

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PALLADYUM N-HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE C-C BAĞ OLUŞUM REAKSİYONLARINDAKİ
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

FATMA İMİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA

2019



Ailem'e

Tezin Başlığı: Palladyum N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve C-C Bağ Oluşum Reaksiyonlarındaki Aktivitelerinin İncelenmesi

Tezi hazırlayan: Fatma İMİK

Sınav Tarihi: 07.01.2019

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

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sedat YAŞAR.....
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR.....
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Beyhan YİĞİT.....
Adıyaman Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “*Palladyum N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve C-C Bağ Oluşum Reaksiyonlarındaki Aktivitelerinin İncelenmesi*” 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.

FATMA İMİK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PALLADYUM N-HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE C-C BAĞ OLUŞUM REAKSİYONLARINDAKİ AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

FATMA İMİK

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xvi +102 sayfa

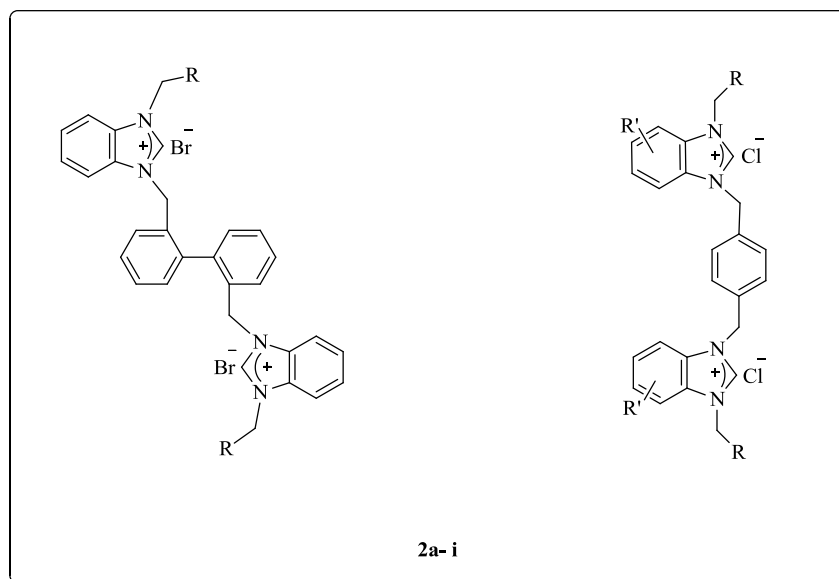
2019

Danışman: Prof. Dr. Sedat YAŞAR

N-heterosiklik karbenler (NHC) ve geçiş metal kompleksleri, son yıllarda organometalik kimya ve homojen katalizörler için vazgeçilmez bir ligand grubu olmuştur. NHC kompleksleri çapraz eşleşme, C-C bağ oluşum reaksiyonları, C-H aktivasyonu, hidroformilasyon, hidrojen transfer reaksiyonları, metatez gibi pek çok organik reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadır. M-NHC komplekslerinde M-C bağı benzeri olan fosfin komplekslerindeki M-P bağına göre daha kararlı olduğu için katalitik reaksiyonlarda yüksek katalitik aktivite ve seçicilik sergileyebilmektedirler. Bu nedenle tez kapsamında ditopik NHC benzimidazol karben öncülleri ve bu öncüllerin iki metal merkezli Pd-PEPPSI kompleksleri sentezlenerek Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck ve Sonogashira-Hagihara gibi C-C eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

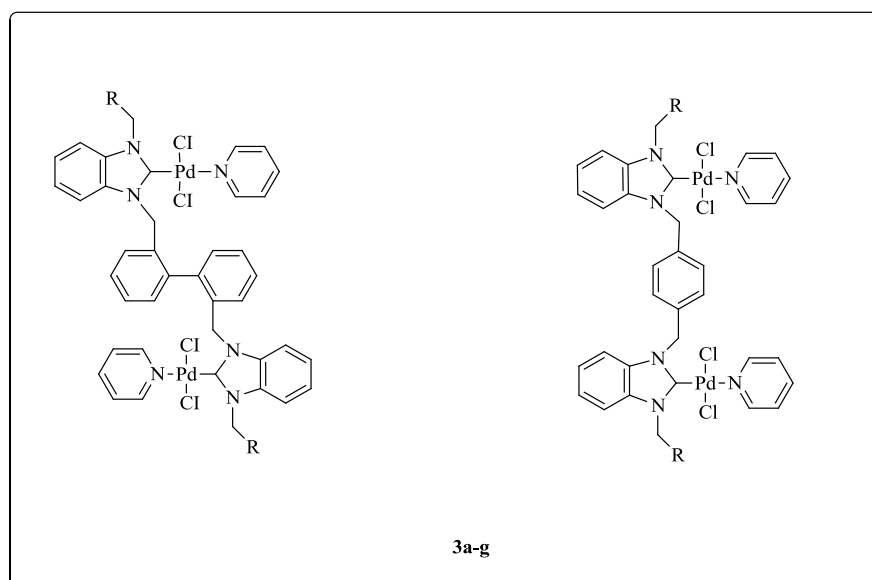
Bulunan sonuçlar şu üç başlıkta özetlenebilir;

- 1) Farklı elektronik ve sterik etki oluşturabilen ditopik-NHC benzimidazolyum karben öncülleri (**2a-i**) sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



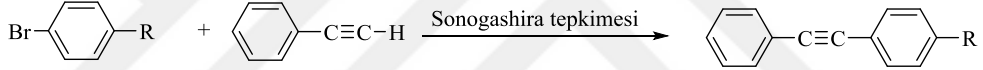
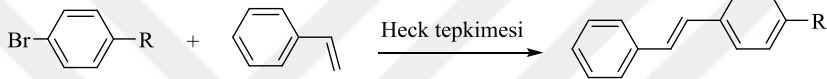
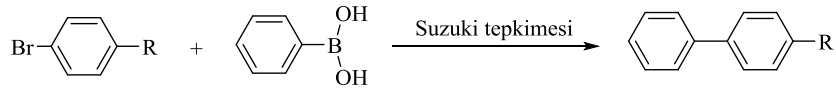
2a	R= CH ₂ (C ₆ H(CH ₃) ₃) -2,4,6	
2b	R= CH ₂ (C ₆ H ₄ (OCH ₃)) -3	
2c	R= CH ₂ (C ₆ H ₄ (OCH ₃)) -3	
2d	R= CH ₂ (1-izopentil)	
2e	R= CH ₂ (C ₆ (CH ₃) ₅) -2,3,4,5,6	R'= (CH ₃) ₂ -5,6
2f	R= CH ₂ (C ₆ H ₄ (-ter-bütıl) -4	
2g	R= CH ₂ (C ₆ (OCH ₃) ₃) -3,4,5	
2h	R= CH ₂ (C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂) -3,5	R'= (CH ₃) ₂ -5,6
2i	R= CH ₂ (C ₆ H ₄ (-ter-bütıl) -4	R'= (CH ₃) ₂ -5,6

2) Hazırlanan ditopik NHC benzimidazol karben öncülleri, PdCl₂ ve K₂CO₃ ile piridin içerisinde çift metal merkezli palladyum-PEPPSI kompleksleri (**3a-g**) sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.



3a	R= CH ₂ (C ₆ H(CH ₃) ₃) -2,4,6	
3b	R= CH ₂ (C ₆ H ₄ (OCH ₃)) -3	
3c	R= CH ₂ (1-izopentil)	
3d	R= CH ₂ (C ₆ (CH ₃) ₅) -2,3,4,5,6	R'= (CH ₃) ₂ -5,6
3e	R= CH ₂ (C ₆ (OCH ₃) ₃) -3,4,5	
3f	R= CH ₂ (C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂) -3,5	R'= (CH ₃) ₂ -5,6
3g	R= CH ₂ (C ₆ H ₄ (-ter-bütıl) -4	R'= (CH ₃) ₂ -5,6

3) Sentezlenen çift metal merkezli Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri (**3a-g**) Suzuki-Miyaura, Heck ve Sonogashira gibi C-C bağ oluşum reaksiyonlarında öncül katalizör olarak kullanılıp katalitik aktiviteleri incelendi.



ANAHTAR KELİMELELER: N-Heterosiklik karben, ditopik yapılu karben öncülleri, C-C bağ oluşum, palladyum-PEPPSI karben kompleksi.

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

SYNTHESIS OF PALLADIUM *N*-HETEROCYCLIC CARBENE COMPLEXES AND INVESTIGATION OF CATALYTIC ACTIVITIES IN C-C BOND FORMATION REACTIONS

Fatma İMİK

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

xvi + 102 pages

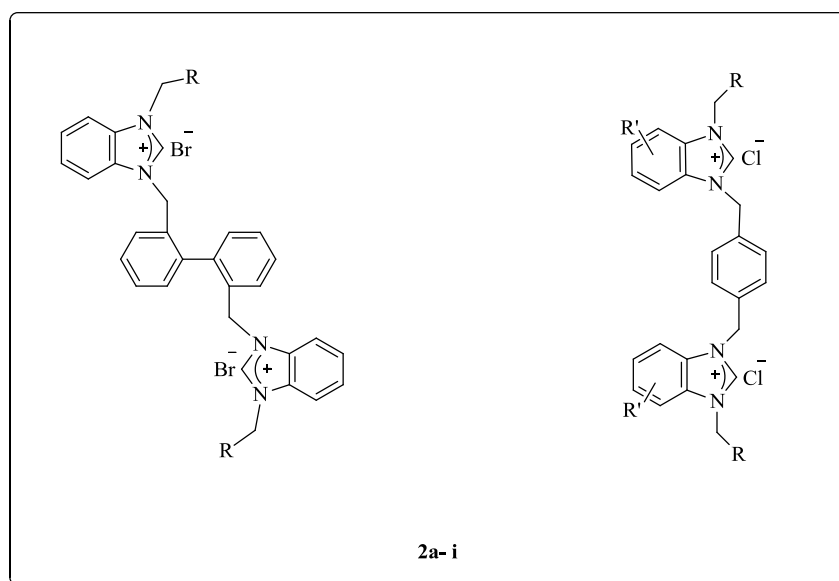
2019

Supervisor Prof. Dr. Sedat YAŞAR

N-heterocyclic carbenes (NHC) and their transition metal complexes have been recognized as being extraordinary versatile ligands for the organometallic chemistry and homogeneous catalysts. NHC complexes are used as catalysts in many organic reactions such as cross-coupling, C-C bond formation reactions, C-H activation reactions, hydroformylation, hydrogen transfer reactions and metathesis. The NHC complexes can exhibit high catalytic activity and selectivity in catalytic reactions due to high thermal and moisture stability of M-NHC bond than analogues M-P bond. Thus, in this thesis, ditopic NHC benzimidazolium carbene precursors and their bimetallic Pd-PEPPSI complexes were synthesized and the catalytic activities of bimetallic Pd-PEPPSI complexes were investigated in Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck and Sonogashira-Hagihara C-C bond formation reaction.

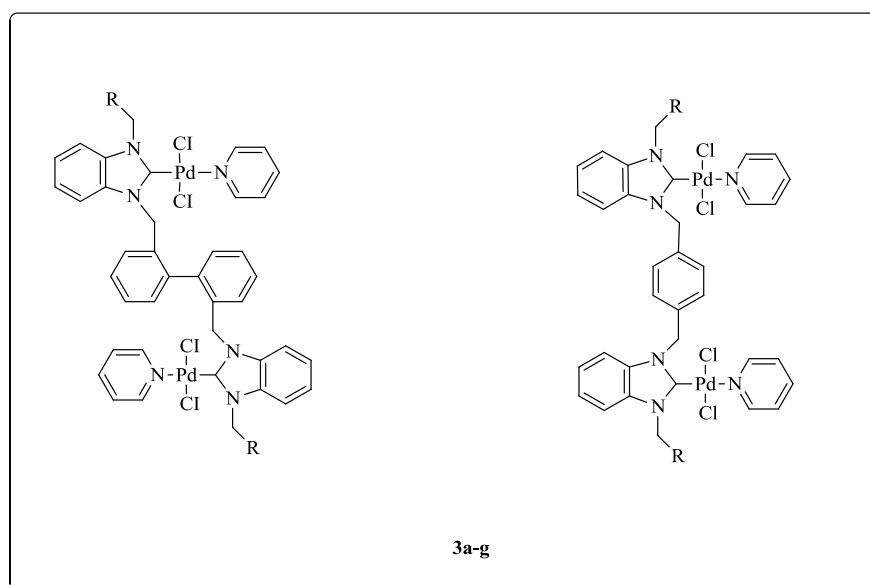
The results can be summarized in three headings;

- 1) Ditopic NHC benzimidazolium carbene precursors (**2a-i**) were synthesized and their structures were illuminated by appropriate spectroscopic methods.



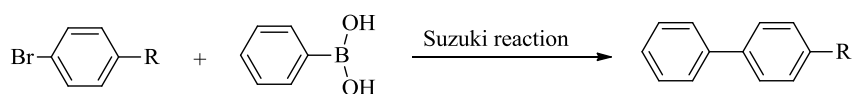
2a	R= CH ₂ (C ₆ H(CH ₃) ₃) -2,4,6	
2b	R= CH ₂ (C ₆ H ₄ (OCH ₃)) -3	
2c	R= CH ₂ (C ₆ H ₄ (OCH ₃)) -3	
2d	R= CH ₂ (1-izopentil)	
2e	R= CH ₂ (C ₆ (CH ₃) ₅) -2,3,4,5,6	R'= (CH ₃) ₂ -5,6
2f	R= CH ₂ (C ₆ H ₄ (-ter-bütil) -4	
2g	R= CH ₂ (C ₆ (OCH ₃) ₃) -3,4,5	
2h	R= CH ₂ (C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂) -3,5	R'= (CH ₃) ₂ -5,6
2i	R= CH ₂ (C ₆ H ₄ (-ter-bütil) -4	R'= (CH ₃) ₂ -5,6

2) The bimetallic Pd-PEPPSI complexes (**3a-g**) of ditopic NHC benzimidazolium carbene precursors were synthesised by heating appropriate amount of PdCl₂ and K₂CO₃ in pyridine and their structures were illuminated by appropriate spectroscopic methods.



3a	R = CH ₂ (C ₆ H(CH ₃) ₃) -2,4,6	
3b	R = CH ₂ (C ₆ H ₄ (OCH ₃)) -3	
3c	R = CH ₂ (1-izopentil)	
3d	R = CH ₂ (C ₆ (CH ₃) ₅) -2,3,4,5,6	R' = (CH ₃) ₂ -5,6
3e	R = CH ₂ (C ₆ (OCH ₃) ₃) -3,4,5	
3f	R = CH ₂ (C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂) -3,5	R' = (CH ₃) ₂ -5,6
3g	R = CH ₂ (C ₆ H ₄ (-ter-bütıl) -4	R' = (CH ₃) ₂ -5,6

3) The catalytic activities of synthesized bimetallic Pd-NHC-PEPPSI complexes (**3a-g**) were examined in Suzuki-Miyaura, Heck and Sonogashira C-C bond formation reactions.



KEYWORDS: *N*-Heterocyclic carbene, ditopic carbene precursors, C-C bond formation, palladium-PEPPSI carbene complexes

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu çalışmayı öneren ve gerçekleştirmem için büyük bir ilgi ile tüm imkanlarını sağlamaya çalışan, gerekli yerlerde uyarı ve önerileri ile çalışmalarımı yönlendiren, güleryüzü, sabrı ve üstün bilgisi ile karşılaştığım engellerin üstesinden gelmemde çok emeği olan danışman hocam sayın **Prof. Dr. Sedat YAŞAR’ a** sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında bana her türlü desteklerini esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR’ e, Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ’ e ve Dr. Mitat AKKOÇ’a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince NMR analiz desteği sunan İnönü Üniversitesi Kataliz Araştırma Merkezi ve personeline teşekkür ederim.

Bu günlere gelene kadar hayatımın her aşamasında bana büyük emekleri olan, her konuda desteklerini esirgemeyen değerli AİLEM’ e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	ONUR SÖZÜ.....	ii
	ÖZET.....	iii
	ABSTRACT.....	vi
	TEŞEKKÜR.....	ix
	İÇİNDEKİLER.....	x
	ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
	ŞEMALAR DİZİNİ.....	xv
	TABLolar DİZİNİ.....	xvi
	SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1	GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1	Metal- Karben Kompleksleri.....	2
1.1.1	Fischer Karben Kompleksleri.....	2
1.1.2	Schrock Karben Kompleksleri.....	3
1.2.	N-Heterosiklik Karbenler.....	4
1.2.1	N-Heterosiklik Karben Kompleksleri.....	5
1.3	N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi.....	6
1.3.1	Serbest Karbenlerden NHC Komplekslerinin Sentezi.....	7
1.3.2	Diazolyum Tuzlarının Deprotasyonu ile NHC Komplekslerinin Sentezi..	8
1.3.3	Elektronca Zengin Olefinlerin Bölünme Reaksiyonuyla NHC Komplekslerinin Sentezi.....	9
1.3.4	Transmetalasyon ile NHC Komplekslerinin Sentezi.....	10
1.4	Yaygın Olarak Sentezlenen NHC Kompleksleri ve Katalitik Uygulamaları.....	11
1.4.1	Palladyum-NHC Komplekslerinin Sentezi.....	11
1.4.2	Palladyum-NHC Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları.....	14
1.4.2.1	Çapraz Eşleşme Reaksiyonları.....	14
1.4.2.1.1	Suzuki_Miyaura Eşleşmesi.....	15
1.4.2.1.2	Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi.....	22
1.4.2.1.3	Mizoroki-Heck Eşleşmesi.....	25
1.4.2.1.4	Kumada Eşleşmesi.....	28
1.4.2.1.5	Negishi Eşleşmesi.....	29
1.4.2.1.6	Stille Eşleşmesi.....	29
1.4.2.1.7	Hiyama Eşleşmesi.....	30
1.4.2.2	C-H Aktivasyonu.....	31
1.4.2.3	Aminasyon Reaksiyonları (C-N Bağ Oluşumu).....	32
1.4.3	Rutenyum-NHC Kompleksleri ve Sentezleri.....	33
1.4.3.1	Olefin Metatezi.....	33
1.4.3.2	Alkilasyon.....	37
1.4.3.3	Hidrojen Transfer Reaksiyonları.....	38
1.4.3.4	Furan Sentezi.....	39
1.4.4	Altın-NHC Kompleksleri ve Sentezleri.....	40
1.4.5	Bakır-NHC Kompleksleri ve Sentezleri.....	41
1.4.6	Gümüş-NHC Kompleksleri ve Sentezleri.....	43
1.5	Çalışmanın Amacı.....	48
2.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	49
2.1	Benzimidazolyum Tuz Öncüllerinin Sentezi.....	50
2.1.1	1a N-(2,4,6-trimetilbenzil)-1H-benzo[d]imidazol.....	50

2.1.2	1b <i>N</i> -(3,4,5-trimetoksibenzil)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol.....	50
2.1.3	1c <i>N</i> -(4-(<i>ter</i> -bütıl)benzil)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol.....	50
2.1.4	1d <i>N</i> -(3-metoksibenzil)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol.....	51
2.1.5	1e <i>N</i> -(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetil-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol.....	51
2.1.6	1f <i>N</i> -(4-(<i>ter</i> -bütıl)benzil)-5,6-dimetil-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol.....	52
2.1.7	1g 5,6-dimetil- <i>N</i> -(2,3,4,5,6-pentametılbenzil)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol.....	52
2.1.8	1h <i>N</i> -isopentıl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol.....	52
2.2	Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi.....	53
2.2.1	2a 1,1-Difenil-2,2-bis((<i>N</i> -(2,4,6-trimetılbenzil)benzimidazolyum))metıl dibromür.....	53
2.2.2	2b 1,1-Difenil-2,2-bis((<i>N</i> -(3-metoksibenzil)benzimidazolyum))metıl dibromür.....	54
2.2.3	2c <i>p</i> -Ksililbis(<i>N</i> -(3-metoksibenzil)benzimidazolyum) diklorür.....	54
2.2.4	2d <i>p</i> -Ksililbis(<i>N</i> -(1-izopentıl)benzimidazolyum) diklorür.....	55
2.2.5	2e <i>p</i> -Ksililbis(<i>N</i> -(2,3,4,5,6-pentametılbenzil)-5,6 dimetilbenzimidazolyum) diklorür.....	55
2.2.6	2f <i>p</i> -Ksililbis(<i>N</i> -(<i>ter</i> -bütılbenzil)benzimidazolyum) diklorür.....	56
2.2.7	2g <i>p</i> -Ksililbis(<i>N</i> -(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum) diklorür.....	57
2.2.8	2h <i>p</i> -Ksililbis(<i>N</i> -(3,5-dimetılbenzil)-5,6-dimetılbenzimidazolyum) diklorür.....	57
2.2.9	2i <i>p</i> -Ksililbis(<i>N</i> -(4- <i>ter</i> -bütılbenzil)-5,6-dimetılbenzimidazolyum) diklorür.....	58
2.3	Benzimidazol Palladyum-PEPPSI komplekslerinin sentezi.....	59
2.3.1	3a Dikloro[1,1-difenil-2,2-bis((<i>N</i> -(3-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden)piridinpalladyum)metıl], kompleksi.....	59
2.3.2	3b Dikloro[<i>p</i> -ksililbis(<i>N</i> -(3-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden)]piridinpalladyum, kompleksi.....	59
2.3.3	3c Dikloro[<i>p</i> -ksililbis(<i>N</i> -(1-izopentıl)benzimidazol-2-iliden)]piridinpalladyum, kompleksi.....	60
2.3.4	3d Dikloro[<i>p</i> -ksililbis(<i>N</i> -(2,3,4,5,6-pentametılbenzil)-5,6-dimetılbenzimidazol-2-iliden)]piridinpalladyum, kompleksi.....	61
2.3.5	3e Dikloro[<i>p</i> -ksililbis(<i>N</i> -(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden)]piridinpalladyum, kompleksi.....	62
2.3.6	3f Dikloro[<i>p</i> -ksililbis(<i>N</i> -(3,5-dimetılbenzil)-5,6-dimetılbenzimidazol-2-iliden)]piridinpalladyum, kompleksi.....	62
2.3.7	3g Dikloro[<i>p</i> -ksililbis(<i>N</i> -(4- <i>ter</i> -bütılbenzil)-5,6-dimetılbenzimidazol-2-iliden)]piridinpalladyum, kompleksi.....	63
3	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR.....	65
3.1	Ditopik NHC öncüllerinin (LHX) Sentezi.....	66
3.2	İki Metal Merkezi İçeren Pd-PEPPSI Komplekslerinin Sentezi.....	77
3.3	İki Metal Merkezi İçeren Pd-NHC-PEPPSI Komplekslerinin C-C Bağ Oluşum Reaksiyonlarındaki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi.....	85
3.3.1	Suzuki Reaksiyonları.....	85
3.3.2	Heck Reaksiyonları.....	87
3.3.3	Sonogashira Reaksiyonları.....	89
4	SONUÇ ve ÖNERİLER.....	92
5	KAYNAKLAR.....	94
6	ÖZGEÇMİŞ.....	102

ŞEKİLLERİN DİZİNİ

Şekil 1.1	Karbenlerin Sınıflandırılması.....	1
Şekil 1.2	Karben Karbonu için elektrik konfigürasyonları.....	2
Şekil 1.3	Fisher tipi karben kompleksi.....	3
Şekil 1.4	Schorck tipi karben kompleksi.....	3
Şekil 1.5	NHC ligandlarını p-blok metale bağlanması.....	4
Şekil 1.6	Yaygın olarak sentezlenen ve kullanılan NHC türleri.....	4
Şekil 1.7	Çetinkaya ve arkadaşlarının sentezlediği Pt-NHC kompleksi.....	9
Şekil 1.8	Literatürde var olan bazı Pd-NHC kompleksleri.....	12
Şekil 1.9	Yaşar ve grubunun sentezlediği palladyum kompleksleri.....	21
Şekil 1.10	Herrman'ın sentezlediği palladyum kompleksleri.....	26
Şekil 1.11	Literatürde var olan bazı Ru-NHC kompleksleri.....	33
Şekil 1.12	Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru-NHC kompleksleri.....	34
Şekil 1.13	Grubbs ve arkadaşlarının sentezlediği rutenyum kompleksi.....	34
Şekil 1.14	Grubbs ve arkadaşlarının sentezlediği rutenyum kompleksi.....	37
Şekil 1.15	Saha ve arkadaşları sentezlediği rutenyum kompleksleri.....	37
Şekil 1.16	Literatürde var olan bazı Au-NHC kompleksleri.....	40
Şekil 1.17	Özdemir ve arkadaşlarının sentezlediği rutenyum kompleksleri.....	41
Şekil 1.18	Literatürde var olan bazı Cu-NHC kompleksleri.....	42
Şekil 1.19	Literatürde var olan bazı Ag-NHC kompleksleri.....	45
Şekil 1.20	Roland ve arkadaşlarının sentezlediği gümüş kompleksleri.....	45
Şekil 1.21	Alıcı ve grubunun sentezlediği gümüş kompleksleri.....	46
Şekil 1.22	Sunisi ve grubunun sentezlediği gümüş kompleksleri.....	46
Şekil 1.23	Punuva ve arkadaşlarının sentezlediği gümüş kompleksleri.....	47
Şekil 1.24	Yaşar ve arkadaşlarının sentezlediği gümüş kompleksleri.....	47
Şekil 3.1.1	2a tuzunun ¹ H NMR Spektrumu.....	68
Şekil 3.1.2	2a tuzunun ¹³ C NMR Spektrumu.....	68
Şekil 3.1.3	2b tuzunun ¹ H NMR Spektrumu.....	69
Şekil 3.1.4	2b tuzunun ¹³ C NMR Spektrumu.....	69
Şekil 3.1.5	2c tuzunun ¹ H NMR Spektrumu.....	70
Şekil 3.1.6	2c tuzunun ¹³ C NMR Spektrumu.....	70
Şekil 3.1.7	2d tuzunun ¹ H NMR Spektrumu.....	71
Şekil 3.1.8	2d tuzunun ¹³ C NMR Spektrumu.....	71
Şekil 3.1.9	2e tuzunun ¹ H NMR Spektrumu.....	72
Şekil 3.1.10	2e tuzunun ¹³ C NMR Spektrumu.....	72
Şekil 3.1.11	2f tuzunun ¹ H NMR Spektrumu.....	73
Şekil 3.1.12	2f tuzunun ¹³ C NMR Spektrumu.....	73
Şekil 3.1.13	2g tuzunun ¹ H NMR Spektrumu.....	74
Şekil 3.1.14	2g tuzunun ¹³ C NMR Spektrumu.....	74
Şekil 3.1.15	2h tuzunun ¹ H NMR Spektrumu.....	75
Şekil 3.1.16	2h tuzunun ¹³ C NMR Spektrumu.....	75
Şekil 3.1.17	2i tuzunun ¹ H NMR Spektrumu.....	76
Şekil 3.1.18	2i tuzunun ¹³ C NMR Spektrumu.....	76
Şekil 3.2.1	3a kompleksinin ¹ H NMR Spektrumu.....	78
Şekil 3.2.2	3a kompleksinin ¹³ C NMR Spektrumu.....	78
Şekil 3.2.3	3b kompleksinin ¹ H NMR Spektrumu.....	79
Şekil 3.2.4	3b kompleksinin ¹³ C NMR Spektrumu.....	79
Şekil 3.2.5	3c kompleksinin ¹ H NMR Spektrumu.....	80

Şekil 3.2.6	3c kompleksinin ^{13}C NMR Spektrumu.....	80
Şekil 3.3.7	3d kompleksinin ^1H NMR Spektrumu.....	81
Şekil 3.2.8	3d kompleksinin ^{13}C NMR Spektrumu.....	81
Şekil 3.2.9	3e kompleksinin ^1H NMR Spektrumu.....	82
Şekil 3.2.10	3e kompleksinin ^{13}C NMR Spektrumu.....	82
Şekil 3.2.11	3f kompleksinin ^1H NMR Spektrumu.....	83
Şekil 3.2.12	3f kompleksinin ^{13}C NMR Spektrumu.....	83
Şekil 3.2.13	3g kompleksinin ^1H NMR Spektrumu.....	84
Şekil 3.2.14	3g kompleksinin ^{13}C NMR Spektrumu.....	84



ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1	Metal-NHC komplekslerinin sentez yöntemleri.....	7
Şema 1.2	Rodyum(I) ve İridyum(I-II)-NHC komplekslerinin genel sentez yöntemleri.....	8
Şema 1.3	Dizolyum tuzlarının deprotonasyonu.....	9
Şema 1.4	Literatürde var olan Pd-NHC komplekslerinin sentez yöntemleri.....	13
Şema 1.5	Pd-NHC kompleksinin eşleşme reaksiyonunun mekanizması.....	14
Şema 1.6	C-C çapraz eşleşme reaksiyonları.....	15
Şema 1.7	Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonuna ait katalitik çevrim mekanizması.....	16
Şema 1.8	Özdemir grubu tarafından Suzuki eşleşmesinde karben öncülü olarak kullanılan azolyum tuzları.....	17
Şema 1.9	Sonogashira eşleşme reaksiyon mekanizması.....	22
Şema 1.10	Mizoroki-Heck reaksiyonun katalitik çerimi.....	25
Şema 1.11	Özdemir grubu tarafından Heck eşleşme reaksiyonlarında karben öncülü olarak kullanılan azolyum tuzları.....	26
Şema 1.12	Olefin metatezi genel mekanizması.....	34
Şema 1.13	Grubbs'ın metatez reaksiyonlarında birinci ve ikinci nesil katalizörlerinin karşılaştırılması.....	35
Şema 1.14.	Metatez reaksiyonları.....	36
Şema 3.1	Sentezlenen ditopik NHC (LHX) öncüllerinin genel gösterimi...	64
Şema 3.2	İki metal merkezli Pd-PEPPSI komplekslerinin genel gösterimi..	65

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 3.1	3a-g Pd-PEPPSI komplekslerinin fenilboranik asit ile değişik aril bromürlerin Suzuki eğleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	85
Tablo 3.2	3a-g Pd-PEPPSI komplekslerinin stiren ile değişik aril bromürlerin Heck eğleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	88
Tablo 3.3	3a-g Pd-PEPPSI komplekslerinin fenilasetilen ile değişik aril bromürlerin Sonogashira eğleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	89

SİMGELER VE KISALTMALAR

NHC	<i>N</i> -heterosiklik karbon
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
THF	Tetrahidrofuran
DMA	Dimetilasetamit
Kat	Katalizör
Ph	Fenil
Ar	Aril
Me	Metil
Mes	Mesitil
Bz	Benzil
Bu ^t	<i>ter</i> -bütoksit
KOBu ^t	Potasyum <i>ter</i> -bütoksit
OAc	Asetat
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
GC	Gaz Kromatografisi
IR	Infrared Spektroskopisi
E.N.	Erime noktası
O-	Orto
P-	Para
M-	Metal
KTC	Kumada-Tamao-Corriu

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Karbenler (I), değerlik kabuğunda altı elektron bulunduran ve üzerinde bir çift ortalananmış elektronu olan, iki komşu gruba kovalent bağ ile bağlı iki koordinasyonlu bileşiklerdir. Karbenler, karben karbonunun yapmış olduğu hibritleşme türüne bağlı olarak açısallı (sp^2) veya doğrusal (sp) geometriye sahiptirler.

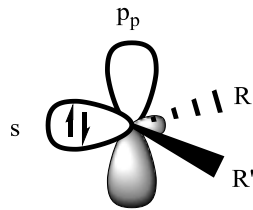


I

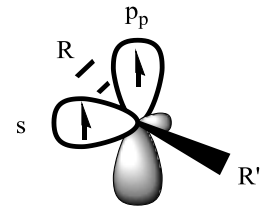
Karbenler, oktet eksikliğinden dolayı son derece reaktif kimyasal türlerdir. Bu özelliklerinden dolayı kararsız ara ürünlerdir ve kısa ömürlüdürler.

Karbenler, karbon atomunun hibritleşme türüne bağlı olarak singlet veya triplet karbenler olarak ikiye ayrılır.

Karbenler, sp^2 hibrit melez yapmış molekül orbitalinde bulunan elektronlar aynı orbitalde ve zıt spinli ise singlet karben olarak adlandırılır. Bu karbenler nükleofilik davranış sergilerler. Eğer ortaklanmamış elektronlar sp hibrit melezine sahip orbitallerde paralel spine sahip ise bu durumda triplet karben oluşur. Bu karben türü eşleşmemiş elektronlardan dolayı radikalik davranış sergilerler [1].



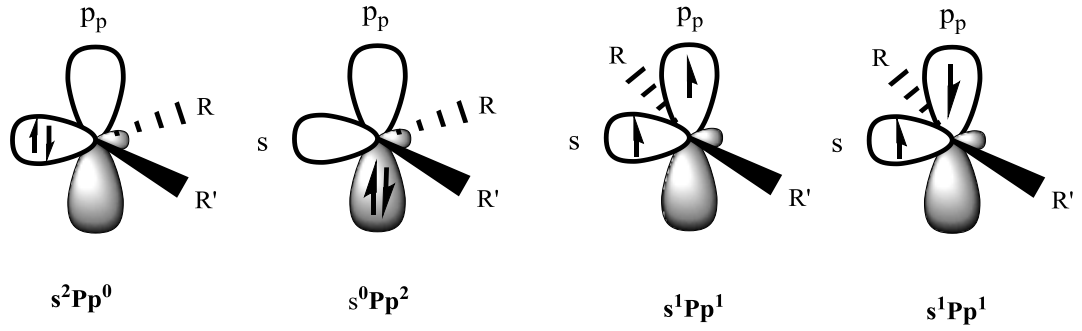
Singlet Karben
(sp^2 hibritine sahip)



Triplet Karben
(sp hibritine sahip)

Şekil 1.1 Karbenlerin sınıflandırılması.

Karbenler için karben karbonundaki s ve p orbitallerindeki hibritleşmeye göre dört farklı elektron konfigürasyonu öngörülmektedir.

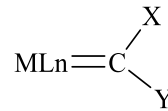


Şekil 1.2 Karben karbonu için elektronik konfigürasyonlar.

Karben karbonundaki iki değerlik elektronu spinleri zıt yönde s ya da p karakterdeki orbitallere yerleşebilir ve budurumda s^2Pp^0 veya s^0Pp^2 şeklinde elektron dizilişi gerçekleşir ve singlet temel hal oluşur. Karben karbonundaki iki değerlik elektronun spinleri aynı veya farklı yönde ise, s^1Pp^1 konfigürasyonlu triplet temel hal oluşur [2].

1.1 Metal- Karben Kompleksleri

Karben ligandlarının güçlü σ -verici özellikleri sayesinde geçiş metallerine bir çift bağ ile bağlanması sonucu oluşan karbenlere metal-karben veya alkiliden kompleksleri (**II**) denir.



II

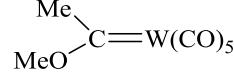
Metal-karben kompleksleri, karben karbonuna bağlı olan X ve Y gruplarına bağlı olarak Fischer ve Schrock karben kompleksleri olarak iki gruba ayrılır.

1964 yılında, E. O. Fischer tarafından ilk metal- karben kompleksi [3] ve 1975 yılında ise Schrock tarafından ilk metilen kompleksi sentezlenmiştir [4].

1.1.1 Fischer Karben Kompleksleri

Karben karbon atomuna bağlı X ve Y gruplarından birinin veya ikisinin oksijen, azot veya kükürt gibi heteroatom olması durumunda bu karbenin metaller

ile yapmış olduğu komplekse Fischer karben kompleksi denir. Heteroatomların elektronegatiflik özelliklerinden dolayı Fischer Karben Kompleksleri **(III)** elektrofilik özellik gösterirler [5].



III

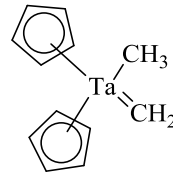
Şekil 1-3 Fischer tipi karben kompleksi.

Fischer karbenler; π -alıcı özellik sergilerler. Periyodik tablonun orta ve son sıra geçiş metalleri ile [Fe(0), Mo(0), Co(0)] kompleks oluştururlar. Karben singlet yapıda ve elektrofilik özellikte bulunur. Bu komplekslerdeki metaller düşük oksidasyon basamağına sahiptirler.

1.1.2 Schrock Karben Kompleksleri

Karben karbon atomuna bağlı X ve Y gruplarından birinin H veya alkil grubu olmasıyla oluşan kompleks türleridir. H ve alkil gruplarından dolayı Schrock Karben Kompleksleri nükleofilik özellik gösterirler [6].

Schrock karbenler; iyi π -verici veya σ -alıcı özellik sergilerler. Periyodik tablonun ilk sıra geçiş metalleri ile [Ti (IV) ve Ta (V)] **IV** kompleks oluştururlar. Burada karben triplet yapıda ve nükleofilik özellik sergilerler. Bu komplekslerdeki metaller yüksek oksidasyon basamağına sahiptirler.

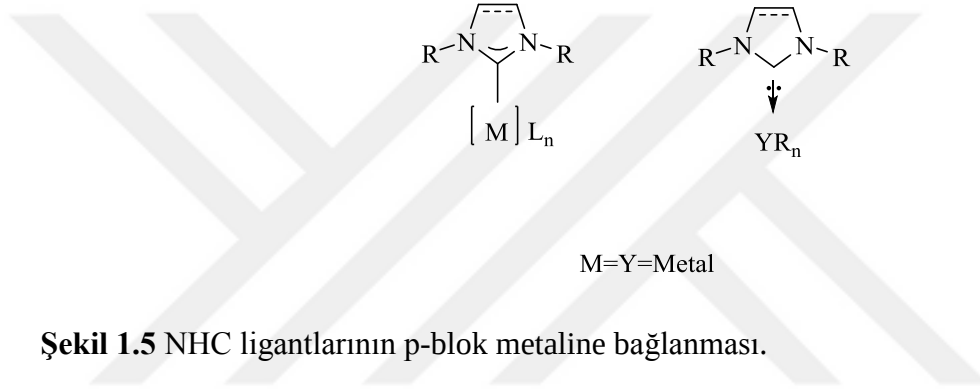


IV

Şekil 1-4 Schrock tipi karben kompleksi.

1.2 N-Heterosiklik Karbenler

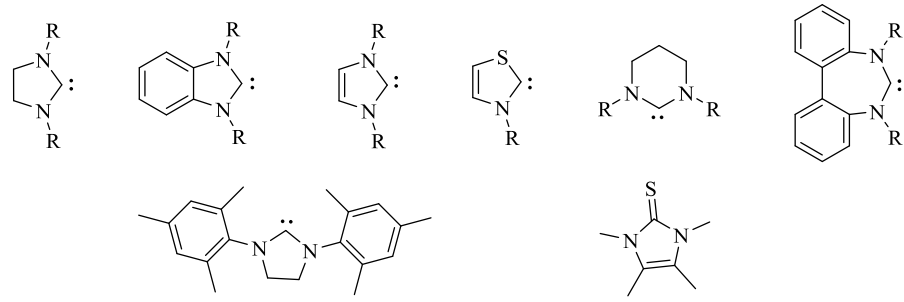
Kararlı amino karbenlerin en önemli gruplarından birisi *N*-heterosiklik karbenler (NHC) dir. NHC’lerde karben karbonu, NHC halkası içinde en az bir azot atomuna bağlıdır. Bağ açısı 100° ile 110° arasındadır. Heterohalka yapısı N-C-N şeklindedir. NHC ligandları güçlü σ -donör ligandlardır ve bu ligantlar metale iki elektron sunarlar. NHC’de bulunan azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronları π -bağı vasıtası ile karben karbonunun boş p orbitaline sunar ve karben karbonunun elektron yoğunluğunun arttırır. Bu durum NHC’in kararlılığının artmasına neden olur. NHC ligandlarının p-blok metale bağlanma konumları aşağıdaki şekil 1-5’de gösterilmiştir.



Şekil 1.5 NHC ligantlarının p-blok metale bağlanması.

Genellikle NHC ligandları fosfin ligandları ile kıyaslanırlar. NHC’lerin kararlılıkları, seçicilikleri, tepkimeye girme kolaylığı, yüksek sıcaklık ve basınçta ısıtılabilimleri, toksik olmamaları, reaksiyonlarda az miktarda kullanılması, kimyasal ve fiziksel özelliklerden dolayı fosfin ligandlarına oranla daha yaygın olarak kullanılan ligandlardır. Son zamanlarda, katalitik sistemler incelendiğinde NHC ligandlarının çoğu organik tepkimelerde anahtar ligant olarak kullanıldıkları görülmektedir.

N-heterosiklik karbenlerin heterohalkadaki atom sayısına göre beş, altı, yedi ve sekiz üyeli türlerinin olduğu bilinmektedir. En çok kullanılan NHC türü beş üyeli olandır [7].



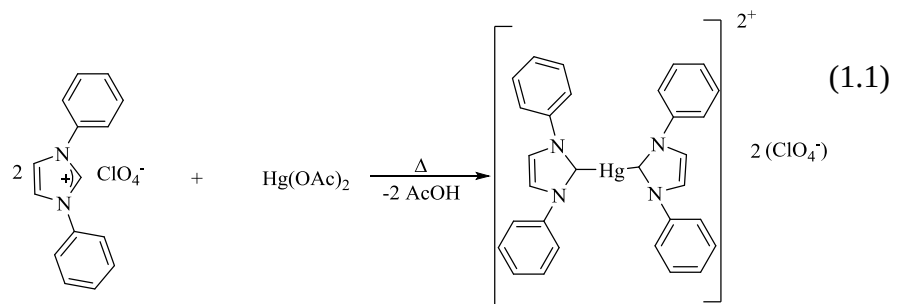
Şekil 1.6 Yaygın olarak sentezlenen ve kullanılan NHC türleri.

