1e bileşiğı, **1a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 2,4-Dimetil-fenilamin (20 g, 0.165 mol), trietilortoformat (13.73 mL, 0.083 mol) ve asetikasit'den (1-2 damla) % 82 verimle (17.15 g) elde edildi.

2.3.1.6 *N,N'*-Bis-(4-izopropilfenil)formamidin, **1f**



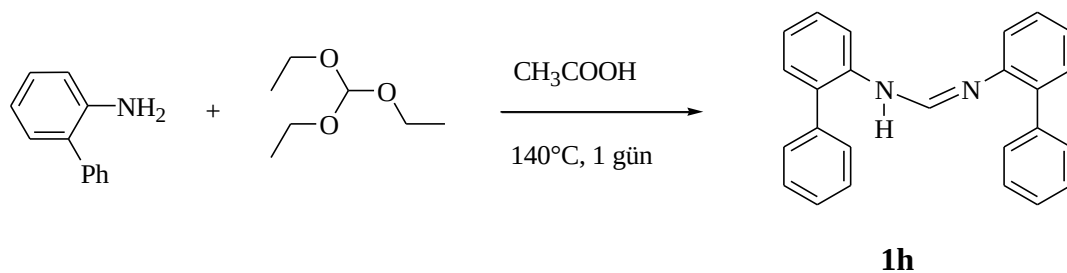
1f bileşiğı, **1a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 4-izopropil-fenilamin (20 g, 0.148 mol), trietilortoformat (12.3 mL, 0.074 mol) ve asetikasit'den (1-2 damla) % 77 verimle (17.48 g) elde edildi.

2.3.1.7 *N,N'*-Bis-(2-metoksifenil)formamidin, **1g**



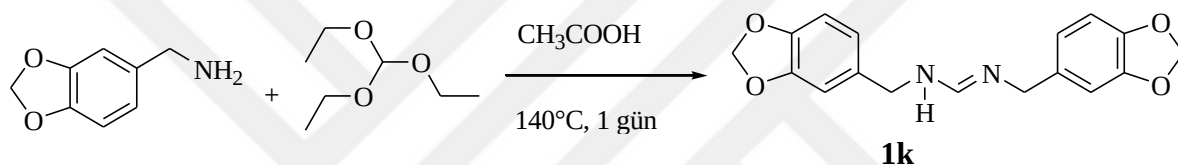
1g bileşiğı, **1a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 2-metoksi-fenilamin (20 g, 0.162 mol), trietilortoformat (13.5 mL, 0.081 mol) ve asetikasit'den (1-2 damla) % 70 verimle (14.5 g) elde edildi.

2.3.1.8 *N,N'*-Bis-bifenil-2-il-formamidin, 1h



1h bileşiği, **1a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak Bifenil-2-fenilamin (4 g, 0.024 mol), trietilortoformat (2 mL, 0.012 mol) ve asetikasit'den (1-2 damla) % 83 verimle (3.48 g) elde edildi.

2.3.1.9 *N,N'*-Bis-benzo[1,3]dioksol-5-ilmetilformamidin, 1k

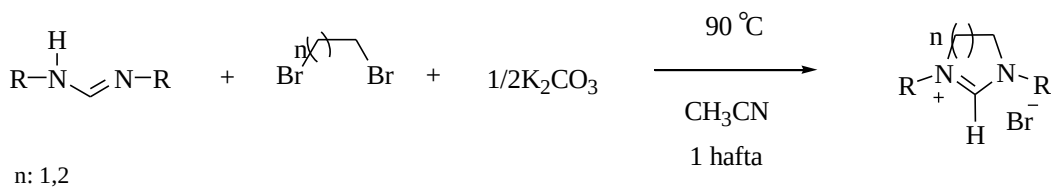


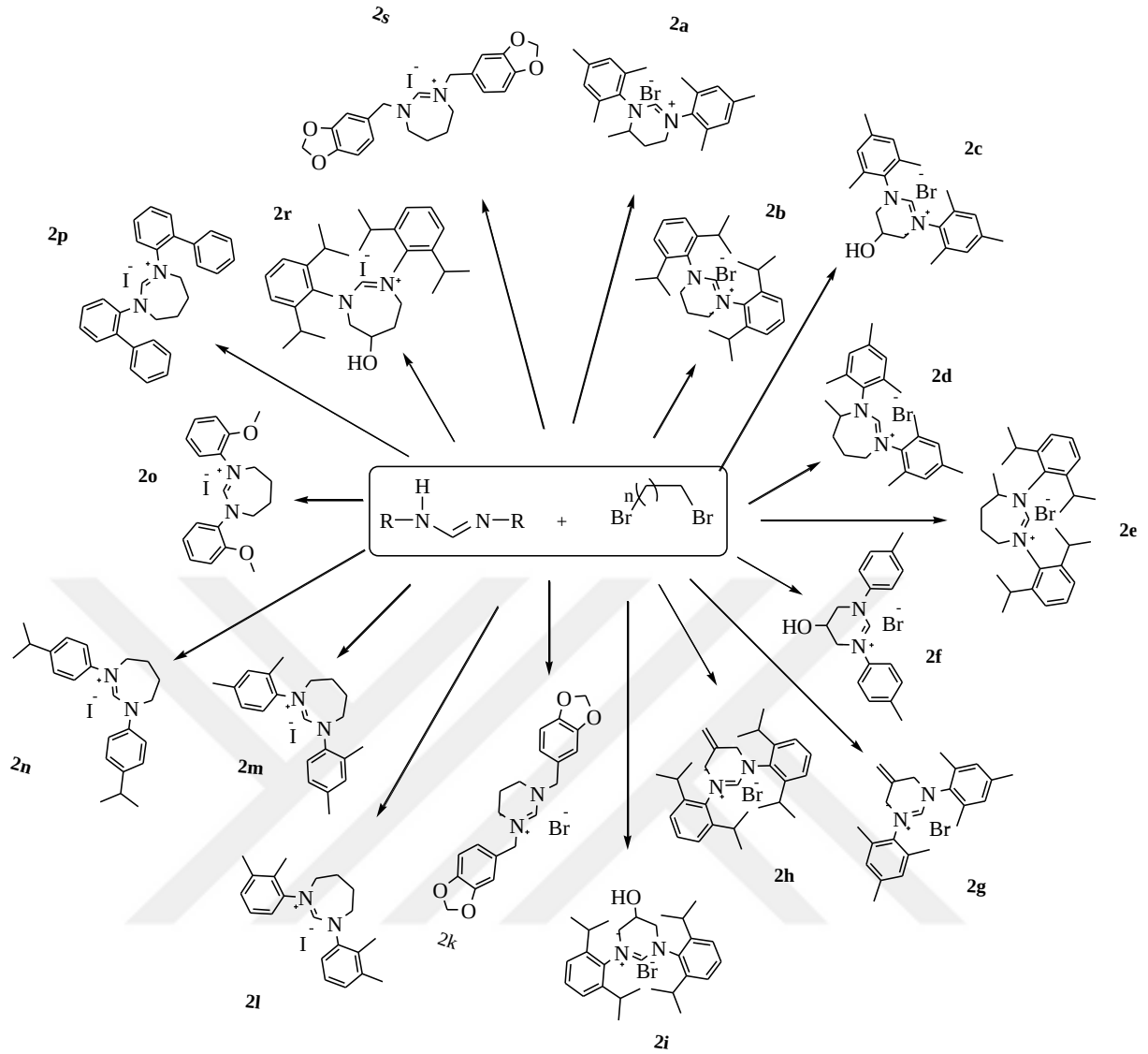
1k bileşiği, **1a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak C-Benzo[1,3]diokso-5-ilmetilamin (3 g, 0.02 mol), trietilortoformat (1.65 mL, 0.01 mol) ve asetikasit'den (1-2 damla) % 85 verimle (2.62 g) elde edildi.

2.3.2 Sübstitüye 6 ve 7 Halka Üyeli NHC Öncüllerinin Sentezi

Sübstitüye 6 ve 7 Halka Üyeli NHC Öncüllerinin Genel Sentez Yöntemi:

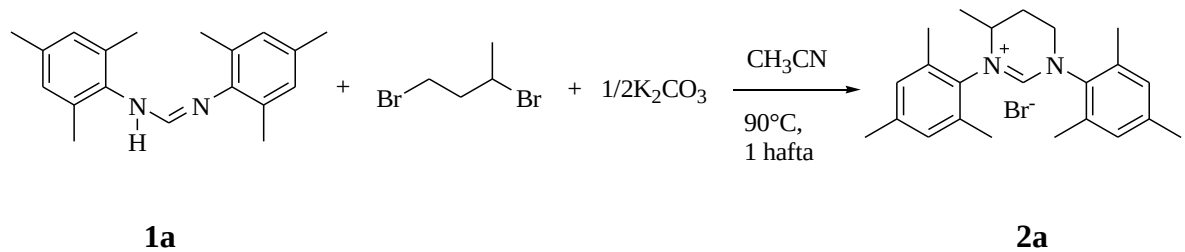
N,N'-bis-(aril)formamidin (1 eq.), alkil halojenür (1 eq.), potasyum karbonat (0.5 eq.), asetronitril (100 mL) içerisinde 7 gün kaynatıldı. Daha sonra çözelti soğutulduktan sonra süzülüp, çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağimsı malzemeye dietileter eklenip 2 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırılıp oluşan katı süzüldü ve DCM/dietileter (1:3) ile kristallendirildi. Sübstitüye 6 ve 7 halka üyeli NHC öncüllerinin genel sentez yöntemi (Eşitlik 2b) ve sentezlenen 6 ve 7 halka üyeli NHC öncülleri (**2a-s**) Şema 2.1'de gösterilmiştir.





Şema 2.1 : Sentezlenen 6 ve 7 halka üyeli NHC öncülleri, 2a-s.

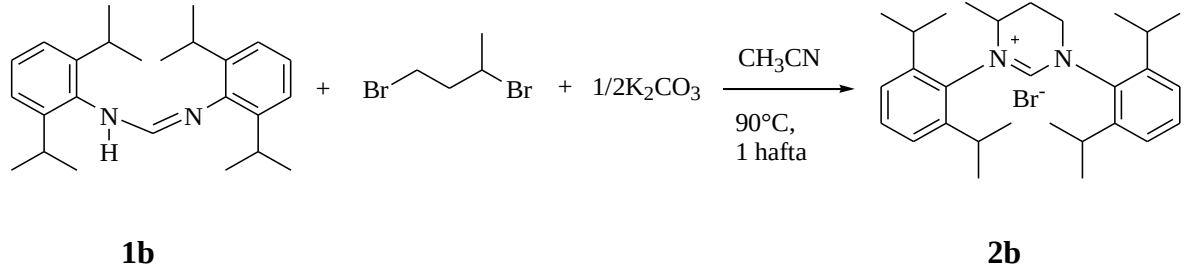
2.3.2.1 6-Metil-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6-tetrahidrimidinyum bromür, 2a



N,N'-bis-(2,4,6-trimetilfenil)formimidamid, **1a**, (2.16 g, 0.008mol), 1,3-dibromobütan (1.65 g, 0.008 mol), potasyum karbonat (0.55 g, 0.004 mol), asetonitril (100 mL) içerisinde 7 gün kaynatıldı. Daha sonra çözelti süzülüp, çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağimsı malzemeye dietileter eklenip 2 gün boyunca oda sıcaklığında

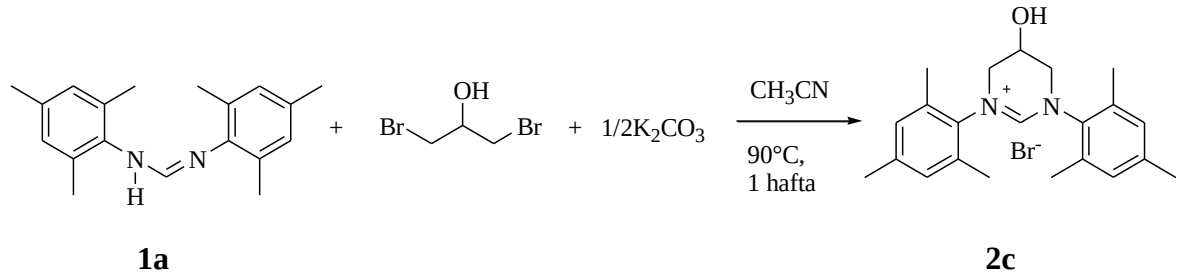
karıştırılıp oluşan beyaz katı süzüldü ve DCM/dietileter (1:3) ile kristallendirildi. % 65(3.2 g) verim ile beyaz kristaller elde edildi. Kristaller vakumda kurutuldu ve normal atmosfer şartlarında bir sonraki işlem için muhafaza edildi.

2.3.2.2 6-Metil-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, **2b**



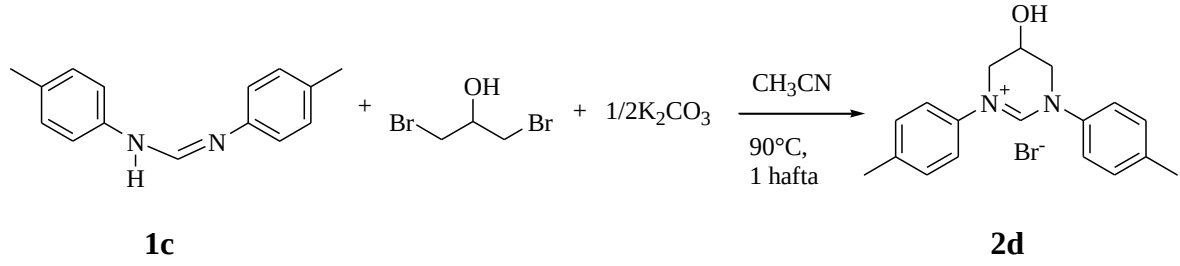
2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak **2b** bileşiği *N,N'*-bis-(2,6-diizopropilfenil)formimidamid, **1b**, (3.6 g, 0.01mol), 1,3-dibromobütan (2.14 g, 0.01 mol), ve potasyum karbonat (0.69 g, 0.005mol) ile asetonitril (100 mL) içerisinde beyaz katı olarak %55 (2.74 g) verimle elde edildi.

2.3.2.35-Hidroksi-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, **2c**



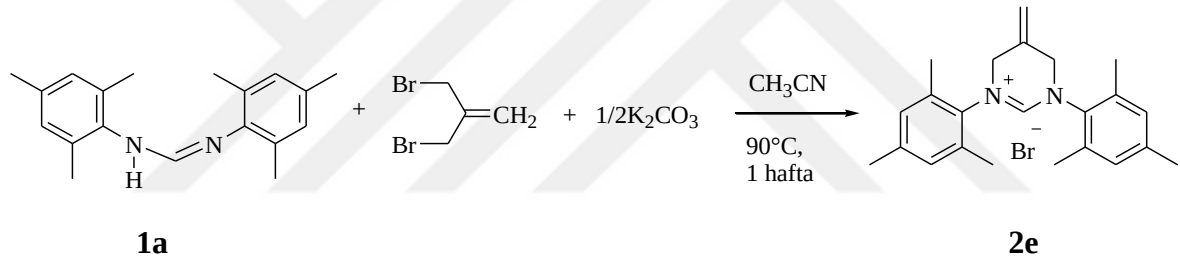
2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak **2c** bileşiği *N,N'*-bis-(2,4,6-trimetilfenil)formimidamid, **1a**, (2.8 g, 0.01 mol), 1,3-dibromopropan-2-ol (2.16 g, 0.01 mol) ve potasyum karbonat (0.69 g, 0.005) ile asetonitril (100 mL) içerisinde sarı katı olarak % 69 (2.87 g) verimle elde edildi.

2.3.2.45-Hidroksi-1,3-bis(4-metilfenil)-3,4,5,6-tetrahidroprimidinyum bromür,2d



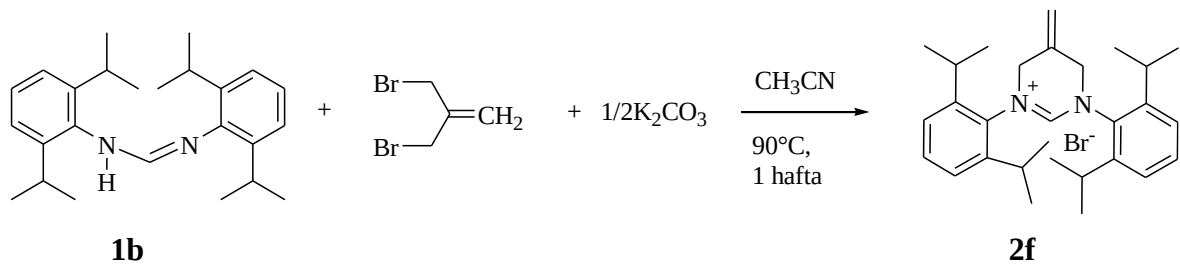
2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak **2d** bileşiği *N,N'*-Bis-(4-metilfenil)formimidamid, **1c**, (2.24 g, 0.01 mol), 1,3-dibromopropan-2-ol (2.16 g, 0.01 mol) ve potasyum karbonat (0.69 g, 0.005 mol) ile asetonitril (100 mL) içerisinde sarı katı olarak % 81 (2.92 g) verimle elde edildi.

2.3.2.5 1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)-5-metilen-3,4,5,6-tetrahidroprimidinyum bromür,2e



2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak **2e** bileşiği *N,N'*-bis-(2,4,6-trimetilfenil)formimidamid, **1a**, (2.8 g, 0.01 mol), 3-bromo-2-bromometil-1-propen (2.12 g, 0.01 mol) ve potasyum karbonat (0.69 g, 0.005 mol) ile asetonitril (100 mL) içerisinde sarı katı olarak % 71 (2.93 g) verimle elde edildi.

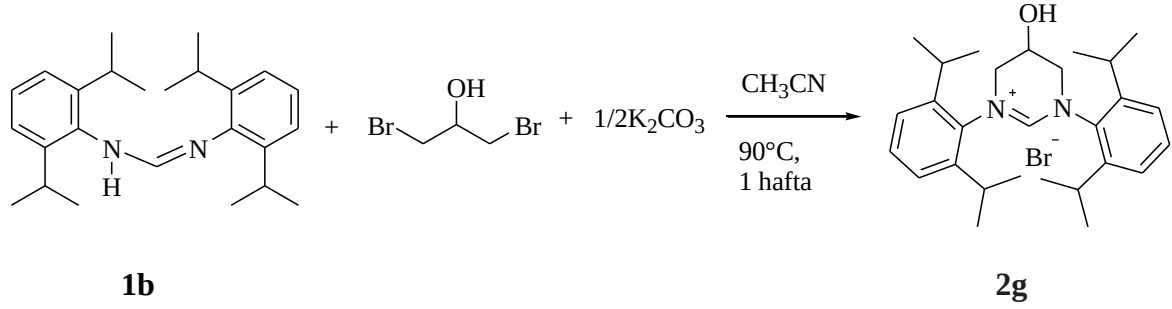
2.3.2.6 1,3-Bis-(2,6-diizopropilfenil)-5-metilen-3,4,5,6-tetrahidroprimidinyum bromür, 2f



2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak **2f** bileşiği *N,N'*-bis-(2,6-diizopropilfenil)formimidamid, **1b**, (3.64 g, 0.01 mol), 3-bromo-2-bromometil-1-propen

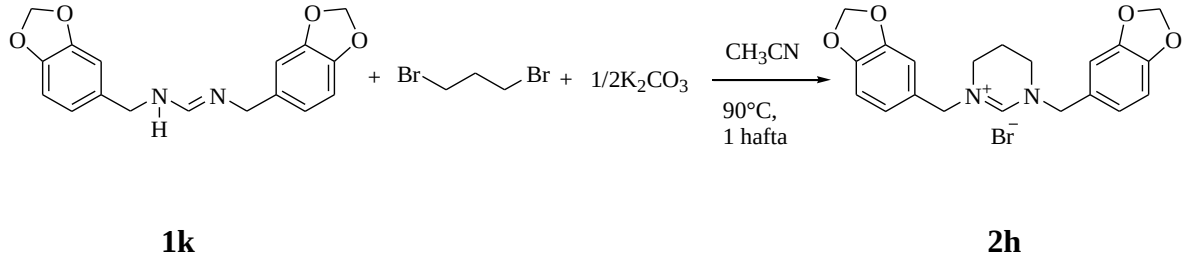
(2.12 g, 0.01 mol) ve potasyum karbonat (0.69 g 0.005 mol) ile asetonitril (100 mL) içerisinde beyaz katı olarak % 61 (3.13 g) verimle elde edildi.

2.3.2.7 5-Hidroksi-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 2g



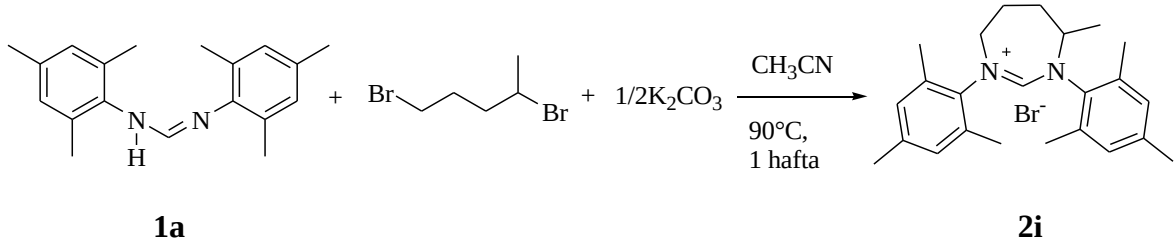
2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak **2g** bileşiği *N,N'*-bis-(2,6-diizopropilfenil)formimidamid, **1b**, (3.64 g, 0.01 mol), 1,3-dibromopropan-2-ol (2.16 g, 0.01 mol) ve potasyum karbonat (0.69 g, 0.005 mol) ile asetonitril (100 mL) içerisinde beyaz katı olarak % 75 (3.8g) verimle elde edildi.

2.3.2.8 1,3-Bis(benzo[d][1,3]diokzol-5-ilmetil)-1,4,5,6-tetrahidropirimidinyumbromür, 2h



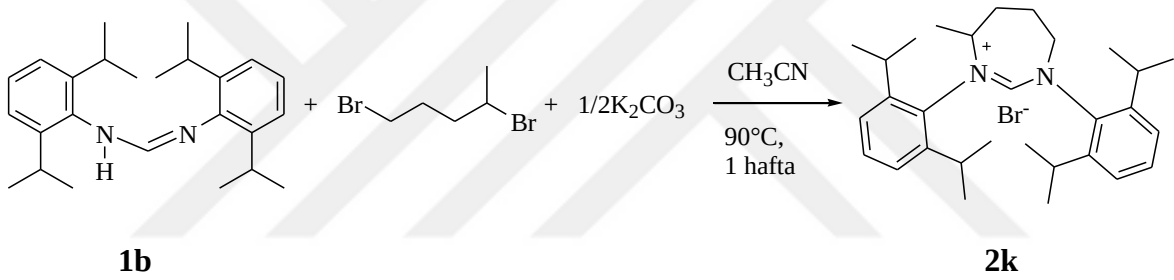
2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak **2h** bileşiği *N,N'*-Bis-(benzo[d][1,3]diokzol-5-ilmetil)formimidamid, **1k**, (3.12 g, 0.01 mol), 1,4-dibromopropan (2 g, 0.01 mol) ve potasyum karbonat (0.69 g, 0.005 mol) ile asetonitril (100 mL) içerisinde beyaz katı olarak % 88 (4.7 g) verimle elde edildi.

2.3.2.9 6-Metil-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepinyum bromür, 2i



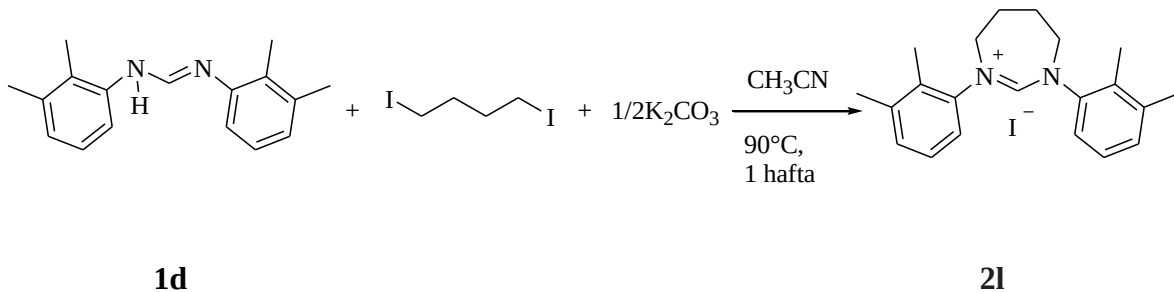
2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak **2i** bileşiği *N,N'*-bis-(2,4,6-trimetilfenil)formimidamid, **1a**, (2.8 g, 0.01 mol), 1,4-dibromopentan (2.28 g, 0.01 mol) ve potasyum karbonat (0.69 g, 0.005) ile asetonitril (100 mL) içerisinde beyaz katı olarak % 72 (3.08 g) verimle elde edildi.

2.3.2.10 6-Metil-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]-diazepinyum bromür, 2k



2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak **2k** bileşiği *N,N'*-bis-(2,6-diizopropilfenil)formimidamid, **1b**, (3.64 g, 0.01 mol), 1,4-dibromopentan (2.28 g, 0.01 mol) ve potasyum karbonat (0.69 g, 0.005 mol) ile asetonitril (100 mL) içerisinde beyaz katı olarak % 53 (2.71g) verimle elde edildi.

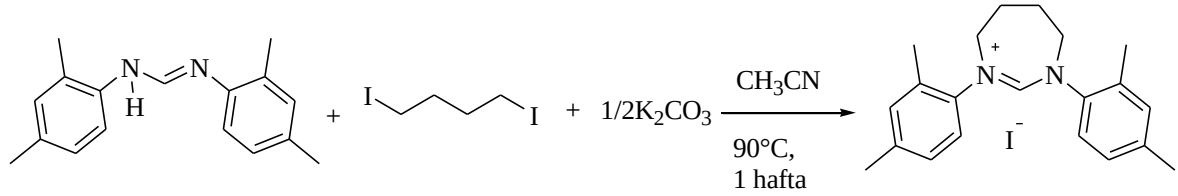
2.3.2.11 1,3-Bis(2,3-dimetilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepinyum iyodür, 2l



2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak **2l** bileşiği *N,N'*-Bis-(2,3-dimetilfenil)formimidamid, **1d**, (2.52 g, 0.01 mol), 1,4-diiodobütan (3.1 g, 0.01 mol) ve

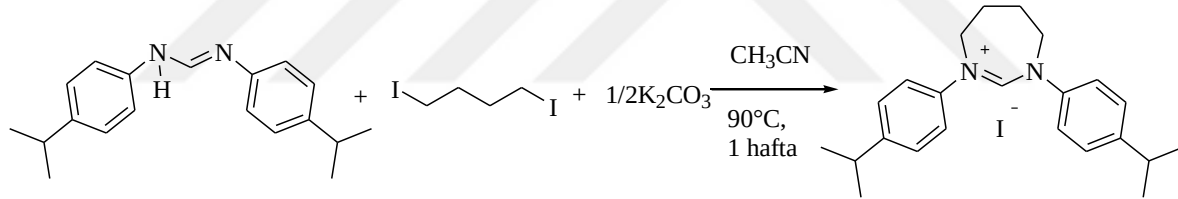
potasyum karbonat (0.69 g, 0.005 mol) ile asetonitril (100 mL) içerisinde sarı katı olarak % 73(3.16 g) verimle elde edildi.

2.3.2.12 1,3-Bis(2,4-dimetilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepinyum iyodür, 2m



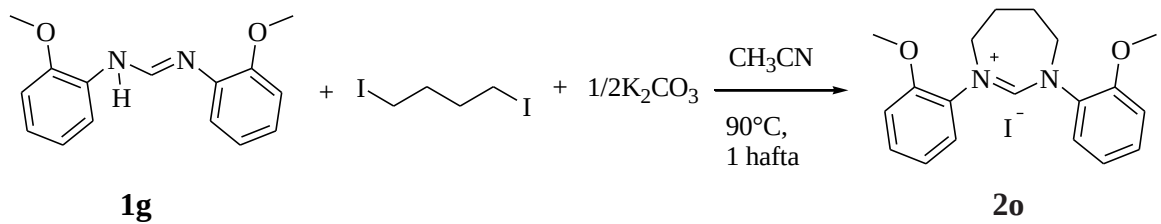
2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak **2m** bileşiği *N,N'*-Bis-(2,4-dimetilfenil)formimidamid, **1e**, (2.52 g, 0.01 mol), 1,4-diiodobütan (3.1 g, 0.01 mol) ve potasyum karbonat (0.69 g, 0.005 mol) ile asetonitril (100 mL) içerisinde sarı katı olarak %78 (3.38 g) verimle elde edildi.

2.3.2.13 1,3-Bis(4-isopropilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepinyum bromür, 2n



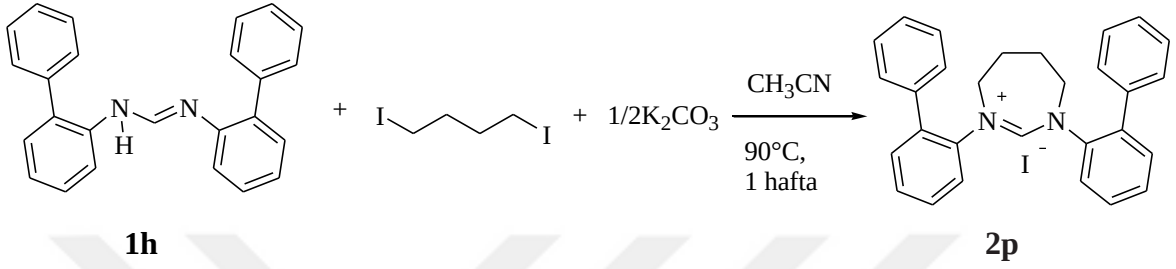
2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak **2n** bileşiği *N,N'*-Bis-(4-izopropilfenil)formimidamid, **1f**, (2.8 g, 0.01 mol), 1,4-diiodobütan (3.1 g, 0.01 mol) ve potasyum karbonat (0.69 g, 0.005 mol) ile asetonitril (100 mL) içerisinde beyaz katı olarak % 75 (3.46 g) verimle elde edildi.

2.3.2.14 1,3-Bis(2-metoksifenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepinyum iyodür, 2o



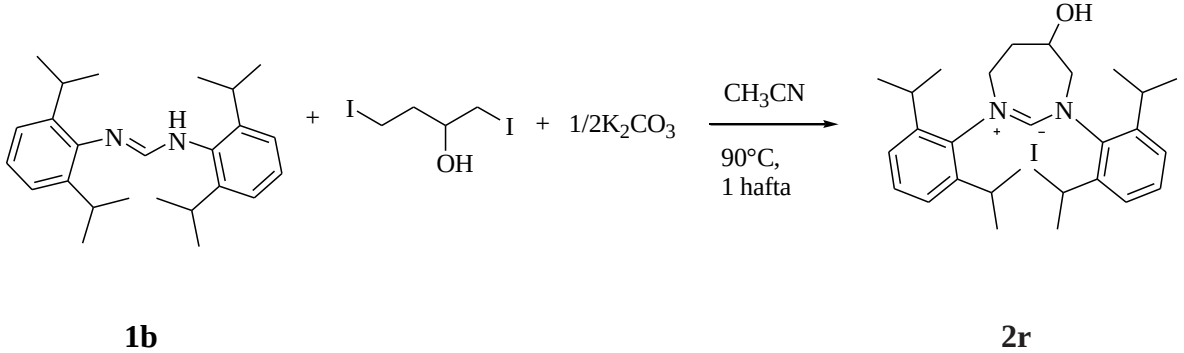
2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak **2o** bileşiği *N,N'*-Bis-(2-metoksifenil)formimidamid, **1g**, (2.56 g, 0.01 mol), 1,4-diiyodobütan (3.1 g, 0.01 mol) ve potasyum karbonat (0.69 g, 0.005 mol) ile asetonitril (100 mL) içerisinde beyaz katı olarak % 85 (3.72 g) verimle elde edildi.

2.3.2.15 1,3-Bis(2-fenilbenzen)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepinyum iyodür, 2p



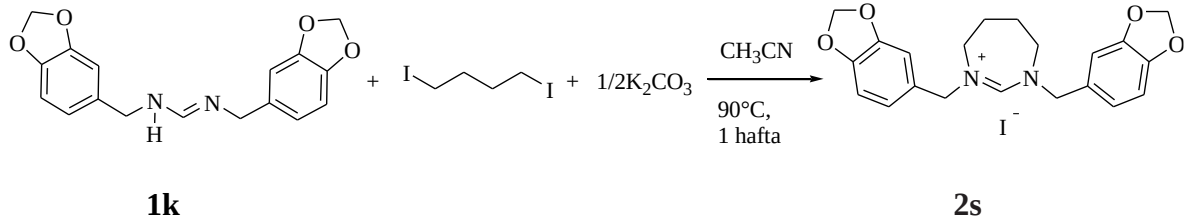
2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak **2p** bileşiği *N,N'*-di([1,1'-bifenil]-2-il)formimidamid, **1h**, (3.48 g, 0.01 mol), 1,4-diiyodobütan (3.1 g, 0.01 mol) ve potasyumkarbonat (0.69 g, 0.005 mol) ile asetonitril (100 mL) içerisinde beyaz katı olarak % 75 (3.04 g) verimle elde edildi.

2.3.2.16 5-Hidroksi-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepinyum bromür, 2r



2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak **2r** bileşiği *N,N'*-bis-(2,6-diizopropilfenil)formimidamid, **1b**, (3.64 g, 0.01 mol), 1,4-diiyodobütan-2-ol (3.26 g, 0.01 mol) ve potasyum karbonat (0.69 g, 0.005 mol) ile asetonitril (100 mL) içerisinde sarı katı olarak % 60 (3.09 g) verimle elde edildi.

2.3.2.17 1,3-Bis(1,3-benzodioksazol-5-metil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepinyum iyodür, 2s

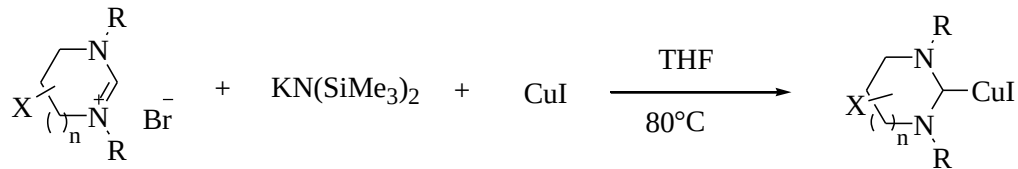


2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak **2s** bileşiği *N,N'*-Bis(benzo[d][1,3]dioksol-5-ilmetil)formimidamid, **1k**, (3.12 g, 0.01 mol), 1,4-diiodobütan (3.1 g, 0.01 mol) ve potasyum karbonat (0.69 g, 0.005 mol) ile asetonitril (100 mL) içerisinde sarı katı olarak % 88 (4.47 g) verimle elde edildi.

2.3.3 Cu-NHC Komplekslerinin Sentezi

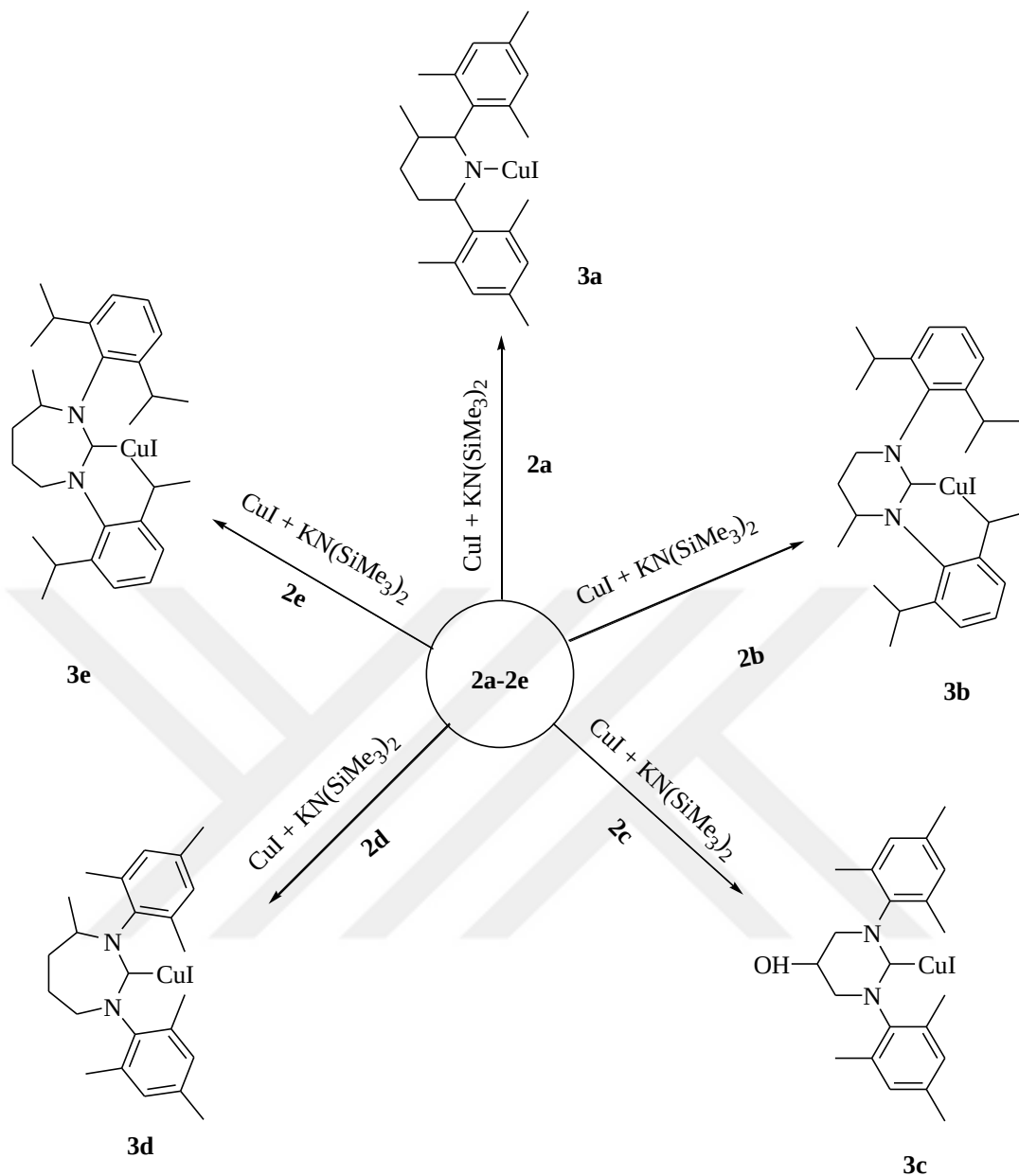
Cu-NHC Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi:

Potasyumbis(trimetilsilil)amid (1 eq.) Schlenk tüpünde vakum altında ısıtılarak 15 dakika vakumda bekletildi. Argon gazı altında 6-7 üyeli NHC öncülü (1 eq.) ve CuI (1 eq.) eklenip 15 dakika tekrar vakumda bekletildi ve taze damıtılmış THF (20 mL) ilave edilip oda sıcaklığında 1-2 saat karıştıktan sonra 80°C 'de 1 gün kaynatıldı. Daha sonra çözücü vakumda uzaklaştırıldı ve DCM ile Silika kolondan geçirilerek saflaştırıldı. Cu-NHC komplekslerinin genel sentez yöntemi (Eşitlik 2c) ve sentezlenen Cu-NHC kompleksleri(**3a-e**) Şema 2.2'de gösterilmiştir.



