

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİDENTAT KARBEN ÖNCÜLLERİNİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİ

ÖZNUR DOĞAN

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA

2014

Tezin Başlığı: **Polidentat Karben Öncüllerinin Sentezi ve Özellikleri**

Tezi Hazırlayan: Öznur DOĞAN

Sınav Tarihi: 21.08.2014

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

Sınav Jürisi Üyeleri

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR	
İnönü Üniversitesi	
Doç. Dr. Akın BAYSAL	
Dicle Üniversitesi	
Prof. Dr. Bülent ALICI	
İnönü Üniversitesi	
Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ	
İnönü Üniversitesi	
Prof. Dr. Saliha BEGEÇ	
İnönü Üniversitesi	

Fen Bilimleri Enstitü Onayı

Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum ‘‘Polidentat Karben Öncüllerinin Sentezi ve Özellikleri’’ 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.

Öznur Doğan

ÖZET

Doktora Tezi

POLİDENTAT KARBEN ÖNCÜLLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

Öznur DOĞAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xx+156

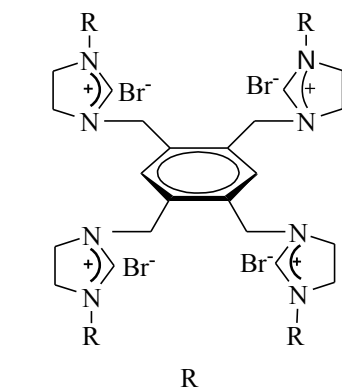
2014

Danışman: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

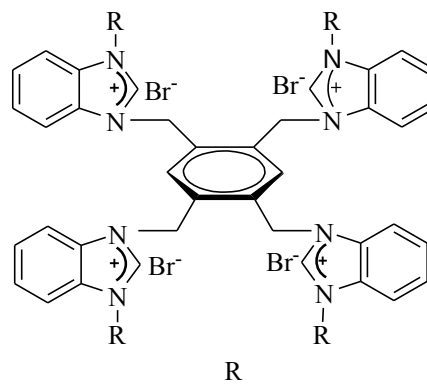
İlk kararlı karbenin sentezini takiben *N*-heterosiklik karben öncülleri ve bu ligantların metal kompleksleri organometalik kimya ve katalizde etkin bir çalışma alanı oluşturmuştur. *N*-heterosiklik karben öncüllerinin mono ve bidentat türleri literatürde yaygın bir şekilde yer almaktadır. Bu bileşikler C-C bağ oluşum reaksiyonları, olefin metatezi, hidrosilasyon, hidroformilasyon ve C-H aktivasyonu gibi bir çok reaksiyonda kullanılmaktadır. Polidentat karben öncülleri literatürde sahip oldukları özellikler dolayısıyla son zamanlarda artan bir ilgi görmektedir. Bu *N*-heterosiklik karben öncülleri ve bu karben öncüllerinden sentezlenen geçiş metal kompleksleri küçük molekül aktivasyonu, C-H aktivasyonu, C-C eşleşme reaksiyonları, hidrosilasyon ve alkilasyon gibi birçok reaksiyonda yüksek katalitik aktivite göstermektedir. Ayrıca kelat etkileri, katalitik tepkimelerde istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu engellemeleri gibi özellikleri polidentat karbenlere olan ilgiyi de arttırmıştır. Bu nedenle bu çalışmada benzimidazol ve imidazolin çekirdeği içeren tetrakis ve heksakis azolyum tuzları sentezlenmiştir.

Bulunan sonuçlar dört başlıkta özetlenebilir;

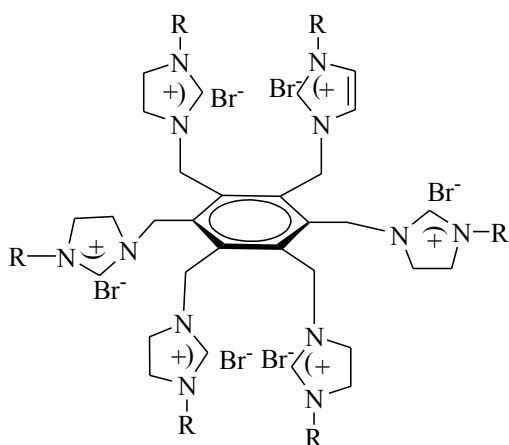
1) N-süstitüye benzimidazol ve imidazolin bileşiklerinden tetrakis ve heksakis azolyum tuzları (**1a-l**, **2a-n**) hazırlanmıştır. Bu bileşiklerin yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



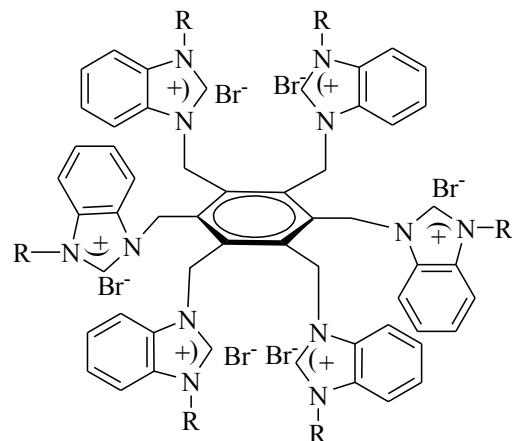
1a $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$



1b $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHCH}_2)\text{-4}$
c $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-4}$
d $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{-4}$
e $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
f $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{-4}$
g $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-2,3,5,6}$
h $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}(\text{CH}_3)_5)\text{-2,3,4,5,6}$
i CH_2CHCH_2
i $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$
j CH_3
k $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
l $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

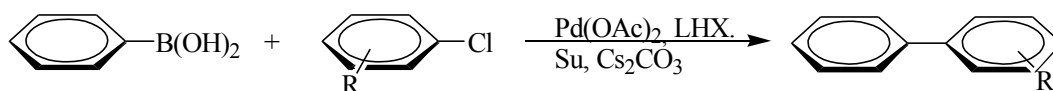


	R
2a	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
b	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6
c	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6
d	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
e	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4

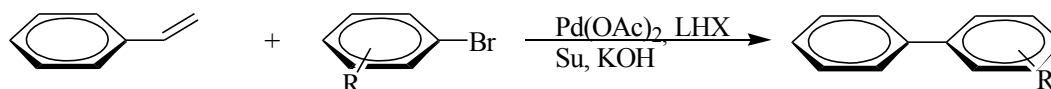


	R
2f	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃)-4
g	CH ₂ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -3,5
h	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5
i	CH ₂ C ₆ H ₅
j	CH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃ -4
k	CH ₂ CHCH ₂
l	CH ₃
m	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂
n	CH ₂ CH ₂ OCH ₃

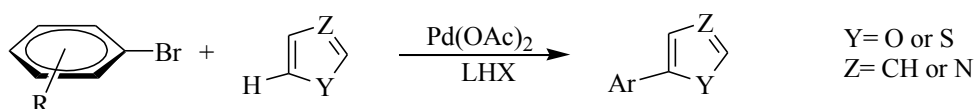
2) Sentezlenen azolyum tuzlarının Pd(OAc)₂ varlığında *in situ* yöntemle Suzuki tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



3) Sentezlenen azolyum tuzlarının Pd(OAc)₂ varlığında *in situ* yöntemle Heck tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



4) Sentezlenen azolyum tuzlarının Pd(OAc)₂ varlığında *in situ* yöntemle heteroaromatik türlerin arilasyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



ANAHTAR KELİMELER: *N*-heterosiklik karben, polidentat karben, kelat etki, Suzuki, Heck, alkilasyon, arilasyon

ABSTRACT

Ph.D Thesis

SYNTHESIS OF POLYDENTATE CARBENE PRECURSORS AND PROPERTIES

Öznur DOĞAN

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

xx+156

2014

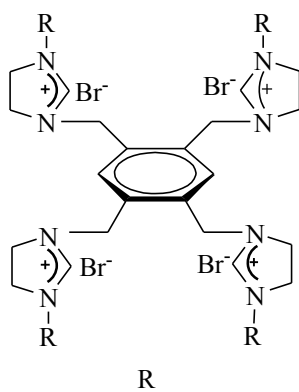
Supervisor: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

Following the synthesis of the first stable carbene, *N*-heterocyclic carbene precursors and metal complexes of these ligands are formed an effective area on organometallic chemistry and catalysis. Mono and bidentate derivatives of *N*-heterocyclic carbene precursors are widespread in the literature. These complexes are used many reactions such as C-C bond formation, olefine methatesis, hydrosilylation, hydroformilation and C-H activation. However polydentate *N*-heterocyclic carbene precursors and transition metal complexes which synthesised from these precursors have high catalytic efficiency in many reactions such as small molecule activation, C-H activation, C-C coupling reactions, hydrosilylation and alkylation. Furthermore chelating effects and preventing of formation of undesirable by-products in the catalytic reaction also increased interest in those carbide polydentate. Therefore tetrakis and hexakis azolium salts which contains benzimidazole and imidazoline core are synthesized in this study.

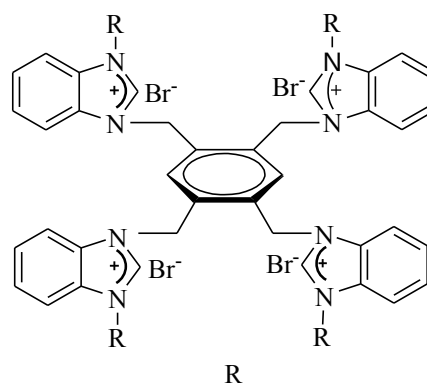
The results could be summarized in four sections:

1) In the first part we discuss the tetrakis(azolium) salts (**1a-l**) and hexakis(azolium) salts (**2a-n**) from the synthesis *N*-substituted imidazoline and benzimidazole with

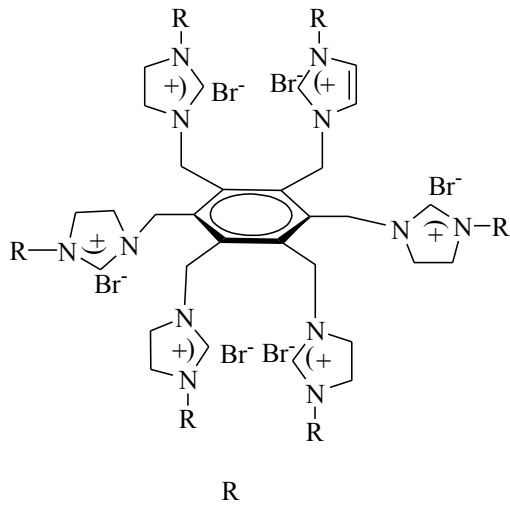
1,2,4,5-tetrakis(bromomethyl)benzene and hexakis(bromomethyl)benzene. Structural investigation have been carried out with proper spectroscopic techniques.



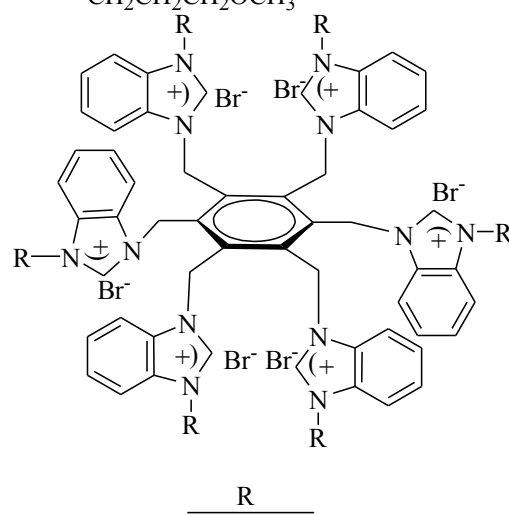
1a $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4$



1b $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHCH}_2)_4$
c $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$
d $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$
e $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
f $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$
g $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6
h $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}(\text{CH}_3)_5)_2$ -2,3,4,5,6
i CH_2CHCH_2
j $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4$
k CH_3
l $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
m $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

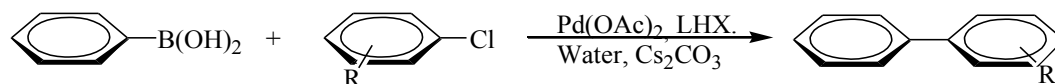


2a $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6
b $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6
c $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6
d $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
e $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4$

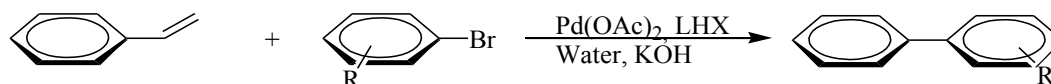


2f $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6
g $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5
h $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5
i $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
j $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -4
k CH_2CHCH_2
l $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4$
m CH_3
n $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

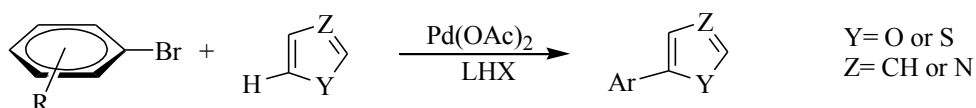
2) Prepared azolium salts have been tested for Suzuki reaction in the presence of $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, and carbenes formed *in situ* in the reaction media., and the catalytic activities were investigated.



3) Prepared azolium salts have been tested for Heck reaction in the presence of $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, and carbenes formed *in situ* in the reaction media., and the catalytic activities were investigated.



4) Prepared azolium salts have been tested for arylation of heteroaryls in the presence of $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, and carbenes formed *in situ* in the reaction media., and the catalytic activities were investigated.



KEY WORDS: *N*-heterocyclic carbene, polydentate carbene, chelate effect, Suzuki, Heck, alkylation, arylation.

TEŞEKKÜR

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

Bu çalışmada her konuda bilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım sayın Prof. Dr. Bülent ALICI, Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ ve Doç. Dr. Serpil DEMİR’e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her konuda ilgi ve desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca her konuda destek ve yardımını gördüğüm ve her zaman yanımda hissettiğim arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Sema VURAL’a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen Mitat AKKOÇ ve Zeynel ŞAHİN’e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen, her konuda anlayış gösteren eşim Ahmet ULU’ya teşekkür ederim.

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde 2011/136 nolu ve ‘‘Polidentat Karben Öncüllerinin Sentezi ve Özellikleri’’ başlıklı proje ile finansal destek sunan, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

1.	Onur Sözü.....	i
2.	ÖZET.....	ii
3.	ABSTRACT.....	vi
4.	TEŞEKKÜR.....	ix
5.	SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xx
6.	GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER	1
1.1.	<i>N</i> -Heterosiklik Karbenler.....	4
1.2.	NHC Öncüllerinin Sentezi	8
1.2.1.	Monodentat karbenler.....	9
1.2.2.	Bidentat karbenler.....	11
1.2.3.	Polidentat karbenler.....	13
1.3.	NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi.....	23
1.3.1.	Serbest NHC’lerin kompleksleşmesi	23
1.3.2.	Diazolyum tuzlarının deprotonasyonu.....	24
1.3.3.	Transmetalasyon.....	25
1.3.4.	Oksidatif katılım.....	27
1.3.5.	Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi	28
1.4.	<i>N</i> -Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları.....	30
1.4.1.	C-C bağ oluşum reaksiyonları.....	30
1.4.1.1.	Suzuki-Miyaura eşleşmesi.....	31
1.4.1.2.	Mizoroki-Heck reaksiyonu.....	32
1.4.1.3.	Stille reaksiyonu.....	34
1.4.1.4.	Kumada-Tamao-Corriu reaksiyonu.....	35
1.4.1.5.	Sonogashira-Hagihara eşleşmesi.....	36
1.4.1.6.	Negishi reaksiyonu.....	38
1.4.1.7.	Hiyama eşleşmesi.....	39
1.4.2.	C-N bağ oluşum reaksiyonları.....	40
1.4.3.	Olefin siklopropanasyonu.....	42
1.4.4.	Furan sentezi.....	44
1.4.5.	Hidrosilasyon.....	44

1.4.6.	Olefin metatezi.....	46
1.4.6.1.	Halka kapanma metatezi.....	46
1.4.6.2.	Halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP).....	48
1.4.6.3.	Cross metatez.....	49
1.4.7.	Direkt arilasyon.....	50
1.4.7.1.	Aren arilasyonu.....	50
1.4.7.2.	Heteroarillerin arilasyonu.....	51
1.4	Çalışmanın amacı.....	53
2.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	55
2.1.	<i>N</i> -Alkil İmidazolin ve Benzimidazollerin Sentezi.....	55
2.1.1.	2 <i>N</i> -(1-(2,4,6-trimetil)benzil)etilendiamin.....	55
2.1.2	1-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin.....	56
2.1.3	<i>N</i> -(1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil))etilendiamin.....	56
2.1.4.	1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin.....	56
2.1.5.	<i>N</i> -(1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil))etilendiamin.....	57
2.1.6.	1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)imidazolin.....	57
2.1.7.	<i>N</i> -(<i>n</i> -bütil)etilendiamin.....	58
2.1.9.	1-(Bütil)imidazolin.....	58
2.1.10.	1-(4-Metilbenzil)imidazolin.....	59
2.1.11.	1-Vinilbenzilbenzimidazol.....	59
2.1.12.	1-(4-metoksibenzil)benzimidazol.....	60
2.1.13.	1-(4-izopropilbenzil)benzimidazol.....	60
2.1.14.	1-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol.....	61
2.1.15.	1-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol.....	61
2.1.16.	1-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol.....	62
2.1.17.	1-(4- <i>ter</i> bütilbenzil)benzimidazol.....	62
2.1.18.	1-(benzil)benzimidazol.....	63
2.1.19.	1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol.....	63
2.1.20.	1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol.....	64
2.1.21.	1-(allil)benzimidazol.....	64
2.1.22.	1-(4-metilbenzil)benzimidazol.....	65
2.1.23	1-(metil)benzimidazol.....	65
2.1.24.	1-(3-metilbütan)benzimidazol.....	66

2.1.25.	1-(metoksietil)benzimidazol.....	66
2.1.26.	1-(etoksietil)benzimidazol.....	66
2.2.	1,2,4,5-Tetrakis(azolyum) tuzlarının sentezi.....	67
2.2.1.	1,2,4,5-Tetrakis-(4-metilbenzilimidazolidinmetil)benzen tetrabromür, 1a.....	67
2.2.2.	1,2,4,5-Tetrakis-(vinilbenzilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1b.....	68
2.2.3.	1,2,4,5-Tetrakis-(4-metoksibenzilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1c.....	68
2.2.4.	1,2,4,5-Tetrakis-(4- izopropilbenzilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1d....	69
2.2.5.	1,2,4,5-Tetrakis-(benzilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1e.....	70
2.2.6.	1,2,4,5-Tetrakis-(4- <i>ter</i> bütilbenzil)benzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1f.....	70
2.2.7.	1,2,4,5-Tetrakis-(2,3,5,6- tetrametilbenzilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1g...	71
2.2.8.	1,2,4,5-Tetrakis-(2,3,4,5,6- pentametilbenzilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1h..	72
2.2.9.	1,2,4,5-Tetrakis-(allilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1i.....	72
2.2.10.	1,2,4,5-Tetrakis-(4-metilbenzilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1i	73
2.2.11.	1,2,4,5-Tetrakis-(metilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1j.....	73
2.2.12.	1,2,4,5-Tetrakis-((3-metilbütan)benzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1k.....	74
2.2.13.	1,2,4,5-Tetrakis-((etoksietil)benzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1l.....	75
2.3	Heksakis(azolyum) tuzlarının sentezi.....	75
2.3.1.	Heksakis-(2,4,6-trimetilbenzilimidazolidinmetil)benzen heksabromür,2a.....	75
2.3.2.	Heksakis-(2,3,5,6-tetrametilbenzilimidazolidinmetil)benzen	

	heksabromür, 2b.....	76
2.3.3.	Heksakis-(2,3,4,5,6-pentametilbenzilimidazolidinmetil)benzen heksabromür, 2c.....	77
2.3.4.	Heksakis-(bütilimidazolidinmetil)benzen heksabromür, 2d.....	77
2.3.5.	Heksakis-(4-metilbenzilimidazolidinmetil)benzen heksabromür, 2e.....	78
2.3.6.	Heksakis-(2,4,6-trimetilbenzilbenzimidazolyummetil)benzen heksabromür, 2f.....	79
2.3.7.	Heksakis-(3,5-dimetilbenzilbenzimidazolyummetil)benzen heksabromür, 2g.....	79
2.3.8.	Heksakis-(3,4,5-trimetoksibenzilbenzimidazolyummetil)benzen heksabromür, 2h.....	80
2.3.9.	Heksakis-(benzilbenzimidazolyummetil)benzen heksabromür, 2i.....	81
2.3.10.	Heksakis-((4-terbütilbenzil)benzimidazolyummetil)benzen heksabromür, 2j.....	81
2.3.11.	Heksakis-(allilbenzimidazolyummetil)benzen heksabromür, 2k...	82
2.3.12.	Heksakis-(4-metilbenzilbenzimidazolyummetil)benzen heksabromür, 2l.....	83
2.3.13.	Heksakis-(metilbenzimidazolyummetil)benzen heksabromür, 2m..	83
2.3.14.	Heksakis-((3-metilbütan)benzimidazolyummetil)benzen heksabromür, 2n.....	84
2.3.15.	Heksakis-((metoksietil)benzimidazolyummetil)benzen heksabromür, 2o.....	84
2.4.	Suzuki Tepkimesi.....	85
2.5.	Heck Tepkimesi.....	85
2.6.	Ru/Azolyum Katalizörlüğünde Prolidin ve Morfolinin Alkilasyonu.....	86
2.7.	Pd/azolyum Katalizörlüğünde Heteroaromatik Türlerin Arlasyonu.....	87
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	88
3.1.	Benzimidazol ve İmidazol Çekirdeği İçeren Karben Öncüllerinin Sentezi.....	89
3.2.	Tetrakis ve Heksakis Azolyum Tuzlarının Suzuki	

	Tepkimesindeki Katalitik Aktivitesi.....	134
3.3.	Tetrakis ve Heksakis Azolyum Tuzlarının Heck Tepkimesindeki Katalitik Aktivitesi.....	139
3.4.	Ru/Azolyum Katalizörlüğünde Pirolidin ve Morfolinin Alkilasyonu.....	143
3.5.	Pd/azolyum Katalizörlüğünde Heteroaromatik Türlerin Arilasyonu.....	146
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	150
5.	KAYNAKLAR.....	152
	ÖZGEÇMİŞ.....	159

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Karben karbon atomları için olası elektron konfigürasyonları ve sınır orbitaller.....	1
Şekil 1.2.	Karben için olası dört elektronik konfigürasyon.....	2
Şekil 1.3.	Chugaev tarafından sentezlenen kompleks	3
Şekil 1.4.	Bazı karbenler türleri	3
Şekil 1.5.	Geçiş metali (GM) ve NHC arasındaki etkileşim (Dewar–Chatt–Duncanson modeli).....	4
Şekil 1.6.	NHC’lerin farklı Lewis yapıları	5
Şekil 1.7.	Bazı N-heterosiklik karben bileşikleri	7
Şekil 1.8.	Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen karben öncülleri.....	10
Şekil 1.9.	Çetinkaya ve grubu tarafından sentezlenen karben öncülleri.....	11
Şekil 1.10.	Farklı köprülü dikarben ligandları.....	12
Şekil 1.11.	Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen biskarben kompleksleri	13
Şekil 1.12.	Poli-NHC türleri	14
Şekil 1.13.	Whittlesey ve grubu tarafından sentezlenen kompleksler.....	16
Şekil 1.14.	Tripodal ligantlarda Sterik hacmin yönelimi.....	18
Şekil 1.15.	Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen tris(NHC) ligantları	19
Şekil 1.16.	Sentezlenen Pd-NHC kompleksleri	25
Şekil 1.17.	Özdemir ve grubu tarafından Heck tepkimesinde kullanılan karben öncülleri.....	33
Şekil 1.18.	Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen bis benzimidazolyum tuzları...	34
Şekil 1.19.	Sentezlenen di- ve tetrakarben kompleksleri	36
Şekil 1.20.	<i>in situ</i> oluşturulan katalizör varlığında aril aminasyonu	42
Şekil 1.21.	Özdemir ve grubunun hazırladığı Fe-NHC kompleksleri.....	45
Şekil 1.22.	Halka kapanma metatezine ait bazı örnekler	47
Şekil 1.23.	RCM’de kullanılan bazı Ru-NHC kompleksleri	48
Şekil 1.24.	ROMP’ta kullanılan Ru kompleksleri.....	49
Şekil 1.25.	Çarpaz metatez çeşitleri.....	49
Şekil 1.26.	Çarpaz metatezde kullanılan katalizörler.....	50
Şekil 3.1.	1a bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	89
Şekil 3.2.	1b bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	90

Şekil 3.3.	1c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	91
Şekil 3.4.	1d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	94
Şekil 3.5.	1e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	95
Şekil 3.6.	1f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	96
Şekil 3.7.	1g bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	99
Şekil 3.8.	1h bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	100
Şekil 3.9.	1i bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	101
Şekil 3.10.	1i bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	104
Şekil 3.11.	1j bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	105
Şekil 3.12.	1k bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	106
Şekil 3.13.	1l bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	107
Şekil 3.14.	2a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	110
Şekil 3.15.	2b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	111
Şekil 3.16.	2c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	112
Şekil 3.17.	2d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	115
Şekil 3.18.	2e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	116
Şekil 3.19.	2f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	117
Şekil 3.20.	2g bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	120
Şekil 3.21.	2h bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	121
Şekil 3.22.	2i bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	122
Şekil 3.23.	2i bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	125
Şekil 3.24.	2j bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	126
Şekil 3.26.	2k bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	127
Şekil 3.27.	2l bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	130
Şekil 3.28.	2m bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	131
Şekil 3.29.	2n bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	132

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	Meyer ve arkadaşları tarafından sentezlenen kompleksler.....	17
Şema 1.2.	Sentezlenen ilk <i>cis</i> -kelat tialato/imidazolin-2-iliden kompleksleri.....	21
Şema 1.3.	Alilasyon reaksiyonlarında kullanılan tetraazolyum tuzları.....	22
Şema 1.4.	NHC komplekslerini sentezleme yöntemleri.....	23
Şema 1.5.	Transmetalasyon yöntemiyle metal-NHC sentezi.....	26
Şema 1.6.	Çetinkaya ve grubu tarafından sentezlenen Ru ve Rh kompleksleri.....	29
Şema 1.7.	Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen Ru kompleksleri.....	29
Şema 1.8.	C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları.....	30
Şema 1.9.	Suzuki-Miyaura reaksiyonu için önerilen mekanizma.....	31
Şema 1.10.	Mizoroki-Heck reaksiyonu için önerilen mekanizma.....	33
Şema 1.11.	Sonogashira-Hagihara eşleşmesi için önerilen mekanizma.....	37
Şema 1.12.	Negishi reaksiyonu için önerilen mekanizma.....	38
Şema 1.13.	Hiyama eşleşmesi için önerilen mekanizma.....	39
Şema 1.14.	Aril aminasyonu için önerilen mekanizma.....	41
Şema 1.15.	RCM için önerilen mekanizma.....	47
Şema 1.16.	Pd-NHC katalizli C-H arilasyonu.....	52
Şema 3.1.	Sentezlenen karben öncüllerinin genel gösterimi.....	87
Şema 3.2.	Sentezlenen polidentat karben öncülleri.....	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	1a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	89
Çizelge 3.2.	1b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	90
Çizelge 3.3.	1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	91
Çizelge 3.4.	1d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	94
Çizelge 3.5.	1e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	95
Çizelge 3.6.	1f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	96
Çizelge 3.7.	1g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	99
Çizelge 3.8.	1h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	100
Çizelge 3.9.	1i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	101
Çizelge 3.10.	1i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	104
Çizelge 3.11.	1j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	105
Çizelge 3.12.	1k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	106
Çizelge 3.13.	1l Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	107
Çizelge 3.14.	2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	110
Çizelge 3.15.	2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	111
Çizelge 3.16.	2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	112
Çizelge 3.17.	2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	115
Çizelge 3.18.	2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	116
Çizelge 3.19.	2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	117
Çizelge 3.20.	2g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	120
Çizelge 3.21.	2h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	121
Çizelge 3.22.	2i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	123
Çizelge 3.23.	2i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	125
Çizelge 3.24.	2j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	126
Çizelge 3.25.	2k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	127
Çizelge 3.26.	2l Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	130
Çizelge 3.27.	2m Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	131
Çizelge 3.28.	2n Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	132
Çizelge 3.29.	Tetrakis(azolyum) tuzları katalizörlüğünde Suzuki tepkimesi.....	135
Çizelge 3.30.	İmidazolin çekirdeği içeren heksakis(azolyum) tuzlarının Suzuki tepkimesi.....	137

Çizelge 3.31.	Benzimidazol çekirdeği içeren heksakis(azolyum) tuzlarının Suzuki tepkimesi.....	138
Çizelge 3.32.	Tetrakis(azolyum) tuzları katalizörlüğünde Heck tepkimesi.....	139
Çizelge 3.33.	İmidazolin çekirdeği içeren heksakis(azolyum) tuzları katalizörlüğünde Heck tepkimesi.....	141
Çizelge 3.34.	Benzimidazol çekirdeği içeren heksakis(azolyum) tuzları katalizörlüğünde Heck tepkimesi	142
Çizelge 3.35.	Ru-Tetrakis(azolyum) tuzları katalizörlüğünde alkilasyon.....	143
Çizelge 3.36.	Ru-Heksakis(azolyum) tuzları katalizörlüğünde alkilasyon.....	145
Çizelge 3.37.	Pd-azolyum katalizörlüğünde heteroarillerin arilasyonu.....	147
Çizelge 3.38.	Pd-azolyum katalizörlüğünde heteroarillerin arilasyonu.....	148

SİMGELER VE KISALTMALAR

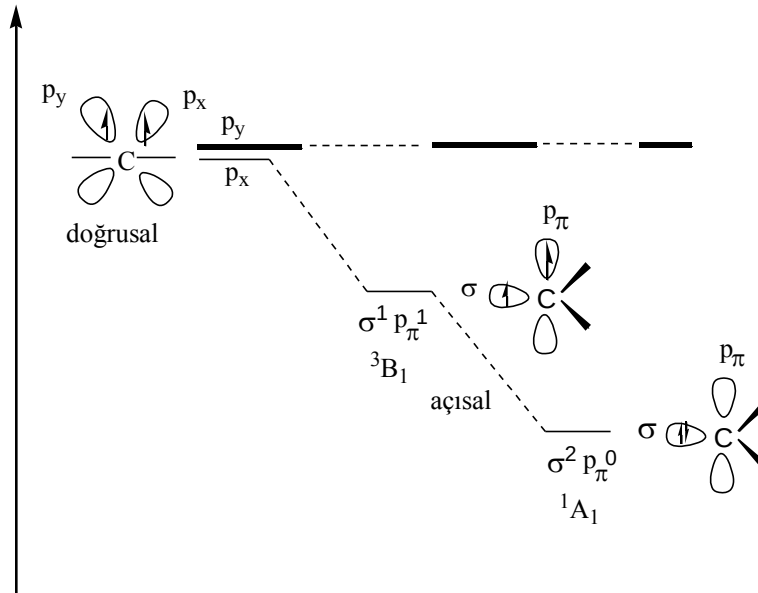
Ar	Aril
Bü ^t	<i>ter</i> -Bütil
CM	Çarpraz Metatez
dba	Dibenzilidenaseton
DMAc	Dimetilasetamit
DMF	Dimetilformamit
e.n.	Erime noktası
ezo	Elektronca zengin olefin
dipp	2,6-Diizopropilfenil
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
Kat	Katalizör
KOBü ^t	Potasyum <i>ter</i> -bütoksit
Me	Metil
Mes	Mesitil
NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
<i>o</i> -	Orto
OAc	Asetat
<i>p</i> -	Para
Ph	Fenil
RCM	Halka Kapanma Metatezi
ROM	Halka Açılma Metatezi
ROMP	Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
SEM	Trimetilsililetoksi-metil
THF	Tetrahidrofuran
TİMEN ^{iPr}	tris[2-(3-izopropilimidazol-2-iliden)etil]amin

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

1950’lerde Doering tarafından organik kimyada tanıtılması ve ardından 1964’te Fischer tarafından organometalik kimyada kullanılmasıyla, karbenler kimyanın bütün alanlarına yayılmıştır. Moleküler ve elektronik yapıları, çok yönlü sentezleri, nükleofilik, elektrofilik ve ampifilik karakterleri karbenlere olan ilgiyi arttırmıştır [1].

Karbenler ($:CX_2$), değerlik kabuğunda altı elektron içeren ve üzerinde bir çift eşleşmemiş elektronu bulunan iki değerlikli nötral bileşiklerdir. Bu yapıda karbon atomu komşu iki gruba kovalent bağlarla bağlanır. Eşleşmemiş iki elektron antiparalel (singlet hal) veya paralel spinli (triplet hal) olabilir [1].

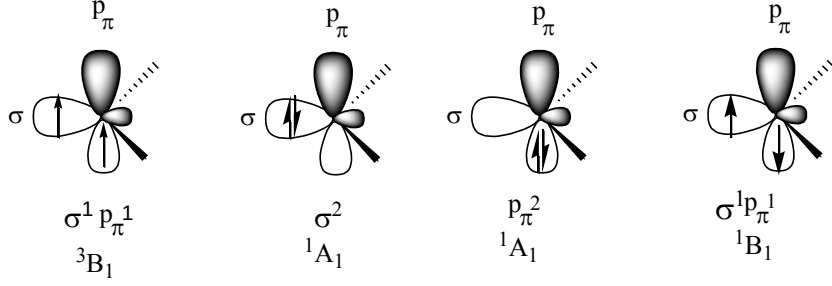
Karben karbonunun geometrisi doğrusal ya da açısallı olabilir. Doğrusal geometride, sp -hibriti yapmış karben merkezi ile iki dejenere bağlanmamış orbital (p_x ve p_y) vardır. CX_2 karbenlerin doğrusal geometrisi uç bir durumdur ve X süstitüentinin elektronegativitesinin, karben karbonundan daha düşük olmasıyla oluşur (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Karben karbon atomları için olası elektron konfigürasyonları ve sınır orbitaller

En basit karben metilen ($-CH_2-$), bir karbon atomu ve iki hidrojene sahiptir. Metilen triplet haldeki doğrusal geometri için bir örnektir. Molekülün eğilmesi

dejenerasyonu ortadan kaldırır ve karben karbonu sp^2 -hibritleşmesi yapar. p_y orbitali çoğunlukla değişmeden kalır ve genellikle p_π olarak adlandırılır. p_x orbitali ise elde edilen s karakteriyle kararlı hale gelir ve bu nedenle σ olarak adlandırılır. Çoğu karbenler açısaldır ve σ ve p_π sınır orbitalleri ile sp^2 -hibritleşmesi yapmış karbon içerir. Karben için dört elektronik konfigürasyon önerilmiştir (Şekil 1.2) [1].

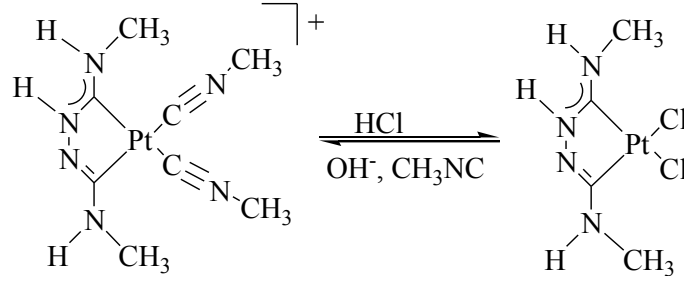


Şekil 1.2. Karben için olası dört elektronik konfigürasyon

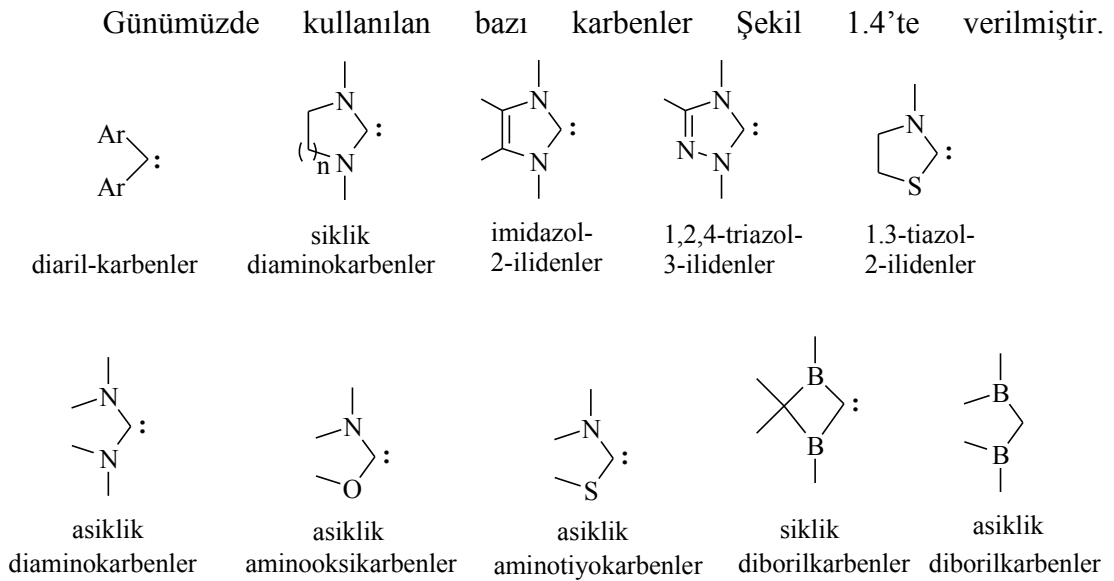
sp^2 -hibritleşmesi yapmış karben karbonundaki bağlanmamış iki elektron triplet hali gösteren paralel spin yönelimli iki boş orbitali meydana getirir ($\sigma^1 p_\pi^1$, B^1 hali). Antiparalel spinli iki elektronun oluşturduğu σ orbitali singlet hale öncülük eder ($\sigma^2 p_\pi^0$, $^1A_1$ hali). İki elektronik konfigürasyon daha vardır; daha az kararlı singlet hali ($\sigma^0 p_\pi^2$, $^1A_1$ hali) ve p_π ve σ orbitallerinin antiparalel konfigürasyonlu singlet hali ($\sigma^1 p_\pi^1$, $^1B_1$ hali).

Genellikle, temel halin çeşitliliği bir karbenin özelliklerini ve reaktivitesini belirler. Singlet karbenler dolu bir σ ve boş bir p_π orbitaline sahiptir ve bu nedenle genellikle ampifilik davranış gösterirler. Triplet karbenler sahip oldukları eşleşmemiş iki elektronudolayısıyla diradikaller olarak gösterilirler. Zemin halin çeşitliliği σ ve p_π orbitallerinin enerjileriyle belirlenir (Şekil 1.3). Geniş σ - p_π dağılımı singlet hali sağlar ve kimyasal hesaplamalar singlet halin ($^1A_1$) kararlılığı için 2 eV civarında enerjiye ihtiyaç duyulduğunu göstermiştir. Karben karbon atomundaki süstitüentlerin sterik ve elektronik etkileri temel halin çeşitliliğini belirler. Singlet hal daha elektronegatif gruplarla kararlı hale gelir çünkü negatif indüktif etki bağlanmamış σ orbitallerin görelî enerjisini azaltır. Oysa p_π orbitalinin enerjisi değişmeden kalır. σ -elektron verici süstitüentler σ ve p_π orbitali arasındaki enerji aralığını azaltır, böylece triplet hal kararlı olur.

X_2C : tipi karben kompleksleri uzun zamandan beri bilinmektedir. Heteroatom taşıyan karben ligantlı ilk kompleks 1925'te Chugaev tarafından hazırlanmıştır (Şekil 1.3) [2]. Ancak bileşiklerin yapıları 1970 yılında aydınlatılmıştır. Bu sentez yöntemi son yıllarda palladyum ve platin komplekslerinin sentezinde kullanılmaktadır [3].

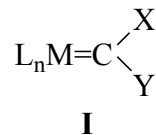


Şekil 1.3. Chugaev tarafından sentezlenen kompleks

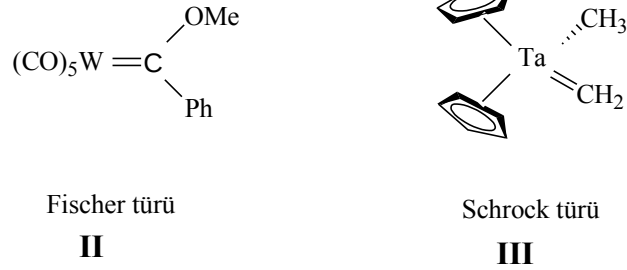


Şekil 1.4. Bazı karben türleri

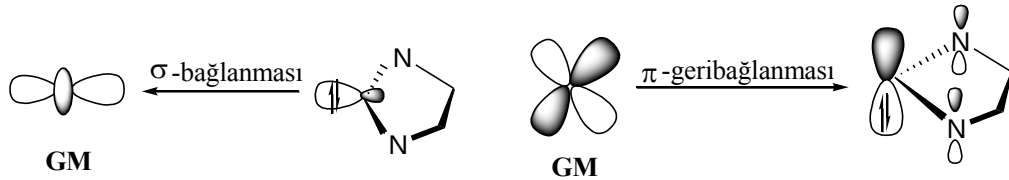
Karbenlerin geçiş metallerine bir çift bağla bağlanmasıyla metal karben kompleksleri (alkiliden kompleksleri) oluşur. Metal karben kompleksleri **I** genel yapısı ile gösterilirler.



L_n karben dışındaki ligantları, M geçiş metalini, X ve/veya Y aril, alkil, H veya O, N, S, halojenür gibi heteroatomları gösterir. X ve Y gruplarının türüne göre metal karben kompleksleri Fischer ve Schrock karben kompleksleri olarak ikiye ayrılır. Karben karbon atomuna bağlı X ve Y gruplarından bir veya ikisinin heteroatom (O, S, N) olması durumunda oluşan kompleks Fischer türü (**II**), H veya alkil olması durumunda Shrock türü (**III**) karben kompleksleri olarak adlandırılır [4,5].



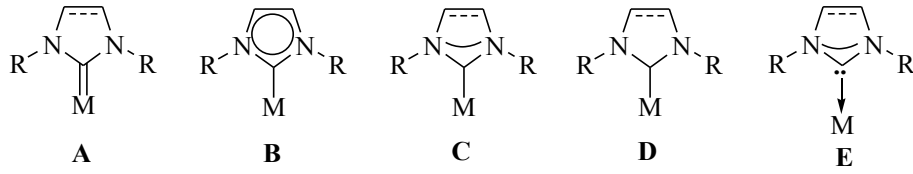
Şekil 1.5’de NHC ligantlarıyla geçiş metalleri arasındaki etkileşimler gösterilmektedir. Geçiş metal komplekslerinde metal-ligant bağlanması genellikle Dewar-Chatt-Duncanson donör-akseptör modeli kullanılarak gösterilmektedir [6]. Bu model liganttan metale σ -verici ve metalden liganda π -geri alıcı etkileşimlerini açıklamaktadır.



Şekil.1.5. Geçiş metali (GM) ve NHC arasındaki etkileşim (Dewar–Chatt–Duncanson modeli)

1.5.N-Heterosiklik Karbenler

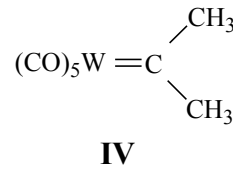
N-heterosiklik karbenler kimyasal reaksiyonlarda kullanılan özel türlerdir. Fosfin gibi benzerleriyle kıyaslandığında kuvvetli bağ oluşturdıklarından farklı kimya alanlarında birçok avantaja sahiptir. NHC’lerin metal komplekslerinde ligant olarak kullanımına bağlı olarak farklı Lewis gösterimleri bulunmaktadır [7] (Şekil1.6).



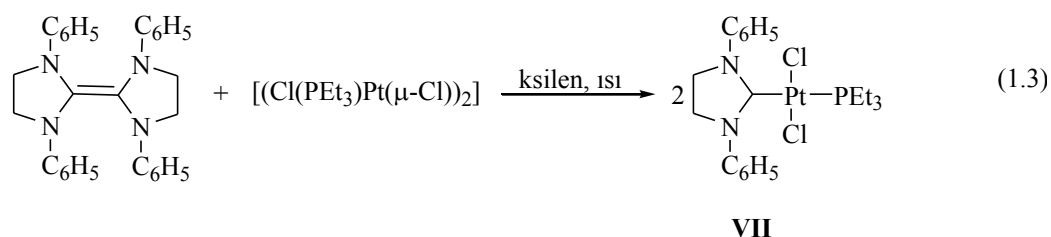
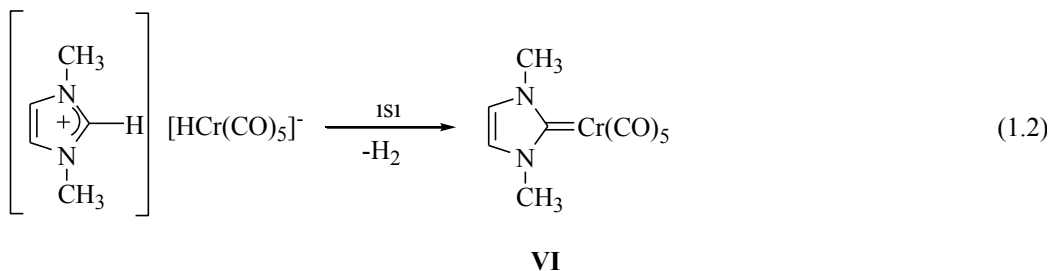
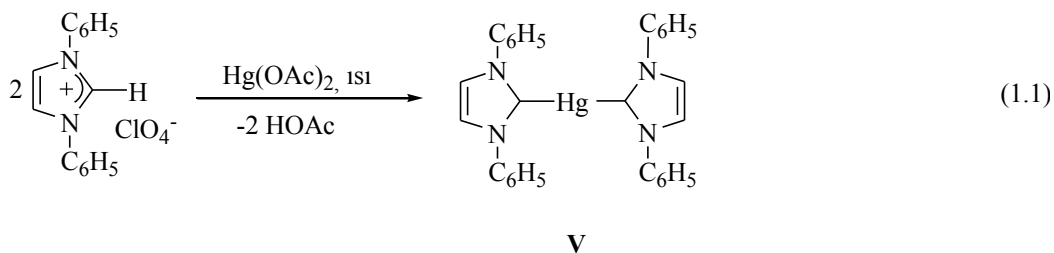
Şekil.1.6.NHC’lerin farklı Lewis yapıları

Ayapısı pek kullanılmamakla birlikte NHC’nin zayıf π geri bağ yeteneğini göstermektedir. Benzer şekilde aromatik türler gibi doymamış NHC’leri gösteren **B** yapısı da pek kullanılmamaktadır. **E** yapısı bu türlerde gerçek bağlanma durumunu gösteren en yakın yapılardan biridir ancak kullanımı nadirdir. **C** ve **D** yapıları en popüler versiyonlardır.

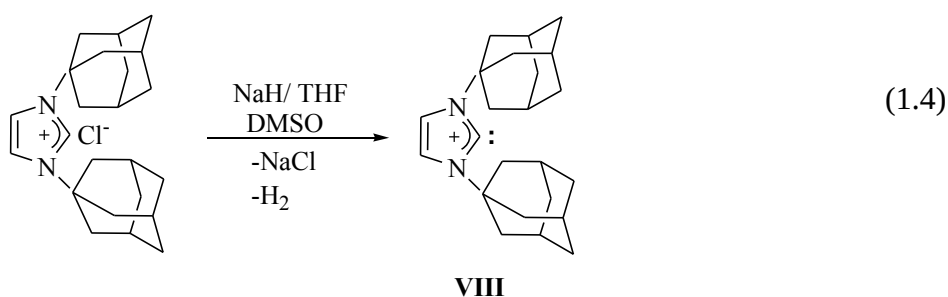
1964 yılında Fischer fenil lityumun tungsten heksakarbonille nükleofilik etkileşimiyle ilk metal karben kompleksini (**IV**) sentezlemiştir [8].



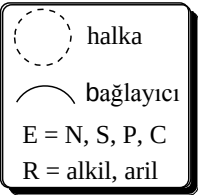
Daha sonra Wanzlick, imidazolyum tuzu ile $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ’ı etkileştirerek (1.1) [9], Öfele dimetilimidazolyum hidridopentakarbonilkromat(-II)’i ısıtarak (1.2) [10] ve Lappert elektronca zengin entetraaminlerle geçiş metal komplekslerini ısıtarak (1.3) [11] **V-VII** bileşiklerini sentezlemişlerdir.

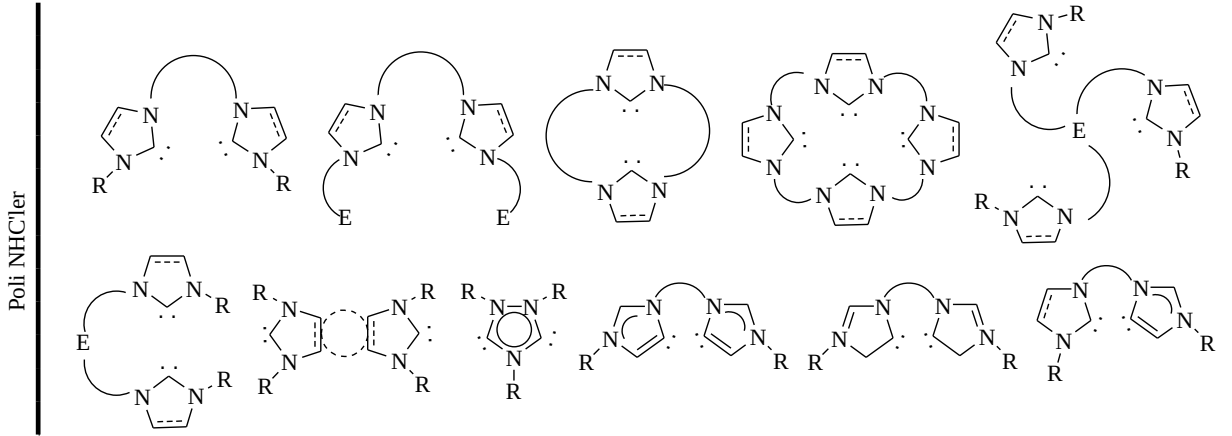


1991 yılında Arduengo ve arkadaşları *N,N'*-diadamantil imidazolyum klorürün deprotonasyonu ile (1.4) ilk serbest karbeni (**VIII**) sentezlemişlerdir [12].



VIII bileşiğinin sentezlenmesi, serbest karbenlerin kararsız ara ürün olmadıklarını göstermiştir. Bu sentez birçok kararlı karben ve karben halkasında farklı heteroatom içeren NHC sentezini içeren etkili bir araştırma alanı oluşturmuştur. f-Blok metalleri ve ana grup elementleri, NHC içeren polidentat ligantlar, kiral ligantlar ve organokatalizör olarak NHC gibi birçok tür sentezlenmiş ve bu türlerin katalitik uygulamaları yapılmıştır [13].





Şekil 1.7.Bazı *N*-heterosiklik karben bileşikleri

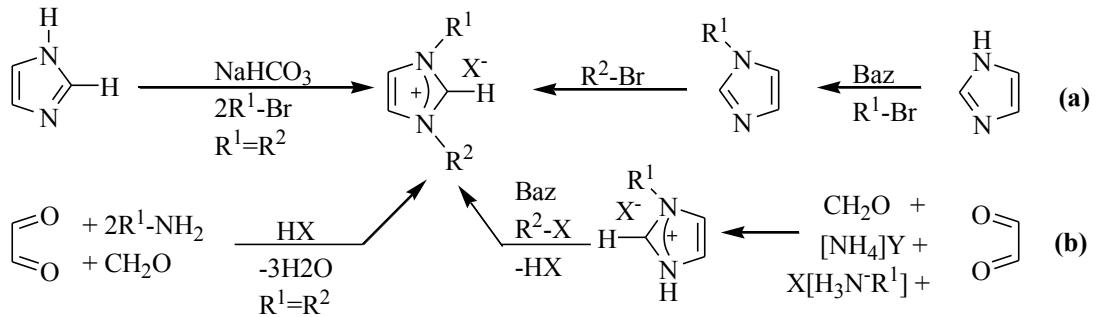
1.6. NHC Öncüllerinin Sentezi

İmidazolyum tuzlarının hazırlanmasına yönelik bazı metotlar bulunmaktadır [14].

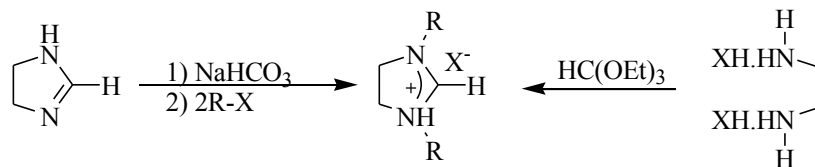
Bunlar sıralanacak olursa:

a)İmidazolün azot atomunun alkilasyonu

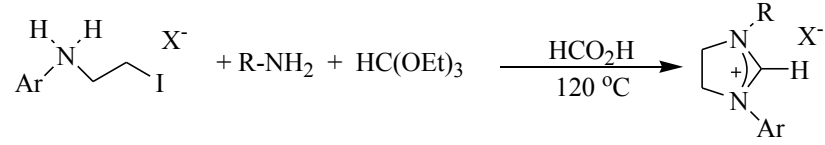
b)Pirimer aminlerin, glioksal ve formaldehitin çoklu reaksiyonu:Bu metotözellikle aromatik, çok hacimli ve fonksiyonel *N,N'*-süstitüent içeren imidazolyum tuzlarının sentezinde oldukça yararlıdır.



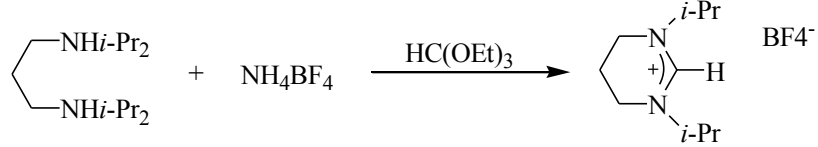
c) Dihidroimidazolün alkilasyonu veya *N,N'*-dialkil- α,β -etildiaminlerin ortoesterlerle reaksiyonu



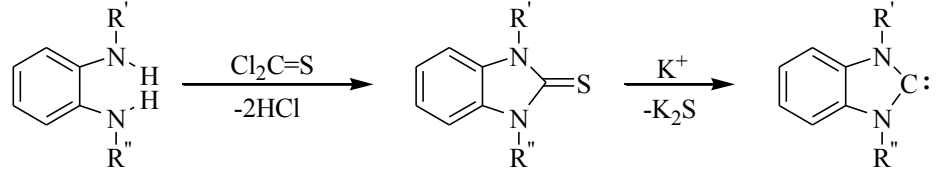
d) N-Arilamonyum tuzlarının amin ve trietilortoformatla reaksiyonu



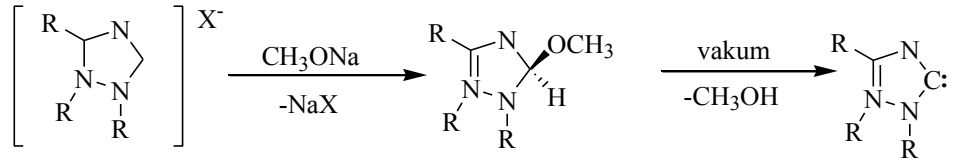
e) 1,3-Diaminopropanın trietilortoformatla reaksiyonu



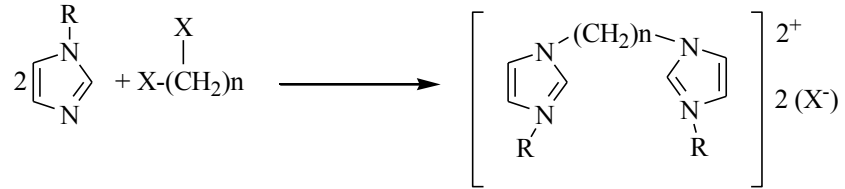
f) Alifatik veya aromatik 1,2-diamino bileşiklerinin tiofosgen ile reaksiyonu



g) Triazol türevli karbenlerin sentezi



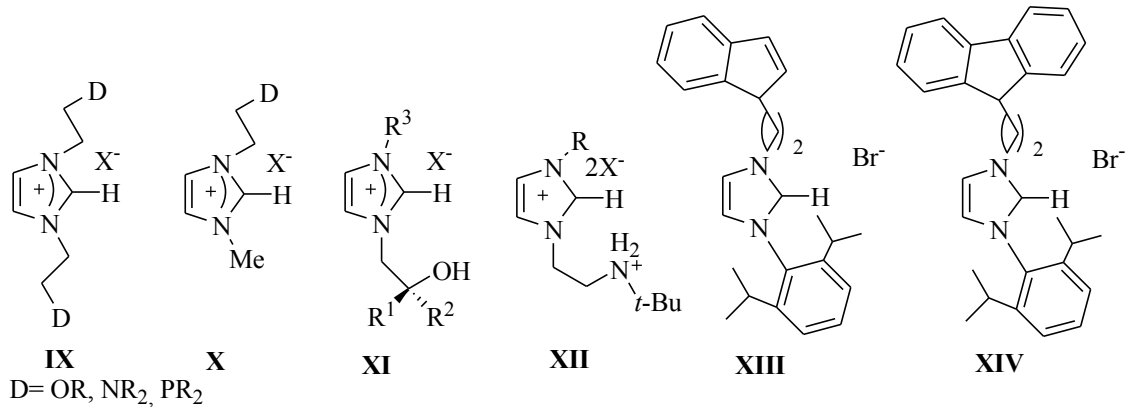
h) Bisimidazolyum tuzunun sentezi



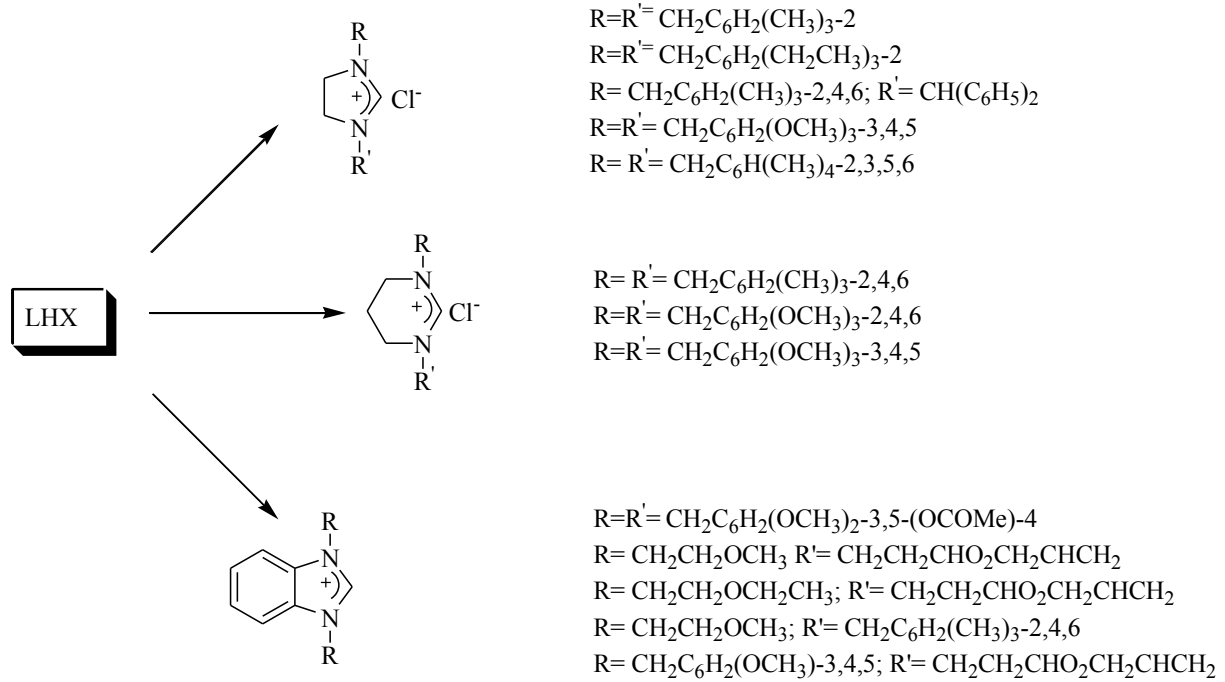
İlk kararlı NHC'lerin sentezlenmesini takiben birçok monodentat karben sentezlenmiş ve daha sonradan polidentat NHC'ler literatürde yer almaya başlamıştır.

1.6.1. Monodentatkarbenler

İlk donör fonksiyonlu imidazolyum katyonları (IX ve X) Herrmann tarafından 1996'da yayınlanmış ve bunu takiben birçok donör fonksiyonlu karben öncülleri (XI-XIV) sentezlenmiştir [15].

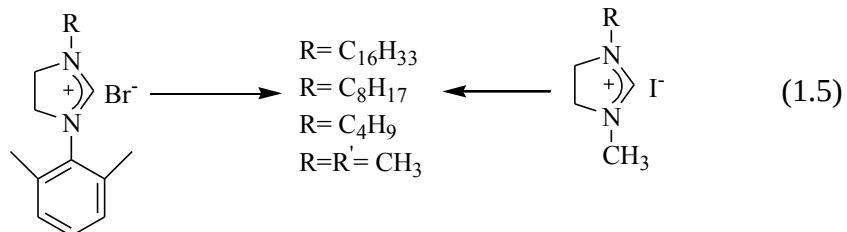


Özdemir ve arkadaşları tarafından farklı fonksiyonel gruplara sahip azolyum tuzları sentezlenmiş ve bu tuzların *in situ* ya da farklı metal komplekslerinin katalitik aktiviteleri araştırılmıştır (Şekil 1.8) [16-18].

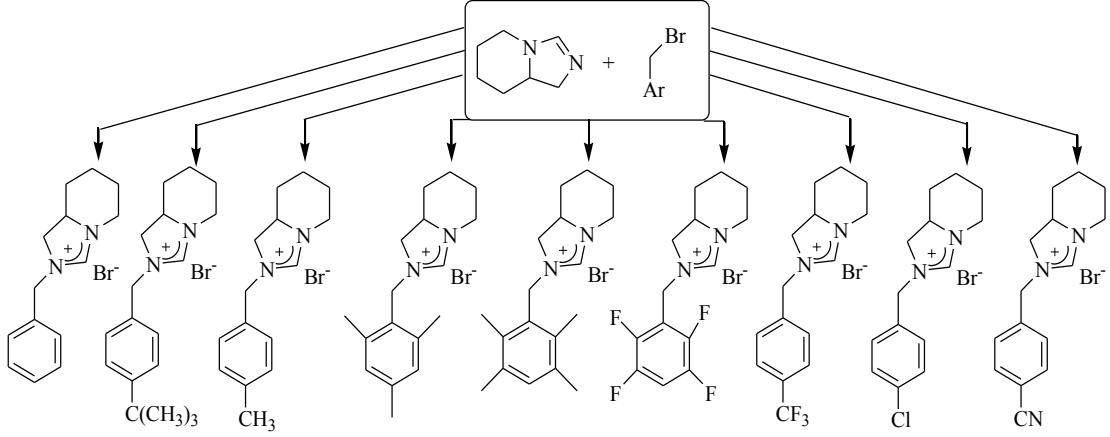


Şekil1.8. Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen karben öncülleri

Diğer bir çalışmada,Palencia ve arkadaşları farklı imidazolyum tuzları kullanarak gliserol karbonat sentezini yüksek verimlerle başarmıştır (1.5)[19].



Bir başka çalışmada, Çetinkaya ve grubu piridin çekirdeği içeren çeşitli tuzlar sentezlemiş ve bu tuzların antimikrobiyal aktivitelerini araştırmışlardır (Şekil1.9) [20].

