

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL KATALİZLİ SÜBSTİTÜYE AMİN
SENTEZİ

ZEYNEL ŞAHİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
2014

Ailem e'....

Onay Sayfası

Tezin Başlığı: Metal Katalizli Sübstitüye Amin Sentezi

Tezi Hazırlayan: Zeynel ŞAHİN

Sınav Tarihi: 22.08. 2014

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Juri Üyeleri

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ**
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Bülent ALICI
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum ‘‘Metal Katalizli Sübstitüye Amin Sentezi’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Zeynel ŞAHİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

METAL KATALİZLİ SÜBSTİTÜYE AMİN SENTEZİ

Zeynel ŞAHİN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xix + 176

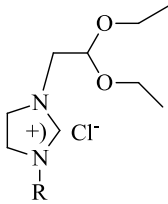
2014

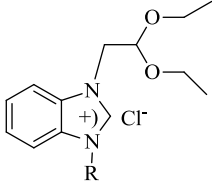
Danışman: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

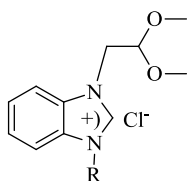
Aminler kimya ve biyolojide, çok önemli bir bileşik sınıfını oluşturur. Bunlar ilaç, kimyasal, tarım ilaçları, polimerler, boyar maddeler, pigmentler, emülgatörler ve plastikleştiricilerin üretiminde yaygın olarak kullanılır. Son on yılda aminlerin sentezinde pratik yöntemler geliştirilmiştir. Bununla beraber bu yöntemler çevreye zararlı halojenür türevlerinin kullanılması, başlangıç maddesi olarak pahalı aminlerin kullanılması, fazla miktarda atık tuz oluşması ve seçiciliğin düşük olması gibi dezavantajlara sahiptir. Bu yüzden daha etkili ve çevre dostu katalitik proseslerin geliştirilmesi önem taşımaktadır. Son yıllarda amin sentezinde kullanılan hidrojen ototransfer yöntemi ilave hidrojen gerektirmediğinden, atmosfer basıncında ve özel düzenekler kullanılmadan gerçekleştirilmektedir. *N*-heterosiklik karbenler, fosfinlere benzer özelliklere sahip ilginç bir ligand sınıfıdır. Çok kuvvetli π -verici sübstitüentler tarafından kararlı hale getirilmiş olduklarından, karbenler iyi σ -donörlerdir. Metal-NHC kompleksleri genelde katalitik uygulamalarda çok kullanılmaktadır. Karben komplekslerinin bu alandaki kullanımı sınırlı olduğundan yeni katalizörlerin geliştirilmesi önemlidir. Bu yüzden tez kapsamında yeni karben öncülleri ve kompleksleri sentezlenerek sübstitüye amin sentezindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir;

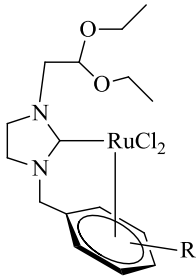
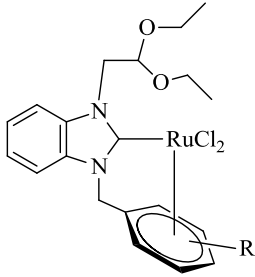
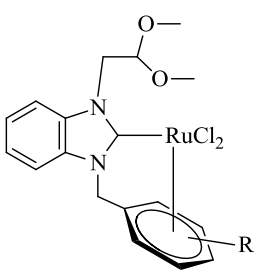
- 1) Tezde 1,3-dialkilimidazolidinyum (**1a-f**) ve 1,3-dialkil-benzimidazolyum (**2a-i** ve **3a-e**) karben öncülleri sentezlenmiş, yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

	<u>R</u>	<u>X</u>
		
1a	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4	Cl
1b	CH ₂ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -3,5	Br
1c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	Cl
1d	CH ₂ C ₆ H ₄ (C(CH ₃) ₃)-4	Br
1e	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	Cl
1f	CH ₂ C ₆ H ₂ (OMe) ₃ -3,4,5	Cl

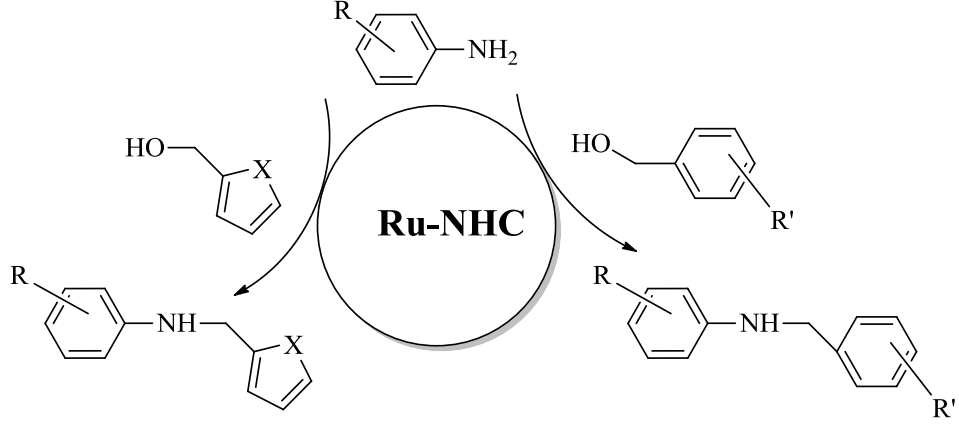
	<u>R</u>	<u>X</u>		<u>R</u>	<u>X</u>
					
2a	CH ₂ C ₆ H ₅	Cl	2f	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	Cl
2b	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4	Cl	2g	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	Cl
2c	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)-4	Cl	2h	CH ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃)-3	Cl
2d	CH ₂ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -3,5	Br	2i	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	Cl
2e	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	Cl			

	<u>R</u>	<u>X</u>
		
3a	CH ₂ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -3,5	Br
3b	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)-4	Cl
3c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	Cl
3d	CH ₂ C ₆ H ₄ (C(CH ₃) ₃)-4	Br
3e	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	Cl

2) Sentezi gerçekleştirilen monodentat yapılı imidazolidinyum ve beznimidazoltum karben öncüllerinin uygun baz ile etkileştirilmesinden elde edilen NHC'ler, [RuCl₂(*p*-simen)]₂ kompleksi ile etkileştirilerek karşılık gelen NHC-Ru kompleksleri (**4a-e**, **5a-i** ve **6a-d**) sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.

		
4	5	6
<u>R</u>	<u>R</u>	<u>R</u>
4a 3,5-(CH ₃) ₂	5a H	6a 3,5-(CH ₃) ₂
4b 2,4,6-(CH ₃) ₃	5b 4-(CH ₃	6b 4-CH(CH ₃) ₂
4c 4-C(CH ₃) ₃	5c 4-CH(CH ₃) ₂	6c 2,4,6-(CH ₃) ₃
4d 2,3,4,5,6-(CH ₃) ₅	5d 3,5-(CH ₃) ₂	6d 2,3,4,5,6-(CH ₃) ₅
4e 3,4,5-(OMe) ₃	5e 2,4,6-(CH ₃) ₃	
	5f 2,3,5,6-(CH ₃) ₄	
	5g 2,3,4,5,6-(CH ₃) ₅	
	5h 3-(OCH ₃)	
	5i 3,4,5-(OCH ₃) ₃	
	-	

3) Sentezlenen Ru-NHC komplekslerinin (4, 5) anilinin alkollerle alkilasyonu reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



ANAHTAR KELİMELELER: *N*-Heterosiklik karben, karben öncülleri, rutenyum-karben kompleksi, sübstitüye amin sentezi, anilinin alkilasyonu.

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

SYNTHESIS OF SUBSTITUTED AMINE BY METAL CATALYSIS

Zeynel ŞAHİN

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

xix +176

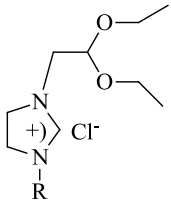
2014

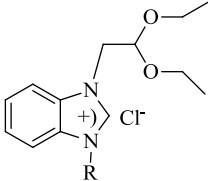
Supervisor: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

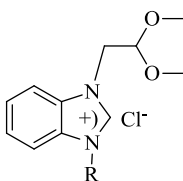
Amines are a very important family of compounds in chemistry and biology. They are widely used in the production of pharmaceuticals, fine chemicals, agrochemicals, polymers, dyestuffs, pigments, emulsifiers, and plasticizing agents. Clearly, a number of practical methods have been developed for the synthesis of amines in the past decades. However these conventional procedures have disadvantages like the use of environmentally unfriendly halides, use of expensive amines as starting materials, production of large amounts of wasteful salts and low selectivities. Therefore, the development of more efficient and environmentally friendly catalytic synthetic procedure is important. In recent years, hydrogen autotransfer process used in the synthesis of amine does not require additional hydrogen, carried out at atmospheric pressure and the use of special mechanisms. *N*-Heterocyclic carbenes (NHCs) are an interesting class of ligands with donor properties similar to phosphines. As they are strongly stabilized by π -donating substituents, NHCs are good σ -donors. Metal–NHC complexes are mostly used in catalytic applications. Up to date, the use carbene complexes in this field is limited, improving the use of these catalyst will be very helpful. For this reason new carbene precursors and their metal complexes have been prepared and tested for synthesis of substituted amine in this work.

This work could be summarized in three chapters.

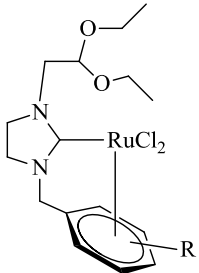
- 1) In the first chapter, 1,3-dialkylimidazolidinium (**1a-f**) and 1,3-dialkylbenzimidazolium (**2a-i** ve **3a-e**) NHC precursors were prepared and their structure were elucidated by spectroscopic techniques.

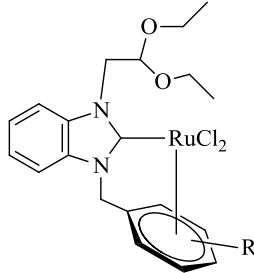
	<u>R</u>	<u>X</u>
		
1a	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4	Cl
1b	CH ₂ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -3,5	Br
1c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	Cl
1d	CH ₂ C ₆ H ₄ (C(CH ₃) ₃)-4	Br
1e	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	Cl
1f	CH ₂ C ₆ H ₂ (OMe) ₃ -3,4,5	Cl

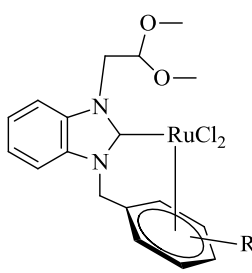
	<u>R</u>	<u>X</u>		<u>R</u>	<u>X</u>
					
2a	CH ₂ C ₆ H ₅	Cl	2f	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	Cl
2b	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4	Cl	2g	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	Cl
2c	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)-4	Cl	2h	CH ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃)-3	Cl
2d	CH ₂ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -3,5	Br	2i	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	Cl
2e	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	Cl			

	<u>R</u>	<u>X</u>
		
3a	CH ₂ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -3,5	Br
3b	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)-4	Cl
3c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	Cl
3d	CH ₂ C ₆ H ₄ (C(CH ₃) ₃)-4	Br
3e	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	Cl

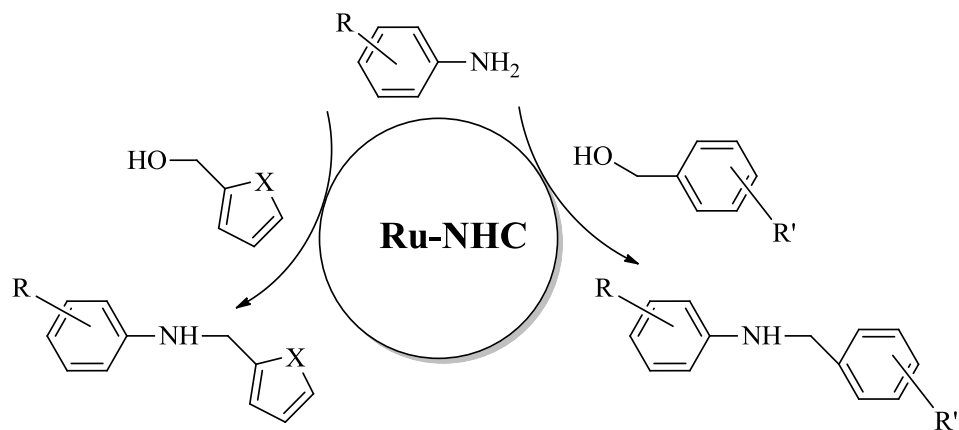
2) NHC complexes, obtained by the interaction of a monodentate carbene precursors and a base, reacted with [RuCl₂(*p*-cimene)]₂ complexes and the corresponding complexes (**4a-e**, **5a-i** and **6a-d**) were prepared and their structure was investigated with proper techniques.

	4
R	
4a	3,5-(CH ₃) ₂
4b	2,4,6-(CH ₃) ₃
4c	4-C(CH ₃) ₃
4d	2,3,4,5,6-(CH ₃) ₅
4e	3,4,5-(OMe) ₃

	5
R	
5a	H
5b	4-(CH ₃
5c	4-CH(CH ₃) ₂
5d	3,5-(CH ₃) ₂
5e	2,4,6-(CH ₃) ₃
5f	2,3,5,6-(CH ₃) ₄
5g	2,3,4,5,6-(CH ₃) ₅
5h	3-(OCH ₃)
5i	3,4,5-(OCH ₃) ₃
	-

	6
R	
6a	3,5-(CH ₃) ₂
6b	4-CH(CH ₃) ₂
6c	2,4,6-(CH ₃) ₃
6d	2,3,4,5,6-(CH ₃) ₅

3) Ru-NHC complexes (**4** and **5**) have been tested alkylation of aniline with alcohols and catalytic activities were investigated.



KEYWORDS: *N*-Heterocyclic carbene, carbene precursors, ruthenium-carbene complexes, synthesis of substituted amin, alkylation of aniline.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ’e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın her aşamasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım sayın Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR, Prof. Dr. Bülent ALICI ve Doç. Dr. Serpil DEMİR’e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her türlü konuda yardımını gördüğüm Arş. Grv. Murat KALOĞLU, Arş. Grv. Mert Olgun KARATAŞ ve lisans üstü öğrencilerinden Nazan KALOĞLU’ na teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelene kadar hayatımın her aşamasında çok büyük emeği bulunan, ilgisini, desteğini ve teşviğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme ve özellikle Annem’e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca daima yanımda olan, ilgisini ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Seda SUNGAR’a teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Bileşiklerin yapılarını X-ışını spektroskopisi ile aydınlatan Yrd. Doç. Dr. Onur ŞAHİN ve Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR’e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmanın gerçekleştirilmesinde finansal destek sunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne (2012/187 no’lu “**Metal Katalizli Sübstitüye Amin Sentezi**” başlıklı proje) ve TÜBİTAK’a (112T303 no’lu “**Rutenyum Karben Katalizörlüğünde Aminlerin C- ve N-Alkilasyonu**” başlıklı proje) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xvi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELER.....	1
1.1 <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler.....	2
1.2 Metal-Karben Kompleksleri	3
1.3 Karben Öncüllerinin Sentezi.....	4
1.4 <i>N</i> -heterosiklik Karben-Metal Komplekslerinin Sentezi	5
1.4.1. Azolyum tuzlarının deprotonasyonu.....	6
1.4.2. Serbest <i>N</i> -heterosiklik karbenlerin Metallerle reaksiyonu.....	7
1.4.3. Elektronca zengin olefindeki C=C bağının bölünmesi.....	7
1.4.4. Ag- NHC kompleksleriye transmetalasyon	8
1.4.5. İmidazolyum tuzlarından H-X in termal eliminasyonu.....	9
1.5. <i>N</i> -Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları.....	10
1.5.1. C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları.....	11
1.5.1.1. Suzuki-Miyaura Eşleşmesi.....	12
1.5.1.2. Stille Reaksiyonu.....	14
1.5.1.3. Hiyama Eşleşmesi	14
1.5.1.4. Negishi Reaksiyonu.....	15
1.5.1.5. Kumada-Tamao-Corriu Reaksiyonu.....	16
1.5.1.6. Mizoroki-Heck Reaksiyonu.....	16
1.5.1.7. Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi	17
1.5.2. Olefin Siklopropanasyonu.....	17
1.5.3. Furan Sentezi.....	18

1.5.4.	Hidrosilasyon.....	19
1.5.5.	Olefin Metatezi.....	20
1.5.6.	C-H Aktivasyonu	21
1.5.7.	Hidrojen transfer reaksiyonları	21
1.5.8.	Arilasyon.....	22
1.5.9	Aminasyon Tepkimesi.....	23
1.6.	Aminlerin Alkilasyonu	23
1.6.1	Elektrofil kaynağı olarak alkoller	25
1.6.1.1	Alüminyum ve silisyum heterojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu	25
1.6.1.2	Nikel heterojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu.....	26
1.6.1.3	Bakır heterojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu.....	27
1.6.1.4	Platin heterojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu.....	28
1.6.2	Homojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu	29
1.6.2.1	Geçiş-metal katalizörsüz alkilasyon reaksiyonları.....	30
1.6.2.2	Rutenyum homojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu.....	30
1.6.2.3	İridyum homojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu.....	32
1.6.2.4	Bakır homojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu.....	33
1.6.3	Elektrofil kaynağı olarak aminler.....	35
1.6.3.1	Nikel heterojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu.....	35
1.6.3.2	Bakır heterojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu.....	36
1.6.3.3	Palladyum heterojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu.....	36
1.6.3.4	Platin heterojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu.....	36
1.6.3.5	Rutenyum homojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu.....	37
1.6.4	<i>N</i> -Heterosiklik karben kompleksleri ile aminlerin alkilasyonu.....	39
1.7.	Çalışmanın Amacı.....	42
2.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	44
2.1.	İmidazolidinyum Tuzlarının sentezi.....	45
2.1.1	<i>N</i> -(2,2-dietoksietil)etilendiamin sentezi.....	45
2.1.2	1-(2,2-Dietoksietil)imidazolin sentezi	45
2.1.3	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-metilbenzil)imidazolidinyum klorür, 1a , sentezi.....	46
2.1.4	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolidinyum bromür, 1b , sentezi.....	46

2.1.5	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidinyum klorür, 1c , sentezi.....	47
2.1.6	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4- <i>t</i> -bütilbenzil)imidazolidinyum bromür, 1d , sentezi.....	47
2.1.7	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolidinyum klorür, 1e , sentezi.....	48
2.1.8	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolidinyum klorür, 1f , sentezi.....	48
2.2	Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi.....	49
2.2.1.	<i>N</i> -(2,2-dietoksietil)benzimidazol sentezi.....	49
2.2.2.	1-(2,2-Dietoksietil)-3-benzilbenzimidazolyum klorür, 2a , sentezi.....	49
2.2.3.	1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2b , sentezi.....	50
2.2.4.	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4- <i>i</i> -propilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2c , sentezi.....	50
2.2.5.	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazolyum bromür, 2d , sentezi.....	51
2.2.6.	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2e , setezi.....	51
2.2.7	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2f , sentezi.....	52
2.2.8	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2g , sentezi.....	52
2.2.9	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 2h , sentezi.....	53
2.2.10	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 2i , sentezi.....	53
2.2.11	<i>N</i> -(2,2-dietoksietil)benzimidazol sentezi.....	54
2.2.12	1-(2,2-Dimetoksi)-3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazolyum bromür, 3a , sentezi.....	54
2.2.13	1-(2,2-Dimetoksietil)-3-(4- <i>i</i> -propilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3b , sentezi.....	55
2.2.14	1-(2,2-dimetoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3c ,sentezi.....	55
2.2.15	1-(2,2-Dimetoksietil)-3-(4- <i>t</i> -bütilbenzil)benzimidazolyum bromür, 3d , sentezi.....	56
2.2.16	1-(2,2-Dimetoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3e , sentezi.....	56
2.3.	Ru-İmidazolin Komplekslerinin Sentezi.....	57
2.3.1.	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,5-dimetillbenzil)imidazolidin-2- iliden]rutenyum(II), 4a , sentezi.....	57

2.3.2.	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden]rutenyum(II), 4b , sentezi.....	57
2.3.3.	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(4- <i>t</i> -bütilbenzil)imidazolidin-2-iliden]rutenyum(II), 4c , sentezi.....	58
2.3.4.	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolidin-2-iliden]rutenyum(II), 4d , sentezi.....	58
2.3.5.	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolidin-2-iliden]rutenyum(II), 4e , sentezi.....	59
2.4.	Rutenyum-benzimidazolin Komplekslerinin Sentezi	59
2.4.1.	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(benzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5a , sentezi.....	59
2.4.2.	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5b , sentezi.....	60
2.4.3.	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(4- <i>i</i> -propilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5c , sentezi.....	60
2.4.4.	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5d , sentezi.....	61
2.4.5.	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5e , sentezi.....	61
2.4.6.	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5f , sentezi.....	62
2.4.7.	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5g , sentezi.....	62
2.4.8.	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5h , sentezi.....	63
2.4.9.	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5i , sentezi.....	63
2.4.10.	Dikloro-[1-(2,2-dimetoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 6a , sentezi.....	64
2.4.11.	Dikloro-[1-(2,2-dimetoksietil)-3-(4- <i>i</i> -propilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 6b , sentezi.....	64
2.4.12.	Dikloro-[1-(2,2-dimetoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 6c , sentezi.....	65
2.4.13.	Dikloro-[1-(2,2-dimetoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] rutenyum(II), 6d , sentezi.....	65
2.5.	Ru-NHC Kompleksleri Katalizörlüğünde Aminlerin <i>N</i> -alkilasyonu...	66
2.5.1.	Benzil alkoller ile anilin türevlerinin alkilasyonu.....	66
2.5.2.	Heteroaromatik alkollerle anilin türevlerinin alkilasyonu.....	66
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR.....	67
3.1.	Azolyum Tuzlarının Sentezi.....	68
3.1.1.	İmidazolidinyum tuzlarının sentezi	68
3.1.2.	Benzimidazolyum tuzlarının sentezi	82
3.2.	Ru-N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi	111
3.2.1.	Ru- İmidazolidin-2-iliden Komplekslerinin Sentezi	111
3.2.2.	Ru- Benzimidazol-2-iliden Komplekslerinin Sentezi	122

3.3.	Ru-NHC Kompleksleri Katalizörlüğünde Aminlerin <i>N</i> -alkilasyonu.....	152
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	165
5.	KAYNAKLAR.....	167
	ÖZGEÇMİŞ.....	175

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Karben çeşitleri	1
Şekil 1.2.	Karbenlerin elektronik yapısı.....	1
Şekil 1.3.	Sentezlenen bazı <i>N</i> -heterosiklik karben türleri.....	3
Şekil 1.4.	Geçiş-metal karben kompleksleri.....	4
Şekil 1.5.	Eliminasyon reaksiyonları.....	9
Şekil 1.6.	Hidrojen transfer yöntemiyle aminlerin alkilasyonu.....	24
Şekil 3.1.	1a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	69
Şekil 3.2.	1b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	71
Şekil 3.3.	1b Bileşiğinin X-ışını yapısı.....	73
Şekil 3.4.	1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	74
Şekil 3.5.	1d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	76
Şekil 3.6.	1e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	78
Şekil 3.7.	1f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	80
Şekil 3.8.	2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	83
Şekil 3.9.	2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	85
Şekil 3.10.	2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	87
Şekil 3.11.	2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	89
Şekil 3.12.	2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	91
Şekil 3.13.	2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	93
Şekil 3.14.	2g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	95
Şekil 3.15.	2h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	97
Şekil 3.16.	2i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	99
Şekil 3.17.	3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	102
Şekil 3.18.	3b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	104
Şekil 3.19.	3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	106
Şekil 3.20.	3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	108
Şekil 3.21.	3e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	110
Şekil 3.22.	4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	113
Şekil 3.23.	4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	115
Şekil 3.24.	4c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	117
Şekil 3.25.	4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	119

Şekil 3.26.	4e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	121
Şekil 3.27.	5a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	124
Şekil 3.28.	5b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	126
Şekil 3.29.	5c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	128
Şekil 3.30.	5d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	130
Şekil 3.31.	5e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	132
Şekil 3.32.	5f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	134
Şekil 3.33.	5f kompleksinin X-ışını yapısı.....	136
Şekil 3.34.	5g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	137
Şekil 3.35.	5h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	139
Şekil 3.36.	5i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	141
Şekil 3.37.	6a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	144
Şekil 3.38.	6b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	146
Şekil 3.39.	6c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	148
Şekil 3.40.	6d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	150

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	Simetrik ve simetrik olmayan <i>N,N'</i> -disübütütiye imidazolyum tuzlarının sentezi.....	5
Şema 1.2.	İmidazolyum tuzlarının sentezlenmesi.....	5
Şema 1.3.	Metal-NHC komplekslerinin başlıca sentez yöntemleri.....	6
Şema 1.4.	Basit metal öncülleri ile imidazolyum tuzunun metalasyonu.....	7
Şema 1.5.	Ag-NHC komplekslerinin hazırlanması ve transmetalasyon.....	8
Şema 1.6.	Gümüş-NHC'lerin transmetalasyonu.....	9
Şema 1.7.	NHC komplekslerinin sentezi için nötrol mleküllerin α -eliminasyonu.....	9
Şema 1.8.	1,3-Difenil-2-(triklorometil) imidazolinden NHC kompleksinin sentezi.....	10
Şema 1.9.	C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları.....	11
Şema 1.10.	C-C bağı oluşum reaksiyonuna ait genel katalitik çevrim.....	12
Şema 1.11.	Suzuki-Miyaura çapraz eşleşmesi.....	13
Şema 1.12.	Çetinkaya ve arkadaşları Suzuki- Miyaura eşleşmesi.....	13
Şema 1.13.	Özdemir grubu tarafından Suzuki eşleşmesinde karben öncülü olarak kullanılan azolyum tuzları.....	14
Şema 1.14.	Olefinlerin diazoalkenler ile siklopropasyonu.....	18
Şema 1.15.	Olefin metatez çeşitleri.....	20
Şema 1.16.	Primer alkilaminler ve uç diaminlerin platin katalizör ile alkilasyonu	37
Şema 1.17.	Alifatik primer aminler ile benzilik aminlerin alkilasyonu.....	38
Şema 3.1.	Sentezlenen azolyum tuzlarının ve Ru-NHC komplekslerinin genel gösterimi	67
Şema 3.2.	Sentezlenen imidazolidinyum tuzları.....	68
Şema 3.3.	Sentezlenen 2,2-dietoksietil süstitüye benzimidazolyum tuzları.....	82
Şema 3.4.	Sentezlenen 2,2-dimetoksietil süstitüye benzimidazolyum tuzları...	101
Şema 3.5.	Sentezlenen imidazolidin-2-iliden-rutenyum kompleksleri.....	112
Şema 3.6.	Sentezlenen 2,2-dietoksietil süstitüye benimidazolidin-2-iliden-rutenyum kompleksleri.....	123
Şema 3.7	Sentezlenen 2,2-dimetoksietil süstitüye benimidazolidin-2-iliden-rutenyum kompleksleri.....	143

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	1a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	69
Çizelge 3.2.	1b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	71
Çizelge 3.3.	1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	74
Çizelge 3.4.	1d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	76
Çizelge 3.5.	1e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	78
Çizelge 3.6.	1f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	80
Çizelge 3.7.	2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	83
Çizelge 3.8.	2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	85
Çizelge 3.9.	2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	87
Çizelge 3.10.	2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	89
Çizelge 3.11.	2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	91
Çizelge 3.12.	2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	93
Çizelge 3.13.	2g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	95
Çizelge 3.14.	2h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	97
Çizelge 3.15.	2i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	99
Çizelge 3.16.	3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	102
Çizelge 3.17.	3b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	104
Çizelge 3.18.	3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	106
Çizelge 3.19.	3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	108
Çizelge 3.20.	3e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	110
Çizelge 3.21.	4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	113
Çizelge 3.22.	4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	115
Çizelge 3.23.	4c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	117
Çizelge 3.24.	4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	119
Çizelge 3.25.	4e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	121
Çizelge 3.26.	5a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	124
Çizelge 3.27.	5b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	126
Çizelge 3.28.	5c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	128
Çizelge 3.29.	5d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	130

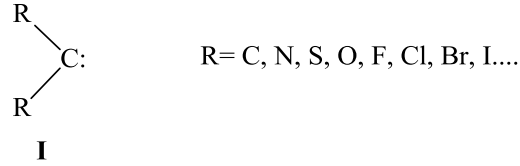
Çizelge 3.30.	5e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	132
Çizelge 3.31.	5f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	134
Çizelge 3.32.	5g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	137
Çizelge 3.33.	5h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	139
Çizelge 3.34.	5i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	141
Çizelge 3.35.	6a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	144
Çizelge 3.36.	6b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	146
Çizelge 3.37.	6c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	148
Çizelge 3.38.	6d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	150
Çizelge 3.39	Anilinin benzilalkolle alkilasyonunda tepkime şartlarının belirlemmesi.....	152
Çizelge 3.40.	Anilinin benzilalkol türevleriyle alkilasyonu.....	153
Çizelge 3.41.	Anilinin heteroaromatik alkollerle alkilasyonu.....	154
Çizelge 3.42.	Anilinin klor sübstitüe alkollerle alkilasyonu.....	155
Çizelge 3.43.	3,5-Dimetilanilinin benzilalkol türevleriyle alkilasyonu.....	156
Çizelge 3.44.	3-Triflorometilanilinin benzilalkol türevleriyle alkilasyonu.....	158
Çizelge 3.45.	Anilin türevlerinin furfuril alkolle alkilasyonu.....	159
Çizelge 3.46.	Anilinin türevlerinin 4-klorobenzilalkolle alkilasyonu.....	161
Çizelge 3.47.	4-kloroanilinin benzilalkol türevleriyle alkilasyonu.....	162

SİMGELER VE KISALTMALAR

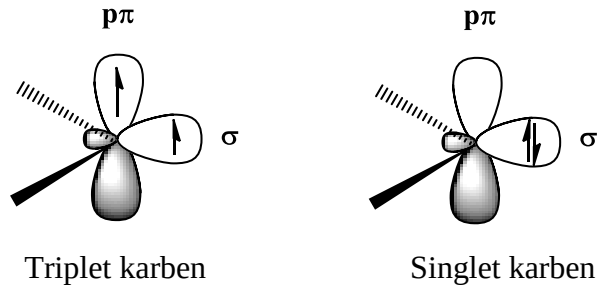
NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DCM	Diklorometan
KOBü ^t	Potasyum <i>ter</i> -bütoksit
OTf	Trifilat (triflorosülfonat)
Kat	Katalizör
ROM	Halka Açılma Metatezi
RCM	Halka Kapanma Metatezi
ROMP	Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
BINAP	(2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaftill)
Bü ^t	<i>ter</i> -Bütil
COD	Sikloktadien
SBA-15	Gözenekli silika
e.n.	Erime noktası
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
<i>p</i> -	Para
<i>o</i> -	Orto
Ph	Fenil
Ar	Aril
Me	Metil
Mes	Mesitil
KTC	Kumada-Tamao-Corriu
PEPPSI-IPr	[1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene] (3-chloropyridyl)palladium(II) dichloride

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Karbenler (**I**) en az bir tane karbon atomu içeren ve değerlik kabuğunda altı elektron bulunduran iki değerlikli nötr bir moleküldür. Dış yörüngedeki elektron boşluğundan dolayı karbenler kısa ömürlüdür ve reaktiftirler.

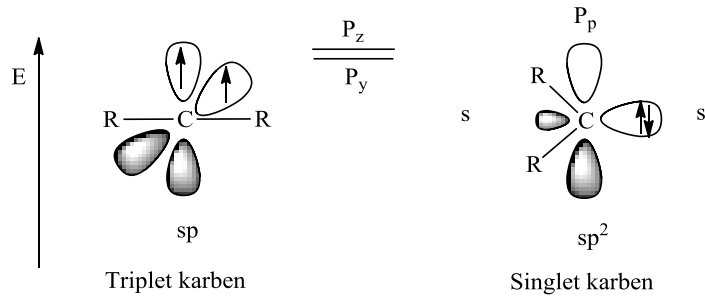


Substitüentlerin temel haldeki spin çeşidi ve hibrit yapısı göz önünde bulundurulduğunda karbenler iki çeşit olarak karşımıza çıkmaktadır: singlet(spin-eşli ve sp^2 hibrit yapısı) ve triplet(eşleşmemiş elektronlar) (Şekil1.1) [1].



Şekil 1.1. Karben çeşitleri

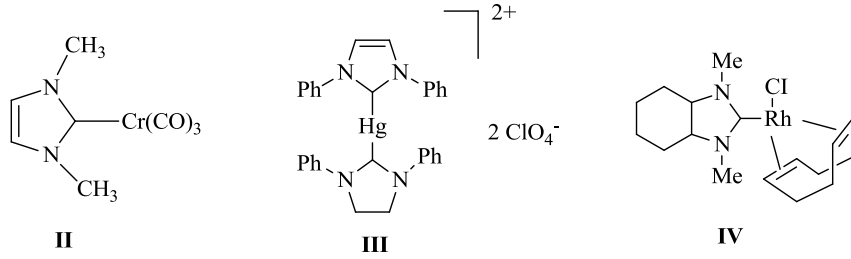
Karbenler farklı şekilde s,p hibritleşmesine bağlı olarak doğrusal ve açışal geometride olabilirler. Doğrusal geometri, iki tane bağ yapmayan (p_z ve p_y) orbitalleri ile karben molekülünün sp -hibritleşmesidir. Açışal moleküldeki karbon atomu sp^2 hibritleşmesi yapmıştır. Bu nedenle sigma karakterli olarak adlandırılır (Şekil1.2) [2].



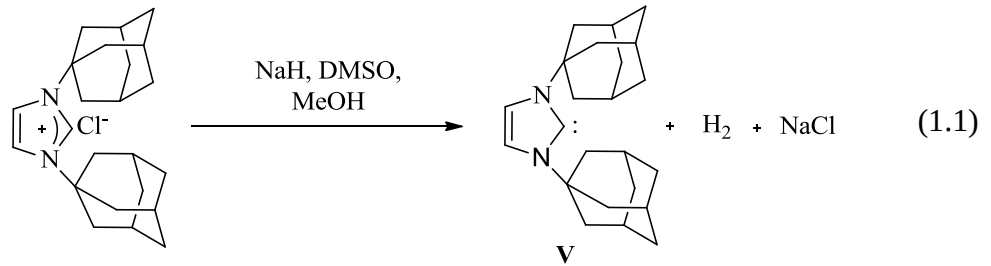
Şekil 1.2. Karbenlerin elektronik yapısı

1.1. N-Heterosiklik karbenler

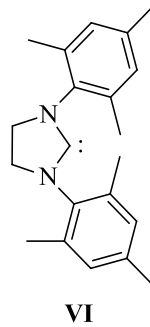
N-heterosiklik karbenlerin, geçiş-metal komplekslerinde ligant olarak kullanılması 1960'larda Öfele ve Wanzlik tarafından **II** ve **III** bileşiklerinin sentezlenmesiyle başlamıştır. 1971 yılında Lappert geçiş metal kompleksleri ile ilgili çalışmalar yapmış ve **IV** yapısındaki bileşikleri sentezlemiştir [3].



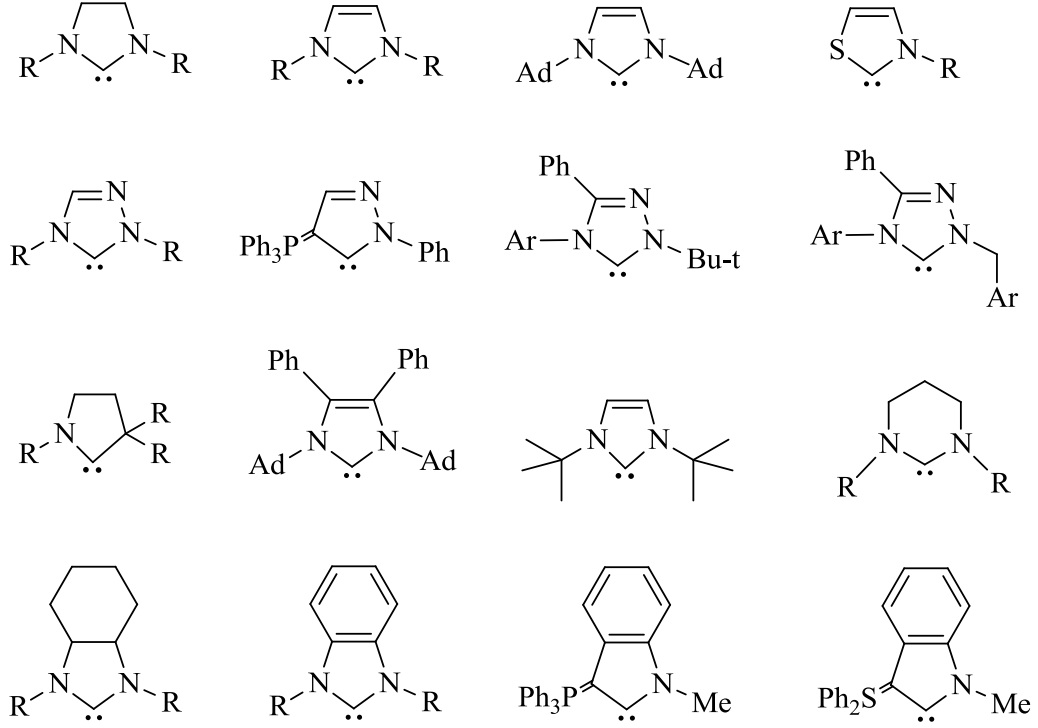
1991 Yılında Arduengo ve arkadaşları tarafından serbest ve izole edilebilen N-heterosiklik karben, **V**, sentezlenmiştir. Katalitik miktarda dimetil süfoksit tetrahidrofuran içinde sodyum hidrür ile bis(1-adamantil)imidazolyum klorürün deprotonasyonu ile kararlı kristal N-heterosiklik karben sentezlenmiş ve izole edilmiştir [4].



Arduengo ve arkadaşları 1995 yılında ilk doymuş ve kararlı N-heterosiklik karbeni, **VI**, sentezlemişlerdir. Daha sonraki yıllardaki çalışmalarında karbenin kararlılığı üzerine sterik veya elektronik olarak etki eden faktörler üzerine araştırmalar yapmışlardır [5].



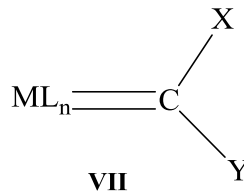
Arduengo ve arkadaşları kararlı karbeni izole ettikten sonra çok sayıda farklı *N*-heterosiklik karbenler sentezlenmiş ve bunların geçiş-metalleri ile kompleksleri elde edilmiştir. Günümüze kadar sentezlenen *N*-heterosiklik karbenlerin bazıları şekil 1.3’de gösterilmiştir [6-7].



Şekil 1.3 Sentezlenen bazı *N*-heterosiklik karben türleri

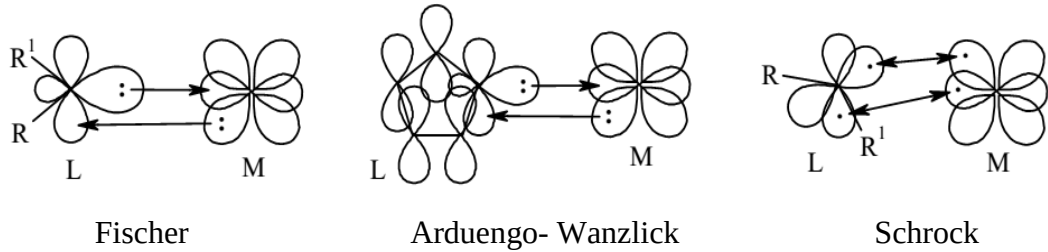
1.2 Metal Karben Kompleksleri

Metal karben komplekslerinin genel formülü **VII** şeklinde gösterilir. Burada **M** reaksiyon merkezi olan metal atomunu **L** metal atomuna elektronik olarak önemli etkileri olan karben ligandını, **X** veya **Y** ise karben ligandı içermeyen halojenler, karboksilatlar, alkoksi anyonları, aril, alkil veya heteroatomları (O,N,S) gösterir [8].



Geçiş metal karben kompleksleri üç farklı yapıda gösterilebilir (Şekil 1.4).

- (i) Fischer komplekslerinde metal ve ligant arasında karşılıklı iki farklı etkileşim olur. Metalin dolu orbitalinden karbenin boş orbitaline ve karbenin dolu orbitalinden metalin boş orbitaline karşılıklı elektron alış verişi olur ve karben merkezi ile metal atomu arasında çift bağ karakterli bir kimyasal bağ meydana gelir.
- (ii) Arduengo-Wanzlick komplekslerinde karben karbonunun *p*-orbitali aromatik konjugasyon içermektedir ve C-M bağı birçok bileşiklerde singlete yakındır.
- (iii) Schrock komplekslerinde metalin eşleşmemiş elektronları ile C-M arasındaki etkileşimlerden dolayı karben karbon atomu triplet haldedir ve C-M bağı kovalent karaktere daha yakındır [9].

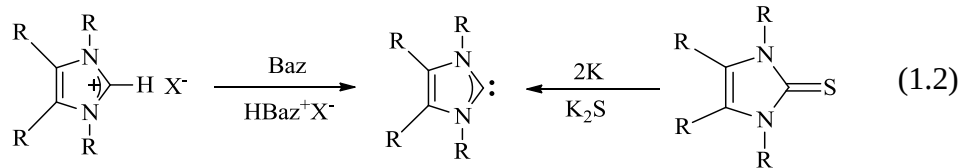


Şekil 1.4 Geçiş-metal karben kompleksleri.

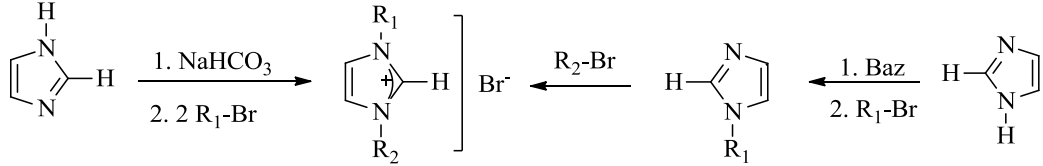
1.3. Karben Öncüllerinin Sentezi

Heterosiklik karbenler son yıllarda oldukça fazla gelişmiştir. İmidazolin-2-ilidenlerden farklı olarak halkalı yapıda çok sayıda diamino karbenler sentezlenmiştir. Diamino karbenlerin yanı sıra heterosiklik karbenler ve bunların türevleri sentezlenmiştir. Kararlı heterosiklik karbenlerin birçoğu azot, sülfür, yada fosfor içeren hetero atomlardan oluşmaktadır [10].

Doymamış yapıda olan imidazolin-2-ilidenler kararlı heterosiklik karbenlerin en önemli bileşiklerindendir. Genel olarak imidazolyum tuzlarının deprotonasyonu ya da imidazolin-2-tiyollerin desülfürasyonu ile sentezlenmektedir (1.2) [11].

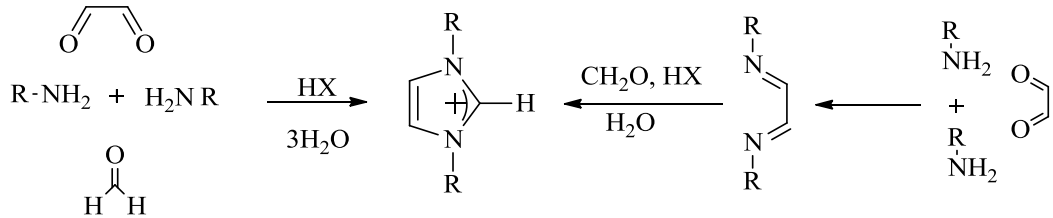


İmidazolin tuzları ise imidazolindeki azot atomlarının nükleofilik substitusyonu ve *N,N'*-subtütiye heterosikliklerin reaksiyonlarıyla elde edilebilirler. İmidazoldeki azot atomlarının substitusyonu heterosiklik azot atomunun deprotasyonu ile başlatılır ve imidazolin tuzu N^1 konumundan farklı alkil halojenürle reaksiyon verir. İkinci alkilasyon sonunda *N,N'*-dialkilimidazolyum tuzu meydana gelir (Şema 1.1) [12].



Şema 1.1 Simetrik ve simetrik olmayan *N,N'*-disübtütiye imidazolyum tuzlarının sentezi.

Brunsted asiti ve formaldehit varlığında, glioksal ve primer aminlerin reaksiyonlarıyla *N,N'*-substitiye imidazolyumlar sentezlenmiş ve simetrik moleküller elde edilmiştir (Şema 1.2) [13]. Simetrik olmayan *N,N'*-substitiye imidazolyum tuzları N-alkilasyon ve çok basamaklı reaksiyonlarının kombinasyonu ile sentezlenebilir [14].

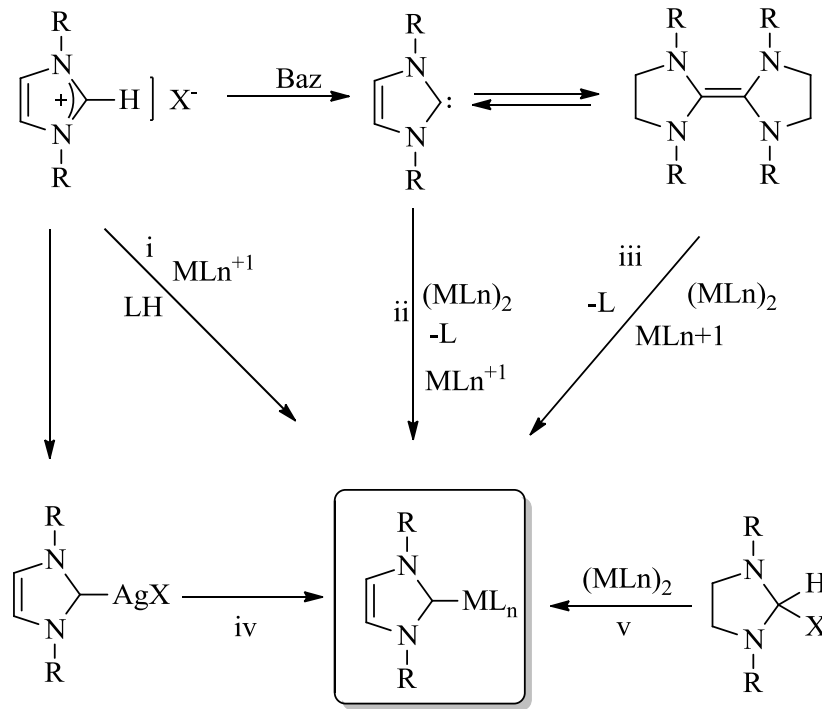


Şema 1.2 İmidazolyum tuzlarının sentezlenmesi.

1.4 *N*-heterosiklik Karben-Metal Komplekslerinin Sentezi

Metal-NHC komplekslerinin sentezi için bir çok yöntem vardır. Bunlardan en çok kullanılanları azolyum tuzlarından çıkılarak yapılan sentezlerdir (Şema 1.3).

- (i) Azolyum tuzlarının deprotasyonu.
- (ii) Serbest *N*-heterosiklik karbenlerin metallerle reaksiyonu.
- (iii) Elektronca zengin olefindeki C=C bağının bölünmesi.
- (iv) Ag- NHC kompleksleriyle transmetalasyon
- (v) İmidazolyum tuzlarından H-X in termal eliminasyonu

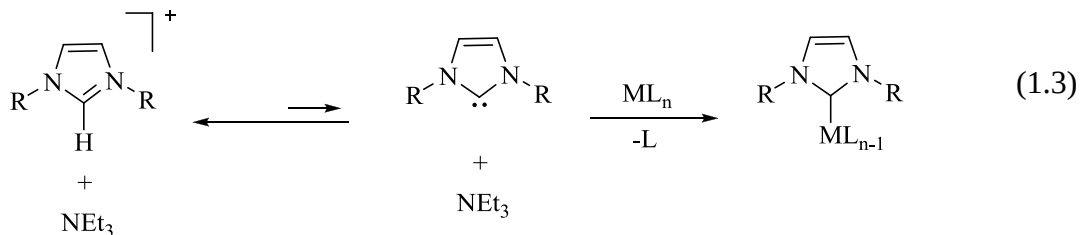


Şema 1.3 Metal-NHC komplekslerinin başlıca sentez yöntemleri.

1.4.1 Azolyum tuzlarının deprotonasyonu

İmidazolyum tuzu tepkime ortamında (KH, NaH, LiN(SiMe₃)₂, KOBu^t, veya NaOAc, Cs₂CO₃, gibi) güçlü veya zayıf bir bazla etkileştirilerek deprotonasyona uğrar. Serbest karbenleri sentezlemek ve izole etmek zor olduğundan dolayı *in situ* kompleks eldesi diğer yöntemlere göre avantajlıdır.

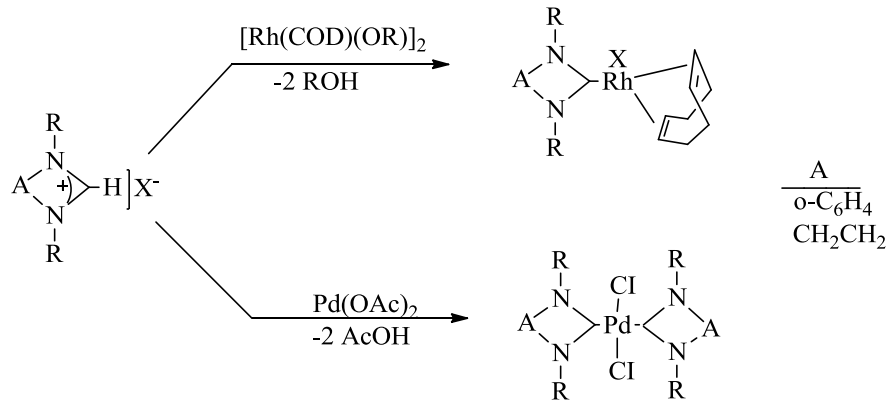
İstenilen NHC kompleksini elde etmek için azolyum tuzlarının deprotonasyonunda kullanılan çeşitli güçlü bazların önce metal öncülüne katılması gerekmektedir. Bu bakımdan, NaH, LiⁿBu, Li^tBu, LiO^tBu veya KO^tBu, NaOEt, ve KN(SiMe₃)₂ [15] gibi bazlar yaygın olarak kullanılır. İstenmeyen reaksiyonları önlemek için mutlaka kuru çözügen kullanılması ve deprotonasyon prosesi boyunca düşük sıcaklık sağlanmalıdır. Azolyum tuzlarından başlanarak NHC-metal kompleksi hazırlanırken NEt₃, NaOAc, ve Cs₂CO₃ gibi zayıf bazlar kullanıldığında da iyi sonuçlar elde edilmiştir (1.3).



1.4.2 Serbest *N*-heterosiklik karbenlerin Metallerle reaksiyonu

İmidazolyum tuzlarının metalasyonu $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ veya $[(\text{Ir}(\text{COD})(\text{OEt})_2)]_2$ gibi metal öncülleriyle yapılmaktadır. Brunsted bazik anyonlar tepkime ortamında hem metal öncüllerini hemde ligant olarak kullanılacak imidazolyum tuzlarını deprotonasyona uğratar. Ticari olarak hazır olan metaller, asetilasetonatlar veya alkoksitler laboratuvar ortamında kolayca hazırlanabilirler. Wanzlick asetat tuzunu ilk olarak civa(II) diasetatından civa bis-NHC kompleksini sentezlemede kullanmıştır [16]. Hermann ve arkadaşları 25 yıl sonra metal(II) diasetatları kullanarak imidazolyum ve triazolyum tuzlarının nikel(II) ve palladyum(II) komplekslerini sentezlemişlerdir [17].

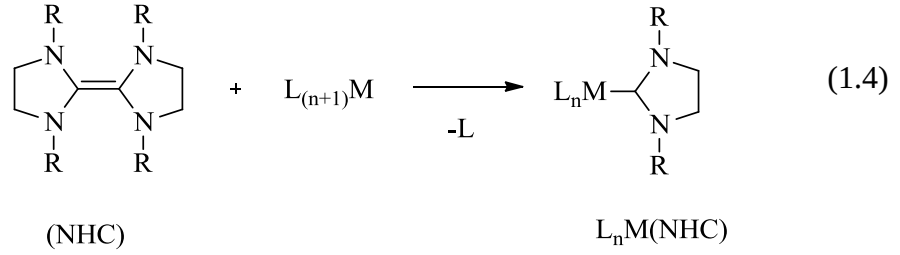
Metal asetatlar benzimidazolyum, pirazolyum, triazolyum ve tetraazolyum tuzlarından kompleks elde edilmesinde kullanılmıştır. Oluşan yeni komplekslerde ligandın çevresi ve metal atomunun oksidasyon basamağı metalat öncüllerinin kullanılmasını sınırlandırmıştır. Palladyum(II) kompleksleri metal asetat ile benzer şekilde sentezlenmiştir (Şema 1.4) [18].



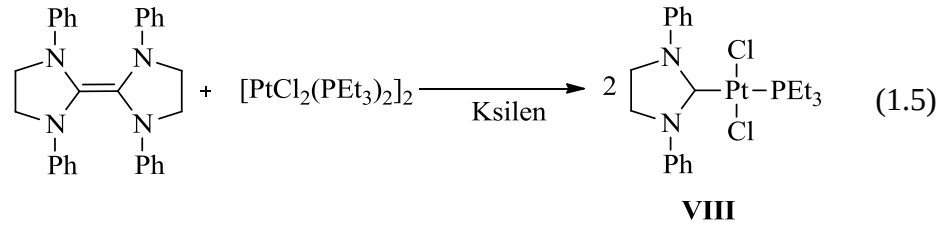
Şema 1.4 Basit metal öncülleri ile imidazolyum tuzunun metalasyonu.

1.4.3 Elektronca zengin olefindeki $\text{C}=\text{C}$ bağının bölünmesi

Serbest NHC sentezleme çabaları boyunca Wanzlick ve ekibi, kloroformun termal eliminasyonu ile 1,3-difenilimidazolidin-2-iliden azırlamaya çalışırken elektronca zengin dimerik olefinler elde etmişlerdir. Wanzlick elektronca zengin olefin ve karben arasında bir denge olduğunu söylemiştir. Bu denge elektronca zengin olefinlerden NHC komplekslerinin oluşumunun temelidir.

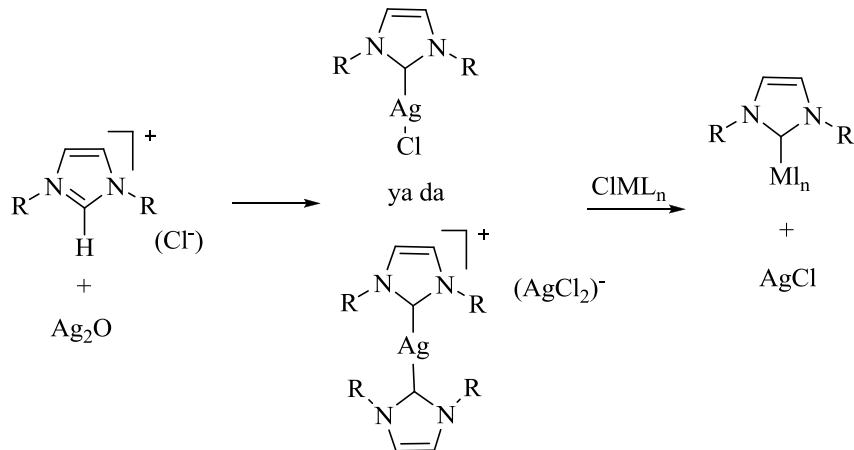


Lappert ve ekibi [19], yeni geçiş metal karbenlerinin sentezinde elektronca zengin olefinleri (enetetraminler), NHC öncülü olarak kullanmışlardır. İlk karben kompleksi, **VIII**, bu metotla hazırlanmıştır [20] (1.5).



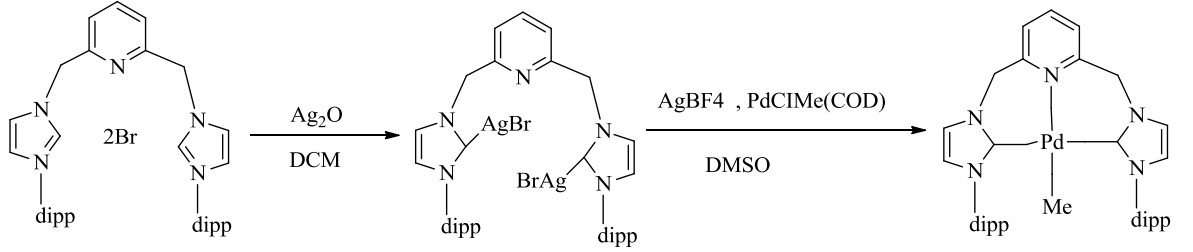
1.4.4 Ag- NHC kompleksleriye transmetalasyon

Gümüş(I)-NHC kompleksleri $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ veya $[\text{Au}(\text{Me}_2\text{S})\text{Cl}]$ gibi metal öncülleriyle CH_2Cl_2 içinde oda sıcaklığında NHC ligand transferinde kullanılırlar. Bazı NHC'leri sentezlemek oldukça zordur yada NHC öncüllerinin asidik protonunun güçlü bağ yapması nedeniyle hiç sentezlenememektedir [21]. Son yıllarda gümüş karbenler transmetalasyon reaksiyonlarında oldukça fazla kullanılmıştır ve birçok geçiş metalleri, Au(I), Cu(I), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(I), Rh(III), Ir(I), Ir(III), Ru(II), Ru(III), ve Ru(IV) kompleksleri sentezlenmiştir [22]. Tipik reaksiyonda imidazolidinyum tuzu Ag_2O ile etkileşir ve mono- ya da bis-NHC Ag(I) kompleksleri oluşur (Şema 1.5).



Şema 1.5 Ag-NHC komplekslerinin hazırlanması ve transmetalasyon

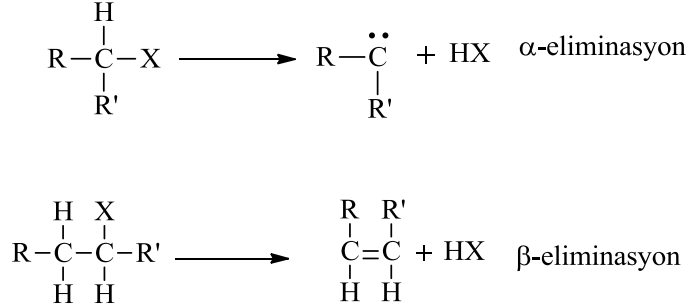
Ag(I) NHC kompleksleri imidazolyum tuzlarının uygun çözücü içinde Ag₂O ile deprotonasyonu ile sentezlenir ve DCM veya DMSO içinde oda sıcaklığında uygun metal öncülleri ile transmetalasyon reaksiyonlarında kullanılarak farklı metal-NHC'ler sentezlenmektedir (Şema 1.6) [23].



Şema 1.6 Gümüş-NHC'lerin transmetalasyonu.

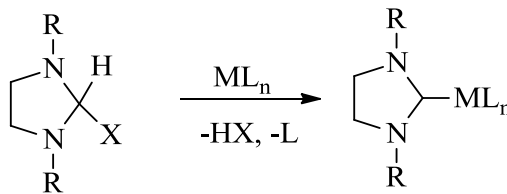
1.4.6. İmidazolyum tuzlarından H-X in termal eliminasyonu

Organik bir substrattan başka bir molekülün çıkarılması eliminasyon reaksiyonları olarak tanımlanır (Şekil 1.5). Örnek olarak [H(CCl₃)C(NArCH₂)₂] veya [H(C₆F₅)C(NArCH₂)₂] ısıtıldığında HCCl₃ veya HC₆F₅ eliminasyona uğrar ve C(NArCH₂)₂ karbeni oluşur.



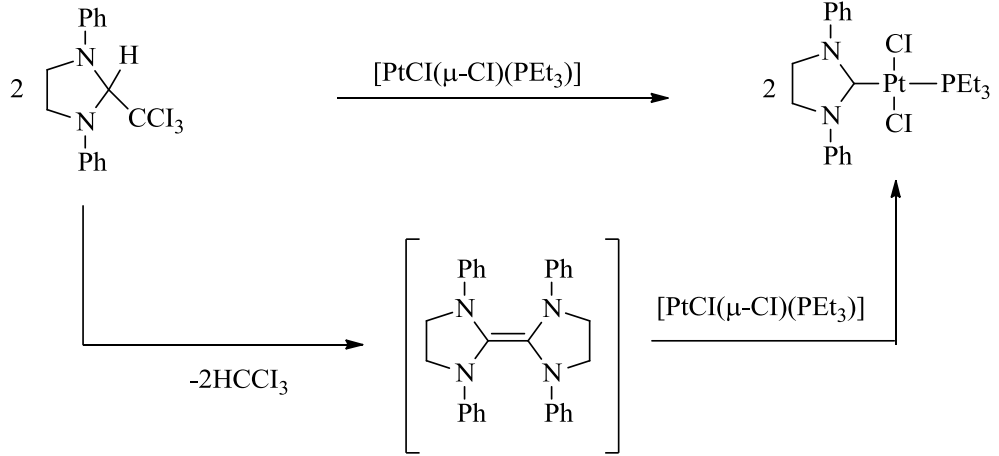
Şekil 1.5 Eliminasyon reaksiyonları

Genel olarak eliminasyon (1,1-eliminasyon) ürünleri kararsız türden moleküllerdir. Bazı reaksiyonlar oda sıcaklığında da gerçekleşebilir. Alkoksit veya triklormetil grupları karbenden alkol veya kloroform elimine eder ve daha sonra metal karbene koordine olur (şema 1.7) [24].



Şema 1.7 NHC komplekslerinin sentezi için nötrol moleküllerin α-eliminasyonu.

Lappert ve arkadaşları $\text{PtCl}_2(\text{NHC})(\text{PEt}_3)$ kompleksini sentezlemek için NHC-kloroformu kullanmıştır. Ancak 1,3-difenil-2-(triklorometil) imidazolidin platin öncülü ile direkt olarak reaksiyon girmemiş, ilk olarak tepkime ortamında dimerize olarak elektronca zengin olefine dönüşmüştür. Serbest karben dimerize olmaya oldukça eğilimlidir ve oluşan elektronca zengin olefin $[(\text{PEt}_3)\text{PtCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ ile reaksiyona girerek $(\text{NHC})(\text{PEt}_3)\text{PtCl}_2$ meydana getirir (şema 1.8) [25].



Şema 1.8 1,3-Difenil-2-(triklorometil) imidazolidinden NHC kompleksinin sentezi.

NHC. CHCl_2 'ler kolay depolanabilmesi, havadan etkilenmemesi ve üretilmesi gerektiğinde çok yüksek verimle ve saf elde edilebilmesi gibi avantajlara sahip olduğundan NHC öncülleri olarak kullanılırlar.

B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, İ. Özdemir, B. Alıcı, H. Küçükbay, Y. Gök, N.Gürbüz ve S. Demir tarafından yürütülmüş lisansüstü çalışmalar kapsamında yukarıda belirtilen sentez yöntemleri kullanılarak imidazol, pirimidin, perimidin ve benzimidazol çekirdeği içeren çok sayıda metal-NHC kompleksi sentezlenmiştir [26-52].