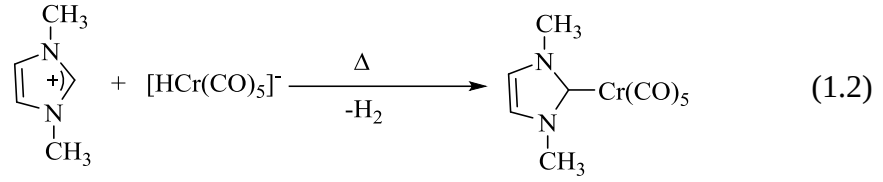
Bugüne kadar çok sayıda farklı yapıda ve özellikteki NHC kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

1.2.1 *N*-Heterosiklik Karben Kompleksleri

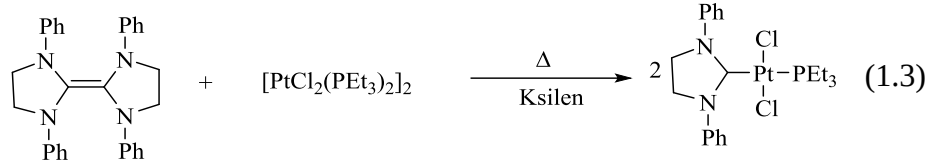
N-Heterosiklik karbenler güçlü σ -donör ve zayıf π -akseptör özelliğine sahip elektronca zengin nötral bileşiklerdir. Bu nedenle *N*-Heterosiklik karbenler koordine olduğu metalle güçlü bağlanarak kararlı kompleksler oluştururlar ve metal merkezinden kolaylıkla ayrılmazlar. *N*-heterosiklik karbenler azot atomları üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronları π -bağı vasıtası ile karben karbonuna sunarak karben karbonu metal atomuyla π -geri bağlanması yapar ve metal-NHC bağının kuvvetlenmesinde sinerjik etkiye sahiptir. Ayrıca NHC ligantlarında NHC üzerindeki azot atomuna bağlı grupların değiştirilmesi ile sterik ve elektronik açıdan en uygun NHC ligantları hazırlanabilir [8, 9]. *N*-heterosiklik karbenler Pd, Au, Rh, Ru, Ag gibi yaygın kullanılan geçiş metalleri ile değişik oksidasyon basamağını sahip metal kompleksleri oluştururlar.

NHC'lerle ilgili ilk çalışmalar 1960'lı yıllarda Wanzlick ve Öfele ile başlamıştır. İlk olarak 1968 yılında Wanzlick imidazolyum tuzu ile $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 'ı ısıtarak, Öfele ise dimetilimidazolyum tuzu ile $[\text{HCr}(\text{CO})_5]$ 'i etkileştirerek NHC komplekslerini sentezlemişlerdir [10-11] (1.1 ve 1.2).

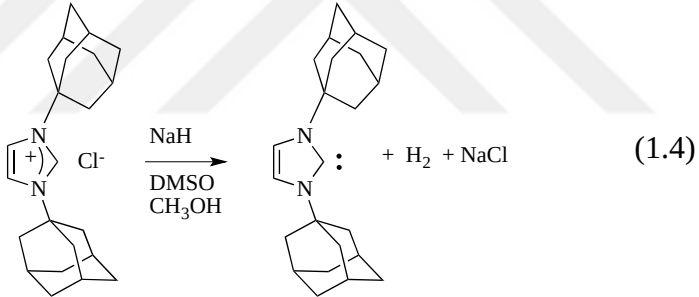




1971 yılında Lappert, elektronca zengin olefin ile $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]_2$ 'i etkileştirerek Pt-NHC kompleksini sentezlemiştir [12] (1.3).



1991 yılında Arduengo ilk kararlı serbest NHC' yi sentezlemiştir. Arduengo *N,N'*-diadamantil imidazolyum klorürün deprotonasyonu ile kararlı serbest karbeni sentezlemeyi başarmıştır. Kararlı karben yapısının oluşmasında hacimli adamantil gruplarının bulunması sterik ve elektronik açıdan serbest *N*-heterosiklik karbeni kararlı kılmaktadır [13] (1.4).

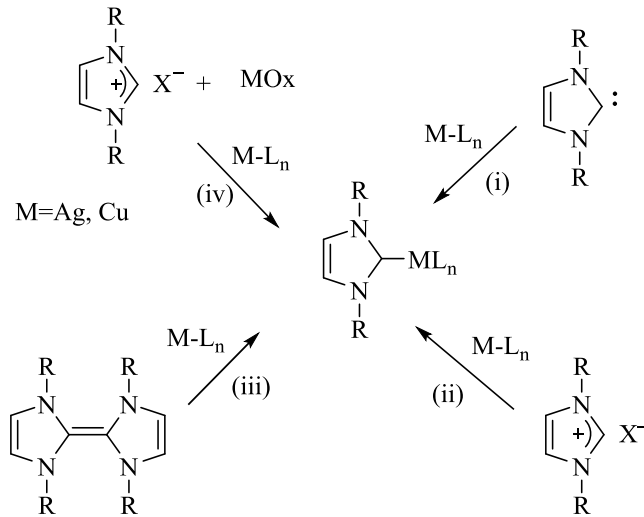


1.3 *N*-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi

Metal-NHC kompleksleri genel olarak NHC öncülü olan değişik türdeki LHX'ler (azolyum tuzları) kullanılarak elde edilmiştir. NHC kompleksleri için kullanılan en yaygın sentez yöntemleri aşağıda verilmiştir.

- i) Serbest karbenlerin geçiş metal öncülleri ile reaksiyonu,
- ii) Diazolyum tuzlarının deprotonasyonu,
- iii) Elektronca zengin olefinlerin bölünme reaksiyonu,
- iv) Transmetalasyon

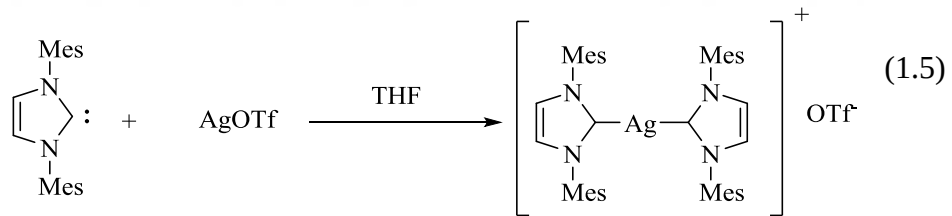
Metal-NHC komplekslerinin sentez yöntemlerinin şematik gösterimi aşağıda Şema 1.1 de sıralanmıştır.



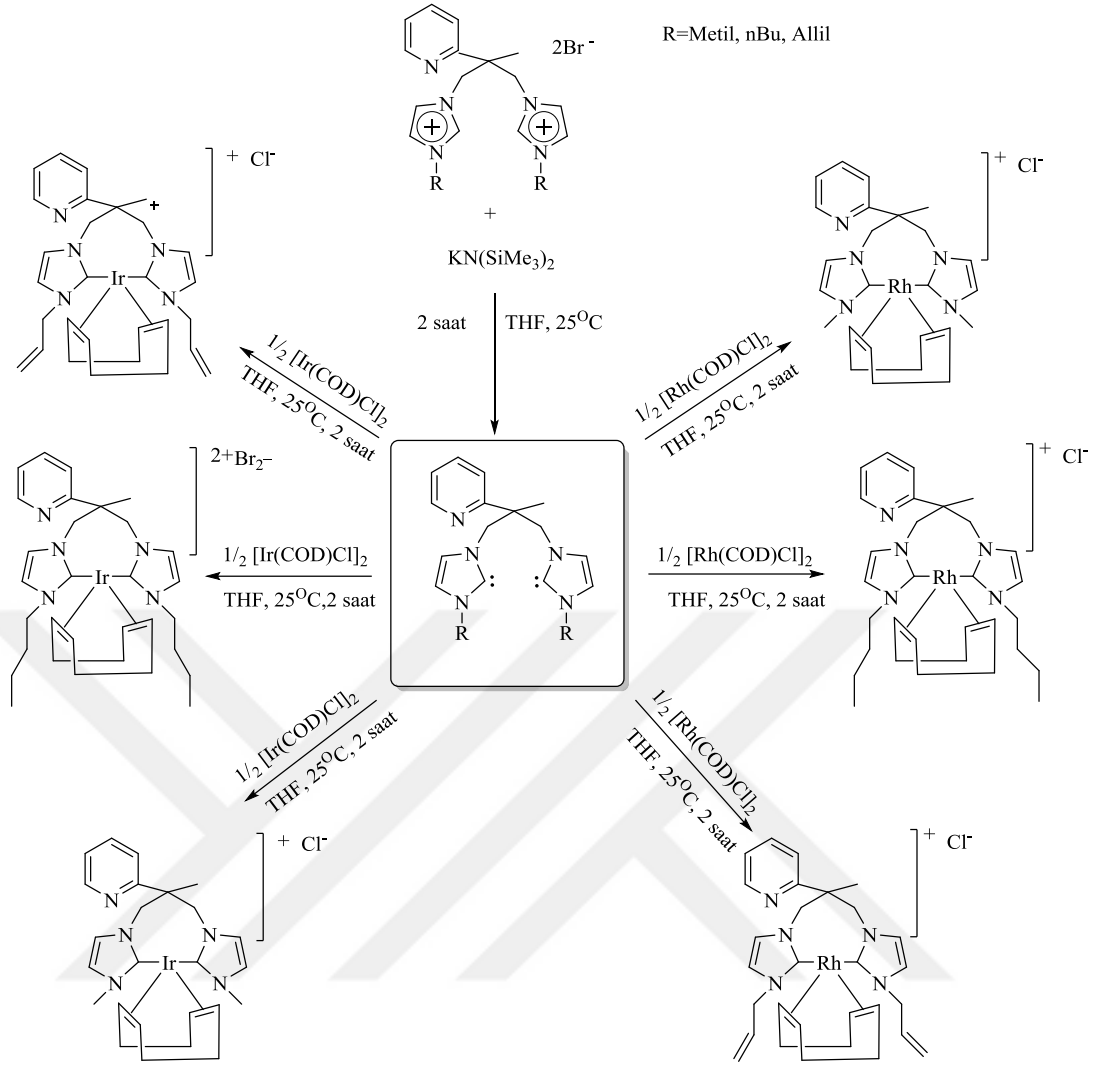
Şema 1.1 Metal-NHC komplekslerinin sentez yöntemleri

1.3.1 Serbest Karbenlerden NHC Komplekslerinin Sentezi

Azolyum tuzlarının güçlü bir baz ile etkileştirilerek serbest karben oluşturulması ve bu serbest karbenin geçiş metaller ile reaksiyonundan NHC kompleksleri elde edilmektedir (1.5)



Kelat yapıdaki iridyum ve rodyum NHC kompleksleri yine aynı yöntem ile sentezlenebilmektedir. 2011 yılında Yaşar ve arkadaşları tarafından kelat yapıdaki iridyum ve rodyum NHC kompleksleri sentezlenip karakterizasyonları yapılmıştır [14].

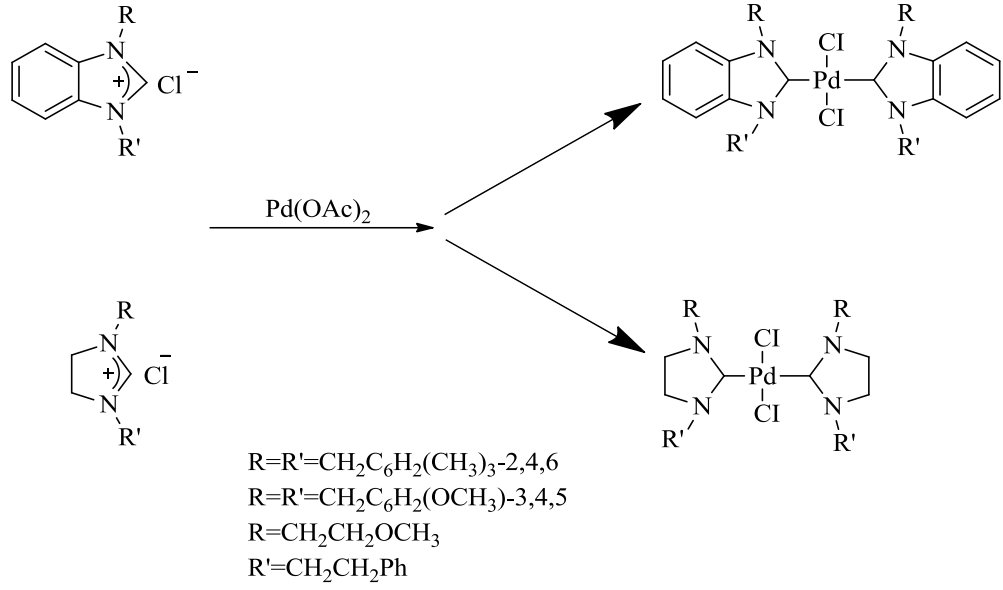


Şema 1.2 Rodyum(I) ve İridyum(I)-NHC komplekslerinin genel sentez yöntemleri.

1.3.2 Diazolyum Tuzlarının Deprotonasyonu ile NHC Komplekslerinin Sentezi

Azolyum tuzlarının *in situ* koşullarda bir baz varlığında deprotonasyonu ile serbest karbeni oluşturması ve bu karbenin bir geçiş metal bileşiğiyle etkileştirilmesiyle NHC kompleksleri sentezlenmektedir [15].

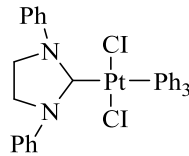
Özdemir ve grubu deprotonasyon yöntemi ile benzimidazol ve imidazol grubu içeren azolyum tuzlarını Pd(OAc) ile etkileştirerek Pd-NHC kompleksleri sentezmiştir [16].



Şema 1.3 Dizolyum tuzlarının deprotonasyonu.

1.3.3 Elektronca Zengin Olefinlerden NHC komplekslerinin Sentezi

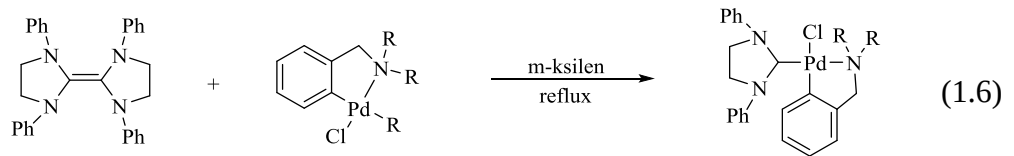
Elektron verici (NR_2 , SR gibi) grupları taşıyan olefinlerde çift bağ nükleofilik özellik göstermektedir. Böylece, çift bağında nükleofilik özellik gösteren olefinlere *elektronca zengin olefin* denir [17]. Çetinkaya ve arkadaşları elektronca zengin olefin yöntemiyle platin (**V**) NHC kompleksini sentezlemişlerdir [12].

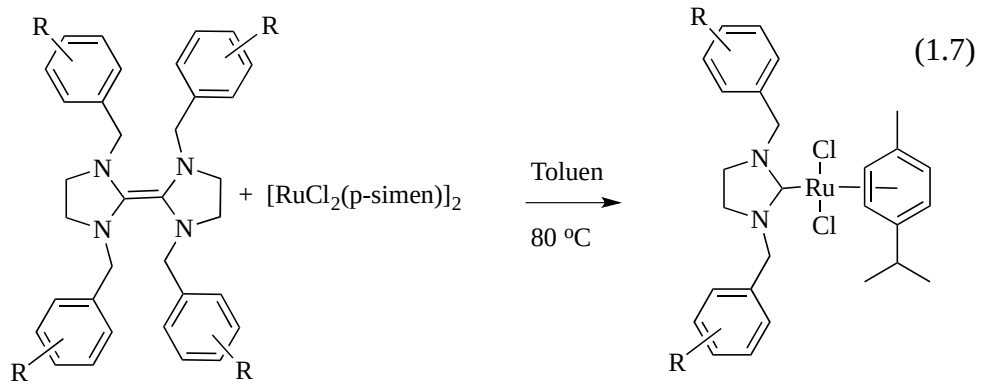


V

Şeki 1.7 Çetinkaya ve arkadaşlarının sentezlediği platin NHC kompleksi.

Palladyum ve rutenyum karben kompleksleri elektronca zengin olefinlerin bölünmesiyle de sentezlenebilmektedir (1.6 ve 1.7).

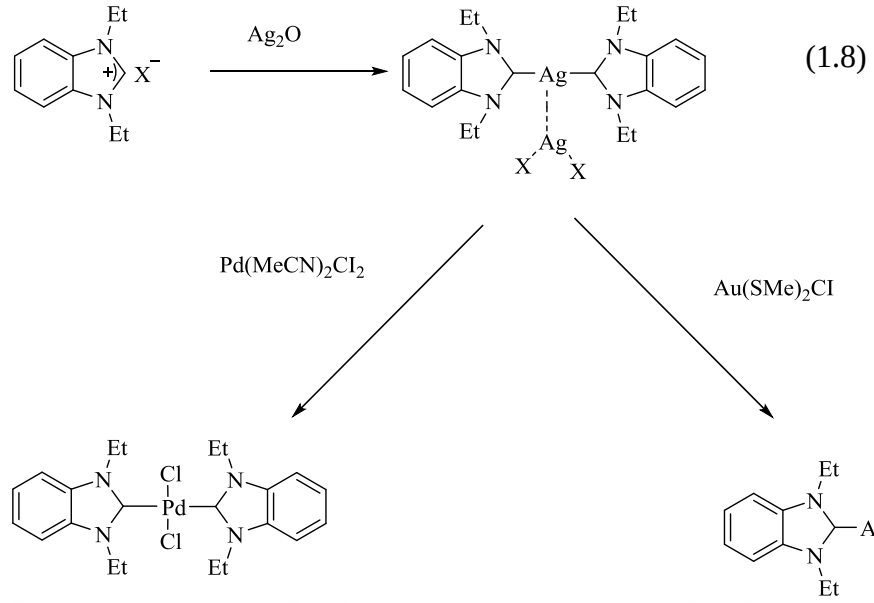




1.3.4 Transmetalasyon ile NHC Komplekslerinin Sentezi

Diğer yöntemler ile sentezlenemeyen NHC kompleksleri transmetalasyon yöntemi ile kolayca sentezlenebilmektedir. Transmetalasyon: Rutenyum, palladium, iridium, platin, rodyum gibi metallerin Ag-NHC veya Cu-NHC komplekslerinde yer alan gümüş veya bakır metali ile yapmış olduğu yer değiştirme reaksiyonlarıdır. Transmetalasyonda genelde gümüş-karben kompleksleri kullanılır. Buna ilave olarak son yıllarda bakır-NHC kompleksleride transmetalasyon reaksiyonlarında yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır. Transmetalasyon; gümüş-karben bağının daha elektronegatif bir metal ile karşılaştığında kopması ve gümüş metalinin gümüş halojenür tuzu şeklinde yapıdan ayrılarak NHC'in termodinamik olarak daha kararlı olacağı diğer metale transferiyle son bulmaktadır. Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Au metallerinin NHC komplekslerinin sentezinde transmetalasyon reaksiyonları oldukça etkili bir sentez yöntemidir.

İlk olarak 1998 yılında, Wang ve Lin yapmış olduğu çalışmalarda, Ag(I)-NHC kompleksini transmetalasyonda kullanarak palladyum(II)-NHC ve altın(I)-NHC komplekslerini sentezlemişlerdir [18] (1.8).

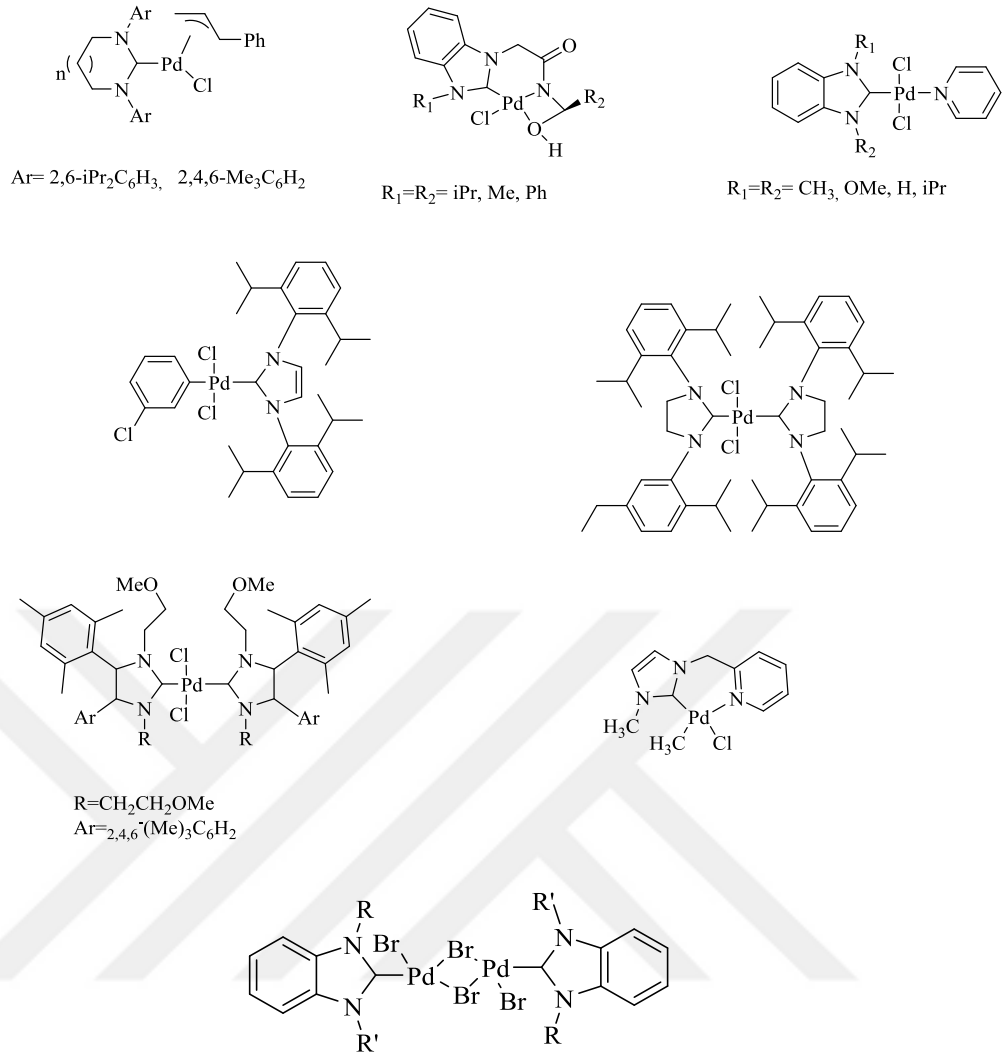


1.4 Yaygın Olarak Sentezlenen NHC Kompleksleri ve Katalitik Uygulamaları

1.4.1 Palladyum *N*-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi

Palladyum, katalitik sentez reaksiyonları için kullanılan en yaygın metallerin başında gelmektedir. Neme ve oksijene karşı daha duyarsız olmasıyla birlikte, ticari olarak ucuz, temini kolay, reaksiyonlarda az miktarda kullanılması, istenilen ürünün oluşması, heterojen ve sulu koşullarda bile tepkimeyi kolay katalizlemesinden dolayı oldukça fazla tercih edilir.

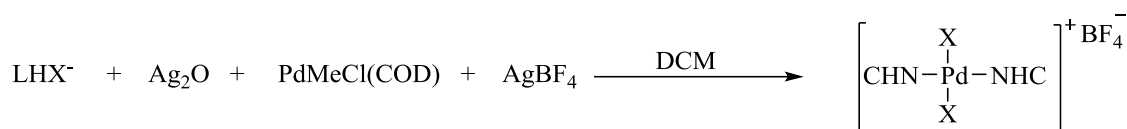
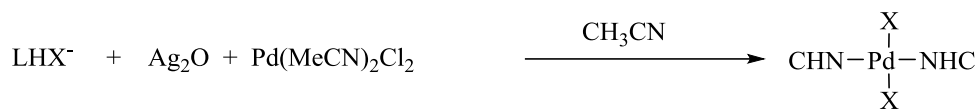
Palladyum metali, nispeten sınırlı yükseltgenme basamakları olan (0) ve (+2) oksidasyon basamaklarına sahiptir. Bu durum, radikalik reaksiyonlarda istenmeyen yan ürünlerin en aza indirilmesini ve katalizörün seçiciliğinin artırılmasını sağlamaktadır. Aşağıda şekil 1-8’de literatürde var olan bazı palladyum-NHC kompleksleri gösterilmiştir.



Şekil 1.8 Literatürde var olan bazı Pd-NHC kompleks türleri.

Palladyum NHC komplekslerinin yaygın sentez yöntemlerinin birinde benzimidazol ve imidazol tuzlarının metal öncülleri ile etkileştirilmesi sonucu metal-karben kompleksleri oluşmaktadır. Bazı karakterdeki $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ gibi kompleksler ile bu tuzların etkileşmesi ile oluşan karbenler $\text{Pd}(\text{NHC})_2\text{X}_2$ yapısındadır.

Şema 1.4.'de Pd-NHC komplekslerin için literatürde mevcut olan bazı sentez yöntemleri gösterilmiştir.



Şema 1.4 Literatürde var olan Pd-NHC komplekslerinin sentez yöntemleri.

Palladyum NHC komplekslerinin sentezinde sıkça kullanılan diğer bir yöntem ise NHC tuzlarının bir baz varlığında PdCl_2 gibi bir metal öncülü ile piridin içerisinde etkileştirilmesidir. Bu yöntem ile literatürde Pd-PEPPSI diye bilinen kompleks sentezlenir. Oluşan karbenler NHC-Pd-Pridin yapısındadır. Pd-NHC kompleksleri C-C bağ oluşum Heck, Sonogashira-Hagihara, Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında oldukça fazla kullanılmaktadır. Pd-PEPPSI-NHC, NHC-Pd- PR_n karben kompleksleri de son yıllarda bağ oluşum reaksiyonlarında katalizör olarak oldukça fazla kullanılmaktadır. Eşleşme reaksiyonlarında önceden hazırlanmış veya *in-situ* olarak hazırlanmış Pd-NHC komplekslerinin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılmasında *in-situ* reaksiyonların yüksek verim ile sonuçlandığı görülmüştür. Fakat *in-situ* olarak sentezlenen komplekslere dair herhangi bir mekanizma açıklanamamıştır. *In-situ* koşullarda hazırlanan katalizör ve katalitik sonuçları incelendiğinde; ligandın aktivitesinin reaksiyon oluşumunu doğrudan etkilediği ve reaksiyonun yapıldığı sıcaklığın önemli olduğu görülmektedir. Çünkü yüksek sıcaklıklarda katalizörün aktivitesi artmaktadır. Bu yüzden yüksek sıcaklıkta devam eden reaksiyonlarda katalizörün oluşturulmasında dikkatli olunmalıdır.

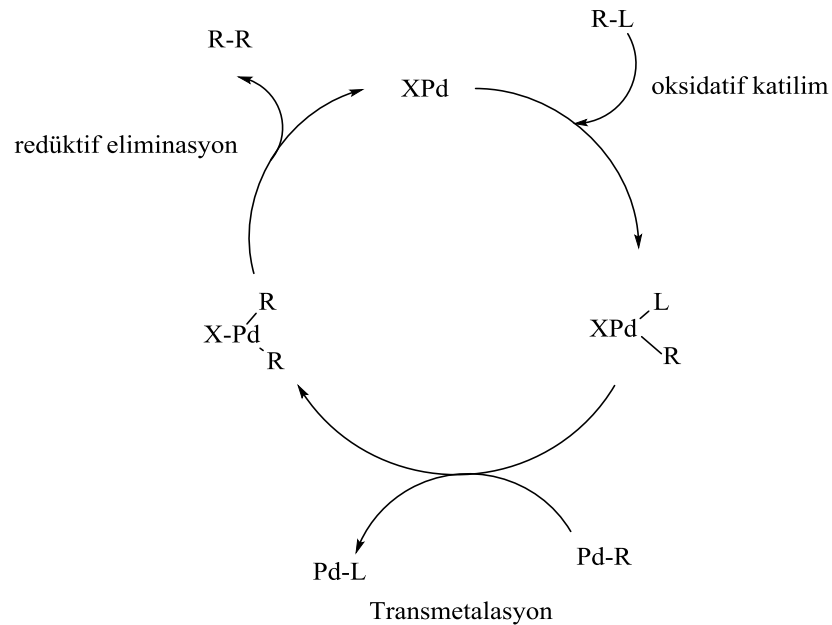
1.4.2 Palladyum-NHC Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları

N-heterosiklik karben ligandları güçlü σ -elektron verici olmasından dolayı metallerle oluşturduğu bağlar tekli bağdan kısa çift bağdan uzundur. Yüksek sıcaklıklarda kolay kolay bozunmazlar. Toksisiteleri oldukça azdır. Bu nedenle fosfin komplekslerine alternatif olmuşlardır. Isıya ve neme karşı fosfinlere nazaran daha duyarsızdırlar. Bu özelliklerin NHC komplekslerine kazandırdığı kararlılık katalitik sistemlerde avantaj sağlamaktadır [19]. Bu avantajlar sayesinde NHC kompleksleri birçok organik reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadır.

1.4.2.1 Çapraz Eşleşme Reaksiyonları

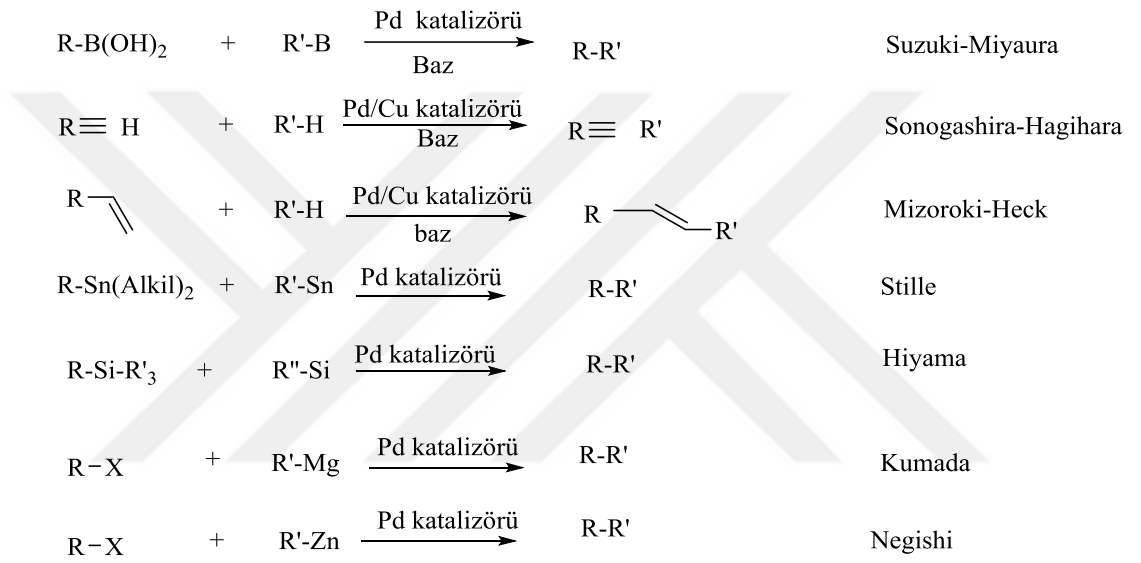
Çapraz eşleşme reaksiyonları genelde organik bileşik sentezlemek için kullanılan çok yönlü reaksiyonlardır [20]. Siyano, karboksil, nitro gibi heteroatom içeren gruplar ile karbon arasında C-S, C-C, C-N, C-H gibi yeni bağlar oluşmaktadır [21,28]. Aril-aril eşleşme ürünleri; doğal ürünler, polimerler, farmasötik ürünler, sıvı kristaller, organik foto-elektronik materyallerin sentezi ve ligant olarak organometalik kimyada oldukça önemlidir.

Pd kompleksi ile katalizlenen eşleşme reaksiyonlarının mekanizması aşağıda şema 1-5’de gösterilmiştir.



Şema 1.5 Pd-NHC kompleksinin eşleşme reaksiyonun mekanizması.

Katalitik eşleşme mekanizmasında, Pd⁰-NHC kompleksi aktif katalizördür. Katalitik çevrim bu kompleks ile başlar. Daha sonra aril halojenürlerin bu aktif komplekse oksidatif (yükseltgen) katılımı ile devam eder. Burada NHC'nin güçlü elektron sağlayıcı özelliği R-X grubunun oksidatif katılımını kolaylaştırır. Sonraki basamakta bir asit türevi olan borik asit ile palladyum kompleksi arasında transmetalasyon gerçekleşir. Katalitik çevrim ürünün redüktif eliminasyonu ile son bulur. NHC'nin sterik etkisi redüktif eliminasyon basamağında ürünün kolay ayrılması için çok önemlidir. En çok bilinen ve kullanılan C-C bağ oluşum reaksiyonları şema 1.6' da gösterilmiştir.

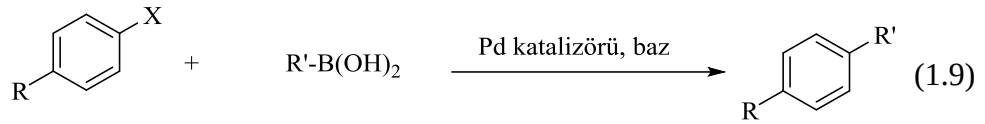


Şema 1.6 C-C bağ oluşum reaksiyonları.

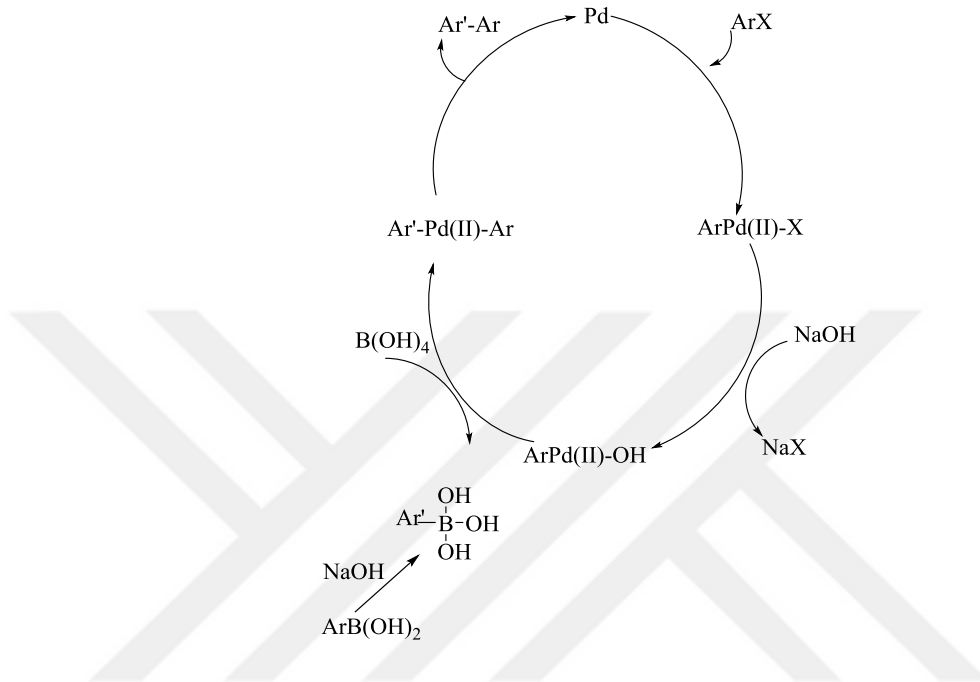
S. Yaşar, İ. Özdemir, N. Gürbüz, S. Demir, Y. Gök, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya tarafından yürütülmüş lisansüstü çalışmalar kapsamında benzimidazol, imidazol, pirimidin gibi NHC liganları ile metal-NHC komplekslerini sentezlemişler ve bunların C-C bağ oluşum reaksiyonlardaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir [29-53].

1.4.2.1.1 Suzuki-Miyaura Eşleşmesi

Organoboran türevleri ile aril halojenürlerin bir baz varlığında bir aril türevlerini oluşturduğu reaksiyonlardır (1.9).



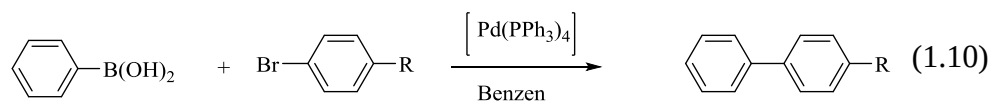
Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonuna ait katalitik çevrim mekanizması aşağıda şema 1.7’de gösterilmiştir.



Şema 1.7 Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonuna ait katalitik çevrim mekanizması.

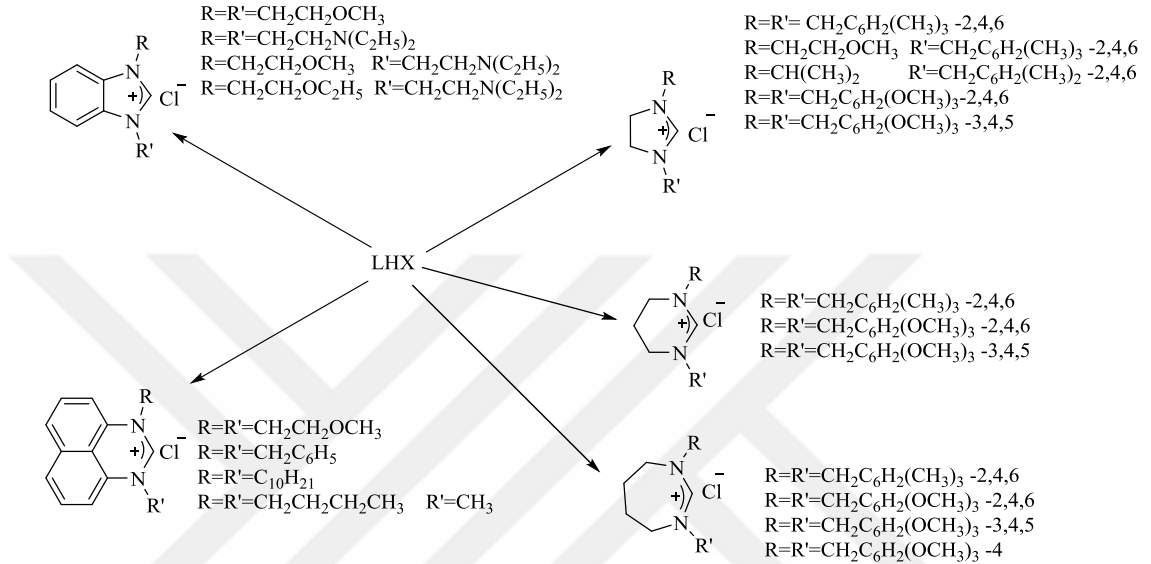
Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonun mekanizması, Pd⁰ aktif türünün ArX’e oksidatif katılımı ile başlar. Burada Pd⁰, elektron sunan ArX gibi ligandlar tarafından kararlı hale getirilir ve oksidatif katılım ile Pd(II)ArX’ i oluşturur. Transmetalasyon ile Ar’ aril grubu içeren Ar’-B gibi bir metal bileşiğinden paladyuma aktarılarak PdArAr’ oluşur. Daha sonra redüktif eliminasyon ile ürün ayrılır ve katalitik çevrim devam eder.

Suzuki reaksiyonu ilk olarak 1980’li yıllarda [Pd(PPh₃)₄] ile inert atmosferde benzen içerisinde gerçekleştirilmiştir [54] (1.10).



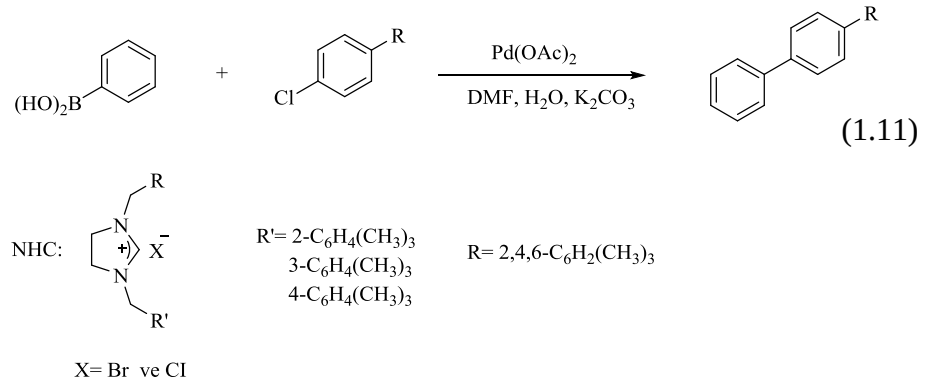
R= Me, OMe, Cl, CO₂

Çetinkaya grubu tarafından *in situ* koşullarda karben öncülleri ile Pd(OAc)₂ katalitik sistemi kullanılmıştır. Burada NHC öncüllerinin aril klorürler ile Suzuki Miyaura eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Sonuçlarının iyi olduğunu gözlemlemişlerdir [55]. Özdemir grubu tarafından Suzuki eşleşme reaksiyonlarında karben öncülü olarak kullanılan azolyum tuzları şema 1.8' de verilmiştir.



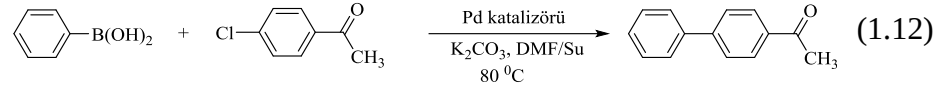
Şema 1.8 Özdemir grubu tarafından Suzuki eşleşmesinde karben öncülü olarak kullanılan azolyum tuzları.

Yaşar ve arkadaşları, 1,3-dialkilimidazolyum tuzları ile aril halojenürlerin Suzuki eşleşme reaksiyonlarını incelemiş ve yüksek verimler ile ürünler elde etmişlerdir [56] (1.11).

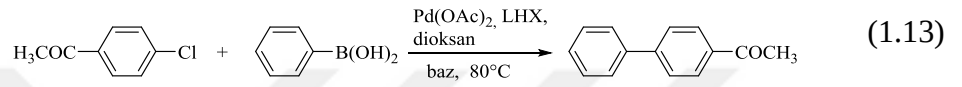


Çetinkaya ve grubu, benzimidazol [57], imidazol [58], piremidin [59], piridin [60], diazepin gibi gruplar içeren azolyum tuzlarını sentezlemişlerdir. Bu grupların

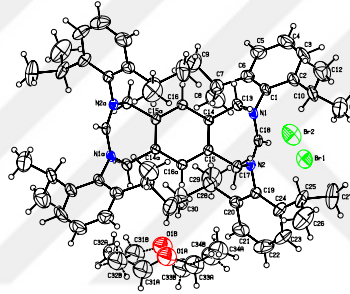
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ varlığında Pd komplekslerini oluşturarak Suzuki eşleşme reaksiyonlarını incelemişlerdir (1.12).