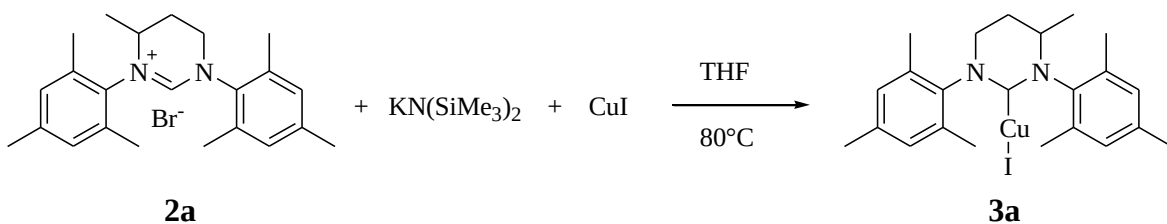
n: 1,2

Eşitlik 2c : Cu(I)-NHC komplekslerinin genel sentez yöntemi.



Şema 2.2 : Sentezlenen Cu-NHC kompleksleri, 3a-e.

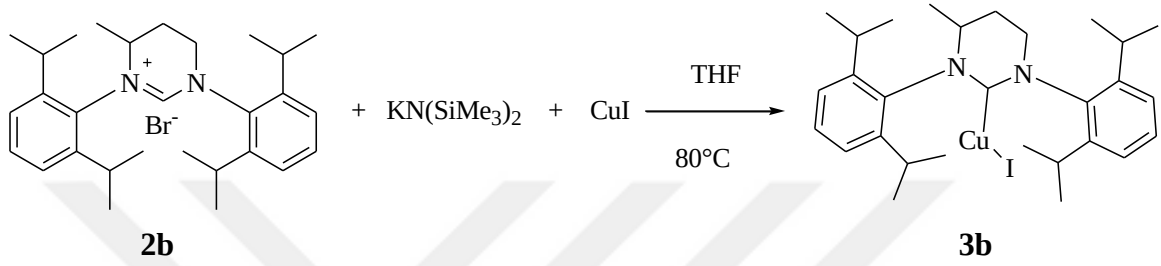
2.3.3.1 İyodo[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4-metilpirimidin-2-iliden]bakır(I), 3a



Potasyumbis(trimetilsilil)amid (0.2 g, 1 mmol) Schlenk tüpü içerisinde vakum altında ısıtılarak 15 dakika vakumda bekletildi. Argon gazı altında 6-Metil-1,3-bis(2,4,6-

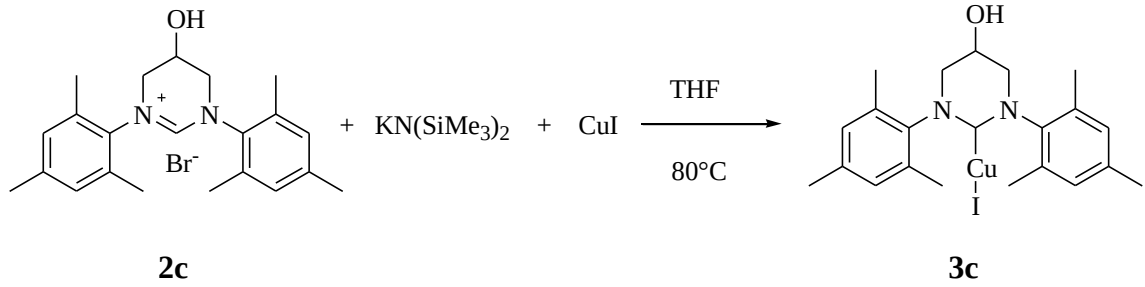
trimetilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, **2a** (0.12 g 1 mmol) ve CuI (0.092 g, 1 mmol) eklenip 15 dakika tekrar vakumda bekletildi ve yeni damıtılmış THF (20 mL) ilave edilip oda sıcaklığında 1-2 saat karıştıktan sonra 80°C'de 1 gün kaynatıldı. Daha sonra çözücü vakumda uzaklaştırıldı ve DCM ile Silika kolondan geçirilerek saflaştırıldı. Beyaz katı %72 (0.18g) verimle elde edildi.

2.3.3.2 İyodo[1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-4-metilprimidin-2-iliden]bakır(I), **3b**



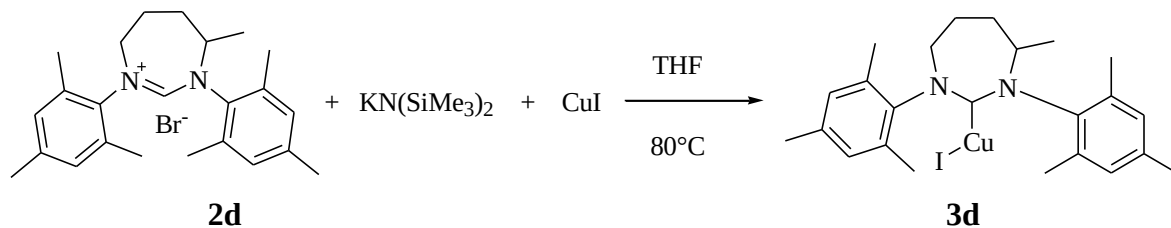
3b bileşiği, **3a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 6-Metil-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)- 3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, **2b** (0.22 g, 1 mmol), Potasyum bis(trimetilsilil) amid (0.12 g, 1 mmol) ve CuI (0.087 g, 1 mmol) ile THF içerisinde sentezlendi. Verim: %63 (0.17g).

2.3.3.3 İyodo[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3-hidroksiprimidin-2-iliden]bakır(I), **3c**



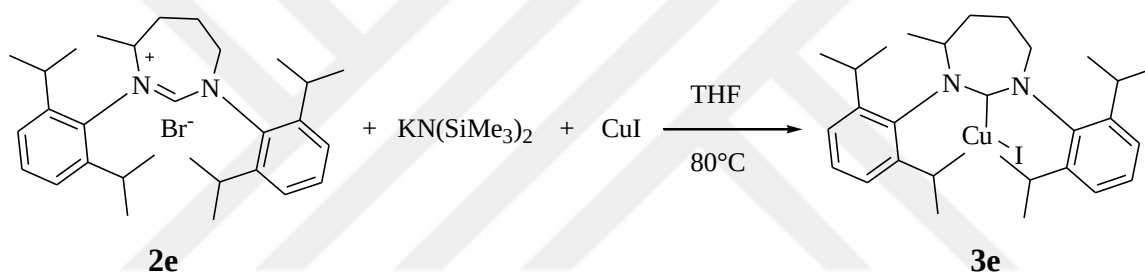
3c bileşiği, **3a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 5-Hidroksi-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, **2c** (0.21 g 1 mmol), Potasyum bis(trimetilsilil) amid (0.12g, 1 mmol) ve CuI (0.096 g, 1 mmol) ile THF içerisinde sentezlendi. Verim: %74 (0.2 g).

2.3.3.4 İyodo[(1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-5-metil-primidin-2-iliden]bakır(I), 3d



3d bileşiği, **3a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 6-Metil-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3*H*-[1,3]diazepin-1-ium bromür, **2d** (0.21 g 1 mmol), Potasyum bis(trimetilsilil) amid (0.22 g, 1 mmol) ve CuI (0.18 g, 1 mmol) ile THF içerisinde sentezlendi. Verim % 69 (0.35 g).

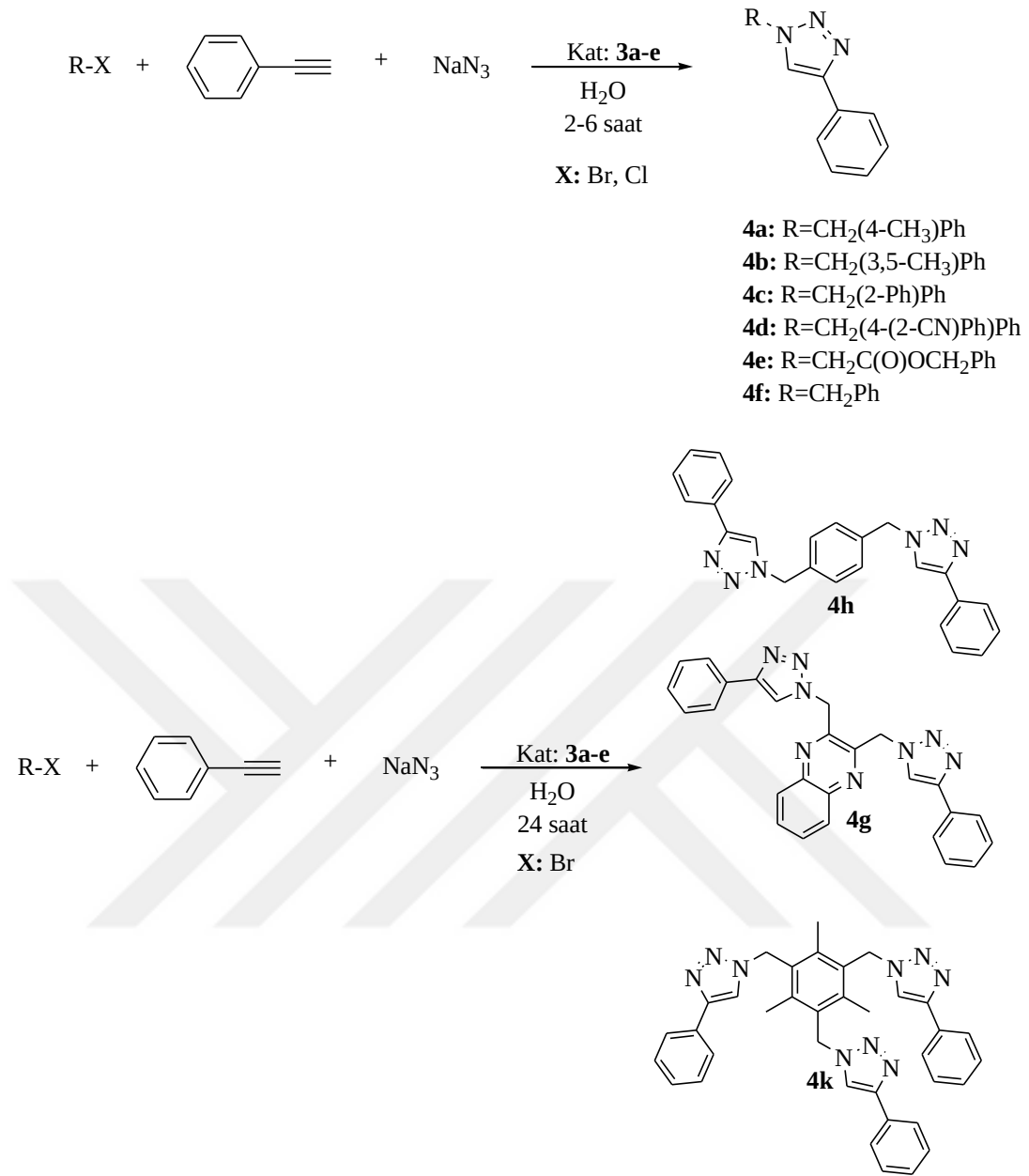
2.3.3.5 İyodo[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-5-metil-primidin-2-iliden]bakır(I), 3e



3e bileşiği, **3a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 6-Metil-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3*H*-[1,3]diazepin-1-ium bromür **2e** (0.49 g, 1 mmol), Potasyumbis(trimetilsilil) amid (0.22 g, 1 mmol) ve CuI (0.18 g, 1 mmol) ile THF içerisinde sentezlendi. Verim %80 (0.47 g).

2.4Cu(I)-NHC KatalizliHuisgen 1,3-siklo Katılma Reaksiyonu

Bir deney tüpünde benzil bromür/klorür (1 mmol), fenil asetilen (1mmol; **4g** ve **4h** için 2 mmol; **4k** için 3 mmol), sodyum azid (1mmol; **4g** ve **4h** için 2 mmol; **4k** için 3 mmol), [Cu(NHC)] (3-6 mmol %) ve 1 mL su içerisinde oda sıcaklığında (2-6 saat; **4g**, **4h** ve **4k** için 24 saat) karıştırıldı. Bu süreden sonra EtOAc eklendi ve organik faz ekstrakte edildi. Etil asetat fazına MgSO₄ eklenerek kurutuldu, süzüldü ve GC ile reaksiyon verimleri hesaplandı. Huisgen 1,3-siklo katılma reaksiyonu ile sübstitüye tiazollerin genel sentez yöntemi Şema 2.3'de gösterilmiştir.



Şema 2.3 : Huisgen 1,3-siklo katılma reaksiyonu ile sübstitüe tiazollerin genel sentez yöntemi.

3.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

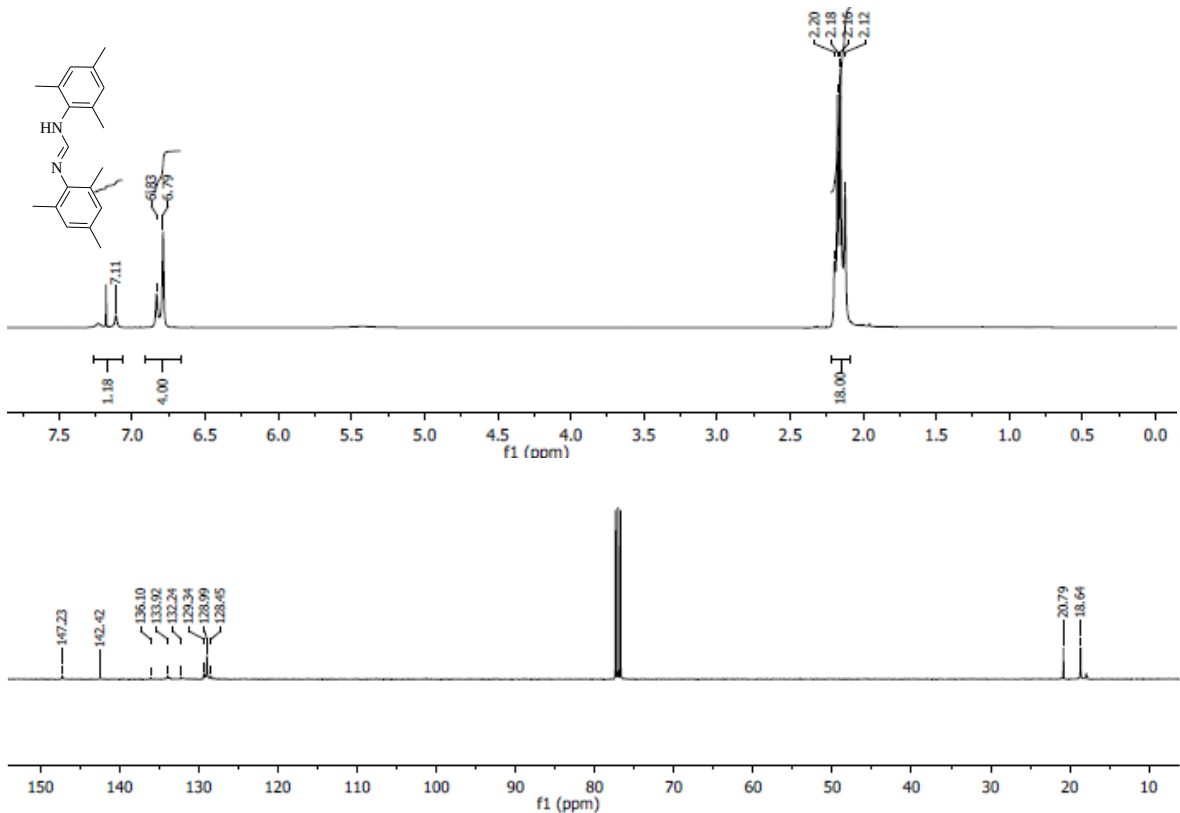
Tez kapsamında elde edilen sonuçlar 4 başlık altında özetlenebilir:

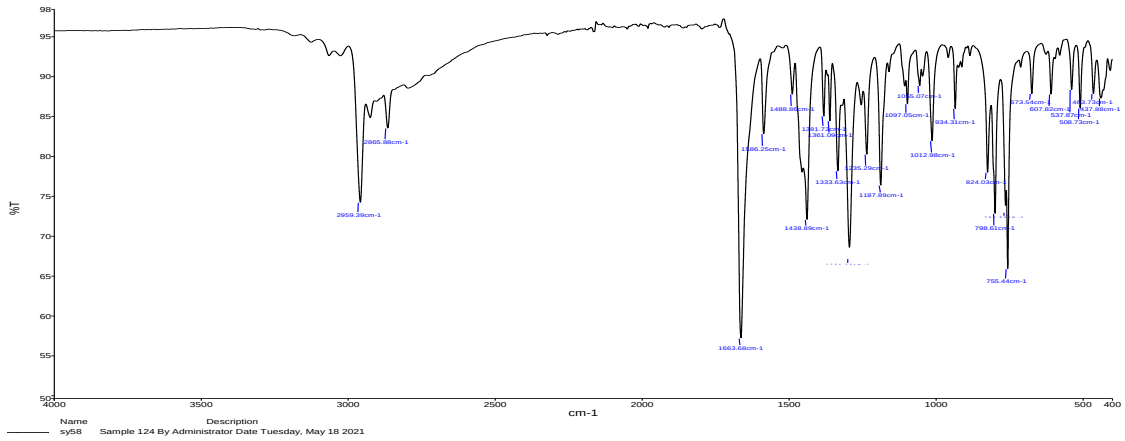
- i) *N,N'*-bis-(aril)formamidinlerin (**1a-1k**) Sentezi
- ii) 6 ve 7 Halka Üyeli NHC Öncüllerinin (**2a-2s**) Sentezi
- iii) Cu-NHC Komplekslerinin (**3a-3e**) Sentezi
- iv) Cu-NHC komplekslerinin katalitik reaksiyonundaki aktivitelerinin incelenmesi.

3.1 *N,N'*-bis-(aril)formamidinlerin Sentezi

3.1.1 *N,N'*-bis-(2,4,6-trimetilfenil)formimidamid, **1a**:

Verim: 13.41 g (%79). e.n. 207-209 °C. ν_{CN} :1664 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ =2.2-2.12 [m, 18H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6], 6.83 [m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6], 7.11 [s, 1H, NCHN] ppm. ^{13}C {H} NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ = 20.8, 18.6 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2,4,6], 142.4, 136.1, 133.9, 132.2, 129.3, 129.0, 128.5 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6], 147.2 [NCHN]. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (280.2 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 81.38, H: 8.63, N: 9.99; Bulunan C: 82.87, H:8.76, N: 9.69.





Şekil 3.1: 1a Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.

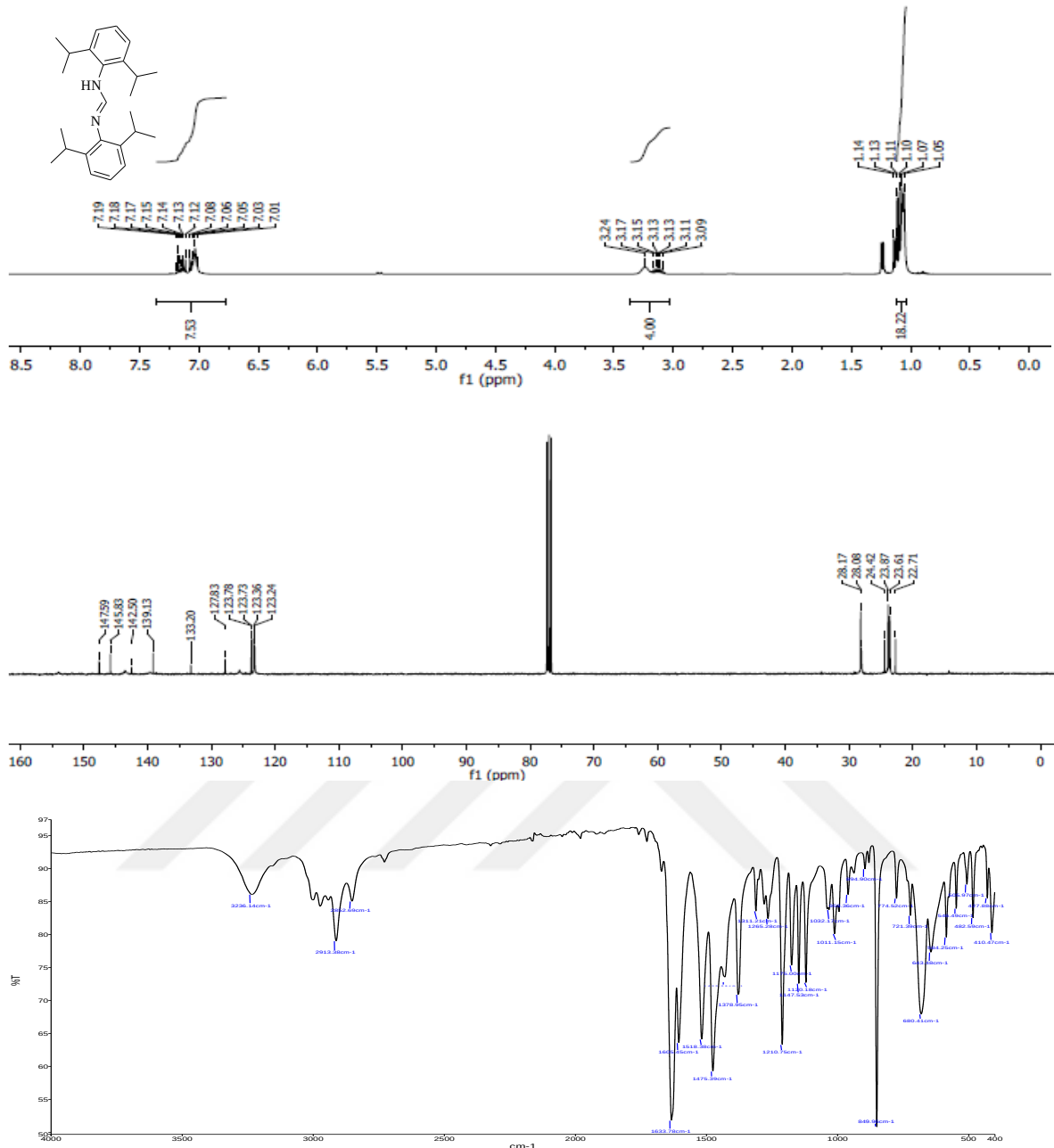
1a bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubuna bağlı metil pikleri 2.2-2.12 ppm aralığında multipler, aromatik pikler 6.83 ppm'de multipler ve NCHN grubuna ait CH piki 7.11 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir.

1a bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2,4,6 grubuna bağlı metil karbon pikleri 20.8, 18.6 ppm'de, aromatik pikler 142.4, 136.1, 133.9, 132.2, 129.3, 129.0, 128.5 ppm'de ve NCHN grubuna ait karbon piki 147.2 ppm'de rezonansa gelmiştir.

1a bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1664 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir.

3.1.2 *N,N'*-bis-(2,6-diizopropilfenil)formimidamid, 1b:

Verim: 11.02 g (%76). e.n. 205-207 °C. ν_{CN} : 1634 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 1.14-1.05 [m, 18H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6], 3.24-3.09 [m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6], 7.19-7.01 [m, 7H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6, NCHN] ppm. ^{13}C {H} NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 24.4, 23.9, 23.6, 22.7, 28.2, 28.1 [$\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6], 145.8, 142.5, 139.1, 133.2, 127.8, 123.8, 123.7, 123.4, 123.2 [$\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6], 147.6 [NCHN]. $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{N}_2$ (364.3 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 82.36, H: 9.95, N: 7.68; Bulunan C: 82.80, H: 9.79, N: 7.80.



Şekil 3.2 : 1b Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.

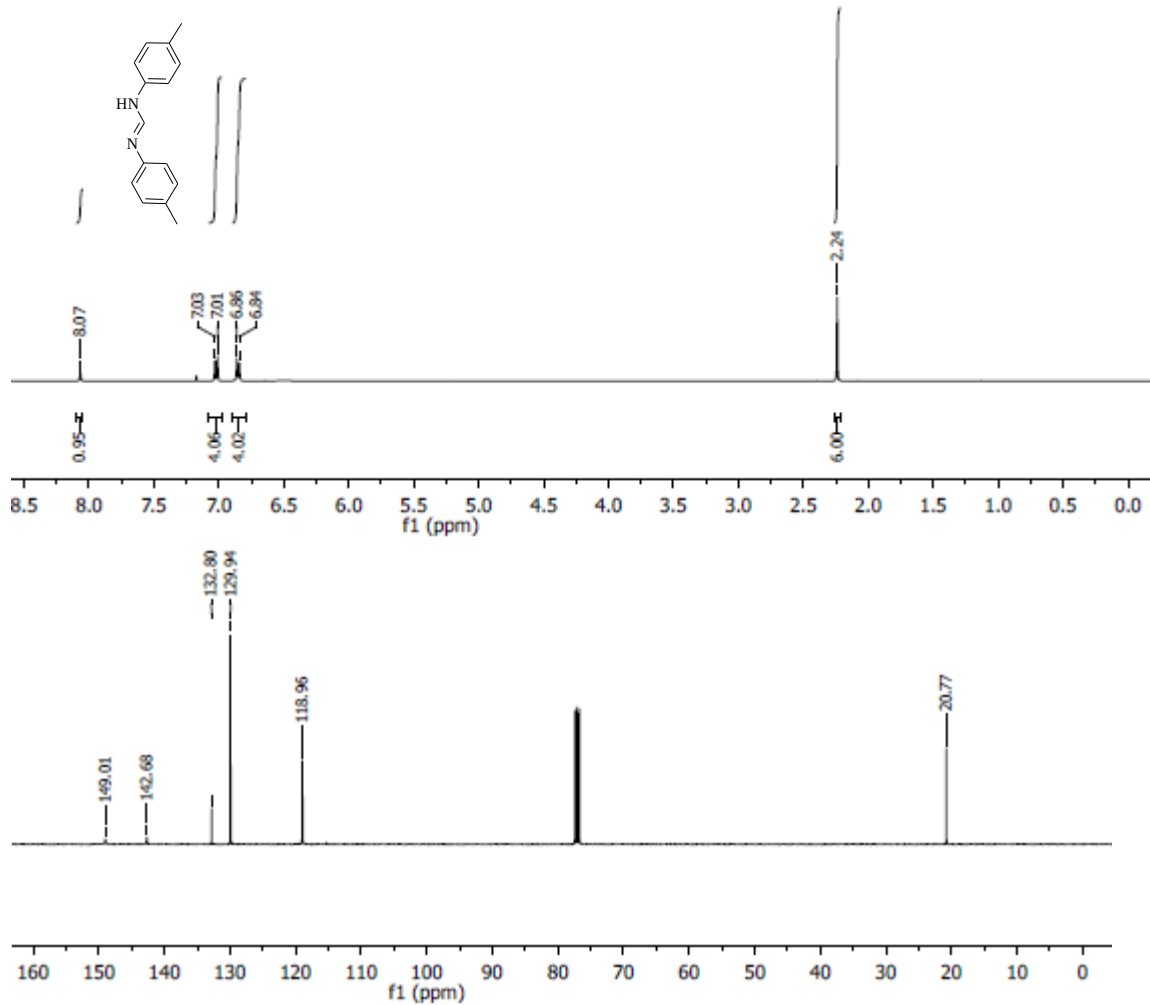
1b bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6 grubuna bağlı metil pikleri 1.14-1.05 ppm aralığında multiplet, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ grubuna bağlı metin pikleri 3.24-3.09 ppm aralığında multiplet, aromatik pikler ve NCHN grubuna ait CH piki 7.19-7.01 ppm aralığında multiplet olarak sinyal vermiştir.

1b bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6 grubuna bağlı metin ve metil karbon pikleri 24.4, 23.9, 23.6, 22.7, 28.2, 28.1 ppm'de, aromatik pikler ise 145.8, 142.5, 139.1, 133.2, 127.8, 123.8, 123.7, 123.4, 123.2 ppm'de ve NCHN grubuna ait karbon piki 147.6 ppm'de rezonansa gelmiştir.

1b bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1634cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir.

3.1.3 *N,N'*-Bis-(4-metilfenil)formamidin, **1c**:

Verim: 12.5 g (% 89). e.n. 145-147 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.24 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6], 6.85 [d, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6, J = 8 Hz], 7.02 [d, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6, J = 8 Hz], 8.07 [s, 1H, NCHN] ppm. ^{13}C {H} NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ = 20.8 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2,4,6], 142.7, 132.8, 129.9, 119.0 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6], 149.0 [NCHN]. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (224.01 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 80.32, H: 7.19, N: 12.49; Bulunan C: 82.80, H: 7.79, N: 12.80.



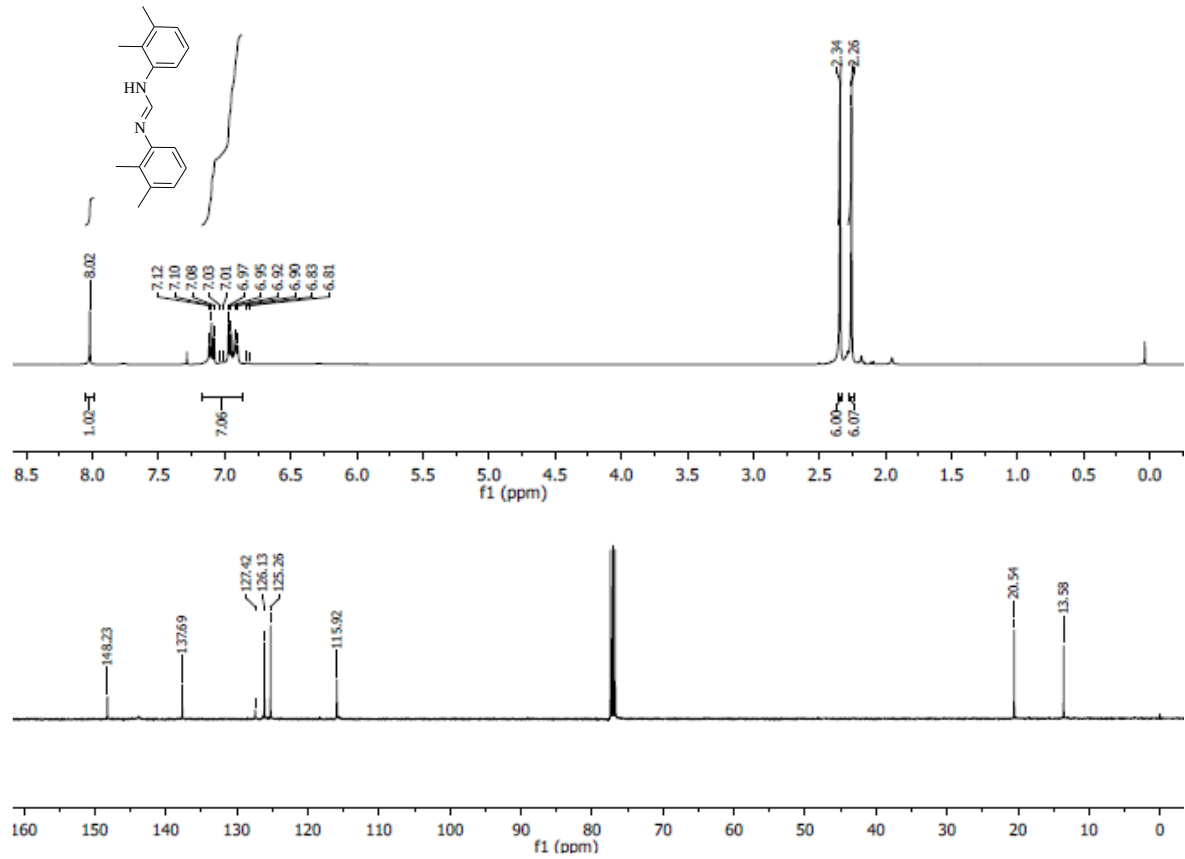
Şekil 3.3: **1c** Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C spektrumları.

1c bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubuna bağlı metil piki 2.24 ppm'de singlet, aromatik pikler 6.85, 7.02 ppm'de dublet ve NCHN grubuna ait CH piki 8.07 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir.

1c bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2,4,6 grubuna bağlı metil karbon piki 20.8 ppm'de, aromatik pikler ise 142.7, 132.8, 129.9, 119.0 ppm'de ve NCHN grubuna ait karbon piki 149.0 ppm'de rezonansa gelmiştir.

3.1.4 *N,N'*-Bis-(2,3-dimetilfenil)formamidin, **1d**:

Verim: 16.76 g (% 80). e.n. 185-187 °C. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ = 2.26 ve 2.36[s, 12H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6], 6.81-7.12 [m, 7H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6], 8.02 [s, 1H, NCHN] ppm. ^{13}C { ^1H } NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 13.6, 20.5 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2,4,6], 137.7, 127.4, 126.1, 125.3, 115.9 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6], 148.2 [NCHN] ppm. $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (252.2 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 80.91, H: 7.99, N: 11.10; Bulunan C: 80.22, H: 7.88, N: 11.66.



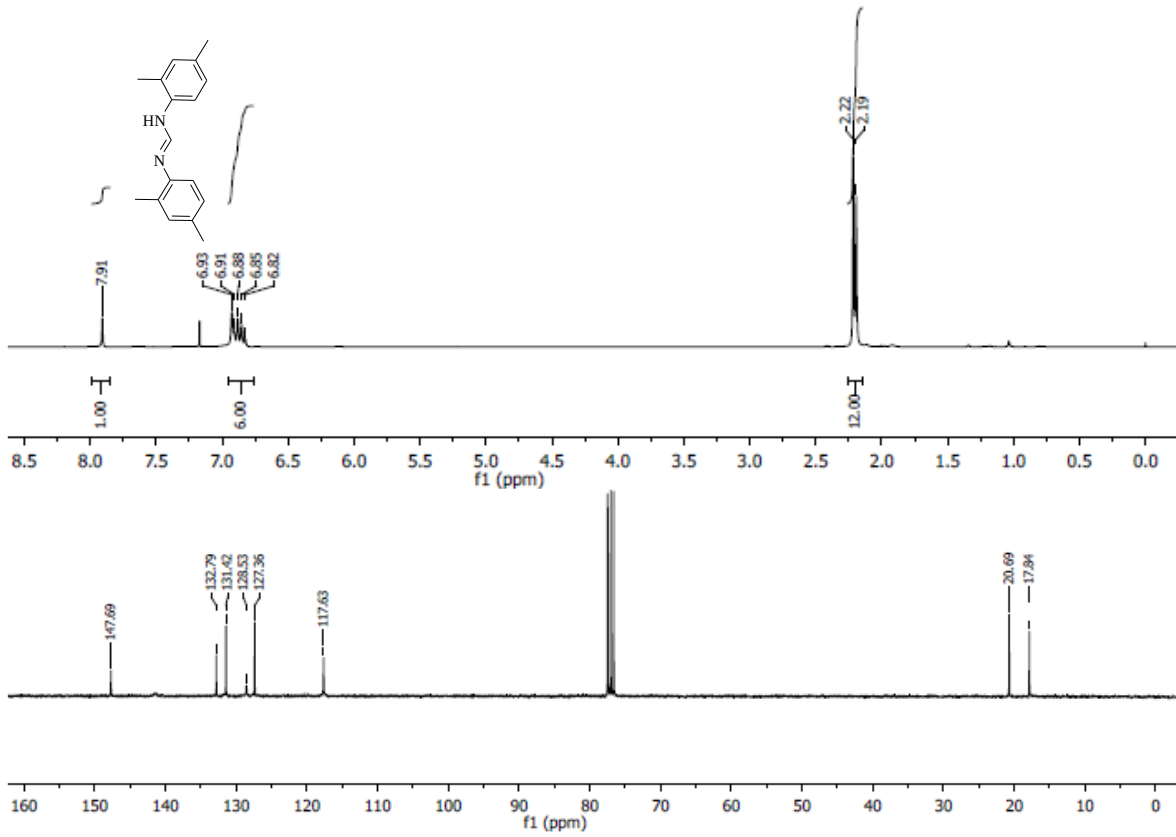
Şekil 3.4 : **1d** Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C spektrumları.

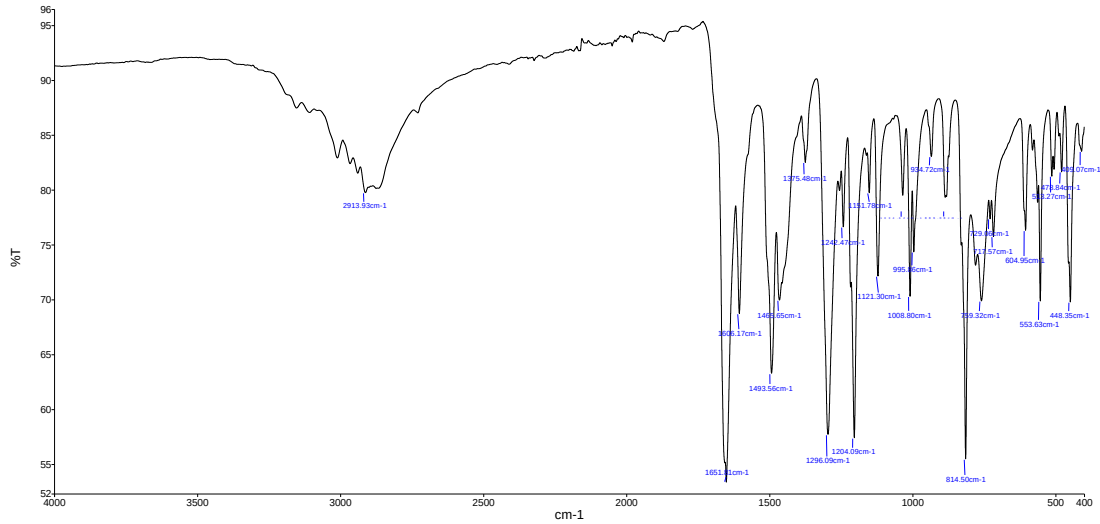
1d bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubuna bağlı metil pikleri 2.26 ve 2.36 ppm'de singlet, aromatik pikler 6.81-7.12 ppm'de multipler ve NCHN grubuna ait CH piki 8.02 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir.

1d bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2,4,6 grubuna bağlı metil karbon pikleri 13.6, 20.5 ppm'de, aromatik pikler 137.7, 127.4, 126.1, 125.3, 115.9 ppm'de ve NCHN grubuna ait karbon piki 148.2 ppm'de rezonansa gelmiştir.

3.1.5 *N,N'*-Bis-(2,4-dimetilfenil)formamidin, **1e**:

Verim: 17.15 g (% 82). e.n. 178-180 °C. ν_{CN} :1651 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 2.19 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$ -4], 2.22 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$ -2], 6.82-6.93 [m, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -2,3], 7.91 [s, 1H, NCHN] ppm. ^{13}C {H} NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 17.8 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4], 20.7 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2], 127.4,128.5,131.4,132.8 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -2,3], 147.7 [NCHN] ppm. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (252.2 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 80.91, H: 7.99, N: 11.10; Bulunan C: 80.18, H: 7.36, N: 11.60.