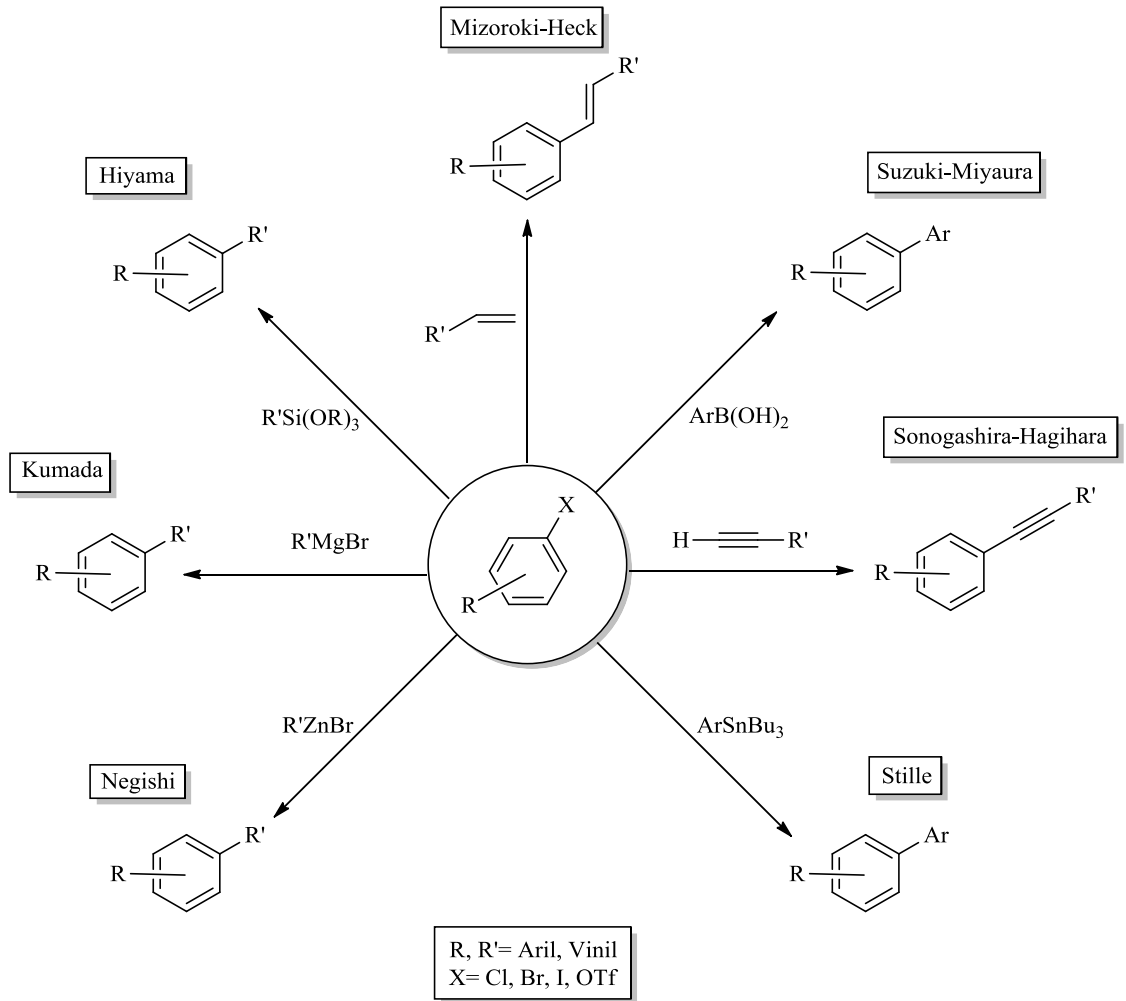
1.5 N-Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları

N-heterosiklik karbenler elektronca zengin nötral bileşiklerdir. Güçlü σ -dönör ve zayıf π -akseptör özellik göstermeleri fosfinlere göre havaya ve neme karşı daha kararlı bileşikler oluşturmaları gibi nedenlerden dolayı organometalik kimyada giderek artan bir önem kazanmıştır. N-heterosiklik karbenler, fosfin türlerine göre birçok eşleşme reaksiyonlarında seçici üstünlük göstermiştir. NHC'ler benzer fosfinlerin metal komplekslerine göre termal ve oksidatif olarak daha karardır.

M-NHC bağı yüksek sıcaklıkta bozunmadığı için katalitik reaksiyonlarda oldukça aktiflik göstermiştir. N-heterosiklik karbenlerin geçiş metalleri ile oluşturduğu kompleksler organometalik kimyada oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Bu bileşikler C-C bağ oluşum reaksiyonları, polimerizasyon, hidrojenasyon, hidroborasyon, hidroformilasyon, allilik substitüsyon, metilasyon, arilasyon, furan sentezi ve C-H aktivasyonu gibi birçok reaksiyonda etkin katalizör olarak kullanılmaktadır [53].

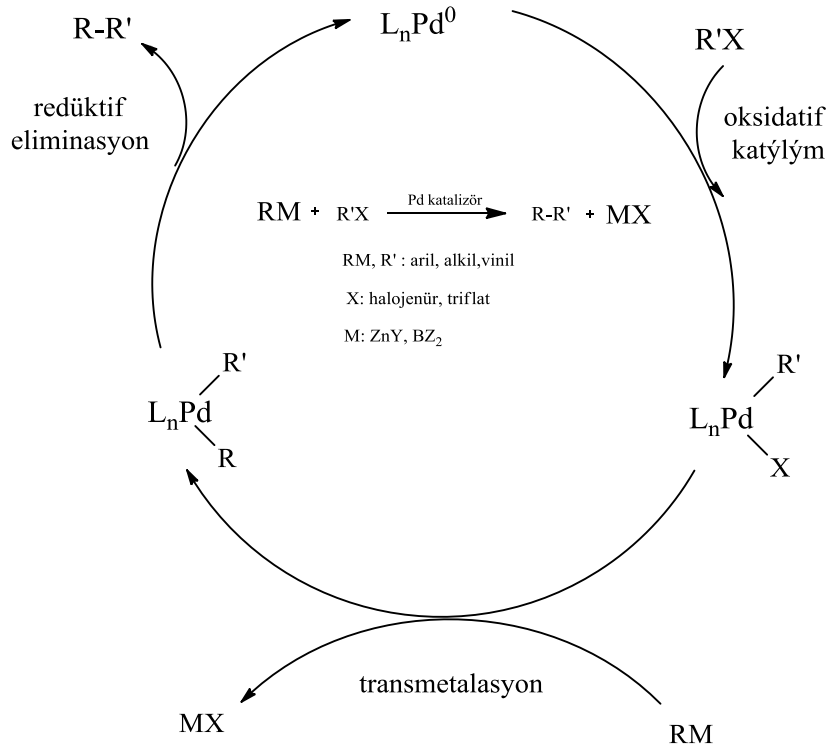
1.5.1. C-C bağ oluşum reaksiyonları

Karbon-karbon bağı oluşum reaksiyonları bioaktif tarımsal ve medikal ilaçlar geliştirmede ve yeni komplekslerin sentezinde oldukça fazla kullanıldığı için bu yöntem kimyada oldukça önemlidir. Karbon-karbon bağı oluşum reaksiyonlarıyla elektronik, optik, mekanik özelliklere sahip yeni organik materyaller sentezlenmiştir [54]. Karbon-karbon bağı oluşum reaksiyonlarının bazılar şema 1.9'da gösterilmiştir.



Şema 1.9 C-C Bağı Oluşum Reaksiyonları.

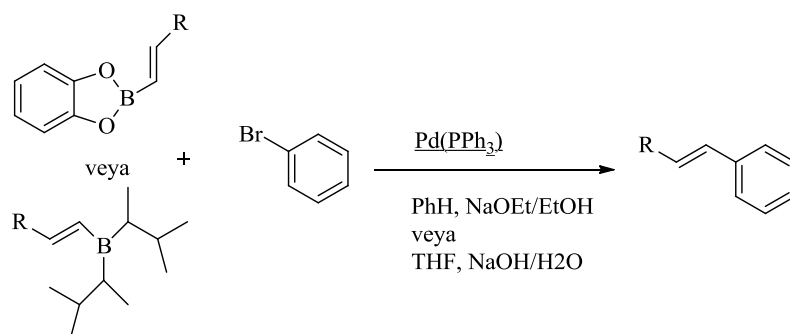
Karbon-karbon bağı oluşumu mekanizması incelendiğinde aktif katalizör olan Pd-NHC kompleksi ile katalitik çevrim başlamaktadır. Bir sonraki adımda güçlü elektron sağlayıcı Pd-NHC'nin yardımı ile R-X grubunun elektronca zengin metal merkezine oksidatif katılımı gerçekleşmektedir. Transmetalasyondan sonra redüktif eliminasyon ile ürün ayrılır ve aktif katalizör tekrar katalitik çevrime devam eder (Şema 1.10).



Şema 1.10 C-C bağı oluşum reaksiyonuna ait genel katalitik çevrim

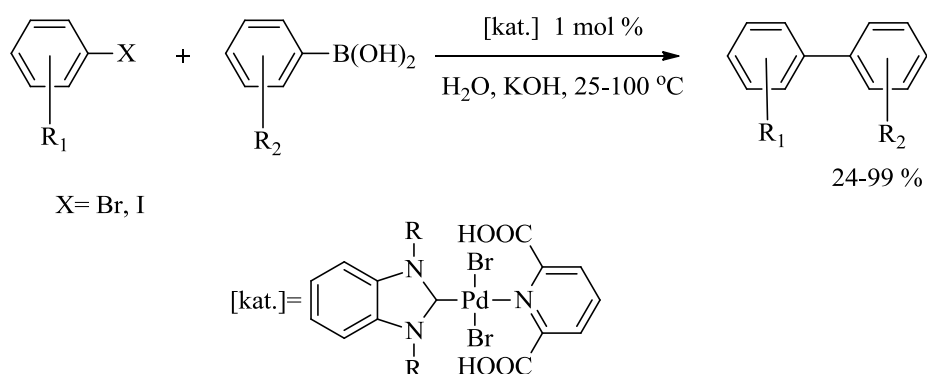
1.5.1.1. Suzuki-Miyaura eşleşmesi

Suzuki-Miyaura çapraz eşleşmesi genel olarak boronik asitlerle organik halojenürler arasında gerçekleşir ve hem endüstriyel hemde akademik alanda oldukça çok kullanılan yeni organik bileşikler elde edilir. Miyaura ve Suzuki alkenil boranlar ile farklı aril ve alkenil bromların palladyum-katalizli eşleşme reaksiyonlarını gerçekleştirmiştir (şema 1.11) [55].



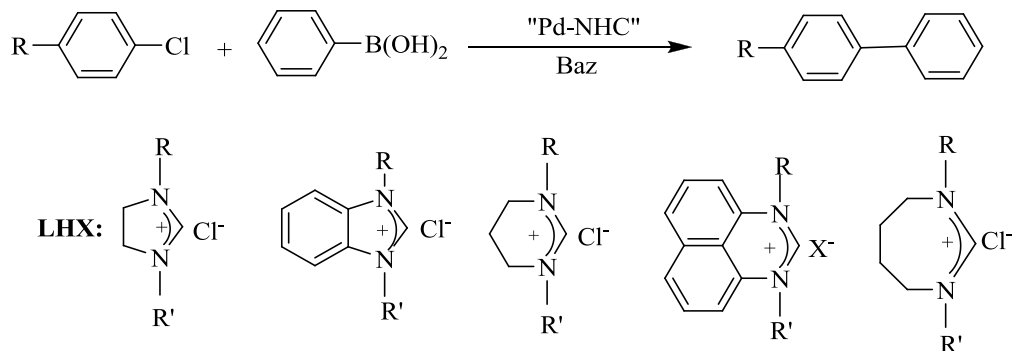
Şema 1.11 Suzuki-Miyaura çapraz eşleşmesi

Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşmesi biarillerin sentezi için oldukça fazla kullanılmış, alkinil ve aril halojenürler ile alkenil boron türevlerin eşleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda C-C bağ oluşum reaksiyonları inorganik baz ve yardımcı çözügen olarak su kullanılmıştır [56]. Çetinkaya ve arkadaşları, piridin ligantı üzerinde asidik gruplar taşıyan suda çözünabilir Pd-NHC kompleksleri sentezlemiş ve bu komplekslerin Suzuki-Miyaura eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (Şema 1.12) [57].



Şema 1.12 Çetinkaya ve arkadaşları Suzuki- Miyaura eşleşmesi

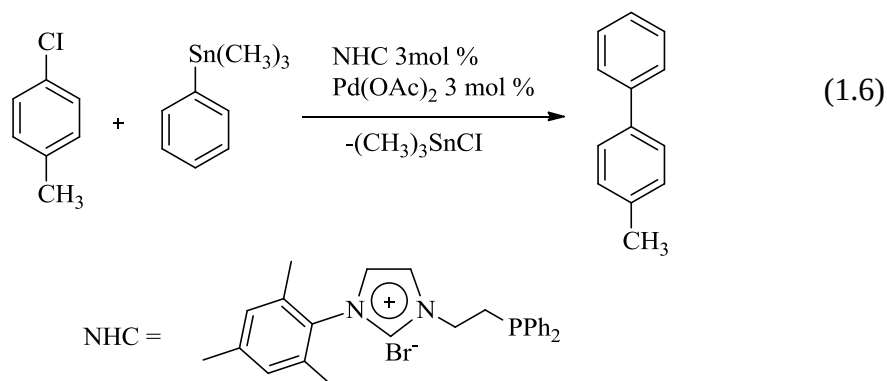
Özdemir ve grubu imidazol [58], benzimidazol [59], pirimidin [60], diazepin [61], ve perimidin [62], grubu içeren azolyum tuzlarının Pd(OAc)_2 varlığında tepkime ortamında Pd komplekslerini oluşturarak katalitik aktivitelerini incelemiş ve yüksek verimlerde ürünler sentezlemişlerdir.



Şema 1.13 Özdemir grubu tarafından Suzuki eşleşmesinde karben öncülü olarak kullanılan azolyum tuzları

1.5.1.2 Stille reaksiyonu

Stille reaksiyonu organokalay bileşikleriyle aril halojenürlerin eşleşme reaksiyonudur (1.6). John Stille ve arkadaşları $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ve imidazolyum tuzlarını kullanarak tepkime ortamında katalizör sentezlemişlerdir. Oluşan bu kompleksle C-C bağ oluşum reaksiyonunu gerçekleştirmiş [63].

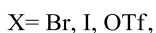
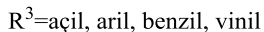
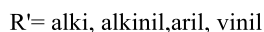


1.5.1.3. Hiyama Eşleşmesi

Hiyama eşleşme reaksiyonu organosilanlar ve organo halojenürler arasında palladyum veya nikel katalizli C-C bağ oluşum reaksiyonudur. Stille eşleşmesi toksik bileşikler içerdiğinden ve Suzuki eşleşmesinde boran reaktiflerinin saflaştırılması oldukça zor olduğundan dolayı Hiyama eşleşmesi bunlara alternatif olarak kullanılmıştır.

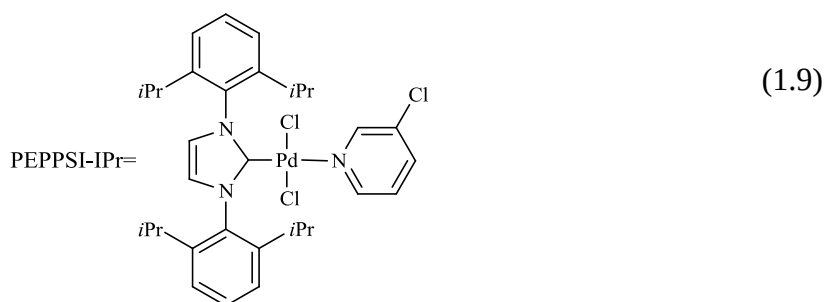
$$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X} + (\text{OMe})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow[\text{THF/dioksan}]{\text{Pd(dba)}_3, \text{IPr.HCl, TBAF}} \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5 \quad (1.7)$$

Negishi eşleşmesi ilk olarak 1977 yılında asimetrik biarillerin sentezinde kullanılmıştır. Daha sonraki yıllardaki çalışmalarda Al, Zn, Zr, gibi organometaller ile aril, vinil, benzil, allil gibi halojenürler ile nikel veya palladyum-katalizli eşleşme reaksiyonları yapılmıştır. Negishi eşleşmesinden en çok kullanılan organometalik bileşikler R_2Zn veya $RZnX$ dir (1.8) [65].



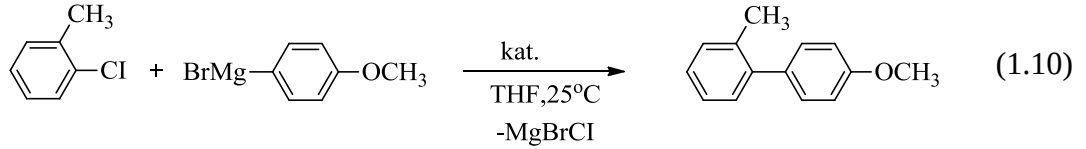
c1ccccc1CCCO[S](=O)(=O)c2ccccc2 + $(n\text{-Bu})\text{ZnBr}$ $\xrightarrow[\text{THF/NMP (2:1), r.t. 30 dakika}]{\text{PEPPSI-IPr 1mol \%}}$ c1ccccc1CC(CCCC1)CCCO[S](=O)(=O)c2ccccc2

100 %

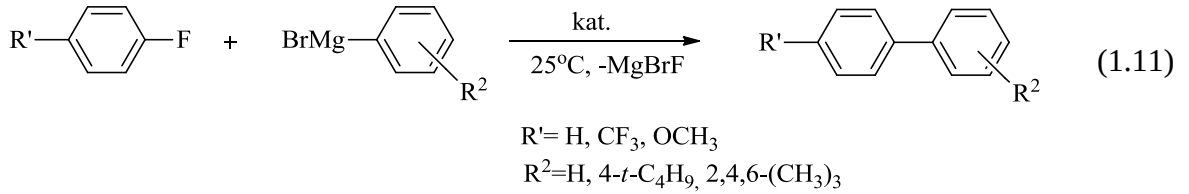


1.5.1.5 Kumada-Tamao-Corriu reaksiyonu (KTC)

Kumada-Tamao-Corriu eşleşmesi aril halojenürler ile Grignard bileşikleri arasındaki eşleşme reaksiyonudur (1.10). Bu eşleşme reaksiyonunda genel olarak nikel palladyum-katalizörü kullanılmaktadır [67].

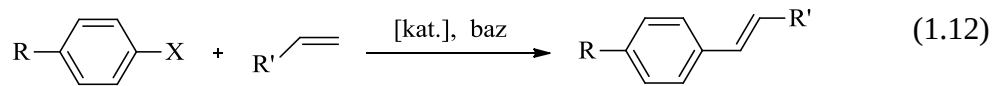


İlk katalitik C-F bağ aktivasyonu ve seçici C-C bağ oluşumu nikel katalizörü tarafından gerçekleştirilmiştir (1.11) [68].

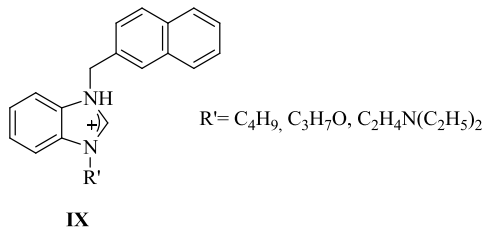
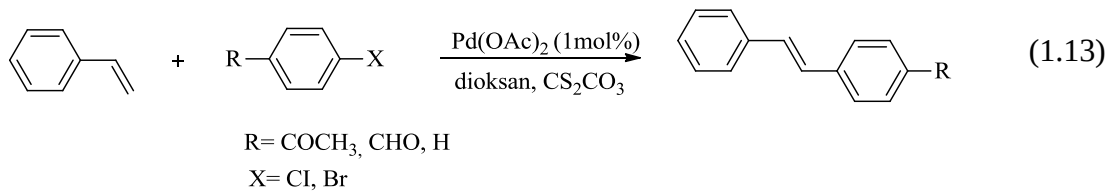


1.5.1.6 Mizoroki-Heck Reaksiyonu

Mizoroki-Heck reaksiyonu aril halojenürler ile alkenlerin palladyum katalizli C-C bağ oluşum reaksiyonudur (1.12). Mizoroki-Heck birbirinden bağımsız olarak 1970 yılında palladyum-katalizli C-C bağ oluşum reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Heck 2010 yılında çalışmalarından dolayı Nobel Kimya ödülünü almıştır. [69].

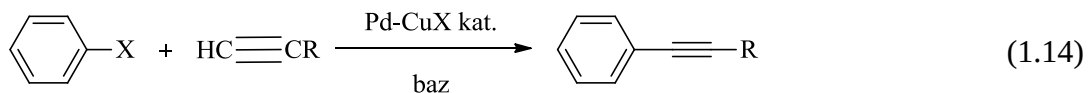


Özdemir ve arkadaşları imidazolyum tuzlarını Pd(OAc)₂ ile etkileştirerek *in situ* olarak hazırladıkları Pd-NHC komplekslerinin, **IX**, aril iyodür ve bromürlerin stiren ile Heck eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemişler ve yüksek verim elde etmişlerdir (1.13) [70].

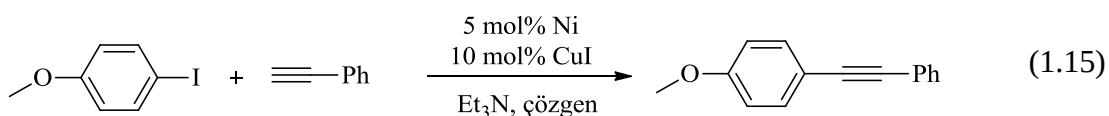


1.5.1.7. Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi

Sonogashira-Hagihara reaksiyonu terminal alkinler ile aril halojenürlerin katalitik miktarda CuI varlığında Pd-katalizli eşleşme reaksiyonudur (1.14). Bu metot doğal bileşikler, bioaktif moleküller, yeni organik materyallerin sentezinde başarılı bir şekilde uygulanmıştır [71].

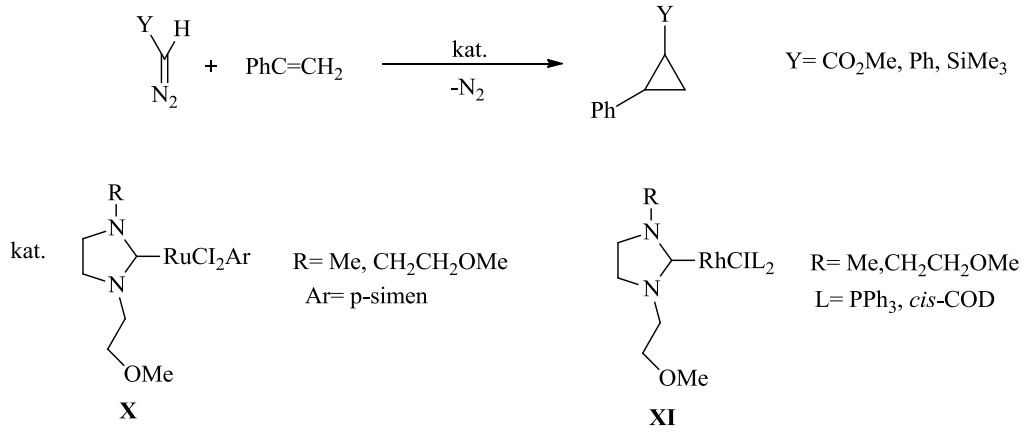


Irina ve arkadaşları fenilasetilen ile 4-iyodoanisol türevlerinin farklı tepkime koşullarında katalitik miktarda CuI varlığında çeşitli nikel kompleksleri ile eşleşme reaksiyonlarını incelemişlerdir (1.15) [72].



1.5.2. Olefin Siklopropanasyonu

Siklopropanlar doğada ve birçok biyolojik aktif moleküllerin yapısında oldukça yaygın olarak bulunurlar. Diazo bileşikler ile olefinlerin geçiş-metal katalizli siklopropanasyonu çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır. Rodyum, bakır, kobalt, demir, rutenyum gibi birçok geçiş-metal kompleksleri ile olefinlerin siklopropanasyonu yapılmaktadır [73]. Çetinkaya ve arkadaşları rutenyum(II), **X**, ve rodyum(I), **XI**, NHC komplekslerini olefinlerin diazoalkenler ile siklopropanusunda katalizör olarak kullanmışlardır (Şema 1.14) [74].

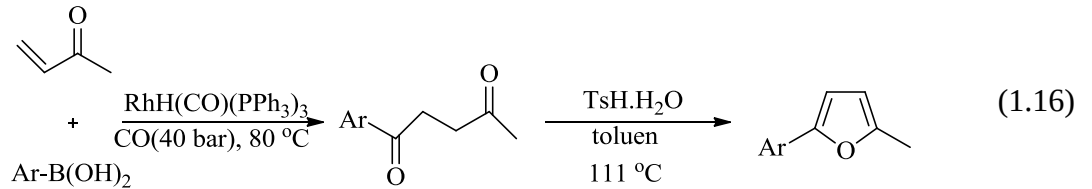


Şema 1.14 Olefinlerin diazoalkenler ile siklopropasyonu.

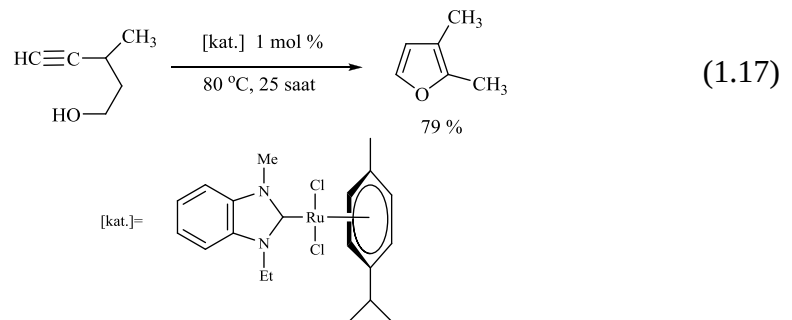
1.5.3. Furan Sentezi

Furanlar doğal maddelerde, ilaçlarda ve polimerler gibi birçok önemli bileşiklerde oldukça çok bulunan 5-halkalı aromatik heterosiklik bileşiklerdir. Furanlar genel olarak 1-4 diketonların güçlü mineral asitler tarafından halkalaşmasıyla sentezlenir. Fakat farklı 1-4 diketonların ve güçlü asitlerin kullanımının gereksinimi nedeniyle bu yöntem kısıtlanmaktadır.

Castanet ve arkadaşları arilboronik asitler ile metil vinil ketonun rodyum-katalizli furan sentezini gerçekleştirmiştir (1.16) [75].

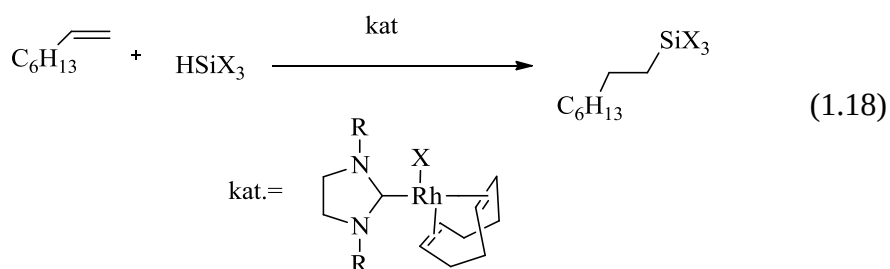


Özdemir ve arkadaşları sübstitüye benzimidazol-2-iliden ligandı içeren rutenyum kompleksleri sentezleyerek bu komplekslerin furan oluşumundaki katalitik aktivitelerini incelemiştir (1.17) [76].

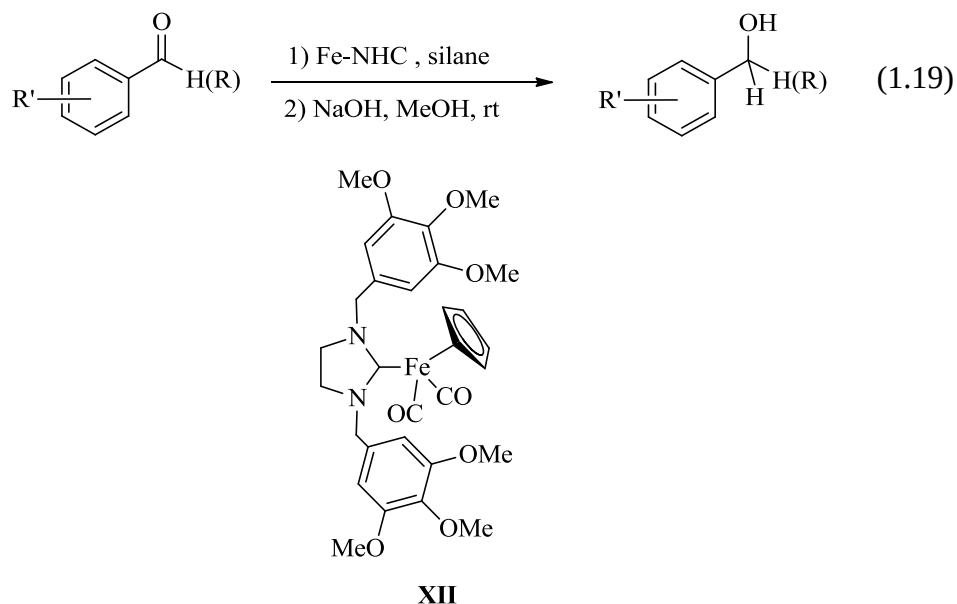


1.5.4. Hidrosilasyon

Hidrosilasyon tepkimeleri ketonların sekonder alkollere indirgenmesinde ve organosilikon türevlerinin hazırlanmasında kullanılan önemli bir uygulamadır. Rodyum(I) ve rutenyum(II) metallerini içeren *N*-heterosiklik karben kompleksleri alkenler, alkinler ve ketonların hidrosilasyonunda yaygın olarak kullanılırlar. Hill ve arkadaşları imidazolin-2-iliden ligandlarından elde edilen rodyum(I) kompleksleriyle terminal olefinlerin silanlara *anti-markovnikov* katılması yüksek seçicilikte gerçekleştirilmiştir (1.18) [77].

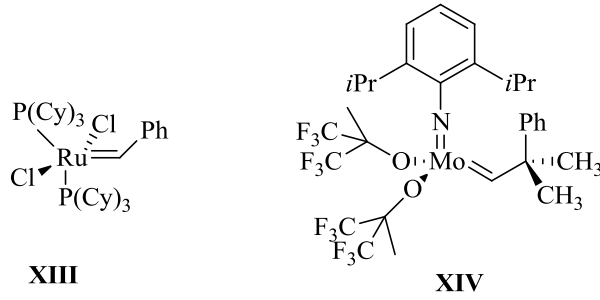


Özdemir ve arkadaşları benzaldehyt ve asetofenonun farklı fenil silanlar ile katalitik tepkimelerinde demir-NHC kompleksleri ile kullanmışlar ve en yüksek katalitik aktiviteyi, **XII**, kompleksi ile elde etmişlerdir (1.19) [78]

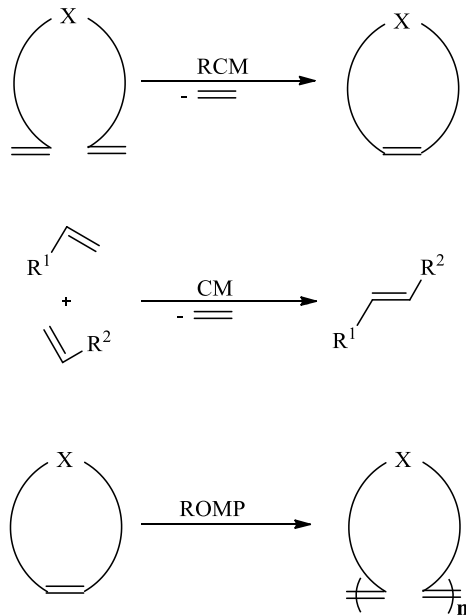


1.5.5. Olefin Metatezi

Olefin metatezi yeni C-C çift bağı oluşumunda kullanılan en uygun ve etkili yöntemdir. Olefin metatezi endüstriyel prosesler ve yeni materyallerin yanı sıra yeni polimerik yapılar ve sentez yöntemleri kullanılarak geliştirilmiştir. Metatezin kimyasal sentezlere büyük etkisi olmuştur ve 2005 yılında Yves Chauvin, Robert H. Grubbs, **XIII**, ve Richard R. Schrock, **XIV**, Nobel Kimya ödülünü almışlardır.



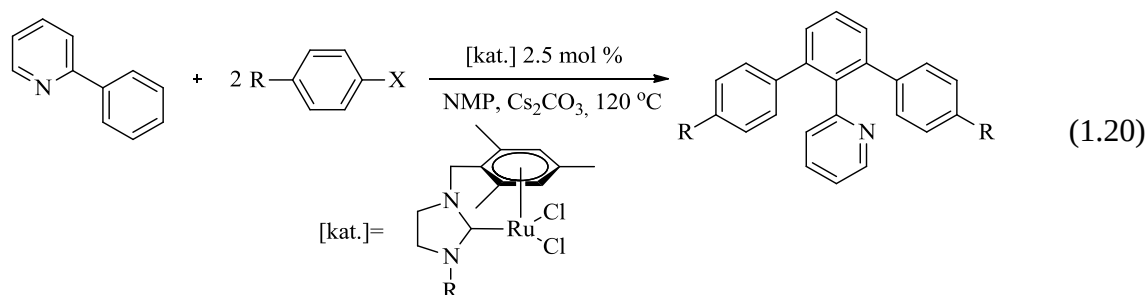
En önemli olefin metatez türleri halka kapanma metatezi (RCM), halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) ve çapraz metatez (CM) dir (şema1.15) [79].



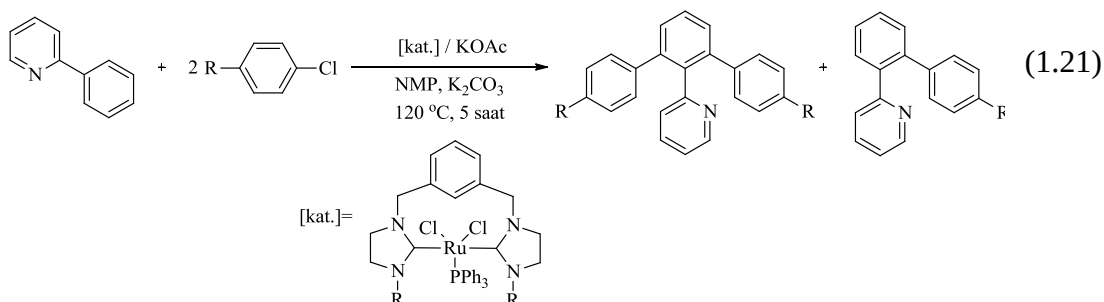
Şema 1.15 Olefin metatez çeşitleri

1.5.6. C-H Aktivasyonu

Özdemir ve arkadaşları Ru-NHC kompleksi katalizörlüğünde 2-fenilpridinin diarilasyonunu gerçekleştirmiş ve başarılı sonuçlar elde etmişlerdir (1.20) [80].



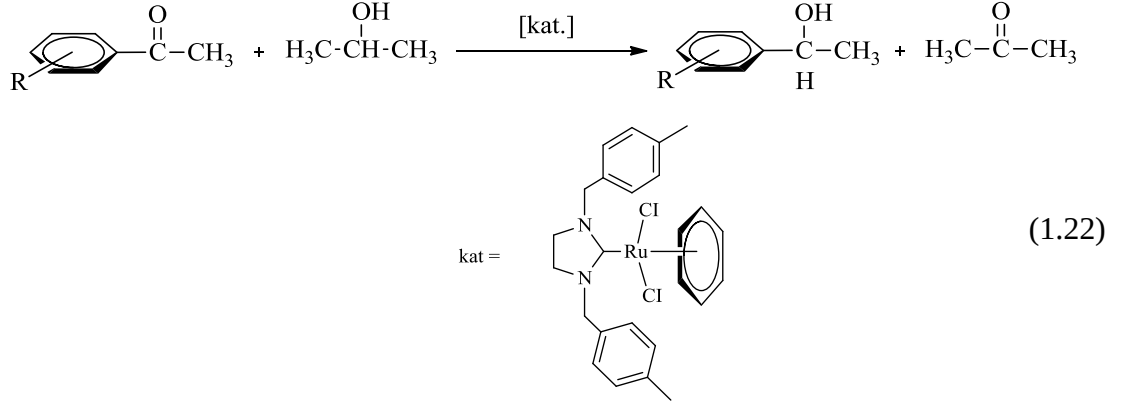
Özdemir ve arkadaşları tarafından yapılan diğer çalışmalarda katalizör olarak köprülü Ru-NHC kompleksleri ve farklı bir baz kullanılarak 2-fenilpridinin klorbenzen türevleri ile direkt arilasyonu daha kısa sürede gerçekleştirilmiştir (1.21) [81].



1.5.7 Hidrojen transfer reaksiyonları

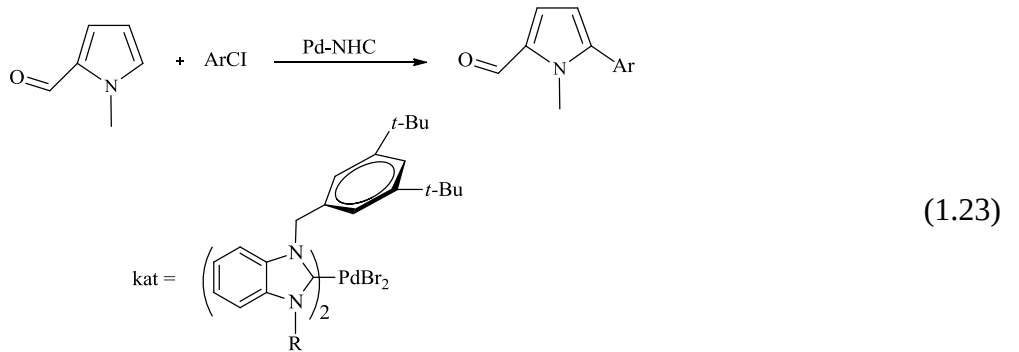
Hidrojen transfer reaksiyonları ketonların, iminlerin indirgenmesi veya alkollerin, aminlerin yükseltgenmesidir. Doymamış bileşiklere uygun hidrojen sunucular kullanılarak hidrojen katılmasıdır. Genel olarak katalitik tepkimlerde hidrojen sunucusu güçlü bir baz ile 2-propanol ve Ru, Rh, veya Ir katalizör olarak kullanılır.

Özdemir ve arkadaşları Rh ve Ru *N*-heterosiklik karben kompleksleri sentezlemişler ve bu kompleksleri asetofenon türevleri ile 2-propanolun hidrojen transfer reaksiyonunda kullanmışlardır ve oldukça başarılı olmuşlardır (1.22) [82].

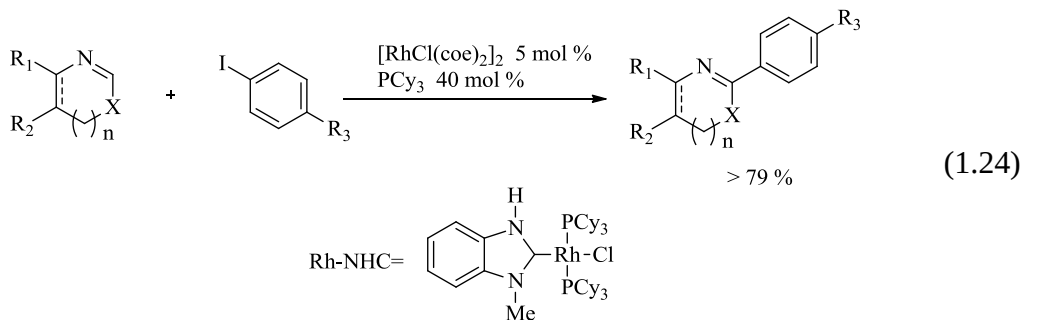


1.5.8 Arilasyon

Özdemir ve arkadaşları Pd-NHC kompleksi katalizörlüğünde 1-metilpirol-2-karboksaldehit ile klor benzen türevlerinin arilasyonunu gerçekleştirmiş ve başarılı sonuçlar elde etmişlerdir (1.23) [83].

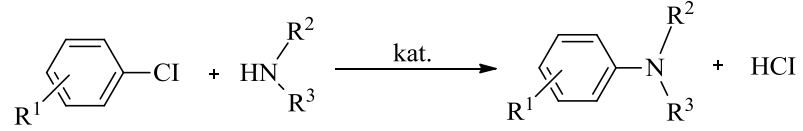


Ellman ve arkadaşları Rh-NHC komplekslerini heterohalkalı bileşiklerin arilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanarak katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (1.24) [84].

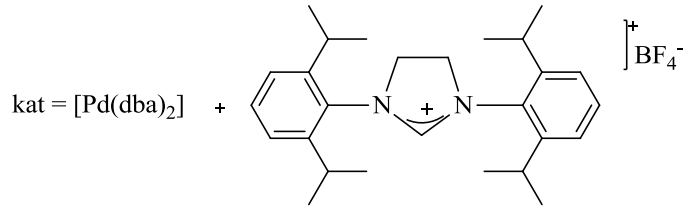


1.5.9 Aminasyon reaksiyonları

Aminasyon tepkimeleri aril halojenürler ile aminlerin katalitik eşleşme reaksiyonlarıdır. Hartwig ve arkadaşları dihidroimidazolin karbenlerle *in situ* Pd-katalizli aminasyon tepkimelerinde yüksek verimle ürünler elde etmişlerdir (1.25) [85].



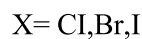
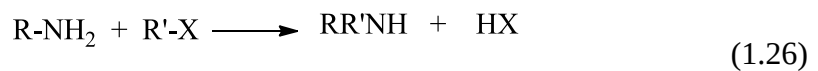
(1.25)



1.6. Aminlerin Alkilasyonu

Aminler, amitler ve azot içeren organik bileşiklerin kimyası organik sentezlerde oldukça önemlidir. Azot atomu bulunduran organik bileşikler eczacılıktan tarımsal ilaçlara kadar birçok alanda kullanılırlar. Ayrıca bu bileşikler boyaların hazırlanmasında, kumaş yumuşatıcılarda, deterjenlerde ve petrol katkı maddeleri olmasından dolayı kimya endüstrisi açısından oldukça önemlidir. Azot içeren bileşikler arasında aminler önemli bir yer almaktadır. Farklı amin bileşiklerinin sentezlenmesi için çeşitli sentez metotları geliştirilmiştir ve günümüzde de bu konu ile ilgili araştırmalar devam etmektedir.

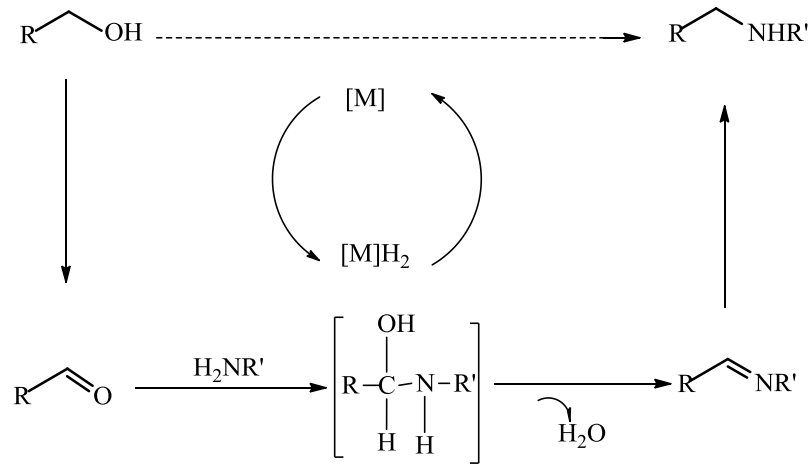
Amin bileşikleri 1990'lara kadar elektrofilik alkilasyon, karbonil bileşiklerinin indirgeyici aminasyonu ve aril/alkil halojenürlerin alkilasyonu gibi klasik yöntemlerle sentezlenmiştir. Bu yöntemlerden en sık kullanılanı stokiyometrik oranlarda alkil halojenürlerle aminlerin tepkimeleridir (1.26). Bu yöntemlerin kullanıldığı tepkimelerde yüksek verim elde edilmiştir.



Bu tepkimelerin bir çoğunda aminlerin çoklu alkilasyonu gerçekleşmiş ve seçiciliği istenilen biçimde olmamıştır. Tepkime sonunda istenmeyen tersiyer aminler, alkilamonyum halojenürler, kuarterner amonyum tuzları ve bunlara ek olarak büyük miktarlarda anorganik atık tuzlar oluşmuştur [86]. 1990' ların başlarında kimyacılar çevresel duyarlılığın artması ile yeni sentez metotları geliştirmeye gereksinim duymuşlardır. Aminlerin sentezi için verimlilik hesaba katıldığında bunların sentezi için çok az genel ve ilginç metot vardır. Bunlardan birisi olefin yada alkinlerin hidroaminasyonu. Bu tepkimeler azot reaktifinin elektrofik karakterinin zayıf olması nedeniyle sınırlanlandırılmıştır ve bu yöntemle metilasyon benzilasyon ve benzer tepkimeleri gerçekleştirmek imkansızdır. Aminlerin sentezi için başka bir yol ise ödünç hidrojen yada kendine aktif hidrojen sağlayan sistemler olarak bilinen hidrojen transfer yöntemidir [87].

Hidrojen transfer yönteminde alkil reaktifi olarak alkoller kullanılır. Alkoller oldukça ekonomik ve alkil halojenürlerden daha az toksiktir. Alkilasyon reaksiyonları sonunda sadece su açığa çıkar ve düşük molekül ağırlıklı yan ürünler oluşur.

Alkollerin zayıf elektrofilik karakterli olması nedeniyle aminler ile alkoller arasındaki reaksiyon direkt olarak gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle aktive ediciler veya katalizör kullanılmalıdır. Alkoller bir geçiş-metal katalizörü ile yükseltgenerek karbonil bileşiğine dönüşür, oluşan karbonil bileşik amine katılarak yarı aminal kararsız bir bileşik oluşur ve bu bileşikten su çıkarak imin oluşur. Geçiş-metal katalizörü, hidrojenasyon ile imini indirgeyerek alkilamin bileşiğine dönüştürür. Tepkimede yalnızca su açığa çıkar (şekil 1.6) [88].



Şekil 1.6 Hidrojen transfer yöntemiyle aminlerin alkilasyonu

Hidrojen transfer yöntemiyle alkollerin aminasyon tepkimeleri uzun zamandır bilinmektedir. İlk olarak 1932 yılında heterojen nikel katalizörler kullanılmıştır. Grigg ve arkadaşları 1981 de rodyum, iridyum ve rutenyum kökenli homojen katalizörleri aminasyon reaksiyonlarında kullanmışlardır. Hidrojen transfer yöntemiyle yapılan aminlerin alkilasyon tepkimelerinde elektrofıl kaynağı olarak hem alkoller hem de aminler kullanılmıştır. Bu yöntem basit olması, kolay bulunan ve toksik olmyana başlangıç maddelerinden dolayı avantajlara sahiptir. Aminlerin alkollerle alkilasyonu suyun uzaklaşması nedeniyle termodinamik olarak uygun bir yöntemdir [89].

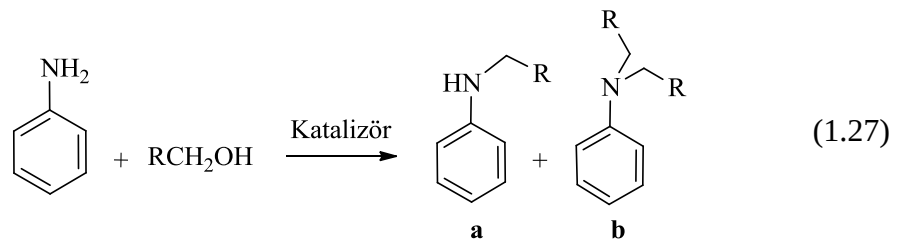
1.6.1 Elektrofıl kaynağı olarak alkoller

Tepkime homojen ve heterojen katalizörlerle gerçekleştirilir. Alkoller ile aminlerin alkilasyonunda C-N bağı oluşur, C-O bağı kopar, su kaybı ile devam eden tepkime termodinamik olarak yürür. Aminlerin alkilasyonları 1901 de kanıtlanmıştır ve farklı sodyum alkoksitler kullanılarak anilinin alkilasyon tepkimeleri gerçekleştirilmiştir [90].

Heterojen katalizörler alkilasyon tepkimelerinde katı, sıvı ve gaz fazında kullanılmışlardır. Heterojen katalizörlerin homojen katalizörlere göre bazı avantajları vardır ve bunların en önemlilerinden bir tanesi tekrar kullanımının mümkün olmasıdır [91].

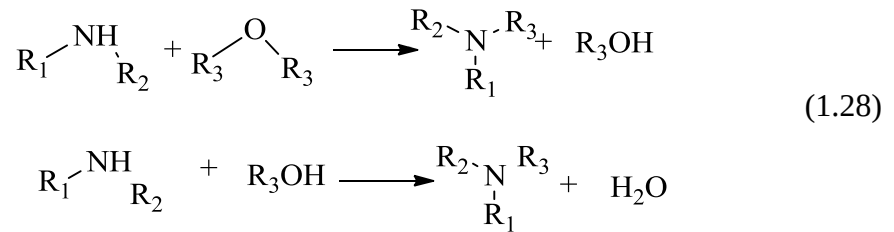
1.6.1.1 Alüminyum ve silisyum heterojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu

Silisyum ve alüminyum oksitler benzer özelliklere sahiptir. Farklı metal oksitler aminlerin *N*- alkilasyonunu asit-katalizli bir mekanizma ile gerçekleştirebilirler. Fakat birçok çalışma tepkimenin hidrojen transfer yöntemiyle ilerlediğini göstermektedir. Hidrojen transfer yöntemiyle *N*-alkilasyona en eski örneklerden bir tanesi katalizör olarak silika jelin kullanıldığı tepkimelerdir. Anilin farklı alifatik primer alkoller ile yüksek sıcaklıklarda alkile edilmiş ve düşük verimle substitüe anilinlerin karışımını vermiştir (1.27).



Asit metal oksitlerin aksine, bazik metal oksitler *N*-alkilasyon tepkimelerini daha iyi katalizlerler. Bu yöntem için farklı tip alümina katalizörler hazırlanmıştır. Alüminyum oksit benzer tepkime koşulları altında daha az katalitik aktivite göstermiştir [92].

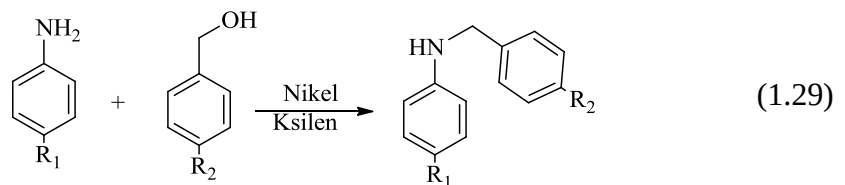
Chen ve arkadaşları alkilasyon reaktifi olarak farklı tipte eterleri kullanmışlardır. Bu yöntem ile hem aromatik hemde alifatik aminlerin mono ve dialkilasyonunu atmosfer basıncı altında ve yüksek sıcaklıkta γ -Al₂O₃ katalizörü ile gerçekleştirmişlerdir (1.28). Bir çok primer veya sekonder alifatik aminler ve heterosiklik aminlerin alkilasyonu dietileter ile gerçekleştirilmiştir [93].



1.6.1.2 Nikel heterojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu

Farklı nikel katalizörler elektrofil kaynağı olarak alkollerin kullanıldığı aminlerin *N*-alkilasyon tepkimelerinde kullanılmıştır. NiO'nun indirgenmesiyle elde edilen nikel parçacıkları anilin, *p*-toluidin gibi farklı aromatik aminler ile metanol, etanol yada sikloheksanol gibi alifatik alkollerin alkilasyonunda etkili bir katalizördür.

Katalizör olarak nikel parçacıkları ve baz olarak potasyum kullanıldığında anilin ile benzil alkolün *p*-substitiye türevlerin alkilasyonunda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir (1.29) [94].

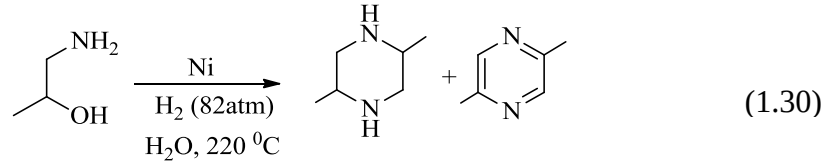


Nikel- alüminyum alaşımının derişik sodyumhidroksit ile etkileştirilmesinden elde edilen Raney-nikeli alkilasyon tepkimelerinde kullanılmıştır. Bu etkileştirme sonucunda oluşan gözenekli yapı geniş yüzey alanına sahiptir ve tepkimelerde yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Bu katalizör ile bir baza gereksinim duymaksızın *N*-substitiye anilinler elde edilmiştir. Raney nikeli sadece monoalkilasyonda değil dialkilasyonda da etkilidir [95].

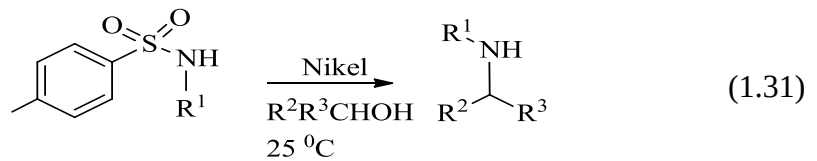
Birçok sekonder ve tersiyer aminler hidrojen atmosferi altında nikel katalizörü ile elde edilmiştir. Farklı alifatik ve halkalı aminler nükleofil olarak ve etanol, 1-bütanol ve sikloheksanol elektrofıl olarak kullanılmıştır. Katalitik döngüde indirgenme işlemi tepkime ortamında bulunan hidrojen tarafından kısmen yapılmasına rağmen, tepkime hidrojen transfer metoduyla gerçekleşmektedir. Ortamdaki hidrojenin varlığı sadece katalizörünün aktivitesini etkilemiştir.

Azot içeren farklı heterosiklik bileşikler amino alkol ve türevleri kullanılarak hidrojen atmosferi altında Raney-nikel katalizörüyle elde edilmiştir. Örneğin, 1-aminopropan-2-ol hidrojen transfer yöntemiyle cis/trans-piperazin ve aromatik pirazin türevleri bileşikler elde edilmiştir [96].

Tepkime şartları daha hassas olduğunda ana ürünün alifatik heterosiklik bileşik olduğu görülmüştür (1.30).



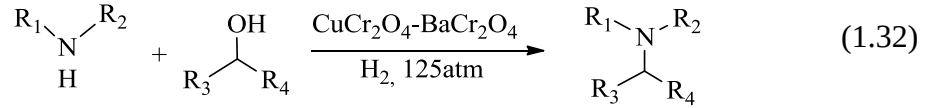
Ayrıca son zamanlarda *N*-sülfinamitler, Raney-nikelinin aşırısı kullanılarak *N*-alkilasyon ürünlerine dönüştürülmüştür. *N*-sülfonamitler ilk olarak desülfilasyona uğrar ve daha sonra hidrojen transfer yöntemiyle tepkime devam eder. Alkoller elektrofıl kaynağı olarak kullanılır ve aynı zamanda çözücüdürler (1.31). Tepkimeler genel olarak yüksek verimle gerçekleşmiştir. Alifatik ve aromatik bileşikler içinde benzer sonuçlar elde edilmiştir [97].



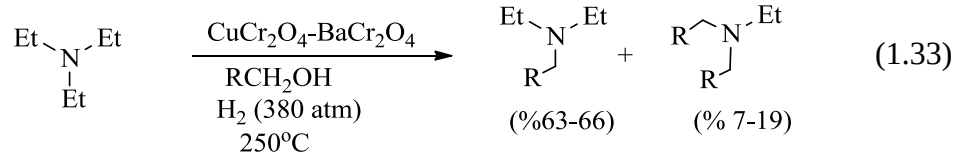
1.6.1.3 Bakır heterojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu

Bakır ve bakır oksitler, 2-aminoetanolden pirazinin elde edilmesinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Fakat aromatik bileşikler yüksek sıcaklıklarda bile çok düşük verim ile elde edilmiştir. Tepkime başladıktan kısa bir zaman sonra bakır indirgenerek katalitik aktivitesini kaybetmiştir [98].

Bakır katalizörleri stabilize etmek için farklı komplekslerle etkileştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi bakır-krom katalizörüdür ($\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-BaCr}_2\text{O}_4$). Bakır-krom etkileşimi metal yüzeyini, hidrojen adsorpsiyonu ve hidrojen tutma kapasitesini artırır. Bakır-kromit katalizör ile stokiometrik oranlarda primer ve sekonder alkolleler kullanılarak hidrojen atmosferi altında alifatik aminleri sekonder ve tersiyer aminlere dönüştürmüştür (1.32) [99].



Katalizör oktanol ve dodekanol gibi primer alkollelerin çok düşük miktarlari ile trietilaminin transalkilasyonunda kullanılmıştır. Reaksiyon yüksek hidrojen basıncı altında ve sadece 250 °C gerçekleşmiştir (1.33).



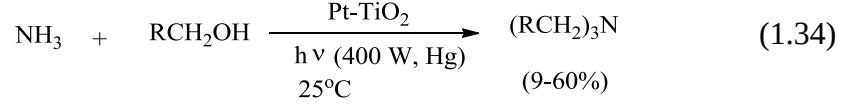
Bakır-krom katalizörlerin pas önleyiciler ve tekstil ürünleri gibi birçok alanda oldukça kullanılan uzun zincirli alifatik aminlerin sentezi için etkili ve yüksek seçicilikte olduğu görülmüştür. Uzun zincirli tersiyer alifatik aminler endüstride önemli ara ürünlerdir ve bu nedenle bunların elde edilebilmesi için farklı katalizörler kullanılmıştır. Bakır, nikel, baryum türevi kollaidal katalizörler bu amaç için geliştirilmiştir [100].

Bakır-nikel-baryum kollaidal katalizörlerinin katalitik aktivitesi CuO-NiO-SiO_2 ve Raney-nikel katalizörleri ile karşılaştırıldığında, kollaidal sistem yedi kat daha fazla katalitik aktiviteye sahip ve Raney-nikelinden daha seçici olduğu görülmüştür. Bu üç bileşenli kollaidal katalizörler dimetilamin ile farklı diollerin alkilasyonunda kullanılır [101].

1.6.1.4 Platin heterojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu

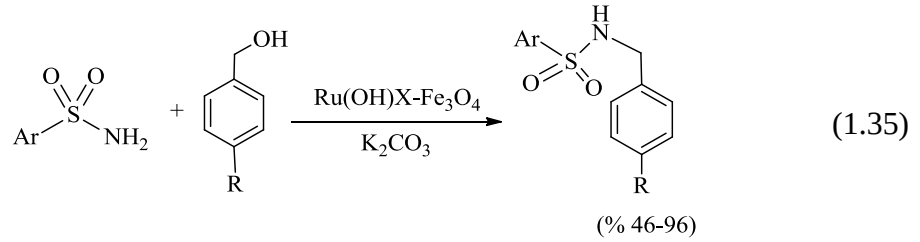
Platinden elde edilen katalizörlerin hidrojen transfer yöntemiyle aminlerin *N*-alkilasyonunda etkili olduğu gösterilmiştir. Silika destekli platin katalizör siklohekzanol ve amonyağı atmosfer basıncı altında sikloheksilamin ve aniline dönüştürmüştür.

Amonyak yüksek basınçta civa lamba ile tersiyer amin ve türevlerine dönüştürülmüştür (1.34). Tepkimede katalizör olarak Pt-TiO₂ kullanılmış ve metanol, etanol, 1-bütanol gibi primer alkollerle amin türevleri elde edilmiştir [102].



Bu heterojen katalizörlerin yanı sıra, başka geçiş-metal ve türevleri aminler ve türevleri bileşiklerinin *N*-alkilasyonunda kullanılmaktadır. Örneğin benzilik alkol ile anilinden optimum reaksiyon şartlarında ve potasyumtersiyerbütoksit varlığında Fe₃O₄ kullanılarak *N*-benzilanilin elde edilmiştir.

Manyetik demir(III)oksit ile etkileştirilmiş [Ru(OH)_x-Fe₃O₄] katalizörü sülfonamitlerin alkilasyonunda kullanılmıştır [103]. Reaksiyonda benzilik alkolün aşırısı ve potasyumkarbonat kullanarak yüksek verimle ürünler elde edilmiştir (1.35). Sadece aromatik değil alifatik sülfonamit ve türevleri içinde aynı sonuçlar elde edilmiştir.



Tungsten oksit, toryum oksit, gibi başka metal oksitler amonyak ile benzilik, alifatik, veya halkalı alkollerin alkilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Fakat bu katalizörlerle tersiyer aminler elde edilememektedir [104].

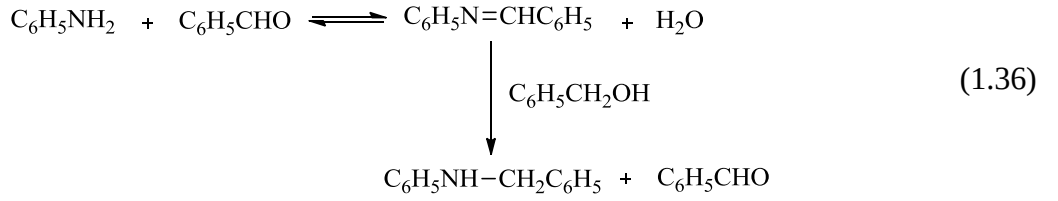
1.6.2 Homojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu

Homojen katalizörler, reaksiyonları düşük sıcaklıkta, yüksek seçicilikte ve heterojen katalizörlerden daha kolay katalizlerler. Geçiş-metal katalizörleri kullanılmadan anilinin alkoller ile *N*-alkilasyonu ilk olarak 1901 de yapılmıştır [105]. Renyum, rutenyum gibi farklı homojen geçiş-metal katalizörleri kullanılarak anilinin *N*-alkilasyonu 80 yıl sonra yapılmıştır.

1.6.2.1 Geçiş-metal katalizörsüz alkilasyon reaksiyonları

Katalitik şartlar altında yapılan reaksiyonlar çeşitli reaksiyon şartlarında katalizör yokulugunda da yapılabilir. Genellikle yüksek sıcaklık, yüksek basınç, reaktiflerin aşırısı, uzun tepkime süresi yada çözücü içermeyen şartlar gereklidir. Aminlerin *N*-alkilasyon tepkimeleri katalizörsüz olarak güçlü bir baz kullanılarak yüksek sıcaklıklarda yapılabilir.

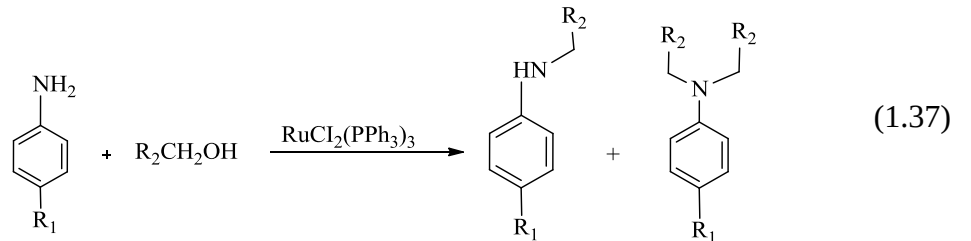
Örneğin, anilin alkoksitlerle 250-300°C derecede birkaç saat ısıtıldığında düşük verim elde edilirken, alkoksitler yerine alüminyum oksitler kullanıldığında benzer reaksiyon şartlarında yüksek verim elde edilmiştir (1.36) [106].



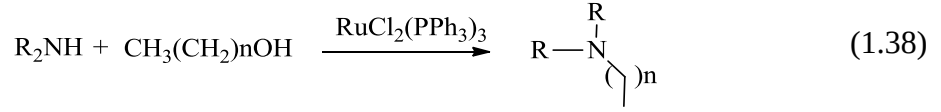
1.6.2.2 Rutenyum homojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu

Rutenyum kompleksleri geçiş-metal katalizörlerinin ilk örneği olarak organik sentezlerde oldukça kullanılmıştır. Birçok rutenyum türevleri homojen hidrojen transfer yöntemiyle aminlerin *N*-alkilasyon için mükemmel katalizörlerdir. En yaygın kullanılanı ise $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ dir. Bu rutenyum kompleksi ilk olarak primer alkoller ile anilin türevlerinin alkilasyonunda kullanılmıştır (1.37). Tepkimede oluşan ana ürün *N,N*-dialkil aminlerdir ve çözücü kullanılmamıştır.