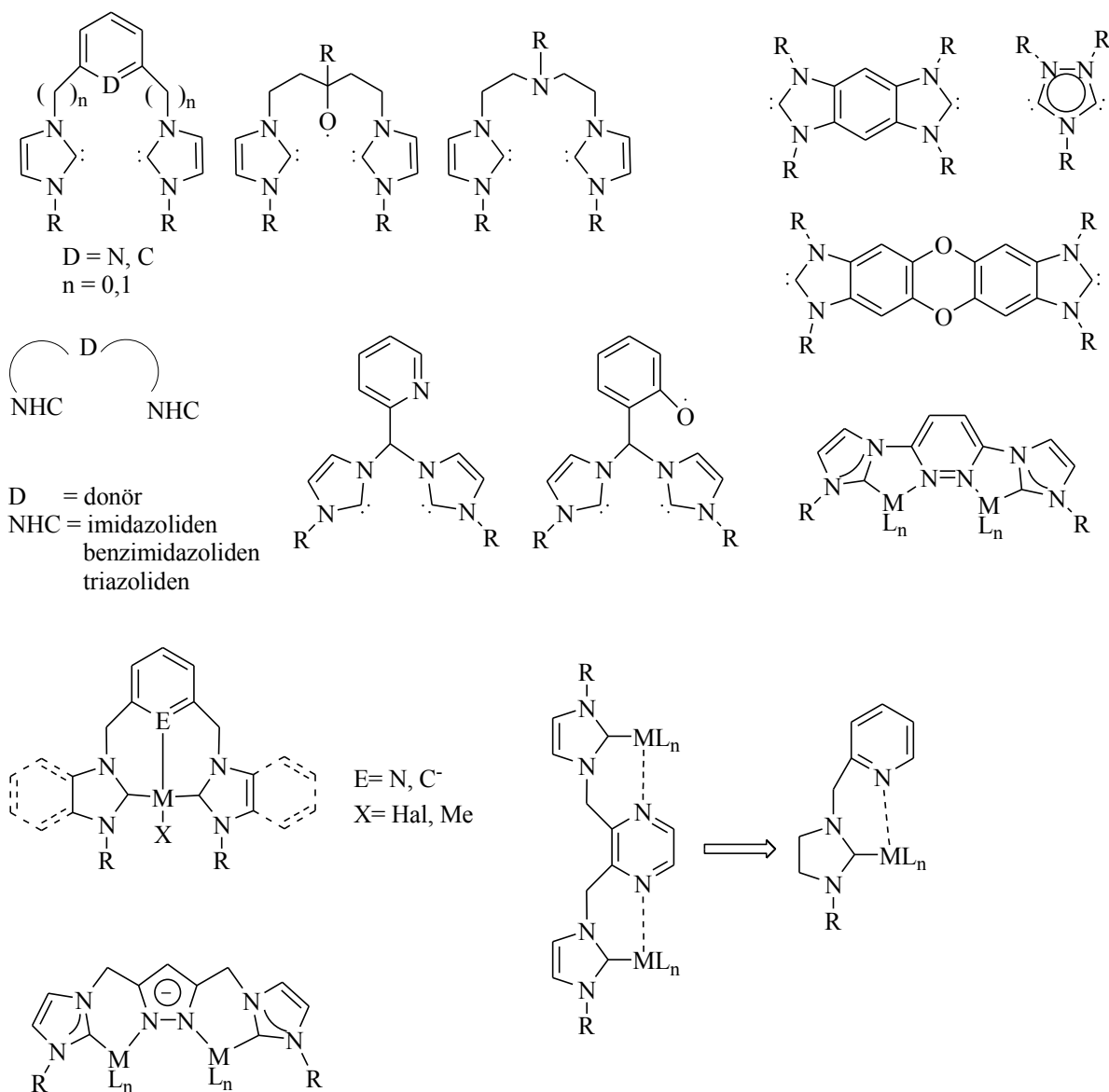


Şekil1.9. Çetinkaya ve grubu tarafından sentezlenen karben öncülleri

1.6.2. Bidentat karbenler

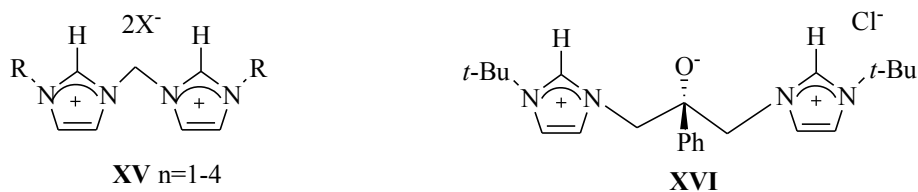
NHC içeren bidentat ligandlar organometalik kimya ve katalizde geniş bir uygulama alanı oluşturmaktadır. Bileşikteki NHC yönelimi bozulduğunda, metal atomunun köprülülük konumunun katalitik aktivitesi büyük oranda belirlenebilir. Bu etki yeni kelat yapıları NHC komplekslerinin sentezine öncülük eder. Bis-NHC'ler, karışık piridin karbenler ve oksazolin karben gibi birçok örnek literatürde yer almaktadır. Teorik hesaplamalar bidentat kelat ligantların oksidatif katılım proseslerini olumlu yönde etkilediğini ve katalizörün kararlılığını arttırdığını göstermektedir [21].

Son yıllarda bidentat karbenler literatürde oldukça fazla yer almaktadır. Bu karbenlerin farklı birçok çeşidi, birçok gruptan çalışılmıştır. Çalışılan bu karbenler şekil 1.10'de gösterilmektedir.

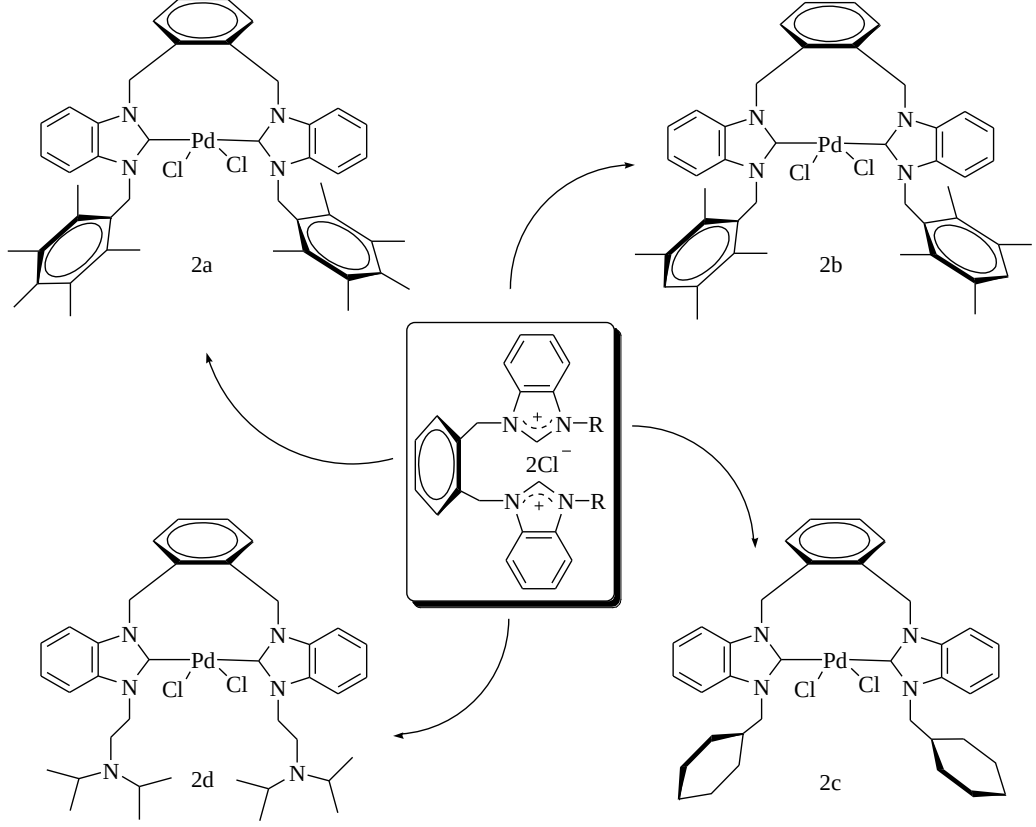


Şekil 1.10. Farklı köprülü dikarben ligandları

Arnold ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, farklı köprülü diazolyum ve dibenzimidazolyum tuzları (**XV** ve **XVI**) sentezlenmiştir [22].



Özdemir ve grubu, çeşitli bidentat karben öncülleri sentezlemiş ve bu karben öncüllerinin palladyum komplekslerini oluşturarak aminasyon reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini araştırmıştır [23] (Şekil 1.11).

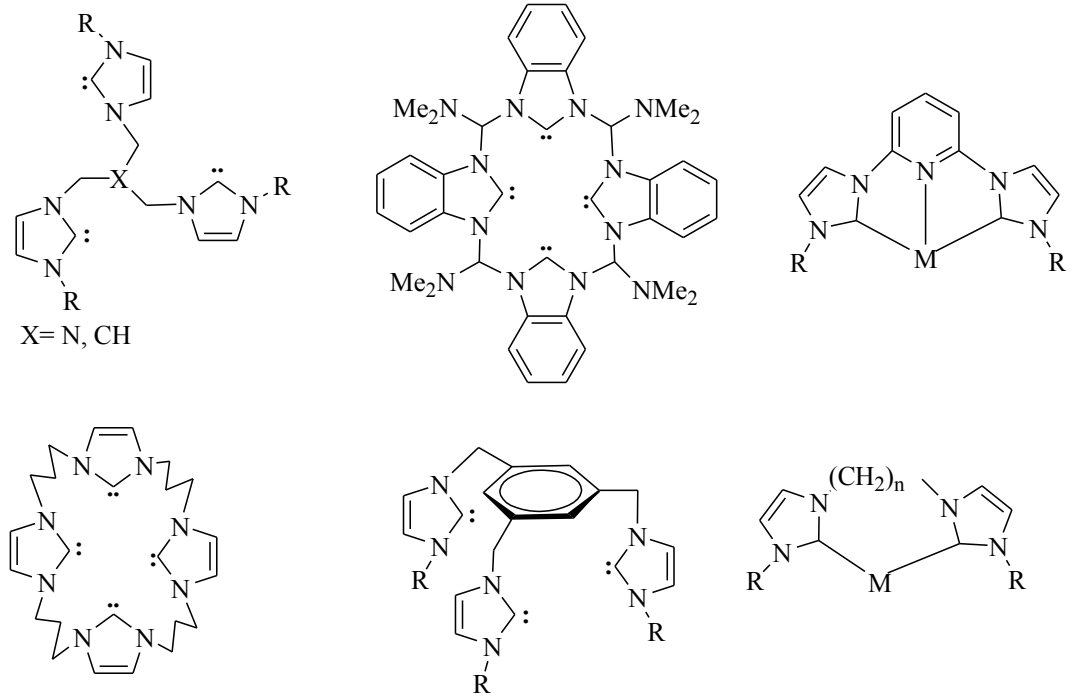


Şekil 1.11. Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen biskarben kompleksleri

1.6.3. Polidentat karbenler

N-heterosiklik karbenler ligant olarak çoğunlukla monodentat ve bidentat olarak kullanılırken tris, tetra ve polikarben ligandlar son zamanlarda dikkate değer bir ilgi alanı oluşturmaktadır. Kelat etkinin komplekste yüksek termal kararlılık sağlaması bu ligantların ve bu ligandların bağlı olduğu geçiş metal komplekslerinin katalitik uygulamalardaki potansiyelinin artmasını sağlamıştır [24]. Çoğu polikarbenler; pincer (üç dişli, C, N, C), üç veya dört karben ligandlı olarak literatürde yer almaktadır (Şekil 1.12). Ayrıca bu ligantlarla başta Pd olmak üzere Cu, Ag, Pt, Ru, Rh, ve Ir gibi metallerle de kompleks oluşturmuşlardır. Sentezlenen bu karben ligandlarının ve geçiş metal komplekslerinin hidrojen transfer, alken oksidasyonu,

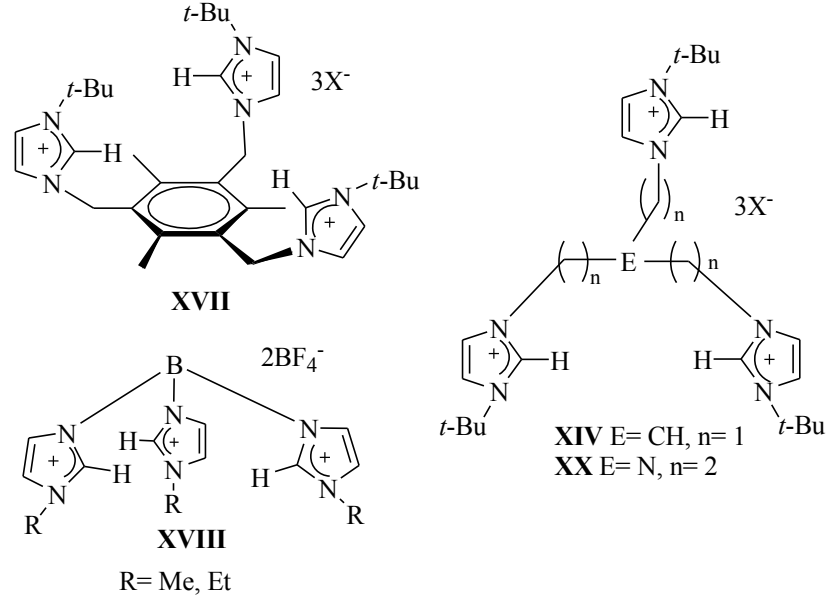
hidrosilasyon, C-C eşleşmeleri ve hidroformilasyon gibi birçok katalitik reaksiyonda aktivitelerinin yüksek olduğu görülmüştür [25, 26,]. Tripodal veya polidentat karbenleri içeren kelat ligantlar, küçük molekül aktivasyonu için büyük önem taşır. Monodentat ve bidentat ligantlara göre bazı avantajları şöyle sıralanabilir: (1) Artan kelat etkileri dolayısıyla metal iyonlarına çok güçlü bağlanır ve nadir elektronik ve geometrik yapılarıyla reaktif ara ürünleri kararlı kılmada kullanılabilirler; (2) Bu ligantların sterik hacmi, metal merkezinde kontrollü reaktivite için ayarlanabilir, hacimli ligandlar kolayca sentezlenir (3) Bu ligantların anchor kısımları ligantlara sadece ek elektronik ve yapısal esneklik kazandırmaz aynı zamanda istenmeyen yan reaksiyonları ve bozulma reaksiyonlarını da engeller. Bu yararlarından dolayı da yeni ligant sistemlerinin sentezlenmesi anorganik kimyada ve organometalik koordinasyon kimyasında geniş bir ilgi alanı oluşturmaktadır.



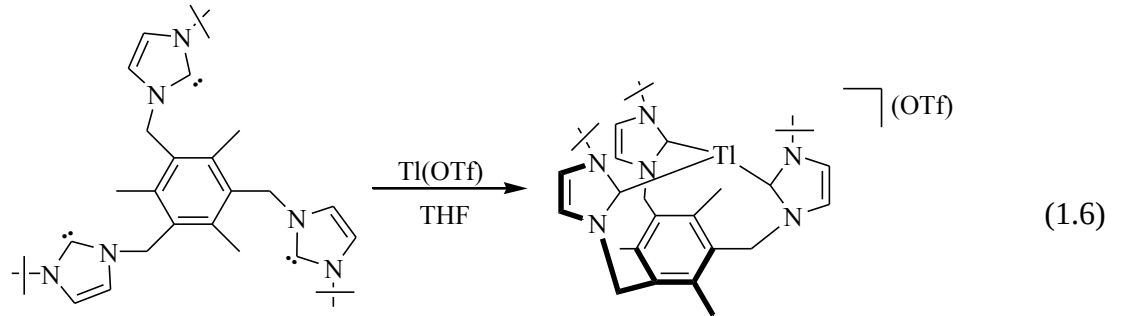
Şekil 1.12. Poli-NHC türleri

Tripodal ligantlı üç-koordineli geçiş metal komplekslerinin, küçük molekül aktivasyonu ve fonksiyonallizasyon için güçlü platformlar sağladığı bilinmektedir. Ancak literatürde tripodal karben ligantları kullanılan geçiş metal kompleksleriyle ilgili çok az örnek bulunmaktadır. Homojen kataliz ve küçük molekül aktivasyonu uygulamalarında bu ligantların potansiyeli kullanılarak, yeni tripodal NHC ligantlarının ve geçiş metalkomplekslerinin sentezlenmesi sağlanmıştır [27].

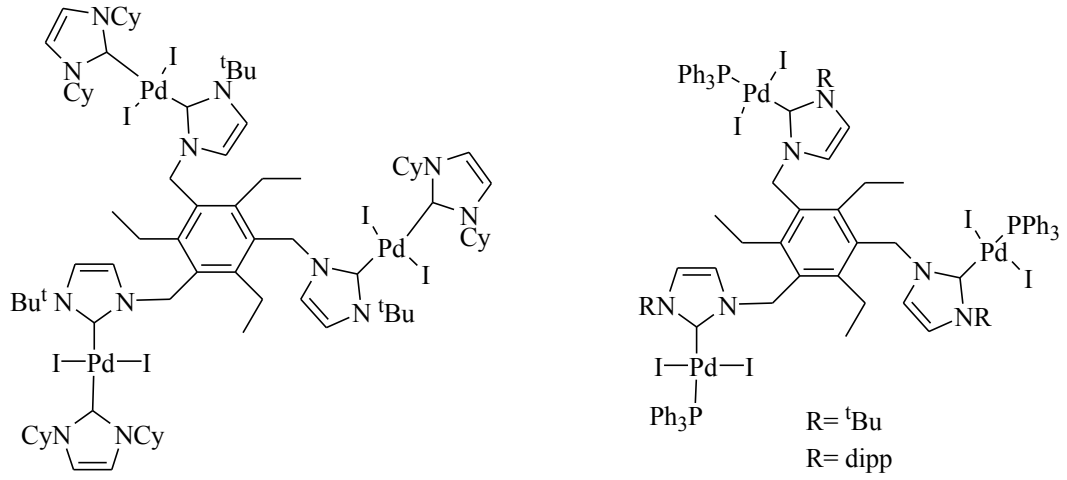
Dias ve Jin'in ilk trisimidazolyum tuzunu(**XVII**) sentezlemesini takiben **XVIII**inolu bileşiği sentezlemişlerdir [27]. Daha sonra Hu ve Meyer tripodal trisimidazolyum tuzlarını (**XIV**, **XX**) hazırlamışlardır [29].



Tridentat karben ligantlı ilk kompleks Tl(OTf) kullanılarak Meyer ve grubu tarafından sentezlenmiştir (1.6) [30].

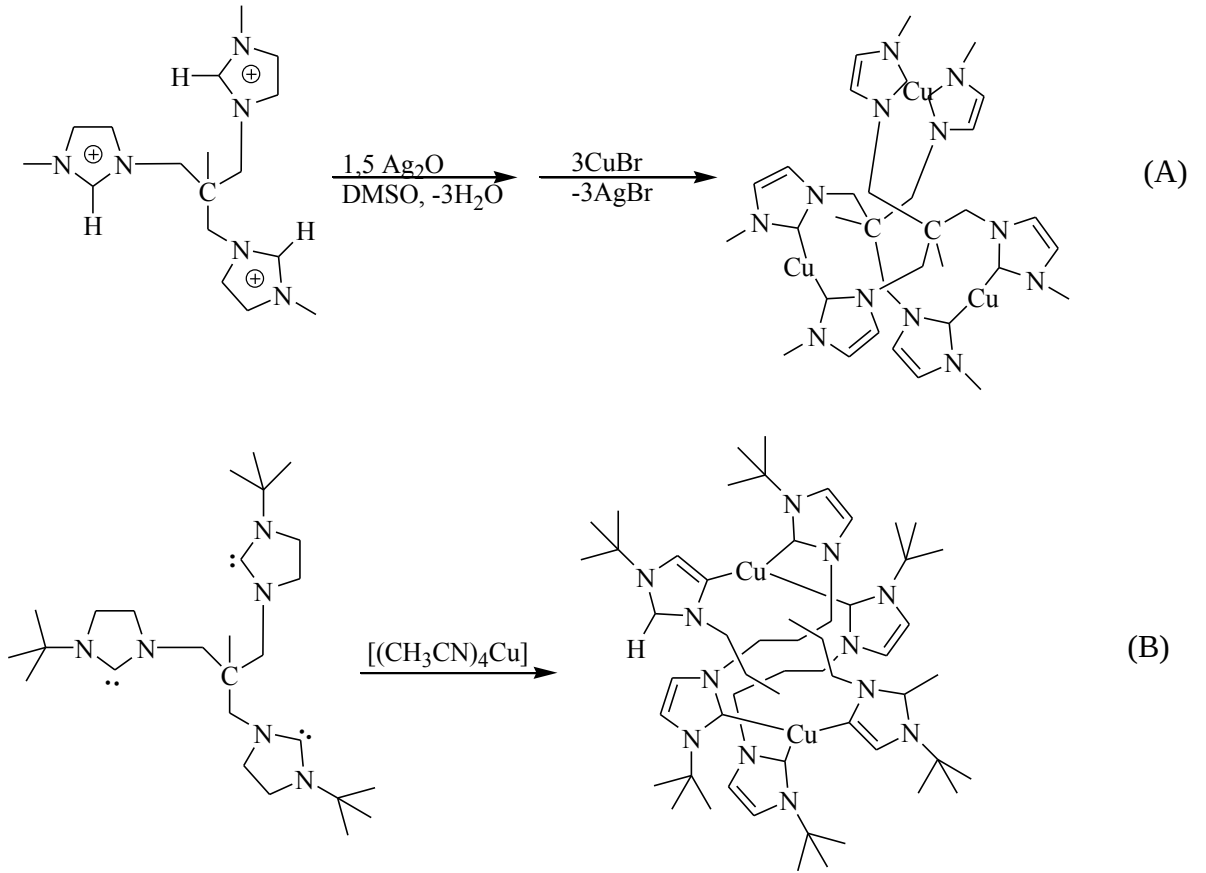


Whittlesey ve grubu, *ter*-bütil ve 2,6-diizopropilfenil (dipp) süstitüeli tripodal N-heterosiklik karben ligandları sentezlemiş, bu ligantların Pd₃ ve Cu₃ komplekslerinin C-C ve C-N eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Reaksiyonlar sonucunda yüksek verimler elde edildiği gözlenmiştir (Şekil 1.13) [31].



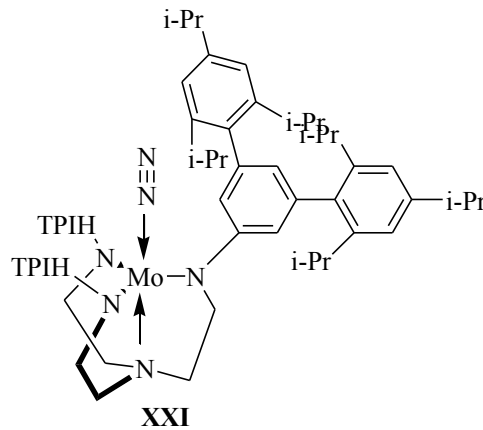
Şekil 1.13. Whittlesey ve grubu tarafından sentezlenen kompleksler

Meyer ve arkadaşları 1,1,1-[tris-(3-alkylimidazol-2-iliden)metil]etan ligandının farklı fonksiyonel gruplar bağlandığında aynı metalin farklı komplekslerinin elde edildiğini göstermişlerdir. Metil grubu bağlı olduğunda linear bağlı konumla iki koordineli metal merkezinin karşılık geldiği kompleks elde edilmiştir (Şema 1.1A). Sterik olarak daha fazla engelli *ter*-bütil süstitüveli ligant kullanıldığında ise dinükleer bakır(I) bis-karbenalkenil kompleksi elde edilmiştir (Şema 1.1B) [32].



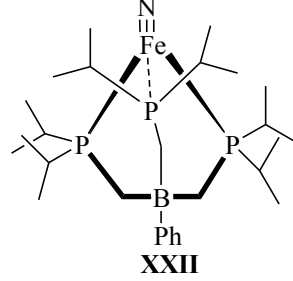
Şema 1.1. Meyer ve arkadaşları tarafından sentezlenen kompleksler

Shrock ve arkadaşları sterik olarak engelli tris(amido)amin[HIPTN₃N]³⁻ (N₃N= (NCH₂CH₂)₃N, HIPT= 3,5-(2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)₂-C₆H₃) ligandının molibden ile yapılan kompleksinin (**XXI**), dinitrojenin amonyuma indirgenmesi reaksiyonunu katalizlediğini göstermiştir [33].



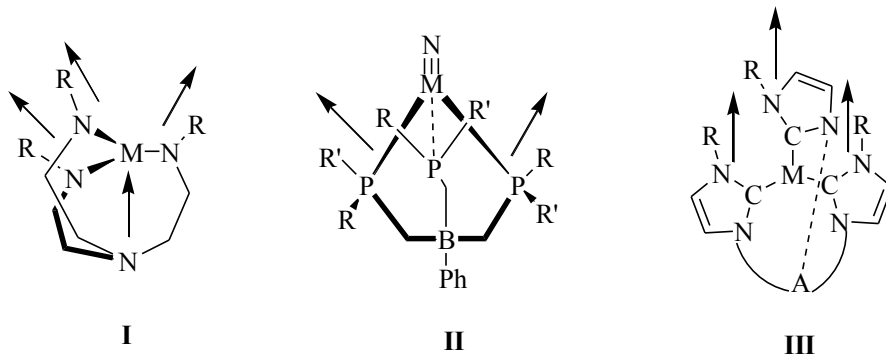
Betley ve Peters mono anyonik tris(fosfino)borat ligantlı geçiş metal komplekslerinin (**XXII**) sadece π -akseptör ligant olarak (N₂, CO ve NO⁺ gibi) değil aynı zamanda güçlü π -donor ligant (NR²⁻ ve N³⁻ gibi) olarak da bağlandığını göstermiştir. Bu ligantlar genel olarak yumuşak metal merkezleriyle uyumsuzdur. Bu

ligantların elektronik esnekliği ligantları dinitrojen indirgemesi gibi çoklu-elektron redoks kimyasında ve ilgi çekici $L_3M\equiv E$ veya $L_3M=E$ türlerin ($L= P$, $M= Fe, Co, Ni, Cu$, $E= O, N$, vb.) sentezinde etkili bir yapı taşı haline getirmiştir [34, 35].



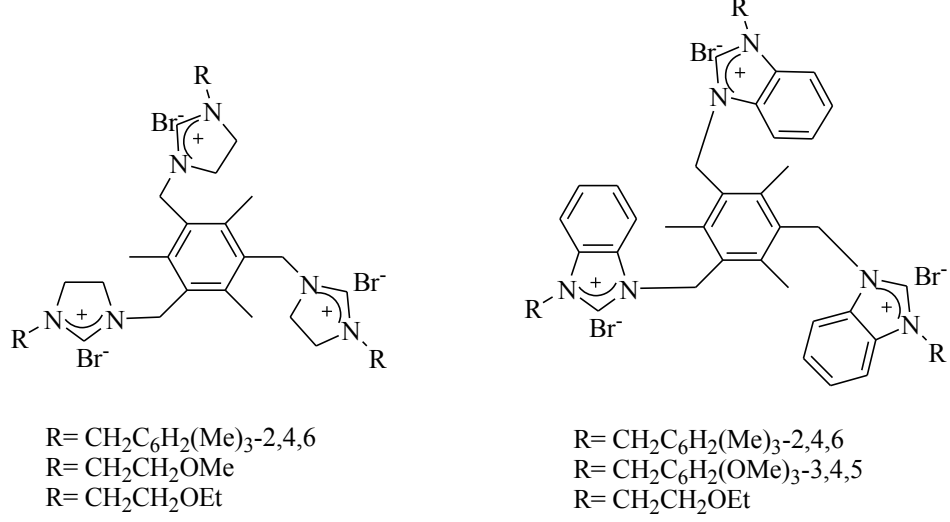
Koordine NHC ligantları fosfin ligantlarına göre oksidatif ligant bozulmasına daha az duyarlıdır. Bu nedenle dioksijen aktivasyonu gibi reaksiyonlarda avantajları daha fazladır. Yapılan çalışmalar yumuşak NHC'lerin sadece yumuşak elektronca zengin metallerle bağlanmadığını aynı zamanda sert, elektronca fakir metal merkezlerinin kararlılığında etkili olduğunu göstermiştir [36, 37]. NHC'ler periyodik tablodaki her metale yüksek ve düşük oksidasyon basamaklarında koordine olabilir. Yeni geliştirilen tripodal NHC ligantları hem Shrock tipi tris(amido)amin ligant sistemini hem de Peters tipi tris(fosfino)borat ligant sistemini içermektedir.

Çoğu diğer tripodal ligant sistemlerinin geometrileri donör atomlarına doğrudan bağlı çeşitli organik süstitüentler tarafından düzenlenir (Şekil 1.14, tür I, II) ve bu süstitüentler metal merkezinden uzaktadır. Aksine, tripodal NHC ligantlarının steriği imidazol N_3 pozisyonundaki süstitüentler tarafından kontrol edilir (Şekil 1.14 tür III) [38].



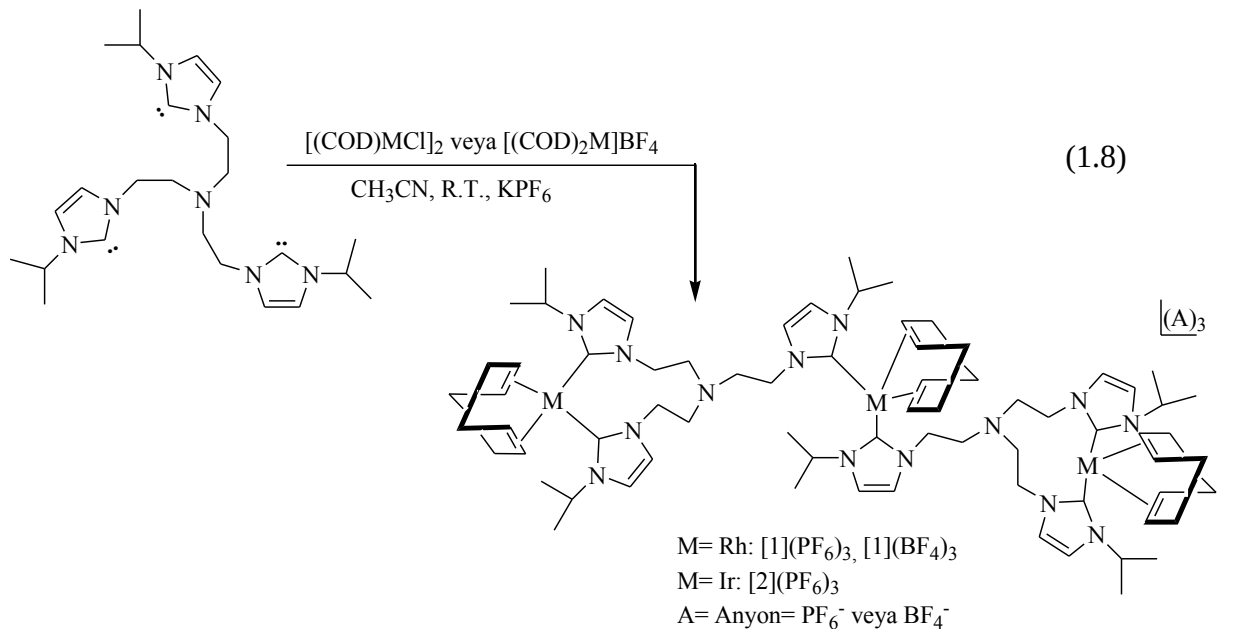
Şekil 1.14. Tripodal ligantlarda Sterik hacmin yönelimi

Özdemir ve grubu farklı fonksiyonel grup içeren tris(NHC) ligantları sentezlemiştir. Heck tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelenen bu ligantların tepkimedeki aktivitelerinin yüksek olduğu görülmüştür [39] (Şekil 1.15).

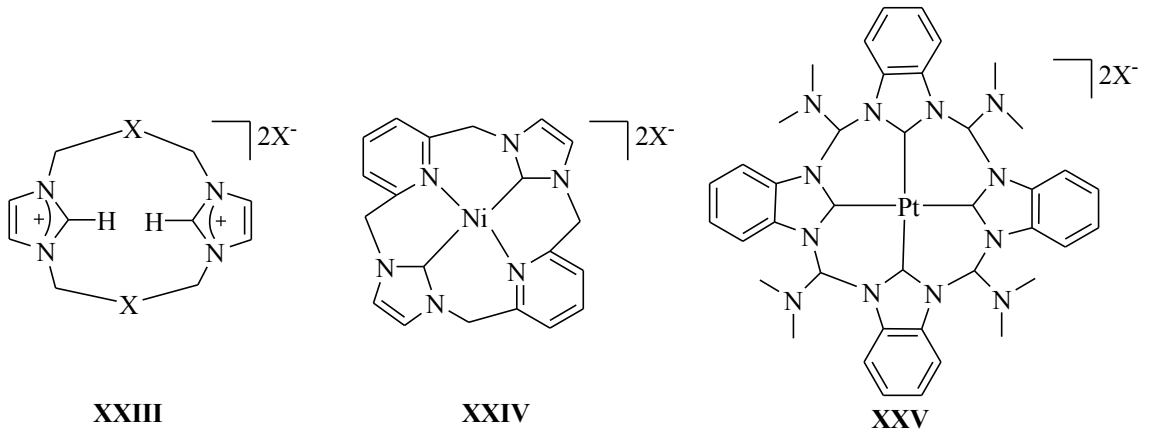


Şekil 1.15. Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen tris(NHC) ligantları

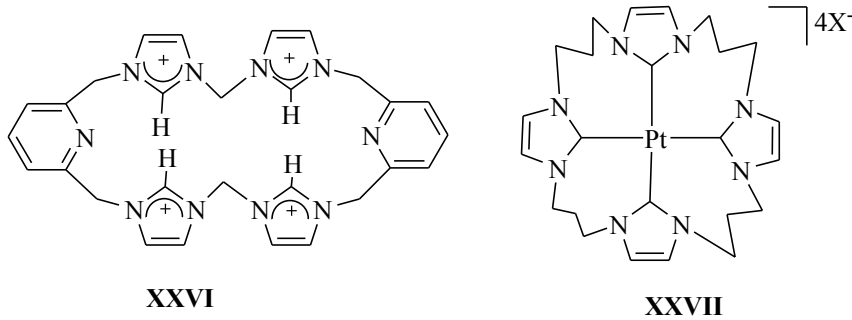
Welter ve grubu NHC ligandının tris[2-(3-izopropilimidazol-2-iliden)etil]amin (TIMEN^{iPr}) rodyum ve iridyum komplekslerini sentezleyerek siklizasyon reaksiyonundaki aktivitelerini incelemişlerdir. Diğer kompleksler bu reaksiyonda inaktifken Rh(I) (PF₆)₃ kompleksinin aktivitesinin yüksek olduğu görülmüştür [40] (1.8).



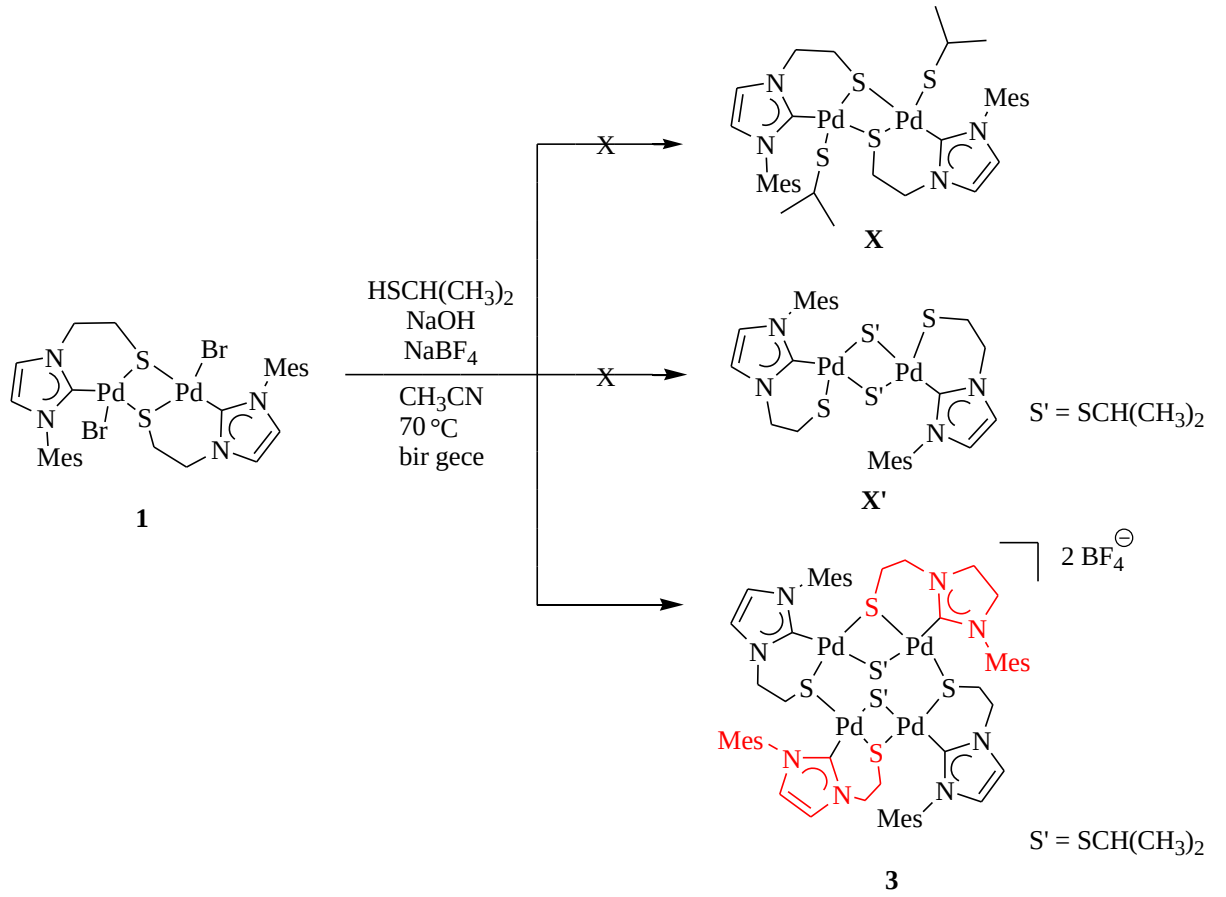
Tetraimidazolyum tetrakasyonlar ve anyon reseptörleri olarak aktivite gösterdiği keşfedilen siklik poliiimidazolyum tuzları, halka boşluğu içerisine anyon olarak bağlanmaktadır. Siklik poliiimidazolyum tuzları aynı zamanda NHC'ler için öncül olarak da kullanılmaktadır. Siklik di-NHC ligantlı kompleksler **XXIII** tipi bisazolyum siklofanlardan oluşturulmaktadır. Ancak bu ligantlar metal merkezine cis- konumda bağlanmaktadır. İlk siklik tetradentat dikarben ligantlı makrosiklik nikel(II) kompleksi **XXIV** Baker ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Daha sonra Hahn ve grubu makrosiklik tetrakarben ligantlı ilk kompleks **XXV**'i sentezlemiştir [41].



Mckie ve grubu tarafından siklik tetraimidazolyum tuzu **XXVII**[42] ve yine Chellappan ve grubu tarafından lutidin köprülü tetraimidazolyum tuzu ($H_4-1(Br_4)$) **XXVI**[43] sentezlenmiştir.

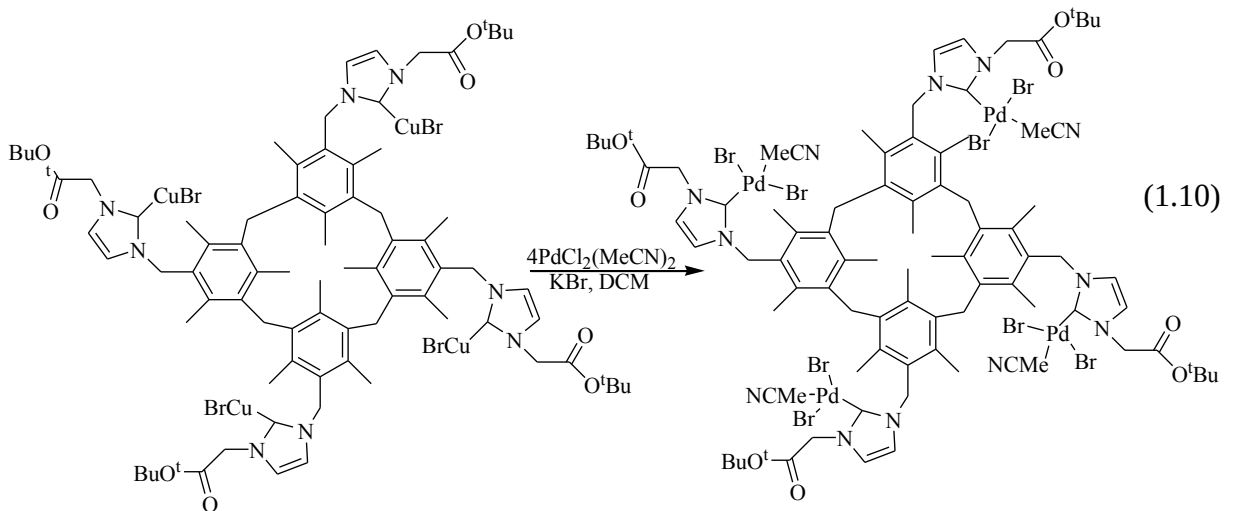


Huynh ve arkadaşları tioester fonksiyonelli imidazolyum bromür tuzundan ilk cis-kelat tialato/imidazolin-2-iliden komplekslerini sentezlemiştir [44] (Şema 1.2).

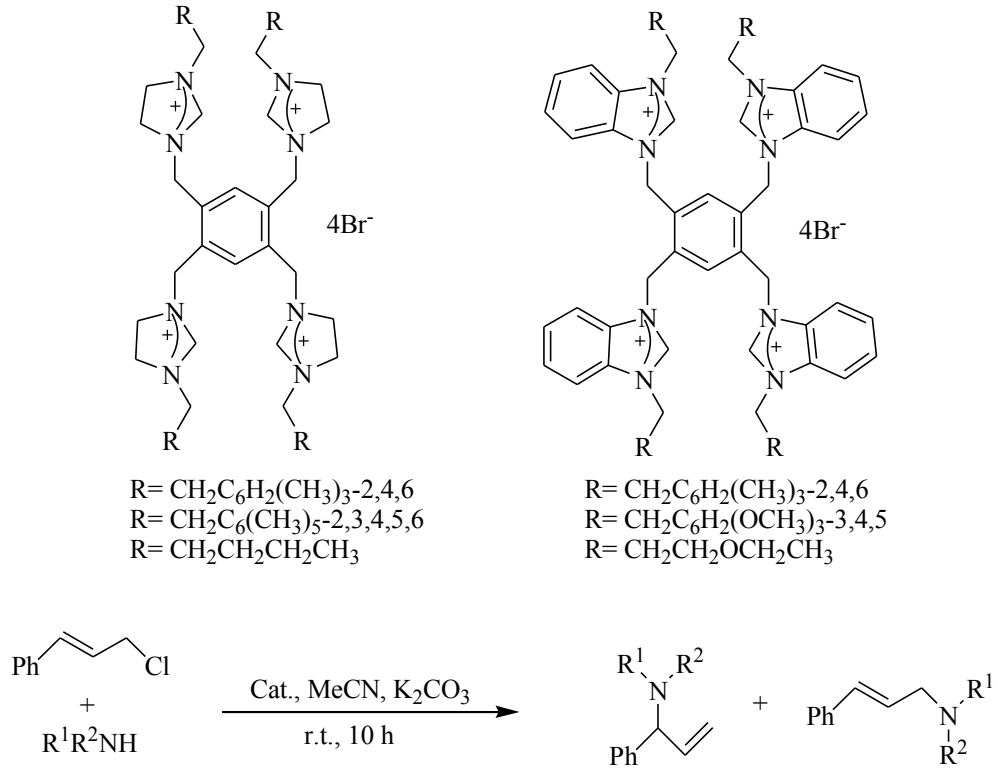


Şema 1.2. Sentezlenen ilk *cis*-kelat tialato/imidazolin-2-iliden kompleksleri

Willans ve grubu tetradentat Cu-NHC kaliks[4]aren kompleksinden transmetalasyonla Pd-NHC kompleksini sentezlemiş ve Suzuki-Miyaura tepkimesindeki katalitik aktivitelerini incelemiştir [45] (1.10).



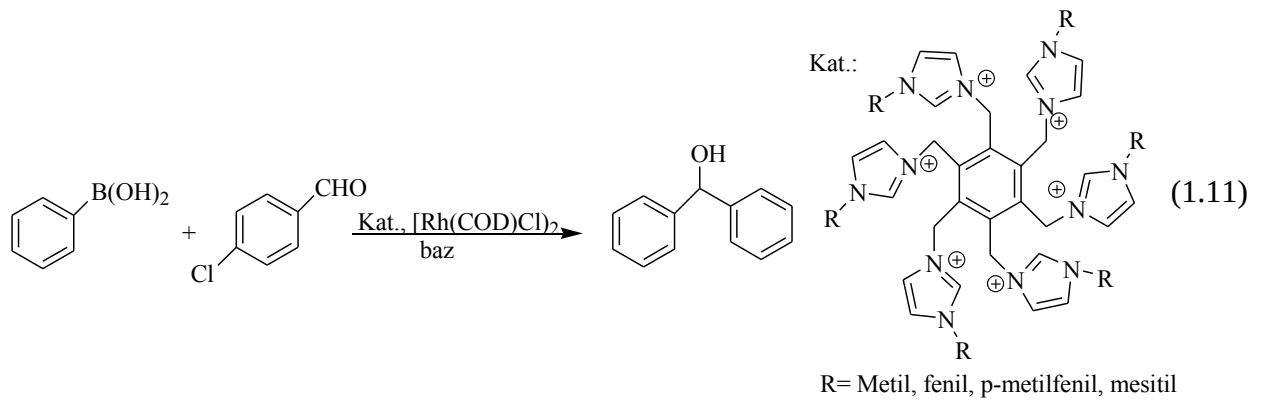
Özdemir ve grubu sentezledikleri tetraazolyum tuzlarının Ru-katalizli allilasyon reaksiyonlarındaki aktivitelerini incelemiş ve yüksek verimler elde etmişlerdir [46] (Şema 1.3).



Şema1.3. Alilasyon reaksiyonlarında kullanılan tetraazolyum tuzları

Literatürde heksakoordineli ligantlarla ilgili çok az örnek bulunmaktadır.

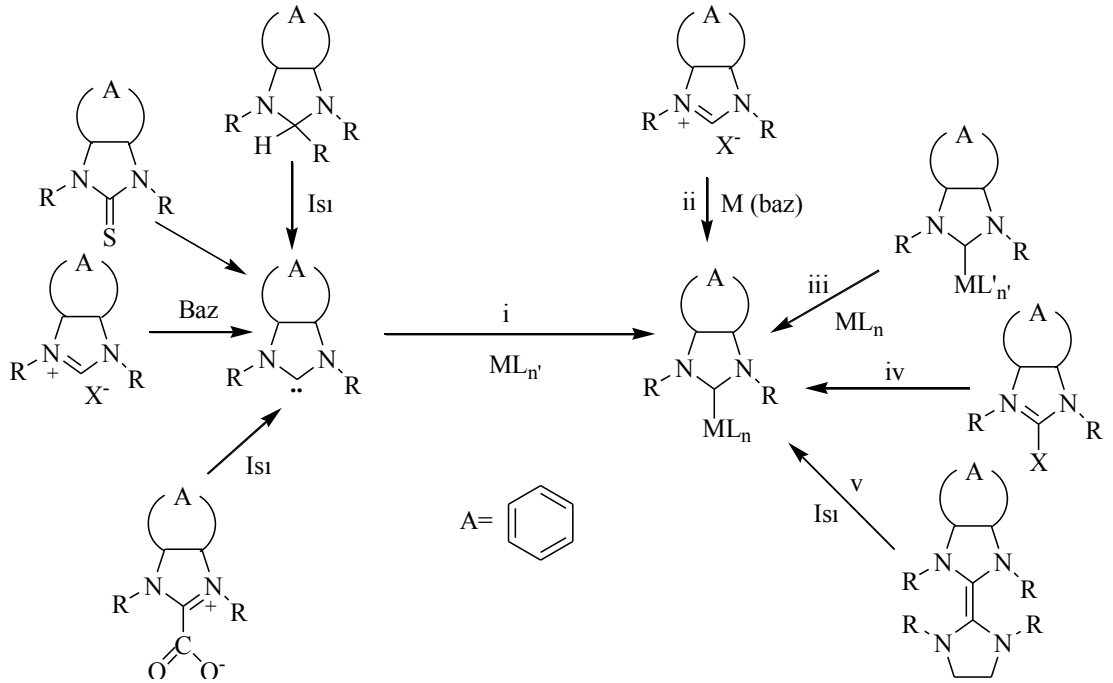
Luo ve grubu heksadentat imidazolyum tuzlarıyla rodyum katalizörlüğünde aldehitlere arilboronik asitlerin katılım reaksiyonunu incelemiştir [47] (1.11).



1.7.NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi

NHC içeren geçiş metal kompleksleri altı şekilde sentezlenebilir.

- i) Serbest NHC'lerin kompleksleşmesi
- ii) Diazolyum tuzlarının deprotonasyonu
- iii) Transmetalasyon
- iv) Oksidatif katılım
- v) Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi

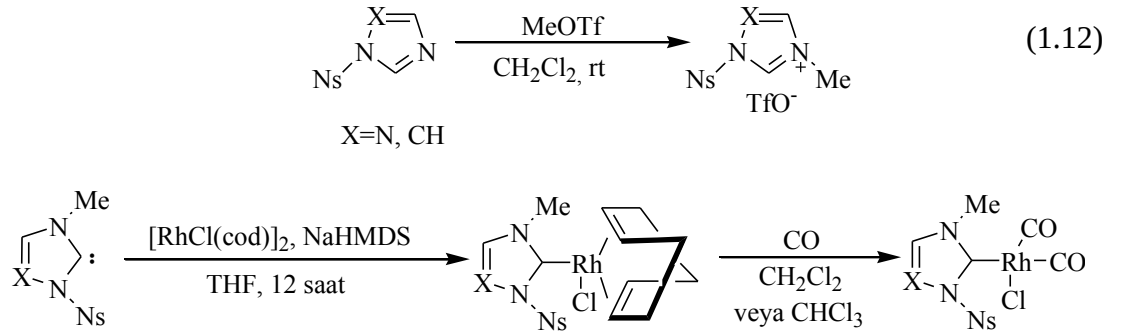


Şema 1.4. NHC komplekslerini sentezleme yöntemleri

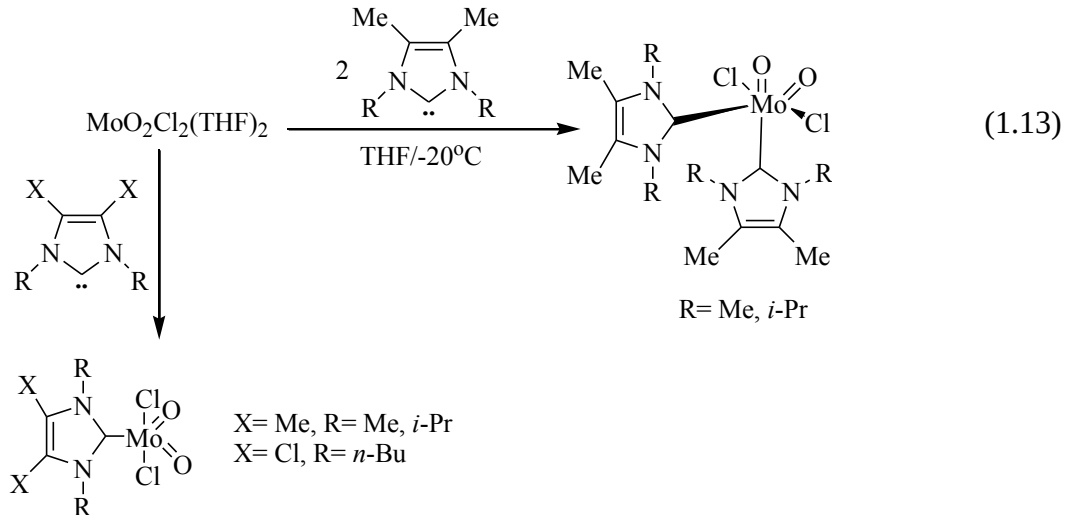
1.7.1. Serbest NHC'lerin kompleksleşmesi

İlk serbest karbenin [12] 1991'de Arduengotarafından sentezlenmesinden sonra bu yöntemle pek çok *N*-heterosiklik karben sentezlenmiştir.

Sato ve arkadaşları bu yöntemi kullanarak farklı Rh(I)-NHC kompleksleri sentezlemiştir [48] (1.12).



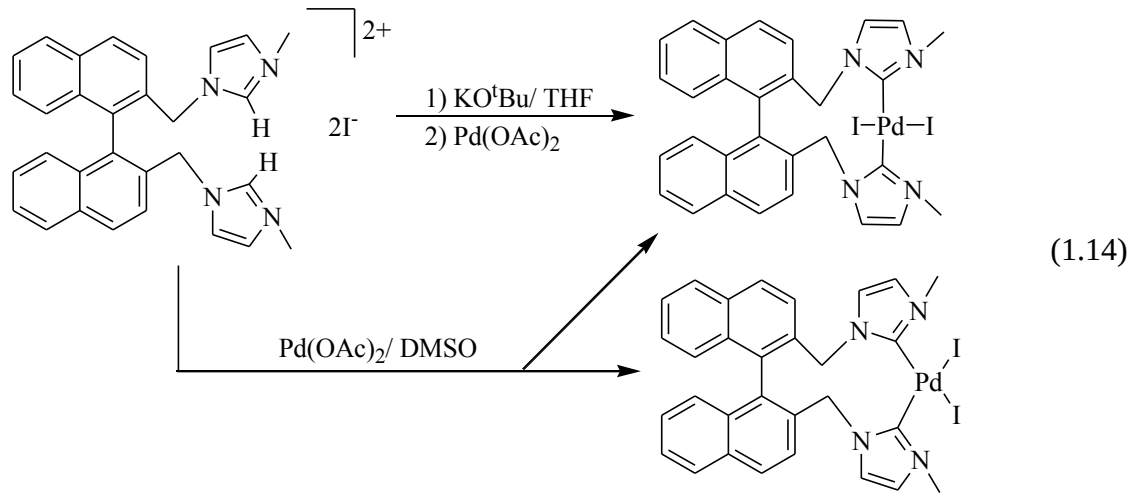
E. Mas-Marza ve arkadaşları bu yöntemle dioksomolibden(VI) komplekslerini sentezlemişlerdir [49] (1.13).



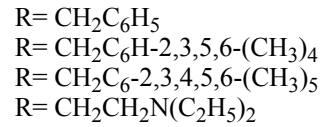
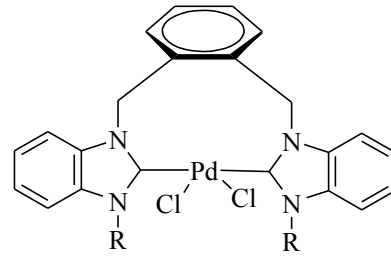
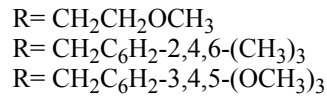
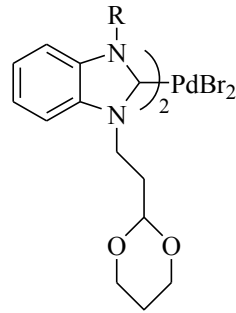
1.3.4. Diazolyum tuzlarının deprotonasyonu

Bu yöntem karbenin izole edilmesini gerektirmediğinden oldukça avantaj sağlamaktadır. Bir baz eklenmesi ve bazık ligandlı metal komplekslerinin kullanılmasına dayanan iki çeşit deprotonasyon yöntemi vardır.

NaH, KO^tBu, NaOEt ve LiO^tBu gibi birçok güçlü baz azolyum tuzlarının deprotonasyonunda kullanılmaktadır. Rajanbabu ve arkadaşları baz eklenmesi yöntemiyle *trans* izomer elde ederken Pd(OAc)₂'ın direkt eklenmesi yöntemiyle *cis* ve *trans* izomerinin karışımını elde etmiştir [50] (1.14).



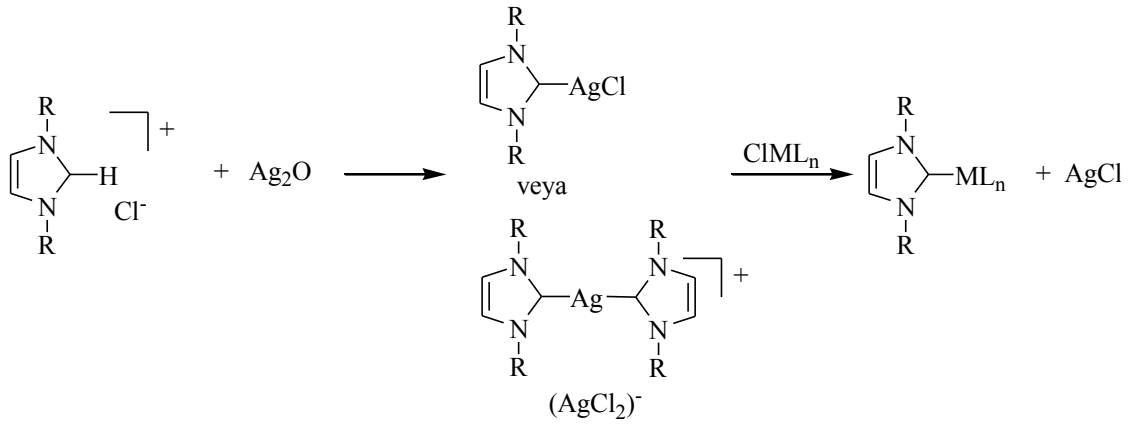
Özdemir ve grubu tarafından süstitüye imidazolidin ve benzimidazol grubu içeren azolyum tuzları $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile deprotonlanarak Pd-NHC kompleksleri sentezlenmiştir [51, 52] (Şekil 1.16) .



Şekil 1.16. Sentezlenen Pd-NHC kompleksleri

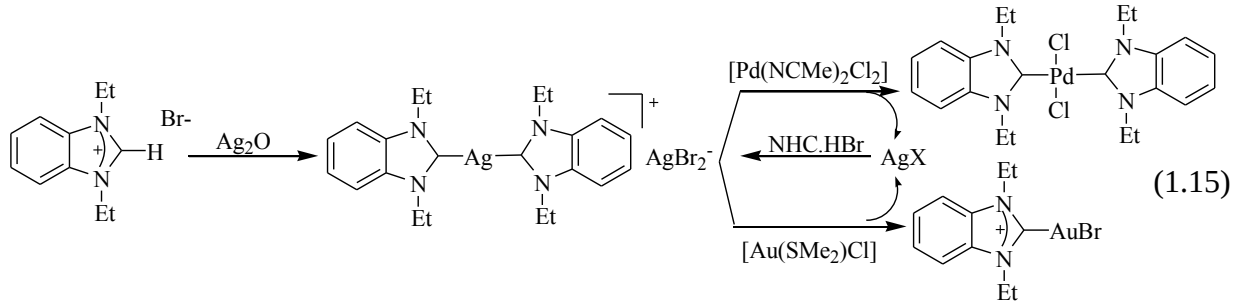
1.3.5. Transmetalasyon

1998’de Lin ve Wang Ag-NHC bağındaki değişkenliğin, bu komplekslerin karben transfer ajanı olarak kullanılmasına olanak sağladığını göstermişlerdir [53]. Bu çalışmadan sonra bu yöntem kullanılarak birçok metal kompleksi sentezlenmiş ve katalitik uygulamaları araştırılmıştır. Ag-NHC komplekslerinin karben transfer ajanı olarak kullanılması güçlü baz kullanımı, inert atmosfer ve çok basamaklılık gibi birçok zorluğun aşılmasını sağlamıştır. Şema 1.5’de bu yöntemin uygulanışı gösterilmiştir.

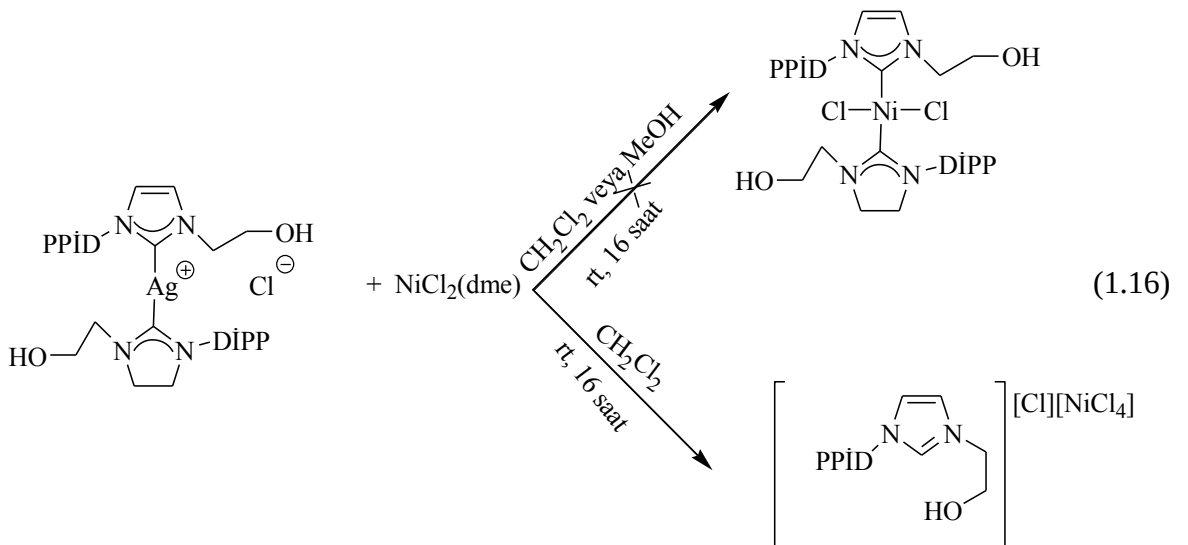


Şema1.5. Transmetalasyon yöntemiyle metal-NHC sentezi

Lin ve arkadaşları bu yöntemi kullanarak altın ve paladyum komplekslerini sentezlemiştir [53] (1.15).

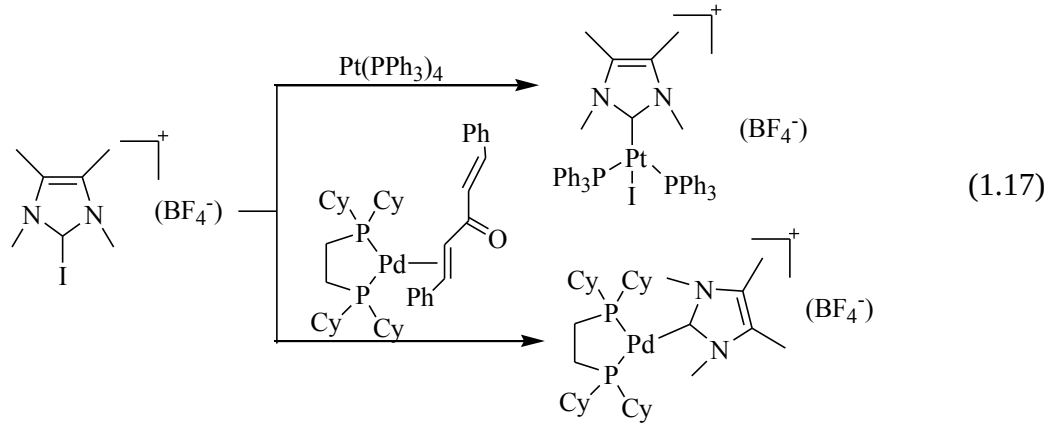


Braunstein ve arkadaşları oksijen fonksiyonelli Ag-NHC komplekslerinden Ni(II) kompleksleri sentezlemiştir [54] (1.16).