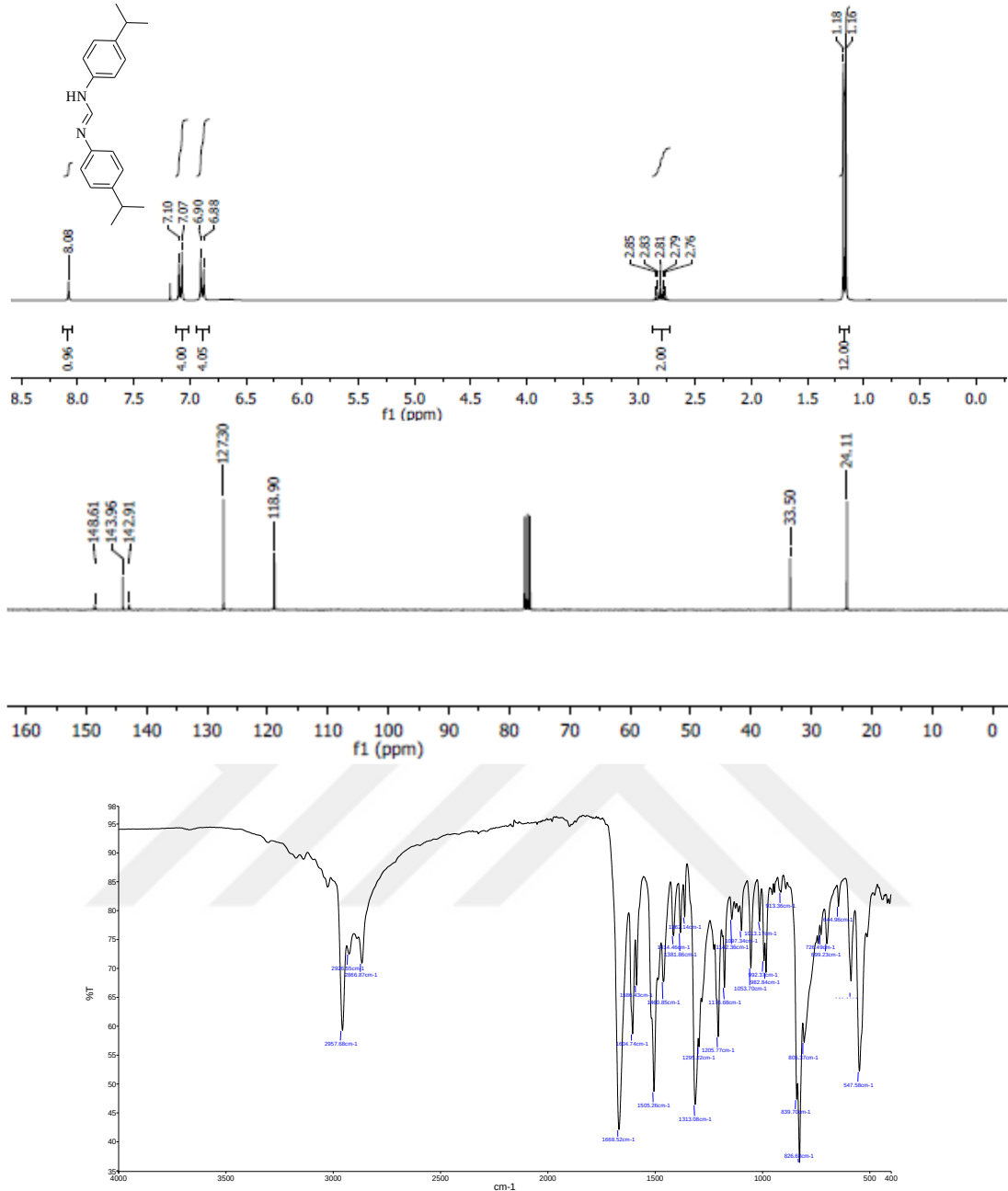
Şekil 3.5 :1e Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.

1e bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_4$ grubuna bağlı metil piki 2.19 ppm’de singlet, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ grubuna bağlı metil piki 2.22 ppm’de singlet, aromatik pikler 6.82-6.93 ppm’de multipler ve NCHN grubuna ait CH piki 7.91 ppm’de singlet olarak sinyal vermiştir.

1e bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4$ grubuna bağlı metil karbon piki 17.8ppm’de, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ grubuna bağlı metil karbon piki 20.7 ppm’de, aromatik pikler 127.4,128.5,131.4,132.8 ppm’de ve NCHN grubuna ait karbon piki 147.7 ppm’de rezonansa gelmiştir.

3.1.6 *N,N'*-Bis-(4-izopropilfenil)formamidin, **1f**:

Verim: 17.48g (% 77). e.n. 182-184 °C. ν_{CN} :1668 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 1.17 [d, , 12H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4, J =6 Hz], 2.81 [quint, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4, J =6.8 Hz], 6.89 [d, J =6 Hz, 4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4], 7.09 [d, J =4.5 Hz, 4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4], 8.08 [s, 1H, NCHN]. ^{13}C {H} NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 24.1 [$\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4], 33.5[$\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6], 144.0, 142.9, 127.3, 118.9 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4], 148.6 [NCHN] ppm. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (280.2 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 81.38, H: 8.63, N: 9.99; Bulunan C: 81.83, H: 8.82, N: 9.16.



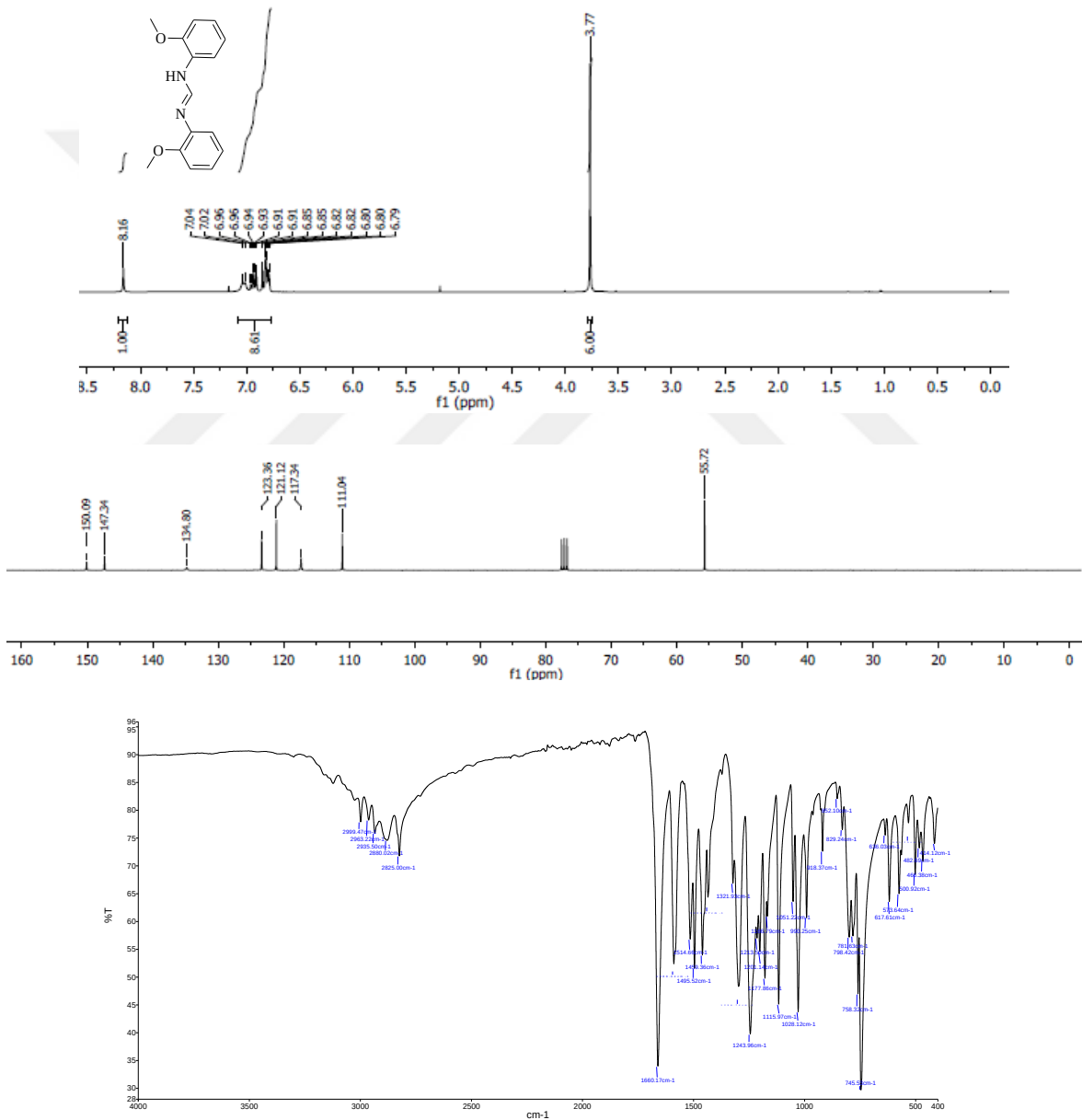
Şekil 3.6 :1f Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.

1f bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 grubuna bağlı metil piki 1.17 ppm’de dublet, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 grubuna bağlı metin piki 2.81 ppm’de quintet, aromatik pikler 6.89 ve 7.09 ppm’de dublet ve NCHN grubuna ait CH piki 8.08 ppm’de singlet olarak sinyal vermiştir.

1f bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 grubuna bağlı metil karbon piki 24.1 ppm’de, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6 grubuna bağlı metin karbon piki 33.5 ppm’de, aromatik pikler 144.0, 142.9, 127.3, 118.9 ppm’de ve NCHN grubuna ait karbon piki 148.6 ppm’de rezonansa gelmiştir.

3.1.7 *N,N'*-Bis-(2-metoksifenil)formamidin, **1g**:

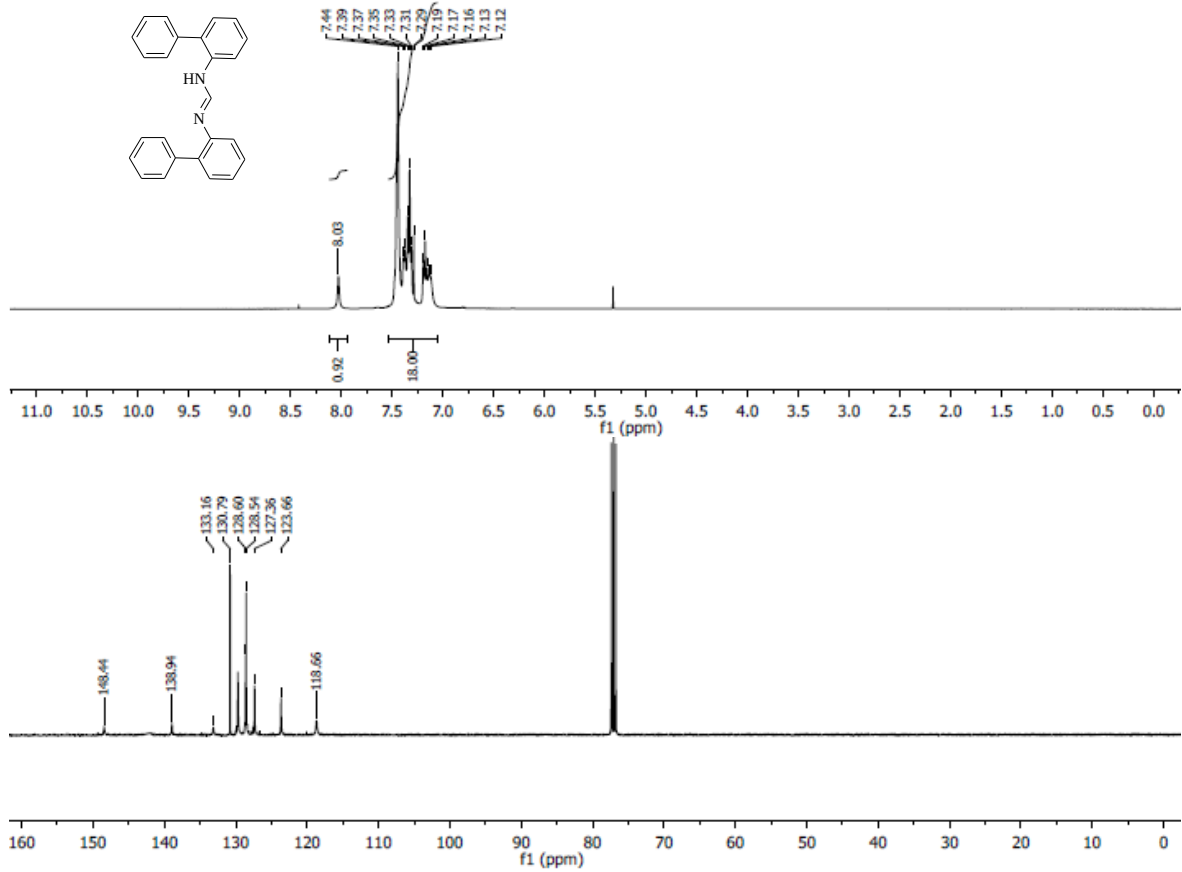
Verim: 14.5 g (% 70). e.n. 125-127 °C. ν_{CN} : 1660 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ = 3.77 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2], 6.79-7.04 [m, 8H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2], 8.16 [s, 1H, NCHN] ppm. ^{13}C {H} NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ = 55.7 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2], 111.0, 117.3, 121.1, 123.4, 134.8, 147.3 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2], 150.1 [NCHN] ppm. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (256.1 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C:70.29, H:6.29, N:10.93; Bulunan C:70.18, H:6.87, N:10.48.



Şekil 3.7 : **1g** Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.

3.1.8 *N,N'*-Bis-bifenil-2-il-formamidin, 1h:

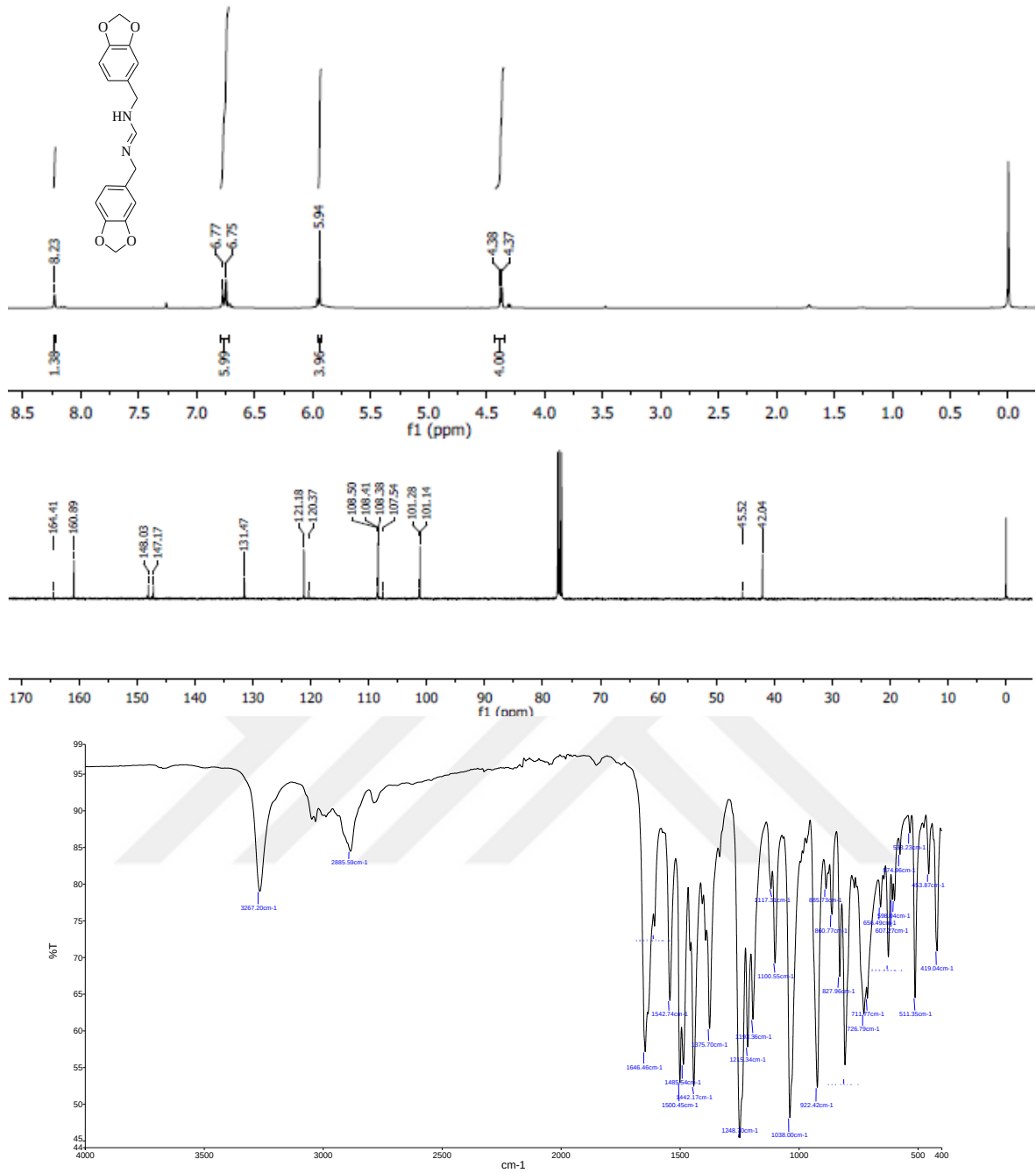
Verim: 3.48 g (% 83). e.n. 153-155 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.12-7.44 [m, 18H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 8.03 [s, 1H, NCHN] ppm. ^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 138.9, 133.2, 130.8, 128.6, 128.5, 127.4, 123.7, 118.7 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 148.4 [NCHN] ppm. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (348.2 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 86.17, H: 5.79, N: 8.04; Bulunan C: 86.78, H: 5.22, N: 8.40.



Şekil 3.8: 1h Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C spektrumları.

3.1.9 *N,N'*-Bis-benzo[1,3]dioksol-5-ilmetilformamidin, 1k:

Verim: 2.62 g (% 85). e.n. 155-157 °C. ν_{CN} :1646 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 4.37 ve 4.38 [s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$], 5.94 [s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$], 6.75-6.77 [s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$], 8.23 [s, 1H, NCHN] ppm. ^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 42.0 ve 45.5 [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$], 101.1 ve 101.3 [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$], 107.5, 108.4, 108.5, 120.4, 121.2, 131.5, 147.2, 148.0, 160.9 [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$], 164.4 [NCHN] ppm. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (312.1 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 65.38, H: 5.16, N: 8.97; Bulunan C: 65.12, H: 5.78, N: 8.80.



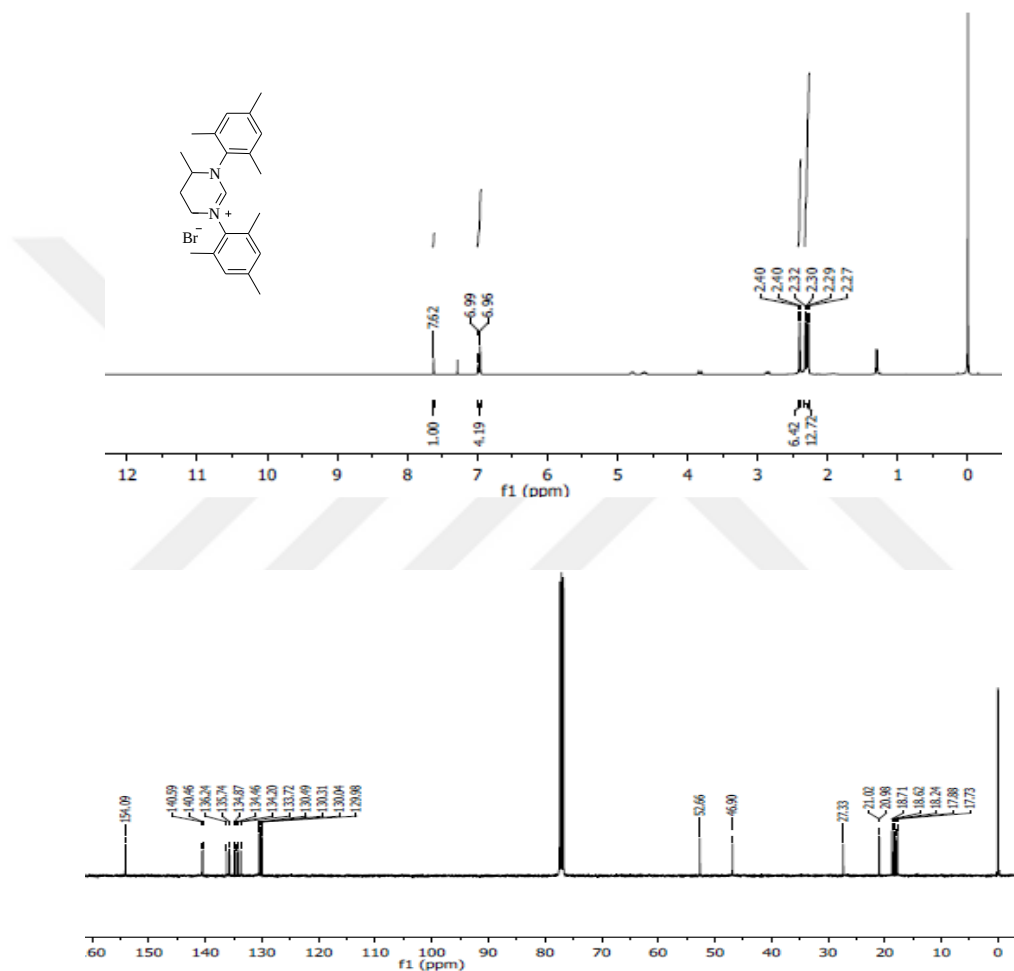
Şekil 3.9 : 1k Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.

3.2 6 ve 7 Halka Üyeli NHC Öncüllerinin Sentezi

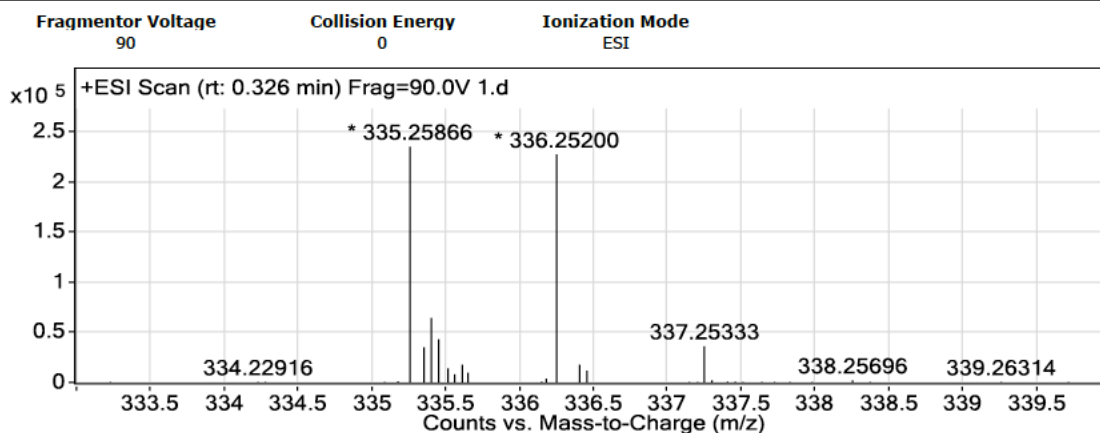
3.2.1 6-Metil-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 2a:

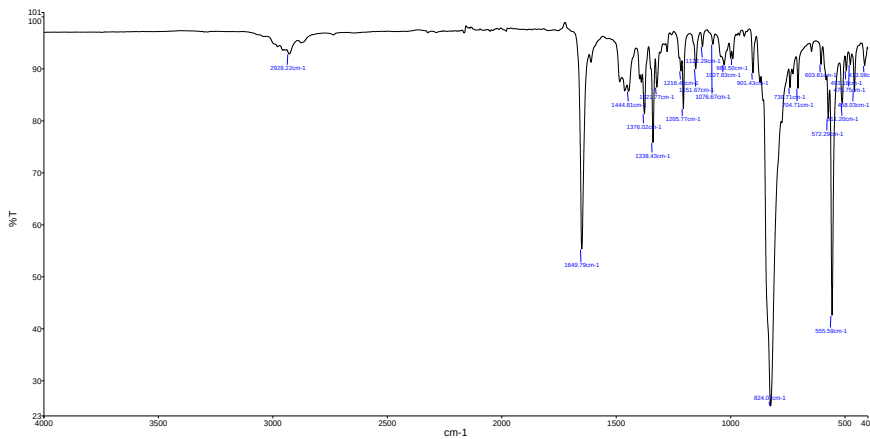
Verim: 3.2 g (% 65). e.n. 216-218 °C. ν_{CN} :1650 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ =1.23 [d, J = 12 Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 2.24 -2.31 [m, 18 H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6], 2.44 [m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 3.88 [m, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 4.20 ve 4.39 [m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 7.0 [bs, 4 H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6], 8.67 [s, 1H, NCHN]

ppm. ^{13}C {H} NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ = 17.1, 17.5, 17.7, 18.0, 18.5, 20.4 ve 25.7 [C₆H₄(CH₃)-2,4,6 ve [NCH₂CH₂CH(CH₃)N], 44.0 [NCH₂CH₂CH(CH₃)N], 51.6 [NCH₂CH₂CH(CH₃)N], 55.9[NCH₂CH₂CH(CH₃)N], 129.4, 129.7, 134.4, 134.8, 135.0, 136.7, 138.9, 139.1 [C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6], 155.9 [NCHN] ppm. C₂₃H₃₁N₂Br (414.2 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 66.50, H: 7.52, N: 6.74; Bulunan C: 66.87, H: 7.76, N: 6.72. HRMS (m/z , LCMS-QTOF (ESI)): 335.25866 [M-Br]⁺, C₂₃H₃₁N₂ için hesaplanan 335.24872.



User Spectra





Şekil 3.10 : **2a** Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.

2a bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metil piki 1.23 ppm'de dublet, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubuna bağlı metil pikleri 2.24-2.31 ppm aralığında multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metilen piki 2.44 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metin piki 3.88 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metilen pikleri 4.20 ve 4.39 ppm'de multiplet, aromatik pikler 7.0 ppm'de singlet ve NCHN grubuna ait CH piki 8.67 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir.

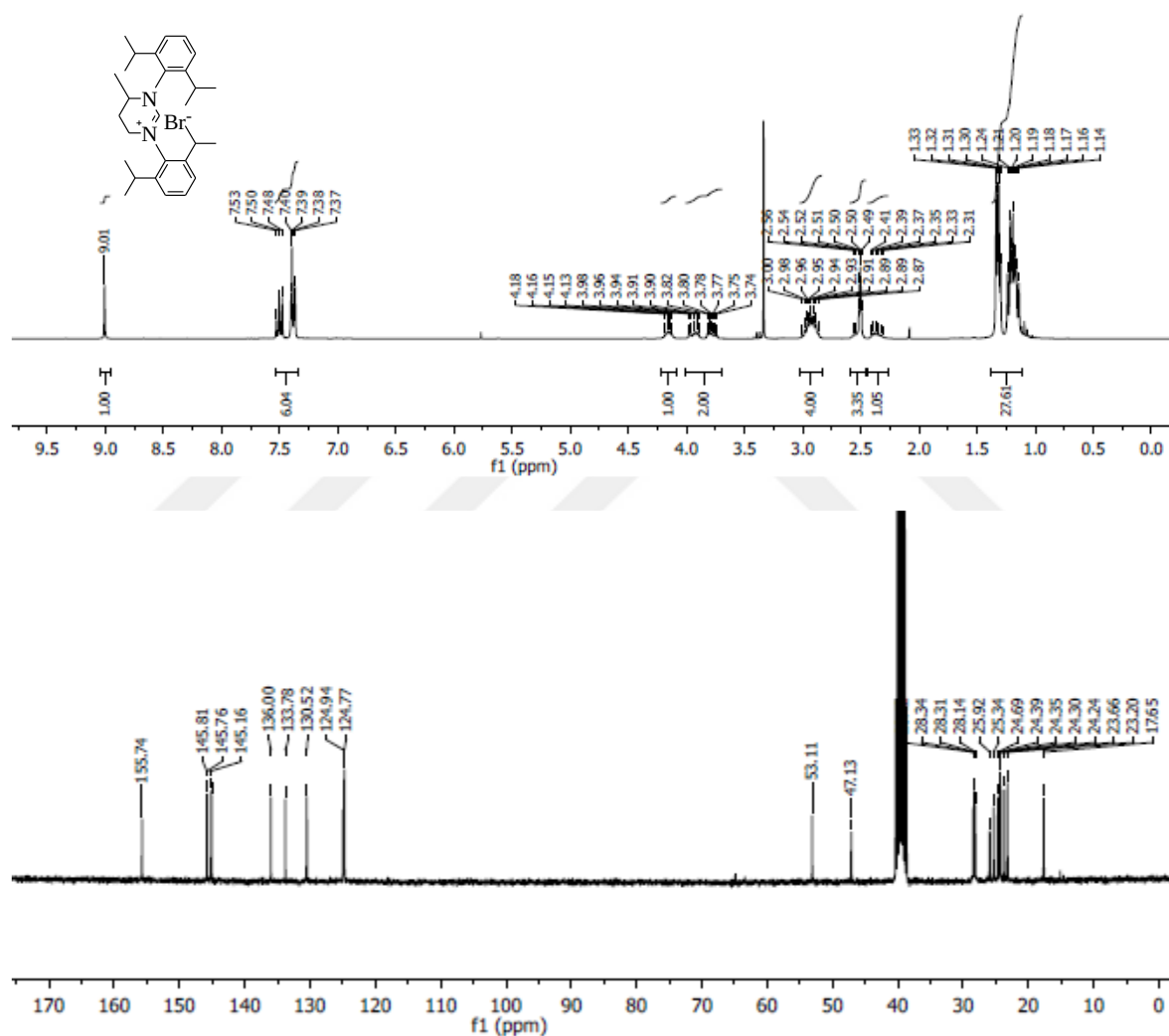
2a bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2,4,6 ve $[\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}]$ gruplarına bağlı karbon pikleri 17.1, 17.5, 17.7, 18.0, 18.5, 20.4 ve 25.7 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metilen karbon piki 44.0 ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metin karbon piki 51.6 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen karbon piki 55.9 ppm'de, aromatik pikler 129.4, 129.7, 134.4, 134.8, 135.0, 136.7, 138.9, 139.1 ppm'de ve NCHN grubuna ait karbon piki 155.9 ppm'de rezonansa gelmiştir.

2a bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1650 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir.

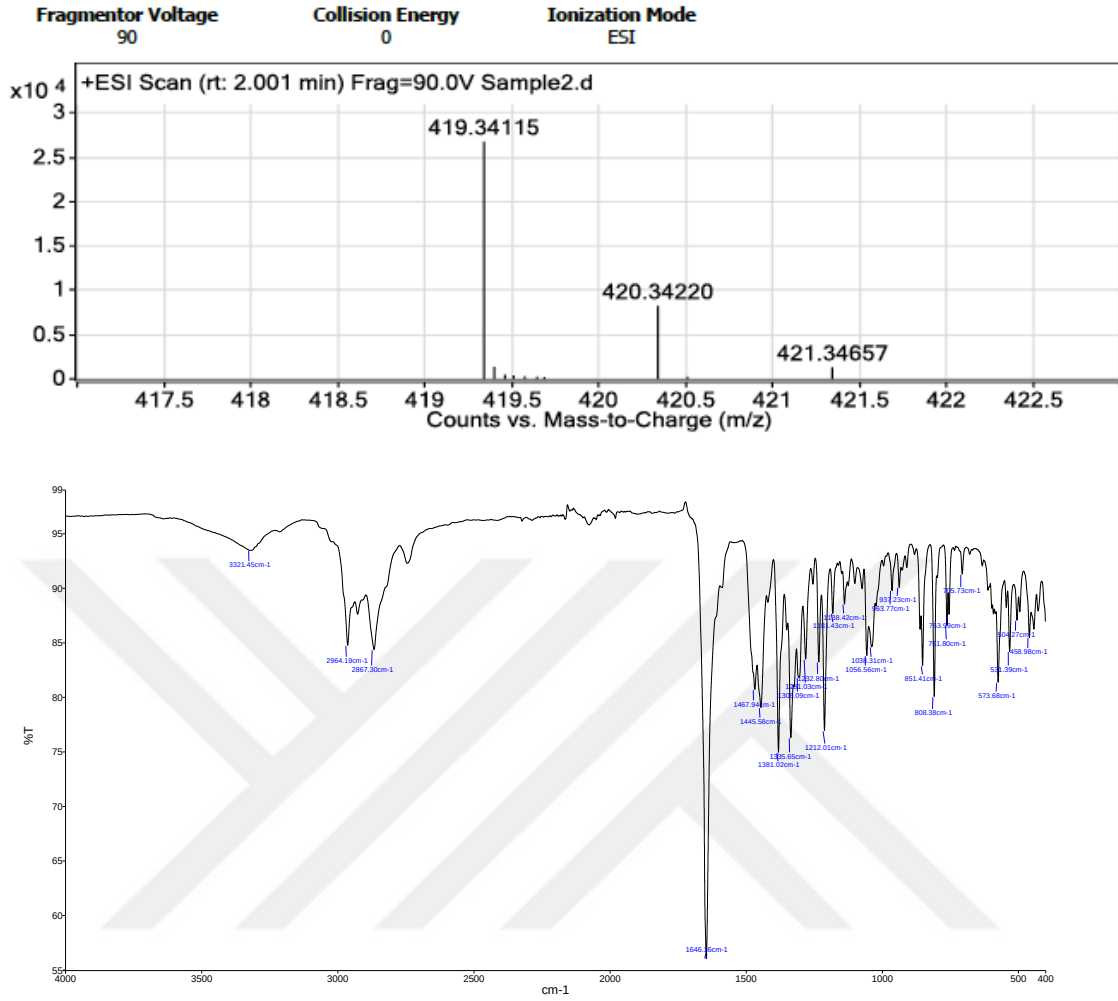
3.2.2 6-Metil-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, **2b**:

Verim: 2.74 g (% 55). e.n. 308-310 °C. $\nu(\text{CN})$: 1646 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 1.14-1.33 [m, 27H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6 ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 2.37 ve 2.52 [m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 2.93 [m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6], 3.78 [m, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 3.91- 4.15 [m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 7.37-7.53 [m, 6H,

$C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2-2,6)$, 9.00 [s, 1H, $NCHN$] ppm. ^{13}C {H} NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ =17.6 [NCH₂CH₂CH(CH₃)N], 23.2, 23.7, 24.2, 24.3, 24.4, 24.5, 25.3, 25.9, 28.1, 28.3, 28.4 [C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6)], 40.3 [NCH₂CH₂CH(CH₃)N], 47.1 [NCH₂CH₂CH(CH₃)N], 53.1 [NCH₂CH₂CH(CH₃)N], 128.0, 129.9, 131.2, 146.0, 146.2, 146.4, 147.8 [C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6)], 160.1 [NCHN] ppm. C₂₉H₄₃N₂Br (498.3 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C:69.72, H: 8.68, N: 5.61; Bulunan C: 69.80, H: 8.79, N: 5.80.HRMS (m/z, LCMS-QTOF (ESI)): 419.34115 [M-Br]⁺, C₂₉H₄₃N₂ için hesaplanan 419.34262.



User Spectra



Şekil 3.11 :**2b** Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.

2b bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_{2-2,6}$ ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ gruplarına bağlı metil pikleri 1.14-1.33 ppm aralığında multipler, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metilen pikleri 2.37 ve 2.52 ppm'de multipler, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_{2-2,6}$ grubuna bağlı metin piki 2.93 ppm'de multipler, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metin piki 3.78 ppm'de multipler, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen piki 3.91-4.15 ppm aralığında multipler, aromatik pikler 7.37-7.53 ppm aralığında multipler ve NCHN grubuna ait CH piki 9.00 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir.

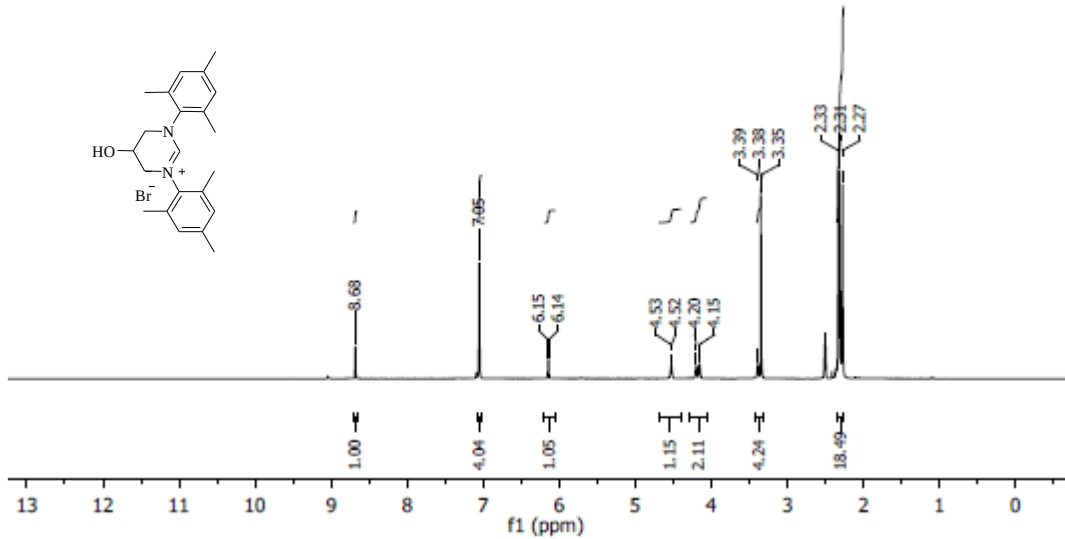
2b bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metil piki 17.6 ppm'de, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_{2-2,6}$ grubuna bağlı metin karbon pikleri 23.2, 23.7, 24.2, 24.3, 24.4, 24.5, 25.3, 25.9, 28.1, 28.3, 28.4 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metilen karbon piki 40.3 ppm'de,

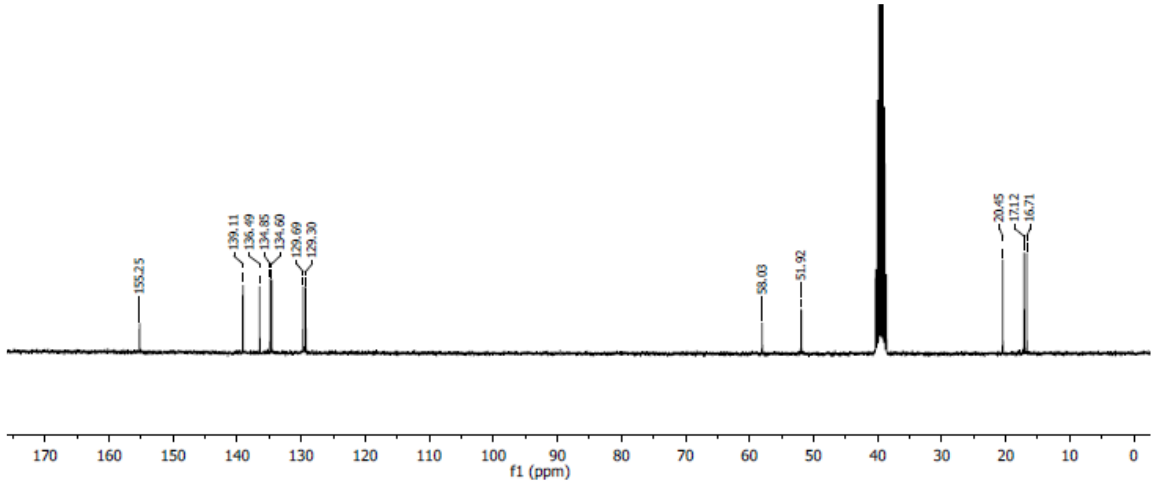
NCH₂CH₂CH(CH₃)N grubuna bağı metin karbon piki 47.1 ppm'de, NCH₂CH₂CH(CH₃)N grubunda azota bağı metilen karbon piki 53.1 ppm'de, aromatik pikler 128.0, 129.9, 131.2, 146.0, 146.2, 146.4, 147.8 ppm'de ve NCHN grubuna ait karbon piki 160.1 ppm'de rezonansa gelmiştir.