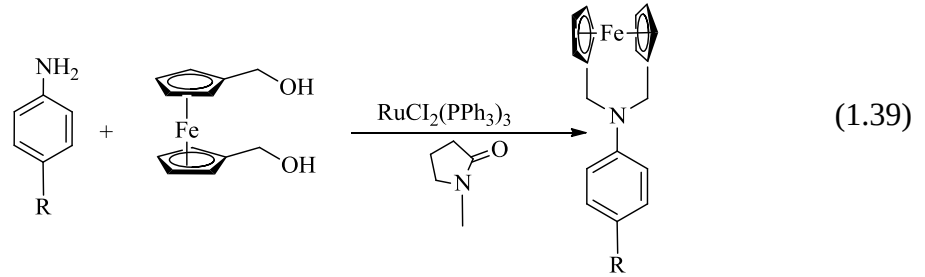
Aromatik anilin türevlerinin *p*-konumuna elektron verici gruplar bağlandığında hem tepkimede oluşan ürün oranı hemde reaksiyon verimleri artmaktadır.



Simetrik sekonder aminler tepkimelerde çözücü kullanılmadan uzun zicirli alifatik primer alkoller ile alkile edilmiştir (1.38).

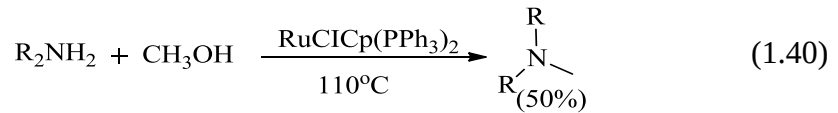


Primer aminlerin çift alkilasyonu diol bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneğin, *N*-metilprolidin-2-on çözücüsünde 1,1-ferrosendimetanol farklı anilin türevleri ile tepkimeye sokulmuş ve ferrosenilamin bileşikleri elde edilmiştir (1.39) [107].



$RuCl_2(PPh_3)_3$ kompleksi benzoazoller, benzimidazol gibi heterosiklik bileşiklerin hazırlanmasında da kullanılmıştır. Buna alternatif olarak $RuH_2(PPh_3)_3(CO)$ son zamanlarda bazı dönüşümler için kullanılmıştır. Bu kompleks farklı hidrojen transfer reaksiyonlarında kullanılmıştır. Amino alkoller ile primer alkoller veya primer aminler ile dioller in reaksiyonuyla *N*-substitüe siklik aminler hazırlanmıştır. [108].

Yarı sandaviç rutenyum kompleksi $RuCl(\eta^5-C_5H_5)(PPh)_2$ nükleofilik sekonder aminlerin *N*-alkilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Tepkimelerde metanolün aşırısı kullanılarak *N*-metil (veya *N,N*-dimetil) tersiyer aminlerin türevleri elde edilmiştir. Reaksiyonlardaki ürün miktarı amin süstitüentlerinin bazlığının artması ile artar [109]. Örneğin, $RuClCp(PPh_3)_2$ kullanılarak simetrik seconder aminlerin metilasyonu yapılmıştır (1.40).

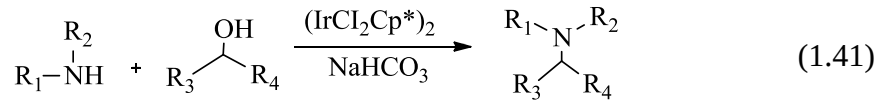


İyi bilinen rutenyum-kompleks katalizörlerin kullanımının yanı sıra, tepkime ortamında üretilen farklı katalizörler de hidrojen transfer yöntemi için kullanılmaktadır. Bu katalizörlerin ilki $RuCl_3 \cdot nH_2O$ ile fosfinlerin karışımından elde edilmiştir. $RuCl_3 \cdot nH_2O$ ve PBu^3 karışımı anilin ile metanolün *N*-metilasyonunda katalizör olarak etki göstermiştir.

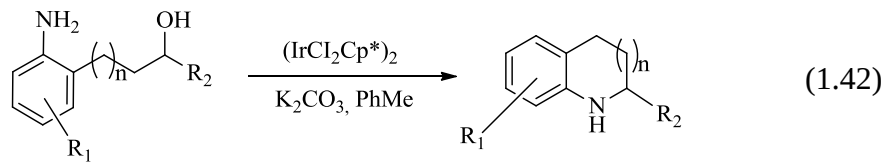
1.6.2.3 İridyum homojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu

İridyum kompleksleri karbon-karbon bağ oluşumu, izomerizasyon ve hidrojen transfer reaksiyonları gibi çok farklı reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmıştır. En çok kullanılan iridyum kompleksi dimerik η^5 -siklopentadieniliridyum(III) diklor $[(IrCl_2Cp^*)_2]$ ' dir. Bu kompleks farklı amin ve azot içeren bileşiklerin *N*-alkilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Anilin ve türevlerinin primer ve sekonder alkoller ile potasyum karbonat bazı varlığında *N*-alkilasyonunda yüksek verimle bileşikler elde edilmiştir [110].

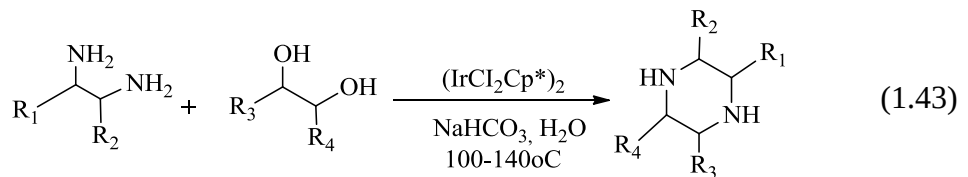
Baz olarak $NaHCO_3$ kullanıldığında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu yöntem sekonder aminlere uygulanmış ve tersiyer aminler elde edilmiştir. Bu yöntem *N*-substitüye 2-aminometanol türevlerinden *N,N'*-disubstitiye piperazinlerin elde edilmesinde kullanılır (1.41) [111].



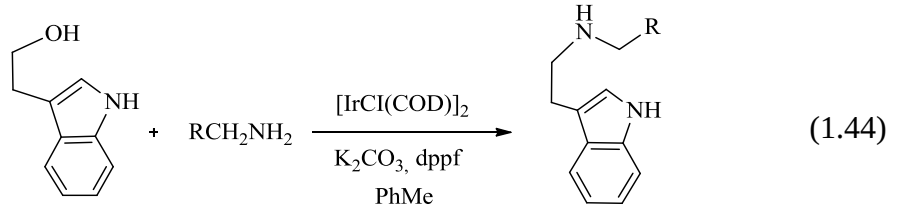
Birçok heterosiklik bileşik $(IrCl_2Cp^*)_2$ katalizörü kullanılarak *N*-alkilasyon tepkimeleriyle elde edilmiştir. Örneğin, aminofenil alkoller kullanılarak indol ve türevleri elde edilmiştir (1.42). Alifatik zincirdeki azot atomunun varlığı tepkime sonucunu değiştirmemektedir [112].



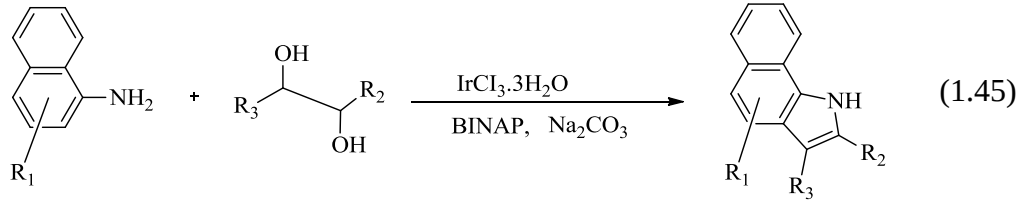
İridyum katalizörüyle yapılan 1,2-diaminlerle diollerin siklizasyonu, suyun çözgen olduğu tepkimelerde de gerçekleştirilmiştir ve piperazin türevi bileşikler elde edilmiştir (1.43). [113].



Alkilasyon tepkimelerinde oldukça çok kullanılan başka bir iridyum komplekside dimer (η^4 -1,5-sikooktadien)iridyum klorür, $\{[\text{IrCl}(\text{COD})]_2\}$, dır. Bu katalizör *N*-alkil triptamin sentezinde kullanılmıştır (1.44). Triptamin çeşitli doğal bileşiklerin içinde bulunan bir maddedir ve sentetik olmasının yanı sıra çok önemli farmakolojik aktivite gösterir. Bu metot, triptamin ile 1,4-bütandiol, 1,5-pentandiol ve 1,6-heksandiol gibi diollerin tepkimelerine uygulanabilir ve pirolidin, piperidin ve azepin türevleri bileşikler elde edilir [114].



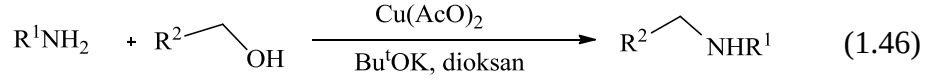
Tepkime ortamında oluşturulan iridyum kompleksi hidrojen transfer yönteminde etkili bir katalizördür. Stokiyometrik oranda iridyum triklorür ve 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil (BINAP) birleşimi naftilaminler ile 1,2-diollerin *N*-heterosiklizasyonu için etkili bir katalizördür (1.45) [115].



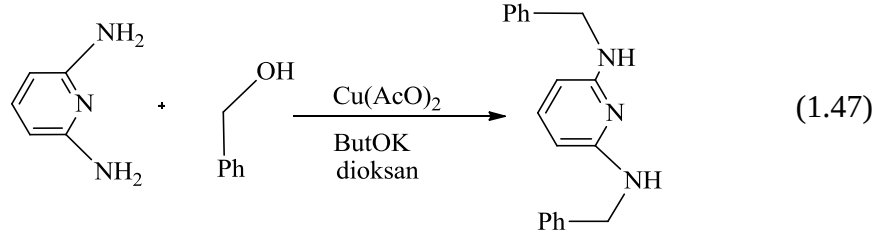
1.6.2.4 Bakır homojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu

Bakır(II) asetat aromatik ve heteroaromatik aminlerin yanı sıra karboksitler, fosfinamitler, sülfonamitler ve fosfozenler gibi zayıf elektrofilik karakterli amino türevlerin seçici *N*-monoalkilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Ucuz ve ticari olarak mevcut bakır(II) asetat çok yönlü, kullanışlı ve monoalkilasyon için seçici katalik aktiviteye sahiptir.

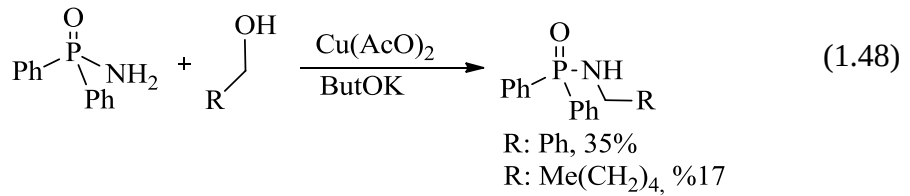
Miguel ve arkadaşları elektronik karakteri değiştirilmiş benzilik alkooller ile zayıf elektrofil karakterli aminlerin *N*-alkilasyonunu incelemişlerdir. Reaksiyonda kullanılan farklı *p*-sübstitüye benzilik alkooller yaklaşık olarak aynı sonucu vermişlerdir. Farklı sübstitüye anilinler nükleofil olarak kullanıldığında sonuçların, substitüyenlerin elektronik karakterinden bağımsız olduğu görülmüştür. Reaksiyon 2-piridil gibi elektronca fakir heteroaromatik aminlerde uygulanmıştır (1.46) [116].



Aromatik halkada iki azot atomunun varlığının yanı sıra *p*-konumuna bağlı sübstitüyenlerdeki azot atomlarının varlığının sonuca herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Diamin ile aşırı miktarda benzilik alkolün tepkimesiyle yüksek verimle beklenen bileşik elde edilmiştir (1.47) [117].

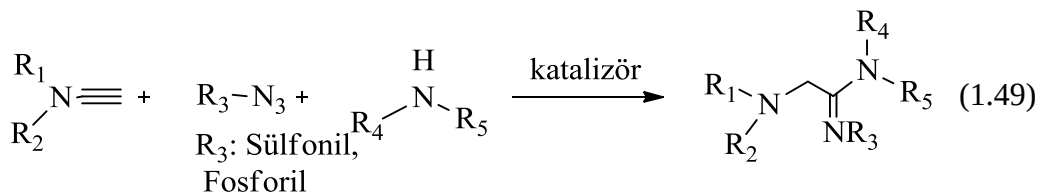


Miguel ve arkadaşları amitler, karboksiamitler gibi daha az nükleofilik amino türevlerinde bakır(II) asetatın seçici ve kapsamlı katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermişlerdir [118]. Bu tür çalışmalardan sonra fosfinamitlerin *N*-alkilasyon tepkimelerini incelemişler ve bir çoğunda başarısız olmuşlardır. Sadece çözücüsüz olmayan şartlar kullanılarak tepkimeler gerçekleşmiştir (1.48).

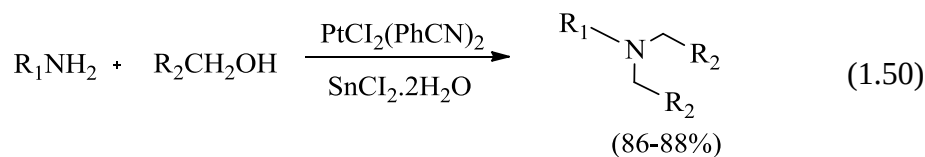


Young ve arkadaşları doğada bulunan antitümör ve antibiotik özellikleri olan amino amidin bileşikleri için birkaç sentez metodu geliştirmişlerdir. Son zamanlarda yaptıkları çalışmalarda aminler, sülfonil azidler, ve alkenlerin bakır katalizli eşleşme tepkimeleriyle *N*-sülfonamitlerin üç-bileşenli sentezini geliştirmişlerdir.

Bu çalışmalardan kısa bir zaman sonra fosforil azitler katalitik üç-bileşenli reaksiyonlar ile sentezlenmiştir. Bu metottan yola çıkarak amino amidinler bakır katalizörlü üç-bileşenli eşleşme tepkimeleriyle kolayca hazırlanmıştır (1.49) [119].



Bunlardan başka *N*-alkilasyon tepkimelerinde kullanılan bazı kompleksler vardır. Grig ve arkadaşları 1981’de alkolle ile aminlerin metal katalizli *N*-alkilasyonları için ilk homojen katalizör $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$, bildirmişlerdir. Bu kompleks hem elektofil hemde çözgen olarak kullanılan primer alkolle ile primer aminlerin alkilasyonunda etkili bir katalizördür. $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ kompleksi kalay(II)klorür ile primer alkollelerin primer aminle ile tepkimesini katalize etmiş ve çift alkillenmiş alkilasyon ürünleri elde edilmiştir (1.50).



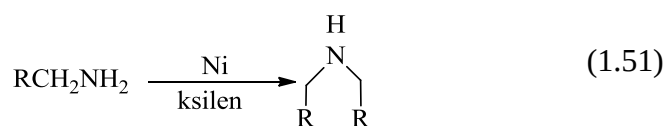
1.6.3 Elektrophil kaynağı olarak aminler

Elektrophil kaynağı olarak farklı aminlerin kullanıldığı aminlerin alkilasyon tepkimeleri bir çok homojen ve heterojen katalizör tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem elektrophil kaynağı olarak alkollelerin kullanıldığı alkilasyon tepkimelerine göre daha az gelişmiştir. Bu katalitik yöntem daima bir alkilaminin imin bileşiklerine yükseltgenmesi ile başlar. Tepkime ortamında oluşan imine nükleofilik olan amin katılır ve amina bir ara ürün oluşur. Kararsız olan amina bileşikten amonyak ayrılır ve hidrojenasyon ile alkile edilmiş amin bileşiği oluşur. Reaksiyonda sadece amonyak açığa çıkar [120].

1.6.3.1 Nikel heterojen katalizörle ile aminlerin alkilasyonu

Nikel, elektrophil kaynağı olarak farklı aminlerin kullanıldığı aminlerin *N*-alkilasyon tepkimelerinde kullanılan ilk metal katalizördür. Raney-nikeli çözücüsüz ortamlarda benzaldoksim, benzamid, oksimler gibi azot-içeren bileşiklerini indirgemede kullanılmıştır.

Raney-nikelinin aşırısı kullanılarak primer aminle simetrik sekonder amin türevlerine indirgenmişlerdir. Tepkime ksilende refluks edildiğinde sekonder aminle yüksek verimle elde edilmiştir (1.51) [121].



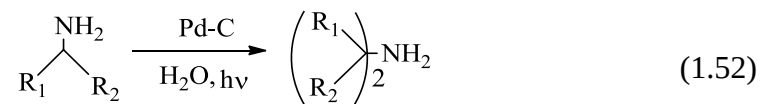
1.6.3.2 Bakır heterojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu

Çeşitli bakır katalizörleri, aminlerin hem alkilasyonunda hemde transalkilasyonunda kullanılmaktadırlar. Örneğin, dietilaminden hidrojen atmosferi altında gözenekli bakır katalizörü ile etilamin elde edilmiştir [122]. Alüminyum destekli bakır katalizör, hidrojen atmosferi altında benzilamin ve benzilmetilaminin transalkilasyonu ve alkilasyonunda kullanılmıştır [123]. Bakır ve diğer metaller tarafından katalizlenen bu tepkimlerde hidrojenin varlığı deaktive bakır nitrit oluşumunu önlemek için gereklidir.

1.6.3.3 Palladyum heterojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu

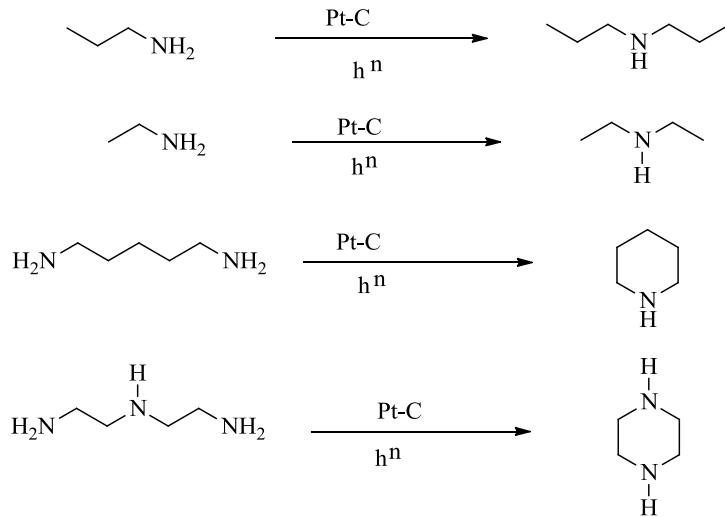
Palladyum heterojen katalizörler, elektrofil kaynağı olarak aminlerin kullanıldığı *N*-alkilasyon tepkimelerinde oldukça çok kullanılmıştır. Bir önceki yüzyılın başlarında optimum tepkime şartlarında primer bir aminden sekonder bir aminin eldesi palladyum katalizörü tarafından yapılmıştır. Palladyum baryum sülfat ile etkileştirilerek hidrojen atmosferi altında katalizör olarak kullanılmıştır ve benzilamin dibenzilamin türevlerine dönüşmüştür.

Buharlaştırılmış farklı metaller (Pt, Pd, Ni, W, ve Co) katalizör hazırlamak için karbon ile birleştirilmiştir. Bu katalizörlerin hidrojen atmosferi altında metilamin ve dimetilaminin reaksiyonu test edilmiş ve sadece palladyum-karbon katalitik aktivite göstermiştir (1.52). Aminlerin alkilasyonu mikrodalga ışınlarıyla ve palladyum karbon varlığında su içerisinde gerçekleştirilebilmektedir [124].



1.6.3.4 Platin heterojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu

Platin katalizörler farklı aminlerin elektrofil kaynağı olarak kullanıldığı aminlerin *N*-alkilasyon tepkimeleri için son zamanlarda çalışılmaya başlanmıştır. Titanyumdioksit destekli siyah platin ışınlanma yoluyla ve oda sıcaklığında primer alkilaminleri simetrik sekonder aminlere dönüştürmede katalizör olarak kullanılmıştır. Aynı yöntem uç diaminlere uygulandığında, halkalı alifatik aminler elde edilmiştir (şema 1.16) [125].



Şema 1.16 Primer alkilaminler ve uç diaminlerin platin katalizör ile alkilasyonu

Primer aminleri mikro dalga ışınları ve platin-karbon katalizörü kullanılarak sekonder aminlere hidrojen transfer yöntemiyle dönüştürmek zordur. Genel olarak sekonder amin bileşikler düşük verimle elde edilir (1.53).

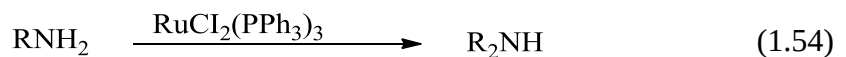


Bunlardan başka rodyum ve rutenyum gibi saf metaller bazı alkilasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmışlardır. En iyi sonuçlar hidrojen atmosferi altında rodyum ile anilinin hidrojenasyonundan elde edilmiştir. Rodyum karbon hidrojen atmosferi altında nitriller kullanılarak farklı alifatik primer aminlerin alkilasyonunda kullanılmışlardır [126].

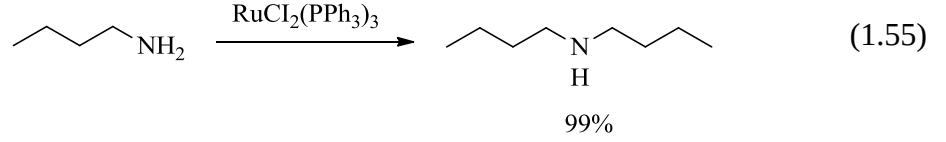
Elektrofil olarak başka aminlerin kullanıldığı aminlerin *N*-alkilasyonunda homojen katalizörlerin kullanıldığında heterojen bir katalizöre göre geniş kapsamlı ve çok üstün sonuçlar elde edilmiştir.

1.6.3.5 Rutenyum homojen katalizörler ile aminlerin alkilasyonu

Alkollerin elektrofil kaynağı olarak kullanıldığı aminlerin *N*-alkilasyon tepkimelerinde olduğu gibi, rutenyum kompleksleri elektrofil kaynağı olarak aminlerin kullanıldığı tepkimelerde de çok yaygın ve başarılı bir katalizör olarak kullanılmaktadır. RuCl₂(PPh₃)₃ kompleksi primer aminlerin *N*-alkilasyonunda katalizör olarak kullanılmış ve çözgen yokluğunda yüksek verimle simetrik sekonder aminler elde edilmiştir (1.54).

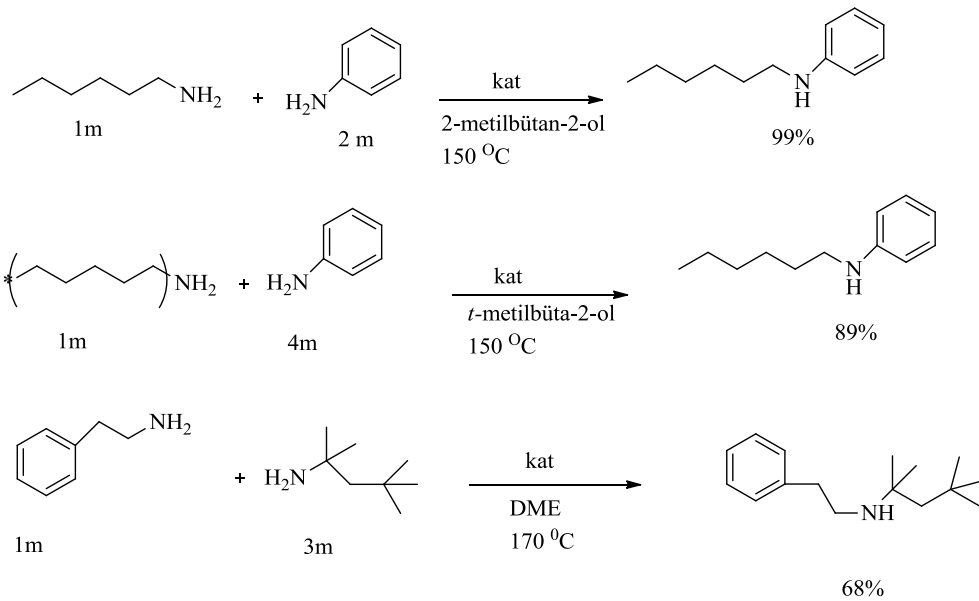


Birçok uç pirimer diaminlerin bu yöntemle siklizasyonu yapılabilmektedir ve elde edilen sonuçlar halkanın hacminden bağımsızdır. Aynı reaksiyon primer uç aminler ile yapılmış ve yüksek verimle sekonder simetrik aminler elde edilmiştir (1.55) [127].



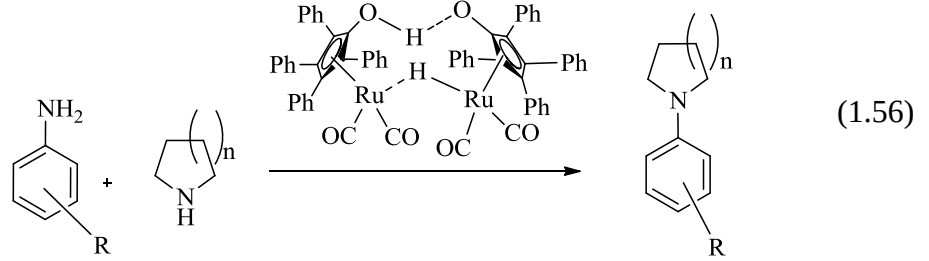
Diğer basit katalizörlerin farklı aminlerin elektrofil kaynağı olarak kullanıldığı aminlerin *N*-alkilasyon tepkimelerinde etkili olduğu görülmüştür. Örneğin, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ azot atmosferi altında trietilamin ile tripropilamin arasındaki transalkilasyon tepkimesini katalizlemiş ve dietilpropilamin ile etilpropilamin elde edilmiştir.

Elektrofil kaynağı olarak aminlerin kullanıldığı *N*-alkilasyon tepkimelerinde kullanılan en etkili katalizör bis rutenyum kompleksidir. Farklı aromatik aminler primer aminler ile alkile edilmiş ve yüksek verimle sekonder amin bileşikler elde edilmiştir. Sübstitüyentin elektronik yapısı ve aromatik halkadaki konumu sonuca herhangi bir etki etmemiştir. Nitro gruplarının farklı bileşiklere indirgenmesinden dolayı sadece nitro anilin türevleri düşük verimde elde edilmiştir [128]. Alifatik primer aminler, sekonder aminler, benzilik amin türevleri ve heterosiklik amin bileşikler gibi alkil aminler elektrofil kaynağı olarak kullanılmışlar ve yüksek verimde amin türevi bileşikler elde edilmiştir (Şema 1.17) [129]



Şema 1.17 Alifatik primer aminler ile benzilik aminlerin alkilasyonu

Halkalı aminler elektrofil kaynağı olarak kullanıldığında anilin bileşiklerinin çift alkilasyonu gerçekleşir ve *N*-fenil sübtitüye siklik aminler oluşur (1.56). Anilinin *p*-konumuna halojen gibi elektron çekiçi gruplar bağlandığında daha düşük miktarda ürünler elde edilir.

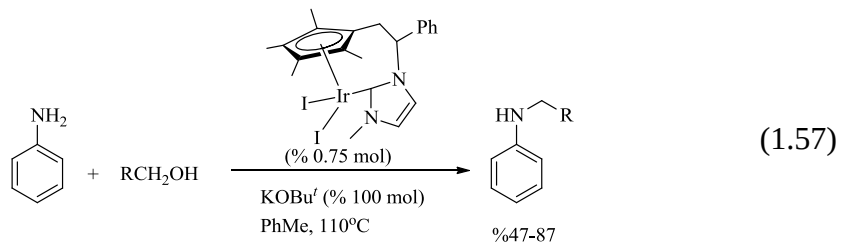


Bunların yanı sıra farklı geçiş-metal kompleksleri aminlerin farklı aminlerle alkilasyonunu katalize edebilirler. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ katalizörü azot atmosferi altında tripropilamin ve trietilamin arasındaki standart transalkilasyon reaksiyonu için etkilidir. Son zamanlarda karben-iridyum kompleksinin anilinler ile farklı substitüye primer aminlerin alkilasyonunu başarılı bir şekilde katalize edebildiği görülmüştür. $\text{PtCl}_2(\text{PPh})_3$ kompleksi $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ varlığında primer aminleri benzen içinde katalizlemiştir. Bu yöntem 1,4-bütandiaminin siklizasyonunda kullanılmıştır ve prolidin düşük verimlerde elde edilmiştir [130].

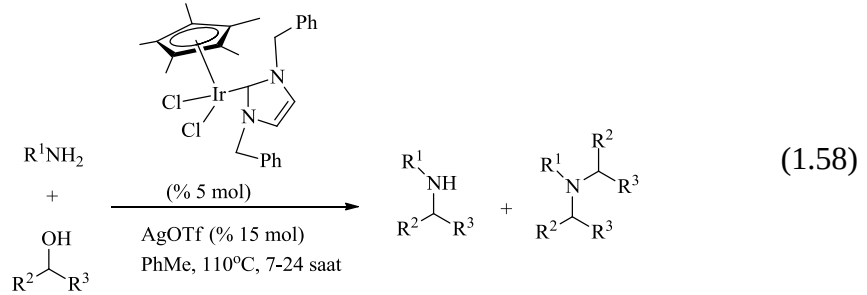
1.6.4 *N*-Heterosiklik karben kompleksleri ile aminlerin alkilasyonu.

Aminlerin alkoller ile alkilasyon reaksiyonlarında birçok geçiş-metal kompleksleri katalizör olarak kullanılmıştır. Son yıllarda *N*-heterosiklik karbenler (NHC'ler) organometalik kimyada homojen katalizlerin sentezlerinde fosfin ligandlarına alternatif olarak oldukça fazla kullanılmaktadır [131]. Aminlerin alkoller ile alkilasyon tepkimelerinde geçiş-metal-karben kompleksleri son birkaç yıldır kullanılmaya başlanmıştır.

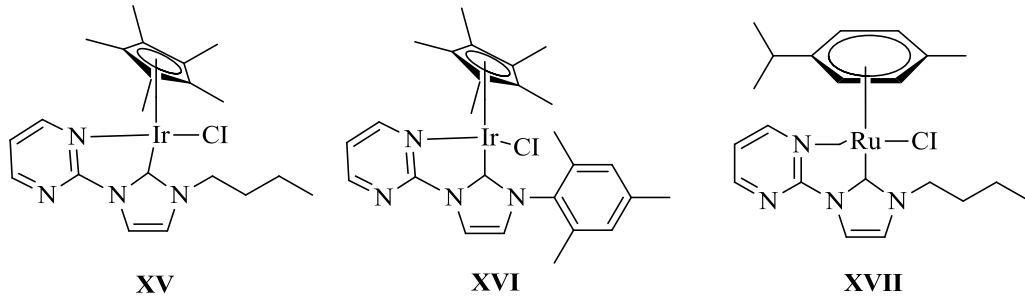
N-Heterosiklik karbenler homojen katalizde ilgi çekici ligantlardır. Anilinin primer alkollerle alkilasyonunda ilk uygulama örneği Ir-karben kompleksleriyle yapılmıştır [132]. Tepkime kuvvetli baz varlığında benzil alkol için iyi sonuçlar vermiştir (1.57).



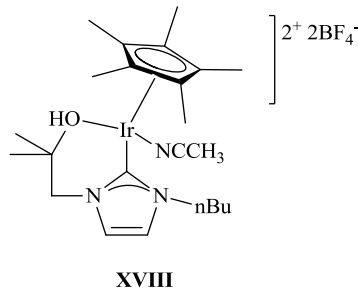
Benzer Ir-karben kompleksi primer aminlerin primer ve sekonder alkollerle ürün karışımı verir. AgOTf varlığında optimum şartlar elde edilmiştir (1.58) [133].



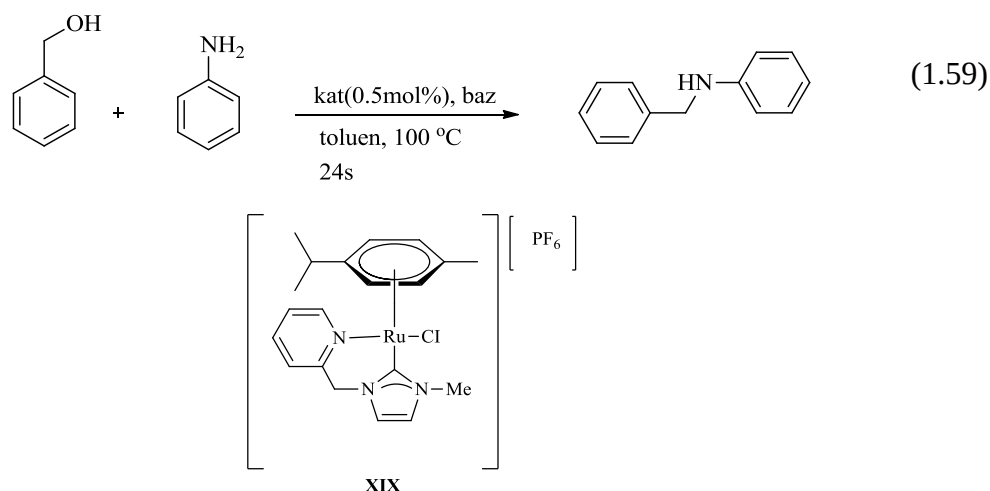
Christopher ve arkadaşları sentezledikleri pirimidin Ir(III) **XV**, **XVI** ve rutenyum(II) **XVII** komplekslerini aminlerin alkoller ile alkilasyon tepkimesinde kullanmışlardır (1.63). Katalitik tepkimede **XVI**, **XVI** iridyum komplekslerinin **XVII** rutenyum kompleksinden daha aktif olduğu görülmüştür [134].



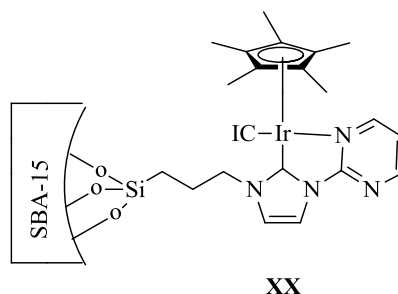
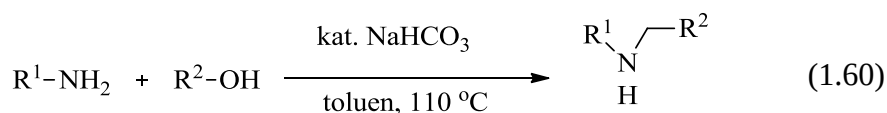
Belen ve arkadaşları hidroksi-, eter-, alkoksit grupları içeren *N*-heterosiklik karben iridyum komplekslerini sentezlemişler ve aminlerin alkoller ile alkilasyonunda katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Hidroksi grubu içeren iridyum-karben kompleksinin, **XVIII**, en yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [135].



Carmen ve arkadaşları optimum reaksiyon koşullarında anilin ve benzil alkolün rutenyum-NHC'ler ile katalitik tepkimesini incelemişler ve zayıf bazların (NaHCO_3 , K_2CO_3) etkili olmadığını, güçlü bazlarında (KO^tBu , KOH) alkilasyon tepkimesinde mükemmel sonuç verdiğini gözlemlemişlerdir (1.59). Sentezlenen rutenyum-NHC'lerden en yüksek katalitik aktiviteye gösteren kompleksin, **XIX**, olduğunu bulmuşlardır [136].



Wang ve arkadaşları silika destekli (SBA-15) $\text{CpIr}(\text{NHC})$ kompleksini, **XXIII**, sentezlemişler ve aminlerin alkolle ile alkilasyon tepkimelerinde kullanmışlardır. Sentezlenen silika destekli (SBA-15)-NHC kompleksinin ılımlı koşullarda birçok substratta etkili katalizör olduğu görülmüştür. Silika destekli iridyum katalizörünün anilin ve benzil alkol türevlerinin *N*-alkilasyon tepkimelerinde iyi bir katalizör olduğu görülmüştür (1.60). Silika destekli iridyum katalizörü kimyasal bir işlem gerektirmeden basit çözümlerde yıkanıp kolayca elde edilebilmiş ve katalitik sistemlerde on iki defa aktivitesini kaybetmeden katalizör olarak kullanılmıştır [137].



1.7 Çalışmanın Amacı

Çevre bilincinin artması ve hammadde kaynaklarının sınırlı oluşu yeşil teknolojiye yönelmeye neden olan katalizörlerin önemini artırmıştır. Kimyanın en önemli amaçlarından biri ucuz ve bol bulunan kimyasallardan yüksek verim ve seçicilikte istenilen yeni ürünleri elde etmektir. Bu nedenle seçiciliği yüksek, etkin ve yeni katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır.

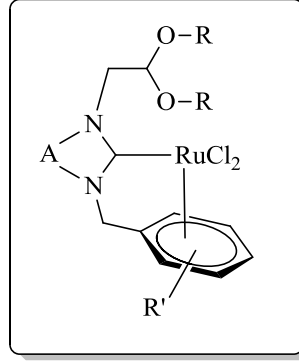
Son yıllarda, *N*-heterosiklik karbenler, organometalik kimyada homojen katalizör sentezi için kullanılan fosfin ligandlarına alternatif olarak oldukça fazla kullanılmaktadır. Kolay dissosiyasyon olmaları, havaya ve neme karşı hassas olmaları ve yüksek sıcaklıklarda P-C bağının kopması gibi nedenlerden dolayı fosfin ligantları inert ortamda çalışmayı zorunlu kılmıştır.

N-heterosiklik karben ligantlarının metal merkezinden kolay kolay dissosiyasyon olmamaları, güçlü σ -donör özellik göstermeleri, düşük toksiditeye sahip olmaları ve fosfin ligantlarına nazaran daha kolay sentezlenebilmeleri *N*-heterosiklik karben ligantlarını daha avantajlı kılmaktadır.

Amin bileşikleri organik kimyada biyolojik, medikal, tarımsal, boya ve polimer kimyası gibi önemli bir alana sahip olduklarından dolayı bu bileşiklerin sentez yöntemleri geniş bir araştırma konusu olmuştur. Aminler alkin yada alkenlerin hidroaminasyonu, aril halojenürlerin aminasyonu, karbonil kompleksleri ile redüktif aminasyon ve alkil halojenürler ile *N*-alkilasyon gibi klasik yöntemlerle sentezlenmektedir. Bu yöntemler çevreye zararlı halojenür türevlerinin kullanılması, başlangıç maddesi olarak pahalı aminlerin kullanılması, fazla miktarda atık tuz oluşması ve seçiciliğin düşük olması gibi dezavantajlara sahiptir. Bu yüzden daha etkili ve çevre dostu katalitik proseslerin geliştirilmesi önem taşımaktadır.

Son yıllarda amin sentezinde kullanılan hidrojen ototransfer yöntemi ilave hidrojen gerektirmediğinden, atmosfer basıncında ve özel düzenekler kullanılmadan gerçekleştirilmektedir. Ototransfer veya kendine hidrojen sağlayan sistemler olarak bilinen bu yöntem klasik yöntemlere göre daha ılımlı koşullar gerektirir. Seçicilik, maliyet, verim ve çevre koşulları göz önüne alındığında klasik yöntemlere göre birçok üstünlükleri vardır.

Hidrojen ototransferiyle aminlerin alkilasyonunda son birkaç yıl içinde çok az sayıda *N*-heterosiklik karben ligandı içeren katalizörler kullanılmıştır. Bu amaçla tez kapsamında yeni NHC ligantları ve bu ligantları içeren Ru-NHC kompleksleri, **XXIV**, sentezlenmiş ve sentezlenen bu komplekslerin *N*-alkilasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitesi incelenmiştir.



A = CH₂CH₂, o-C₆H₄

R = CH₃, CH₂CH₃

XXIV

2. MATERYAL VE YÖNTEM

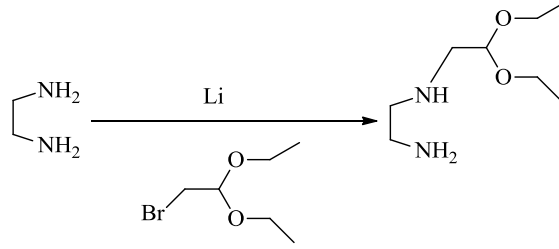
Sentezlenen bazı bileşikler havanın nemine ve oksijene karşı hassas olduklarından dolayı tüm deneyler inert atmosfer ortamında gerçekleştirildi ve tepkimelerde Schlenk tekniği kullanıldı. Tepkimelerde kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum uygulanıp ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldı ve daha sonra argon gazıyla dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı [138].

Tepkimelerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler; bromoasetaldehid dietilasetal, bromoasetaldehid dimetilasetal, benzil klorür, 3-metoksibenzil klorür, 4-(*tert*)-bütilbenzil bromür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür, 4-metilbenzil klorür, 3-metilbenzil klorür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 3,4,5-trimetoksibenzil klorür, 3,5-dimetilbenzil bromür, 2,3,4,5,6-pentaflorbenzil bromür, 3-(triflorometil)benzil bromür, sodyum hidrür, lityum, etilendiamin, *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal, toluen, etanol, *o*-fenilendiamin, formik asit, diklorometan, hekzan, dietil eter, tetrahidrofuran, *N,N*-dimetilformamit ve $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ bileşiği ise literatürde verilen yöntemlere göre sentezlendi [139].

NMR spektrumları Bruker Ultra Shield 300 MHz NMR'sinde İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda alındı. Çözücü ve olarak CDCl_3 , iç standart olarak TMS kullanıldı. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spektrum 100 spektrometresinde $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alındı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazıyla belirlendi. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System de kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0.32 mm, kolon dolgu büyüklüğü $0.25\text{ }\mu\text{m}$ ve sıcaklık aralığı $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar olan HP-5 kolonu ile, GC-MS analizleri Shimadzu GCMS-QP2010 Plus da HP-5 kolonu kullanılarak yapıldı.

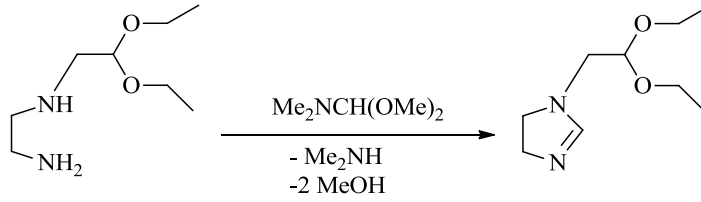
2.1 İmidazolidinyum Tuzlarının Sentezi

2.1.1 *N*-(2,2-dietoksietil)etilendiamin sentezi



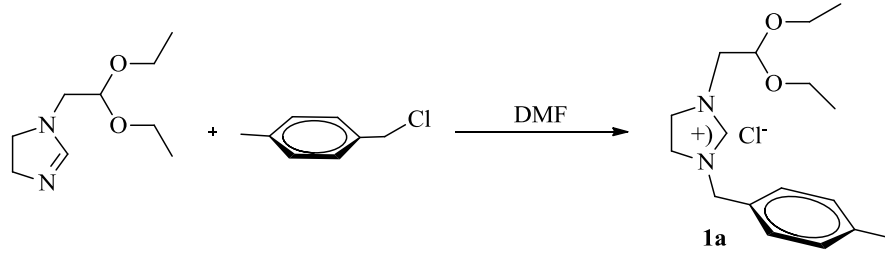
Havası ve nemi vakumda ısıtılarak alınan bir balona etilendiamin (50 mL) ilave edildi. Kum banyosunda yaklaşık 110 °C'ye kadar ısıtıldıktan sonra lityum (0.323 g / 46.5 mmol) kısımlar halinde eklendi. Gaz çıkışı bittikten sonra yavaşça bromoasetaldehidietilasetat (10.0 g / 50.8 mmol) ve toluen (30 mL) eklendi. Karışım bir gün 110 °C ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve oluşan lityum klorür süzüldü. Çözücüler vakumda uzaklaştırıldı ve ürün damıtıldı (135-137 °C / 0.01 mmHg). Verim: % 76.2 (6.24 g).

2.1.2 1-(2,2-Dietoksietil)imidazolin sentezi



N-(2,2-Dietoksietil)etilendiamin (6.24 g; 35.5 mmol) ve *N,N*-dimetilforfamid dimetilasetal (3.86 g; 32.4 mmol) karışımı iki saat su banyosu sıcaklığında, bir saat yağ banyosunda 120 °C'de ısıtılarak metil alkol ve dimetilaminin ayrılması sağlandı. Geride kalan sarı renkli yağimsı kısım vakum altında damıtılarak ürün elde edildi (110-120 °C / 0.01mmHg). Verim: % 90.7 (5.98 g).

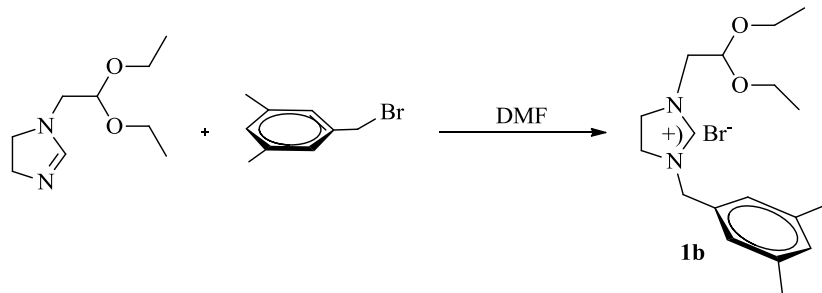
2.1.3 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-metilbenzil)imidazolidinyum klorür, 1a, sentezi



1-(2,2-Dietoksietil)imidazolin (1.5 g; 8.1 mmol) kurutulmuş DMF de (8 mL) çözüldükten sonra üzerine 4-metilbenzil klorür (1.14 g; 8.1 mmol) ilave edildi. Çözelti 60, 70 ve 90 °C birer gün karıştırıldı. Çözeltiye dietil eter (20 mL) eklenerek beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Ürün etil alkol / Et₂O karışımında (1:2) kristallendirildi.

Verim: % 89 (2.34 g); e.n.: 125-126°C, $\nu_{\text{CN}} = 1647\text{cm}^{-1}$. % Element analizi C₁₇H₂₇N₂O₂Cl: Hesaplanan: C, 62.47; H, 8.33; N, 8.57. Bulunan: C, 62.32; H, 7.99; N, 8.41.

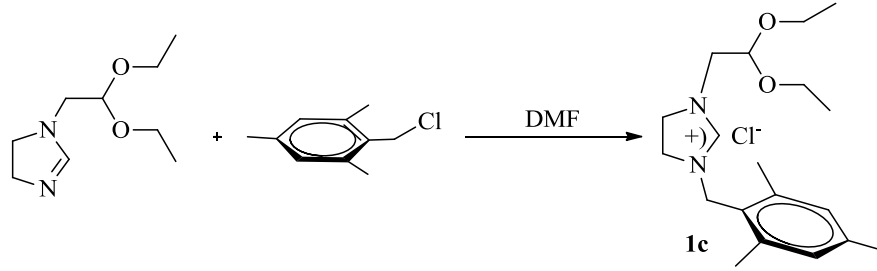
2.1.4 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolidinyum bromür, 1b, sentezi



1b Tuzu; 1-(2,2-Dietoksietil)imidazolin (1.5 g; 8.1 mmol) kurutulmuş DMF de (8 mL) çözüldükten sonra üzerine 3,5-dimetilbenzilbromür (1.6 g; 8.04 mmol) ilave edilerek **1a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 82 (2.54g), e.n.: 177-178°C, $\nu_{\text{CN}} = 1645\text{cm}^{-1}$. % Element analizi C₁₈H₂₉N₂O₂Br: Hesaplanan: C, 56.10; H, 7.59; N, 7.27. Bulunan: C, 56.32; H, 7.53; N, 7.31.

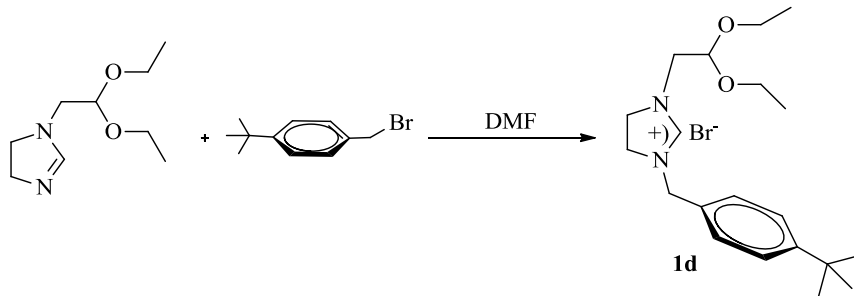
2.1.5 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidinyum klorür, 1c, sentezi



1c Tuzu; 1-(2,2-Dietoksietil)imidazolin (1.5 g; 8.1 mmol) kurutulmuş DMF de (8 mL) çözüldükten sonra üzerine 2,4,6-trimetilbenzilklorür (1.36 g; 8.1 mmol) ilave ilave edilerek **1a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 90 (2.57 g), e.n.: 149-150°C, $\nu_{\text{CN}} = 1652\text{cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$: Hesaplanan: C, 64.30; H, 8.80; N, 7.89. Bulunan: C, 64.39; H, 8.85; N, 7.83.

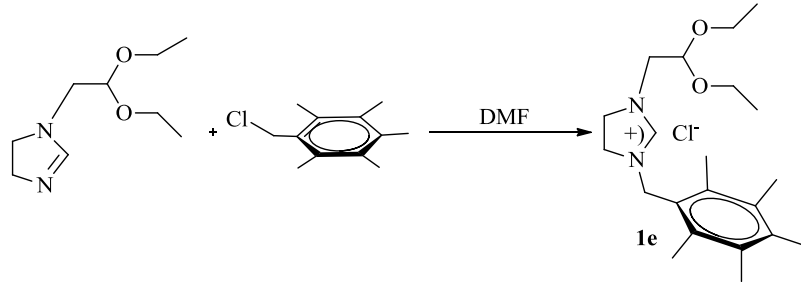
2.1.6 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-*t*-bütilbenzil)imidazolidinyum bromür, 1d, sentezi



1d Tuzu; 1-(2,2-Dietoksietil)imidazolin (1.5 g; 8.1 mmol) kurutulmuş DMF de (8 mL) çözüldükten sonra üzerine 4-*t*-bütilbenzylbromür (1.83 g; 8.06 mmol) ilave ilave edilerek **1a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 92 (3.08 g), e.n.: 132-133 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1652\text{cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$: Hesaplanan: C, 58.11; H, 8.05; N, 6.78. Bulunan: C, 58.12; H, 8.10; N, 6.80.

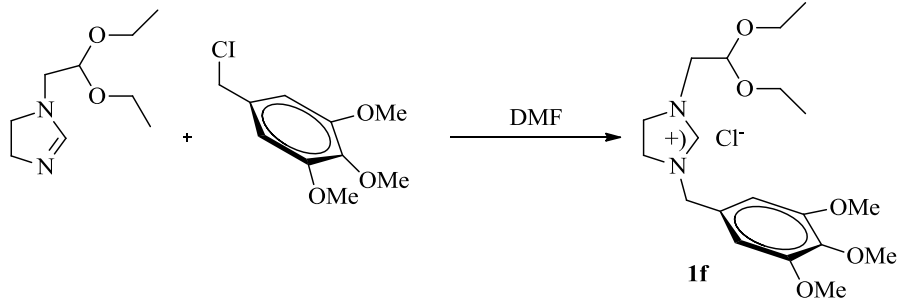
2.1.7 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolidinyum klorür, 1e, sentezi



1e Tuzu; 1-(2,2-Dietoksietil)imidazolin (1.5 g : 8.1 mmol) kurutulmuş DMF de (8 mL) çözüldükten sonra üzerine 2,3,4,5,6-pentametilbenzilklorür (1.59 g, 8.1 mmol) ilave ilave edilerek **1a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi

Verim: % 95 (2.95 g), e.n. : 132-133 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$: Hesaplanan: C, 65.86; H, 9.21; N, 7.31. Bulunan: C, 65.79; H, 9.33; N, 7.41.

2.1.8 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolidinyum klorür, 1f, sentezi

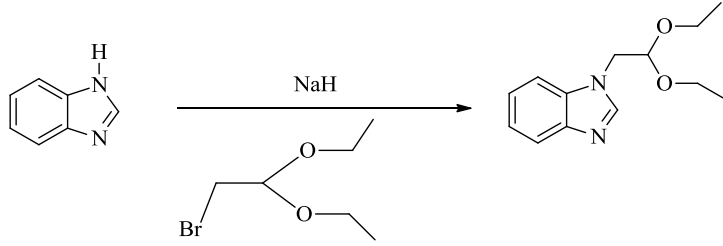


1f Tuzu; 1-(2,2-Dietoksietil)imidazolin (1.5 g; 8.1 mmol) kurutulmuş DMF de (8 mL) çözüldükten sonra üzerine 3,4,5,-trimetoksibenzilklorür (1.75 g; 8.1 mmol) ilave ilave edilerek **1a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 87 (2.84 g), e.n. : 149-150 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1654 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}$: Hesaplanan: C, 56.64; H, 7.76; N, 6.95. Bulunan: C, 56.61; H, 7.71; N, 6.91.

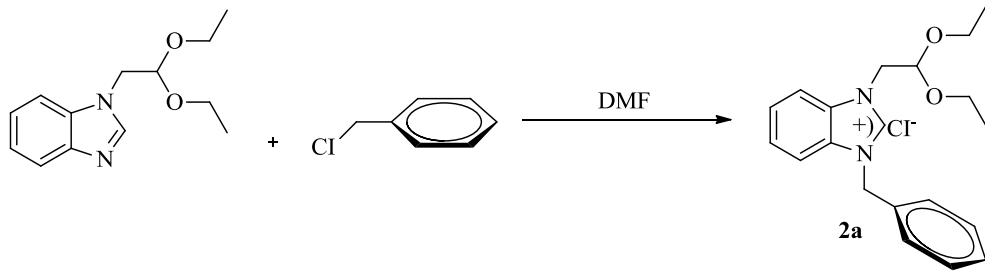
2.2 Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi

2.2.1 *N*-(2,2-dietoksietil)benzimidazol sentezi



Havası ve nemi uzaklaştırılan bir schlenke yağı hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (1.2 g / 50 mmol) eklendi. Üzerine THF (50 mL) ilave edildi ve çözelti oda sıcaklığında bir müddet karıştırıldı. Sonra benzimidazol (5.90 g / 50 mmol) ilave edildi. Gaz çıkışı bittikten sonra çözeltiye bromoasetaldehiddietilasetal (9.85 g / 49,7 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırılan çözelti daha sonra yağ banyosunda 3 gün reflux edildi. Daha sonra THF vakumla uzaklaştırılarak diklorometan (40 mL) ilave edildi. Çözelti filtreden süzildükten sonra DCM vakumla uzaklaştırıldı ve geriye kalan yağimsı sarı renkli madde damıtıldı (140-150 °C /0.01 mmHg). Verim: %72.7 (8.5 g)

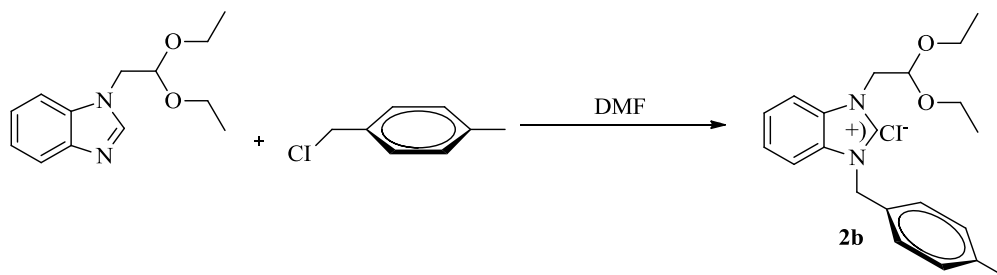
2.2.2 1-(2,2-Dietoksietil)-3-benzilbenzimidazolyum klorür, 2a, sentezi



N-(2,2-dietoksietil)benzimidazol (1.5 g; 6.41 mmol) DMF’de çözöldü ve üzerine benzil klorür (0.81 g; 6.42 mmol) ilave edildi. Çözelti 60 °C’de iki gün, 80 °C’de bir gün ve 90 °C’de 3 saat karıştırıldı. Çözeltiye dietil eter (15 mL) eklenerek beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzölüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Ürün etil alkol / Et₂O karışımında (1:2) kristallendirildi.

Verim: % 92 (2.12 g), e.n.: 160-161 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1558\text{cm}^{-1}$. % Element analizi C₂₀H₂₅N₂O₂Cl: Hesaplanan: C, 66.56; H, 6.98; N, 7.76. Bulunan: C, 66.03; H, 7.2; N, 7.01.

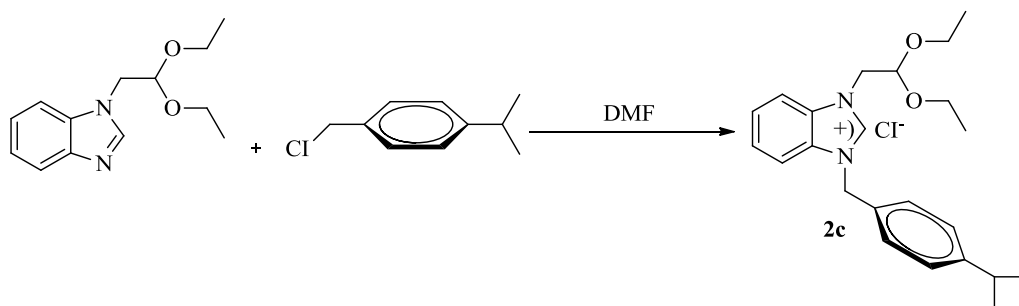
2.2.3 1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2b, sentezi



2b Tuzu; *N*-(2,2-dietoksietil)benzimidazol (1.5 g; 6.41 mmol) DMF’de çözüldü ve üzerine 4-metilbenzil klorür’ün (0.90 g; 6.41 mmol) etkileşiminden **2a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 89 (2.14 g), e.n.: 145-146 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1563 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$: Hesaplanan: C, 67.28; H, 7.26; N, 7.47. Bulunan: C, 67.32; H, 7.33; N, 7.41

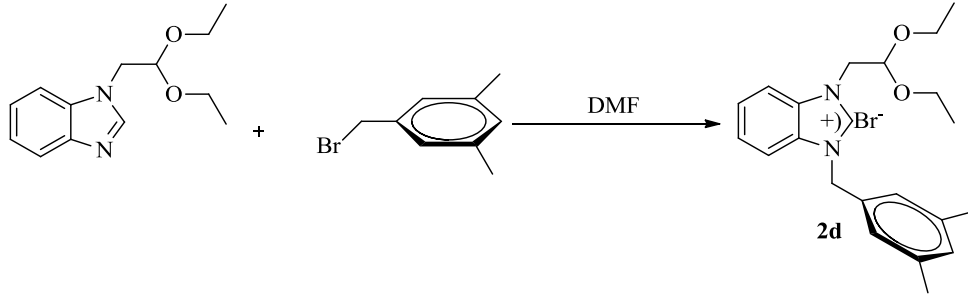
2.2.4 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-*i*-propilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2c, sentezi



2c Tuzu *N*-(2,2dietoksietil)benzimidazol (1.5 g/ 6.41 mmol) ve 4-*i*-propilbenzil klorür’ün (1.09 g / 6.44 mmol) etkileşiminden **2a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 85 (2.19 g), e.n.: 170-171 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1561 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$: Hesaplanan: C, 68.55; H, 7.75; N, 6.95. Bulunan: C, 68.53; H, 7.82; N, 7.01

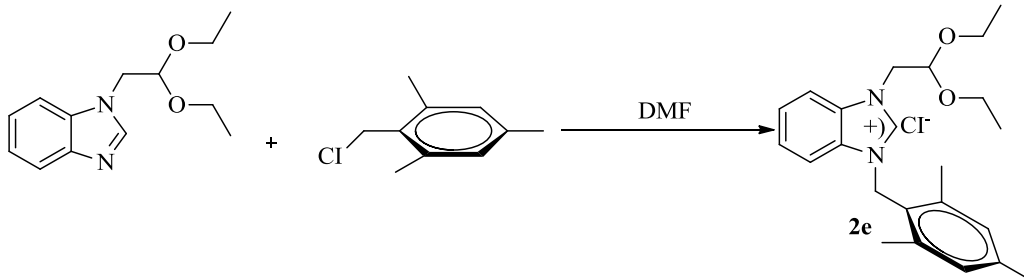
2.2.5 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazolyum bromür, 2d, sentezi



2d Tuzu *N*-(2,2dietoksietil)benzimidazol (1.5 g; 6.41 mmol) ve 3,5-dimetilbenzil bromür'ün (1.28 g; 6.43 mmol) etkileşiminden **2a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 88 (2.44 g), e.n.: 217-218 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1561 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$: Hesaplanan: C, 60.97; H, 6.69; N, 6.47. Bulunan: C, 60.93; H, 6.72; N, 6.54.

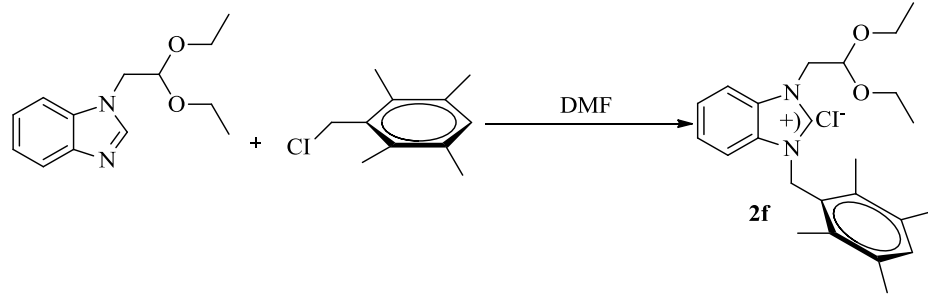
2.2.6 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2e, sentezi



2e Tuzu *N*-(2,2dietoksietil)benzimidazol (1.5 g/ 6.41 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorür'ün (1.08 g / 6.41 mmol) etkileşiminden **2a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 83 (2.14 g), e.n.: 172-173 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1560 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$: Hesaplanan: C, 68.55; H, 7.75; N, 6.95. Bulunan: C, 68.49; H, 7.80; N, 7.03.

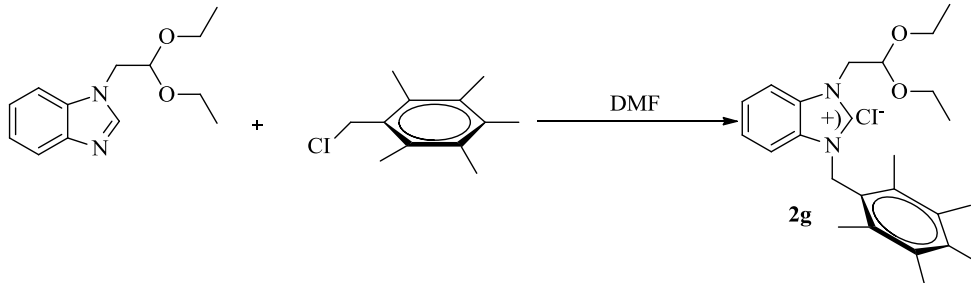
2.2.7 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2f, sentezi



2f Tuzu *N*-(2,2dietoksietil)benzimidazol (1.5 g/ 6.41 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorür'ün (1.17 g / 6.40 mmol) etkileşiminden **2a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 88 (2.45 g), e.n.: 146-147 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1562\text{cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$: Hesaplanan: C, 69.13; H, 7.98; N, 6.72. Bulunan: C, 69.03; H, 8.01; N, 6.82

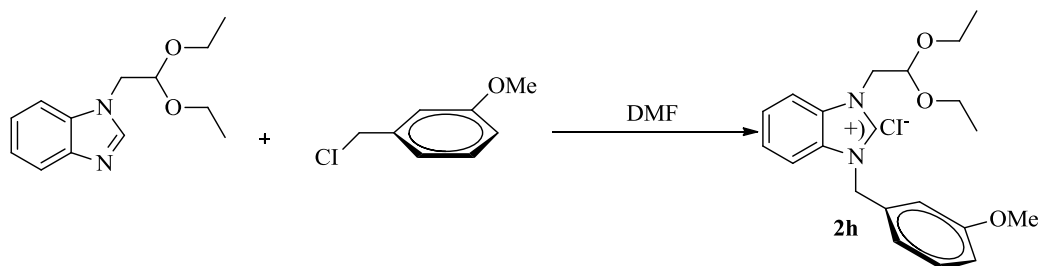
2.2.8 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2g, sentezi



2g Tuzu *N*-(2,2dietoksietil)benzimidazol (1.5 g; 6.41 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorür'ün (1.26 g; 6.41 mmol) etkileşiminden **2a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi.