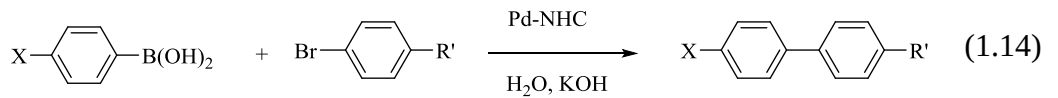
Yaşar ve çalışma grubu 1,2,4,5-tetrakisbromometil benzen ve *N*-*N*'diarilformamid ile 7 üyeli ditopik NHC öncülü sentezlemiş ve bunların *in situ* şartlarında $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile oluşturulan katalitik sistemde Suzuki eşleşme reaksiyonlarını incelemişlerdir [61] (1.13).



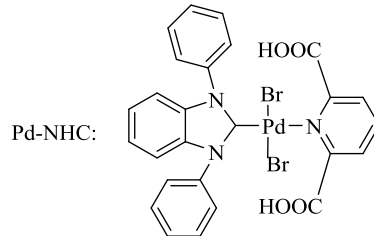
LHX:



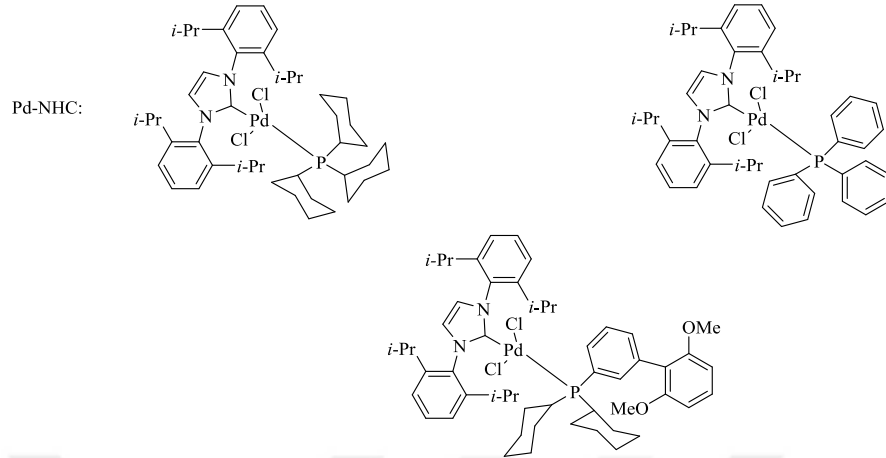
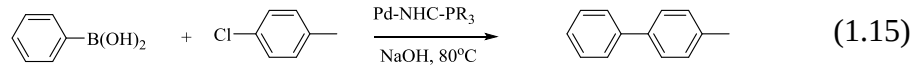
Çetinkaya ve arkadaşları, asidik grup taşıyan Pd-NHC kompleksleri sentezleyerek komplekse suda çözünürlük özellik kazandırılıp bu komplekslerin Suzuki eşleşme reaksiyonlardaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir [62] (1.14).



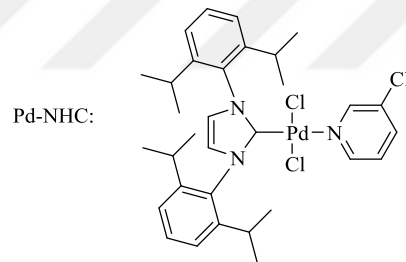
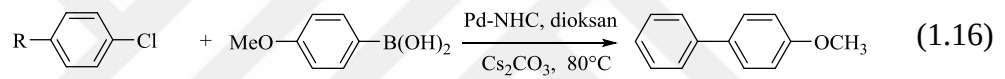
X=Br ve I



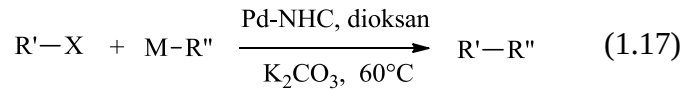
Schmid ve grubu, bir seri Pd-NHC-PR₃ komplekslerini sentezleyerek bunların Suzuki eşleşme reaksiyonlarını incelemişlerdir. Sonuçların oldukça iyi olduğunu gözlemlemişlerdir [63] (1.15).



Organ ve arkadaşları, Pd-NHC kompleksini sentezleyerek Suzuki eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelemişler ve sonuçların oldukça iyi olduğunu bildirmişlerdir [64]. (1.16).

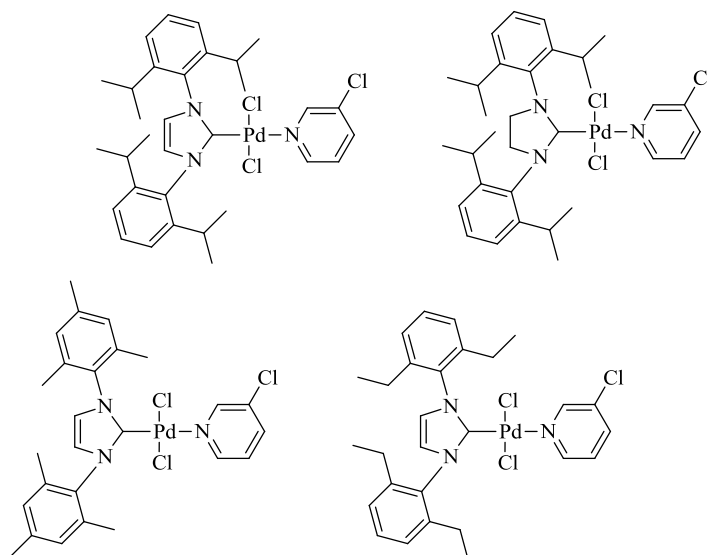


Chass ve arkadaşları Pd-PEPPSI-IPr komplekslerini sentezlemişler, bunları siyano ve nitro grubu içeren aril halojenürlerle Suzuki eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir [65] (1.17).

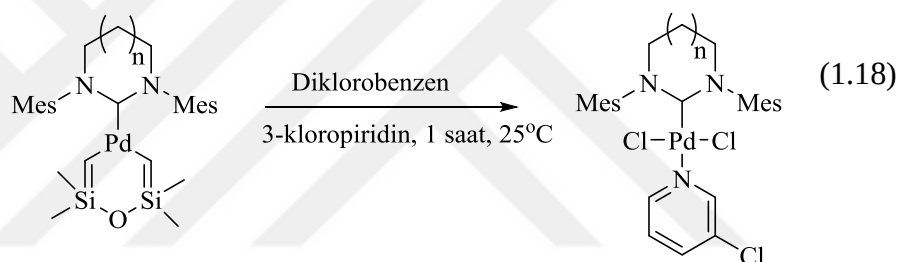


M = B(OH)₂
X = Cl, Br
R' = R'' = Aril, alkil

Pd-NHC:

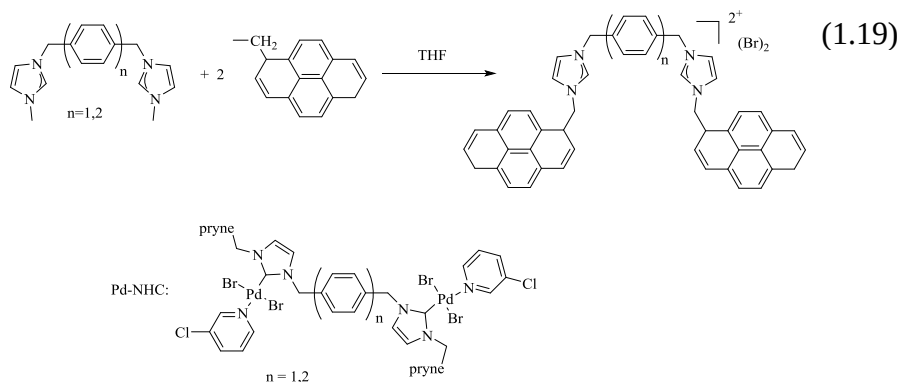


Cavell ve arkadaşları, bir seri 6 ve 7 üyeli Pd-PEPPSI komplekslerini sentezlemişler ve bunların Suzuki eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir [66]. (1.18).

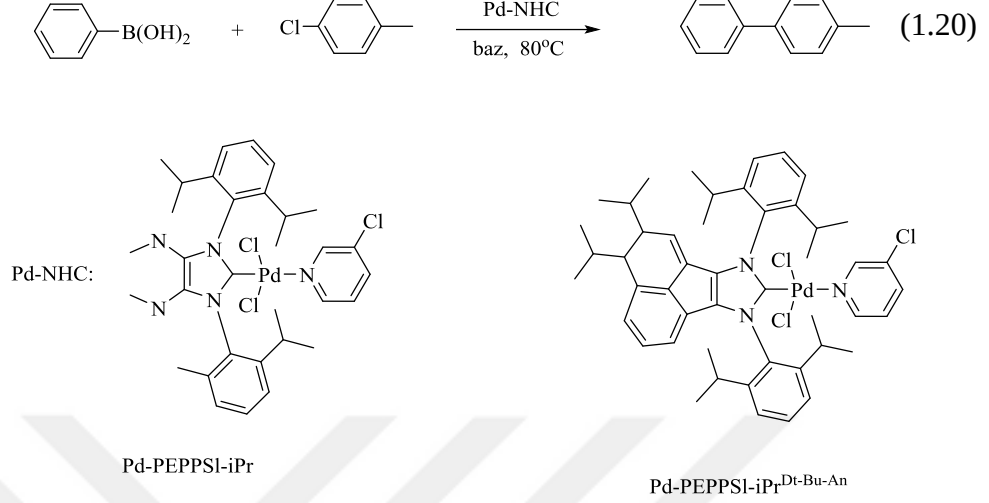


Mes= 2,4,6-trimetilfenil
n=1, 2, 3, 4

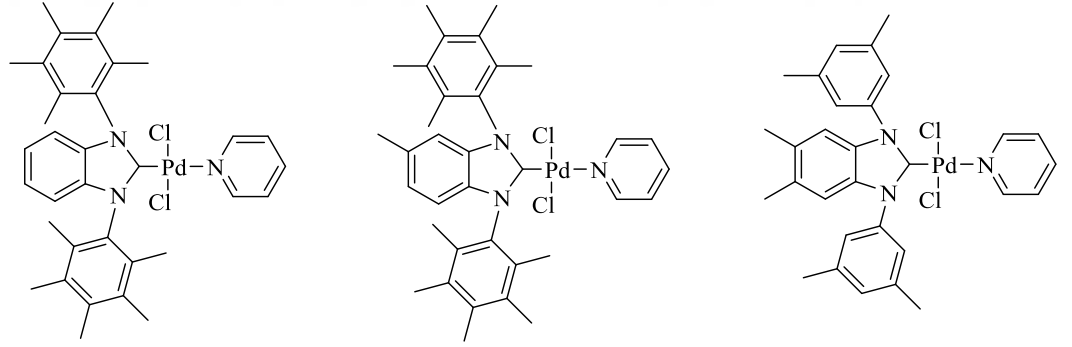
Peris ve arkadaşları ise bir seri dimetalik köprülü bis-imidazolidin komplekslerini ve bir seri de monometalik gruplar içeren Pd-NHC kompleksleri sentezledikten sonra bu komplekslerin Suzuki reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelemiş ve başarılı sonuçlar elde etmişlerdir [67]. (1.19).



Lan ve arkadaşları, Pd-PEPPSI-IPr ve Pd-PEPPSI-IPr^{An} komplekslerini sentezleyerek bunların Suzuki eşleşme reaksiyonlarındaki aktivitelerini incelemişlerdir [68] (1.20).

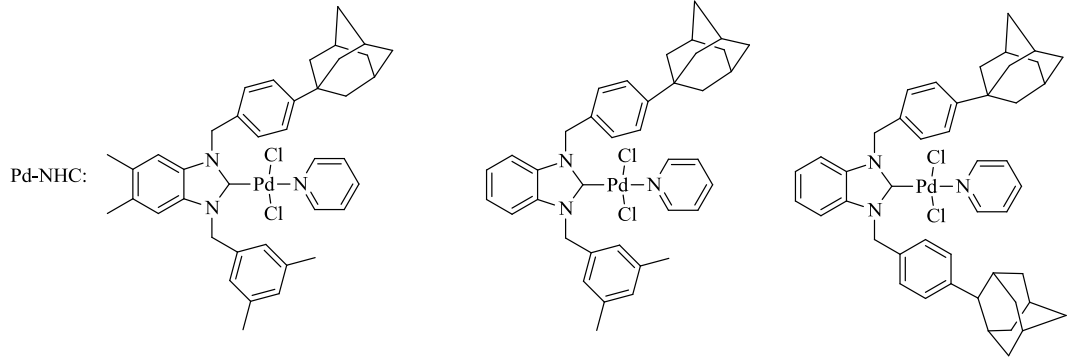
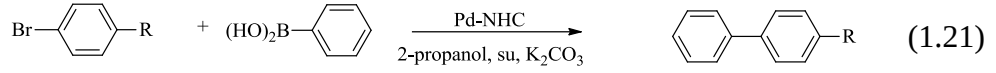


Yaşar ve arkadaşları, çeşitli benzimidazol tuzlarını kullanarak Pd-PEPPSI kompleksi sentezlemişlerdir. Bu komplekslerin Suzuki eşleşme reaksiyonlarının aktivitelerinin oldukça iyi olduğunu gözlemlemişlerdir [69]. Sentezlenen bu kompleksler aşağıda şekil 1-9'da gösterilmiştir.



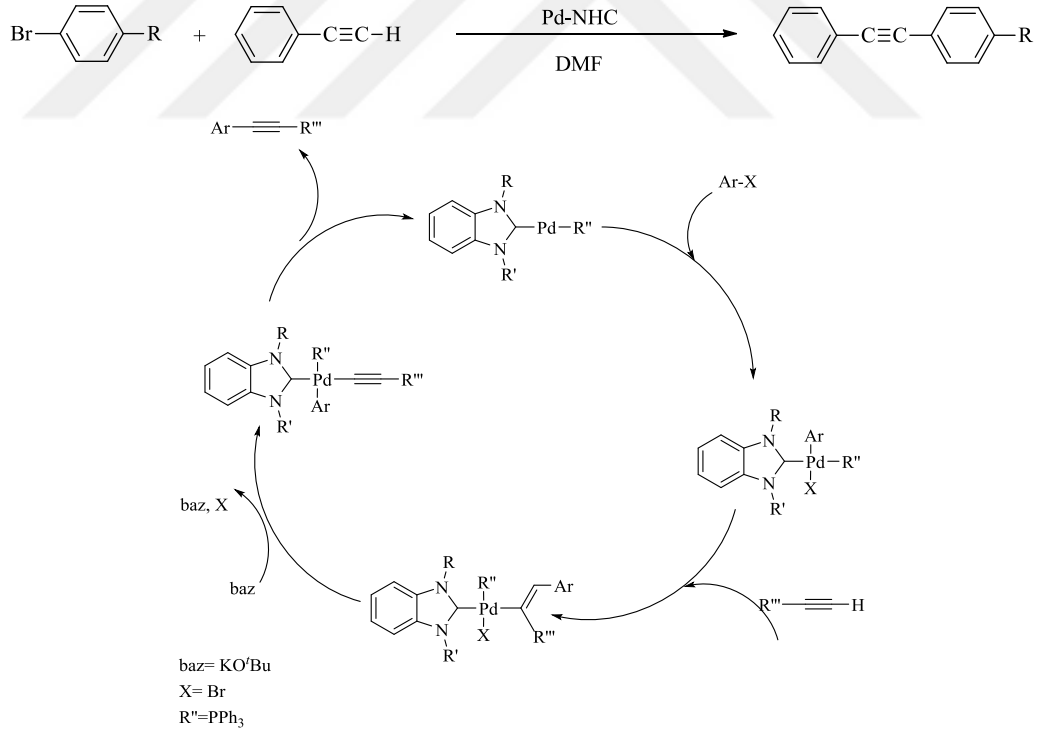
Şekil 1-9 Yaşar ve grubunun sentezlediği palladyum kompleksleri.

Özdemir ve arkadaşları, adamantil grup içeren Pd-PEPPSI komplekslerini sentezleyerek ve bunların Suzuki eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Sonuçların oldukça iyi olduğunu bildirmişlerdir [70]. (1.21).



1.4.2.1.2 Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi

Terminal alkinlerin aril veya alkenil halojenürlerle vermiş oldukları eşleşme reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlarda palladyum katalizörüne yardımcı olarak bakır kompleksleride kullanılmaktadır. Sonogashira eşleşme reaksiyon mekanizması aşağıda şema 1.9' da verilmiştir.

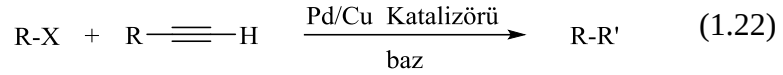


Şema 1.9 Sonogashira eşleşme reaksiyon mekanizması.

Sonogashira reaksiyonlarının palladyum katalizörlüğündeki eşleşme mekanizmasında ilk basamakta, Ar-X grubunun palladyumuna oksidatif katılımı gerçekleşir. İkinci basamakta, transmetalasyon gerçekleşir ve burada cis/trans

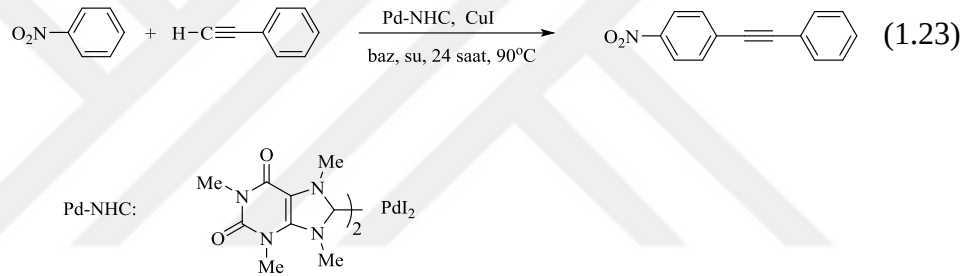
izomerizasyon ürünü oluşur. Sonraki basamakta ise ürünün redüktif eliminasyonu gerçekleşir.

Bu eşleşme reaksiyonu 1975 yılında ilk olarak Kenkichi Sonogashira ve Nobue Hagihara tarafından tanımlanmıştır [71] (1.22).

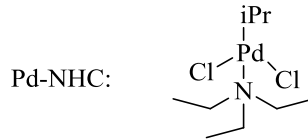


X=I, Br, Cl
R= Aril, vinil, heteroaril
R= Alkenil, aril, alkil, SiR₃

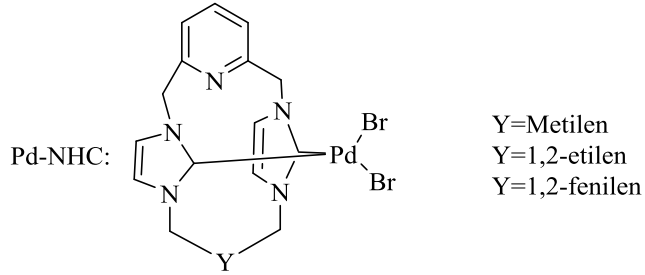
Lou ve arkadaşları, hava ve neme karşı kararlı olan bis-Pd-NHC kompleksini sentezleyerek bu kompleksin sulu çözeltideki Sonogashira eşleşme reaksiyonundaki katalitik aktivitesini incelemişlerdir. Sonuçlarının oldukça iyi olduğu bildirilmiştir [72] (1.23).



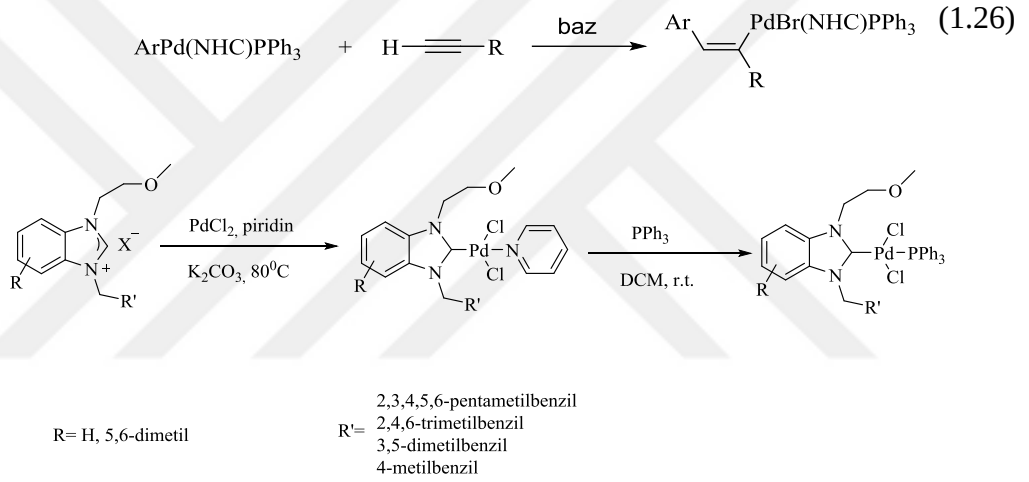
Gallop ve arkadaşları, Sonogashira reaksiyonlarında kullanmak için Pd komplekslerini sentezlemişlerdir. İnert ve susuz ortamda gerçekleştirilen bu reaksiyonların sonuçlarının oldukça başarılı olduğu bildirilmiştir [73] (1.24).



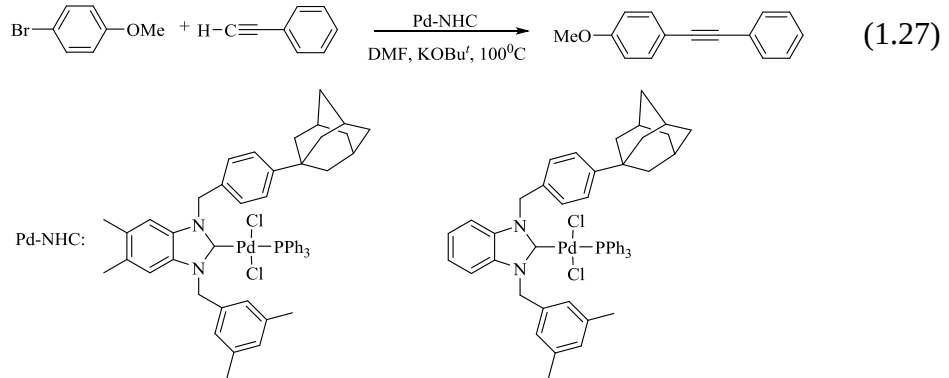
Biffis ve arkadaşları, 2-6 konumlu olan makrosiklik palladyum di-NHC ligandlarının Sonogashira tepkimelerindeki katalitik aktivitelerinin oldukça etkili olduğunu bildirmişlerdir [74] (1.25).



Özdemir ve grubu, metoksietil grup içeren NHC-Pd-PPh₃ kompleksini sentezlemiş ve bunların Sonogashira reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelemiştir [75] (1.26).

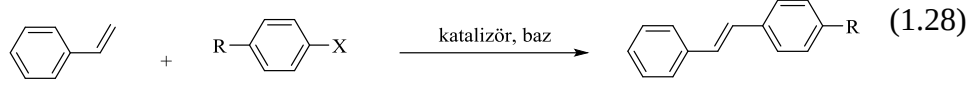


Yaşar ve arkadaşları, adamantil grup içeren NHC-Pd-PPh₃ kompleksini sentezleyerek bunların aril halojenürlerle Sonogashira eşleşme reaksiyonlarını incelemiştir. Sonuçların oldukça iyi olduğu bildirilmiştir [76] (1.27).

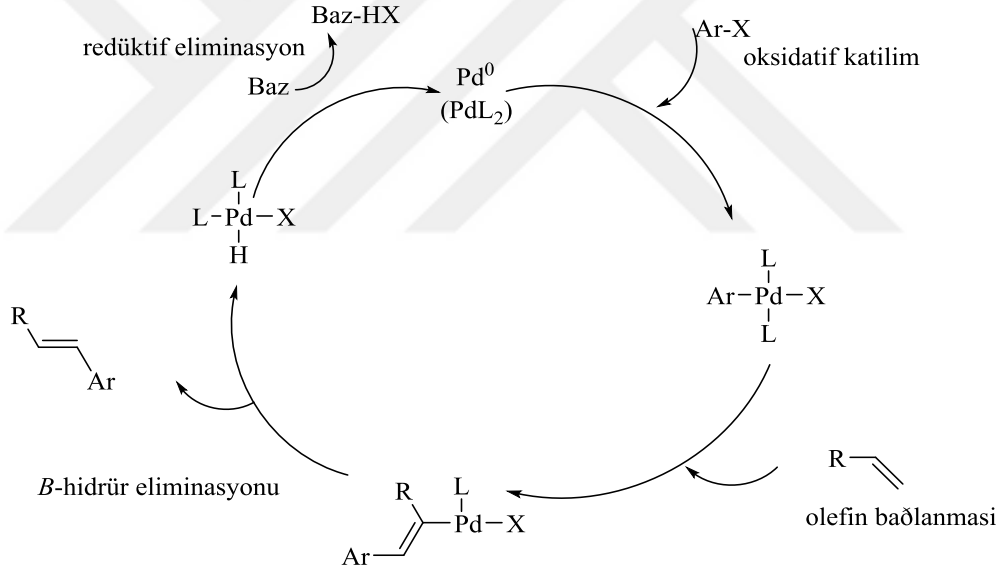


1.4.2.1.3 Mizoroki-Heck Eşleşmesi

Mizoroki-Heck eşleşmesi, aril veya vinil halojenürlerin, alkenler ile Pd katalizörlüğünde bir baz varlığında yapmış olduğu C-C eşleşme reaksiyonlarıdır (1.28).

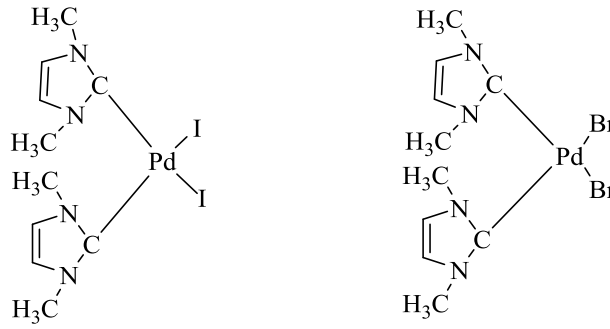


Mizoroki-Heck eşleşme reaksiyonunun katalitik çevrim mekanizması aril halojenürlerin palladyum kompleksine oksidatif katılımı ile başlamaktadır. İkinci basamakta alkenin oluşan komplekse bağlanması gerçekleşir. Üçüncü basamakta β -hidrür eliminasyonu ile eşleşme ürünü meydana gelmektedir. Dördüncü basamakta ise oluşan ürünün redüktif eliminasyonu gerçekleşmektedir [77]. Mizoroki-Heck reaksiyonun katalitik çevrimi şema 1.10'da gösterilmiştir.



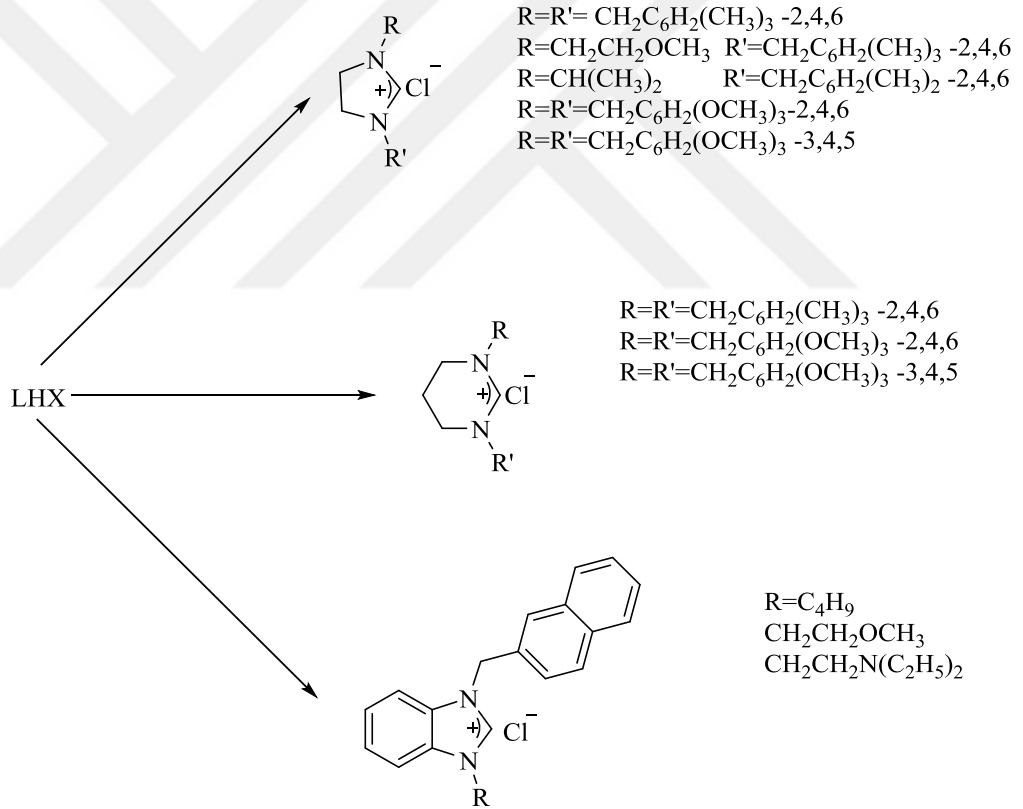
Şema 1.10 Mizoroki-Heck reaksiyonun katalitik çevrimi.

İlk olarak Herrman 1995 yılında, aktive edilmiş aril bromür ve aril iyodürler ile aşağıdaki palladyum NHC komplekslerini katalizör olarak kullanarak Heck eşleşme reaksiyonlarında başarılı sonuçlar elde etmişlerdir [78]. Sentezlenen bu kompleksler aşağıda şekil 1-10'da gösterilmiştir.



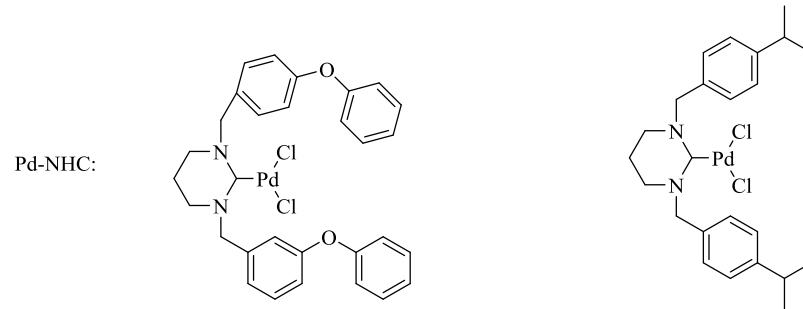
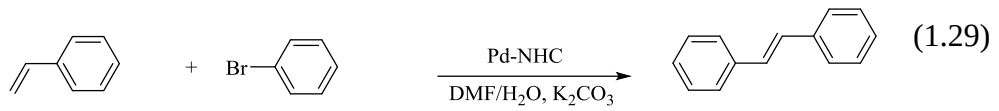
Şekil 1-10 Herrman'nın Heck eşleşme reaksiyonunda kullnadığı palladyum-NHC kompleksleri.

Özdemir ve grubu, ılımlı koşullarda çeşitli azolyum tuzlarının katalitik aktivitelerini *in situ* olarak Pd(OAc)₂ varlığında incelemiş ve başarılı sonuçlar elde etmişlerdir [79-80]. Aşağıda şema 1.11'de kullanılan karben öncülleri gösterilmiştir.

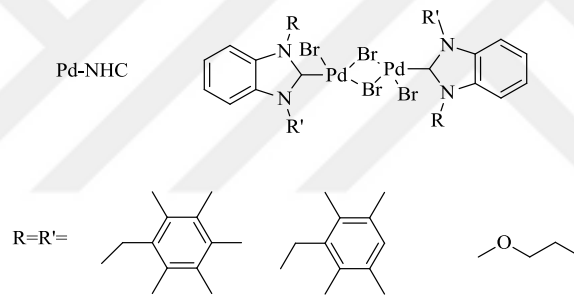


Şema 1.11 Özdemir grubu tarafından Heck eşleşme reaksiyonlarında karben öncülü olarak kullanılan azolyum tuzları.

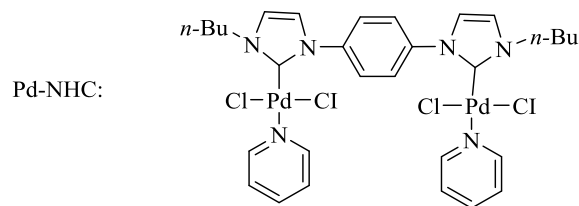
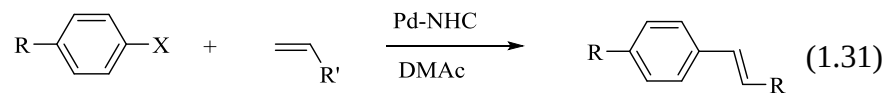
Yaşar ve arkadaşları, tetrahidroprimidin tuzlarını Pd(OAc)₂ varlığında *in situ* şartlarda oluşturdukları Pd-NHC komplekslerinin Heck eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir [81] (1.29).



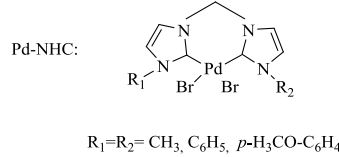
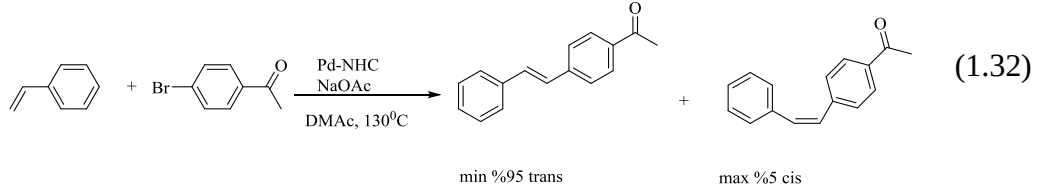
Çetinkaya ve grubu, NHC-Pd-PR₃ komplekslerini sentezleyerek bunların Heck eşleşme reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir [82] (1.30).



Wang ve arkadaşları, köprülü çift çekirdekli Pd-NHC komplekslerinin Heck reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelemiş ve sonuçların oldukça iyi olduğunu bildirmişlerdir [83] (1.31).



Allolio ve arkadaşları bis-Pd-NHC komplekslerini sentezleyerek bunların Heck eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelemişler ve reaksiyon sonucunda %5 cis, %95 trans ürünün oluştuğunu gözlemlemişlerdir [84] (1.32).



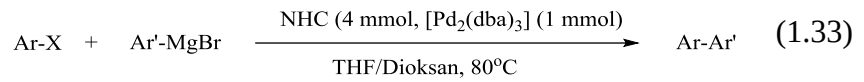
1.4.2.1.4 Kumada-Tamao-Corriu Eşleşmesi

Kumada eşleşmesi, Grignard bileşiklerinin aril veya vinil halojenürlerle yapmış olduğu eşleşme reaksiyonudur. Genel olarak bu reaksiyonlarda nikel veya palladyum kompleksleri katalizör olarak kullanılmaktadır.

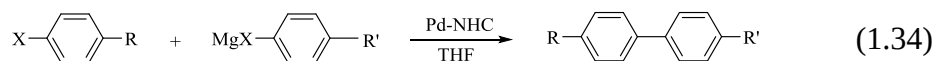
1972 yılında ilk olarak Kumado ve Tamao, alkenil veya aril halojenürlerin Grignard bileşikleri ile Ni (II) kompleksleri varlığında eşleşme ürünü verdiğini bildirmişlerdir [85].

Muharashi tarafından ise ilk Pd katalizli Kumada reaksiyonu geliştirilmiştir [86]. Bu reaksiyon elektronik ve farmösatik kimya gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

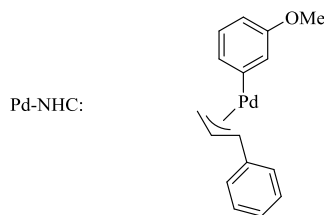
Hung ve Nolan, Kumada reaksiyonunu *in situ* ortamda Pd metali katalizörlüğünde gerçekleştirmişlerdir [87] (1.33).



Türkmen ve arkadaşları, Pd-NHC komplekslerinin Kumada çapraz eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir [88] (1.34).

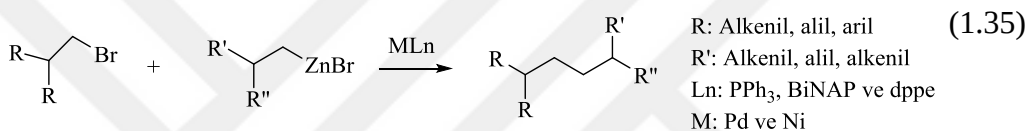


X: Cl, Br

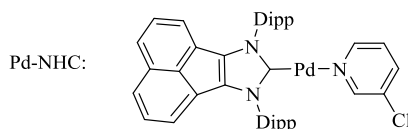
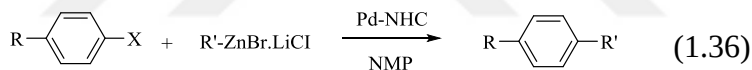


1.4.2.1.5 Negishi Eşleşmesi

Negishi eşleşmesi, organik halojenürlerin zirkonyum, aliminyum, organoçinko bileşiği ile palladyum veya nikel katalizörü varlığında vermiş olduğu C-C bağ oluşum reaksiyonudur [89] (1.35).

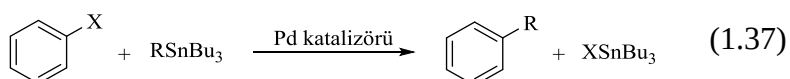


Lui ve arkadaşları, Pd-PEPPSI kompleksleri ile Negishi çapraz eşleşme reaksiyonu incelemiş ve sonuçların oldukça iyi olduğunu bildirmişlerdir [90] (1.36).



1.4.2.1.6 Stille Eşleşmesi

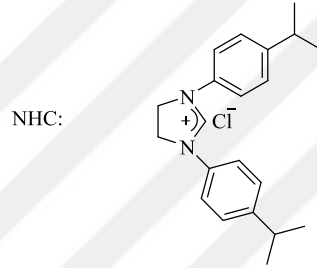
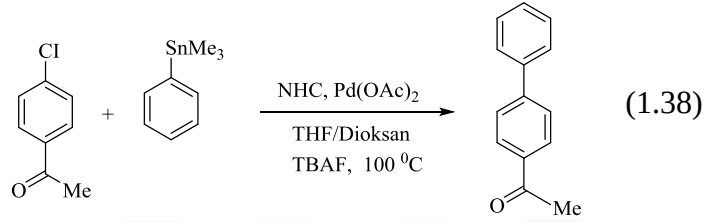
Stille eşleşmesi, organokalay bileşiklerinin aril halojenürler ile Pd katalizörü varlığında vermiş oldukları C-C eşleşme reaksiyonlarıdır (1.37).



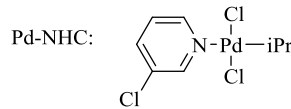
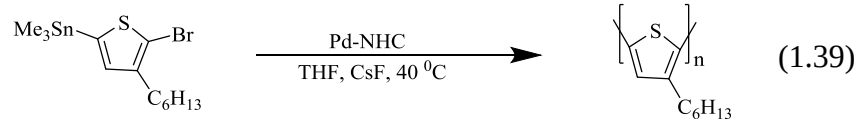
İlk olarak 1977 yılında, John Kenneth Stille ve David Milstein tarafından bulunmuştur. Reaksiyon havanın oksijeni ve nemine duyarlı olmasından dolayı

genelde kurutulmuş çözen ve inert atmosferde gerçekleştirilmektedir [91-92]. Bu reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünler farmasötik kimya ve endüstriyel alanlarda oldukça önemlidir.

Herrman ve arkadaşları, *in situ* şartlarında NHC ligandları ile oluşturdukları Pd-NHC kompleksleri ile katalizlenen aril kalaylar ve aril bromürler arasındaki Stille eşleşme reaksiyonunu incelemişlerdir. Bu reaksiyonda baz ve aktifleştirici ürün kullanmadan %100 verim elde etmişlerdir [93] (1.38).

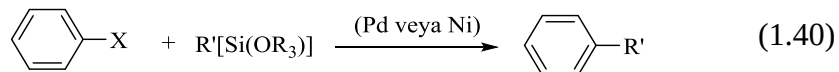


Qiu ve arkadaşları, Pd kompleksi ile monomer 2-bromo-3-hekzil-5-trimetilsianiltiyofenin (SnHTBr) Stille reaksiyonunu çalışmışlardır. Burada daha büyük yapıli poli (3-hekziltiyofen) türlerinin oluştuğunu bildirmişlerdir [94] (1.39).



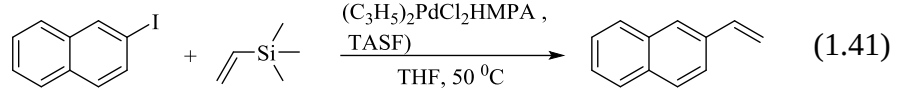
1.4.2.1.7 Hiyama Eşleşmesi

Hiyama eşleşmesi, palladyum veya nikel katalizörleri varlığında organosilan bileşikler ile vinil veya aril halojenürlerin vermiş olduğu C-C eşleşme reaksiyonlarıdır (1.40).

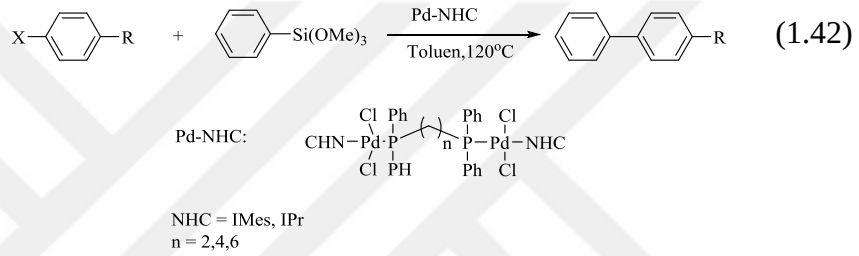


Organosilan bileşikleri toksik olmadığından dolayı Hiyama ve Stille eşleşmesine alternatif olarak kullanılmaktadır [95].