2b bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağı titreşim frekansı 1646cm⁻¹'de gözlemlenmiştir.

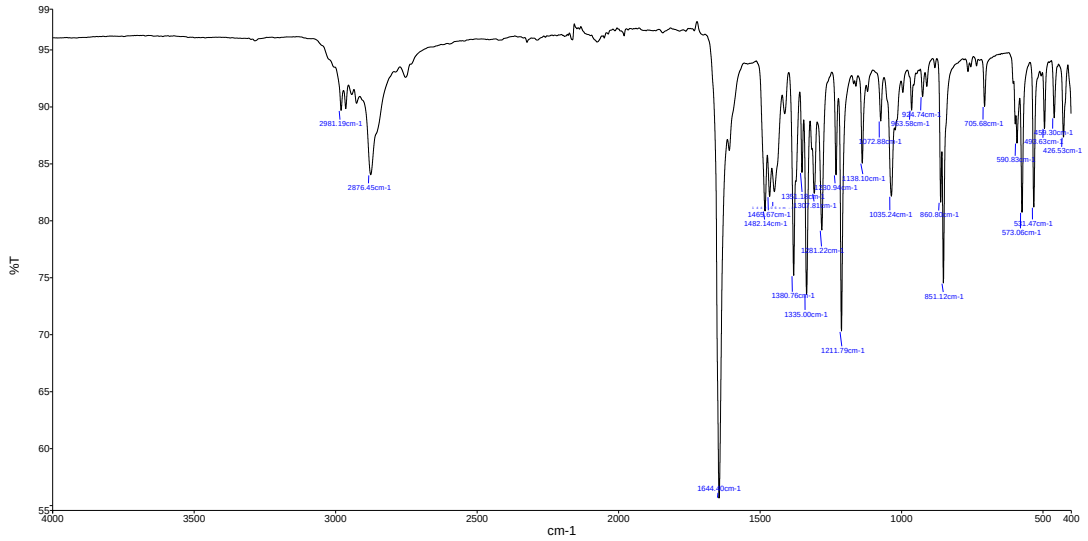
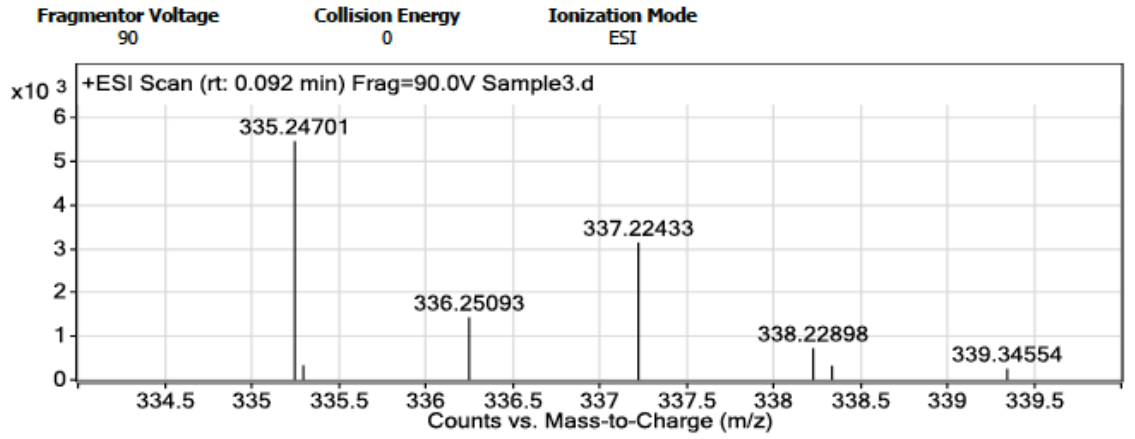
3.2.3 5-Hidroksi-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumbromür, **2c**:

Verim: 2.87 g (% 69). e.n. 198-200 °C. $\nu_{(CN)}$:1645 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 2.31 ve 2.33 [s, 18 H, C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6], 3.39 [dd, *J*=20 Hz, 2H, NCH₂CHOHCH₂N], 4.15 [dd, *J*=20 Hz, 2H, NCH₂CHOHCH₂N], 4.52 [s, 1H, NCH₂CHOHCH₂N], 6.0 [s, 1H, NCH₂CHOHCH₂N], 7.05 [bs, 4 H, C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6], 8.68 [s, 1 H, NCHN] ppm. ¹³C {H} NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ = 16.7 ve 17.1 [C₆H₄(CH₃)-2,6], 20.4 [C₆H₂-(CH₃)₃-4], 51.9 [NCH₂CHOHCH₂N], 58.0 [NCH₂CHOHCH₂N], 129.3,129.7, 134.6, 134.8, 136.5,139.1 [C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6], 155.2 [NCHN] ppm. C₂₂H₂₉N₂BrO (417.4 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 63.31, H: 7.00, N: 6.71; Bulunan C: 63.42, H: 7.12, N: 6.88.HRMS (*m/z*, LCMS-QTOF (ESI)): 337.22433[M-Br]⁺, C₂₂H₂₉N₂O için hesaplanan 337.22799.





User Spectra



Şekil 3.12 : 2c Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.

2c bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4 grubuna bağlı metil pikleri 2.31 ve 2.33 ppm’de singlet, $\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen

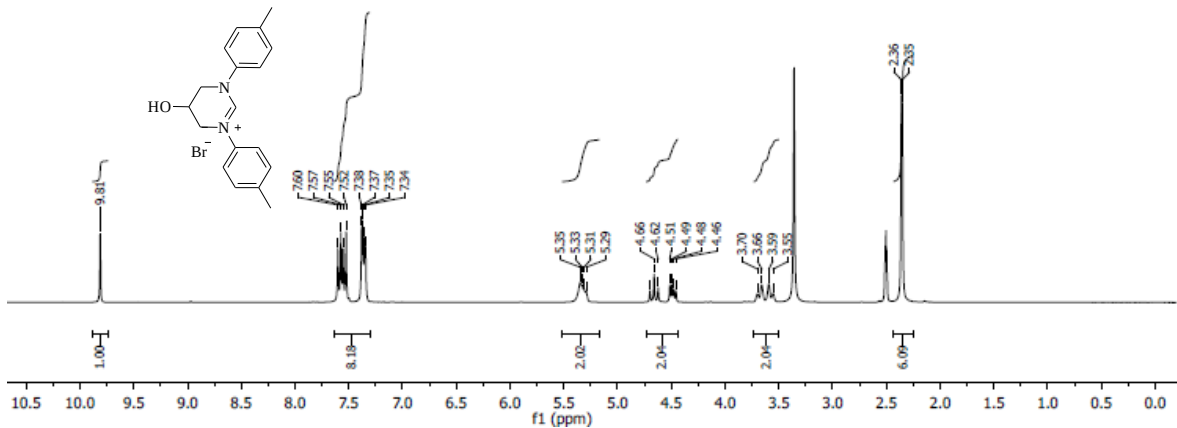
piki 3.39 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}$ grubunda azota bağı metilen piki 4.15 ppm'de dublet, $\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}$ grubuna bağı metin piki 4.52 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}$ grubunda OH hidrojeni 6.0 ppm'de singlet, aromatik pikler 7.05 ppm'de singlet ve NCHN grubuna ait CH piki 8.68 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir.

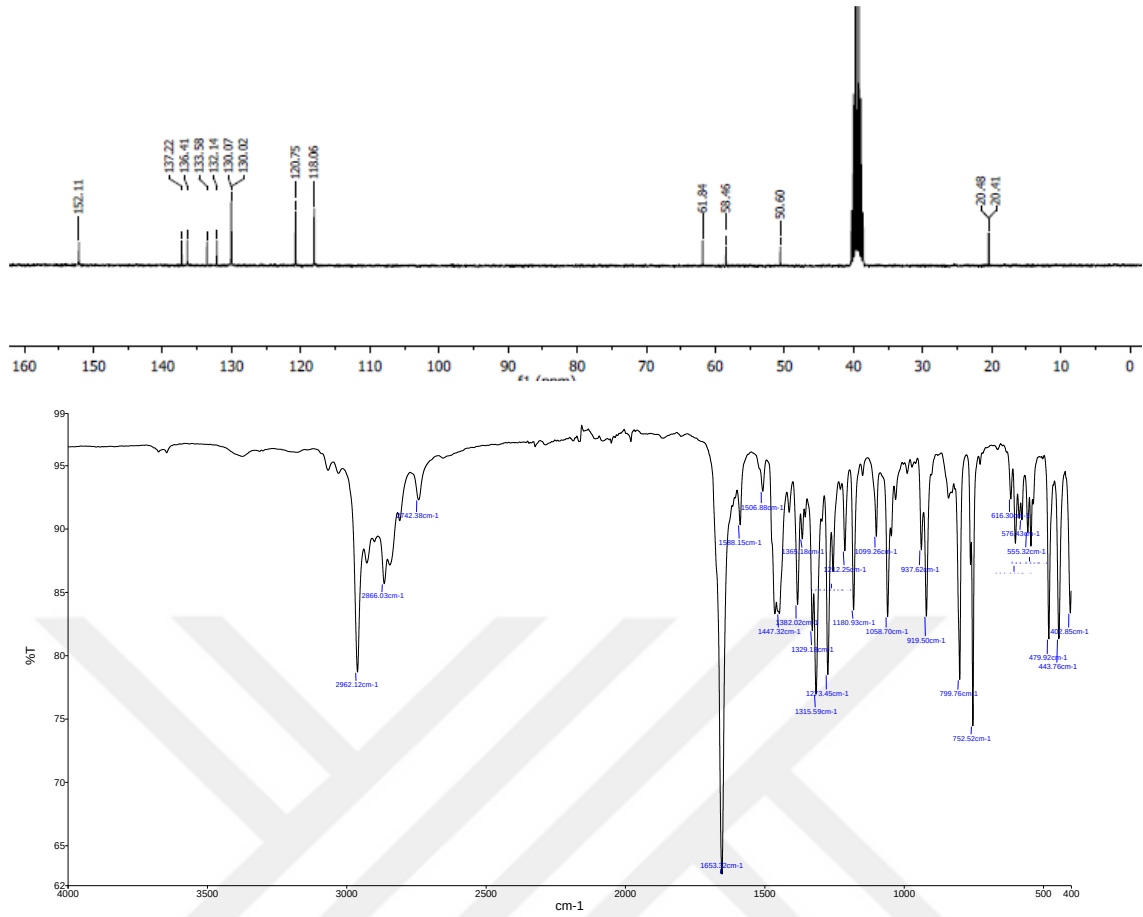
2c bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2,6 grubuna bağı metil karbon pikleri 16.7 ve 17.1 ppm'de, $\text{C}_6\text{H}_2-(\text{CH}_3)_3$ -4 grubuna bağı metil karbon piki 20.4 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}$ grubunda azota bağı metilen karbon piki 51.9 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}$ grubuna bağı metin karbon piki 58.0 ppm'de, aromatik pikler 129.3, 129.7, 134.6, 134.8, 136.5, 139.1 ppm'de ve NCHN grubuna ait karbon piki 155.2 ppm'de rezonansa gelmiştir.

2c bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağı titreşim frekansı 1645cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir.

3.2.4 5-Hidroksi-1,3-bis(4-metilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, **2d**:

Verim: 2.92 g (% 81). ν_{CN} : 1653 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 2.36 [d, $J=4\text{ Hz}$, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)$ -4], 3.63 [dd, $J=26\text{ Hz}$, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}$], 4.49 [m, 1H, $\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}$], 4.66 [t, $J=15.2\text{ Hz}$, 1H, $\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}$], 5.32 [m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}$ ve $\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}$], 7.36 [dd, $J=4.2\text{ Hz}$, 4H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4], 7.56 [dd, $J=4.2\text{ Hz}$, 4H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4], 9.81 [s, 1H, NCHN] ppm. ^{13}C {H} NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ = 20.5 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)$ -4], 50.6 [$\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}$], 58.5 [$\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}$], 61.8 [$\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}$], 118.0, 120.8, 130.0, 132.1, 133.4, 136.4, 137.1, 137.4 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6], 152.1 (NCHN) ppm. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{BrO}$ (360.1 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 59.84, H: 5.86, N: 7.75; Bulunan C: 59.92, H: 5.96, N: 7.92.

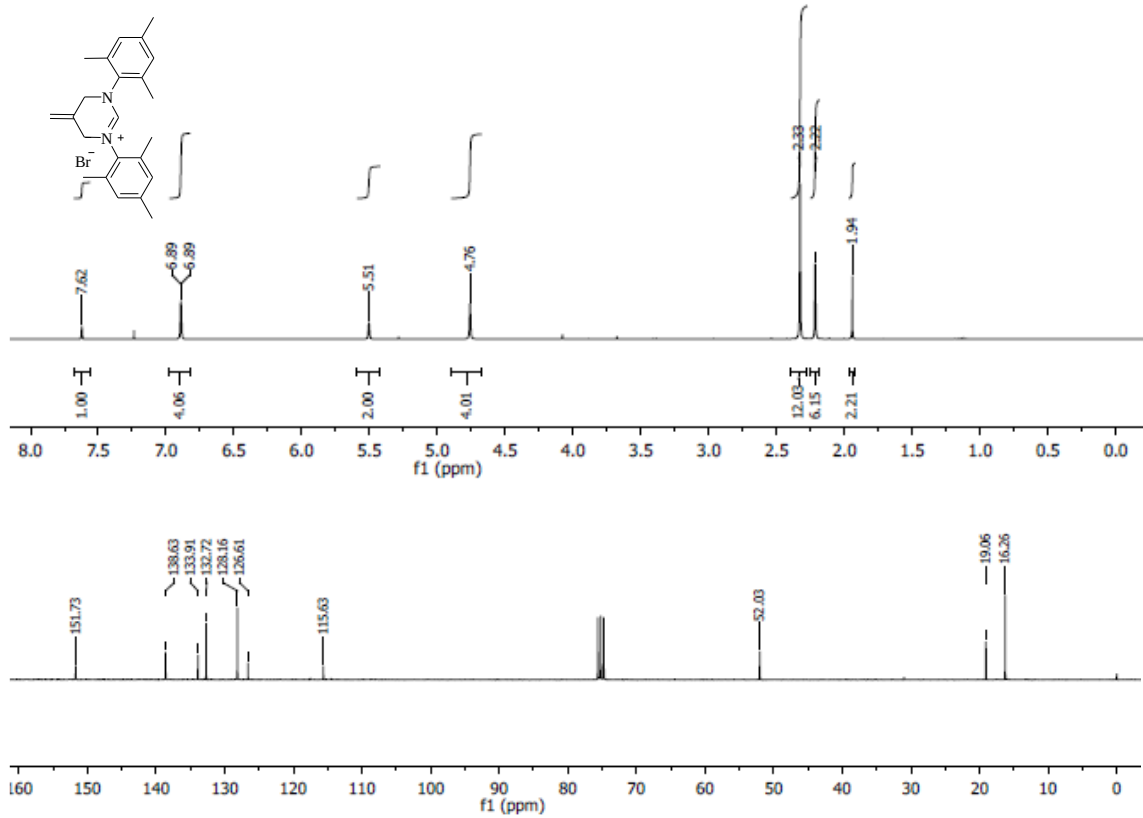




Şekil 3.13 : 2d Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.

3.2.5 1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)-5-metilen-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 2e:

Verim: 2.93 g (% 71). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 2.22 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -4], 2.33 [s, 12H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,6], 4.76 [s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 5.51 [s, 2H, $\text{NCH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 6.89 [bs, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6], 7.62 [s, 1H, NCHN] ppm. ^{13}C {H} NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 16.26 ve 19.26 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2,4,6], 51.8 [$\text{NCH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 115.6 [$\text{NCH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 126.6 [$\text{NCH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 128.1, 132.7, 133.9, 138.6 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6], 151.7 [NCHN] ppm. $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{Br}$ (413.39 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 66.82, H: 7.07, N: 6.78; Bulunan C: 66.90, H: 7.13, N: 6.82.



Şekil 3.14 : 2e Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C spektrumları.

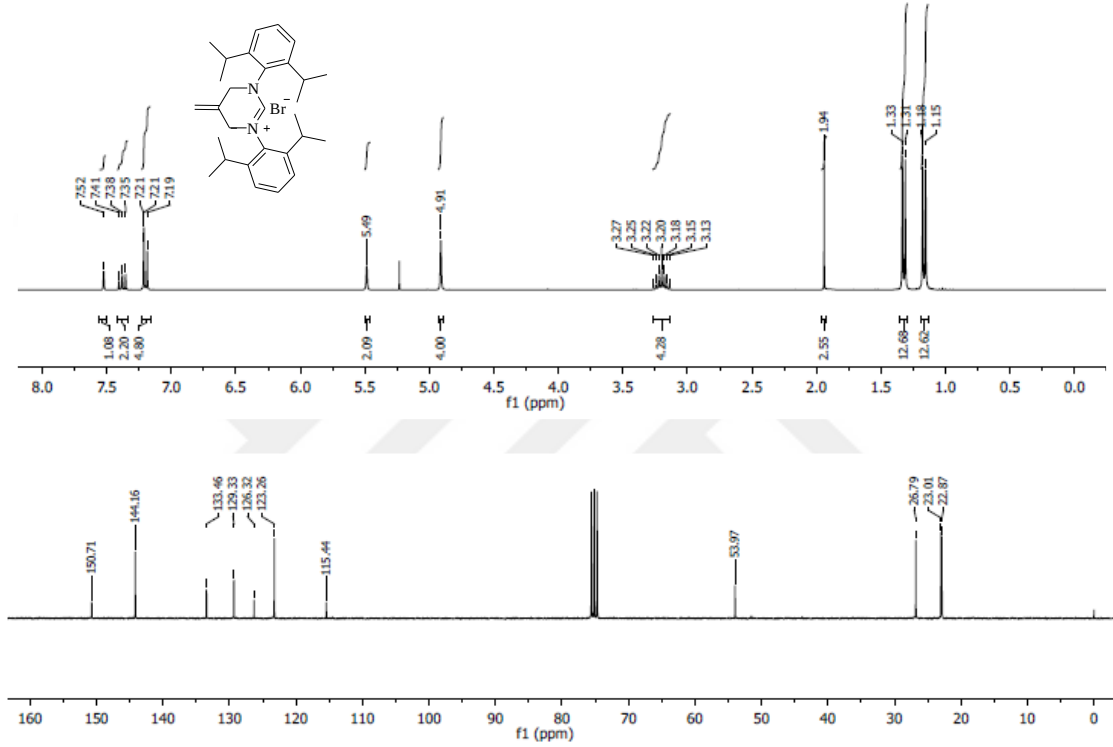
2e bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-4}$ grubuna bağlı metil piki 2.22 ppm'de singlet, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,6}$ grubuna bağlı metil piki 2.33 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen piki 4.76 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubuna bağlı metilen piki 5.51 ppm'de singlet, aromatik pikler 6.89 ppm'de singlet ve NCHN grubuna ait CH piki 7.62 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir.

2e bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_{2,4,6}$ grubuna bağlı metil karbon pikleri 16.26 ve 19.26 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen karbon piki 51.8 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubuna bağlı metilen karbon piki 115.6 ppm, $\text{NCH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubuna bağlı karbon piki 126.6 ppm'de, aromatik pikler 128.1, 132.7, 133.9, 138.6 ppm'de ve NCHN grubuna ait karbon piki 151.7 ppm'de rezonansa gelmiştir.

3.2.6 1,3-Bis(2,6-diizopropilfenil)- 5-metilen-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 2f:

Verim: 3.13 g (% 61). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 1.15 [d, J =9.2 Hz, 12H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_{2-2,6})$, 1.32 [d, J =8.8 Hz, 12H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_{2-2,6})$, 3.19[sept., J =

12Hz, 4H, $C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2-2,6]$, 4.91 [s, 4H, $NCH_2CCH_2CH_2N$], 5.49 [s, 2H, $NCH_2CCH_2CH_2N$], 7.20 ve 7.38 [m, 6H, $C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2-2,6]$, 7.52 [s, 1H, $NCHN$] ppm. ^{13}C {H} NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 22.9 ve 23.0 [$C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2-2,6]$, 26.8 [$C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2-2,6]$, 54.0 [$NCH_2CCH_2CH_2N$], 115.4 [$NCH_2CCH_2CH_2N$], 123.2, 126.4, 129.3, 133.6, 144.1 [$C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2-2,6]$, 150.5 [$NCHN$] ppm. $C_{29}H_{41}N_2Br$ (497.56 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 70.00, H: 8.31, N: 5.63; Bulunan C: 70.12, H: 8.43, N: 5.85.

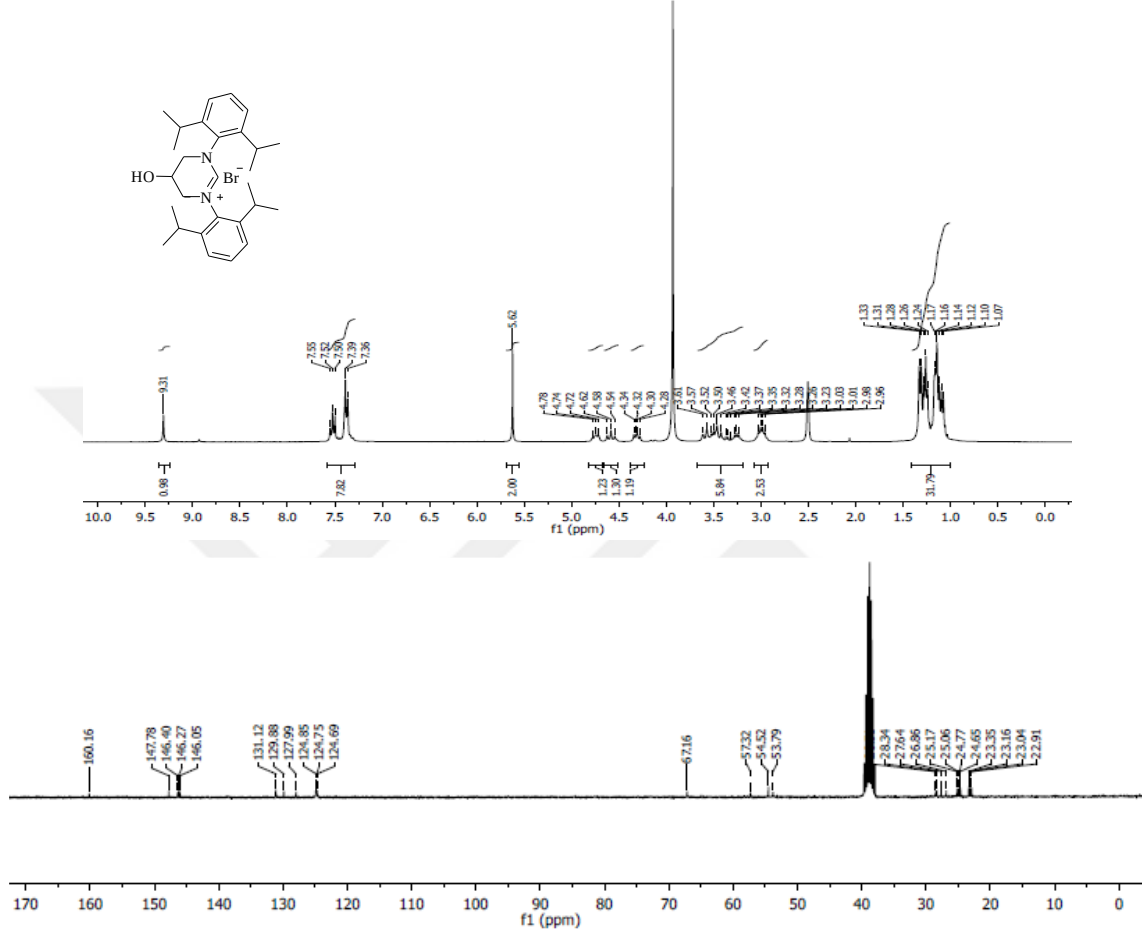


Şekil 3.15 : 2f Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C spektrumları.

3.2.75-Hidroksi-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 2g:

Verim: 3.8 g (% 75). e.n. 287-289 °C. ^1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ = 1.12-1.37 [m, 24H, $C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2-2,6]$, 3.07 [sept., 4H, $C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2-2,6]$, 3.26-3.63 [m, 2H, $NCH_2CHOHCH_2N$], 4.37-4.84 [m, 3H, $NCH_2CHOHCH_2N$], 5.89 [bs, 1H, $NCH_2CHOHCH_2N$], 7.41-7.58 [m, 6H, $C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2-2,6]$, 9.38 [s, 1H, $NCHN$] ppm. D_2O ile yapılan değişim ölçümünde 5.89 ppm de gözlenen OH piki tamamen kaybolmuştur. ^{13}C {H} NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ = 22.9, 23.04, 23.2, 23.3, 24.6, 24.8, 25.0, 25.2, 26.9, 27.6, 28.3, 28.5 [$C_6H_3((CH(CH_3)_2)_2-2,6]$, 53.8 ve 54.5

[NCH₂CHOHCH₂N], 57.3 [NCH₂CHOHCH₂N], 128.0, 129.9, 131.2, 146.0, 146.2, 146.4, 147.8 [C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂ -2,6)], 160.1 [NCHN] ppm. C₂₈H₄₁N₂BrO (500.2 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 67.05, H: 8.24, N: 5.59; Bulunan C: 67.13, H: 8.41, N: 5.74.

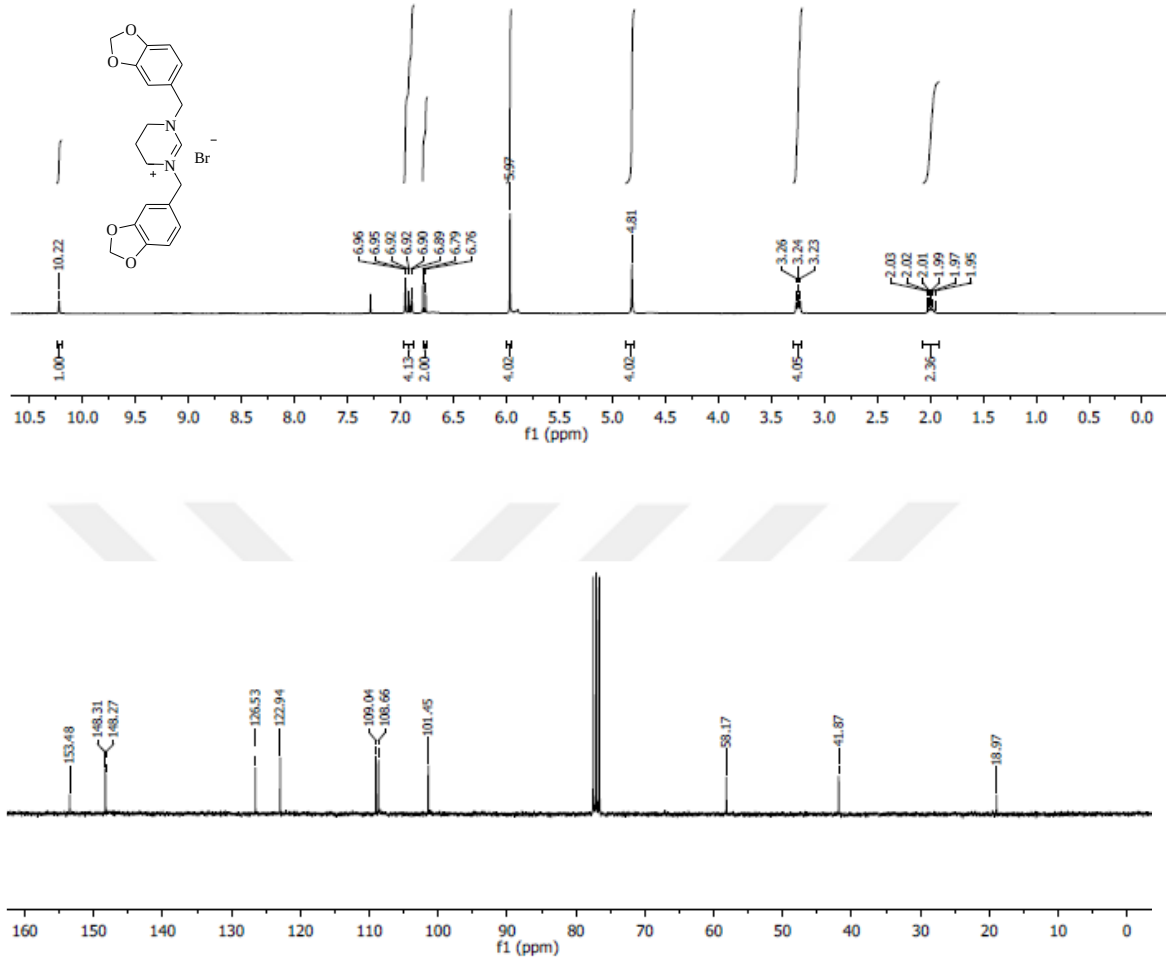


Şekil 3.16: 2g Bileşiğine ait ¹H, ¹³C spektrumları.

3.2.8 1,3-bis(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethyl)-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-3-ium-4-bromür, 2h:

Verim: 4.7 g (% 88). e.n. 216-218 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)δ= 1.95-2.03 [m, 2H, NCH₂CH₂CH₂N], 3.24 [t, 4H, NCH₂CH₂CH₂N, J=3 Hz], 4.81 [s, 4H, CH₂C₆H₃O₂CH₂], 5.97 [s, 4H, CH₂C₆H₃O₂CH₂], 6.78 [d, 2H, CH₂C₆H₃O₂CH₂, J=9 Hz], 6.89-6.96 [m, 4H, CH₂C₆H₃O₂CH₂], 10.22 [s, 1H, NCHN] ppm. ¹³C {¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃)δ= 19.0 [NCH₂CH₂CH₂N], 41.9 [NCH₂CH₂CH₂N], 58.2 [CH₂C₆H₃O₂CH₂], 101.5 [CH₂C₆H₃O₂CH₂], 108.7, 109.0, 122.9, 126.5, 148.2, 148.3 [CH₂C₆H₃O₂CH₂], 153.5

[NCHN] ppm. C₂₀H₂₁N₂BrO₄ (432.1 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 55.44, H: 4.89, N: 6.47; Bulunan C: 55.12, H: 4.78, N: 6.80.

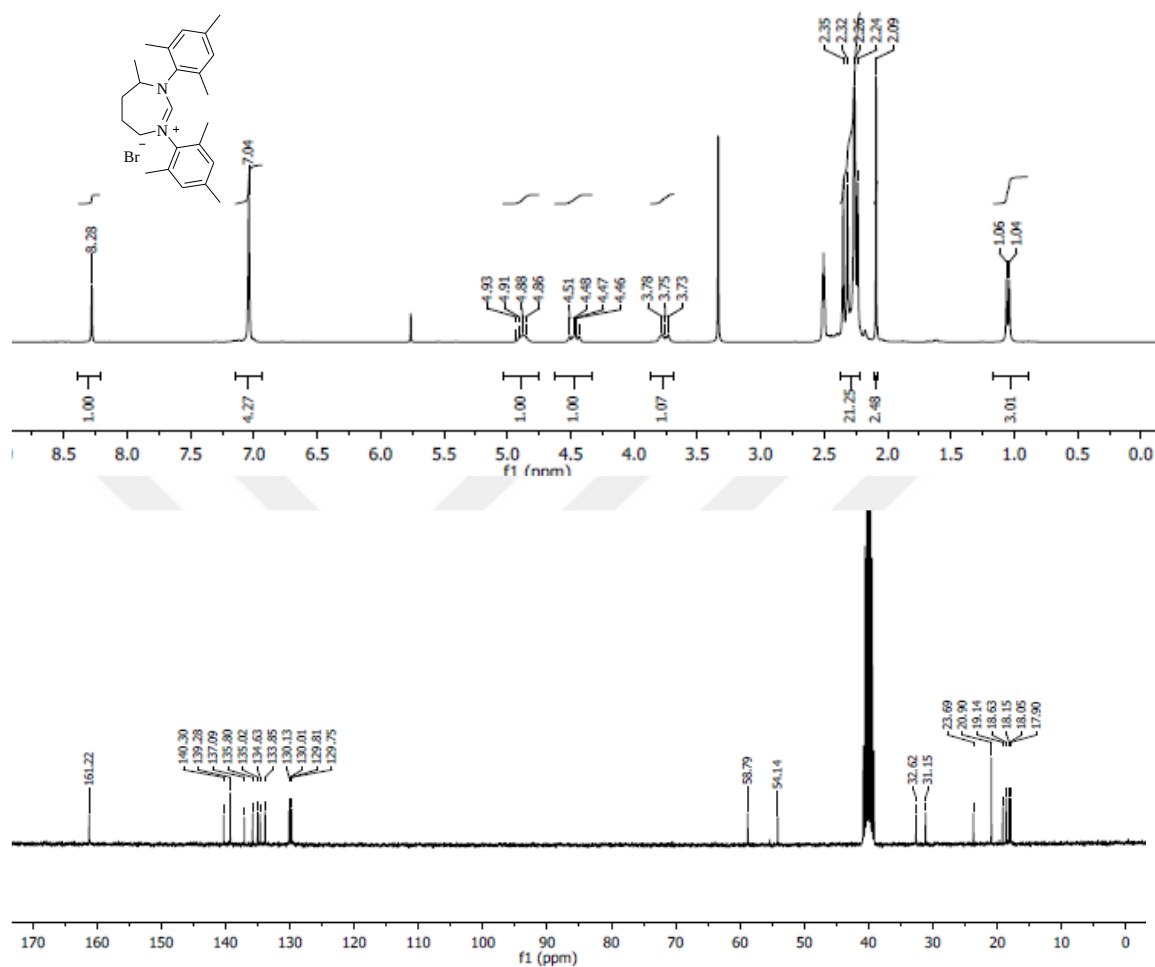


Şekil 3.17: 2h Bileşiğine ait ¹H, ¹³C spektrumları.

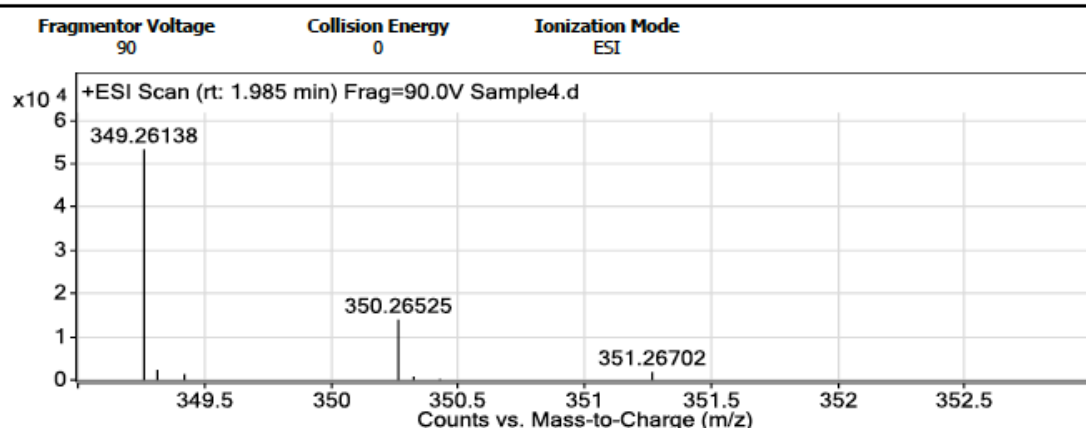
3.2.9 6-Metil-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepin-1-ium bromür, 2i:

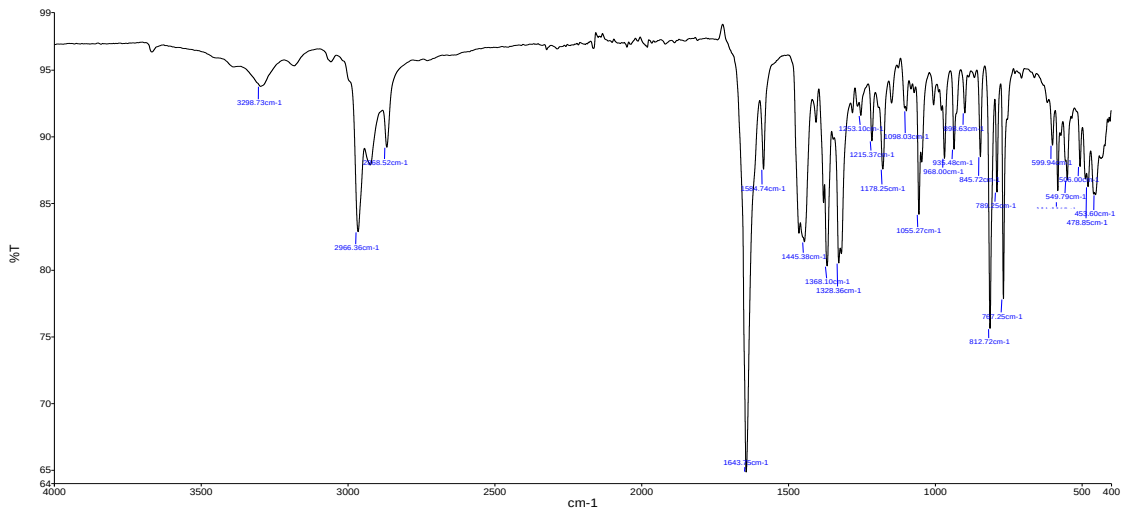
Verim: 3.08 g (% 72). e.n. 229-231°C. ν_{CN} :1644 cm⁻¹. ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ =1.05 [d, J =13.2 Hz, 3H, NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N], 2.24-2.35 [m, 22H, C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6 ve NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N], 3.75 [m, 1H, NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N], 4.47 [m, 1H, NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N], 4.87 [m, 1H, NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N], 7.04 [s, 4H, C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6], 8.28 [s, 1H, NCHN] ppm. ¹³C {H} NMR (150 MHz, DMSO-d₆) δ =17.9 [NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N], 18.0, 18.1, 18.6, 19.1, 20.9, 23.7, 31.1, 32.6 [C₆H₄(CH₃)₃-2,4,6 ve NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N], 54.1 [NCH₂CH₂CH(CH₃)N], 58.8 [NCH₂CH₂CH(CH₃)N], 129.7, 129.8, 130.0, 130.1, 133.8, 134.6, 135.0, 135.8, 137.0, 139.3, 139.8 [C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6], 161.2 [NCHN] ppm. C₂₄H₃₃N₂Br (428.18 g/mol):

Elementel analiz: Hesaplanan C: 67.12, H: 7.75, N: 6.52; Bulunan C: 67.22, H:7.88, N: 6.66.HRMS (m/z , LCMS-QTOF (ESI)): 349.26138 $[M-Br]^+$, $C_{24}H_{33}N_2$ için hesaplanan 349.26437.