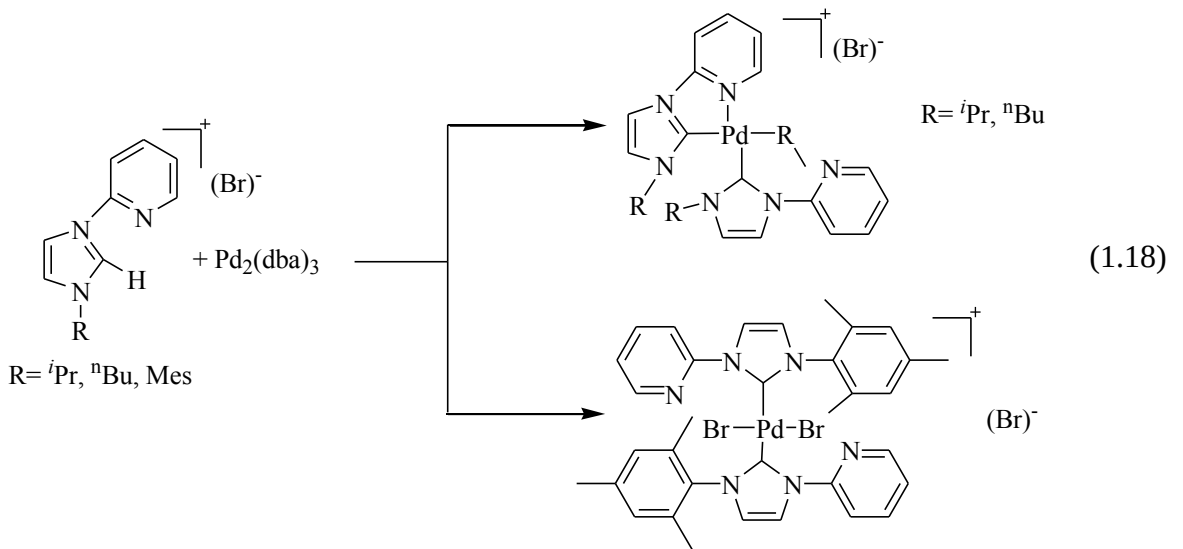


1.3.6. Oksidatif katılım

Karben kompleksleri oluşturmak üzere azolyum tuzlarında C-Cl bağının oksidatif katılımı 1974'ten beridir bilinmektedir. İlk olarak 2-klorometiltiazolyum tuzları karben öncülleri olarak kullanılmıştır. 2001'de Cavell ve arkadaşları bu metodu 2-iyodoimidazolyum tuzlarına uygulamış ve 10. Grup M(0) komplekslerini kullanmışlardır [55] (1.17).

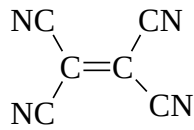


Düşük değerlikli metallere imidazolyum tuzunun C2-H bağının oksidatif katılımı ilk kez 2001'de Nolan ve arkadaşları tarafından gözlenmiştir. Ancak yönteme dair gerçek kanıtlar Crabtree ve arkadaşları tarafından iki yıl sonra gösterilmiştir. Reaksiyon piridin-imidazolyum tuzu ile $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 'nın bis NHC-Pd kompleksini vermek üzere gerçekleşir [56] (1.18).

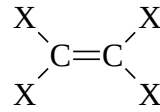


1.3.7. Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi

Alkenlerdeki olefinik çift bağı niteliği bu karbonlara bağlı bulunan süstitüyentlere göre değişir. Örneğin dört tane elektron çekici CN grubu taşıyan tetrasiyanoetilen (TCNE), elektrofilik özellik gösterir. Buna karşılık NR₂, OR, SR gibi elektron verici gruplar taşıyan olefinlerde çift bağ nükleofilik özellik sergiler. Bu olefinlere genel olarak “*elektronca zengin olefin*” denir [57].

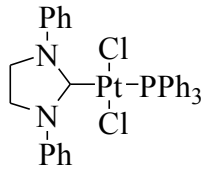


TCNE



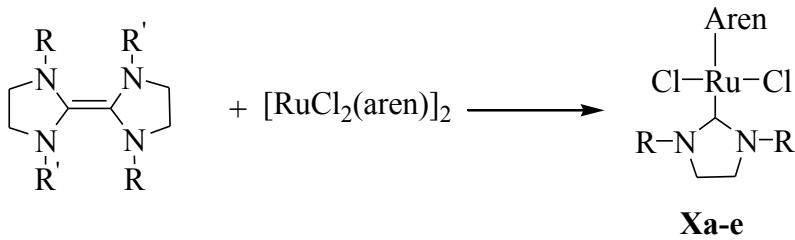
X = NMe₂, OMe, SR

Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi yöntemini ilk kez 1971’de Çetinkaya kullanarak **XXVIII**’olu platin kompleksini sentezlemiştir [58].

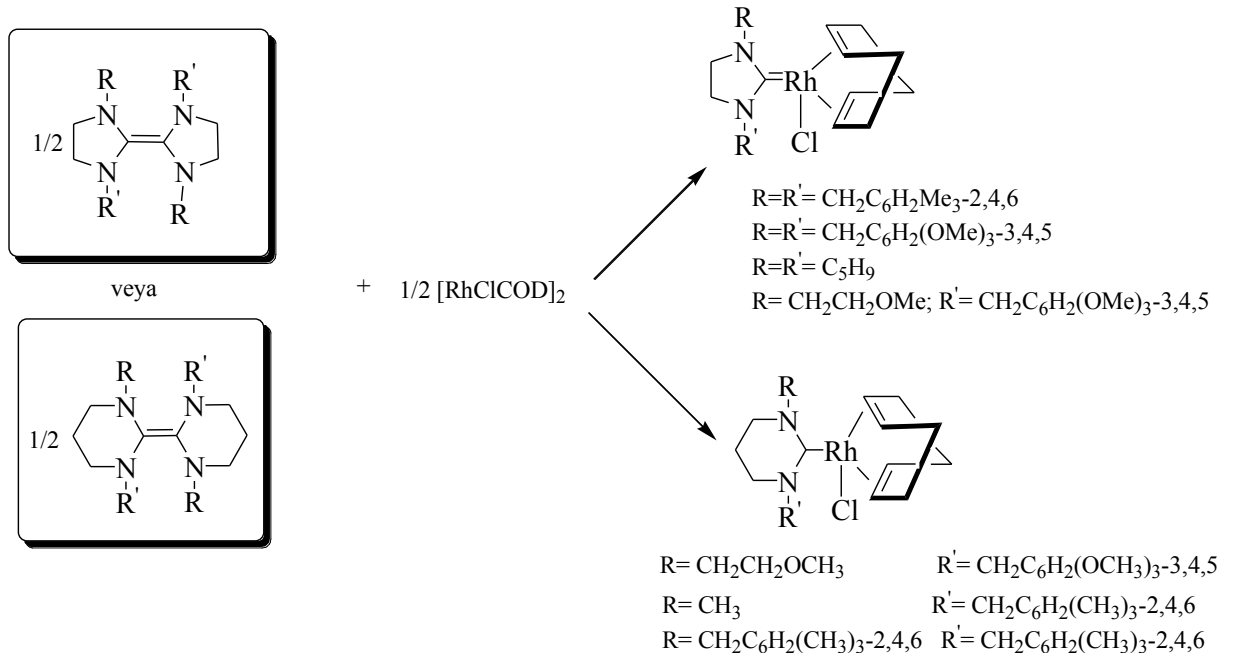


XXVIII

Daha sonra Çetinkaya ve grubu çeşitli imidazol ve pirimidin grubu içeren Ru ve Rh komplekslerini bu yöntemle sentezlemiştir (Şema 1.6) [59, 60].

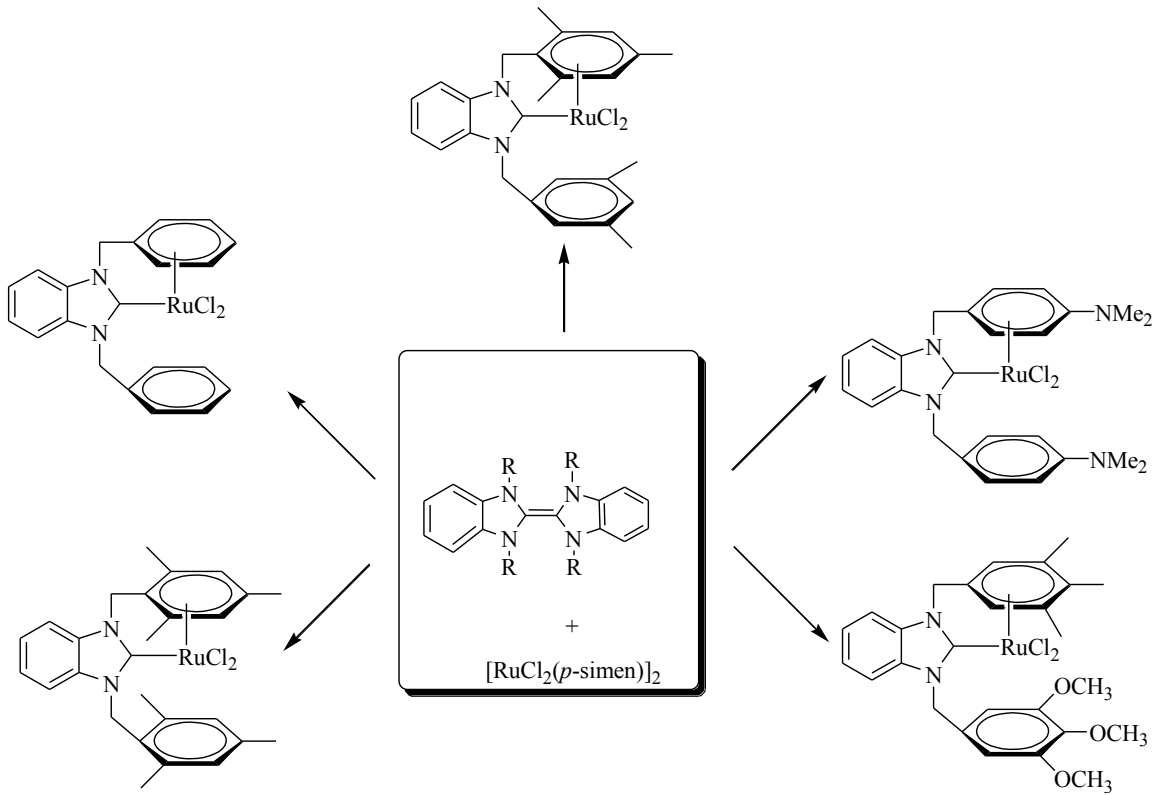


a: R = C₂H₅OC₂H₄, R' = C₂H₄C₆H₅; **b:** R = CH₂C₆H₂(CH₃)₃, R' = C₂H₄C₆H₅
c: R = CH₂C₆H₂(CH₃)₃, R' = CH₂C₁₂H₉; **d:** R = C₂H₅OC₂H₄, R' = CH₂C₁₂H₉
e: R = CH₃OC₂H₄, R' = CH₂C₁₂H₉. Aren = p-simen, heksametilbenzen



Şema 1.6.Çetinkaya ve grubu tarafından sentezlenen Ru ve Rh kompleksleri

Özdemir ve grubu bu yöntemle çeşitli Ru-NHC kompleksleri sentezlemiş, bu komplekslerin hidrojen transfer reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini inceleyerek yüksek verimler elde etmişlerdir [61] (Şema 1.7).



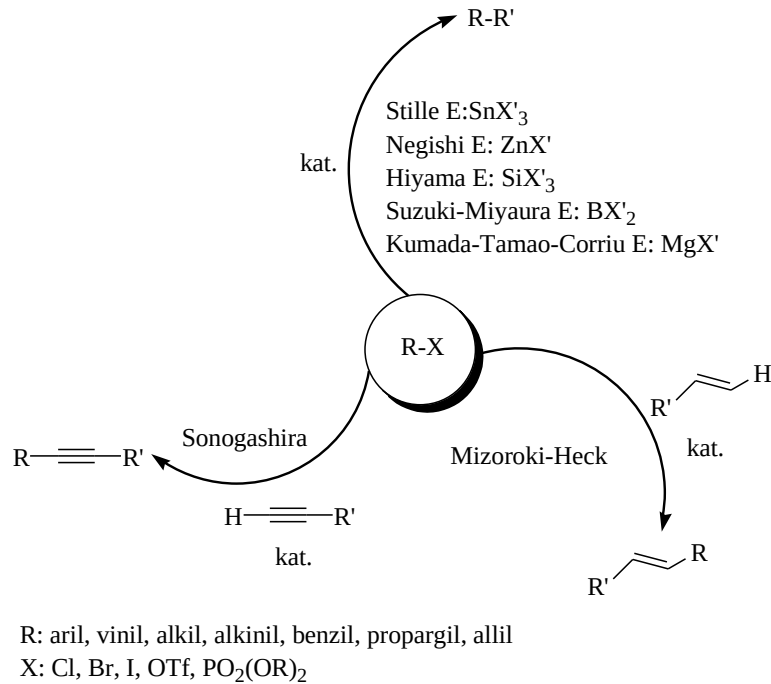
Şema 1.7.Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen Ru kompleksleri

1.8.N-Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları

1991’de ilk kararlı karbenin sentezini takiben *N*-heterosiklik karbenler geçiş metal kimyası ve homojen katalizde etkili ligantlar olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu ilgi fosfin ligantlarıyla benzer özellikler göstermeleriyle de artmıştır. Karben ligantlarının sterik, elektronik özellikleri ve katalitik türlerde metal ile etkileşimleri, birçok uygulama için daha aktif, seçici ve kararlı katalizörlerin gelişimini sağlamıştır. C-C bağ oluşum reaksiyonları, C-N bağ oluşum reaksiyonları, furan sentezi, siklopropanasyon, olefin metatezi, hidroformilasyon, polimerizasyon, C-H bağ aktivasyonu ve hidrosilasyon reaksiyonları bu uygulama alanlarından bazılarıdır.

1.8.1. C-C bağ oluşum reaksiyonları

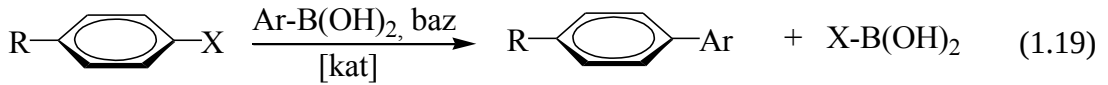
C-C bağ oluşum reaksiyonları NHC-Pd komplekslerinin uygulama alanlarında ilk sırada yer almaktadır. Bu reaksiyonlarla elde edilen ürünlerin ilaç, materyal ve optik cihazlar gibi birçok ticari alanda kullanılması, reaksiyonların organometalik kimya ve katalizdeki önemini de arttırmaktadır. Suzuki-Miyaura, Kumada-Corriu, Stille, Sonogashira-Hagihara, Mizoroki-Heck, Neghishi ve Hiyama eşleşme reaksiyonları C-C bağ oluşum reaksiyonlarıdır (Şema 1.8).



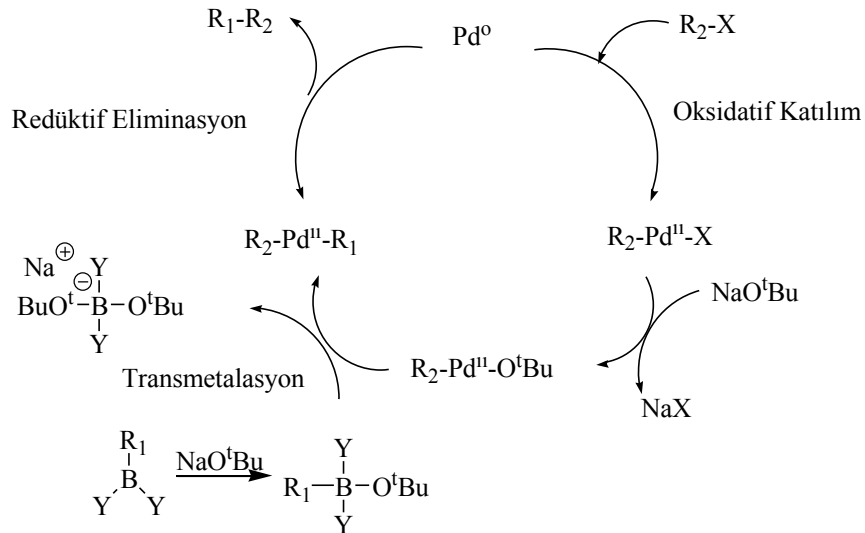
Şema 1.8. C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları

1.8.1.1.Suzuki-Miyaura eşleşmesi

Suzuki-Miyaura reaksiyonu; alkenil halojenür veya trifilatlar gibi organik elektrofillerin bir baz varlığında ve palladyum katalizörlüğünde organoboron reaktifleriyle eşleşme reaksiyonudur (1.19). Bu eşleşme toksik olmayan, havayı ve nemi tolere eden boronik asitlerin kullanımı nedeniyle C-C bağ oluşumlarında en fazla kullanılan yöntemdir. Ayrıca alkol ve su gibi çevreye zarar vermeyen çözümlerin kullanılması dolayısıyla da büyük önem taşır.



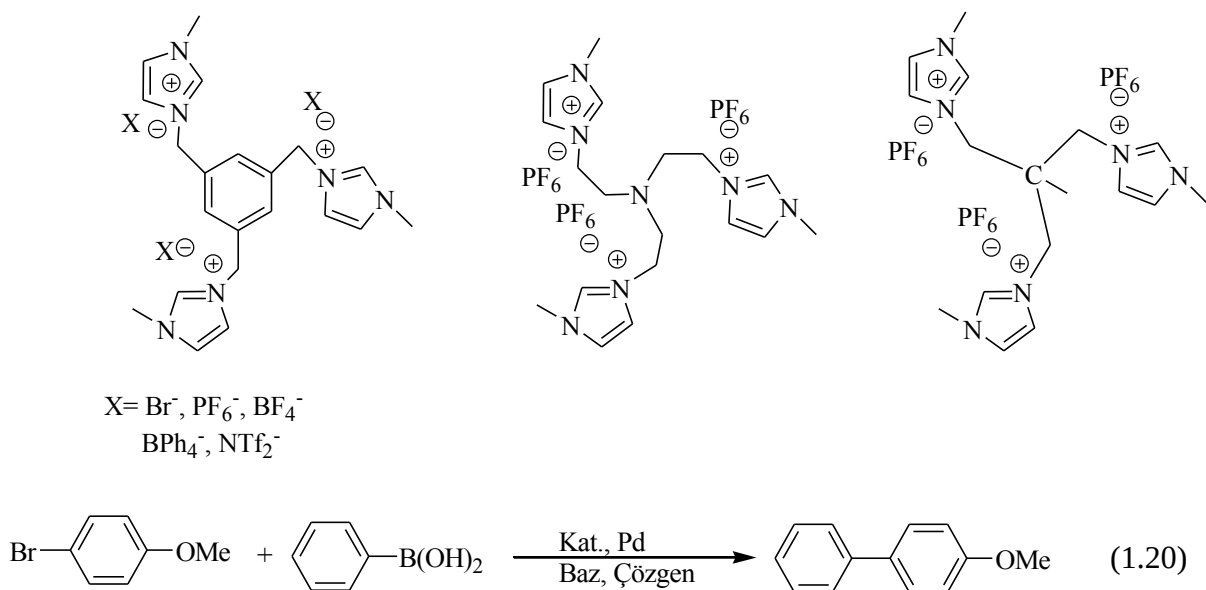
Suzuki-Miyaura reaksiyonu için önerilen mekanizma Şema1.9'da gösterilmiştir.



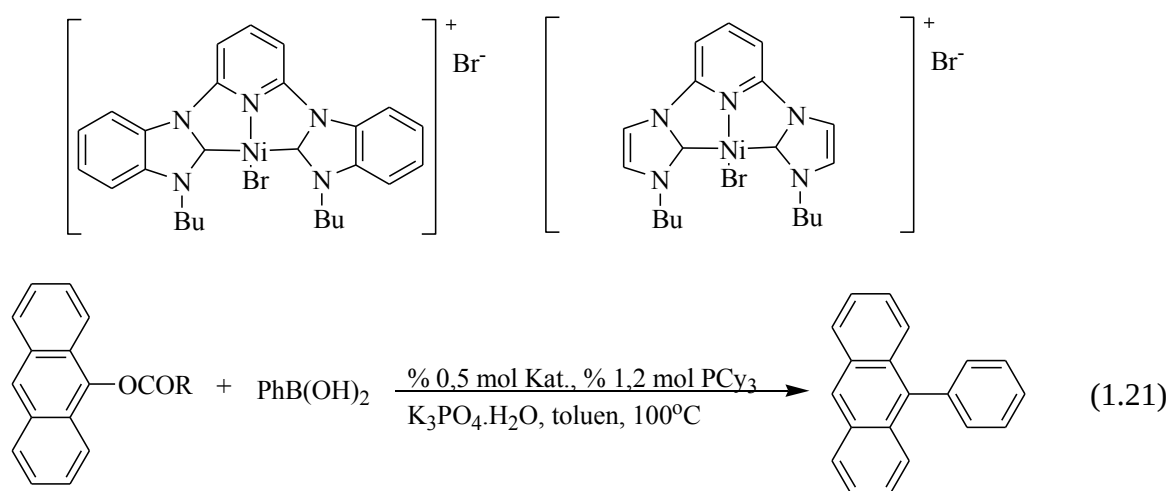
Şema1.9. Suzuki-Miyaura reaksiyonu için önerilen mekanizma

Suzuki-Miyaura eşleşmesi asimetrik, hacimli biarillerin hazırlanmasında önemli bir kolaylık sağlamaktadır ve özellikle doğal ürünlerin ve farmasötiklerin sentezinde kullanılmaktadır.

Hao ve arkadaşları tripodal imidazolyum tuzlarının *insitu* katalitik aktivitelerini farklı bazlar ve çözümler kullanarak araştırmıştır [62] (1.20).

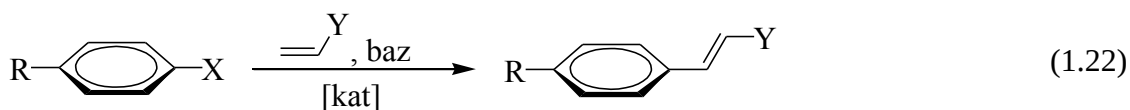


Tu ve arkadaşları Ni-NHC komplekslerini kullanarak hacimli antrasenil karboksilatların fenilboronik asitlerle tepkimesini incelemiştir [63] (1.21).

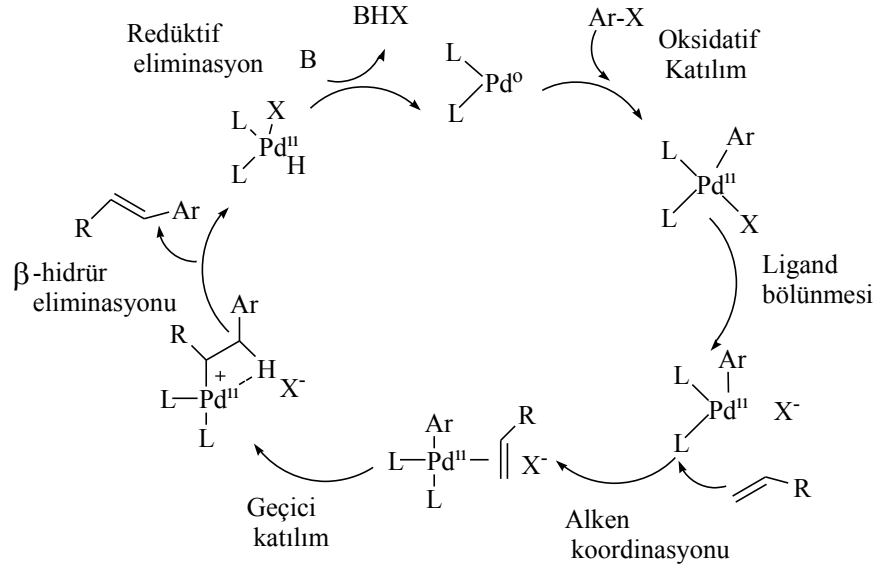


1.8.1.2. Mizoroki-Heck reaksiyonu

Mizoroki-Heck tepkimesi fonksiyonel olmayan bir olefin ile aril veya alkenil halojenürün palladyum katalizörlüğünde, süstitüye alkenleri oluşturma reaksiyonudur (1.22).

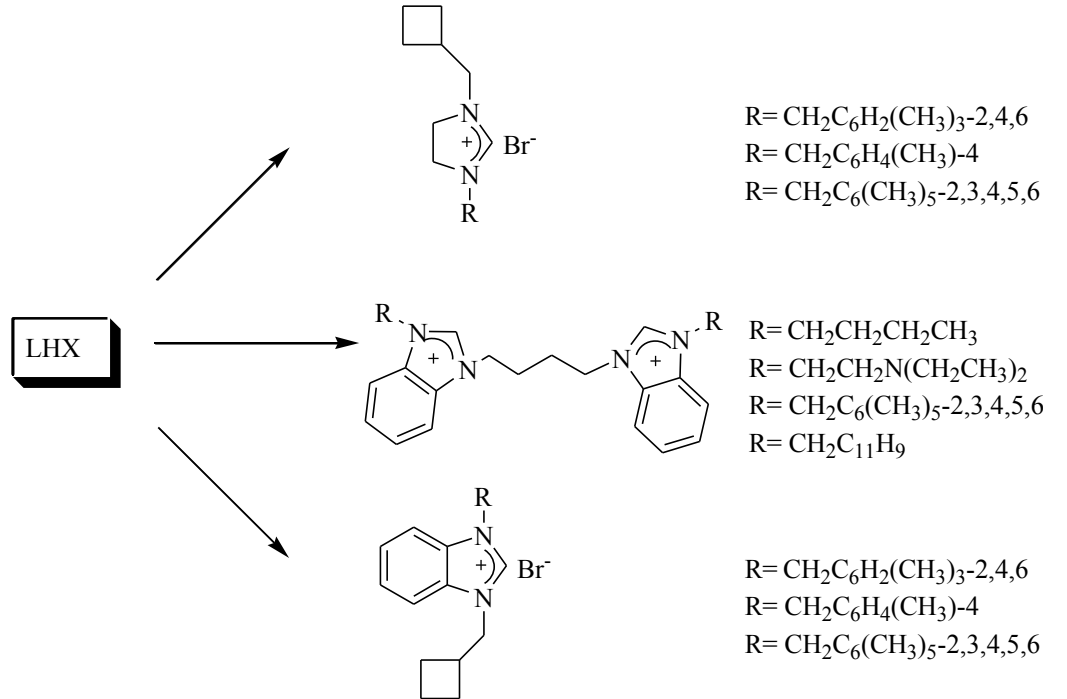


Mizoroki-Heck reaksiyonu için önerilen mekanizma Şema 1.10'de gösterilmiştir.



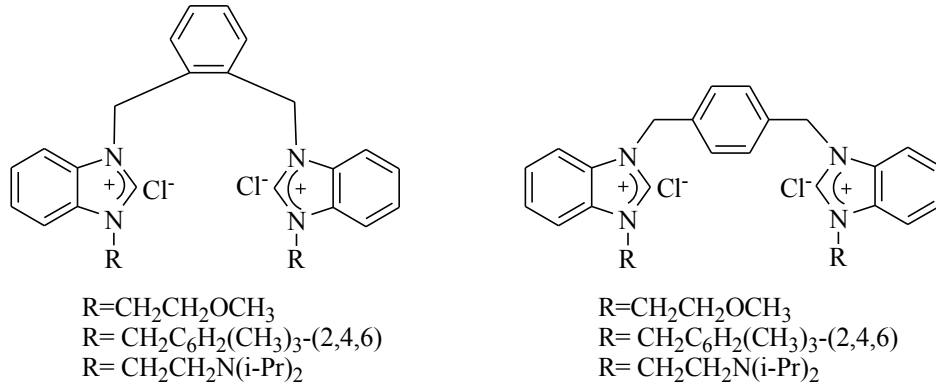
Şema 1.10. Mizoroki-Heck reaksiyonu için önerilen mekanizma

Özdemir ve grubu sulu ortamda çeşitli azolyum tuzlarının Heck eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemiştir [64, 65] (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. Özdemir ve grubu tarafından Heck tepkimesinde kullanılan karben öncülleri

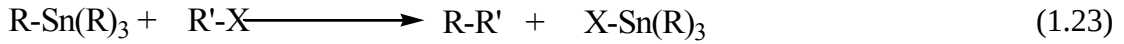
Yine Özdemir ve grubu ksilil köprülü bis benzimidazolyum tuzlarının *in situ* yöntemle katalitik aktivitelerini incelemiş ve yüksek verimler elde etmiştir [66] (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen bis benzimidazolyum tuzları

1.8.1.3. Stille reaksiyonu

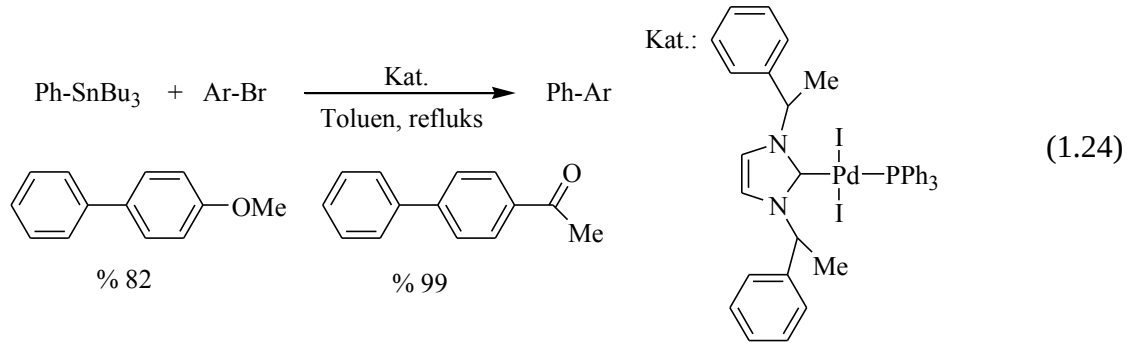
Stille reaksiyonu bir organokalay bileşiği ile sp^3 hibriti yapmış organik bir halojenürün palladyum katalizöründe eşleşme reaksiyonudur (1.23).



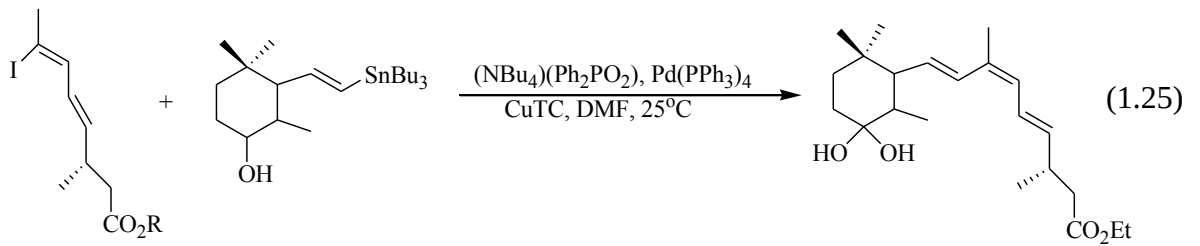
Burada X; Cl, Br, I gibi tipik bir halojenür olabileceği gibi trifilat gibi bir psedohalojenür de olabilir.

Stille reaksiyonu Suzuki tepkimesiyle beraber simetrik olmayan biaril türleri içeren moleküllerin sentezinde kullanılan en güçlü reaksiyonlardan biridir. Ancak, bu etkisine rağmen oldukça toksik organokalayların kullanılması nedeniyle diğer metotlara göre daha az kullanılmaktadır.

NHC-Pd katalizli Stille reaksiyonu için ilk örnek Hermann tarafından 1999'da yapılmıştır [67] (1.24).

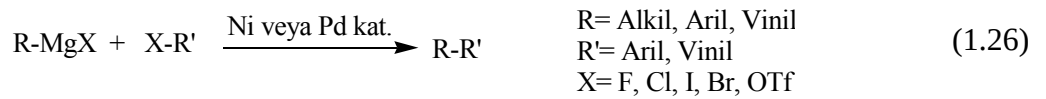


Dominguez ve arkadaşları $\text{Pd(PPh}_3)_4$ kullanarak dieniliodürle vinil stannatin reaksiyonunu incelemişlerdir [68] (1.25).

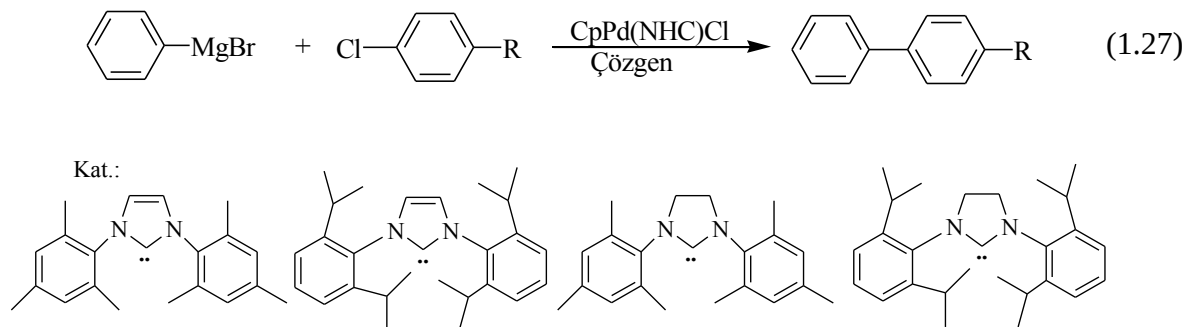


1.8.1.4. Kumada-Tamao-Corriu reaksiyonu

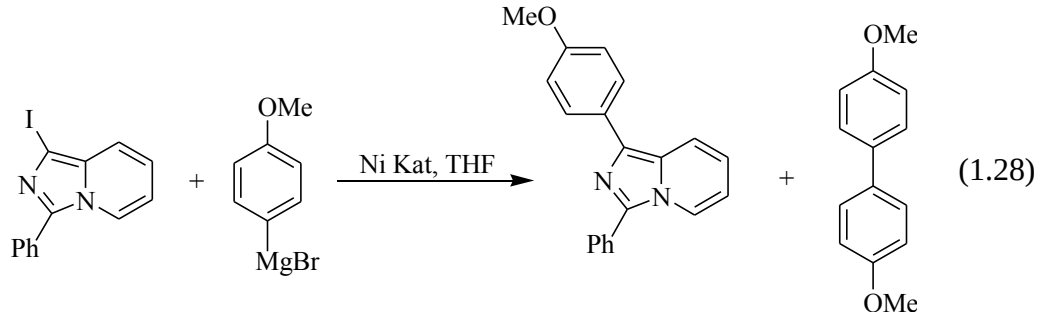
Kumada-Tamao-Corriu reaksiyonu; bir alkil, aril veya vinil Grignard reaktifi ile aril veya vinil halojenürlerin nikel ya da palladyum katalizörlüğünde eşleşme reaksiyonudur (1.26). Bu reaksiyon farmasötik, agrokimyasallar, elektronik gibi bir çok alanda önemli uygulamalar sağlamaktadır.



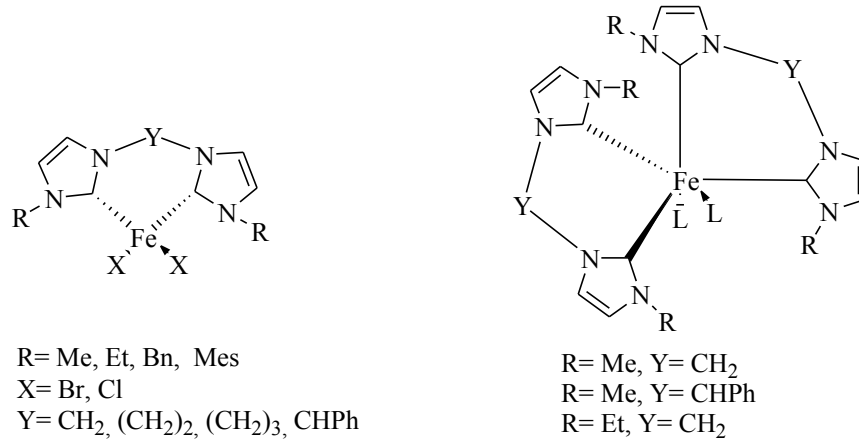
Jin ve arkadaşları CpPd(NHC)Cl katalizörlüğünde Grignard reaktifleriyle aril ve heteroaril klorürlerin tepkimesinden yüksek verimler elde etmiştir [69] (1.27).



Shibahara ve arkadaşları arilimidazolpiridinlerin Grignard reaktifleriyle reaksiyonunu incelemiştir [70] (1.28).



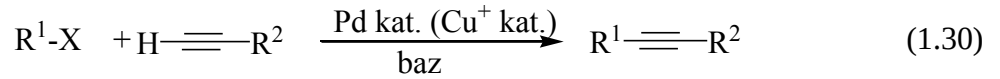
Meyer ve grubu di- ve tetrakarben Fe(II) komplekslerinin aril Grignard-alkil halojenür tepkimelerindeki uygulamalarını incelemiştir [71] (Şekil 1.19).



Şekil 1.19. Sentezlenen di- ve tetrakarben kompleksleri

1.8.1.5. Sonogashira-Hagihara eşleşmesi

Palladyum ve bakır kokatalizörlüğünde, aril veya alkenil halojenürlerle terminal alkinlerin eşleşmesi reaksiyonudur (1.29).

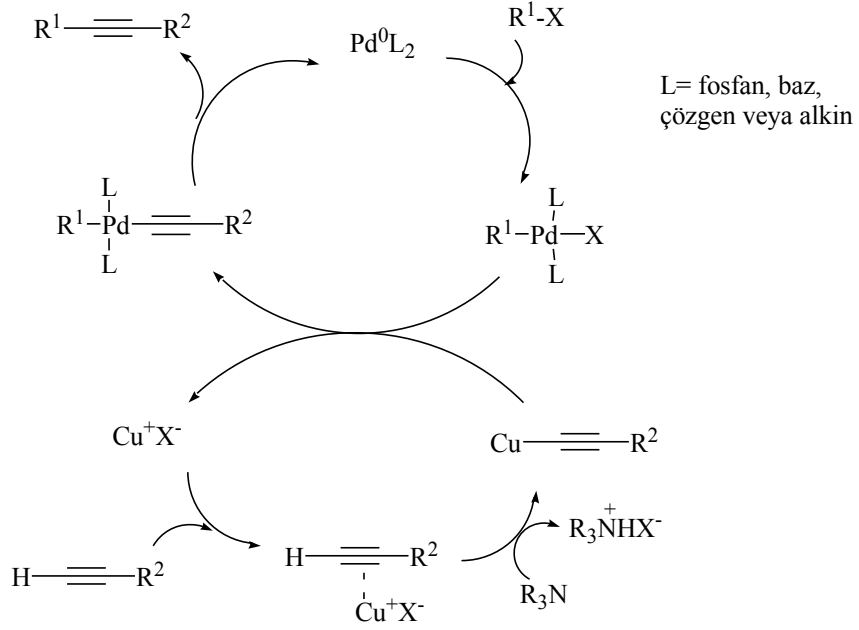


R¹ = Aril, heteroaril, vinil

R² = Aril, heteroaril, alkenil, alkil, SiR₃

X = I, Br, Cl, OTf

Sonogashira eşleşmesi için önerilen mekanizma (Şema 1.11) bakır ve palladyum döngüsü içermektedir.

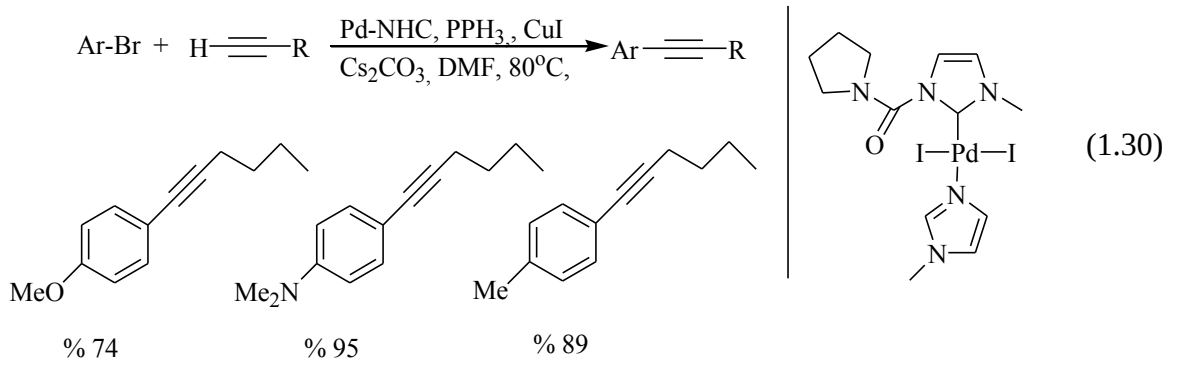


Şema 1.11. Sonogashira-Hagihara eşleşmesi için önerilen mekanizma

Palladyum döngüsünde ilk basamakta R^1-X 'in Pd^0L_2 'ye oksidatif katılımı gerçekleşir. Oksidatif katılım basamağında R^1-X substratının özellikleri önemlidir. Eğer X, iyot veya trifilatsa ve elektron çekici grupların varlığıyla C-X bağının elektronik yoğunluğu azalıyorsa, oksidatif katılım basamağının gerçekleşmesi kolaylaşır. İkinci basamakta Pd halkası bakır kokatalizör döngüsüyle etkileşir. Böylece Cu döngüsünde oluşan bakır asetilenürün transmetalasyonu $R^1Pd(-C\equiv CR^2)L_2$ türünü oluştururki buda *trans/cis* izomerizasyonu ve redüktif eliminasyonla final ürününün ve katalizörün oluşmasını sağlar.

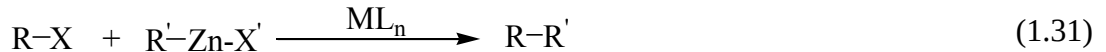
Bakır döngüsünde baz terminal alkinin asetilenik protonunu kopararak Cu(I) tuzu varlığında bakır asetilenürün oluşmasını sağlar.

Bu kapsamda Batey ve arkadaşları *N*-karbamoil sübstitüveli Pd-kompleksi varlığında alkilasetilenlerin aril bromürlerle reaksiyonunu incelemiştir [72] (1.30).



1.8.1.6.Negishi reaksiyonu

Negishi reaksiyonu bir organoçinko bileşiği ile bir organik halojenürün nikel veya palladyum katalizörlüğünde yeni bir C-C bağı oluşturma reaksiyonudur (1.31). Bu yöntem Grignard reaktifleriyle kıyaslandığında yüksek reaktivitesi, fonksiyonel grup toleransı ve nükleofilik partnerlerin uygunluğu açısından C-C bağ oluşum reaksiyonları için yararlı bir araçtır. Ancak, organoçinko reaktifleri hala bazı yaygın fonksiyonel gruplarla etkileşmez ve oksijen ve suya duyarlılıkları da dezavantajlarındandır.



X= Cl, Br, I, OTf,

R= alkenil, aril, alil, alkinil, propargil

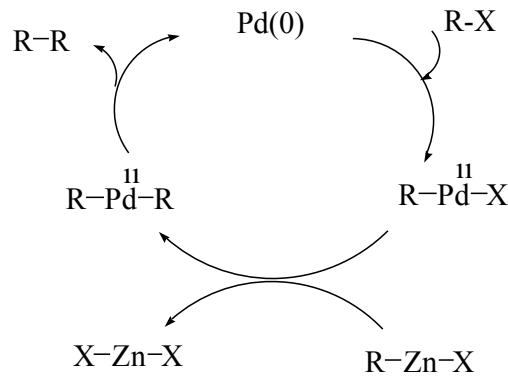
X'= Cl, Br, I

R'= alkenil, aril, alil,alkil

M= Ni veya Pd

L= Trifenilfosfin, dppe, BINAP

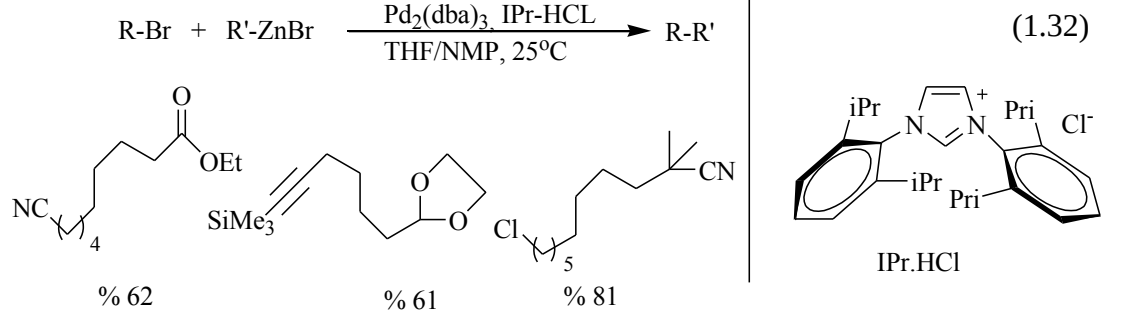
Negishi reaksiyonu için önerilen mekanizma Şema 1.12'de gösterilmiştir.



Şema 1.12.Negishi reaksiyonu için önerilen mekanizma

Reaksiyon organik halojenürün oksidatif katılımı, çinko bileşiği ile transmetalasyon ve redüktif eliminasyonu şeklinde ilerler.

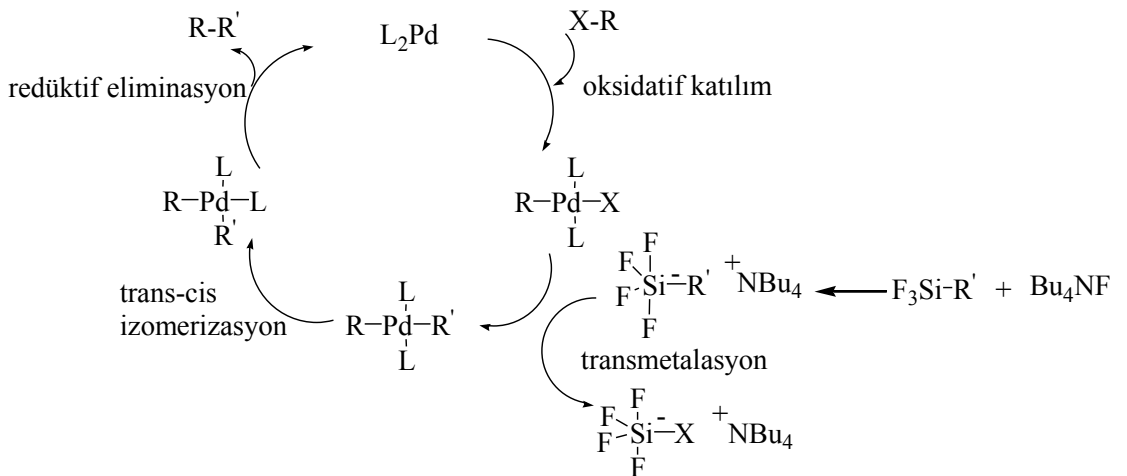
Pd-NHC katalizörlüğünde ilk Negishi eşleşmesi Organ ve arkadaşları tarafından IPr·HCl/Pd₂(dba)₃kullanılarak yapılmıştır [73](1.32)



1.8.1.7.Hiyama eşleşmesi

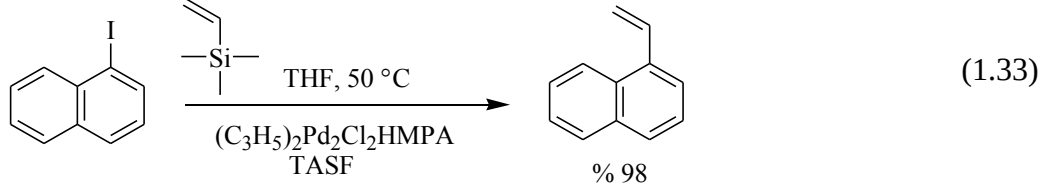
Nikel veya palladyum katalizörlüğünde bir organosilan ile organik bir halojenürün C-C bağ oluşum reaksiyonudur. Genel olarak, C-Si bağı hem elektronegatif süstitüentler hem de florür anyonları tarafından aktive edilmeye ihtiyaç duyar.

Hiyama eşleşmesine ait mekanizma Şema 1.13'te gösterilmiştir. Mekanizma oksidatif katılım, transmetalasyon, *trans/cis* izomerizasyon ve redüktif eliminasyon basamaklarını içermektedir [74].

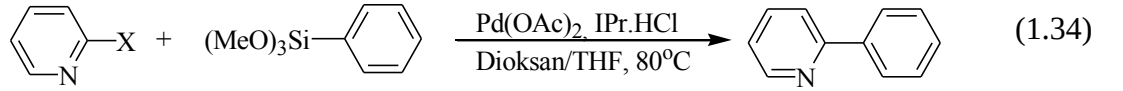


Şema 1.13.Hiyama eşleşmesi için önerilen mekanizma

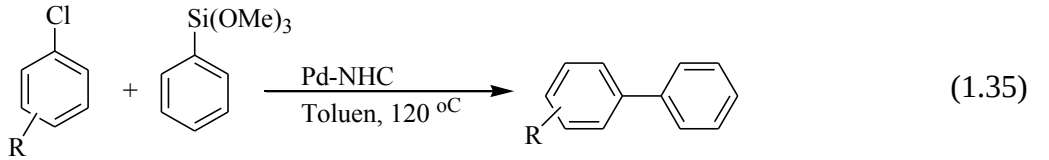
Bu reaksiyon ilk kez palladyum klorür dimeri katalizörlüğünde 1-iyodonaftalen ile trimetilvinilsilanın reaksiyonunda kullanılmış ve yüksek verimle ürün elde edilmiştir (1.33).



Nolan ve arkadaşları *insitu* yöntemle aril klorür ve bromürlerin vinil ve feniltrimetoksisisilanların eşleşme reaksiyonlarını incelemiştir [75] (1.34).

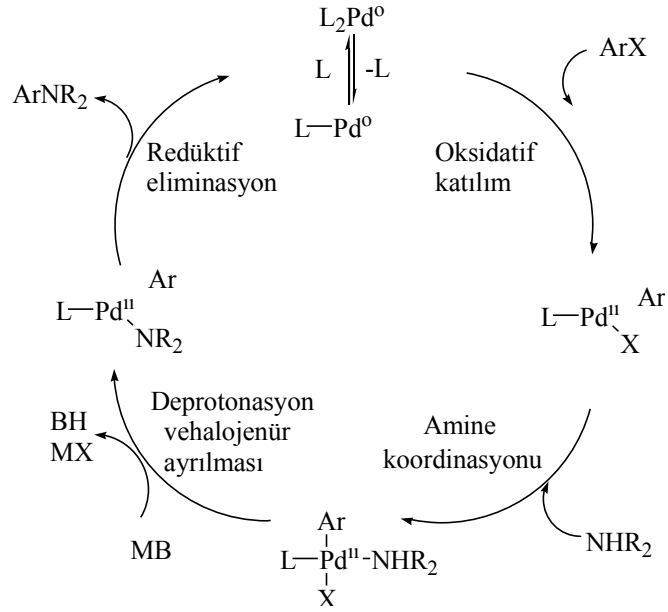


Lu ve arkadaşları Pd-NHC katalizörlüğünde aril klorürlerin arilmetoksisisilanlarla reaksiyonunu incelemiş ve yüksek verimler elde etmiştir [76] (1.35).



1.8.2. C-N bağ oluşum reaksiyonları

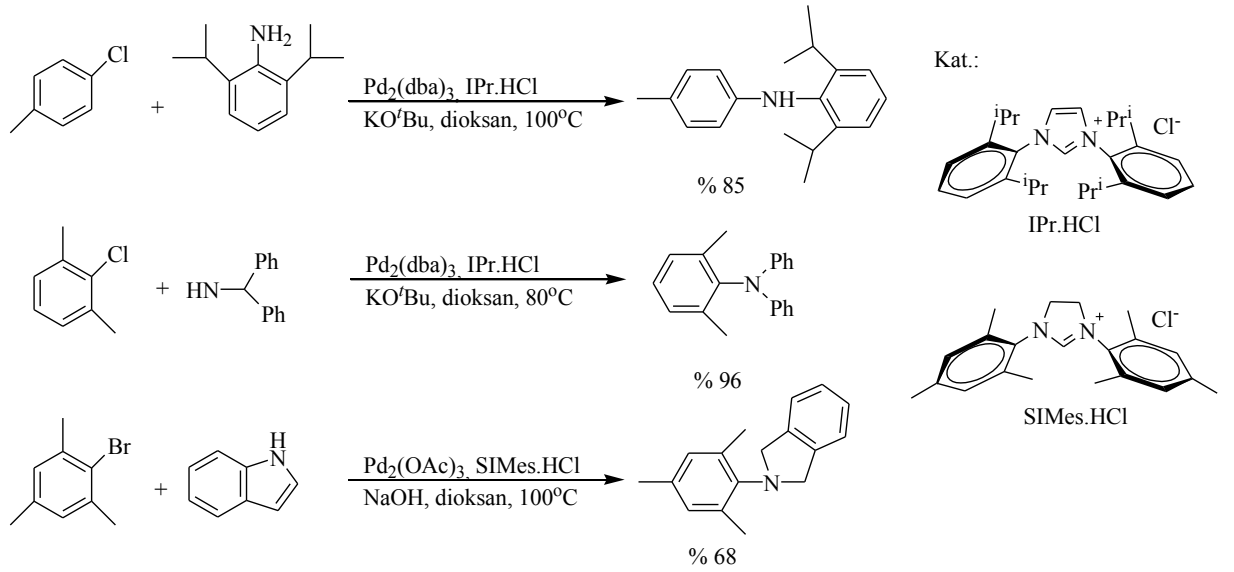
Aril aminasyonu, ilaç etken maddelerde azot içeren moleküllerin çok yönlülüğü ve kullanışlı olması dolayısıyla organik sentezlerde en önemli reaksiyonlardan biridir [77, 78]. Reaksiyon aril halojenür veya trifilatlarla aminlerin palladyum katalizörlüğünde eşleşme reaksiyonudur. Aril aminasyonu için önerilen mekanizma Şema 1.14'de gösterilmiştir.



Şema 1.14. Aril aminasyonu için önerilen mekanizma

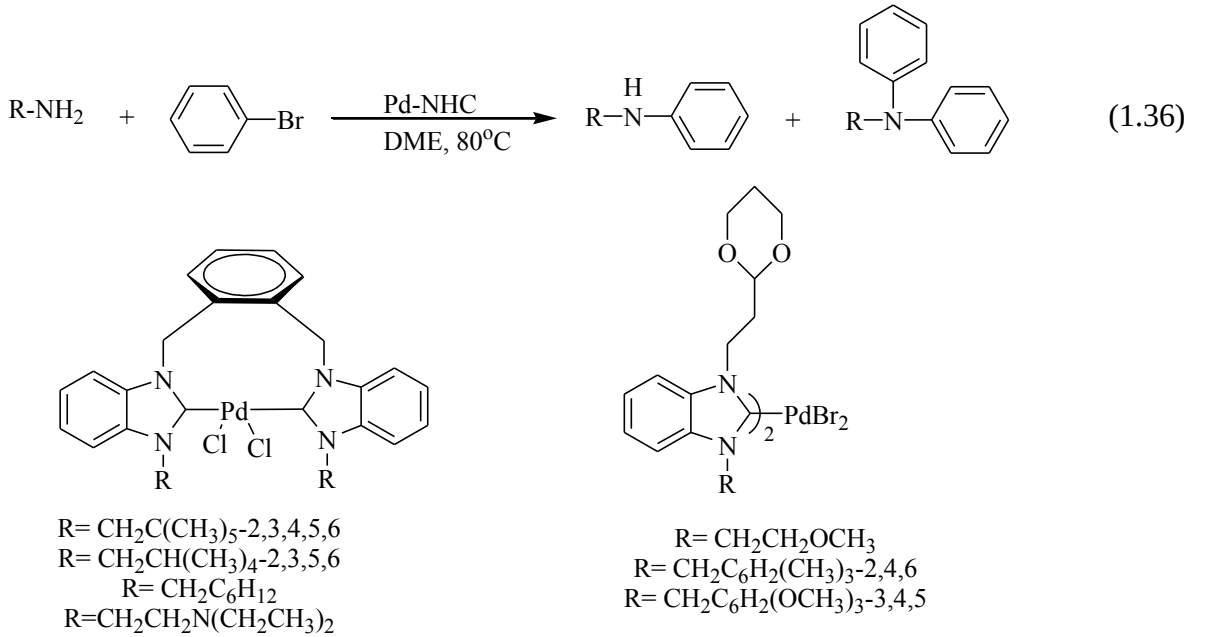
Aktif tür olarak Pd(0) kompleksini içeren mekanizma aril halojenürün oksidatif katılımıyla başlar. Daha sonra palladyum merkezine aminin koordinasyonu, bazın deprotonasyonu halojenür ayrılmasıyla sonuçlanır. Redüktif eliminasyondan sonra eşleşme ürünü elde edilir ve katalitik tür tekrar oluşur.

Aril aminasyonu ile ilgili ilk örnekler bir imidazolyum tuzu ile Pd (0) kaynağının karşılık geldiği katalizörü *in situ* oluşturmaya dayanır. Bu kapsamda Nolan ve arkadaşları IPr.HCl/Pd₂(dba)₃ katalitik siseminde farklı amin, anilin ve imin veya indoller kullanarak aril halojenürlerin aminasyonunda yüksek verimler elde etmiştir [79] (Şekil 1.20).



Şekil 1.20. *in situ* oluşturulan katalizör varlığında aril aminasyonu

Özdemir ve grubu farklı anilin türevleri kullanarak mono ve bidentat Pd-NHC'lerin aminasyon reaksiyonundaki katalitik etkilerini incelemiştir [80, 81] (1.36).

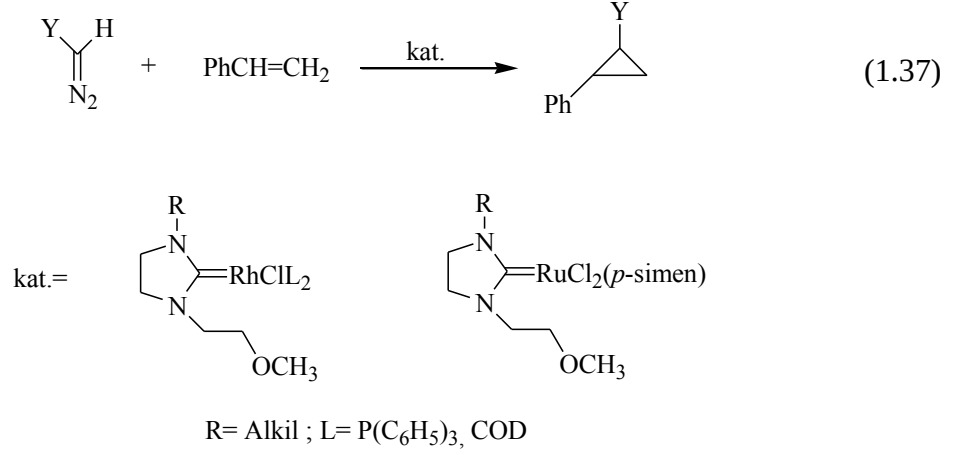


1.8.3. Olefin siklopropanasyonu

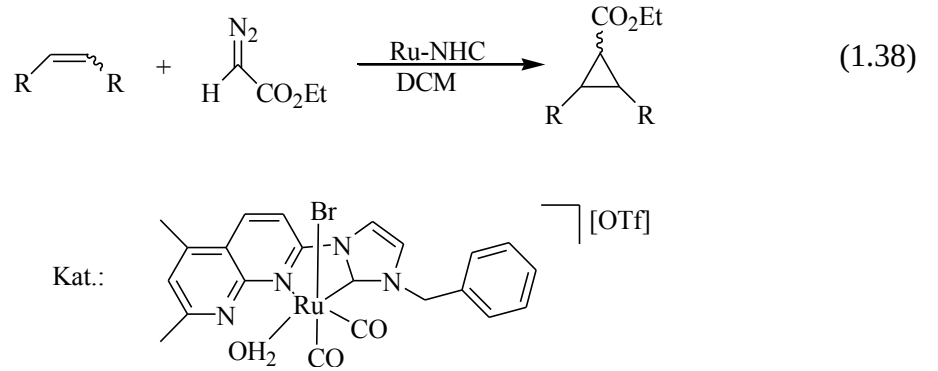
Siklopropanlar biyolojik açıdan önemli bazı bileşiklerin yapısal elementleridir ve birçok yararlı ve pratik uygulamaları da bulunmaktadır.

Çetinkaya ve arkadaşları azot üzerinde metoksietil grubu içeren *N*-heterosiklik karbenlerin Rh(I) ve Ru(II) komplekslerini, diazoalkanlarla olefinlerin siklopropanasyonunda katalizör olarak kullandıklarında yüksek

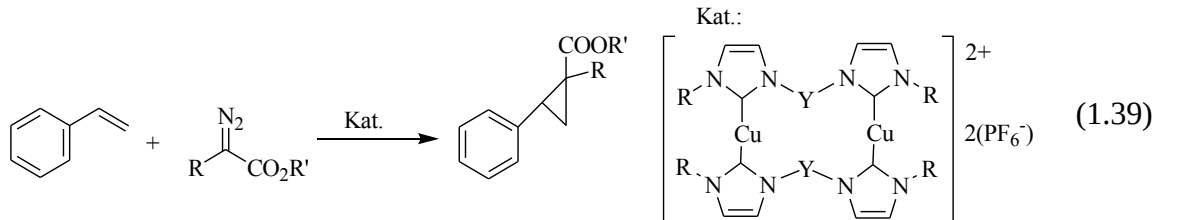
verimlesiklopropanasyon ürünü elde etmişlerdir (1.37). Bu reaksiyon endüstride insektisit sentezinde kullanılmaktadır [82].



Bera ve arkadaşları Ru-NHC kompleksi katalizörlüğünde farklı alkenlerin siklopropanasyon reaksiyonunu incelemiştir [83] (1.38).

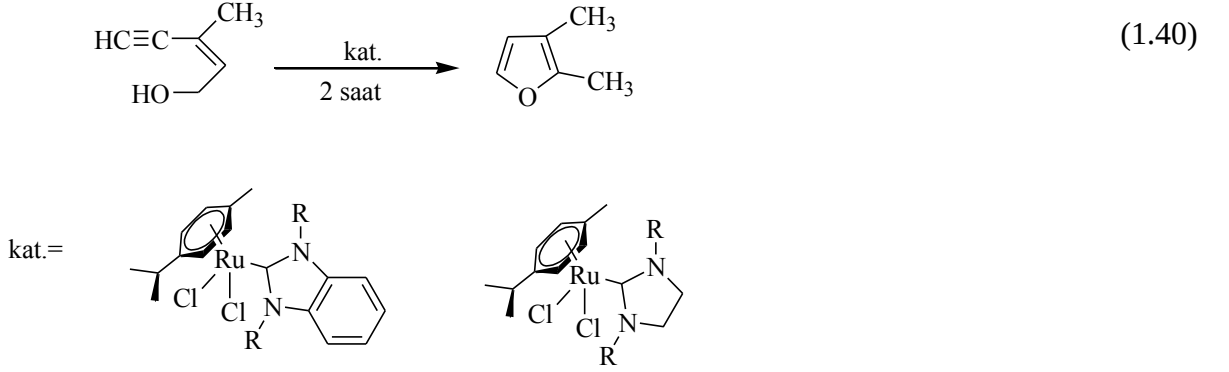


Bis- ve tris-NHC ligandları içeren bakır(I) komplekslerinin stirenin siklopropanasyon reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri Perez ve grubu tarafından incelenmiştir [84] (1.39).



1.8.4. Furan sentezi

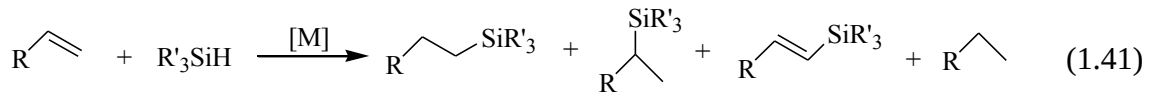
Çetinkaya ve arkadaşları imidazolidin-2-iliden ve benzimidazolin-2-iliden rutenyum kompleksleri ile NHC'lere yeni bir katalitik uygulama kazandırarak, (Z)-3-metil-pent-en-4-in-1-ol'ü 3,3-dimetilfurana dönüştürmüştür(1.40) [85, 86].