1988 yılında, Hiyama ve arkadaşları, ilk olarak 1-iyodonaftalen ve trimetilvinil silanı palladyum klorür dimeri katalizörlüğünde yüksek verim elde etmişlerdir [96] (1.41).

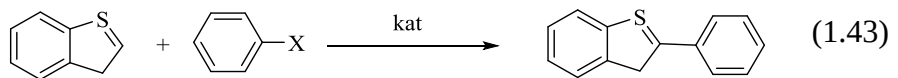


Yung ve arkadaşları, çift çekirdekli Pd-NHC katalizörünü kullanarak trimetilkso-fenil silanın aril klorürler ile Hiyama eşleşme reaksiyonunu çalışmış ve oldukça başarılı sonuçlar elde etmişlerdir [97] (1.42).

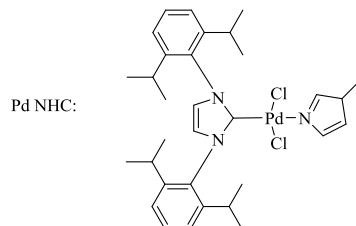
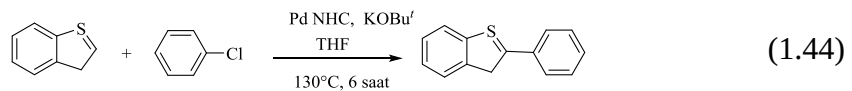


1.4.2.2 C-H Aktivasyon Reaksiyonları

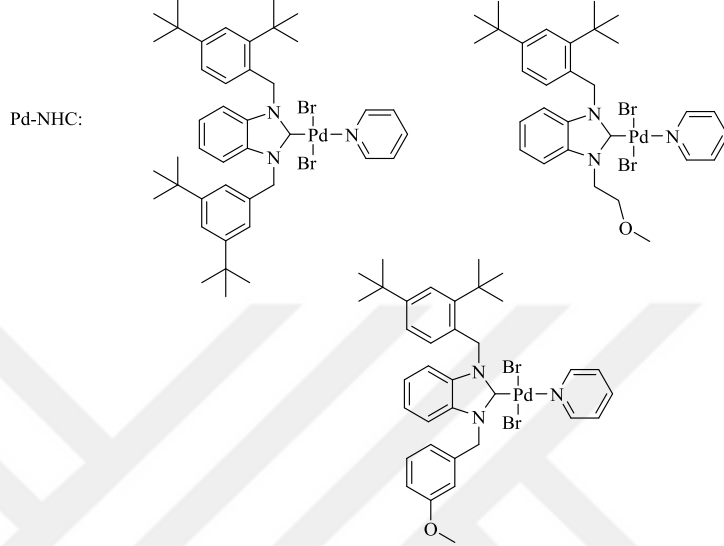
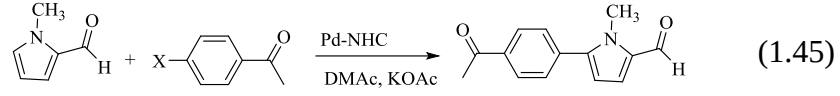
Aril halojenür ya da organometalik reaktiflerin geçiş metal kompleksleri ile biaril türevi oluşturma reaksiyonlarıdır (1.43).



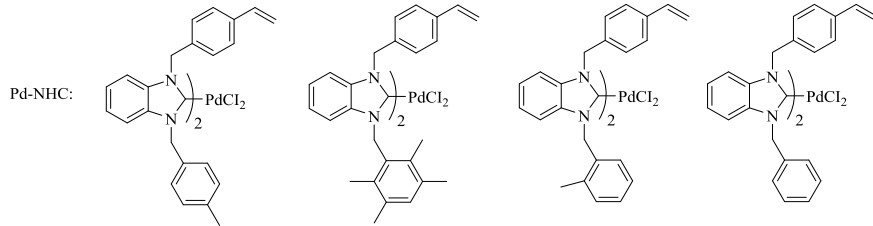
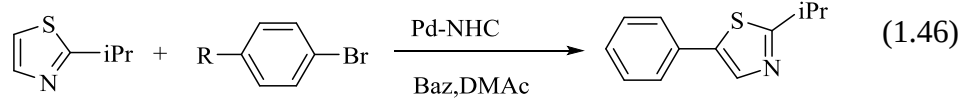
Yin ve arkadaşları, Pd(II)-1-metilimidazol katalizörünü aril klorür ve benzo-tiyofen ile kullanarak arillenme reaksiyonunu incelemişlerdir. Burada oldukça iyi sonuçlar gözlemlemişlerdir [98] (1.44).



Doucet ve arkadaşları, NHC-Pd katalizörlerini kullanarak 1-metilpiroil-2-karboksialdehit ile aril halojenürlerinin C-H aktivasyonunu incelemişlerdir [99] (1.45).



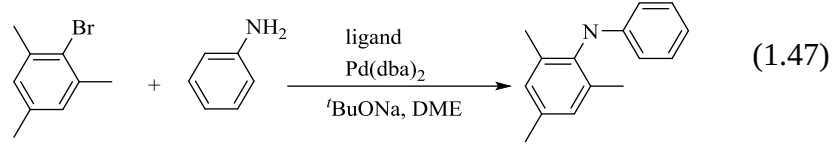
Gök ve arkadaşları, 4-vinilbenzil grupları ile bis(NHC)₂Pd(II) kompleksinin arilasyon katalitik aktivitesini incelemişlerdir [100] (1.46).



1.4.2.3 Aminasyon Reaksiyonları (C-N Bağ Oluşumu)

Buchwald-Hartwing aminasyonu, karbon azot bağ oluşum reaksiyonları ile organometalik katalizli çapraz eşleşme reaksiyonlarının en bilinenidir. Genellikle bakır, nikel ve palladyum metalleri kullanılmaktadır. Buchwald-Hartwing aminasyonu ile primer veya sekonder aminler, sülfonamidler, iminler, arilaminler gibi bileşikler sentezlenebilmektedir.

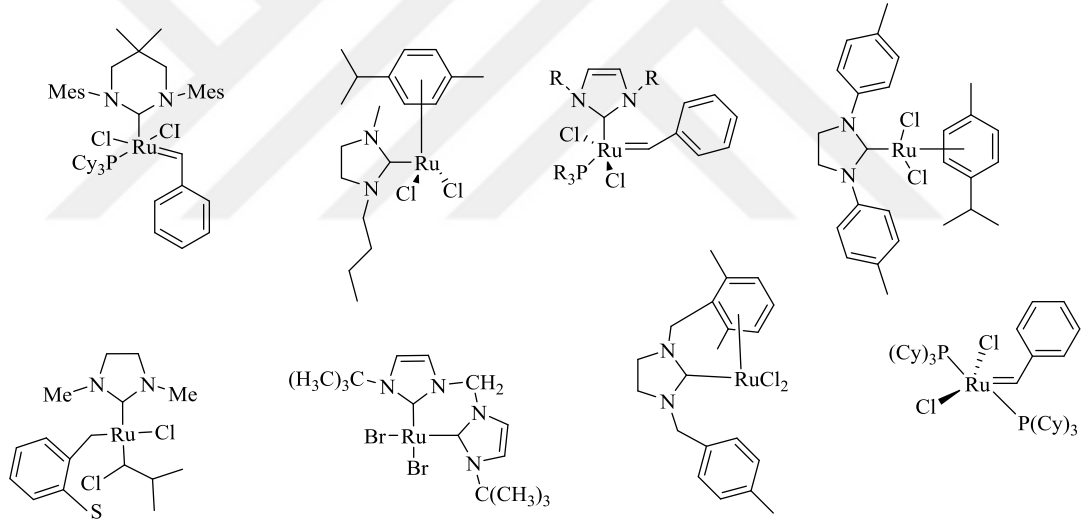
Hao ve grubu palladyum katalizörünü kullanarak aril halojenürlerin aminasyonunu incelemiş ve sonuçların iyi olduğunu bildirmişlerdir [101] (1.47).



1.4.3. Rutenyum-NHC Kompleksleri Sentezi

Ru-NHC kompleksleri, organik sentezde katalizör olarak kullanıldığında başarılı sonuçlar vermiştir. Bundan dolayı C-H bağ aktivasyonu ve C-X gibi bağ oluşum reaksiyonlarında katalizör olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Literatürde var olan bazı Ru-NHC kompleksleri aşağıda şekil 1-11’ de verilmiştir.

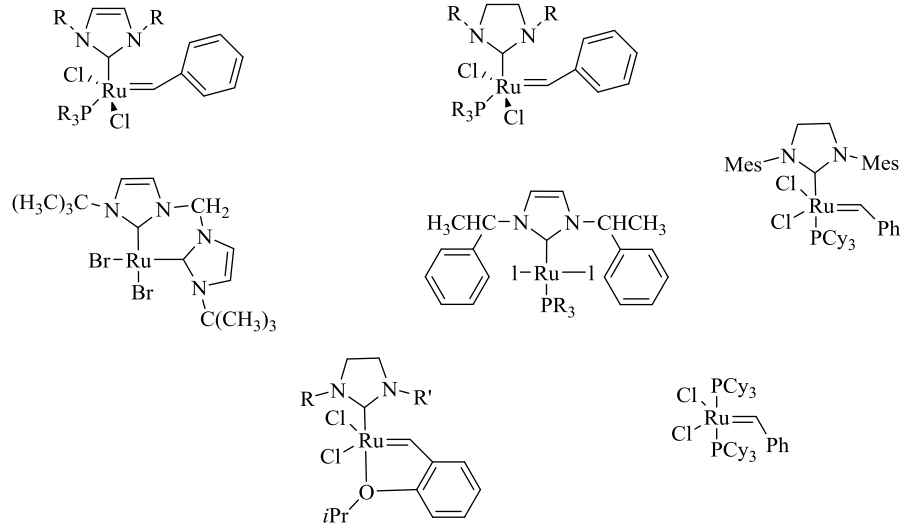
Ru-NHC kompleksleri yaygın olarak metatez, C-H aktivasyonu ve hidrojen transfer reaksiyonlarında katalizör olarak yaygın kullanılmaktadırlar.



Şekil 1.11 Literatürde var olan bazı Ru-NHC kompleksleri.

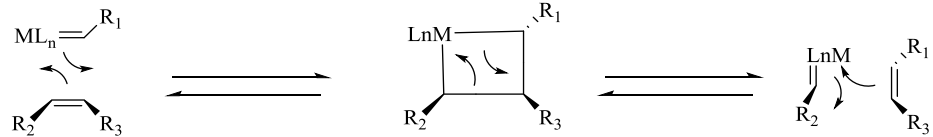
1.4.3.1 Olefin Metatezi

Metal-karben kompleksleri katalizörlüğünde C-C bağlarının yer değiştirme reaksiyonlarıdır. Buradaki C-C bağları doymamış bağlardır. Olefin metatez reaksiyonlarında en çok kullanılan katalizörler Ru-NHC kompleksleridir. En sık kullanılan kompleksler aşağıda şekil 1-12’ de gösterilmiştir.



Şekil 1.12 Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru-NHC kompleksleri.

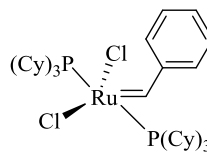
Olefin metatezi, geçiş metal-alkil kompleksi ile olefin substratı arasında bir 2+2 siklasyon reaksiyonudur. Metatez reaksiyonlarında, ilk basamakta dört üyeli bir metal halkası olan siklobütan ara ürünü oluşur. Sonraki basamakta metalsiklik yapı, hem yeni alkiliden hem de olefin ürününü elde etmek için zıt bir şekilde ayrılır. Molekül orbital teorisine göre, d-orbitalleri ile metal alkiliden etkileşimi simetriyi bozar ve reaksiyon oluşumunu kolaylaştırır [102]. Aşağıda şema 1.12’de olefin metatezin genel mekanizması gösterilmiştir.



Şema 1.12 Olefin metatezi genel mekanizması.

Olefin metatez reaksiyonlarında ilk ve en çok kullanılan rutenyum kompleksleri Grubbs katalizörü olarak bilinen Ru-NHC kompleksleridir.

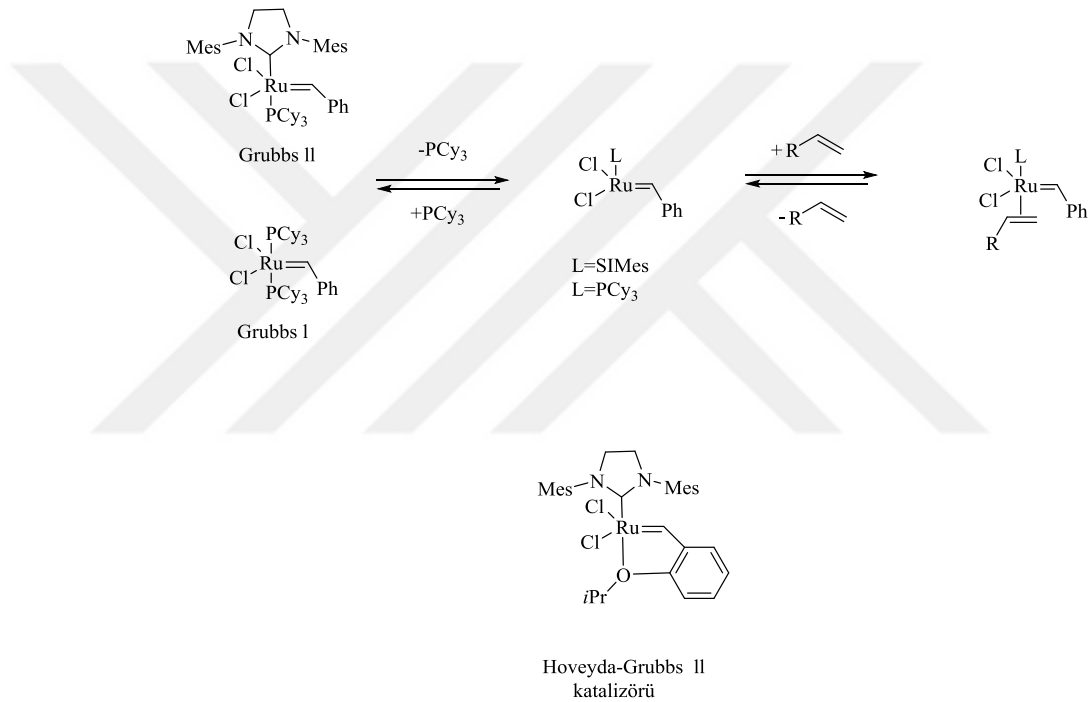
2005 yılında, Grubbs ve arkadaşları, rutenyum kompleksini kullanarak metatez alanında yapmış oldukları çalışmalardan dolayı Nobel kimya ödülünü kazanmışlardır [103]. Sentezlenen bu kompleks aşağıda şekil 1-13’de gösterilmiştir.



Şekil 1-13 Grubbs ve arkadaşlarının sentezlediği rutenyum kompleksi.

Grubbs, olefin metatezini birinci nesil ve ikinci nesil olmak üzere başlıca iki katalizör üzerinden yürütmüştür. Grubbs'ın, ikinci nesil olefin metatez katalizörünün daha aktif olduğu ve reaksiyonlarda daha çok kullanıldığı bildirilmiştir [104-105]. Birinci ve ikinci nesil katalizörleri karşılaştırıldığında, birinci nesil katalizörde rutenyum iki PCy₃ ligandına bağlı iken ikinci nesil katalizörde rutenyum SIMes ve PCy₃ ligandlarına bağlıdır. Grubbs'ın ikinci nesil katalizörü, çapraz ve halkakapama metatez reaksiyonlarında oldukça yüksek kararlılık sergiler ve kompleks sürekli aktif kalır [106].

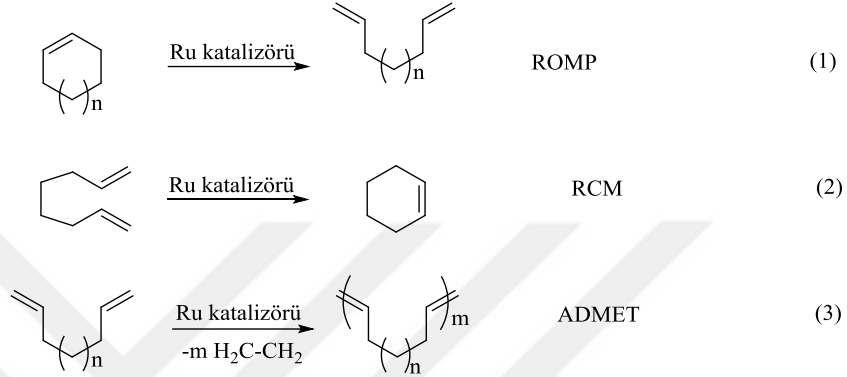
Grubbs'ın metatez reaksiyonlarında kullandığı birinci ve ikinci nesil Grubbs katalizörlerinin karşılaştırılması aşağıdaki şema 1.13'de gösterilmiştir.



Şema 1.13 Grubbs'ın metatez reaksiyonlarında birinci ve ikinci nesil katalizörlerinin karşılaştırılması.

Geçiş metali aracılığı ile reaksiyonun verimliliği, seçiciliği ve pratikliğinin yanı sıra NHC ligandı diğer ligandlar ile kullanılarak oldukça iyi reaktivite sağlar. Bu sistem Grubbs ve grubu tarafından geliştirilmiş ve son yirmi yılda sentezlenmeye başlanmıştır. Metatez reaksiyonlarının dinamik doğasının bir sonucu olan Grubbs'ın birinci ve ikinci jenerasyon katalizörleri ve Hoveyda-GrubbsII katalizörü gibi önceden geliştirilmiş rutenyum katalizörleri *E*-alken ürün oluşumunu desteklemektedir [107].

Olefin metatezin genelde üç reaksiyondan oluşmaktadır. Bunların birincisi halka açma metatez polimerizasyonu (ROMP), ikincisi halka kapama metatezi (RCM), üçüncüsü ise asiklik çapraz metatezi olup diolefinler üzerinde gerçekleştiğinde polimer (ADMET) ile sonuçlanır. Reaksiyon koşulları, katalizör bileşimi ve alkenin yeri değişse bile olefin metatez mekanizmasının tüm katalizörler için aynı olduğu görülmüştür. Aşağıda şema 1.13’de olefin halka açılma metatez reaksiyonları verilmiştir.



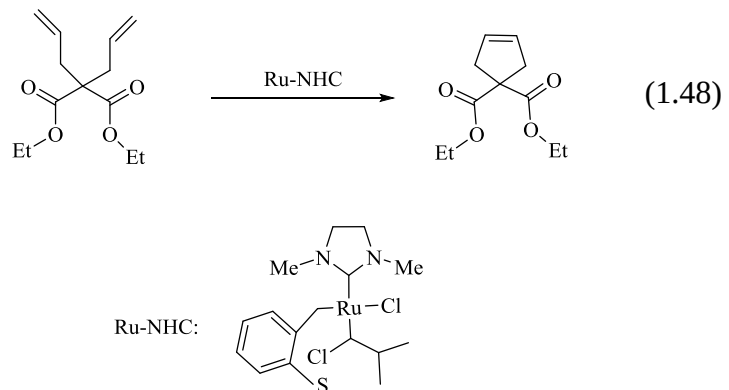
Şema 1.14 Metatez reaksiyonları.

Halka açılma metatez reaksiyonları (ROMP) terminal vinil grup içeren ürünler oluşturmak için kullanılır.

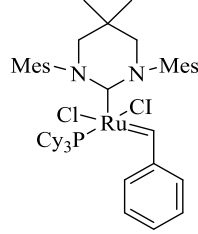
Halka kapama olefin metatezi (RCM), daha çok asiklik dien öncüllerinden orta veya büyük boyutlu halkaların sentezinde kullanılmıştır. Asiklik dienler de polimerize edilebilir.

İki alken arasındaki olefin sentezlerinden biri de ADMET’dir [108].

2008 yılında, Eyal ve arkadaşları, dietil diallilonatın halka kapama olefin metatez sentezi için Ru-NHC kompleksini kullanmışlardır. Burada kompleksin oda sıcaklığında aktif olmadığını fakat 80°C de ise aktif olduğunu gözlemlemişlerdir [109] (1.48).

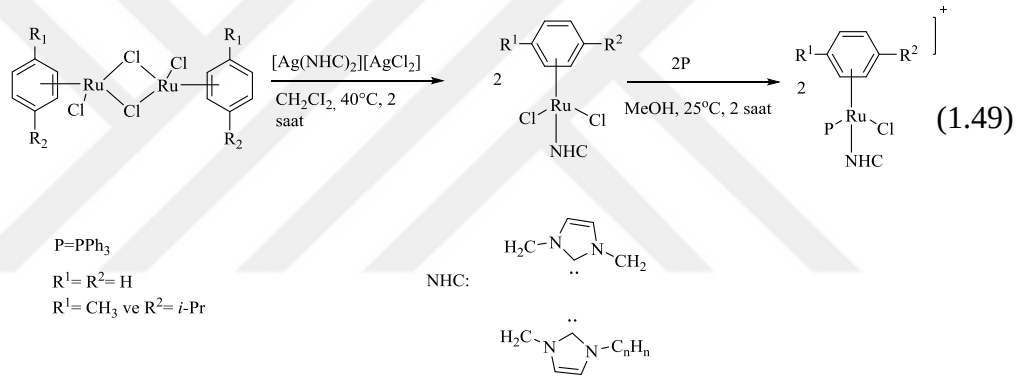


Grubbs ve arkadaşları, Ru-NHC kompleksini sentezlemişler ve bunların halka kapama metetezi ve halka açılma metatez polimerizasyonunu incelemişlerdir [110]. Burada ligand olarak 5,5'-dimetil-1,3-dimesitil-1,4,5,6-tetrahidroprimidin-2-iliden kullanılmıştır. Sentezlenen bu kompleks aşağıda şekil 1-14'de verilmiştir.



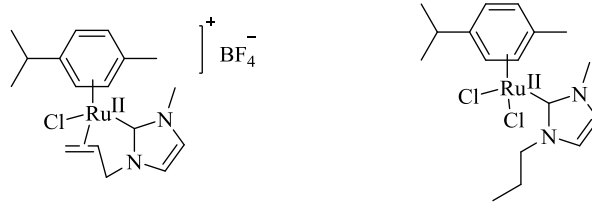
Şekil 1-14 Grubbs ve arkadaşlarının sentezlediği rutenyum kompleksi.

Marozsan ve grubu, Ru-NHC komplekslerinin aren, imin, p-simen türevlerini sentezlemişlerdir. Bu sentezledikleri komplekslerin rasemiasyon (yer değiştirme) tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir [111] (1.49).



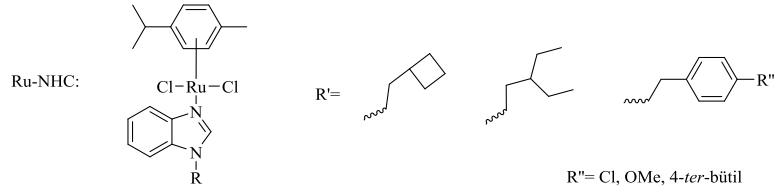
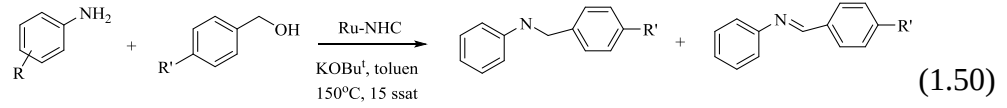
1.4.3.2 Alkilasyon

Saha ve arkadaşları, bir takım Ru(II)-NHC komplekslerini sentezlemişler ve sekonder aminlerle katalitik aktivitelerini incelemişlerdir [112]. Sentezlenen bu kompleksler aşağıda şekil 1-15'de gösterilmiştir.

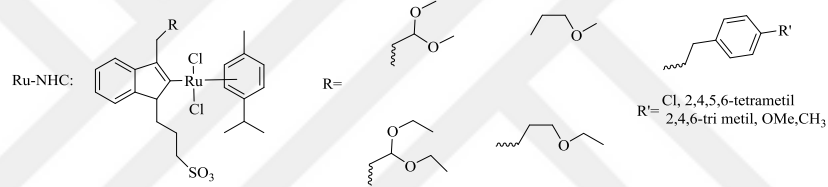
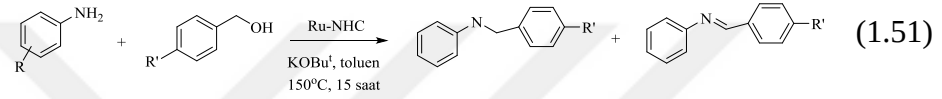


Şekil 1-15 Saha ve arkadaşlarının sentezlediği rutenyum kompleksleri.

Demir ve arkadaşları, sandwich Ru-NHC komplekslerini sentezleyerek bunların amin alkilasyonlarını incelemişlerdir [113] (1.50).



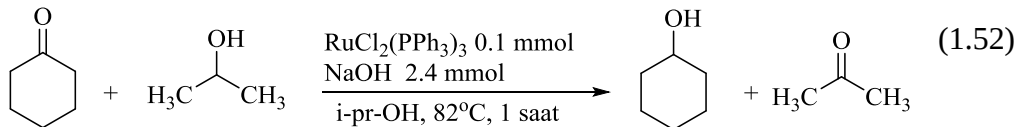
Özdemir ve arkadaşları, sülfonat grubu içeren NHC ve $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ varlığında amin alkilasyonunu incelemiştir [114] (1.51).



1.4.3.3 Hidrojen Transfer Reaksiyonları

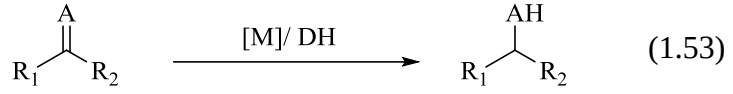
Hidrojen transferi, çoklu bağların, organik ya da anorganik sunucudan hidrojen katılması ile meydana gelen indirgenme tepkimeleridir.

1991 yılında, Backwall hidrojen transfer reaksiyonunu $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ katalizörünün baz varlığındaki katalitik etkisini incelemiştir. Baz olarak NaOH kullanmıştır. NaOH varlığında 1 saat sonunda dönüşümün %89 olduğunu fakat NaOH yokluğunda 6 saat sonunda dönüşümün olmadığını gözlemlemiştir [115] (1.52).



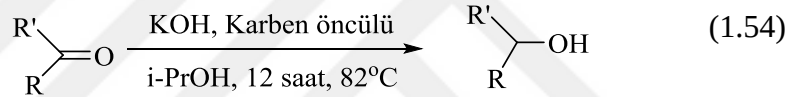
Gaz halindeki H₂'nin pahalılığı ve kullanma güçlüğü nedeniyle organik sentezlerde transfer hidrojenasyon reaksiyonu kullanılır. 2002 yılında Vyboishchikov ve arkadaşları, bu yöntem ile tetralin gibi sunucu çözenler kullanarak kömürü

sıvılaştırmışlardır. Burada hidrojen kanağı olarak moleküler H₂ yerine hidrojen sağlayıcı uygun çözücü kullanarak reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir [116] (1.53).

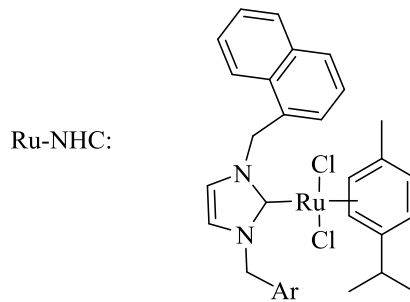
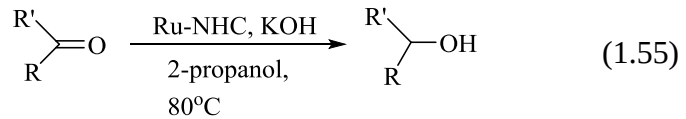


A= O, NR M= Metal katalizörü
DH=Hidrojen donörü

2012 yılında, Monisola ve arkadaşları, imidazolyum tuzunun hidrojen transfer reaksiyonlarının aktivitelerini incelemişleridir. Reaksiyonda substrat olarak siklopentanon, *p*-floroasetofenon, 2-pentanon, 4-metilsikloheksanon, 2-metilhekzanon, *p*-kloroasetofenon siklobütanon kullanılmıştır. Yapılan bu katalitik çalışmada karben öncülü en iyi aktiviteyi *p*-kloroasetofenona karşı gösterirken, en düşük aktiviteyi ise 2-metilhekzanona karşı olduğunu gözlemlemişlerdir [117] (1.54).



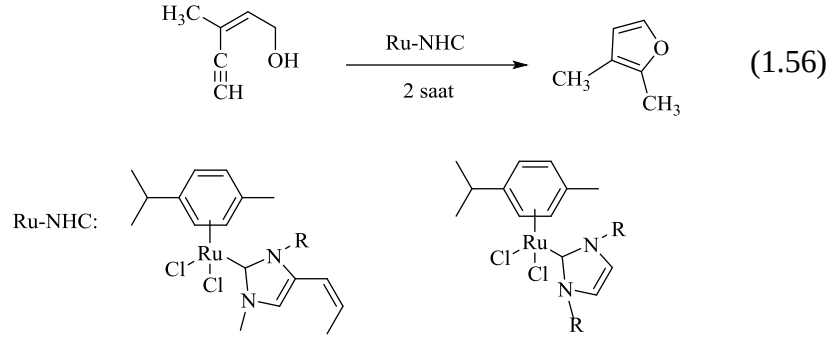
Özdemir ve arkadaşları, imidazol Ru-NHC kopmlekslerini sentezleyerek bu katalizörlerin hidrojen transferdeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir[118] (1.55).



1.4.3.4 Furan Sentezi

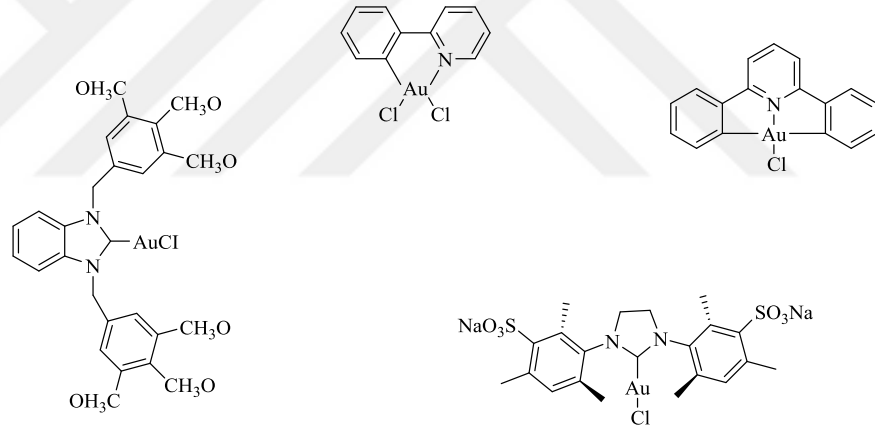
1997 yılında, Özdemir ve arkadaşları tarafından benzimidazol-2-iliden ve imidazolin-2-iliden rutenyum komplekslerini sentezlenmiş ve bu komplekslere

katalitik özellik kazandırarak (Z)-3-metil-pent-en-4-in-1-ol'ü 3,3-dimetilfurana dönüşüm reaksiyonlarını incelenmiştir [119] (1.56).



1.4.4 Altın-NHC Kompleksleri

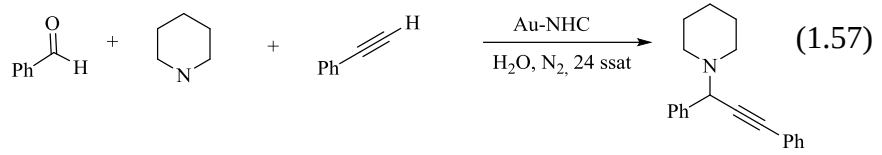
Altın, ısı ve elektriği iyi iletir ayrıca havanın neminden etkilenmez. Pahalı bir metal olmasından dolayı katalitik sistemlerde çok fazla tercih edilmemektedir. Literatürde var olan bazı Au-NHC kompleksleri aşağıda şekil 1-16'da verilmiştir.



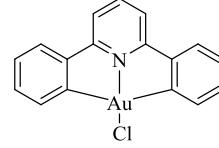
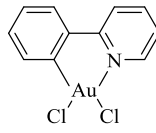
Şekil 1.16 Literatürde var olan bazı Au-NHC kompleksleri.

Au-NHC kompleksleri sonra ki yıllarda ise tıp alanında ve ilk olarak eklem iltihaplanmalarının tedavisinde kullanılmaya başlanmıştır.

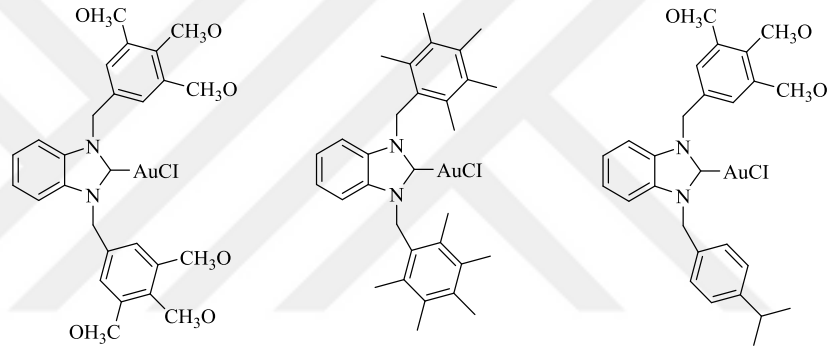
Vanessa ve arkadaşları, bir seri Au-NHC komplekslerini sentezlemiş ve bunların propargilamin sentezindeki katalitik aktivitelerin incelemişlerdir [120] (1.57).



Au-NHC:

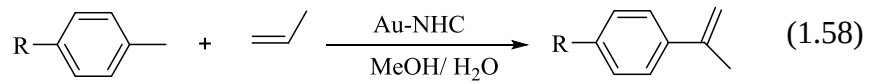


Özdemir ve arkadaşları, 2-iliden-Au komplekslerinin antibakteriyel ve mikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir. Bu komplekslerin gram pozitif bakterilerinin büyümesini inhibe ettiği ve antimikrobiyal aktivitesinin iyi olduğunu gözlemlemişlerdir [121, 122]. Sentezlenen bu kompleksler aşağıda şekil 1-17’de gösterilmiştir.

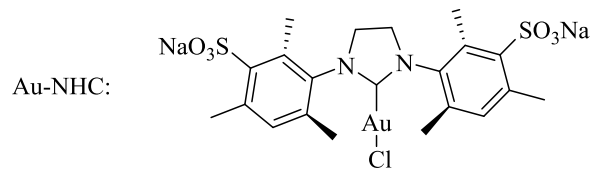


Şekil 1-17 Özdemir ve arkadaşlarının sentezlediği rutenyum kompleksleri.

Joo ve arkadaşları sülfonat grubu içeren Au-NHC kompleksini sentezlemiş ve bunların alkin hidratasyon tepkimelerindeki aktivitelerini incelemişlerdir [123] (1.58).

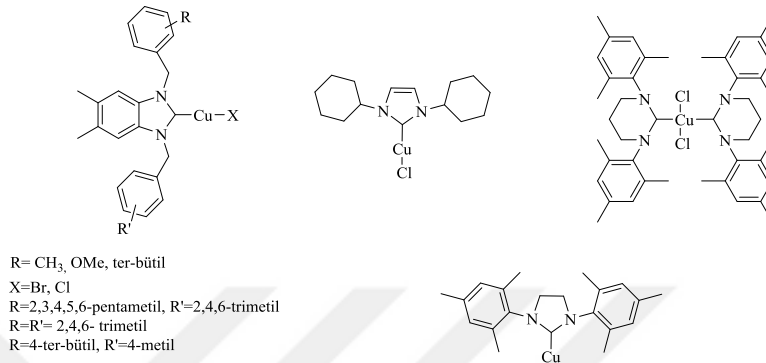


R=H, CH₃, CH₃O



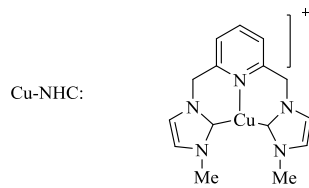
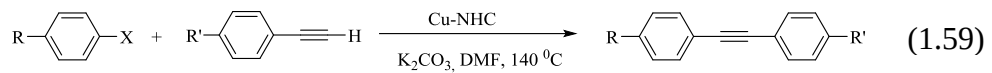
1.4.5 Bakır-NHC Kompleksleri

Bakır, havanın neminden etkilenen bir metal olduğundan dolayı kompleksleri genellikle inert atmosfer ortamında sentezlenir. Cu-NHC kompleksleri birçok alanda kullanılmaktadır. Diğer metallere nispeten daha ucuz ve daha kolay bulunabilir. Literatürde var olan bazı Cu-NHC kompleksleri aşağıda şekil 1-18’de verilmiştir.

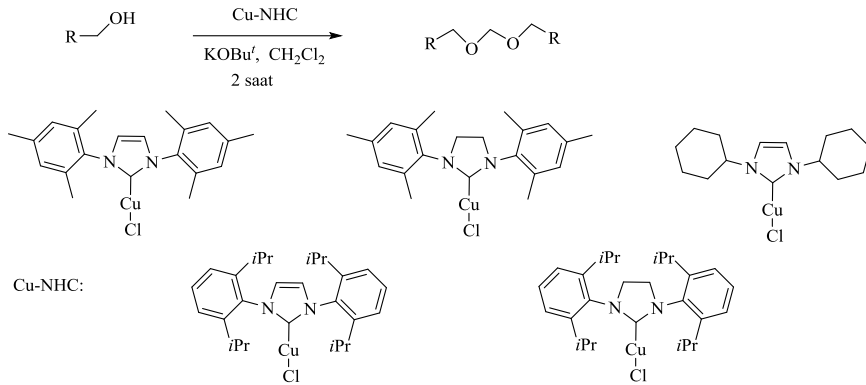
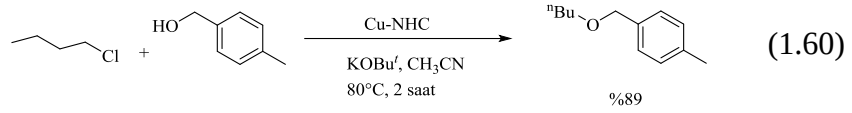


Şekil1.18 Literatürde var olan bazı Cu-NHC kompleksleri.

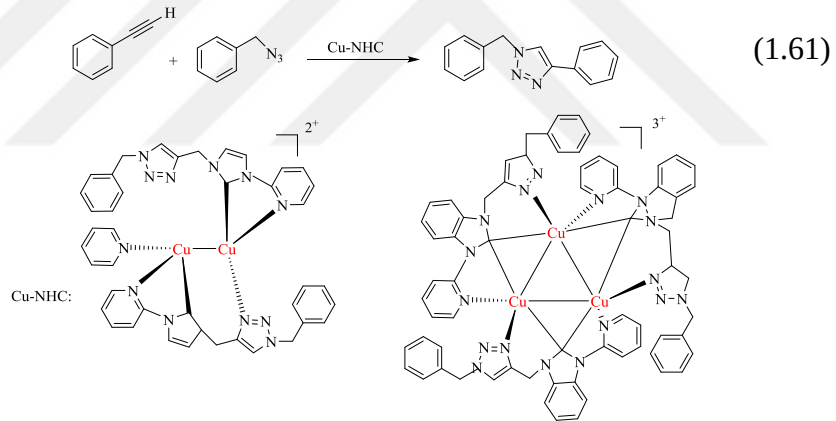
Tahsini ve arkadaşları, aril iyodürlerle aril alkinlerin katyonik bis-Cu-NHC kompleksinin varlığında Sonogashira eşleşme reaksiyonundaki aktivitelerini incelemişlerdir. Burada inert koşulların aksine havaya açık ortamında da yapılan çalışmaların oldukça başarılı olduğunu gözlemlemişlerdir [124] (1.59).



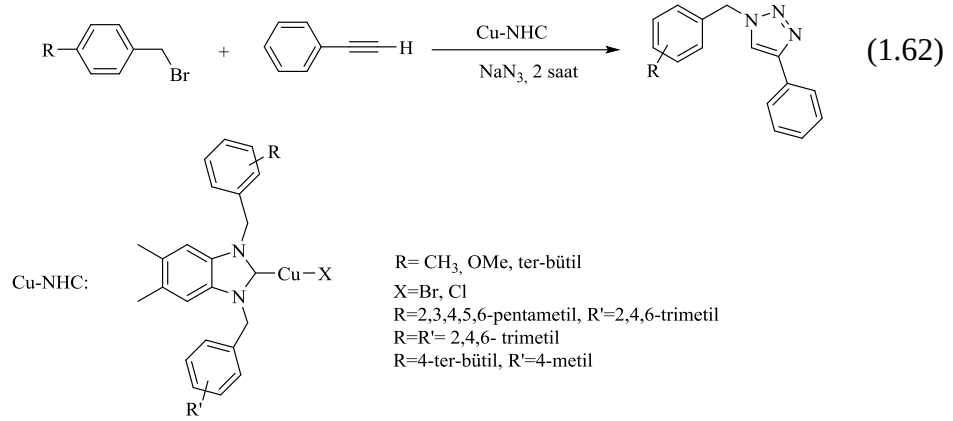
Zhan ve arkadaşları, çeşitli Cu-NHC komplekslerini sentezlemişlerdir. *p*-tolilmetanol ile *n*-bütilklorürün Cu-NHC katalizörlüğünde eterleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesini incelemiş ve başarılı sonuçlar elde etmişlerdir [125] (1.60).



Gu ve arkadaşları, iki ve üç çekirdekli Cu-NHC komplekslerini sentezlemişler ve bunların açık hava şartlarında alkinler ve azid türevleri varlığında sübstitüe triazollerin sentezinde oldukça başarılı olduğunu bildirmişlerdir [126] (1.61).