User Spectra





Şekil 3.18: 2i Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.

2i bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metil piki 1.05 ppm'de dublet, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ gruplarına bağlı metil ve metilen pikleri 2.24-2.35 ppm aralığında multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metin piki 3.75 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen pikleri 4.47 ve 4.87 ppm'de multiplet, aromatik pik 7.04 ppm'de singlet ve NCHN grubuna ait CH piki 8.28 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir.

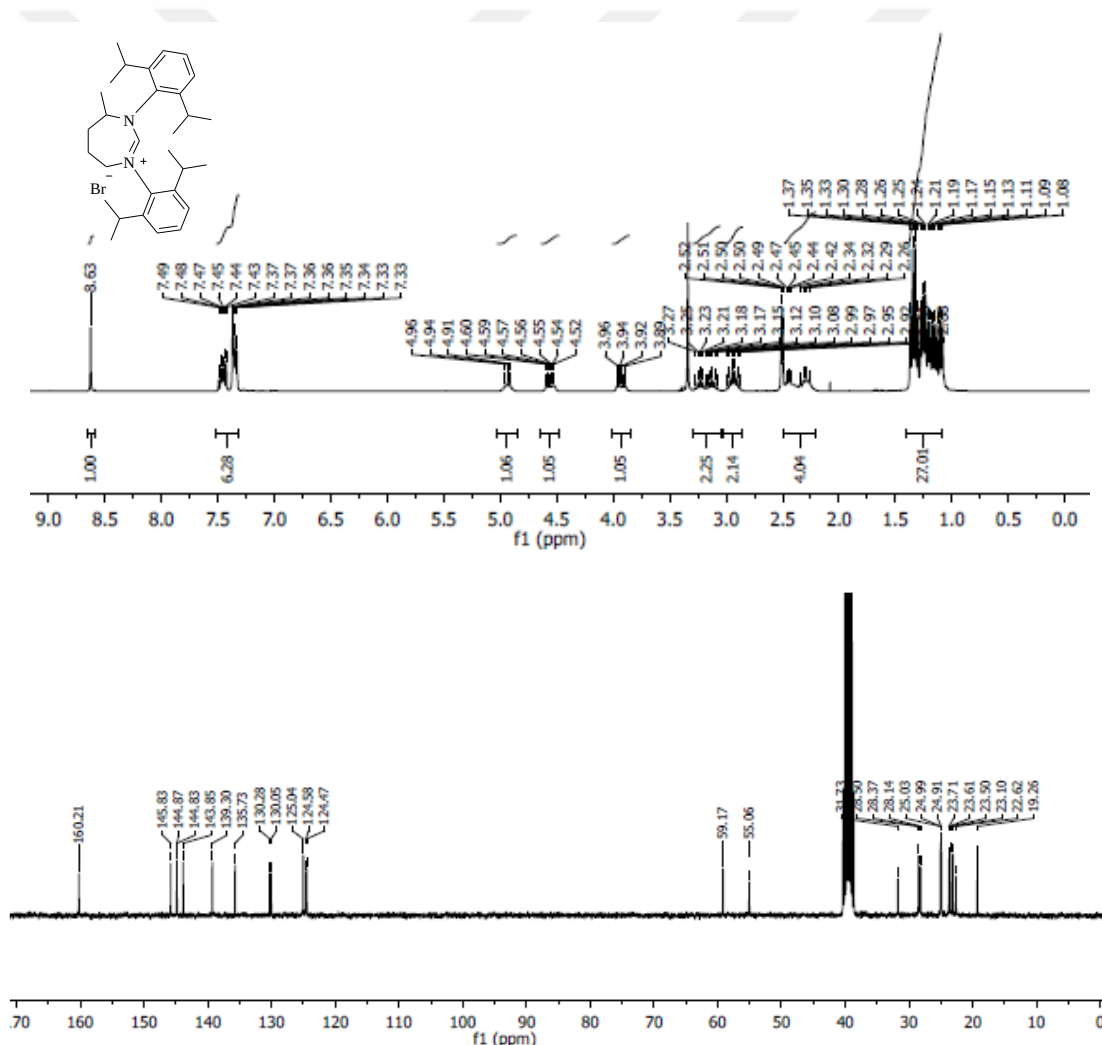
2i bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metil karbon piki 17.9 ppm'de, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ gruplarına bağlı metil ve metilen karbon pikleri 18.0, 18.1, 18.6, 19.1, 20.9, 23.7, 31.1, 32.6 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metin karbon piki 54.1 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen karbon piki 58.8 ppm'de, aromatik pikler 129.7, 129.8, 130.0, 130.1, 133.8, 134.6, 135.0, 135.8, 137.0, 139.3, 139.8 ppm'de ve NCHN grubuna ait karbon piki 161.2 ppm'de rezonansa gelmiştir.

2i bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1644 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir.

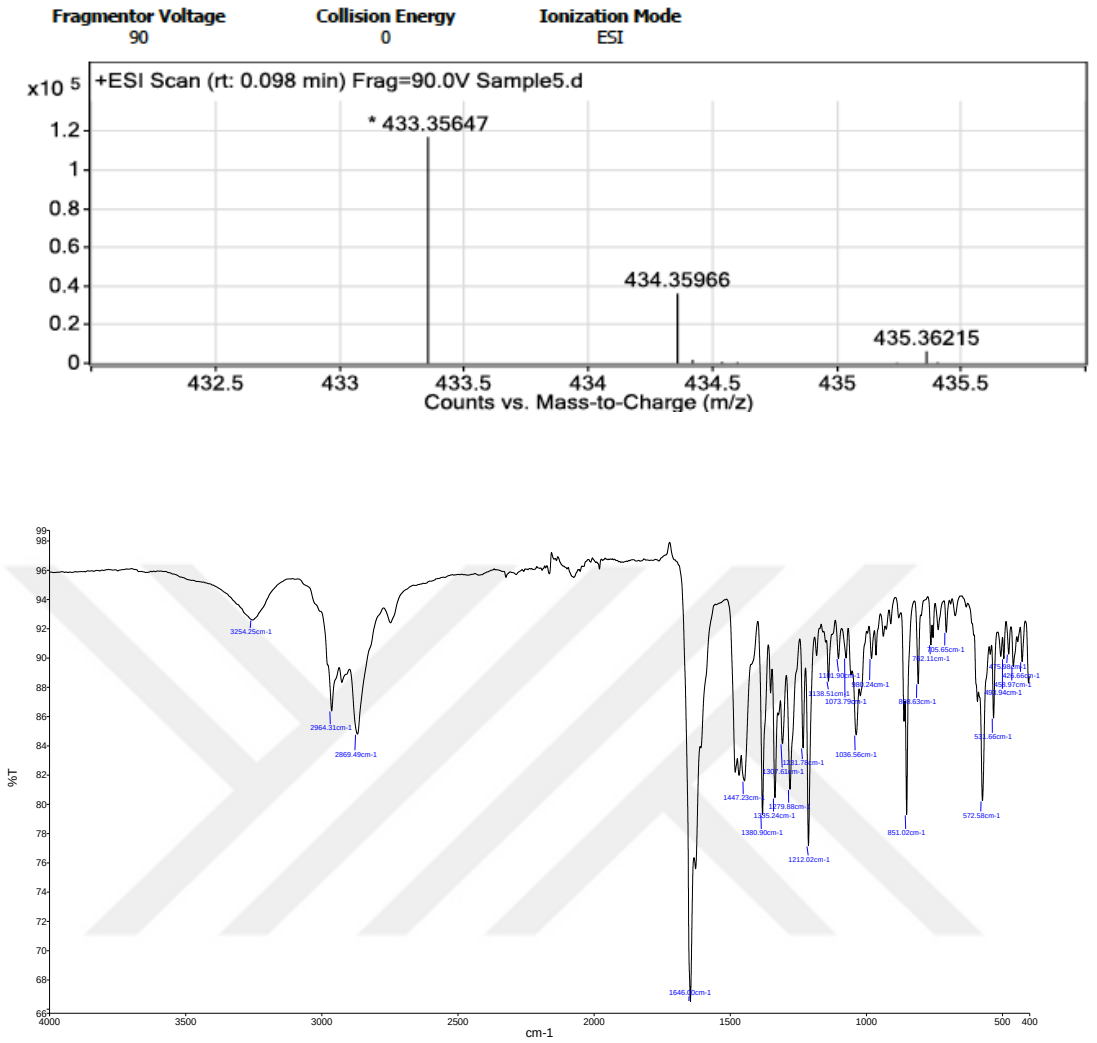
3.2.10 6-Metil-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepin-1-ium bromür, 2k:

Verim: 2.71 g (% 53). e.n. 223-225 °C. ν_{CN} : 1646 cm^{-1} . ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ = 1.20 [m, 27H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6 ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 2.37[m, 4H,

$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}^+$], 2.93 [m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{-2,6})$], 3.11-3.22 [m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{-2,6})$], 3.3 [m, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}^+$], 4.56 [m, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}^+$], 4.93 [m, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}^+$], 7.33-7.49 [m, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{-2,6})$], 8.61 [s, 1H, NCHN^+] ppm. ^{13}C {H} NMR (100MHz, DMSO- d_6) δ =19.3 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}^+$], 22.6, 23.1, 23.5, 23.6, 23.7, 24.9, 25.0, 28.1, 28.4, 28.5, 31.7 [$\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{-2,6})$ ve $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}^+$], 55.0 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}^+$], 59.1 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}^+$], 24.5, 124.6, 125.0, 130.0, 130.3, 135.7, 139.3, 143.8, 144.8, 144.9, 145.8 [$\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{-2,6})$], 160.2 (NCHN) ppm. $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{Br}$ (512.3 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 70.16, H: 8.83, N: 5.45; Bulunan C: 70.24, H: 8.94, N: 5.55. HRMS (m/z , LCMS-QTOF (ESI)): 433.35647[M-Br] $^+$, $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_2$ için hesaplanan 433.35827.



User Spectra



Şekil 3.19: 2k Bileşiğine ait ¹H, ¹³C, HRMS ve FT-IR spektrumları.

2k bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6 ve NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N gruplarına bağlı metil piki 1.20 ppm'de multiplet, NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N grubuna bağlı metilen piki 2.37 ppm'de multiplet, C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6 grubuna bağlı metin pikleri 2.93, 3.11-3.22 ppm'de multiplet, NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N grubuna bağlı metin piki 3.3 ppm'de multiplet, NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N grubunda azota bağlı metilen pikleri 4.56 ve 4.93 ppm'de multiplet, aromatik pikler 7.33-7.49 ppm'de multiplet ve NCHN grubuna ait CH piki 8.61 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir.

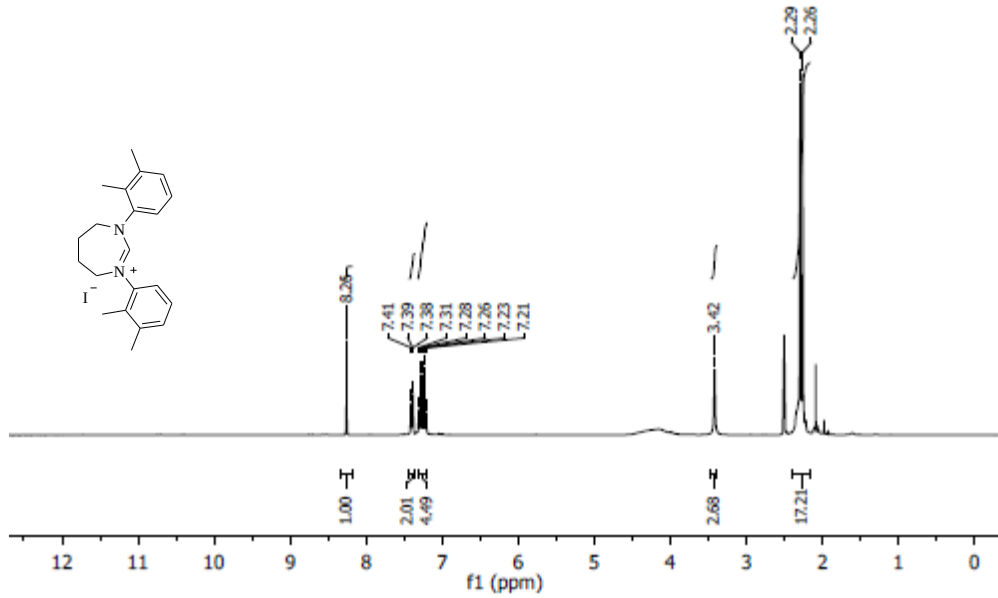
2k bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde, NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N grubuna bağlı metil karbon piki 19.3 ppm'de, C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6 ve NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N gruplarına bağlı metin ve metilen karbon pikleri 22.6, 23.1, 23.5,

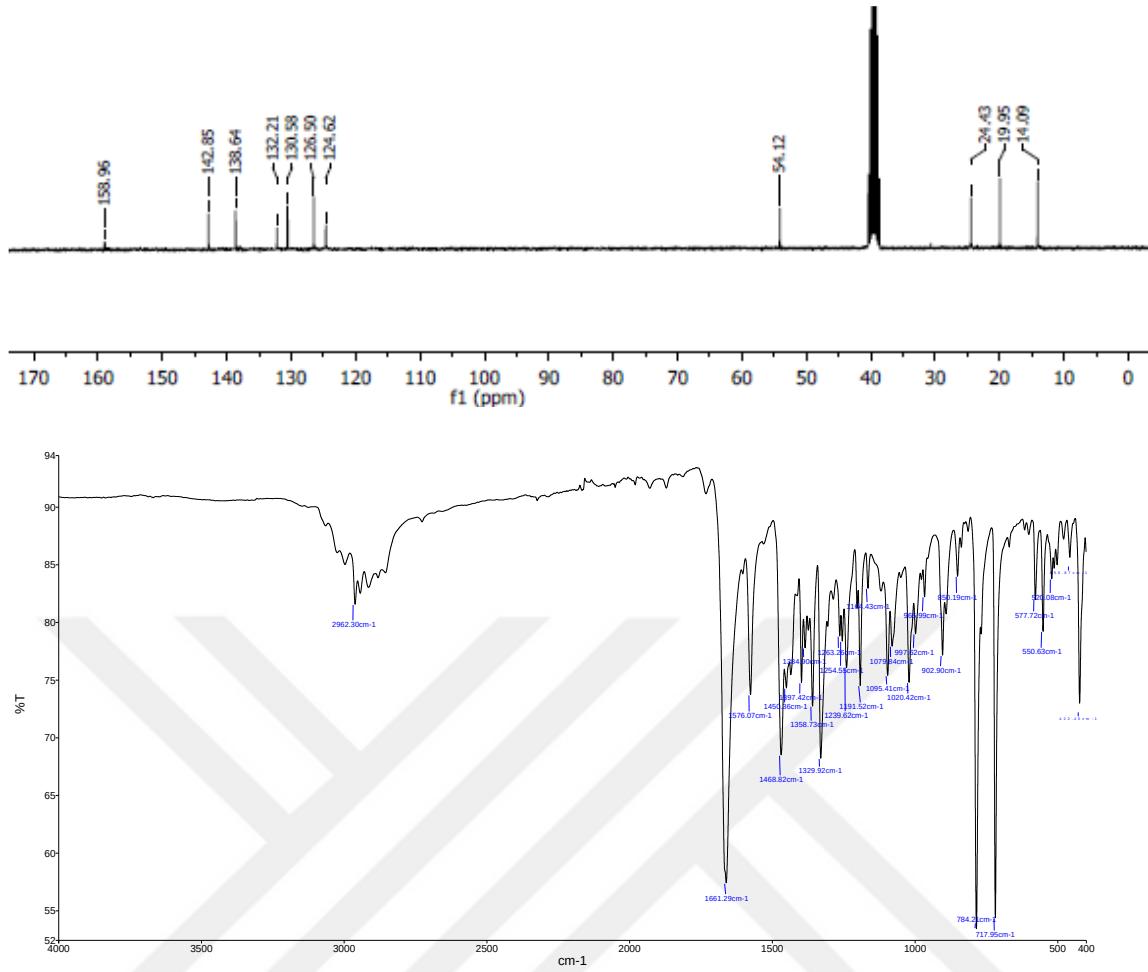
23.6, 23.7, 24.9, 25.0, 28.1, 28.4, 28.5, 31.7 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metin karbon piki 55.0 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen karbon piki 59.1 ppm'de, aromatik pikler 24.5, 124.6, 125.0, 130.0, 130.3, 135.7, 139.3, 143.8, 144.8, 144.9, 145.8 ppm'de ve NCHN grubuna ait karbon piki 160.2 ppm'de rezonansa gelmiştir.

2k bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1646cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir.

3.2.11 1,3-Bis(2,3-dimetilfenil)- 3,4,5,6,7-tetrahidro-3H -[1,3]diazepin-1-ium iyodür, 2l:

Verim: 3.16 g (% 73). e.n. 261-263 °C. $\nu_{\text{CN}}:1661\text{ cm}^{-1}$ ^1H NMR (600 MHz, DMSO-d_6) δ = 2.25 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$ -3], 2.29 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$ -2], 2.30 [m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 4.20 [m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 7.20-7.41 [m, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -2,3], 8.27 [s, 1H, NCHN] ppm. ^{13}C {H} NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ = 14.0 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 19.9 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3], 24.3 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2], 54.0 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 124.6, 126.5, 130.6, 132.2, 138.5, 142.8 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -2,3], 159.0 [NCHN] ppm. $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{I}$ (434.35 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 58.07, H: 6.27, N: 6.45; Bulunan C: 58.20, H: 6.39, N: 6.62.

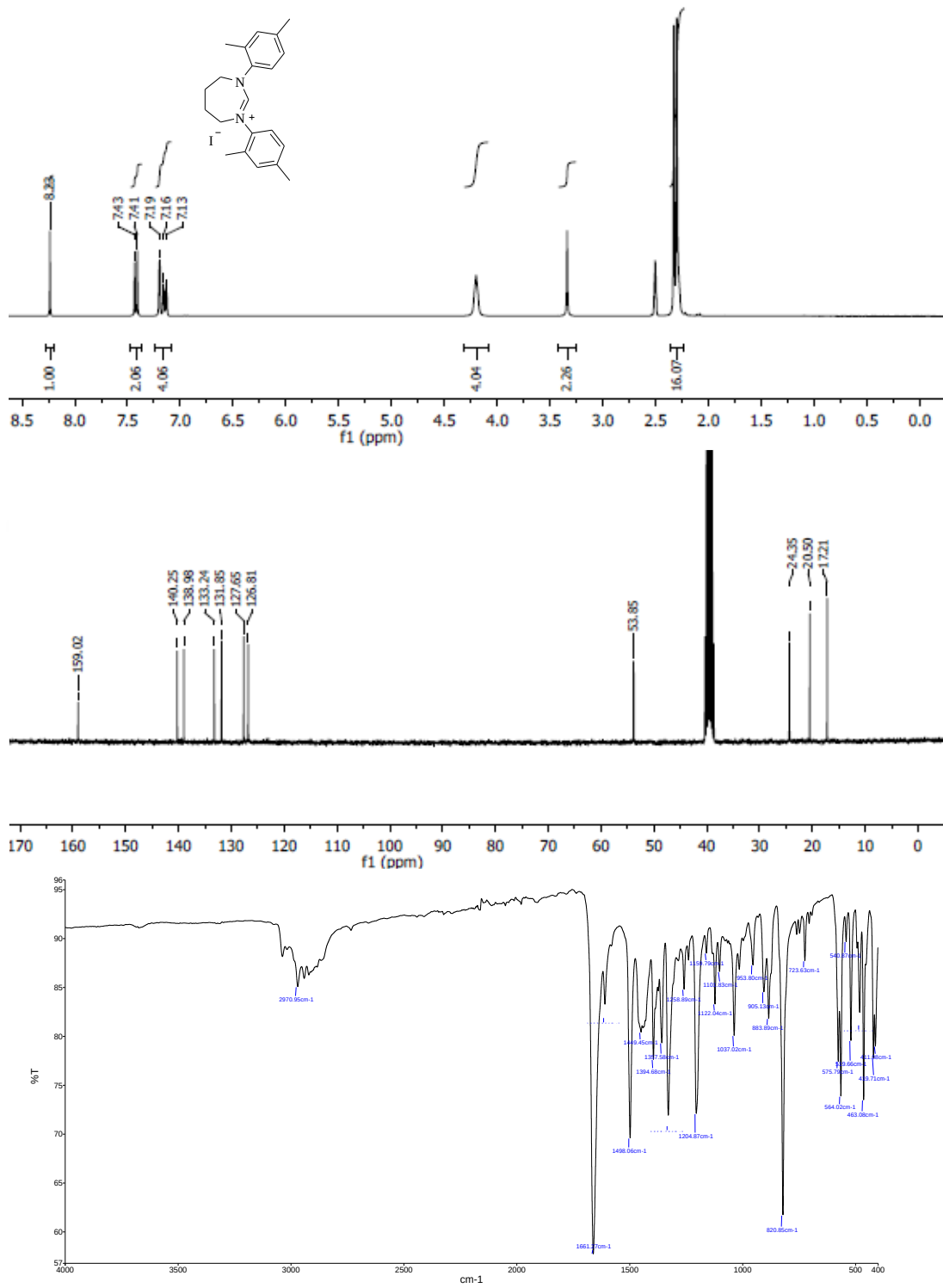




Şekil 3.20: 2I Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.

3.2.12 1,3-Bis(2,4-dimetilfenil)- 3,4,5,6,7-tetrahidro-3H –[1,3]diazepin–1-ium iyodür, 2m:

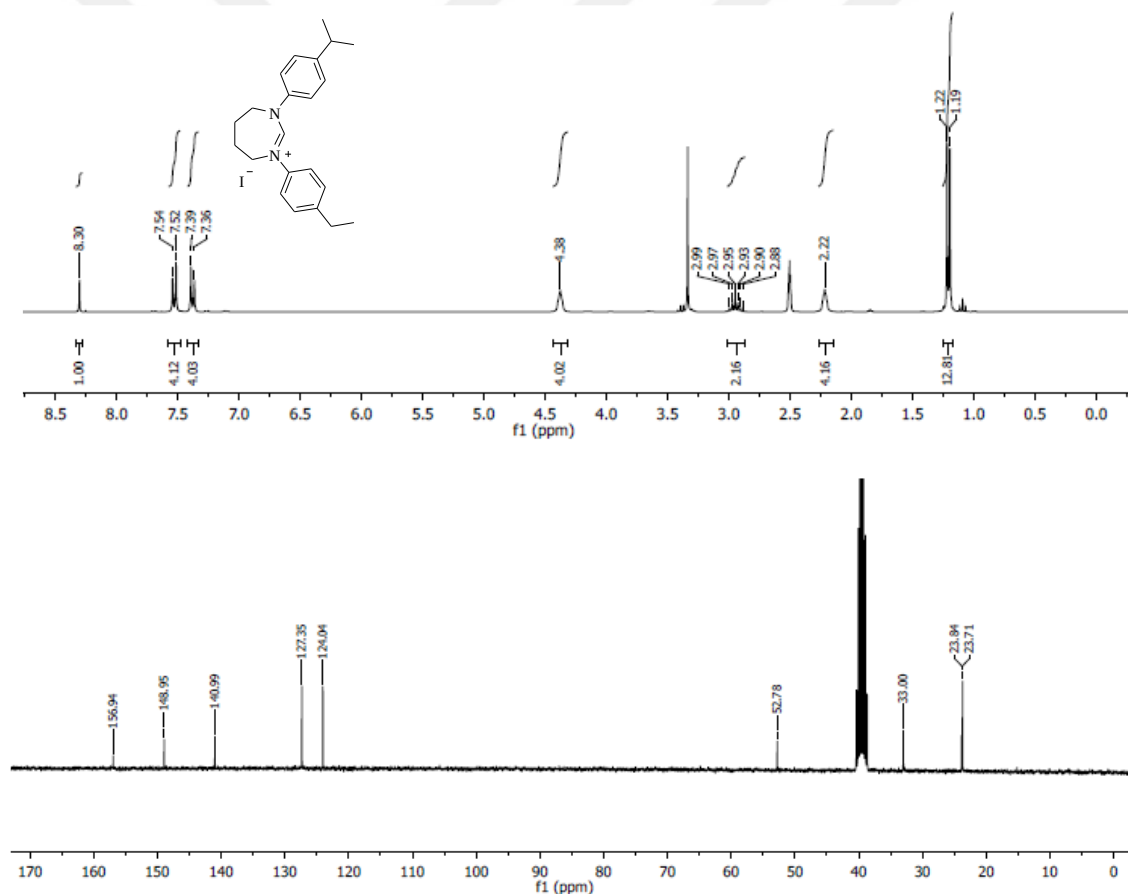
Verim: 3.38 g (% 78). e.n. 203-205 °C. ν_{CN} : 1661 cm^{-1} . ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ = 2.30 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_4$], 2.33 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 2.30 [m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 4.20 [m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 7.13-7.43 [m, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -2,3], 8.23 [s, 1H, NCHN] ppm. ^{13}C {H} NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ = 17.2 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 20.6 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4$], 24.2 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$], 53.9 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 126.7, 127.5, 131.9, 132.9, 138.9, 140.1 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -2,3], 159.0 [NCHN] ppm. $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{I}$ (434.35 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 58.07, H: 6.27, N: 6.45; Bulunan C: 58.18, H: 6.36, N: 6.60.

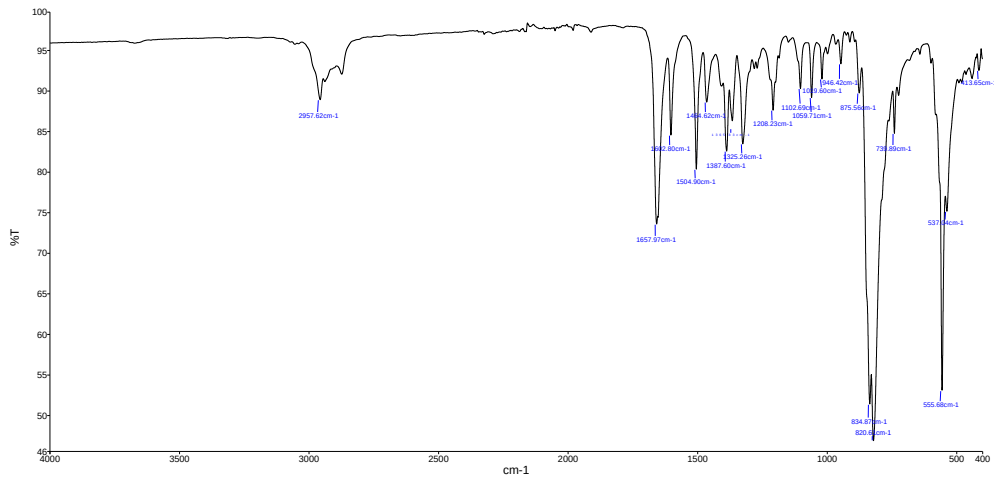


Şekil 3.21: **2m** Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.

3.2.13 1,3-Bis(4-isopropilfenil)- 3,4,5,6,7-tetrahidro-3H –[1,3]diazepin–1-ium bromür, 2n:

Verim: 3.46 g (% 75). e.n. 142-144 °C. ν_{CN} :1657 cm^{-1} . ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ = 1.20 [d, $J=12$ Hz, 12H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4], 2.22 [bs, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 2.95 [sept., $J=13.8$ Hz, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4], 4.38 [m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 7.38 [d, $J=16.8$ Hz, 4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4], 7.53 [dd, $J=16.8$ Hz, 4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4], 8.30 [s, 1H, NCHN]. ^{13}C {H} NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ = 23.7 [$\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4], 23.8 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 33.0 [$\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6], 52.8 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 124.0,127.2, 141.0,149.0, [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4], 156.9 [NCHN] ppm. $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{I}$ (462.41 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 59.74, H: 6.76, N: 6.06; Bulunan C: 59.83, H: 6.82, N: 6.16.





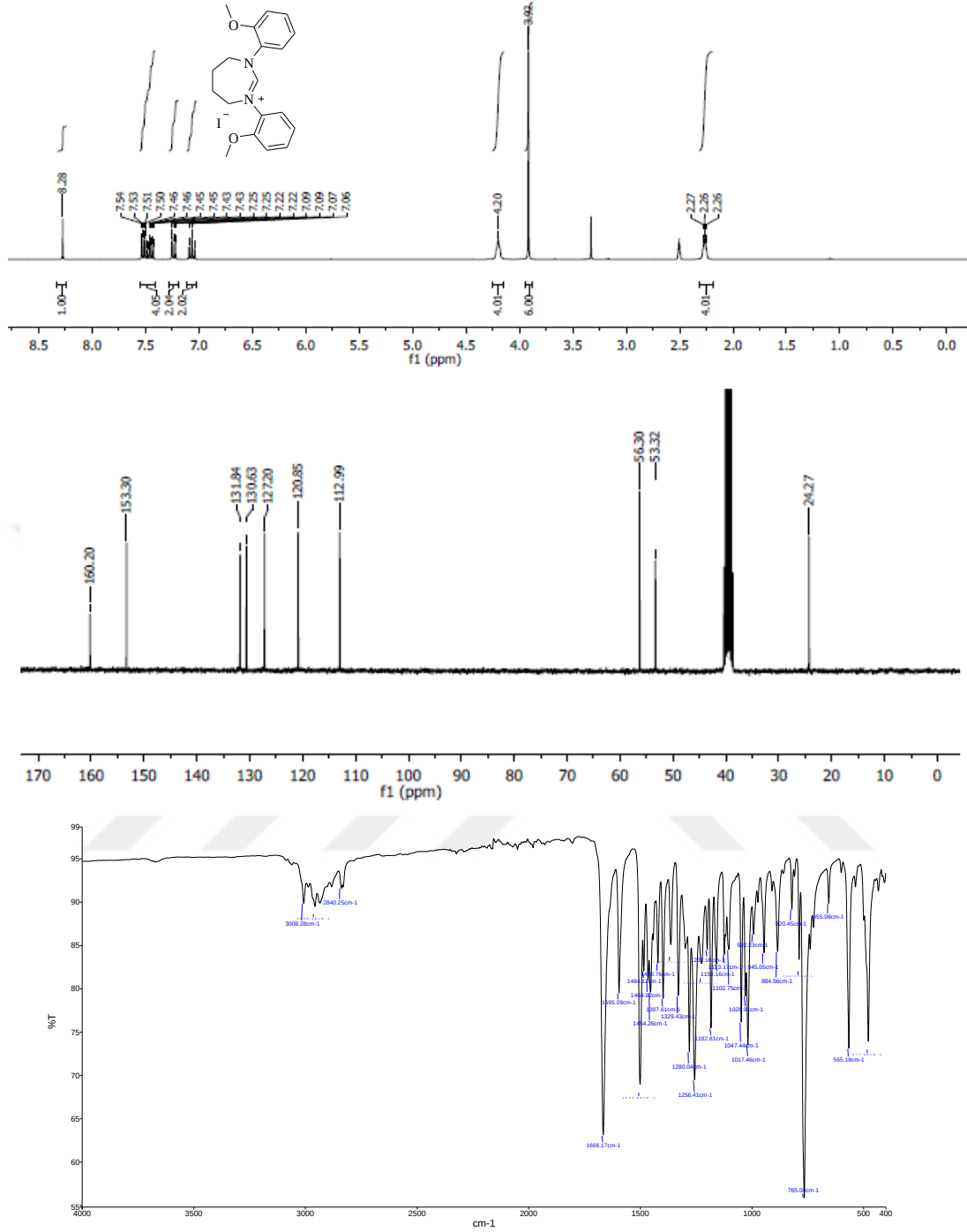
Şekil 3.22: **2n** Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.

2n bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 grubuna bağlı metil piki 1.2 ppm'de dublet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubuna bağlı metilen piki 2.22 ppm'de singlet, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 grubuna bağlı metin piki 2.95 ppm'de septet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen piki 4.38 ppm'de multiplet, aromatik pikler 7.38 ppm'de dublet ile 7.53 dubletin dubleti olarak ve NCHN grubuna ait CH piki 8.30 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir.

2n bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 grubuna bağlı metil karbon piki 23.7 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubuna bağlı metilen karbon piki 23.8 ppm'de, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6 grubuna bağlı metin karbon piki 33.0 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen karbon piki 52.8 ppm'de, aromatik pikler 124.0, 127.2, 141.0, 149.0 ppm'de ve NCHN grubuna ait karbon piki 156.9 ppm'de rezonansa gelmiştir.

3.2.14 1,3-Bis(2-metoksifenil)- 3,4,5,6,7-tetrahidro-3H –[1,3]diazepin–1-ium iyodür, **2o**:

Verim: 3.72 g (% 85). e.n. 177-179 °C. ν_{CN} : 1666 cm^{-1} . ^1H NMR (600 MHz, DMSO-d_6) δ = 2.26 [m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 3.92 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2], 4.18 [m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 7.07 [td, $J=2.4$ Hz, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2], 7.24 [dd, $J=1.8$ Hz, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2], 7.48 [m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2], 8.28 [s, 1H, NCHN] ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ = 24.3 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 53.3 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2], 56.2 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 113.0, 120.1, 127.2, 130.6, 131.8, 153.3 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2], 160.2 [NCHN] ppm. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{I}$ (438.30 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 52.07, H: 5.29, N: 6.39; Bulunan C: 52.18, H: 5.87, N: 6.48.

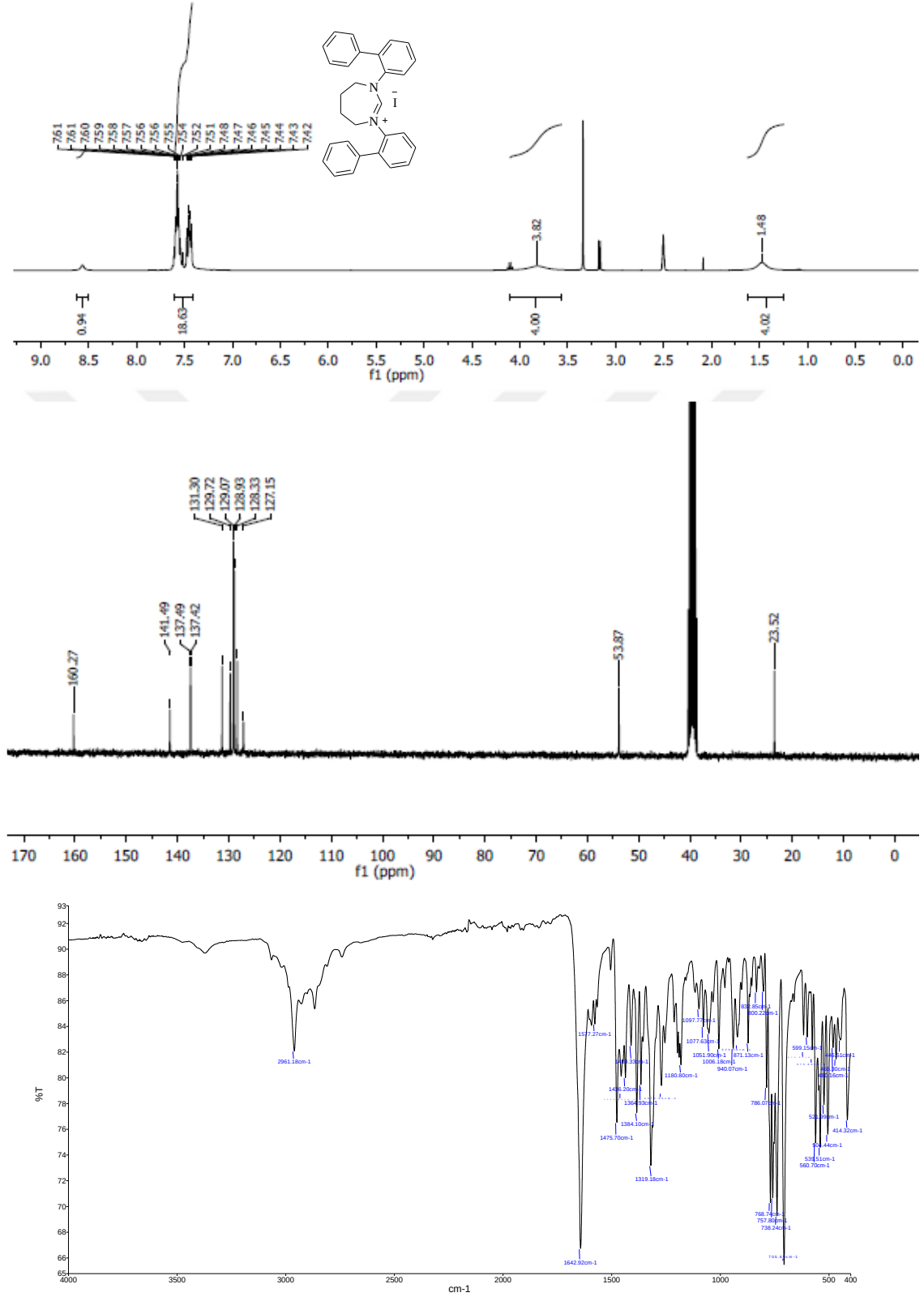


Şekil 3.23: 2o Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.