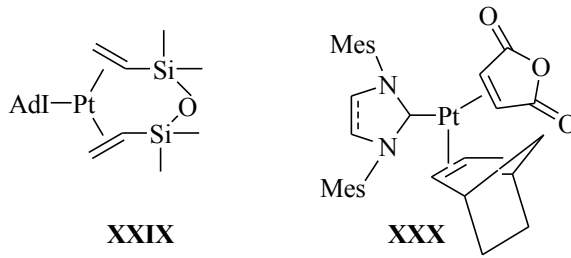
1.8.5. Hidrosilasyon

Si-H bağı polar ve tepkindir. Bu bağı C=C ve C=O gibi çoklu bağlara katılması organosilikon kimyasında önemli bir reaksiyondur [87]. Trialkilsilanların aktivitesinin daha düşük olması dolayısıyla trikloro- veya diklorosilanlar bu reaksiyonda kullanılmaktadır.

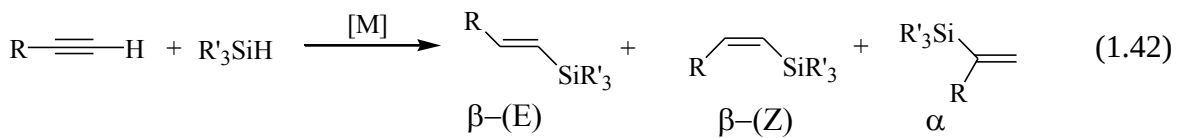
İnternal alkenler M-NHC katalizörleriyle hidrosilillenmesi oldukça zordur. Terminal alkenlerde ise, α -izomer ve yan ürünler oluşmasına rağmen silil grubu terminal karbona katılır (1.41).



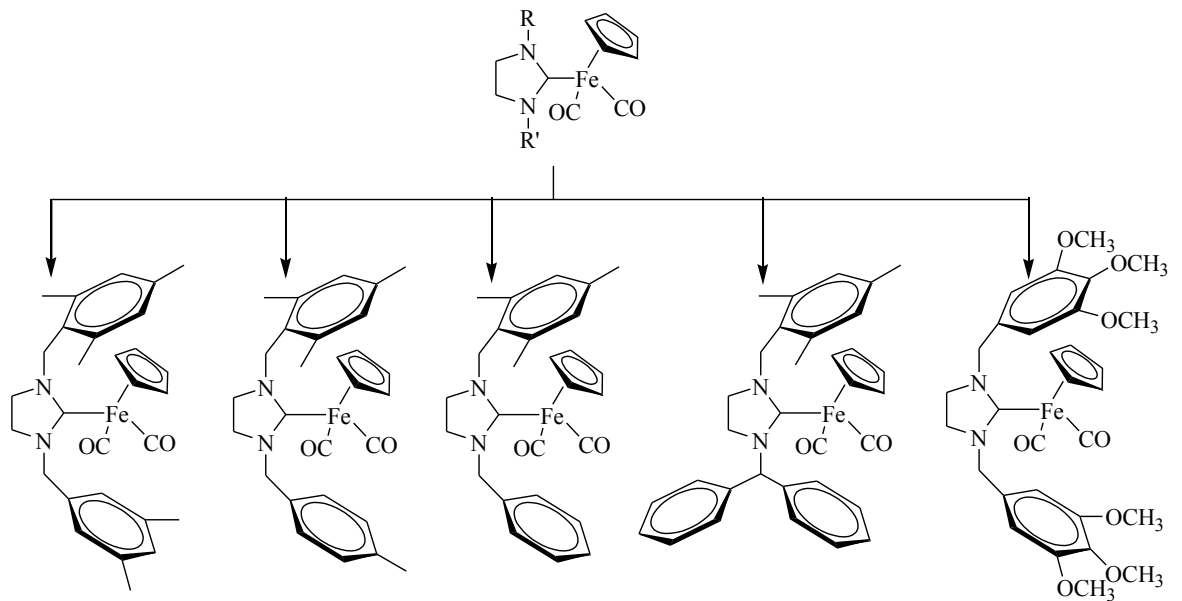
Marko ve arkadaşları **XXIX** nolu havaya ve neme karşı kararlı monomerik Pt⁰-NHC kompleksinin terminal alkenlerin hidrosilasyonundaki etkisini incelemiş ve kompleksin % 2'den daha az yan ürünle sadece anti-Markovnikov ürünlerini verdiğini göstermiştir. **XXX** nolu Pt⁰-NHC kompleksinin stiren ile trietilsilanın hidrosilasyonunda etkili bir katalizör olduğu görülmüştür [88, 89].



Alkinler alkenlere göre daha kolay hidrosilillenir ve doğrudan vinilsilan ürünlerini verir [87]. Ancak dallanmış α -izomer, β -(E)- ve β -(Z)- olmak üzere üç izomer karışımı elde edilebilir (1.42).

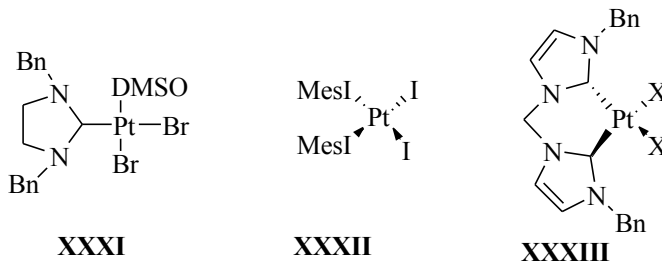


Özdemir ve grubu farklı Fe-NHC komplekslerinin çeşitli fenilsilanların hidrosilasyon tepkimesindeki katalitik aktivitelerini incelemiştir [90] (Şekil 1.21).

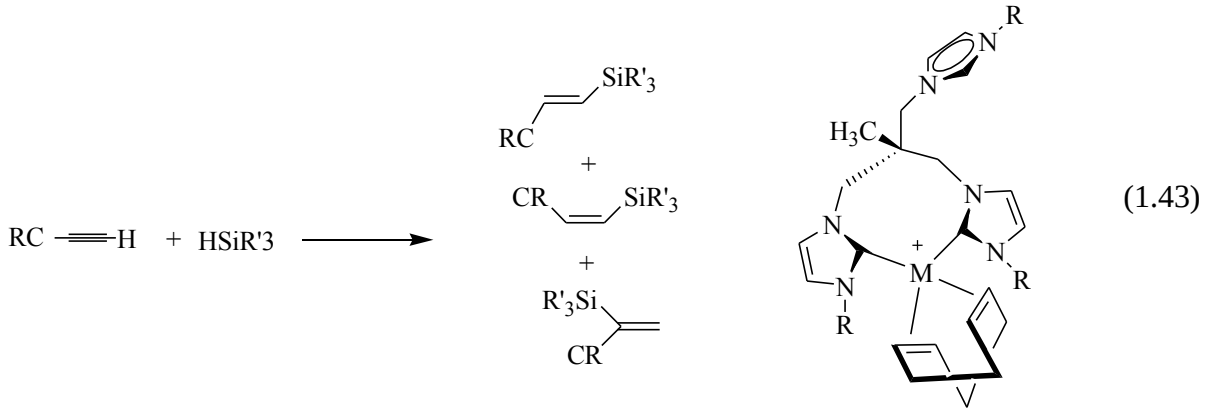


Şekil 1.21. Özdemir ve grubunun hazırladığı Fe-NHC kompleksleri

Hor ve arkadaşları çeşitli Pt^{II} -NHC kompleksleri(XXXI-XXXIII) sentezlemiş ancak bu komplekslerin Pt^0 -NHC komplekslerinden daha az etkili olduğunu görmüştür [91].



Peris ve arkadaşları tripodal NHC ligantlı rodyum ve iridyum komplekslerinin alkinlerin hidrosilasyonundaki katalitik aktivitelerini incelemiş ve yüksek verimler elde etmiştir[92] (1.43).



1.8.6. Olefin metatezi

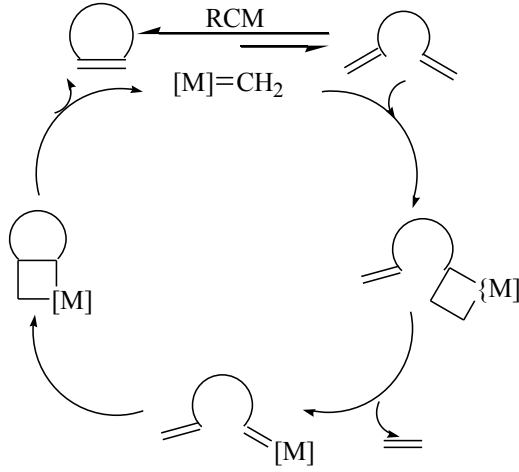
Olefin metatezi, sentez içeren birçok alanda yararlı bir sentetik araç olarak kullanılmaktadır [93]. Birçok çeşidi olmasına rağmen özellikle kullanılan üç türü vardır:

- Halka kapanma metatezi (RCM); organik kimyada C=C çift bağının oluşturulmasında en önemli metottur.
- Halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP); halka gerginliğinden açığa çıkan enerjinin kullanılmasıyla polimerler oluşturulur.
- Kros metatez (CM); asiklik bileşikler C=C çift bağ oluşumuyla birbirine bağlanır.

1.8.6.1.Halka kapanma metatezi

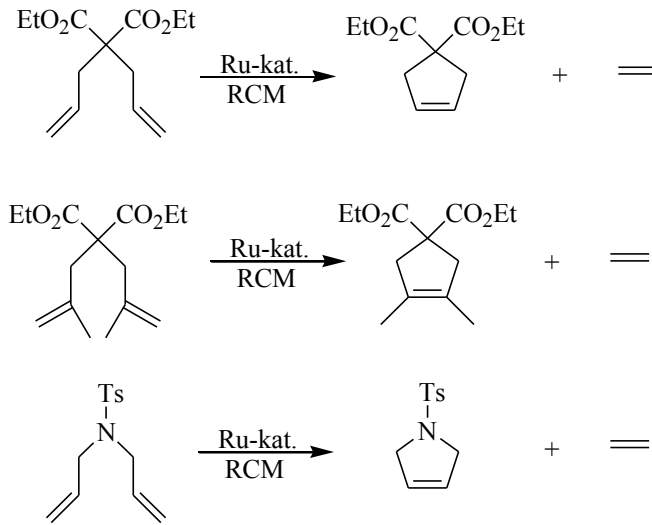
Geçiş metal katalizörleriyle yürütülen RCM reaksiyonları sentetik organik kimyada büyük bir önem kazanmaktadır [94, 95]. Bu reaksiyonlarla doymamış siklik sistemleri oluşturmak üzere aksilik dienlerin intramoleküler siklizasyonu

gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon için önerilen mekanizma (Chauvin mekanizması) Şema 1.15’de gösterilmektedir [96].



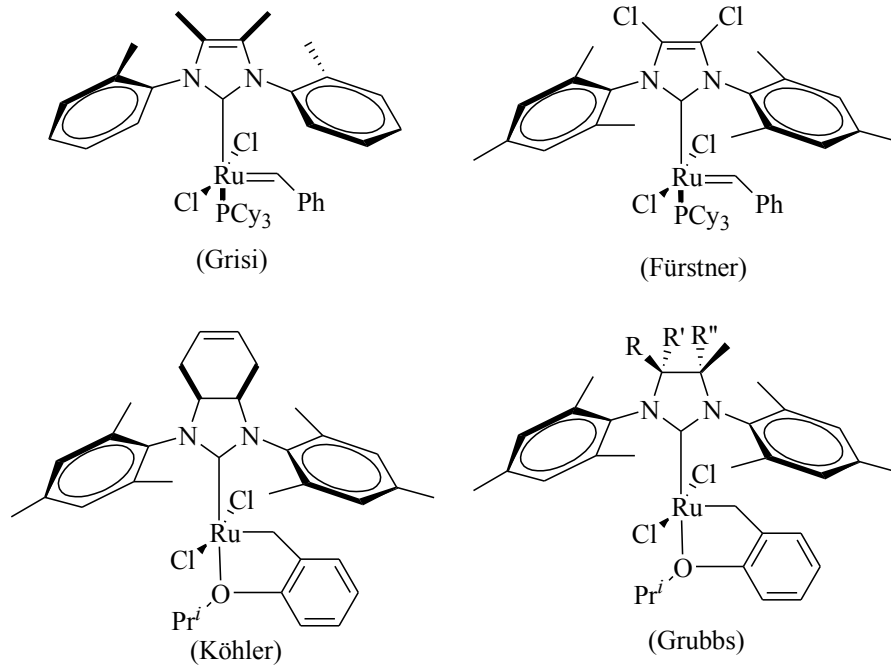
Şema 1.15. RCM için önerilen mekanizma

Mekanizmada anahtar ürün hem başlangıç maddesine geri dönen hem de ürünü veren sikloversiyonuna dönüşen metalasiklobütandır. Yürütücü kuvvet ise genellikle etilen olan olefinin reaksiyon karışımından ayrılmasıdır. Şekil 1.22’de bazı metatez reaksiyonları gösterilmektedir.



Şekil 1.22. Halka kapanma metatezine ait bazı örnekler

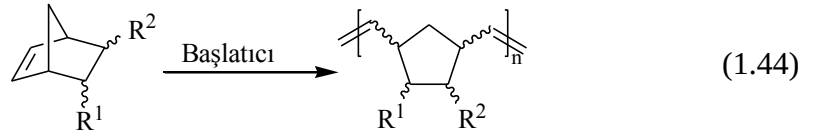
Halka kapanma metatezinde kullanılan bazı Ru-NHC kompleksleri şekil 1.23’de gösterilmiştir [97, 98, 99, 100].



Şekil 1.23. RCM’de kullanılan bazı Ru-NHC kompleksleri

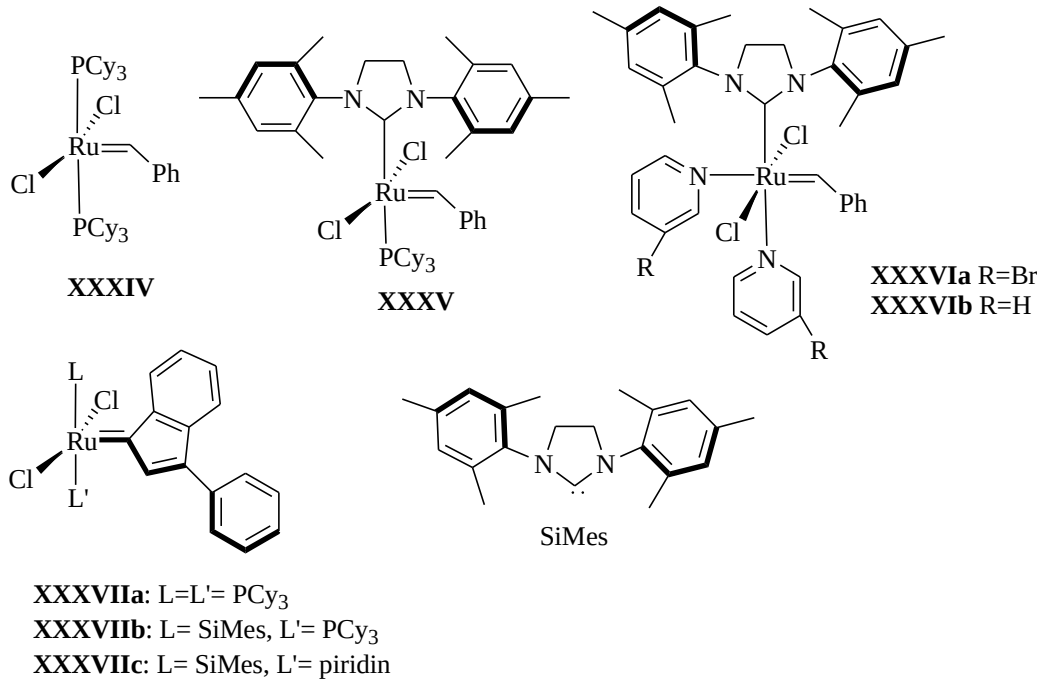
1.8.6.2.Halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP)

Halka açılma metatez polimerizasyonu polimer kimyasında olefin metatezinin en önemli kısımlarından biridir [101]. Bu yöntemde önkoşullar gergin bir siklik olefinik monomer ve uygun bir başlatıcı içerir (1.44).



Norbornenler yüksek halka gerginliği nedeniyle ROMP için çok yaygın olarak kullanılan monomerlerdir.

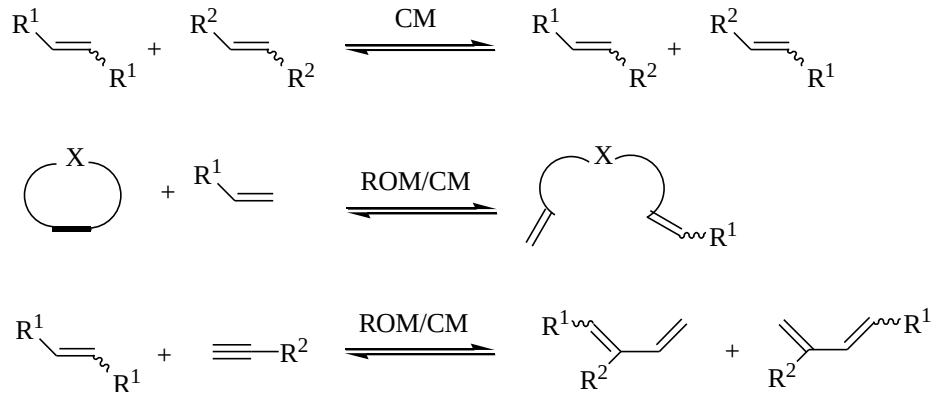
ROMP’ta kullanılan bazı kompleksler şekil 1.24’de gösterilmiştir [102, 103, 104].



Şekil 1.24. ROMP'ta kullanılan Ru kompleksleri

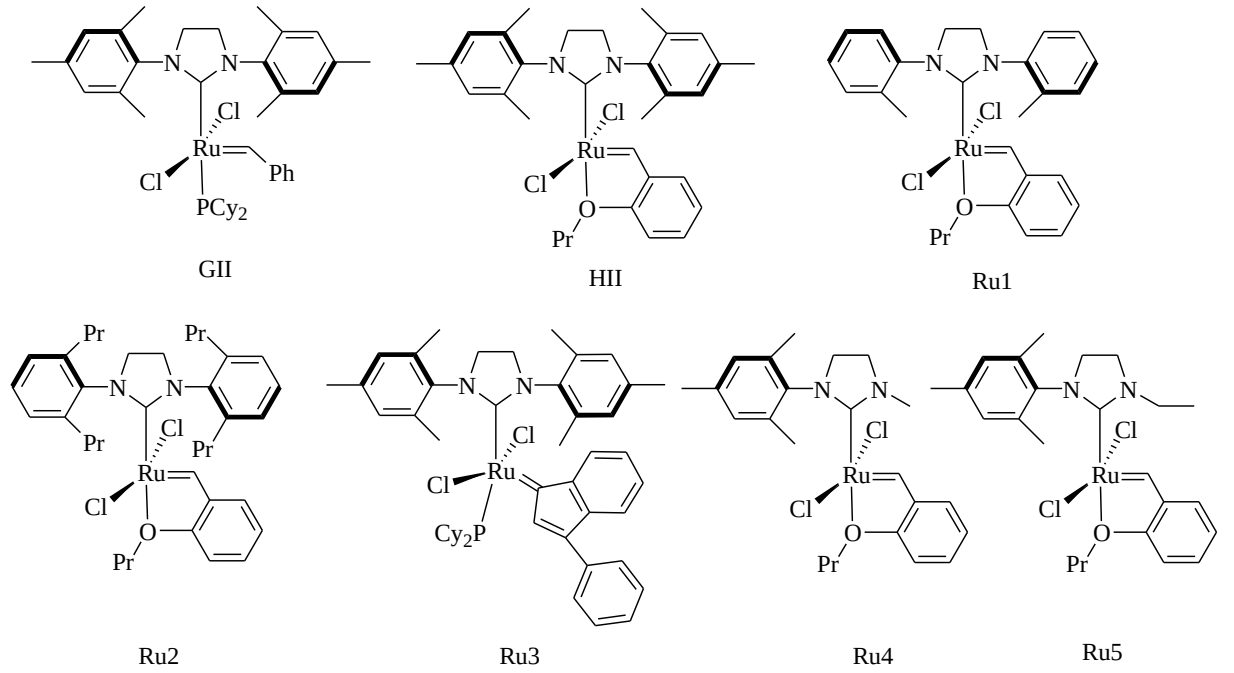
1.8.6.3.Çarpraz metatez

Çarpraz metatez (CM) farklı olefinler arasında alkiliden kısımlarının intermoleküler metatezidir [105]. Çarprazmetatez (CM), halka açılma çarpraz metatez (ROM) ve enin çarpraz metatez (ECM) gibi çeşitleri vardır (Şekil 1.25).



Şekil 1.25.Çarpraz metatez çeşitleri

Tepkimelerde kullanılan bazı katalizörler şekil 1.26’de gösterilmiştir.



Şekil 1.26.Çarpaz metatezde kullanılan katalizörler

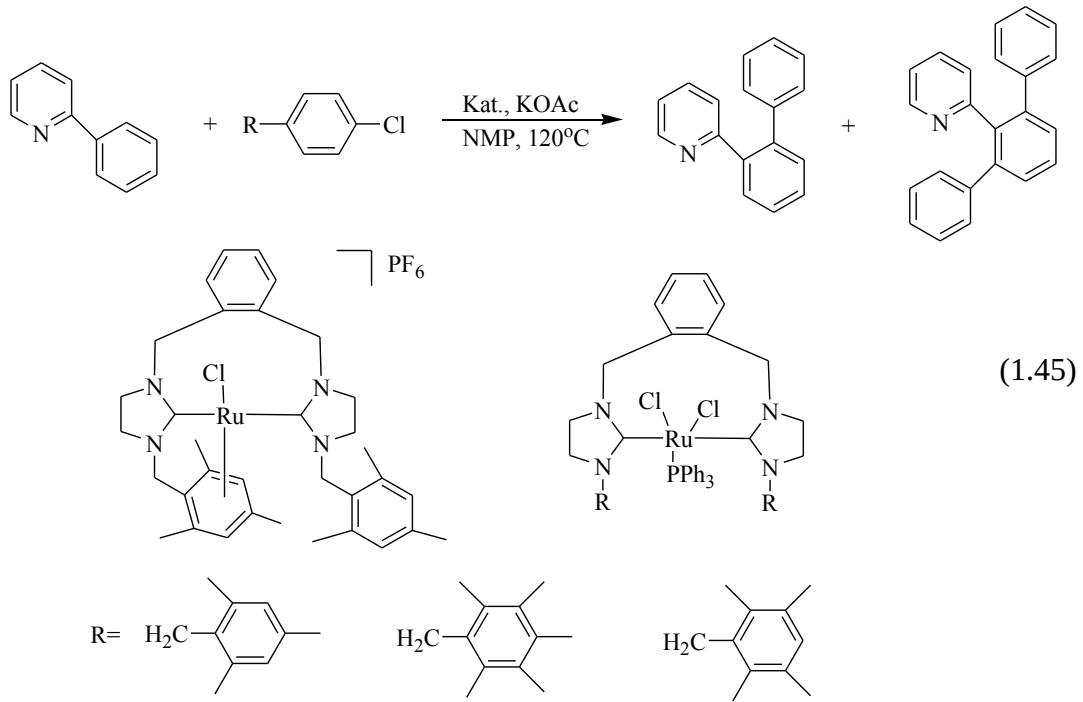
1.8.7. Direkt arilasyon

C-H bağının direkt fonksiyonizasyonu modern sentetik organik kimyada büyük önem taşımaktadır. Diğer çarpaz eşleşme reaksiyonları daha yararlı, kolay ve yaygın olarak kullanılmalarına rağmen, stokiyometrik miktarda organometalik partnerin kullanımı ve aynı zamanda toksik atığın oluşumu gibi dezavantajlarının olması direkt arilasyon gibi alternatif metotların geliştirilmesini sağlamıştır [106].

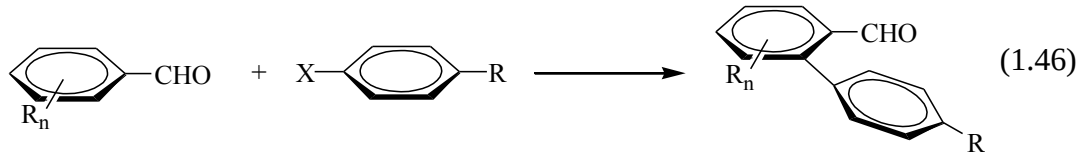
1.8.7.1.Aren arilasyonu

Direkt arilasyon reaksiyonlarında ligant olarak NHC’lerin kullanılmaya başlanması geniş ve etkili bir araştırma alanı oluşturmaktadır. Direkt arilasyonun regioselektivitesi hem arenin elektronik etkileri hem de doğrudan bağlı grubun varlığıyla yürütülür. Piridin türevi rutenyum katalizli reaksiyonlarda ana grup olarak kullanılmaktadır.

Özdemir ve arkadaşları farklı rutenyum kompleksleri ve *in situ* yöntemle 2-fenil piridin aril halojenürlerle reaksiyonunu incelemiş ve yüksek verimler elde etmiştir [107, 108] (1.45).



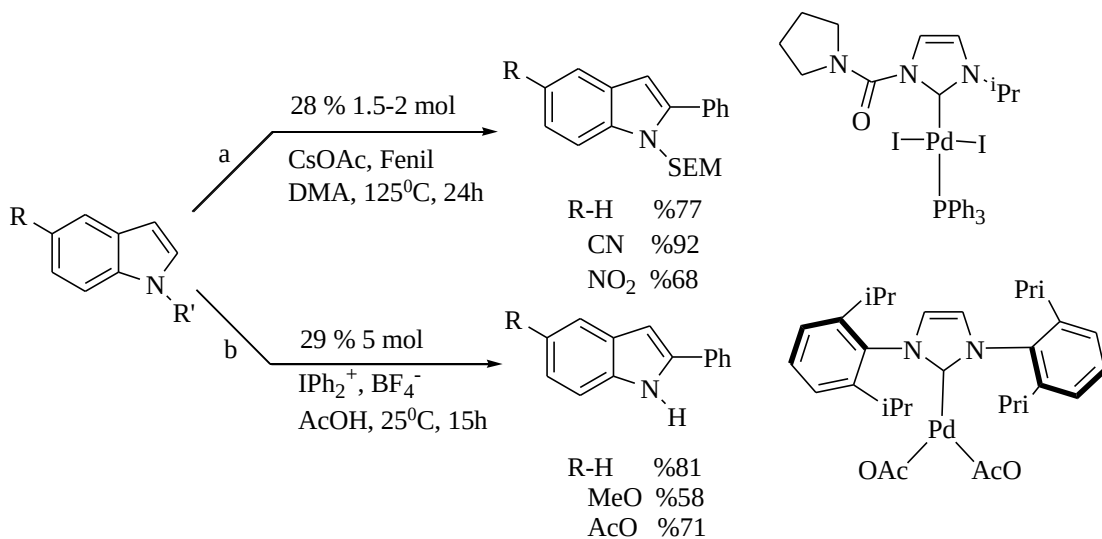
Yine Özdemir ve grubu tarafından benzaldehit türevleri kullanılarak in situ yöntemle arilasyon reaksiyonları çalışılmıştır [109] (1.46)



1.8.7.2. Heteroarillerin arilasyonu

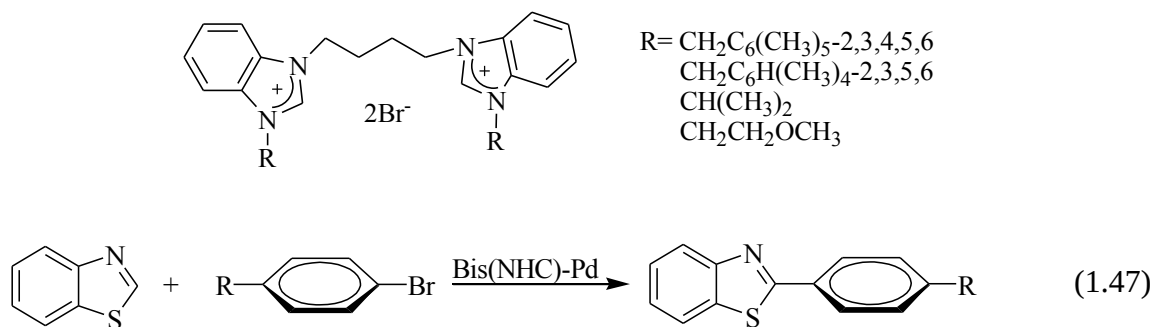
Heteroarillerin direkt arilasyonu bu türlerin biyolojik olarak aktif birçok bileşiğin yapısında bulunmaları dolayısıyla oldukça önemlidir [110].

Sames ve arkadaşları farklı SEM-heteroarenlerin Pd-NHC katalizörlüğünde C-H arilasyonunu incelemişlerdir. Sanford ve arkadaşları ise aynı reaksiyona alternatif bir yöntem göstermişlerdir. Bu yöntem ılımlı koşullar altında (25 °C, asetik asit) gerçekleşmektedir [111, 112] (Şema 1.16).



Şema 1.16. Pd-NHC katalizli C-H arilasyonu

Özdemir ve grubu bütülen köprülü Pd-NHC komplekslerinin benzotiyazolün arilasyonundaki katalitik aktivitelerini incelemiştir [113] (1.47).

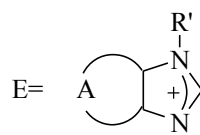
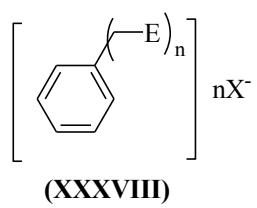


1.4. Çalışmanın Amacı

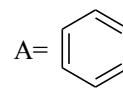
Amino karbenlerin ligant olarak kullanılması Chugaev'in ilk kompleksi sentezlemesiyle başlamaktadır. 1990'ların ortasına kadar *N*-heterosiklik karbenler çok fazla kullanılmazken, birkaç yıl sonra bu ligantlar literatürde yer almaya başlamış ve önemli bir ilgi alanı oluşturmuştur. NHC'ler kolay sentezlenmeleri, karakterize edilmeleri ve koordine olmaları nedeniyle büyük dikkat çekmektedir. Benzersiz sterik ve elektronik özellikleri NHC'leri ilgi çekici ligant ve organokatalizör yapmaktadır. Önemli çalışmaların temeli hala bu özelliklerin daha iyi anlaşılmasına bağlıdır. *N*-heterosiklik karbenlerin metal merkezinden kolay dissosiyasyon olmaları, güçlü σ -donör olmaları, düşük toksiditeye sahip olmaları karşılaştırıldıkları fosfin türlerinden farklı ve daha avantajlı olduğunu da göstermektedir. Son yıllarda, NHC'ler bütün geçiş metal komplekslerinde ligant olarak kullanılmakta ve bu komplekslerin birçok katalitik reaksiyonu (C-C eşleşme reaksiyonları, olefin metatezi, organokataliz, aminasyon, arilasyon gibi) araştırılmaktadır.

N-heterosiklik karben ligantları çoğunlukla mono- ve bidentat karben olarak literatürde yer bulurken, polidentat karbenler çok fazla bilinmemektedir. Mono- ve bidentat ligantlarla karşılaştırıldığında, polidentat ligantların artan kelat etkileri, bu ligantların metal merkezine daha güçlü bağlanmalarına, nadir kompleks türlerinin ve reaktif ara ürünlerin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Polidentat ligantlı metal kompleksleri kataliz, küçük molekül aktivasyonu, alken oksidasyonu ve C-C eşleşme reaksiyonları gibi birçok uygulamada da başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Kelat etkisi, sterik hacminden dolayı metal merkezinin reaktivitesinin ayarlanabilmesi ve istenmeyen yan reaksiyonlar veya bozunma reaksiyonlarını engellemeleri ve sterik-elektronik özelliklerinden dolayı polidentat ligantlar anorganik ve organometalik koordinasyon kimyasında hem dikkat çekmekte hem de önemli bir ilgi alanı oluşturmaktadır.

Yukarıda belirtilen özelliklerinden dolayı bu çalışmada çeşitli polidentat karben öncülleri (**XXXVIII**) sentezlemek ve bu karben öncüllerinin C-C eşleşme reaksiyonları, *N*-alkilasyonu ve arilasyon reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini incelemek amaçlanmıştır.



n= 4 veya 6



2. MATERYAL VE YÖNTEM

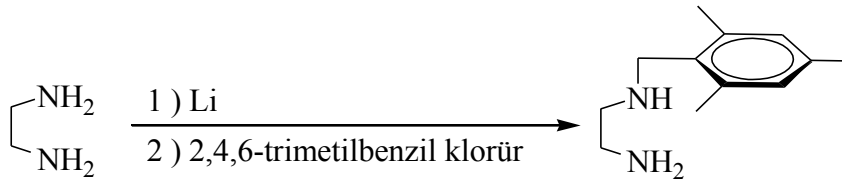
Sentezlenen bazı bileşikler havanın nemi ve oksijenine karşı hassas olduklarından dolayı tüm deneyler inert atmosferde gerçekleştirildi. Tepkimelerde kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki hava ve nem uzaklaştırılıp argon gazıyla dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler, kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı [114].

Tepkimelerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler: etilendiamin, 2-metoksietil klorür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, lityum, *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal, toluen, tetrahidrofuran (THF), dimetilformamit (DMF), diklorometan, tetrakis(bromometil)benzen, heksakis(bromometil)benzen, 3,4,5-trimetoksibenzil klorür, terbütilbenzil bromür, 3,5-dimetilbenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzilklorür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, dietil eter Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir.

NMR spektrumları Bruker Ultra Shield 300 MHz ve 600 MHz'de İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda alındı. FT-IR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum 100 spektrometresinde 400-4000 cm⁻¹ aralığında alındı. Erime noktaları Elektrotermal erime noktası tayin cihazıyla belirlendi.

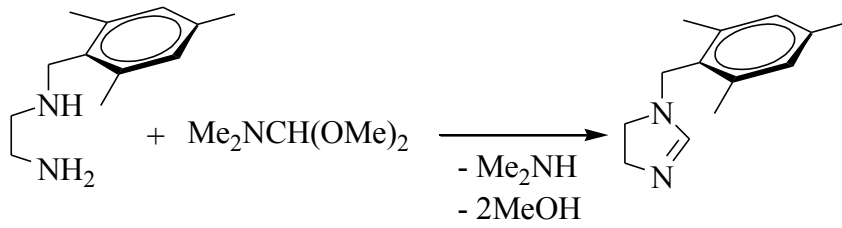
2.1. *N*-Alkil İmidazolin ve Benzimidazollerin Sentezi

2.1.1. *N*-(1-(2,4,6-trimetil)benzil)etilendiamin



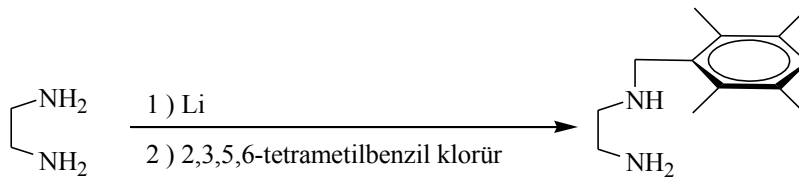
Etilendiamin (60 mL; 54 g; 900 mmol) içerisine Li (0.17 g; 24.50 mmol) ilave edildi ve kum banyosunda yaklaşık 110°C de bir saat ısıtıldı. Gaz çıkışı bittikten sonra oda sıcaklığında yavaşça 2,4,6-trimetilbenzil klorür (3.5 g; 20.7 mmol) ilave edildi ve bir saat kum banyosunda ısıtıldıktan sonra, üzerine toluen (30 mL) eklendi. İki saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Soğuduktan sonra süzülerek çözücüler vakumda uzaklaştırıldı. Geride kalan madde damıtıldı (100°C / 0.01 mmHg). Verim: % 82; 2.87 g.

2.1.2 1-(2,4,6-Trimetilbenzil)imidazolin



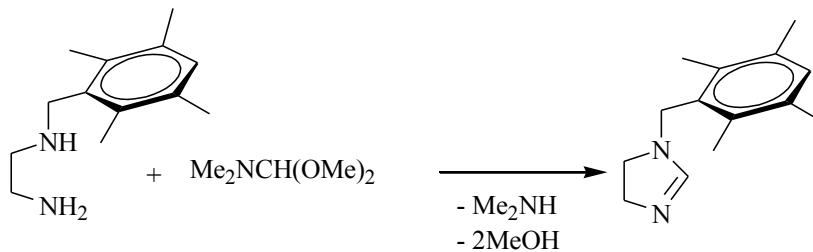
N-(1-(2,4,6-trimetilbenzil)) etilendiamin (2.87g; 14.2 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (1.86 g; 15.6 mmol) karışımı iki saat su banyosunda ve bir saat yağ banyosunda 120°C’da ısıtılarak MeOH ve HNMe₂’nin ayrılması sağlandı. Uçucular vakumda uzaklaştırılıp geride kalan yağımsı madde vakumda damıtıldı (110°C / 0.01 mmHg). Verim: % 92; 2.6 g.

2.1.3. *N*-(1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil))etilendiamin



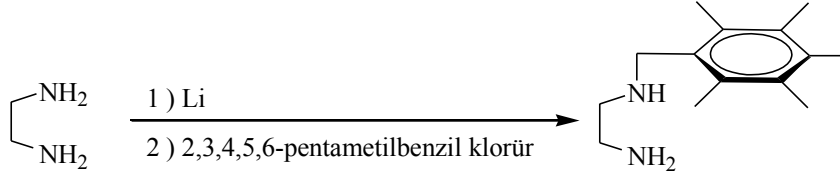
Etilendiamin (60 mL; 54 g; 900 mmol) içerisinde Li (0.17 g; 24.50 mmol) ilave edildi ve kum banyosunda yaklaşık 110°C de bir saat ısıtıldı. Gaz çıkışı bittikten sonra oda sıcaklığında yavaşça 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür (4.88 g; 26.7 mmol) ilave edildikten sonra üzerine toluen (30 mL) eklendi. İki saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Soğuduktan sonra süzülerek çözücüler vakumda uzaklaştırıldı geride kalan madde damıtıldı (120°C / 0.01 mmHg). Verim: % 85; 4.15 g.

2.1.4. 1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin



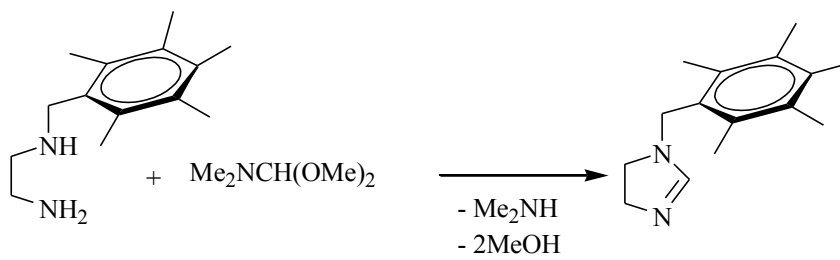
N-(1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)) etilendiamin (4.15 g; 20.1 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (2.64 g; 22.2 mmol) karışımı iki saat su banyosunda ve bir saat yağ banyosunda 120°C’da ısıtılarak MeOH ve HNMe₂’nin ayrılması sağlandı. Uçucular vakumda uzaklaştırılıp geride kalan yağimsı madde vakumda damıtıldı (120 °C / 0.01 mmHg). Verim: % 94; 3.90 g.

2.1.5. *N*-(1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil))etilendiamin



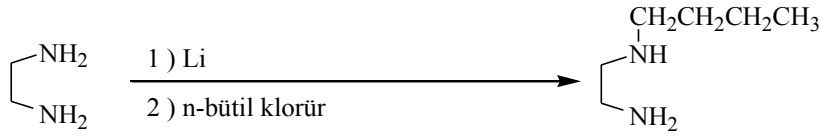
Etilendiamin (60 mL; 54 g; 900 mmol) içerisine Li (0.17 g; 24.50 mmol) ilave edildi ve kum banyosunda yaklaşık 110°C de bir saat ısıtıldı. Gaz çıkışı bittikten sonra oda sıcaklığında yavaşça 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür (5.25 g; 26.7 mmol) ilave edildi ve bir saat kum banyosunda ısıtıldı, üzerine toluen (30 mL) eklendi. İki saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Soğuduktan sonra süzülerek çözücüler vakumda uzaklaştırıldı geride kalan madde damıtıldı (120 °C/0.01 mmHg). Verim: % 80; 4.2g.

2.1.6. 1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)imidazolin



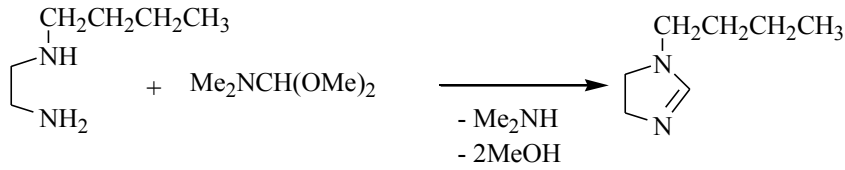
N-(1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)) etilendiamin (4.2 g; 20.1 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (2.4 g; 20.2 mmol) karışımı iki saat su banyosunda ve 120°C de bir saat yağ banyosunda ısıtılarak MeOH ve HNMe₂’nin ayrılması sağlandı. Uçucular vakumda uzaklaştırılıp geride kalan yağimsı madde vakumda damıtıldı (120 °C / 0.01 mmHg). Verim: % 96; 4.03 g.

2.1.7. *N*-(*n*-bütül)etilendiamin



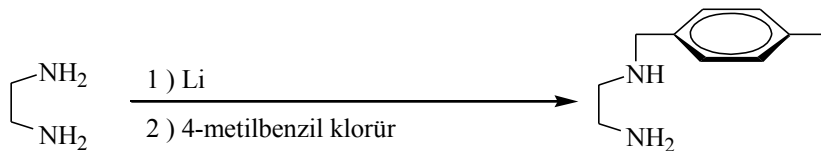
Etilendiamin (60 mL; 54 g; 900 mmol) içerisinde Li (0.17 g; 24.50 mmol) ilave edildi ve kum banyosunda yaklaşık 110°C’ de bir saat ısıtıldı. Gaz çıkışı bittikten sonra oda sıcaklığında yavaşça *n*-bütül klorür (2.47 g; 26.7 mmol) ilave edildi ve bir saat kum banyosunda ısıtıldı, üzerine toluen (30 mL) eklendi. İki saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Soğuduktan sonra süzüldü, çözücüler vakumda uzaklaştırıldı ve geride kalan madde damıtıldı (40 °C / 0.01 mmHg). Verim: % 95; 2.34 g.

2.1.8. 1-(Bütül)imidazolin



N-(*n*-bütül)) etilendiamin (2.34 g; 20.1 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (2.64 g; 20.2 mmol) karışımı iki saat su banyosunda ve bir saat yağ banyosunda 120°C’da ısıtılarak MeOH ve HNMe₂’nin ayrılması sağlandı. Uçucular vakumda uzaklaştırılıp geride kalan yağimsı madde vakumda damıtıldı (40 °C / 0.01 mmHg). Verim: % 89; 2.08 g.

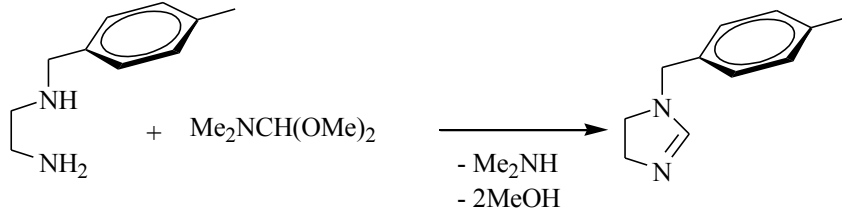
2.1.9. *N*-(4-metilbenzil))etilendiamin



Etilendiamin (60 mL; 54 g; 900 mmol) içerisinde Li (0.17 g; 24.50 mmol) ilave edildi ve kum banyosunda yaklaşık 110°C’ da bir saat ısıtıldı. Gaz çıkışı bittikten sonra oda sıcaklığında yavaşça 4-metilbenzil klorür (3.76 g; 26.7 mmol)

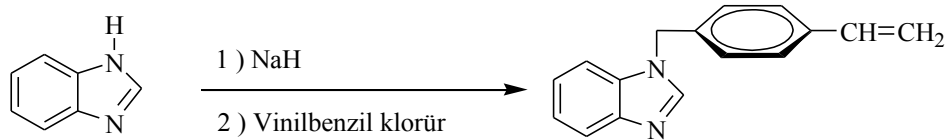
ilave edildi ve bir saat kum banyosunda ısıtıldı, üzerine toluen (30 mL) eklendi. İki saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Soğuduktan sonra süzüldü, çözücüler vakumda uzaklaştırıldı ve geride kalan madde damıtıldı (60 °C / 0.01 mmHg). Verim: % 90; 3.38 g.

2.1.10. 1-(4-Metilbenzil)imidazolin



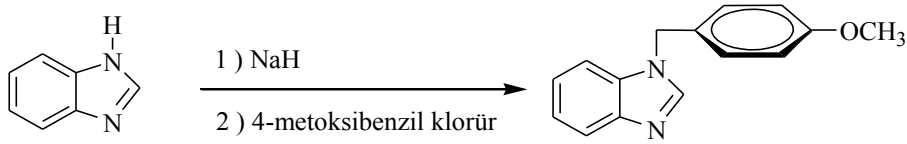
N-(4-metilbenzil)) etilendiamin (3.38 g; 20.1 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (2.64 g; 20.2 mmol) karışımı iki saat su banyosunda ve bir saat yağ banyosunda 120°C'da ısıtılarak MeOH ve HNMe₂'nin ayrılması sağlandı. Uçucular vakumda uzaklaştırılıp geride kalan yağimsı madde vakumda damıtıldı (60 °C / 0.01 mmHg). Verim: % 78; 2.64 g.

2.1.11. 1-Vinilbenzilbenzimidazol



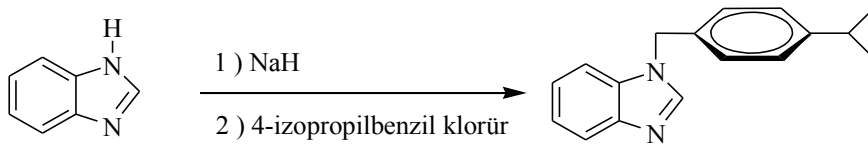
Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan Schlenk tüpüne yağı heksanla yıkanıp alınmış sodyum hidrür (0.23 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine THF (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine vinilbenzil klorür (1.67 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üç saat su banyosu sıcaklığında ve geri soğutucu altında ısıtıldı. THF vakumda çekildi, diklorometan (15 mL) eklendi ve filtreden süzüldü. Ürün diklorometan-dietil eterde kristallendirildi. Verim: % 88; 2.06 g, e.n.: 76-77 °C.

2.1.12. 1-(4-metoksibenzil)benzimidazol



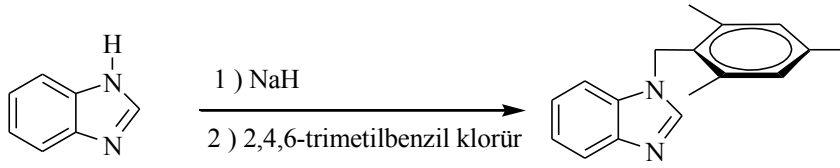
Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan Schlenk tüpüne yağı heksanla yıkanıp alınmış sodyum hidrür (0.23 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine THF (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine 4-metoksibenzil klorür (1.57 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üç saat su banyosu sıcaklığında vegeri soğutucu altındaisıtıldı. THF vakumda çekildi, diklorometan (15 mL) eklendi ve filtreden süzüldü. Ürün diklorometan- dietil eterde kristallendirildi. Verim: % 87; 2.39 g, e.n.: 87-88 °C.

2.1.13. 1-(4-izopropilbenzil)benzimidazol



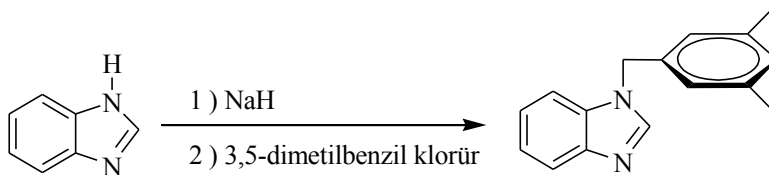
Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan Schlenk tüpüne yağı heksanla yıkanıp alınmış sodyum hidrür (0.23 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine THF (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine 4-izopropilbenzil klorür (1.85 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üç saat su banyosu sıcaklığında vegeri soğutucu altındaisıtıldı. THF vakumda çekildi, diklorometan (15 mL) eklendi ve filtreden süzüldü. Ürün diklorometan- dietil eterde kristallendirildi. Verim: % 75; 2.27 g, e.n.: 52-53 °C.

2.1.14. 1-(2,4,6-Trimetilbenzil)benzimidazol



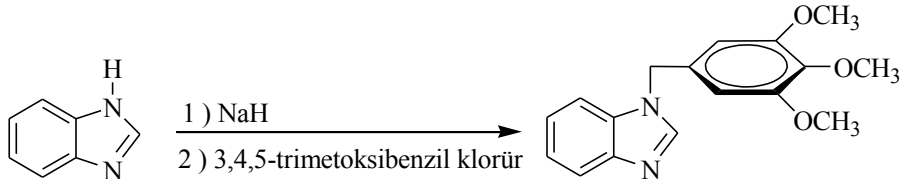
Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan Schlenk tüpüneyağı heksanla yıkanıp alınmış sodyum hidrür (0.23 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine THF (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine 2,4,6-trimetilbenzil klorür (1.85 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üç saat su banyosu sıcaklığında vegeri soğutucu altındasıtıldı. THF vakumda çekildi, diklorometan (15 mL) eklendi ve filtreden süzöldü. Ürün diklorometan- dietil eterde kristallendirildi. Verim: % 80; 2.0 g, e.n.: 101-102 °C.

2.1.15. 1-(3,5-Dimetilbenzil)benzimidazol



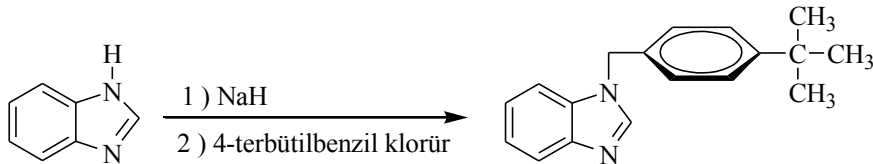
Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan Schlenk tüpüne yağı heksanla yıkanıp alınmış sodyum hidrür (0.23 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine THF (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine 3,5-dimetilbenzil klorür (1.70 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üç saat su banyosu sıcaklığında vegeri soğutucu altındasıtıldı. THF vakumda çekildi, diklorometan (15 mL) eklendi ve filtreden süzöldü. Ürün diklorometan- dietil eterde kristallendirildi. Verim: % 70; 2.01 g.

2.1.16. 1-(3,4,5-Trimetoksibenzil)benzimidazol



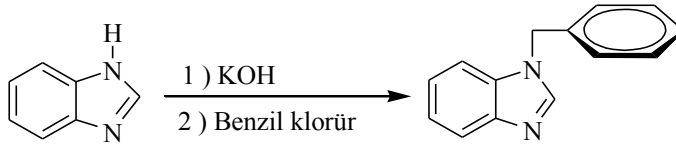
Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan Schlenk tüpüne yağı heksanla yıkanıp alınmış sodyum hidrür (0.23 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine THF (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine 3,4,5-trimetoksibenzil klorür (2.38 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üç saat su banyosu sıcaklığında ve geri soğutucu altındasıtıldı. THF vakumda çekildi, diklorometan (15 mL) eklendi ve filtreden süzüldü. Ürün diklorometan- dietil eterde kristallendirildi. Verim: % 81; 2.88 g.

2.1.17. 1-(4-terBütilbenzil)benzimidazol



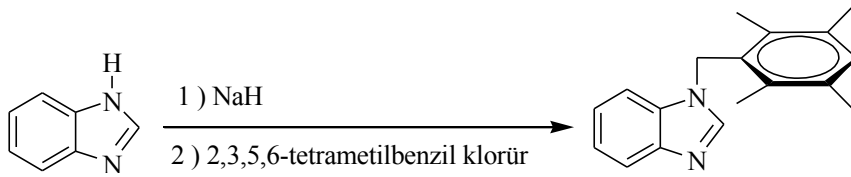
Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan Schlenk tüpüne yağı heksanla yıkanıp alınmış sodyum hidrür (0.23 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine THF (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine 3,4,5-trimetoksibenzil klorür (2.50 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üç saat su banyosu sıcaklığında ve geri soğutucu altındasıtıldı. THF vakumda çekildi, diklorometan (15 mL) eklendi ve filtreden süzüldü. Ürün diklorometan- dietil eterde kristallendirildi. Verim: % 87; 3.2 g, e.n.: 106-107 °C.

2.1.18. 1-(Benzil)benzimidazol



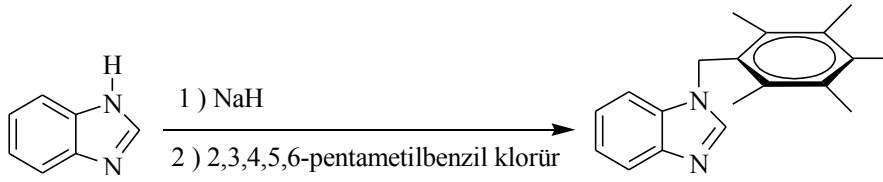
Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan balona potasyum hidroksit (0.56 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine etil alkol (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra iki saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine benzil klorür (1.39 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra bir gün su banyosu sıcaklığında vegeri soğutucu altındaisıtıldı. Çözücü vakumda çekildi ve geride kalan yağimsı madde damıtıldı. Verim: % 88; 2.26 g, e.n.: 60-61 °C.

2.1.19. 1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)benzimidazol



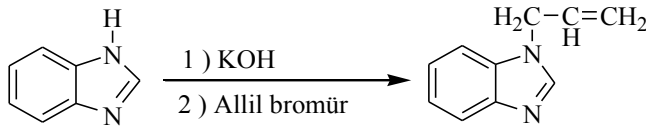
Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan Schlenk tüpüne yağı heksanla yıkanıp alınmış sodyum hidrür (0.23 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine THF (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür (2.0 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üç saat su banyosu sıcaklığında vegeri soğutucu altındaisıtıldı. THF vakumda çekildi, diklorometan (15 mL) eklendi ve filtreden süzüldü. Ürün diklorometan- dietil eterde kristallendirildi. Verim: % 77; 2.45 g, e.n.: 170-171 °C.

2.1.20. 1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)benzimidazol



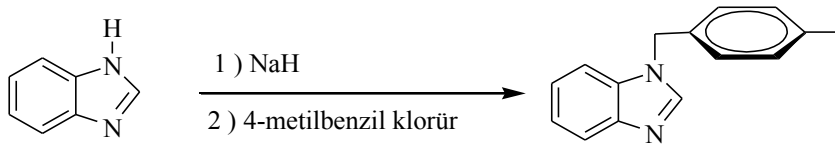
Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan Schlenk tüpüne yağı heksanla yıkanıp alınmış sodyum hidrür (0.23 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine THF (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür (2.16 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üç saat su banyosu sıcaklığında vegeri soğutucu altındaisıtıldı. THF vakumda çekildi, diklorometan (15 mL) eklendi ve filtreden süzüldü. Ürün diklorometan- dietil eterde kristallendirildi. Verim: % 87; 2.91 g, e.n.: 108-109 °C.

2.1.21. 1-(Allil)benzimidazol



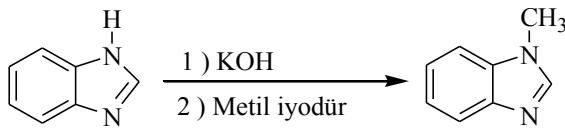
Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan balona potasyum hidroksit (0.56 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine etil alkol (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra iki saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine allil bromür (1.33 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra bir gün su banyosu sıcaklığında vegeri soğutucu altındaisıtıldı. Çözücü vakumda çekildi ve geride kalan yağimsı madde damıtıldı. Verim: % 88; 2.0 g.

2.1.22. 1-(4-Metilbenzil)benzimidazol



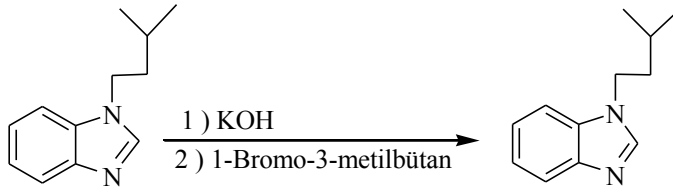
Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan Schlenk tüpüne yağı heksanla yıkanıp alınmış sodyum hidrür (0.23 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine THF (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine 4-metilbenzil klorür (1.55 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üç saat su banyosu sıcaklığında vegeri soğutucu altındaisıtıldı. THF vakumda çekildi, diklorometan (15 mL) eklendi ve filtreden süzüldü. Ürün diklorometan- dietil eterde kristallendirildi. Verim: % 81; 2.21 g, e.n.: 73-74 °C.

2.1.23. 1-(Metil)benzimidazol



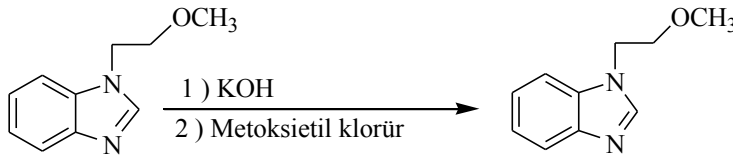
Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan balona potasyum hidroksit (0.56 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine etil alkol (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra iki saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine metil iyodür (1.56 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra bir gün su banyosu sıcaklığında vegeri soğutucu altındaisıtıldı. Çözücü vakumda çekildi ve geride kalan yağimsı madde damıtıldı. Verim: % 86; 1.28 g.

2.1.24. 1-(3-Metilbütan)benzimidazol



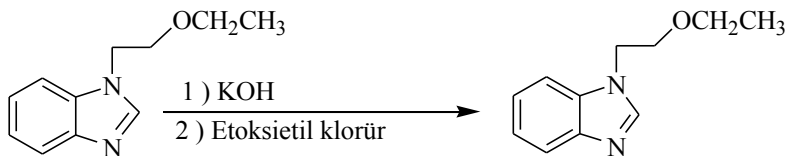
Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan balona potasyum hidroksit (0.56 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine etil alkol (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra iki saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine 1-bromo-3-metil bütan (1.66 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra bir gün su banyosu sıcaklığında vegeri soğutucu altındaisıtıldı. Çözücü vakumda çekildi ve geride kalan yağimsı madde damıtıldı. Verim: % 71; 2.01 g.

2.1.25. 1-(Metoksietil)benzimidazol



Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan balona potasyum hidroksit (0.56 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine etil alkol (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra iki saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine metoksietil klorür (1.04 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra bir gün su banyosu sıcaklığında vegeri soğutucu altındaisıtıldı. Çözücü vakumda çekildi ve geride kalan yağimsı madde damıtıldı. Verim: % 77; 1.7 g.

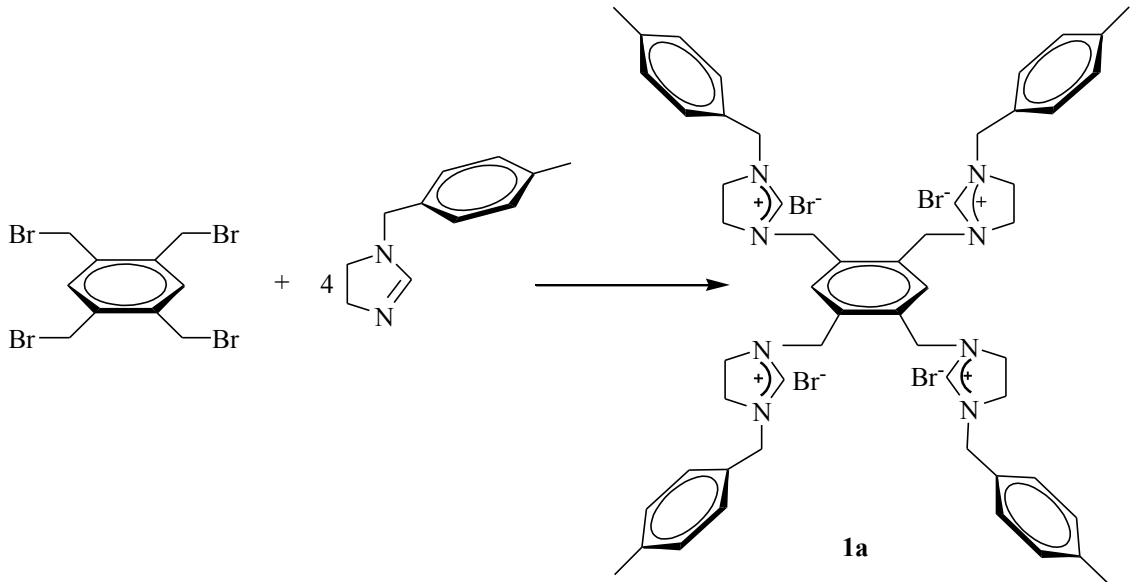
2.1.26. 1-(Etoksietil)benzimidazol



Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan balona potasyum hidroksit (0.56 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine etil alkol (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra iki saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine etoksietil klorür (1.19 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra bir gün su banyosu sıcaklığında vegeri soğutucu altındaisıtıldı. Çözücü vakumda çekildi ve geride kalan yağimsı madde damıtıldı. Verim: % 75; 1.78 g.

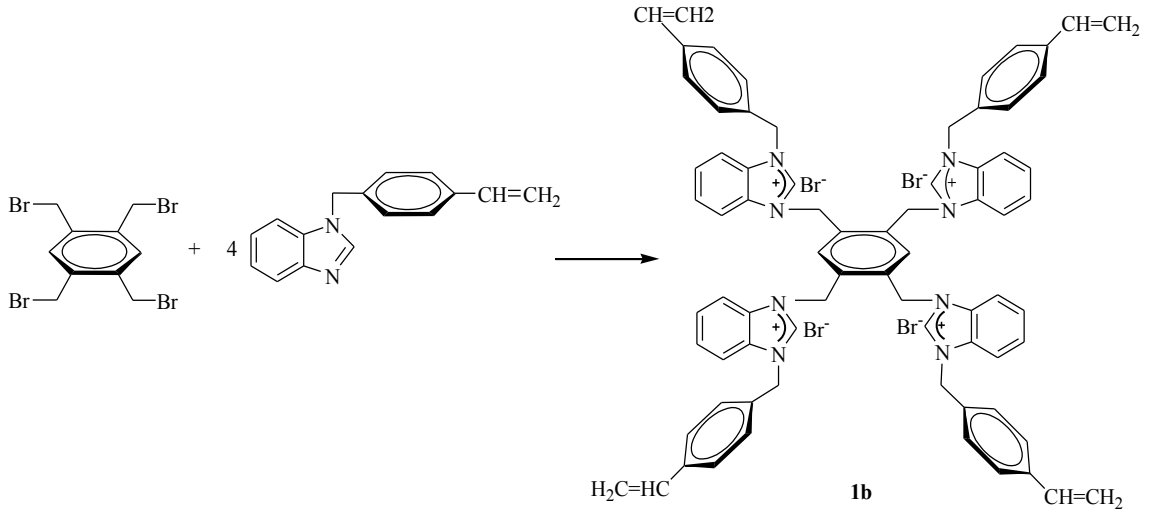
2.2. 1,2,4,5-Tetrakis(azolyum) tuzlarının sentezi

2.2.1.1,2,4,5-Tetrakis-(4-metilbenzilimidazolidinmetil)benzen tetrabromür, 1a'nın sentezi



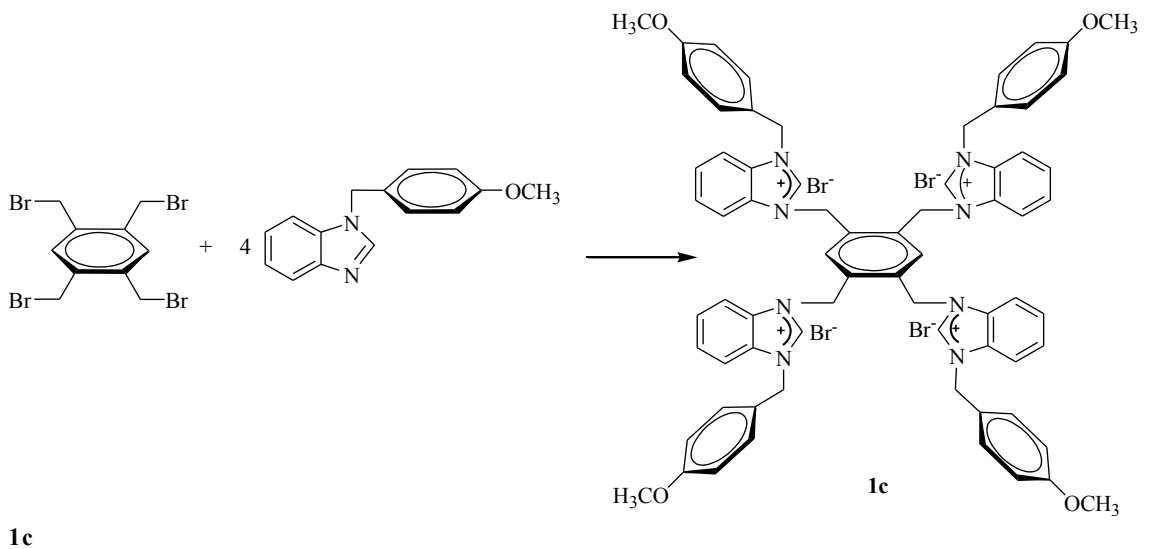
1-(4-Metilbenzil)imidazolinin (1.74 g; 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen (1.12 g; 2.5 mmol) yavaşça eklendi ve karışım bir saat oda sıcaklığında on iki saat su banyosunda ısıtıldı. Beyaz renkli katı ürün oluştu. Oluşan ürün üzerine dietil eter (20 mL) eklenerek süzüldü ve elde edilen katı dietil eterle yıkanarak (4×10 mL) vakumda kurutuldu. Verim: % 78 (2.23 g), e.n.: 97-98 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1657.1 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{N}_8\text{Br}_4$: Hesaplanan C: 56.56, H: 5.80, N: 9.77; bulunan C: 56.54, H: 5.81, N: 9.76.