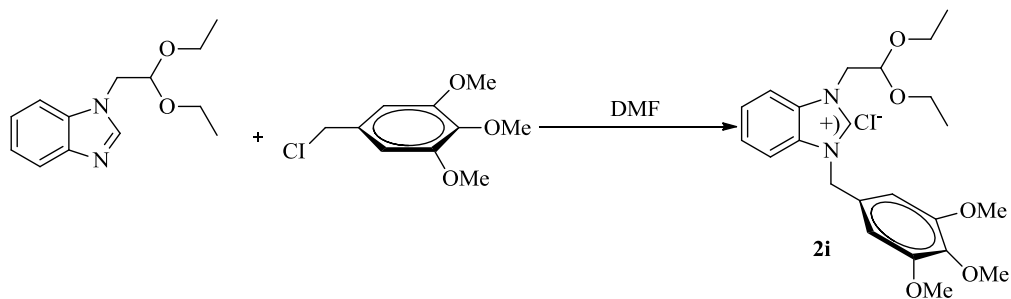
Verim: % 81 (2.24 g), e.n.: 120-121 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1559\text{cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$: Hesaplanan: C, 69.67; H, 8.18; N, 6.50. Bulunan: C, 69.73; H, 8.20; N, 6.58.

2.2.9 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 2h, sentezi



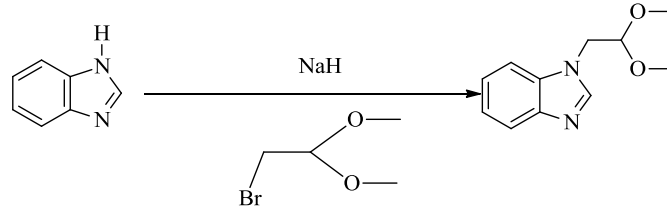
2h Tuzu *N*-(2,2dietoksietil)benzimidazol (1.5 g; 6.41 mmol) ve 4-metoksibenzil klorür'ün (1.01 g; 6.45 mmol) etkileşiminden **2a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 73 (2.04 g), e.n.: 155-157 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1602\text{cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$: Hesaplanan: C, 64.53; H, 6.92; N, 7.17. Bulunan: C, 64.57; H, 6.96; N, 7.21.

2.2.10 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 2i, sentezi



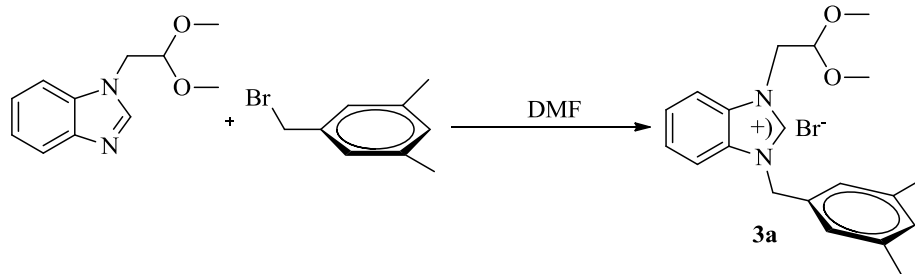
2i Tuzu *N*-(2,2dietoksietil)benzimidazol (1.5 g; 6.41 mmol) ve 3,4,5-trimetoksibenzil klorür'ün (1.39 g; 6.43 mmol) etkileşiminden **2a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 77 (2.22 g), e.n.: 181-182 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1455\text{cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}$: Hesaplanan: C, 61.26; H, 6.93; N, 6.21. Bulunan: C, 61.13; H, 7.01; N, 6.31

2.2.11 *N*-(2,2-dietoksietil)benzimidazol sentezi



Havası ve nemi uzaklaştırılan bir schlenke yağı hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (1.18 g; 49 mmol) eklendi. Üzerine THF (50 mL) ilave edildi ve çözelti oda sıcaklığında bir müddet karıştırıldı. Sonra benzimidazol (5.80 g; 49 mmol) yavaşça ilave edildi. Çözeltiye bromoasetaldehitdimetilasetal (8.3 g; 49mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırılan çözelti daha sonra yağ banyosunda iki gün refluks edildi. Daha sonra THF vakumda uzaklaştırılarak diklorometan (20 mL) ilave edildi. Çözelti filtreden süzüldü. Ürün DCM / Et₂O karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 73.7 (7.46 g).

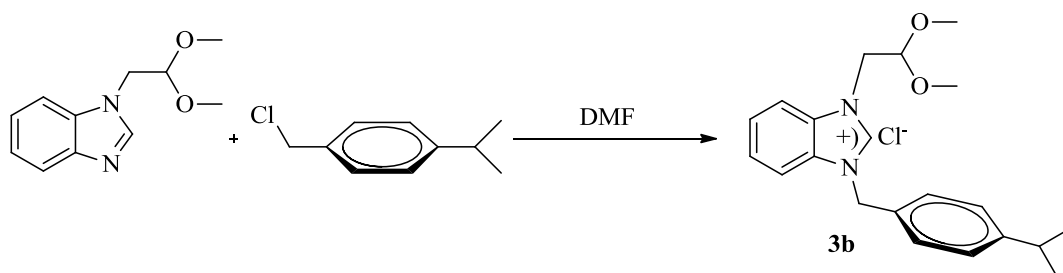
2.2.12 1-(2,2-Dimetoksi)-3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazolyum bromür, 3a, sentezi



N-(2,2-Dietoksietil)benzimidazol (1.5 g; 7.28 mmol) DMF'de çözüldü ve üzerine 3,5-dimetilbenzil bromür (1.45 g; 7.30 mmol) ilave edildi. Çözelti 60 °C'de bir gün, 80 °C'de iki gün ve 90 °C 3 saat karıştırıldı. Çözeltiye dietil eter (15 mL) eklenerek beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Ürün etil alkol / Et₂O karışımında (1:2) kristallendirildi.

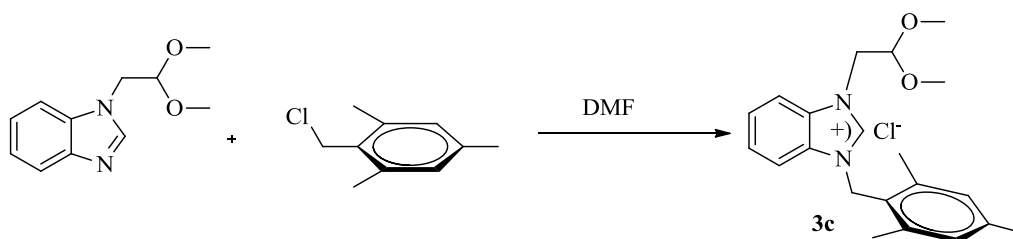
Verim: % 90 (2.65 g), e.n.: 188-189 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1566 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi C₂₀H₂₅N₂O₂Br: Hesaplanan: C, 59.25; H, 6.17; N, 6.91. Bulunan: C, 59.28; H, 6.18; N, 6.94.

2.2.13 1-(2,2-Dimetoksietil)-3-(4-*i*-propilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3b, sentezi



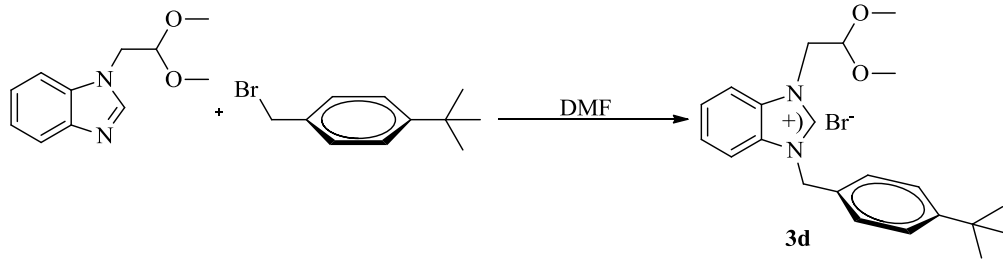
3b Tuzu; *N*-(2,2-dietoksietil)benzimidazol (1.5 g; 7.28 mmol) ve 4-*i*-propilbenzil klorür'ün (1.23 g; 7.28 mmol) etkileşimden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 87 (2.37 g), e.n.: 149-150 °C, $\nu_{\text{CN}}=1560\text{cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$: Hesaplanan: C, 67.46; H, 7.01; N, 7.49. Bulunan: C, 67.53; H, 7.08; N, 7.41

2.2.14 1-(2,2-dimetoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3c, sentezi



3c Tuzu *N*-(2,2dimetoksietil)benzimidazol (1.5 g; 7.28 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorür'ün (1.23 g; 7.30 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 87 (2.37 g), e.n.: 183-184 °C, $\nu_{\text{CN}}=1557\text{cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$: Hesaplanan: C, 67.28; H, 7.26; N, 7.47. Bulunan: C, 67.49; H, 7.29; N, 7.23.

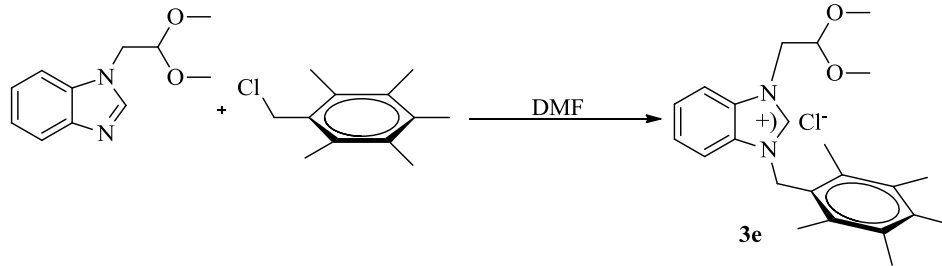
2.2.15 1-(2,2-Dimetoksietil)-3-(4-*t*-bütilbenzil)benzimidazolyum bromür, 3d, sentezi



3d Tuzu *N*-(2,2dimetoksietil)benzimidazol (1.5 g; 7.28 mmol) ve 4-*t*-bütilbenzil bromür'ün (1.66 g; 7.29 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 85 (2.68 g), e.n.: 157-158 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1557\text{cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$: Hesaplanan: C, 58.83; H, 6.91; N, 6.86. Bulunan: C, 58.73; H, 6.98; N, 6.81.

2.2.16 1-(2,2-Dimetoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3e, sentezi

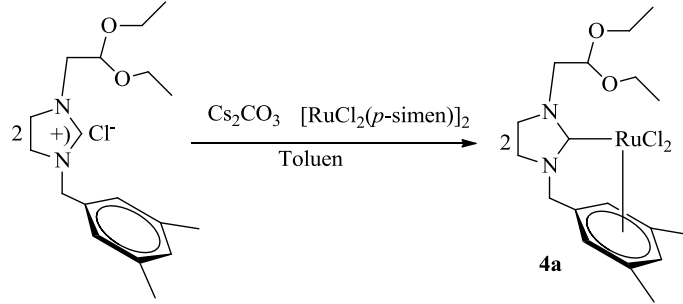


3e Tuzu *N*-(2,2dimetoksietil)benzimidazol (1.5 g 7.28 mmol) ve 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür'ün (1.43 g 7.28 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 87 (2.54 g), e.n.: 174-175 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1554\text{cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$: Hesaplanan: C, 65.55; H, 7.75; N, 6.95. Bulunan: C, 69.62; H, 7.82; N, 6.87

2.3 Ru-İmidazolin Komplekslerinin Sentezi

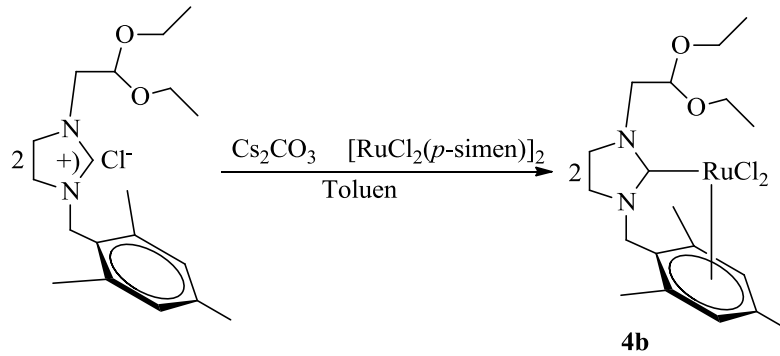
2.3.1 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden]rutenyum(II), 4a, sentezi



1-(2,2-Dietoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolidinyum bromür tuzu (0.40 g; 1.03 mmol), Cs_2CO_3 (0.34g; 1.03 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.52 mmol; 0.32 g) ve moleküler elek schlenk içerisinde kurutuldu. Üzerine kuru toluen (25 mL) eklenip, 60 °C 12 saat, 90 °C bir gün ve 115 °C 3 saat ısıtıldı. Toluene vakumda çekildikten sonra üzerine DCM eklendi ve filtreden süzüldü. DCM yaklaşık 10 mL kalana kadar vakumda uzaklaştırıldı, üzerine hekzan (20mL) eklendi. Ürün diklormetan/hegzan (1:2) çözgen karışımında kristallendirildi.

Verim: % 65 (0.32 g), e.n.: 263-264 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1509\text{cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuCl}_2$: Hesaplanan: C, 45.28; H, 6.12; N, 5.87. Bulunan: C, 45.32; H, 6.23; N, 5.71.

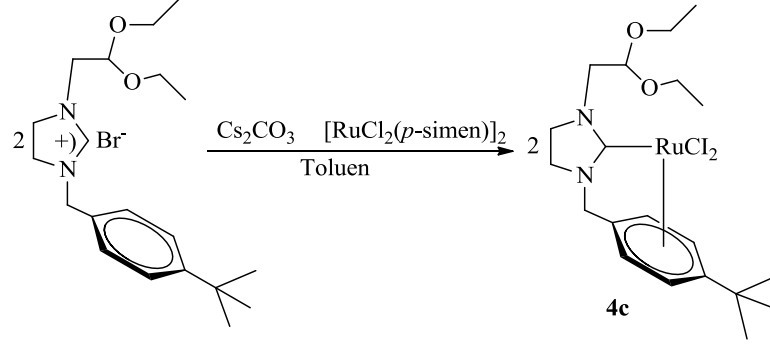
2.3.2 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden]rutenyum(II), 4b, sentezi



4b Bileşiği; 1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidinyum klorür'ün (0.36 g; 1.03 mmol), Cs_2CO_3 (0.34 g; 1.03 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.32 g; 0.52 mmol) ve moleküler elek ile etkileşiminden **4a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 69 (0.348 g), e.n.: 194-195 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1511 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuCl}_2$: Hesaplanan: C, 46.44; H, 6.36; N, 5.70. Bulunan: C, 46.49; H, 6.40; N, 5.63.

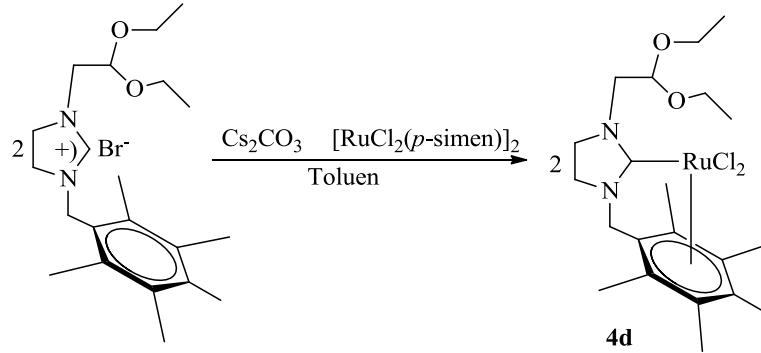
2.3.3 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-*t*-bütilbenzil)imidazolidin-2-iliden]rutenyum(II), 4c, sentezi



4c Bileşiği; 1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-*t*-bütilbenzil)imidazolidinyum klorür'ün (0.43 g; 1.03 mmol), Cs_2CO_3 (0.34 g; 1.03 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.32 g; 0.52 mmol) ve moleküler elek ile etkileşiminden **4a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 70 (0.36 g), e.n.: 221-222 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1514 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuCl}_2$: Hesaplanan: C, 47.52; H, 6.58; N, 5.54. Bulunan: C, 47.58; H, 5.63; N, 5.41.

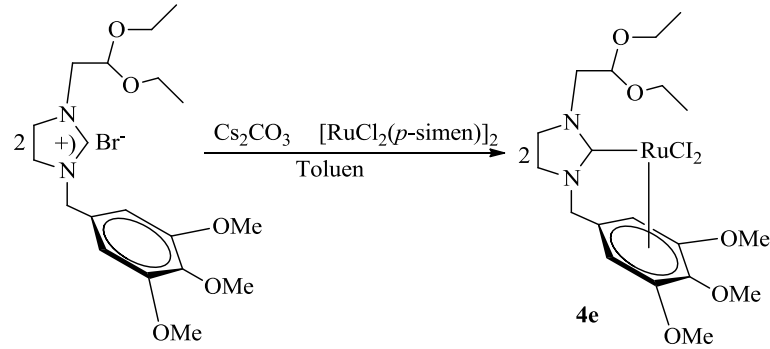
2.3.4 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolidin-2-iliden]rutenyum(II), 4d, sentezi



4d Bileşiği; 1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolidinyum klorür'ün (0.40 g; 1.04 mmol), Cs_2CO_3 (0.34 g; 1.03 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.32 g; 0.52 mmol) ve moleküler elek ile etkileşiminden **4a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 81 (0.37 g), e.n.: 213-214 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1507 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuCl}_2$: Hesaplanan: C, 48.55; H, 6.79; N, 5.39. Bulunan: C, 48.52; H, 6.81; N, 5.41.

2.3.5 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolidin-2-iliden]rutenyum(II), 4e, sentezi

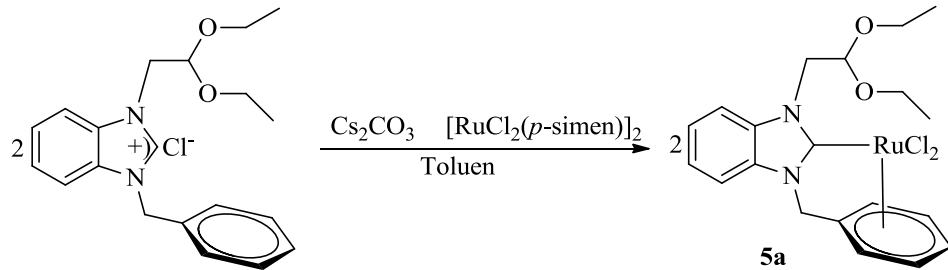


4e Bileşiği; 1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolidinyum klorür'ün (0.42 g / 1.03 mmol), Cs₂CO₃(0.34 g; 1.03 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.32 g; 0.52 mmol) ve moleküler elek ile etkileşiminden **4a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 77 (0.43 g), e.n.: 250 °C (bozunma sıcaklığı), $\nu_{\text{CN}} = 1507\text{cm}^{-1}$. % Element analizi C₁₉H₃₁N₂O₅RuCl₂: Hesaplanan: C, 42.30; H, 5.79; N, 5.19. Bulunan: C, 42.33; H, 5.85; N, 5.21.

2.4 Rutenyum-benzimidazolin Komplekslerinin Sentezi

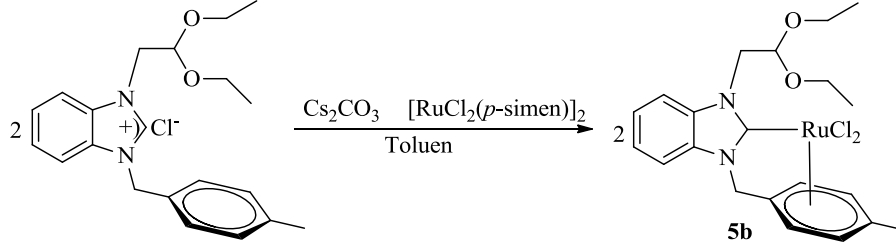
2.4.1 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(benzil)benzimidazol-2iliden]rutenyum(II), 5a, sentezi



1-(2,2-Dietoksietil)-3-(benzil)benzimidazolyum klorür tuzu(0.37 g; 1.03 mmol), Cs₂CO₃ (0.34g; 1.03 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.52 mmol; 0.32 g) ve moleküler elek schlenk içerisinde kurutuldu. Üzerine kuru toluen (25 mL) eklenip, 60 °C 12 saat, 90 °C bir gün ve 115 °C 3 saat ısıtıldı. Toluene vakumda çekildikten sonra üzerine DCM eklendi ve filtreden süzüldü. DCM yaklaşık 10 mL kalana kadar vakumda uzaklaştırıldı, üzerine hekzan (20 mL) eklendi. Ürün diklormetan/hekzan (1:2) çözgen karışımında kristallendirildi.

Verim: % 78 (0.40 g), e.n.: 250 °C (bozunma sıcaklığı), $\nu_{\text{CN}} = 1401 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuCl}_2$: Hesaplanan: C, 48.39; H, 7.87; N, 5.64. Bulunan: C, 48.32; H, 7.83; N, 5.71.

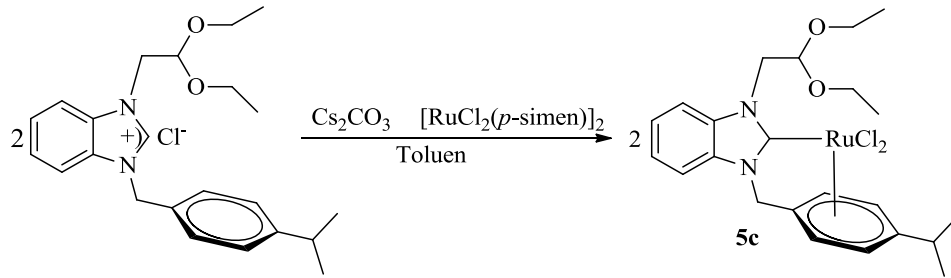
2.4.2 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5b, sentezi



5b Bileşiği; 1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür'ün (0.39 g; 1.03 mmol), Cs_2CO_3 (0.34 g; 1.03 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.32 g; 0.52 mmol) ve moleküler elek ile etkileşiminden **5a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 75 (0.39 g), e.n.: 230 °C (bozunma sıcaklığı), $\nu_{\text{CN}} = 1402 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuCl}_2$: Hesaplanan: C, 49.92; H, 5.13; N, 5.49. Bulunan: C, 49.89; H, 5.23; N, 5.45.

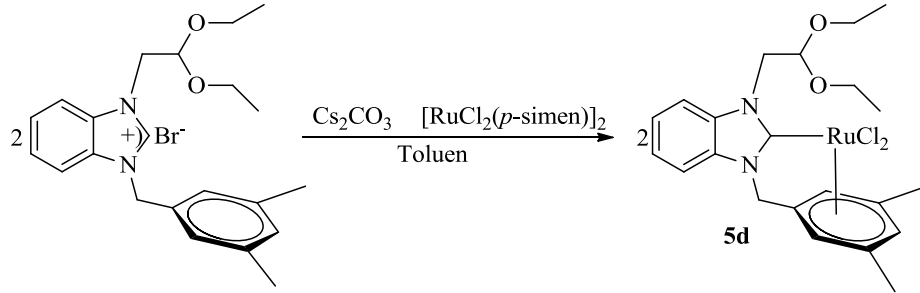
2.4.3 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-*i*-propilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5c, sentezi



5c Bileşiği; 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür'ün (0.39 g; 1.03 mmol), Cs_2CO_3 (0.34 g; 1.03 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.32 g; 0.52 mmol) ve moleküler elek ile etkileşiminden **5a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 81 (0.44 g), e.n.: 280 °C (bozunma sıcaklığı), $\nu_{\text{CN}} = 1401 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuCl}_2$: Hesaplanan: C, 51.30; H, 5.62; N, 5.20. Bulunan: C, 51.19; H, 5.68; N, 5.25.

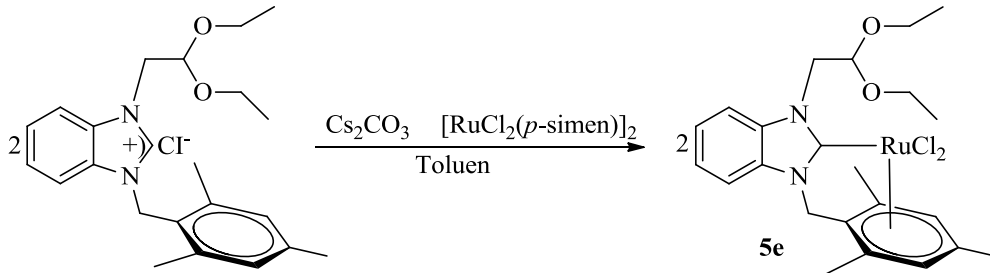
2.4.4 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5d, sentezi



5d Bileşiği; 1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazolyum bromür'ün (0.45 g; 1.03 mmol), Cs₂CO₃(0.34 g; 1.03 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.32 g; 0.52 mmol) ve moleküler elek ile etkileşiminden **5a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 70 (0.38 g), e.n.: 266-267 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1399\text{cm}^{-1}$. % Element analizi C₂₂H₂₉N₂O₂RuCl₂: Hesaplanan: C, 50.29; H, 5.52; N, 5.33. Bulunan: C, 50.35; H, 5.59; N, 5.38.

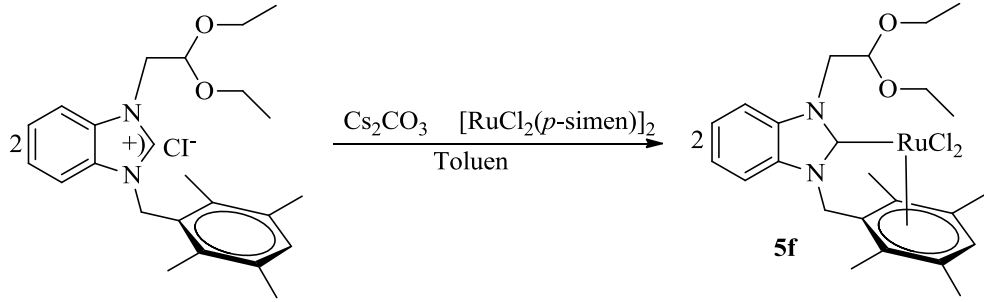
2.4.5 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5e, sentezi



5e Bileşiği; 1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür'ün (0.41 g / 1.03 mmol), Cs₂CO₃(0.34 g / 1.03 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.32 g / 0.52 mmol) ve moleküler elek ile etkileşiminden **5a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 73 (0.41 g), e.n.: 255-256 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1404\text{cm}^{-1}$. % Element analizi C₂₃H₃₁N₂O₂RuCl₂: Hesaplanan: C, 51.30; H, 5.62; N, 5.20. Bulunan: C, 51.25; H, 5.69; N, 5.29.

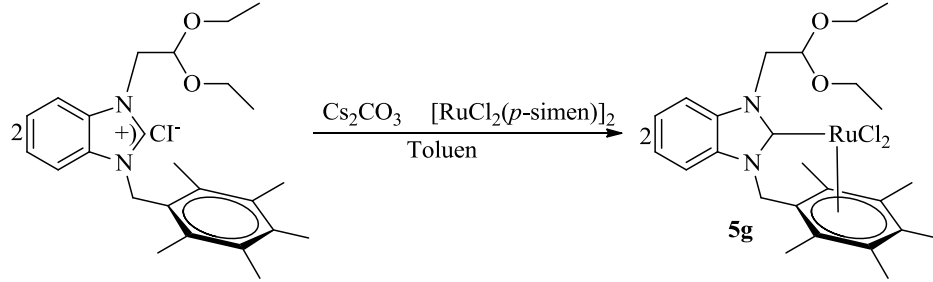
2.4.6 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5f, sentezi



5f Bileşiği; 1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür'ün (0.43 g 1.03 mmol), Cs₂CO₃(0.34 g 1.03 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.32 g 0.52 mmol) ve moleküler elek ile etkileşiminden **5a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 74 (0.42 g), e.n.: 295-296 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1401\text{cm}^{-1}$. % Element analizi C₂₄H₃₂N₂O₂RuCl₂: Hesaplanan: C, 52.17; H, 5.84; N, 5.07. Bulunan: C, 52.19; H, 5.93; N, 5.12.

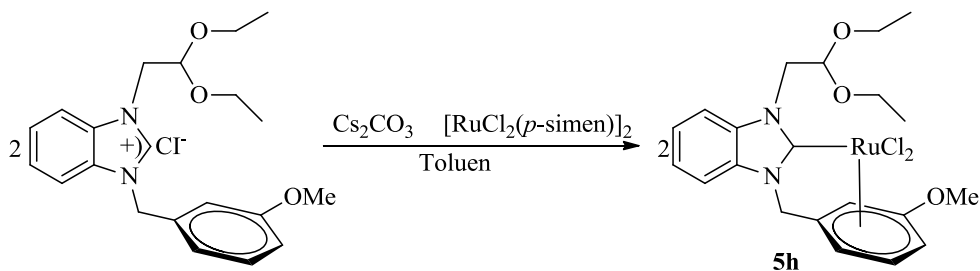
2.4.7 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5g, sentezi



5g Bileşiği; 1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür'ün (0.44 g; 1.03 mmol), Cs₂CO₃(0.34 g; 1.03 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.32 g; 0.52 mmol) ve moleküler elek ile etkileşiminden **5a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 82 (0.46 g), e.n.: 253-254 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1401\text{cm}^{-1}$. % Element analizi C₂₅H₃₄N₂O₂RuCl₂: Hesaplanan: C, 53.00; H, 6.05; N, 4.94. Bulunan: C, 53.11; H, 6.12; N, 5.01

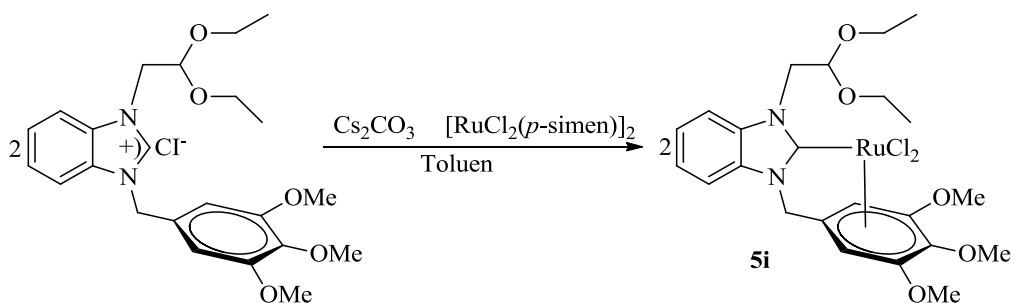
2.4.8 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5h, sentezi



5h Bileşiği; 1-(2,2-dietoksietil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür'ün (0.45 g / 1.03 mmol), Cs_2CO_3 (0.34 g / 1.03 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.32 g / 0.52 mmol) ve moleküler elek ile etkileşiminden **5a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 67 (0.36 g), e.n.: 176-177 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1519 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{RuCl}_2$: Hesaplanan: C, 47.91; H, 4.94; N, 5.32. Bulunan: C, 47.98; H, 4.96; N, 5.37.

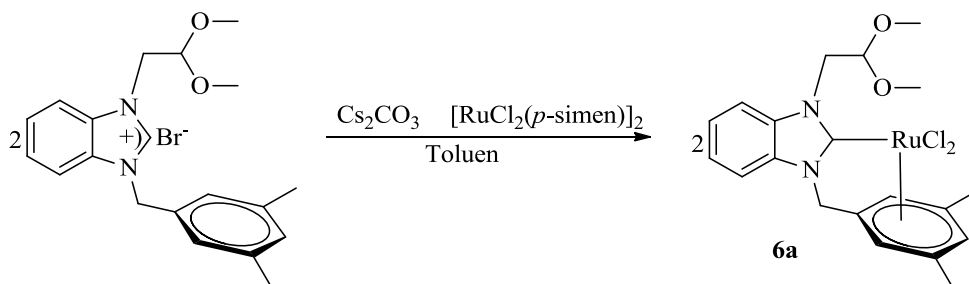
2.4.9 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 5i, sentezi



5i Bileşiği; 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür'ün (0.46 g; 1.02 mmol), Cs_2CO_3 (0.34 g; 1.03 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.32 g; 0.52 mmol) ve moleküler elek ile etkileşiminden **5a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 72 (0.43 g), e.n.: 167-168 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1399 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5\text{RuCl}_2$: Hesaplanan: C, 47.10; H, 5.16; N, 4.78. Bulunan: C, 47.19; H, 5.23; N, 5.75.

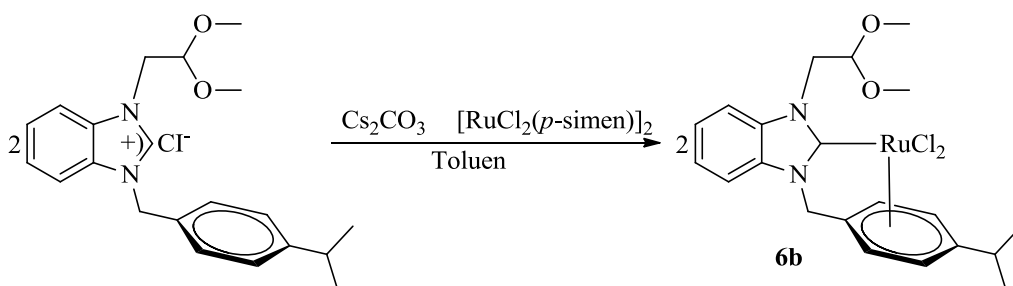
2.4.10 Dikloro-[1-(2,2-dimetoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 6a, sentezi



6a Bileşiği; 1-(2,2-Dimetoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazolyum bromür'ün (0.41 g / 1.01 mmol), Cs_2CO_3 (0.34 g / 1.03 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.32 g / 0.52 mmol) ve moleküler elek ile etkileşiminden **5a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 70 (0.35 g), e.n.: 254-256 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1401\text{cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuCl}_2$: Hesaplanan: C, 48.29; H, 5.07; N, 5.63. Bulunan: C, 48.23; H, 5.01; N, 5.68.

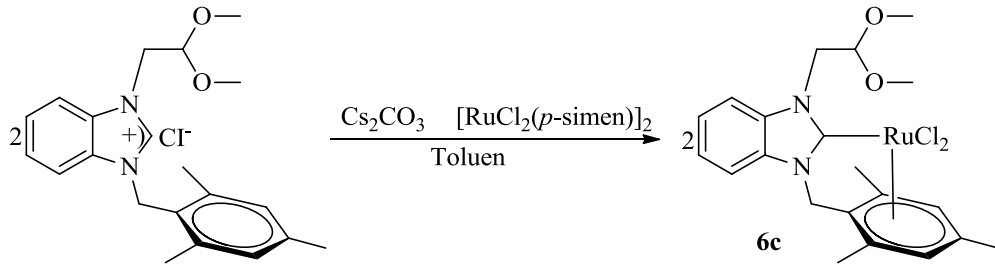
2.4.11 Dikloro-[1-(2,2-dimetoksietil)-3-(4-*i*-propilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 6b, sentezi



6b Bileşiği; 1-(2,2-dimetoksietil)-3-(4-*i*-propilbenzil)benzimidazolyum klorür'ün (0.39 g; 1.03 mmol), Cs_2CO_3 (0.34 g; 1.03 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.32 g; 0.52 mmol) ve moleküler elek ile etkileşiminden **5a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 78 (0.41 g), e.n.: 276-2278 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1401\text{cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuCl}_2$: Hesaplanan: C, 49.42; H, 5.13; N, 5.49. Bulunan: C, 49.52; H, 5.18; N, 5.51.

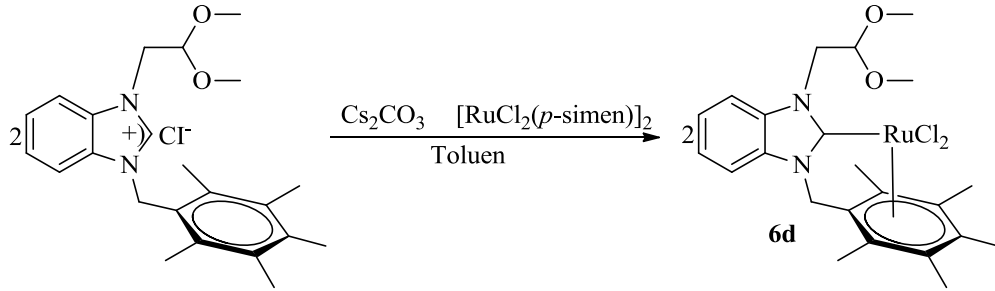
2.4.12 Dikloro-[1-(2,2-dimetoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 6c, sentezi



6c Bileşiği; 1-(2,2-dimetoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür'ün (0.38 g; 1.03 mmol), Cs₂CO₃ (0.34 g; 1.03 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.32 g; 0.52 mmol) ve moleküler elek ile etkileşiminden **5a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 72 (0.38 g), e.n.: 280 °C (bozunma sıcaklığı), $\nu_{\text{CN}} = 1401 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi C₂₁H₂₆N₂O₂RuCl₂: Hesaplanan: C, 49.32; H, 5.32; N, 5.48. Bulunan: C, 49.25; H, 5.29; N, 5.49.

2.4.13 Dikloro-[1-(2,2-dimetoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] rutenyum(II), 6d, sentezi

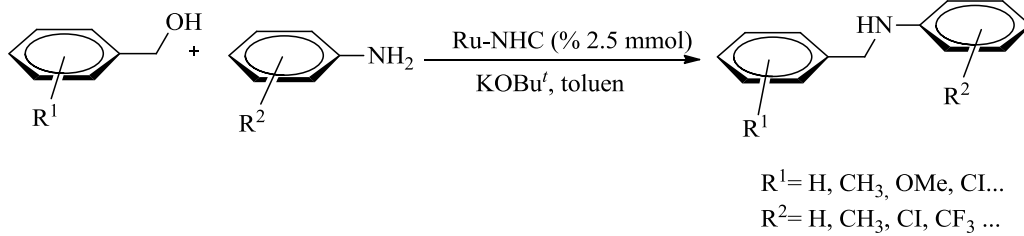


6d Bileşiği; 1-(2,2-dimetoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür'ün (0.45 g; 1.12 mmol), Cs₂CO₃ (0.36 g; 1.12 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.34 g; 0.56 mmol) ve moleküler elek ile etkileşiminden **5a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: % 82 (0.49 g), e.n.: 264-265 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1402 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi C₂₃H₃₀N₂O₂RuCl₂: Hesaplanan: C, 49.32; H, 5.32; N, 5.48. Bulunan: C, 49.29; H, 5.37; N, 5.51.

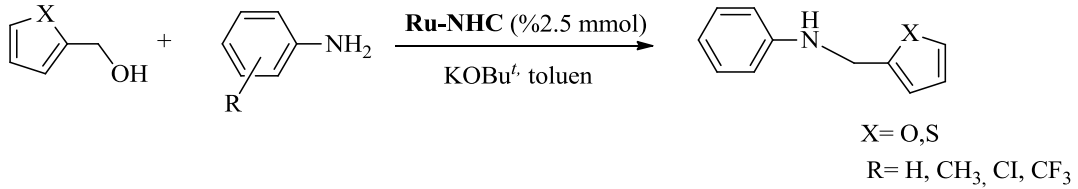
2.5 Ru-NHC Kompleksleri Katalizörlüğünde Aminlerin N-alkilasyonu

2.5.1 Benzil alkoller ile anilin türevlerinin alkilasyonu



Sentezlenen imidazolidin ve benzimidazolin rutenyum kompleksleri anilin türevlerinin benzil alkol türevleri ile alkillenmesinde katalizör olarak kullanıldı. Ru-NHC kompleksleri (0.025 mmol), alkol ve anilin türevleri (1 mmol), KOBu^t (0.05 mmol), tolueen(3 mL) argon gazı altında schlenk içerisine eklenip 120-150 °C de 15-24 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda karışım silika üzerinde süzöldü. Ürün GC ve GC-MS ile belirlendi.

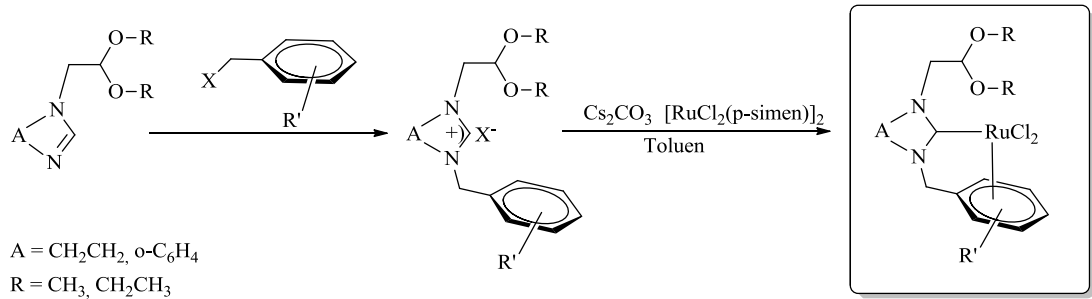
2.5.2 Heteroaromatik alkollerle anilin türevlerinin alkilasyonu



Sentezlenen imidazolidin ve benzimidazolin rutenyum kompleksleri anilin türevlerinin heteroatomik alkollerle alkillenmesinde katalizör olarak kullanıldı. Ru-NHC kompleksleri (0.01 mmol), alkol ve anilin türevleri (1 mmol), KOBu^t (0.05 mmol), tolueen(3 mL) argon gazı altında schlenk içerisine eklenip 120-150 °C de 15-24 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda karışım silika üzerinde süzöldü. Ürün GC ve GC-MS ile belirlendi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Birinci bölümde *N*-heterosiklik karbenler, metal-NHC komplekslerinin sentezi ve bu komplekslerin uygulama alanı hakkında bilgi verilmiştir. Tez kapsamında bu uygulama alanlarından biri olan aminlerin *N*-alkilasyonu tepkimeleri incelendi. Bu amaçla yeni azolyum tuzları sentezlendi. Sentezlenen azolyum tuzları uygun rutenyum bileşikleri ile etkileştirilerek Ru-NHC kompleksleri hazırlandı (Şema 3.1).



Şema 3.1 Sentezlenen azolyum tuzlarının ve Ru-NHC komplekslerinin genel gösterimi.

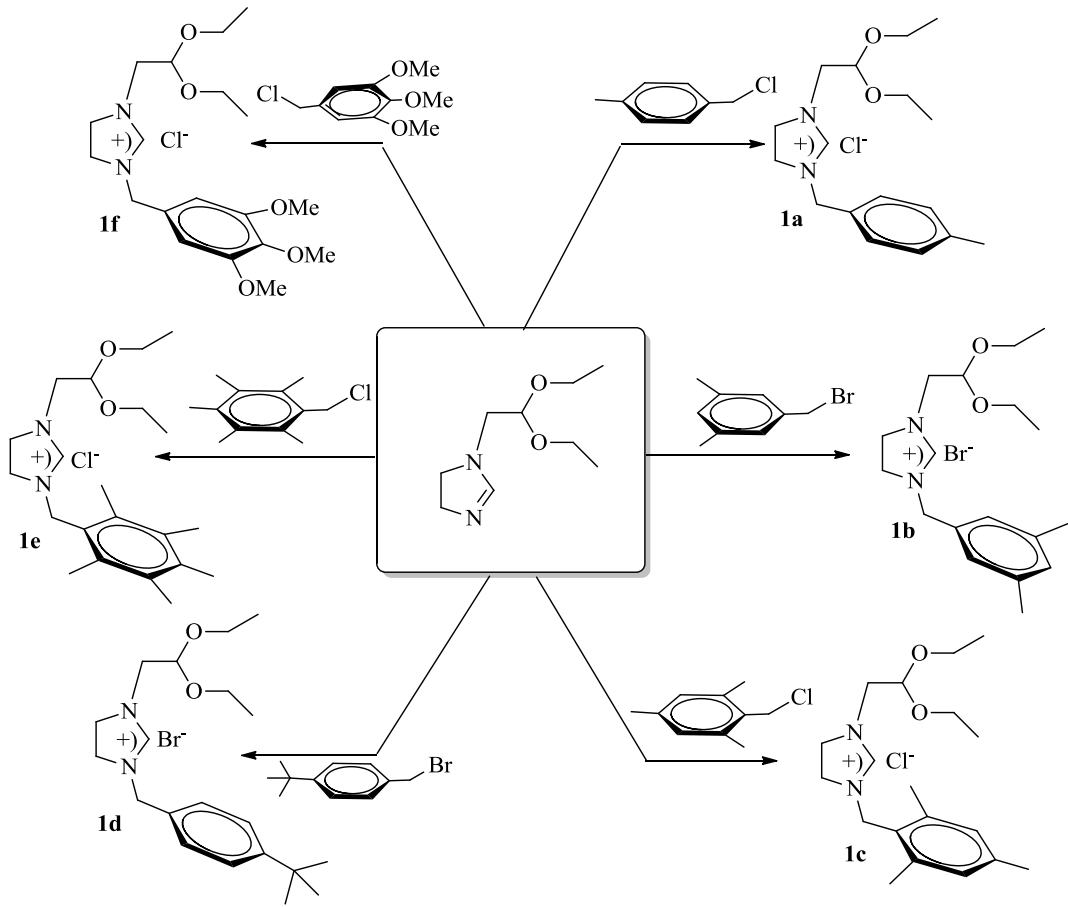
Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir:

- Azot üzerinde hacimli ve işlevsel grup içeren imidazolidinyum ve benzimidazolyum tuzlarının sentezi.
- Azolyum tuzlarından Ru-NHC komplekslerinin sentezi.
- İmidazolidin ve benzimidazol gruplarını içeren monodentat yapıli karben komplekslerinin aminlerin alkilasyon tepkimelerinde aktivitelerinin incelenmesi.

3.1. Azolyum Tuzlarının Sentezi

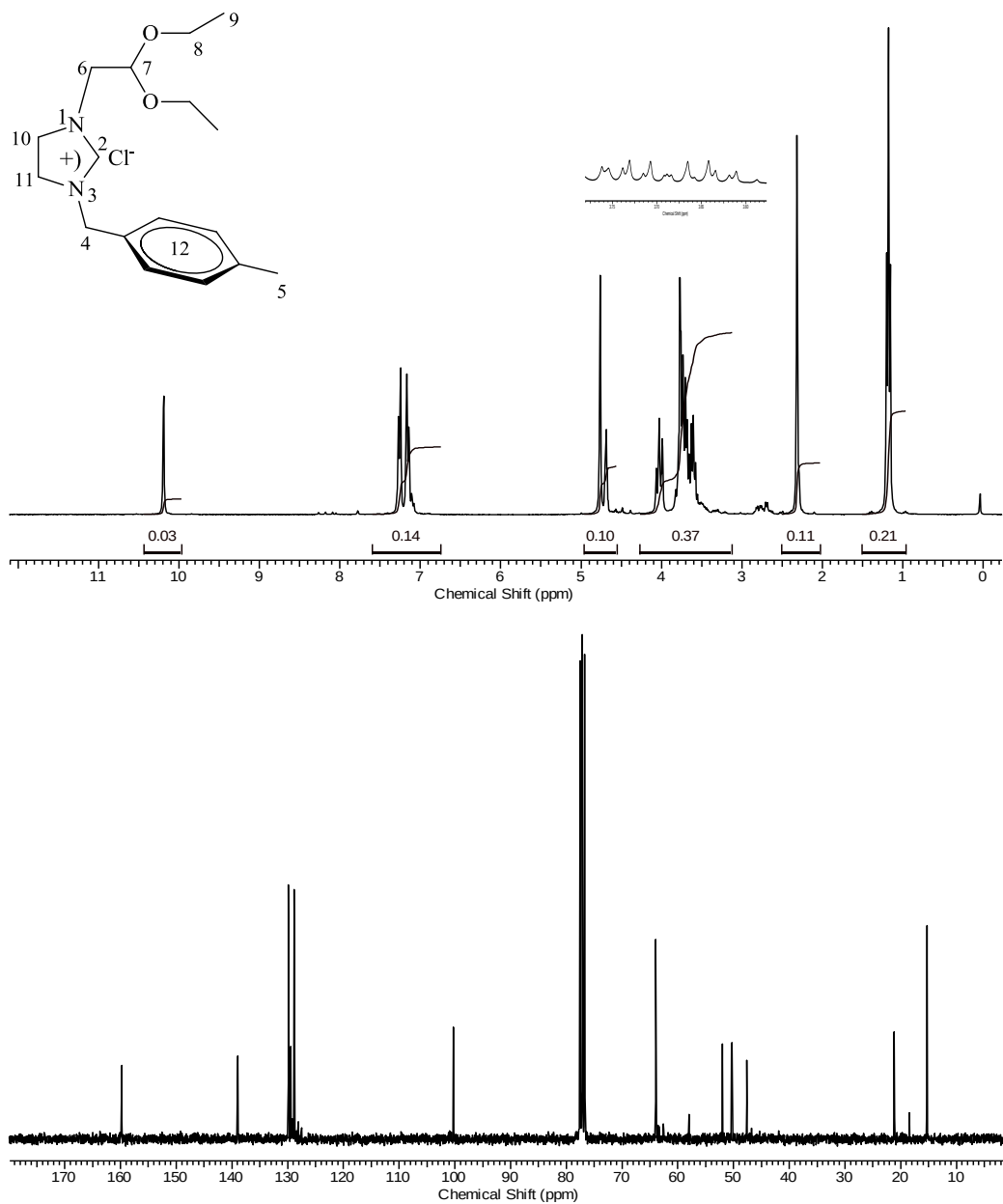
3.1.1. İmidazolidinyum tuzlarının sentezi

N-Alkil imidazolinin sentezi için etilendiamin; lityum ile etkileştirilip bromoasetaldehidietilasetat ile tepkime tamamlandıktan sonra oluşan ürün saflaştırılıp *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal ile *N*-alkil imidazoline dönüştürüldü ve oluşan ürüne farklı alkil halojenür ilave edilerek imidazolidinyum tuzları sentezlendi (**1a-f**) (Şema 3.2).



Şema 3.2 Sentezlenen imidazolidinyum tuzları

Sentezlenen imidazolidinyum tuzlarına ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.1-3.2 ve 3.4-3.7’da, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri çizelge 3.1-3.6’da sunulmuştur. Ayrıca **1b** kompleksinin yapısı X-ışını tekniği kullanılarak da aydınlatılmıştır (Şekil 3.3).



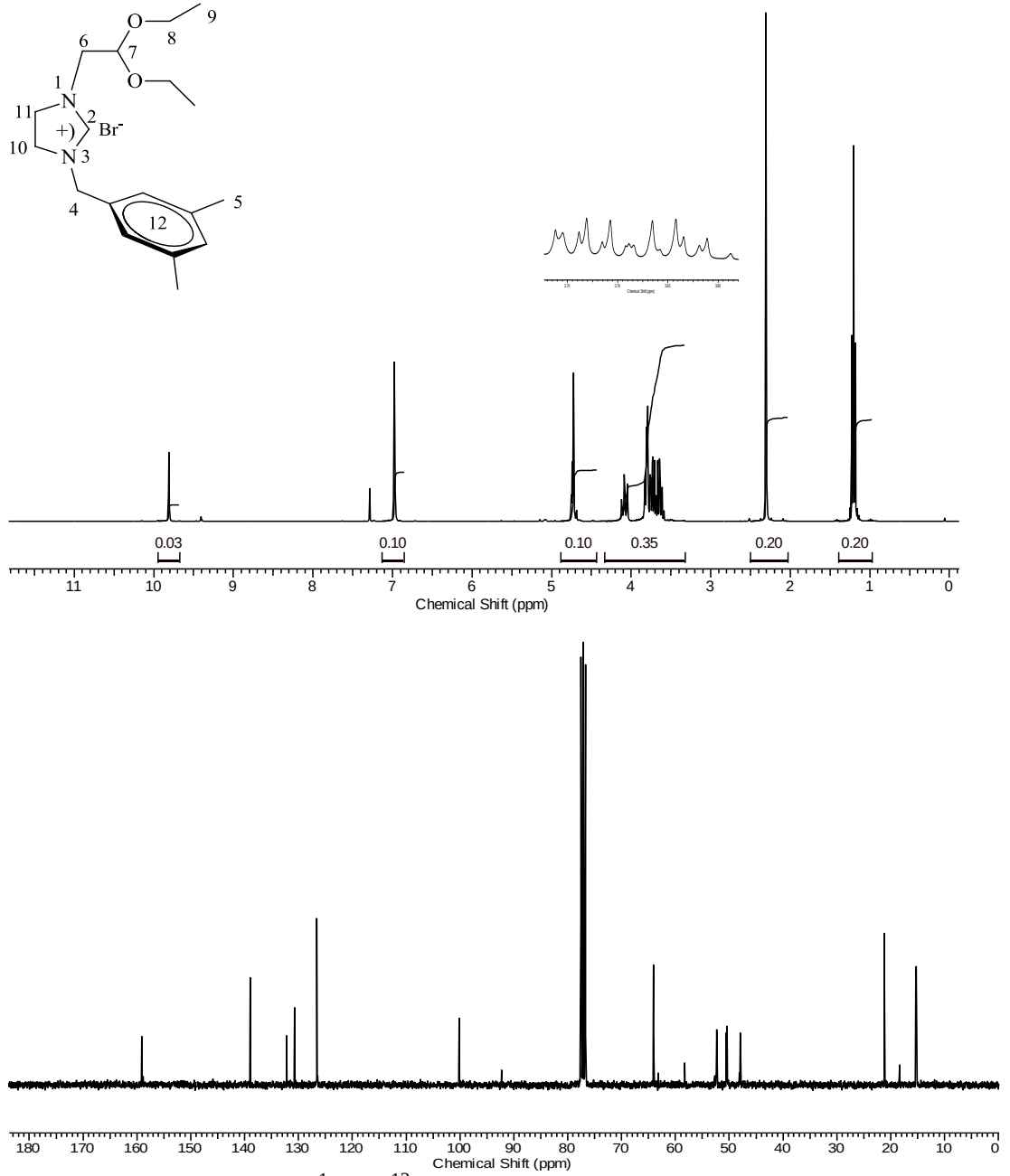
Şekil 3.1 1a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.1 1a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.19 (s, 1H)	159.8	-
4	4.76(s, 2H)	47.6	-
5	2.32 (s, 3H)	21.2	-
6	3.75 (d, 2H)	57.9	8.4
7	4.67 (t, 1H)	100.3	3.6
8	3.49 ve 3.82 (m, 4H)	63.9	-
9	1.18 (t 6H)	15.4	6.9
10	3.6 (t,2H)	50.3	8.4
11	4.03 (t, 2H)	51.9	8.7
12	7.14 ve 7.28 (d, 4H)	128.8, 129.5, 138.9	7.8

1a Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 10.19$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.18$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.49$ ve 3.82 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.67$ ppm'de triplet ($J = 3.9$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 3.75$ ppm'de dublet ($J = 8.4$ Hz) olarak gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 2.32$ ppm'de singlet ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.76$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3.60$ ve 4.30 ppm'de triplet ($J = 8.40$ ve 8.70 Hz) olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.14$ ve 7.28 ppm'de dublet ($J = 7.8$ Hz) olarak gözlenmektedir.

1a Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 159.8$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 63.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.3$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 57.9$ ppm'de sinyal vermektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil karbonu $\delta = 21.2$, ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 benzilik karbon $\delta = 47.6$ ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 50.3$ ve 51.9 ppm'de gözlenirken aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 128.8$, 129.5 , 138.9 , ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [43, 45].



Şekil 3.2 1b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

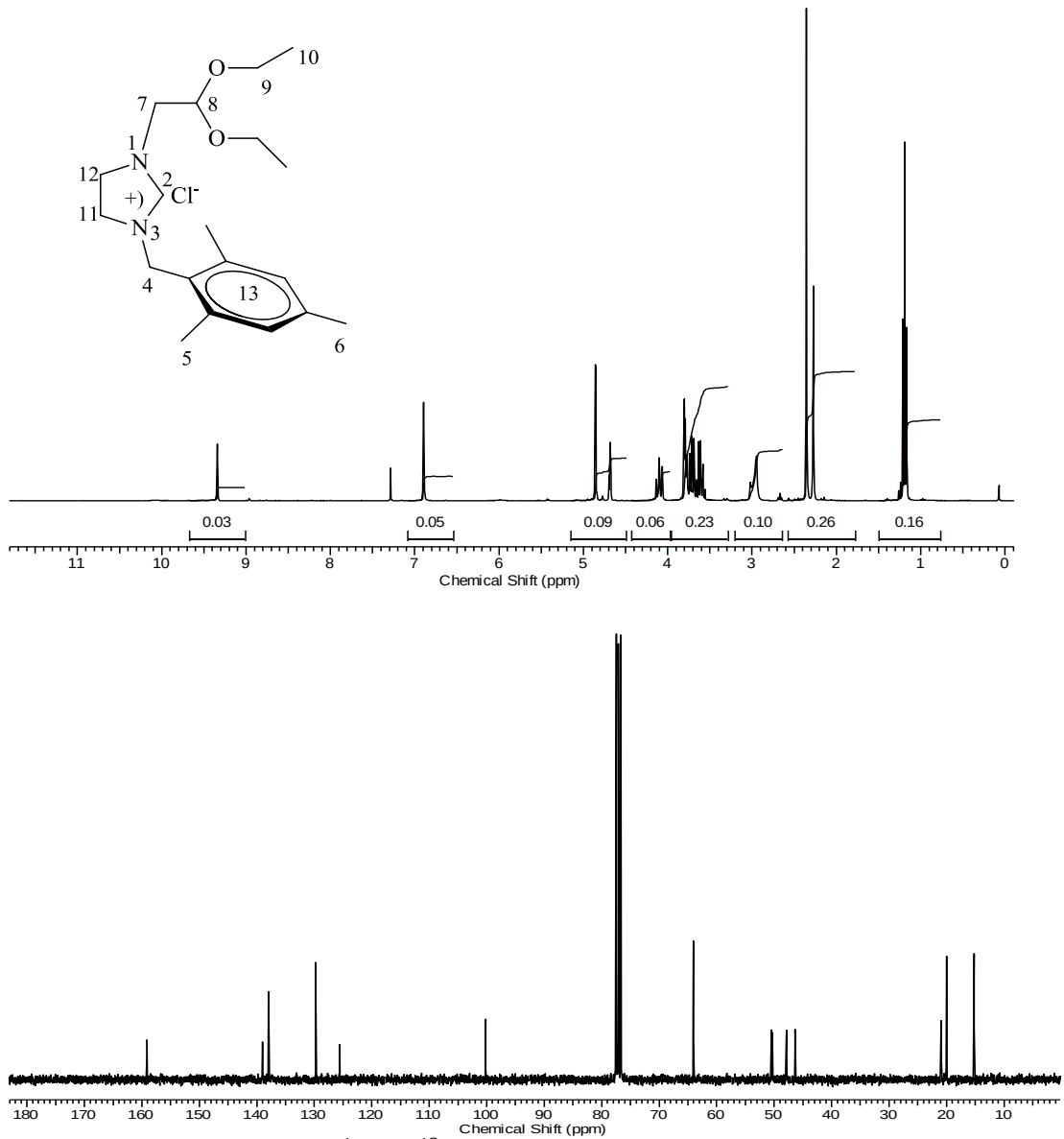
Çizelge 3.2 1b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.81 (s, 1H)	159.1	-
4	4.76(s, 2H)	48.0	-
5	2.31 (s, 6H)	21.2	-
6	3.80 (d, 2H)	53.2	3.6
7	4.75 (t, 1H)	100.2	3.6
8	3.61 ve 3.76 (qq, 4H)	64.0	2.4
9	1.21 (t 6H)	15.4	7.2
10,11	3.82 ve 4.79 (m, 4H)	50.4, 50.5	-
12	7.25 (s, 3H)	126.6, 130.7, 132.2, 138.9	-

1b Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 9.81$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.21$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.61$ ve 3.76 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 2.4$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.75$ ppm'de triplet ($J = 3.6$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 3.80$ ppm'de dublet ($J = 3.6$ Hz) olarak gözlenmektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 metil hidrojenleri $\delta = 2.31$ ppm'de singlet ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 hidrojenleri $\delta = 4.76$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3.82$ ve 4.79 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.25$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

1b Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 159.1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.2$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 53.2$ ppm'de sinyal vermektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -3,5 metil karbonu $\delta = 21.2$, ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -3,5 benzilik karbon $\delta = 47.6$ ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 50.4$ ve 50.5 ppm'de gözlenirken aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -3,5 karbonları $\delta = 126.6$, 130.7 , 132.2 , 138.9 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [43, 45].

1b Bileşiğinin X-ışın yapısı Şekil 3.3'de verilmiştir.



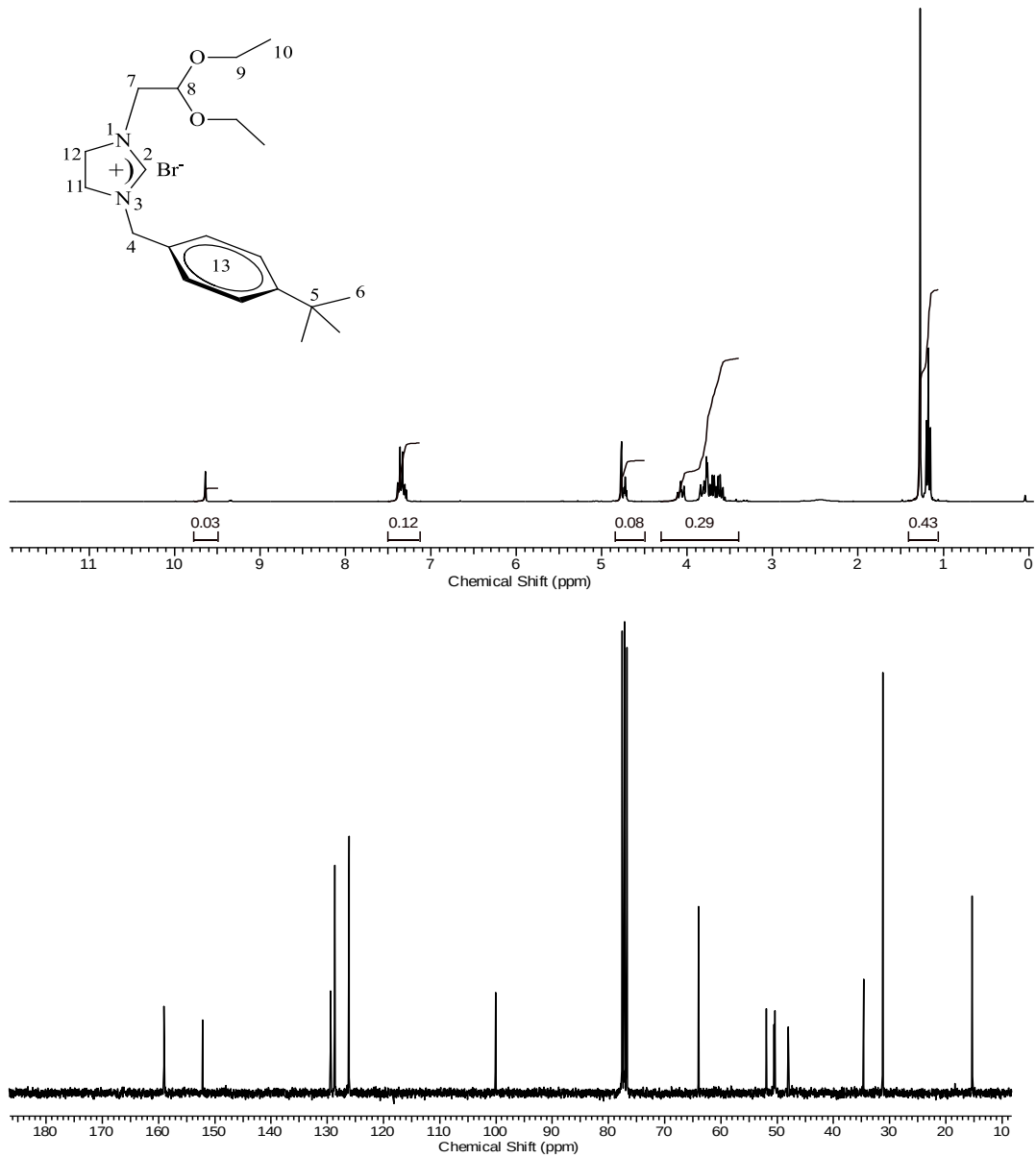
Şekil 3.4 1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.3 1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.34 (s, 1H)	158.2	-
4	4.86(s, 2H)	46.3	-
5	2.36 (s, 6H)	20.0	-
6	2.27 (s, 3H)	21.0	-
7	3.74 (d, 2H)	47.7	3.6
8	4.69 (t, 6H)	100.2	3.6
9	3.54 ve 3.63 (qq, 4H)	64.0	7.2
10	1.16 (t, 6H)	15.3	7.2
11	3.77 (m, 2H)	50.3, 50.5	-
12	4.10 (t, 2H)		6.9
13	6.89 (s, 2H)	125.0, 129.8, 137.9, 139	-

1c Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 9.34$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.16$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.54$ ve 3.63 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.69$ ppm'de triplet ($J = 3.6$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 3.74$ ppm'de dublet ($J = 3.6$ Hz) olarak gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 2.27$ ppm'de singlet, 2,4,6-trimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,6 metil hidrojenleri $\delta = 2.36$ ppm'de singlet ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 hidrojenleri $\delta = 4.86$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3.77$ ppm'de multipler ve 4.10 ppm'de triplet olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.89$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

1c Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 158.2$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.2$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 53.2$ ppm'de sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -4 metil karbonu $\delta = 21.0$, ppm'de, 2,4,6-trimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,6 metil karbonları $\delta = 20.0$, ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 benzilik karbon $\delta = 46.3$ ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 50.3$ ve 50.5 ppm'de gözlenirken aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ - karbonları $\delta = 125.0$, 129.8 , 137.9 , 139.0 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [43, 45].