3.2.15 1,3-Bis(2-fenilbenzen)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepin-1-ium iyodür, 2p:

Verim: 3.04 g (% 75). e.n. 218-220 °C. ν_{CN} :1642 cm^{-1} . ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ = 1.48 [bs, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 3.81 [bs,4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$] 7.42-7.61 [m, 18H, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$],8.56[s,1H, NCHN]ppm. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR(150MHz,DMSO- d_6) δ =23.5 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, 53.8 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 127.1, 128.3, 128.9, 129.1, 129.7, 131.3, 137.4, 137.5, 141.5 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 160.3[NCHN] ppm. $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{I}$ (406.30 g/mol):

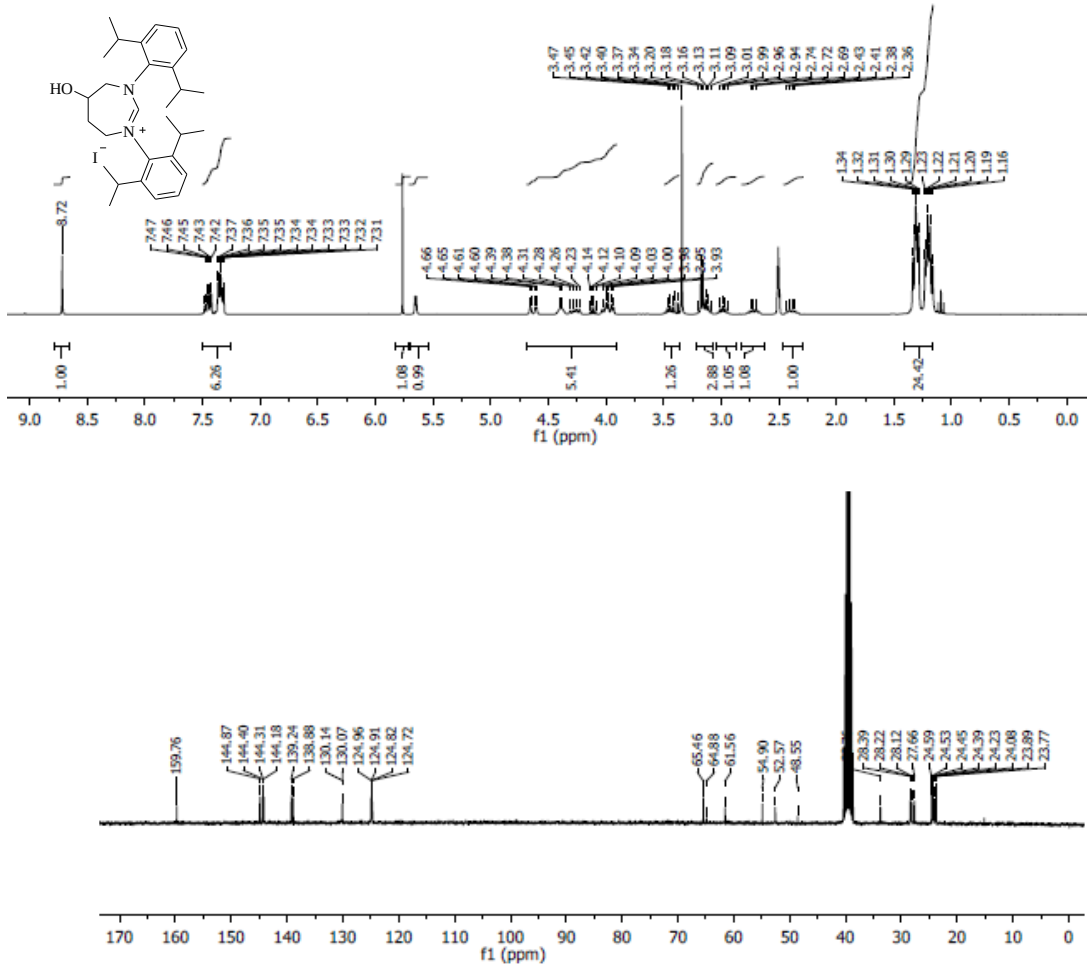
Elementel analiz: Hesaplanan C: 65.66, H: 5.13, N: 5.28; Bulunan C: 65.78, H: 5.22, N: 5.40.



Şekil 3.24: 2p Bileşiğine ait ¹H, ¹³C, FT-IR spektrumları.

3.2.16 5-Hidroksi-1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepin-1-ium bromür, 2r:

Verim: 3.09 g (% 60). e.n. 262-264 °C. ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ = 1.16-1.34 [m, 24H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2-2,6]$, 2.39 ve 2.72 [m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$], 2.99 ve 3.45 [m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2-2,6]$, 3.93-4.66 [m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$], 5.65 [d, $J=6$ Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$], 5.67 [s, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$], 7.32-7.48 [m, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2-2,6]$, 8.11 [s, 1H, NCHN] ppm. D_2O değişimi ile 5.67 de gelen OH piki kayboldu. ^{13}C {H} NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ =19.3 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 23.8, 23.9, 24.1, 24.2, 24.3, 24.4, 24.5, 24.6, 27.7, 28.1, 28.3, 28.4 [$\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2-2,6]$, 33.7 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$], 52.5 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$], 54.9 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$], 65.4 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$], 124.7, 124.8, 124.9, 125.0, 130.0, 130.1, 138.9, 139.2, 144.1, 144.3, 144.4, 144.9 [$\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2-2,6]$, 159.8 [NCHN] ppm. $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{BrO}$ (515.56 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 67.56, H: 8.41, N: 5.43; Bulunan C: 67.64, H: 8.50, N: 5.52.



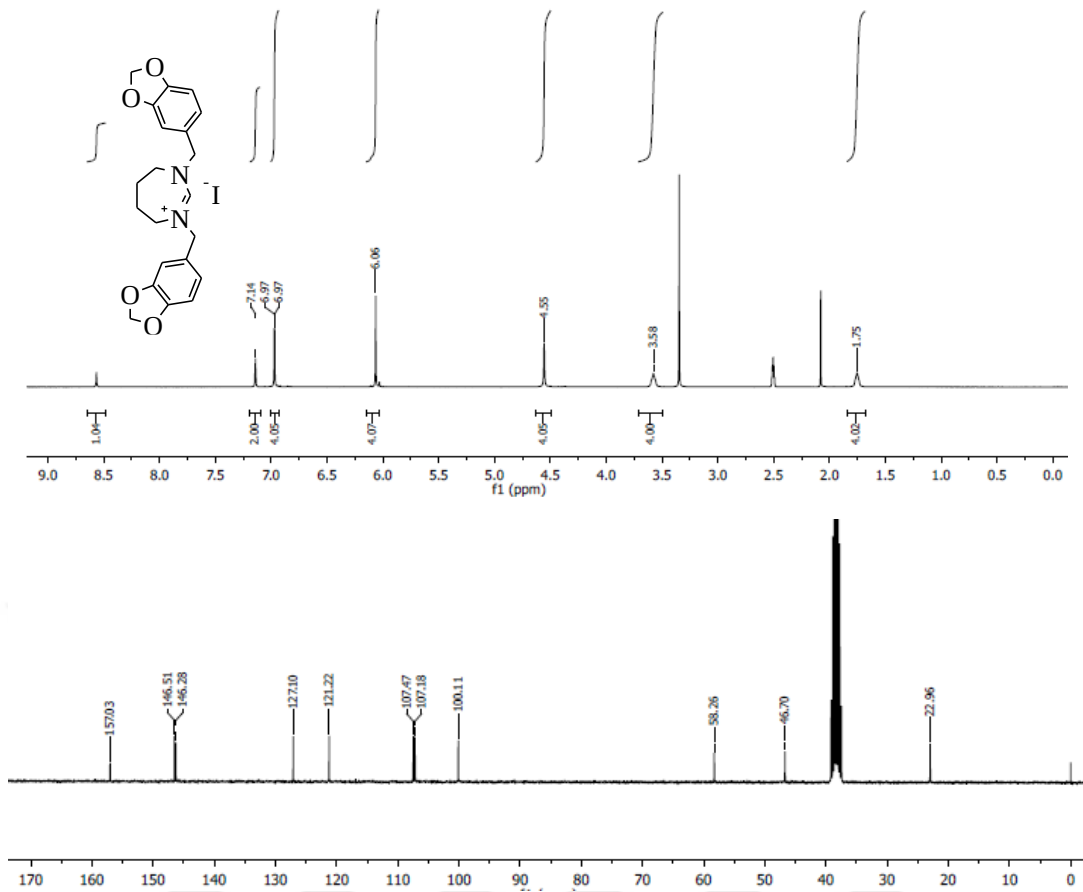
Şekil 3.25: 2r Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C spektrumları.

2r bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2-2,6$ grubuna bağlı metil pikleri 1.16-1.34 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$ grubuna bağlı metilen pikleri 2.39 ve 2.72 ppm'de multiplet, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2-2,6$ grubuna bağlı metin pikleri 2.99 ve 3.45 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen pikleri 3.93-4.66 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$ grubuna bağlı metin piki 5.65 ppm'de dublet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$ grubunda OH hidrojeni 5.67 ppm'de singlet, aromatik pikler 7.32-7.48 ppm'de multiplet olarak ve NCHN grubuna ait CH piki 8.11 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir. D_2O değişimi ile 5.67 de gelen OH piki kayboldu.

2r bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metil karbon piki 19.3 ppm'de, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2-2,6$ grubuna bağlı metil karbon pikleri 23.8, 23.9, 24.1, 24.2, 24.3, 24.4, 24.5, 24.6, 27.7, 28.1, 28.3, 28.4 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$ grubuna bağlı metin ve metilen karbon pikleri 33.7 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$ ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$ gruplarında azota bağlı metilen karbon pikleri 52.5 ile 54.9 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$ grubuna bağlı metin karbon piki 65.4 ppm'de, aromatik pikler 124.7, 124.8, 124.9, 125.0, 130.0, 130.1, 138.9, 139.2, 144.1, 144.3, 144.4, 144.9 ppm'de ve NCHN grubuna ait karbon piki 159.8 ppm'de rezonansa gelmiştir.

3.2.17 1,3-Bis(1,3-benzodioksazol-5-metil)-3,4,5,6,7-tetrahidro-3H-[1,3]diazepin-1-ium iyodür, **2s**:

Verim: 4.47 g (% 88). e.n. 174-176 °C. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ = 1.75 [bs, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 3.58 [bs, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 4.55 [s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$], 6.05 [s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$], 6.97 [s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$], 7.14 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$], 8.56 [s, 1 H, NCHN] ppm. ^{13}C {H} NMR (150 MHz, CDCl_3) δ = 22.9 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 46.7 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 58.2 [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$], 101.1 [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$], 107.1, 107.5, 121.2, 127.1, 146.3, 146.5 [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$], 157.0 [NCHN] ppm. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4\text{I}$ (509.35 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 51.02, H: 4.69, N: 5.67; Bulunan C: 51.12, H: 4.78, N: 5.80.

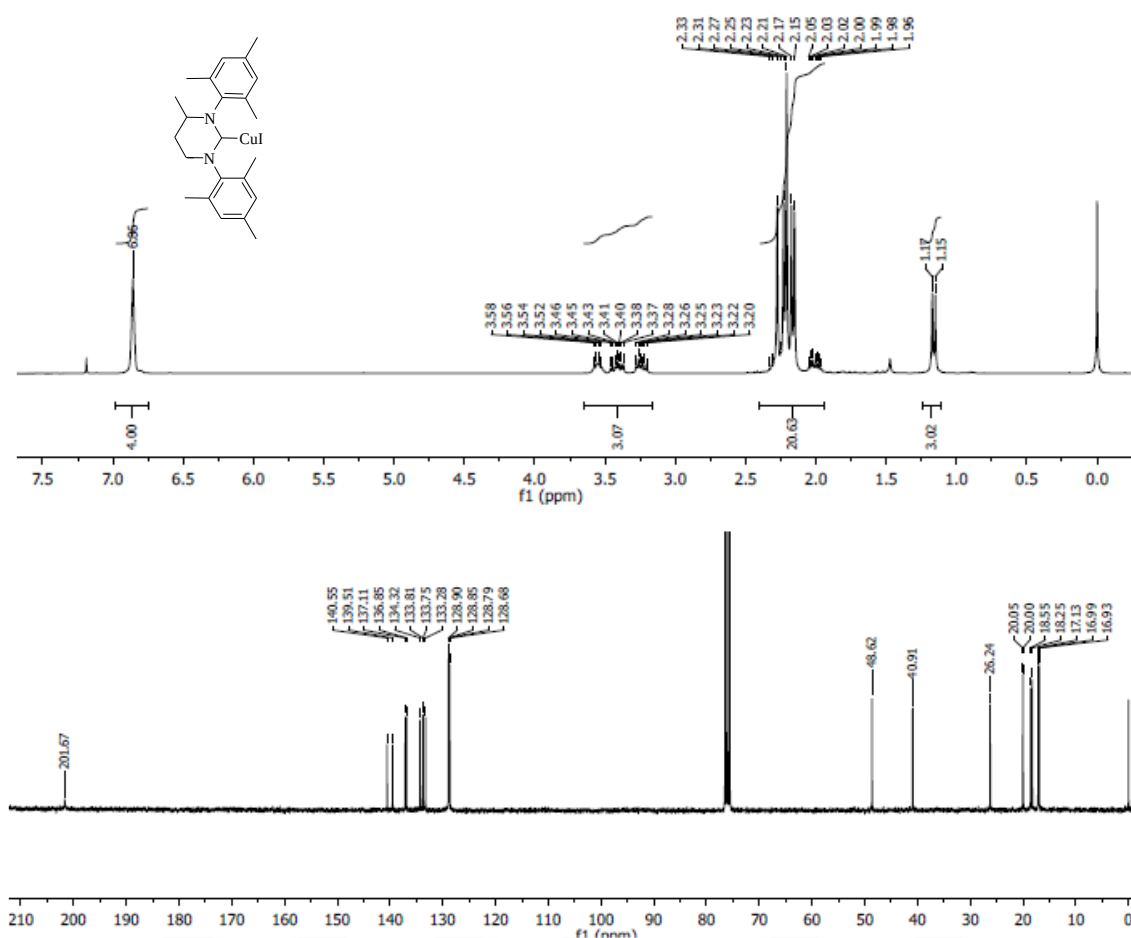


Şekil 3.26: 2s Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C spektrumları.

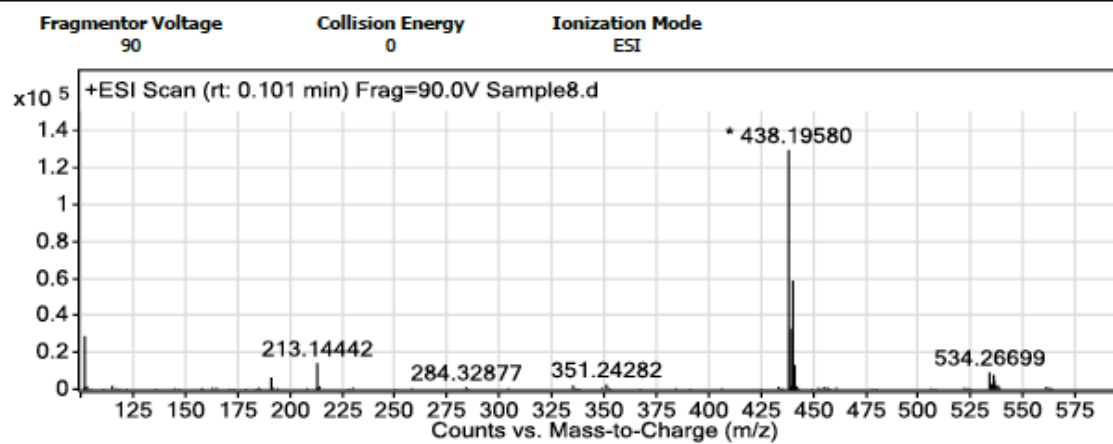
3.3 Cu-NHC Komplekslerinin (3a-3e) Sentezi

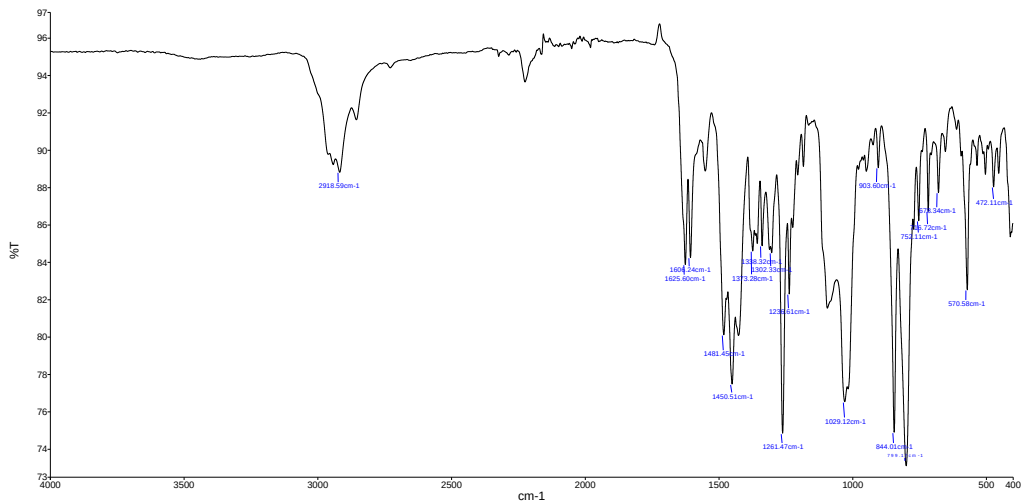
3.3.1 İyodo[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4-metilpirimidin-2-iliden]bakır(I), 3a:

Verim: 0.18 g (% 72).e.n. 240-242°C. ν_{CN} :1450 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ =1.16 [d, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$, $J=6$ Hz], 1.96-2.33 [m, 20H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 3.20-3.58 [m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 6.86 [s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6] ppm. ^{13}C {H} NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 26.2, 20.1, 20.0, 18.6, 18.3, 17.1, 17.0, 16.9 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2,4,6 ve $[\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}]$], 40.9 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 48.6 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 55.9 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 40.6, 139.5, 137.1, 136.9, 134.3, 133.8, 133.8, 133.3, 128.9, 128.9, 128.8, 128.7 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6], 201.7 [NCN] ppm. $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{CuI}$ (525.08 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 52.62, H: 5.76, N: 4.47; Bulunan C: 52.87, H:5.26, N: 4.72. HRMS (m/z , LCMS-QTOF (ESI)): 438.19580[M-I+K+H] $^+$, $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{Cu}$ için hesaplanan 438.14986.



User Spectra





Şekil 3.27: 3a Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.

3a bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metil piki 1.16 ppm'de dublet, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ gruplarına bağlı metil ve metilen pikleri 1.96-2.33 ppm aralığında multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metin piki 3.20-3.58 ppm aralığında multiplet, aromatik piki 6.86 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir.

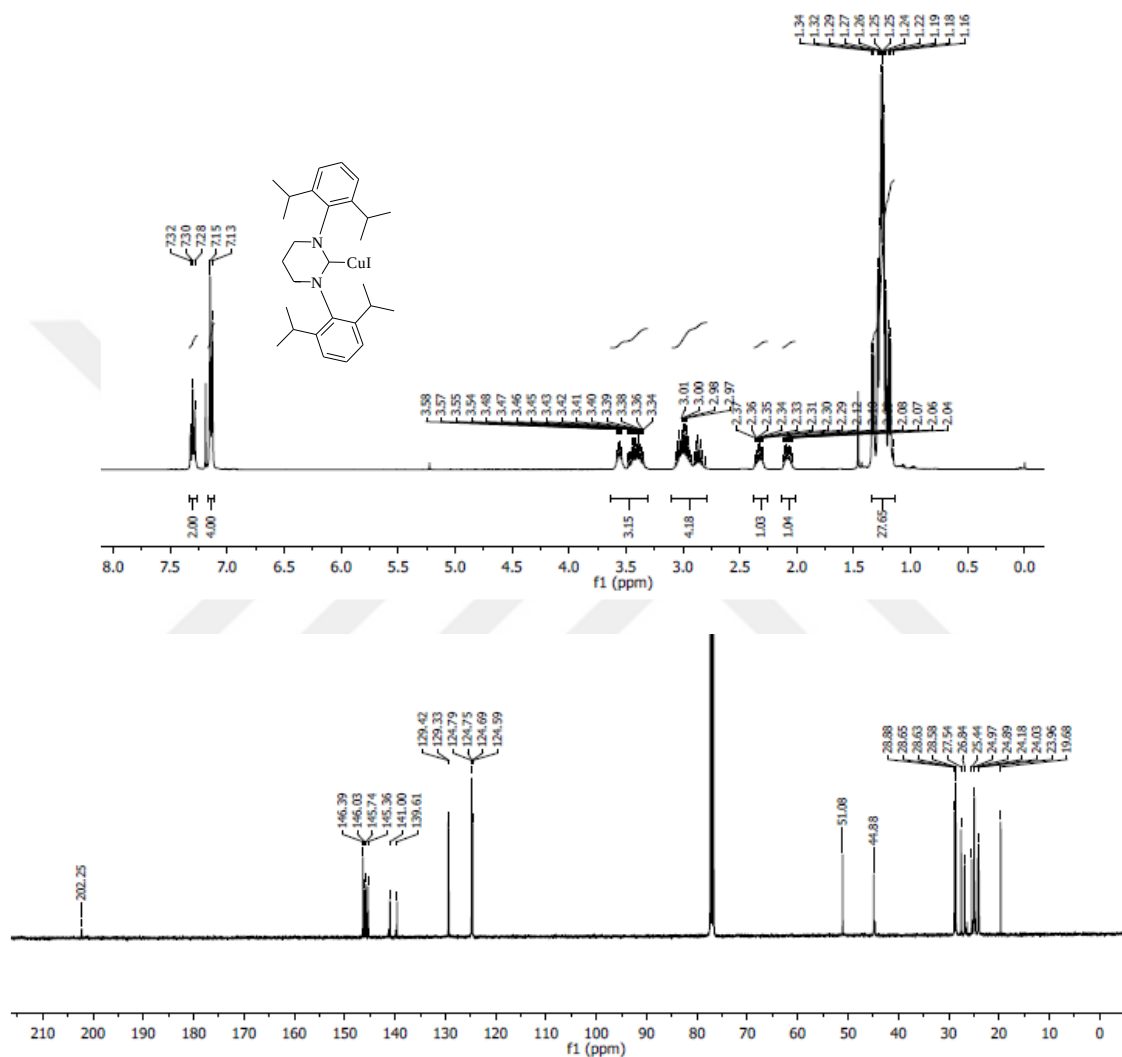
3a bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ gruplarına bağlı metil karbon pikleri 26.2, 20.1, 20.0, 18.6, 18.3, 17.1, 17.0, 16.9 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metilen karbon piki 40.9 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metin karbon piki 48.6 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen karbon piki 55.9 ppm'de, aromatik pikler 40.6, 139.5, 137.1, 136.9, 134.3, 133.8, 133.8, 133.3, 128.9, 128.9, 128.8, 128.7 ppm'de ve NCHN grubuna ait karbon piki 201.7 ppm'de rezonansa gelmiştir.

3a bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1450 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir.

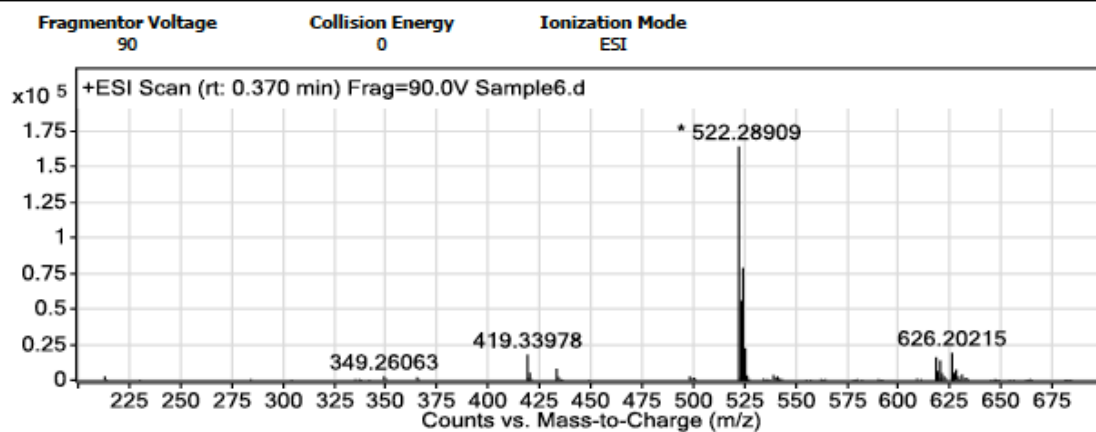
3.3.2 İyodo[1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-4-metilprimidin-2-iliden]bakır(I), 3b:

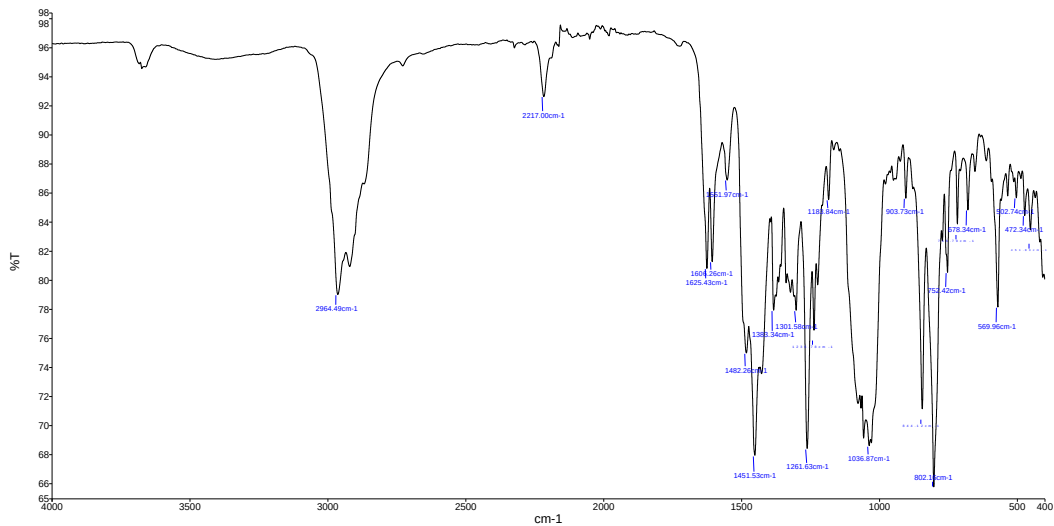
Verim: 0.17 g (% 63). e.n. 177-179 °C. $\nu(\text{CN})$: 1452 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 1.16-1.34 [m, 27H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6 ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 2.04-2.37 [m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 2.97-3.1 [m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6], 3.34-3.58 [m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 7.14 [d, 4H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6, $J=8$ Hz], 7.28-7.32 [m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6] ppm. ^{13}C { ^1H } NMR (101 MHz, CDCl_3): δ =19.7 [NCH₂CH₂CH(CH₃)N], 28.9, 28.7, 28.6, 28.6, 27.5, 26.8, 25.4, 25.0, 24.9, 24.2, 24.0,

24.06[C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6], 44.9 [NCH₂CH₂CH(CH₃)N], 51.1 [NCH₂CH₂CH(CH₃)N], 146.4, 146.0, 145.7, 145.4, 141.0, 139.6, 129.4, 129.3, 124.8, 124.8, 124.7, 124.6 [C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6), 202.3 [NCN] ppm. C₂₉H₄₃N₂CuI (609.18 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 52.52, H: 5.94, N: 5.33; Bulunan C: 52.80, H: 5.79, N: 5.80. HRMS (*m/z*, LCMS-QTOF (ESI)): 522.28909[M-I+K+H]⁺, C₂₉H₄₃N₂Cu için hesaplanan 522.24376.



User Spectra





Şekil 3.28: 3b Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.

3b bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_{2-2,6})$ ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ gruplarına bağlı metil pikleri 1.16-1.34 ppm aralığında multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metilen pikleri 2.04-2.37 ppm aralığında multiplet, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_{2-2,6})$ grubuna bağlı metin pikleri 2.97-3.1 ppm aralığında multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen ve metin pikleri 3.34-3.58 ppm aralığında multiplet, aromatik pikler 7.14 ppm’de dublet ve 7.28-7.32 ppm aralığında multiplet olarak gözlemlenmiştir.

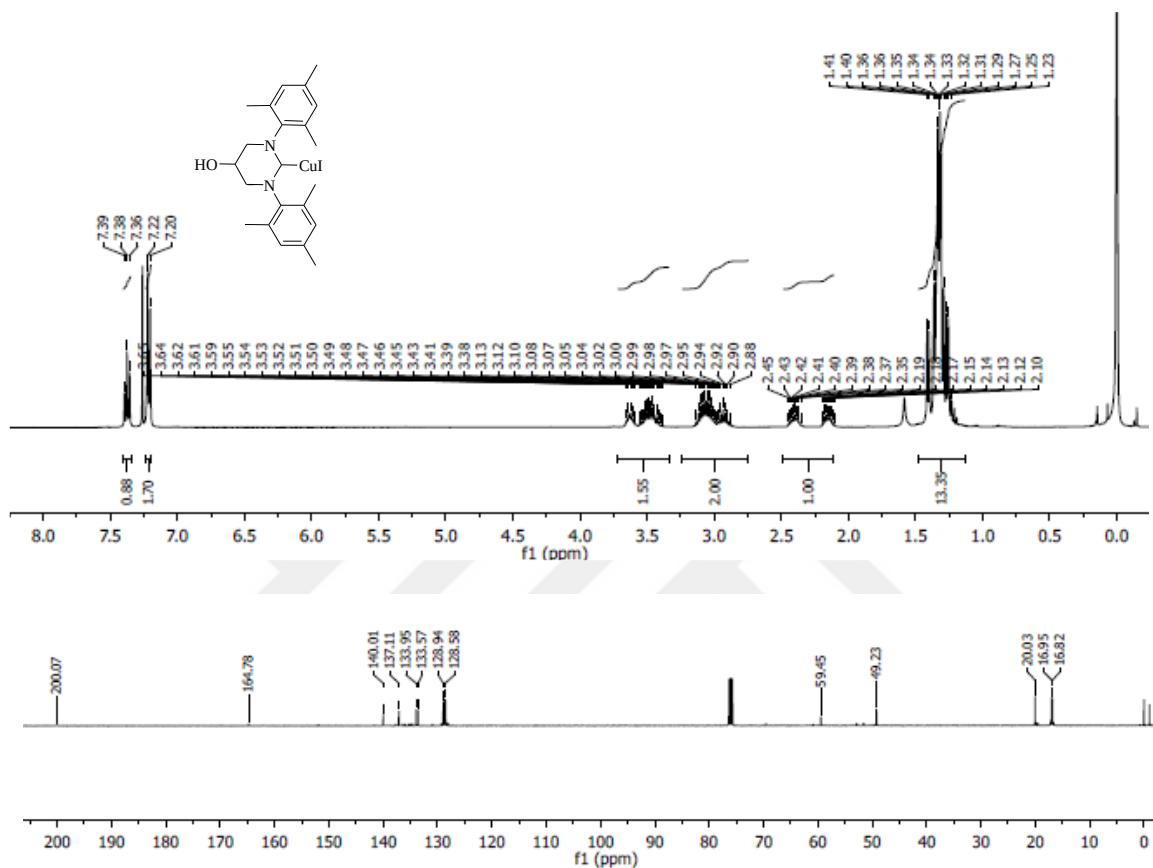
3b bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metil karbon piki 19.7 ppm’de, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_{2-2,6})$ grubuna bağlı metin karbon pikleri 28.9, 28.7, 28.6, 28.6, 27.5, 26.8, 25.4, 25.0, 24.9, 24.2, 24.0, 24.06 ppm’de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metilen karbon piki 44.9 ppm’de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen karbon piki 51.1 ppm’de, aromatik pikler 146.4, 146.0, 145.7, 145.4, 141.0, 139.6, 129.4, 129.3, 124.8, 124.8, 124.7, 124.6 ppm’de ve NCHN grubuna ait karbon piki 202.3 ppm’de rezonans vermiştir.

3b bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1452cm^{-1} ’de gözlemlenmiştir.

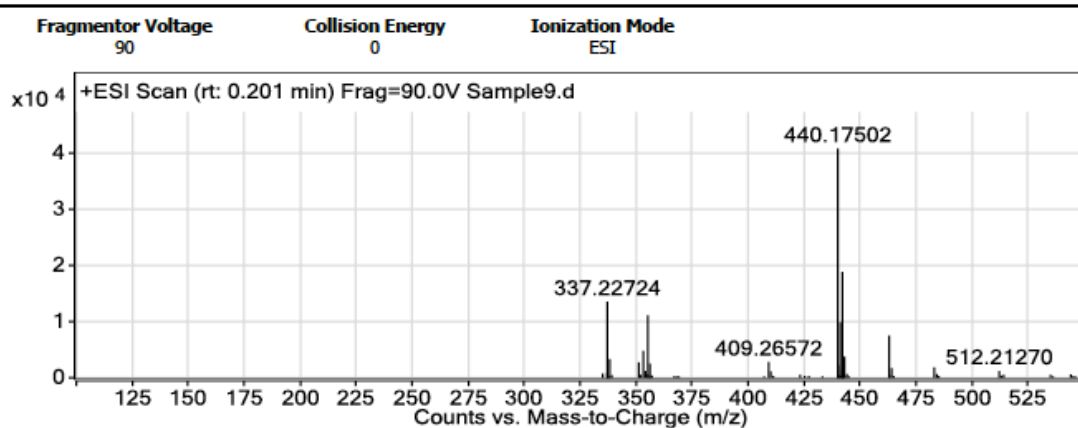
3.3.3 İyodo[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-3-hidroksiprimidin-2-iliden]]bakır(I), 3c:

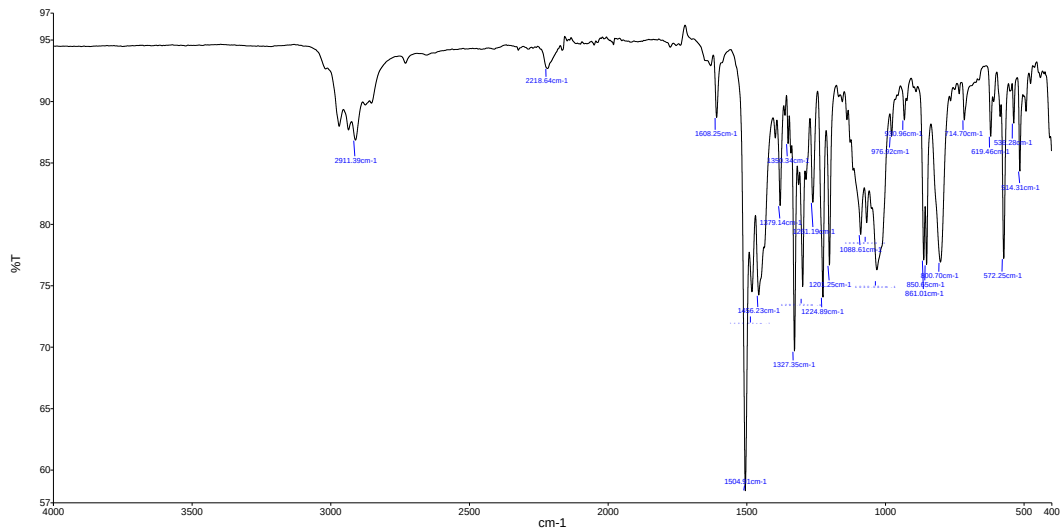
Verim: 0.2 g (% 74). e.n. 171-173 °C. ν_{CN} : 1504 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.23-1.41 [s, 18H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6], 2.10-2.45 [m, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$], 2.90-3.12 ve 3.14-3.65 [m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$], 7.20-7.39 [m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6] ppm. ^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ =16.8 ve 17.0 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2,6], 20.0 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -4],

49.2 [NCH₂CH(OH)CH₂N], 59.5 [NCH₂CH(OH)CH₂N] , 164.8, 140.0, 137.1, 134.0, 133.6, 128.9, 128.6 [C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6], 200.1 [NCN] ppm. C₂₂H₂₉N₂CuIO (526.1 g/mol):
 Elementel analiz: Hesaplanan C: 50.15, H: 5.36, N: 5.32; Bulunan C: 50.42, H: 5.12, N: 5.88.HRMS (*m/z*, LCMS-QTOF (ESI)): 440.17502 [M-I+K+H]⁺, C₂₂H₂₉N₂OCu için hesaplanan 440.12912.



User Spectra





Şekil 3.29: 3c Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.

3c bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubuna bağlı metil pikleri 1.23-1.41 ppm aralığında singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$ grubuna bağlı metin pikleri 2.10-2.45 ppm aralığında multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$ azota bağlı metilen pikleri 2.90-3.12 ve 3.14-3.65 ppm aralığında multiplet, aromatik pikler 7.20-7.39 ppm aralığında multiplet olarak sinyal vermiştir.

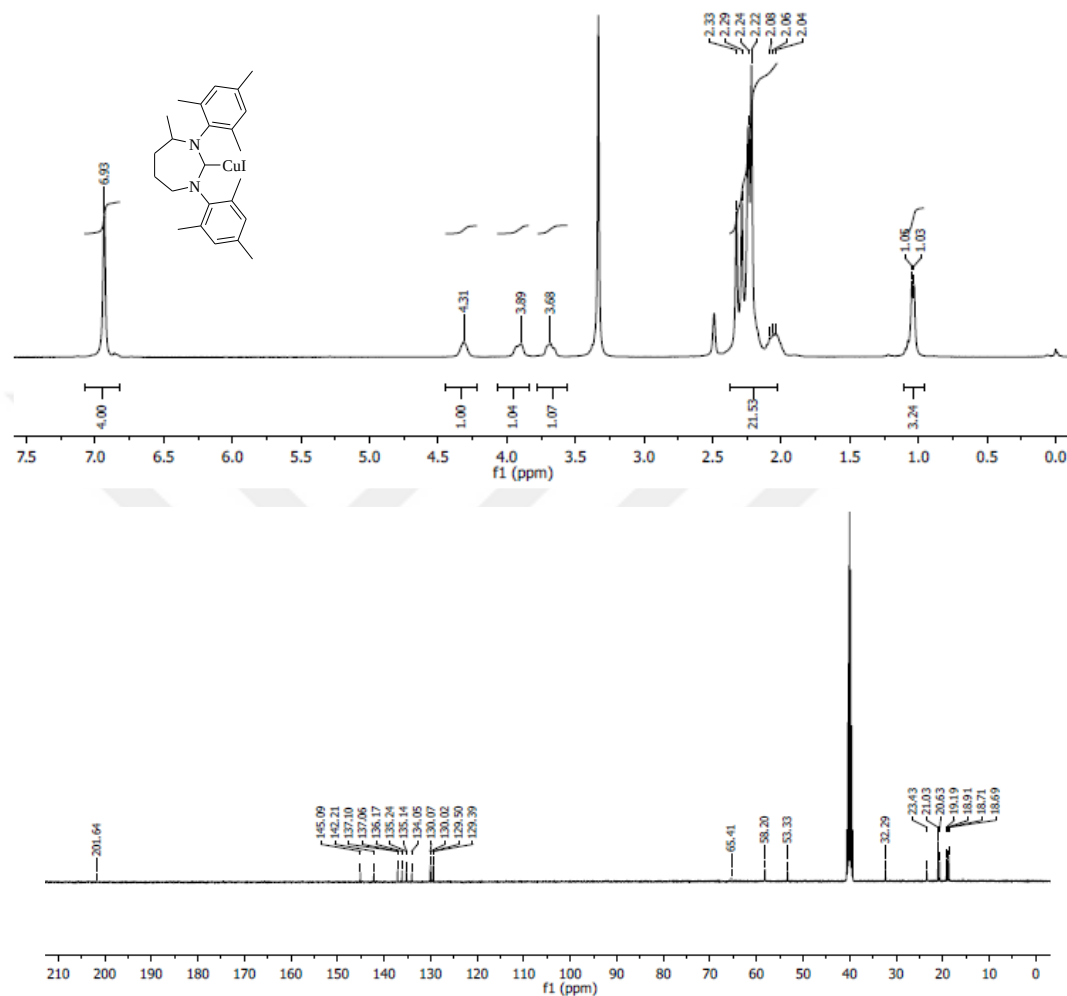
3c bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -2,6 grubuna bağlı metil karbon pikleri 16.8 ve 17.0 ppm'de, $\text{C}_6\text{H}_2-(\text{CH}_3)_3$ -4 grubuna bağlı metil karbon piki 20.0 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen karbon piki 49.2 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}$ grubuna bağlı metin karbon piki 59.5 ppm'de, aromatik pikler 164.8, 140.0, 137.1, 134.0, 133.6, 128.9, 128.6 ppm'de ve NCHN grubuna ait karbon piki 200.1 ppm'de rezonansa gelmiştir.