2.2.2. 1,2,4,5-Tetrakis-(vinilbenzilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1b'nin sentezi



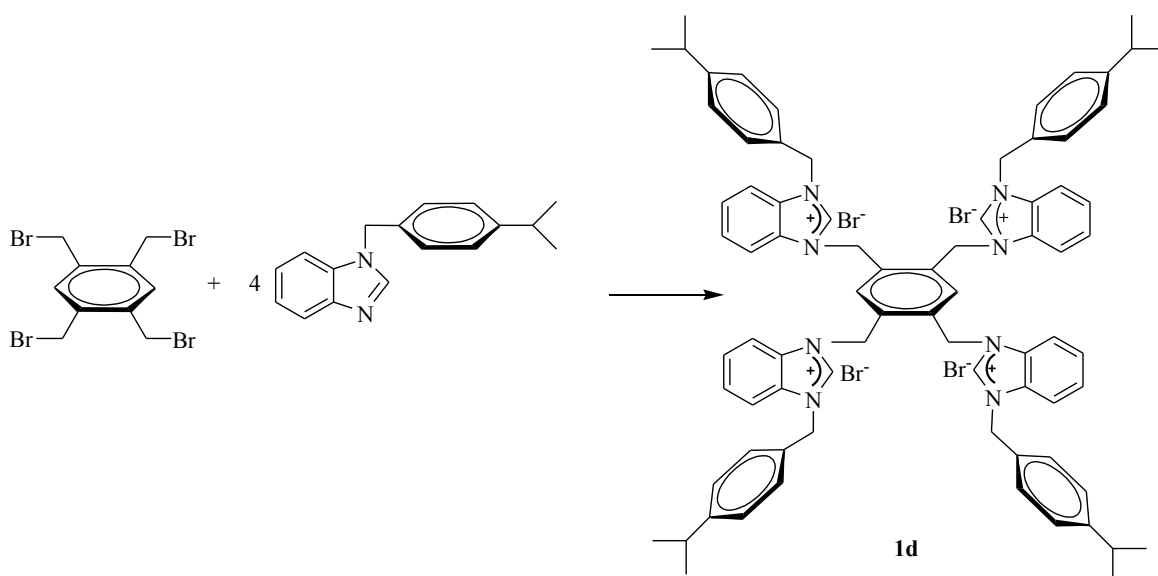
1-Vinilbenzilbenzimidazolün (2.34 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen (1.12 g, 2.5 mmol) yavaşça eklendi ve üç saat oda sıcaklığında, bir gün 50°C'de ve bir gün 80°C de karıştırıldı. Dietil eter (15 mL) eklenerek beyaz katı elde edildi. Elde edilen katı süzülüp dietil eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 90 (3.22 g), e.n.: 342-343 °C, $\nu_{\text{CN}}=1561.3 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{82}\text{H}_{82}\text{N}_8\text{Br}_4$: Hesaplanan C: 65.69, H: 5.51, N: 7.47; bulunan C: 65.67, H: 5.53, N: 7.45.

2.2.3. 1,2,4,5-Tetrakis-(4-metoksibenzilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1c'nin sentezi



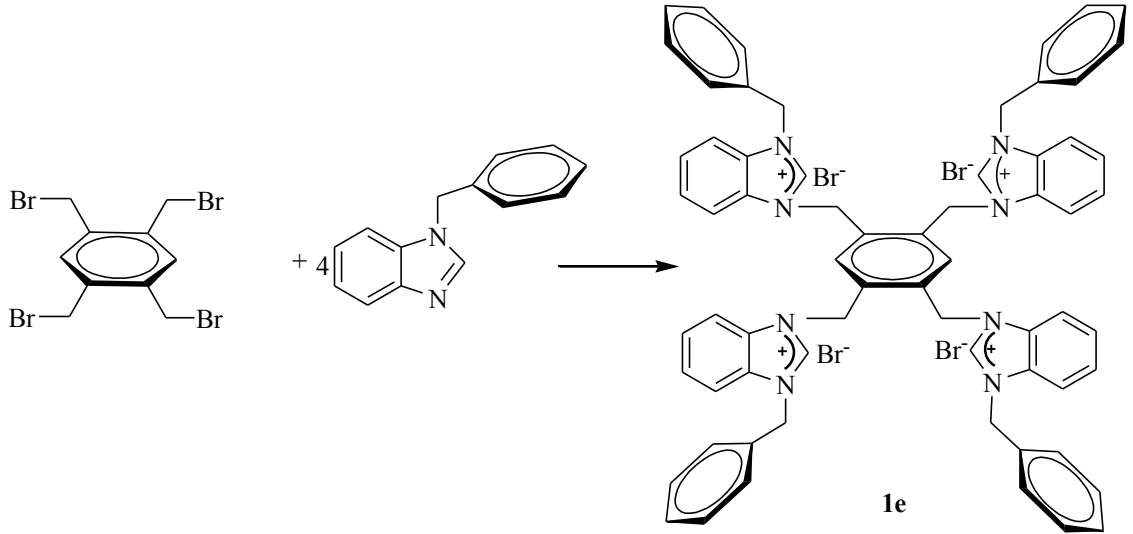
1-(4-Metoksibenzil)benzimidazol (2.38 g, 10 mmol) ve 1,2,4,5-tetrakis (bromometil)benzenin (1.12 g, 2.5 mmol) etkileşiminden **1a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 91 (3.18 g), e.n.: 265-266 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1551.9 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{68}\text{H}_{66}\text{O}_4\text{N}_8\text{Br}_4$: Hesaplanan C: 59.32, H: 4.69, N: 8.14; bulunan C: 59.29, H: 4.65, N: 8.12.

2.2.4. 1,2,4,5-Tetrakis-(4-izopropilbenzilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, **1d**'nin sentezi



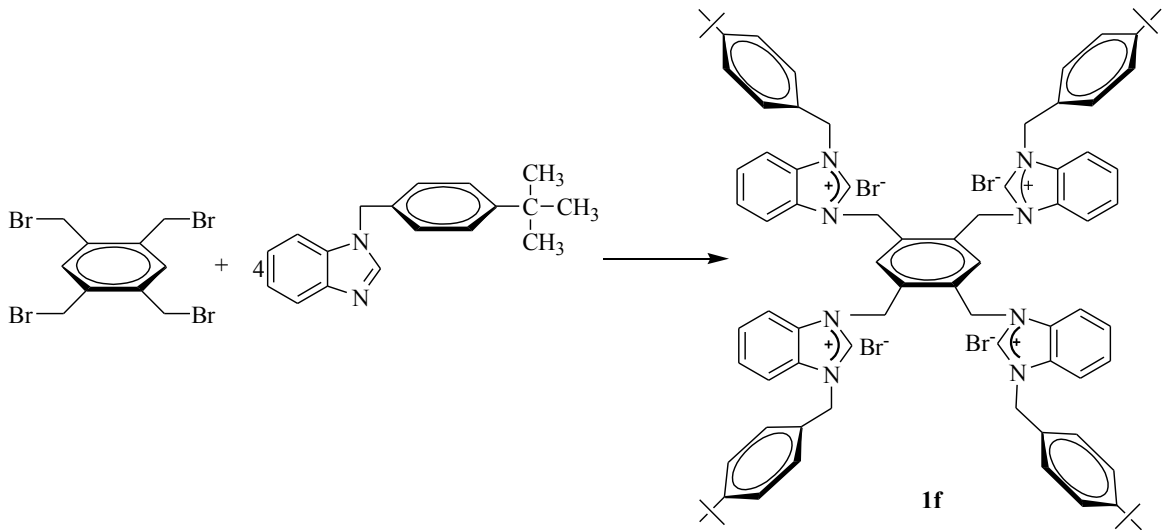
1-(4-izopropilbenzil)benzimidazol (2.49 g, 10 mmol) ve 1,2,4,5-tetrakis (bromometil)benzenin (1.12 g, 2.5 mmol) etkileşiminden **1a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 84 (3.03 g), e.n.: 230-231 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1562.0 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{78}\text{H}_{78}\text{N}_8\text{Br}_4$: Hesaplanan C: 64.74, H: 5.43, N: 7.74; bulunan C: 64.71, H: 5.41, N: 7.70.

2.2.5. 1,2,4,5-Tetrakis-(benzilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1e'nin sentezi



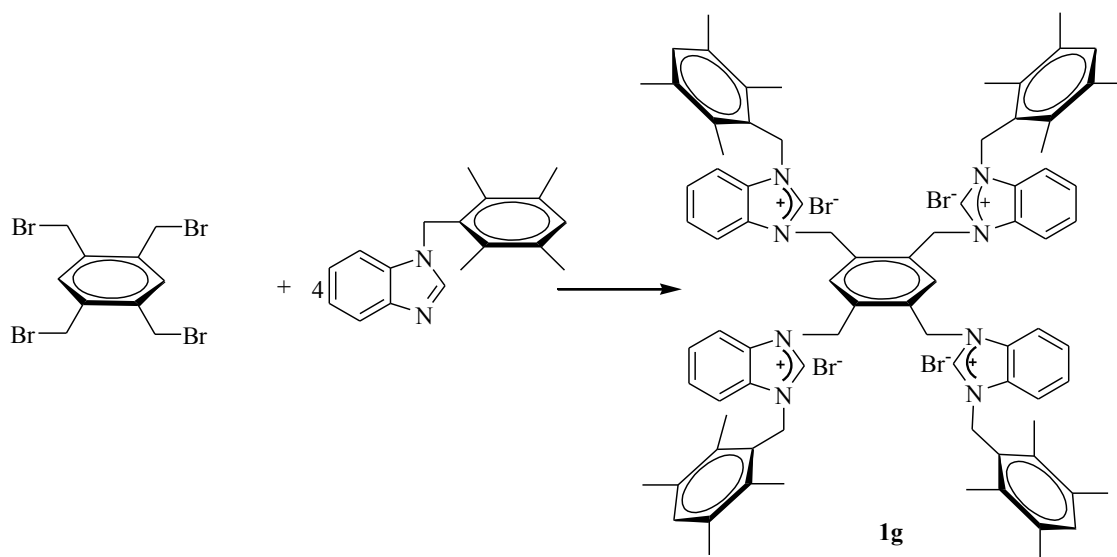
1-Benzilbenzimidazolün (2.08 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen (1.12 g, 2.5 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 90 (2.88 g), e.n.: 267-268 °C, $\nu_{\text{CN}}=1557.8 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{66}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{Br}_4$: Hesaplanan C: 61.89, H: 4.41, N: 8.75; bulunan C: 61.88, H: 4.39, N: 8.73.

2.2.6.1,2,4,5-Tetrakis-(4-terbütilbenzil)benzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1f'nin sentezi



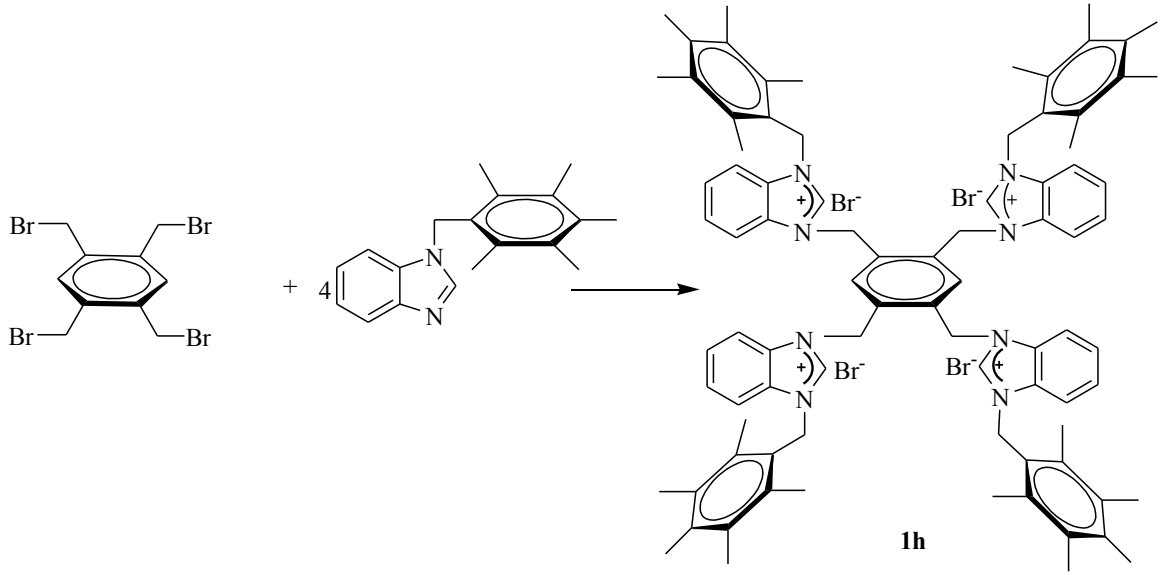
1-(4-terbütülbencil)benzimidazolün (2.64 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen (1.12 g, 1.67 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 93 (3.43 g), e.n.: 250-251 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1562.3 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{120}\text{H}_{132}\text{N}_{12}\text{Br}_6$: Hesaplanan C: 64.87, H: 5.99, N: 7.56; bulunan C: 64.86, H: 5.98, N: 7.55.

2.2.7. 1,2,4,5-Tetrakis-(2,3,5,6-tetrametilbenzilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, **1g**'nin sentezi



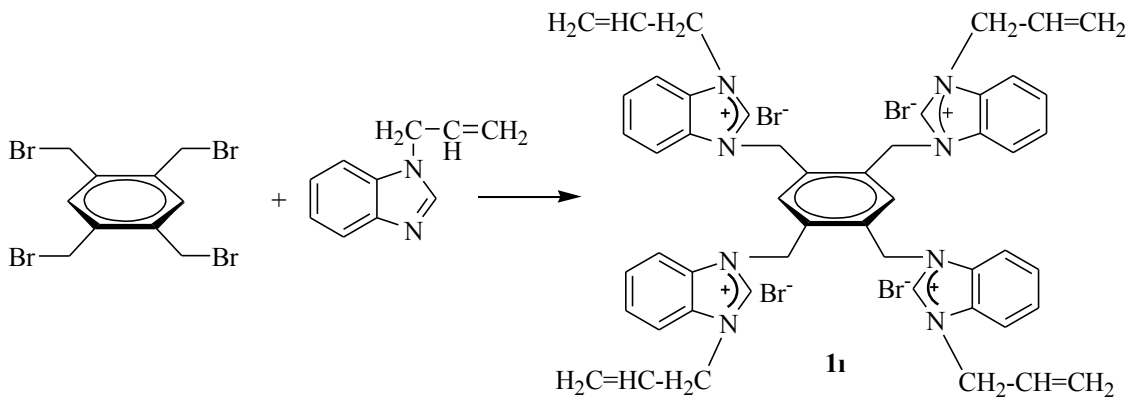
1-(2,3,5,6-Tetrametilmetilbenzil)benzimidazolün (2.64 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen (1.1 g, 2.5 mmol)yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 83 (3.10 g), e.n.: 228-229 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1556.3 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{82}\text{H}_{90}\text{N}_8\text{Br}_4$: Hesaplanan C: 65.34, H: 6.02, N: 7.43; bulunan C: 65.30, H: 6.0, N: 7.39.

2.2.8. 1,2,4,5-Tetrakis-(2,3,4,5,6-pentametilbenzilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1h'nin sentezi



1-(2,3,4,5,6-pentametilmethylbenzil)benzimidazolün (2.78 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen (1.1 g, 2.5 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 93 (3.63 g), e.n.: 247-249 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1558.5 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₈₆H₉₈N₈Br₄: Hesaplanan C: 66.07, H: 6.32, N: 7.17; bulunan C: 66.05, H: 6.30, N: 7.16.

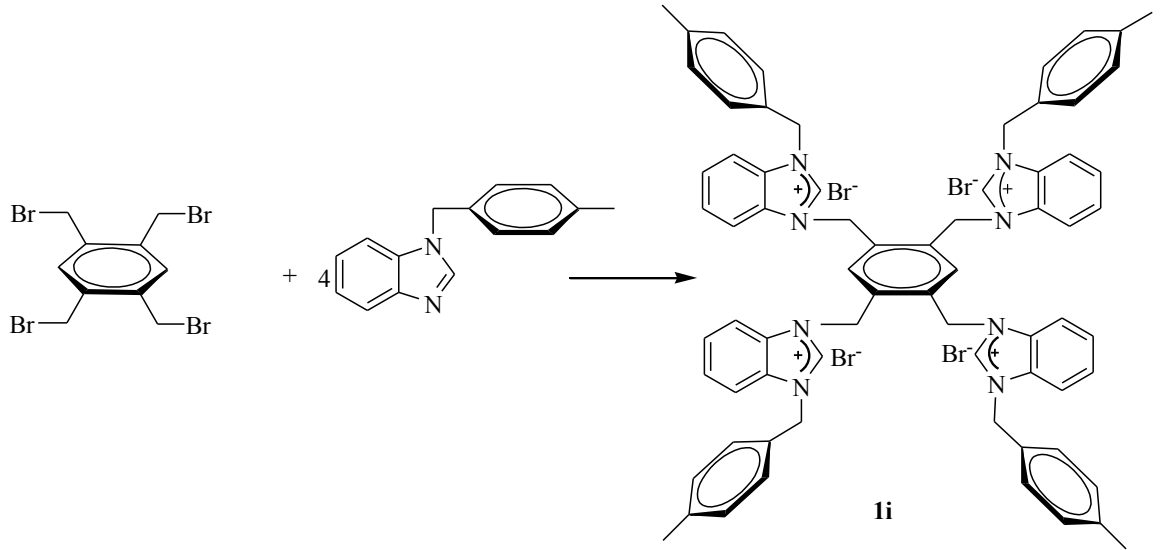
2.2.9. 1,2,4,5-Tetrakis-(allilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1i'nin sentezi



1-allilbenzimidazolün (1.58 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen (1.1 g, 2.5 mmol) yavaşça

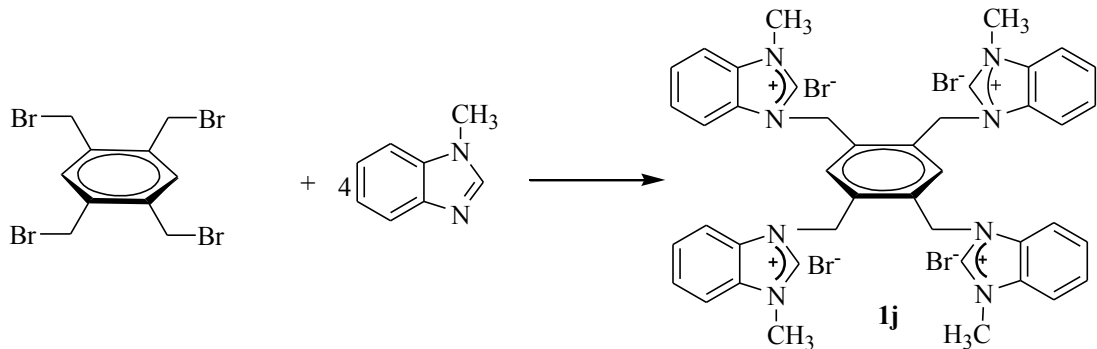
eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 86 (2.31 g), e.n.: 226-227 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1570.1 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{Br}_4$: Hesaplanan C: 55.47, H: 4.66, N: 10.35; bulunan C: 55.44, H: 4.64, N: 10.33.

2.2.10.1,2,4,5-Tetrakis-(4-metilbenzilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, **1i**'nin sentezi



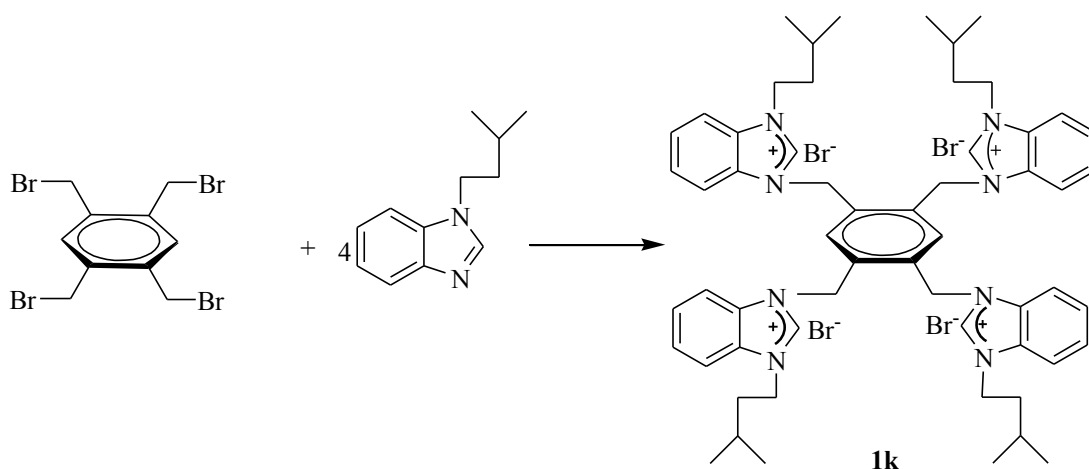
1-(4-Metilbenzil)benzimidazolün (2.22 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen (1.1 g, 2.5 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 89 (2.95 g), e.n.: 210-211 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1558.2 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{70}\text{H}_{66}\text{N}_8\text{Br}_4$: Hesaplanan C: 62.79, H: 4.97, N: 8.37; bulunan C: 62.78, H: 4.96, N: 8.35.

2.2.11. 1,2,4,5-Tetrakis-(metilbenzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, **1j**'nin sentezi



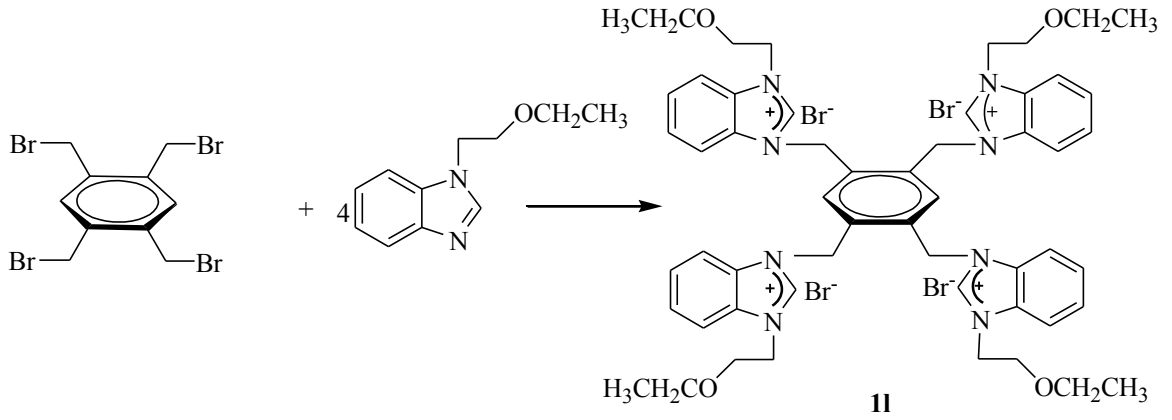
1-Metilbenzimidazolün (1.32 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen (1.1 g, 2.5 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 79 (1.91 g), e.n.: 276-278 °C, $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1570.1 cm^{-1} . % Element Analizi $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{Br}_4$: Hesaplanan C: 51.56, H: 4.33, N: 11.45; bulunan C: 51.52, H: 4.29, N: 11.44.

2.2.12.1,2,4,5-Tetrakis-((3-metilbütan)benzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, **1k**'nın sentezi



1-(3-Metilbütan)benzimidazolün (1.88 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen (1.1 g, 2.5 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 75 (2.24 g), e.n.: 219-220°C, $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1560.3 cm^{-1} . % Element Analizi $\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{N}_8\text{Br}_4$: Hesaplanan C: 58.11, H: 5.89, N: 9.35; bulunan C: 58.07, H: 5.86, N: 9.33.

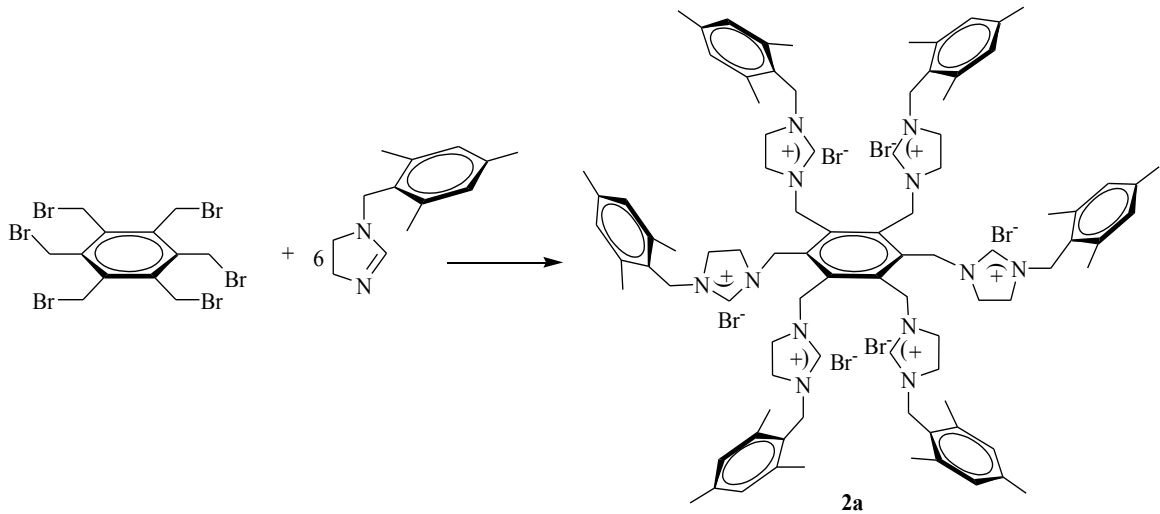
2.2.13. 1,2,4,5-Tetrakis-((etoksietil)benzimidazolyummetil)benzen tetrabromür, 1I'nin sentezi



1-(Etoksietil)benzimidazolün (1.90 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzen (1.1 g, 2.5 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 80 (2.43 g), e.n.: 247-248 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1558.5 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{O}_4\text{N}_8\text{Br}_4$: Hesaplanan C: 50.63, H: 5.84, N: 9.84; bulunan C: 50.59, H: 5.81, N: 9.80.

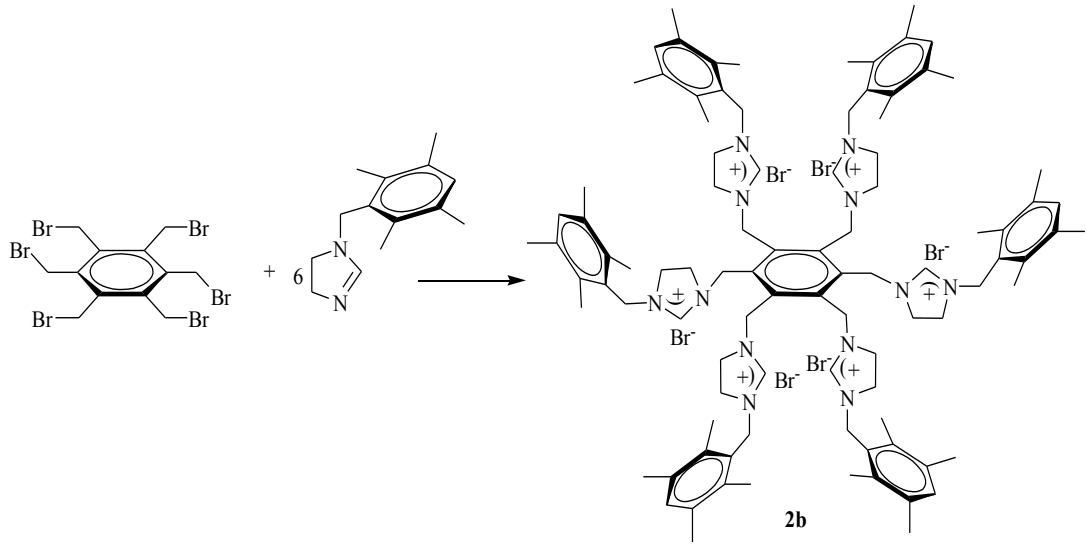
2.3. Heksakis(azolyum) tuzlarının sentezi

2.3.1. Heksakis-(2,4,6-trimetilbenzimidazolidinmetil)benzen heksabromür, 2a'nın sentezi



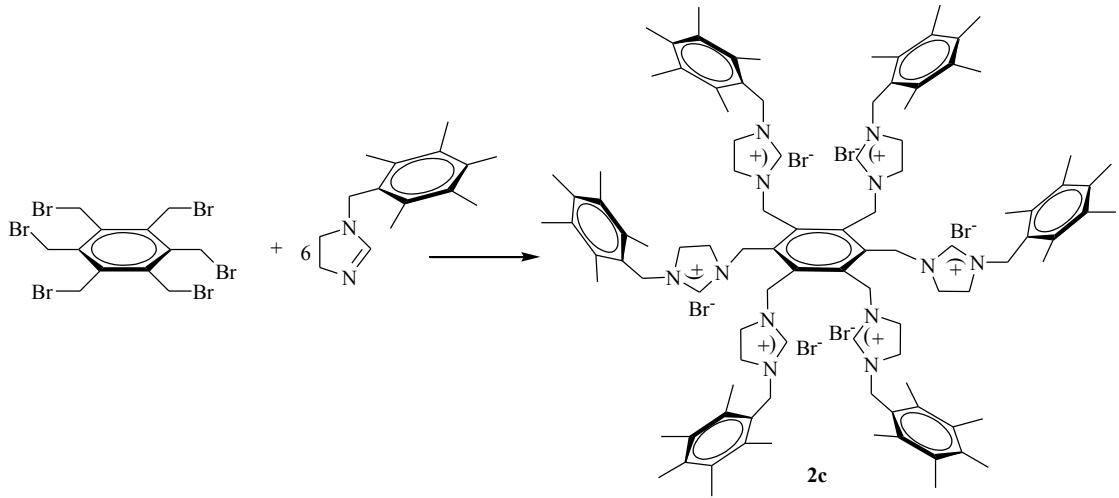
1-(2,4,6-Trimetilbenzil)imidazolinin (2.02 g; 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine heksakis(bromometil)benzen (1.1 g; 1.67 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 91 (2.84 g), e.n.: 296-297°C, $\nu_{\text{CN}} = 1644.7 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{84}\text{H}_{108}\text{N}_{12}\text{Br}_6$: Hesaplanan C: 57.15, H: 6.17, N: 9.52; bulunan C: 57.13, H: 6.15, N: 9.51.

2.3.2. Heksakis-(2,3,5,6-tetrametilbenzilimidazolidinmetil)benzen heksabromür, **2b**'nin sentezi



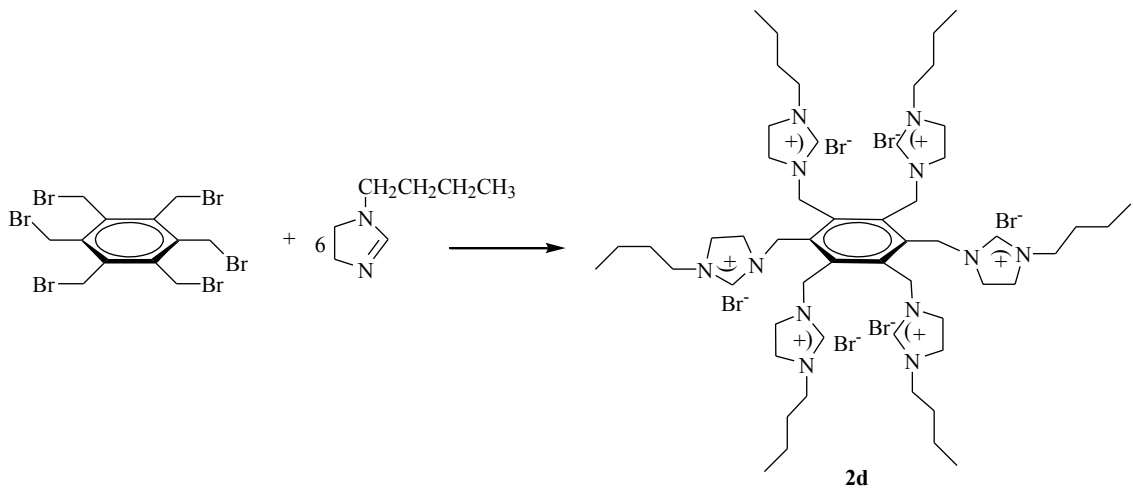
1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)imidazolinin (2.16 g; 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine heksakis(bromometil)benzen (1.1 g; 1.67 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 91 (2.87 g), e.n.: 293-294°C, $\nu_{\text{CN}} = 1652.1 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{96}\text{H}_{132}\text{N}_{12}\text{Br}_6$: Hesaplanan C: 59.63, H: 6.88, N: 8.69; bulunan C: 59.61, H: 6.88, N: 8.67.

2.3.3. Heksakis-(2,3,4,5,6-pentametilbenzilimidazolidinmetil)benzen heksabromür, 2c'nin sentezi



1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)imidazolinin (2.30 g; 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine heksakis(bromometil)benzen (1.1 g; 1.67 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 81 (2.75 g), e.n.: 301-302 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1659.5 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{102}\text{H}_{144}\text{N}_{12}\text{Br}_6$: Hesaplanan C: 60.72, H: 7.19, N: 8.33; bulunan C: 60.70, H: 7.21, N: 8.31.

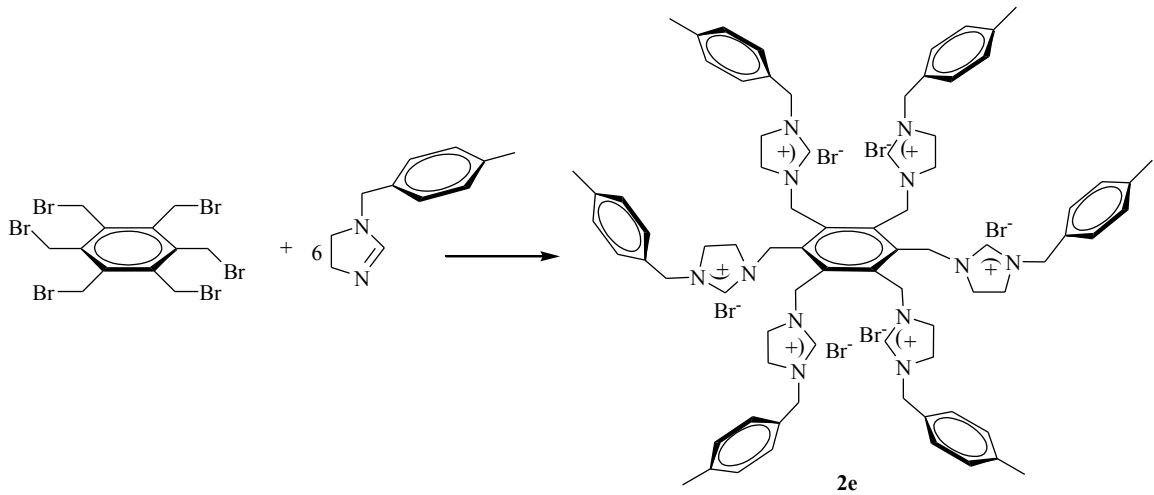
2.3.4. Heksakis-(bütilimidazolidinmetil)benzen heksabromür, 2d'nin sentezi



1-(Bütil)imidazolinin (1.16 g; 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine heksakis(bromometil)benzen (1.1 g; 1.67 mmol) yavaşça eklenerek

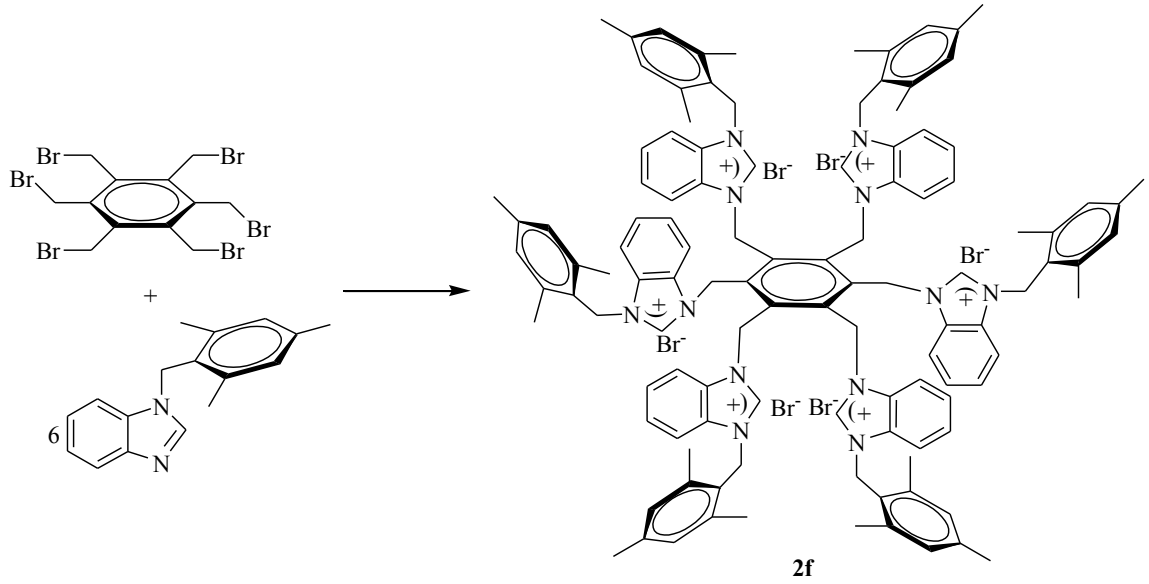
1atuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 93 (2.26 g), e.n.: 308-310 °C, $\nu_{\text{CN}}=1645.8 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{54}\text{H}_{96}\text{N}_{12}\text{Br}_6$: Hesaplanan C: 46.56, H: 6.95, N: 12.07; bulunan C: 46.53, H: 6.99, N: 12.05.

2.3.5. Heksakis-(4-metilbenzilimidazolidinmetil)benzen heksabromür, **2e**'nin sentezi



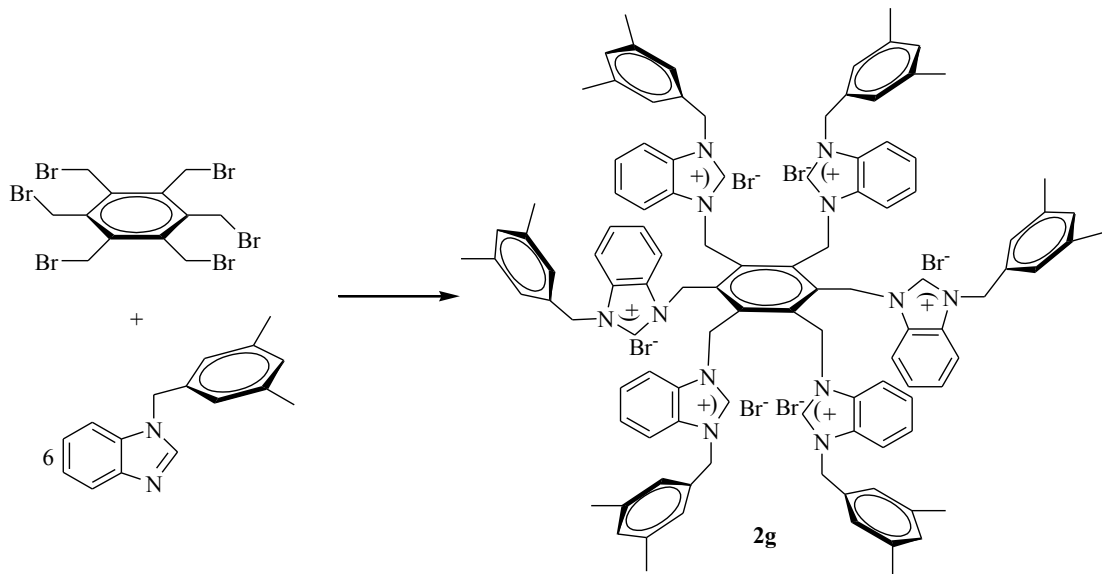
1-(4-Metilbenzil)imidazolinin (1.74 g; 10 mmol) ve DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine heksakis(bromometil)benzen (1.1 g; 1.67 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 89 (2.52 g), e.n.: 283-284 °C, $\nu_{\text{CN}}=1649.0 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{78}\text{H}_{96}\text{N}_{12}\text{Br}_6$: Hesaplanan C: 55.73, H: 5.76, N: 10.00; bulunan C: 55.70, H: 5.72, N: 9.98.

2.3.6. Heksakis-(2,4,6-trimetilbenzilbenzimidazolyummetil)benzen heksabromür, 2f'nin sentezi



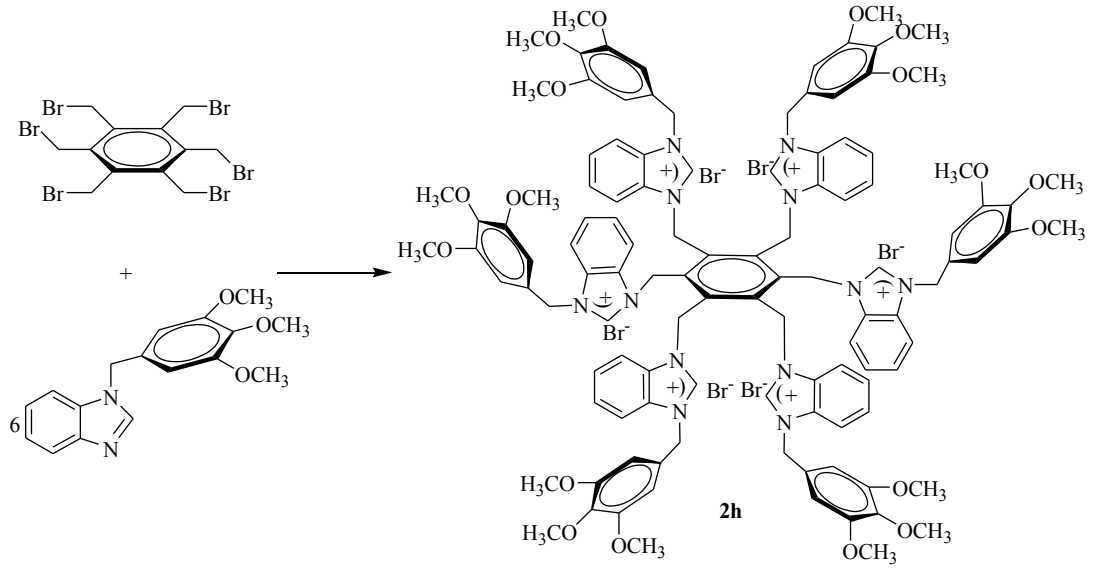
1-(2,4,6-Trimetilbenzil)benzimidazolün (2.48 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine heksakis(bromometil)benzen (1.1 g; 1.67 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 86 (3.03 g), e.n.: 213-214 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1557.4 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{114}\text{H}_{120}\text{N}_{12}\text{Br}_6$: Hesaplanan C: 64.05, H: 5.66, N: 7.86; bulunan C: 64.03, H: 5.64, N: 7.85.

2.3.7. Heksakis-(3,5-dimetilbenzilbenzimidazolyummetil)benzen heksabromür, 2g'nin sentezi



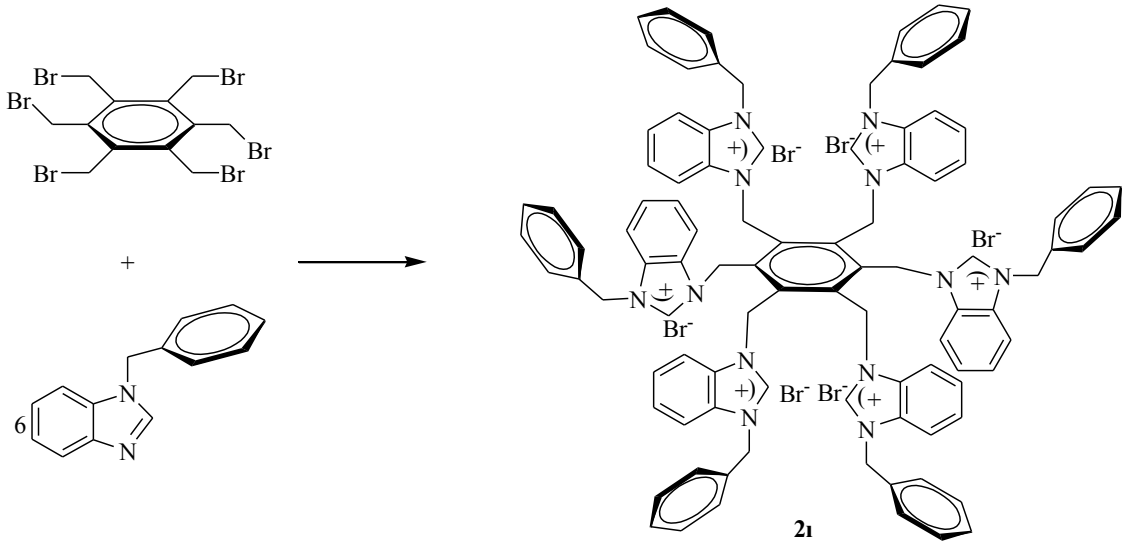
1-(3,5-Dimetilbenzil)benzimidazolün (2.36 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine heksakis(bromometil)benzen (1.1g; 1.67 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 83 (2.83 g), e.n.: 214-215 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1558.1 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{108}\text{H}_{108}\text{N}_{12}\text{Br}_6$: Hesaplanan C: 63.17, H: 5.30, N: 8.18; bulunan C: 63.13, H: 5.28, N: 8.15.

2.3.8. Heksakis-(3,4,5-trimetoksibenzilbenzimidazolyummetil)benzen heksabromür, **2h**'nin sentezi



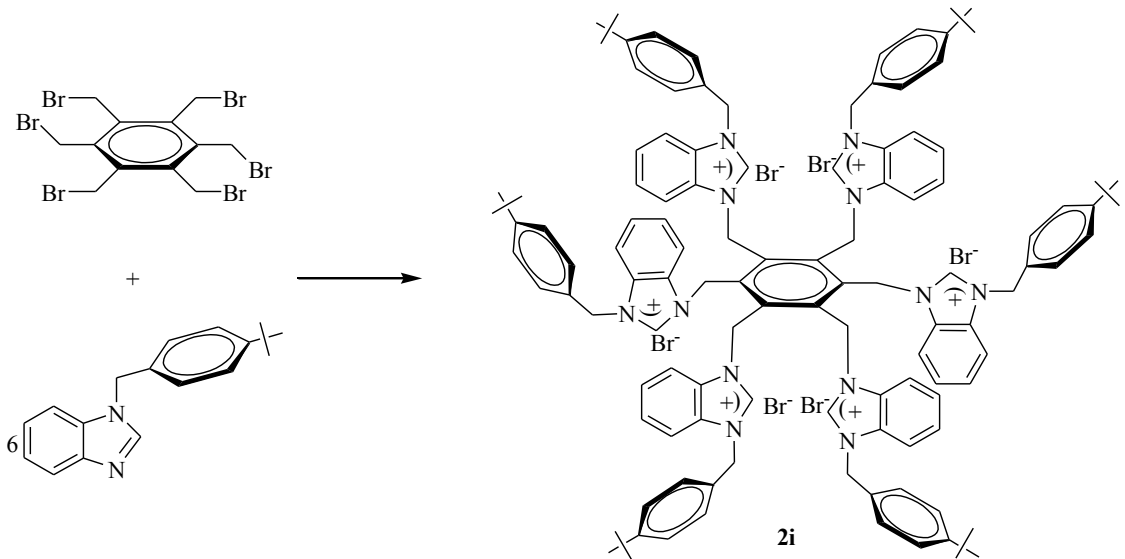
1-(3,4,5-Trimetoksibenzil)benzimidazolün (2.98 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine heksakis(bromometil)benzen (1.1 g; 1.67 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 85 (3.42 g), e.n.: 220-221 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1594.1 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{114}\text{H}_{120}\text{N}_{12}\text{O}_{18}\text{Br}_6$: Hesaplanan C: 56.45, H: 4.99, N: 6.93; bulunan C: 56.43, H: 4.97, N: 6.91.

2.3.9. Heksakis-(benzilbenzimidazolyummetil)benzen haksabromür, 2i'nin sentezi



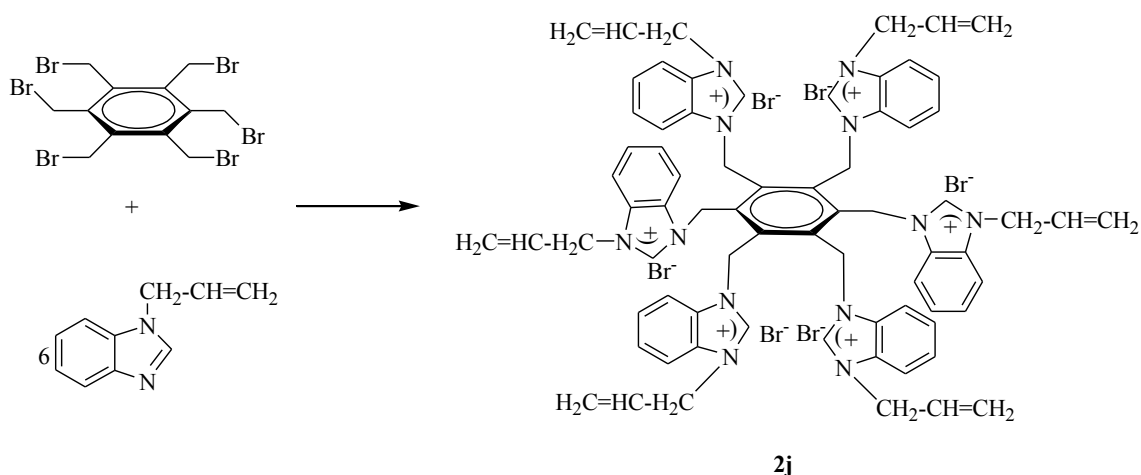
1-Benzilbenzimidazolün (2.08 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine heksakis(bromometil)benzen (1.1g; 1.67 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 89 (2.79 g), e.n.: $^{\circ}\text{C}$, $\nu_{\text{CN}} = 1558.2 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{96}\text{H}_{84}\text{N}_{12}\text{Br}_6$: Hesaplanan C: 61.16, H: 4.49, N: 8.92; bulunan C: 61.15, H: 4.47, N: 8.90.

2.3.10. Heksakis-((4-terbütilbenzil)benzimidazolyummetil)benzen heksabromür, 2i'nin sentezi



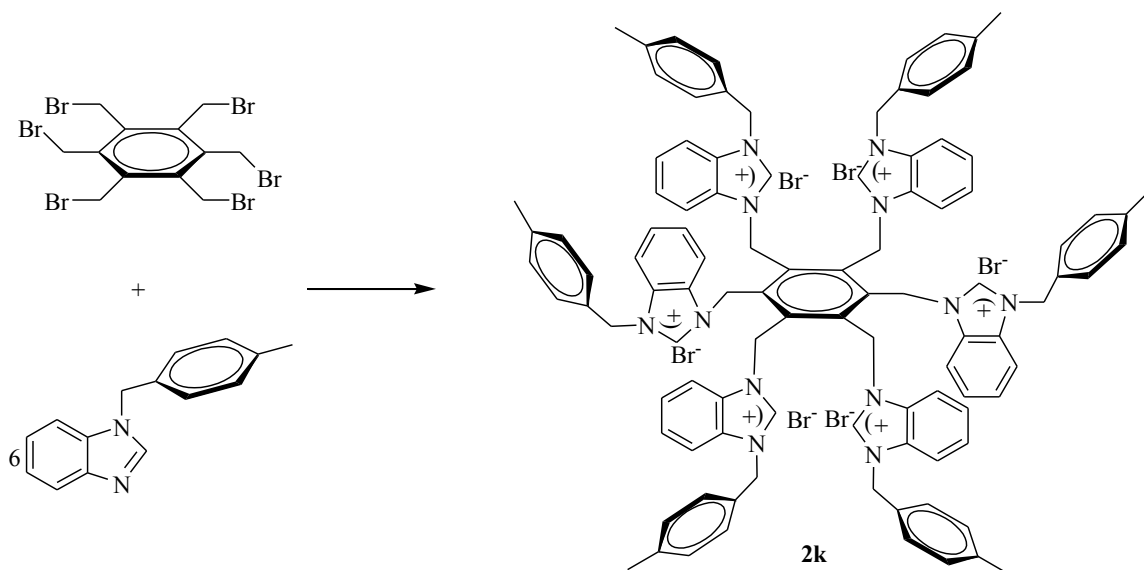
1-(4-*ter*Bütilbenzil)benzimidazolün (2.64 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine heksakis(bromometil)benzen (1.1g; 1.67 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 93 (3.43 g), e.n.: °C, $\nu_{\text{CN}} = \text{cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{120}\text{H}_{132}\text{N}_{12}\text{Br}_6$: Hesaplanan C: 64.87, H: 5.99, N: 7.56; bulunan C: 64.86, H: 5.98, N: 7.55.

2.3.11. Heksakis-(allilbenzimidazolyummetil)benzen heksabromür, **2j**'nin sentezi



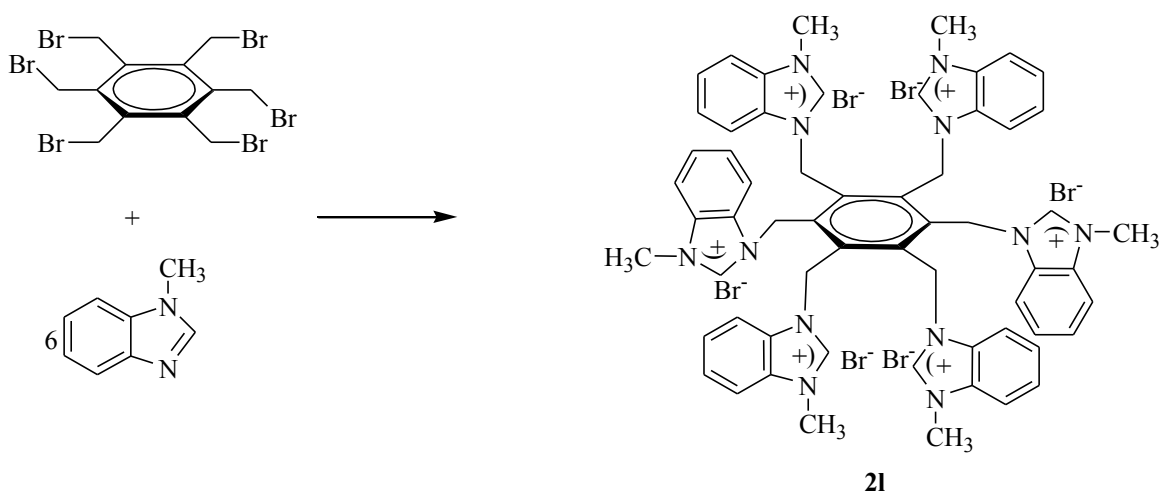
1-Allilbenzimidazolün (1.58 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine heksakis(bromometil)benzen (1.1 g; 1.67 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 93 (2.45 g), e.n.: 226-227 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1558.2 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{72}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{Br}_6$: Hesaplanan C: 54.56, H: 4.58, N: 10.61; bulunan C: 56.54, H: 4.59, N: 10.60.

2.3.12. Heksakis-(4-metilbenzilbenzimidazolyummetil)benzen heksabromür, 2k'nın sentezi



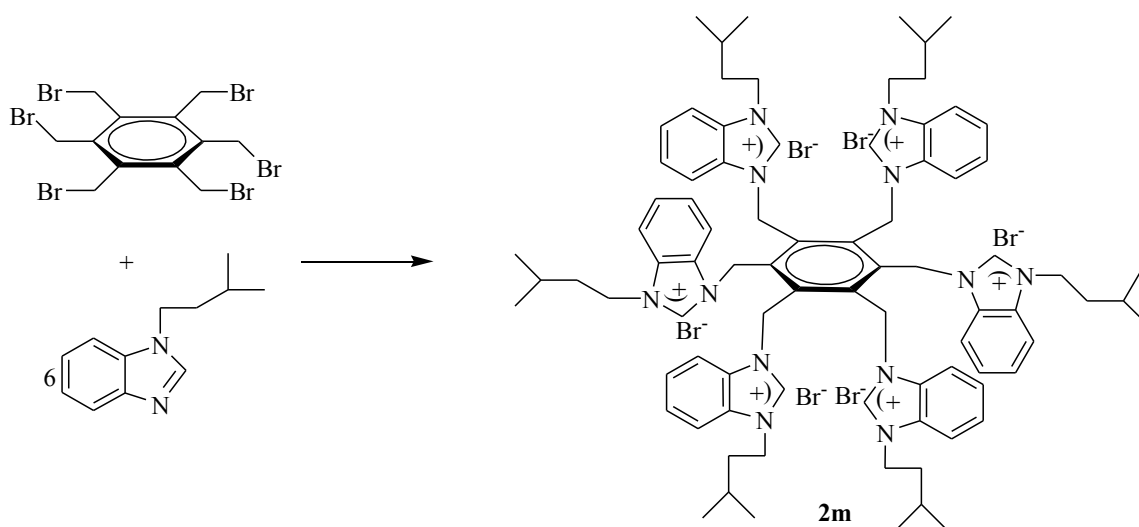
1-(4-Metilbenzil)benzimidazolün (2.22 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine heksakis(bromometil)benzen (1.1g; 1.67 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 86 (2.81 g), e.n.:^oC, $\nu_{\text{CN}}=1557.8 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{102}\text{H}_{96}\text{N}_{12}\text{Br}_6$: Hesaplanan C: 62.21, H: 4.91, N: 8.51; bulunan C: 62.21, H: 4.90, N: 8.52.

2.3.13. Heksakis-(metilbenzimidazolyummetil)benzen heksabromür, 2l'nin sentezi



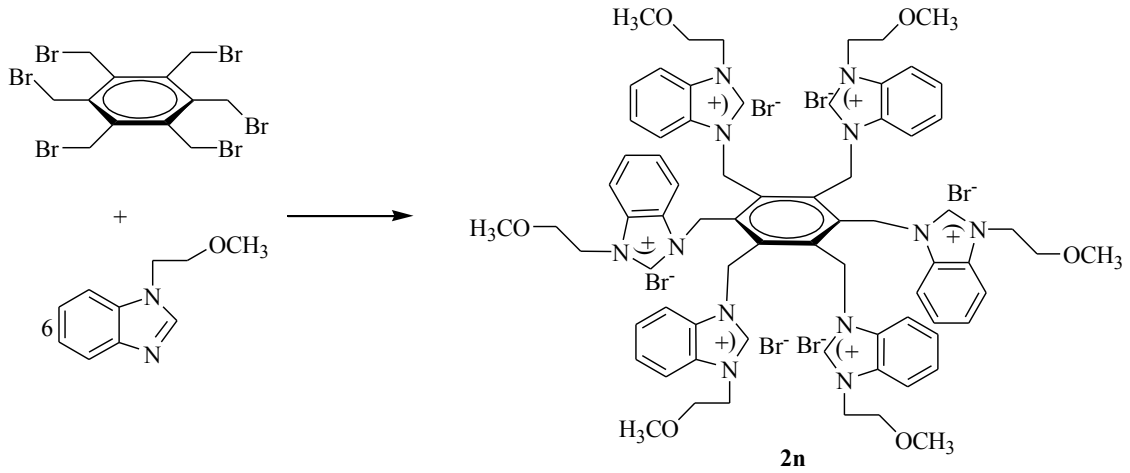
1-Metilbenzimidazolün (1.32 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine heksakis(bromometil)benzen (1.1g; 1.67 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 88 (2.08 g), e.n.:221-222 °C, $\nu_{\text{CN}}=1576.0 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_{12}\text{Br}_6$: Hesaplanan C: 50.44, H: 4.23, N: 11.77; bulunan C: 50.42, H: 4.21, N: 11.75.

2.3.14. Heksakis-((3-metilbütan)benzimidazolyummetil)benzen heksabromür, **2m**'nin sentezi



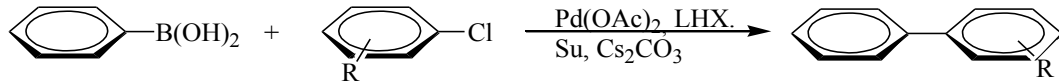
1-(3-Metilbütan)benzimidazolün (1.88 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine heksakis(bromometil)benzen (1.1g; 1.67 mmol) yavaşça eklenerek **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 80 (2.34 g), e.n.: 289-290 °C, $\nu_{\text{CN}}=1567.0 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{84}\text{H}_{102}\text{N}_{12}\text{Br}_6$: Hesaplanan C: 57.35H: 5.84, N: 9.55 bulunan C: 57.33, H: 5.83, N: 9.51.

2.3.15. Heksakis-((metoksietil)benzimidazolyummetil)benzen heksabromür, **2n**'nin sentezi



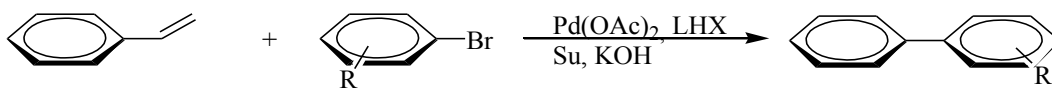
1-(Metoksietil)benzimidazolün (1.94 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine heksakis(bromometil)benzen (1.1 g; 1.67 mmol) yavaşça eklendi ve **1a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 82 (2.45 g), e.n.: 190-191 °C, $\nu_{\text{CN}}=1556.7 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₈₄H₁₀₂N₁₂Br₆: Hesaplanan C: 57.35H: 5.84, N: 9.55 bulunan C: 57.33, H: 5.83, N: 9.51.