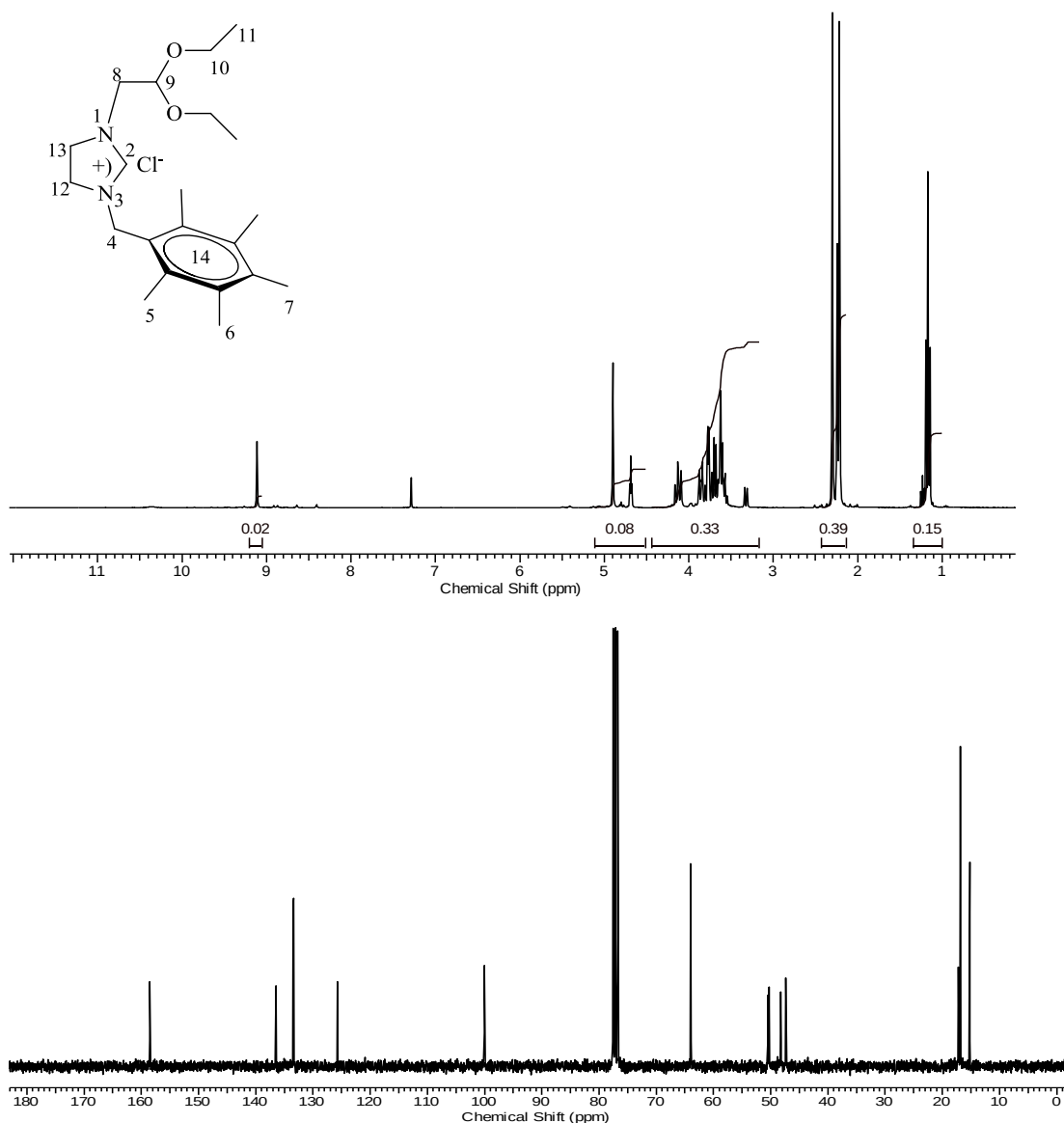
Şekil 3.5 1d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.4 1d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.73 (s, 1H)	159.1	-
4	4.78(s, 2H)	48.1	-
5	-	34.7	-
6	1.30 (s, 9H)	31.2	-
7	3.80 (d, 2H)	51.9	3.6
8	4.75 (t, 1H)	100.1	3.6
9	3.68 ve 3.78 (qq, 4H)	64.0	4.8
10	1.20 (t, 6H)	15.3	6.9
11,12	3.84 ve 4.01 (t, 4H)	50.4, 50.5	10.2
13	7.33 ve 7.39 (d, 4H)	126.2, 128.7, 129.4, 152.2	8.4

1d Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 9.73$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.20$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.68$ ve 3.78 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 4.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.75$ ppm'de triplet ($J = 3.6$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 3.80$ ppm'de dublet ($J = 3.6$ Hz) olarak gözlenmektedir. 4-*t*-Bütilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 1.30$ ppm'de singlet, benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.78$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3.84$ ve 4.01 ppm'de triplet olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.33$ ve 7.39 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir.

1d Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 159.1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.1$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 51.9$ ppm'de sinyal vermektedir. 4-*t*-Bütilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 metil karbonları $\delta = 31.2$, ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 metil karbonu $\delta = 34.7$, ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 benzilik karbon $\delta = 48.1$ ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 50.4$ ve 50.5 ppm'de gözlenirken aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 karbonları $\delta = 126.2$, 128.7 , 129.4 , 152.2 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [43, 45].



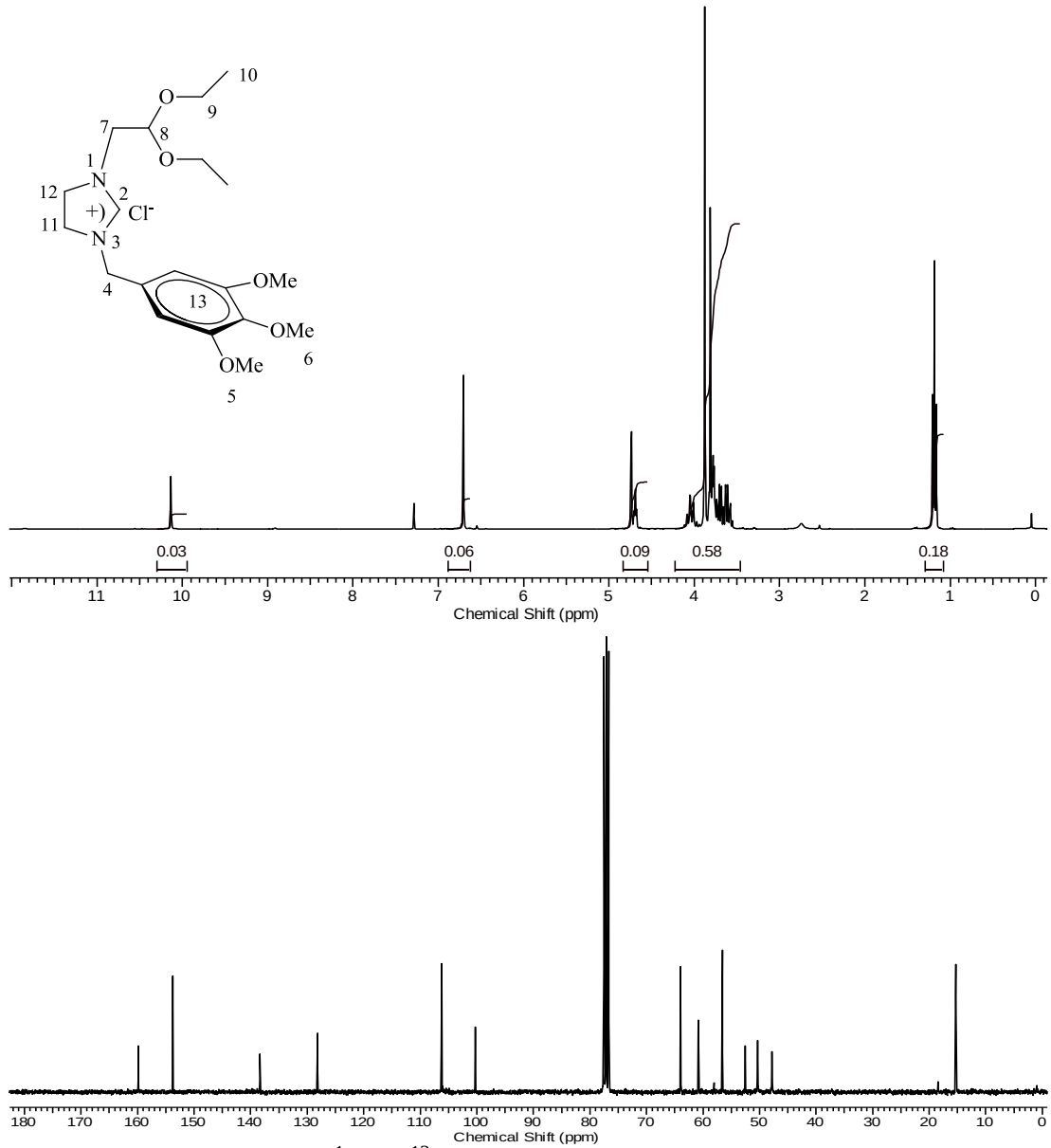
Şekil 3.6 1e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.5 1e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.11 (s, 1H)	158.5	-
4	4.90(s, 2H)	47.4	-
5	2.22 (s, 6H)	16.9	-
6	2.30 (s, 6H)	-	-
7	2.24 (s, 3H)	17.2	-
8	3.70 (d, 2H)	48.2	3.6
9	4.69 (t, 1H)	100	3.6
10	3.62 ve 3.70 (qq, 4H)	64	6.9
11	1.19 (t, 6H)	15.2	6.9
12,13	3.85, 4.13 (t, 4H)	50.3, 50.5	3.6
14	-	125.7, 133.4, 133.5, 136,5	-

1e Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 9.11$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.19$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.62$ ve 3.70 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.69$ ppm'de triplet ($J = 3.6$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 3.70$ ppm'de dublet ($J = 3.6$ Hz) olarak gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,6 metil hidrojenleri $\delta = 2.22$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -3,5 metil hidrojenleri $\delta = 2.30$ ppm'de singlet, benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 hidrojenleri $\delta = 4.90$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3.85$ ve 4.13 ppm'de triplet olarak sinyal vermektedir.

1e Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 158.5$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 48.2$ ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,5,6 metil karbonları $\delta = 16.9$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -4 metil karbonu $\delta = 17.2$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 benzilik karbon $\delta = 47.4$ ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 50.3$ ve 50.5 ppm'de gözlenirken aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 karbonları $\delta = 125.7, 133.4, 133.5, 136.5$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [43, 45].



Şekil 3.7 1f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.6 1f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

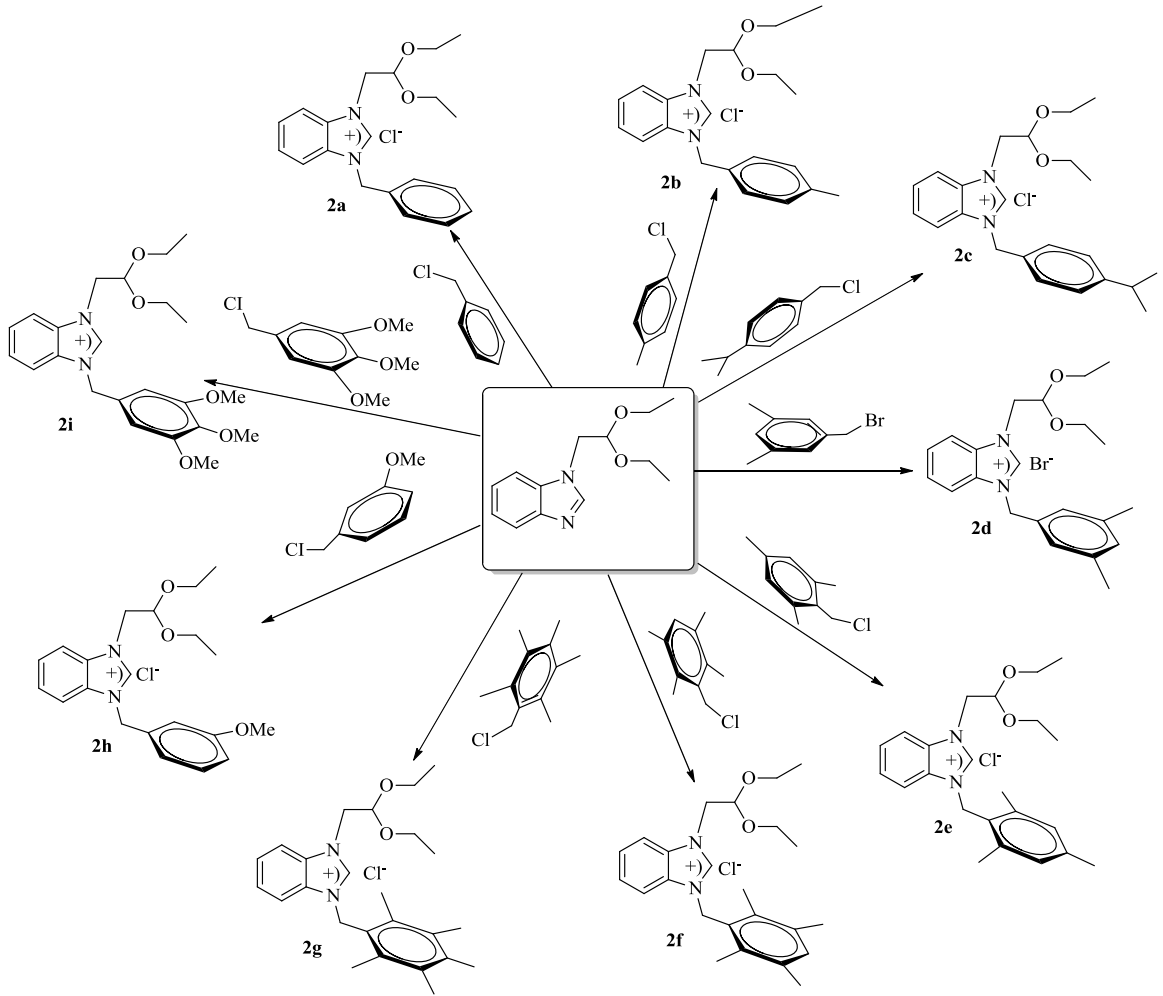
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.13 (s, 1H)	159.9	-
4	4.74(s, 2H)	47.8	-
5	3.87 (s, 6H)	60.8	-
6	3.81 (s, 3H)	56.7	-
7	3.77 (d, 2H)	52.5	5.7
8	4.69 (t, 1H)	100.3	3.6
9	3.55 ve 3.73 (qq, 4H)	64.0	7.2
10	1.84 (t, 6H)	15.3	7.2
11	3.74 ve 3.78 (m, 2H)	50.3	10.2
12	4.03 (t, 2H)	50.4	8.4
13	6.71 (s, 2H)	106.2, 128.2, 138.4, 153.8	-

1f Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 10.13$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.84$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.55$ ve 3.73 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.69$ ppm'de triplet ($J = 3.6$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 3.77$ ppm'de dublet ($J = 5.7$ Hz) olarak gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,5 metil hidrojenleri $\delta = 3.87$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 3.81$ ppm'de singlet, benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 hidrojenleri $\delta = 4.74$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3.74$ ve 3.78 ppm'de multipler ve 4.03 ppm'de triplet ($J = 8.4$ Hz) olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.71$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

1f Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 159.9$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.3$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 52.5$ ppm'de sinyal vermektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,5 metil karbonları $\delta = 60.8$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -4 metil karbonu $\delta = 56.7$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 benzilik karbon $\delta = 47.8$ ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 50.3$ ve 50.4 ppm'de gözlenirken aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 karbonları $\delta = 106.2, 128.2, 138.4, 153.8$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [43, 45].

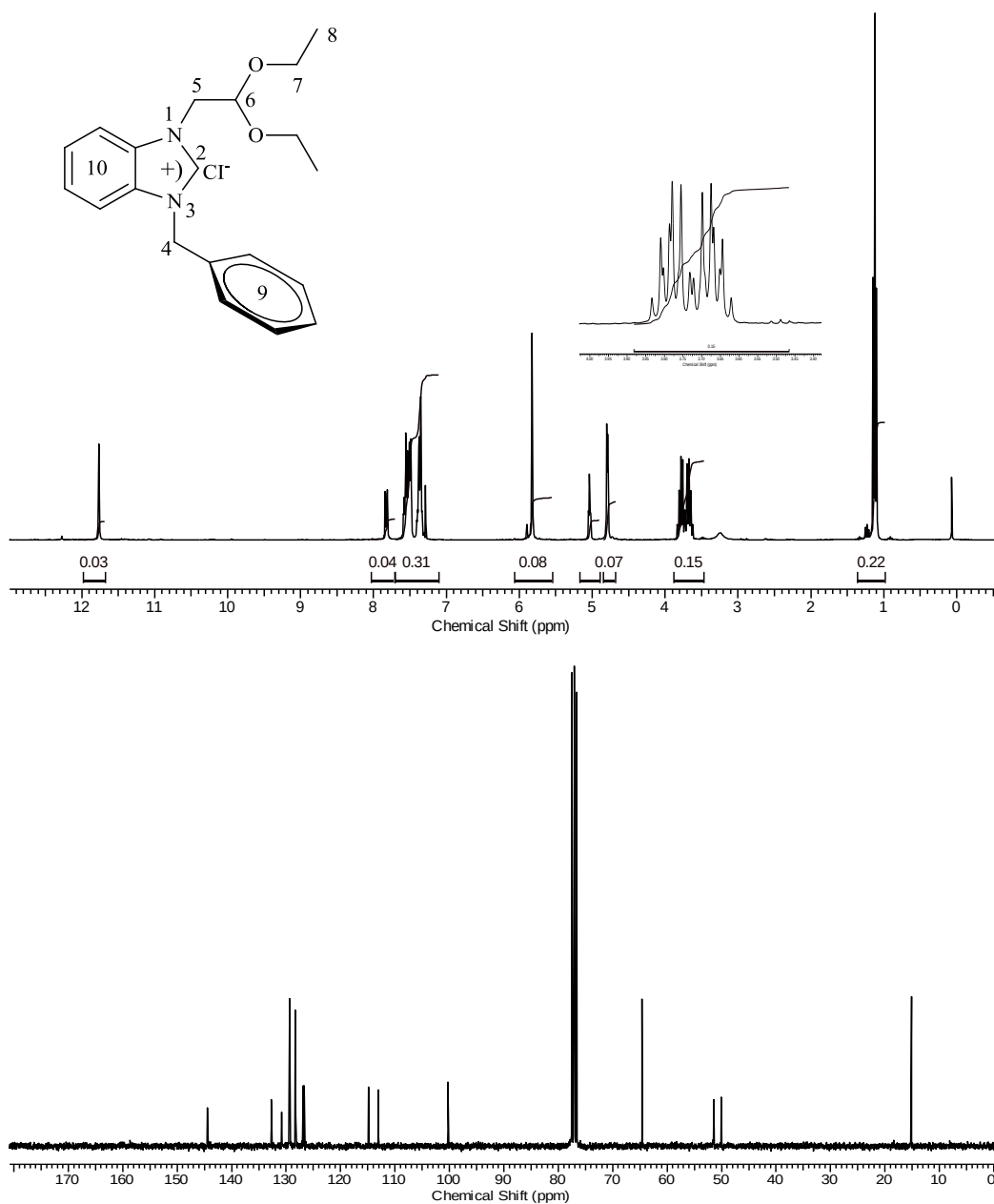
2.1.2 Benzimidazolyum tuzlarının sentezi

N-Alkil benzimidazol sentezi için benzimidazol, sodyum hidrürün tetrahidrofuran içerisindeki süspansiyonuyla etkileştirildikten sonra bromoasetaldehitdietilasetat veya bromoasetaldehitdimetilasetat eklenerek *N*-alkil benzimidazole dönüştürüldü. Oluşan ürüne farklı alkil halojenür ilave edilerek benzimidazolyum tuzları sentezlendi (**2a-i**) (Şema 3.3).



Şema 3.3 Sentezlenen 2,2-dietoksietil sübstitüye benzimidazolyum tuzları

Sentezlenen 2,2-dietoksietil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarına ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları şekil 3.8-3.16'de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri çizelge 3.7-3.15'de sunulmuştur.



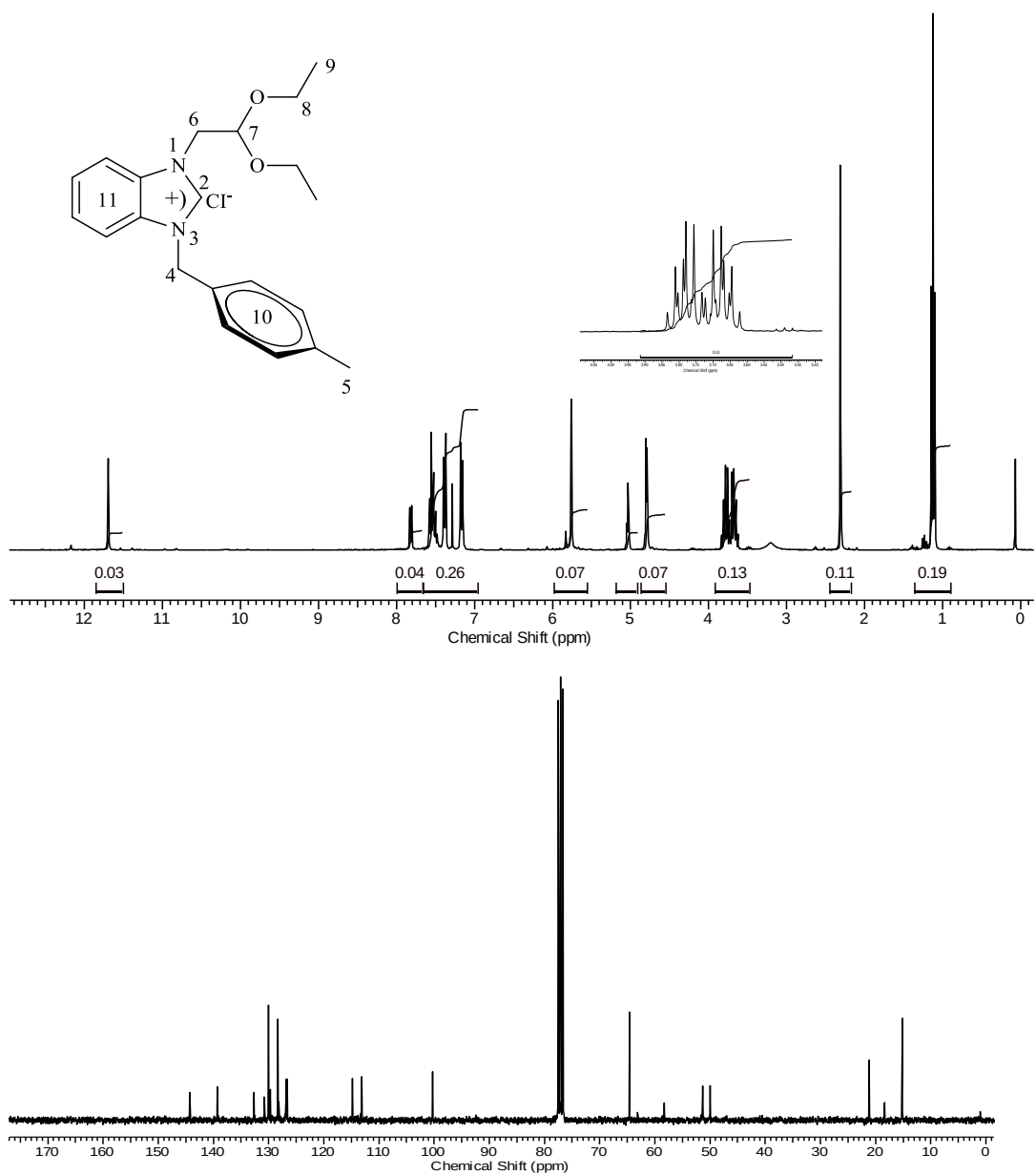
Şekil 3.8 2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.7 2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.77 (s, 1H)	147.0	-
4	5.83 (s, 2H)	50.0	-
5	4.79 (d, 2H)	51.4	3.9
6	5.04 (t, 1H)	100.0	3.9
7	3.65 ve 3.78 (qq, 4H)	64.3	7.2
8	1.13 (t, 6H)	15.2	6.9
9	7.29 ve 7.40 (m, 5H)	113.1, 114.8, 126.7, 128.3,	-
10	7.49 ve 7.59 (m, 4H)	129.3, 129.4, 130.8, 132.7	-

2a Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.77$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.13$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.65$ ve 3.78 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.04$ ppm'de triplet ($J = 3.6$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.79$ ppm'de dublet ($J = 3.9$ Hz) olarak gözlenmektedir. Benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ metil hidrojenleri $\delta = 5.83$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.29$ - 7.40 ve 7.49 - 7.59 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir

2a Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 147.0$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 51.4$ ppm'de sinyal vermektedir. Benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ metil karbonu $\delta = 50$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta = 113.1$, 114.8 , 126.7 , 128.3 , 129.3 , 129.4 , 130.8 , 132.7 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [45, 83, 141].



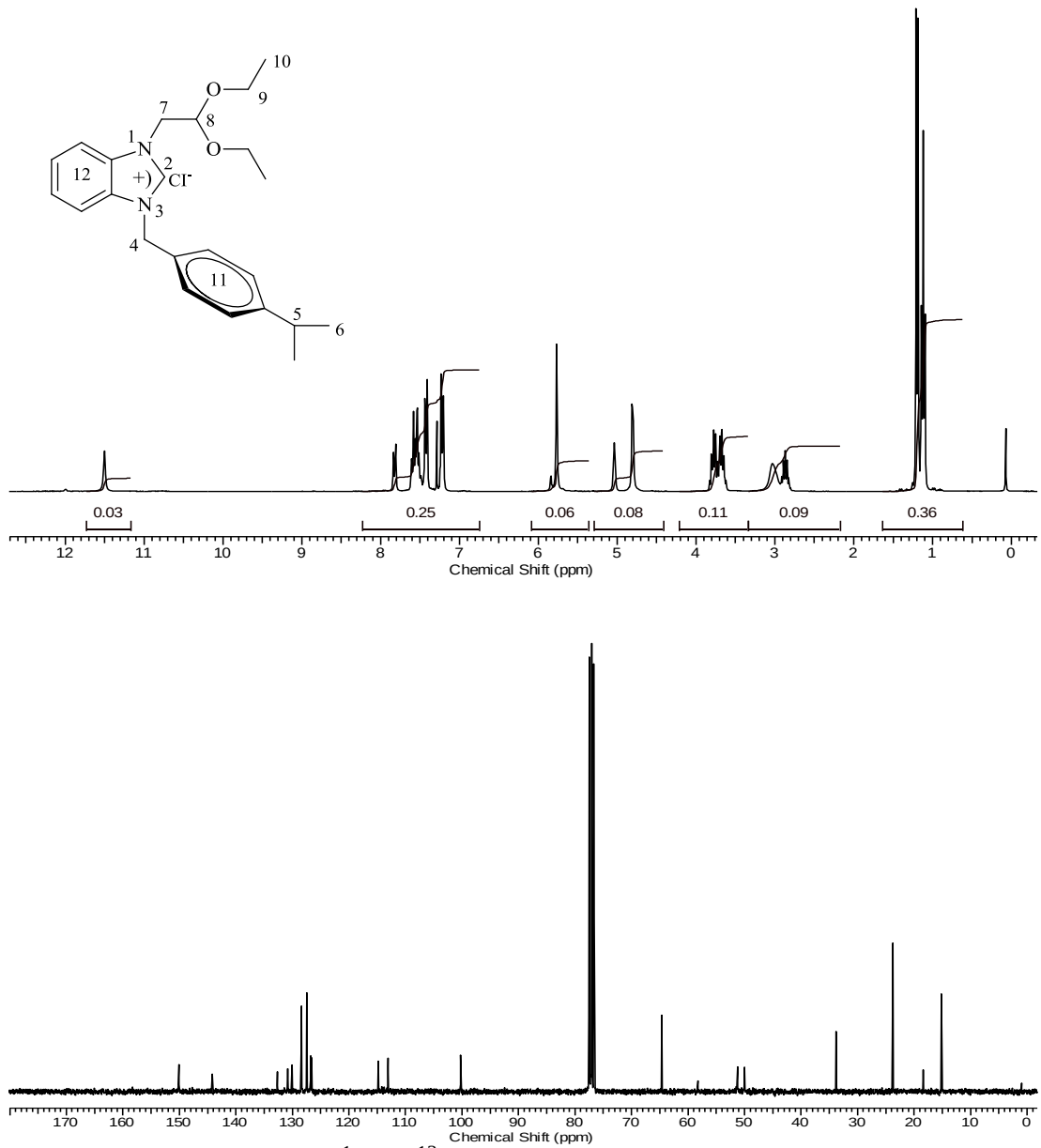
Şekil 3.9 2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.8 2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.70 (s, 1H)	144.3	-
4	5.83 (s, 2H)	50.0	-
5	2.31 (s, 3H)	21.2	-
6	4.80 (d, 2H)	51.3	4.2
7	5.04 (t, 1H)	100.3	4.2
8	3.68 ve 3.78 (qq, 4H)	64.6	7.2
9	1.13 (t, 6H)	15.0	6.9
10	7.23 ve 7.33 (d, 4H)	130.1, 130.8, 132.7, 139.3	9.1
11	7.53 ve 7.83 (m, 4H)	113.1, 114.8, 126.6, 126.8, 128.3, 130.0	-

2b Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.70$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.13$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.68$ ve 3.78 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.04$ ppm'de triplet ($J = 4.2$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.80$ ppm'de dublet ($J = 4.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 2.31$ ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 5.83$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.23$ - 7.33 ppm'de dublet ($J = 9.1$ Hz) ve 7.53 - 7.83 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

2b Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 144.3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.3$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 51.3$ ppm'de sinyal vermektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de, benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil karbonu $\delta = 50$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 113.1, 114.8, 126.6, 126.8, 128.3, 130.0, 130.1, 130.8, 132.7, 139.$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [45, 83,141].



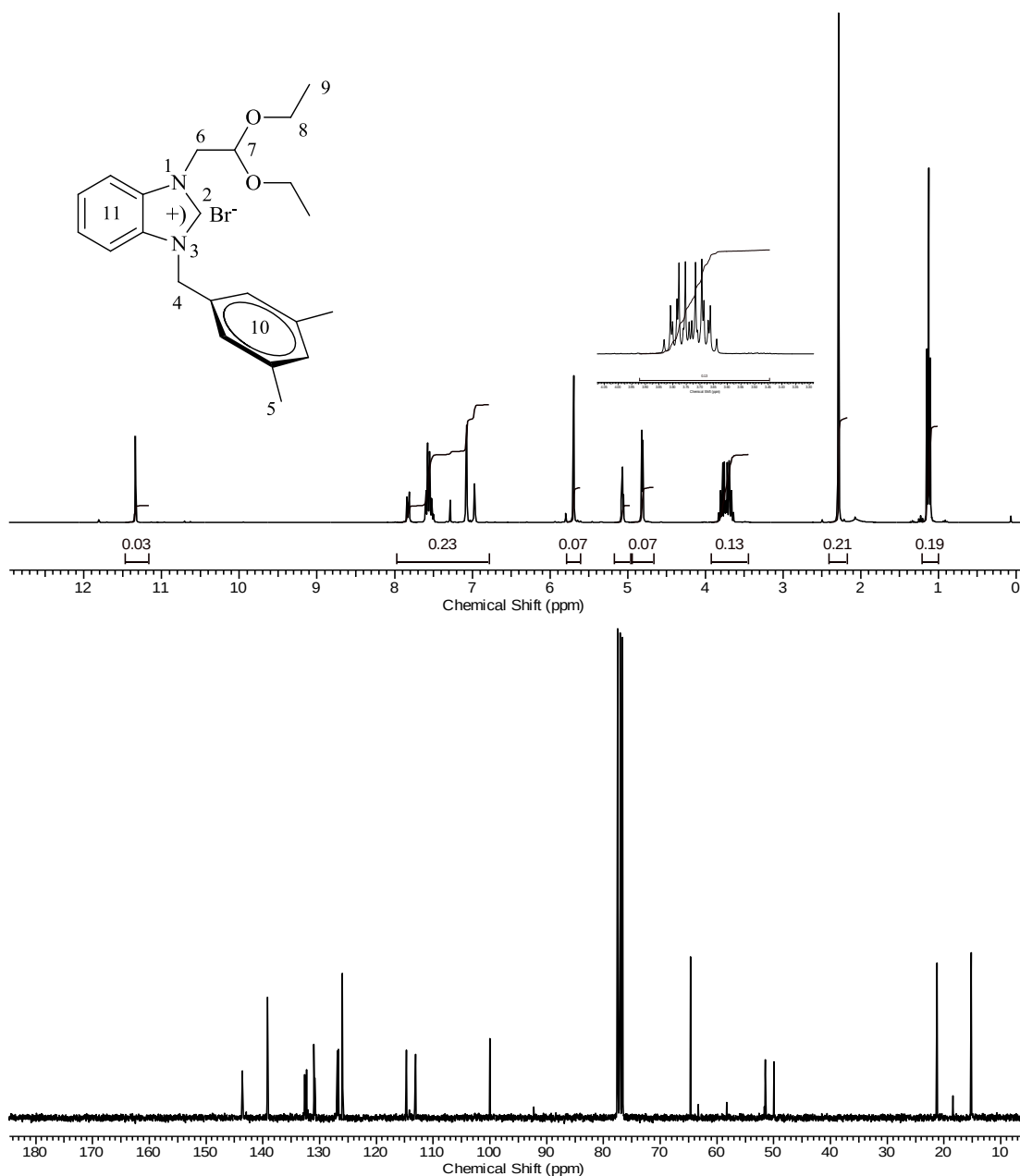
Şekil 3.10 2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.9 2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.50 (s, 1H)	144.3	-
4	5.77 (s, 2H)	50.3	-
5	2.87 (h, 1H)	33.8	6.9
6	1.19 (d, 6H)	23.8	6.6
7	4.81 (d, 2H)	51.3	3.3
8	5.04 (t, 1H)	100.3	3.3
9	3.62 ve 3.83 (qq, 4H)	64.6	7.2
10	1.13 (t, 6H)	15.2	6.9
11	7.22 ve 7.42 (d, 4H)	130.1, 130.8, 132.7, 139.3	7.8
12	7.22 ve 7.42 (d, 4H)	113.1, 114.8, 126.6, 126.8, 128.3, 130.0,	

2c Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.50$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.13$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.62$ ve 3.78 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.04$ ppm'de triplet ($J = 3.3$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.81$ ppm'de dublet ($J = 3.3$ Hz) olarak gözlenmektedir. 4-*i*-Propilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 1.19$ ppm'de dublet ($J = 6.6$ Hz), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil hidrojeni $\delta = 2.87$ ppm'de heptet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 5.77$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.22$ - 7.42 ppm'de dublet ($J = 7.8$ Hz) ve 7.48 - 7.84 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

2c Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 144.3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.3$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 51.3$ ppm'de sinyal vermektedir. 4-*i*-propilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil karbonları $\delta = 23.8$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil karbonu $\delta = 33.8$ ppm'de ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil karbonu $\delta = 50.3$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 karbonları $\delta = 113.1, 114.8, 126.6, 126.8, 128.3, 130.0, 130.1, 130.8, 132.7, 139.3$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [45, 141].



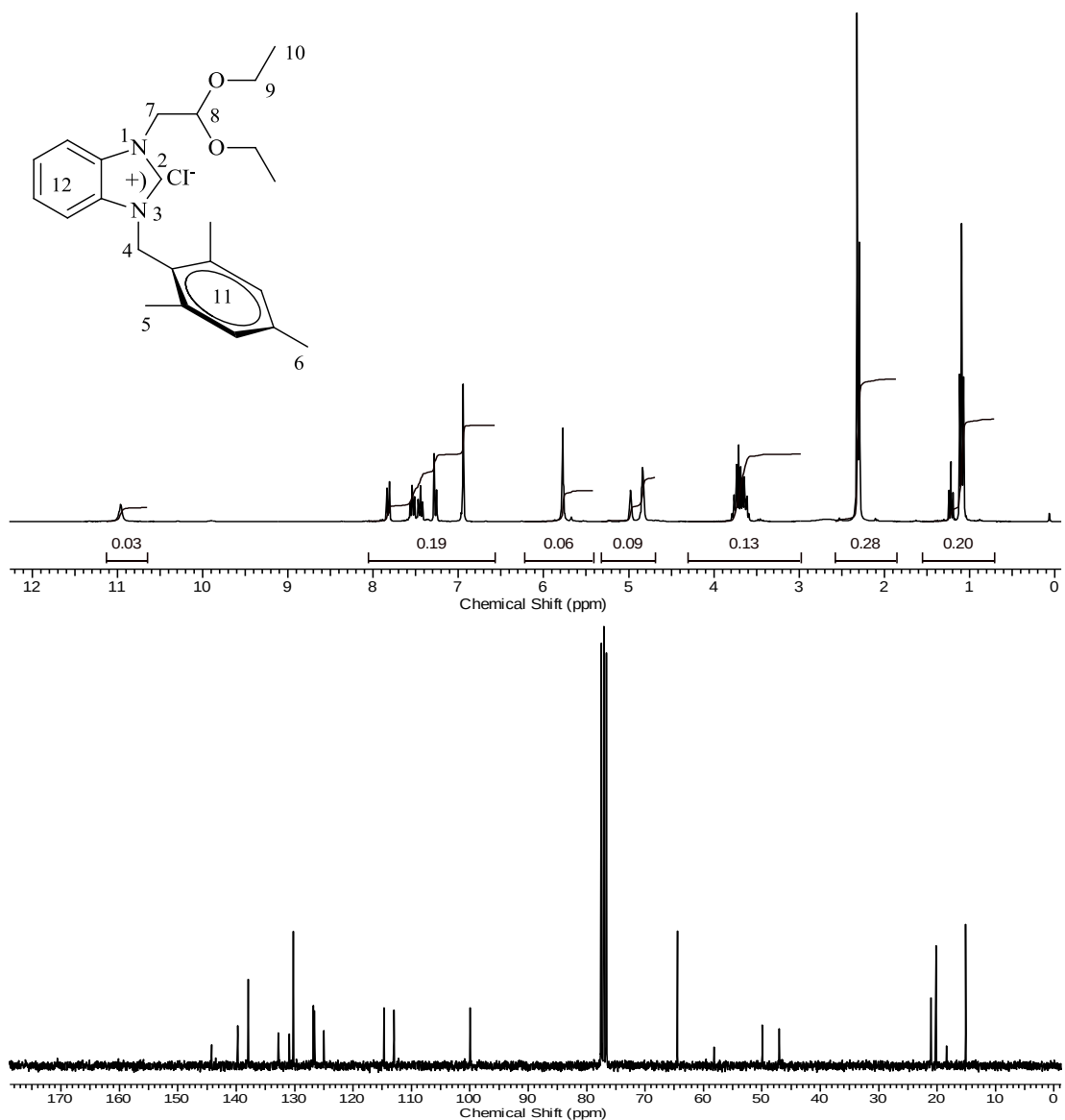
Şekil 3.11 2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.10 2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.34 (s, 1H)	143.6	-
4	5.70 (s, 2H)	50.0	-
5	2.29 (s, 6H)	21.2	-
6	4.81 (d, 2H)	51.5	4.2
7	5.07 (t, 1H)	100.0	4.2
8	3.69 ve 3.79 (qq, 4H)	64.7	7.2
9	1.13 (t, 6H)	15.1	7.2
10	6.97 ve 7.07 (s, 3H)	131.0, 132.3, 132.6, 139.2	-
10	7.84 ve 7.50 (m, 4H)	113.1, 114.7, 126.0, 126.7, 126.9, 130.8	-

2d Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.34$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.13$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.69$ ve 3.79 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.07$ ppm'de triplet ($J = 4.2$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.81$ ppm'de dublet ($J = 4.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 metil hidrojenleri $\delta = 2.29$ ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -hidrojenler $\delta = 5.7$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.97$ - 7.07 ppm'de singlet ve 7.50 - 7.84 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

2d Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 143.6$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.0$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 51.5$ ppm'de sinyal vermektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 metil karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de, benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 metil karbonu $\delta = 50$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 karbonları $\delta = 113.1, 114.7, 126.0, 126.7, 126.9, 130.8, 131.0, 132.3, 132.6, 139.2$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [45, 141].



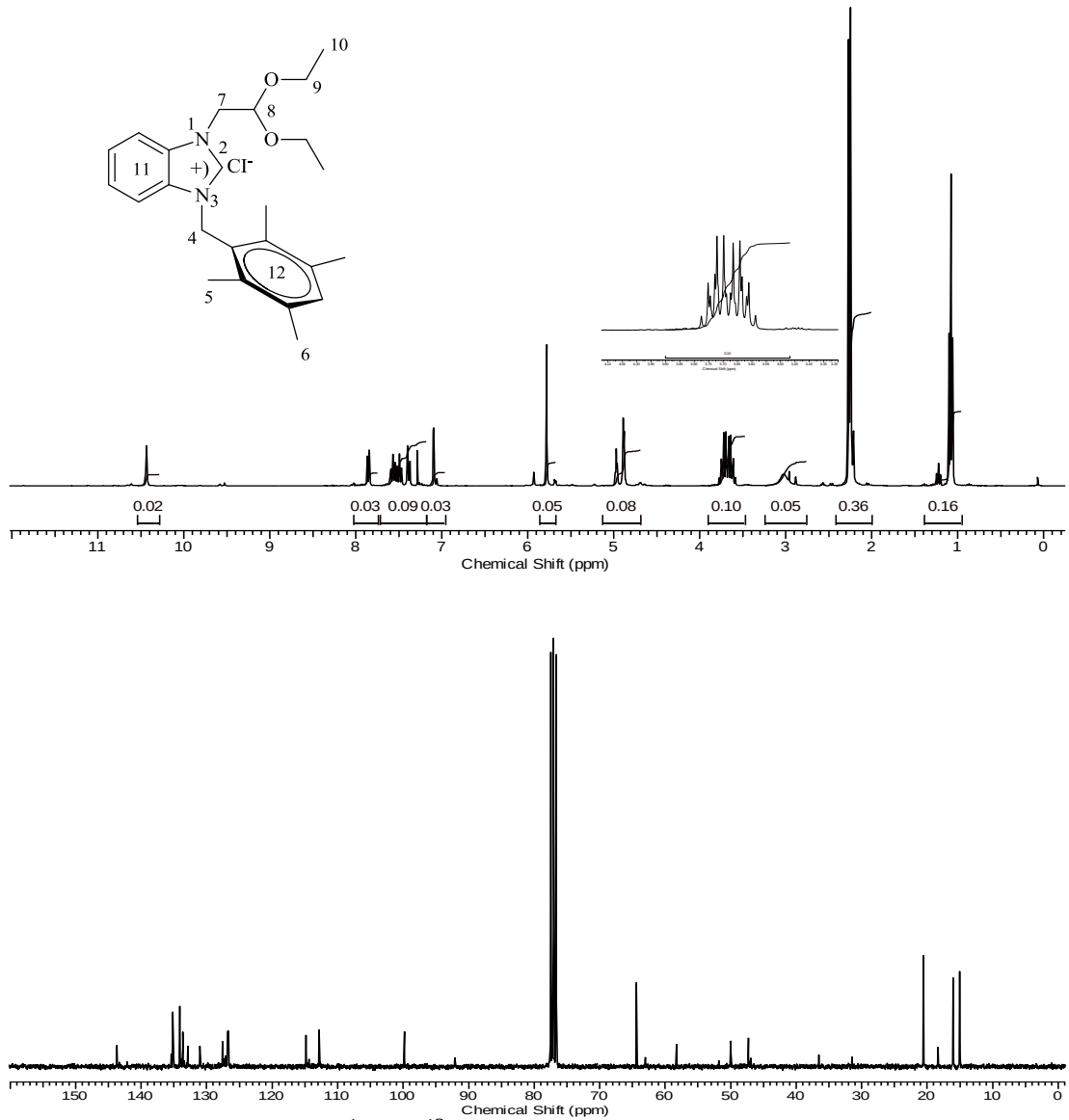
Şekil 3.12 2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.11 2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.96 (s, 1H)	144.2	-
4	5.54 (s, 2H)	47.4	-
5	2.23 (s, 6H)	20.2	-
6	2.33 (s, 3H)	21.1	-
7	4.68 (d, 2H)	50.0	4.2
8	5.17 (t, 1H)	100.0	4.2
9	3.55 ve 3.77 (qq, 4H)	64.5	6.9
10	1.08 (t, 6H)	15.1	6.6
11	6.94 (s, 2H)	126.8, 130.2, 137.8, 139.8	-
12	7.26 ve 7.84 (m, 4H)	113.1, 114.7, 125.0, 126.6, 130.9, 132.8	-

2e Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 10.96$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.08$ ppm'de triplet ($J = 6.6$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.55$ ve 3.77 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.17$ ppm'de triplet ($J = 4.2$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.68$ ppm'de dublet ($J = 4.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,6}$ metil hidrojenleri $\delta = 2.23$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-4}$ metil hidrojenleri $\delta = 2.33$ ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ metil hidrojenleri $\delta = 5.54$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.94$ ppm'de singlet ve 7.26 - 7.84 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

2e Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 144.2$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.0$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 50.0$ ppm'de sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,6}$ metil karbonları $\delta = 20.2$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-4}$ metil karbonu $\delta = 21.2$, ppm'de ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ karbon $\delta = 47.4$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ metil karbonları $\delta = 113.1$, 114.7 , 125.0 , 126.6 , 130.9 , 132.8 , 126.8 , 130.2 , 137.8 , 139.8 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [45, 141].



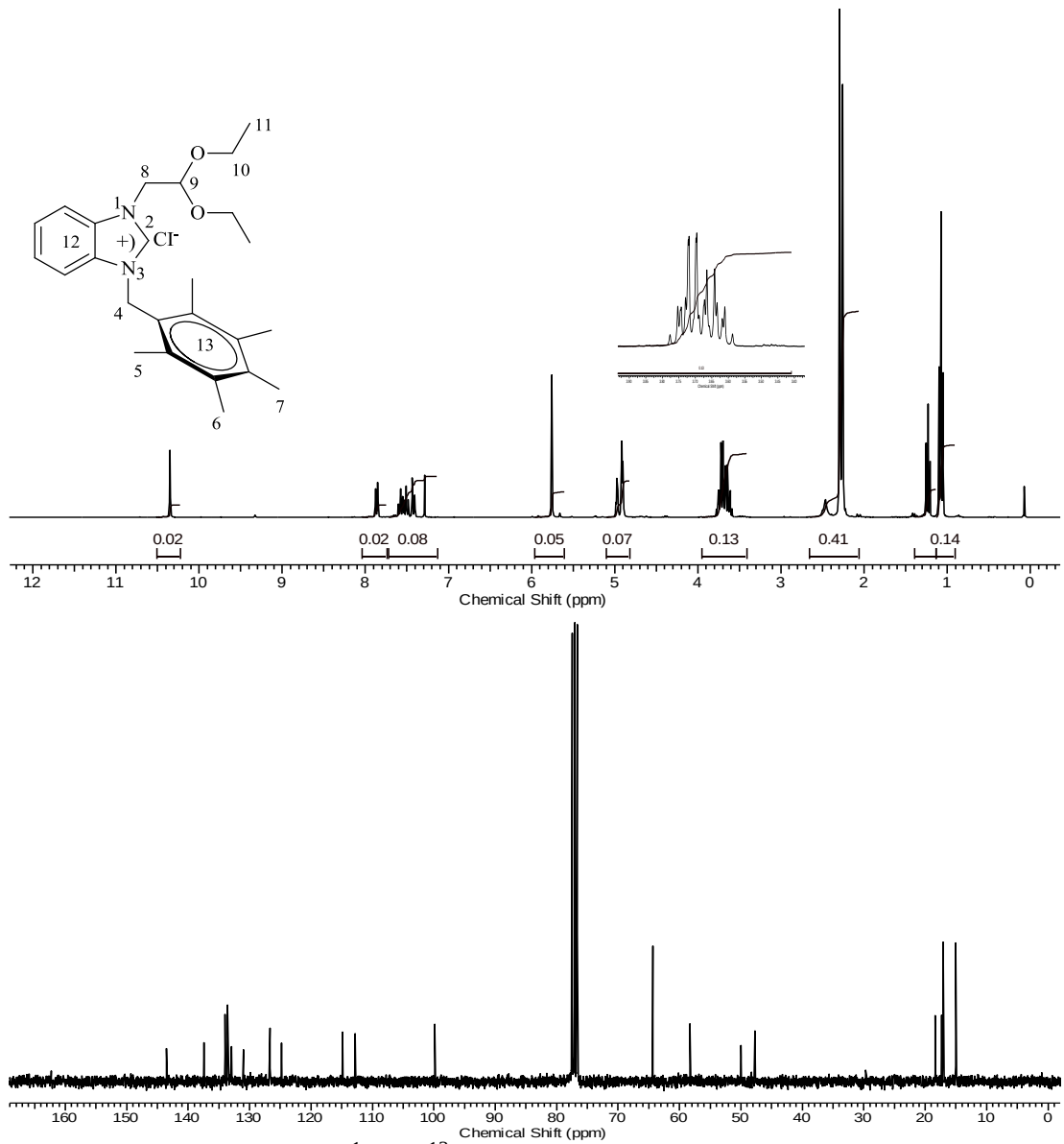
Şekil 3.13 2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.12 2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.44 (s, 1H)	162.6	-
4	5.78 (s, 2H)	47.3	-
5	2.25 (s, 6H)	16.1	-
6	2.27 (s, 3H)	18.4	-
7	4.89 (d, 2H)	51.8	3.6
8	4.97 (t, 1H)	100.0	3.6
9	3.59 ve 3.75 (qq, 4H)	64.4	6.9
10	1.08 (t, 6H)	15.0	7.2
11	7.37 ve 7.87 (m, 4H)	112.8, 114.8, 126.7, 127.6, 131.0, 132.9	-
12	7.1 (s, 1H)	126.8, 133.7, 134.1, 135.1	-

2f Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 10.44$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.08$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.59$ ve 3.75 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.97$ ppm'de triplet ($J = 3.6$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.89$ ppm'de dublet ($J = 3.6$ Hz) olarak gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,6}$ metil hidrojenleri $\delta = 2.25$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-3,5}$ metil hidrojenleri $\delta = 2.27$ ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ metil hidrojenleri $\delta = 5.78$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{3-2,3,5,6}$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.1$ ppm'de singlet ve 7.37 - 7.87 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

2f Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 162.6$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.0$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 51.8$ ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,6}$ metil karbonları $\delta = 16.1$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-3,5}$ metil karbonları $\delta = 18.4$ ppm'de ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ metil karbonu $\delta = 47.3$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ metil karbonları $\delta = 112.8, 114.8, 126.7, 127.6, 131.0, 132.9, 126.8, 133.7, 134.1$ ve 135.1 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [45, 141].



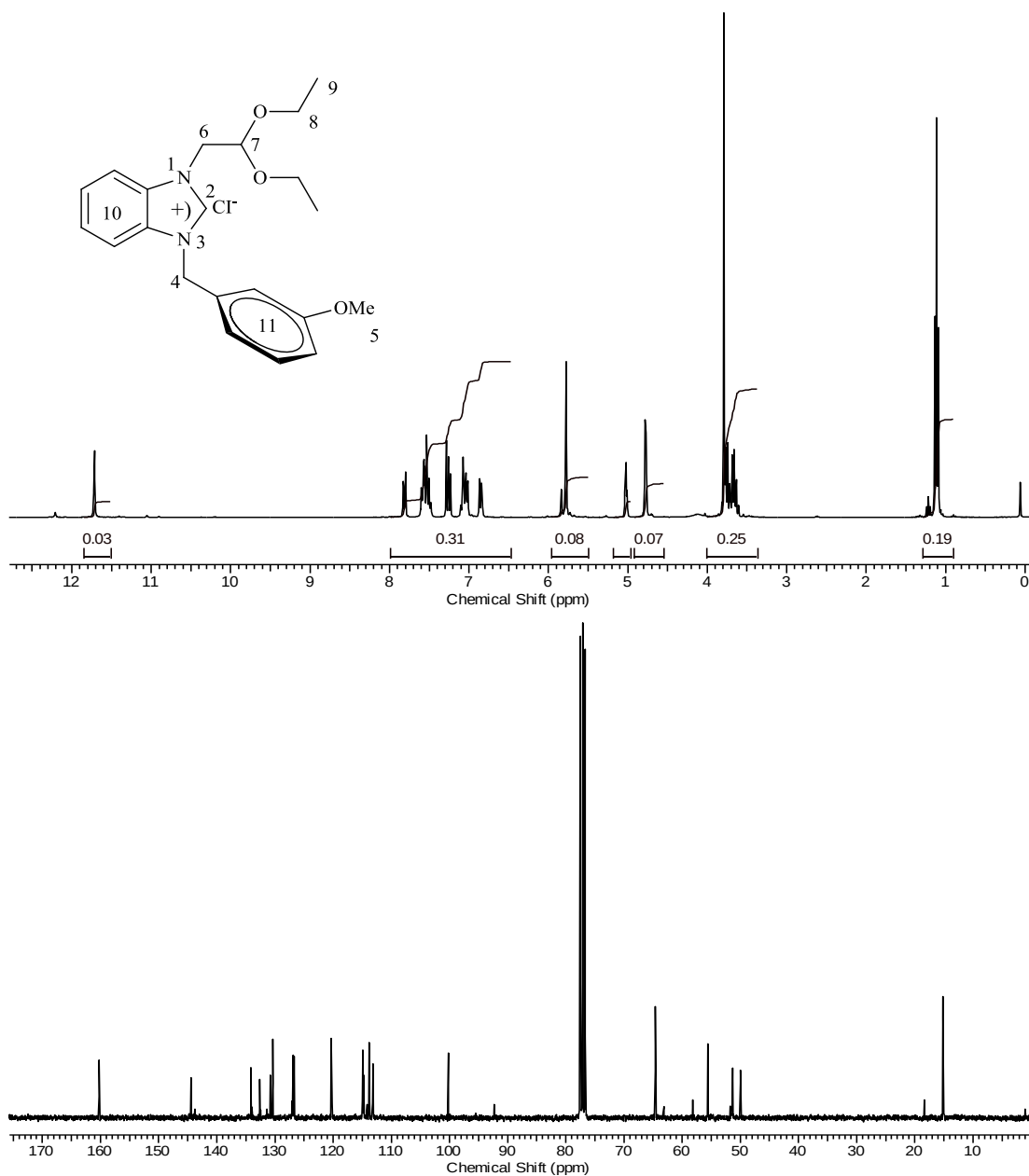
Şekil 3.14 2g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.13 2g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.96 (s, 1H)	143.5	-
4	5.76 (s, 2H)	47.8	-
5		17.1	-
6	2.26 ve 2.30 (s, 15H)	17.3	-
7		18.4	-
8	4.91 (d, 2H)	50.0	3.6
9	4.97 (t, 1H)	99.8	3.6
10	3.59 ve 3.78 (qq, 4H)	64.4	7.2
11	1.08 (t, 6H)	15.0	7.2
12	7.41 ve 7.88 (m, 4H)	112.8, 114.9, 124.8, 126.7, 131.0, 132.9	-
13	-	126.8, 133.6, 133.9, 137.4	-

2g Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 10.96$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.08$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.59$ ve 3.78 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.97$ ppm'de triplet ($J = 3.6$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.91$ ppm'de dublet ($J = 3.6$ Hz) olarak gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 metil hidrojenleri $\delta = 2.26$ ve 2.30 ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 metil hidrojenleri $\delta = 5.76$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.41$ ve 7.88 ppm'de multipleret olarak gözlenmektedir.

2g Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 143.5$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 99.8$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 50.0$ ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,6 metil karbonları $\delta = 17.1$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -3,5 metil karbonları $\delta = 17.3$, ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -4 metil karbonu $\delta = 18.4$, ppm'de ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 metil karbonu $\delta = 47.8$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 metil karbonları $\delta = 112.8, 114.9, 124.8, 126.7, 131.0, 132.9, 126.8, 133.6, 133.9, 137.4$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [45, 58, 141].



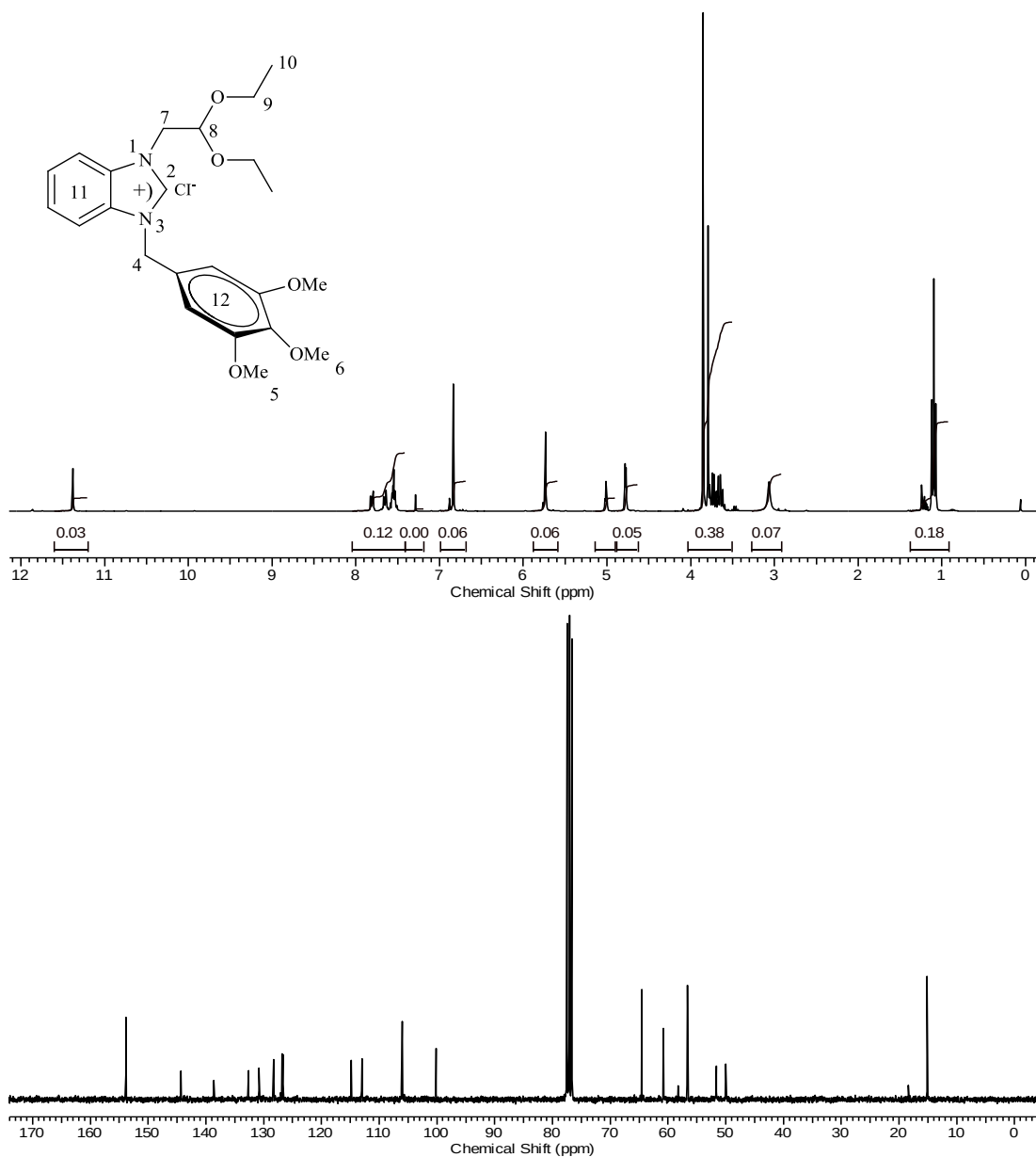
Şekil 3.15 2h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.14 2h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.72 (s, 1H)	160.3	-
4	5.78 (s, 2H)	50.0	-
5	3.79 (s, 3H)	55.6	-
6	4.78 (d, 2H)	51.5	4.2
7	5.02 (t, 1H)	100.1	4.2
8	3.61 ve 3.77 (m, 4H)	64.6	-
9	1.11 (t, 6H)	15.2	7.2
10	7.48 ve 7.83 (m, 4H)	113.1, 113.6, 114.8, 126.9, 126.9, 130.4	-
11	6.86 ve 7.29 (m, 4H)	130.9, 132.6, 134.2, 144.4	-

2h Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.72$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.11$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.61$ ve 3.77 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.02$ ppm'de triplet ($J = 4.2$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.78$ ppm'de dublet ($J = 4.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. 3-metoksibenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 metoksi hidrojenleri $\delta = 3.79$ ppm'de singlet ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 hidrojenleri $\delta = 5.78$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.48$ - 7.83 ve 6.86 - 7.29 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.

2h Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 160.3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.1$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 51.5$ ppm'de sinyal vermektedir. 3-metoksibenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 metoksi karbonu $\delta = 55.6$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 benzilik karbon $\delta = 50.0$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 metil karbonları $\delta = 113.1, 113.6, 114.8, 126.9, 126.9, 130.4, 130.9, 132.6, 134.2, 144.4$ ppm'de sinyal vermektedir.