3c bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1504cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir.

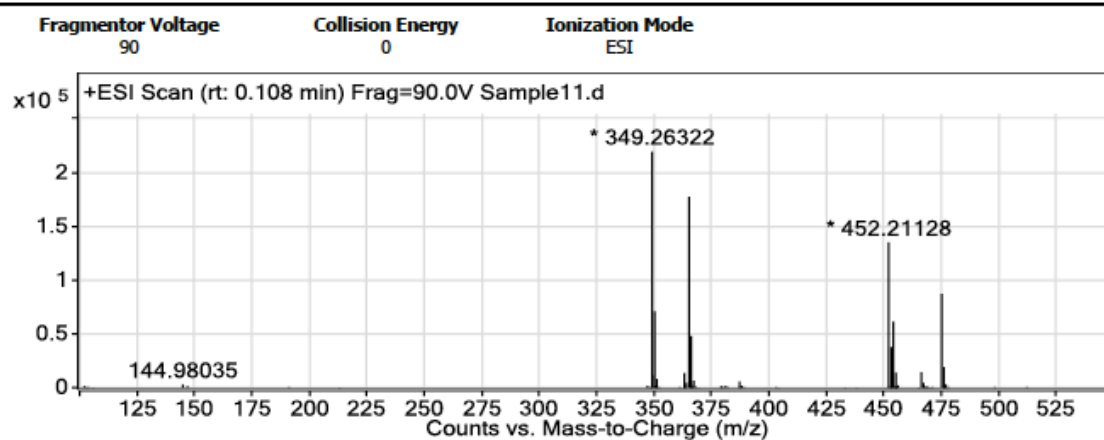
3.3.4 İyodo[(1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-5-metil-primidin-2-iliden]bakır(I), 3d:

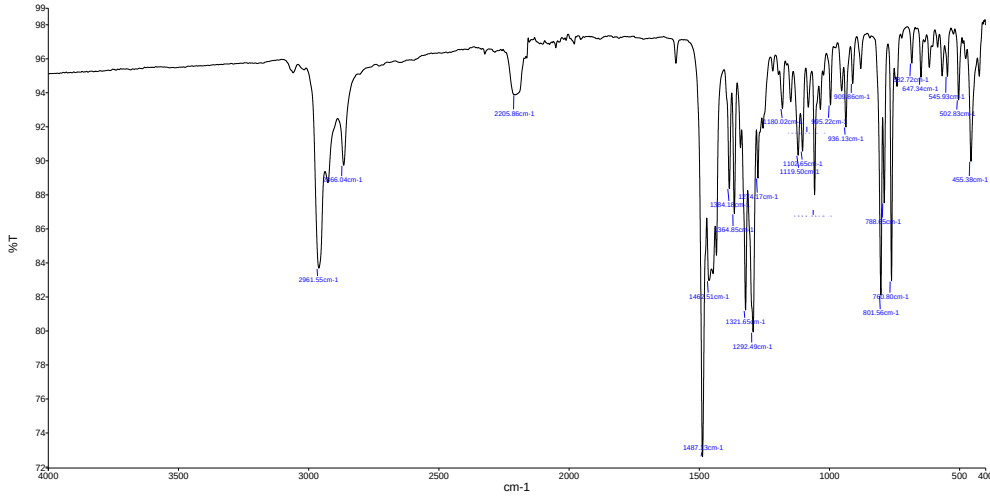
Verim: 0.35 g (% 69) .e.n. 230-232 °C. v_{CN} :1487 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ =1.04 [d, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$, $J=8$ Hz], 2.04-2.33 [m, 22H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 + $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 3.68, 3.89, 4.31 [bs, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 6.93 [s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6] ppm. ^{13}C {H} NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ = 18.6 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 32.3, 23.4, 21.0, 20.6, 19.2, 18.9, 18.7 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -2,4,6 ve [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 53.3 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 58.2 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 145.1, 142.2, 137.1, 137.1, 136.2, 135.2, 135.1, 134.1, 130.1, 130.0, 129.5, 129.4

[C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6], 201.6 [NCN] ppm. C₂₄H₃₃N₂CuI (539.1 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 53.38, H:6.16, N: 4.66; Bulunan C: 53.22, H:6.73, N: 4.12. HRMS (*m/z*, LCMS-QTOF (ESI)): 452.21128 [M-I+K+H]⁺, C₂₂H₂₉N₂OCu için hesaplanan 452.16551.



User Spectra





Şekil 3.30: 3d Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.

3d bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metil piki 1.04 ppm'de dublet, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ gruplarına bağlı metil ve metilen pikleri 2.04-2.33 ppm aralığında multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metin pikleri 3.68, 3.89, 4.31 ppm'de singlet, aromatik pikler 6.93 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir.

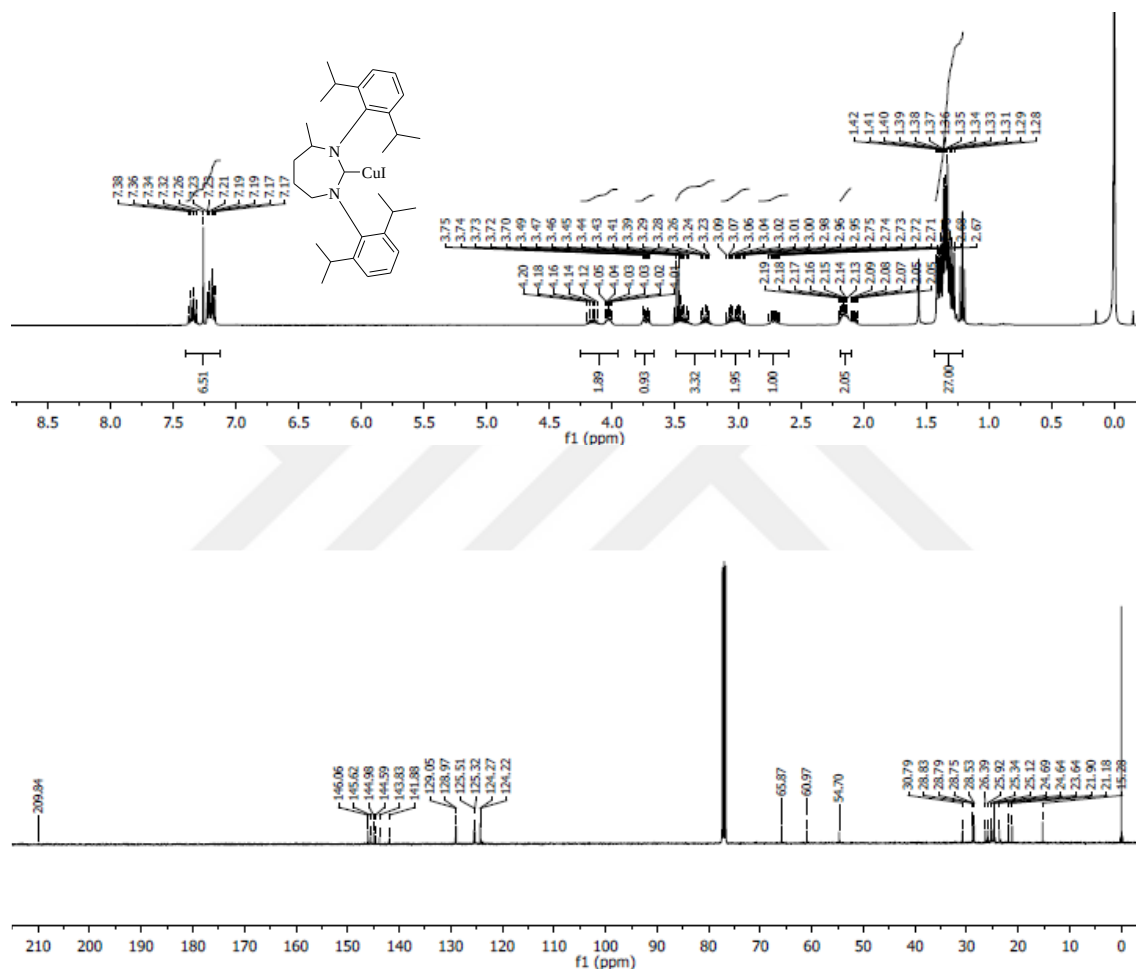
3d bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metil karbon piki 18.6 ppm'de, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2,4,6 ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ gruplarına bağlı metil ve metilen karbon pikleri 32.3, 23.4, 21.0, 20.6, 19.2, 18.9, 18.7 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metin karbon piki 53.3 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen karbon piki 58.2 ppm'de, aromatik pikler 145.1, 142.2, 137.1, 137.1, 136.2, 135.2, 135.1, 134.1, 130.1, 130.0, 129.5, 129.4 ppm'de ve NCHN grubuna ait karbon piki 201.6 ppm'de rezonansa gelmiştir.

3d bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1487 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir.

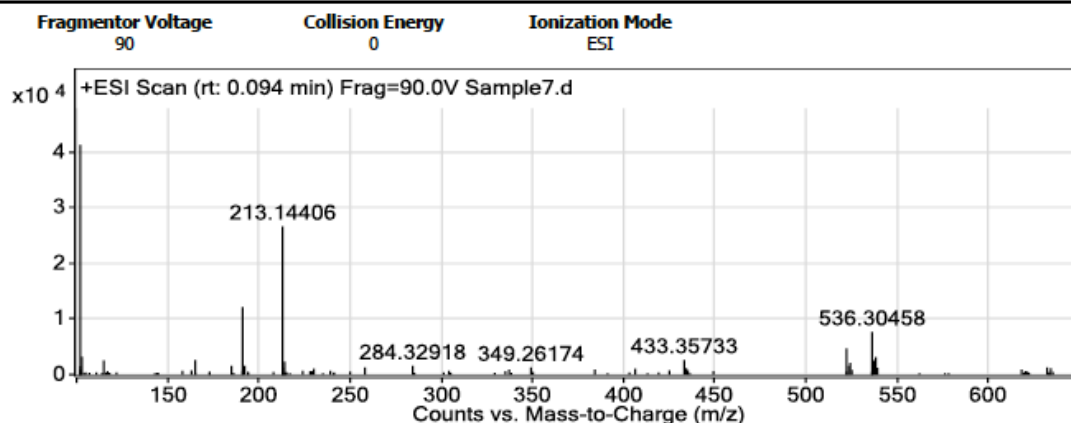
3.3.5 İyodo[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-5-metil-primidin-2-iliden]bakır(I), 3e:

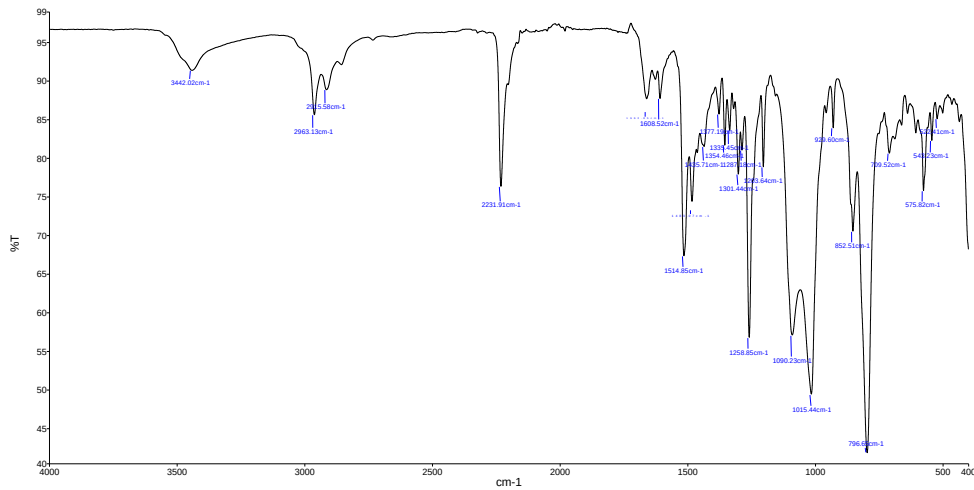
Verim: 0.47 g (% 80). e.n. 377-379 °C. ν_{CN} : 1514 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 1.28-1.42 [m, 27H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6 ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 2.05-2.19 [m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 2.67-2.75 [m, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 2.96-3.75 [m, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ + $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6], 4.01-4.20 [m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 7.17-7.38 [m, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -2,6] ppm. ^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 15.3 [$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$], 30.8, 28.8, 28.8, 28.8, 28.5, 26.4, 25.9,

25.3, 25.1, 24.7, 24.6, 23.6, 21.9, 21.2 [C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6 ve
NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N], 54.7 [NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N], 61.0
[NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N], 65.9 [NCH₂CH₂CH₂CH(CH₃)N], 146.1, 145.6, 145.0, 144.6,
143.8, 141.9, 129.1, 129.0, 125.5, 125.3, 124.3, 124.2 [C₆H₃((CH(CH₃)₂)₂-2,6], 209.8 (NCN)
ppm. C₃₀H₄₅N₂CuI (623.19 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 57.73, H: 7.27, N: 4.49;
Bulunan C: 57.24, H: 7.94, N: 4.55. HRMS (*m/z*, LCMS-QTOF (ESI)): 536.30458[M-
I+K+H]⁺, C₃₀H₄₅N₂Cu için hesaplanan 536.25941.



User Spectra





Şekil 3.31: 3e Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , HRMS ve FT-IR spektrumları.

3e bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{-2,6}$ ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ gruplarına bağlı metil pikleri 1.28-1.42 ppm aralığında multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metilen pikleri 2.05-2.19 ppm aralığında multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metin pikleri 2.67-2.75 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ ve $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{-2,6}$ gruplarına bağlı metilen ve metin pikleri 2.96-3.75 ppm aralığında multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metilen pikleri 4.01-4.20 ppm aralığında multiplet, aromatik pikler 7.17-7.38 ppm aralığında multiplet olarak sinyal vermiştir.

3e bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metil karbon piki 15.3 ppm'de, $\text{C}_6\text{H}_3((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{-2,6}$ ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ gruplarına bağlı metil ve metilen karbon pikleri 30.8, 28.8, 28.8, 28.8, 28.5, 26.4, 25.9, 25.3, 25.1, 24.7, 24.6, 23.6, 21.9, 21.2 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubuna bağlı metin karbon piki 54.7 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$ grubunda azota bağlı metilen karbon piki 61.0-65.9 ppm aralığında, aromatik pikler 146.1, 145.6, 145.0, 144.6, 143.8, 141.9, 129.1, 129.0, 125.5, 125.3, 124.3, 124.2 ppm'de ve NCHN grubuna ait karbon piki 209.8 ppm'de rezonansa gelmiştir.

3e bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1514cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir.

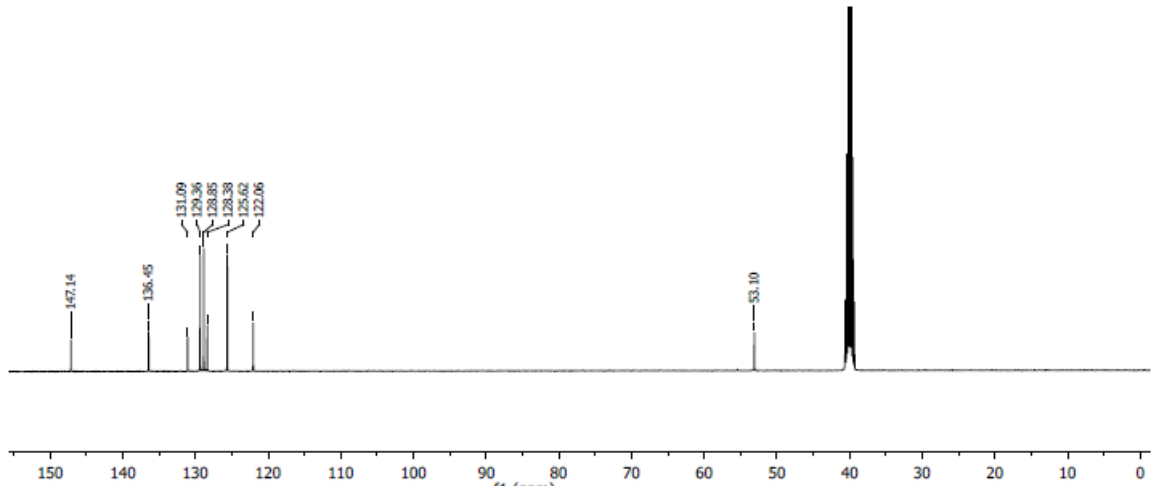
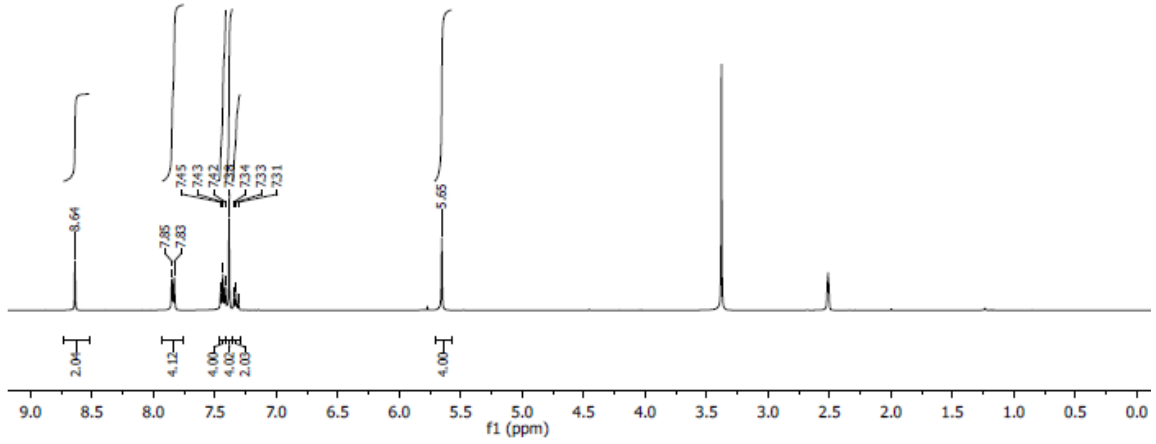
3.4. Cu-NHC kompleks katalizli Azid-Alkin eşleşme reaksiyonu :

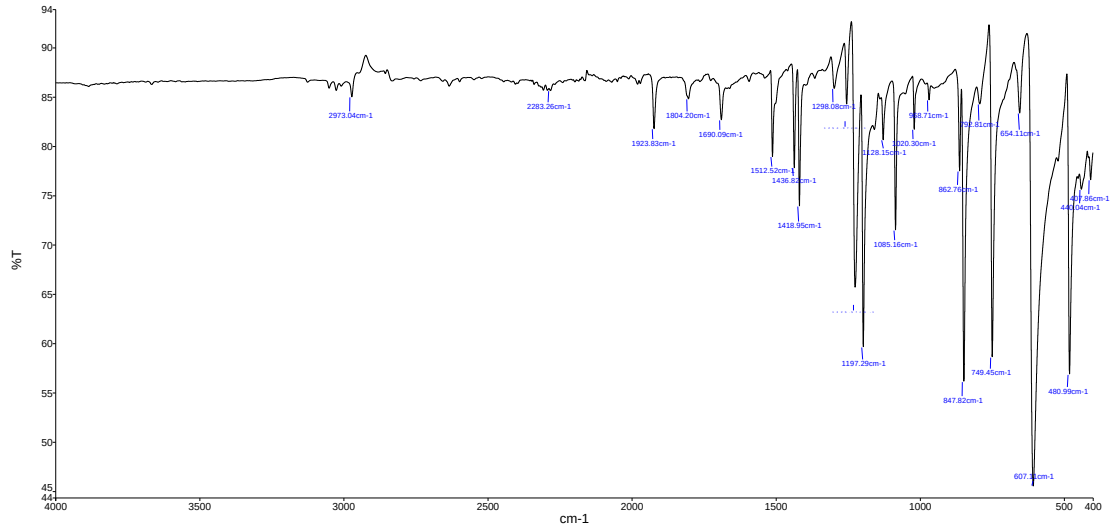
Sentezlenen sübstitüye genişlemiş halkaya sahip Cu(I)-NHC komplekslerinin Huisgen 1,3-siklo katılma (Azid-Alkin eşleşme) reaksiyonundaki aktiviteleri incelendi. Bir deney

tüpünde benzil bromür/klorür (1 mmol) , fenil asetilen (1mmol), sodyum azid (1 mmol) ve [Cu(NHC)] (3-6 mmol %), su (1 mL) içerisinde oda sıcaklığında (2-6 saat) karıştırıldı. Reaksiyon için öngörülen zamandan sonra EtOAc eklendi ve ekstrakte edildi. Etil asetat fazına MgSO₄ eklenerek kurutuldu ve süzüldü. Ürünlerin yapısal karakterizasyonu ve reaksiyon dönüşümleri NMR spektroskopisi ve Gaz kromatografisi ile yapıldı. Tepkimeye ait reaksiyon şartları ve sentezlenen triazol türevlerinin verimleri Tablo 4.1’de sunulmuştur.

3.4.1 1,4-bis((4-fenil-1H-1,2,3-triazol-1-il)metil)benzen, 4g:

Verim:0.033 g (% 85).e.n. 279-281 °C. $\nu_{(CN)}$: 1418 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ =5.65 (s, 4H, NCH₂Ph), 7.33 (t, 4H, ArH, J=6 Hz), 7.38 (s, 4H, ArH), 7.43 (t, 4H, ArH, J=6 Hz), 7.84 (d, 4H, ArH, J=8 Hz), δ 8.64 (s, 2H, NCHCN), ¹³C {H} NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ = 53.1 (NCH₂Ph), 136.5, 131.1, 129.4, 128.9, 128.4, 125.6, 122.1 (ArC), 147.1 (NCHCN). C₂₄H₂₀N₆ (392.17 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 73.45, H: 5.14, N: 21.41; Bulunan C: 73.00, H: 5.67, N: 21.80.

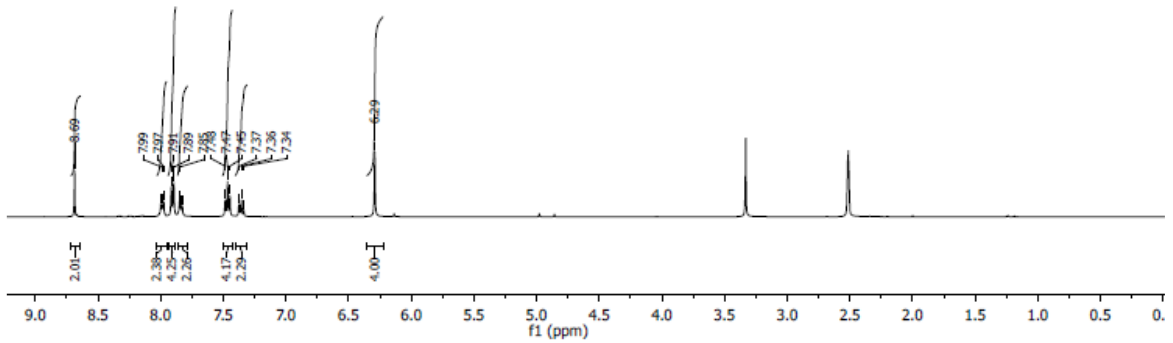


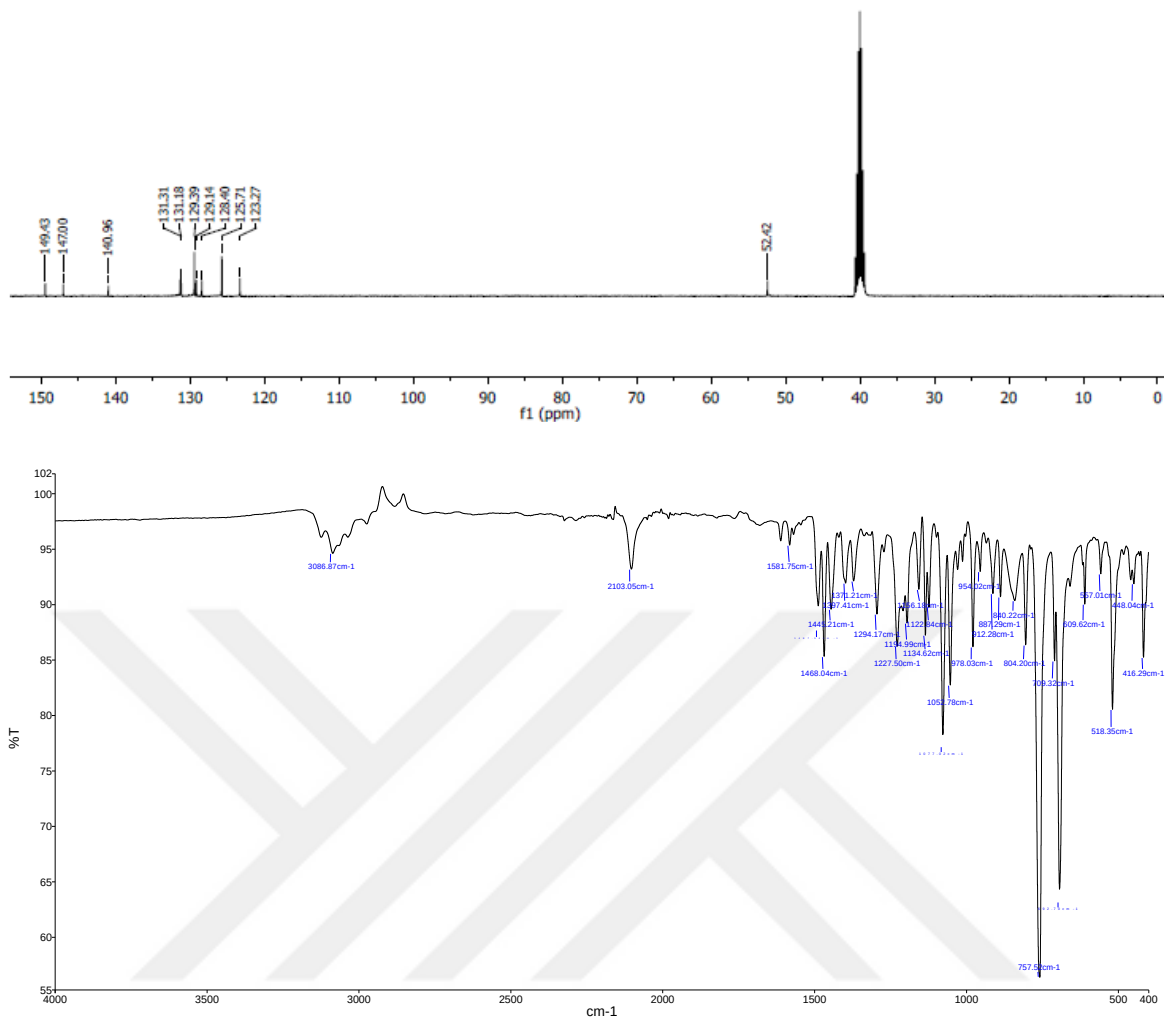


Şekil 3.32: 4g Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.

3.4.2 2,3-bis((4-fenil-1H-1,2,3-triazol-1-il)metil)quinoxaline, 4h:

Verim: 0.04 g (% 90).e.n. 248-250 °C. ν_{CN} : 1468 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ 6.29 (s, 4H, NCH_2Ph), 7.36 (t, 2H, ArH , $J=6$ Hz), 7.47 (t, 4H, ArH , $J=6$ Hz), 7.84 (q, 4H, ArH , $J=3$ Hz), 7.90 (d, 4H, ArH , $J=8$ Hz), 7.99 (q, 2H, ArH , $J=4$ Hz), 8.69 (s, 2H, NCHCN). ^{13}C {H} NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ = 52.4 (NCH_2Ph), 141.0, 131.3, 131.2, 129.4, 129.1, 128.4, 125.7, 123.3(ArC), 149.3 ve 147.0 (NCHCN). $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_8$ (444.5 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 70.26, H: 4.54, N: 25.21; Bulunan C: 70.02, H: 4.75, N: 25.50.

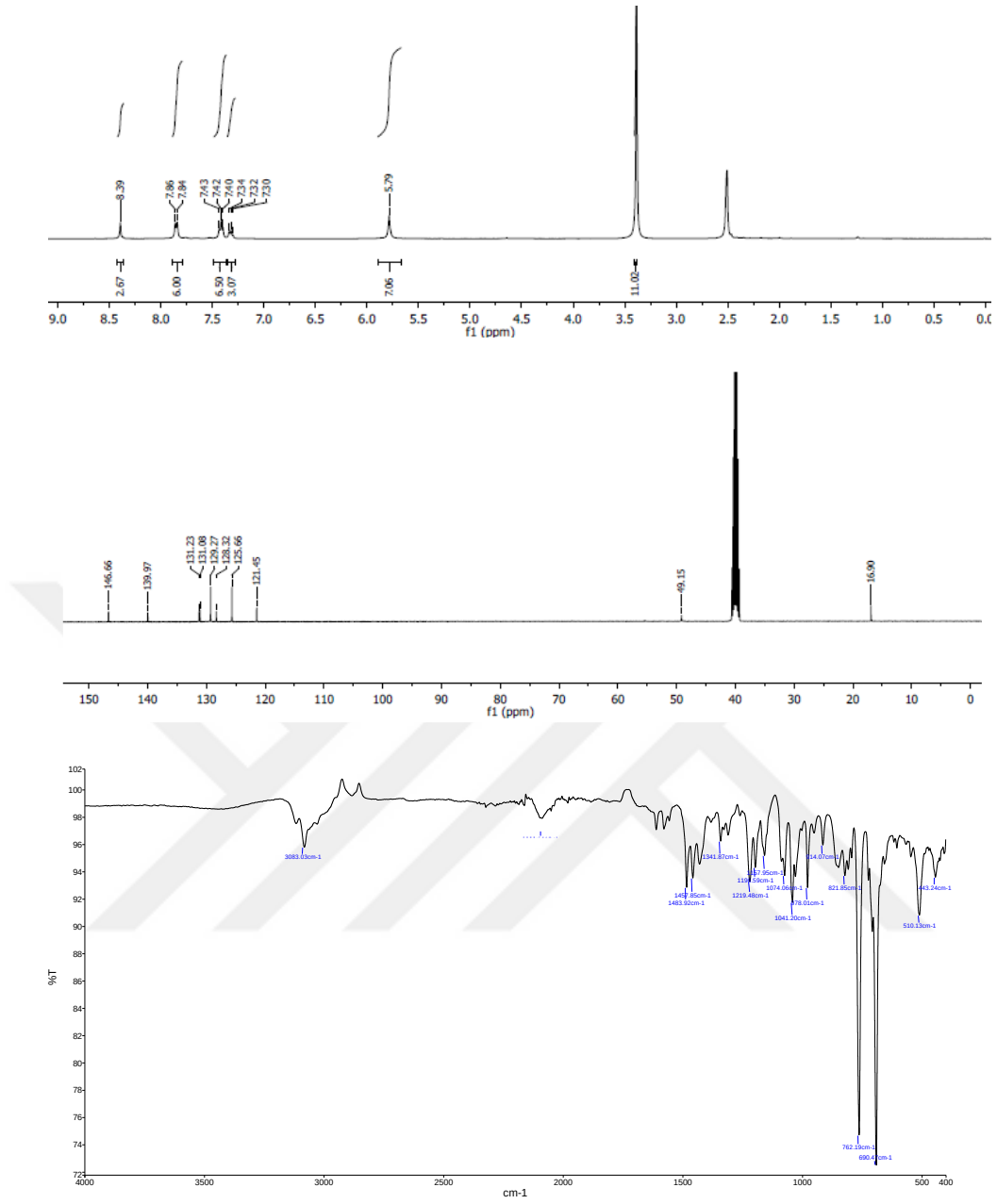




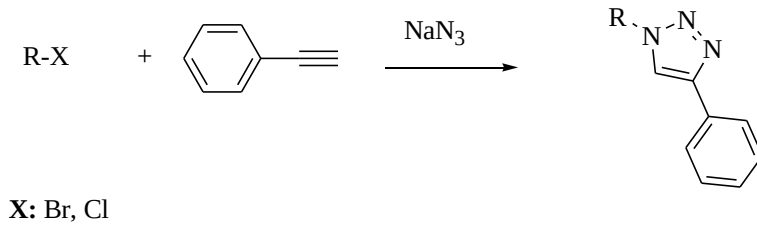
Şekil 3.33: 4h Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C , FT-IR spektrumları.

3.4.3 1,1',1''-((2,4,6-trimetilbenzen-1,3,5-triil)tris(metilen))tris(4-fenil-1H-1,2,3-triazol), 4k:

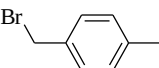
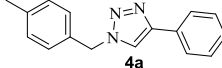
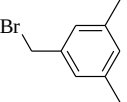
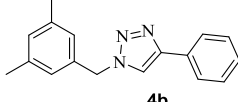
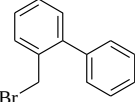
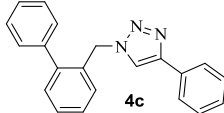
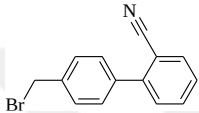
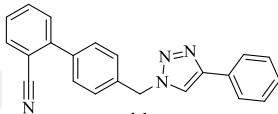
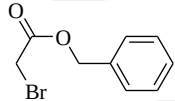
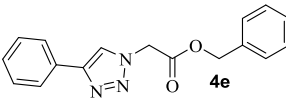
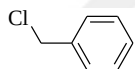
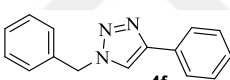
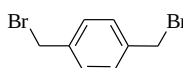
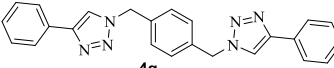
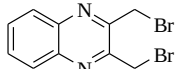
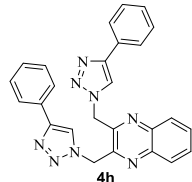
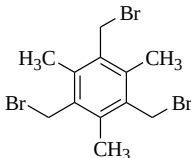
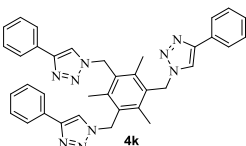
Verim: 0.043 g(% 86).e.n. 270-272 °C. ν_{CN} : 1483 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 3.38 (s, 9H, CH_3), 5.79 (s, 4H, NCH_2Ph), 7.32 (t, 4H, ArH , $J=8$ Hz), 7.42 (t, 6H, ArH , $J=6$ Hz), 7.85 (d, 6H, ArH , $J=8$ Hz), 8.39 (s, 2H, NCHCN). ^{13}C {H} NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ =16.9 (CH_3), 49.2 (s, 4H, NCH_2Ph), 140.0, 131.2, 131.1, 129.3, 128.3, 125.7, 121.5(ArC), 146.7 (NCHCN). $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{N}_9$ (591.7 g/mol): Elementel analiz: Hesaplanan C: 73.07, H: 5.62, N: 21.30; Bulunan C: 73.56, H: 5.05, N: 21.51.



Şekil 3.34: 4k Bileşiğine ait ¹H, ¹³C, FT-IR spektrumları.



Şekil 3.35: Benzil bromür/klorür ve fenilasetilenin oda sıcaklığında NaN₃ ile reaksiyonu.

No	Substrat	Katalizör	Triazol	Saat	Verim(%)
1		3a		2	100
2		3b		3	88
3		3c		2	100
4		3d		2	100
5		3e		2	100
6		3a		2	79
7		3b		2	79
8		3c		2	93
9		3d		2	100
10		3e		2	33
11		3a		2	69
12		3b		2	-
13		3c		2	51
14		3d		2	-
15		3e		2	-
16		3a		4	85
17		3b		4	17
18		3c		4	86
19		3d		4	88
20		3e		4	60
21		3a		6	94
22		3b		6	78
23		3c		6	90
24		3d		6	95
25		3e		6	90
26		3a		3	88
27		3b		3	99
28		3c		3	90
29		3d		3	99
30		3e		3	94
31		3a		24	85
32		3b		24	82
33		3c		24	92
34		3d		24	96
35		3e		24	90
36		3a		24	90
37		3b		24	88
38		3c		24	94
39		3d		24	98
40		3e		24	90
41		3a		24	86
42		3b		24	92
43		3c		24	94
44		3d		24	99
45		3e		24	90

Tepkime koşulları: Cu-NHC (%3-6 mmol), fenil asetilen (1 mmol), aril halojenür (1 mmol), sodyum azid (1 mmol), su (1 mL) oda sıcaklığında 2-6 saat. Bütün tepkimeler GC ile izlendi.

Tablo 4.1 Cu-NHC kompleksleri, (3a-e) katalizli click reaksiyonu

Tablo 4.1 incelendiğinde Cu-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri azid-alkin halkalı katılma reaksiyonlarında test edildi. Bu katalitik çalışmada çözücü olarak toksit olmayan ve ekonomik olan su kullanılmıştır. Komplekslerin oldukça yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Substrat olarak kullanılan aril halojenürlerden 4-metilbenzil bromür ve benzilklorürün diğer aril halojenürlere göre katalizör türüne bağlı olmadan daha yüksek aktivite gösterdiği görülmektedir. Bu katalitik aktivite farkının elektron sağlayıcı substratlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Elektron sağlayıcı grup taşıyan aril halojenürlerin sodyum azid ile reaksiyona girmesi ve bunun sonucunda sübstitüye azidlerin oluşması daha kolaydır. Ortamda konsantrasyonu yüksek sübstitüye azidlerin reaksiyonu hızlandığı düşünülmektedir. Ayrıca **3a** ve **3d** komplekslerinin katalitik aktivitelerinin diğer komplekslere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu farkın bu katalizörlerin elektronik ve sterik etkilerinin diğer komplekslerdekine oranla daha iyi olmasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

4.SONUÇ VE ÖNERİLER

N-heterosiklik karben ligantları geçiş metalleri ve kataliz için oldukça önemli ligantlardır. Fosfin türevli ligantlara göre üstün özellik sergilemelerinden dolayı bu ligantların son 30 yılda pek çok çalışmaya konu edinildiği görülmektedir. Özellikle havanın nemine ve oksijenine karşı kararlı olmalarının yanında metal ile NHC bağının oldukça kararlı olması M-NHC komplekslerinin özellikle zor reaksiyon şartlarına sahip reaksiyonlarda vazgeçilmez katalizörler olarak kullanımına yol açmıştır. Bununla beraber katalitik reaksiyonlarda organik ürünlerin aktif katalizörden ayrılması ve katalizörün tekrar katalitik çevrimde rol alması için katalizörün sterik etkisinin yüksek olması gerekir. M-NHC komplekslerinin sterik etkisi NHC ligantlarından ötürü oldukça kolay şekilde fonksiyonelleştirilebilir. Bu iki özelliğinden ötürü M-NHC kompleksleri katalitik çevrimde oksidatif katılım ve redüktif eliminasyon basamaklarını kolaylaştırmasından ötürü M-fosfin türevli komplekslere nazaran tercih edilmektedir.

1995 yılından beri değişik M-NHC kompleksleri C-C eşleşme, hidrosilasyon, h-transfer reaksiyonları, C-H bağ aktivasyon reaksiyonları gibi farklı türden organik dönüşüm reaksiyonlarında katalizör olarak yoğun şekilde kullanılmaktadır.