2.4. Suzuki Tepkimesi



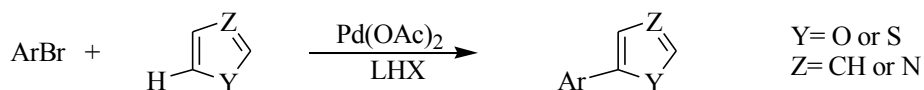
Küçük Schlenk tüpüne fenilboronik asit (1.5 mmol), aril klorür (1.0 mmol), Pd(OAc)₂ (% 2 mol), azolyum tuzu **1** (% 0.5 mol) veya azolyum tuzu **2** (% 0.35 mol), Cs₂CO₃ (2.0 mmol) ve su (3 mL) hava ortamında eklendi. 80 °C de 6 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu, etilasetat ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve vakumda deriştirildi. Ürün silica jel üzerinde etil asetat / hekzan (1:5) çözgeninde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ile, miktar tayini ise GC-MS ile yapıldı (Çizelge 3.29, 3.30, 3.31).

2.5. Heck Tepkimesi



Küçük Schlenk tüpüne stiren (1.5 mmol), aril bromür (1.0 mmol), Pd(OAc)₂ (% 2 mol), azolyum tuzu **1** (% 0.5 mol) veya azolyum tuzu **2** (% 0.35 mol), KOH (2.0 mmol) ve su (3 mL) hava ortamında eklendi. 80 °C de 4 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu, etilasetat ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve vakumda deriştirildi. Ürün silica jel üzerinde etil asetat / hekzan (1:5) çözgeninde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ile, miktar tayini ise GC-MS ile yapıldı (Çizelge 3.32,3.33,3.34).

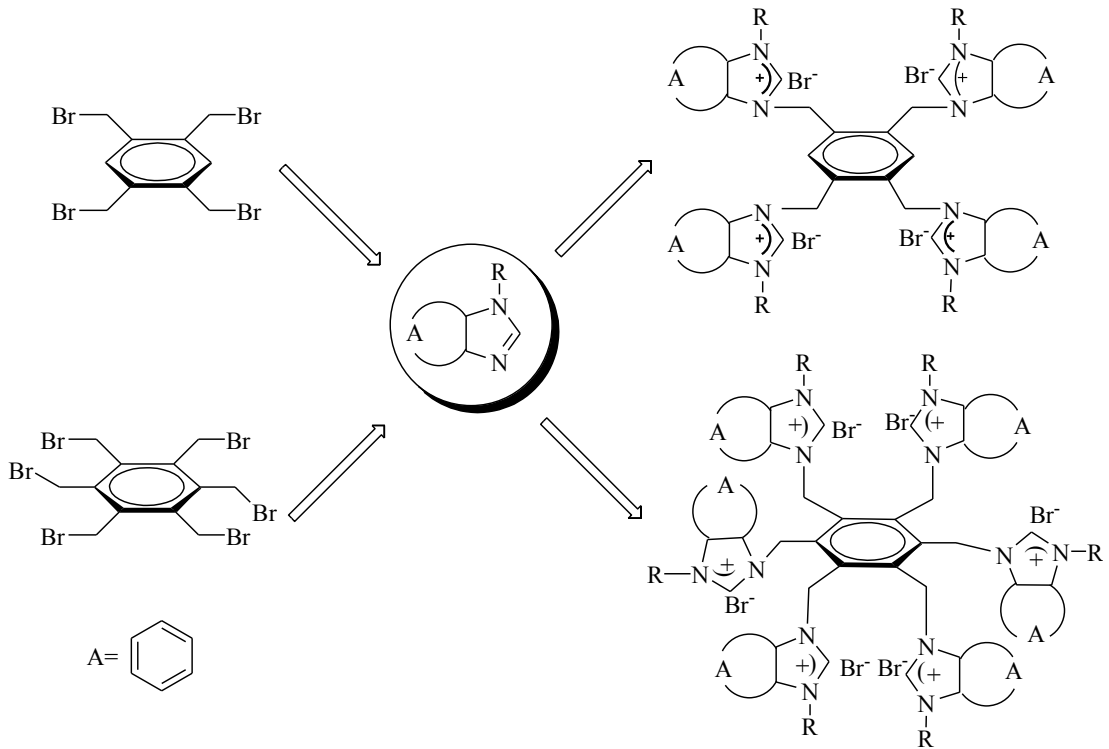
2.7. Pd/azolyum Katalizörlüğünde Heteroaromatik Türlerin Arilasyonu



Kuru Schlenk tüpüne furan türevi (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (2 mmol), Pd(OAc)₂ (% 2 mol), azolyum tuzu **1** (% 0.5 mol) veya azolyum tuzu **2** (% 0.35 mol), DMAc (3 ml) eklenerek 140 °C,'de 1 saat ısıtıldı. Çözgen vakumda uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan katı silica jel üzerinden dietileter/pentan çözgen sisteminde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ile, miktar tayini ise GC-MS ile yapıldı (Çizelge 3.35-3.36).

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Birinci bölümde karbenler, *N*-heterosiklik karbenler (monodentat, bidentat ve polidentat karbenler), metal komplekslerinin sentezinde kullanılan yöntemler ve metal komplekslerinin ve karben öncüllerinin uygulama alanları belirtildi. Bu çalışmada tez konusuna uygun olarak imidazol ve benzimidazol çekirdeği içeren karben öncülleri sentezlenmiştir. (Şema 3.1).



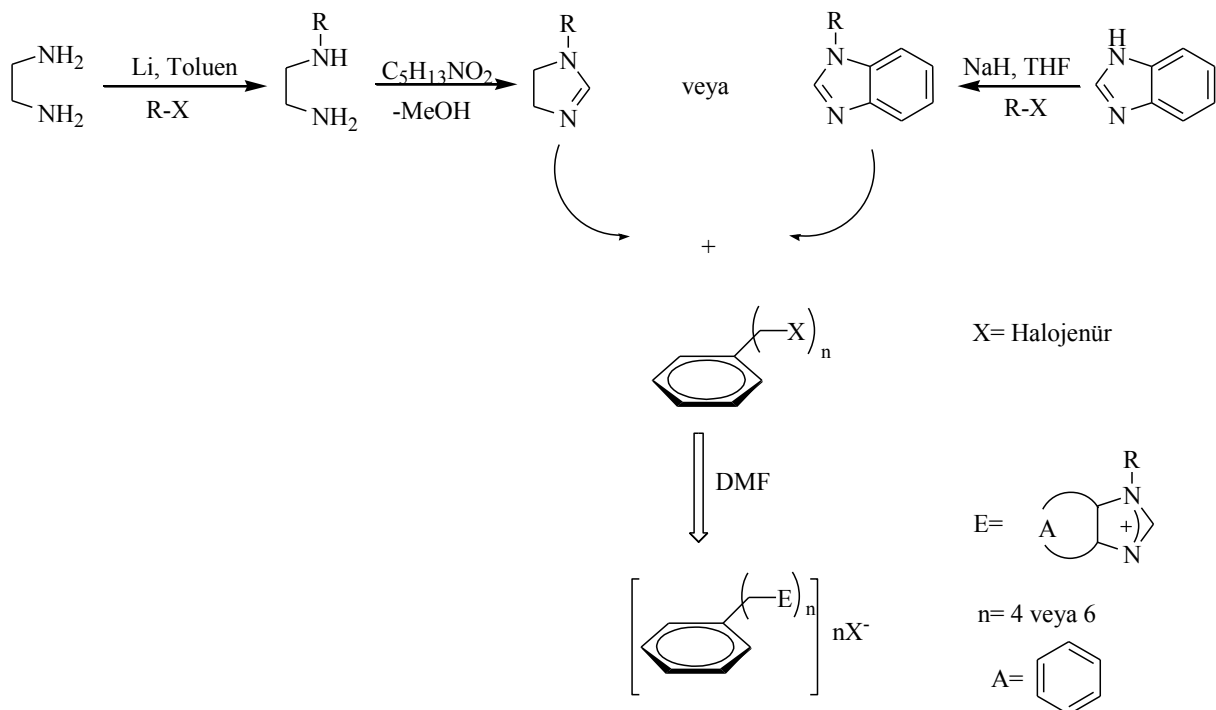
Şema 3.1. Sentezlenen karben öncüllerinin genel gösterimi

Bulunan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- Farklı fonksiyonel grup içeren polidentat karben öncüllerinin sentezi
- İmidazol ve benzimidazol çekirdeği içeren polidentat karben öncüllerinin Suzuki ve Heck tepkimesi, *N*-alkilasyonu ve *N*-arilasyonundaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi.

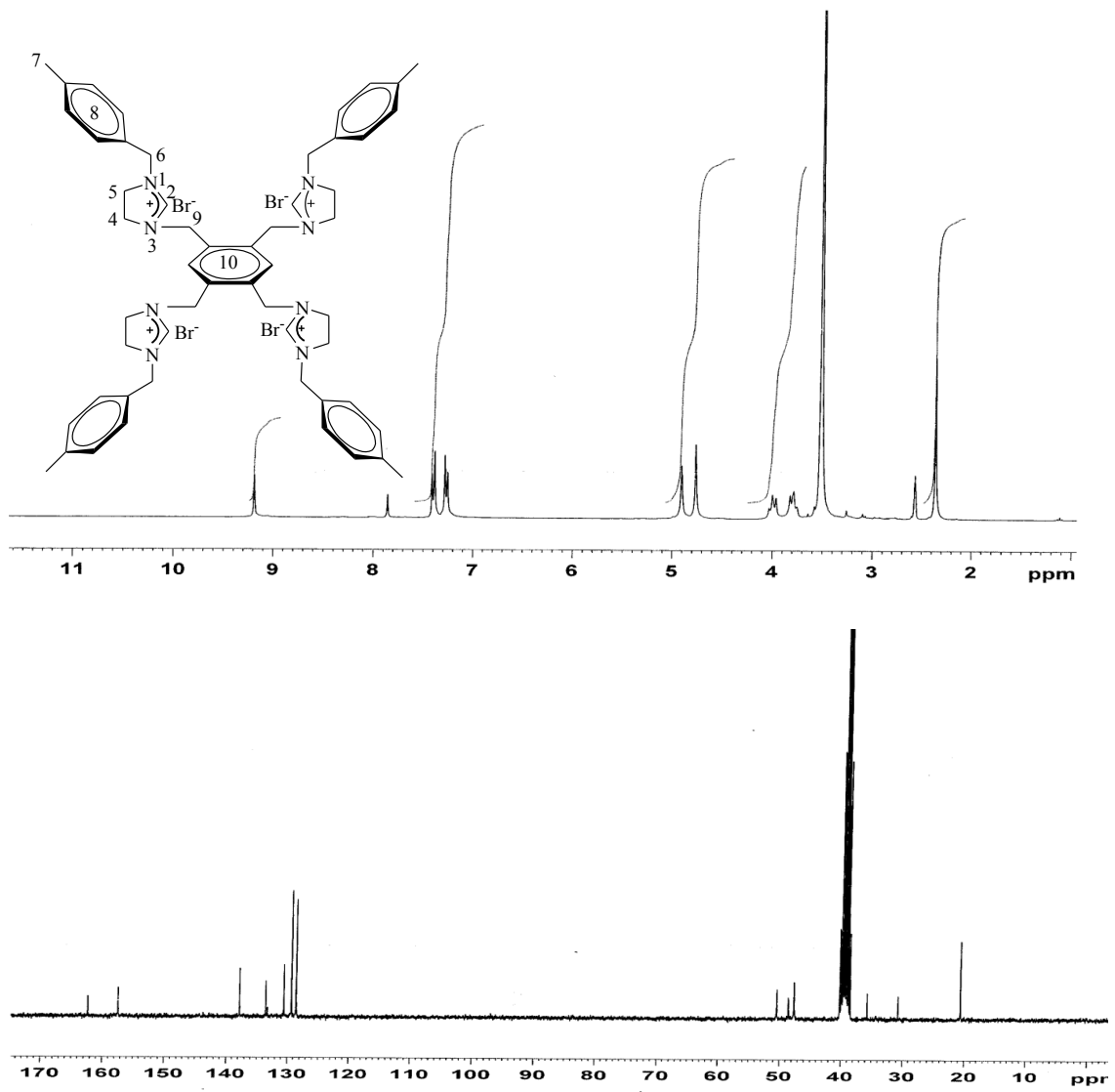
3.1. Benzimidazol ve İmidazol Çekirdeği İçeren Karben Öncüllerinin Sentezi

Farklı fonksiyonel gruplar içerenimidazol ve benzimidazol çekirdeklerinden yararlanarak (**1a-l**) ve (**2a-n**) tuzları sentezlendi (Şema 3.2).



Şema 3.2.Sentezlenen polidentat karben öncülleri

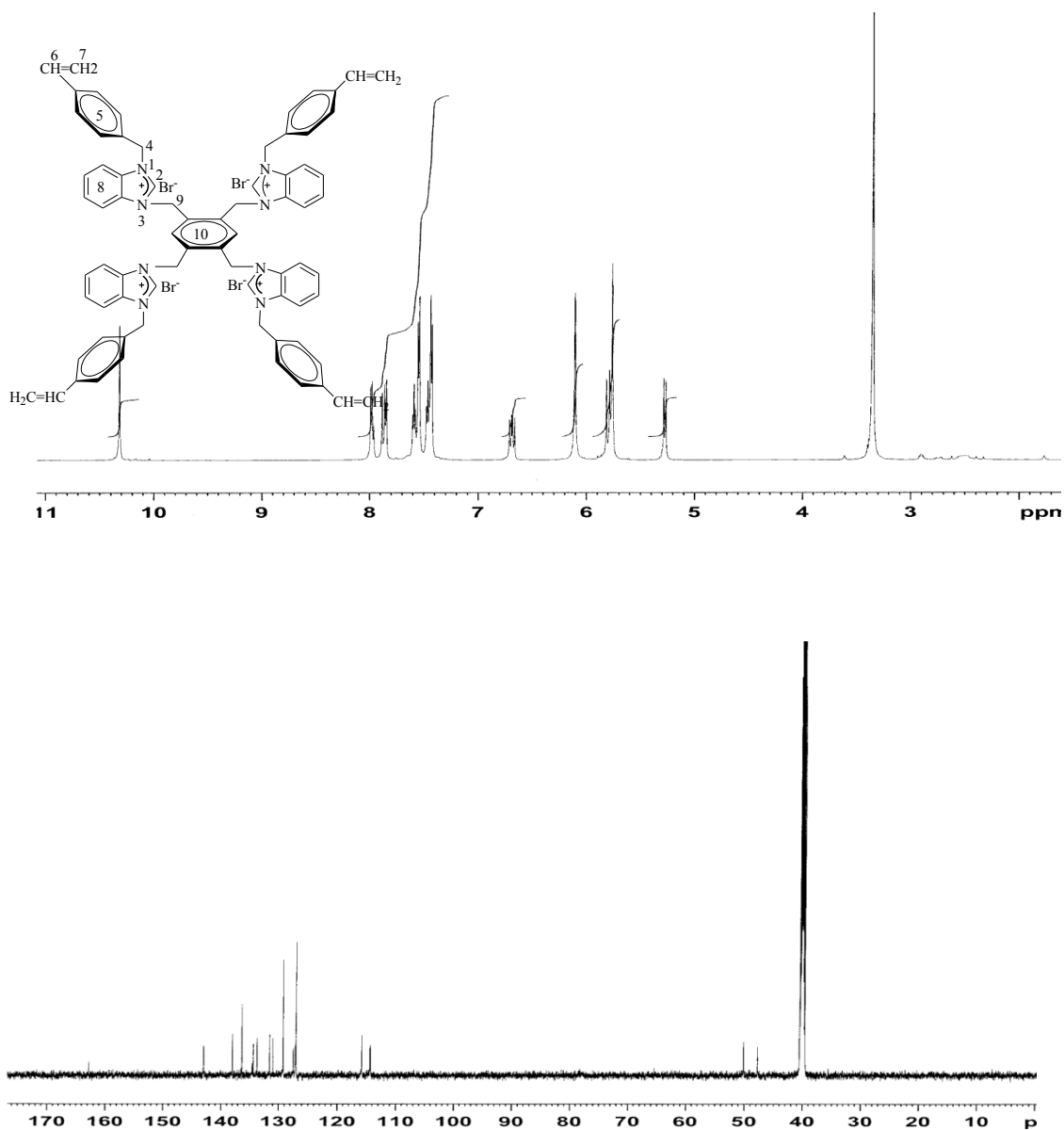
Sentezlenen 1,2,4,5-tetrakis(azolyum) tuzlarına ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.1-3.13 de, heksakis(azolyum) tuzlarına ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumaları Şekil 3.14-3.28’de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.1-3.28’ de sunulmuştur.



Şekil 3.1.1a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.1.1a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

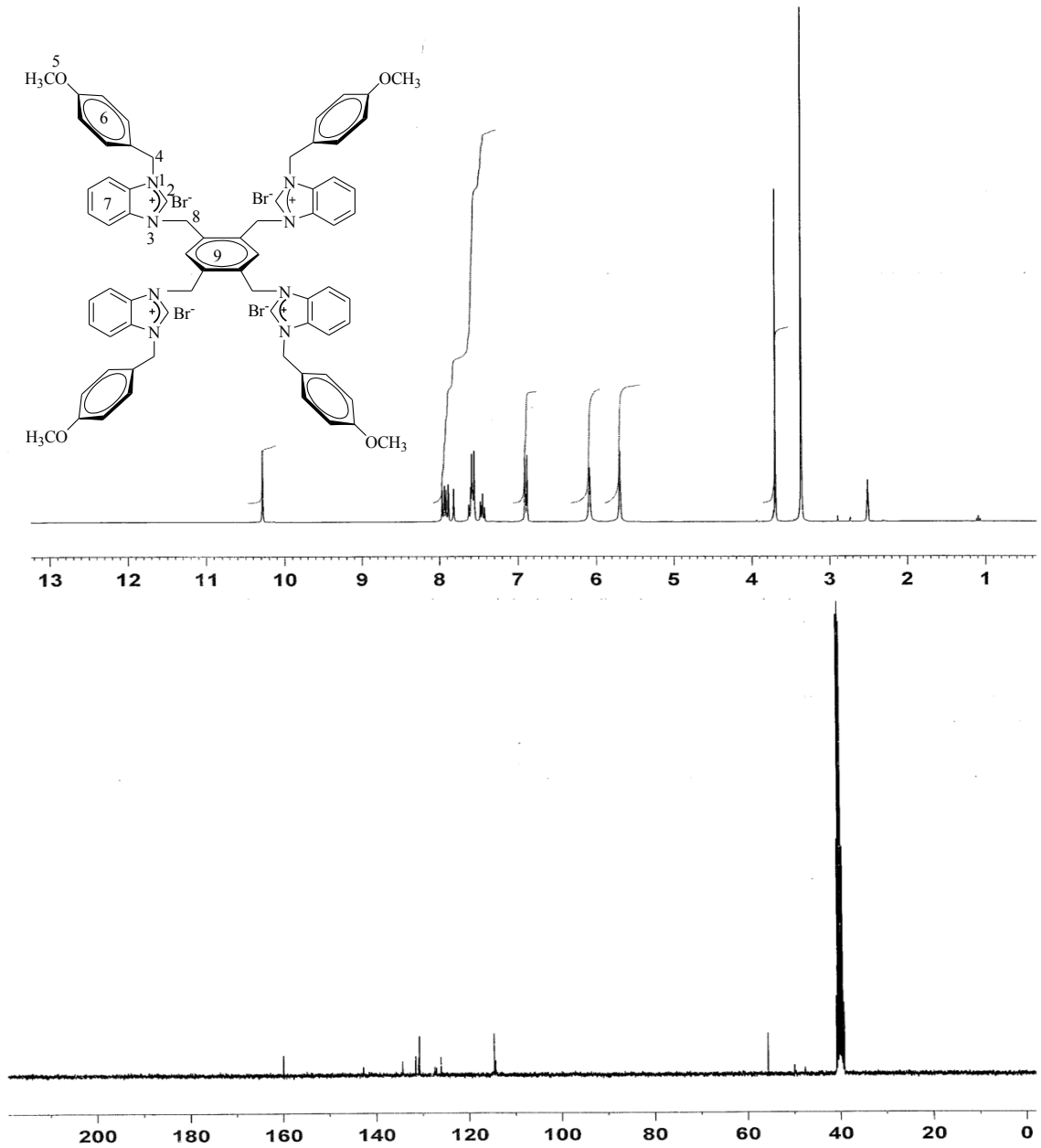
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.19 (s, 4H)	157.4	
4, 5	3.80 ve 3.98 (t, 16H)	47.6	10.8
6	4.76 (s, 8H)	48.5	
7	2.36 (s, 12H)	20.7	
8	7.39 ve 7.27 (d, 16H)	128.6, 129.4, 130.6, 137.8	8.1
9	4.91 (s, 8H)	50.5	
10	7.86 (s, 2H)	133.3, 133.6	



Şekil 3.2.1b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.32 (s, 4H)	162.8	
4	6.10 (s, 8H)	47.6	
5, 8	7.42-7.99 (m, 32H, Ar)	114.4, 115.7, 126.9, 127.5, 129.2, 130.9, 134.4, 134.5, 137.9, 142.9	
6	6.69 (t, 4H)	136.3	10.8
7	5.27, 5.79 (d, 8H)	114.2	10.8
9	5.76 (s, 8H)	50.1	
10	7.88 (s, 2H)	131.5, 133.7	



Şekil 3.3.1c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.28 (s, 4H)	159.9	
4	5.70 (s, 8H)	47.7	
5	3.70 (s, 12H)	55.6	
6, 7	6.88-7.96 (m, 32H)	114.3, 114.6, 126.1, 127.4, 130.6, 134.3, 142.7	
8	6.09 (s, 8H)	49.9	
9	7.88 (s, 2H)	130.9, 131.5	

1a Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.1) ^2C ye bağlı asidik hidrojen $^2\text{CH}\delta= 9.19$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta= 7.27$ ve 7.39 ppm'de dublet ($J= 8.1$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta= 3.80$ ve 3.98 ppm'de triplet olarak ($J= 10.8$ Hz) sinyal vermektedir. $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta= 4.76$ ppm'de singlet olarak ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta= 2.36$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta= 4.91$ ppm'de singlet ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta= 7,86$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

1a Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.1) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 157.4$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta= 128.6, 129.4, 130.6, 137.8$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonu $\delta= 47.6$ ppm'de, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta= 48.5$ ppm'de ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta= 20.7$ ppm'de sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta= 50.5$ ppm'de ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta= 133.3, 133.6$ ppm'de gözlenmektedir.

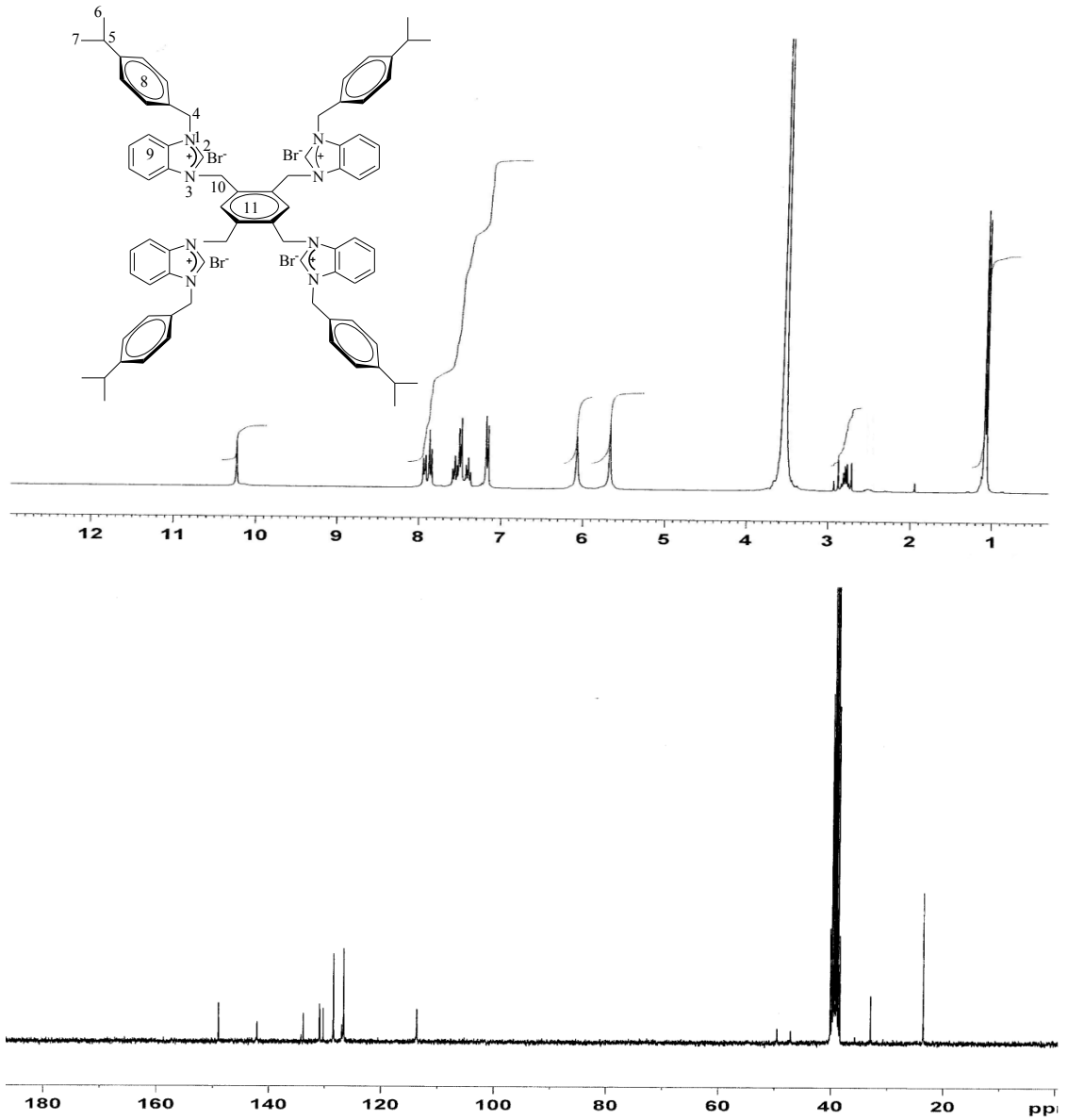
1b Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.2) ^2C ye bağlı asidik hidrojen $^2\text{CH}\delta= 10.32$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHCH}_2)$ hidrojenleri $\delta= 7.42$ - 7.99 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}=\text{CH}_2)$ -4 hidrojenleri $\delta= 6.10$ ppm'de singlet olarak, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}=\text{CH}_2)$ -4 hidrojeni $\delta= 6.69$ ppm'de triplet ($J= 10.8$ Hz) ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}=\text{CH}_2)$ -4 hidrojenleri $\delta= 5.27$ ve 5.79 ppm'de dublet ($J= 10.8$ Hz) olarak sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta= 5.76$ ppm'de singlet ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta= 7,88$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

1b Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.2) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 162.8$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHCH}_2)$ karbonları $\delta= 114.4, 115.7, 126.9, 127.5, 129.2, 130.9, 134.4, 134.5, 137.9, 142.9$ ppm'de; $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}=\text{CH}_2)$ -4 karbonu $\delta= 47.2$ ppm'de , $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}=\text{CH}_2)$ -4 karbonu $\delta= 136.3$ ppm'de ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}=\text{CH}_2)$ -4 karbonu $\delta= 114.2$ ppm'de sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta= 50.1$ ppm'de ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta= 131.5, 133.7$ ppm'de gözlenmektedir.

1c Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.3) ^2C ye bağlı asidik hidrojen $^2\text{CH}\delta= 10.28$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta= 6.88$ - 7.96 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta= 5.70$ ppm'de singlet olarak ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)$ -

4hidrojeni $\delta = 3.70$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta = 6.09$ ppm'de singlet ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta = 7.88$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

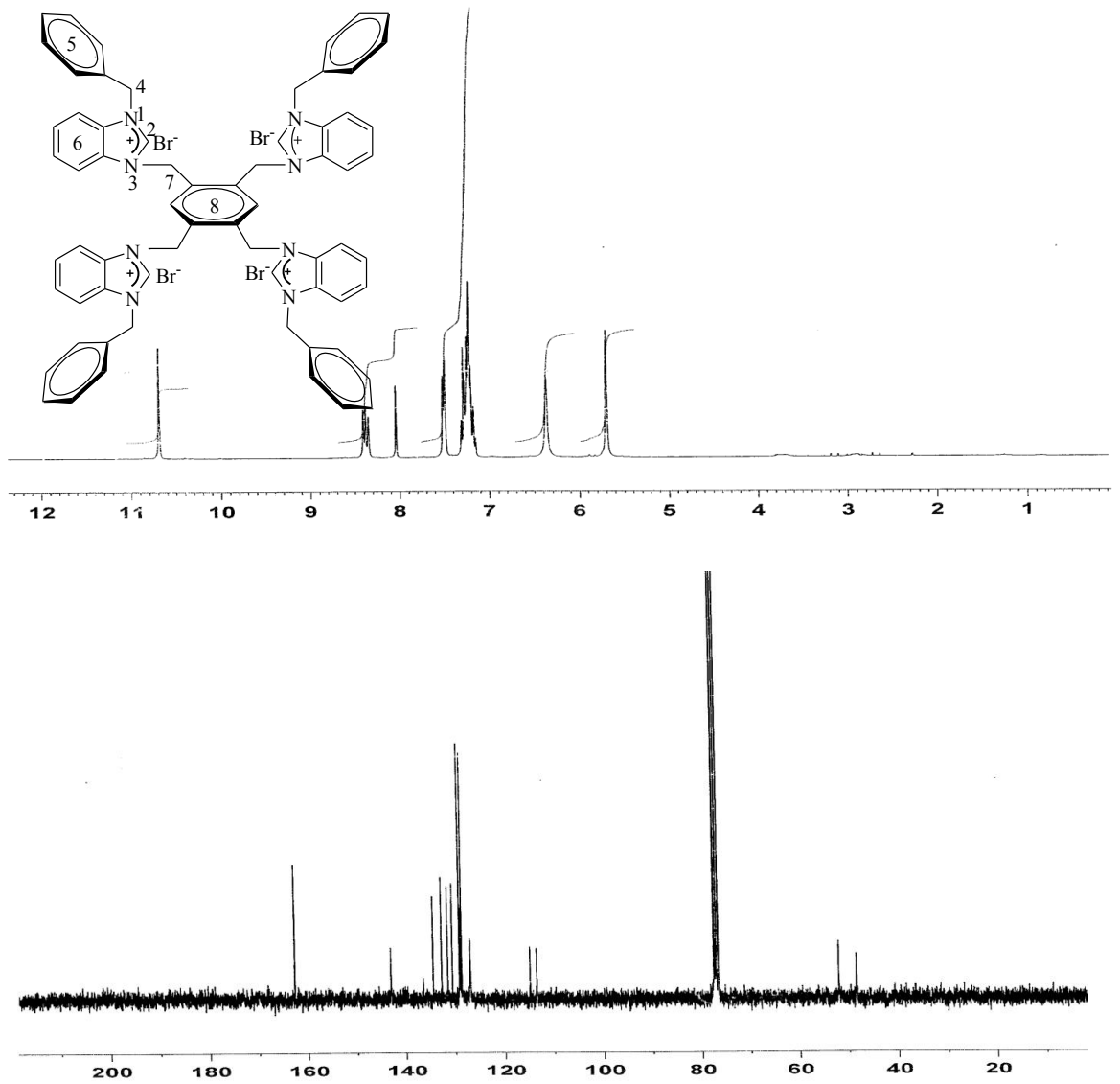
1c Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.3) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 159.9$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 114.3, 114.6, 126.1, 127.4, 130.6, 134.3, 142.7$ ppm'de; $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 47.7$ ppm'de ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 55.6$ ppm'de sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta = 49.9$ ppm'de ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta = 130.9, 131.5$ ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.4.1dbileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.4. 1dbileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

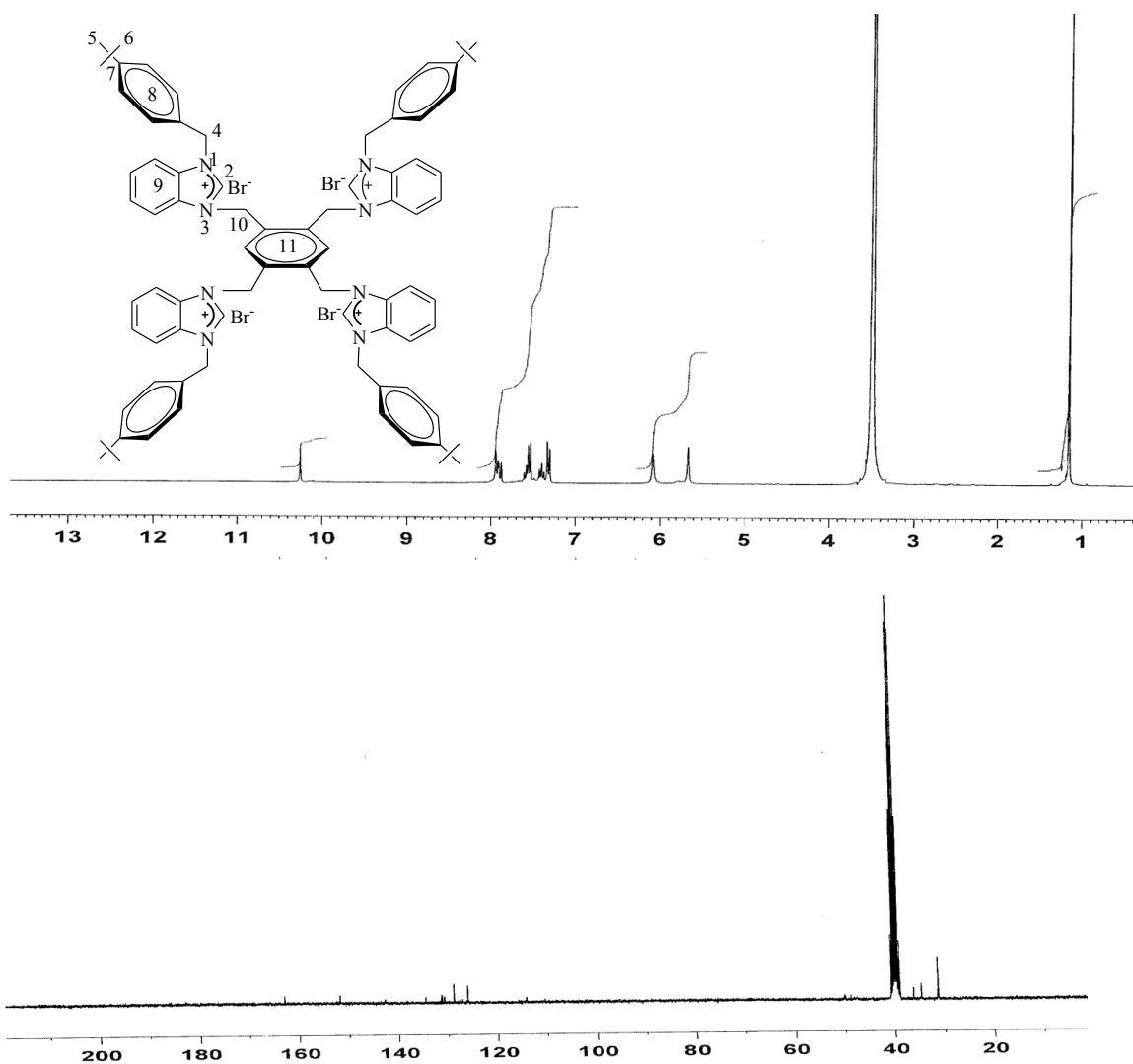
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.24 (s, 4H)	149.0	
4	5.68 (s, 8H)	47.2	
5	2.78 (m, 4H)	33.0	
6, 7	1.08, 1.10 (s, 24H)	23.6	
8, 9	7.16-7.95 (m, 32H, Ar)	113.7, 126.7, 127.0, 128.5, 130.3, 130.9, 134.3, 142.2	
10	6.08 (s, 2H)	49.6	
11	7.86 (s, 2H)	131.0, 133.9	



Şekil 3.5.1e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.69 (s, 4H)	162.6	
4	5.70 (s, 8H)	48.4	
5, 6	7.15-8.41 (m, 36H, Ar)	113.4, 114.8, 126.9, 127.0, 128.6, 128.9, 129.1, 130.5, 132.7, 136.4, 142.9	
7	6.37 (s, 8H)	50.0	
8	8.04 (s, 2H)	131.5, 134.4	



Şekil 3.6.1f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.12 (s, 4H)	162.9	
4	5.72 (s, 8H)	48.2	
5, 6	1.16 (s, 36H)	31.3	
7	-	34.7	
8, 9	7.30-8.26 (m, 32H, Ar)	114.1, 126.0, 127.1, 128.8, 130.7, 131.2, 1142.7, 151.8	
10	6.08	50.3	
11	7.98	131.4, 134.5	

1d Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.4) ^2C ye bağlı asidik hidrojen $^2\text{CH}\delta=10.24$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$ hidrojenleri $\delta=7.16-7.95$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$ hidrojeni $\delta=5.68$ ppm'de singlet olarak, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$ hidrojeni $\delta=2.78$ ppm'de multiplet olarak ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$ hidrojeni $\delta=1.08$ ve 1.10 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta=6.08$ ppm'de singlet ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta=7.86$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

1d Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.4) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta=149.0$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$ karbonları $\delta=113.7, 126.7, 127.0, 128.5, 130.3, 130.9, 134.3, 142.2$ ppm'de; $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$ karbonu $\delta=47.0$ ppm'de, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$ karbonu $\delta=33.0$ ppm'de ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$ karbonu $\delta=23.6$ ppm'de sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta=49.6$ ppm'de ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta=131.0, 133.9$ ppm'de gözlenmektedir.

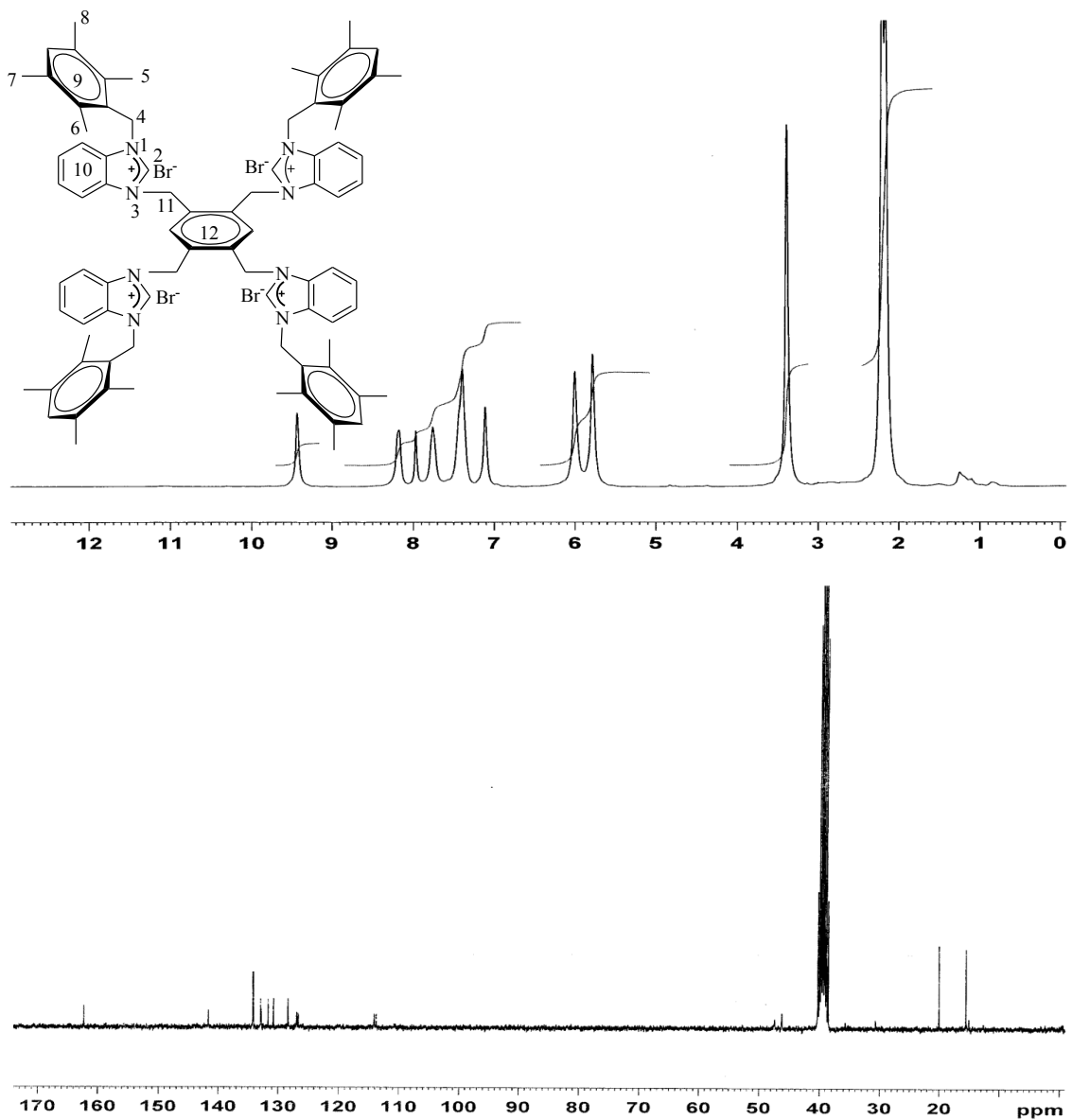
1e Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.5) ^2C ye bağlı asidik hidrojen $^2\text{CH}\delta=10.69$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ hidrojenleri $\delta=7.15-8.41$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ hidrojeni $\delta=5.70$ ppm'de singlet olarak, $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta=6.37$ ppm'de singlet ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta=8.04$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

1e Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.5) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta=162.6$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ karbonları $\delta=113.4, 114.8, 126.9, 127.0, 128.6, 128.9, 129.1, 130.5, 132.7, 136.4, 142.9$ ppm'de; $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ karbonu $\delta=48.4$ ppm'de, $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta=50.0$ ppm'de ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta=131.5, 134.4$ ppm'de gözlenmektedir.

1f Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.6) ^2C ye bağlı asidik hidrojen $^2\text{CH}\delta=10.12$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ hidrojenleri $\delta=7.30-8.26$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ hidrojeni $\delta=5.72$ ppm'de singlet olarak ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ hidrojeni $\delta=1.16$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir.

(CH₂)₄C₆H₂hidrojeni δ = 6.08 ppm'de singlet ve (CH₂)₄C₆H₂ hidrojeni δ = 7,98 ppm'de singlet olarak gelmektedir.

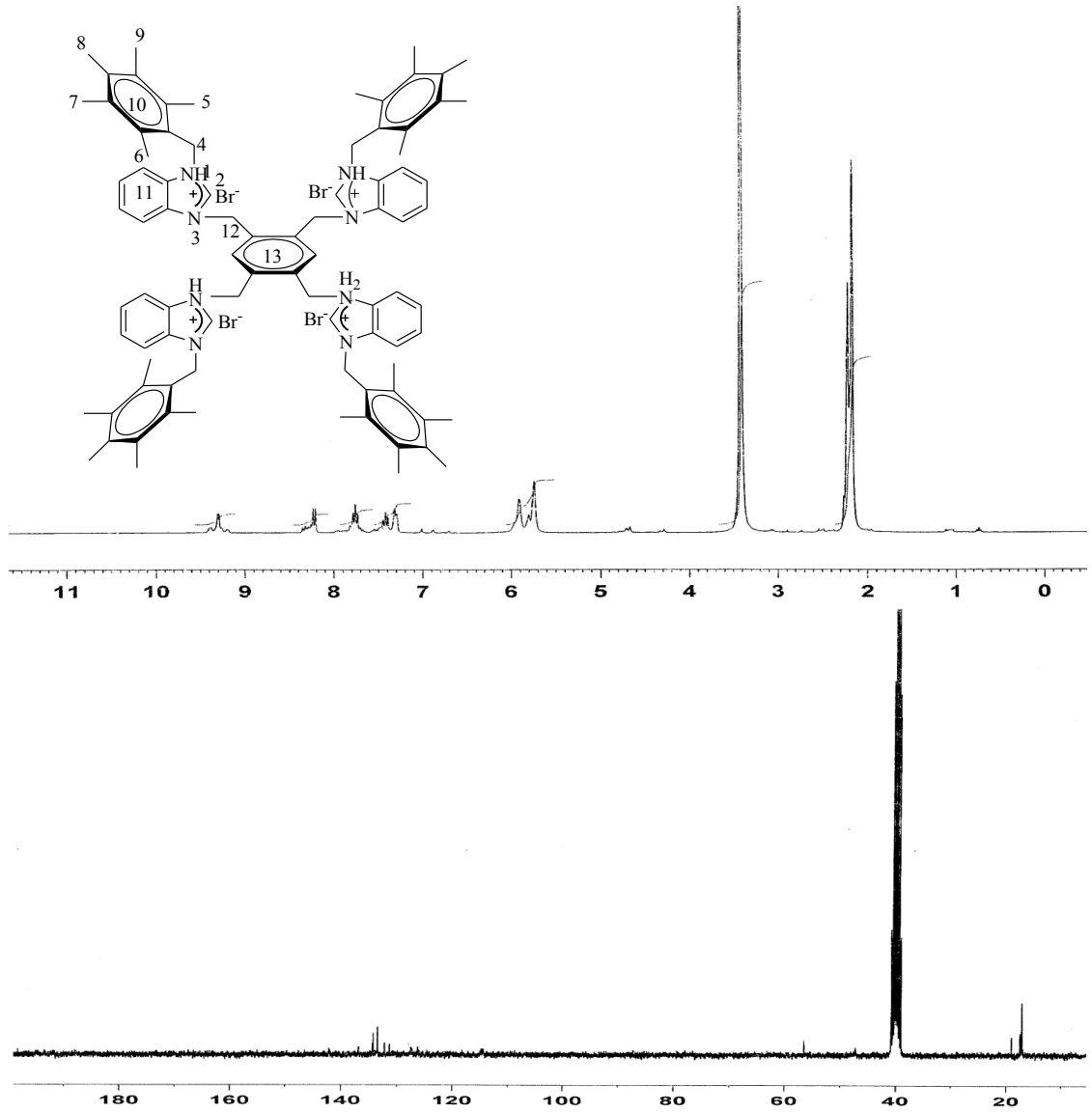
1f Bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 3.6) asidik hidrojenin bağlı olduğu ²CH karbonu δ = 162.9 ppm'de; aromatik gruba ait NC₆H₄N ve CH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4 karbonları δ = 114.1, 126.0, 127.1128.8, 130.7, 131.2, 1142.7, 151.8 ppm'de; CH₂(C₆H₄)(C(CH₃)₃)-4 karbonu δ = 48.2 ppm'de, CH₂(C₆H₄)(C(CH₃)₃)-4 karbonu δ = 34.7 ppm'de ve CH₂(C₆H₄)(C(CH₃)₃)-4 karbonu δ = 31.3 ppm'de sinyal vermektedir. (CH₂)₄C₆H₂karbonu δ = 50.3 ppm'de ve (CH₂)₄C₆H₂ karbonu δ = 131.4, 134.5 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.7.1g bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.7. 1g bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

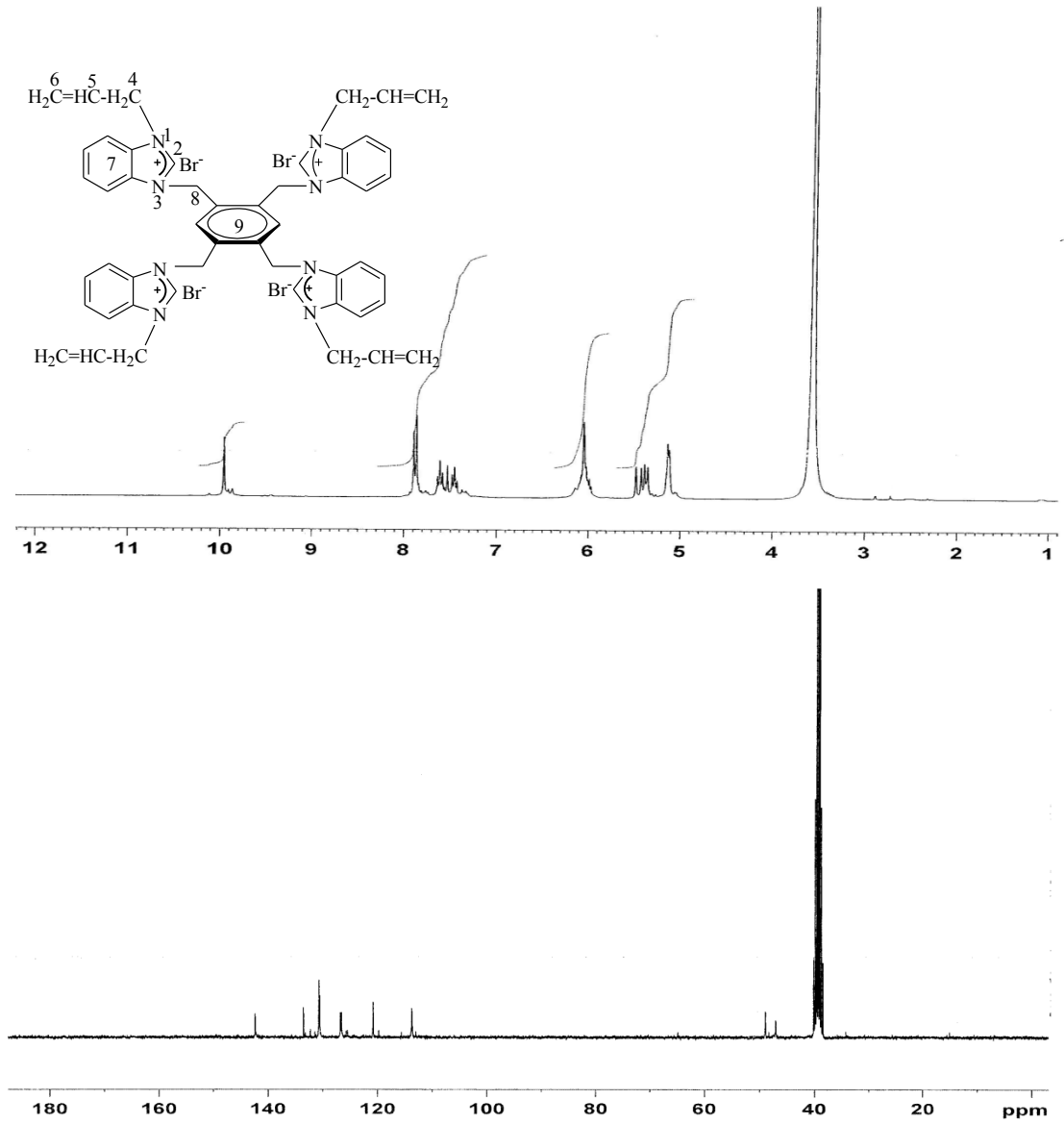
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.43 (s, 4H)	162.3	
4	5.78 (s, 8H)	47.4	
5, 6	2.16 (s, 24H)	15.6	
7,8	2.20 (s, 24H)	20.0	
9	7.11 (s, 4H)	141.7	
10	7.39-8.18 (m, 24H, Ar)	113.8, 114.1, 126.7, 127.0, 128.4, 130.8, 132.9, 134.1	
11	6.00 (s, 4H)	46.3	
12	7.97 (s, 2H)	131.7, 134.3	



Şekil 3.8.1h bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.8. 1h bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.38 (s, 4H)	144.8	
4	5.74 (s, 8H)	56.5	
5, 6, 7, 9	2.17 (s, 48H)	17.2	
8	2.25 (s, 12H)	17.5	
10, 11	7.30-8.35 (m, 24H, Ar)	114.3, 126.2, 127.5, 132.0, 134.2, 134.3, 138.6	
12	5.91	47.2	
13	7.82	131.3, 133.4	



Şekil 3.9.11 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.9. 11 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.96 (s, 4H)	142.4	
4	5.12 (d, 8H)	113.7	5.1
5	6.05 (m, 4H)	132.3	
6	5.40 (m, 8H)	48.3	
7	7.43-7.86 (m, 16H, Ar)	113.0, 115.6, 125.8, 126.8, 130.8, 133.2	
8	6.02	48.9	
9	7.89	131.5, 133.5	

1g Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.7) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen $^2\text{CH}\delta= 9.43$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta= 7.39\text{-}8.18$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H})(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 hidrojeni $\delta= 5.78$ ppm'de singlet olarak, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H})(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 hidrojeni $\delta= 7.11$ ppm'de singlet olarak ve $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H})(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 hidrojenleri $\delta= 2.16$ ve 2.20 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta= 6.00$ ppm'de singlet ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta= 7.97$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

1g Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.7) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 162.3$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H})(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 karbonları $\delta= 113.8, 114.1, 126.7, 127.0, 128.4, 130.8, 132.9, 134.1, 141.7$ ppm'de; $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H})(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 karbonu $\delta= 47.4$ ppm'de, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H})(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 karbonu $\delta= 15.6$ ve 20.9 ppm'de sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta= 46.3$ ppm'de ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta= 131.7, 134.3$ ppm'de gözlenmektedir.

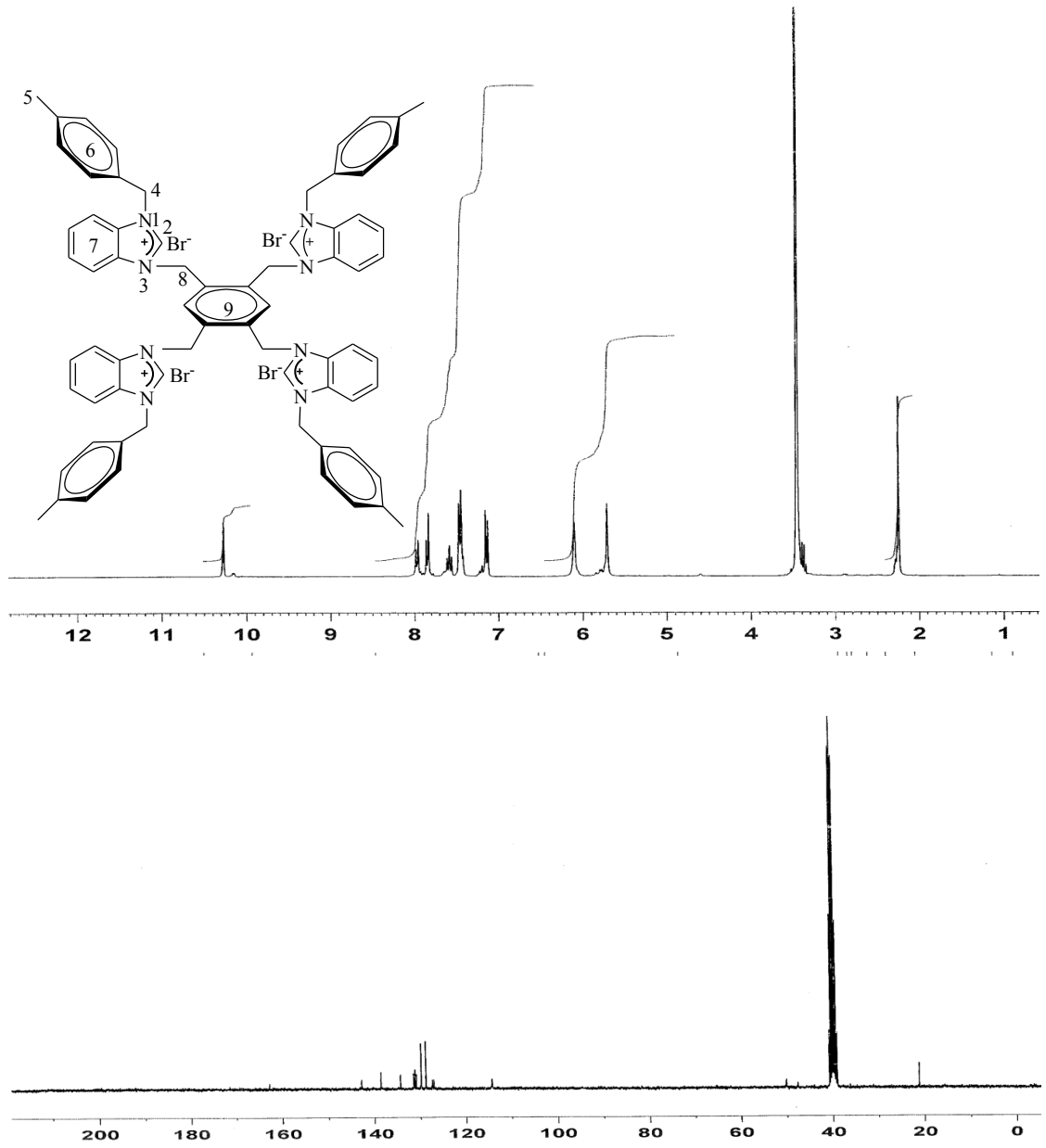
1h Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.8) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen $^2\text{CH}\delta= 9.38$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta= 7.30\text{-}8.35$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 hidrojeni $\delta= 5.74$ ppm'de singlet olarak, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_4$ hidrojeni $\delta= 2.17$ ve 2.25 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta= 5.91$ ppm'de singlet ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta= 7.82$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

1h Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.8) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 144.8$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 karbonları $\delta= 114.3, 126.2, 127.5, 132.0, 134.2, 134.3, 138.6$ ppm'de; $\text{CH}_2(\text{C}_6(\text{CH}_3)_5)$ -2,3,4,5,6 karbonu $\delta= 56.5$ ppm'de, $\text{CH}_2(\text{C}_6(\text{CH}_3)_4)$ -2,3,5,6 ve $\text{CH}_2(\text{C}_6(\text{CH}_3)_4)$ -4 karbonu $\delta= 17.2$ ve 17.5 ppm'de sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta= 47.2$ ppm'de ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta= 131.3, 133.4$ ppm'de gözlenmektedir.

1i Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.9) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen $^2\text{CH}\delta= 9.96$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta= 7.43\text{-}7.86$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$ hidrojeni $\delta= 5.12$ ppm'de dublet olarak ($J= 5.1$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$ hidrojeni $\delta= 6.05$ ppm'de multipler olarak ve $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$ hidrojeni $\delta= 5.40$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

(CH₂)₄C₆H₂hidrojeni δ = 6.02 ppm'de singlet ve (CH₂)₄C₆H₂ hidrojeni δ = 7,89 ppm'de singlet olarak gelmektedir.