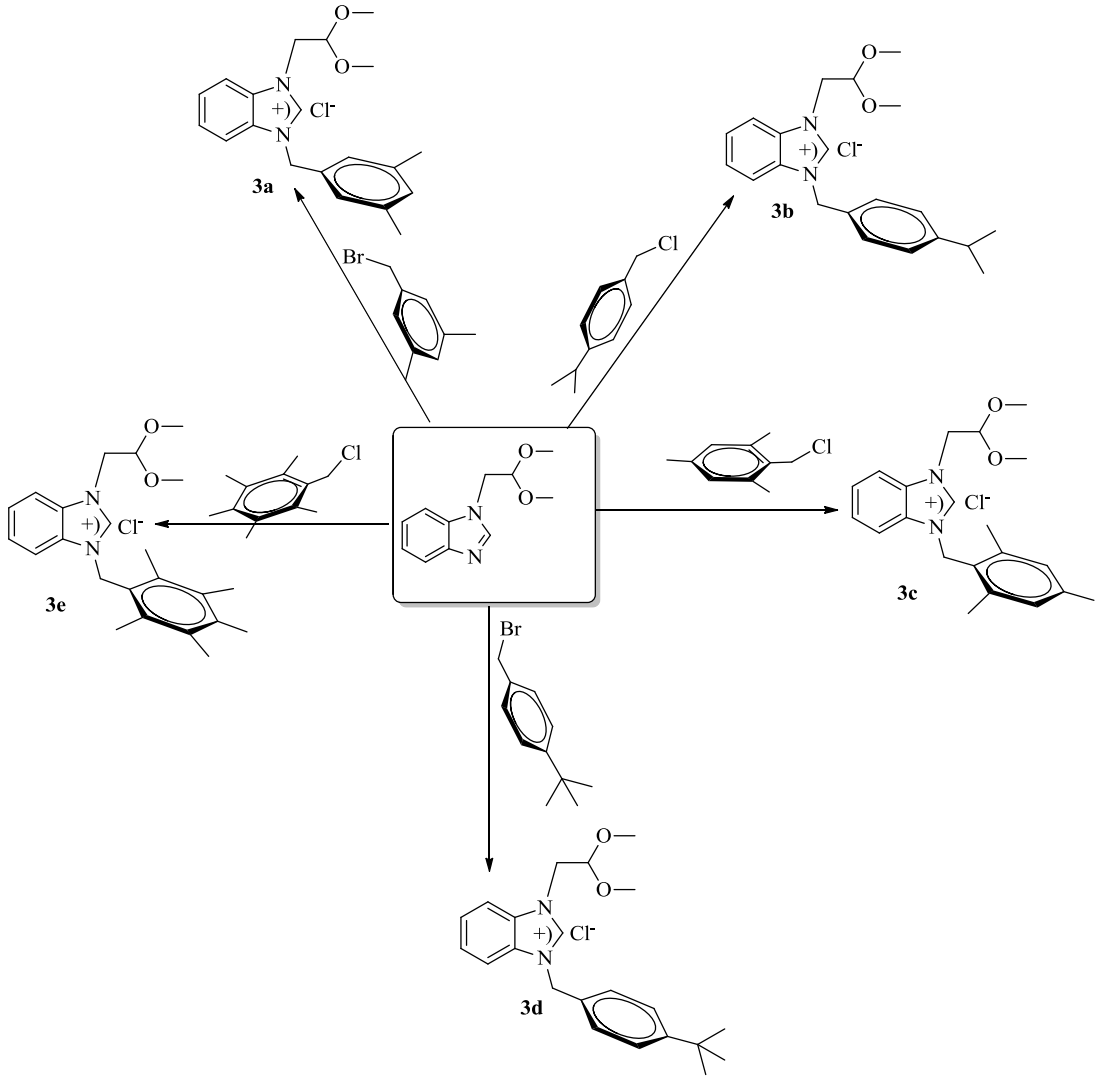
Şekil 3.16 2i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.15 2i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.96 (s, 1H)	153.8	-
4	5.74 (s, 2H)	49.9	-
5	3.86 (s, 6H)	60.8	-
6	3.80 (s, 3H)	56.6	-
7	4.78 (d, 2H)	51.6	4.2
8	5.02 (t, 1H)	100.2	4.2
9	3.60 ve 3.76 (qq, 4H)	64.6	6.9
10	1.11 (t, 6H)	15.1	7.2
11	7.51 ve 7.84 (m, 4H)	113.0, 114.8, 126.7, 126.8, 128.3, 130.8	-
12	6.84 (s, 2H)	106.1, 132.6, 138.6, 153.8	-

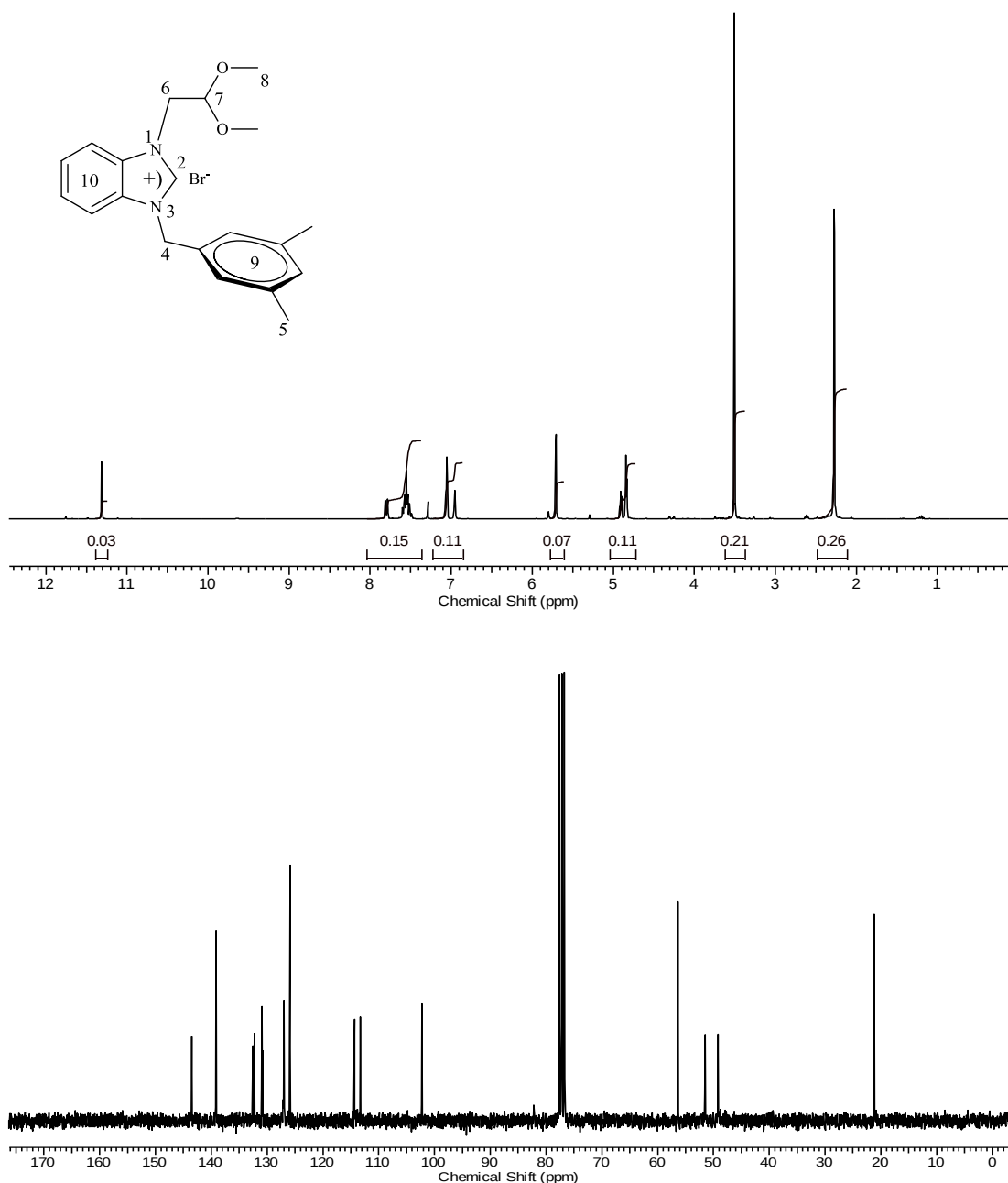
2i Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.42$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.11$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.60$ ve 3.76 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.02$ ppm'de triplet ($J = 4.2$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.78$ ppm'de dublet ($J = 4.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 3.80$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,5 metil hidrojenleri $\delta = 3.86$ ppm'de singlet ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 hidrojenleri $\delta = 5.74$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.51$ - 7.78 ppm'de multiplet ve $\delta = 6.84$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

2i Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 153.6$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.2$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 51.6$ ppm'de sinyal vermektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -4 metoksi karbonu $\delta = 56.6$, ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,5 metoksi karbonları $\delta = 60.8$, ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 benzilik karbon $\delta = 49.9$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 metil karbonları $\delta = 113.0, 114.8, 126.7, 126.8, 128.3, 130.8, 106.1, 132.6, 138.6$ ve 153.8 ppm'de sinyal vermektedir [45, 58, 141]..



Şema 3.4 Sentezlenen 2,2-dimetoksietil sübstitye benzimidazolyum tuzları.

Sentezlenen 2,2-dimetoksietil sübstitye benzimidazolyum tuzlarına ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.17-3.21’de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri çizelge 3.16-3.20’de sunulmuştur.



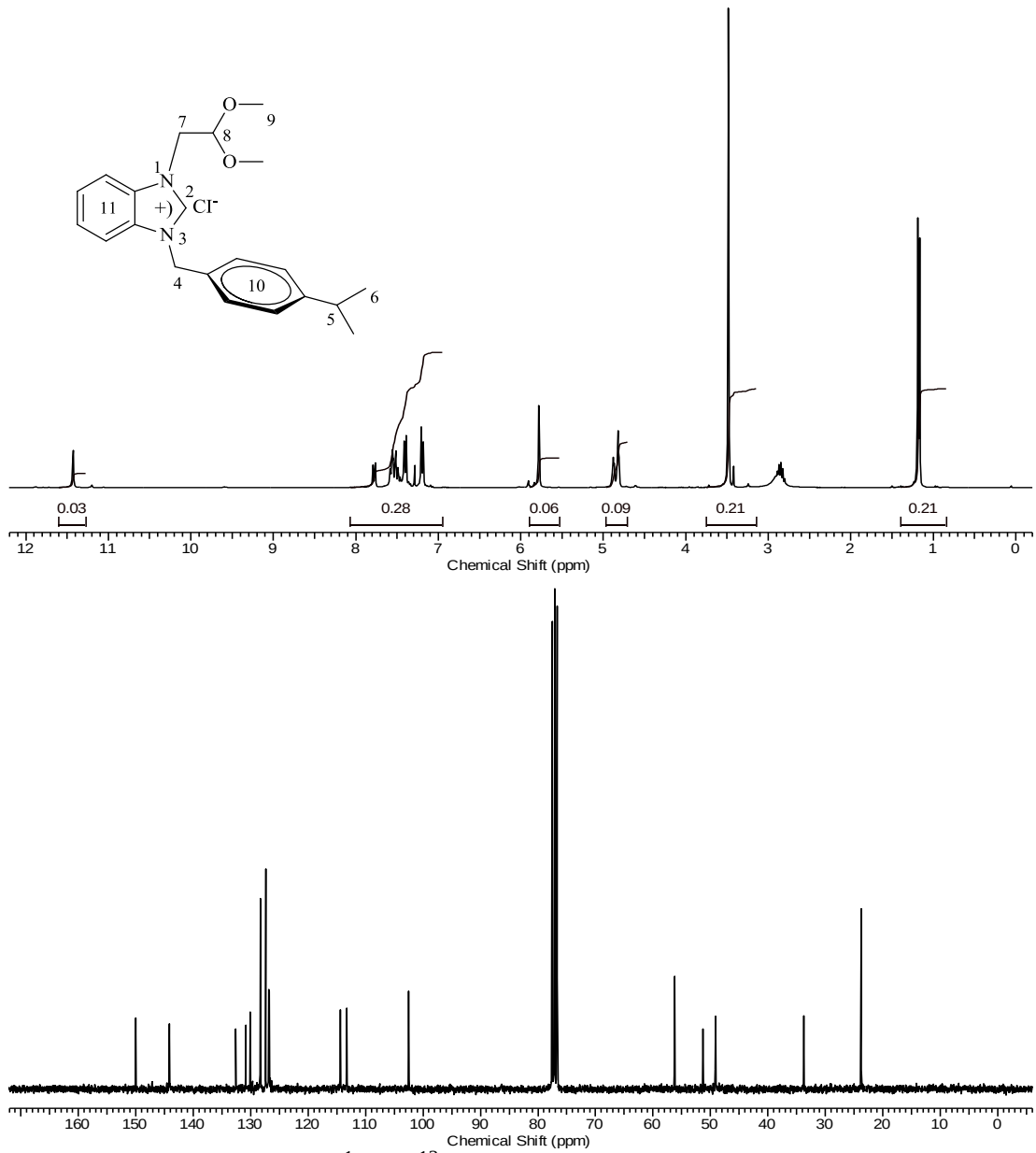
Şekil 3.17 3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.16 3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.31 (s, 1H)	143,5	-
4	5.71 (s, 2H)	49.2	-
5	2.27 (s, 6H)	21.2	-
6	4.83 (d, 2H)	51.5	3.9
7	4.91 (t, 1H)	102.3	3.9
8	3.50 (s, 6H)	56.3	4.2
9	6.96 ve 7.06 (s, 3H)	113.3, 114.4, 125.9, 126.9,	-
10	7.51 ve 7.81 (m, 4H)	127, 130.7, 130.9, 132.6, 139.1	-

3a Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.31$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.50$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.91$ ppm'de triplet ($J = 3.9$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.83$ ppm'de dublet ($J = 3.9$ Hz) olarak gözlenmektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 metil hidrojenleri $\delta = 2.27$ ppm'de singlet, ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 hidrojenleri $\delta = 5.71$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.96$ - 7.06 ppm'de singlet ve $\delta = 7.51$ - 7.81 ppm'de multipleret olarak gözlenmektedir.

3a Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 143.5$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 56.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 102.3$ ppm'de, ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ benzilik karbon ise $\delta = 51.5$ ppm'de sinyal vermektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 metoksi karbonları $\delta = 21.2$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 benzilik karbon $\delta = 49.2$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ metil karbonları $\delta = 113.3, 114.4, 125.9, 126.9$ ve $127, 130.7, 130.9, 132.6, 139.1$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [45, 83, 141].



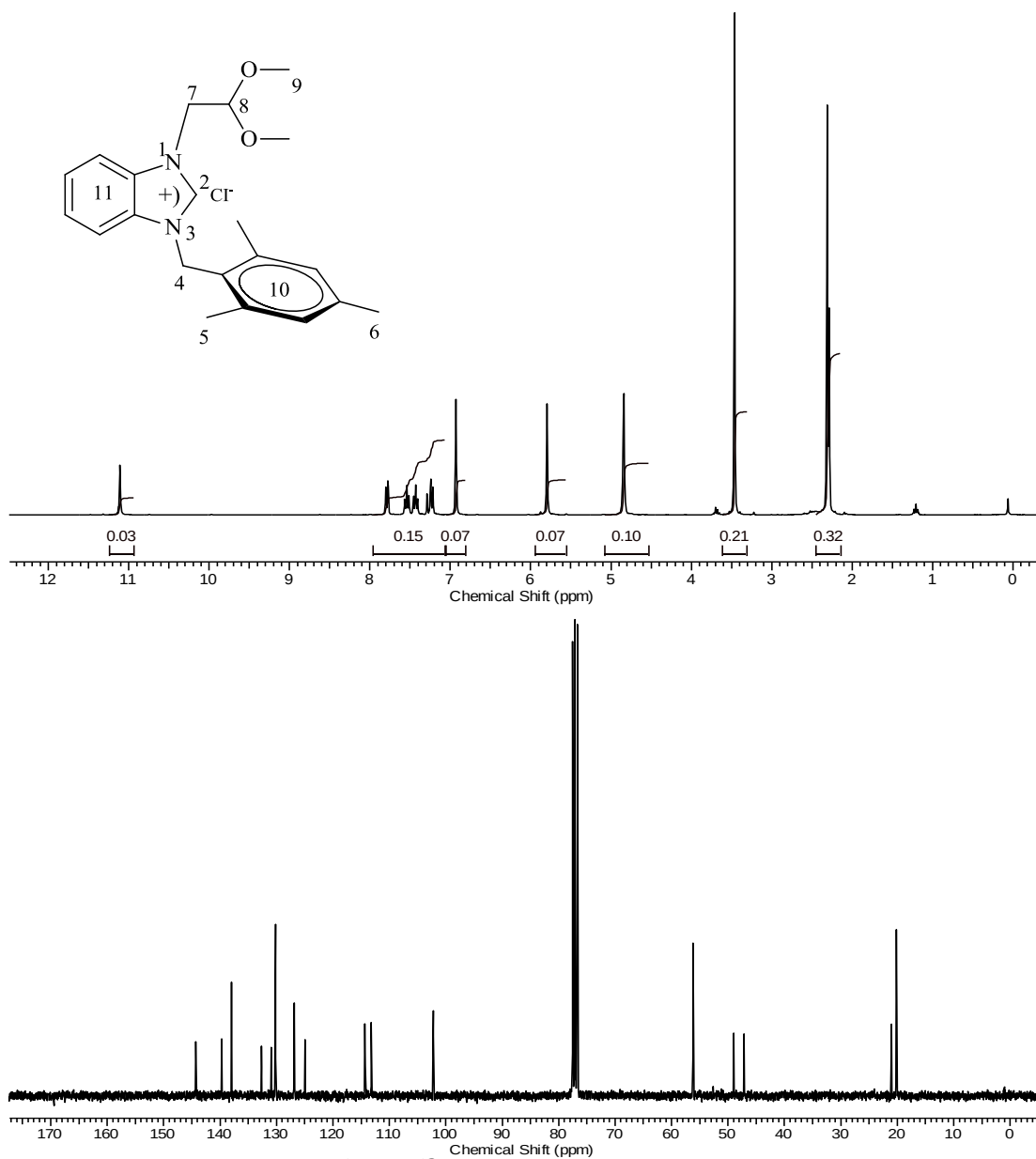
Şekil 3.18 3b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.17 3b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.4 (s, 1H)	150.0	-
4	5.78 (s, 2H)	48.1	-
5	2.85 (h, 1H)	33.8	6.9
6	1.87 (d, 6H)	23.8	6.9
7	4.82 (d, 2H)	51.3	3.9
8	4.88 (t, 1H)	102.5	3.3
9	3.47 (s, 6H)	56.3	-
10	7.19 ve 7.39 (d, 4H)	127.4, 128.3, 130.8, 144.2	7.1
11	7.44 ve 7.79 (m, 4H)	113.3, 114.4, 126.8, 126.9, 130.1, 132.6	-

3b Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.18), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.4$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.47$ ppm'de, singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.88$ ppm'de triplet ($J = 3.3$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.82$ ppm'de dublet ($J = 3.9$ Hz) olarak gözlenmektedir. 4-*i*-Propilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 1.87$ ppm'de dublet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 hidrojeni $\delta = 2.85$ ppm'de heptet ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.81$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.19$ - 7.39 ppm'de dublet ve $\delta = 7.47$ - 7.79 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.

3b Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.18), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 150.0$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 56.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 102.5$ ppm'de, ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ benzilik karbon ise $\delta = 51.3$ ppm'de sinyal vermektedir. 4-*i*-Propilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil karbonları $\delta = 23.8$ ppm'de $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 karbonu $\delta = 33.8$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 benzilik karbon $\delta = 48.1$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ metil karbonları $\delta = 127.4, 128.3, 130.8, 144.2$ ve $113.3, 114.4, 126.8, 126.9, 130.1, 132.6$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [45, 83, 141].



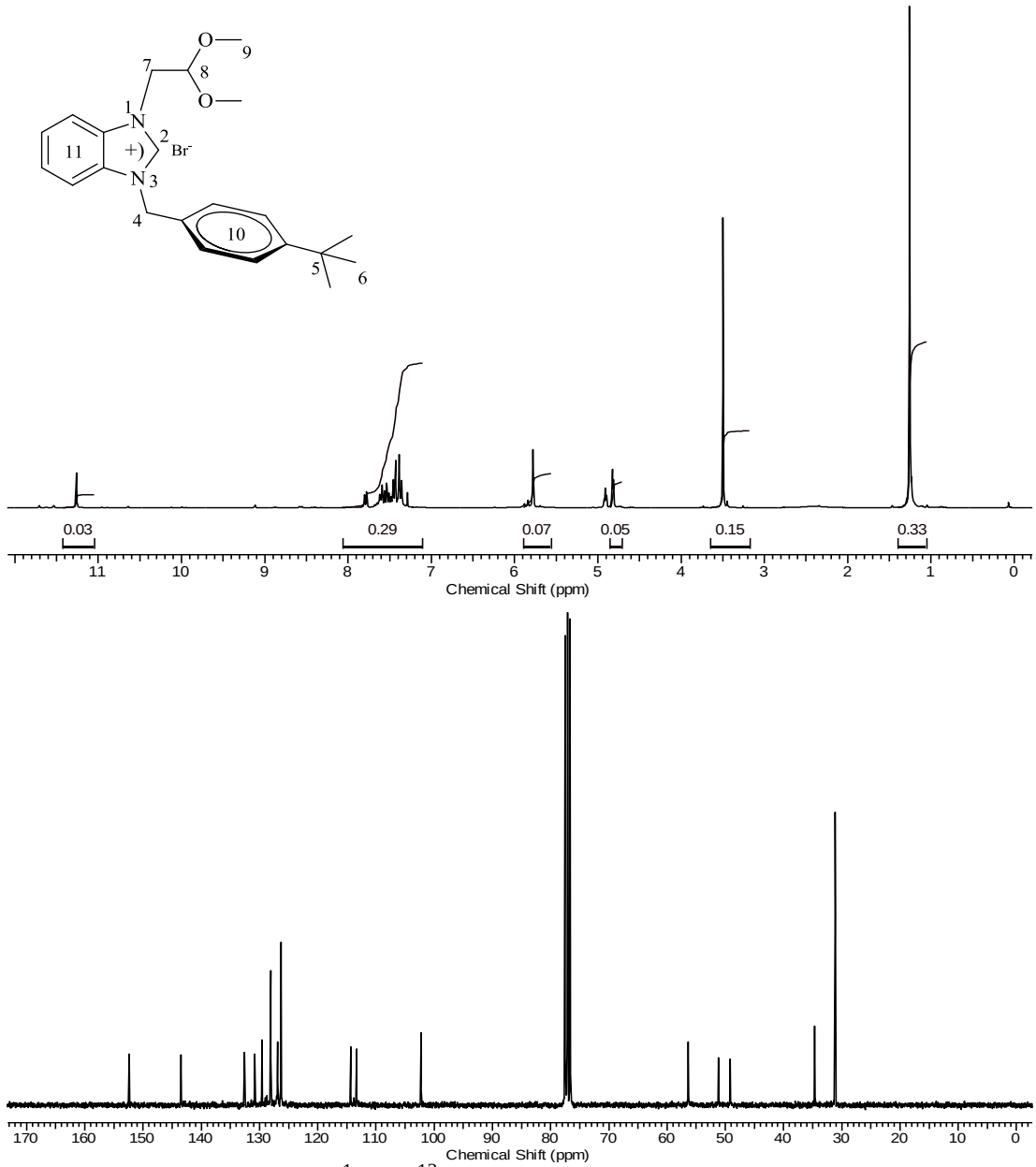
Şekil 3.19 3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.18 3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.4 (s, 1H)	144.3	-
4	5.79 (s, 2H)	47.2	-
5	2.31 (s, 6H)	20.2	-
6	2.29 (s, 3H)	21.1	-
7	4.84 (s, 3H)	51.3	3.9
8		102.2	3.3
9	3.46 (s, 6H)	56.2	-
10	6.93 (s, 2H)	113.2, 114.3, 125, 126.9,	7.1
11	7.22 ve 7.80 (m, 4H)	130.2, 130.9, 132.7, 137.9, 139.7	-

3c Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.19), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.1$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.46$ ppm'de dublet, singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.84$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetil benzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-4}$ metil hidrojenleri $\delta = 2.29$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,6}$ hidrojenleri $\delta = 2.31$ ppm'de singlet ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ hidrojenleri $\delta = 5.79$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.93$ ppm'de singlet ve $\delta = 7.22-7.80$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

3c Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.19), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 144.3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 56.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 102.2$ ppm'de, ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ benzilik karbon ise $\delta = 49.0$ ppm'de sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetil benzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-4}$ metil karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,6}$ karbonları $\delta = 20.2$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ benzilik karbon $\delta = 47.2$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ metil karbonları $\delta = 113.2, 114.3, 125, 126.9$ ve $130.2, 130.9, 132.7, 137.9, 139.7$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [45, 58, 141].



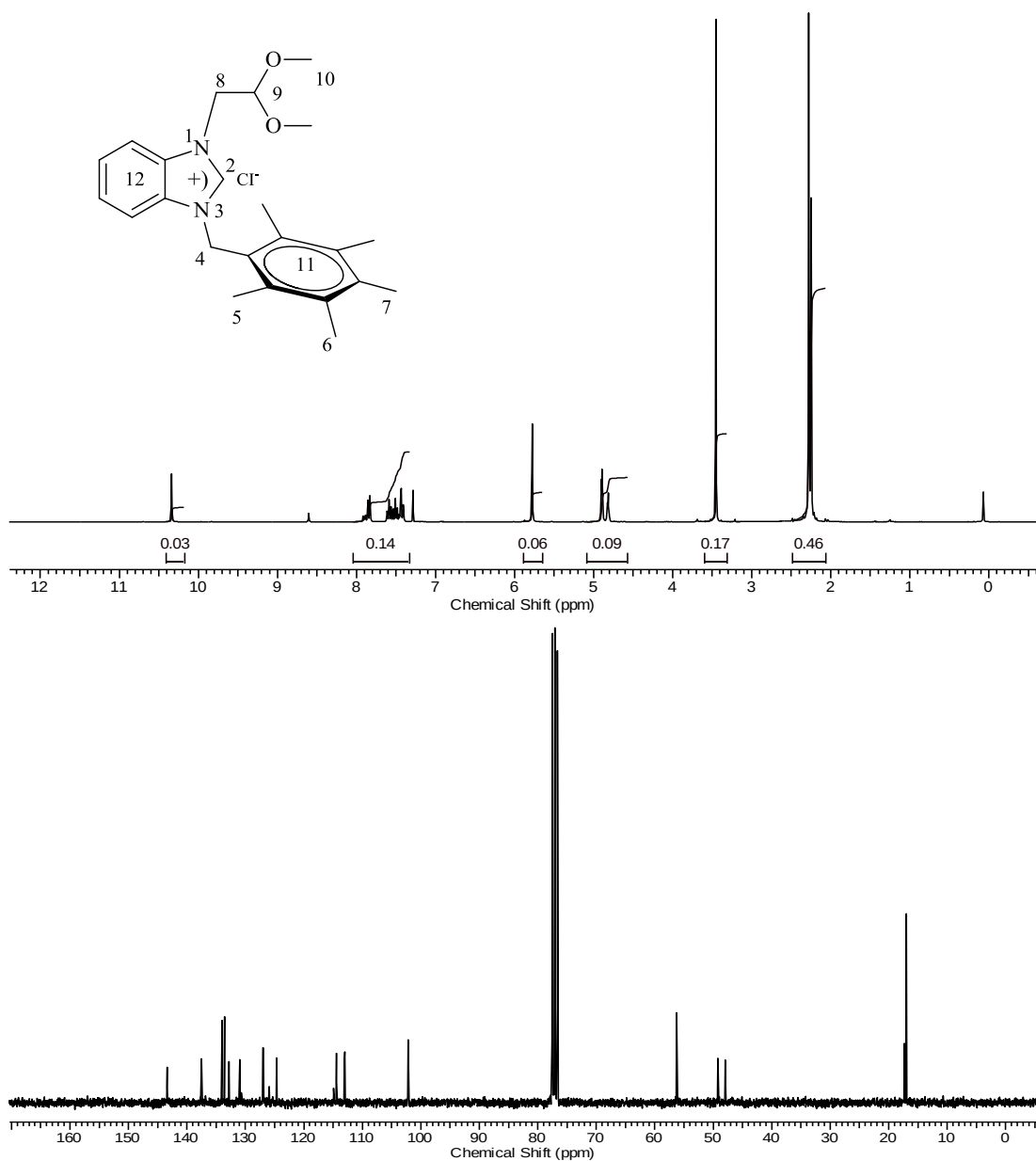
Şekil 3.20 3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.19 3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.26 (s, 1H)	152.4	-
4	5.78 (s, 2H)	48.2	-
5	-	34.7	-
6	1.26(s, 9H)	31.2	-
7	4.82 (d,2H)	51.2	4.2
8	4.91 (t,1H)	102.3	4.2
9	3.50 (s, 6H)	56.4	-
10	7.37 ve 7.44 (d, 4H)	130.8, 132.6, 143.5	8.4
11	7.49 ve 7.80 (m, 4H)	113.3, 114.4, 126.3, 126.9, 128.1	-

3d Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.20), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.26$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.50$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.91$ ppm'de triplet ($J = 4.2$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.82$ ppm'de dublet ($J = 4.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. 4-*t*-Bütilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 1.26$ ppm'de singlet ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 5.78$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.37$ - 7.44 ppm'de dublet ve $\delta = 7.49$ - 7.80 ppm'de multipleret olarak gözlenmektedir.

3d Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.20), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 152.4$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 56.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 102.3$ ppm'de, ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ benzilik karbon ise $\delta = 51.2$ ppm'de sinyal vermektedir. 4-*t*-Bütilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 metil karbonları $\delta = 31.2$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 karbonu $\delta = 34.7$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 benzilik karbon $\delta = 48.2$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ metil karbonları $\delta = 130.8, 132.6, 143.5$ ve $113.3, 114.4, 126.3, 126.9, 128.1, 129.6$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [45,83, 141].



Şekil 3.21 3e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.20 3e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.34 (s, 1H)	143.4	-
4	5.78 (s, 2H)	47.9	-
5	2.28 (s 6H)	17.0	-
6	2.35 (s 6H)		-
7	2.25 (s, 3H)	17.3	
8	4.90 (d,2H)	49.2	3.9
9	4.81 (t, 1H)	102.1	3.6
10	3.45 (s, 6H)	56.2	
11	-	113.0, 114.4, 124.7, 125.9,	-
12	7.46 ve 7.92 (m, 4H)	130.9, 132.8, 133.6, 134, 137.5	-

3e Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.21), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 10.34$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.45$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.81$ ppm'de triplet ($J = 3.6$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.90$ ppm'de dublet ($J = 3.9$ Hz) olarak gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 2.25$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -3,5 metil hidrojenleri $\delta = 2.28$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,6 metil hidrojenleri $\delta = 2.35$ ppm'de singlet ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 metil hidrojenleri $\delta = 5.78$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.46$ - 7.92 ppm'de multipleret olarak gözlenmektedir.

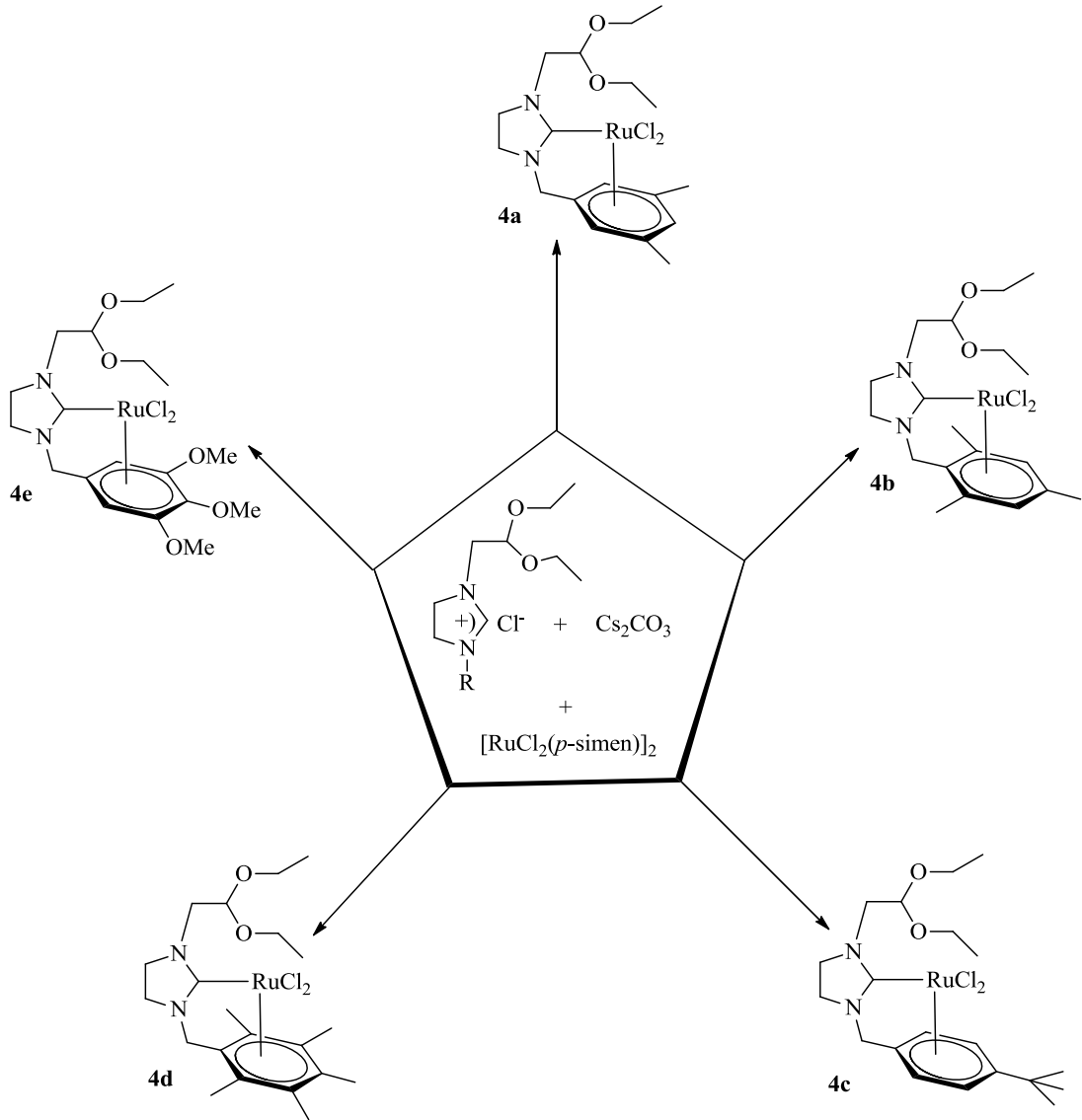
3e Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.21), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 143.4$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 56.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 102.3$ ppm'de, ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ benzilik karbon ise $\delta = 49.2$ ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -4 metil karbonu $\delta = 17.3$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,5,6 karbonları $\delta = 17.3$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 benzilik karbon $\delta = 47.9$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ metil karbonları $\delta = 113.0, 114.4, 124.7, 125.9, 130.9, 132.8, 133.6, 134, 137.5$ ppm'de sinyal vermektedir.

3.2 Ru-N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi

Sentezlenen imidazolidinyum ve benzimidazolyum karben öncülleri toluen içerisinde Cs_2CO_3 ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile etkileştirilerek karşılık gelen Ru-NHC kompleksleri elde edildi.

3.2.1 Ru- İmidazolin-2-iliden Komplekslerinin Sentezi

İmidazolidinyum öncüllerinin toluen içerisinde Cs_2CO_3 ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile etkileştirilerek karşılık gelen Ru-NHC kompleksleri (**4a-4e**) şema elde edildi (Şema 3.5).

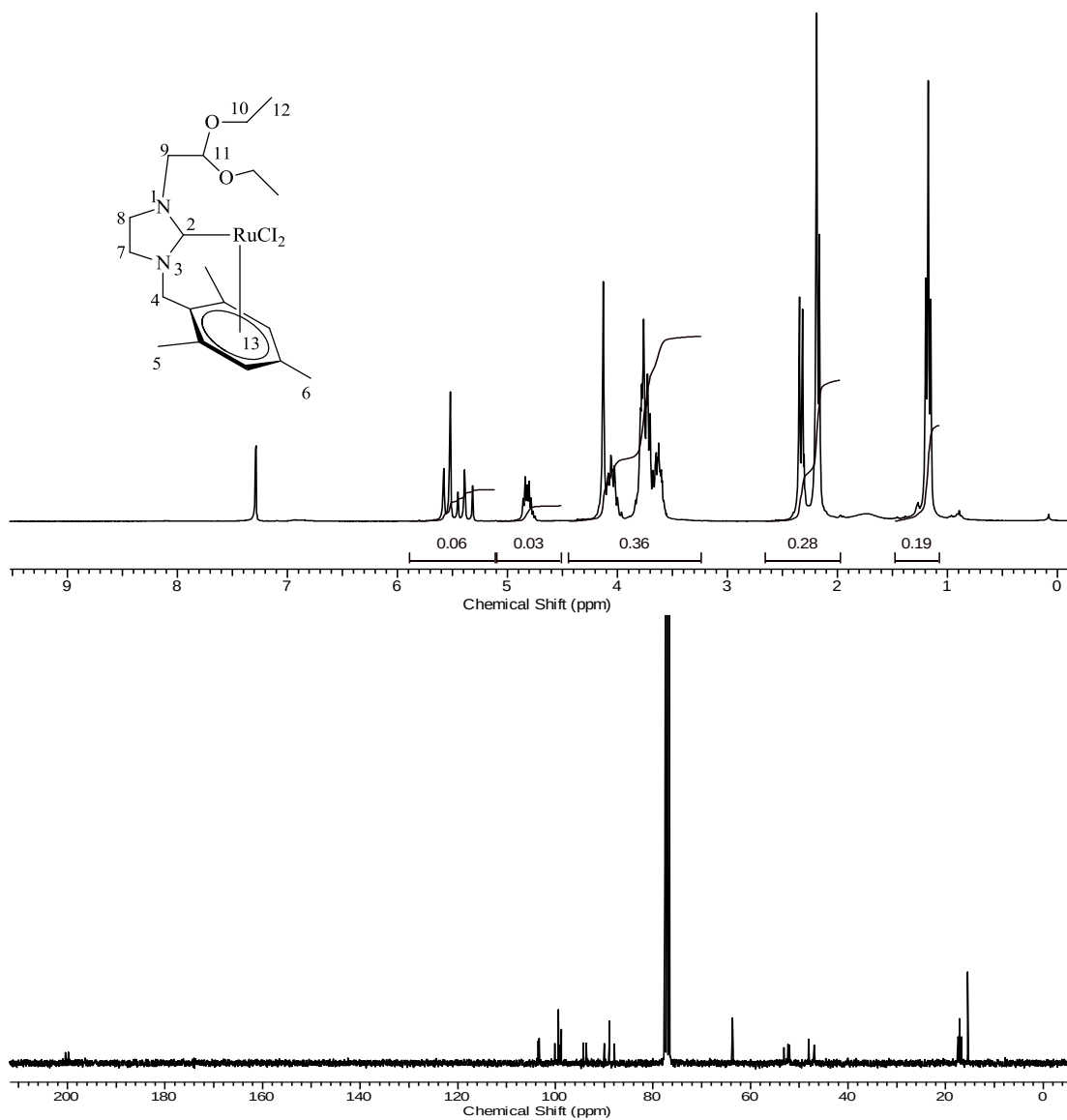


Şema 3.5. Sentezlenen imidazolidin-2-iliden-rutenyum kompleksleri

Sentezlenen Ru-imidazolin-2-iliden komplekslerine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.22-3.26’de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri çizelge 3.21-3.25’de sunulmuştur. Sentezlenen bu komplekslerin NMR spektrumları incelendiğinde (*p*-simen) grubunun, NHC’ler üzerinde bulunan elektronca zengin ve sterik olarak etkili grupların bulunmasından dolayı yapıdan ayrıldığı belirlenmiştir.

4a Kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.22) 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.18$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 3.69-4.09$ ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 4.79-5.46$ ppm'de multiplet ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 2.12$ ve 2.31 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

4a Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.22), rutenyum $^{2}\text{C}_{\text{karbon}}$ karbonunun $\delta = 198.2$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 63.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.1$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 51.8$ ppm'de sinyal vermektedir. 3,5-dimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ metil karbonları $\delta = 18.7$ ve 19.9 ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ benzilik karbon $\delta = 47.8$ ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 52.4$ ve 53.8 ppm'de, aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ karbonları $\delta = 77.2, 103.8, 112.7, 113.4$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [80].



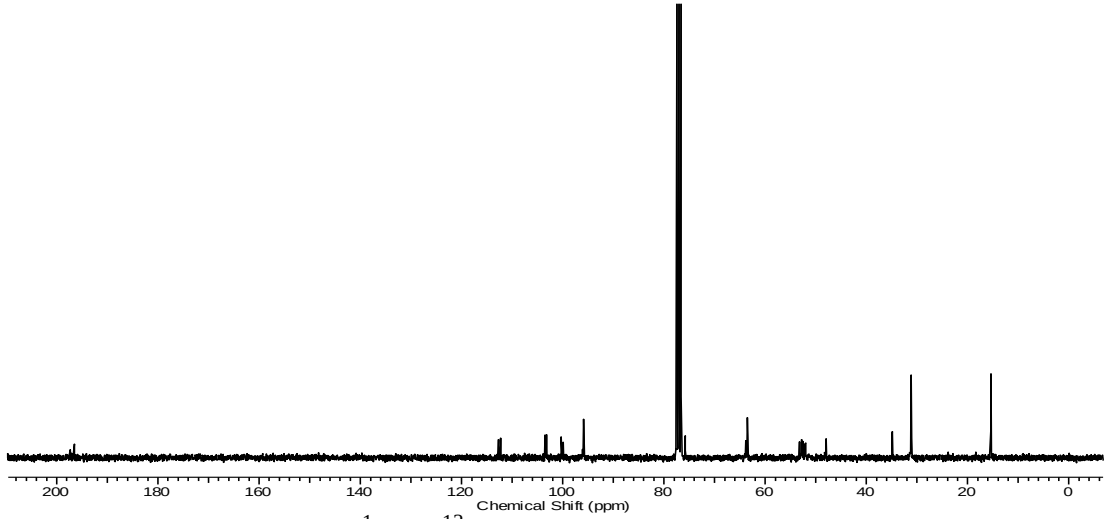
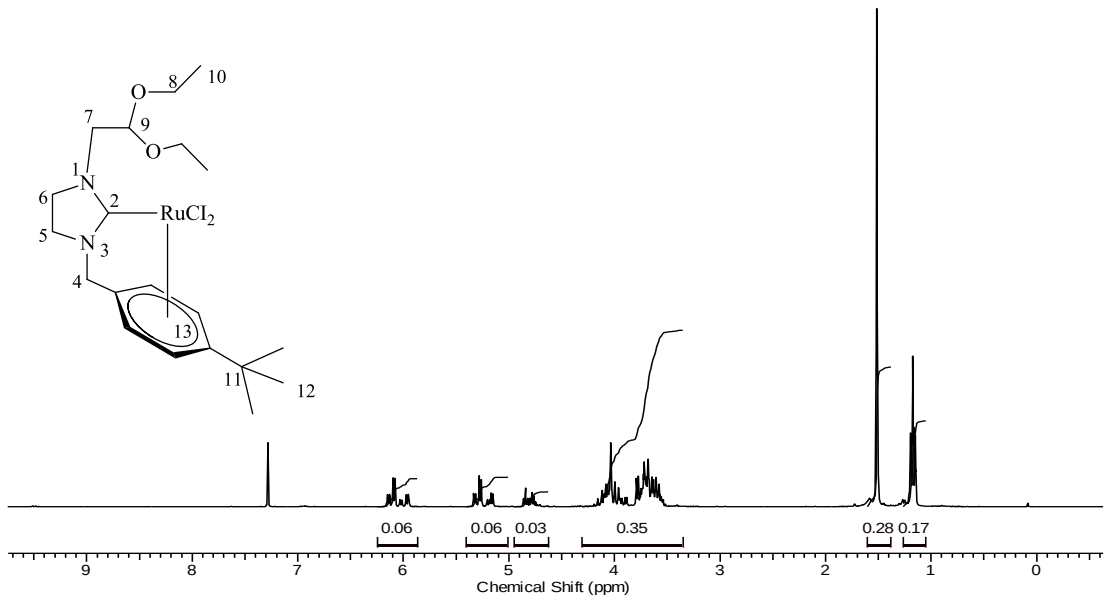
Şekil 3.23 4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.22 4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	200.0	-
4	4.17 (s, 2H)	46.9	-
5	2.17 (s, 6H)	17.3	-
6	2.32 (s, 3H)	16.8	-
7		52.1	
8	3.60 ve 4.13 (m, 10H)	53.0	
9		48.1	
10		64.0	
11	4.82 (m, 1H)	100.1	-
12	1.18 (t, 6H)	15.5	7.2
13	5.32-5.58 (m, 2H)	88.9, 93.6, 94.2, 99.2, 103.5	-

4b Kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.23), 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.18$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ ve imidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenler $\delta = 3.60$ - 4.13 ppm'de multipler ve olarak gözlenmektedir. 2,4,6-trimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 2.32$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,6 metil hidrojenleri $\delta = 2.17$ ppm'de singlet ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 hidrojenleri $\delta = 4.17$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 5.32$ - 5.58 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

4b Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.23), rutenyum $^{2}\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 200.0$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.1$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 52.1$ ppm'de sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -4 metil karbonu $\delta = 16.8$, ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,6 metil karbonları $\delta = 17.3$, ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 benzilik karbon $\delta = 46.9$ ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 52.1$ ve 53.0 ppm'de gözlenirken aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ - karbonları $\delta = 88.9$, 93.6 , 94.2 , 99.2 ve 103.5 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [80].



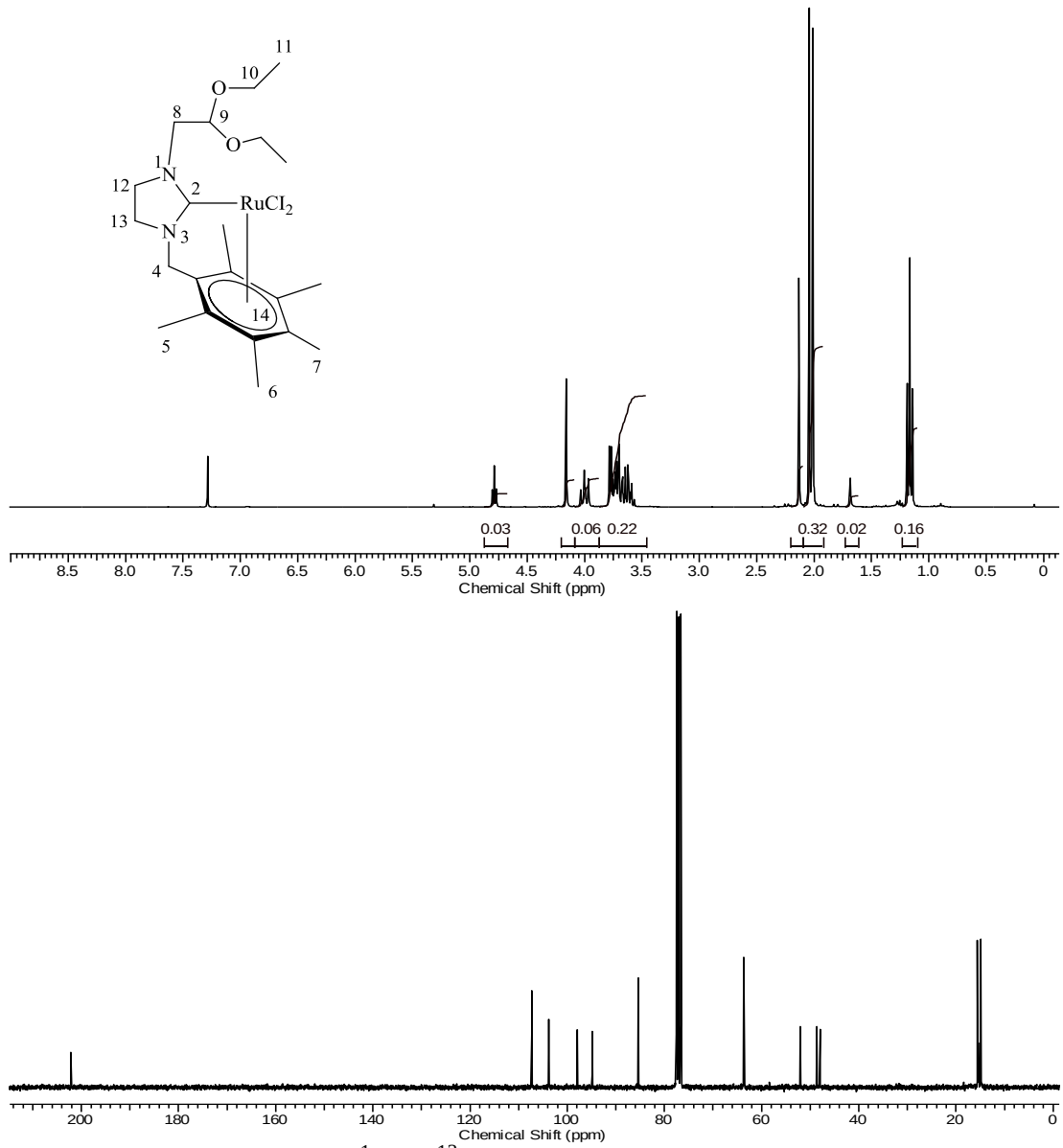
Şekil 3.24 4c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.23 4c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	196.5	-
4	-	47.9	-
5	-	52.0	-
6	3.54-4.12 (m, 12H)	52.2	-
7	-	53.2	-
8	-	63.6	-
9	4.84 (t, 1H)	100.3	6.3
10	1.19 (t, 6H)	15.4	7.2
11	-	34.9	-
12	1.51 (s, 9H)	31.1	-
13	5.15-5.33 ve 5.95-6.15 (m, 4H)	95.8, 95.9, 103.2, 112.3	-

4c Kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.24), 2,2-dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.19$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.84$ ppm'de triplet ($J = 6.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, imidazol halkasına ve 4-*t*-bütilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ hidrojenler $\delta = 3.54-4.12$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 5.15-5.33$ ve $5.95-6.15$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

4c Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.24), rutenyum $^{13}\text{C}_{\text{karbon}}$ karbonunun $\delta = 196.5$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 63.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.3$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 53.2$ ppm'de sinyal vermektedir. 4-*t*-Bütilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ metil karbonları $\delta = 31.1$, ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ metil karbonu $\delta = 34.9$, ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ benzilik karbon $\delta = 47.9$ ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 52.0$ ve 52.2 ppm'de gözlenirken aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ karbonları $\delta = 95.8, 95.9, 103.2$ ve 112.3 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [80].



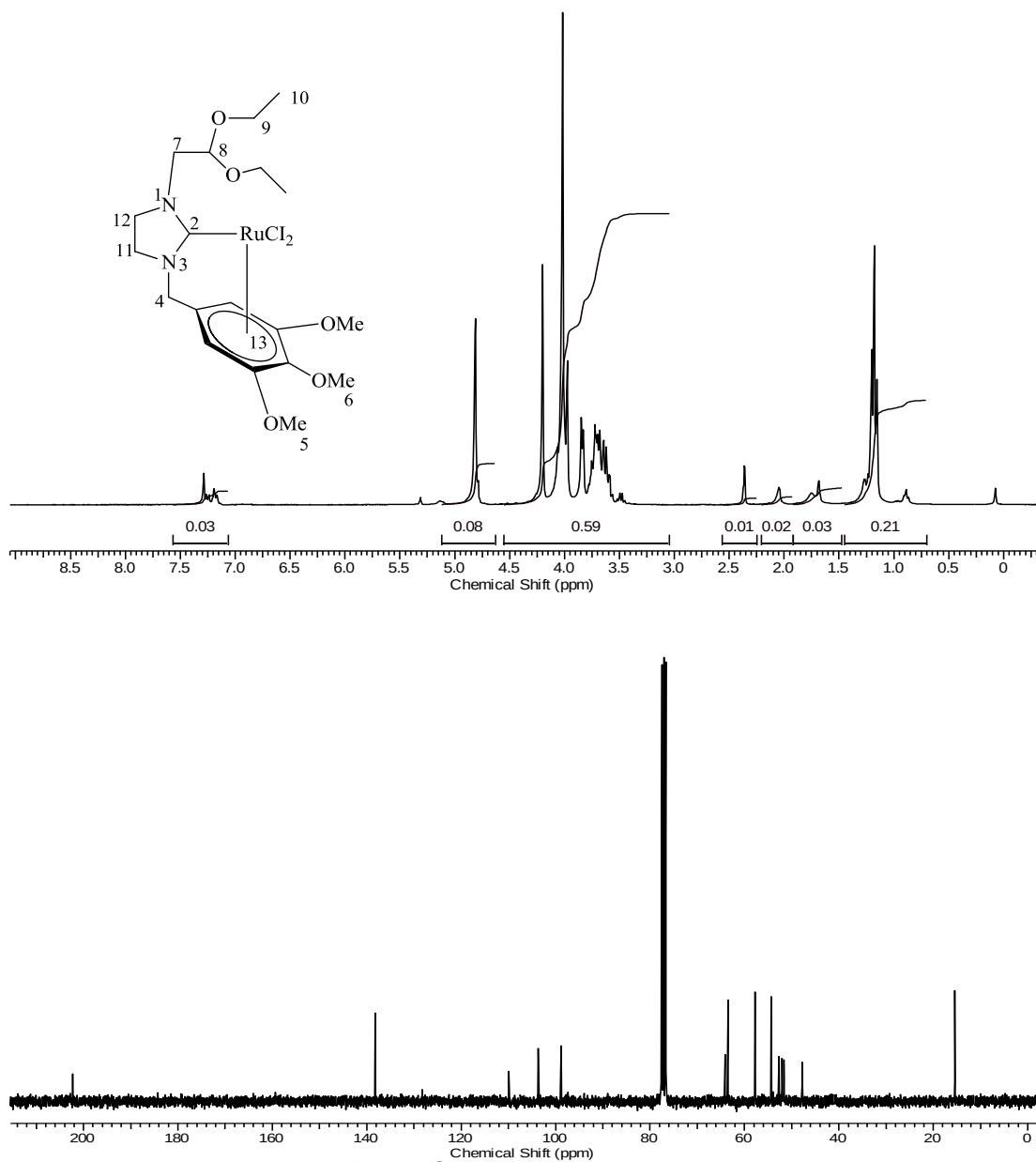
Şekil 3.25 4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.24 4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	202.1	-
4	4.16 (s, 2H)	48.7	-
5	2.01 (s, 6H)	15.6	-
6	2.04 (s, 6H)	14.9	-
7	2.13 (s, 3H)	14.8	-
8	3.70 (d, 2H)	48.0	2.4
9	4.79 (t, 1H)	85.4	5.7
10	3.65 ve 3.77 (qq, 4H)	63.7	6.9
11	1.17 (t, 6H)	15.2	7.2
12,13	3.79 ve 4.00 (t, 4H)	52.1	3.6
14	-	94.8, 98.0, 103.8, 107.3	-

4d Kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.25), 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.17$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.65$ ve 3.77 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.79$ ppm'de triplet ($J = 2.4$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 3.70$ ppm'de dublet ($J = 3.6$ Hz) olarak gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 2.13$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,6 metil hidrojenleri $\delta = 2.01$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -3,5 metil hidrojenleri $\delta = 2.04$ ppm'de singlet, benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 hidrojenleri $\delta = 4.16$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3.79$ ve 4.00 ppm'de triplet olarak sinyal vermektedir.

4d Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.25), rutenyum $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 202.1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 63.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 85.4$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 48.7$ ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -4 metil karbonu $\delta = 14.8$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,6 metil karbonu $\delta = 15.6$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -4 metil karbonu $\delta = 14.8$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 benzilik karbon $\delta = 48.0$ ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 52.1$ ppm'de gözlenirken aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 karbonları $\delta = 94.8, 98.0, 103.8$ ve 107.3 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [80].



Şekil 3.26 4e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.25 4e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri

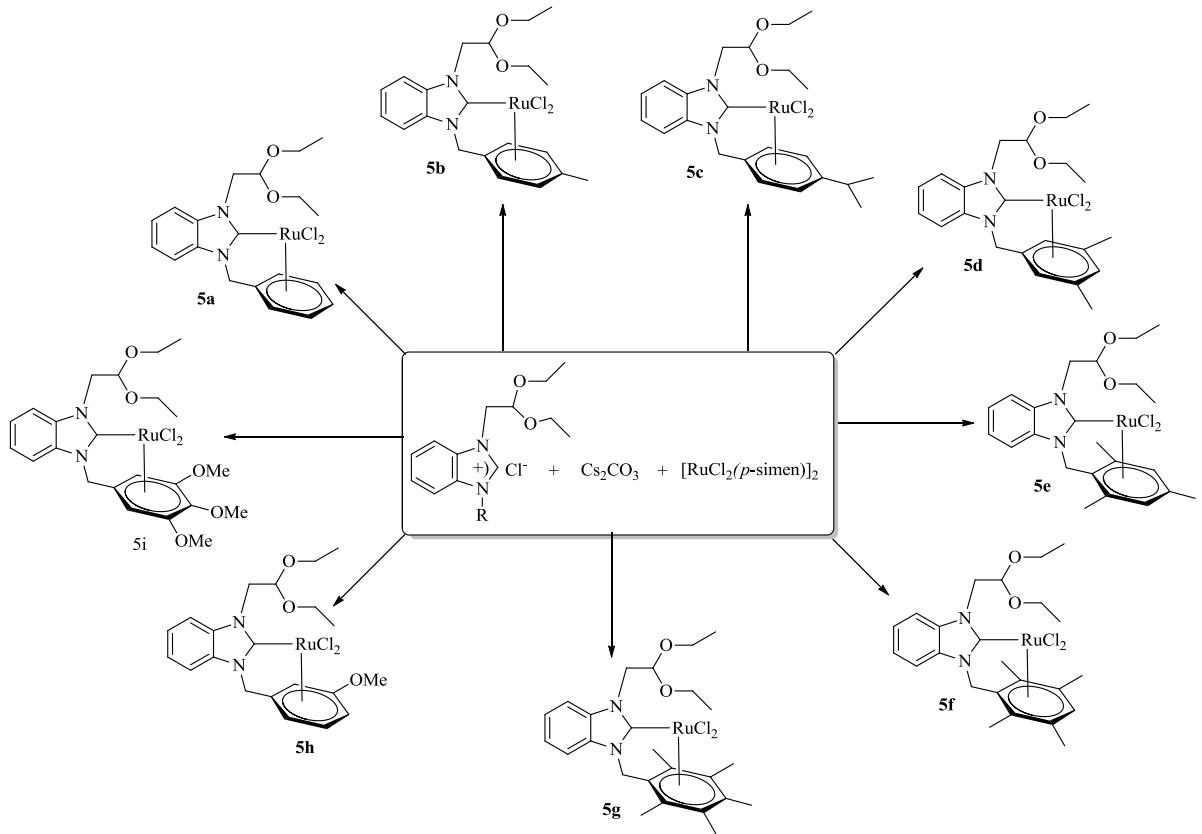
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	159.9	-
4	3.98 (s, 2H)	47.8	-
5	4.02 (s, 6H)	54.4	-
6	4.20 (s, 3H)	57.8	-
7	3.80 (d, 2H)	52.7	5.4
8	4.78 (m, 1H)	98.8	3.6
9	3.59 ve 3.69 (m, 4H)	63.5, 64.1	-
10	1.18 (t, 6H)	15.4	6.9
11,12	3.72- 3.77 ve 3.85-4.19 (m, 4H)	51.2, 52.1	-
13	4.81 (s, 2H)	98.8, 103.7, 109.9, 138.2	-

4e Kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.26), 2,2-dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.18$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.59$ ve 3.69 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.78$ ppm'de multiplet ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 3.80$ ppm'de dublet ($J = 5.4$ Hz) olarak gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,5}$ metil hidrojenleri $\delta = 3.87$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-4}$ metil hidrojenleri $\delta = 3.81$ ppm'de singlet, benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojenleri $\delta = 3.98$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3.72$ - 3.77 ve 3.85 - 4.19 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 4.81$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir

4e Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.26), rutenyum $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 202.3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonlarının $\delta = 63.5$ ve 64.1 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 98.8$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 52.7$ ppm'de sinyal vermektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,5}$ metil karbonları $\delta = 54.4$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-4}$ metil karbonu $\delta = 57.8$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ benzilik karbon $\delta = 47.8$ ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 51.2$ ve 52.1 ppm'de gözlenirken aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonları $\delta = 103.7$, 109.9 ve 138.2 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur[80].

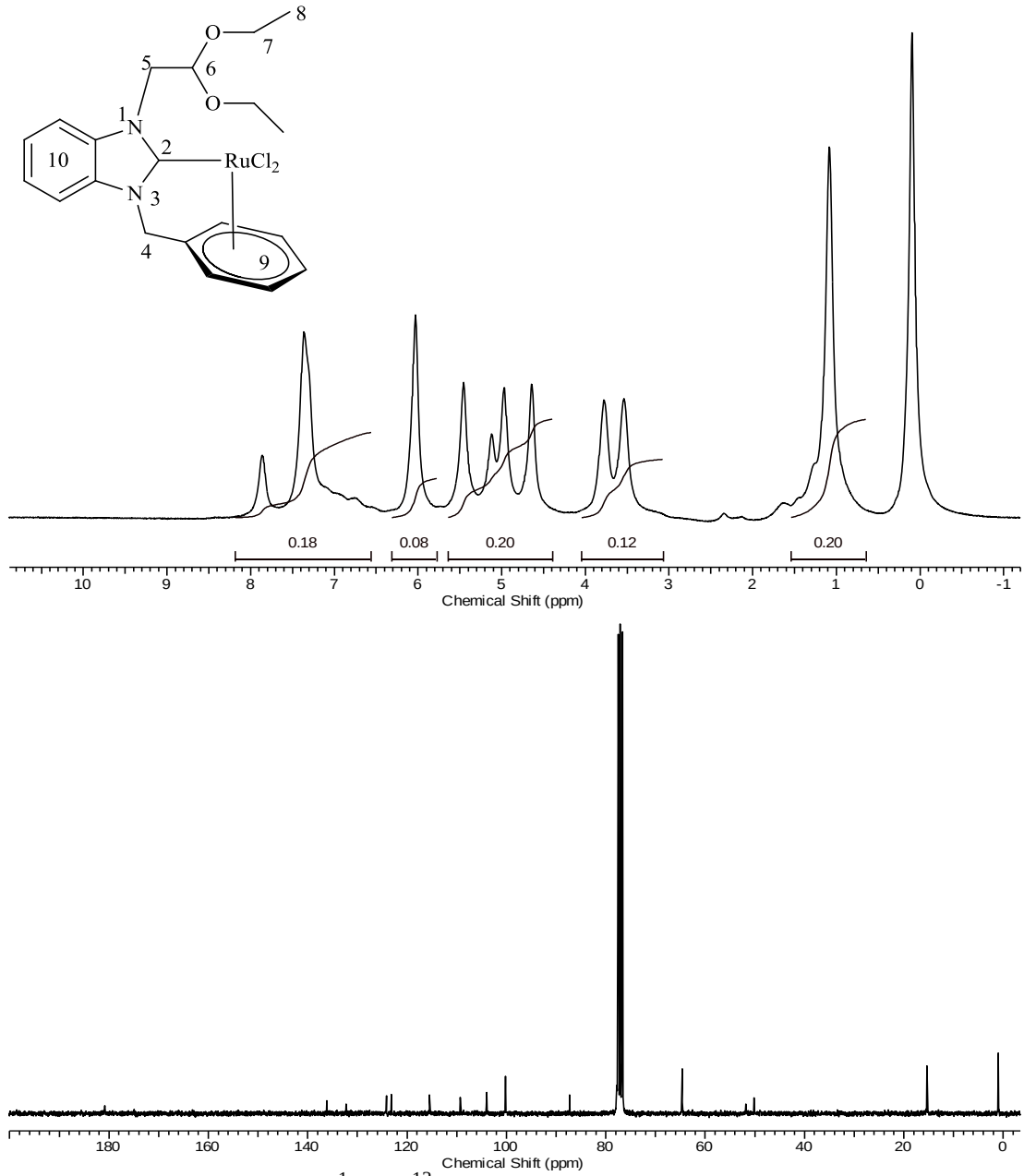
3.2.2 Ru- Benzimidazol-2-iliden Komplekslerinin Sentezi

Benzimidazolyum öncüllerinin toluen içerisinde Cs_2CO_3 ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile etkileştirilerek karşılık gelen Ru-NHC kompleksleri (**5a-5i**, **6a-6d**) elde edildi (Şema 3.6 ve 3.7).