Yaşar ve arkadaşları, bir seri Cu-NHC komplekslerini sentezleyerek alkin-azid siklosyonun (CuAAC) reaksiyondaki aktivitelerini incelemişlerdir. Burada alkin-azid siklosyonu sonucu oluşan tirazol türlerinin katalitik aktivite sonuçlarının yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir [127] (1.62).



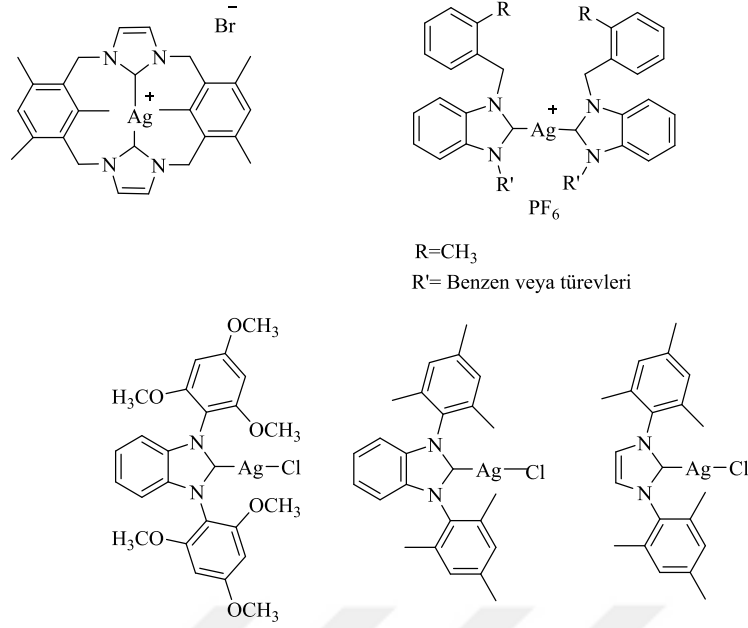
1.4.6 Gümüş-NHC Kompleksleri

Gümüş, altın metale göre ucuz olmasından dolayı birçok alanda kullanılmaktadır. Ag-NHC komplekslerinin sentezlenmesinde NHC'ler önemli bir ligandır. Gümüş-NHC kompleksleri ısı ve ışığa karşı kararsızlardır. Son yıllarda, gümüş komplekslerinin medikal uygulamaları üzerinde yoğunlaşmıştır.

Ag-NHC bileşikler kolayca sentezlenebilmektedir. Bunlar hava ve neme karşı oldukça kararlı yapıdadır. Ag-NHC kompleksleri, transmetalasyon tepkimesi ile sentezi zor olan diğer geçiş metal komplekslerini sentezleyebilmek için kullanılmaktadırlar [128].

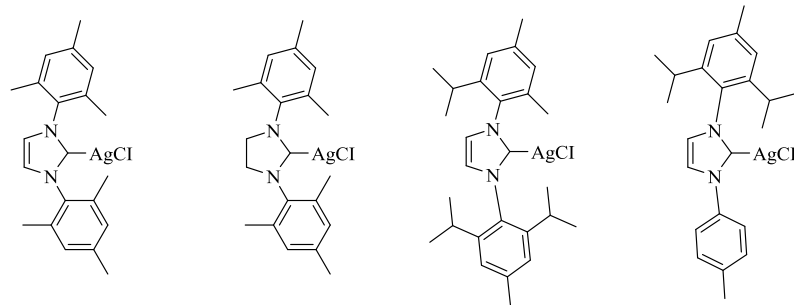
Gümüş- NHC komplekslerindeki yapısal değişimler genellikle azot atomlarına eklenmiş yan zincirlerdeki değişiklikler ile farklı yapıda elde edilebilir. Oluşan Ag(I)-NHC kompleksleri, karşılık gelen ligandlar ile gümüş asetat ya da gümüş oksitin etkileşiminden elde edilmektedir.

Bazı gümüş-NHC komplekslerine örnekler aşağıda şekil 1.19'da gösterilmiştir.



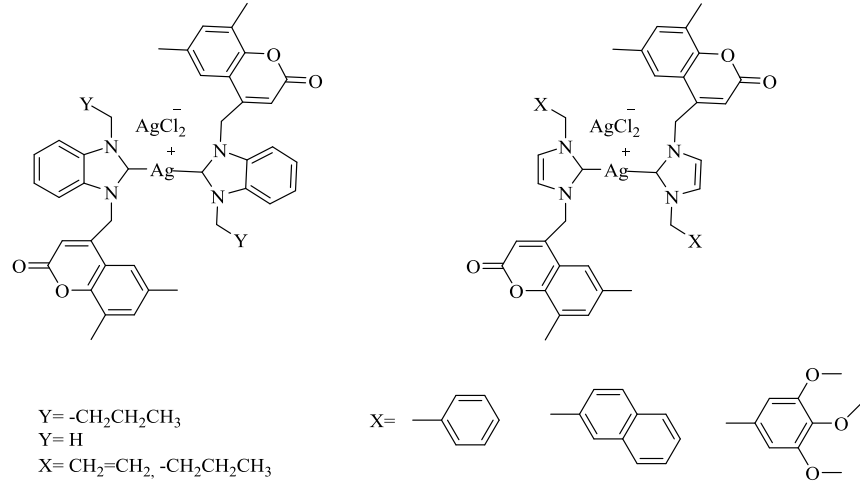
Şekil 1.19 Literatürde var olan bazı Ag-NHC kompleksleri.

Roland ve arkadaşları, bir seri Ag-NHC kompleksleri sentezlemişler ve bu komplekslerin göğüs kanseri hücre hatları üzerindeki aktivitelerini incelemişlerdir. İnceleme sonunda dördüncü kompleksin en aktif olduğunu gözlemlemişlerdir [129]. Sentezlenen bu kompleksler aşağıda şekil 1-20’de gösterilmiştir.



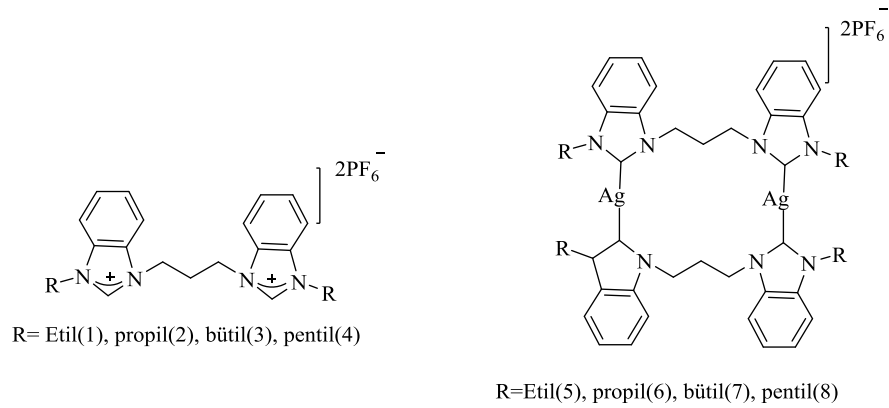
Şekil 1-20 Roland ve arkadaşlarının sentezlediği gümüş kompleksleri.

Alıcı ve grubu, kumarin grubu içeren imidazol ve benzimidazol Ag-NHC komplekslerini sentezleyerek bunların antimikrobiyel aktivitelerini incelemişlerdir. Burada benzimidazol türevlerinin daha aktif olduğunu gözlemlemişlerdir [130]. Sentezlenen bu kompleksler aşağıda şekil 21’de gösterilmiştir.



Şekil 1-21 Alıcı ve grubunun sentezlediği gümüş kompleksleri.

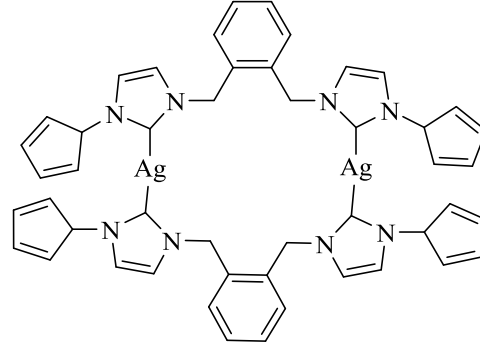
Sunusi ve grubu tarafından bir seri çift çekirdekli Ag(I)-NHC kompleksi sentezlemiş ve bunları göğüs kanseri hücre hattına karşı anti-kanser aktivitesini incelemişlerdir. Burada 1 ve 4 nolu komplekslerin inaktif, 5 ve 8 nolu komplekslerinin ise orta derecede antiproliferatif (çoğalım önleyici) olduğunu gözlemlemişlerdir [131]. Sentezlenen bu kompleksler aşağıda şekil 1-22’de gösterilmiştir.



Şekil 1-22 Sunusi ve grubunun sentezlediği gümüş kompleksleri.

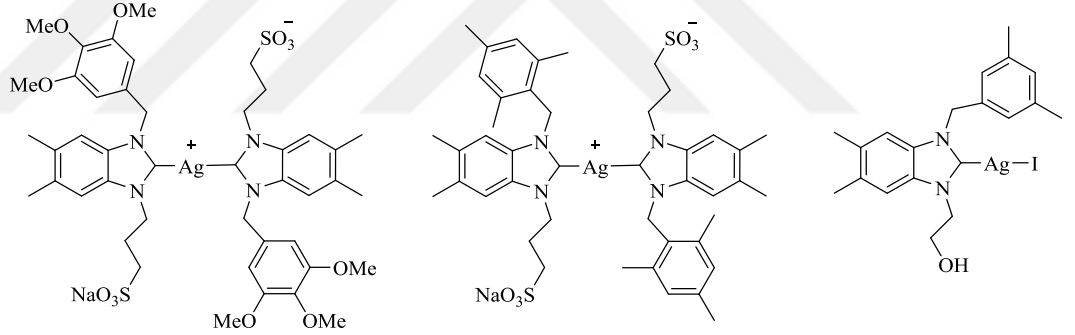
Puvuna ve arkadaşları, bis-benzimidazolyum tuzlarının Ag-NHC komplekslerini sentezlemiş ve bunların Dünya Sağlık Örgütü standartlarındaki lavra duyarlılık testini sivrisinekler üzerinde çalışmışlardır. Deney sırasında benzimidazolyum tuzunun aktif olmadığını, fakat bu benzimidazolyum tuzlarının

Ag-NHC komplekslerinin gayet aktif olduğunu gözlemlemişlerdir [132]. Sentezlenen bu kompleksler aşağıda şekil 1-23’de gösterilmiştir.



Şekil 1-23 Puvuna ve arkadaşlarının sentezlediği gümüş kompleksi.

Yaşar ve arkadaşları, hidroksietil ve sülfonat grubu içeren benzimidazol tuzlarının Ag-NHC komplekslerini sentezlemişler ve bunların anti-kanser aktivitelerini incelemişlerdir. Bunların kanser aktivitelerinin oldukça seçici özelliğe sahip olduklarını gözlemlemişlerdir [133]. Sentezlenen bu kompleksler aşağıda şekil 24’de gösterilmiştir.



Şekil 1-24 Yaşar ve arkadaşlarının sentezlediği gümüş kompleksleri.

1.5 Çalışmanın Amacı

1991 yılında Arduengo tarafından ilk kararlı *N*-heterosiklik karbenin sentezlenmesinden buyana NHC-metal komplekslerin katalitik reaksiyonlardaki kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. NHC kompleksleri analogları olan fosfin ligandlarına alternatif olarak düşünülmektedir. M-NHC kompleksleri fosfin türevli komplekslere göre daha kararlı, düşük toksisiteye sahip olmaları, güçlü σ -donör zayıf π -akseptör olmaları, N atomu üzerindeki süstitüentlerle sterik etkilerinin kontrol edilebilmesinden dolayı daha iyi katalitik aktivite ve seçicilik gösterebilmektedirler. NHC kompleksleri endüstriyel ve farmasötik kimya uygulamalarında oldukça avantaj sağlayabilmektedirler.

NHC kompleksleri endüstride sıkça kullanılan C-C eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak oldukça iyi aktivite göstermektedirler. Bu reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmak üzere değişik tip ve türde heterojen ve homojen katalizörler sentezlenmiştir. Bu tepkimelerde *N*-heterosiklik karben ligandlarını taşıyan palladyum komplekslerinin fosfin ligandı taşıyan palladyum komplekslerine göre daha iyi aktivite göstermelerinden dolayı son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir.

Yukarıda açıklanan özelliklerden dolayı bu çalışmada C-C bağ oluşum reaksiyonlarında katalitik aktivite gösterebilecek ditopik benzimidazol karben öncülleri (LHX) ve bunların iki metal merkezli Pd-PEPPSI komplekslerinin Heck, Suzuki, Sonogashira gibi C-C eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla tez kapsamında ditopik NHC öncülleri (LHX) ve bu öncülleri taşıyan Pd-PEPPSI kompleksleri sentezlenmiş ve karakterizasyonları ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, HRMS ve Elemental Analiz teknikleri ile yapılmıştır. Hazırlanan ditopik NHC öncüllerinin iki metal merkezli Pd-PEPPSI komplekslerinin Suzuki-Miyaura, Mizoriki-Heck ve Sonogashira gibi C-C eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

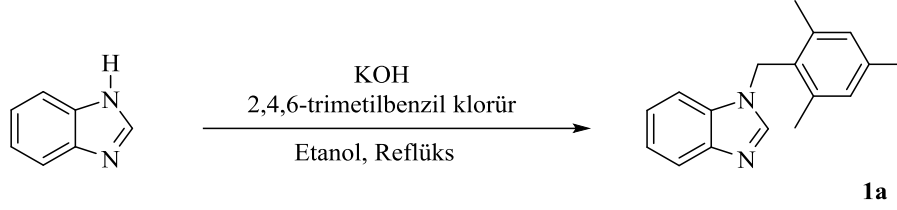
Sentezlenen bazı bileşikler havanın nemi ve oksijenine karşı hassas olduklarından dolayı deneyler inert atmosferde gerçekleştirildi. Bu nedenle tepkimelerde kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum altında ısıtıldı ve içerisindeki hava ve nem uzaklaştırıldıktan sonra azot gazıyla dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler, kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutularak inert ortamda saflaştırıldı. Deneylerin yapımında Schlenk tekniği kullanıldı.

Tepkimelerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler metanol, etanol, hekzan, etil asetat, diklorometan, dimetilformamit (DMF), dietil eter, tetrahidrofuran (THF), kalsiyum sülfat, potasyum hidroksit, etilendiamin, piridin, PdCl₂, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 2,4,6-trimetilbenzilklorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzilklorür, 4-tertiyerbütilbenzilbromür Aldrich, Merck ve Fluka firmaları tarafından temin edilmiştir.

Bütün bileşiklerin saflıkları spektroskopik olarak kontrol edildi. NMR spektrumları, İnönü Üniversitesi Kataliz Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan Bruker Avance III 400 MHz NMR cihazları ile alındı. Çözücü ve iç standart olarak CDCl₃ ve DMSO-d₆ kullanıldı. Erime noktaları, Stuart Automatic Melting Point SMP40 tayin cihazı ile belirlendi. Gaz kromatografisi analizleri, Shimadzu 2010 GC Plus cihazına takılı kolon uzunluğu 30m, kolon çapı 0,32 mm, kolon dolgu büyüklüğü 0,25 mm ve sıcaklık aralığı 30°C den 325°C olan HP-5 kolon ile yapıldı. Elementel Analizleri CHNS-932 LECO cihazında İnönü Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında yapıldı. FT-IR Spektrumları, PerkinElmer Spectrum 100 GladiATR cihazında 400-4000 cm⁻¹ aralığında alındı.

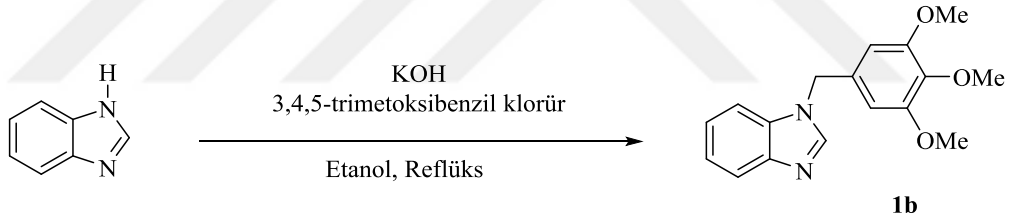
2.1 Benzimidazolyum Tuz Öncüllerinin Sentezi

2.1.1 *N*-(2,4,6-trimetilbenzil)-1*H*-benzo[d]imidazol, 1a



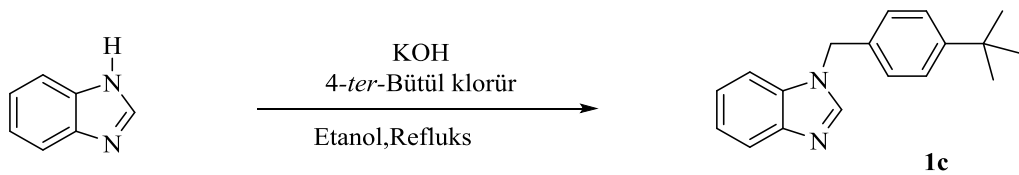
Çift boyunlu bir balonda benzimidazol (5.90 g 5 mmol) 30 mL etanol eklenerek oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Üzerine KOH (3.36 g 6 mmol) 2,4,6-trimetilbenzil klorür (9.28 g 5.5 mmol) eklenip birgün boyunca reflüks edildi. Çöken KCl süzüldü ve etanol vakumda uzaklaştırılıp ürün vakumda damıtılarak saflaştırıldı. Verim %90 (11.89 g) E.n.: 110.1°C.

2.1.2 *N*-(3,4,5-trimetoksibenzil)-1*H*-benzo[d]imidazol, 1b



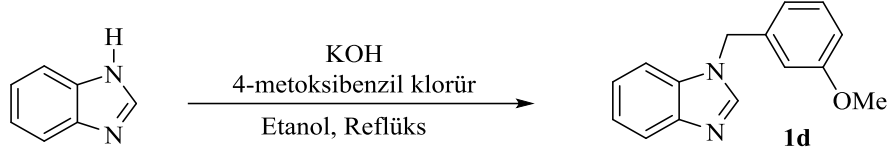
Çift boyunlu bir balonda benzimidazol (5.90 g 5 mmol) 30 mL etanol eklenerek oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Üzerine KOH (3.36 g 6 mmol) 3,4,5-trimetoksibenzil klorür (11.92 g 5.5 mmol) eklenip birgün boyunca reflüks edildi. Çöken KCl süzüldü ve etanol vakumda uzaklaştırılıp ürün vakumda damıtılarak saflaştırıldı. Verim %90 (12.68 g) E.n.: 121.1°C.

2.1.3 *N*-(4-(*ter*-bütil)benzil)-1*H*-benzo[d]imidazol, 1c



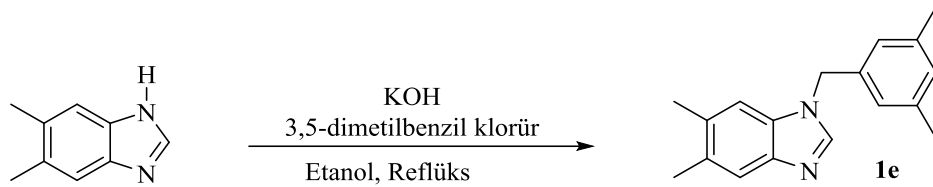
Çift boyunlu bir balonda benzimidazol (5.90 g 5 mmol) 30 mL etanol eklenerek oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Üzerine KOH (3.36 g 6 mmol) 4-ter-bütil klorür (10.05 g 5.5 mmol) eklenip birgün boyunca reflüks edildi. Çöken KCl süzüldü ve etanol vakumda uzaklaştırılıp ürün vakumda damıtılarak saflaştırıldı. Verim %90 (11.68 g) E.n.: 110.°C.

2.1.4 N-(3-metoksibenzil)-1H-benzo[d]imidazol, 1d



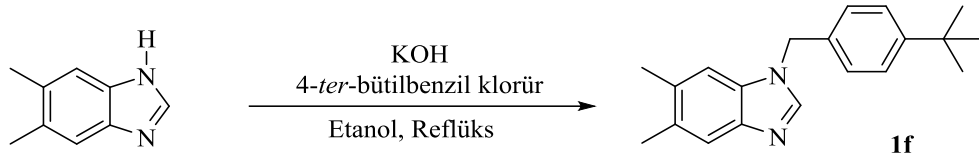
Çift boyunlu bir balonda benzimidazol (5.90 g 5 mmol) 30 mL etanol eklenerek oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Üzerine KOH (3.36 g 6 mmol) 4-metoksibenzil klorür (10.05 g 5.5 mmol) eklenip birgün boyunca reflüks edildi. Çöken KCl süzüldü ve etanol vakumda uzaklaştırılıp ürün vakumda damıtılarak saflaştırıldı. Verim %90 (11.26 g) E.n.: 70.8.°C.

2.1.5 N-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetil-1H-benzo[d]imidazole, 1e



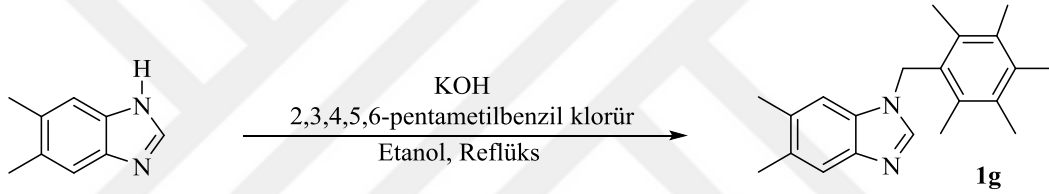
Çift boyunlu bir balonda benzimidazol (5.90 g 5 mmol) 30 mL etanol eklenerek oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Üzerine KOH (3.36 g 6 mmol) 3,5-dimetilbenzil klorür (8.51 g 5.5 mmol) eklenip birgün boyunca reflüks edildi. Çöken KCl süzüldü ve etanol vakumda uzaklaştırılıp ürün vakumda damıtılarak saflaştırıldı. Verim %88 (11.63 g) E.n.: 224.8.°C.

2.1.6 *N*-(4-(*ter*-bütıl)benzil)-5,6-dimetıl-1*H*-benzo[*d*]imidazol, 1f



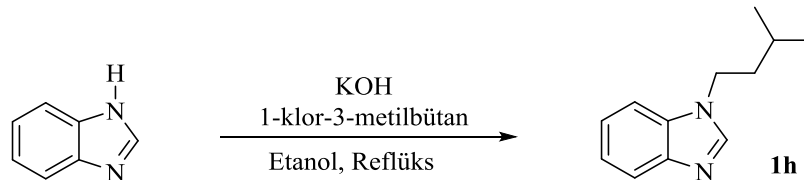
Çift boyunlu bir balonda benzimidazol (5.90 g 5 mmol) 30 mL etanol eklenerek oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Üzerine KOH (3.36 g 6 mmol) 4*ter*-bütılbenzil klorür (10.05 g 5.5 mmol) eklenip birgün boyunca reflüks edildi. Çöken KCl süzüldü ve etanol vakumda uzaklaştırılıp ürün vakumda damıtılarak saflaştırıldı. Verim %93 (13.63 g) E.n.: 225.0.°C.

2.1.7 5,6-dimetıl-*N*-(2,3,4,5,6-pentametılbenzil)-1*H*-benzo[*d*]imidazol, 1g



Çift boyunlu bir balonda benzimidazol (5.90 g 5 mmol) 30 mL etanol eklenerek oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Üzerine KOH (3.36 g 6 mmol) 2,3,4,5,6-pentametılbenzil klorür (10.82 g 5.5 mmol) eklenip birgün boyunca reflüks edildi. Çöken KCl süzüldü ve etanol vakumda uzaklaştırılıp ürün vakumda damıtılarak saflaştırıldı. Verim % 88 (12.3 g) E.n.: 218.5.°C.

2.1.8 *N*-isopentıl-1*H*-benzo[*d*]imidazol, 1h

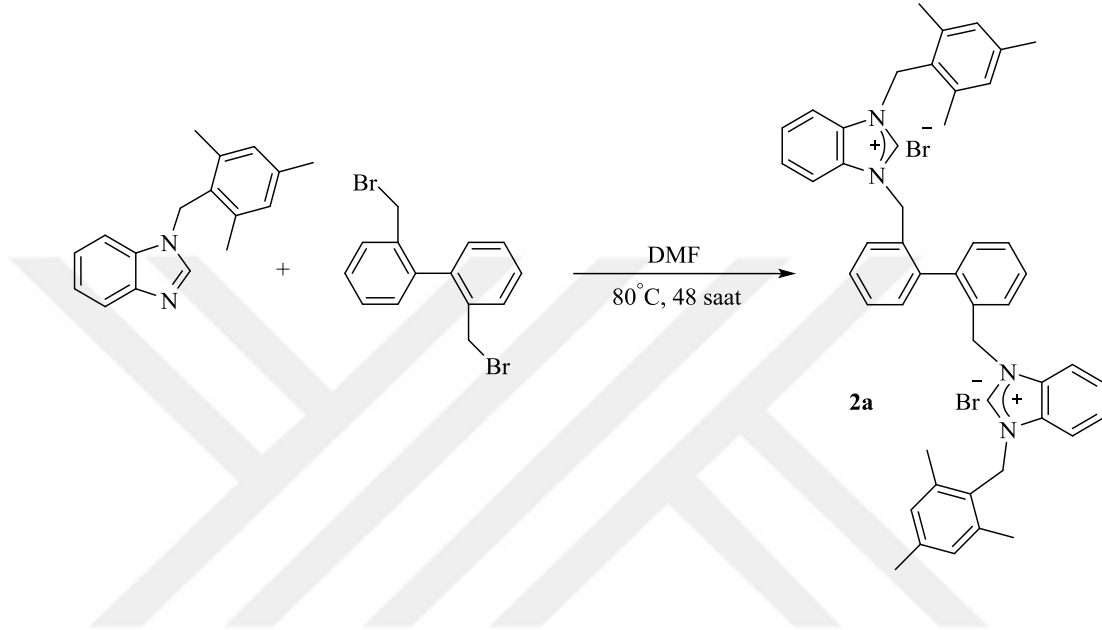


Çift boyunlu bir balonda benzimidazol (5.90 g 5 mmol) 30 mL etanol eklenerek oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Üzerine KOH (3.36 g 6 mmol) 1-klor-3-metilbütan (10.82 g 5.5 mmol) eklenip birgün boyunca reflüks edildi. Çöken KCl

süzüldü ve etanol vakumda uzaklaştırılıp ürün vakumda damıtılarak saflaştırıldı. Verim % 86 (9.3 g) E.n.: 89.6.°C.

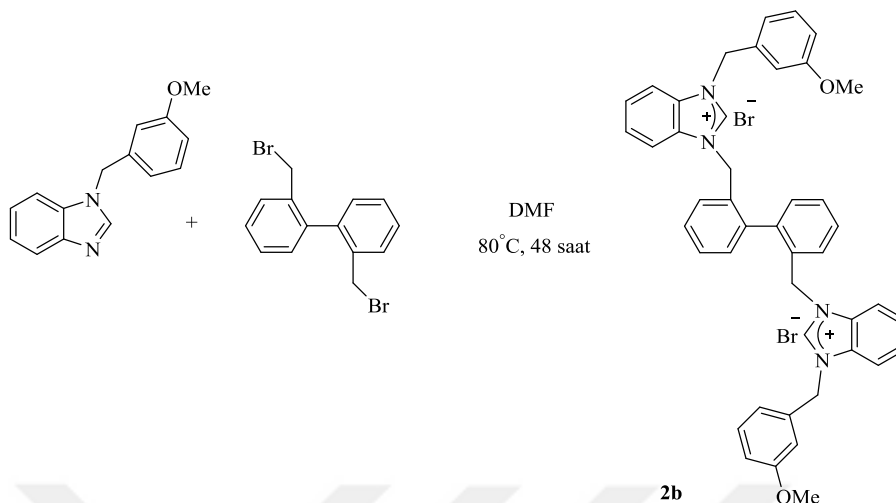
2.2 Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi

2.2.1 1,1-Difenil-2,2-bis((*N*-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum))metil dibromür, 2a



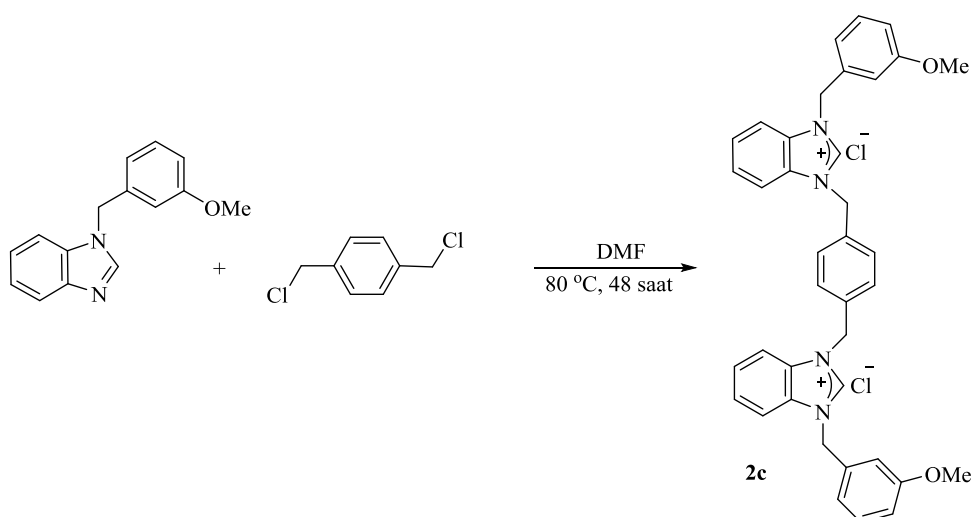
N-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol (0.8 g: 2 mmol) DMF de (3-4 mL) çözüldü ve üstüne 2,2'-bis(bromometil)-1,1'-bifenil (0,54g: 1mmol) ilave edildi. Çözelti 70°C' de iki gün ısıtıldı. Çözeltiye dietil eter (25 mL) eklendiğinde beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim: % 85 (1.12 g), e.n: 271.0 °C, ν_{C-N} :1553.82 cm^{-1} . % Element analizi $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{N}_4$: Hesaplanan: C, 68.57; H, 5.75; N, 6.66. Bulunan: C, 68.65; H, 5.80; N, 6.75.

2.2.2 1,1-Difenil-2,2-bis((*N*-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum))metil dibromür, 2b



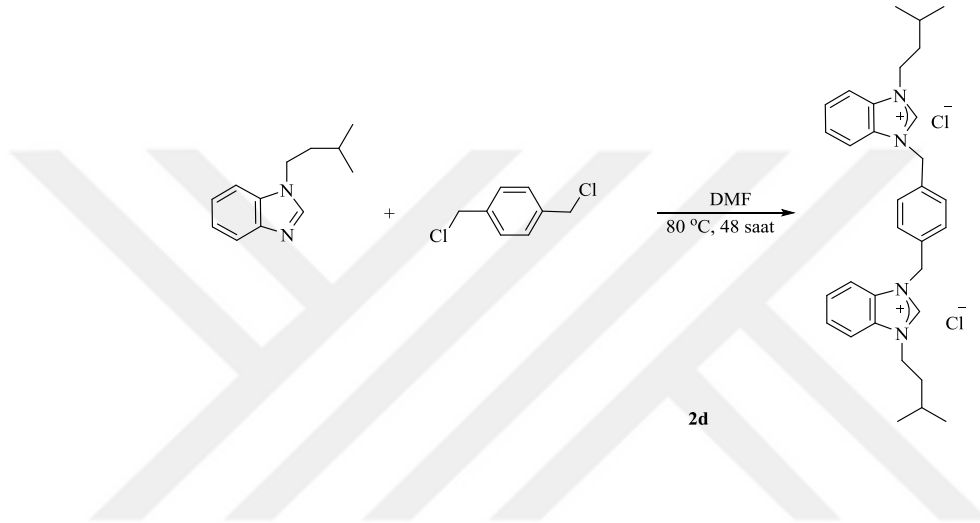
N-(3-metoksibenzil)benzimidazol (0,9 g: 2mmol) DMF de (3-4 mL) çözüldü ve üstüne 2,2'-bis(bromometil)-1,1'-bifenil (0.6g: 1mmol) ilave edildi. Çözelti 70°C' de iki gün ısıtıldı. Çözeltiyeye dietil eter (25 mL) eklendiğinde beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim: % 91 (1.36 g), e.n: 223.8 °C, ν_{C-N} : 1549.02 cm^{-1} . % Element analizi $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{N}_4$: Hesaplanan: C, 64.71; H, 4.94; N, 6.86. Bulunan: C, 64.77; H, 4.99; N, 6.95.

2.2.3 *p*-Ksililbis(*N*-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum) diklorür, 2c



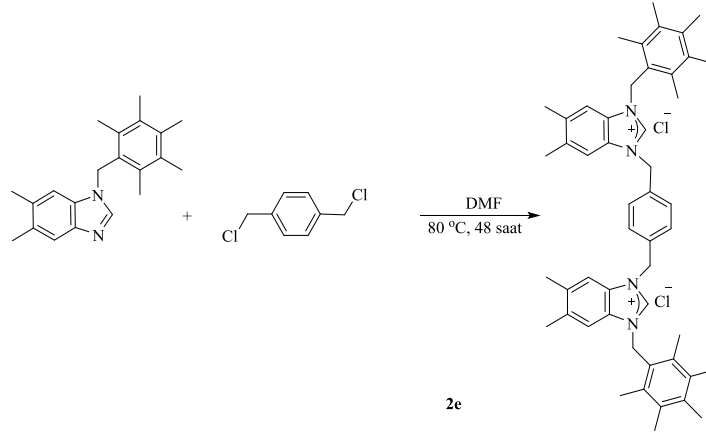
N-(3-metoksibenzil)benzimidazol (1.7 g: 2 mmol) DMF de (3-4 mL) çözüldü ve 1,4-bis(klorometil)benzen (0.6g: 1mmol) ilave edildi. Çözelti 80°C’ de iki gün ısıtıldı. Çözeltiye dietil eter (25 mL) eklendiğinde beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim: % 90 (2.07 g), e.n: 265.5 °C, ν_{C-N} : 1553.72 cm^{-1} % Element analizi $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4$: Hesaplanan: C, 70.04; H, 5.57; N, 8.60. Bulunan: C, 70.10; H, 5.66; N, 8.68.

2.2.4. *p*-Ksililbis(*N*-(1-izopentil)benzimidazolyum) diklorür, 2d



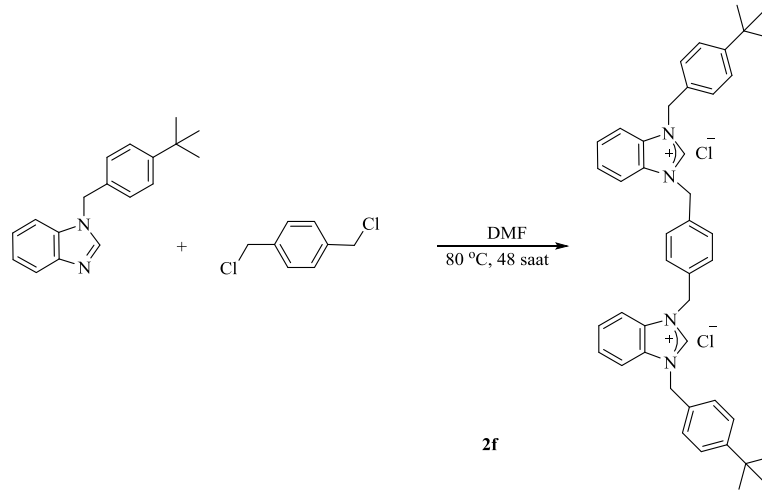
N-izopentilbenzimidazol (1.3 g: 2mmol) DMF de (3-4 mL) çözüldü ve 1,4-bis(klorometil)benzen (0.6g: 1mmol) ilave edildi. Çözelti 80°C’ de iki gün ısıtıldı. Çözeltiye dietil eter (25 mL) eklendiğinde beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim: % 88 (1.67 g), e.n: 282.4°C, ν_{C-N} :1556.18 cm^{-1} % Element analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_4$: Hesaplanan: C, 69.68; H, 7.31; N, 10.16. Bulunan: C, 69.76; H, 7.38; N, 10.25.

2.2.5 *p*-Ksililbis(*N*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum) diklorür, 2e



N-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1.3 g: 2 mmol) DMF de (3-4 mL) çözüldü ve 1,4-bis(klorometil)benzen (0.6g: 1 mmol) ilave edildi. Çözelti 75°C’ de beş gün ısıtıldı. Çözeltiye dietil eter (25 mL) eklendiğinde beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim: % 75 (1.43 g), E.n: 295.7⁰C, ν_{C-N} :1555.79 cm⁻¹ % Element analizi C₅₀H₆₀Cl₂N₄: Hesaplanan: C, 76.22; H, 7.68; N, 7.11. Bulunan: C, 76.29; H, 7.79; N, 7.28.

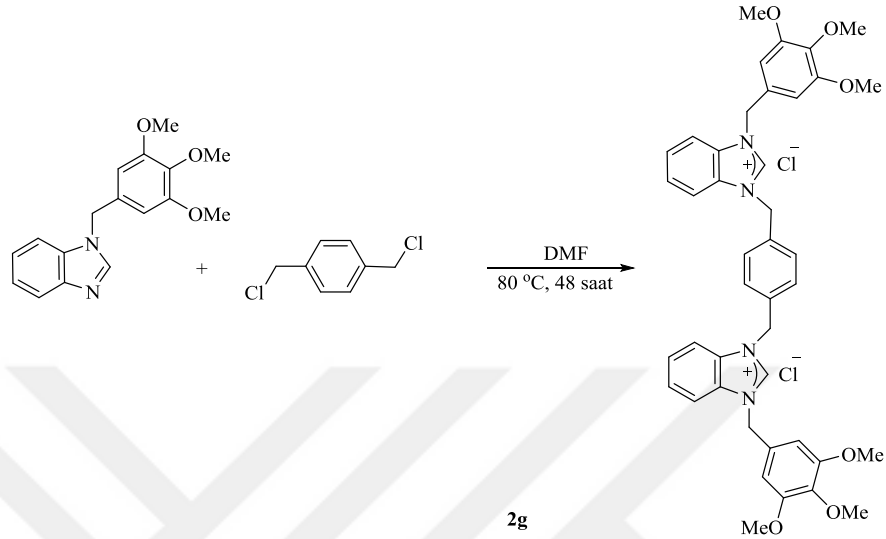
2.2.6 *p*-Ksililbis(*N*-(*ter*-bütilbenzil)benzimidazolyum) diklorür, 2f



N-(4-(*ter*-bütil)benzil)benzimidazol (2 g: 2mmol) DMF de (3-4 mL) çözüldü ve 1,4-bis(klorometil)benzen (0.66 g: 1mmol) ilave edildi. Çözelti 80°C’ de iki gün ısıtıldı. Çözeltiye dietil eter (25 mL) eklendiğinde beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Metanol/dietil eter ile kristallendirildi. Verim: % 78 (2.07 g), E.n: 336.6°C, ν_{C-N} : 1551.80 cm⁻¹ % Element

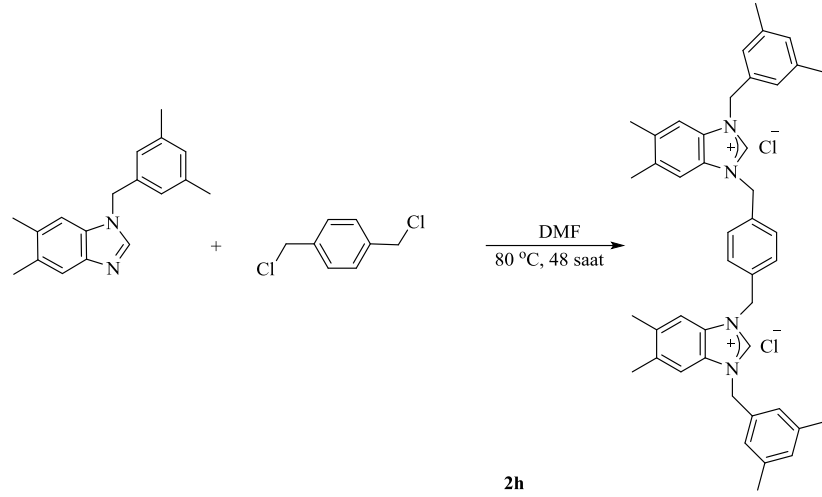
analizi C₄₄H₄₈Cl₂N₄: Hesaplanan: C, 75.09; H, 6.87; N, 7.96. Bulunan: C, 75.16; H, 6.87; N, 8.08.

2.2.7 *p*-Ksililbis(*N*-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum) diklorür, 2g



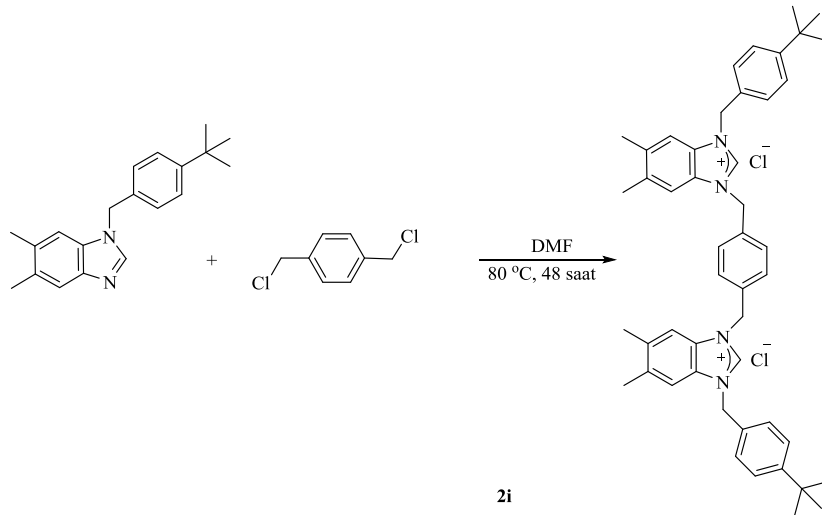
N-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol (1.65 g: 2 mmol) DMF de (3-4 mL) çözüldü ve 1,4-bis(klorometil)benzen (0.57 g: 1 mmol) ilave edildi. Çözelti 80°C’ de iki gün ısıtıldı. Çözeltiy e dietil eter (25 mL) eklendiğinde beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzölüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Kloroform /dietil eter ile kristallendirildi. Verim: % 90 (2 g), E.n: 229.9°C, ν_{C-N} :1560.82 cm⁻¹. % Element analizi C₄₄H₄₈Cl₂N₄: Hesaplanan: C, 65.37; H, 5.75; N, 7.26. Bulunan: C, 65.45; H, 5.84; N, 7.38.