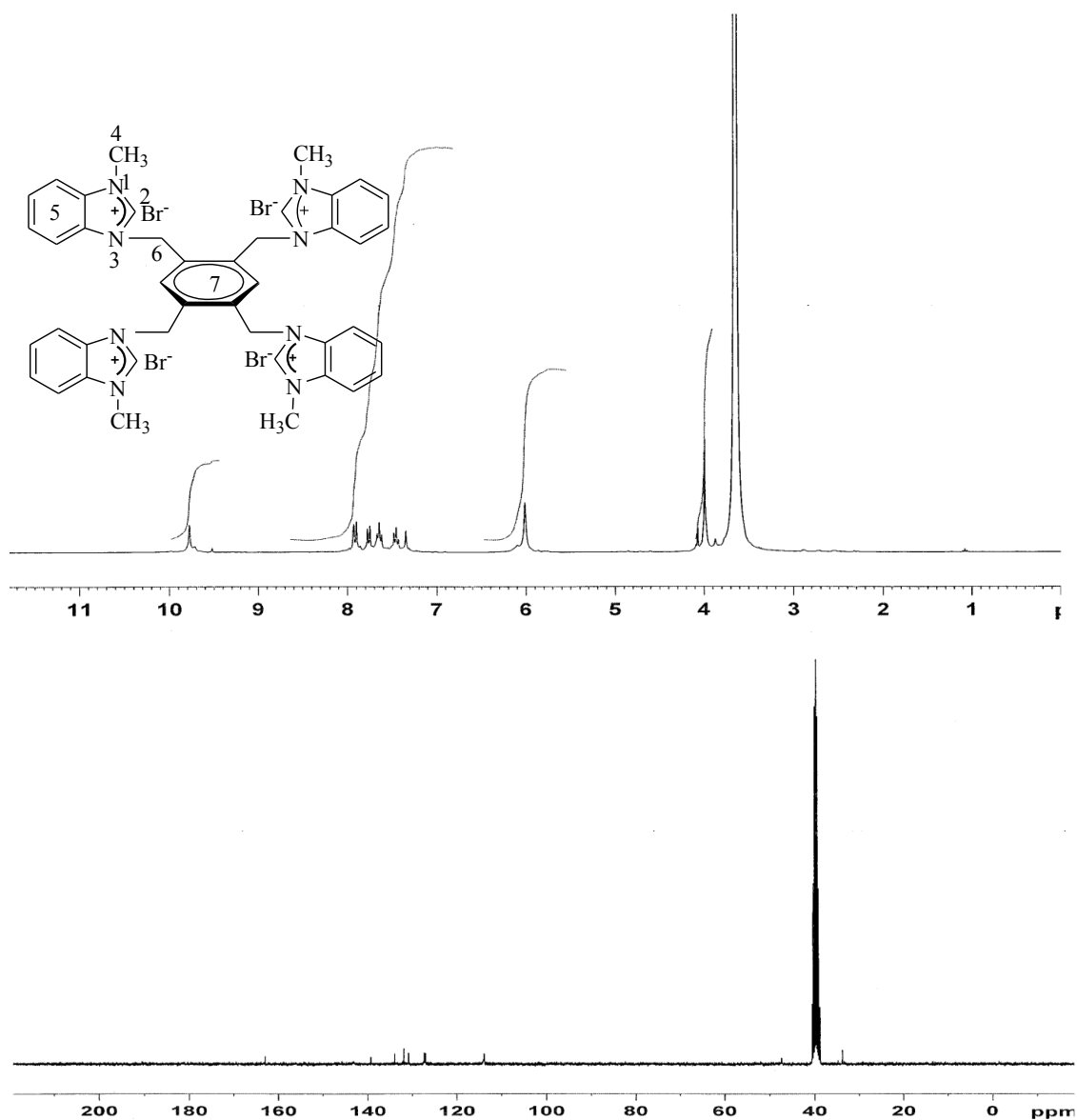
11 Bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 3.8) asidik hidrojenin bağlı olduğu ²CH karbonu δ = 142.4 ppm'de; aromatik gruba aitNC₆H₄N karbonları δ = 113.0, 115.6, 125.8,126.8, 130.8,133.2 ppm'de; NCH₂CHCH₂ karbonu δ = 113.7 ppm'de;NCH₂CHCH₂ karbonu δ = 132.3 ppm'de ve NCH₂CHCH₂ karbonu δ = 48.3 ppm'de gözlenmektedir. (CH₂)₄C₆H₂karbonu δ = 48.9 ppm'de ve (CH₂)₄C₆H₂ karbonu δ = 131.5, 133.5 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.10.1i bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.10. 1i bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

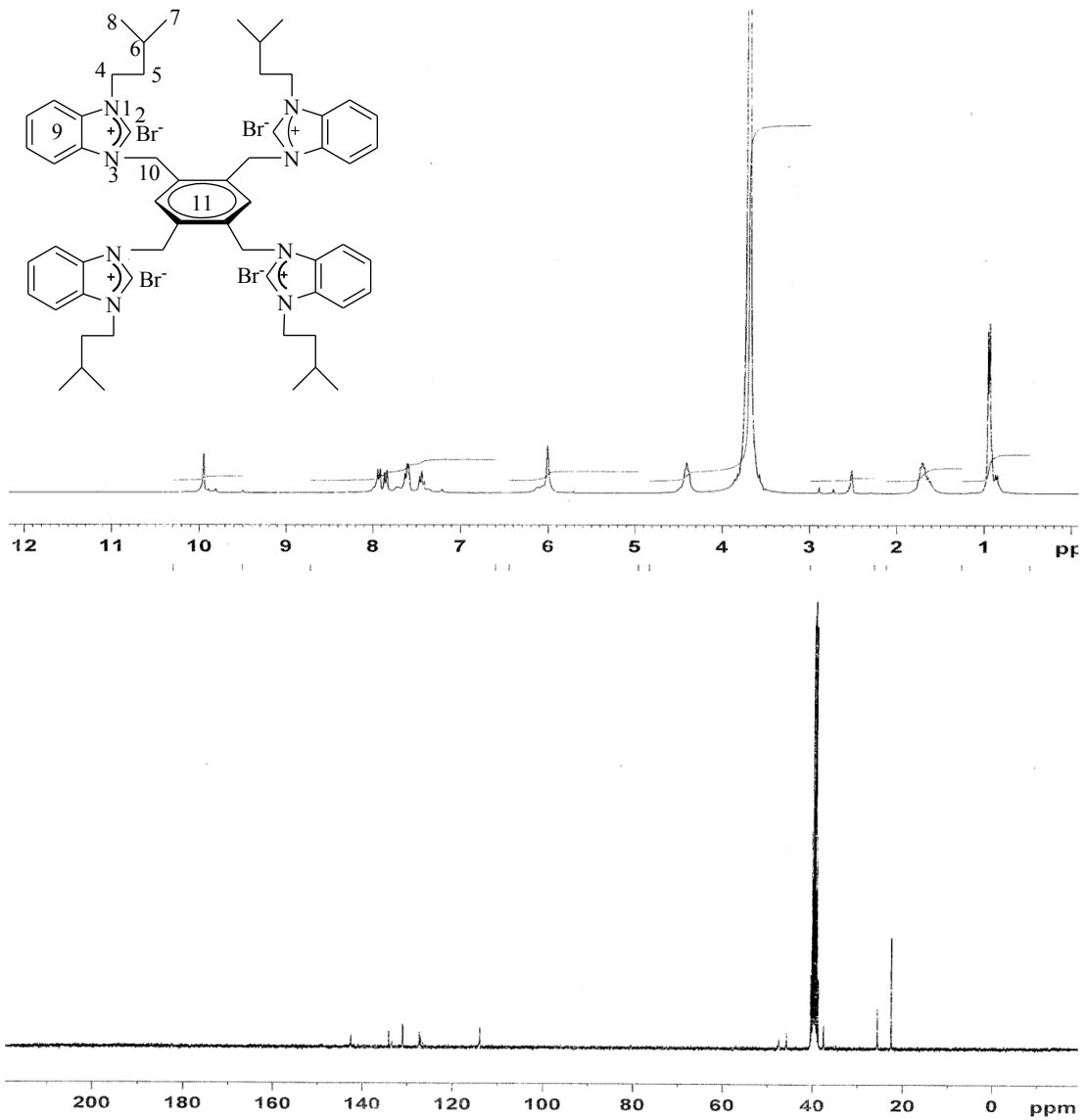
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.27 (s, 4H)	162.9	
4	5.71 (s, 8H)	50.1	
5	2.26 (s, 12H)	21.1	
6,7	7.12-7.98 (m, 32H, Ar)	114.3, 127.1, 127.4, 128.8, 129.8, 130.9, 131.2, 138.6	
8	6.10	47.7	
9	7.85	131.5, 134.3	



Şekil 3.11.1j bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.11. 1j bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

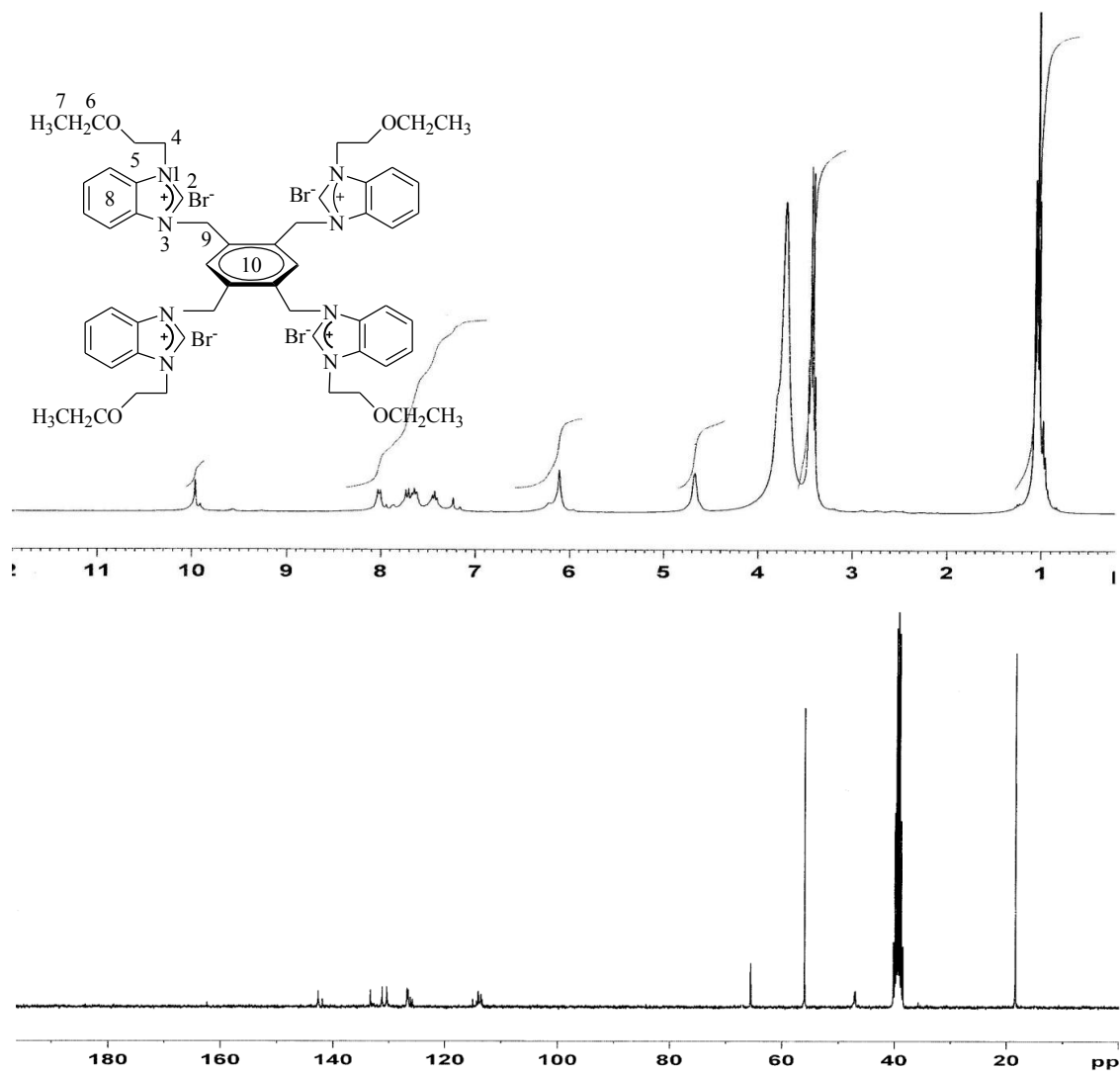
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.66 (s, 4H)	163.0	
4	3.99 (s, 12H)	36.4	
5	7.46-8.28 (m, 16H, Ar)	113.8, 113.9, 127.3, 130.9, 139.1	
6	6.01 (s, 8H)	47.4	
7	7.87 (s, 2H)	131.9, 133.9	



Şekil 3.12.1k bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.12. 1k bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.89 (s, 4H)	142.6	7.8
4	4.47 (t, 8H)	36.4	
5	2.52 (m, 8H)	37.6	
6	1.71 (m, 4H)	25.7	
7, 8	0.93, 0.96 (s, 24H)	22.6	
9	7.46-8.26 (m, 16H, Ar)	113.9, 127.0, 130.9, 134.1	
10	5.85 (s, 8H)	47.5	
11	7.84 (s, 2H)	131.9, 133.4	



Şekil 3.13.11 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.13. 11 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.96 (s, 4H)	162.4	
4	4.67 (m, 8H)	67.0	
5	3.80 (m, 8H)	65.6	
6	3.43 (q, 8H)	56.0	6.9
7	1.00 (t, 12H)	18.2	7.2
9	7.23-8.04 (m, 16H, Ar)	113.4, 114.0, 125.8, 126.1, 126.7, 130.2, 139.0	
10	6.11 (s, 8H)	47.1	
11	8.01 (s, 2H)	131.2, 133.3	

1i Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.10) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen $^2\text{CH}\delta= 10.27$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4$ hidrojenleri $\delta= 7.12-7.98$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4$ hidrojeni $\delta= 5.71$ ppm'de singlet olarak, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4$ hidrojeni $\delta= 2.26$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta= 6.10$ ppm'de singlet ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta= 7,85$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

1i Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.10) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 162.9$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4$ karbonları $\delta= 114.3, 127.1, 127.4, 128.8, 129.8, 130.9, 131.2, 138.6$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4$ karbonu $\delta= 50.1$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4$ karbonu $\delta= 21.1$ ppm'de sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta= 47.7$ ppm'de ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta= 131.5, 134.3$ ppm'de gözlenmektedir.

1j Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.11) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen $^2\text{CH}\delta= 9.66$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta= 7.46-8.28$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. NCH_3 hidrojeni $\delta= 3.99$ ppm'de singlet olarak, $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta= 6.01$ ppm'de singlet ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta= 7,87$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

1j Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.11) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 163.0$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta= 113.8, 113.9, 127.3, 130.9, 139.1$ ppm'de; NCH_3 karbonu $\delta= 36.4$ ppm'de, $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta= 47.4$ ppm'de ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta= 131.9, 133.9$ ppm'de gözlenmektedir.

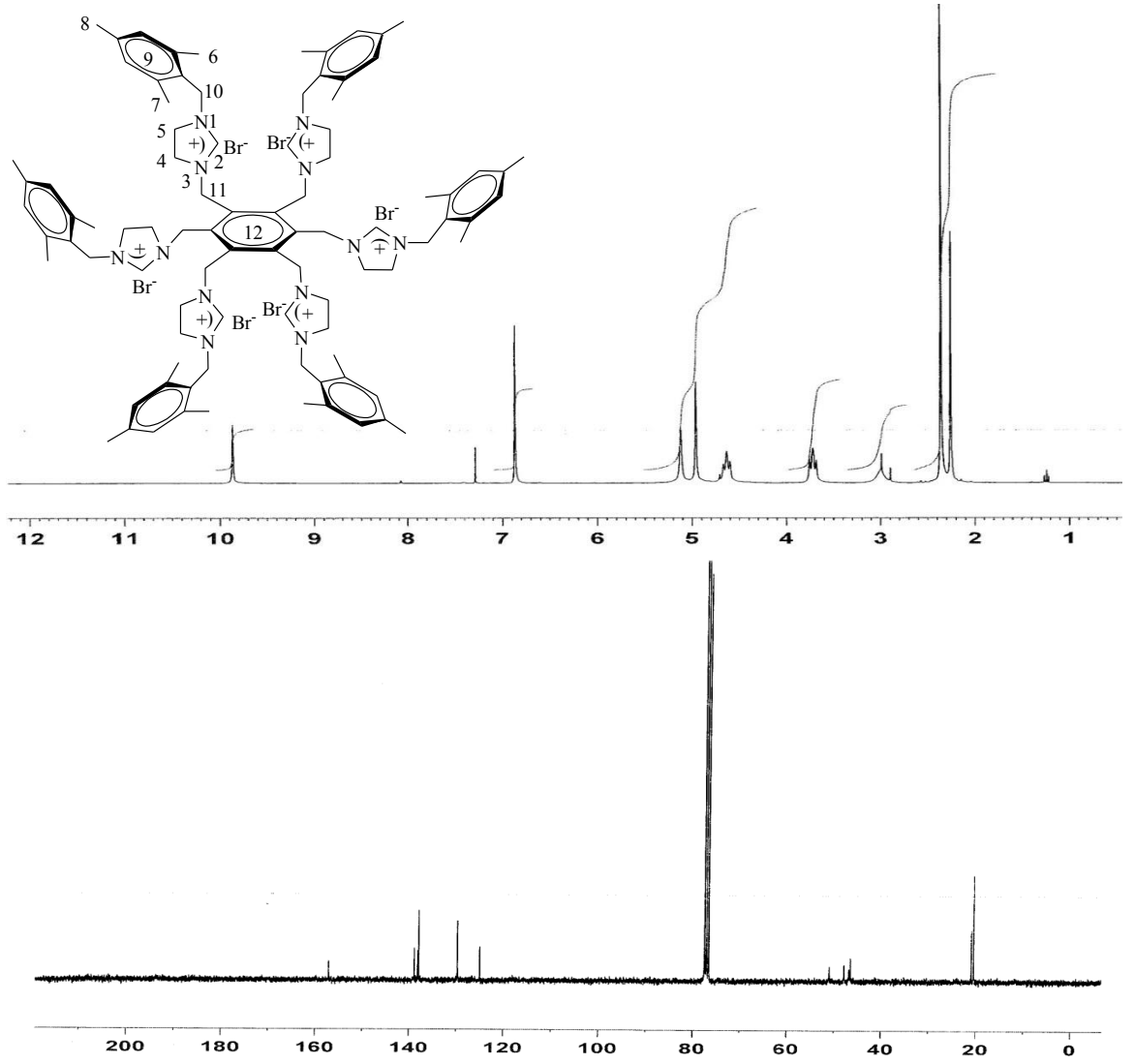
1k Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.12) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen $^2\text{CH}\delta= 9.89$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta= 7.46-8.26$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta= 4.47$ ppm'de triplet olarak ($J= 7.8$ Hz); $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta= 2.52$ ppm'de multiplet olarak; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta= 1.71$ ppm'de multiplet olarak ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta= 0.93$ ve 0.96 ppm'de singlet olarak gelmektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta= 5.85$ ppm'de singlet ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta= 7,84$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

1k Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.12) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 142.6$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta=$

113.9, 127.0, 130.9, 134.1 ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 36.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 37.6$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 25.7$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 22.6$ ppm'de gözlenmektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta = 47.5$ ppm'de ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta = 131.9, 133.4$ ppm'de gözlenmektedir.

11 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.13) ^2C ye bağlı asidik hidrojen $^2\text{CH}\delta = 9.96$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 7.23\text{-}8.04$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ hidrojeni $\delta = 4.67$ ppm'de multiplet olarak; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ hidrojeni $\delta = 3.80$ ppm'de multiplet olarak; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ hidrojeni $\delta = 3.43$ ppm'de quartet olarak ($J = 6.9$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ hidrojeni $\delta = 1.00$ ppm'de triplet olarak ($J = 7.2$ Hz) sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta = 6.11$ ppm'de singlet ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta = 8.01$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

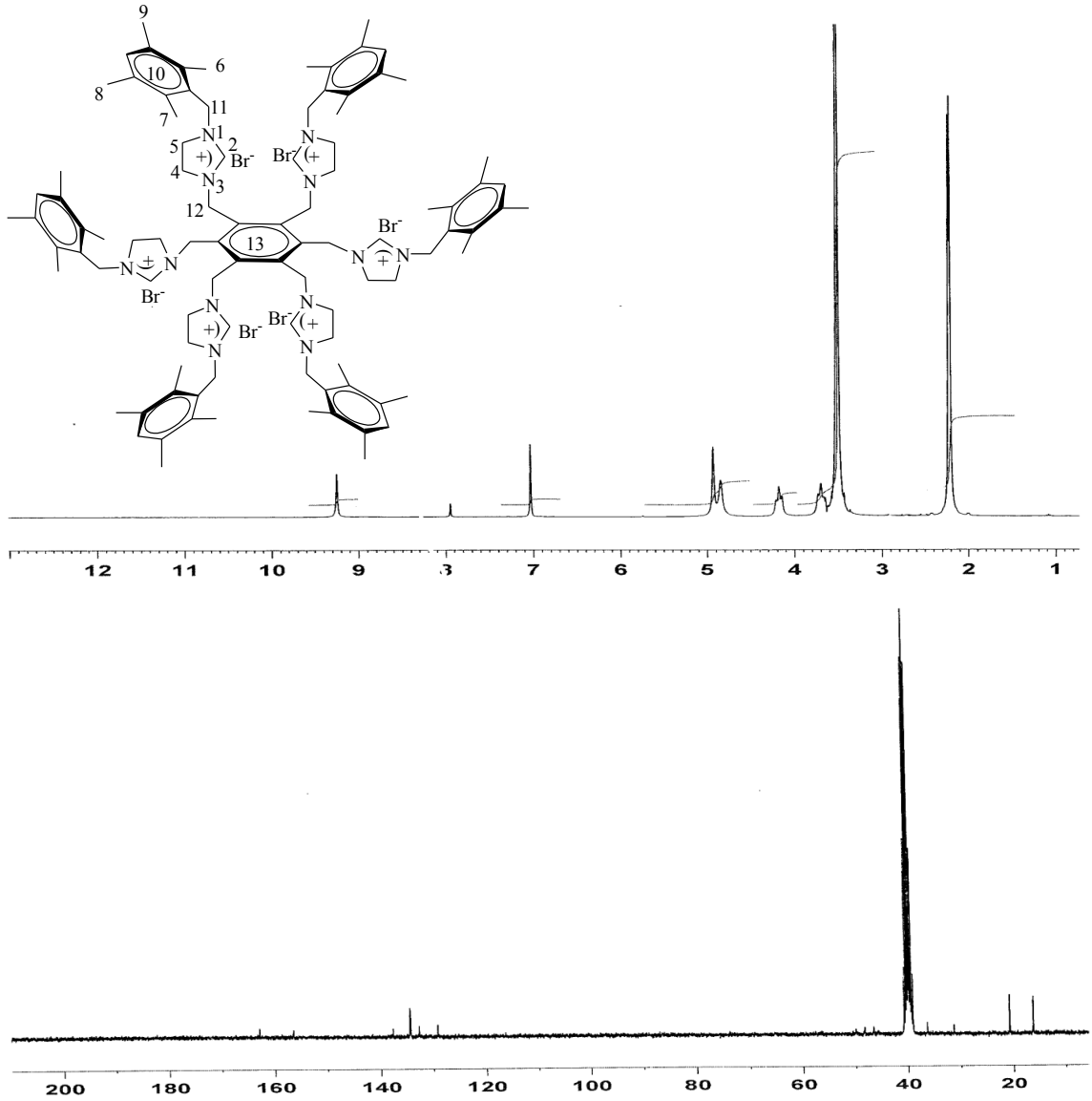
11 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.13) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 162.4$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta = 113.4, 114.0, 125.8, 126.1, 126.7, 130.2, 139.0$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 67.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 65.6$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 56.0$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 18.2$ ppm'de gözlenmektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta = 47.1$ ppm'de ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta = 131.2, 133.3$ ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.14.2a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.14. 2a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

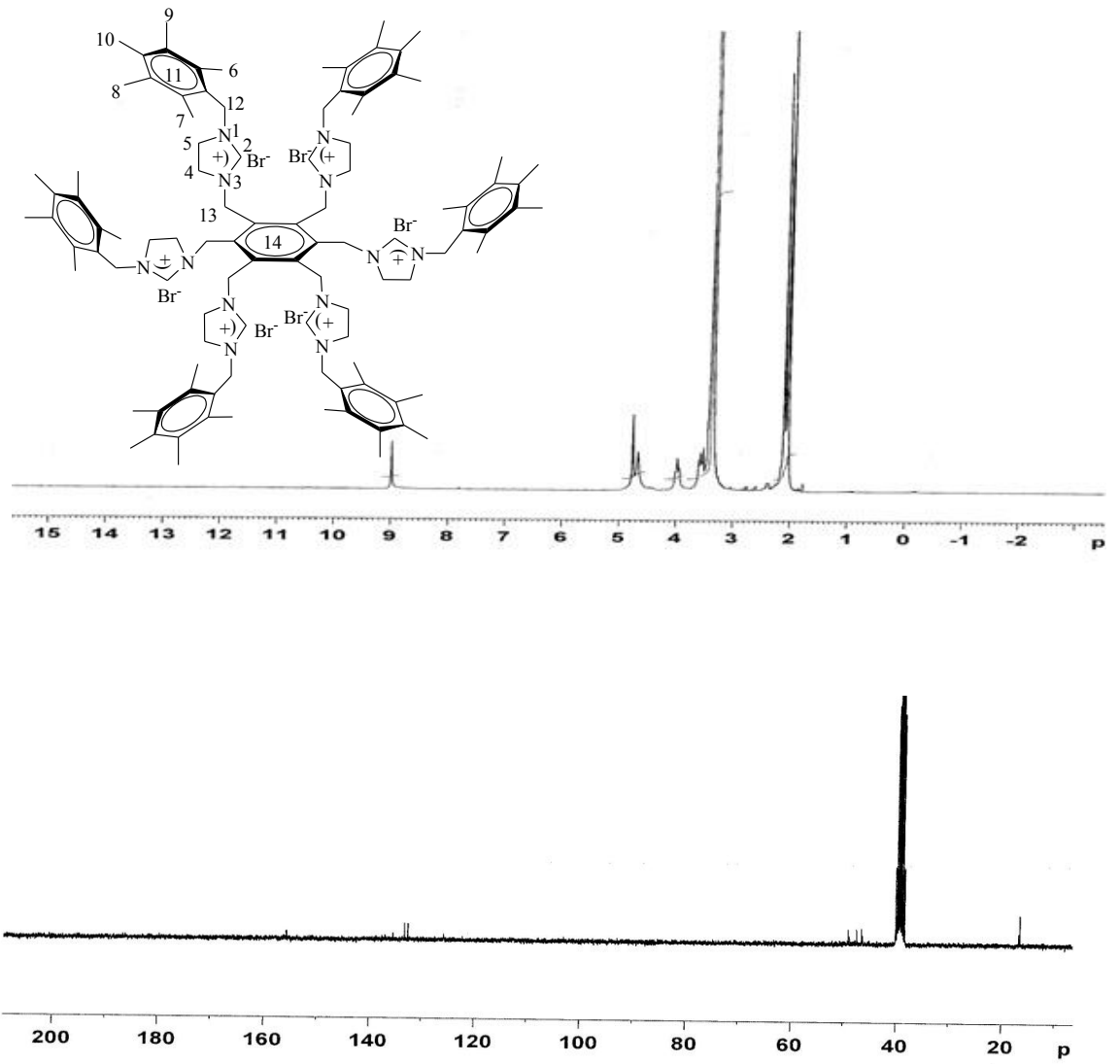
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.86 (s, 6H)	157.2	
4,5	3.65 ve 3.71 (m, 24H)	47.9, 50.9	
6	2.26 (s, 18H)	21.0	
7,8	2.36 (s, 36H)	20.5	
9,12	6.86 (s, 12H)	125.0, 129.8, 138.0, 138.2, 138.9	
10	5.12 (s, 12H)	46.5	
11	4.96 (s, 12H)	46.9	



Şekil 3.15.2b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.15. 2b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.25 (s, 6H)	162.9	
4, 5	3.96 ve 4.15 (m, 24H)	46.5, 48.3	
6, 7	2.21 (s, 36H)	20.7	
8, 9	2.22 (s, 36H)	16.1	
10, 13	7.03 (s, 6H, Ar)	129.1, 132.7, 134.3, 134.4, 137.7, 156.5	
11	4.88 (s, 12H)	49.0	
12	4.93 (s, 12H)	50.0	



Şekil 3.16.2c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.16. 2c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	8.99 (s, 6H)	157.1	
4, 5	3.55 ve 4.12 (m, 24H)	47.6	
6, 7	2.05 (s, 36H)	16.59	
8, 9	2.06 (s, 36H)	16.62	
10	2.11 (s, 18H)	16.86	
12	4.68 (s, 12H)	48.2	
13	4.77 (s, 12H)	49.4	
11, 14	-	125.9, 132.7, 133.3, 135.6	

2a Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.14) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 9.86$ ppm'de singlet olarak gelirken N- CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri sırasıyla $\delta = 3.65$ ve 3.71 ppm'de multipleret olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)-(\text{CH}_3)_3$ hidrojeni $\delta = 5.12$ ppm'de singlet olarak, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)-2,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.36$ ppm'de singlet ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)-4-(\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 2.26$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik gruba ait $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)-2,4,6-(\text{CH}_3)_3$ hidrojenleri $\delta = 6.86$ ppm'de singlet olarak gelirken C_6CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.96$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

2a Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.14) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 157.2$ ppm'de; N- CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 47.9$ ve 50.9 ppm'de; $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)-(\text{CH}_3)_3$ karbonu $\delta = 46.5$ ppm'de; $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)-2,6-(\text{CH}_3)_2$ ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)-4-(\text{CH}_3)$ karbonları sırasıyla $\delta = 21.0$ ve 20.5 ppm'de gözlenir; aromatik gruba ait $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)-2,4,6-(\text{CH}_3)_3$ karbonları $\delta = 125.0, 129.8, 138.0, 138.2$ ve 138.9 ppm'de gözlenir.

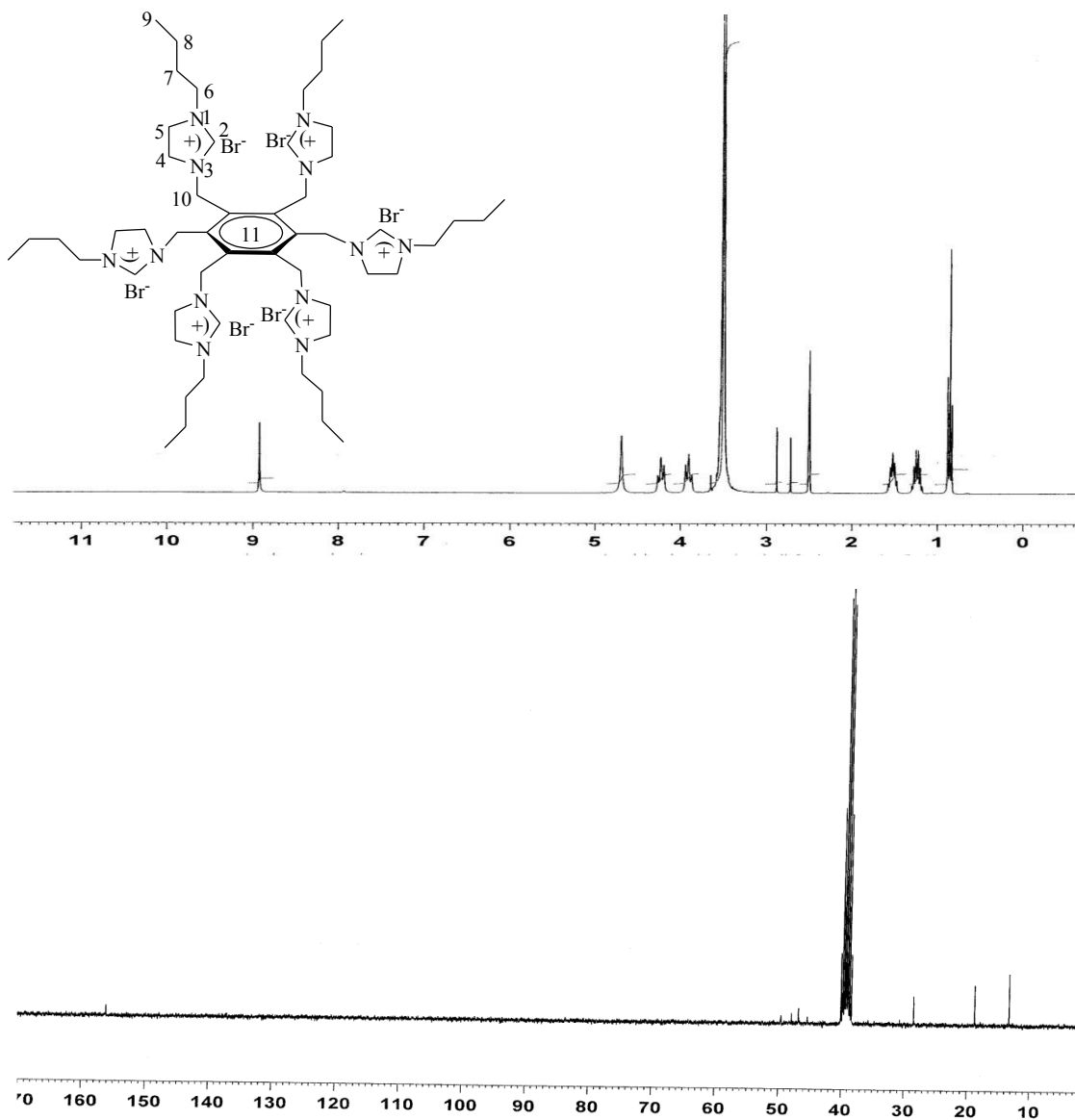
2b Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.15) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 9.25$ ppm'de singlet N- CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri sırasıyla $\delta = 3.96$ ve 4.15 ppm'de multipleret olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H})-(\text{CH}_3)_4$ hidrojeni $\delta = 4.88$ ppm'de singlet olarak, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H})-3,5-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.21$ ppm'de singlet ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)-2,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.22$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik gruba ait $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H})-2,3,5,6-(\text{CH}_3)_4$ hidrojenleri $\delta = 7.03$ ppm'de singlet olarak gelirken C_6CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.93$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

2b Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.15) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 162.9$ ppm'de; N- CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 46.5$ ve 48.3 ppm'de; $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H})-(\text{CH}_3)_4$ karbonu $\delta = 49.0$ ppm'de; $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)-2,6-(\text{CH}_3)_2$ ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)-3,5-(\text{CH}_3)_2$ karbonları sırasıyla $\delta = 16.1$ ve 20.7 ppm'de gözlenir. Aromatik gruba ait $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H})-2,3,5,6-(\text{CH}_3)_4$ karbonları $\delta = 129.1, 132.7, 134.3, 134.4, 137.7, 156.5$ ppm'de gözlenir.

2c Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.16) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 8.99$ ppm'de singlet; N- CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.55$ ve 4.12 ppm'de multipleret olarak gelmektedir. $\text{CH}_2(\text{C}_6)-(\text{CH}_3)_5$ hidrojeni $\delta = 4.68$ ppm'de singlet olarak, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H})-2,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.05$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)-3,5-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.06$ ppm'de singlet ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)-4-(\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta =$

2.11 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. C_6H_2 hidrojenleri $\delta = 4.77$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

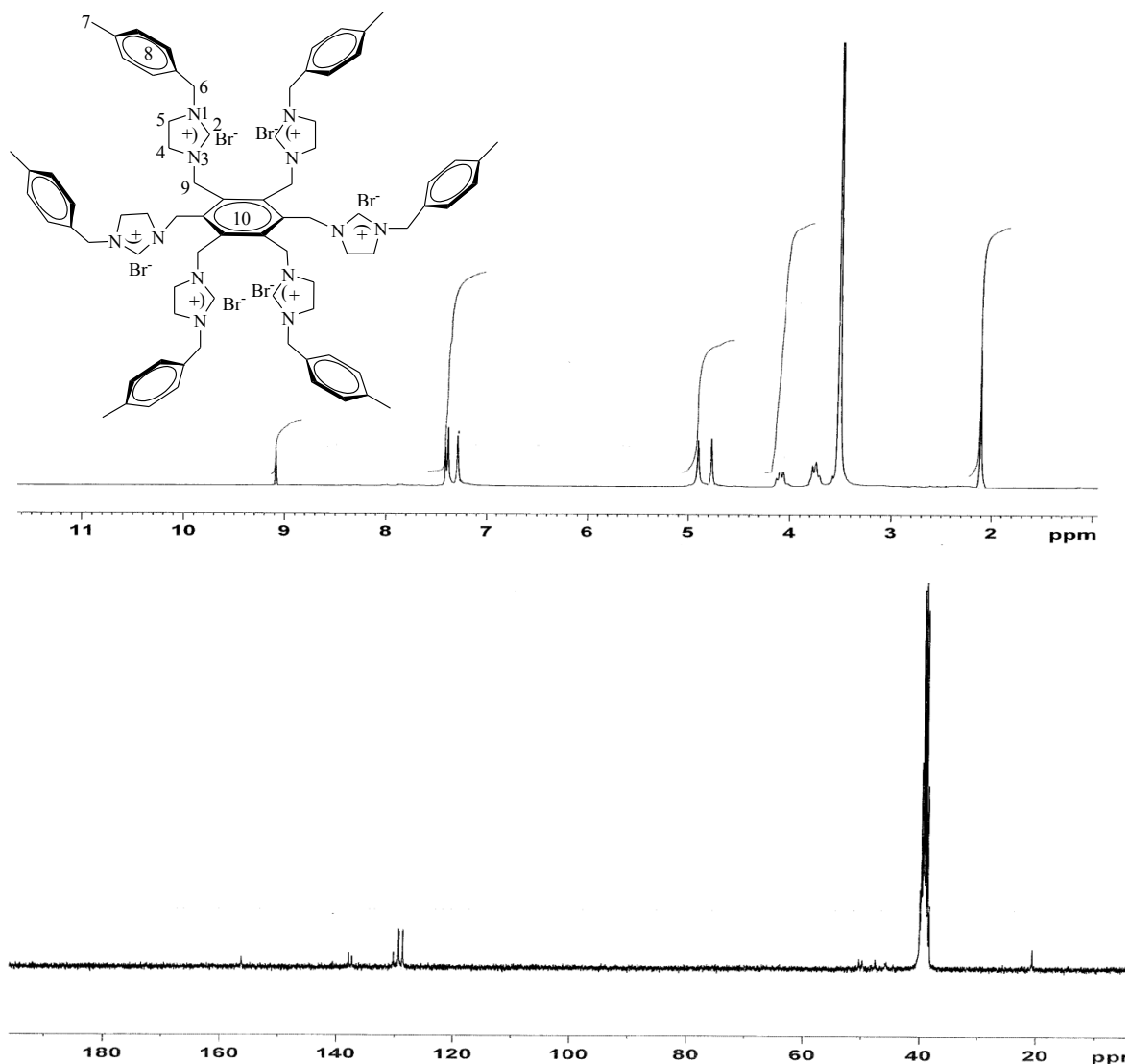
2c Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.16) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 157.1$ ppm'de; NCH_2CH_2N karbonları sırasıyla 47.6 ppm'de gözlenir. $CH_2(C_6H)-(CH_3)_4$ karbonu $\delta = 48.2$ ppm'de; $CH_2(C_6H_2)-2,6-(CH_3)_2$, $CH_2(C_6H_2)-3,5-(CH_3)_2$ ve $CH_2(C_6H_2)-4-(CH_3)_2$ karbonları sırasıyla $\delta = 16.59$, 16.62 ve 16.86 ppm'de gözlenir. Aromatik gruba ait $CH_2(C_6)-2,3,4,5,6-(CH_3)_5$ karbonları $\delta = 125.9$, 132.7, 133.3, 135.6 ppm'de gözlenir.



Şekil 3.17.2d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.17. 2d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

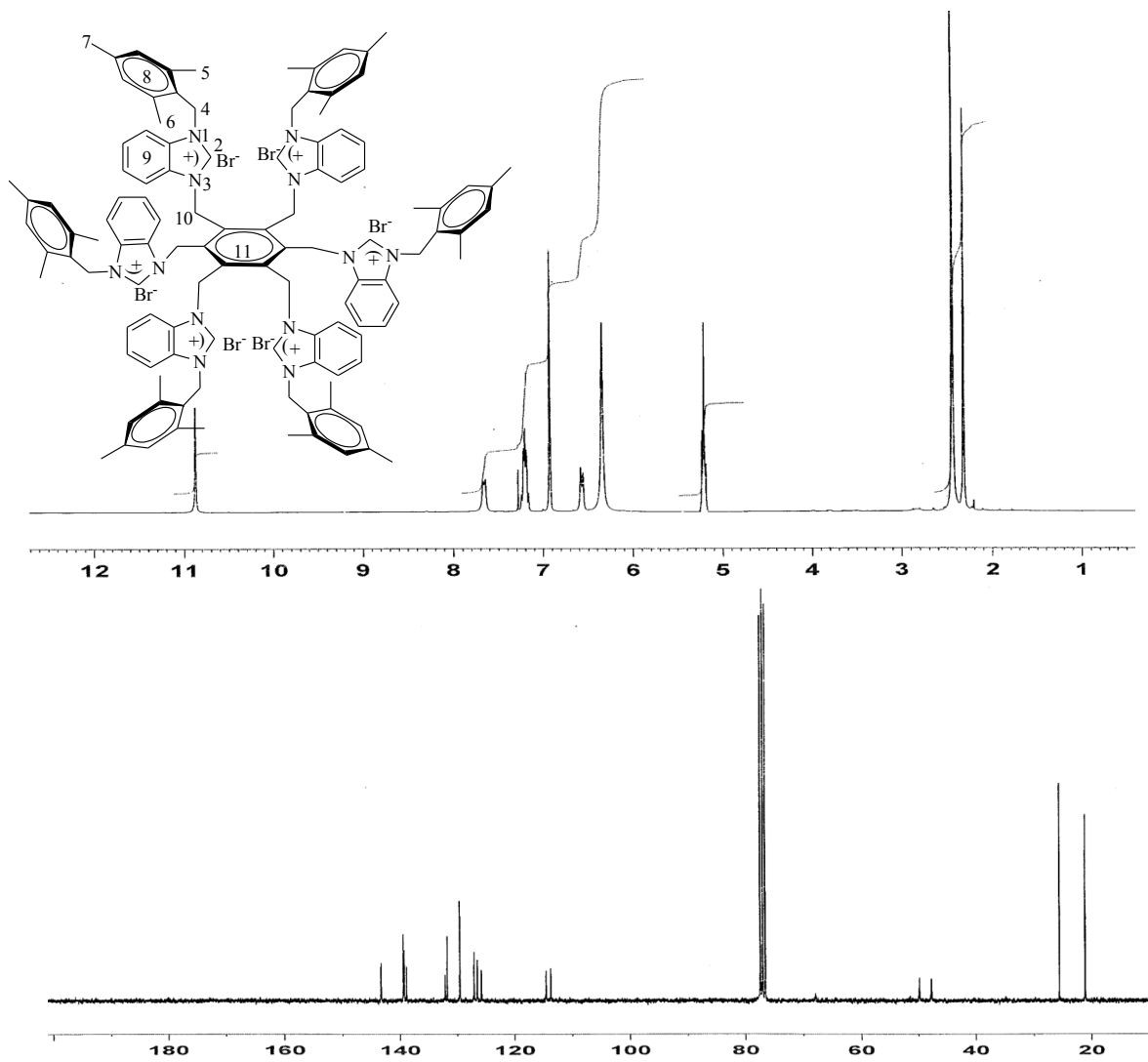
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	8.93 (s, 6H)	156.2	
4, 5	3.90 ve 4.25 (m, 24H)	46.9, 48.1	
6	2.51 (t, 12H)	45.5	7.5
7	1.53 (p, 12H)	28.6	7.5
8	1.24 (h, 12H)	18.8	7.5
9	0.86 (s, 18H)	13.4	7.2
10	4.69 (s, 12H)	49.7	



Şekil 3.18.2e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.18.2e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.18 (s, 6H)	156.3	
4, 5	3.83 ve 4.15 (t, 24H)	47.6, 49.8	10.8
6	4.71 (s, 12H)	46.8	
7	2.18 (s, 18H)	20.7	
8	7.21-7.50 (m, 24H)	128.6, 129.4, 130.6, 137.8	
9	4.83 (s, 12H)	50.3	



Şekil 3.19.2f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.19. 2f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.88 (s, 6H)	143.3	
4	5.28 (s, 12H)	47.8	
5, 6	2.44 (s, 36H)	21.2	
7	2.32 (s, 18H)	21.1	
8	6.93 (s, 12H, Ar)	125.8, 129.6, 138.8, 139.5	
9, 11	6.56-7.67 (m, 24H, Ar)	113.8, 114.6, 126.5, 127.1, 131.8, 132.2, 139.3	
10	6.35 (s, 12H)	49.9	

2d Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.17) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 8.93$ ppm'de singlet; $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.90$ ve 4.25 ppm'de multipler olarak gelmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.51$ ppm'de triplet olarak ($J = 7.5$ Hz); $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.53$ ppm'de pentet olarak ($J = 7.5$ Hz); $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.511.24$ ppm'de heksit olarak ($J = 7.5$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 0.86$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. C_6CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.69$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

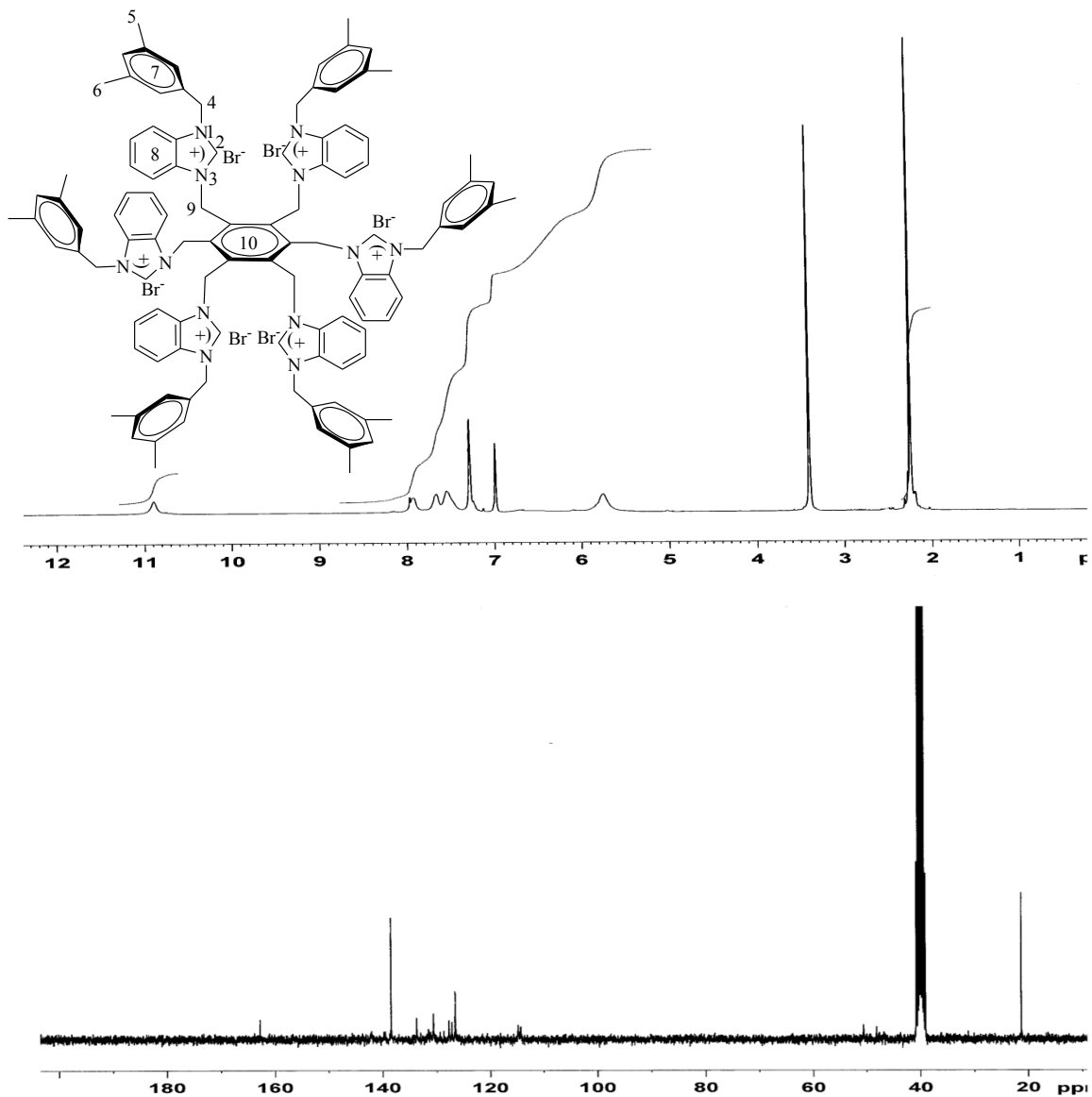
2d Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.17) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 156.2$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları sırasıyla 46.9 ve 48.1 ppm'de gözlenir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 45.5$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 28.6$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 18.8$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 13.4$ ppm'de gözlenmektedir. C_6CH_2 karbonu $\delta = 49.7$ ppm'de gözlenmektedir.

2e Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.18) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 9.18$ ppm'de singlet; $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.83$ ve 4.15 ppm'de triplet olarak ($J = 10.8$ Hz) gelmektedir. Aromatik gruba ait $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 7.21$ - 7.50 ppm'de multipler olarak, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.71$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 2.18$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. C_6CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.83$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

2e Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.18) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 156.3$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları sırasıyla 47.6 ve 49.8 ppm'de gözlenir. $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 128.6, 129.4, 130.6, 137.8$ ppm'de; $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 46.8$ ppm'de ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 20.7$ ppm'de gözlenir. C_6CH_2 karbonu $\delta = 50.3$ ppm'de gözlenmektedir.

2f Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.19) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 10.88$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 6.56$ - 7.67 ppm'de multipler ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 hidrojenleri $\delta = 6.93$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 hidrojeni $\delta = 5.28$ ppm'de singlet olarak, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)(\text{CH}_3)_3$ -4 hidrojeni $\delta = 2.32$ ppm'de singlet olarak ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2)$ -2,6 hidrojeni $\delta = 2.44$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_6\text{C}_6$ hidrojeni $\delta = 6.35$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

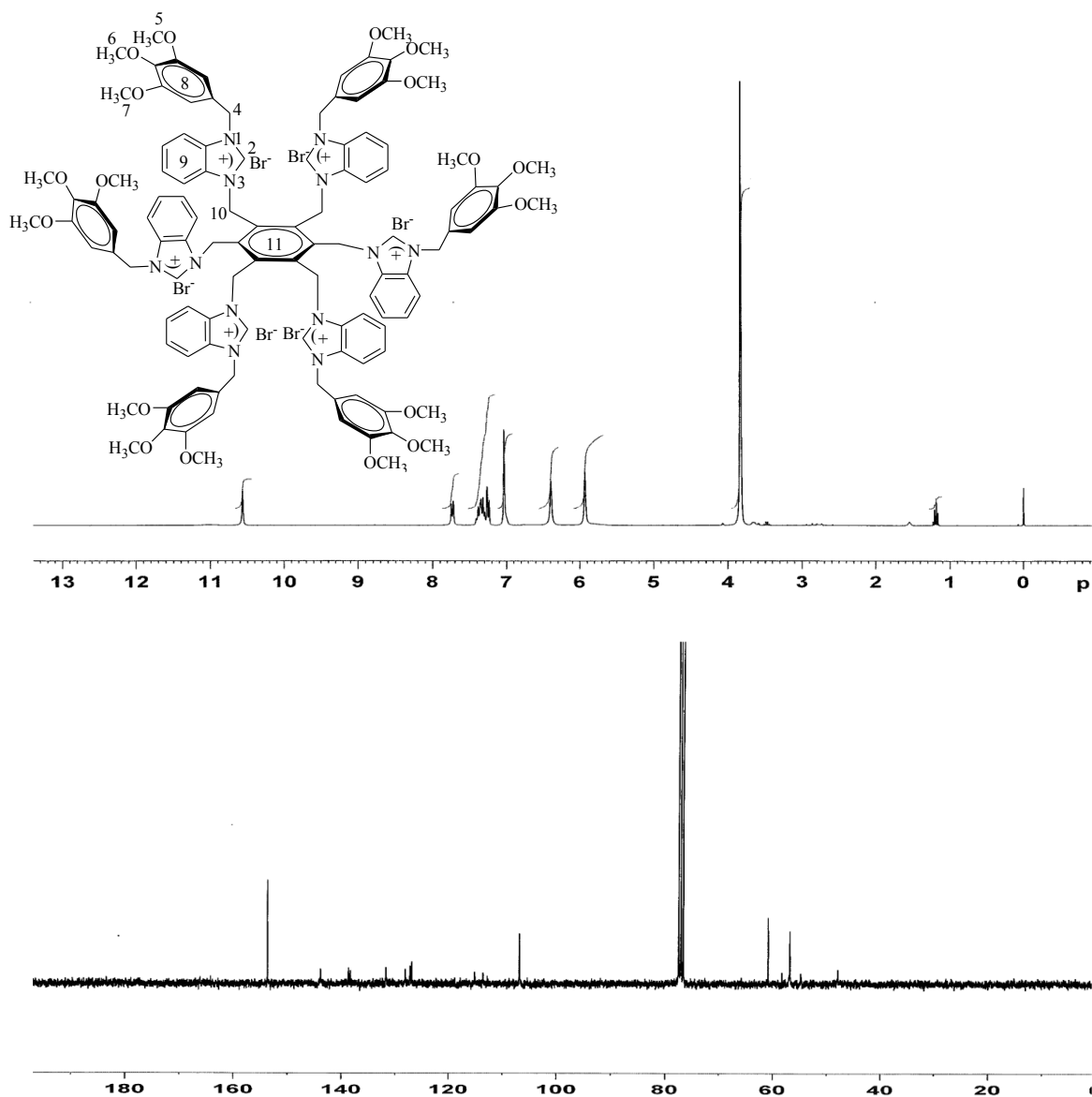
2f Bileşigine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.19) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 143.3$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta = 113.8, 114.6, 126.5, 127.1, 131.8, 132.2, 139.3$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 karbonları $\delta = 125.8, 129.6, 138.8, 139.5$ ppm'de; $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)$ -2,4,6 karbonu $\delta = 47.8$ ppm'de, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 21.1$ ppm'de ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)((\text{CH}_3)_2)$ -2,6 karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_6\text{C}_6$ karbonu $\delta = 49.9$ ppm'de ve gözlenmektedir.



Şekil 3.20.2g bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.20. 2g bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

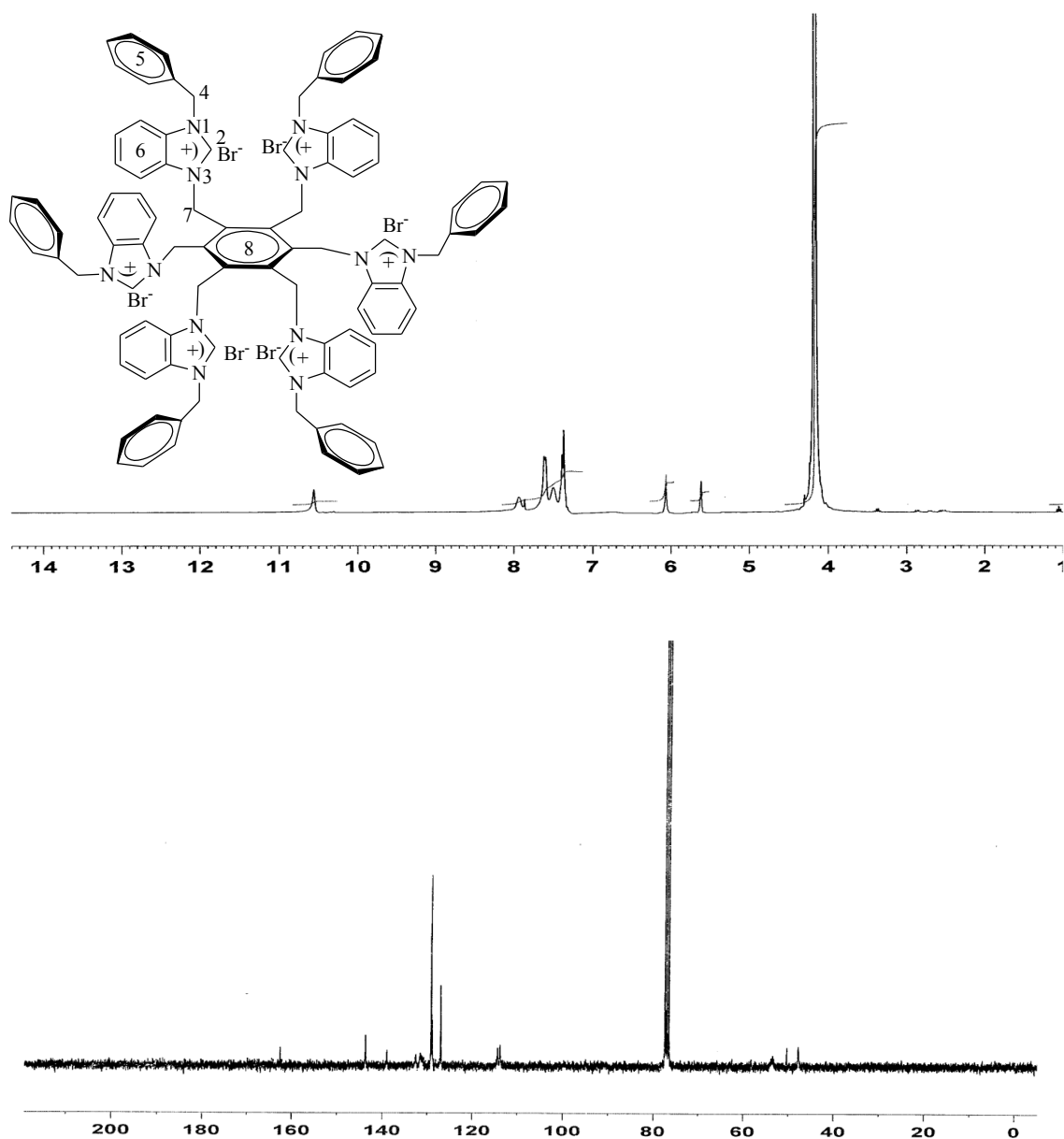
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.89 (s, 6H)	162.8	
4	5.75 (s, 12H)	48.1	
5, 6	2.24 (s, 36H)	21.3	
7	6.98 ve 7.24 (s, 18H)	126.4, 127.8, 130.6, 138.4	
8, 10	7.28-7.96 (m, 24H, Ar)	114.3, 114.7, 126.6, 127.2, 131.6, 133.7, 138.5	
9	5.75 (s, 12H)	50.3	



Şekil 3.21.2h bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.21. 2h bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.57 (s, 6H)	143.9	
4	5.93 (s, 12H)	54.8	
5, 7	3.81 (s, 36H)	60.9	
6	3.79 (s, 18H)	56.8	
8	7.04 (s, 12H)	106.9, 128.1, 138.4, 153.7	
9, 11	7.24-7.75 (m, 24H, Ar)	113.6, 115.1, 126.9, 127.3, 131.7, 138.7	
10	6.39	47.9	



Şekil 3.22.21 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.22. 21 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.56 (s, 6H)	163.6	
4	5.69 (s, 12H)	46.7	
5, 6, 8	7.32-7.94 (m, 54H, Ar)	114.1, 124.5, 127.7, 128.1, 128.3, 128.9, 129.5, 130.4, 131.3, 133.4, 139.7, 141.4	
7	6.18 (s, 12H)	50.8	

2g Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.20) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 10.89$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 7.28$ - 7.96 ppm'de multipler ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 hidrojenleri $\delta = 6.98$ ve 7.24 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_3)_2$ -3,5 hidrojeni $\delta = 5.75$ ppm'de singlet olarak ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_3)_2$ -3,5 hidrojeni $\delta = 2.24$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_6\text{C}_6$ hidrojeni $\delta = 5.75$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

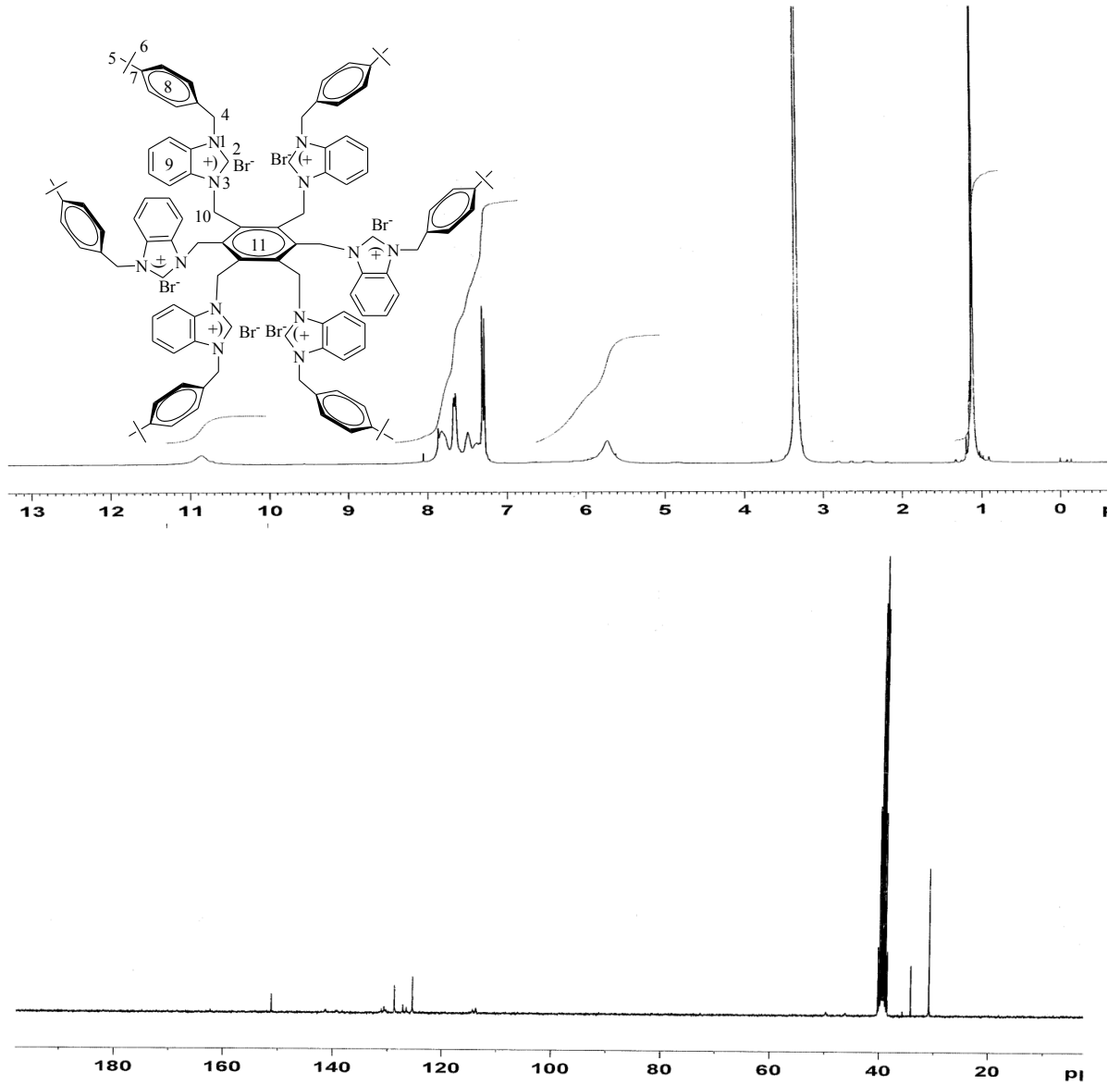
2g Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.20) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 162.8$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta = 113.8, 114.6, 126.5, 127.1, 131.8, 132.2, 139.3$ ppm ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 karbonları $\delta = 126.4, 127.8, 130.6, 138.4$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 karbonu $\delta = 48.1$ ppm'de, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_3)_2$ -3,5 karbonu $\delta = 21.3$ ppm'de ve $(\text{CH}_2)_6\text{C}_6$ karbonu $\delta = 50.3$ ppm'de ve gözlenmektedir.

2h Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.21) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 10.57$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 7.24$ - 7.75 ppm'de multipler ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 hidrojenleri $\delta = 7.04$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 hidrojeni $\delta = 5.93$ ppm'de singlet olarak, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)(\text{OCH}_3)_3$ -4 hidrojeni $\delta = 3.79$ ppm'de singlet olarak ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)(\text{OCH}_3)_3$ -3,5 hidrojeni $\delta = 3.81$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_6\text{C}_6$ hidrojeni $\delta = 6.39$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

2h Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.21) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 143.9$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta = 113.6, 115.1, 126.9, 127.3, 131.7, 138.7$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 karbonları $\delta = 106.9, 128.1, 138.4, 153.7$ ppm'de; $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 karbonu $\delta = 54.8$ ppm'de, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)(\text{OCH}_3)_3$ -4 karbonu $\delta = 56.8$ ppm'de ve $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)((\text{OCH}_3)_2)$ -3,5 karbonu $\delta = 60.9$ ppm'de sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_6\text{C}_6$ karbonu $\delta = 47.9$ ppm'de ve gözlenmektedir.