Şema 3.6. Sentezlenen 2,2-dietoksietil süstitüye benimidazol-2-iliden-rutenyum kompleksleri.

Sentezlenen 2,2-dietoksietil süstitüye Ru-benzimidazol-2-iliden komplekslerine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.27-3.32 ve 3.34-3.36'da, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri çizelge 3.26-3.34'de sunulmuştur. Sentezlenen bu komplekslerin NMR spektrumları incelendiğinde (*p*-simen) grubunun, NHC'ler üzerinde bulunan elektronca zengin ve sterik olarak etkili grupların bulunmasından dolayı yapıdan ayrıldığı belirlenmiştir. **5f** kompleksinin yapısı X-ışını tekniği ile de aydınlatılmıştır (Şekil 3.33).



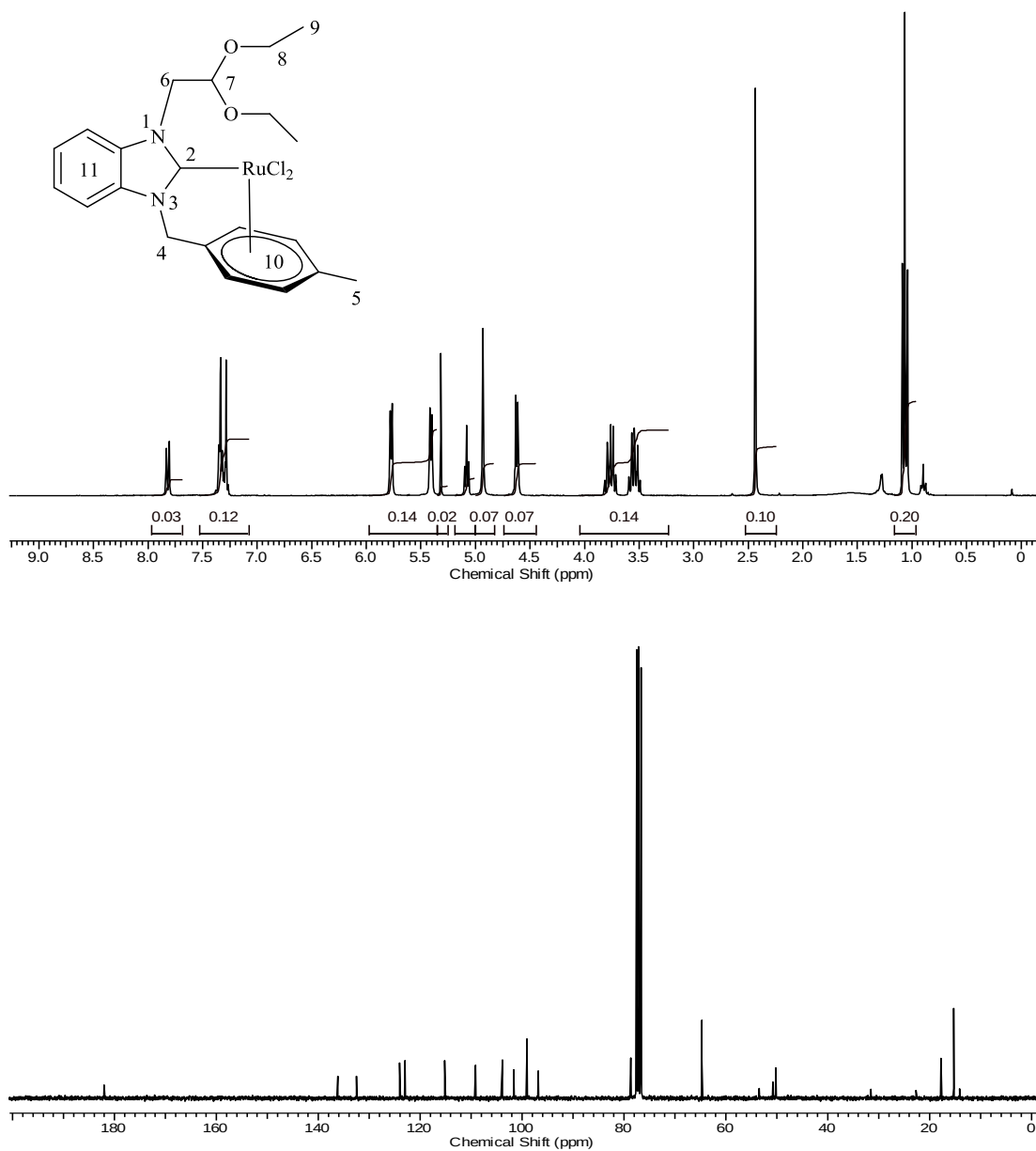
Şekil 3.27 5a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.26 5a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	180.9	-
4	4.97 (s, 2H)	50.1	-
5	4.65 (s, 2H)	51.8	-
6	5.12 (s, 1H)	100.2	-
7	3.54 ve 3.78 (s, 4H)	64.6	-
8	1.09 (s, 6H)	15.3	-
9	6.06 (s, 5H)	87.3, 100.1, 104.0, 109.3	-
10	7.29 ve 7.88 (m, 4H)	115.5, 123.1, 124.2, 132.2 136.2	-

5a Kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.27), 2,2-dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.09$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.54$ ve 3.78 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.12$ ppm'de singlet ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.65$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzilik grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ metil hidrojenleri $\delta = 4.97$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.06$ singlet ve 7.29 - 7.88 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir

5a Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.27), rutenyum $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 180.9$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.2$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 51.8$ ppm'de sinyal vermektedir. Benzilik grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ metil karbonu $\delta = 50.1$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta = 87.3$, 100.1 , 104.0 , 109.3 ve 115.5 , 123.1 , 124.2 , 132.2 , 136.2 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [140, 141].



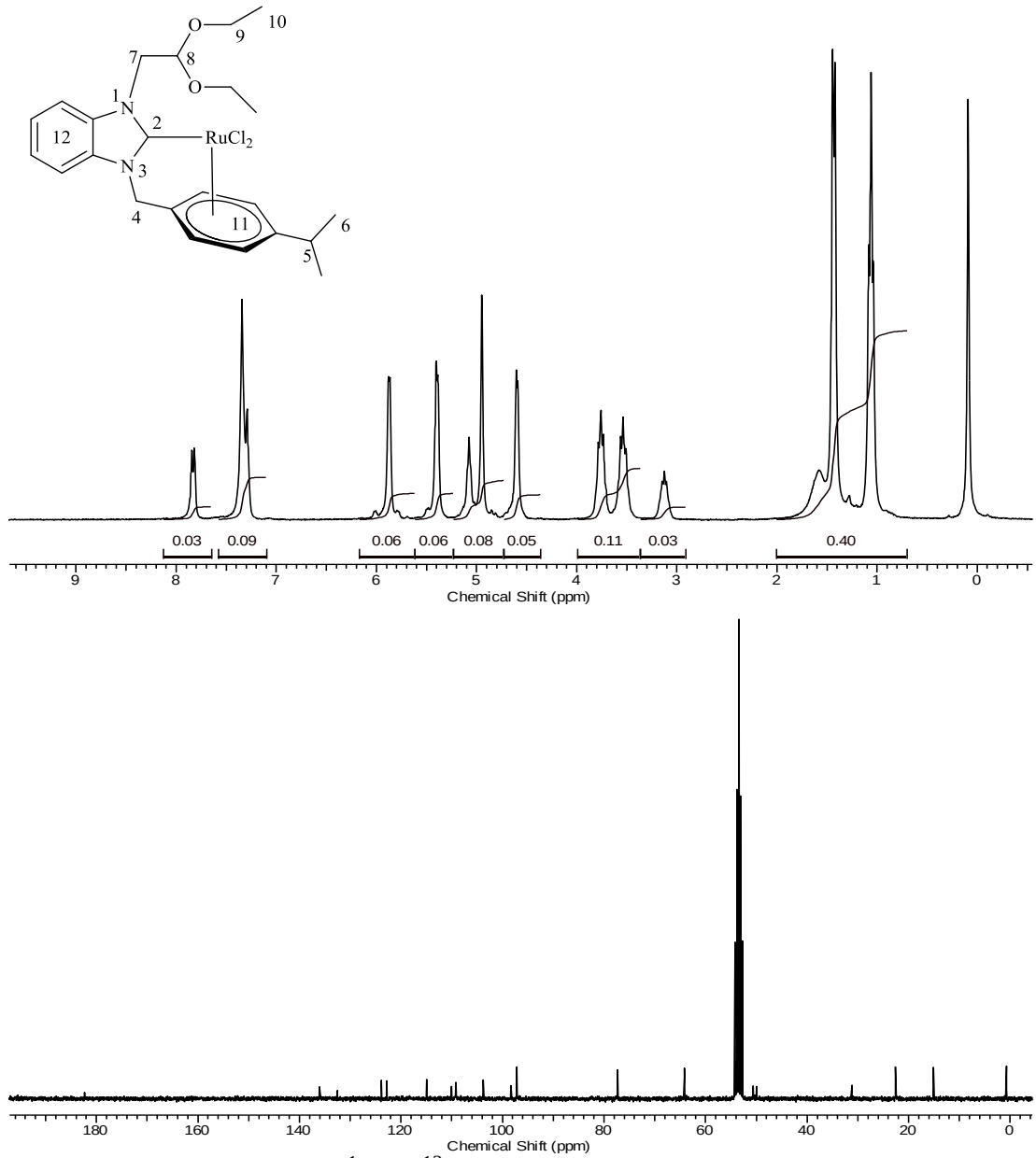
Şekil 3.28 5b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.27 5b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	144.3	-
4	5.32 (s, 2H)	50.2	-
5	2.44 (s, 3H)	17.8	-
6	4.62 (d, 2H)	50.8	5.7
7	5.08 (t, 1H)	100.2	5.7
8	3.54 ve 3.77 (qq, 4H)	64.7	6.9
9	1.07 (t, 6H)	15.3	6.9
10	5.41 ve 5.77 (d, 4H)	96.8, 99.8, 103.9, 109.2	5.7
11	7.28 ve 7.83 (m, 4H)	1115.2, 123.0, 124.0 132.5, 136.2	-

5b Kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.28), 2,2-dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.07$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.54$ ve 3.77 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.08$ ppm'de triplet ($J = 5.7$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.62$ ppm'de dublet ($J = 5.7$ Hz) olarak gözlenmektedir. 4-metilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 2.44$ ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 5.32$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 5.41$ - 5.77 ppm'de dublet ($J = 5.7$ Hz) ve 7.28 - 7.83 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

5b Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.28), rutenyum $^{2}\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 182.1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.2$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 50.8$ ppm'de sinyal vermektedir. 4-metilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil karbonu $\delta = 17.8$ benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil karbonu $\delta = 50.2$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 96.8, 99.8, 103.9, 109.2$ ve $1115.2, 123.0, 124.0, 132.5, 136.2$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [140, 141].



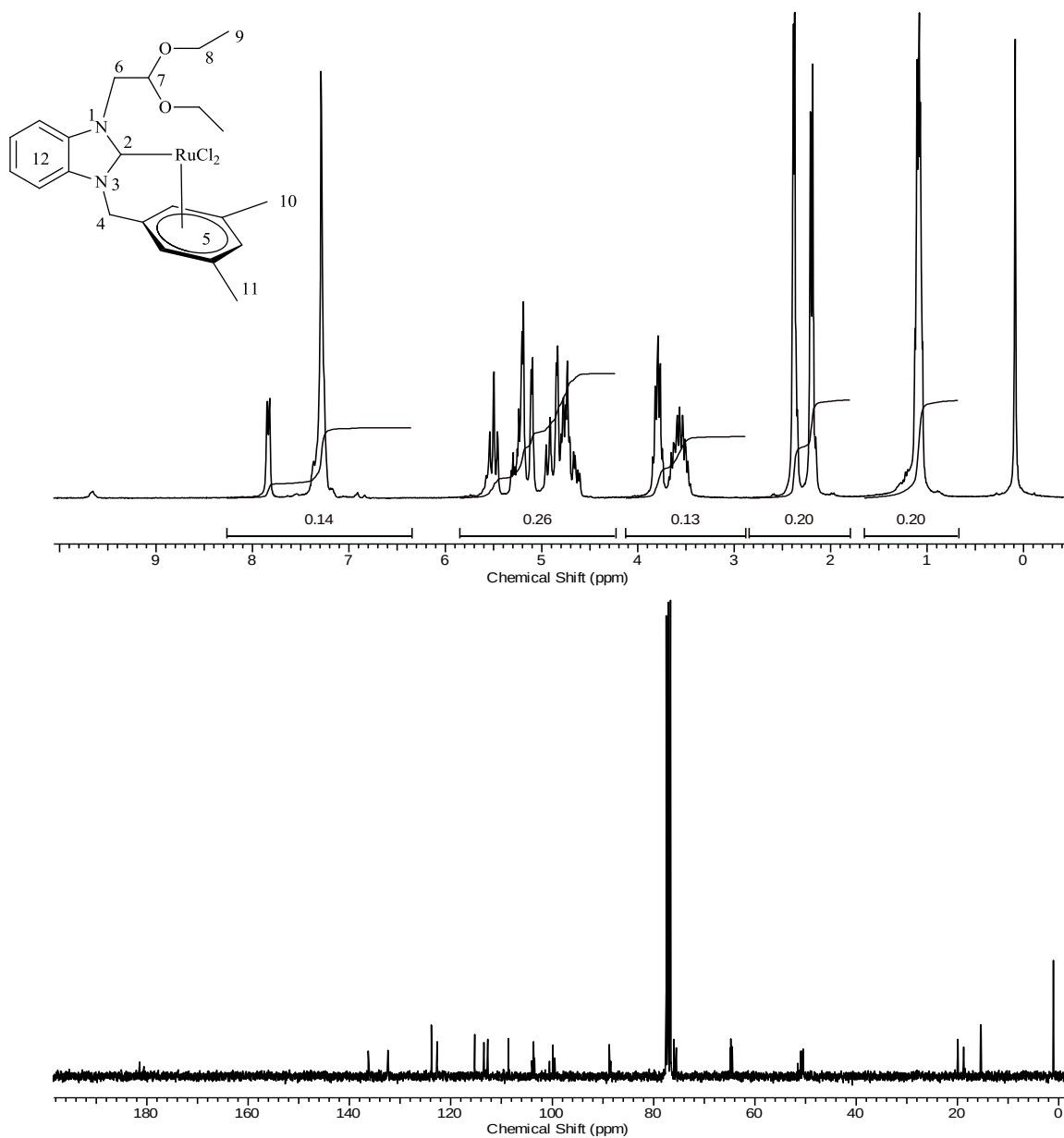
Şekil 3.29 5c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.28 5c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	182.4	-
4	4.95 (s, 2H)	50.3	-
5	3.13 (h, 1H)	31.3	6.6
6	1.43 (d, 6H)	23.9	6.6
7	4.60 (d, 2H)	50.6	4.8
8	5.08 (t, 1H)	103.8	4.8
9	3.54 ve 3.76 (qq, 4H)	64.2	7.2
10	1.16 (t, 6H)	15.1	6.6
11	5.40 ve 5.87 (d, 4H)	97.2, 98.3, 109.2, 110.0	4.2
12	7.29 ve 7.84 (m, 4H)	114.9, 122.8, 123.9, 132.5, 136.0	

5c kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.29), 2,2-dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.06$ ppm'de triplet ($J = 6.6$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.54$ ve 3.76 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.07$ ppm'de triplet ($J = 4.8$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.60$ ppm'de dublet ($J = 4.8$ Hz) olarak gözlenmektedir. 4-*i*-Propilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 1.43$ ppm'de dublet ($J = 6.6$ Hz), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil hidrojeni $\delta = 3.13$ ppm'de heptet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 4.95$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 5.40$ - 5.87 ppm'de dublet ($J = 7.8$ Hz) ve 7.29 - 7.84 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

5c Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.29), rutenyum $^{2}\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 182.4$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 103.8$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 50.6$ ppm'de sinyal vermektedir. 4-*i*-Propilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil karbonları $\delta = 22.9$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil karbonu $\delta = 31.3$ ppm'de ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil karbonu $\delta = 50.3$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta = 97.2, 98.3, 109.2, 110.0$ ve $114.9, 122.8, 123.9, 132.5, 136.0$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [140, 141].



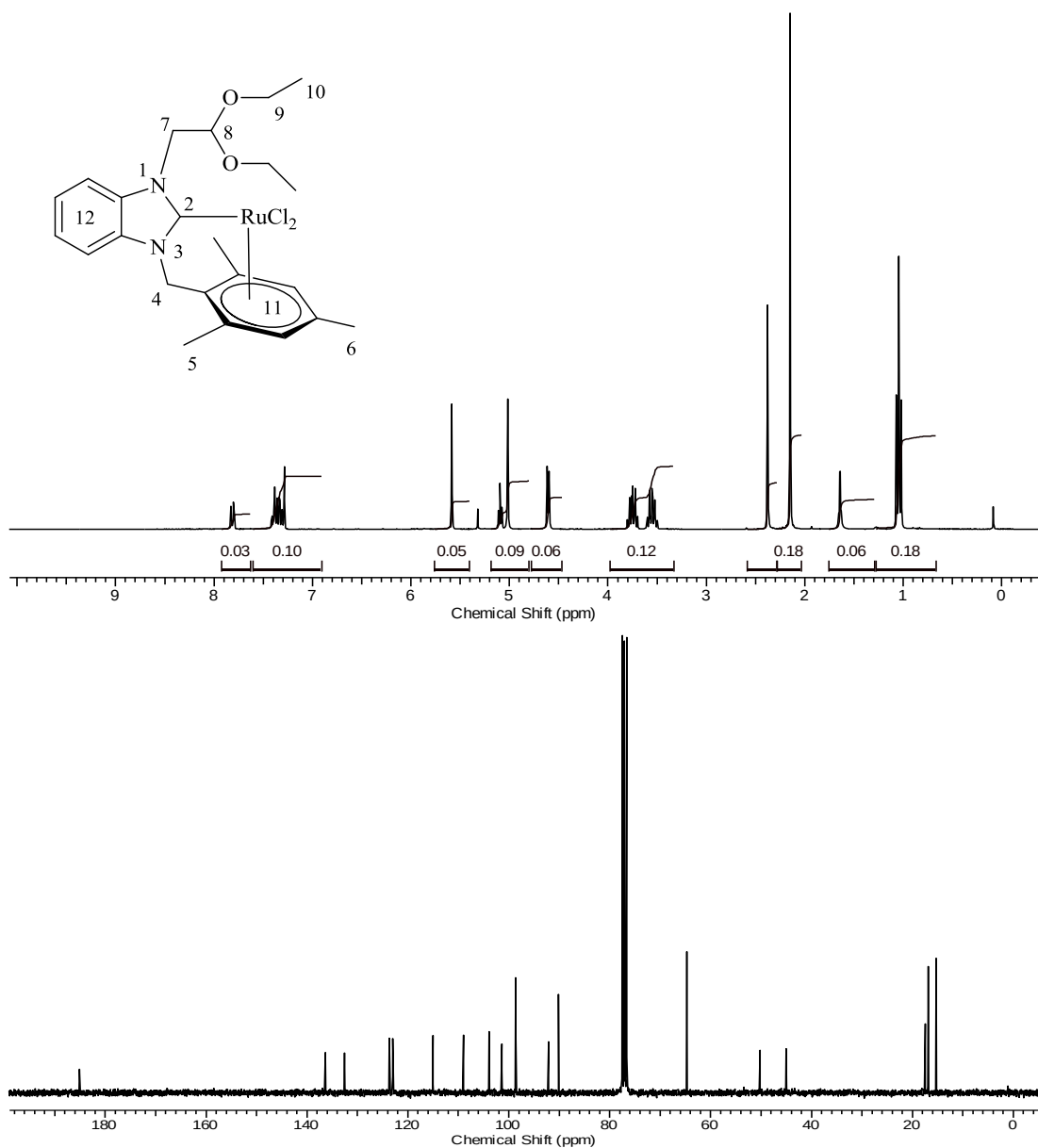
Şekil 3.30 5d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.29 5d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	181.5	-
4	-	50.4	-
5	4.60-5.58 (m, 8H)	88.7, 99.8, 103.7, 108.7	-
6	-	51.5	-
7	-	100.5	-
8	3.54 - 3.85 (m, 4H)	64.7	-
9	1.11 (t, 6H)	15.4	3.6
10	2.37 (s, 3H)	18.9	-
11	2.19 (s, 3H)	20.0	-
12	7.29 ve 7.85 (m, 4H)	113.5, 115.1, 122.8, 125.8, 130.4, 136.3	-

5d Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.30), 2,2-dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.11$ ppm'de triplet ($J = 3.6$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.54\text{-}3.84$ ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 3,5-dimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ metil hidrojenleri ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ aromatik hidrojenler ise $\delta = 4.60\text{-}5.58$ ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir. 3,5-dimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3}$ metil hidrojenleri $\delta = 2.19$ ppm'de singlet ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-5}$ hidrojenleri $\delta = 2.37$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.29\text{-}7.85$ ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.

5d Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.30), rutenyum $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 181.5$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.5$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 51.5$ ppm'de sinyal vermektedir. 3,5-dimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3}$ metil karbonu $\delta = 18.9$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-5}$ karbonu $\delta = 20.0$ ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ metil karbonu $\delta = 50.4$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ karbonları $\delta = 113.5, 115.1, 122.8, 125.8, 130.4, 136.3$ ve $88.7, 99.8, 103.7, 108.7$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [140, 141].



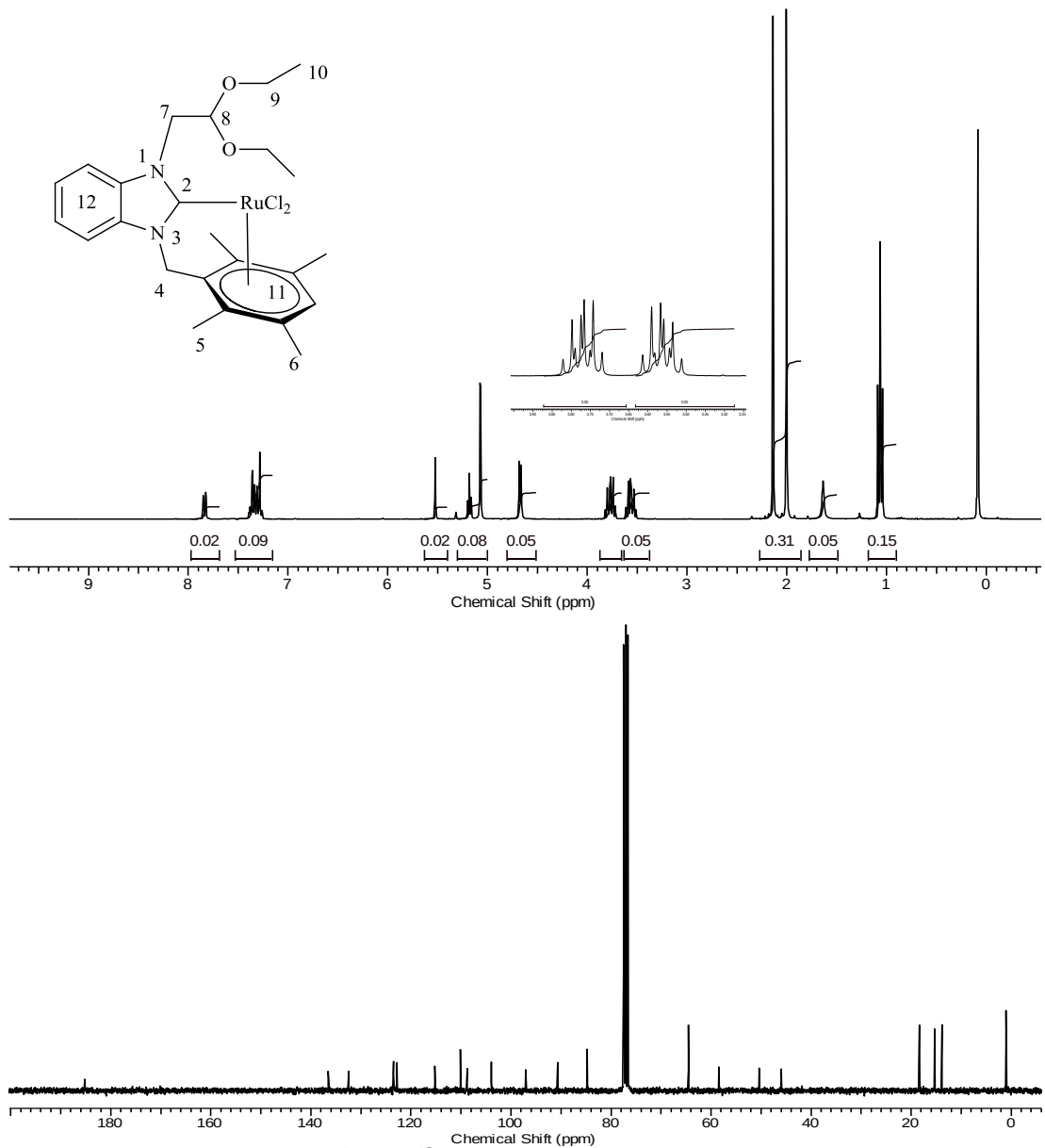
Şekil 3.31 5e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.30 5e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	185.1	-
4	5.02 (s, 2H)	45.0	-
5	2.15 (s, 6H)	16.9	-
6	2.38 (s, 3H)	17.5	-
7	4.61 (d, 2H)	50.2	5.4
8	5.10 (t, 1H)	101.4	5.7
9	3.55 ve 3.76 (qq, 4H)	64.7	6.9
10	1.05 (t, 6H)	15.3	6.9
11	5.86 (s, 2H)	90.2, 92.2, 98.6, 103.9	-
12	7.31-7.83 (m, 4H)	109.0, 115.0, 123.0, 123.7, 130.6, 136.4	-

5e Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.31), 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.05$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.55$ ve 3.76 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.10$ ppm'de triplet ($J = 5.7$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.61$ ppm'de dublet ($J = 4.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,6}$ metil hidrojenleri $\delta = 2.15$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-4}$ metil hidrojenleri $\delta = 2.38$ ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ metil hidrojenleri $\delta = 5.02$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 5.86$ ppm'de singlet ve 7.31 - 7.83 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

5e Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.31), rutenyum $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 185.1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 101.4$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 50.2$ ppm'de sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,6}$ metil karbonları $\delta = 16.9$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-4}$ metil karbonu $\delta = 17.5$ ppm'de ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ metil karbonu $\delta = 45.0$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ metil karbonları $\delta = 90.2$, 92.2 , 98.6 , 103.9 ve 109.0 , 115.0 , 123.0 , 123.7 , 130.6 , 136.4 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [140, 141].



Şekil 3.32 5f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

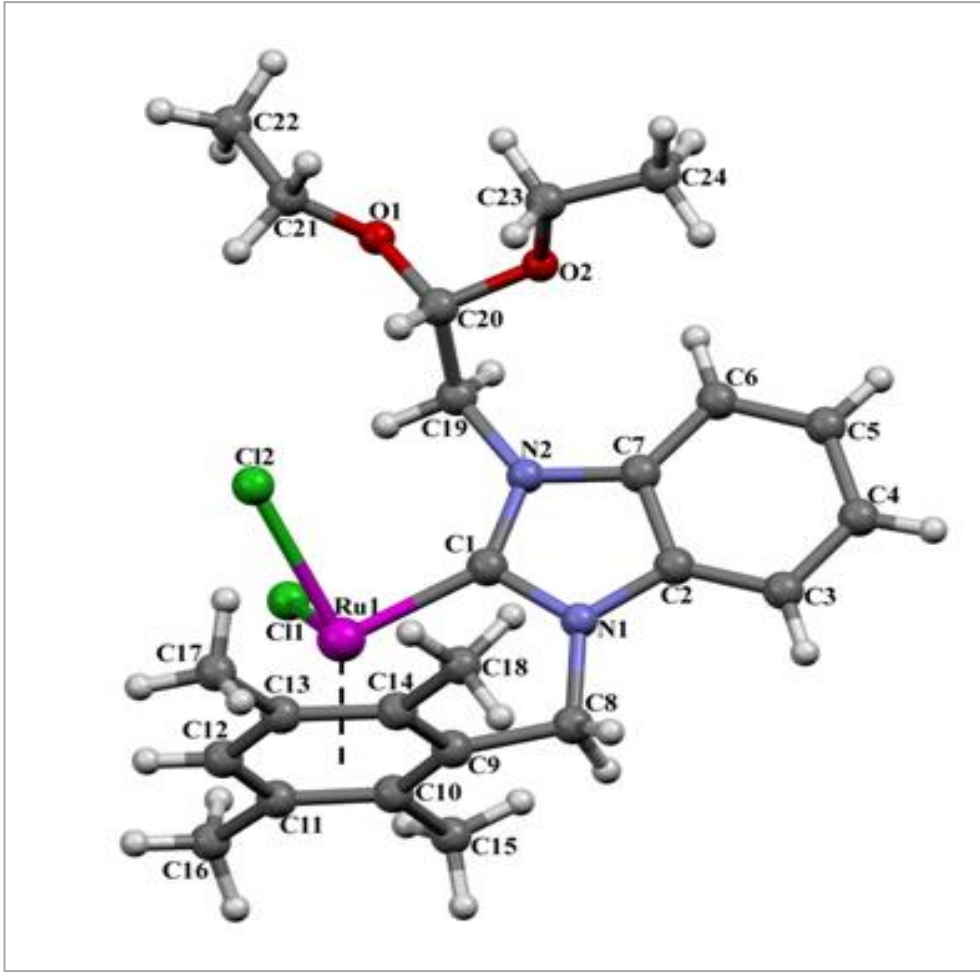
Çizelge 3.31 5f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	185.2	-
4	5.07 (s, 2H)	45.9	-
5	2.01 (s, 6H)	18.3	-
6	2.14 (s, 6H)	18.4	-
7	4.67 (d, 2H)	50.4	5.7
8	5.18 (t, 1H)	103.9	5.7
9	3.57 ve 3.78 (qq, 4H)	64.6	7.2
10	1.07 (t, 6H)	15.3	6.9
11	5.52 (s, 1H)	84.4, 90.7, 97.0, 108.8,	-
12	7.25-7.85 (m, 4H)	110.2, 115.2, 122.8, 123.5 132.5, 136.5	-

5f Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.32), 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.07$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.57$ ve 3.78 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.18$ ppm'de triplet ($J = 5.7$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.67$ ppm'de dublet ($J = 5.7$ Hz) olarak gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,6 metil hidrojenleri $\delta = 2.01$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -3,5 metil hidrojenleri $\delta = 2.14$ ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 metil hidrojenleri $\delta = 5.07$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3$ -2,3,5,6 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 5.52$ ppm'de singlet ve 7.25 - 7.85 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

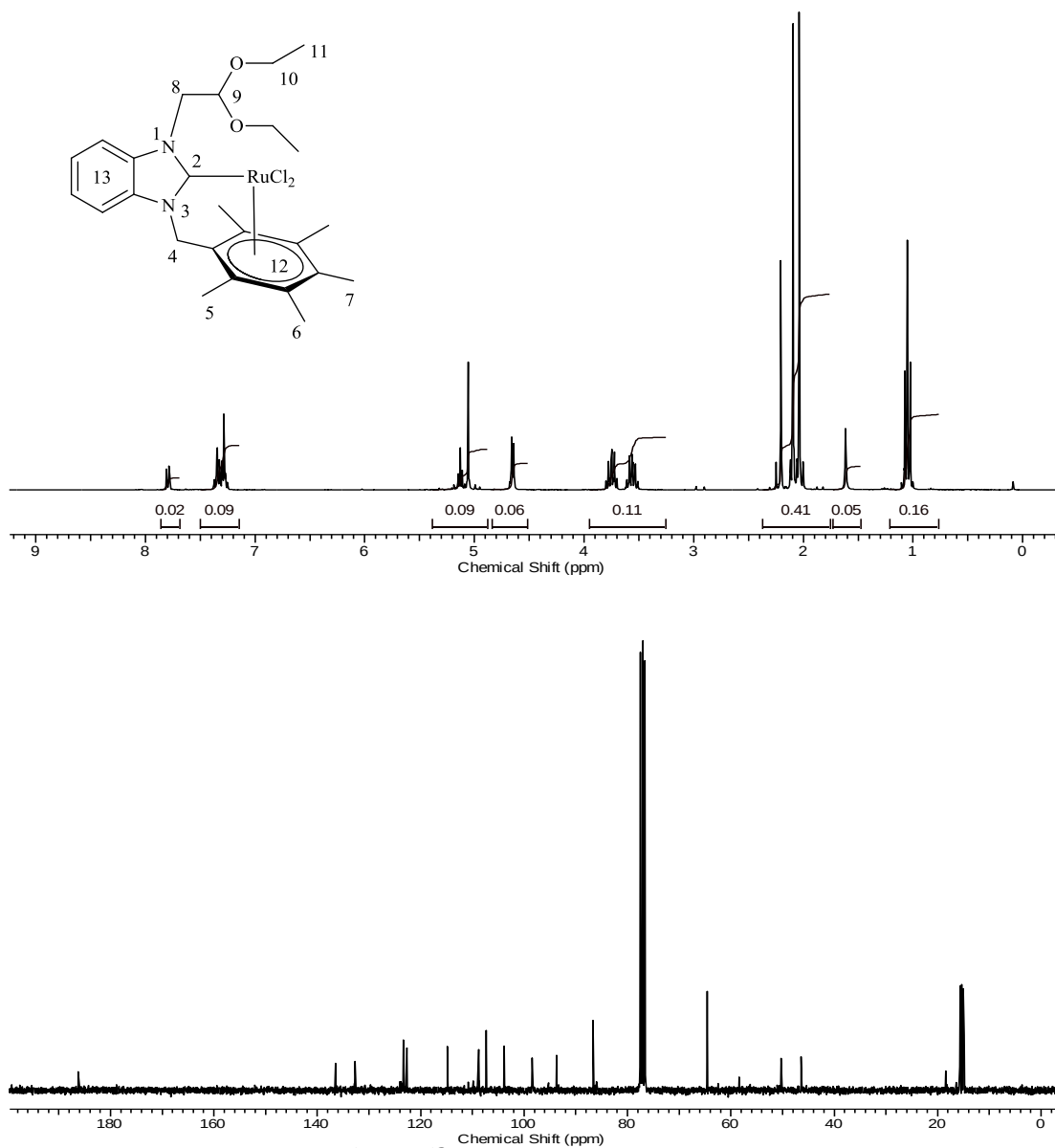
5f Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.32), rutenyum $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 185.2$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 103.9$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 50.4$ ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,6 metil karbonları $\delta = 18.3$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -3,5 metil karbonları $\delta = 18.4$ ppm'de ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 metil karbonu $\delta = 45.9$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ metil karbonları $\delta = 84.4, 90.7, 97.0, 108.8$ ve $110.2, 115.2, 122.8, 123.5, 132.5, 136.5$ ppm'de sinyal vermektedir.

5f kompleksinin yapısı X-ışını tekniği ile de aydınlatılmıştır (Şekil 3.33)



Şekil 3.33 5f kompleksinin X-ışını yapısı.

Seçilmiş bağ uzunlukları [$\text{\AA}$]: Ru1-C1 = 2.044(4), Ru1-Cl1 = 2.426(14), Ru1-Cl2 = 2.416(14), C1-N1 = 1.370(15), C1-N2 = 1.367(5), C2-C7 = 1.507(17), C2-N1 = 1.388(6), C3-C4 = 1.384(8), C4-C5 = 1.382(9), C20-O1 = 1.409(6), C20-O2 = 1.400(7), C19-N2 = 1.457(5), C14-Ru1 = 2.55(4), C14-Ru1 = 2.1403(4); açılar [$^\circ$] : C1-Ru1-Cl1 = 90.26(13), C1-Ru1-Cl2 = 91.8(13), N1-Ru1-C1 = 115.9(3), N2-C1-Ru1 = 139.1(3), N1-C1-N2 = 112.0(4), N1-C8-C9 = 106.4(3), N2-C19-C20 = 115.2(4), O2-C20-O1 = 109.8(4)



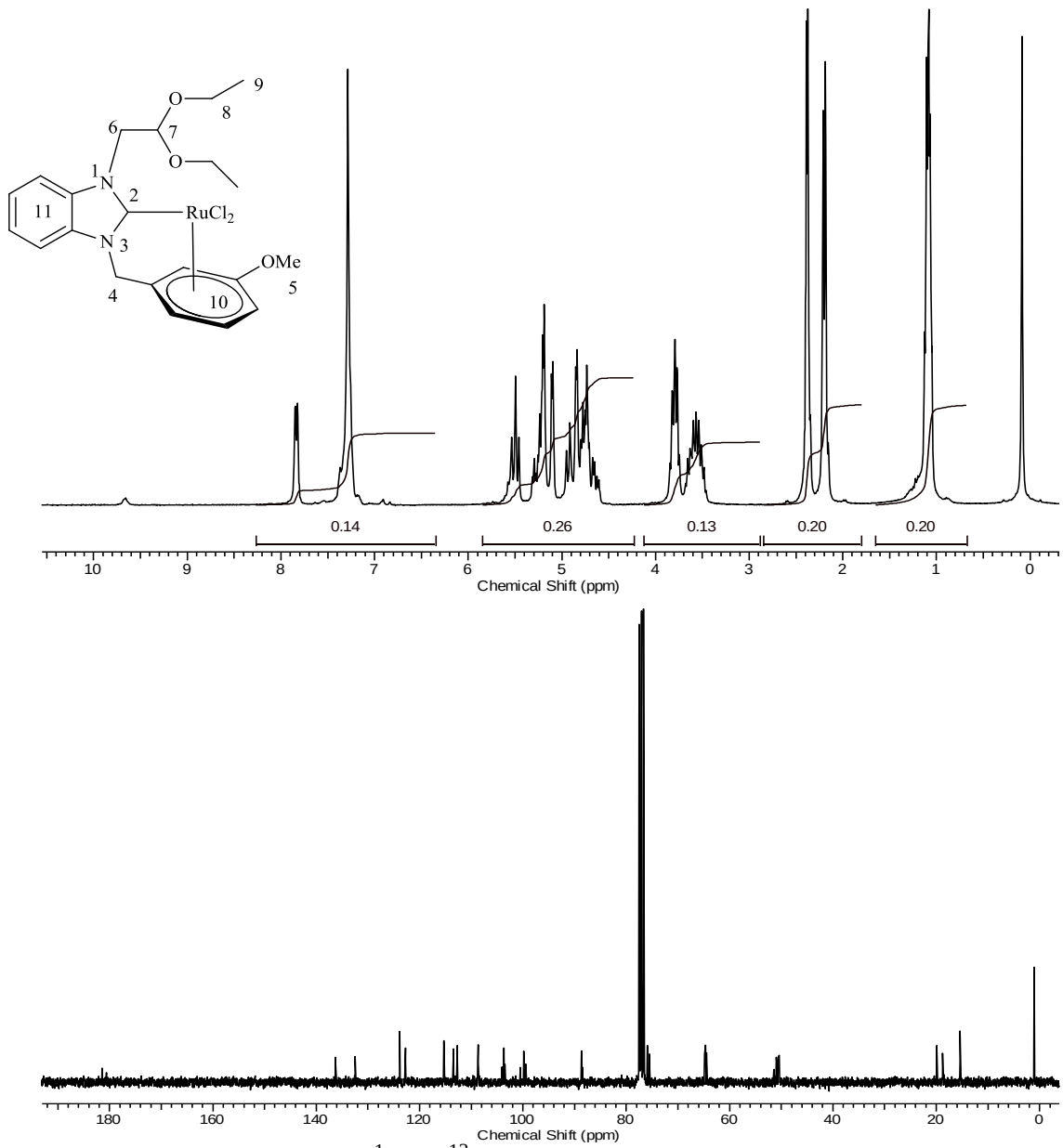
Şekil 3.34 5g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.32 5g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	186.2	-
4	5.06 (s, 2H)	46.4	-
5	2.04 (s, 6H)	15.3	-
6	2.10 (s, 6H)	15.7	-
7	2.21 (s, 3H)	16.4	-
8	4.66 (d, 2H)	50.3	5.7
9	5.13 (t, 1H)	103.8	5.7
10	3.58 ve 3.75 (qq, 4H)	64.6	7.2
11	1.05 (t, 6H)	15.0	6.9
12	-	86.6, 93.8, 98.5, 107.3	-
13	7.25-7.81 (m, 4H)	108.8, 114.8, 122.7, 123.4, 132.7, 136.5	-

5g Kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.34), 2,2-dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.05$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.58$ ve 3.75 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.13$ ppm'de triplet ($J = 5.7$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.66$ ppm'de dublet ($J = 5.7$ Hz) olarak gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,6 hidrojenleri $\delta = 2.04$, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -3,5 hidrojenleri $\delta = 2.10$, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -4 hidrojenleri $\delta = 2.21$ ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 hidrojenler $\delta = 5.06$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.25$ ve 7.81 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

5g Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.34), rutenyum $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 186.2$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 103.8$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 50.3$ ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,6 metil karbonları $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -3,5 metil karbonları $\delta = 15.7$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -4 metil karbonu $\delta = 16.4$ ppm'de ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 metil karbonu $\delta = 46.4$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ metil karbonları $\delta = 86.6, 93.8, 98.5, 107.3$ ve $108.8, 114.8, 122.7, 123.4, 132.7, 136.5$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [140, 141].



Şekil 3.35 5h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.33 5h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

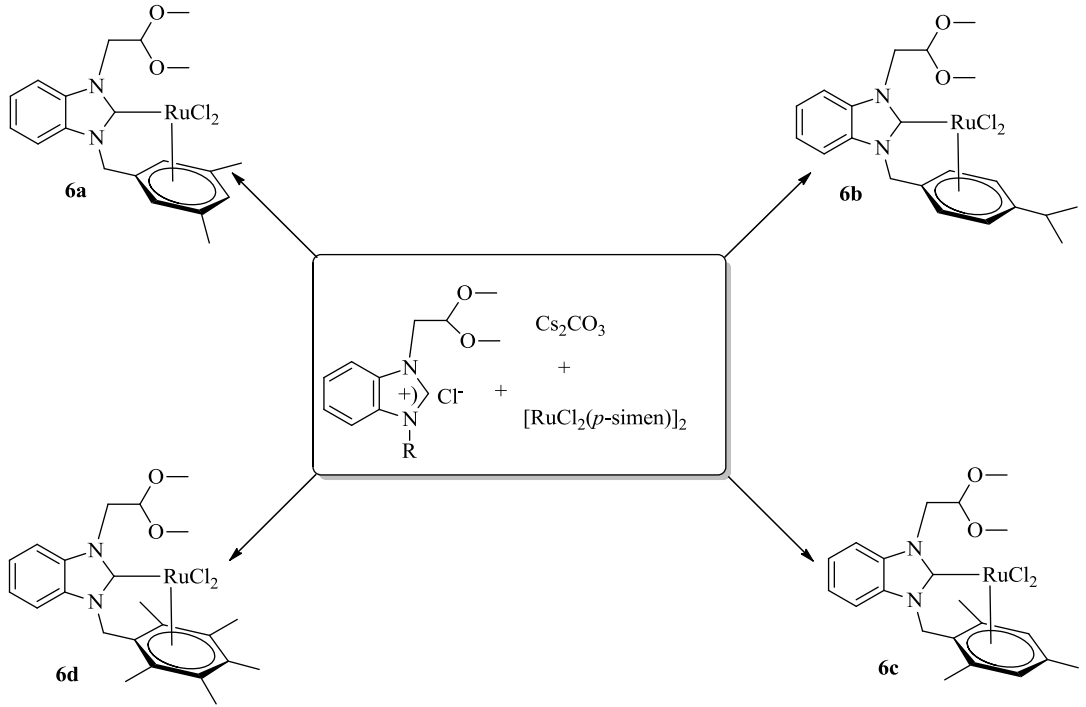
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	182.7	-
4	4.72-5.03 (m, 2H)	50.3	-
5	4.03 (s, 3H)	57.1	-
6	4.58 (d, 2H)	50.8	6
7	5.15 (t, 1H)	99.7	6
8	3.52 ve 3.79 (q, q 4H)	64.6	7.2
9	1.12 (t, 6H)	15.3	7.2
10	5.26-5.97 (m, 4H)	100.1, 104.1, 108.9, 115.3	-
11	7.25-7.85 (m, 4H)	122.8, 123.7, 124.4, 132.5, 136.3, 142.2	-

5h Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.35), 2,2-dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.12$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.52$ ve 3.79 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.15$ ppm'de triplet ($J = 6.0$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.58$ ppm'de dublet ($J = 6.0$ Hz) olarak gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 metoksi hidrojenleri $\delta = 4.03$ ppm'de singlet ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 hidrojenleri $\delta = 4.72$ - 5.03 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik hidrojenler ise $\delta = 5.26$ - 5.97 ve 7.25 - 7.85 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.

5h Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.35), rutenyum $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 182.7$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 99.7$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 50.8$ ppm'de sinyal vermektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 metoksi karbonu $\delta = 57.1$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 benzilik karbon $\delta = 50.0$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ metil karbonları $\delta = 100.1, 104.1, 108.9, 115.3,$ ve $122.8, 123.8, 123.7, 124.4, 132.5, 136.3, 142.2$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [140, 141].

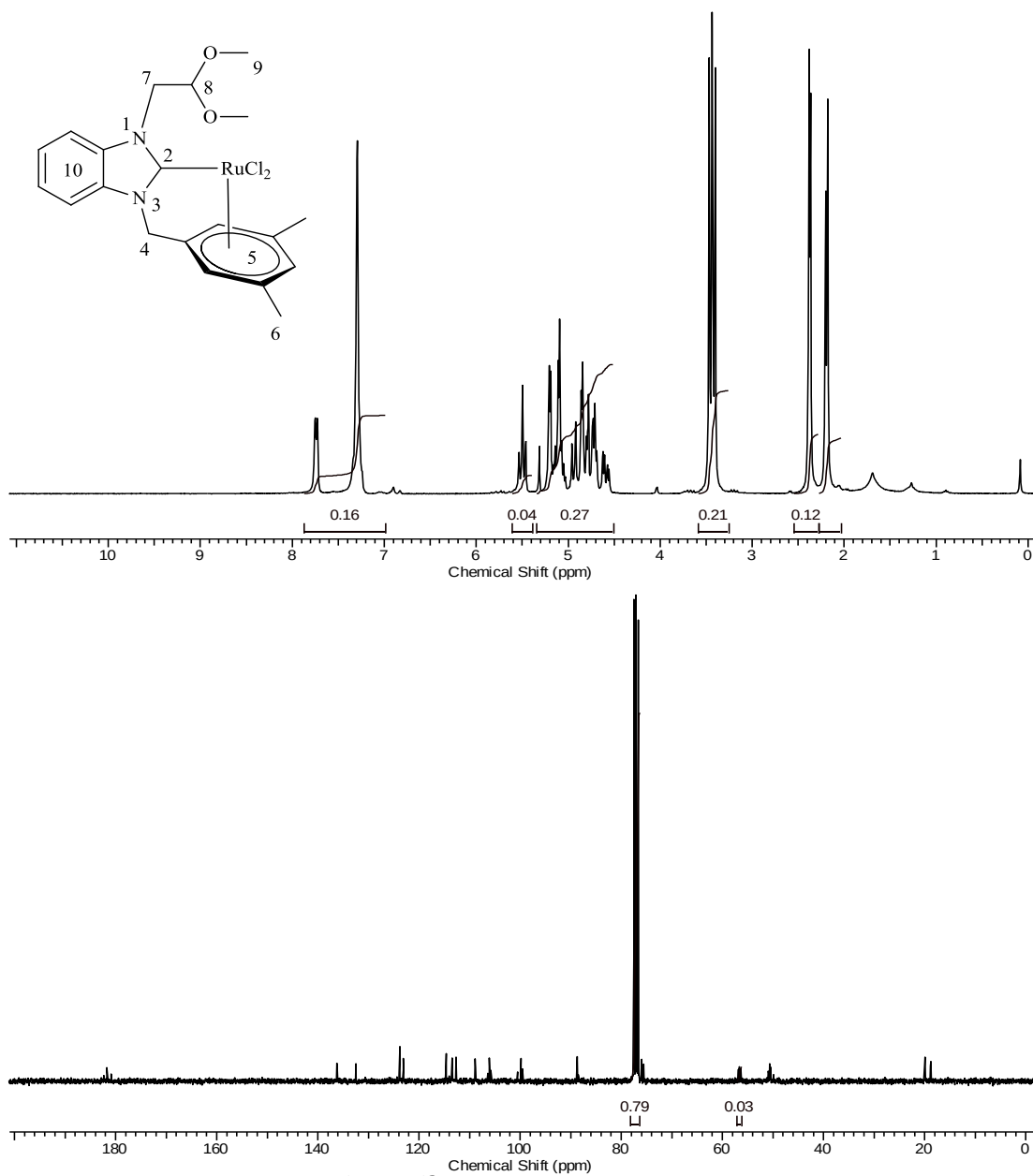
5i Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.36), 2,2-dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.08$ ppm'de triplet ($J= 6.6$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.55$ ve 3.77 ppm'de kuartetin kuarteti ($J= 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.17$ ppm'de triplet ($J= 4.2$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta= 4.68$ ppm'de dublet ($J=4.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 4.28$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,5 metil hidrojenleri $\delta = 4.07$ ppm'de singlet ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 hidrojenleri $\delta = 4.84$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik hidrojenler ise $\delta = 5.04$ ppm'de singlet ve $\delta = 7.24$ - 7.84 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

5i Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.36), rutenyum $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta= 185.6$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 64.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 104.1$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 50.5$ ppm'de sinyal vermektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -4 metoksi karbonu $\delta = 57.9$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,5 metoksi karbonları $\delta = 55.1$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 benzilik karbon $\delta = 50.3$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ metil karbonları $\delta = 97.9, 108.6, 136.5, 138.2, 138.6$ ve $109.8, 111.1, 122.5, 123.5, 132.5$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [140, 141].



Şema 3.7. Sentezlenen 2,2-dimetoksietil süstitüye benimidazol-2-iliden-rutenyum kompleksleri

Sentezlenen 2,2-dimetoksietil süstitüye Ru-benzimidazol-2-iliden komplekslerine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.37-3.40'de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri çizelge 3.35-3.38'de sunulmuştur.



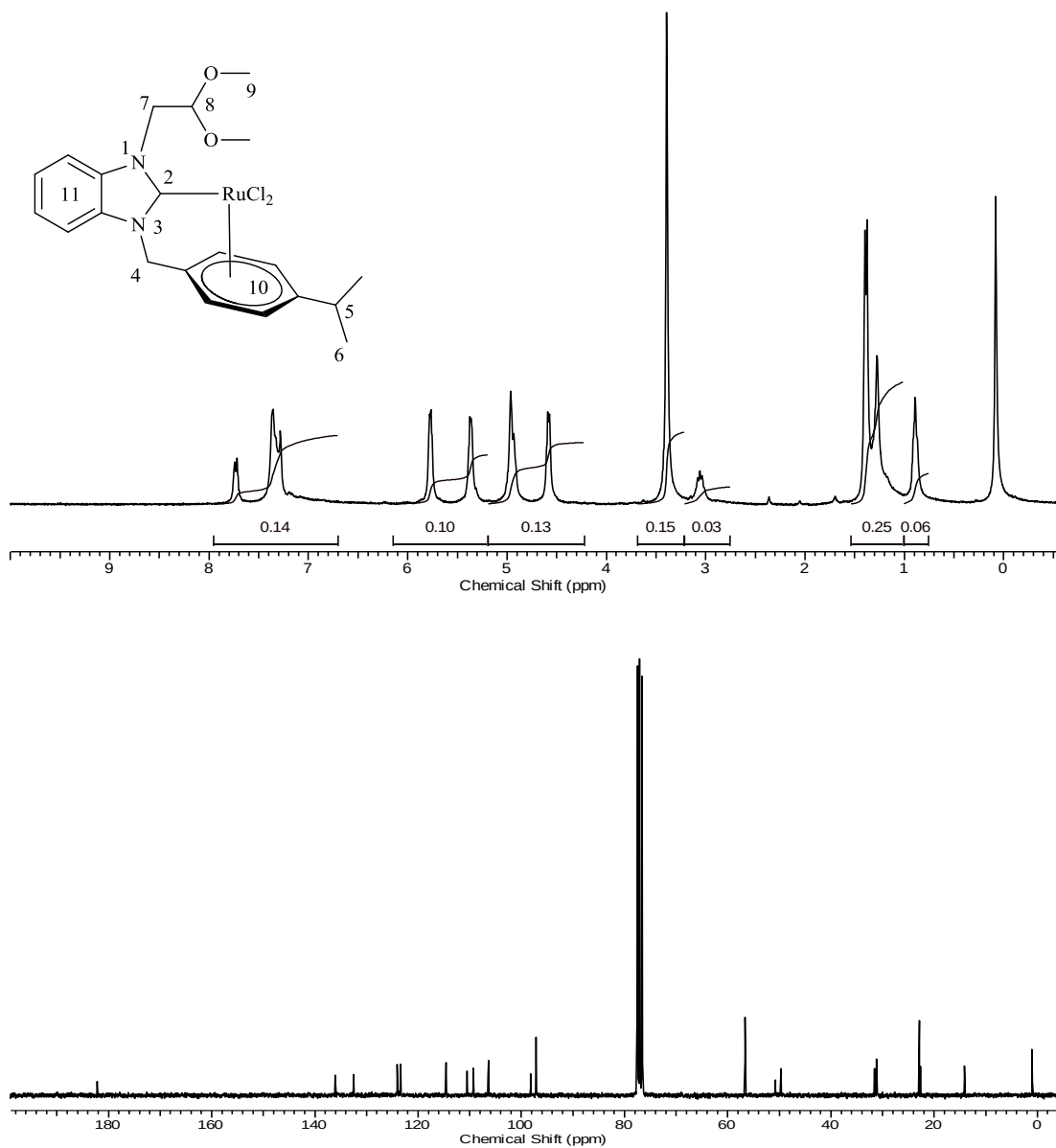
Şekil 3.37 6a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.35 6a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	181.8	-
4	4.60-5.19 (m, 5H)	49.3	-
5	-	99.8, 100.5, 106.1, 108.9	-
6	2.37 (s, 6H)	19.9	-
7	5.19 (d, 2H)	50.7	7.8
8	5.45 (t, 1H)	102.3	9.9
9	3.47 (s, 6H)	56.8	-
10	7.29-7.52 (m, 4H)	113.5, 114.6, 123.1, 123.8, 132.5, 136.6	-

6a Kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.37), 2,2-dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.47$ ppm’de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.45$ ppm’de triplet ($J = 9.9$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 5.19$ ppm’de dublet ($J = 7.8$ Hz) olarak gözlenmektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-3,5}$ metil hidrojenleri $\delta = 2.37$ ppm’de singlet, benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-3,5}$ ve aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri 4.60-5.19 ppm’de multipler olarak gözlenir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.29$ -7.52 ppm’de multipler olarak gözlenmektedir.

6a Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.37), rutenyum $^{2}\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 181.8$ ppm’de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 56.8$ ppm’de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 102.3$ ppm’de, ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ benzilik karbon ise $\delta = 50.7$ ppm’de sinyal vermektedir. 3,5-dimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-3,5}$ metoksi karbonları $\delta = 19.9$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-3,5}$ benzilik karbon $\delta = 49.3$ ppm’de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ metil karbonları $\delta = 99.8, 100.5, 106.1, 108.9$ ve $113.5, 114.6, 123.1, 123.8, 132.5, 136.6$ ppm’de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur.



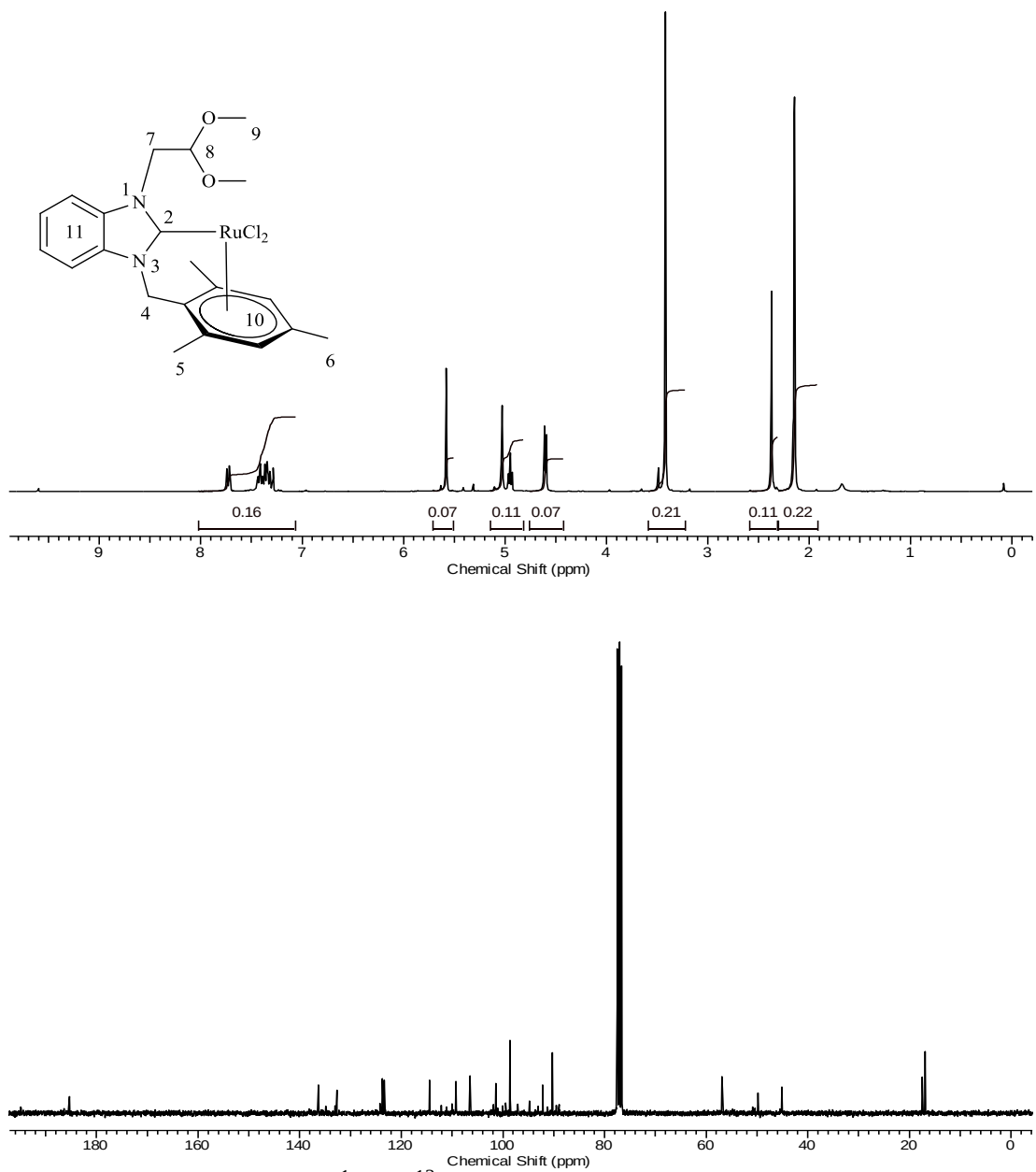
Şekil 3.38 6b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.36 6b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	182.2	-
4	4.97 (s, 2H)	49.7	-
5	3.06 (h, 1H)	31.1	6.6
6	1.39 (d, 6H)	22.9	6.6
7	4.58 (d, 2H)	50.4	5.1
8	4.93 (m, 1H)	106.4	-
9	3.39 (s, 6H)	56.7	-
10	5.37 ve 5.77 (d, 4H)	97.1, 98.2, 109.3, 110.5	4.2
11	7.28-7.72 (m, 4H)	106.4, 114.6, 123.3, 124.4, 132.5, 136.1	-

6b Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.38), 2,2-dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.39$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.93$ ppm'de multipler ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.58$ ppm'de dublet ($J = 5.1$ Hz) olarak gözlenmektedir. 4-*i*-Propilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 1.39$ ppm'de dublet ($J = 6.6$ Hz), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 hidrojeni $\delta = 3.06$ ppm'de heptet ($J = 6.6$ Hz) ve benzik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.97$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik hidrojenler ise $\delta = 5.37$ - 5.77 ppm'de dublet ($J = 4.2$ Hz) ve $\delta = 7.28$ - 7.72 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

6b Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.38), rutenyum $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 182.2$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 56.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 106.4$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ benzik karbon ise $\delta = 50.4$ ppm'de sinyal vermektedir. 4-*i*-Propilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil karbonları $\delta = 22.9$ ppm'de $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 karbonu $\delta = 31.1$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 benzik karbon $\delta = 49.7$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ metil karbonları $\delta = 97.1, 98.2, 109.3, 110.5$ ve $106.4, 114.6, 123.3, 124.4, 132.5, 136.1$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [140, 141].