2.2.8 *p*-Ksililbis(*N*-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum) dibromür, 2h



N-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1.5g: 2 mmol) DMF de (3-4 mL) çözüldü ve 1,4-bis(klorometil)benzen (0.53 g: 1 mmol) ilave edildi. Çözelti 80°C’ de iki gün ısıtıldı. Çözeltiye dietil eter (25 mL) eklendiğinde beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Metanol /dietil eter ile kristallendirildi. Verim: % 88 (1.79 g), E.n: 294.2°C, ν_{C-N} : 1557.98 cm^{-1} . % Element analizi $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_4$: Hesaplanan: C, 75.09; H, 6.87; N, 7.96. Bulunan: C, 75.16; H, 6.95; N, 8.06.

2.2.9. *p*-Ksililbis(*N*-(4-*ter*-bütilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum) diklorür, 2i

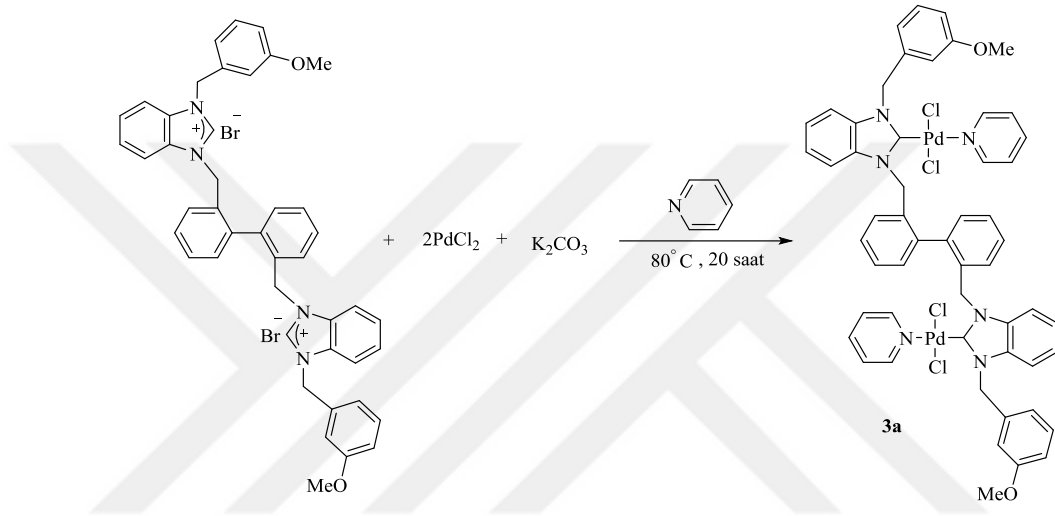


N-(4-(*ter*-bütil)benzil)-5,6-dimetilbenzimidazol (0.84 g: 2 mmol) DMF de (3-4 mL) çözüldü ve 1,4-bis(klorometil)benzen (0.25 g: 1 mmol) ilave edildi. Çözelti 80°C’ de iki gün ısıtıldı. Çözeltiye dietil eter (25 mL) eklendiğinde beyaz katı elde

edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Metanol /dietil eter ile kristallendirildi. Verim: % 88 (0.96 g) E.n: 291,3° C ν_{C-N} : 1560.63 cm^{-1} % Element analizi $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_4$: Hesaplanan: C, 75.87; H, 7.43; N, 7.37. Bulunan: C, 75.96; H, 7.51; N, 7.50.

2.3 Benzimidazol Palladyum Komplekslerinin Sentezi

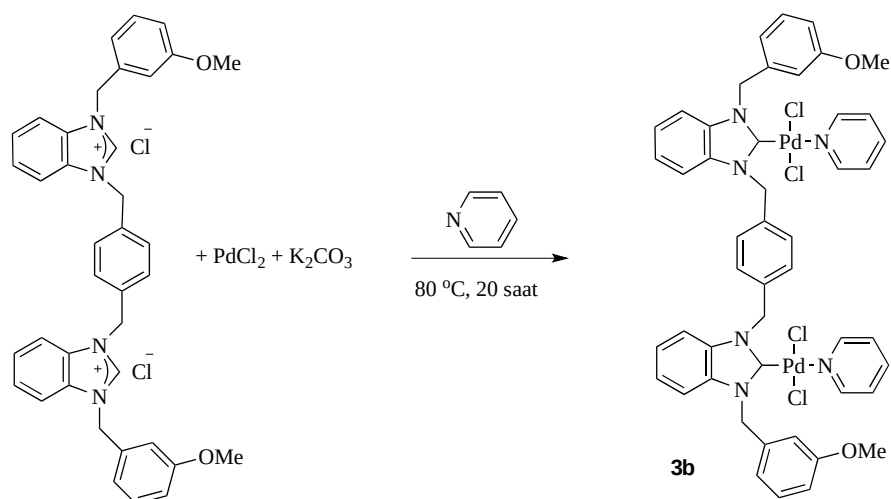
2.3.1 Dikloro[1,1-difenil-2,2-bis((N-(3-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden)dipiridindipalladyum)metil], 3a



Açık havada, **2b** benzimidazol tuzu (0.408 g: 0.5 mmol), PdCl_2 (0.18 g: 1 mmol) ve K_2CO_3 (0.207 g: 3 mmol) üzerine piridin (5 mL) eklendi ve 80°C' de 20 saat ısıtıldı. Daha sonra DCM eklenerek seyreltilen çözelti kısa bir silika kolon üzerinden geçirilerek süzüldü. DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı hekzan ve dietileter ile yıkanarak kurutuldu (2x10 mL). Katı DCM/Dietil eter ile kristallendirildi (1:1 v:v). Verim: % 86 (0.503 g), E.n: 257.5°C ν_{C2-N} : 1411.99 cm^{-1} . % Element analizi $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{Pd}_2$: Hesaplanan: C, 55.55; H, 4.14; N, 7.20. Bulunan: C, 55.68; H, 4.19; N, 7.32.

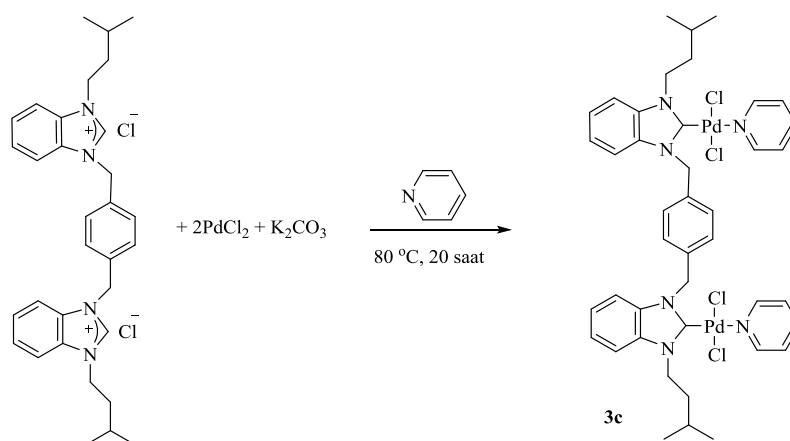
HRMS (ESI+) m/z $[\text{M}+2\text{Na}+\text{H}]^+$ Hesaplanan $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_2\text{Pd}_2\text{Na}_2 + \text{H}$: 1141.1159; Bulunan 1141.2774.

2.3.2 Dikloro[p-ksililbis(N-(3-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden)dipiridindipalladyum], 3b



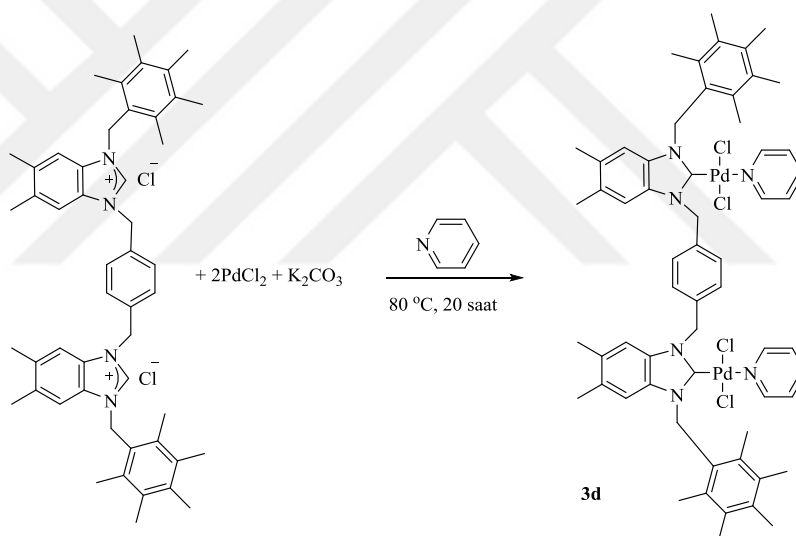
Açık havada, **2c** benzimidazol tuzu (0.326 g: 0.5 mmol), PdCl₂ (0.18 g: 1 mmol) ve K₂CO₃ (0.207 g: 3 mmol) üzerine piridin (5 mL) eklendi ve 80°C’ de 20 saat ısıtıldı. Daha sonra DCM eklenerek seyreltilen çözelti kısa bir silika kolon üzerinden geçirilerek süzüldü. DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı hekzan ve dietileter ile yıkanarak kurutuldu (2x10 mL). Katı kloroformda çok az çözündü fakat çözünmeyen katı kısım alındı. Verim: % 92 (0.498 g), E.n: 281.4°C $\nu_{\text{C2-N}}$: 1409.98 cm⁻¹. % Element analizi C₄₈H₄₄Cl₄N₆O₂Pd₂: Hesaplanan: C, 52.82; H, 4.06; N, 7.70. Bulunan: C, 52.90; H, 4.18; N, 7.81. HRMS (ESI-) m/z [M+Na] Hesaplanan C₄₈H₄₄N₆O₂Pd₂ClNa: 1005.1198; bulunan 1005.1563.

2.3.3 Dikloro[*p*-ksililbis(*N*-(1-izopentil)benzimidazol-2-iliden)dipiridindipalladyum], **3c**



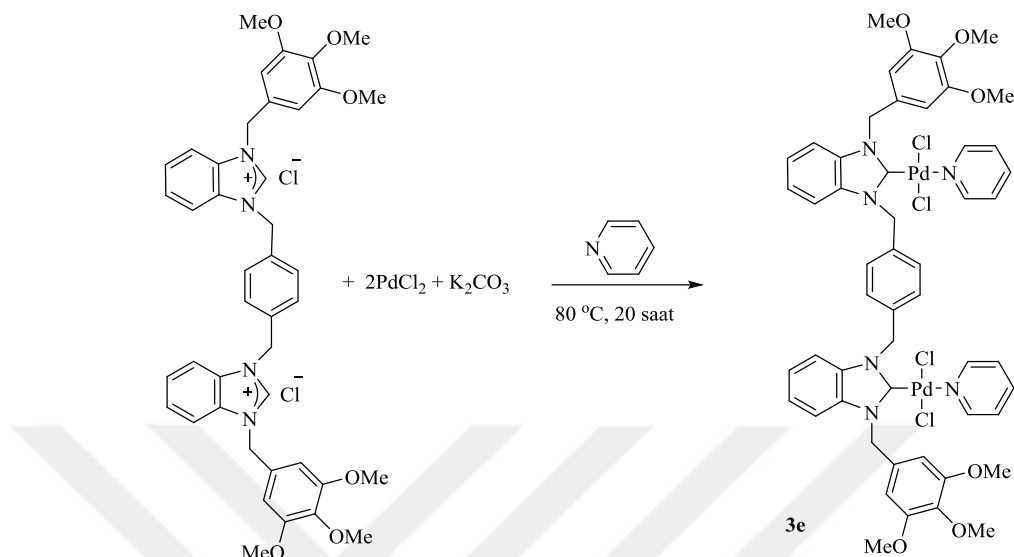
Açık havada, **2d** benzimidazol tuzu (0.276 g: 0.5 mmol), PdCl₂ (0.18 g: 1 mmol) ve K₂CO₃ (0.207 g: 3 mmol) üzerine piridin (5 mL) eklendi ve 80°C' de 20 saat ısıtıldı. Daha sonra DCM eklenerek seyreltilen çözelti kısa bir silika kolon üzerinden geçirilerek süzüldü. DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı hekzan ve dietileter ile yıkanarak kurutuldu (2x10 mL). Katı DCM/Dietil eter ile kristallendirildi (1:1 v:v). Verim: % 95 (0.433 g), E.n: 278.8 °C. ν_{C2-N} : 1413.33 cm⁻¹. % Element analizi C₄₂H₄₈Cl₄N₆Pd₂: Hesaplanan: C, 50.88; H, 4.88; N, 8.48. Bulunan: C, 50.97; H, 5.02; N, 8.64. HRMS (ESI+) m/z [M+Na+K] Hesaplanan C₄₂H₄₈N₆Pd₂Cl₂NaK: 982.0926; bulunan 982.7490.

2.3.4 Dikloro[p-ksililbis(N-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden) dipiridindipalladyum], **3d**



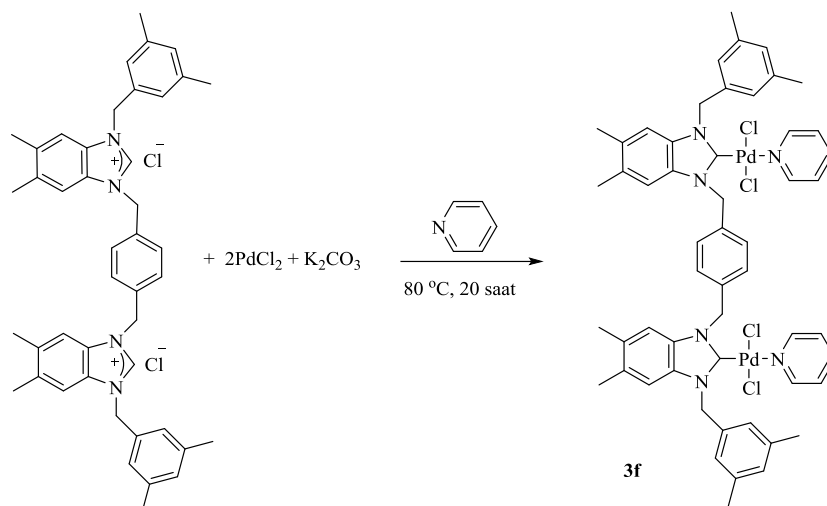
Açık havada, **2e** benzimidazol tuzu (0.400 g: 0.5 mmol), PdCl₂ (0.18 g: 1 mmol) ve K₂CO₃ (0.207 g: 3 mmol) üzerine piridin (5 mL) eklendi ve 80°C' de 20 saat ısıtıldı. Daha sonra DCM eklenerek seyreltilen çözelti kısa bir silika kolon üzerinden geçirilerek süzüldü. DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı hekzan ve dietileter ile yıkanarak kurutuldu (2x10 mL). Katı DCM/Dietil eter ile kristallendirildi (1:1 v:v). Verim: % 85 (0.493 g), E.n: 268.2 °C. ν_{C2-N} : 1404.59 cm⁻¹. % Element analizi C₆₀H₆₈Cl₄N₆Pd₂: Hesaplanan: C, 58.69; H, 5.58; N, 6.84. Bulunan: C, 58.55; H, 5.77; N, 6.88. HRMS (ESI+) m/z [M+2Na+2H]⁺ Hesaplanan C₆₀H₆₈N₆Pd₂Br₄Na₂+2H: 1454.0261; bulunan 1454.4184.

2.3.5 Dikloro[*p*-ksililbis(*N*-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden) dipiridindipalladyum], 3e



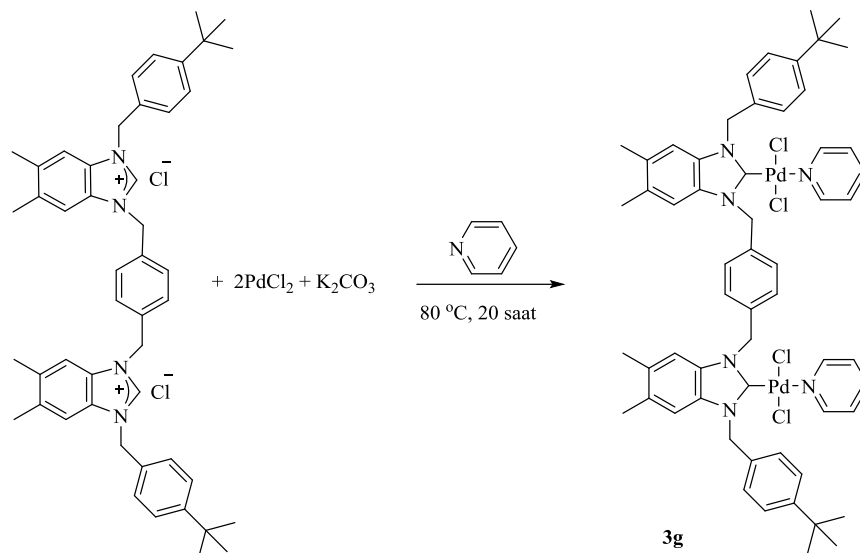
Açık havada, **2g** benzimidazol tuzu (0.386 g: 0.5 mmol), PdCl_2 (0.18 g: 1 mmol) ve K_2CO_3 (0.207 g: 3 mmol) üzerine piridin (5 mL) eklendi ve 80°C ' de 20 saat ısıtıldı. Daha sonra DCM eklenerek seyreltilen çözelti kısa bir silika kolon üzerinden geçirilerek süzüldü. DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı hekzan ve dietileter ile yıkanarak kurutuldu (2x10 mL). Katı DCM/Dietil eter ile kristallendirildi (1:1 v:v). Verim: % 91 (0.484 g), E.n: 255.8°C . $\nu_{\text{C2-N}}$: 1407.67 cm^{-1} . % Element analizi $\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_6\text{Pd}_2$: Hesaplanan: C, 51.55; H, 4.33; N, 6.94. Bulunan: C, 51.67; H, 4.44; N, 7.04. HRMS (ESI-) m/z $[\text{M}-\text{H}]$ Hesaplanan $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Pd}_2\text{Cl}_2-\text{H}$: 979.0072; bulunan 979.0473.

2.3.6 Dikloro[*p*-ksililbis(*N*-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden) dipiridindipalladyum], 3f



Açık havada, **2h** benzimidazol tuzu (0.352 g: 0.5 mmol), PdCl₂ (0.18 g: 1 mmol) ve K₂CO₃ (0.207 g: 3 mmol) üzerine piridin (5 mL) eklendi ve 80°C’ de 20 saat ısıtıldı. Daha sonra DCM eklenerek seyreltilen çözelti kısa bir silika kolon üzerinden geçirilerek süzüldü. DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı hekzan ve dietileter ile yıkanarak kurutuldu (2x10 mL). Katı DCM/Dietil eter ile kristallendirildi (1:1 v:v). Verim: % 95 (0.433 g), E.n: 278.8 °C. $\nu_{\text{C2-N}}$: 1406.36 cm⁻¹. % Element analizi C₅₂H₅₆Cl₄N₆Pd₂: Hesaplanan: C, 56.71; H, 4.94; N, 7.35. Bulunan: C, 56.79; H, 5.11; N, 7.54. HRMS (ESI+) m/z [M+K+H]⁺ Hesaplanan C₅₄H₅₆N₆Pd₂Br₂K + H: 1198.0718; bulunan 1198.0635.

2.3.7 Dikloro[p-ksililbis(*N*-(4-ter-bütilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden) dipiridindipalladyum], **3g**

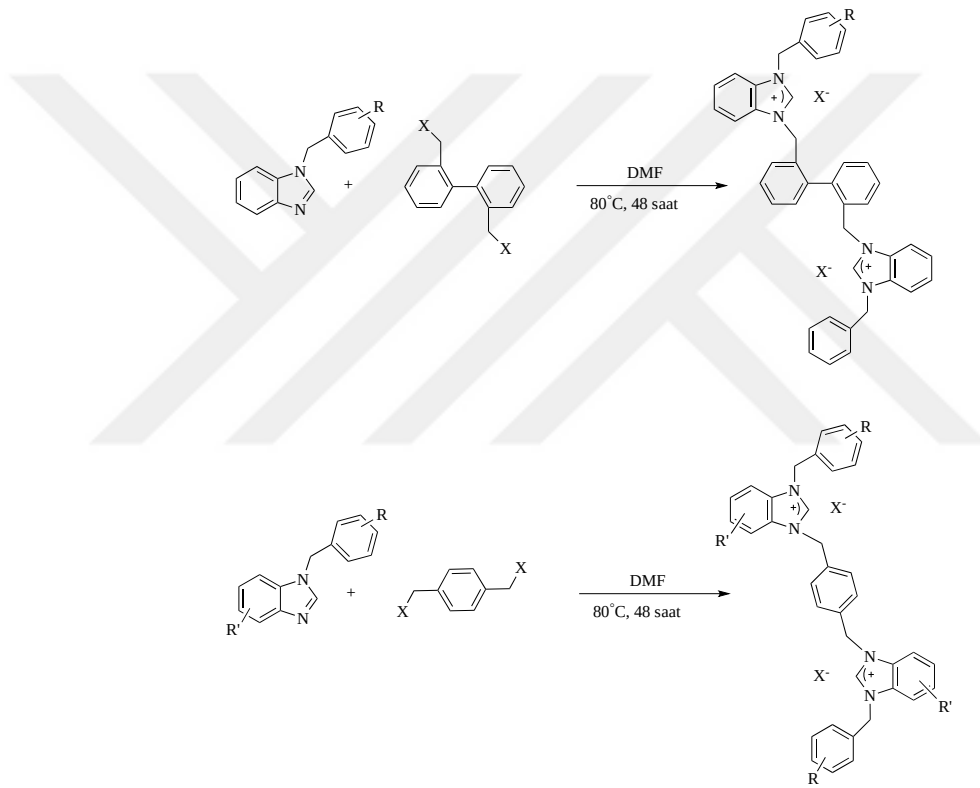


Açık havada, **2i** benzimidazol tuzu (0.360 g. 0.05 mmol), PdCl₂ (0.18 g: 1 mmol) ve K₂CO₃ (0.207 g: 3 mmol) üzerine piridin (5 mL) eklendi ve 80°C’ de 20 saat ısıtıldı. Daha sonra DCM eklenerek seyreltilen çözelti kısa bir silika kolon üzerinden geçirilerek süzüldü. DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı hekzan ve dietileter ile yıkanarak kurutuldu (2x10 mL). Katı DCM/Dietil eter ile kristallendirildi (1:1 v:v). Verim: % 80 (0.426 g), E.n: 236.7 °C. $\nu_{\text{C2-N}}$: 1408.51 cm⁻¹. % Element analizi C₅₄H₅₈Cl₄N₆Pd₂: Hesaplanan: C, 58.06; H, 5.38; N, 7.00. Bulunan: C, 58.14; H, 5.50; N, 7.14. HRMS (ESI+) m/z [M+2H]⁺ Hesaplanan C₅₈H₆₄N₆Pd₂Cl₂ + 2H: 1128.2643; bulunan 1128.1378.

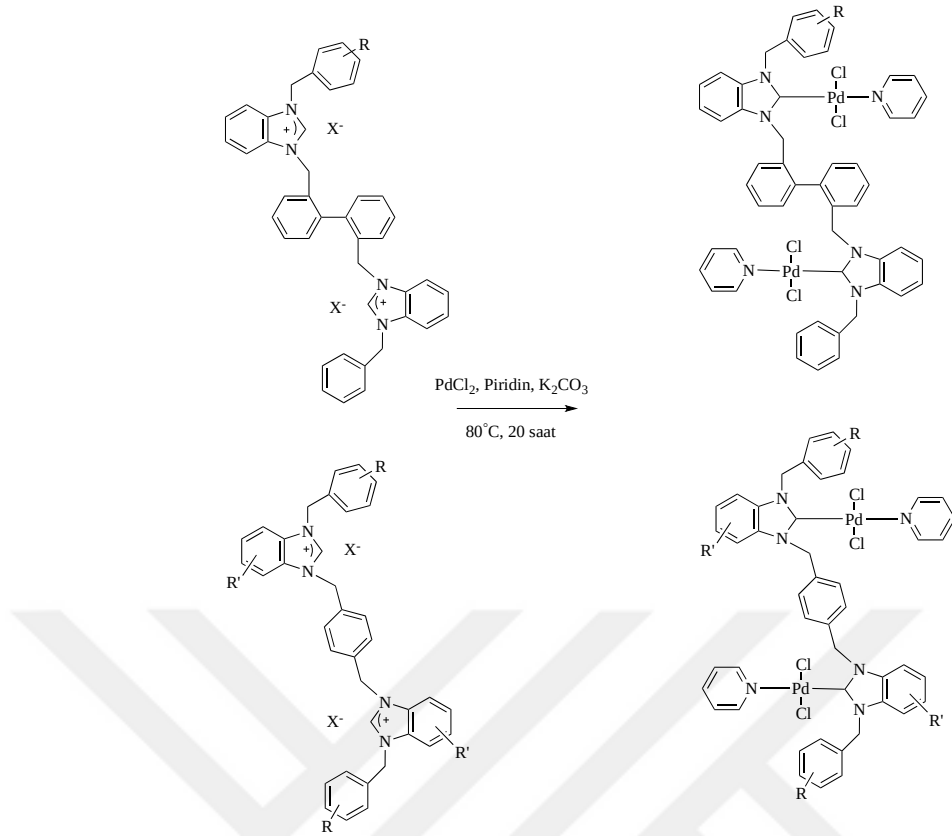
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR

Bu tez kapsamında birinci bölümde *N*-heterosiklik karbenler ve uygulama alanları ile ilgili genel bilgi verilmiştir. Tez kapsamında birinci bölümde de bahsedilen C-C bağ oluşum reaksiyonlarında kullanılmak üzere değişik R grubu taşıyan ditopik NHC öncülleri ve bu öncüllerin çift metal merkezi içeren palladyum kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen ditopik NHC öncülleri (LHX) ve bu öncüllerin iki metal merkezli Pd-PEPSSI kompleksleri şema 3.1 ve şema 3.2’ de özetlenmiştir.



Şema 3.1 Sentezlenen ditopik NHC öncüllerinin (LHX) genel gösterimi.



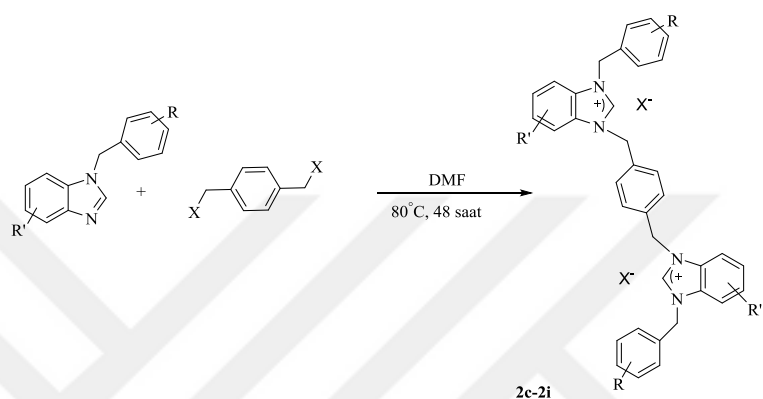
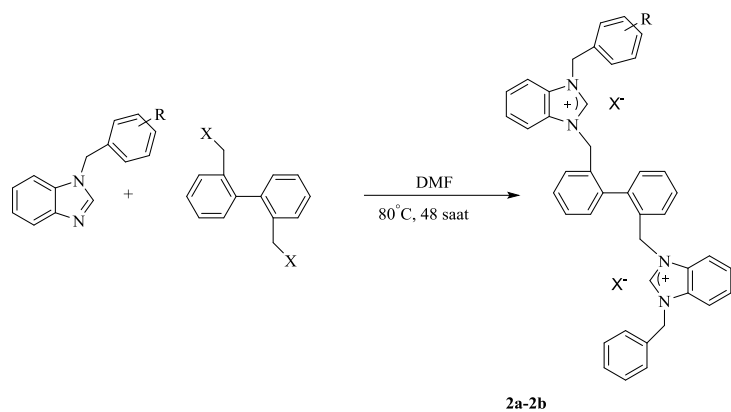
Şema 3.2 İki metal merkezli Pd-PEPPSI komplekslerinin genel gösterimi.

Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir.

- i) Ditopik NHC öncüllerinin (LHX) sentezi
- ii) Ditopik NHC öncüllerinin iki metal merkezli Pd-PEPPSI komplekslerinin sentezi
- iii) İki metal merkezli Pd-PEPPSI komplekslerinin Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck ve Sonogashira türü C-C bağ oluşum reaksiyonlarındaki katalitik özelliklerinin incelenmesi.

3.1. Ditopik NHC öncüllerinin (LHX) Sentezi

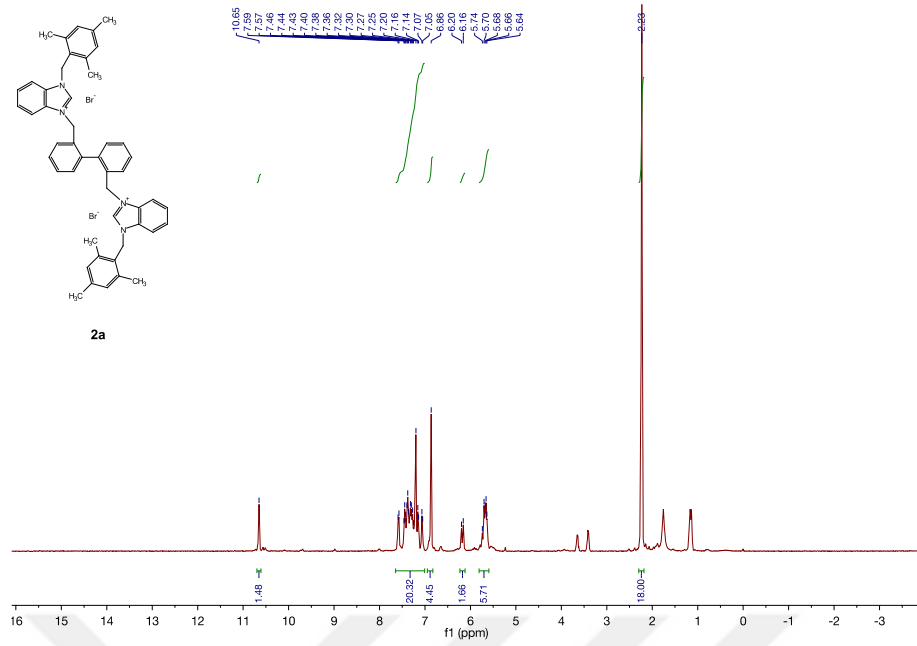
N-Alkil benzimidazol (2.1 mmol), 2,2-Bis(brommetil)-1,1-difenil veya α,α' -dikloro *p*-ksilen (1 mmol) 10 mL DMF içerisinde 80°C de 48 saat karıştırıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra oluşan ürün saflaştırıldı ve böylece benzimidazol tuzları sentezlendi (**2a-i**). Sentezlenen ditopik NHC öncüllerinin genel sentez yöntemi aşağıda şema 3-1'de gösterilmiştir.



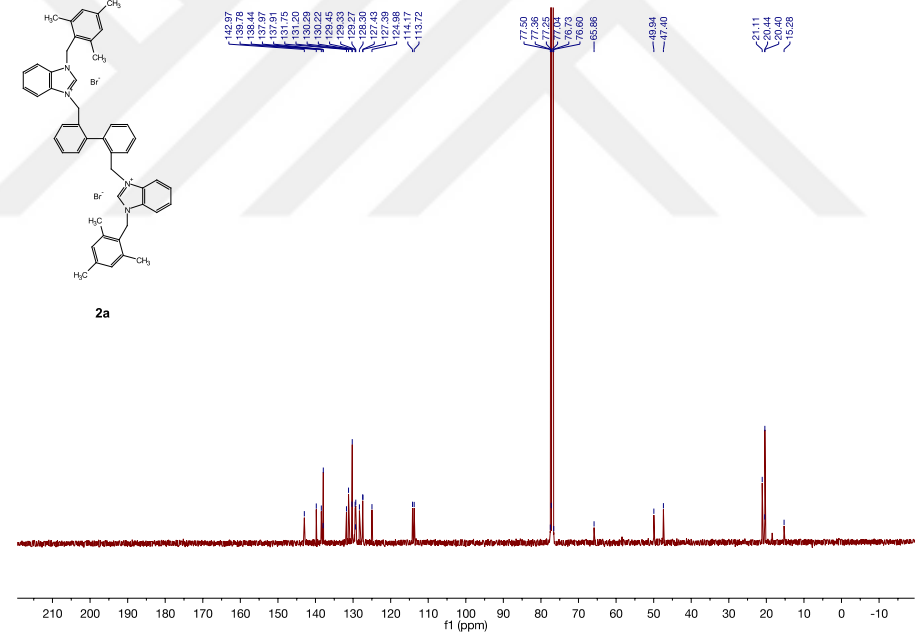
2a	R = CH ₂ (C ₆ H(CH ₃) ₃) -2,4,6	
2b	R = CH ₂ (C ₆ H ₄ (OCH ₃)) -3	
2c	R = CH ₂ (C ₆ H ₄ (OCH ₃)) -3	
2d	R = CH ₂ (1-izopentil)	
2e	R = CH ₂ (C ₆ (CH ₃) ₅) -2,3,4,5,6	R' = (CH ₃) ₂ -5,6
2f	R = CH ₂ (C ₆ H ₄ (-ter-bütıl) -4	
2g	R = CH ₂ (C ₆ (OCH ₃) ₃) -3,4,5	
2h	R = CH ₂ (C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂) -3,5	R' = (CH ₃) ₂ -5,6
2i	R = CH ₂ (C ₆ H ₄ (-ter-bütıl) -4	R' = (CH ₃) ₂ -5,6

Şema 3.1 Sentezlenen ditopik NHC (LHX) öncülleri.

Sentezlenen ditopik NHC öncüllerine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları şekil 3-1 ile şekil 3-18' de verilmiştir.

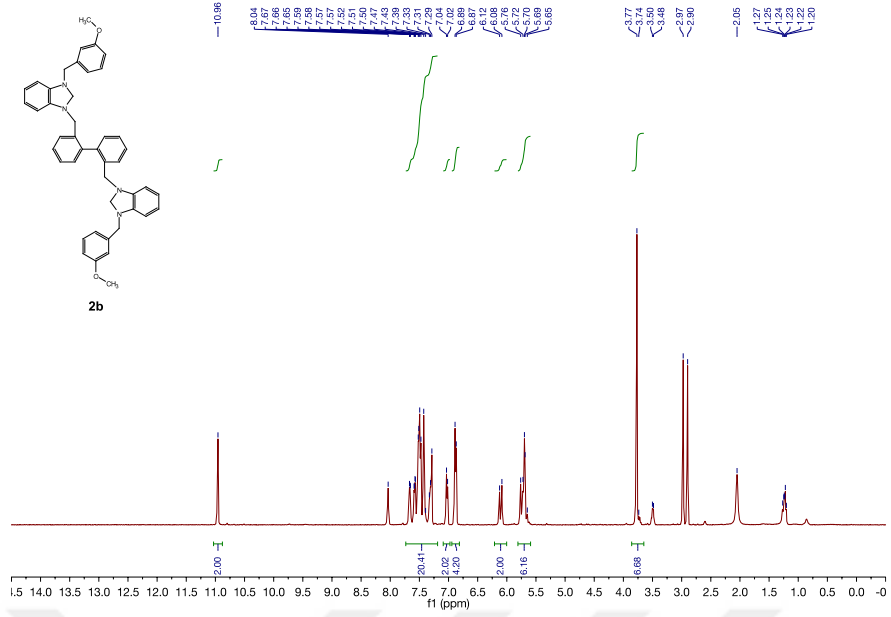


Şekil 3.1 2a Tuzunun ^1H NMR spektrumu.

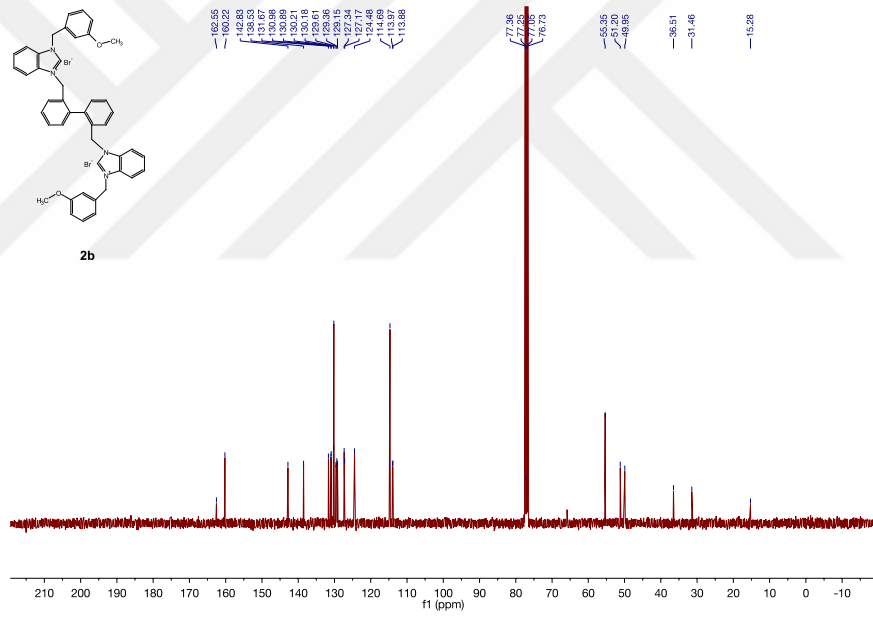


Şekil 3.2 2a Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 10.65 (s, 2H, NCHN), 7.59-7.05 (m, 16H, C_6H_4 ve C_{12}H_8), 6.86 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6), 6.20 ve 5.70 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 2.23 (s, 18H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 142.8 (NC_2N), 139.8, 138.4, 137.8, 137.9, 131.7, 131.2, 130.3, 130.2, 129.4, 129.3, 129.2, 128.3, 127.4, 125.0, 114.1, 113.7 (C, Aromatik gruplar), 49.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 47.2 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6), 21.1 ve 20.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6).

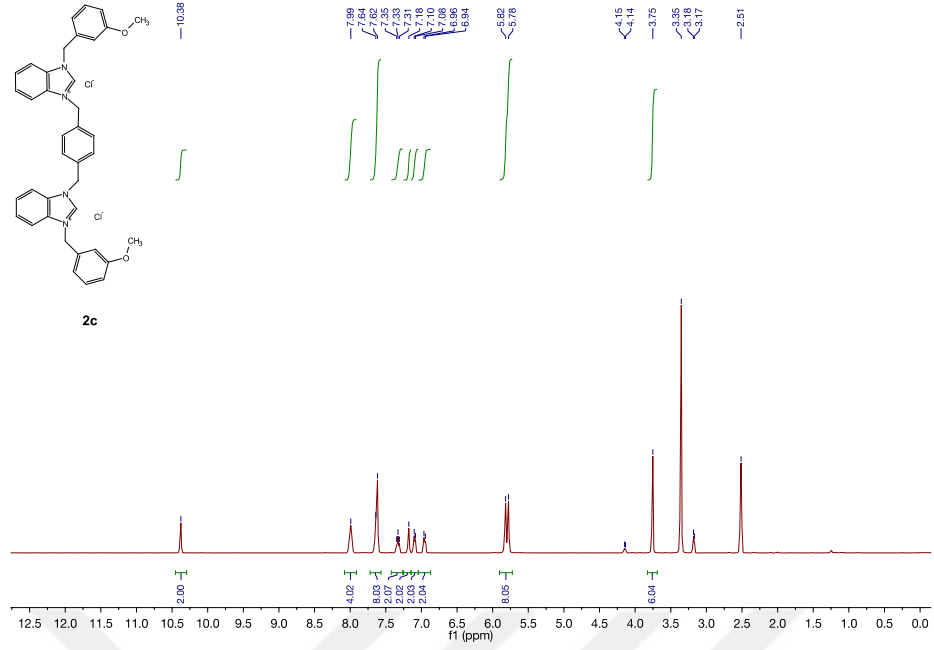


Şekil 3.3 2b Tuzunun ^1H NMR spektrumu.