Bu tez kapsamında fonksiyonel özelliğe sahip genişlemiş halkalı (6 ve 7 üyeli) N-heterosiklik karben öncülleri ve bu ncellerin Cu-NHC kompleksleri sentezlenerek yapıları değişik spektroskopik yöntemler ile belirlendi. Yapısal karakterizasyonları yapılan Cu-NHC komplekslerinin azid-alkin eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik performansları incelendi ve Cu-NHC komplekslerinin oldukça iyi katalitik aktivite sergiledikleri görüldü.

İleriki dönemlerde sentezi gerçekleştirilemeyen Cu-NHC komplekslerinin sentezleri ve yapısal karakterizasyonları yapılacak olup, bu komplekslerin değişik organik dönüşüm reaksiyonlarındaki katalizör olarak aktivitelerinin incelenmesi ve medikal uygulamalarının yapılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Alexakis, A., Bäckvall, J. E., Krause, N., Pàmies, O., & Diéguez, M. (2008). Enantioselective Copper-Catalyzed Conjugate Addition and Allylic Substitution Reactions. *Chemical Reviews*, 108(8), 2796–2823.
- Alcarazo, M., Stork, T., Anoop, A., Thiel, W., & Fürstner, A. (2010). Steering the Surprisingly Modular π -Acceptor Properties of N-Heterocyclic Carbenes: Implications for Gold Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(14), 2542–2546.
- Arduengo, A. J., Dias, H. V. R., Calabrese, J. C., & Davidson, F. (1993). Homoleptic carbene-silver(I) and carbene-copper(I) complexes. *Organometallics*, 12(9), 3405–3409.
- Arduengo, III, A. J., & Iconaru, L. I. (2009). Fused polycyclic nucleophilic carbenes – synthesis, structure, and function. *Dalton Transactions*, (35), 6903.
- Baskakov, D., Herrmann, W. A., Herdtweck, E., & Hoffmann, S. D. (2007). Chiral N-Heterocyclic Carbenes with Restricted Flexibility in Asymmetric Catalysis†. *Organometallics*, 26(3), 626–632.
- Benhamou, L., Chardon, E., Lavigne, G., Bellemin-Laponnaz, S., & César, V. (2011). Synthetic Routes to N-Heterocyclic Carbene Precursors. *Chemical Reviews*, 111(4), 2705–2733.
- Berlin, J. M., Campbell, K., Ritter, T., Funk, T. W., Chlenov, A., & Grubbs, R. H. (2007). Ruthenium-Catalyzed Ring-Closing Metathesis to Form Tetrasubstituted Olefins. *Organic Letters*, 9(7), 1339–1342.
- Bielawski, C. W., & Grubbs, R. H. (2000). Highly Efficient Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) Using New Ruthenium Catalysts Containing N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Angewandte Chemie*, 39(16), 2903–2906.
- Binobaid, A., Iglesias, M., Beetstra, D. J., Kariuki, B., Dervisi, A., Fallis, I. A., & Cavell, K. J. (2009). Expanded ring and functionalised expanded ring N-heterocyclic carbenes as ligands in catalysis. *Dalton Transactions*, (35), 7099.
- Boehme, C., & Frenking, G. (1996). Electronic Structure of Stable Carbenes, Silylenes, and Germylenes. *Journal of the American Chemical Society*, 118(8), 2039–2046.
- Boubakri, L., Yasar, S., Dorcet, V., Roisnel, T., Bruneau, C., Hamdi, N., & Ozdemir, I. (2017). Synthesis and catalytic applications of palladium N-heterocyclic carbene complexes as efficient pre-catalysts for Suzuki–Miyaura and Sonogashira coupling reactions. *New Journal of Chemistry*, 41(12), 5105–5113.
- Boubakri, L., Mansour, L., Harrath, A. H., Özdemir, I., Yaşar, S., & Hamdi, N. (2018). N-Heterocyclic carbene-Pd(II)-PPh₃ complexes as a new highly efficient catalyst system for the Sonogashira cross-coupling reaction: Synthesis, characterization and biological activities. *Journal of Coordination Chemistry*, 71(2), 183–199.

- Bourissou, D., Guerret, O., Gabbaï, F. P., & Bertrand, G.** (2000). Stable Carbenes. *Chemical Reviews*, 100(1), 39–92.
- Brown, C. C., Rominger, F., Limbach, M., & Hofmann, P.** (2015). Bulky N-Phosphino-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Ruthenium Coordination Chemistry, and Ruthenium Alkylidene Complexes for Olefin Metathesis. *Inorganic Chemistry*, 54(21), 10126–10140.
- Caddick, S., Cloke, F. G. N., Clentsmith, G. K. B., Hitchcock, P. B., McKerrecher, D., Titcomb, L. R., & Williams, M. R. V.** (2001). An improved synthesis of bis(1,3-di-N-tert-butylimidazol-2-ylidene)palladium(0) and its use in C–C and C–N coupling reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 617–618, 635–639.
- Camp, C., Dorbes, S., Picard, C., & Benoist, E.** (2008). Efficient and tunable synthesis of new polydentate bifunctional chelating agents using click chemistry. *Tetrahedron Letters*, 49(12), 1979–1983.
- Cardin, D. J., Cetinkaya, B., & Lappert, M. F.** (1972). Transition metal-carbene complexes. *Chemical Reviews*, 72(5), 545–574.
- César, V., Bellemin-Laponnaz, S., & Gade, L. H.** (2004). Chiral N-heterocyclic carbenes as stereodirecting ligands in asymmetric catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 33(9), 619–636.
- Chianese, A. R., Kovacevic, A., Zeglis, B. M., Faller, J. W., & Crabtree, R. H.** (2004). Abnormal C5-Bound N-Heterocyclic Carbenes: Extremely Strong Electron Donor Ligands and Their Iridium(I) and Iridium(III) Complexes. *Organometallics*, 23(10), 2461–2468.
- Clavier, H.; Nolan, S. P.** (2010). *Chem. Commun.* 46, 9260–9261.
- Collett, C. J., Massey, R. S., Taylor, J. E., Maguire, O. R., O'Donoghue, A. C., & Smith, A. D.** (2015). Rate and Equilibrium Constants for the Addition of N-Heterocyclic Carbenes into Benzaldehydes: A Remarkable 2-Substituent Effect. *Angewandte Chemie*, 127(23), 6991–6996.
- Çalimsiz, S., Sayah, M., Mallik, D., & Organ, M. G.** (2010). Pd-PEPPSI-IPent: Low-Temperature Negishi Cross-Coupling for the Preparation of Highly Functionalized, Tetra-ortho-Substituted Biaryls. *Angewandte Chemie*, 122(11), 2058–2061.
- Çetinkaya, B., Özdemir, I., & Dixneuf, P. H.** (1997). Synthesis and catalytic properties of N-functionalized carbene complexes of rhodium(I) and ruthenium(II). *Journal of Organometallic Chemistry*, 534(1-2), 153–158.
- Davies, C. J. E., Page, M. J., Ellul, C. E., Mahon, M. F., & Whittlesey, M. K.** (2010). Ni(i) and Ni(ii) ring-expanded N-heterocyclic carbene complexes: C–H activation, indole elimination and catalytic hydrodehalogenation. *Chemical Communications*, 46(28), 5151.
- Denk, M. K., Thadani, A., Hatano, K., & Lough, A. J.** (1997). Steric Stabilization of Nucleophilic Carbenes. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36(23), 2607–2609.
- Díez-González, S., & Nolan, S. P.** (2007). Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: A quest for understanding. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(5-6), 874–883.

- Díez-González, S., & Nolan, S.** (2007). N-Heterocyclic Carbene-Copper(I) Complexes in Homogeneous Catalysis. *Synlett*, 2007(14), 2158–2167.
- Díez-González, S., Marion, N., & Nolan, S. P.** (2009). N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis. *Chemical Reviews*, 109(8), 3612–3676.
- Díez-González, S., Escudero-Adán, E. C., Benet-Buchholz, J., Stevens, E. D., Slawin, A. M. Z., & Nolan, S. P.** (2010). [(NHC)CuX] complexes: Synthesis, characterization and catalytic activities in reduction reactions and Click Chemistry. On the advantage of using well-defined catalytic systems. *Dalton Transactions*, 39(32), 7595.
- Douthwaite, R. E.** (2007). Metal-mediated asymmetric alkylation using chiral N-heterocyclic carbenes derived from chiral amines. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(5-6), 702–717.
- Dunsford, J. J., Cavell, K. J., & Kariuki, B.** (2011). Expanded ring N-heterocyclic carbene complexes of zero valent platinum dvtms (divinyltetramethyldisiloxane): Highly efficient hydrosilylation catalysts. *Journal of Organometallic Chemistry*, 696(1), 188–194.
- Eckhardt, M., & Fu, G. C.** (2003). The First Applications of Carbene Ligands in Cross-Couplings of Alkyl Electrophiles: Sonogashira Reactions of Unactivated Alkyl Bromides and Iodides. *Journal of the American Chemical Society*, 125(45), 13642–13643.
- Egbert, J. D., Cazin, C. S. J., & Nolan, S. P.** (2013). Copper N-heterocyclic carbene complexes in catalysis. *Catalysis Science & Technology*, 3(4), 912.
- Engl, P. S., Fedorov, A., Copéret, C., & Togni, A.** (2016). N-Trifluoromethyl NHC Ligands Provide Selective Ruthenium Metathesis Catalysts. *Organometallics*, 35(6), 887–893.
- Fantasia, S., Petersen, J. L., Jacobsen, H., Cavallo, L., & Nolan, S. P.** (2007). Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands: Synthetic, Structural, and Spectroscopic Studies of (NHC)Platinum(II) Complexes. *Organometallics*, 26(24), 5880–5889.
- Fischer, E. O., & Maasböl, A.** (1964). On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 3(8), 580–581.
- Flood, A. H.** (2016). Creating molecular macrocycles for anion recognition. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 12, 611–627.
- Fortman, G. C., & Nolan, S. P.** (2011). N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and palladium in homogeneous cross-coupling catalysis: a perfect union. *Chemical Society Reviews*, 40(10), 5151.
- Fraser, P. K., & Woodward, S.** (2001). Strong ligand accelerated catalysis by an Arduengo-type carbene in copper-catalysed conjugate addition. *Tetrahedron Letters*, 42(14), 2747–2749.
- Frenking, G., Solà, M., & Vyboishchikov, S. F.** (2005). Chemical bonding in transition metal carbene complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690(24-25), 6178–6204.

- Froese, R. D. J., Lombardi, C., Pompeo, M., Rucker, R. P., & Organ, M. G.** (2017). Designing Pd–N-Heterocyclic Carbene Complexes for High Reactivity and Selectivity for Cross-Coupling Applications. *Accounts of Chemical Research*, 50(9), 2244–2253.
- Gade, L. H., César, V., & Bellemin-Laponnaz, S.** (2004). A Modular Assembly of Chiral Oxazolinylcarbene–Rhodium Complexes: Efficient Phosphane-Free Catalysts for the Asymmetric Hydrosilylation of Dialkyl Ketones. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(8), 1014–1017.
- Gao, F., & Hoveyda, A. H.** (2010). α -Selective Ni-Catalyzed Hydroalumination of Aryl- and Alkyl-Substituted Terminal Alkynes: Practical Syntheses of Internal Vinyl Aluminums, Halides, or Boronates. *Journal of the American Chemical Society*, 132(32), 10961–10963.
- Gao, F., Carr, J. L., & Hoveyda, A. H.** (2012). Copper-Catalyzed Enantioselective Allylic Substitution with Readily Accessible Carbonyl- and Acetal-Containing Vinylboron Reagents. *Angewandte Chemie*, 124(27), 6717–6721.
- Gao, F., Carr, J. L., & Hoveyda, A. H.** (2014). A Broadly Applicable NHC–Cu-Catalyzed Approach for Efficient, Site-, and Enantioselective Coupling of Readily Accessible (Pinacolato)alkenylboron Compounds to Allylic Phosphates and Applications to Natural Product Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 136(5), 2149–2161.
- Glorius, F., Altenhoff, G., Goddard, R., & Lehmann, C.** (2002). Oxazolines as chiral building blocks for imidazolium salts and N-heterocyclic carbene ligands. Electronic supplementary information (ESI) available: spectroscopic data for 10 and 12. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b208045a/>. *Chemical Communications*, (22), 2704–2705.
- Gülcemal, S., Daran, J.-C., & Çetinkaya, B.** (2011). Diether functionalized rhodium(I)–N-heterocyclic carbene complexes and their catalytic application for transfer hydrogenation reactions. *Inorganica Chimica Acta*, 365(1), 264–268.
- Hadei, N., Kantchev, E. A. B., O'Brien, C. J., & Organ, M. G.** (2005). Room-Temperature Negishi Cross-Coupling of Unactivated Alkyl Bromides with Alkyl Organozinc Reagents Utilizing a Pd/N-Heterocyclic Carbene Catalyst. *The Journal of Organic Chemistry*, 70(21), 8503–8507.
- Hahn, F. E., & Jahnke, M. C.** (2008). Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(17), 3122–3172.
- Hale, K. J., Domostoj, M. M., Tocher, D. A., Irving, E., & Scheinmann, F.** (2003). Enantiospecific Formal Total Synthesis of the Tumor and GSK-3 β Inhibiting Alkaloid, (–)-Agelastatin A. *Organic Letters*, 5(16), 2927–2930.
- Happ, B., Escudero, D., Hager, M. D., Friebe, C., Winter, A., Görls, H., ... Schubert, U. S.** (2010). N-Heterocyclic Donor- and Acceptor-Type Ligands Based on 2-(1H-[1,2,3]Triazol-4-yl)pyridines and Their Ruthenium(II) Complexes. *The Journal of Organic Chemistry*, 75(12), 4025.
- Harada, A., Makida, Y., Sato, T., Ohmiya, H., & Sawamura, M.** (2014). Copper-Catalyzed Enantioselective Allylic Alkylation of Terminal Alkyne

Pronucleophiles. *Journal of the American Chemical Society*, 136(39), 13932–13939.

- Hartmann, C. E., Nolan, S. P., & Cazin, C. S. J.** (2009). Highly Active $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{NHC})]_2$ (NHC = N-Heterocyclic Carbene) in the Cross-Coupling of Grignard Reagents with Aryl Chlorides. *Organometallics*, 28(9), 2915–2919.
- Hatakeyama, T., Hashimoto, S., Ishizuka, K., & Nakamura, M.** (2009). Highly Selective Biaryl Cross-Coupling Reactions between Aryl Halides and Aryl Grignard Reagents: A New Catalyst Combination of N-Heterocyclic Carbenes and Iron, Cobalt, and Nickel Fluorides. *Journal of the American Chemical Society*, 131(33), 11949–11963.
- Heck, R. F., & Nolley, J. P.** (1972). Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *The Journal of Organic Chemistry*, 37(14), 2320–2322.
- Hein, J. E., & Fokin, V. V.** (2010). Copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper(i) acetylides. *Chemical Society Reviews*, 39(4), 1302.
- Heinemann, C., Müller, T., Apeloig, Y., & Schwarz, H.** (1996). On the Question of Stability, Conjugation, and “Aromaticity” in Imidazol-2-ylidenes and Their Silicon Analogs†. *Journal of the American Chemical Society*, 118(8), 2023–2038.
- Herrmann, W. A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C., & Artus, G. R. J.** (1995). Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes-A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(21), 2371–2374.
- Herrmann, W. A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C., & Artus, G. R. J.** (1995). Metallkomplexe heterocyclischer Carbene - ein neues Katalysator-Strukturprinzip in der homogenen Katalyse. *Angewandte Chemie*, 107(21), 2602–2605.
- Herrmann, W. A.** (2002). N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(8), 1290–1309.
- Higman, C. S., Nascimento, D. L., Ireland, B. J., Audörsch, S., Bailey, G. A., McDonald, R., & Fogg, D. E.** (2018). Chelate-Assisted Ring-Closing Metathesis: A Strategy for Accelerating Macrocyclization at Ambient Temperatures. *Journal of the American Chemical Society*, 140(5), 1604–1607.
- Hoffmann, R.** (1968). Trimethylene and the addition of methylene to ethylene. *Journal of the American Chemical Society*, 90(6), 1475–1485.
- Hu, X., Castro-Rodriguez, I., Olsen, K., & Meyer, K.** (2004). Group 11 Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbene Ligands: Nature of the MetalCarbene Bond. *Organometallics*, 23(4), 755–764.
- Hua, Y., & Flood, A. H.** (2010). Click chemistry generates privileged CH hydrogen-bonding triazoles: the latest addition to anion supramolecular chemistry. *Chemical Society Reviews*, 39(4), 1262.

- Huang, L., Cao, Y., Zhao, M., Tang, Z., & Sun, Z. (2014). Asymmetric borylation of α,β -unsaturated esters catalyzed by novel ring expanded N-heterocyclic carbenes based on chiral 3,4-dihydro-quinazolinium compounds. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 12(34), 6554.
- Iglesias, M., Beetstra, D. J., Stasch, A., Horton, P. N., Hursthouse, M. B., Coles, S. J., ... Fallis, I. A. (2007). First Examples of Diazepanylidene Carbenes and Their Late-Transition-Metal Complexes. *Organometallics*, 26(19), 4800–4809.
- Iglesias, M., Beetstra, D. J., Kariuki, B., Cavell, K. J., Dervisi, A., & Fallis, I. A. (2009). Synthesis and Structural Features of Rhodium Complexes of Expanded Ring N-Heterocyclic Carbenes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009(13), 1913–1919.
- Jacques, B., Hueber, D., Hameury, S., Braunstein, P., Pale, P., Blanc, A., & de Frémont, P. (2014). Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Alcohol-Functionalized NHC Gold(I/III) Complexes. *Organometallics*, 33(9), 2326–2335.
- Jacobsen, H., Correa, A., Costabile, C., & Cavallo, L. (2006). π -Acidity and π -basicity of N-heterocyclic carbene ligands. A computational assessment. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691(21), 4350–4358.
- Jung, B., & Hoveyda, A. H. (2012). Site- and Enantioselective Formation of Allene-Bearing Tertiary or Quaternary Carbon Stereogenic Centers through NHC–Cu-Catalyzed Allylic Substitution. *Journal of the American Chemical Society*, 134(3), 1490–1493.
- Jurkauskas, V., Sadighi, J. P., & Buchwald, S. L. (2003). Conjugate Reduction of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds Catalyzed by a Copper Carbene Complex. *Organic Letters*, 5(14), 2417–2420.
- Kacprzynski, M. A., May, T. L., Kazane, S. A., & Hoveyda, A. H. (2007). Enantioselective Synthesis of Allylsilanes Bearing Tertiary and Quaternary Si-Substituted Carbons through Cu-Catalyzed Allylic Alkylations with Alkylzinc and Arylzinc Reagents. *Angewandte Chemie*, 119(24), 4638–4642.
- Karaca, E. Ö., Akkoç, M., Öz, E., Altin, S., Dorcet, V., Roisnel, T., ... Özdemir, I. (2017). Ring-expanded iridium and rhodium N-heterocyclic carbene complexes: a comparative DFT study of heterocycle ring size and metal center diversity. *Journal of Coordination Chemistry*, 70(7), 1270–1284.
- Khramov, D. M., Lynch, V. M., & Bielawski, C. W. (2007). N-Heterocyclic Carbene–Transition Metal Complexes: Spectroscopic and Crystallographic Analyses of π -Back-bonding Interactions. *Organometallics*, 26(24), 6042–6049.
- Kingsbury, J. S., Harrity, J. P. A., Bonitatebus, P. J., & Hoveyda, A. H. (1999). A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 121(4), 791–799.
- Kirmse, D. W., & Westerberg, A. W. (1971). Resolution enhancement of chromatograph peaks. *Analytical Chemistry*, 43(8), 1035–1039.

- Koto, Y., Shibahara, F., & Murai, T.** (2017). Imidazo[1,5-a]pyridin-3-ylidenes as π -accepting carbene ligands: substituent effects on properties of N-heterocyclic carbenes. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 15(8), 1810–1820.
- Köcher, C., & Herrmann, W. A.** (1997). Heterocyclic carbenes. One-pot synthesis of rhodium and iridium carbene complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 532(1-2), 261–265.
- Lappert, M. F.** (1988). The coordination chemistry of electron-rich alkenes (enetetramines). *Journal of Organometallic Chemistry*, 358(1-3), 185–213.
- Lau, Y. H., Rutledge, P. J., Watkinson, M., & Todd, M. H.** (2011). Chemical sensors that incorporate click-derived triazoles. *Chemical Society Reviews*, 40(5), 2848.
- Lee, S., & Flood, A. H.** (2012). Binding Anions in Rigid and Reconfigurable Triazole Receptors. *Click Triazoles*, 85–107.
- Levens, A., An, F., Breugst, M., Mayr, H., & Lupton, D. W.** (2016). Influence of the N-Substituents on the Nucleophilicity and Lewis Basicity of N-Heterocyclic Carbenes. *Organic Letters*, 18(15), 3566–3569.
- Li, Y., Huffman, J. C., & Flood, A. H.** (2007). Can terdentate 2,6-bis(1,2,3-triazol-4-yl)pyridines form stable coordination compounds? *Chemical Communications*, (26), 2692.
- 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(7), 1692–1702.
- Lin, J. C. Y., Huang, R. T. W., Lee, C. S., Bhattacharyya, A., Hwang, W. S., & Lin, I. J. B.** (2009). Coinage Metal–N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Chemical Reviews*, 109(8), 3561–3598.
- Lu, W. Y., Cavell, K. J., Wixey, J. S., & Kariuki, B.** (2011). First Examples of Structurally Imposing Eight-Membered-Ring (Diazocanylidene) N-Heterocyclic Carbenes: Salts, Free Carbenes, and Metal Complexes. *Organometallics*, 30(21), 5649–5655.
- Lu, S.-X., Cannon, J. S., Taylor, B. L. H., Engle, K. M., Houk, K. N., & Grubbs, R. H.** (2016). Z-Selective Cross-Metathesis and Homodimerization of 3E-1,3-Dienes: Reaction Optimization, Computational Analysis, and Synthetic Applications. *Journal of the American Chemical Society*, 138(42), 14039–14046.
- Mahatthananchai, J., & Bode, J. W.** (2012). The effect of the N-mesityl group in NHC-catalyzed reactions. *Chem. Sci.*, 3(1), 192–197.
- Marion, N., Navarro, O., Mei, J., Stevens, E. D., Scott, N. M., & Nolan, S. P.** (2006). Modified (NHC)Pd(allyl)Cl (NHC =N-Heterocyclic Carbene) Complexes for Room-Temperature Suzuki–Miyaura and Buchwald–Hartwig Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 128(12), 4101–4111.
- Mayr, M., Wurst, K., Ongania, K.-H., & Buchmeiser, M. R.** (2004). 1,3-Dialkyl- and 1,3-Diaryl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene Rhodium(i) and

- Palladium(II) Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity. *Chemistry - A European Journal*, 10(5), 1256–1266.
- McKay, C. S., & Finn, M. G.** (2014). Click Chemistry in Complex Mixtures: Bioorthogonal Bioconjugation. *Chemistry & Biology*, 21(9), 1075–1101.
- Mendoza-Espinosa, D., González-Olvera, R., Negrón-Silva, G. E., Angeles-Beltrán, D., Suárez-Castillo, O. R., Álvarez-Hernández, A., & Santillan, R.** (2015). Phenoxy-Linked Mesoionic Triazol-5-ylidenes as Platforms for Multinuclear Transition Metal Complexes. *Organometallics*, 34(18), 4529–4542.
- Mendoza-Espinosa, D., Rendón-Nava, D., Alvarez-Hernández, A., Angeles-Beltrán, D., Negrón-Silva, G. E., & Suárez-Castillo, O. R.** (2016). Visible-Light-Promoted Au^I to Au^{III} Oxidation in Triazol-5-ylidene Complexes. *Chemistry - An Asian Journal*, 12(2), 203–207.
- Meng, F., McGrath, K. P., & Hoveyda, A. H.** (2014). Multifunctional organoboron compounds for scalable natural product synthesis. *Nature*, 513(7518), 367–374.
- Metallinos, C., & Du, X.** (2009). Neutral and Cationic Iridium(I) Complexes Bearing Chiral Phenanthroline-Derived Benzimidazolyliidenes: Synthetic, Structural, and Catalytic Studies. *Organometallics*, 28(4), 1233–1242.
- Mindt, T. L., Struthers, H., Brans, L., Anguelov, T., Schweinsberg, C., Maes, V., ... Schibli, R.** (2006). “Click to Chelate”: Synthesis and Installation of Metal Chelates into Biomolecules in a Single Step. *Journal of the American Chemical Society*, 128(47), 15096–15097.
- Miyaura, N., & Suzuki, A.** (1995). Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chemical Reviews*, 95(7), 2457–2483.
- Nair, D. P., Podgórski, M., Chatani, S., Gong, T., Xi, W., Fenoli, C. R., & Bowman, C. N.** (2013). The Thiol-Michael Addition Click Reaction: A Powerful and Widely Used Tool in Materials Chemistry. *Chemistry of Materials*, 26(1), 724–744.
- O’Brien, C. J., Kantchev, E. A. B., Valente, C., Hadei, N., Chass, G. A., Lough, A., ... Organ, M. G.** (2006). Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd–NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki–Miyaura Reaction. *Chemistry - A European Journal*, 12(18), 4743–4748.
- Organ, M. G., Avola, S., Dubovyk, I., Hadei, N., Kantchev, E. A. B., O’Brien, C. J., & Valente, C.** (2006). A User-Friendly, All-Purpose Pd–NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Precatalyst for the Negishi Reaction: A Step Towards a Universal Cross-Coupling Catalyst. *Chemistry - A European Journal*, 12(18), 4749–4755.
- Özdemir, I., Demir, S., & Çetinkaya, B.** (2004). Synthesis of novel rhodium–carbene complexes as efficient catalysts for addition of phenylboronic acid to aldehydes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 215(1–2), 45–48.
- Özdemir, I., Yaşar, S., & Çetinkaya, B.** (2005). Ruthenium(II) N-heterocyclic Carbene Complexes in the Transfer Hydrogenation of Ketones. *Transition Metal Chemistry*, 30(7), 831–835.

- Özdemir, İ., Gürbüz, N., Doğan, Ö., Günal, S., & Özdemir, İ. (2010). Synthesis and antimicrobial activity of Ag(I)-N-heterocyclic carbene complexes derived from benzimidazol-2-ylidene. *Applied Organometallic Chemistry*, 24(11), 758–762.
- Pace, V., Rae, J. P., & Procter, D. J. (2013). Cu(I)-NHC Catalyzed Asymmetric Silyl Transfer to Unsaturated Lactams and Amides. *Organic Letters*, 16(2), 476–479.
- Paradiso, V., Bertolasi, V., Costabile, C., Caruso, T., Dąbrowski, M., Grela, K., & Grisi, F. (2017). Expanding the Family of Hoveyda–Grubbs Catalysts Containing Unsymmetrical NHC Ligands. *Organometallics*, 36(19), 3692–3708.
- Park, J. K., Lackey, H. H., Rexford, M. D., Kovnir, K., Shatruk, M., & McQuade, D. T. (2010). A Chiral 6-Membered N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Complex That Induces High Stereoselectivity. *Organic Letters*, 12(21), 5008–5011.
- Park, J. K., Lackey, H. H., Ondrusek, B. A., & McQuade, D. T. (2011). Stereoconvergent Synthesis of Chiral Allylboronates from an E/Z Mixture of Allylic Aryl Ethers Using a 6-NHC–Cu(I) Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 133(8), 2410–2413.
- Poater, A., Ragone, F., Giudice, S., Costabile, C., Dorta, R., Nolan, S. P., & Cavallo, L. (2008). Thermodynamics of N-Heterocyclic Carbene Dimerization: The Balance of Sterics and Electronics. *Organometallics*, 27(12), 2679–2681.
- Powell, M. T., Hou, D.-R., Perry, M. C., Cui, X., & Burgess, K. (2001). Chiral Imidazolylidene Ligands for Asymmetric Hydrogenation of Aryl Alkenes. *Journal of the American Chemical Society*, 123(36), 8878–8879.
- Pytkowicz, J., Roland, S., & Mangeney, P. (2001). Enantioselective conjugate addition of diethylzinc using catalytic silver(I) diaminocarbenes and Cu(OTf)₂. *Tetrahedron: Asymmetry*, 12(15), 2087–2089.
- Richardson, C., Fitchett, C. M., Keene, F. R., & Steel, P. J. (2008). 4,5-Di(2-pyridyl)-1,2,3-triazolate: the elusive member of a family of bridging ligands that facilitate strong metal–metal interactions. *Dalton Transactions*, (19), 2534.
- Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin, V. V., & Sharpless, K. B. (2002). *Angewandte Chemie*, 114(14), 2708–2711.
- Saleem, F., Rao, G. K., Kumar, A., Mukherjee, G., & Singh, A. K. (2013). Half-Sandwich Ruthenium(II) Complexes of Click Generated 1,2,3-Triazole Based Organosulfur/-selenium Ligands: Structural and Donor Site Dependent Catalytic Oxidation and Transfer Hydrogenation Aspects. *Organometallics*, 32(13), 3595–3603.
- Samojłowicz, C., Bieniek, M., & Grela, K. (2009). Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Chemical Reviews*, 109(8), 3708–3742.
- Sanford, M. S., Love, J. A., & Grubbs, R. H. (2001). Mechanism and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 123(27), 6543–6554.

- Scarborough, C. C., Guzei, I. A., & Stahl, S. S. (2009). Synthesis and isolation of a stable, axially-chiral seven-membered N-heterocyclic carbene. *Dalton Transactions*, (13), 2284.
- Scarborough, C. C., Bergant, A., Sazama, G. T., Guzei, I. A., Spencer, L. C., & Stahl, S. S. (2009). Synthesis of PdII complexes bearing an enantiomerically resolved seven-membered N-heterocyclic carbene ligand and initial studies of their use in asymmetric Wacker-type oxidative cyclization reactions. *Tetrahedron*, 65(26), 5084–5092.
- Scholl, M., Ding, S., Lee, C. W., & Grubbs, R. H. (1999). Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands. *Organic Letters*, 1(6), 953–956.
- Schrock, R. R. (1974). Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular α -hydrogen abstraction. *Journal of the American Chemical Society*, 96(21), 6796–6797.
- Schweinfurth, D., Hardcastle, K. I., & Bunz, U. H. F. (2008). 1,3-Dipolar cycloaddition of alkynes to azides. Construction of operationally functional metal responsive fluorophores. *Chemical Communications*, (19), 2203.
- Seiders, T. J., Ward, D. W., & Grubbs, R. H. (2001). Enantioselective Ruthenium-Catalyzed Ring-Closing Metathesis. *Organic Letters*, 3(20), 3225–3228.
- Selvakumar, K., Zapf, A., & Beller, M. (2002). New Palladium Carbene Catalysts for the Heck Reaction of Aryl Chlorides in Ionic Liquids. *Organic Letters*, 4(18), 3031–3033.
- Seo, H., Hirsch-Weil, D., Abboud, K. A., & Hong, S. (2008). Development of Biisoquinoline-Based Chiral Diaminocarbene Ligands: Enantioselective S_N2' Allylic Alkylation Catalyzed by Copper–Carbene Complexes. *The Journal of Organic Chemistry*, 73(5), 1983–1986.
- Shi, Y., Jung, B., Torker, S., & Hoveyda, A. H. (2015). N-Heterocyclic Carbene–Copper-Catalyzed Group-, Site-, and Enantioselective Allylic Substitution with a Readily Accessible Propargyl(pinacolato)boron Reagent: Utility in Stereoselective Synthesis and Mechanistic Attributes. *Journal of the American Chemical Society*, 137(28), 8948–8964.
- Simons, R. S., Custer, P., Tessier, C. A., & Youngs, W. J. (2003). Formation of N-Heterocyclic Complexes of Rhodium and Palladium from a Pincer Silver(I) Carbene Complex. *Organometallics*, 22(9), 1979–1982.
- Sonogashira, K., Tohda, Y., & Hagihara, N. (1975). A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Letters*, 16(50), 4467–4470.
- Sonogashira, K., Trost, B. M., Fleming, I., Eds.; Pergamon Press: New York, (1991); *In Comprehensive Organic Synthesis*; Vol. 3, pp 521–549
- Stauffer, S. R., Lee, S., Stambuli, J. P., Hauck, S. I., & Hartwig, J. F. (2000). High Turnover Number and Rapid, Room-Temperature Amination of Chloroarenes Using Saturated Carbene Ligands. *Organic Letters*, 2(10), 1423–1426.

- Stewart, I. C., Ung, T., Pletnev, A. A., Berlin, J. M., Grubbs, R. H., & Schrodi, Y. (2007). Highly Efficient Ruthenium Catalysts for the Formation of Tetrasubstituted Olefins via Ring-Closing Metathesis. *Organic Letters*, 9(8), 1589–1592.
- Tahsini, L., Domyati, D., Latifi, R., & (2018). Sonogashira-type cross-coupling reactions catalyzed by copper complexes of pincer N-heterocyclic carbenes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 860, 98–105.
- Takeda, Y., Ikeda, Y., Kuroda, A., Tanaka, S., & Minakata, S. (2014). Pd/NHC-Catalyzed Enantiospecific and Regioselective Suzuki–Miyaura Arylation of 2-Arylaziridines: Synthesis of Enantioenriched 2-Arylphenethylamine Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 136(24), 8544–8547.
- Teng, Q., Wu, W., Duong, H. A., & Huynh, H. V. (2018). Ring-expanded N-heterocyclic carbenes as ligands in iron-catalysed cross-coupling reactions of arylmagnesium reagents and aryl chlorides. *Chemical Communications*, 54(47), 6044–6047.
- Touj, N., Özdemir, I., Yaşar, S., & Hamdi, N. (2017). An efficient (NHC) Copper (I)-catalyst for azide–alkyne cycloaddition reactions for the synthesis of 1,2,3-trisubstituted triazoles: Click chemistry. *Inorganica Chimica Acta*, 467, 21–32.
- Tu, T., Malineni, J., Bao, X., & Dötz, K. H. (2009). A Lutidine-Bridged Bis-Perimidinium Salt: Synthesis and Application as a Precursor in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 351(7-8), 1029–1034.
- Valente, C., Çalimsiz, S., Hoi, K. H., Mallik, D., Sayah, M., & Organ, M. G. (2012). The Development of Bulky Palladium NHC Complexes for the Most-Challenging Cross-Coupling Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(14), 3314–3332.
- Vasiuta, R., Stockert, A., & Plenio, H. (2018). Alternating ring-opening metathesis polymerization by Grubbs-type catalysts with N-pentiptycenyl, N-alkyl-NHC ligands. *Chemical Communications*, 54(14), 1706–1709.
- Von E. Doering, W., & Hoffmann, A. K. (1954). The Addition of Dichlorocarbene to Olefins. *Journal of the American Chemical Society*, 76(23), 6162–6165.
- Vougioukalakis, G. C., & Grubbs, R. H. (2010). Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts†. *Chemical Reviews*, 110(3), 1746–1787.
- Wang, H. M. J., & Lin, I. J. B. (1998). Facile Synthesis of Silver(I)–Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents. *Organometallics*, 17(5), 972–975.
- Wang, F., Liu, L., Wang, W., Li, S., & Shi, M. (2012). Chiral NHC–metal-based asymmetric catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 256(9-10), 804–853.
- Wanzlick, H. W. (1962). Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1(2), 75–80.
- Wanzlick, H.-W., & Schönherr, H.-J. (1968). Direct Synthesis of a Mercury Salt–Carbene Complex. *Angewandte Chemie International Edition in English*,

7(2), 141–142. Woodward, S. And P. K. Fraser, *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42, 2747.

- Watkinson, M.** (2012). Click Triazoles as Chemosensors. *Click Triazoles*, 109–136.
- Würtz, S., & Glorius, F.** (2008). Surveying Sterically Demanding N-Heterocyclic Carbene Ligands with Restricted Flexibility for Palladium-catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Accounts of Chemical Research*, 41(11), 1523–1533.
- Xu, Q., Gu, X., Liu, S., Dou, Q., & Shi, M.** (2007). The Use of Chiral BINAM NHC-Rh(III) Complexes in Enantioselective Hydrosilylation of 3-Oxo-3-arylpropionic Acid Methyl or Ethyl Esters. *The Journal of Organic Chemistry*, 72(6), 2240–2242.
- Yang, Y., Guo, L., Tian, Z., Gong, Y., Zheng, H., Zhang, S., ... Liu, Z.** (2018). Novel and Versatile Imine-N-Heterocyclic Carbene Half-Sandwich Iridium(III) Complexes as Lysosome-Targeted Anticancer Agents. *Inorganic Chemistry*.
- Yasuda, Y., Ohmiya, H., & Sawamura, M.** (2016). Copper-Catalyzed Enantioselective Allyl-Allyl Coupling between Allylic Boronates and Phosphates with a Phenol/N-Heterocyclic Carbene Chiral Ligand. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(36), 10816–10820.
- Yaşar, S., Özcan, E. Ö., Gürbüz, N., Çetinkaya, B., & Özdemir, İ.** (2010). Palladium-Catalyzed Heck Coupling Reaction of Aryl Bromides in Aqueous Media Using Tetrahydropyrimidinium Salts as Carbene Ligands. *Molecules*, 15(2), 649–659.
- Yasar, S., Cavell, K. J., Ward, B. D., & Kariuki, B.** (2011). Novel quasi-scorpionate ligand structures based on a bis-N-heterocyclic carbene chelate core: synthesis, complexation and catalysis. *Applied Organometallic Chemistry*, 25(5), 374–382.
- Yaşar, S., Şahin, Ç., Arslan, M., & Özdemir, İ.** (2015). Synthesis, characterization and the Suzuki–Miyaura coupling reactions of N-heterocyclic carbene–Pd(II)–pyridine (PEPPSI) complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 776, 107–112.
- Yaşar, Ş., Köprülü, T. K., Tekin, Ş., & Yaşar, S.** (2018). Synthesis, characterisation and cytotoxic properties of N -heterocyclic carbene silver(I) complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 479, 17–23.
- Ye, R., Zhukhovitskiy, A. V., Kazantsev, R. V., Fakra, S. C., Wickemeyer, B. B., Toste, F. D., & Somorjai, G. A.** (2018). Supported Au Nanoparticles with N-Heterocyclic Carbene Ligands as Active and Stable Heterogeneous Catalysts for Lactonization. *Journal of the American Chemical Society*, 140(11), 4144–4149.
- Zhao, D., Candish, L., Paul, D., & Glorius, F.** (2016). N-Heterocyclic Carbenes in Asymmetric Hydrogenation. *ACS Catalysis*, 6(9), 5978–5988.
- Zheng, T., Rouhanifard, S. H., Jalloh, A. S., & Wu, P.** (2012). Click Triazoles for Bioconjugation. *Click Triazoles*, 163–183.
- Ziegler, T., & Hermann, C.** (2008). Synthesis of novel multidentate carbohydrate-triazole ligands. *Tetrahedron Letters*, 49(13), 2166–2169.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad :Ayşe YAĞMURLU

ÖĞRENİM DURUMU

- **Lisans:**2004, İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans** :2022, İnönü Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya

MESLEKİ DENEYİM

- 2009-Devam Sosyal Güvenlik Kurumunda çalışıyor.