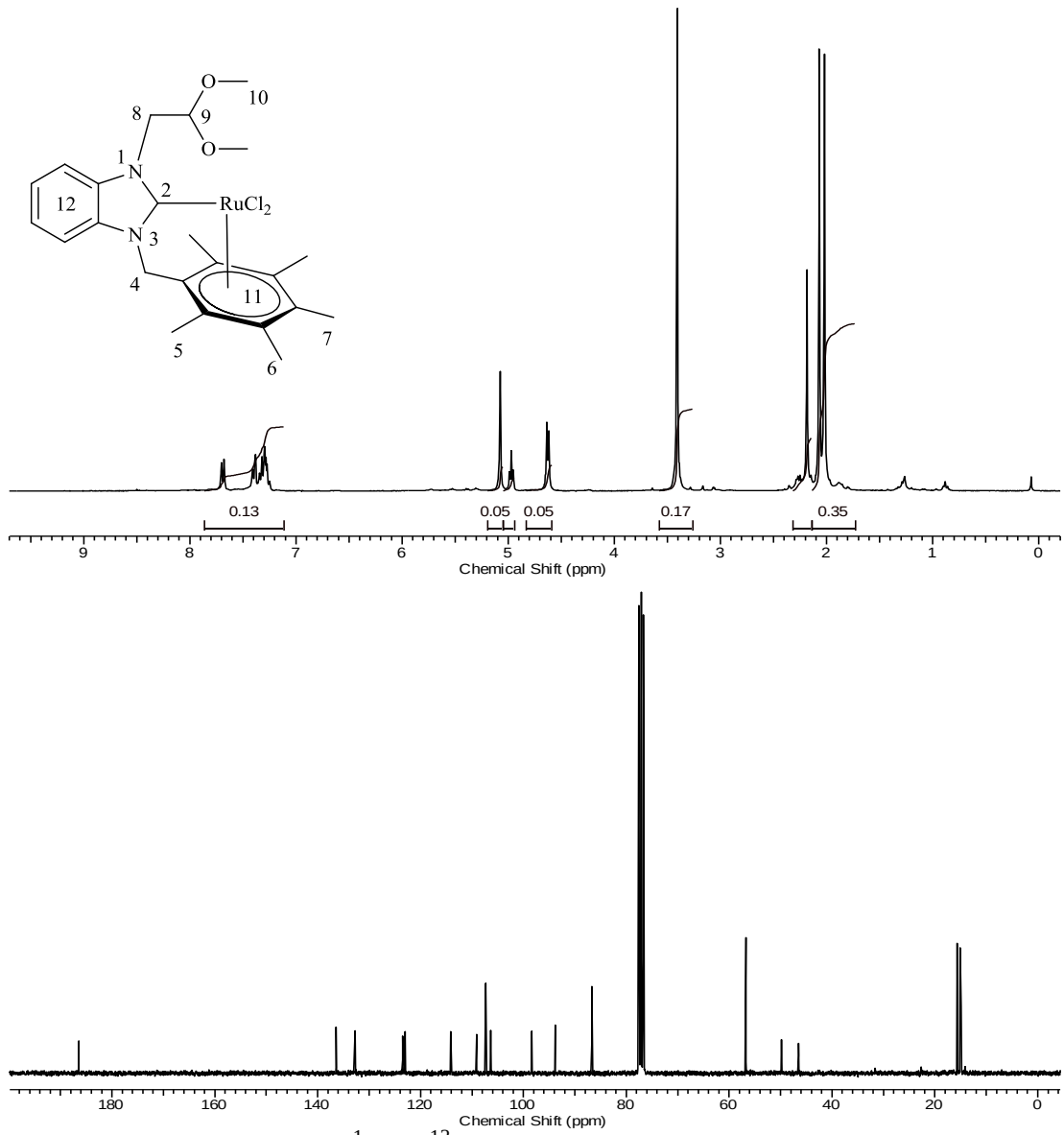
Şekil 3.39 6c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.37 6c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	185.4	-
4	5.03 (s, 2H)	45.1	-
5	2.15 (s, 6H)	16.9	-
6	2.37 (s, 3H)	17.5	-
7	4.60 (d, 2H)	49.8	5.4
8	4.95 (t, 1H)	106.5	5.4
9	3.42 (s, 6H)	56.9	-
10	5.63 (s, 2H)	90.3, 92.2, 98.6, 101.8	-
11	7.29 ve 7.74 (m, 4H)	109.9, 114.4, 123.3, 123.8, 132.7, 136.3	-

6c Kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.39), 2,2-dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.42$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ $\delta = 4.95$ ppm'de triplet ($J = 5.4$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.60$ ppm'de dublet ($J = 5.4$ Hz) olarak gözlenmektedir. 2,4,6-trimetil benzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-4}$ metil hidrojenleri $\delta = 2.37$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,6}$ hidrojenleri $\delta = 2.15$ ppm'de singlet ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ hidrojenleri $\delta = 5.03$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik hidrojenler ise $\delta = 5.63$ ppm'de singlet ve $\delta = 7.29$ - 7.74 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

6c Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.39), rutenyum $^{2}\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 185.4$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 56.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 106.5$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ benzilik karbon ise $\delta = 49.8$ ppm'de sinyal vermektedir. 2,4,6-trimetil benzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-4}$ metil karbonu $\delta = 17.5$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,6}$ karbonları $\delta = 16.9$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ benzilik karbon $\delta = 45.1$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ metil karbonları $\delta = 90.3, 92.2, 98.6, 101.8$ ve $109.9, 114.4, 123.3, 123.8, 132.7, 136.3$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [140, 141].



Şekil 3.40 6d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.38 6d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	186.4	-
4	5.07 (s, 2H)	46,5	-
5	2.07 (s 6H)	15.0	-
6	2.02 (s 6H)	15.7	-
7	2.18 (s, 3H)	14.6	-
8	4.63 (d,2H)	49.8	5.4
9	4.97 (t, 1H)	106.4	5.7
10	3.41 (s, 6H)	56.7	-
11	-	86.7, 93.8, 98.4, 107.4	-
12	7.27 ve 7.70 (m, 4H)	109.1, 114.1, 122.3, 123.4, 132.5, 136.4	-

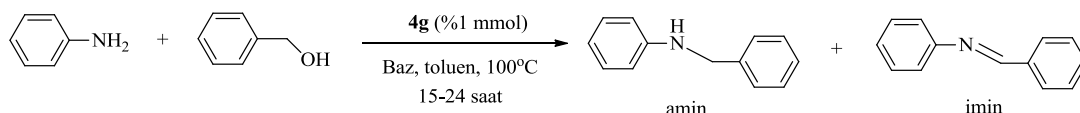
6d Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.40), 2,2-dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.41$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.97$ ppm'de triplet ($J = 5.7$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.63$ ppm'de dublet ($J = 5.4$ Hz) olarak gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 2.18$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -3,5 metil hidrojenleri $\delta = 2.02$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,6 metil hidrojenleri $\delta = 2.07$ ppm'de singlet ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 metil hidrojenleri $\delta = 5.07$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.27$ - 7.70 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.

6d Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.40), rutenyum $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 186.4$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 56.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 106.4$ ppm'de, ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ benzilik karbon ise $\delta = 49.8$ ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -4 metil karbonu $\delta = 14.6$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,6 karbonları $\delta = 15.04$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -3,5 karbonları $\delta = 2.02$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 benzilik karbon $\delta = 46.5$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ metil karbonları $\delta = 86.7, 93.8, 98.4, 107.4$ ve $109.1, 114.1, 122.3, 123.4, 132.5, 136.4$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [140, 141].

3.2. Ru-NHC Kompleksleri Katalizörlüğünde Aminlerin N-alkilasyonu

Sentezlenen imidazolidin ve benzimidazolin rutenyum kompleksleri anilin türevlerinin alkol türevleri ile alkillenmesinde katalizör olarak kullanıldı. Ru-NHC kompleksleri (0.025 mmol), alkol ve anilin türevleri (1 mmol), KOBu^t (0.05 mmol), toluen (3 mL) argon gazı altında schlenk içerisine eklenip 120-150 °C de 15-24 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda karışım silika üzerinde süzüldü. Ürünlerin kontrolü NMR spektroskopisi, GC ve GC-MS ile yapıldı. Çizelge 3.39-'de tepkimelere ait şartlar ve benzil alkol türevlerine göre belirlenen verimler (%) görülmektedir. Öncelikle tepkime için uygun baz ve sıcaklık şartları belirlenmeye çalışıldı.

Çizelge 3.39 Anilinin benzil alkol ile alkilasyonunda tepkime şartlarının belirlenmesi

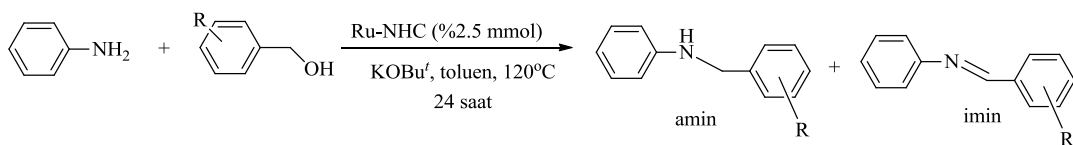


Deney No	Baz	Süre (saat)	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1	KOH	15	57	41	59
2	KOH	24	97	59	41
3	KOBu ^t	24	100	Benzaldehit oluştu	
4	Cs ₂ CO ₃	24	100	Benzaldehit oluştu	
5	K ₂ CO ₃	24	100	Benzaldehit oluştu	
6	NaOBu ^t	24	35	-	100
7	KOH	24	90	54	46 ^b
8	KOH	24	10	8	92 ^c
9	KOH	15	97	28	72 ^d
10	KOBu ^t	24	100	100	-
11	-	15	-	-	-

^aReaksiyon şartları: 1 mmol anilin, 1 mmol benzilalkol, 0.5 mmol baz, 0.01 mmol Ru-NHC, 3 mL toluen, 15-24 saat 100 °C. ^b150 °C. ^cDioksan. ^dKatalizör *in situ* ortamda oluşturuldu. ^e 0.025 mmol Ru-NHC, 24 saat 120 °C.

Çizelge incelendiğinde bazsız tepkimenin gerçekleşmediği görüldü. Bu tepkime şartları incelendiğinde KOBu^t en iyi baz olarak görülmektedir. Diğer bazlarda amin yanında imin oluştuğuda görülmektedir ki buda hidrojen transferinin gerçekleşmediğini göstermektedir. Ayrıca tepkime sıcaklığının 100°C'dan 120°C'a çıkarılması ve katalizör miktarının artırılması tepkimenin %100 amin oluşumuyla tamamlanmasını sağladı. Optimum şartlar belirlendikten sonra, diğer komplekslerde aynı tepkimede kullanıldı.

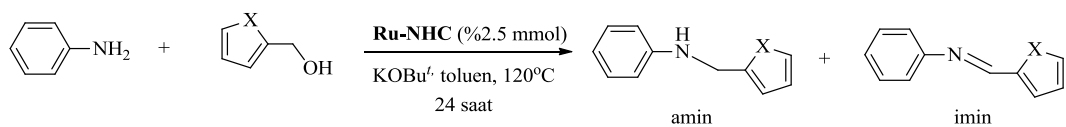
Çizelge 3.40 Anilinin benzilalkol türevleriyle alkilasyonu^a



Deney No	Alkol	Ru-NHC	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1		4d	100	100	-
2		5a	100	97	3
3		5b	100	98	2
4		5c	100	98	2
5		5d	100	100	-
6		5e	100	100	-
7		5f	100	100	-
8		5g	100	100	-
9		5h	100	100	-
10		5i	100	100	-
11		4d	100	100	-
12		5a	100	100	-
13		5b	100	100	-
14		5c	100	100	-
15		5d	100	100	-
16		5e	100	100	-
17		5f	100	86	14
18		5g	100	100	-
19		5h	100	100	-
20		5i	100	100	-
21		4d	100	100	-
22		5a	100	100	-
23		5b	100	100	-
24		5c	100	100	-
25		5d	100	100	-
26		5e	100	100	-
27		5f	100	100	-
28		5g	100	99	1
29		5h	100	100	-
30		5i	100	100	-

^aReaksiyon şartları: 1 mmol anilin, 1 mmol benzilalkol, 0.5 mmol KOBu^t, 0.025 mmol Ru-NHC, 3 mL toluen, 24 saat 120 °C.

Çizelge 3.41 Anilinin heteroaromatik alkollerle alkilasyonu^a

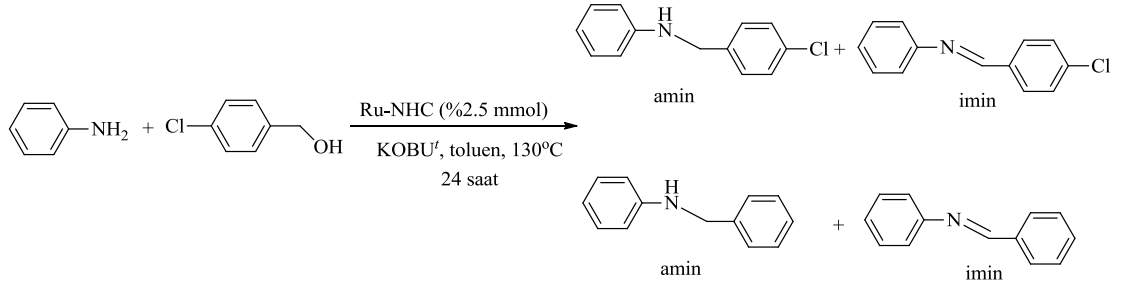


Deney No	Alkol	Ru-NHC	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1		4d	100	100	-
2		5a	100	100	-
3		5b	100	100	-
4		5c	100	99	1
5		5d	100	100	-
6		5e	100	100	-
7		5f	100	100	-
8		5g	100	100	-
9		5h	100	100	-
10		5i	100	100	-
11		4d	-	-	-
12		5a	100	100	-
13		5b	100	100	-
14		5c	-	-	-
15		5d	100	100	-
16		5e	100	100	-
17		5f	-	-	-
18		5g	100	100	-
19		5h	100	100	-
20		5i	100	100	-

^aReaksiyon şartları: 1 mmol anilin, 1 mmol heteroaromatik alkol, 0.5 mmol KOBu^t, 0.025 mmol Ru-NHC, 3 mL toluen, 24 saat 120 °C.

Çizelge 3.40 incelendiğinde dönüşümün bütün komplekslerde tam olarak gerçekleştiği görülmüştür. Sadece **5a-c** ve **5f** komplekslerinde bir miktar imin oluşum da gözlenmiştir (Çizelge 3.40, deney no 2-4, 17). Anilinin furufuril alkol ve tiyofenil alkollerle alkilasyonunda daha tam dönüşümün gerçekleştiği ve imin oluşumunun gözlenmediği görülmüştür (Çizelge 3.41).

Çizelge 3.42. Anilinin klor süstitüye alkollerle alkilasyonu^a

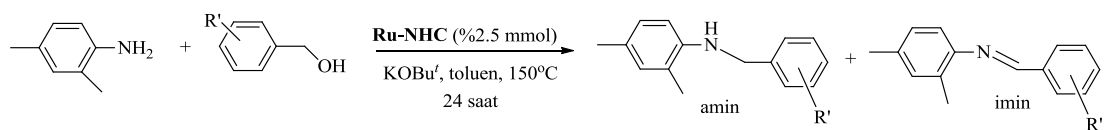


Deney No	Alkol	Ru-NHC	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)	Amin (%)	İmin (%)
				klorsuz		klorlu	
1		4d	100	11	2	73	14
2		5a	100	8	-	92	-
3		5b	100	5	-	95	-
4		5c	100	2	14	80	4
5		5d	100	14	-	83	4
6		5e	100	8	-	89	3
7		5f	100	6	-	94	-
8		5g	100	-	-	100	-
9		5h	100	4	-	96	-
10		5i	100	-	-	61	39

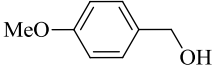
^aReaksiyon şartları: 1 mmol anilin, 1 mmol benzilalkol, 0.5 mmol KOBU^t, 0.025 mmol Ru- NHC, 3 mL tolue, 24 saat 130 °C.

Anilinin klor süstitüye benzilalkollerle alkilasyonunda dönüşümler biraz daha yüksek sıcaklıkta (130°C) tam olarak gerçekleşmektedir. Bunun yanısıra ürünlerle birlikte klor kopmasının meydana geldiği ürünlerinde olduğu gözlenmiştir (Çizelge 3.42). Çizelge incelendiğinde en iyi dönüşümün **5g** ve **5h** komplekslerinde olduğu görülmektedir (Çizelge 3.41 deney no 8 ve 9).

Çizelge 3.43 3,5-Dimetilanilin benzilalkol türevleriyle alkilasyonu^a



Deney No	Alkol	Ru-NHC	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1		4a	100	57	43
2		4b	100	56	44
3		4c	100	89	11
4		4d	100	91	9
5		4e	100	64	36
6		5a	100	84	16
7		5b	100	84	16
8		5c	100	99	1
9		5d	100	81	19
10		5e	100	92	8
11		5f	100	87	13
12		5g	100	95	5
13		5h	100	93	7
14		5i	100	99	1
15		4a	100	58	42
16		4b	100	38	62
17		4c	100	55	45
18		4d	100	98	2
19		4e	100	58	42
20		5a	100	91	9
21		5b	100	98	2
22		5c	100	60	40
23		5d	100	95	5
24		5e	100	56	44
25		5f	100	65	35

26		5g	100	98	2
27		5h	100	88	12
28		5i	100	61	39
29		4a	-	-	-
30		4b	-	-	-
31		4c	-	-	-
32		4d	100	99	1
33		4e	-	-	-
34		5a	100	100	-
35		5b	100	100	-
36		5c	100	100	-
37		5d	100	100	-
38		5e	100	100	-
39		5f	100	99	1
40		5g	100	100	-
41		5h	100	100	-
42		5i	100	100	-

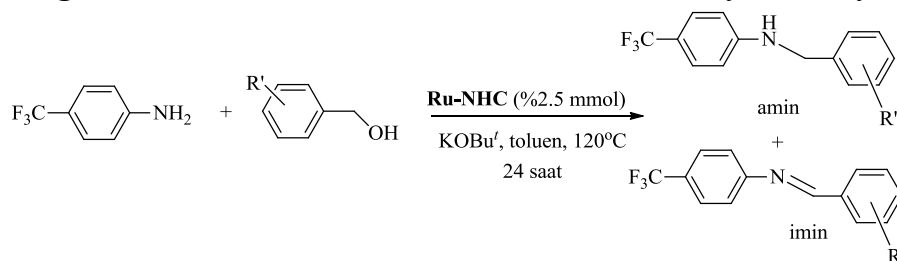
^aReaksiyon şartları: 1 mmol anilin, 1 mmol benzilalkol, 0.5 mmol KOBu^t, 0.025 mmol Ru-NHC, 3 mL toluen, 24 saat 150 °C.

Hem anilinin hemde benzilalkolün farklı türevleri tepkimelerde substrat olarak kullanılmıştır. 3,5-Dimetilanilinin benzil alkol türevleriyle alkilasyon tepkimelerine ait sonuçlar çizelge 3.43’de verilmiştir. Sübstitüye anilinler kullanıldığında tepkimeler daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Sonuçlar incelendiğinde imidazoldinyum komplekslelerinden **4a**’nın, benzimidazol-2-iliden komplekslerinden ise **5c** ve **5g**’nin en aktif olduğu görülmüştür (Çizelge 3.43, deney no 3, 12, 18). 4Metoksibenzilalkolle yapılan alkilasyonda **4d** dışında imidazollerin aktif olmadığı görülmüştür (Çizelge 3.43, deney no 29-33).

3-Triflorometilanilinin alkilasyonunda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Anilindeki aromatik halka üzerinde elektron çekici grupların bulunduğu zaman tepkime daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiştir (Çizelge 3.44).

Farklı anilin türevleri furfuril alkollerle etkileştirilmiş ve yeni amin türevleri yüksek dönüşümlerle elde edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.45’de verilmiştir.

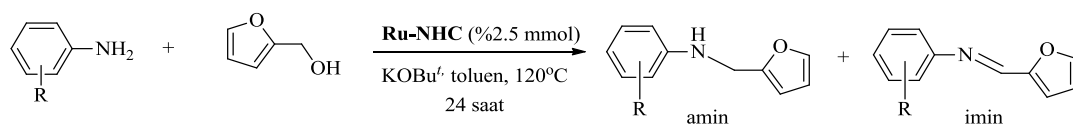
Çizelge 3.44 3-Triflorometilanilin benzilalkol türevleriyle alkilasyonu^a



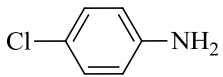
Deney No	Alkol	Ru-NHC	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1		4a	100	100	100
2		4b	100	77	23
3		4c	100	100	-
4		4d	100	99	1
5		4e	100	94	6
6		5a	100	91	9
7		5b	100	93	7
8		5c	100	100	-
9		5d	100	100	-
10		5e	100	100	-
11		5f	100	95	5
12		5h	100	88	12
13		5i	100	98	2
14		4a	100	100	-
15		4b	100	100	-
16		4c	100	100	-
17		4d	100	100	-
18		4e	100	100	-
19		5a	100	100	-
20		5b	100	100	-
21		5c	100	100	-
22		5e	100	100	-
23		5f	100	100	-
24		5h	100	100	-
25		5i	100	100	-
26		4a	100	99	1
27		4b	100	100	-
28		4d	100	100	-
29		4e	100	100	-
30		5a	100	99	1
31		5b	100	99	1
32		5c	100	100	-
33		5d	100	100	-
34		5e	100	100	-
35		5h	100	97	3
36		5i	100	100	-

^aReaksiyon şartları: 1 mmol anilin, 1 mmol benzilalkol, 0.5 mmol KOtBu , 0.025 mmol Ru-NHC , 3 mL toluen, 24 saat 150°C , ^b 120°C .

Çizelge 3.45 Anilin türevlerinin furfuril alkolle alkilasyonu^a



Deney No	Anilin	Ru-NHC	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1		4a	-	-	-
2		4b	-	-	-
3		4c	-	-	-
4		4d	100	100	-
5		4e	-	-	-
6		5a	100	100	-
7		5b	100	100	-
8		5c	100	100	-
9		5e	100	100	-
10		5f	100	100	-
11		5g	100	100	-
12		5h	100	100	-
13		5i	100	100	-
14		4a	100	100	-
15		4b	100	100	-
16		4d	100	100	-
17		4e	100	100	-
18		5a	100	100	-
19		5b	100	100	-
20		5c	100	100	-
21		5d	100	100	-
22		5e	100	100	-
23		5h	100	100	-
24		5i	100	100	-

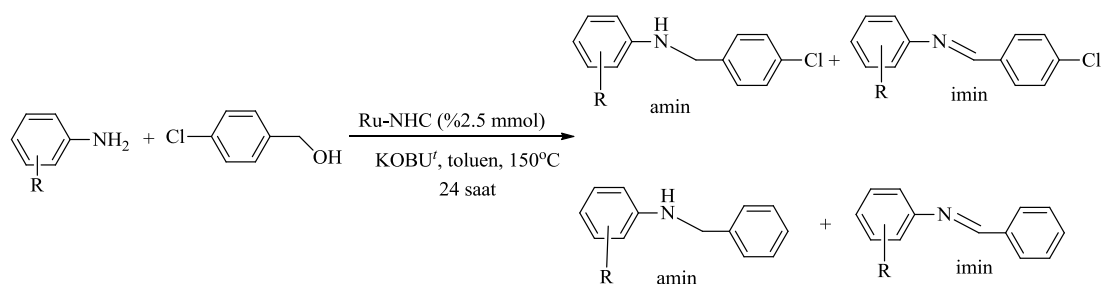
25		4a	100	100	-
26		4b	100	100	-
27		4c	100	100	-
28		4d	100	93 ^b	-
29		4e	100	100	-
30		5a	100	97 ^b	-
31		5b	100	97 ^b	-
32		5c	100	100	-
33		5d	100	98 ^b	-
34		5e	100	99 ^b	-
35		5f	100	100	-
36		5h	100	100	-
37		5i	100	100	-

^aReaksiyon şartları: 1 mmol anilin, 1 mmol heteroaromatik alkol, 0.5 mmol KOBu^t, 0.025 mmol Ru-NHC, 3 mL toluen, 24 saat 120 °C. ^b klorsuz amin ürünleri gözlemlendi.

Süstitüye anilinin türevlerinin klor süstitüye benzilalkollerle alkilasyonunda da klor kopması ürünlerinde olduğu gözlenmiştir (Çizelge 3.45). Çizelge incelendiğinde dönüşümün tam olarak gerçekleştiği görülmektedir. Bununla birlikte ürün amin-imin karışımı olarak elde edilmiştir. İmidazoldinyum komplekslerinin bu tepkimede çok aktif olmadığı görülmüştür. Sadece **4d** aktif katalizördür.

Triflormetil süstitüye anilin türevinde amin oluşumun daha fazla olduğu görülmüştür (Çizelge 3.45, deney no 25-37). Özellikle **4a** ve **5a** komplekslerinde amin oluşumunu çok ve klor kopması sonucunda oluşan ürünlerin daha az olduğu görülmüştür.

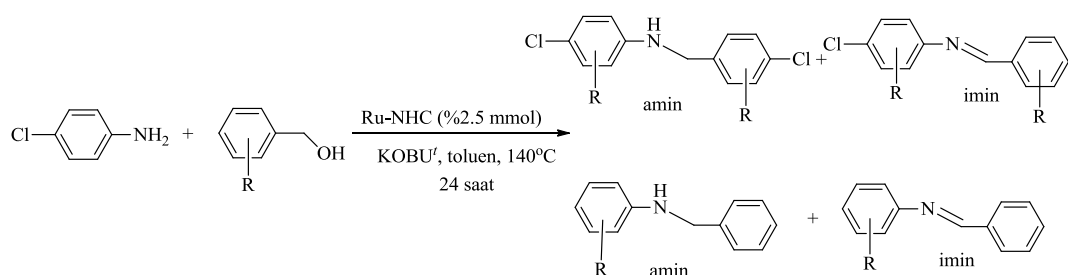
Çizelge 3.46 Anilinin türevlerinin 4-klorobenzilalkolle alkilasyonu^a



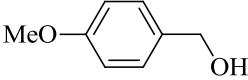
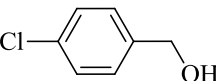
Deney No	Anilin	Ru-NHC	Dönüşü m (%)	Amin (%)	İmin (%)	Amin (%)	İmin (%)
				klorsuz		klorlu	
1		4a	100	8	23	20	49
2		4b	100	33	42	14	10
3		4c	100	5	15	20	60
4		4d	100	8	10	40	42
5		4e	100	55	30	25	-
6		5a	100	25	15	47	13
7		5b	100	1	1	60	38
8		5c	100	34	12	48	7
9		5d	100	46	7	47	-
10		5e	100	1	6	16	77
11		5f	100	-	-	45	55
12		5g	100	1	2	40	57
13		5h	100	1	4	19	77
14		5i	100	3	13	15	69
15		4a	100 ^b	10	-	88	2
16		4b	100 ^b	8	-	87	5
17		4c	100 ^b	28	-	72	-
18		4d	100 ^b	25	-	73	2
19		4e	100 ^b	16	-	82	2
20		5a	100 ^b	16	-	84	-
21		5b	100 ^b	15	-	77	8
22		5c	100 ^b	29	-	71	-
23		5d	100 ^b	20	-	80	-
24		5e	100 ^b	23	-	77	-
25		5h	100 ^b	26	-	73	1
26		5i	100	45	-	55	-

^aReaksiyon şartları: 1 mmol anilin, 1 mmol benzilalkol, 0.5 mmol KOBU^t, 0.025 mmol Ru-NHC, 3 mL toluen, 24 saat 150 °C, ^b 120 °C.

Çizelge 3.47 4-Kloroanilin'in benzilalkol türevleriyle alkilasyonu^a



Deney No	Alkol	Ru-NHC	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)	Amin (%)	İmin (%)
				klorsuz		klorlu	
1		4a	100	2	-	96	2
2		4b	100	2	-	98	-
3		4c	100	4	-	96	-
4		4d	100	-	-	98	2
5		4e	100	3	-	97	-
6		5a	100	3	-	97	-
7		5b	100	-	-	99	1
8		5c	100	-	-	99	1
9		5e	100	1	-	99	-
10		5f	100	-	-	99	1
11		5g	100	6	-	92	2
12		5h	100	-	-	98	2
13		5i	100	2	-	97	1
14		4a	100 ^b	2	-	96	2
15		4b	100 ^b	2	-	98	-
16		4c	100 ^b	4	-	96	-
17		4d	100 ^b	-	-	98	2
18		4e	100 ^b	3	-	97	-
19		5a	100 ^b	3	-	97	-
20		5b	100 ^b	-	-	99	1
21		5c	100 ^b	-	-	99	1
22		5e	100 ^b	0,6	-	99,4	-
23		5f	100 ^b	-	-	99	1

24		5g	100 ^b	6	-	92	2
25		5h	100 ^b	-	-	98,5	1,5
26		5i	100 ^b	2	-	97	1
27		4a	100 ^b	-	-	98	2
28		4b	100 ^b	-	-	100	-
29		4c	100 ^b	-	-	99	1
30		4d	100 ^b	-	-	99	1
31		4e	100 ^b	-	-	100	-
32		5a	100 ^b	-	-	97	3
33		5b	100 ^b	-	-	99	1
34		5c	100 ^b	-	-	98	2
35		5d	100 ^b	-	-	99	1
36		5e	100 ^b	-	-	99	1
37		5f	100 ^b	-	-	99	1
38		5h	100 ^b	-	-	99	1
39		5i	100 ^b	-	-	99	1
40		4a	100 ^b	12	-	75	13
41		4b	100	7	-	73	20
42		4c	100	11	-	85	4
43		4d	100	32	-	68	-
44		4e	100	20	-	69	11
45		5a	100	17	-	83	-
46		5b	100	14	-	86	-
47		5c	100	45	-	55	-
48		5d	100	24	-	76	-
49		5e	100	24	-	76	-
50		5f	100	29	-	71	-
51		5g	100	2	-	98	-
52		5h	100	11	-	89	-
53		5i	100	34	2	64	-

^aReaksiyon şartları: 1 mmol anilin, 1 mmol benzilalkol, 0.5 mmol KOBu^t, 0.025 mmol Ru-NHC, 3 mL toluen, 24 saat 140°C, ^b 120 °C.

Aynı alışmalar klor sbstityenti taşıyan anilin ve benzilalkol türevleriyle yapılmış ve klor kopması ürünlerin oluştuğu gözlenmiştir (izelge 3.46). Fakat klor sbstityenti benzilalkol üzerinde olduğu zaman klor kopmasının daha fazla olduğu grlmştir (izelge 3.46, deney no 40-53). 4-Metoksibenzaldehit kullanıldığında tepkime daha düşük sıcaklıkta gerçekleşirken klor kopmuş ürünleri oluşmadığı gözlenmiştir (izelge 3.47, deney no 27-39).

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Katalizörler, modern organik sentezlerdeki en önemli unsurdur. Çevre bilincinin artması ve hammadde kaynaklarının sınırlı oluşu, yeşil teknolojiye yönelmeye neden olarak katalizörlerin önemini arttırmıştır. Bu amaçla etkin, yeni, seçimli, çevre dostu katalizörlere ve katalitik sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda *N*-heterosiklik karbenler (NHC) ve bunlardan sentezlenen geçiş metal kompleksleri, organometalik kimyada oldukça yaygın kullanılmaktadır. Bu bileşikler güçlü σ -donör zayıf π -akseptör özelliklerinden ve N atomu üzerindeki süstitüentler ile sterik etkileri kontrol edilebilmelerinden dolayı analogları olan fosfin ligantlarından daha iyi katalitik aktivite ve seçicilik göstermektedir. Bu nedenlerden dolayı *N*-heterosiklik karbenler palladyum, rodyum, platin, rutenyum gibi geçiş metalleriyle oluşturulan homojen katalizlerde çok kullanışlı ligantlardır.

Aminlerin alkilasyonunda hidrojen ototransferi olarak bilinen yöntem homojen ve heterojen katalizörlerle kolaylıkla uygulanabilmektedir. Organik kimyada normal olarak nükelofil olarak kabul edilen alkoller bu tepkimede elktrofil olarak davranmaktadır. Ayrıca alkoller kullanılma kolaylığı, kolay bulanabilme, kararlılık ve düşük fiyatlı olmaları nedeniyle bu tepkimelerde kolayca kullanılabilir. Klasik amin alkilasyon yöntemlerinde kullanılan alkil halojenürler, sülfonatlar veya sülfatlar çevreye zararlı ve pahalıdır. Hidrojen ototransfer yöntemiyle aminlerin alkilasyonunda yan ürün olarak sadece su çıkmaktadır. Atık maddeleri düşük molekül ağırlıklı olması atom etkisi açısından yöntemi rakipsiz kılmaktadır. Tüm bu özellikler bu yöntemi çevre dostu ve yeşil kimyaya uygun hale getirmektedir. Yeni ve etkili katalizörler geliştirerek seçicilik ve verimliliğin artırılmasını sağlamak hem endüstriyel hem de akademik açıdan önem taşımaktadır. Aminlerin hidrojen ototrasfer yöntemiyle alkilasyonunda çoğunlukla Ru ve Ir kompleksleri kullanılmaktadır. Karbenlerin bir çok katalitik uygulaması olmasına rağmen, yukarıda bahsettiğimiz gibi bu komplekslerin aminlerin N ve C-alkilasyonunda çok az kullanıldığı görülmektedir.

Bu amaçla tez kapsamında,

1. *N*-üzerinde hacimli ve işlevsel grup içeren farklı sübstitüentlere sahip imidazolidinyum (**1a-f**) ve benzimidazolidinyum (**2a-i** ve **3a-e**) tuzları sentezlenerek yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Ayrıca **1b** tuzunun yapısı X-ışını spektroskopisi kullanılarak da aydınlatılmıştır.
2. Sentezlenen imidazolidinyum (**1a-1f**) ve benzimidazolyum (**2a-i** ve **3a-e**) tuzları [RuCl₂(*p*-simen)₂] ile etkileştirilip yeni Ru-NHC kompleksleri (**4a-e**) ve (**5a-i**, **6a-d**) elde edildi. Sentezlenen komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. **5f** Kompleksinin yapısı X-ışını spektroskopisi kullanılarak da aydınlatılmıştır.
3. Sentezlenen Ru-NHC kompleksleri (**4a-e**) ve (**5a-i**) anilin türevlerinin benzil alkollerle alkilasyonunda katalizör olarak kullanıldı. Ru-NHC komplekslerinin hidrojen ototransfer yöntemiyle sübstitüye amin sentezinde aktif katalizörler olduğu görüldü.
4. Sentezlenen Ru-NHC kompleksleriyle anilinin heteroaromatik alkollerle alkilasyonunda katalizör olarak kullanıldı ve aktif katalizör olduğu görüldü. Katalitik sonuçlar incelendiğinde Ru benzimidazol-2-iliden komplekslerinin daha aktif olduğu görülmüştür.

Ayrıca daha sonraki çalışmalarda; sentezlenen rutenyum-NHC kompleksleriyle halkalı aminlerin (morfolin ve pirolidin) alkol türevleriyle ototransfer katalitik C ve N- alkilasyonu incelenecektir.

5. KAYNAKLAR

- [1] P. Fremonta, N. Marionb, S. P. Nolanb, *Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry*, **Coordination Chemistry Reviews**, 253 (2009) 862–892.
- [2] Crudden, C.M. and Allen, D.P. *Stability and reactivity of N-heterocyclic carbene Complexes*, **Coordination Chemistry Reviews**. 2488 (2004) 2247–2273.
- [3] A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M.K. Kline, *A stable crystalline carbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361.
- [4] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *A Stable Diaminocarbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 117 (1995) 11027-11028.
- [5] V. A. Rassadin, D. S. Grosheva, A. A. Tomashevskii, V. V. Sokolov, *Methods of Sultam Synthesis*, **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, 49 (2013) 39-65
- [6] V.V Saraev, P.B. Kraikivskii, P. G. Lazarev, G. Myagmarsuren, V.S. Tkach, F.K. Schmidt, *Vibronic Effects in Tricoordinated Heteroligand Nickel(I) Phosphine Complexes*, **Russ. J. Coord. Chem.**, 22 (1996) 615-621.
- [7] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Stable Cyclic Carbenes and Related Species beyond Diaminocarbenes*, **Angew. Chem. Int. Ed.** 2010, 49, 8810 – 8849
- [8] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Stable Carbenes*, **Chem. Rev.**, 100 (2000) 39-92.
- [9] O. Kühn, *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*, Wiley-VCH, Weinheim (2010)
- [10] F. Ekkehardt Hahn M. C. Jahnke, *Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47 (2008) 3122 – 3172
- [11] P. Fournari, P. de Cointet, E. Laviron, Bull, *synthesis and physicochemical studies of 1-and 1-2 derivatives of imidazoles*, **Soc. Chim. Fr.**, (1968) 2438 – 2446.
- [12] B.K.M. Chan, N. Chang, M.R. Grimmett, *The synthesis and thermolysis of imidazole quaternary salts*, **Aust. J. Chem.**, 30 (1977) 2005–2013.
- [13] W. A. Herrmann, C. KKcher, L. J. Goosen, G. R. J. Artus, *Heterocyclic Carbenes: A High-Yielding Synthesis of Novel, Functionalized N-Heterocyclic Carbenes in Liquid Ammonia*, **Chem. Eur. J.**, 2 (1996) 1627–1636.
- [14] A.A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*, **Synth. Commun.**, 24 (1994) 1547 – 1555.
- [15] W.A. Herrmann, L.J. Goossen, M. Spiegler, *Functionalized imidazoline-2-ylidene complexes of rhodium and palladium*, **J Organomet. Chem.**, 547 (1997) 357-366.
- [16] H.W. Wanzlick, H.J. Schoenherr, *Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex*, **Angew. Chem**, 7 (1968) 141-142.
- [17] W.A. Herrmann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Nickel(II) complexes of N-heterocyclic carbenes*, **Organometallics**, 16 (1997) 2209-2212.
- [18] İ.Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Synthesis of novel rhodiumcarbene complexes as efficient catalysts for addition of phenylboronic acid to aldehydes*, **J. Mol. Cat.**, 215 (2004) 45-48.
- [19] B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M.F. Lappert, *A general synthesis of transition-metal carbene complexes: Cr0, Fe0, IrI, NiII, PdII, PtII, and AuI mono- and oligo-carbene species from electron-rich olefins*, **Chem Commun.**, (1973) 206-207.

- [20] D.J. Cardin, B. Cetinkaya, M.F. Lappert, L. Manojlov, K.W. Muir, *An electron-rich olefin as a source of co-ordinated carbene; synthesis of trans-PtCl₂[C(NPhCH₂)₂]Pet*, **Chem Commun.**, (1971) 400-401, 1971.
- [21] S.T.Liu, T. Y. Hsoeh, G.H.Lee and S.-M. Peng, *Carbene Transfer between Transition-Metal Ions Organometallics*, 77 (1998) 993-995.
- [22] M. F. Lappert, A. J. Oliver, *A three-fragment oxidative addition reaction as a route to transition metal carbene complexes: imidoyl halides and rhodium(I) compounds as precursors for rhodium(III) carbenes*, **J. Chem. Soc. Comm.**, (1972) 274-275.
- [23] D. J. Nielsen, K.J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Methyl-palladium(II) complexes of pyridine-bridged bis(nucleophilic heterocyclic carbene) ligands: Substituent effects on structure, stability, and catalytic performance*, **Inorganic Chimica. Acta**, 359 (2006) 1855-1869.
- [24] D. J. Cardin, B.Çetinkaya, E. Çetinkaya, M. F. Lappert, *Carbene complexes. Part I. Electron-rich olefins as a source of carbene complexes of platinum(II) and palladium(II) and some experiments with (CF₃)₂CN₂*, **J. Chem. Soc.**, (1972) 514-522.
- [25] B.Çetinkaya, E. Çetinkaya, J.A. Chamizo, P.B Hitchcock, H. Jasim, H. Küçükbay, M.F. Lappert, *Synthesis and structures of 1,3,1',3'-tetrabenzyl-2,2'-biimidazolidinylidenes (electron-rich alkenes), their amination intermediates and their degradation products*, **J.Chem. Soc.**, 1 (1988) 2047- 2054.
- [26] H. Küçükbay, *Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993.
- [27] İ. Özdemir, *Azot Üzerinde İşlevsel Grup Taşıyan tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [28] B. Alıcı, *Pirimidin Çekirdeği İçeren tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [29] N. Gürbüz, *Geçiş Metal Karben Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [30] B. Binbaşoğlu, *p-süstitüye Benzil Grubu İçeren tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998.
- [31] Y. Gök, *İşlevsel tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999.
- [32] M. Yiğit, *Kiral Merkezli entetraaminlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [33] N. Gürbüz, *Polimer Destekli Karben Kompleksleri ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [34] S. Demir, *Hacimli Benzil Grubu İçeren diaminokarben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [35] S. Yaşar, *İşlevsel Grup İçeren diaminokarben Kompleksleri ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004.
- [36] K. Karaaslan, *1-süstitüye ve 1,3-disüstitüye Perimidinlerin Sentezi ve Tepkimeleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003.
- [37] Y. Arıkan, *İyonik Sıvı Katalizörlüğünde Bazı Organik Tepkimeler ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [38] B. Yiğit, *Bazik Fonksiyonlu N-heterosiklik Karben Kompleksleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.

- [39] E. Orhan, *Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [40] M. Güven, *Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2000.
- [41] S. Çelik, *Heterosiklik Sübstitüye bisbenzimidazolidin Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2006.
- [42] S. Demir, *Kelat Yapılı N-heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007.
- [43] S. Yaşar, *Karbon-halojenür Bağlarının N-heterosiklik Karben Katalizörleri ile Aktivasyonu*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [44] Ö. Doğan, *N-Heterosiklik Karben Katalizli C-H Aktivasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [45] E. Özge Özcan, *Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [46] Ö. Özeroğlu, *İyonik Sıvıda Amin ve Ester Oluşumu*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [47] M. Akkoç, *N-Heterosiklik Karben Katalizörlüğünde Eterifikasyon*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [48] N. Temelli, *Gümüş ve Altın N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2010.
- [49] M. Kaloğlu, *N-heterosiklik karben katalizli aminasyon*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2011.
- [50] A. Aktaş, *(1-3 dialkilimidazolin-2-iliden)-gümüş ve rutenyum Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2012
- [51] Y. Gökçe, *Demir karben katalizli tepkimeler*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2013.
- [52] R. Zengin, *Siklobütan grubu içeren NHC ve metal komplekslerinin sentezi ile özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2013.
- [53] C.M Crudden, D.P Allen, *Stability and reactivity of N-heterocyclic carbene complexes*, **Coordination Chemistry Reviews.**, 248, 2247–2273, 2004.
- [54] A.Suzuki, *Cross-Coupling Reactions Of Organoboranes: An Easy Way To Construct C-C Bonds*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 50 (2011) 6722 – 6737.
- [55] D. Kalyani, A.R. Dick, A. R.; Anani, W. Q.; Sanford, M. S., *Scope and selectivity in palladium-catalyzed directed C–H bond halogenation reactions* **Tetrahedron**, 62 (2006) 11483.
- [56] D.C Powers, T. Ritter, *On the Mechanism of Palladium-Catalyzed Aromatic C–H Oxidation*, **Organomet. Chem.**, 35, 129-156, 2011. (b) D.C. Powers, D.Y. Xiao, M.A.L. Geibel, T. Ritter, *On the Mechanism of Palladium-Catalyzed Aromatic C–H Oxidation*, **J. Am. Chem. Soc.**, 132 (2010) 14530.
- [57] H. Türkmen, R. Can, B. Çetinkaya, *Aqueous-phase Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions catalyzed by Pd-NHC complexes*, **Dalton Trans.**, 35 (2009) 7039-7044.
- [58] İ. Ozdemir, S. Yasar, S. Demir, B. Cetinkaya, *Suzuki reaction of aryl chlorides using saturated N-heterocarbene ligands*, **Heteroatom Chem.**, 16 (2005) 557-561.
- [59] İ. Ozdemir, Y. Gok, N. Gurbuz, E. Cetinkaya, B. Cetinkaya, *In-situ preparation of palladium-N-heterocyclic carbene complexes and use for Suzuki reaction*, **J.Heterocyclic Chem.**, 42 (2005) 303-306.
- [60] İ. Ozdemir, S. Demir, B. Cetinkaya, *Use of tetrahydropyrimidinium salts for*

- highly efficient palladium-catalyzed cross-coupling reactions of aryl bromides and chlorides, **Tetrahedron**, 61 (2005) 9791-9798, 2005.
- [61] İ. Ozdemir, B. Alici, N. Gurbuz, E. Cetinkaya, B. Cetinkaya, *In-situ generated palladium catalysts bearing 1,3-dialkylperimidi2-ylene ligands for Suzuki reactions of aryl chlorides*, **J. Mol. Catal. A.**, 217(2004) 37-40, 2004.
- [62] İ. Ozdemir, N. Gurbuz, Y. Gok, E. Cetinkaya, B. Cetinkaya, *Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction of aryl chlorides in aqueous media using tetrahydrodiazepinium salts as carbene ligands*, **Synlett**, 15 (2005) 2394-2396.
- [63] G. A. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.*, *Palladium/Imidazolium Salt Catalyzed Coupling of Aryl Halides with Hypervalent Organostannates*, **Org. Lett.**, 3 (2000) 119-122.
- [64] J. Tanga, C. Guo, *Palladium-catalysed Hiyama cross-coupling reaction of alkynyl halides with aryltrialkoxysilanes under aerobic conditions*, **journal of chemical research**,(2014) 123-127.
- [65] E. Negishi, A.O. King, N. Okukado, *Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickel- or palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides*, **J Org Chem.**, 42 (1977) 1821-1823.
- [66] M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. Assen, B. Kantchev, C.J. O'Brien, C. Valente, *Pd-NHC(NHC=N-Heterocyclic Carbene) Precatalyst for the Negishi Reaction: A Step Towards a Universal Cross-Coupling Catalyst*, **Chem. Eur. J.**, 12 (2006) 4749 – 4755.
- [67] V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmayr, W. A. Herrmann, *Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Chlorides with Aryl Grignard Reagents*, **Angew. Chem.**, 39 (2000) 1602-1604
- [68] V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Catalytic C-C Bond Formation through Selective Activation of C-F Bonds*, **Angew. Chem.**, 40 (2001) 3387-3389.
- [69] X. F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *From Noble Metal to Nobel Prize: Palladium-Catalyzed Coupling Reactions as Key Methods in Organic Synthesis*, **Angew. Chem.**, 49 (2010) 9047-9050.
- [70] Y. Gök, N. Gürbüz, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Benzimidazolin-2-ylidene-palladium-catalysed coupling reactions of aryl halides*, **Appl. Organometal. Chem.**, 19 (2005) 870-874.
- [71] K. Sonogashira, J. Tohda, N. Hagihara, *A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines*, **Tetrahedron Lett.**, 16 (1975) 4467-4470.
- [72] P.B. Irina, V.L. Gennadij, V.T. Alexey, V.L. Nikolai, *The nickel-catalyzed Sonogashira-Hagihara reaction*, **Tetrahedron Letters**, 44 (2003) 5011-501.
- [73] C. Martin, F. Molina, *Stable N-Heterocyclic Carbene (NHC)-Palladium(0) Complexes as Active Catalysts for Olefin Cyclopropanation Reactions with Ethyl Diazoacetate*, **Chem. Eur.**, 17(2011) 14885 – 14895.
- [74] B.Çetinkaya, İ.Özdemir, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Ruthenium carbene catalysts for the synthesis of 2,3-dimethylfuran*, **J. Mol. Catal. A**, 118 (1977) L1-L4,
- [75] H. Chochois, M. Sauthier, E. Maerten, Y. Castanet, A. Mortreux, *1,4-Carbonylative addition of arylboronic acids to methyl vinyl ketone: a new synthetic tool for rapid furan and pyrrole synthesis*, **Tetrahedron**, 62 (2006) 11740-11746.

- [76] H. Küçükbay, B. Çetinkaya, S. Guesmi, P. H. Dixneuf, *New (Carbene)ruthenium-Arene Complexes: Preparation and Uses in Catalytic Synthesis of Furans*, **Organometallics**, 15 (1996) 2434-2439.
- [77] J.E. Hill, T.A. Nile, *Rhodium carbene complexes as hydrosilylation catalysts*, **Journal of Organometallic Chemistry**, 137 (1977) 293-300.
- [78] S. Demir, Y. Gökçe, N. Kaloğlu, J.B. Sortais, C. Darcelb, İ. Özdemir, *Synthesis of new iron-NHC complexes as catalysts for hydrosilylation reactions*, **Appl. Organometal. Chem.**, 27 (2013) 459-464.
- [79] G.C. Vougioukalakis, *Removing Ruthenium Residues from Olefin Metathesis Reaction Products*, **Chem. Eur.**, 18 (2012) 8868 – 8880.
- [80] S. Yaşar, Ö. Doğan, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, *Ruthenium N-heterocyclic-carbene catalyzed diarylation of arene C-H bond*, **Appl. Organomet. Chem.**, 22 (2008) 314-318.
- [81] İ. Özdemir, S. Demir, N. Gürbüz, B. Çetinkaya, L. Toupet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Synthesis, Characterization and catalytic Activity of New N-Heterocyclic Bis(carbene)ruthenium Complexes*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, 13 (2009) 1942-1949.
- [82] N. Gürbüz, E. Ö. Özcan, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, O. Sahin, *Preparation of a series of Ru(II) complexes with N-heterocyclic carbene ligands for the catalytic transfer hydrogenation of aromatic ketones*, **Dalton Trans.**, 41 (2012) 2330.
- [83] İ. Özdemir, N. Gürbüz, N. Kaloğlu, Ö. Doğan, M. Kaloğlu, C. Bruneau, H. Doucet, *N-Heterocyclic carbene-palladium catalysts for the direct arylation of pyrrole derivatives with aryl chlorides*, **Beilstein J. Org. Chem.**, 9, 303-312, 2013
- [84] J. C. Lewis, S. H. Wiedemann, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Arylation of Heterocycles via Rhodium-Catalyzed C-H Bond Functionalization*, **Org. Lett.**, 6 (2004) 35-38.
- [85] S. R. Stauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *High Turnover Number and Rapid, Room-Temperature Amination of Chloroarenes Using Saturated Carbene Ligands* **Org. Lett.**, 2 (2000) 1423-1426.
- [86] J.W. Kim et al., *Heterogeneously catalyzed selective N-alkylation of aromatic and heteroaromatic amines with alcohols by a supported ruthenium hydroxide*, **Journal of Catalysis** 263 (2009) 205-208.
- [87] M.G. Edwards, J.M. Williams, *Catalytic Electronic Activation: Indirect "Wittig" Reaction of Alcohols*, **Angew. Chem.**, 41 (2002) 4740.
- [88] T. Ishida, R. Takamura, T. Takei, T. Akita, M. Haruta, *Support effects of metal oxides on gold-catalyzed one-pot N-alkylation of amine with alcohol*, **Applied Catalysis A: General** 413-414 (2012) 261- 266.
- [89] J. Pasek, P. Kondelik, P. Richter, *Equilibrium Conditions for Amination of Alcohols and Carbonyl Compounds*, **Ind. Eng. Chem., Prod. Res. DeV.**, 11 (1972) 333-337.
- [90] J.U. Nef, *Dissociation processes in the monatomic alcohols, ethers and salts*, **Liebigs Ann. Chem.** 318 (1901) 137-230.
- [91] V.J. Forrat, D.J. Ramo'n, M. Yus, *Polymer supported trans-1-phenylsulfonylamino-2-isoborneolsulfonylaminocyclohexane ligand for the titanium catalyzed organozinc addition to ketones*, **Tetrahedron: Asymmetry**, 17 (2006) 2054-2058.
- [92] A.B. Brown, E.E. Reid, *Catalytic alkylation of aniline*, **J. Am. Chem. Soc.**, 46 (1924) 1836-1839.

- [93] H. Chen, Z. Tao, Q. Chao, *A novel method for N-alkylation of aliphatic amines with ethers over γ -Al₂O₃*, **Chemical Papers**, 64 (4) (2010) 537–540.
- [94] E.F. Pratt, E.J. Frazza, *Disproportionative Condensations. II. The N-Alkylation of Anilines with Primary Alcohols*, **J. Am. Chem. Soc.**, 1954, 76, 6174-6179.
- [95] H.R. Billica, H. Adkins, *catalyst, raney nickel, w-6* In **Organic Synthesis** 3 (1955) 176-180.
- [96] W.K. Langdon, W.W. Levis, D.R. Jackson, *2,5-Dimethylpiperazine Synthesis from Isopropanolamine*, **Ind. Eng. Chem. Process. Des. DeV.**, 1(1962) 153-156.
- [97] J.L. Garcia Ruano, A. Parra, J. Aleman, F. Yuste, V.M. Mastranzo, *Monoalkylation of primary amines and N-sulfinylamides*, **Chem. Commun.**, (2009) 404-406.
- [98] J.G. Aston, T.E. Peterson, J. Holowchak, *The Synthesis of Pyrazine by the Catalytic Dehydrogenation of Ethanolamine*, **J. Am. Chem. Soc.**, 56 (1934) 153.
- [99] E.J. Schwoegler, H. Adkins, *Preparation of Certain Amines*, **J. Am. Chem. Soc.**, 61 (1939) 3499-3502.
- [100] A. Baiker, W. Richarz, *Synthesis of long chain aliphatic amines from the corresponding alcohols*, **Tetrahedron Lett.**, 18 (1977) 1937-1938.
- [101] H. Kimura, T. Taniguchi, *Cu/Ni colloidal dispersions stabilised by calcium and barium stearates for the amination of oxo-alcohols*, **Catal. Lett.**, 40 (1996)123-130.
- [102] B. Ohtani, H. Osaki, S. Nishimoto, T. Kagiya, *A redox combined photocatalysis: New method of N-alkylation of ammonia by TiO₂/Pt suspended in alcohols*, **Tetrahedron Lett.**, 27 (1986) 2019-2022.
- [103] A. Basinska, W.K. Jozwiak, J. Goralski, F. Domka, *The behaviour of Ru/Fe₂O₃ catalysts and Fe₂O₃ supports in the TPR and TPO conditions*, **Appl. Catal.**, 190 (2000) 107-115.
- [104] G. Guillena, D. J. Ramon, M. Yus, *Hydrogen Autotransfer in the N-Alkylation of Amines and Related Compounds using Alcohols and Amines as Electrophiles*, **Chem. Rev.**, 110 (2010) 1611–1641.
- [105] J.U. Nef, *Dissociation processes in the monatomic alcohols, ethers and salts* **Liebigs Ann. Chem.**, 318 (1901) 137-230.
- [106] Y. Sprinzak, *Reduction and Benzylation by Means of Benzyl Alcohol. II. N-Benzylation. The Preparation of Secondary Aromatic Benzylamines*, 78 (1956) 3207-3208.
- [107] I. Yamaguchi, T. Sakano, H. Ishii, K. Osakada, T. Yamamoto, *N-Substituted 2-aza-[3]-ferrocenophanes. New synthesis using RuCl₂(PPh₃)₃ catalyzed condensation, structure, and electrochemical behavior*, **J. Organomet. Chem.**, 584 (1999) 213-216.
- [108] T. Kondo, S. Yang, K. Huh, M. Kobayashi, S. Kotachi, Y. Watanabe, *Ruthenium Complex-Catalyzed Facile Synthesis of 2-Substituted Benzo-azoles*, **Chem. Lett.**, (1991) 1275-1278.
- [109] A.D. Zotto, W. Baratta, M. Sandri, G. Verardo, P. Rigo, *Cyclopentadienyl Ru^{II} Complexes as Highly Efficient Catalysts for the N-Methylation of Alkylamines by Methanol*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2004) 524-529.
- [110] K. Fujita, K. Z. Li, N. Ozeki, R. Yamaguchi, *N-Alkylation of amines with alcohols catalyzed by a Cp*Ir complex*, **Tetrahedron Lett.**, 44 (2003) 2687-2690

- [111] K. Fujita, Y. Kida, R. Yamaguchi, *Synthesis of Piperazine Derivatives by Cp*Ir Complex-Catalyzed N-Alkylative Reactions of Ethanolamines, Heterocycles*, 77 (2009) 1371-1377.
- [112] C.T. Eary, D. Clausen, *Preparation of substituted 1,2,3,4-tetrahydroquinoxalines and 2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[b][1,4]diazepines from catalytic Cp*Ir hydrogen transfer N-heterocyclization of anilino alcohols, Tetrahedron Lett.*, 47 (2006) 6899-6902.
- [113] L.U. Nordstrøm, R. Madsen, *Iridium catalysed synthesis of piperazines from diols, Chem. Commun.*, (2007) 5034-5036.
- [114] G. Cami-Kobei, P.A. Slatford, M.K. Whittlesey, J.M. Williams, J. N-Alkylation of phenethylamine and tryptamine, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 15 (2005) 535-537.
- [115] H. Aramoto, Y. Obara, Y. Ishii, N-Heterocyclization of Naphthylamines with 1,2- and 1,3-Diols Catalyzed by an Iridium Chloride/BINAP System, *Org. Chem.*, 74 (2009) 628-633.
- [116] A. Martínez-Asencio, D.J. Ramón, Y. Miguel, A.M. Asencio, *N-Alkylation of poor nucleophilic amine and sulfonamide derivatives with alcohols by a hydrogen autotransfer process catalyzed by copper(II) acetate, Tetrahedron Letters*, 51 (2010) 325-327.
- [117] A. Martínez-Asencio, D.J. Ramon, Y. Miguel, A.M. Asencio, *N-Alkylation of poor nucleophilic amines and derivatives with alcohols by a hydrogen autotransfer process catalyzed by copper(II) acetate: scope and mechanistic considerations, Tetrahedron* 67 (2011) 3140-3149.
- [118] A. M. Asencio, D.J. Ramon, M. Yus, *N-Alkylation of poor nucleophilic amines and derivatives with alcohols by a hydrogen autotransfer process catalyzed by copper(II) acetate: scope and mechanistic considerations, Tetrahedron*, 67 (2011) 3140-3149.
- [119] J. Y. Kim, S.K. Kim, S. Chang, *Highly efficient synthesis of α -amino amidines from ynamides by the Cu-catalyzed three-component coupling reactions., Tetrahedron Letters*, 49 (2008) 1745-1749.
- [120] S.I. Murahashi, *Synthetic Aspects of Metal-Catalyzed Oxidations of Amines and Related Reactions, Angew. Chem.*, 34 (1995) 2443.
- [121] F.D Angelis, I. Grgurina, R. Nicoletti, *A Convenient Synthesis of Secondary Amines, Synthesis*, (1979) 70-71
- [122] J. M. Pommersheim, J. Coull, *Reactions of monoethylamine over porous copper in a closed recycling system, AIChE J.*, 17 (1971) 1075-1080.
- [123] J. Kijenski, J. Burger, A. Baiker, *Copper catalyzed disproportionation of benzylamine methyl derivatives, Appl. Catal.*, 11 (1984) 295-304.
- [124] K.W. Rosenmund, G. Jordan, *About the reaction mechanism in the catalytic reduction of oximes and nitriles, and a new method of obtaining secondary amines, Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 58 (1925) 51-53.
- [125] S. Nishimoto, B. Ohtani, T. Yoshikawa, T. Kagiya, *Photocatalytic conversion of primary amines to secondary amines and cyclization of polymethylene- α,ω -diamines by an aqueous suspension of titanium(IV) oxide/platinum, J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7180-7182.
- [126] H. Greenfield, *α -Nitroketones. 3 .Stereochemistry of the nitration of 1-acetoxycyclohexenes: synthesis of 2-nitrocyclohexanones, J. Org. Chem.*, 29 (1964) 3082-3087.

- [127] C. Concilio, G. Porzi, *Cyclization of .alpha.,.omega. aliphatic diamines and conversion of primary amines to symmetrical tertiary amines by a homogeneous ruthenium catalyst*, **J. Org. Chem.**, 46 (1981) 1759-1760.
- [128] D. Hollmann, S. Bahn, A. Tillack, M. Beller, *A General Ruthenium-Catalyzed Synthesis of Aromatic Amines*, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 46 (2007) 8291-8294.
- [129] D. Hollmann, S. Bahn, A. Tillack, M. Beller, *N-Dealkylation of aliphatic amines and selective synthesis of monoalkylated aryl amines*, **Chem. Commun.**, (2008) 3199-3201.
- [130] Y. Tsuji, J. Shida, R. Takeuchi, Y. Watanabe, *The platinum complex catalyzed transformation of primary amine to secondary amin*, **Chem. Lett.**, 13 (1984) 889-890.
- [131] S. Diez-Gonzalez, N. Marion, S.P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis*, **Chem. Rev.**, 109, 3612–3676, 2009. (b) F.E. Hahn, M.C. Jahnke, *Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry*, **Angew. Chem.**, 47 (2008) 3122–3172.
- [132] A.P. Costa, M. Viciano, M. Sanau, S. Merino, J. Tejada, E. Peris, B. Roy, *First Cp-Functionalized N-Heterocyclic Carbene and Its Coordination to Iridium. Study of the Catalytic Properties*, **Organometallics**, 27 (2008) 1305-1309.
- [133] A. Prades, R. Corberan, M. Poyatos, E. Peris, *[IrCl₂Cp*(NHC)] Complexes as Highly Versatile Efficient Catalysts for the Cross-Coupling of Alcohols and Amines* **Chem. Eur. J.**, 14 (2008) 11474-11479.
- [134] D. Gnanamgari, L.O.S. Effiette, D.S. Nathan, C. Butler, D. I. Christopher, H.C. Robert, *Iridium and Ruthenium Complexes with Chelating N-Heterocyclic Carbenes: Efficient Catalysts for Transfer Hydrogenation, β -Alkylation of Alcohols, and N-Alkylation of Amines* **Organometallics**, 28 (2009) 321–325.
- [135] A. Bartoszewicz, M. Roco, S. Suman, A.I. Ken, Z. Xiaodong, M.M. Belen, *A Highly Active Bifunctional Iridium Complex with an Alcohol/Alkoxide-Tethered N-Heterocyclic Carbene for Alkylation of Amines with Alcohols*, **Chem. Eur. J.**, 18 (2012) 14510 – 14519.
- [136] E.F. Francys, M.P. Carmen, P. Valerga, *Ruthenium(II) Picolyl-NHC Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Amine N-alkylation and Transfer Hydrogenation Reactions*, **Organometallics**, 31 (2012) 6868–6879.
- [137] D. Wang, X. Guo, C. Wang, Y. Wang, R. Zhong, X. Zhu, L. Cai, Z. Gao, X. Houa, *An Efficient and Recyclable Catalyst for N-Alkylation of Amines and β -Alkylation of Secondary Alcohols with Primary Alcohols: SBA-15 Supported N-Heterocyclic Carbene Iridium Complex*, **Advanced Synthesis & Catalysis**, 355 (2013) 1117-1125.
- [138] D.D. Perrin, W.F.F. Armarego, D.R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, Pergamon Press Ltd, Sec. Ed (1980)
- [139] M.A. Bennett, T.N. Huang, T.W. Matheson, A.K. Smith, *(η^6 -Hexamethylbenzene)Ruthenium Complexes*, **Inorganic Syntheses**, 21 (1982) 74-78.
- [140] S. Demir, İ. Özdemir, O. Şahin, B. Çetinkaya, O. Büyükgüngör, *Synthesis and catalytic activity of novel benzimidazolinylidene-ruthenium(II) complexes*, **Synlett** (2010) 496-500.
- [141] N. Gürbüz, S. Yaşar, E. Özge Özcan, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, *Transfer Hydrogenation of Ketones by Ruthenium Complexes Bearing Benzimidazol-2-ylidene Ligands*, **Eur. J. Inorg. Chem.** (2010) 3051–3056.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Zeynel Şahin

Doğum Yeri ve Tarihi : Bafra/ SAMSUN, 17.06.1988

Adres :Büyük Hüseyin bey mah. Sivas Caddesi, Sinan Apt. Kat :4, Daire:9
Battalgazi/MALATYA

E-Posta : zeynel732@gmail.com

Lisans: İnönü üniversitesi

Yayın Listesi:

1. **Şahin Z.**, Gürbüz, N., Özdemir, İ., Şahin, Orhan Büyükgüngör, O., Ru-Benzimidazoliden Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri, *IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, P339, 30 Mayıs-2 Haziran 2013, Tokat.
2. **Şahin Z.**, Gürbüz, N., Özdemir, İ., Günal, S., Özdemir, İ., Synthesis and Antimicrobial Activity of Novel Ag-N-Heterocyclic Carbene Complexes, *IUPAC 44th World Chemistry Congress*, CS-P-03, August 11-16 2013, İstanbul.
3. Başak, N., **Şahin, Z.**, Öztanır, M., Gürbüz, N., Çiftçi, O., Özdemir, İ., Yeni Sentez Gümüş, Rutenyum ve Platin Karben Komplekslerinin Beyin Kanseri Hücre hatlarında Antikarsinojenik Etki Potansiyeli, *IV. Ulusal Veteriner Farmakoloji ve Toksikoloji Kongresi*, 11-14 Eylül 2013, Elazığ.
4. **Şahin Z.**, Gürbüz, N., Özdemir, İ., N-Aklylation of Aniline with Benzyl Alcohol by Ruthenium Carbene Complexes, *International Green Catalysis Symposium*, P51, April 2-4 2014, Rennes-Fransa.
5. **Şahin Z.**, Gürbüz, N., Özdemir, İ., Ru-NHC Catalyzed N and C-Aklylation of Pyrrolidine, *8nd Symposium on AES Metal Mediated Efficient Organic Synthesis*, PP84, 7-10 Eylül 2014, Çeşme-İzmir.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR SUNUMLAR

1. **Şahin Z.**, Gürbüz, N., Özdemir, İ., Şahin, Orhan Büyükgüngör, O., Ru-Benzimidazoliden Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri, *IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, P339, 30 Mayıs-2 Haziran 2013, Tokat.

2. **Şahin Z.**, Gürbüz, N., Özdemir, İ., *N*-Akylation of Aniline with Benzyl Alcohol by Ruthenium Carbene Complexes, *International Green Catalysis Symposium*, P51, April 2-4 201, Rennes-Fransa.
3. **Şahin Z.**, Gürbüz, N., Özdemir, İ., Ru-NHC Catalyzed *N* and C-Akylation of Pyrrolidine, *8nd Symposium on AES Metal Mediated Efficient Organic Synthesis*, PP84, 7-10 Eylül 2014, Çeşme-İzmir.