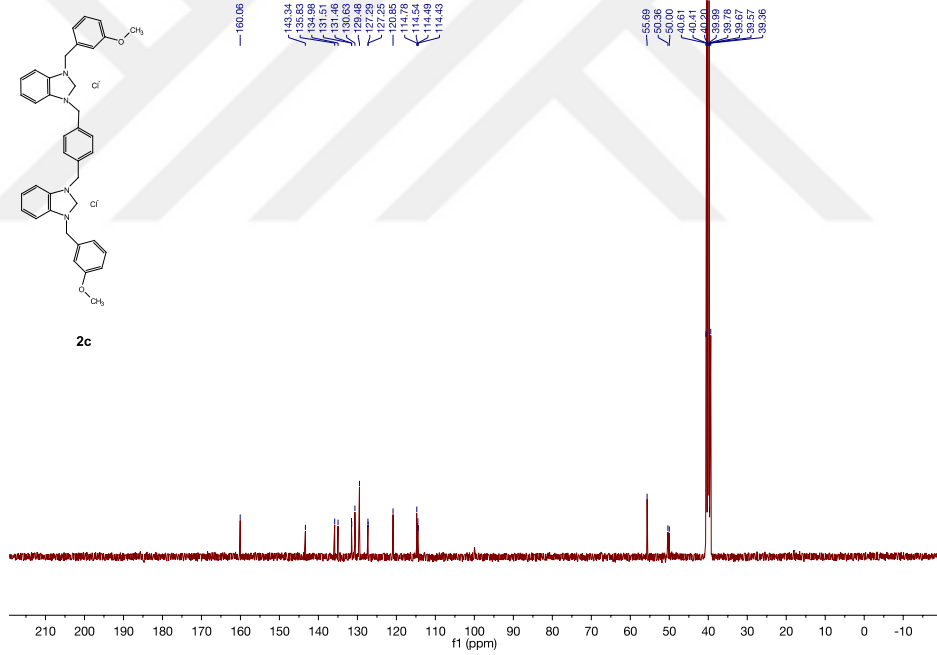


Şekil 3.4 2b Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 10.96 (s, 2H, NCHN), 7.67-6.86 (m, 24H, C_6H_4 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 ve C_{12}H_8), 6.10 ve 5.70 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 3.76 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -3). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 160.2 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3), (142.8 (NC₂N), 138.5, 131.6, 131.0, 130.9, 130.2, 130.1, 129.6, 129.3, 129.1, 127.3, 127.2, 124.5, 114.7, 113.9 (C, Aromatik gruplar), 55.3 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -3), 51.2 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 49.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)$ -3).

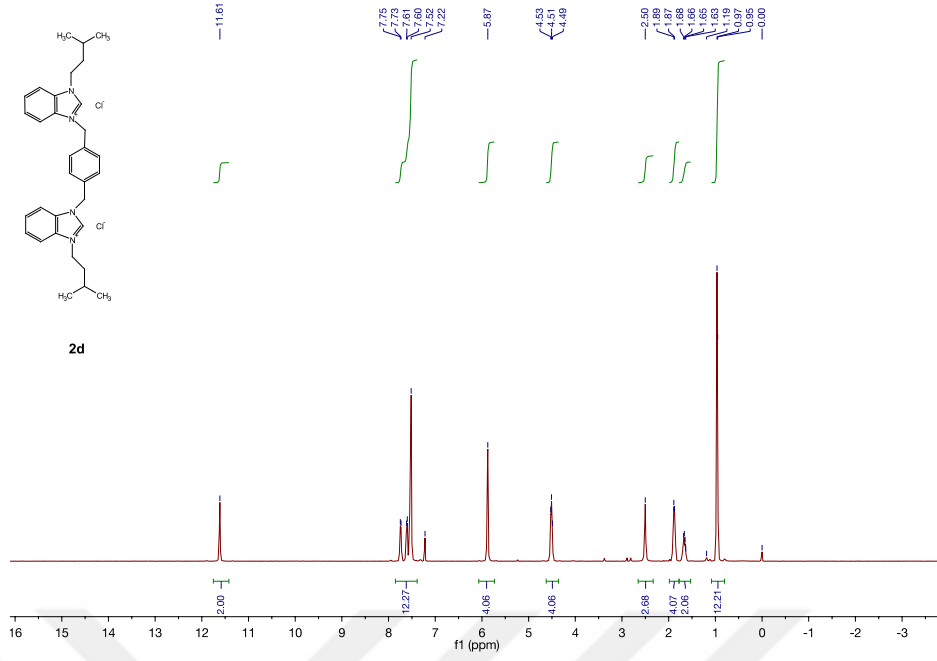


Şekil 3.5 2c Tuzunun ^1H NMR spektrumu.

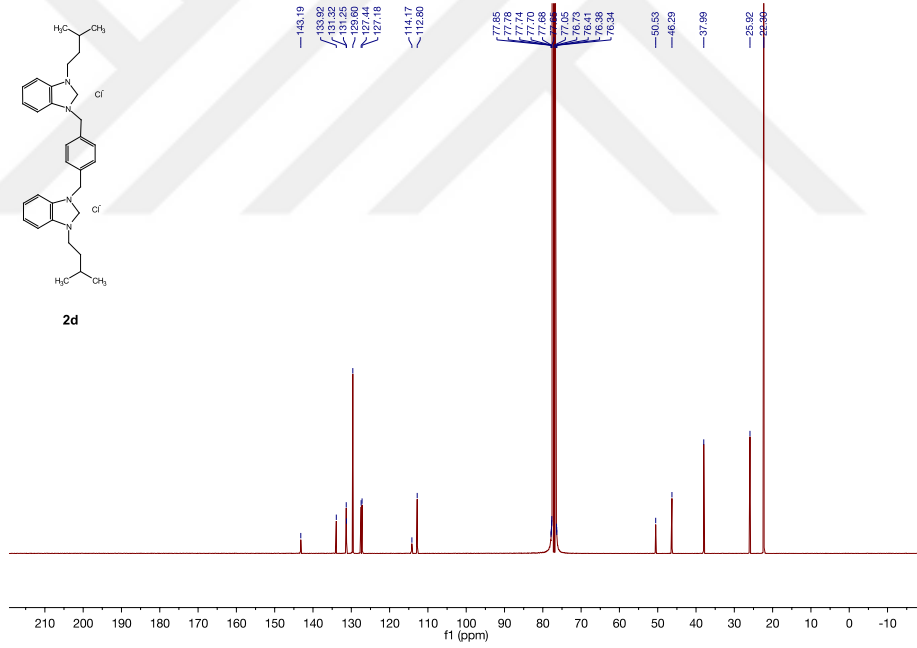


Şekil 3.6 2c Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu.

^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ 10.38 (s, 2H, NCHN), 7.99 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 7.62 (m, 8H, C_6H_4), 7.35-6.94 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3), 5.82 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 5.78 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3), 3.75 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO): δ 160.0 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3), 143.3 (NC_2N), 135.8, 135.0, 131.5, 131.4, 130.6, 129.5, 127.3, 127.2, 120.8, 114.7, 114.5, 114.4 (C, Aromatik gruplar), 55.7 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3), 50.3 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 50.0 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3).



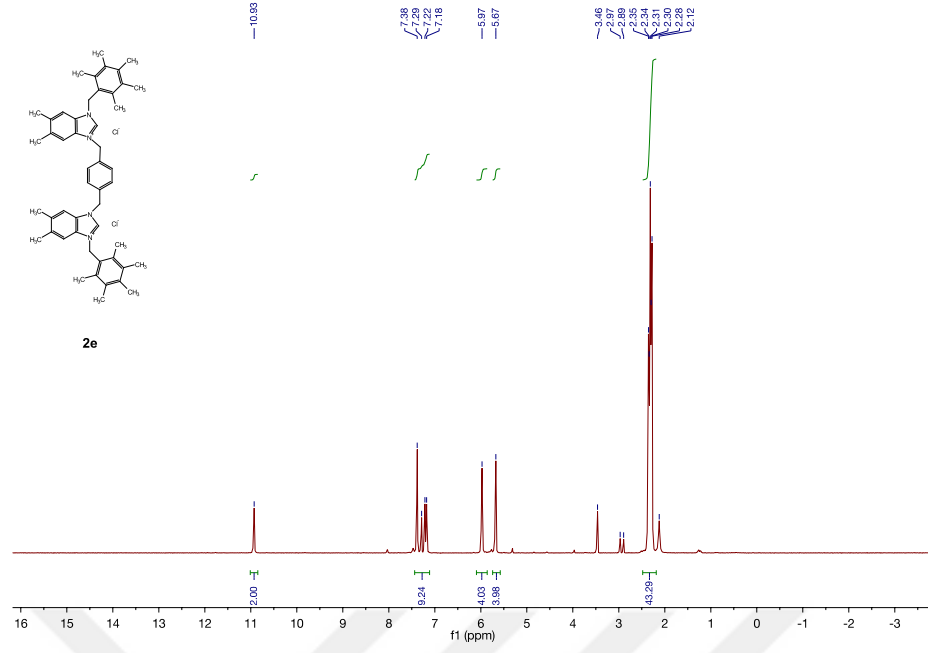
Şekil 3.7 2d Tuzunun ^1H NMR spektrumu.



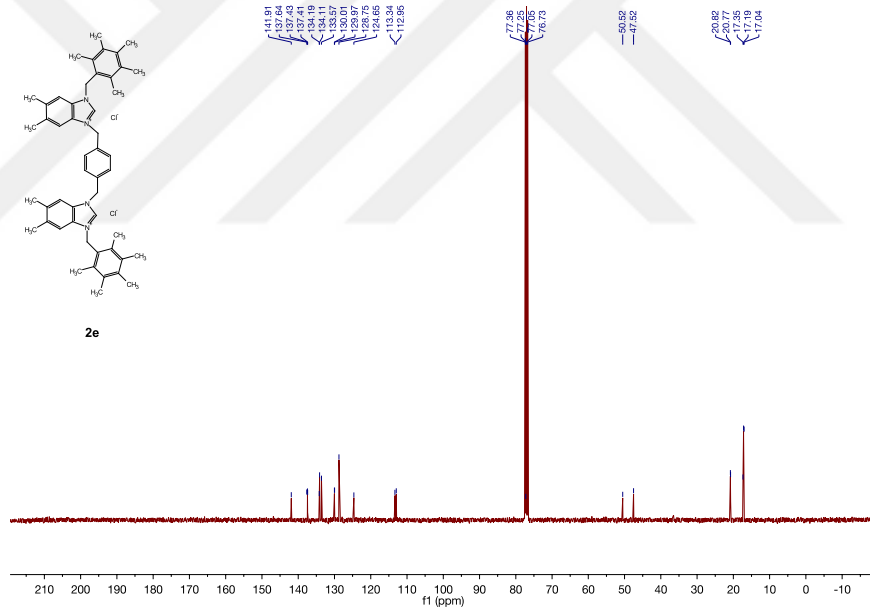
Şekil 3.8 2d Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 11.61 (s, 2H, NCHN), 7.75-7.52 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ve C_6H_4), 5.87 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 4.51 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.87 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.66 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (d, 12H, $J = 4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 143.2 (NC_2N), 133.9, 131.3, 131.2, 129.6, 127.4, 127.2, 114.2, 112.8 (C, Aromatik gruplar), 50.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 46.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 38.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

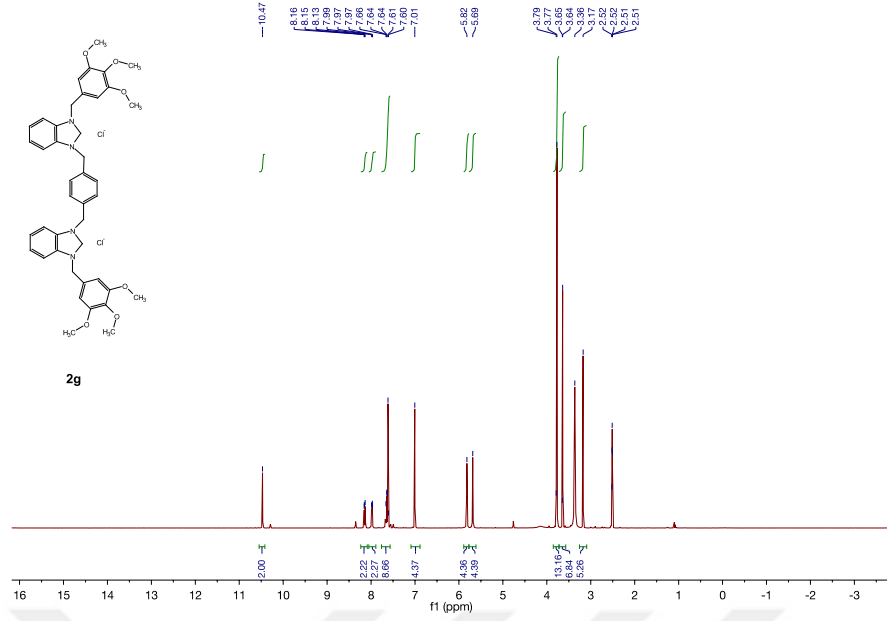


Şekil 3.9 2e Tuzunun ^1H NMR spektrumu.

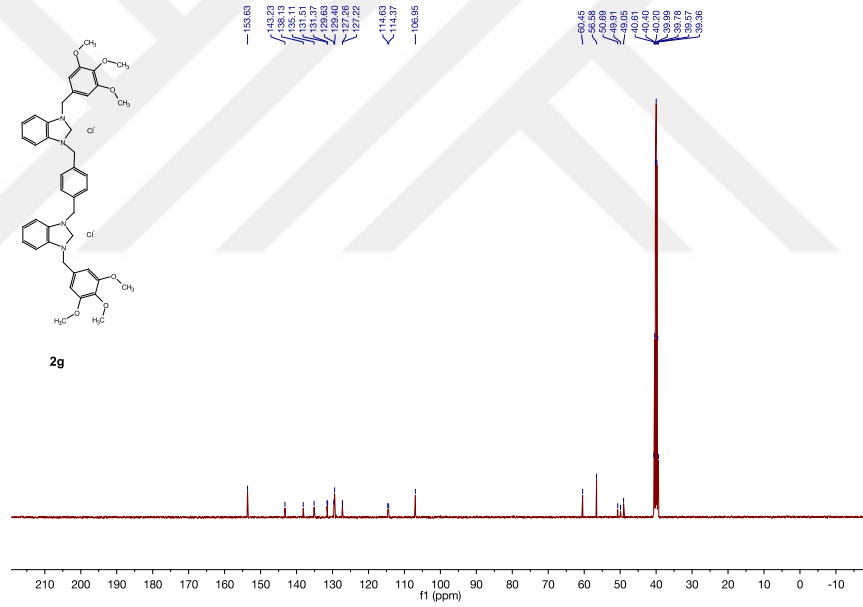


Şekil 3.10 2e Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 10.93 (s, 2H, NCHN), 7.38 (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ -5,6), 7.20 (d, 4H, $J= 16$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 5.97 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -2,3,4,5,6), 5.67 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 2.30 (m, 42H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ -5,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -2,3,4,5,6). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 141.9 (NC₂N), 137.6, 137.4, 134.2, 134.1, 133.5, 130.0, 129.9, 128.7, 124.6, 113.3, 112.9 (C, Aromatik gruplar), 50.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 47.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -2,3,4,5,6), 20.8 ($\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ -5,6), 17.3, 17.2, 17.1 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -2,3,4,5,6).

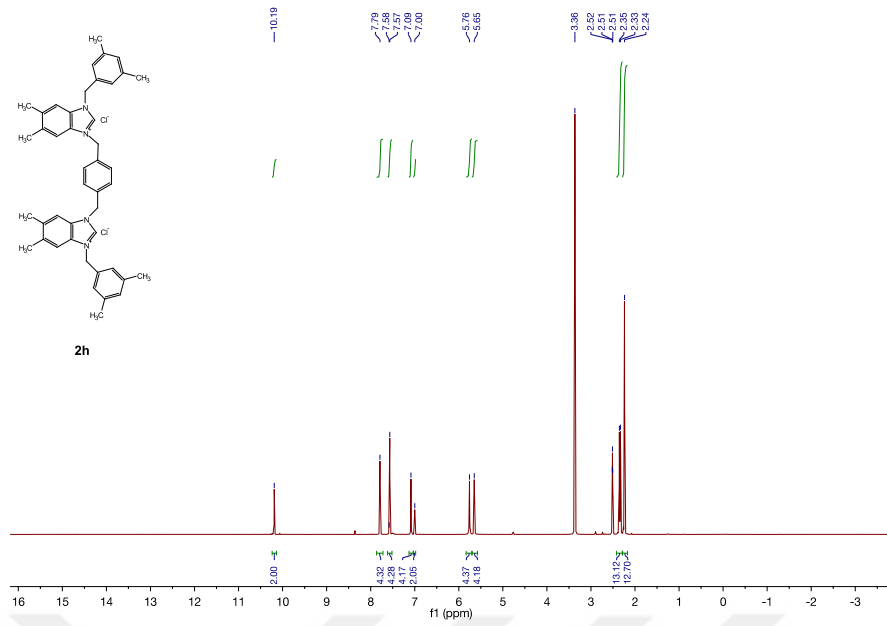


Şekil 3.13 2g Tuzunun ^1H NMR spektrumu.

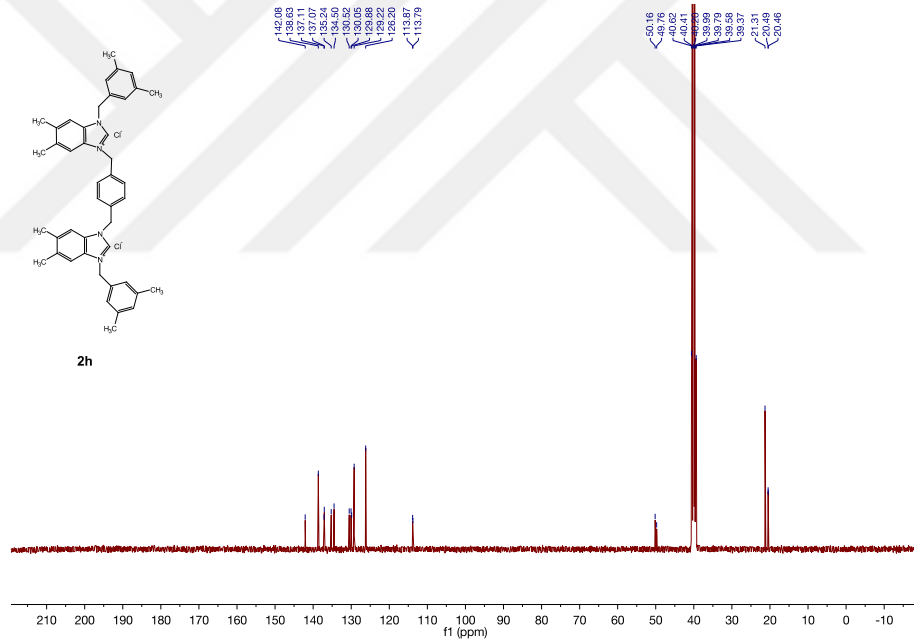


Şekil 3.14 2g Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu.

^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ 10.47 (s, 2H, NCHN), 8.15 ve 7.98 (dd, 4H, $J=8$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 7.68-7.61 (m, 8H, C_6H_4), 7.01 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$, 3,4,5), 5.82 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 5.69 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$, 3,4,5), 3.77 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$, 3,5), 3.65 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$, 4). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO): δ 153.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$, 3,5), 143.2 (NC_2N), 138.1, 135.1, 131.5, 131.3, 129.6, 129.4, 127.2, 114.6, 114.4, 106.9 (C, Aromatik gruplar), 60.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$, 4), 56.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$, 3,5), 50.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2$), 49.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$, 3,4,5).

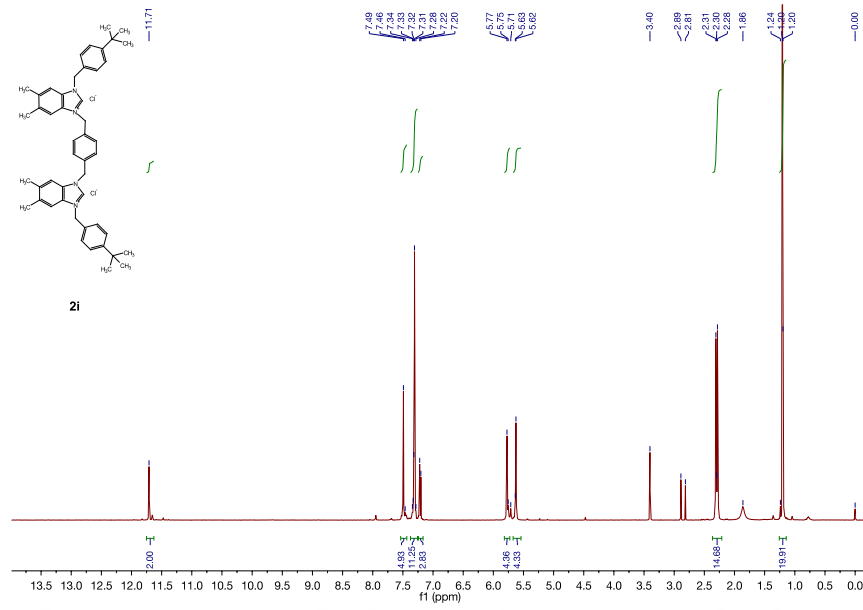


Şekil 3.15 2h Tuzunun ^1H NMR spektrumu.

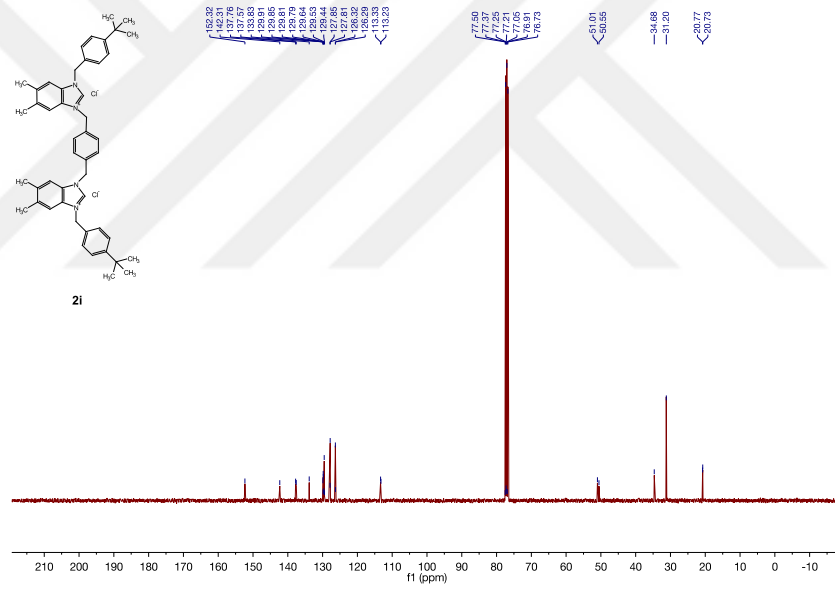


Şekil 3.16 2h Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu.

^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ 10.20 (s, 2H, NCHN), 7.79 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 7.58 (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-5,6$), 7.09 ve 7.00 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$), 5.76 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 5.65 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$), 2.35 ve 2.33 (s, 12H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-5,6$), 2.24 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO): δ 142.1, (NC₂N), 138.6, 137.1, 137.0, 135.2, 134.5, 130.5, 130.0, 129.9, 129.2, 126.2, 113.9, 113.8 (C, Aromatik gruplar), 50.1 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 49.7 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$), 21.31 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$), 20.5 ($\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-5,6$).



Şekil 3.17 2i Tuzunun ^1H NMR spektrumu.

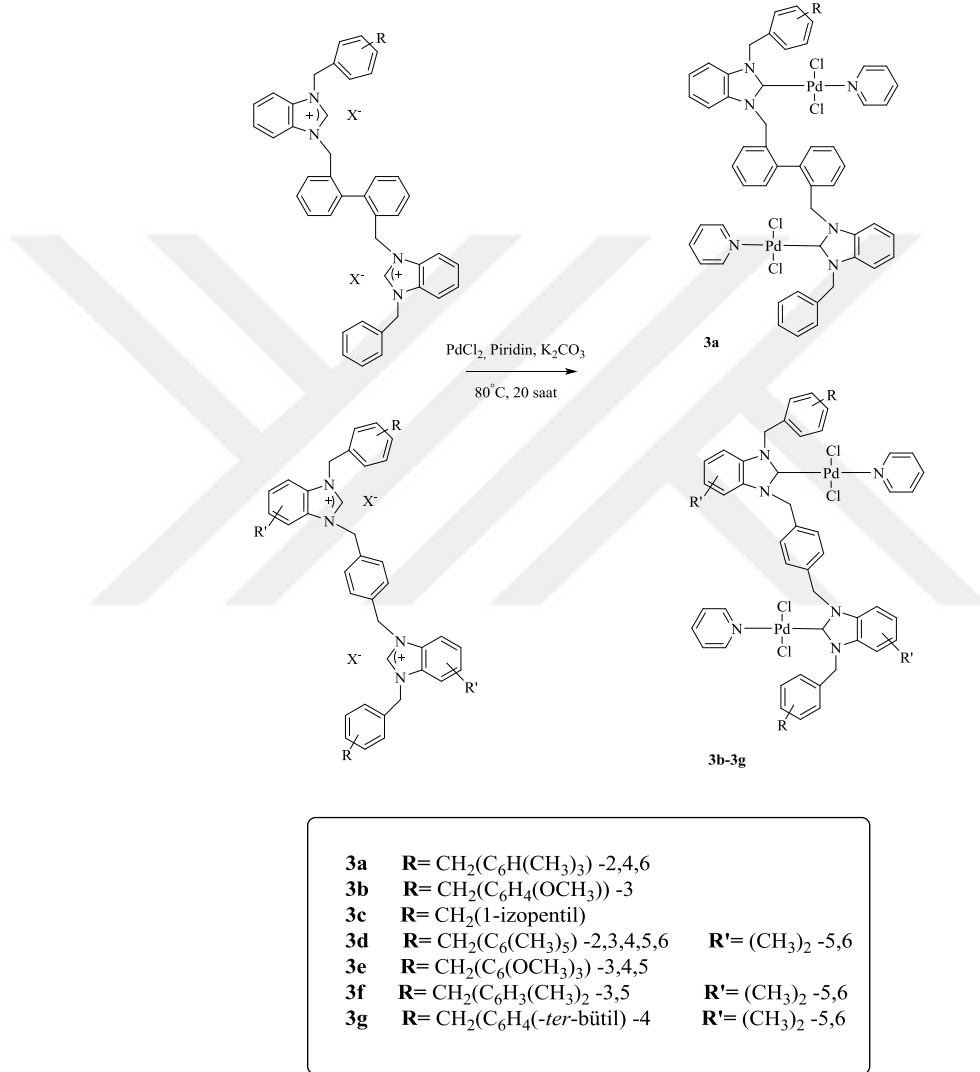


Şekil 3.18 2i Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 11.71 (s, 2H, NCHN), 7.49 (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ -5,6), 7.34-7.22 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 5.77 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4), 5.62 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 2.31 (s, 12H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ -5,6), 1.20 (s, 18H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 152.3 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4), 142.3, (NC_2N), 137.7, 137.5, 133.8, 129.9, 129.8, 129.6, 129.5, 129.4, 127.9, 127.8, 126.3, 113.3 (C, Aromatik gruplar), 51.0 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 50.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4), 34.7 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4), 31.2 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4), 20.7 ($\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ -5,6).

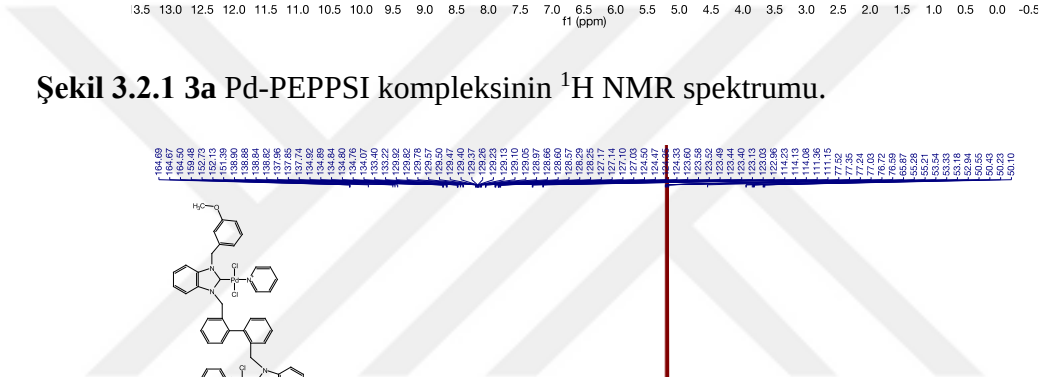
3. 2 İki Metal Merkezi İçeren Pd-PEPPSI Komplekslerinin Sentezi

Sentezlenen ditopik NHC öncülleri, PdCl₂, K₂CO₃ ve piridin (5 mL) basınçlı tüp içerisinde 80 °C’ de 20 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda DCM eklenip silika kolondan süzüldü, hekzan ve dietil eter ile (2x10 mL) yıkandı, yüksek vakum altında kurutulup spektroskopik yöntemler ile karakterizasyonları yapıldı (**3a-g**). Aşağıda şema 3-2’de Pd-PEPPSI komplekslerinin genel sentez yöntemi verilmiştir.

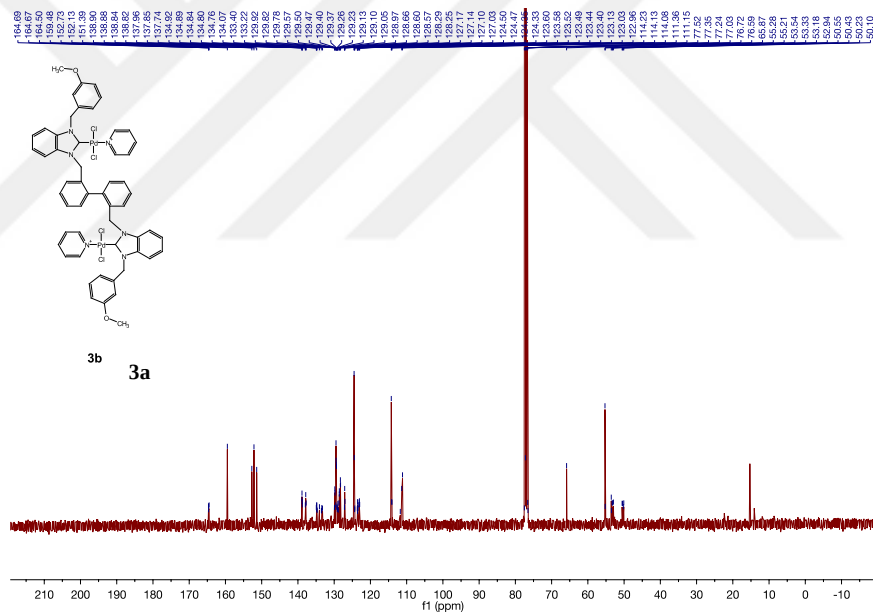


Şema 3 2 Sentezlenen İki metal merkezli Pd-PEPPI kompleksleri.

Sentezlenen iki metal merkezli palladyum Pd-PEPPSI komplekslerine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları şekil 3.2.1 ve şekil 3.2.14’de verilmiştir.

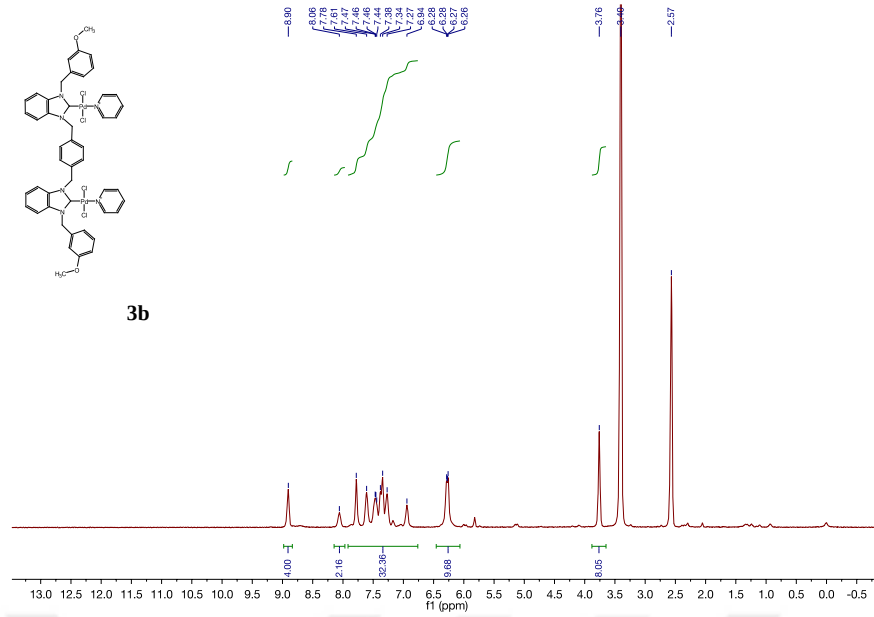


Şekil 3.2.1 3a Pd-PEPPSI kompleksinin ^1H NMR spektrumu.

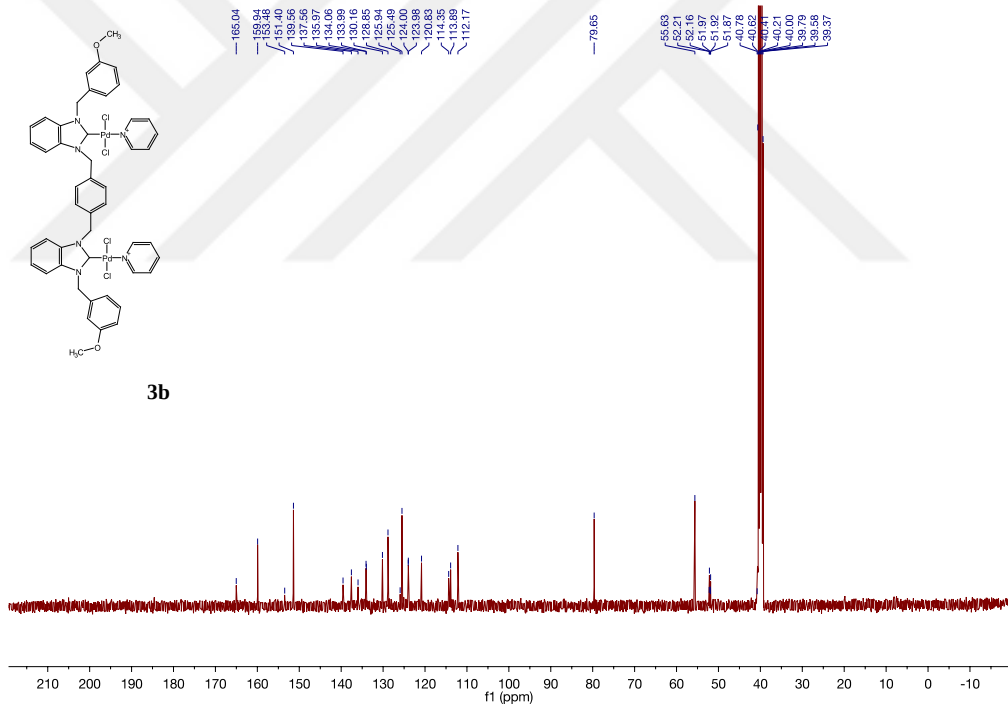


Şekil 3.2.2 3a Pd-PEPPSI kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.02 (s, 4H, C₅H₅N), 7.68-6.91 (m, 30H, C₅H₅N, C₆H₄, CH₂C₆H₄(OCH₃)-3 ve C₁₂H₈), 6.50, 6.05 ve 5.85 (m, 8H, CH₂C₆H₄(OCH₃)-3 ve CH₂C₆H₄ C₆H₄CH₂), 3.81 (s, 6H, CH₂C₆H₂(OCH₃)-3). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 164.7 (NC₂N), 159.5 (CH₂C₆H₄(OCH₃)-3), 152.7, 152.1, 151.4, 139.9, 137.8, 134.8, 134.1, 133.2, 129.9, 129.5, 129.0, 128.2, 127.1, 124.4, 123.5, 122.9, 114.2, 111.3 (C, Aromatik gruplar), 55.2 (CH₂C₆H₂(OCH₃)-3), 53.5 (CH₂C₆H₄C₆H₄CH₂), 50.4 (CH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3).

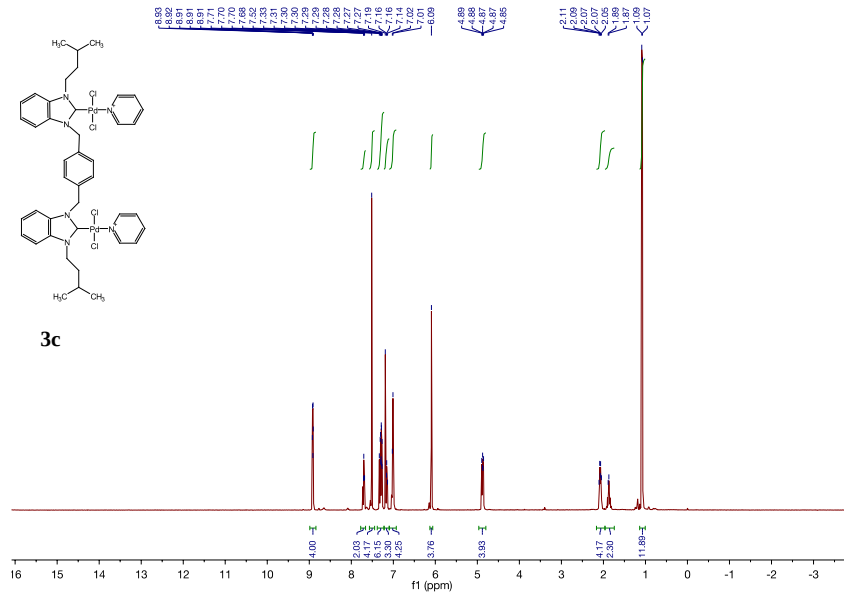


Şekil 3.2.3 3b Pd-PEPPSI kompleksinin ^1H NMR spektrumu.

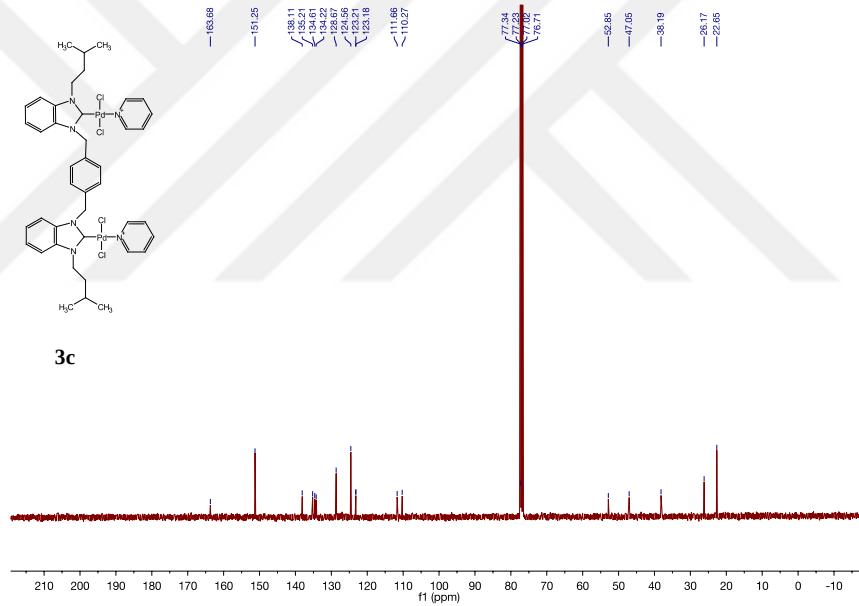


Şekil 3.2.4 3b Pd-PEPPSI kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu.

^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ 8.90 (s, 4H, 4H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 8.06-7.27 (m, 26H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, C_6H_4 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 6.28 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 3.76 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO): δ 165.0 (NC_2N), 159.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3), 153.5, 151.4, 139.5, 137.5, 136.0, 134.0, 130.2, 128.8, 125.9, 125.5, 124.0, 120.8, 114.3, 113.9, 112.2 (C , Aromatik gruplar), 79.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3), 55.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 51.8 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3).

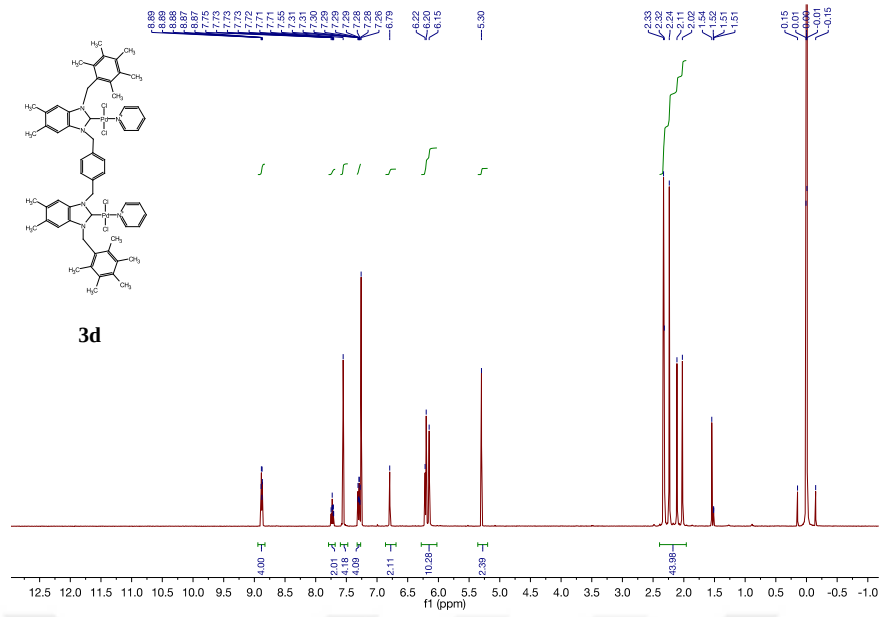


Şekil 3.2.5 3c Pd-PEPPSI kompleksinin ^1H NMR spektrumu.

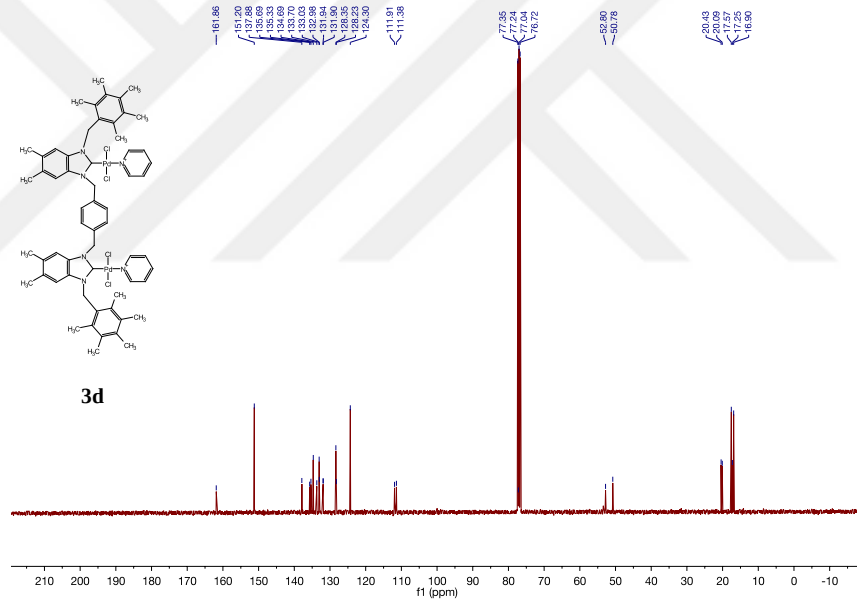


Şekil 3.2.6 3c Pd-PEPPSI kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.91 (m, 4H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 7.70 (m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 7.52 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$) 7.34-7.01 (m, 12H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ve C_6H_4), 6.09 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 4.87 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.07 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.87 (h, 2H, $J = 6.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (d, 12H, $J = 6.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 163.7 (NC_2N), 151.2, 138.1, 135.2, 134.6, 134.2, 128.6, 124.5, 123.2, 123.1, 111.6, 110.3 (C, Aromatik gruplar), 52.8 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 47.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 38.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).



Şekil 3.2.7 3d Pd-PEPPSI kompleksinin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.2.8 3d Pd-PEPPSI kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.88 (m, 4H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 7.73 (m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 7.55 (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ -5,6), 7.29 (m, 4H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 7.26 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 6.79 ve 6.22 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 6.20 ve 6.15 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -2,3,4,5,6), 2.33, 2.32 ve 2.24 (s, 30H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -2,3,4,5,6), 2.11 ve 2.02 (s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ -5,6). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 161.9 (NC_2N), 151.2, 137.9, 135.7, 135.3, 134.7, 133.7, 133.0, 132.9, 131.9, 128.3, 128.2, 124.8, 111.9, 111.4 (C, Aromatik gruplar), 52.8 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 50.8 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -2,3,4,5,6), 20.4 ($\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ -5,6), 20.1, 17.6, 17.2, 16.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -2,3,4,5,6).



84

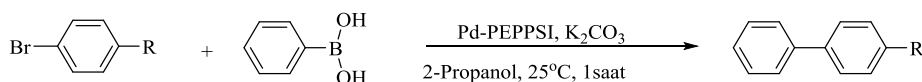
3.3. İki Metal Merkezi İçeren Pd-NHC-PEPPSI Komplekslerinin C-C Bağ Oluşum Reaksiyonlarındaki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

İki metal merkezi içeren Pd-PEPPSI kompleksleri C-C bağ oluşum reaksiyonları olarak Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck ve Sonogashira C-C bağ oluşum veya eşleşme reaksiyonlarında katalizör öncülü olarak denendi.

3.3.1 Suzuki-Miyaura Reaksiyonları

Schlenk tüpüne aril halojenür (1 mmol), fenilboronik asit (Ph)B(OH)₂ (1.2 mmol), Pd-PEPPSI (0.005 mmol), K₂CO₃ (1 mmol), 2-propanol (1 mL) ve H₂O (3 mL) eklendi. Oda sıcaklığında belli sürelerde karıştırıldı. Çözücüye etil asetat eklenerek organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulup silika jelden geçirilerek süzüldü. Ürünlerin analizleri GC ile yapıldı. Bu reaksiyon için optimum şartlar belirlendikten sonra elektron çekici veya elektron verici gruplar taşıyan aril halojenürler ile reaksiyonlar yapılmış ve sonuçlar aşağıdaki tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1. 3a-g komplekslerinin fenilboronik asit ile aril bromürlerin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.



Deney no	Pd-PEPPSI kompleksi	R	% Dönüşüm
1	3a	OCH ₃	49
2	3b	OCH ₃	63
3	3c	OCH ₃	56
4	3d	OCH ₃	66
5	3e	OCH ₃	40
6	3f	OCH ₃	47
7	3g	OCH ₃	46
8	3a	H	73

9	3b	H	91
10	3c	H	96
11	3d	H	61
12	3e	H	57
13	3f	H	69
14	3g	H	61
15	3a	CH ₃	67
16	3b	CH ₃	73
17	3c	CH ₃	86
18	3d	CH ₃	55
19	3e	CH ₃	69
20	3f	CH ₃	86
21	3g	CH ₃	78
22	3a	COCH ₃	99
23	3b	COCH ₃	83
24	3c	COCH ₃	99
25	3d	COCH ₃	60
26	3e	COCH ₃	95
27	3f	COCH ₃	97
28	3g	COCH ₃	96

Tepkime şartları: Aril halojenür (1 mmol), fenil-boronik asit (1.2 mmol), Pd-NHC (0.005), K₂CO₃ (1 mmol), 2-propanol (1 mL) ve H₂O (3 mL). 25°C ve 1 saat. Verimler aril bromürlere göre hesaplandı. Bütün tepkimeler GC ile izlendi.

Tablo 3.1 incelendiğinde; Suzuki tepkimelerinde Pd-PEPPSI komplekslerinin aktivitelerinin genelde iyi olduğu, aril halojenür olarak bromasetofenon gibi elektron çekici gruplar taşıyan substratlar ile yüksek verimlerin elde edildiği görülmekte ve bundan dolayı elektron çekici grupları taşıyan substratların oksidatif katılım reaksiyonlarında aktif olduğu düşünülmektedir. Tepkime verimleri % 60-100 arasında ve kompleks aktivitelerinin 3a>3c>3g>3f>3e>3b>3d sırasına göre değiştiği görülmüştür.

3.3.2. Mizoroki-Heck Reaksiyonları

Schlenk tüpüne aril halojenür (1 mmol%), stiren (1.2 mmol), Pd-NHC (0.003 mmo), K₂CO₃ (1 mmol), DMF (1 mL) ve H₂O (3 mL) eklendi. 80°C’ de ısıtıldı. Çözücüye DCM eklenerek alt faz MgSO₄ üzerinde kurutulup ve silika jelden geçirildi. Ürünlerin analizleri GC ile yapıldı. Bu reaksiyonlar yukarıdaki optimum şartlar sağlanarak yapılmış ve sonuçlar aşağıdaki tablo 3-2’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. 3a-g komplekslerinin stiren ile değişik aril bromürlerin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri



Deney No	Pd-PEPPSI katalizörü	R	% Dönüşüm
1	3a	OCH ₃	85
2	3b	OCH ₃	77
3	3c	OCH ₃	89
4	3d	OCH ₃	99
5	3e	OCH ₃	97
6	3f	OCH ₃	81
7	3g	OCH ₃	65
8	3a	H	73

9	3b	H	77
10	3c	H	66
11	3d	H	57
12	3e	H	68
13	3f	H	46
14	3g	H	49
15	3a	CH ₃	81
16	3b	CH ₃	84
17	3c	CH ₃	71
18	3d	CH ₃	65
19	3e	CH ₃	71
20	3f	CH ₃	63
21	3g	CH ₃	48
22	3a	COCH ₃	82
23	3b	COCH ₃	96
24	3c	COCH ₃	93
25	3d	COCH ₃	99
26	3e	COCH ₃	71
27	3f	COCH ₃	74
28	3g	COCH ₃	65

Tepkime şartları: Aril halojenür (1 mmol), stiren (1.3 mmol), Pd-NHC (0.003 mmol), K₂CO₃ (1 mmol), DMF (1 mL) ve H₂O (3 mL). 80°C ve 4saat. Verimler aril bromürlere göre hesaplandı. Bütün tepkimeler GC ile izlendi.

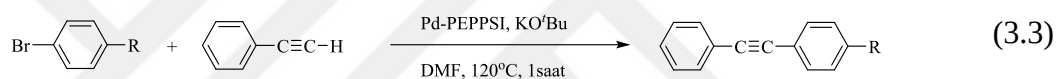
Tablo-2 incelendiğinde: Heck tepkimelerinde Pd-PEPPSI komplekslerinin aktivitelerinin genelde iyi olduğu ancak elektron çekici grupları taşıyan aril halojenürlerin eşleşme reaksiyonlarında verimin diğer substratlara göre daha yüksek

olduğu görülmektedir. Çünkü elektron çekici grupları taşıyan substratların oksidatif katılım reaksiyonlarında daha aktif olduğu düşünülmektedir. Tepkime verimleri %65-%100 arasında ve komplekslerin katalitik aktivitelerinin $3d > 3b > 3c > 3a > 3e > 3f > 3g$ şeklinde değiştiği görülmüştür.

3.3.3 Sonagashira Reaksiyonları

Schlenk tüpüne aril halojenür (1 mmol), fenil-asetilen (1.2 mmol), Pd-NHC (0.003 mmol), KO^tBu (1 mmol) ve DMF (2 mL) eklendi. Ürünlerin analizleri GC ile yapıldı. Bu reaksiyonlar yukarıdaki optimum şartlar sağlanarak yapılmış ve sonuçlar aşağıdaki tablo 3.3’de gösterilmiştir.

Tablo 3.3 3a-g komplekslerinin fenilasetilen ile aril bromürlerin Sonogashira eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.



Deney no	Pd-PEPPSI katalizörü	R	% Dönüşüm
1	3a	OCH ₃	99
2	3b	OCH ₃	99
3	3c	OCH ₃	99
4	3d	OCH ₃	99
5	3e	OCH ₃	99
6	3f	OCH ₃	99
7	3g	OCH ₃	99
8	3a	H	98
9	3b	H	96
10	3c	H	82

11	3d	H	99
12	3e	H	93
13	3f	H	97
14	3g	H	98
15	3a	CH ₃	99
16	3b	CH ₃	98
17	3c	CH ₃	99
18	3d	CH ₃	88
19	3e	CH ₃	99
20	3f	CH ₃	97
21	3g	CH ₃	98
22	3a	COCH ₃	99
23	3b	COCH ₃	99
24	3c	COCH ₃	99
25	3d	COCH ₃	99
26	3e	COCH ₃	99
27	3f	COCH ₃	99
28	3g	COCH ₃	99

Tepkime şartları: Aril halojenür (1 mmol), fenil-asetilen (1.2 mmol), Pd-NHC (0.003 mmol), KO^tBu (1 mmol) ve DMF 2 mL. 120°C ve 1saat. Verimler aril bromürlere göre hesaplandı. Bütün tepkimeler GC ile izlendi.

Tablo 3.3 incelendiğinde: Sonogashira tepkimelerinde Pd-PEPPSI komplekslerinin aktivitelerinin genelde çok iyi olduğu bununla berebar aril halojenür olarak bromasetofenon ve bromanisol ile aktivitelerinin diğer substratlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun substratlarda bulunan elektron çekici gruplardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü elektron çekici grupları taşıyan

substratların oksidatif katılım reaksiyonlarını daha kolay vermelerinden ötürü olduğu düşünülmektedir.



4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunan ditopik NHC öncüllerinin ve bu öncüllerin çift metal merkezi içeren Pd-PEPPSI komplekslerini sentezleyerek Suzuki-Miyaura, Heck ve Sonogashira gibi C-C bağ oluşum reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Tez kapsamında,

1. Yeni ditopik benzimidazol NHC öncülleri (**2a-i**) sentezlenerek yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.
2. Ditopik NHC öncüllerinin iki metal merkezi içeren Pd-PEPPSI kompleksleri (**3a-g**) sentezlenip yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.
3. İki metal merkezi içeren Pd-PEPPSI komplekslerinin Suzuki-Miyaura, Heck ve Sonogashira gibi C-C bağ oluşum reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Yapılan katalitik çalışmalar üç başlık altında incelenebilir.

- a) Suzuki-Miyaura tepkimesinde Pd-PEPPSI kompleksleri (**3a-g**) katalizörlüğünde aril bromürlerin fenil boronik asit ile açık havada, oda sıcaklığında 2-propanol ve su karışımı içerisinde K_2CO_3 bazı varlığında aktiviteleri incelenmiştir. Genel olarak kullanılan **3a-g** kompleksleri benzer katalitik aktivite sergilemişlerdir. Ancak kompleks **3a** diğer komplekslere nazaran daha iyi aktivite sergilediği için bu kompleksin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlarda daha yüksek verimler elde edilmiştir.
- b) Heck tepkimesinde Pd-PEPPSI kompleksleri (**3a-g**) katalizörlüğünde aril bromürlerin stiren ile DMF/H₂O içerisindeki eşleşmeleri incelenmiştir. Genel olarak kullanılan **3a-g** kompleksleri birbirine benzer ve Suzuki-Miyaura tepkimesindeki katalitik aktivite eğilimine benzer bir katalitik aktivite eğilimi göstermişlerdir. Bununla beraber kompleks **3a** diğer komplekslere nazaran daha iyi aktivite sergilediği için bu kompleksin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlarda daha yüksek verimler elde edilmiştir.
- c) Sonogashira tepkimesinde Pd-PEPPSI kompleksleri (**3a-g**) katalizörlüğünde aril bromürlerin fenilasetilen ile DMF içerisindeki

eşleşmeleri incelenmiştir. Genel olarak kullanılan **3a-g** kompleksleri birbirine benzer ve Suzuki-Miyaura tepkimesindeki katalitik aktivite eğilimine benzer bir katalitik aktivite eğilimi göstermişlerdir. Bununla birlikte **3a** kompleksi diğer komplekslere nazaran daha iyi aktivite sergilediği için bu kompleksin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlarda daha yüksek verimler elde edilmiştir.

Yapılan katalitik çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin hepsi daha önceden literatürde mevcut olan bileşiklerdir. Bu sebeple ürünlerin NMR ve diğer spektroskopik verilerine tez kapsamında yer verilmemiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalara ilave olarak ileride;

- i. **3a-g** komplekslerinin farklı katalitik sistemlerdeki aktiviteleri araştırılacaktır.
- ii. Sentezlenen ditopik NHC öncüllerinin Ru, Cu, Ag ve Au kompleksleri sentezlenip bu komplekslerin biyolojik aktivite testleri yapılacaktır.

5. KAYNAKLAR

- [1] C.C. Scarborough MTW Grady, IA Guezi, B.A. Gandhi, E.E. Bunel, S.S. Stahl *Pd(II) Complexes Possesing a Seven-Membered N-Heterocycliyc Carbene Ligand*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 44 (2005) 5269-5273.
- [2] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Heterocylic carbenes, syntyns and coordination chemistry*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 47 (2008) 3122-3172.
- [3] E. O. Fischer, A. Maasböl, *On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 580-581.
- [4] D. Astruc, *Organometallic chemistry and catalysis*, Springer, Ist. Ed. Germany, (2007) 11-14.
- [5] T.W. Hanks, R.A. Ekeland, K. Emerson, R.D. Larsen, P.W. Jennings, *reactions of diazomethane derivatives with platinum(II): a facile method for platinum ylidy prepetion*, **Organometallics**, 6 (1987) 28-32.
- [6] O. Köhl, *Functionalised N-Heterocyclic carbene complexes*, John Wiley & Sons, Ltd., (2010) 7-8.
- [7] J.N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch, *The singlet and triplet states of phenly cation. A hybrid approach for locating minimum energy crossing points between non-interacting potential energy surfaces*, *Theor. Chem. Acc*, 99 (1998) 95-99.
- [8] P. Bazinet, T. G. Ong, J. S. O'Brien, N. Lavoie, E. Bell, G. P. A. Yap, I. Korobkov, D. S. Richerson, *Design of sterically demanding, electron-rich Carbene Ligans with the perimidine*, **Scaffold Organometallics**, 26 (2007) 2885-2895
- [9] A.M. Magill, D.S. McGuinness, K.J. Cavell, G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, A.J.P. White, B.W. Skelton, *Palladium (II) complexes containing mono, Biand tridentate carbene ligands. synthesis, characterisation and application as catalysts in CC coupling reactions*, **J. Organomet. Chem.**, 617-618 (2001) 546-560.
- [10] K. Öfele, *1,3-Dimethyl-4-imidazolidinyliden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex*, **J. Organomet. Chem.**, 12 (1968) 42-44.
- [11] H. Wanzlick, H. Schönherr, *Passivation of raney nickel by nitriles – Hydrogenation in acid solutions*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 80 (1968) 141-142.
- [12] D. J. Cardin, B. Çetinkaya, M. F. Lappert, L. J. M. Muir, K. W. Muir, *An electron-rich olefin as a source of coordinated carbene; synthesis of trans-PtCl₂[C(NPhCH₂)₂]PEt₃*, **Chem. Commun.**, 8 (1971) 400-401.
- [13] A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M. Kline, *A stable crystalline carbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361-363.
- [14] S. Yaşar, K. J. cavell, B. D. Ward, B. Karuiki, *Novel quasi-scorpionate ligand structures based on a bis-N-heterocyclic carbene chelate core: synthesis, complexation and catalysis*, **Apll. Organomet. Chem.**, 25 (2011) 374-382.
- [15] S. K. Schneider, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking, W. A. Herrmann, *A first structural and theoretical comparison of pyridinylidene-type rNHC (remote N-heterocyclic carbene) and NHC complexes of Ni(II) obtained by oxidative substitution*, **Dalton Trans.**, (2006) 1226.
- [16] İ. Özdemir, S. Demir, Y. Gök, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Synthesis of no palladium–carbene complexes as efficient catalysts for amination of aryl chlorides in ionic liquid*, **J. Mol. Catal. A. Chem.**, 222 (2004) 97-102.

- [17] E. Çetinkaya, *Elektronca zengin olefinler*, **Doğa Türk Kimya Derneği**, 12 (1988) 31-43.
- [18] H.M.J. Wang, I.J.B. Lin, *Facile synthesis of silver (I)- carbene complexes, useful carbene transfer agent*, **Organometallics**, 17 (1998) 972-975.
- [19] Erica L. Ingalls, G. Andrew Holtzen, Werner Kaminsky, Forsetst E. Michael, *Synthesis and structural characterization of palladium(II) complexes of chiral bidentate N-heterocyclic carbene-quinoline ligands*, **J. Organomet. Chem.**, 832 (2017) 9-11.
- [20] Amarojothi Dhakshinamorthy, Abdullah M. Asiri and Hermenegildo Garcia, *Metal-organic frameworks catalyzed c-c and C-heteroatom coupling reactions*, **Chem. Soc. Rev.** 44 (2015) 1922.
- [21] J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang and S. L. Buchwald, *Highly Active Palladium Catalysts for Suzuki Coupling Reactions*, **J. Am. Chem. Soc.**, 121 (1999) 9550–9561.
- [22] N. Kataoka, Q. Shelby, J. P. Stambuli and J. F. Hartwig, *Air Stable, Sterically Hindered Ferrocenyl Dialkylphosphines for Palladium-Catalyzed C–C, C–N, and C–O Bond-Forming Cross-Couplings*, **J. Organomet. Chem.**, 67 (2002) 5553–5566.
- [23] G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann and F. Glorius, *An N-Heterocyclic Carbene Ligand with Flexible Steric Bulk Allows Suzuki Cross-Coupling of Sterically Hindered Aryl Chlorides at Room Temperature*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 42 (2003) 3690–3693.
- [24] T. Hama, D. A. Culkin and J. F. Hartwig, *Palladium-Catalyzed Intermolecular α -Arylation of Zinc Amide Enolates under Mild Conditions*, **J. Am. Chem. Soc.**, 128 (2006) 4976–4985.
- [25] M. R. Biscoe, B. P. Fors and S. L. Buchwald, *A New Class of Easily Activated Palladium Precatalysts for Facile C–N Cross-Coupling Reactions and the Low Temperature Oxidative Addition of Aryl Chlorides*, **J. Am. Chem. Soc.**, 130 (2008) 6686–6687.
- [26] T. Ogata and J. F. Hartwig, *Palladium-Catalyzed Amination of Aryl and Heteroaryl Tosylates at Room Temperature*, **J. Am. Chem. Soc.**, 130 (2008) 13848–13849.
- [27] J. L. Bolliger and C. M. Frech, *Dichloro-Bis(aminophosphine) Complexes of Palladium: Highly Convenient, Reliable and Extremely Active Suzuki–Miyaura Catalysts with Excellent Functional Group Tolerance*, **Chem. Eur. J.**, 16 (2010) 4075–4081.
- [28] A. Hequet, V. Mansuy, C. Vannucci and J. M. Paris, *Investigation of a Series of Silver–N-Heterocyclic Carbenes as Antibacterial Agents: Activity, Synergistic Effects, and Cytotoxicity*, **Chem. Eur. J.**, 17 (2011) 1442-1446.
- [29] S. Yasar, *İşlevsel grup içeren diaminoakarbon kompleksleri ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004.
- [30] N. Gürbüz, *Geçiş metal karbon komplekslerinin sentezi ve katalitik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [31] İ. Özdemir, *Azot üzerinde işlevsel grup taşıyan tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karbon kompleksleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [32] Y. Gök, *İşlevsel tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999.
- [33] K. Karaaslan *1-süstitüye ve 1,3-disüstitüye Perimidinlerin Sentezi ve Tepkimeleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003.

- [34] E. Özge Özcan, *Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [35] M. Akkoç, *N-Heterosiklik Karben Katalizörlüğünde Eterifikasyon*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [36] N. Temelli, *Gümüş ve Altın N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, 2010.
- [37] Ö. Özeroğlu, *İyonik Sıvıda Amin ve Ester Oluşumu*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [38] N. Kaloğlu, *Sülfonat Fonksiyonlu Karben Öncülleri ve Özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2015.
- [39] M. Kaloğlu, *N-heterosiklik karben katalizli animasyon*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2011.
- [40] B. Alıcı, *Pirimidin çekirdeği içeren tetraaminoalkenlerin sentezi ve Özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [41] S. Demir, *Hacimli benzil grubu içeren diaminokarben komplekslerinin sentezi ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [42] Ö. Doğan, *N-Heterosiklik Karben Katalizli C-H Aktivasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [43] N. Gürbüz, *Polimer Destekli Karben Kompleksleri ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [44] S. Demir, *Kelat Yapılı N-heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007.
- [45] Z. Şahin, *Metal katalizli süstitüye amin sentezi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2014.
- [46] F. Coşkun, *Azot koordine metal karbonil kompleksleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, 2014.
- [47] Ö. Doğan, *Polidentat krben öncüllerinin sentezi ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, 2014.
- [48] A. Aktaş, *(1,3-dialkilimidazolin-2-iliden)-gümüş ve rutenyum komplekslerinin sentezi ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2012.
- [49] E. Özge Karaca *Tetrahidroprimidin içeren karben öncüllerinin sentezi ve özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2015.
- [50] M. Yiğit, *Kiral Merkezli entetraaminlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [51] Y. Arıkan, *İyonik Sıvı Katalizörlüğünde Bazı Organik Tepkimeler ve Özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [52] B. Yiğit, *Bazik Fonksiyonlu N-heterosiklik Karben Kompleksleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [53] H. Küçükbaş, *Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 19932011) 1442-1446.
- [54] N. Miyaara, T. Yanagi, A. Suzuki, **Synth. Chem. Commun.**, 11 (1981) 513-519.
- [55] İ. Özdemir, N. Gürbüz, Y. Gök, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaara reaction of aryl chlorides in aqueous media using tetrahydrodiazepinium salts as carbene ligands*, **Synlett**, 15 (2005) 2394-2396.
- [56] S. Yaşar, *Karben holojenür bağlarının N-heterosiklik karben katalizörü ile aktivasyonu*, (2008).
- [57] İ. Özdemir, S. Yaşar, S. Demir, B. Çetinkaya, *Suzuki reaction of aryl chlorides using satured N-heterocarbene ligands*, **Heteroatom Chem.**, 16 (2005) 557-561.

- [58] İ. Özdemir, Y. Gök, N. Gürbüz, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *In-situ preparation of palladium-N-heterocyclic carbene complexes and use for Suzuki reaction*, **J. Heterocyclic Chem.**, 42 (2005) 303-306.
- [59] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Use of tetrahydropyrimidinium salts for highly efficient palladium-catalyzed cross-coupling reactions of aryl bromides and chlorides*, **Tetrahedron**, 61 (2005) 9791-9798.
- [60] İ. Özdemir, B. Alici, N. Gürbüz, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *In-situ generated palladium catalysts bearing 1,3-dialkylperimidi2-yline ligands for Suzuki reactions of aryl chlorides*, **J. Mol. Catal. A. Chem.**, 217 (2004) 37-40.
- [61] E. Ö. Karaca, M. Akkaç, M. N. Tahir, C. Arıcı, F. İmrik, N. Gürbüz, S. Yaşar, İ. Özdemir, *A novel ditopic ring-expanded N-heterocyclic carbene ligand-assisted Suzuki-Miyaura coupling reaction in aqueous media*, **Tetrahedron Lett.**, 58 (2017) 3529-3532.
- [62] İ. Özdemir, B. Alici, N. Gürbüz, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *In-situ generated palladium catalysts bearing 1,3-dialkylperimidi2-yline ligands for Suzuki reactions of aryl chlorides*, **J. Mol. Catal. A. Chem.**, 217 (2004) 37-40.
- [63] T. E. Schmid, D. C. Jones, O. Songis, O. Diebolt, M. R. L. Furst, M. Z. Alexandra, *Slawin and Catherine S. J. Cazin Mixed phosphine/N-heterocyclic carbene palladium complexes: synthesis, characterization and catalytic use in aqueous Suzuki-Miyaura reactions*, **Dalton Trans.**, 42 (2013) 7345.
- [64] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, and M. G. Organ, *Palladium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Cross-Coupling Reactions—A Synthetic Chemist's Perspective*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 46 (2007) 2768 – 2813.
- [65] M. G. Organ, G. A. Chass, D.C. Fang, A. C. Hopkinson, C. Valente, *Pd-NHC(PEPPSI) complexes: Synthetic utility and computational studies into their reactivity*, **Synthesis**, 17 (2008) 2776-2797.
- [66] K. J. Cavell, J.J. Dunsford, *Pd-PEPPSI-Type Expanded Ring N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Suzuki-Miyaura Cross Coupling*, **Organometallics**, 33 (2014) 2902-2905.
- [67] S. Ruiz-Botella, E. Peris, *Phenylene and biphenylene-bridged bis-imidazolylidenes of palladium influence of the presence of pyridine tags on the catalytic activity of the complexes*, **Organometallics**, 33 (2014) 5509-5561.
- [68] X.-B. Lan, F.-M. Chen, B.-B. M. D.-S. Shen and F.-S. Liu, *Pd-PEPPSI Complexes Bearing bulky [(1,2-Di-(tert-butyl) acenaphthyl] (DtBu-An) on N-Heterocarbene backbone highly efficient for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling under aerobic conditions*, **Organometallics**, 35 (2016) 3852-3860.
- [69] L. Boubakri, S. Yasar, V. Dorcet, T. Roisnel C. Bruneau, N. Hamdi and I. Ozdemir, *Synthesis and catalytic applications of palladium N-heterocyclic carbene complexes as efficient pre-catalysts for Suzuki-Miyaura and Sonogashira coupling reactions*, **New J. Chem.**, 41 (2017) 5105.
- [70] Z. Imene Dehimat, A. Pas, A. D. Tebbani, S. Yaşar, İ. Ozdemir, *Synthesis of sterically hindered N-benzyladamantyl substituted benzimidazol-2-ylidene palladium complexes and investigation of their catalytic activity in aqueous medium*, **Tetrahedron**, 73 (2017) 5940-5945.
- [71] R. Chinchilla, C. Nájera, *The Sonogashira reaction: A booming methodology in synthetic organic chemistry*, **Chem. Rev.**, 107 (2007) 874-922.
- [72] F. T. Lau, H.-K. Lo, *Short synthesis of bis-NHC-Pd catalyst derived from caffeine and its applications to Suzuki, Heck, and Sonogashira reactions in aqueous solution*, **J. Organomet. Chem.**, 696 (2011) 1262-1265.

- [73] C. W. D. Gallop, M.T. Chen, O. Navamo, **Organic Lett.**, 16 (2014) 3724-3727.
- [74] A. Biffllis, M. Cipani, E. Bressan, C. Tubaro, A. Venzo, **Organometallics**, 33 (2014) 2182-2188.
- [75] N. Touj, S. Yaşar, N. Özdemir, N. Hamdi, İ. Özdemir, *Sonogashira cross-coupling reaction catalysed by mixed NHC-Pd-PPh₃ complexes under copper free conditions*, **J. Organomet. Chem.**, 860 (2018) 59-71.
- [76] Z. Imene Dehimat, S. Yaşar, D. Tebbani, İ. Özdemir, *Sonogashira cross-coupling reaction catalyzed by N-heterocyclic carbene-Pd(II)-PPh₃ complexes under copper free and aerobic conditions*, **Inorg. Chimica Acta.**, 469 (2018) 325-334.
- [77] A. Brzse, A. Meijere, in *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*, Vol. 1, 2nd ed. (Eds. A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Newyork, pp., (2004) 217–315.
- [78] M. Vicino, M. Payatos, E. Peris, A. Rossin, G. Ujague, A. Liedos, *Synthesis and reaction Chemistry of mixed ligand methylpalladium-carbene complexes*, **J. Organomet. Chem.**, 565 (1998) 165-178.
- [79] İ. Özdemir, N. Gürbüz, Y. Gök, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction of aryl chlorides in aqueous media using tetrahydrodiazepinium salts as carbene ligands*, **Synlett**, 15 (2005) 2394-2396.
- [80] Y. Gök, N. Gürbüz, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Benzimidazolin-2-ylidene-palladium-catalysed coupling reactions of aryl halides*, **Appl. Organomet. Chem.**, 19 (2005) 870-874.
- [81] S. Yaşar, E. Ö. Özcan, N. Gürbüz, B. Çetinkaya, İ. Özdemir, *Palladium-catalyzed Heck coupling reaction of aryl bromides in aqueous media using tetrahydropyrimidinium salts as carbene ligands*, **Molecules**, 15 (2010) 649-659.
- [82] H. Türkmen, T. Pape, F. E. Hahn, and B. Çetinkaya *Palladium(II) Complexes with Benzimidazolin-2-ylidene and Phosphane Ligands and their Catalytic Activity in Mizoroki–Heck Coupling Reactions*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2009) 285–294.
- [83] G. Wang, G. Liu, Y. Du, W. Li, S. Wang, Y. Shi, C. Cao, **Trans. Metallic. Chem.**, 39 (2014) 691-698.
- [84] C. Allolio and T. Strassner *Palladium Complexes with Chelating Bis-NHC ligands in the Mizoroki–Heck reaction mechanism and electronic effects, a DFT study*, **J. Org. Chem.**, 79, (2014) 12096–12105.
- [85] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *Phospine–Nickel Complex Catalyzed Cross-Coupling of Grignard Reagents with Aryl and Alkenyl Halides: 1,2-dibutylbenzene*, **Organic Syntheses**, 6 (1972) 407-410.
- [86] M. Yamamura, I. Moritani, S. Murahashi, *The reaction of T-vinylpalladium complexes with alkyllithiums. stereospecific syntheses of olefins from vinyl halides and alkyllithiums*, **J. Organomet. Chem.**, 91 (2) (1975) C39–C42.
- [87] J. Huang and S. P. Nolan, *Efficient cross-coupling of aryl chlorides with aryl Grignard Reagents (Kumada Reaction) mediated by a palladium/imidazolium chloride system*, **J. Am. Chem. Soc.**, 121 (1999) 9889-9890.
- [88] H. Türkmen, İ. Kani **App. J. Org. Chem.**, 27, (2013), 489-493.
- [89] E. Negishi, Q. Hu, Z. Huang, M. Qian, G. Wang, *Palladium-catalyzed Alkenylation by the Negishi Coupling*, **Aldrichimica Acta.**, 38 (2005) 71-87.
- [90] Z. Liu, N. Dong, M. Xu, Z. Sun, T. Tu, **J. Organomet. Chem.**, 78 (2013) 7436-7444.

- [91] P. Espinet, A. M. Echavarren, *The Mechanisms of the Stille Reaction*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 43 (2004) 4704 – 4734.
- [92] J. M. Brown, P. H. Dixneuf, A. Fürstner, S. Hegedus, P. Hofmann, P. Knochel, G. Van Koten, S. Murai and M. Reetz; Topics in **Organomet. Chem.** Springer, 2006.
- [93] T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Combining N-heterocyclic carbenes and phosphines: improved palladium(II) catalysts for aryl coupling reactions*, **J. Organomet. Chem.**, 585 (2001) 348-352.
- [94] Y. Qiu, J. Mohin, C. H. Tasai, S. Tristram-Nagle, R. R. Gil, T. Kowalewski, K. Noonan, J. T. Macromal, **Rapid Commun**, 36 (2015) 840-844.
- [95] T. Hiyama, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, (Eds.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, New York, (1998) Chap. 10.
- [96] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Cross-coupling of organosilanes with organic halide mediated by a palladium catalyst and tris(diethylamino)sulfonium difluorotrimethylsilicate*, **J. Organomet. Chem.**, 53 (1988) 918-920.
- [97] J. Yung, P. Li, Y. Zhang, L. Wang, **Dalton Trans**, 43 (2014) 7166-7175.
- [98] S-C. Yin, Q. Zhou, Q-W He, S-W Li, P-C. Qian, Li-Xiong Shao, *N-Heterocyclic carbene-Pd(II)-1-methylimidazole complex catalyzed C-H bond arylation of (benzo)thiophenes with aryl chlorides*, **Tetrahedron**, 73 (2017) 427-431.
- [99] N. Kaloğlu, M. Kaloğlu, M. N. Tahir, C. Arıcı, C. Bruneau, H. Doucet, P. H. Dixneuf, B. Çetinkaya, İ. Özdemir, *Synthesis of N-heterocyclic carbene-palladium-PEPPSI complexes and their catalytic activity in the direct C-H bond activation*, **J. Organomet. Chem.**, (2017) 1-9.
- [100] Y. Gök, A. Aktaş, H. Erdoğan, Y. Sarı, *New 4-vinylbenzyl-substituted bis(NHC)-Pd(II) complexes: Synthesis characterization and the catalytic activity in the direct arylation reaction*, **Inorganic. Chimica Acta.**, 471 (2018) 735-740.
- [101] X. Hao, J. Yuan, G. A. Yu, M. Q. Qiu, N. F. She, Y. Sun, C. Zhao, S. L. Mao, J. Yin and S. H. Liu, *Air-stable and highly efficient indenyl-derived phosphine ligand: Application to Buchwald-Hartwig amination reactions*, **J. Organomet. Chem.**, 706-707 (2012) 99.
- [102] P. J. Hérisson, C. Y. Die, *Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques*, **Makromolekulare Chem.**, 141 (1971) 161-176.
- [103] Y. Chauvin, R. H. Grubbs, R. R. Schrock; The Nobel Prize in Chemistry 2005. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005.
- [104] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Ruthenium-based heterocyclic carbene coordinated olefin metathesis catalysts*. **Chem. Rev.**, 110 (2010) 1746–1787.
- [105] C. Samojłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Ruthenium-based olefin metathesis catalysts bearing N-heterocyclic carbene ligands*, **Chem.Rev.**, 109 (2009) 3708–3742.
- [106] M. S. Sanford J. A. Love, R. H. Grubbs, *Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts*, **J. Am. Chem. Soc.**, 123 (2001) 6543–6554.
- [107] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *An overview of N-heterocyclic carbenes*, **Corrensstrasse**, 40 (2014) 481-496.
- [108] R. H. Grubbs and S. Chang, *Recent Advances in Olefin Metathesis and its application in Organic synthesis*, **Tetrahedron**, 54 (1998) 4413-4450.
- [109] B-A. Amos, E. Tzur, C. E. Diesendruck, M. Sigalov, I. Goldberg and N. G. Lemcoff, *A Thermally Switchable Latent Ruthenium Olefin Metathesis Catalyst*, **Organometallics**, 27 (2008), 811-813.

- [110] R.H. Grubbs, M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, *Synthesis and Activity of a new generation of ruthenium. Based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3- dimesityl-4,5dihydroimidazol-2-ylidene ligands*, **Organomet. Lett.**, 1 (1999) 953-954.
- [111] N. Marozsan, H. Horvath, E. Kovats, A. Udvardy, A. Erdei, M. Purgel, F. Joa, *Catalytic racemization of secondary alcohols with new(arene)Ru(II)-NHC and (arene)Ru(II)-NHC-tertiary phosphine complexes*, **Molecular Catalysis**, 445 (2018) 248-256.
- [112] S. Saha, M. Kaur, K. Singh, J. K. Bera, *Synthesis NHC(Ru) Complexses*, **J. Oganomet. Chem.**, 812 (2016) 87-94.
- [113] S. Demir, F. Coşkun, İ. Özdemir *The first used half sandwich ruthenium(II) complexes bearing benzimidazole moiety for N-alkylation of amines with alcohols*, **J. Organomet. Chem.**, 255 (2014) 134-140.
- [114] N. Kaloğlu, İ. Özdemir, N. Gürbüz, *Mathieu Achard, Christian bruneau, benzimidazolium sulfonate ligand precursors and application in ruthenium-catalyzed aromatic amine alkylation with alcohols*, **Catal. Commun.**, 74 (2106) 33-38.
- [115] M. Yiğit, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Novel N-heterocyclic-carbenbe-rhodium complexes as hydrosilylationcatalysts*, **J. Mol. Catal. A. Chem.**, 241 (2005) 88-92.
- [116] S. F. Vyboisishchikov, M. Bühl, W. Thiel, *Mechanims of olefin metathesis with catalysis by ruthenium carbene complexes; density functional studies on madel system*, **Chem. Eur. J.**, 8 (2002) 3962.
- [117] I. Monisola, N. Vincent, B. Muhammed, **Tetrahedron Lett.**, 53 (2012) 4945-4928.
- [118] J. E. Backwall, *Organoboron compounds, and the study of reaction mechanisms. primary aliphatic boronic acids*, **J. Organomet. Chem.** 652, (2002), 105-111.
- [119] B. Çetinkaya, Özdemir, C. Bruneau, *Ruthenium-carbene catalysts fort he synthesis of 2,3-dimethylfuran*, **J. Mol. Catal A: Chem**, 118 (1997) L1-L4.
- [120] V. K.-Y. Lo, K. K-Y. Kung, M.-K. Wongb, C.-M. Che, *Gold(III) (CHN) complex-catalyzed synthesis of propargylamines viaa three-component coupling reaction of aldehydes, amines and alkynes*, **J. Organomet. Chem.**,694 (2009) 583–59.
- [121] İ. Özdemir, S. Demir, S. Günal, C. Arıcı, D. Ülkü, **Inorg. Chimicia. Acta.**, 363 (2010) 3803-3808.
- [122] İ. Özdemir, N. Temelli, S. Günal, S. Demir, **Molecules**, 15 (2010) 2203-2210.
- [123] F. Joo, K. Agnes, P. Gabor, E. C. Csilla, *Water-souble gold(I)-NHC complrxes of sufoneted IMes and SIMes and their catalytic activity in hydration of alkynes*. **J. Mol. Catal. A. Chem.** 340 (2011) 1-8.
- [124] D. Doca, L. Reza, T. Laleh, *Sonogashira-typ cross-cuopling reactions catalyzed by copper complexes of pincer N-heterocylic carbenes*, **J. Organomet. Chem.**,860 (2018) 98-105.
- [125] L. Zhan, R. Pan, P. Xing, B. Jiang, *An effecient method for thr prapation of dialkoxymethane from dichloromethane with alcohols catalyzed by a Cu-NHC complexes*, **Tetrahedron Lett.**, 57 (2016) 4036-4038.
- [126] S. Gu, J. Du, J. Huang, H. Xia, L. Yang, W. Xu and C. Lu, *Bi- and trinuclear copper(I) complexes of 1,2,3-triazole-tethered NHC ligands: synthesis, structure, and catalytic properties*, **J. Organomet. Chem.**, 12 (2016) 863–873.

- [127] N. Touj, İ. Özdemir, S. Yaşar, N. Hamdi, *An efficient (NHC) Copper (I)-catalyst for azide–alkyne cycloaddition reactions for the synthesis of 1,2,3-trisubstituted triazoles: Click chemistry*, **Inorg. Chimica. Acta**, 467 (2017) 21-32.
- [128] A. Hequet, V. Mansuy, C. Vannucci and J.M. Peris, **Chem. Eur. J.**, 17 (2011) 1442-1446.
- [129] M. A. Iqbal, R. A. Haque, M-B.K. Ahamed, A-M.S. Abdul, S-Aa. Rawi, *Synthesis and Cytotoxicity of Dinuclear Silver(I)-N-Heterocyclic Carbene Complexes*, **Med. Chem. Res.**, 22 (2013) 2455.
- [130] M. O. Karataş, B. Olgundeniz, S. Günel, İ. Özdemir, B. Alıcı, E. Çetinkaya, *Synthesis, characterization and antimicrobial activities of novel silver(I) complexes with coumarin substituted N-heterocyclic carbene ligands*, **Bioorgan. Med.Chem.**, 24 (2016) 643-650.
- [131] S. Y. Hussaini, R. A. Haque, P. O. Asekunowo, T. Agha, M. R. Razali, *Synthesis, characterization and anti-proliferative activity of propylene linked bis-benzimidazolium salts and their respective dinuclear Silver(I)-N-heterocyclic carbene complexes*, **J. Organomet. Chem.**, 840 (2017) 56-62.
- [132] P. D. Selvarajooa, R. A. Haquea, U. F.M. Haziza, S. W. Avicorb, F.F. Wajidib, M. R. Razalia, *Dinuclear silver(I)-N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, characterization and larvicidal activity of bis-imidazolium dinuclear silver(I)-N-heterocyclic carbene complexes*, **J. Inorganic. Biyochem.**, 176 (2017) 232-238.
- [133] Ş. Yaşar, T. Kul Köprülü, Ş. Tekin, S. Yaşar, *Synthesis, characterisation and cytotoxic properties of N-heterocyclic carbene silver(I) complexes*, **Inorg. Chimica. Acta**, 479 (2018) 17-23.

ÖZGEÇMİŞ

Fatma İmık, 1987 yılında Malatya’ da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Malatya’ da tamamladı. 2009 yılında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne kayıt yaptırdı ve 2013 yılında aynı bölümden mezun oldu. 2015 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans’a başladı ve 2019 yılında bu çalışmasını tamamladı.