2i Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.22) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 10.56$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ hidrojenleri $\delta = 7.32$ - 7.94 ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ hidrojeni $\delta = 5.69$ ppm'de singlet olarak ve $(\text{CH}_2)_6\text{C}_6$ hidrojeni $\delta = 6.18$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

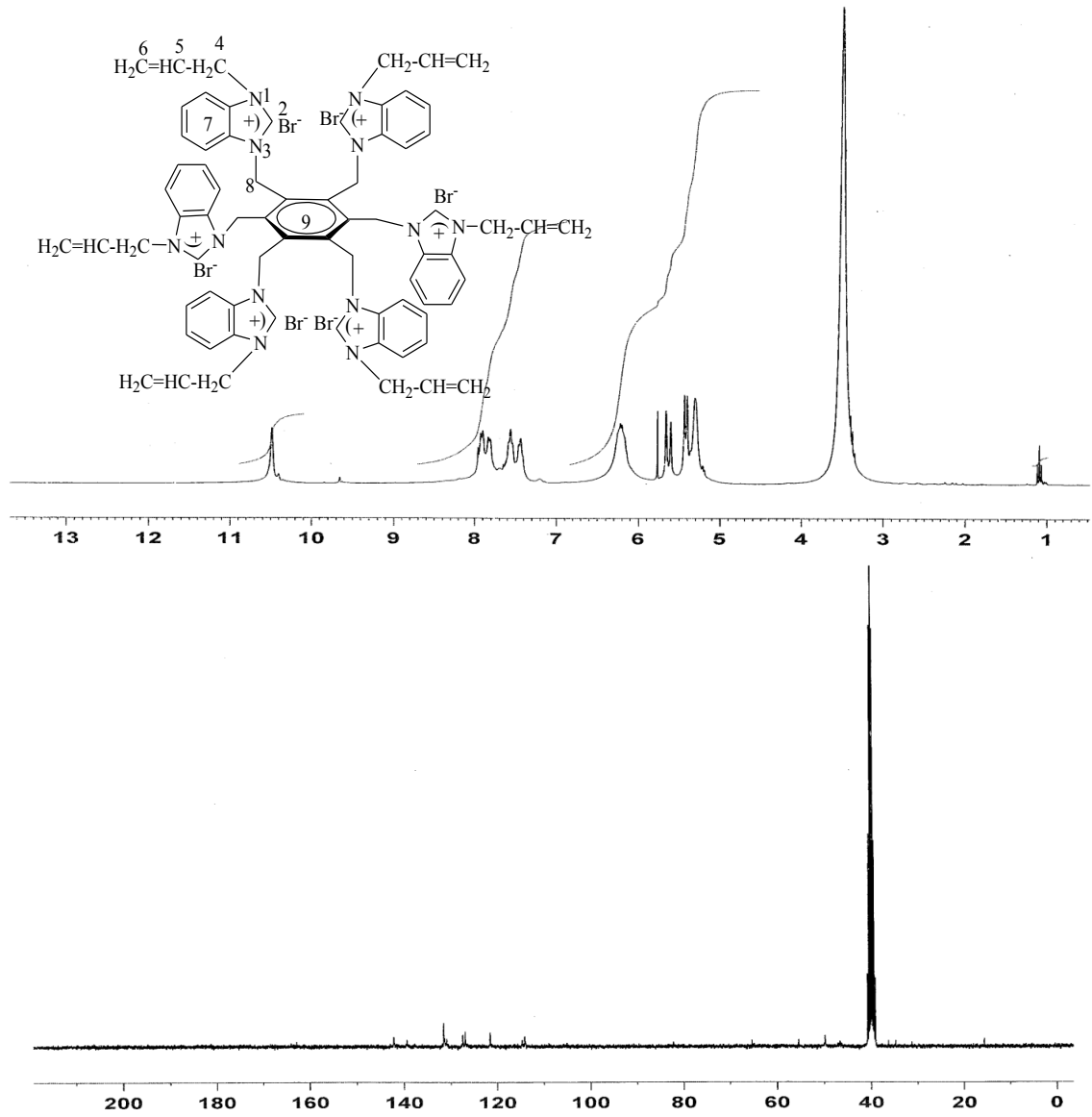
21 Bileşigine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.22) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 163.6$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ karbonları $\delta = 114.1, 224.5, 127.7, 128.1, 128.3, 128.9, 129.5, 130.4, 131.3, 133.4, 139.7, 141.4$ ppm'de; $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ karbonu $\delta = 46.7$ ppm'de ve $(\text{CH}_2)_6\text{C}_6$ karbonu $\delta = 50.8$ ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.23.2i bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.23. 2i bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

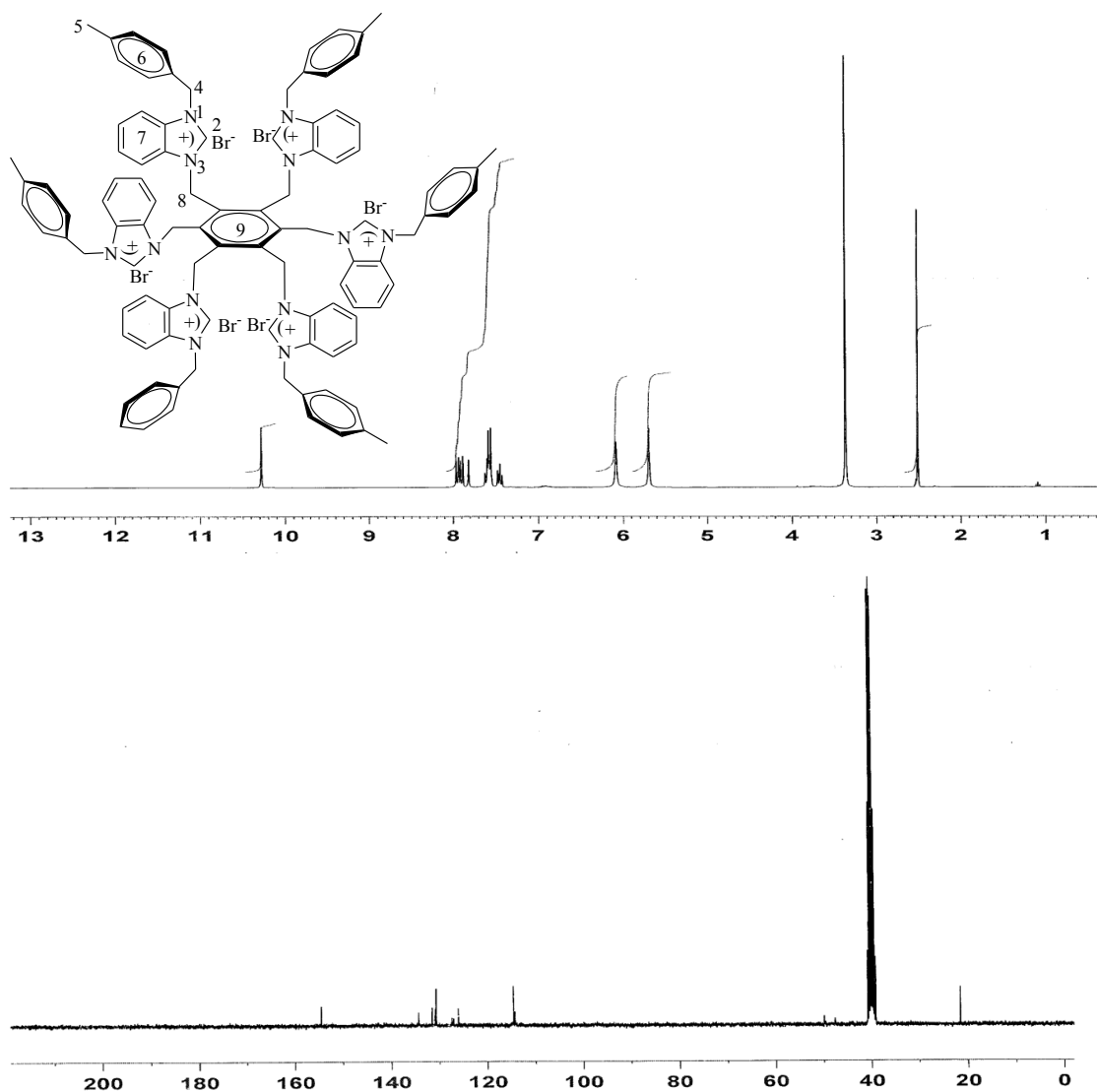
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.86 (s, 6H)	162.3	
4	5.72 (s, 12H)	46.2	
5, 6	1.12 (s, 54H)	30.8	
7	-	34.3	
8, 9	7.28-7.86 (m, 48H, Ar)	113.8, 114.4, 125.4, 126.6, 127.2, 128.8, 130.6, 131.1, 141.3, 151.2	
10	5.72	49.8	



Şekil 3.24.2j bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.24. 2j bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.49 (s, 6H)	162.8	
4	5.21 (d, 12H)	114.1	10.2
5	6.14 (m, 6H)	131.6	
6	5.62 (d, 12H)	49.9	11.9
7	7.43-8.04 (m, 24H, Ar)	114.7, 121.6, 126.9, 127.4, 130.9, 139.4	
8	5.77 (s, 12H)	46.7	



Şekil 3.25.2k bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.25. 2k bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.21 (s, 6H)	156.7	
4	5.69 (s, 12H)	49.8	
5	2.39 (s, 18H)	21.5	
6,7	7.30-8.06 (m, 48H, Ar)	113.5, 114.3, 125.8, 126.9, 130.8, 131.7, 136.9	
8	6.10	47.5	

2i Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.23) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 10.86$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ hidrojenleri $\delta = 7.28-7.86$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ hidrojeni $\delta = 5.72$ ppm'de singlet olarak, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ hidrojeni $\delta = 1.12$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_6\text{C}_6$ hidrojeni $\delta = 5.79$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

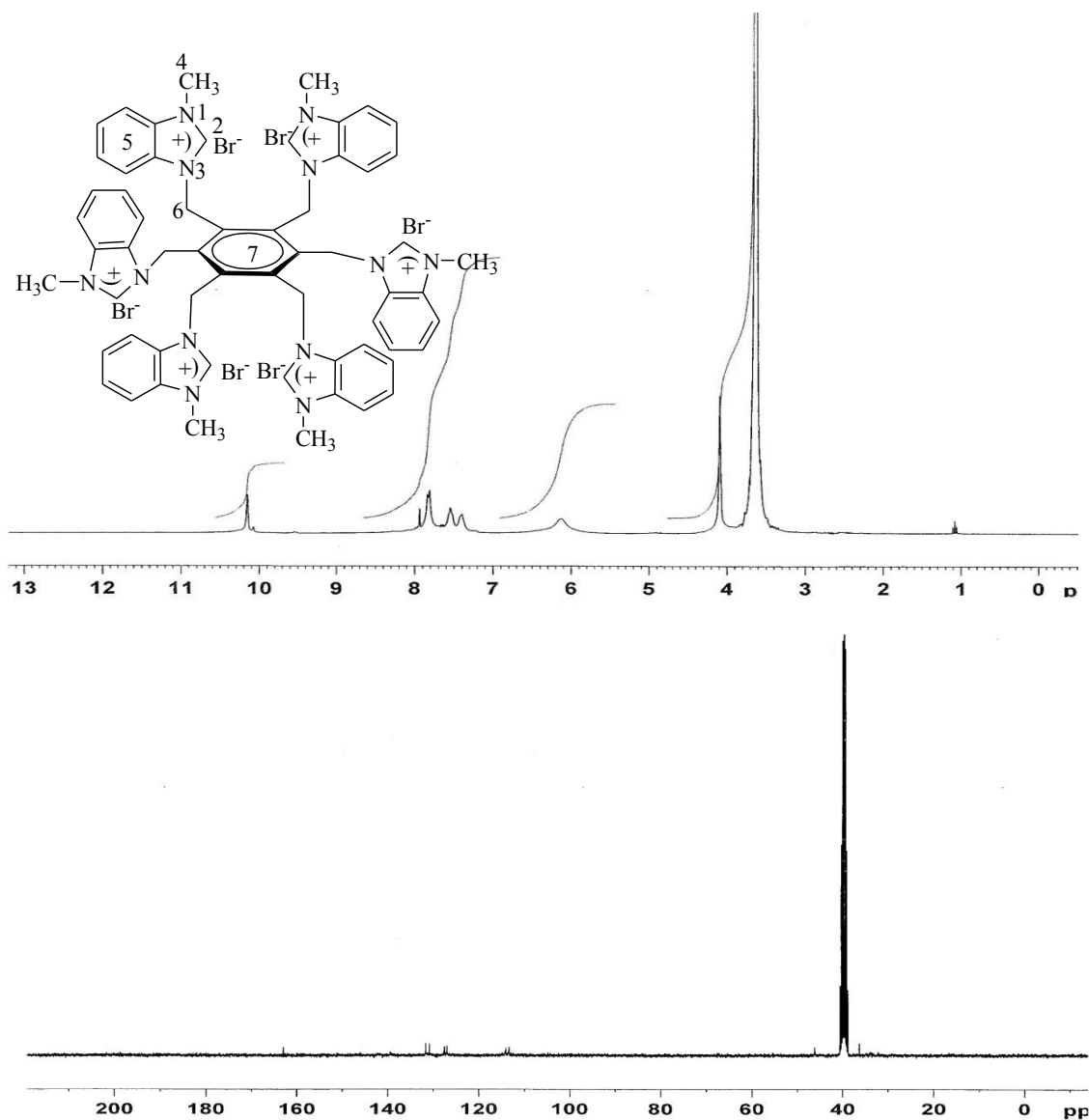
2i Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.23) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 162.3$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ karbonları $\delta = 113.8, 114.4, 125.4, 126.6, 127.2, 128.8, 130.6, 131.1, 141.3, 151.2$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ karbonu $\delta = 49.8$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ karbonu $\delta = 34.3$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ karbonu $\delta = 30.8$ ppm'de sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_6\text{C}_6$ karbonu $\delta = 46.2$ ppm'de ve gözlenmektedir.

2j Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.24) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 10.49$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 7.43-8.04$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$ hidrojenleri $\delta = 5.21$ ppm'de dublet olarak ($J = 10.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$ hidrojeni $\delta = 6.14$ ppm'de multiplet olarak ve $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$ hidrojeni $\delta = 5.62$ ppm'de dublet olarak ($J = 11.9$ Hz) sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_6\text{C}_6$ hidrojeni $\delta = 5.77$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

2j Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.24) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 162.8$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta = 114.7, 121.6, 126.9, 127.4, 130.9, 139.4$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$ karbonu $\delta = 114.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$ karbonu $\delta = 131.6$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$ karbonu $\delta = 49.9$ ppm'de sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_6\text{C}_6$ karbonu $\delta = 46.7$ ppm'de gözlenmektedir.

2k Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.25) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 10.21$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4$ hidrojenleri $\delta = 7.30-8.06$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4$ hidrojeni $\delta = 5.69$ ppm'de singlet olarak, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4$ hidrojeni $\delta = 2.39$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta = 6.10$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

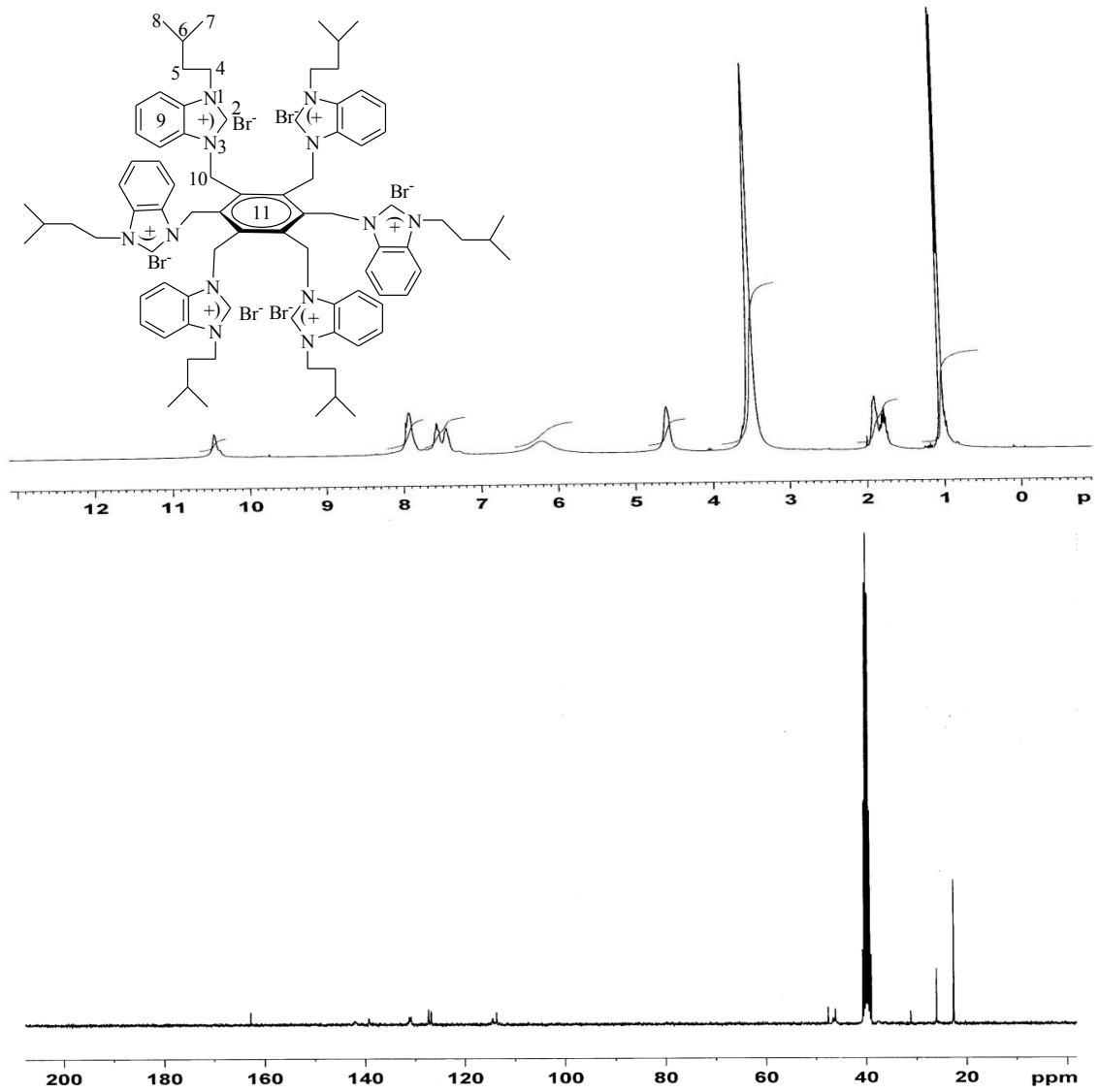
2k Bileşigine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.25) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 156.7$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 113.5, 114.3, 125.8, 126.9, 130.8, 131.7, 136.9$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 49.8$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 21.5$ ppm'de sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta = 47.5$ ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.26.2I bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.26. 2I bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

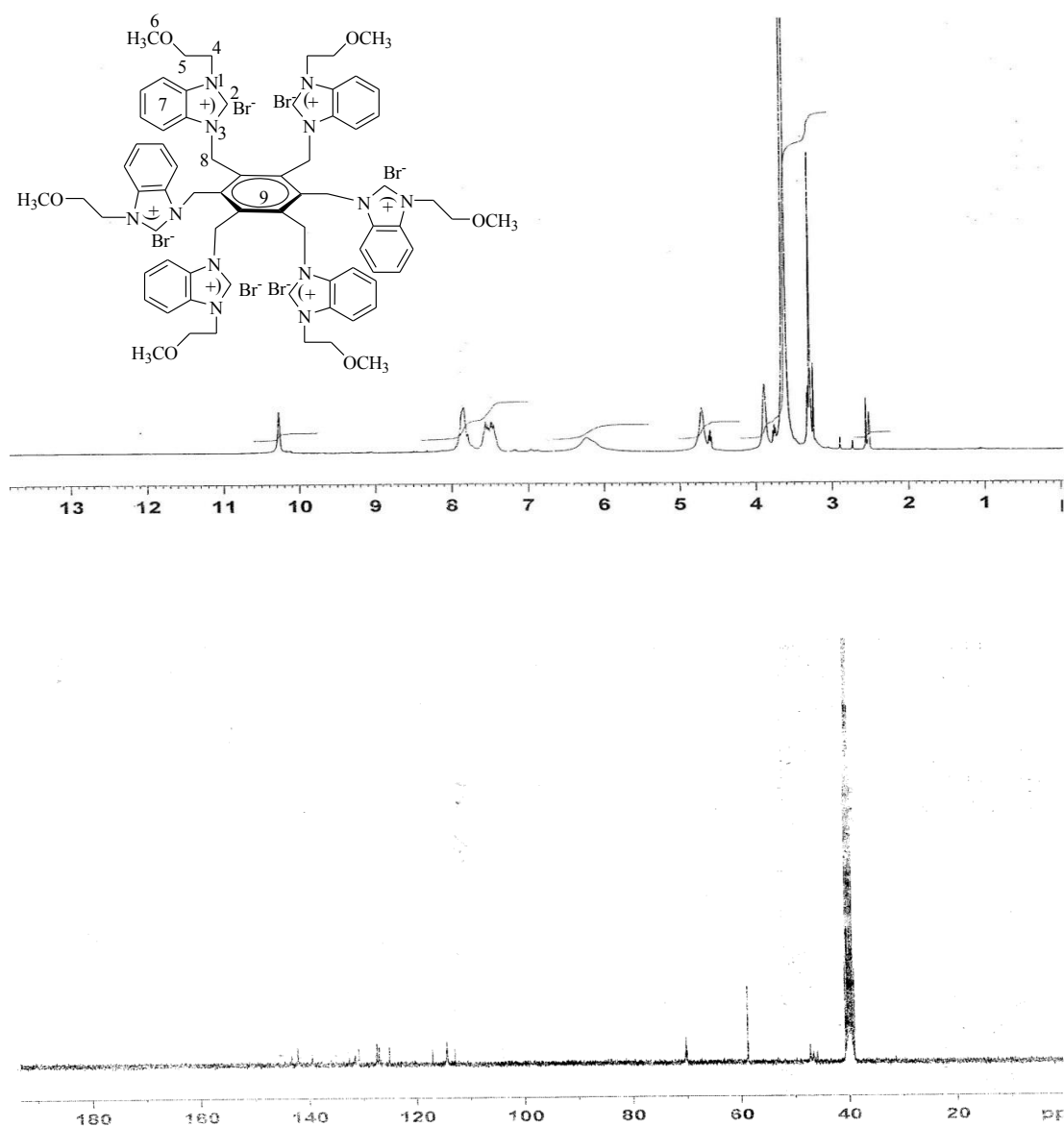
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.15 (s, 6H)	163.0	
4	4.08 (s, 18H)	36.3	
5	7.40-7.98 (m, 24H, Ar)	113.5, 114.2, 126.9, 127.5, 130.8	
6	6.13 (s, 12H)	46.2	



Şekil 3.27.2m bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.27. 2m bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.45 (s, 6H)	162.8	
4	4.59 (m, 12H)	46.3	
5,6	1.76 (m, 18H)	31.3, 26.1	
7,8	1.02, 1.09 (s, 36H)	22.7	
9	7.63-8.15 (m, 24H, Ar)	113.8, 114.6, 126.8, 1274, 130.9, 131.2, 139.4	
11	6.21 (s, 12H)	48.2	



Şekil 3.28.2n bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.28. 2n bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.34 (s, 6H)	146.8	
4	4.78 (m, 12H)	70.0	
5	3.86 (m, 12H)	68.9	
6	3.24 (s, 18H)	59.6	
7	7.41-8.11 (m, 24H, Ar)	112.5, 114.7, 116.8, 124.4, 127.6, 131.6, 139.8	
8	6.29 (s, 12H)	48.5	

2l Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.26) ^2C ye bağlı asidik hidrojen $^2\text{CH}\delta= 10.15$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta= 7.40\text{-}7.98$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. NCH_3 hidrojeni $\delta= 4.08$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojeni $\delta= 6.13$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

2l Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.26) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 163.0$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta= 113.5, 114.2, 126.9, 127.5, 130.8$ ppm'de; NCH_3 karbonu $\delta= 36.3$ ppm'de ve $(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta= 46.2$ ppm'de gözlenmektedir.

2m Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.27) ^2C ye bağlı asidik hidrojen $^2\text{CH}\delta= 10.45$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta= 7.63\text{-}8.15$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta= 4.59$ ppm'de multiplet olarak; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta= 1.76$ ppm'de multiplet olarak; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta= 1.02$ ve 1.09 ppm'de singlet olarak gelmektedir. $(\text{CH}_2)_6\text{C}_6$ hidrojeni $\delta= 6.21$ ppm'de singlet singlet olarak gelmektedir.

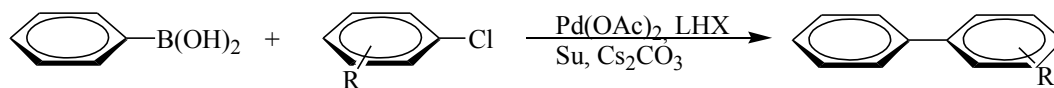
2m Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.27) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 162.8$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta= 113.8, 114.6, 126.8, 127.4, 130.9, 131.2, 139.4$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta= 46.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta= 31.3$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta= 26.1$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta= 22.7$ ppm'de gözlenmektedir. $(\text{CH}_2)_6\text{C}_6$ karbonu $\delta= 48.2$ ppm'de gözlenmektedir.

2n Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.28) ^2C ye bağlı asidik hidrojen $^2\text{CH}\delta= 10.34$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta= 7.41\text{-}8.11$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ hidrojeni $\delta= 4.78$ ppm'de multiplet olarak; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta= 3.86$ ppm'de multiplet olarak; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta= 3.24$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. $(\text{CH}_2)_6\text{C}_6$ hidrojeni $\delta= 6.29$ ppm'de singlet singlet olarak gelmektedir.

2n Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.28) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 146.8$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta= 112.5, 114.7, 116.8, 124.4, 127.6, 131.6, 139.8$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ karbonu $\delta= 70.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ karbonu $\delta= 68.9$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ karbonu $\delta= 59.6$ ppm'de gözlenmektedir. $(\text{CH}_2)_6\text{C}_6$ karbonu $\delta= 48.5$ ppm'de gözlenmektedir.

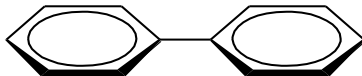
3.2. Tetrakis ve Heksakis Azolyum Tuzlarının Suzuki Tepkimesindeki Katalitik Aktivitesi

Sentezlenen tetrakis ve heksakis azolyum tuzlarının Suzuki tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Küçük Schlenk tüpüne fenilboronik asit (1.5 mmol), aril klorür (1.0 mmol), Pd(OAc)₂ (% 2 mol), azolyum tuzu **1** (% 0.5 mol) veya azolyum tuzu **2** (% 0.35 mol), Cs₂CO₃ (2.0 mmol) ve su (3 mL) hava ortamında eklendi. 80 °C de 6 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu, etilasetat ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve vakumda deriştirildi. Ürün silika jel üzerinde etil asetat / heksan (1:5) çözgeninde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ile ve miktar tayini GC-MS ile yapıldı.



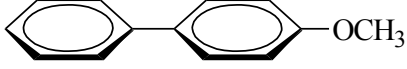
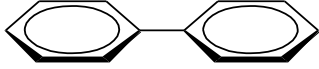
Çizelge 3.29. Tetrakis(azolyum) tuzları katalizörlüğünde Suzuki tepkimesi

Deney No	LHX	R	Ürün	Verim(%)
1	1a	COCH ₃		95
2	1b	COCH ₃		91
3	1c	COCH ₃		95
4	1d	COCH ₃		93
5	1e	COCH ₃		96
6	1f	COCH ₃		97
7	1g	COCH ₃		89
8	1h	COCH ₃		90
9	1i	COCH ₃		91
10	1i	COCH ₃		88
11	1j	COCH ₃		90
12	1k	COCH ₃		89
13	1l	COCH ₃		91
14	1a	OCH ₃		81
15	1b	OCH ₃		85

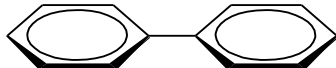
16	1c	OCH ₃		86
17	1d	OCH ₃		84
18	1e	OCH ₃		83
19	1f	OCH ₃		82
20	1g	OCH ₃		84
21	1h	OCH ₃		87
22	1i	OCH ₃		84
23	1i	OCH ₃		86
24	1j	OCH ₃		83
25	1k	OCH ₃		80
26	1l	OCH ₃		81
27	1a	H		98
28	1b	H		99
29	1c	H		99
30	1d	H		98
31	1e	H		99
32	1f	H		98
33	1g	H		99
34	1h	H		99
35	1i	H		97
36	1i	H		99
37	1j	H		98
38	1k	H		99
39	1l	H		99

Tetrakis(azolyum) tuzlarının (**1a-l**) Suzuki tepkimesinde aktif katalizörler olduğu görülmüştür. Çevreye zararı olmayan suyun çözen olarak kullanılması ve tepkimenin ılımlı şartlarda yapılması bu tepkimenin avantajlarıdır. Aynı şartlarda imidazolin ve benzimidazol çekirdekleri içeren heksakis(azolyum) tuzlarının da Suzuki tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Çizelge 3.30 ve 3.31’de tepkimeye ait verimler gösterilmiştir.

Çizelge 3.30. İmidazolin çekirdeği içeren heksakis(azolyum) tuzlarının Suzuki tepkimesi

Deney No	LHX	R	Ürün	Verim(%)
1	2a	COCH ₃		86
2	2b	COCH ₃		88
3	2c	COCH ₃		84
4	2d	COCH ₃		79
5	2e	COCH ₃		86
6	2a	OCH ₃		76
7	2b	OCH ₃		73
8	2c	OCH ₃		75
9	2d	OCH ₃		69
10	2e	OCH ₃		72
11	2a	H		93
12	2b	H		91
13	2c	H		94
14	2d	H		87
15	2e	H		95

Çizelge 3.31. Benzimidazol çekirdeği içeren heksakis(azolyum) tuzlarının Suzuki tepkimesi

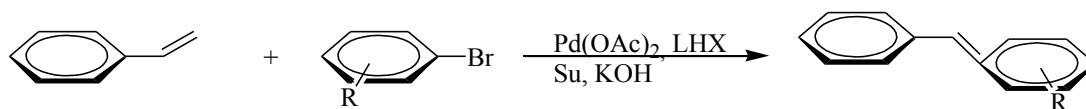
Deney No	LHX	R	Ürün	Verim(%)
1	2f	COCH ₃		89
2	2g	COCH ₃		86
3	2h	COCH ₃		94
4	2ı	COCH ₃		85
5	2i	COCH ₃		93
6	2j	COCH ₃		85
7	2k	COCH ₃		91
8	2l	COCH ₃		83
9	2m	COCH ₃		81
10	2n	COCH ₃		84
11	2f	OCH ₃		79
12	2g	OCH ₃		76
13	2h	OCH ₃		88
14	2ı	OCH ₃		77
15	2i	OCH ₃		89
16	2j	OCH ₃		78
17	2k	OCH ₃		84
18	2l	OCH ₃		75
19	2m	OCH ₃		73
20	2n	OCH ₃		77
21	2f	H		99
22	2g	H		97
23	2h	H		99
24	2ı	H		98
25	2i	H		96
26	2j	H		99
27	2k	H		96
28	2l	H		97
29	2m	H		99

30	2n	H		94
----	----	---	--	----

Çizelge 3.30 ve 3.31'e bakıldığında hem imidazolin hem de benzimidazol çekirdeği içeren heksakis(azolyum) tuzlarının Suzuki tepkimesindeki katalitik aktivitelerinin yüksek olduğu görülmüştür. Tepkimede kullanılan karben öncüllerinden alifatik grup içerenlerin aromatik grup içerenlere göre daha az aktif olduğu belirlenmiştir.

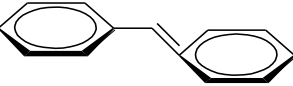
3.3. Tetrakis ve Heksakis Azolyum Tuzlarının Heck Tepkimesindeki Katalitik Aktivitesi

Sentezlenen tetrakis ve heksakis azolyum tuzlarının Heck tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Küçük Schlenk tüpüne stiren (1.5 mmol), aril bromür (1.0 mmol), Pd(OAc)₂ (% 2 mol), tuzu **1** (% 0.5 mol) veya azolyum tuzu **2** (% 0.35 mol), KOH (2.0 mmol) ve su (3 mL) hava ortamında eklendi. 80 °C de 4 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu, etilasetat ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve vakumda deriştirildi. Ürün silika jel üzerinde etil asetat / heksan (1:5) çözgeninde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ve GC-MS ile yapıldı.



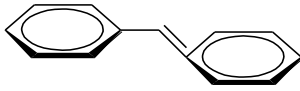
Çizelge 3.32. Tetrakis(azolyum) tuzları katalizörlüğünde Heck tepkimesi

Deney No	LHX	R	Ürün	Verim(%)
1	1a	COCH ₃		85
2	1b	COCH ₃		87
3	1c	COCH ₃		91
4	1d	COCH ₃		93
5	1e	COCH ₃		89
6	1f	COCH ₃		95
7	1g	COCH ₃		92

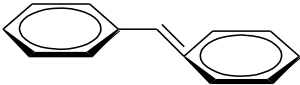
8	1h	COCH ₃		93
9	1i	COCH ₃		88
10	1i	COCH ₃		90
11	1j	COCH ₃		83
12	1k	COCH ₃		81
13	1l	COCH ₃		84
14	1a	CHO		73
15	1b	CHO		75
16	1c	CHO		78
17	1d	CHO		79
18	1e	CHO		77
19	1f	CHO		79
20	1g	CHO		78
21	1h	CHO		80
22	1i	CHO		72
23	1i	CHO		74
24	1j	CHO		71
25	1k	CHO		73
26	1l	CHO		70
27	1a	H		84
28	1b	H		86
29	1c	H		86
30	1d	H		85
31	1e	H		84
32	1f	H		83
33	1g	H		84
34	1h	H		82
35	1i	H		81
36	1i	H		80
37	1j	H		83
38	1k	H		81
39	1l	H		84

Çizelge 3.32’de tetrakis(azolyum) tuzlarının Heck tepkimesindeki katalitik aktiviteleri gösterilmiştir. Çözgen olarak toksik olmayan suyun kullanılması, tepkime süresinin kısalığı ve tepkime sonrasındaki verimlerin yüksek olması tetrakis(azolyum) tuzlarının aktif katalizörler olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.33. İmidazolin çekirdeği içeren heksakis(azolyum) tuzları katalizörlüğünde Heck tepkimesi

Deney No	LHX	R	Ürün	Verim(%)
1	2a	COCH ₃		88
2	2b	COCH ₃		90
3	2c	COCH ₃		87
4	2d	COCH ₃		85
5	2e	COCH ₃		89
6	2a	CHO		80
7	2b	CHO		78
8	2c	CHO		77
9	2d	CHO		75
10	2e	CHO		74
11	2a	H		95
12	2b	H		93
13	2c	H		94
14	2d	H		90
15	2e	H		95

Çizelge 3.34. Benimidazolçekirdeği içeren heksakis(azolyum) tuzları katalizörlüğünde Heck tepkimesi

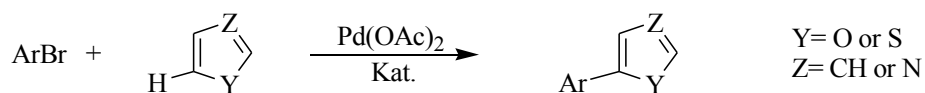
Deney No	LHX	R	Ürün	Verim(%)
1	2f	COCH ₃		90
2	2g	COCH ₃		88
3	2h	COCH ₃		96
4	2i	COCH ₃		90
5	2i	COCH ₃		93
6	2j	COCH ₃		90
7	2k	COCH ₃		93
8	2l	COCH ₃		88
9	2m	COCH ₃		86
10	2n	COCH ₃		87
11	2f	CHO		85
12	2g	CHO		84
13	2h	CHO		88
14	2i	CHO		80
15	2i	CHO		91
16	2j	CHO		80
17	2k	CHO		84
18	2l	CHO		79
19	2m	CHO		77
20	2n	CHO		79
21	2f	H		98
22	2g	H		95
23	2h	H		97
24	2i	H		95
25	2i	H		95
26	2j	H		96
27	2k	H		94

28	2l	H		95
29	2m	H		93
30	2n	H		92

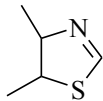
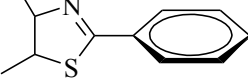
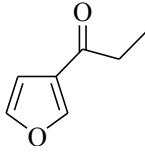
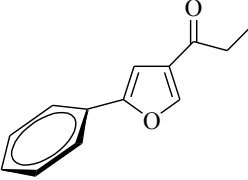
Tetrakis ve heksakis azolyum tuzlarının Heck tepkimesindeki aktivitelerinin gösterildiği çizelgelere bakıldığında heksakis azolyum tuzlarının tetrakis azolyum tuzlarına göre daha aktif olduğu görülmüştür.

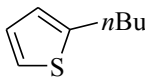
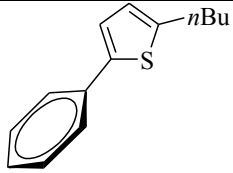
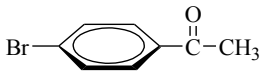
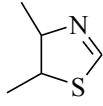
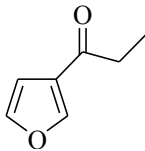
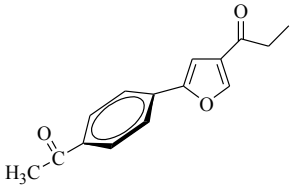
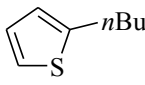
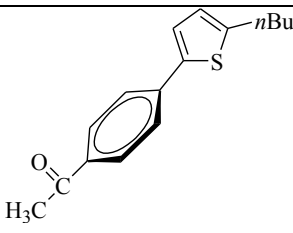
3.4. Pd/azolyum Katalizörlüğünde Heteroaromatik Türlerin Arilasyonu

Sentezlenen tetrakis ve heksakis azolyum tuzlarının heteroaromatik türlerin arilasyonundaki katalitik aktiviteleri incelendi. Kuru Schlenk tüpüne furan türevi (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (2 mmol), Pd(OAc)₂ (mmol), katalizör (mmol), DMAc (3 ml) eklenerek 140 °C,'de 1 saat ısıtıldı. Çözgen vakumda uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan katı silika jel üzerinden dietileter/pentan çözgen sisteminde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ile ve miktar tayini GC-MS ile yapıldı.

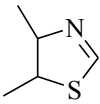
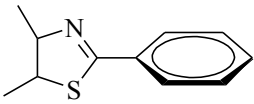
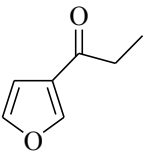
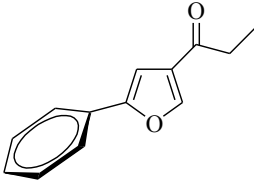
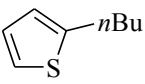
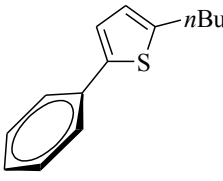
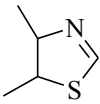
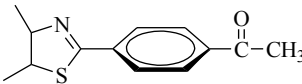
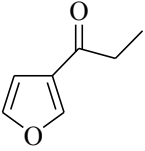
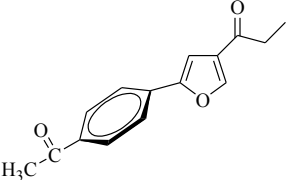
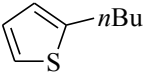


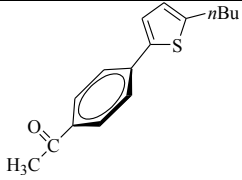
Çizelge 3.35. Pd/azolyum katalizörlüğünde heteroarillerin arilasyon tepkimesi

Deney No	Kat.	ArBr	Substrat	Ürün	Verim (%)
1	1c				88
2	1f				91
3	1g				89
4	1j				80
5	1l				82
6	1c				98
7	1f				99
8	1g				97
9	1j				95
10	1l				96
11	1c				95

12	1f				97
13	1g				94
14	1j				90
15	1l				92
16	1c				96
17	1f				98
18	1g				94
19	1j				92
20	1l				93
21	1c				90
22	1f				92
23	1g				93
24	1j				88
25	1l				85
26	1c				98
27	1f				97
28	1g				98
29	1j				90
30	1l				91

Çizelge 3.36. Pd/azolyum katalizörlüğünde heteroarillerin arilasyon tepkimesi

Deney No	Kat.	ArBr	Substrat	Ürün	Verim (%)
1	2a				90
2	2b				88
3	2f				93
4	2h				96
5	2i				95
6	2a				97
7	2b				98
8	2f				96
9	2h				99
10	2i				95
11	2a				96
12	2b				93
13	2f				94
14	2h				93
15	2i				90
16	2a				94
17	2b				98
18	2f				96
19	2h				93
20	2i				95
21	2a				92
22	2b				94
23	2f				97
24	2h				90
25	2i				92
26	2a				96
27	2b				95
28	2f				98
29	2h				97

30	2i				99
----	----	--	--	--	----

Çizelge 3.37 ve 3.38’de heteroarillerin bromasetofenon ve brom benzen ile tepkimeleri gösterilmiştir. Tepkime süresi bir saat olarak belirlenmiş ve yüksek verimler elde edilmiştir. Kullanılan tetrakis ve heksakis azolyum tuzlarının aktif katalizörler olduğu görülmüştür.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

1991’de Arduengo’nun ilk kararlı *N*-heterosiklik karbeni sentezlemesi bu ligantların organometalik kimyadaki etkin araştırma alanının başlangıcı olmuştur. *N*-heterosiklik karbenler ayrıcalıklı özelliklerinden dolayı homojen kataliz, organometalik ve anorganik kimyada kullanılan en önemli ligantlardan biridir. *N*-heterosiklik karbenlerin daha iyi kimyasal davranış sergilemeleri, kolay sentezlenebilir olmaları, yeşil kimyası, toksik olmamaları ve fosfinlere alternatif olarak kullanılmaları bu özelliklerin bazılarıdır.

Mono ve bidentat *N*-heterosiklik karben ligantlarının literatürde yaygın bir kullanım alanı bulunurken polidentat ligantlar çok fazla bilinmemektedir. Artan kelat etkileri dolayısıyla metal iyonlarına çok güçlü bağlanmaları, sterik hacimlerinin, metal merkezinde kontrollü reaktivite için ayarlanabilmesi, nadir elektronik ve geometrik yapılarıyla reaktif ara ürünleri kararlı kılmada kullanılabilmesi gibi özellikleri dolayısıyla polidentat karbenler kataliz ve organometalik kimyada büyük bir ilgi alanı oluşturmaktadır. Ayrıca bu karben ligandlarının ve geçiş metal komplekslerinin hidrojen transfer, alken oksidasyonu, hidrosilasyon, C-C eşleşmeleri ve hidroformilasyon gibi birçok katalitik reaksiyonda yüksek aktivite göstermesi de bu ligantlara olan ilgiyi arttırmaktadır.

Ayrıca polidentat ligantların küçük molekül aktivasyonundaki önemi ve katalitik reaksiyonlarda istenmeyen yan ve bozunma ürünlerini engellemesi de katalizde kullanımını arttıran en büyük avantajlardan biridir.

Bu çalışmada benzimidazol ve imidazolin çekirdeği içeren tetrakis azolyum tuzları (**1a-l**) ve heksakis azolyum tuzları (**2a-n**) sentezlenerek yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

Sonuç olarak:

- Hazırlanan tetrakis ve heksakis azolyum tuzları Suzuki tepkimesinde,
- Hazırlanan tetrakis ve heksakis azolyum tuzları Heck tepkimesinde,
- Karben öncülleri Pd(OAc)₂ ile *N*-arilasyon tepkimesinde,
- Karben öncülleri [RuCl₂(*p*-simen)]₂*N*-alkilasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı.

Sentezlenen bu karben öncüllerinin bu tepkimelerde aktif katalizörler olduğu gözlemlendi.

Ayrıca;

- Sentezlenen karben öncüllerinin farklı metal komplekslerinin sentezi çalışılacaktır.
- Bu karben öncüllerinin farklı katalitik reaksiyonlardaki aktiviteleri incelenecektir.
- Bazı karben öncüllerinin yapılmayan arilasyon tepkimeleri çalışılacaktır.

KAYNAKLAR:

- [1] C. S. Vogel, *High- and Low-Valent tris-N-Heterocyclic Carbene Iron Complexes*, Springer, Germany, 2011, 1-3.
- [2] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, M. Skanawy-Grigorjewa, *Über die hydrazin-carbylamin-komplexe des platins*, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 148 (1925) 37-42.
- [3] Y. A. Wanniarachchi, L. M. Slaughter, [One-step assembly of a chiral palladium bis\(acyclic diaminocarbene\) complex and its unexpected oxidation to a bis\(amidine\) complex](#), *Chem. Commun.*, 31 (2007) 3294-3297.
- [4] 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 ylide preparation*, *Organometallics*, 6 (1987) 28-32.
- [5] T.W. Hanks, P.W. Jennings, *Platinacyclobutanes on the route to cyclopropanation*, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5023-5025.
- [6] J. Chatt, L.A. Duncanson, *Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes*, *J. Chem. Soc.* (1953), 2939-2947.
- [7] S. Díez-Gonzalez, *N-Heterocyclic Carbenes From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*, Royal Society of Chemistry 2011, Spain, 1.
- [8] E.O. Fischer, A. Maasböl, *On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 580-581.
- [9] R.W. Wanzlick, R.J. Schoenberr, *Direct synthesis of a mercury salt carbene complex*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 141-142
- [10] K. Öfele, *1,3-Dimethyl-4-imidazolinylyden-(2)-pentacarbonylchromein neuerübergangsmetall-carben-complex*, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) 42-43.
- [11] 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.*, (1971) 400-401.
- [12] A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M. Kline, *A stable crystalline carbene*, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 361-363.
- [13] C. S. J. Cazin, *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*, Springer, United Kingdom, 2011, 3.
- [14] S. Díez-Gonzalez, *N-Heterocyclic Carbenes From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*, Royal Society of Chemistry 2011, Spain, 6-8.
- [15] Díez-Gonzalez, *N-Heterocyclic Carbenes From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*, Royal Society of Chemistry 2011, Spain, 8-9.
- [16] S. Demir, Y. Gökçe, N. Kaloğlu, J. Sortais, C. Darcel, İ. Özdemir, *Synthesis of new iron-NHC complexes as catalysts for hydrosilylation reactions*, *Appl. Organometal. Chem.* 27 (2013) 459-464.
- [17] İ. Özdemir, [N. Gürbüz](#), [N. Kaloğlu](#), [Ö. Doğan](#), [M. Kaloğlu](#), [C. Bruneau](#), [H. Doucet](#), *N-Heterocyclic carbene-palladium catalysts for the direct arylation of pyrrole derivatives with aryl chlorides*, *Beilstein J. Org. Chem.*, 9 (2013), 303-312.
- [18] Öznur Doğan, *N-heterosiklik karben katalizli c-h aktivasyonu*, Yüksek Lisans tezi, İnönü üniversitesi, Türkiye, 2008.
- [19] B. H. Patrick, D. M. Palencia, *Room temperature synthesis of glycerol carbonate catalyzed by N-heterocyclic carbenes*, *Tetrahedron Letters* 55 (2014) 133-136.
- [20] H. Türkmen, N. Ceyhan, N. Ü. Karabay Yavasoglu, G. Özdemir, B. Çetinkaya, *Synthesis and antimicrobial activities of hexahydroimidazo[1,5-a]pyridinium*

bromides with varying benzyl substituents, **European Journal of Medicinal Chemistry**, 46 (2011) 2895-2900.

[21] S. Demir, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, H. Arslan, D. VanDerveer, *Synthesis and characterization of bidentate NHC–Pd complexes and their role in amination reactions*, **Polyhedron**, 30 (2011) 95–200.

[22] P. L. Arnold, A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, C. Wilson, *Chelating alkoxy-N-heterocyclic carbene complexes of silver and copper*, **Chem. Commun.**, (2001) 2340–2341.

[23] S. Demir, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, H. Arslan, D. VanDerveer, *Synthesis and characterization of bidentate NHC–Pd complexes and their role in amination reactions*, **Polyhedron** 30 (2011) 195–200.

[24] P. G. Edwards, F. E. Hahn, *Synthesis and coordination chemistry of macrocyclic ligands featuring NHC donor groups*, **Dalton Trans.**, 40 (2011) 10278-10288.

[25] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Stable cyclic carbenes and related species beyond diaminocarbenes*, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 49 (2010) 8810–8849.

[26] A. Rit, T. Pape, F. E. Hahn, *Self-Assembly of molecular cylinders from polycarbene ligands and Ag^I or Au^I*, **J. Am. Chem. Soc.**, 132 (2010) 4572–4573.

[27] H. Nakai, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *A new entry to N-heterocyclic carbene chemistry: synthesis and characterisation of a triscarbene complex of thallium(I)* **Chem. Commun.**, (2003) 24-25.

[28] F. E. Hahn, M. Foth, *Palladium complexes with bridged and unbridged benzimidazolin-2-ylidene ligands*, **J. Organomet. Chem.**, 585 (1999) 241-245.

[29] H. V. R. Dias, W. Jin, *A stable tridentate carbene ligand*, **Tetrahedron Lett.**, 35 (1994) 1365-1366.

[30] H. Nakai, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *A new entry to N-heterocyclic carbene chemistry: synthesis and characterisation of a triscarbene complex of thallium(I)* **Chem. Commun.**, (2003) 24-25.

[31] C. E. Ellul, G. Reed, M. F. Mahon, S. I. Pascu, M. K. Whittlesey, *Tripodal N-heterocyclic carbene complexes of palladium and copper: syntheses, characterization, and catalytic activity*, **Organometallics**, 29 (2010) 4097–4100.

[32] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *Copper complexes of nitrogen-anchored tripodal N-heterocyclic carbene ligands*, **J. Am. Chem. Soc.**, 125 (2003) 12237–12245.

[33] M. R. Reithofer, R. R. Schrock, P. Müller, *Synthesis of [(DPPNCH₂CH₂)₃N]³⁻ Molybdenum Complexes (DPP = 3,5-(2,5-Diisopropylpyrrolyl)₂C₆H₃) and Studies Relevant to Catalytic Reduction of Dinitrogen*, **J. Am. Chem. Soc.**, (2010) 8349-8358.

[34] T. A. Betley, J. C. Peters, *A tetrahedrally coordinated L₃Fe–N_x platform that accommodates terminal nitride (Fe^{IV}≡N) and dinitrogen (Fe^I–N₂–Fe^I) ligands*, **J. Am. Chem. Soc.**, 126 (2004) 6252-6254.

[35] M. P. Hendrich, W. Gunderson, R. K. Behan, M. T. Green, M. P. Mehn, T. A. Betley, C. C. Lu, J. Peters, *On the feasibility of N₂ fixation via a single-site Fe^I/Fe^{IV} cycle: spectroscopic studies of Fe^I(N₂)Fe^I, Fe^{IV}≡N, and related species*, **Proc. Natl. Acad. Sci.** 103 (2006) 17107-17112.

[36] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. C. Köcher, *N-Heterocyclic Carbene*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 36 (1997) 2162-2187

[37] Prof. Dr. W. A. Herrmann, *N-Heterocyclic carbenes: A new concept in organometallic catalysis*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 41 (2002) 1291-1309.

[38] C. S. Vogel, *High- and Low-Valent tris-N-Heterocyclic Carbene Iron Complexes*, Springer, Germany, 2011, 5-8.

- [39] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Palladium-catalyzed Heck reaction of aryl bromides in aqueous media using tris(N-heterocyclic carbene) ligands* **Synlett**, 6 (2007) 889-892.
- [40] N. Oberbeckmann-Winter, P. Braunstein, R. Welter, *Synthesis and catalytic properties of two trinuclear complexes of rhodium and iridium with the N-Heterocyclic tris-carbeneligand TIMEN^{iPr}*, **Organometallics**, 24 (2005) 3158-3162.
- [41] F. E. Hahn, C. Radloff, T. Pape, A. Hepp, *Synthesis of Silver(I) and Gold(I) complexes with cyclic tetra- and hexacarbene ligands*, *Chemistry - A Eur. Journal*, 14 (2008) 10900-10904.
- [42] R. McKie, J. A. Murphy, S. R. Park, M. D. Spicer, S. Zhou, *Homoleptic crown N-heterocyclic carbene complexes*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 6525-6528.
- [43] K. Chellappan, N. J. Singh, I. I. Hwang, J. Woo, L. S. Kim, *Calix[4]imidazolium[2]pyridine as an Anion Receptor*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **117** (2005) 1959-2963.
- [44] [D. Yuan](#), [H. V. Huynh](#), *Syntheses and characterizations of thiolato-functionalized N-heterocyclic carbene Pd(II) complexes with normal and mesoionic binding modes*, **Dalton Trans.**, **40** (2011) 11698-11703.
- [45] [E. K. Bullough](#), [M. A. Little](#), [C. E. Willans](#), *Electrochemical synthesis of a tetradentate copper N-heterocyclic carbene calix[4]arene and its transmetalation to palladium: activity of the palladium complex in Suzuki–Miyaura cross-coupling*, **Organometallics**, 32 (2013) 570-577.
- [46] [N. Gürbüz](#), [S. Demir](#), [İ. Özdemir](#), [B. Cetinkaya](#), [C. Bruneau](#), *New 1,2,4,5-tetrakis-(N-imidazoliummethyl)benzene and 1,2,4,5-tetrakis-(N-benzimidazoliummethyl)benzene salts as N-heterocyclic tetracarbene precursors: synthesis and involvement in ruthenium-catalyzed allylation reactions*, **Tetrahedron**, 66 (2010) 1346-1351.
- [47] [J. Chen](#), [X. Zhang](#), [Q. Feng](#), [M. Luo](#), *Novel hexadentate imidazolium salts in the rhodium-catalyzed addition of arylboronic acids to aldehydes*, **J. Organomet. Chem.** 691 (2006) 470-474.
- [48] [T. Sato](#), [D. Yoshioka](#), [Y. Hirose](#), [S. Oi](#), *Characterization of Rh(I) complexes bearing N-2-nitrobenzenesulfonyl substituted, N-heterocyclic carbenes*, **J. Organomet. Chem.**, 753 (2014) 20-26.
- [49] [E. Mas-Marzá](#), [P. M. Reis](#), [E. Peris](#), [B. Royo](#), *Dioxomolybdenum(VI) complexes containing N-heterocyclic carbenes*, **J. Organomet. Chem.**, 691 (2006) 2708-2712.
- [50] NHC in transition metal catalysis sayfa 94
- [51] O. Dogan, S. Demir, İ. Ozdemir, B. Cetinkaya, *Palladium(II) – NHC complexes containing benzimidazole ligand as a catalyst for C – N bond formation*, **Appl. Organometal. Chem.**, 25 (2011) 163 – 167.
- [52] [S. Demir](#), [İ. Özdemir](#), [B. Çetinkaya](#), [H. Arslan](#), [D. VanDerveer](#), *Synthesis and characterization of bidentate NHC–Pd complexes and their role in amination reactions* **Polyhedron** 30 (2011) 195-200.
- [53] [H. M. J. Wang](#), [I. J. B. Lin](#), *Facile synthesis of silver(I)–carbene complexes. Useful carbene transfer agents* **Organometallics**, 17 (1998) 972–975.
- [54] [S. Hameury](#), [P. de Frémont](#), [P. R. Breuil](#), [H. Olivier-Bourbigou](#), [P. Braunstein](#), *Synthesis and characterization of oxygen-functionalised-NHC silver(I) complexes and NHC transmetalation to nickel(II)*, **Dalton Trans.**, 43 (2014) 4700-4710.
- [55] [D. S. McGuinness](#), [K. J. Cavell](#), [B. F. Yates](#), *Unprecedented C–H bond oxidative addition of the imidazolium cation to Pt⁰: a combined density functional analysis and experimental study* **Chem. Commun.**, (2001) 355-356.

- [56] S. Gründemann, M. Albrecht, A. Kovacevic, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Bis-carbene complexes from oxidative addition of imidazolium C–H bonds to palladium(0)*, **J. Chem. Soc Dalton Trans** (2002) 2163–2167.
- [57] E. Çetinkaya, *Elektronca zengin olefinler*, **Doğa Türk Kimya Derneği**, 12 (1988) 31–43.
- [58] 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.**, (1971) 400–401.
- [59] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Synthesis of novel rhodium-carbene complexes as efficient catalysts for addition of phenylboronic acid to aldehydes*, **J. Mol. Catal. A.**, 215 (2004) 45–48.
- [60] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Novel rhodium 1,3-dialkyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene complexes as catalysts for arylation of aromatic aldehydes*, **J. Organomet. Chem.**, 690 (2005) 5849–5855.
- [61] [B. Yiğit](#), [M. Yiğit](#), [İ. Özdemir](#), [E. Çetinkaya](#), *Synthesis of ruthenium(II) N-heterocyclic carbene complexes and their catalytic activities in transfer hydrogenation of ketones*, **Trans. Met., Chem.**, 37 (2012) 297–302.
- [62] R. Zhong, Y. Wang, Xu-Qing Guo, X. Hou, *Effect of counterions and central cores of tripodal imidazolium saltson palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions*, **Journal of Organometallic Chemistry** 696 (2011) 1703–1707.
- [63] M. Xu, X. Li, Z. Sun, T. Tu, *Suzuki–Miyaura cross-coupling of bulky anthracenylcarboxylates by using pincer nickel N-heterocycliccarbene complexes: an efficient protocol to accessfluorescent anthracene derivatives*, **Chem. Commun.**, 49 (2013) 11539–11541.
- [64] A. Slamani, S. Demir, İ. Özdemir, *Use of benzimidazolium salts for in situ generation of palladium catalysts in Heck reactions in water*, **Catalysis Communications** 29 (2012) 141–144.
- [65] S. Demir, R. Zengin, I. Ozdemir, *Potential N-Heterocyclic carbene precursorsin the Palladium-catalyzed Heck reaction*, **Heteroatom Chem.**, 24 (2013) 77–83.
- [66] S. Demir, I. Özdemir, B. Çetinkaya, *Synthesis and catalytic activity of novel xylyl-linked benzimidazolium salts*, **App. Organomet. Chem.**, 23 (2009) 520–523.
- [67] [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 (1999) 348–352.
- [68] [M. Domínguez](#), [S. Álvarez](#), [R. Álvarez](#), [Á. R. de Lera](#), *Stereocontrolled synthesis of (S)-9-cis-4-oxo-13,14-dihydroretinoic acid*, **Tetrahedron**, 68 (2012) 1756–1761.
- [69] Z. Jin, X. Gu a, L. Qiu, G. Wu, H. Song, J. Fang, *Air-stable CpPd(NHC)Cl (NHC ¼ N-heterocyclic carbene) complexes as highlyactive precatalysts for KumadaeTamaoeCorriu coupling of aryl and heteroaryl chloride*, **J. of Organomet. Chem.** 696 (2011) 859–863.
- [70] F. Shibahara, E. Yamaguchi, A. Kitagawa, A. Imai, T. Murai, *Synthesis of 1,3-diarylated imidazo[1,5-a]pyridines with a combinatorialapproach: metal-catalyzed cross-coupling reactions of 1-halo-3-arylimidazo-[1,5-a]pyridines with arylmetal reagents*, **Tetrahedron**, 65 (2009) 5062–5073.
- [71] [S. Meyer](#), [C. Manuela Orben](#), [S. Demeshko](#), [S. Dechert](#), [F. Meyer](#), *Synthesis and Characterization of Di- and Tetracarbene Iron(II) Complexes with Chelating N-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Application in Aryl Grignard–Alkyl Halide Cross-Coupling* **Organometallics**, 30 (2011) 6692–6702.

- [72] R. A. Batey, M. Shen, A. J. Lough, [*Carbamoyl-substituted N-Heterocyclic carbene complexes of palladium\(II\): Application to Sonogashira cross-coupling reactions*](#), **Org. Lett.**, 4 (2002) 1411-1414.
- [73] N. Hadei, E. Assen, B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *The first Negishi cross-coupling reaction of two alkyl centers utilizing a Pd-N-Heterocyclic Carbene (NHC) catalyst* **Org. Lett.**, 7 (2005) 3805-3807.
- [74] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Cross-coupling of organosilanes with organic halides mediated by a palladium catalyst and tris(diethylamino)sulfonium difluorotrimethylsilicate*, **J. Org. Chem.**, 53 (1988) 918-920.
- [75] [H. M. Lee](#), [S. P. Nolan](#), *Efficient cross-coupling reactions of aryl chlorides and bromides with phenyl- or vinyltrimethoxysilane mediated by a palladium/imidazolium chloride system* **Org. Lett.**, 14 (2000) 2053-2055.
- [76] Z. Gu, L. Shao, J. Lu, NHC-Pd(II) (NHC=N-heterocyclic carbene) complex catalyzed Hiyama reaction of aryl chlorides with aryltrimethoxysilanes, **J. of Organomet. Chem.** 700 (2012) 132-134.
- [77] S. L. Buchwald, C. Mauger, G. Mignani and U. Scholz, *Industrial-scale Palladium-catalyzed coupling of aryl halides and amines –A personal account*, **Adv. Synth. Cat.**, 348 (2006) 23-39.
- [78] J. F. Hartwig, *Evolution of a fourth generation catalyst for the amination and thioetherification of aryl halides*, **Acc. Chem. Res.**, 41 (2008) 1534-1544.
- [79] M. S. Viciu, R. F. Germaneau, O. Navarro-Fernandez, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Activation and reactivity of (NHC)Pd(allyl)Cl (NHC = N-Heterocyclic Carbene) complexes in cross-coupling reactions* **Organometallics**, 21 (2002) 5470-5472.
- [80] S. Demir, İ. Özdemir, B. Cetinkaya, H. Arslan, D. VanDerveer, *Synthesis and characterization of bidentate NHC-Pd complexes and their role in amination reactions*, **Polyhedron**, 30 (2011) 195-200.
- [81] Ö. Doğan, S. Demir, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, *Palladium(II) —NHC complexes containing benzimidazole ligand as a catalyst for C —N bond formation*, **Appl. Organometal. Chem.** 25 (2011) 163-167.
- [82] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, P. H. Dixneuf, *Synthesis and catalytic properties of N-functionalized carbene complexes of rhodium(I) and ruthenium(II)*, **J. Organomet. Chem.**, 534 (1997) 153-158.
- [83] A. Sinha, P. Daw, S.M. W. Rahaman, B. Saha, J. K. Bera, *RuIIeN-heterocyclic carbene (NHC) complex from metalemetal singly bondeddiruthenium(I) precursor: Synthesis, structure and catalytic evaluation*, **J. of Organomet. Chem.** 696 (2011) 1248-1257.
- [84] C. Tubaro, A. Biffis, R. Gava, E. Scattolin, A. Volpe, M. Basato, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Perez, *Polynuclear copper(I) complexes with chelating bis- and tris-n-heterocyclic carbene ligands: catalytic activity in nitrene and carbene transfer reactions*, **Euro. J. of Org. Chem.**, 2012, 1367-1372.
- [85] H. Küçükbay, B. Çetinkaya, S. Guesmi, *New carbene(ruthenium) aren complexes: preparation and uses in catalytic synthesis of furans*, **Organometallics**, 15 (1996) 2434-2439.
- [86] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, C. Bruneau, *Ruthenium-carbene catalysts for the synthesis of 2,3-dimethylfuran*, **J. Mol. Catal. A-Chem** 118 (1997) L1-L4.
- [87] B. Marciniec, (ed.), *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Elsevier, Oxford, 1992.

- [88] I. E. Marko, S. Sterin, O. Buisine, G. Berthon, G. Michaud, B. Tinant and J.-P. Declercq, *Highly active and selective platinum(0)-carbene complexes. efficient, catalytic hydrosilylation of functionalised olefins*, **Adv. Synth. Catal.**, 346 (2004) 1429–1434.
- [89] J. W. Sprengers, M. J. Mars, M. A. Duin, K.J. Cavell, C. J. Elsevier, *Selective hydrosilylation of styrene using an in situ formed platinum(1,3-dimesityl-dihydroimidazol-2-ylidene) catalyst*, **J. Organomet. Chem.**, 679 (2003) 149–152.
- [90] S. Demir, Y. Gökçe, N. Kaloğlu, J. Sortais, C. Darcel, İ. Özdemir, *Synthesis of new iron–NHC complexes as catalysts for hydrosilylation reactions*, **Appl. Organometal. Chem.** 27 (2013) 459–464.
- [90] J. J. Hu, F. Li and T. S. A. Hor, *Novel $pt(II)$ mono- and biscarbene complexes: synthesis, structural characterization and application in hydrosilylation catalysis*, **Organometallics**, 28 (2009) 1212–1220.
- [91] E. Mas-Marza, M. Poyatos, M. Sanau, E. Peris, *Carbene complexes of rhodium and iridium from tripodal N-Heterocyclic carbene ligands: Synthesis and catalytic properties*, **Inorganic Chem.**, 43 (2004) 2213–2219.
- [92] C. S. J. Cazin, *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*, Springer, United Kingdom, 2011, 63.
- [93] Trnka TM, Grubbs RH (2001) *Acc Chem Res* 34:18–29
- [94] RH Grubbs, *Handbook of metathesis*, Wiley, Weinheim, 2003.
- [95] JL Herisson, Y Chauvin, *Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques*, **Macromol Chem.**, 141 (1971) 161–176.
- [96] M. Scholl, S Ding, CW Lee, RH. Grubbs, *Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands*, **Org Lett** 1(1999) 953–956.
- [97] A. Furstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, CW Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, *Comparative Investigation of Ruthenium-Based Metathesis Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands*, **Chem. Eur. J.**, 7(2001) 3236–3253.
- [98] K. Weigl, K. Kohler, S. Dechert, F. Meyer, *Synthesis and structure of n-heterocyclic carbene complexes with tethered olefinic groups: application of the ruthenium catalyst in olefin metathesis*, **Organometallics** 24(2005) 4049–4056.
- [99] F. Grisi, A. Mariconda, C. Costabile, V. Bertolasi, P. Longo, *Influence of syn and anti Configurations of NHC Backbone on Ru-Catalyzed Olefin Metathesis*, **Organometallics** 28 (2009) 4988–4995.
- [100] C. Slugovc, *The ring opening metathesis polymerisation toolbox*, **Macromol. Rapid Commun.** 25 (2004) 1283–1297.
- [101] FCCourchay, JC. Sworen, KB. Wagener, *Metathesis activity and stability of new generation ruthenium polymerization catalysts*, **Macromolecules** 36(2003) 8231–8239.
- [102] MS Sanford, JA Love, RH Grubbs, *Mechanism and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts*, **J Am. Chem. Soc.** 123(2001) 6543–6554.
- [103] JA. Love, JP Morgan, TM Trnka, RH Grubbs, *A practical and highly active ruthenium-based catalyst that effects the cross metathesis of acrylonitrile*, **Angew. Chem.** 114 (2002) 4207–4209.
- [104] C. Slugovc, S Demel, F Stelzer, [Ring opening metathesis polymerisation in donor solvents](#), **Chem. Commun.**, (2002) 2572–2573.

- [105] SJ Connon, S Blechert, *Recent developments in olefin cross-metathesis*, **Angew Chem. Int. Ed.** 42 (2003) 1900–1923.
- [106] D. Alberico, ME Scott, M Lautens, *Aryl–Aryl bond formation by transition-metal-catalyzed direct arylation*, **Chem. Rev.** 107(2007) 174–238.
- [107] I Özdemir, S Demir, B Çetinkaya, C Gurlaouen, F Maseras, C Bruneau, PH Dixneuf, *direct arylation of arene C–H bonds by cooperative action of N-heterocyclic carbene–ruthenium(II) catalyst and carbonate via proton abstraction mechanism*, **J. Am. Chem. Soc.** 130 (2008) 1156–1157.
- [108] I Özdemir, S Demir, N Gürbüz, B Çetinkaya, L Toupet, C Bruneau, PH Dixneuf, *synthesis, characterization and catalytic activity of new N-heterocyclic bis(carbene)ruthenium complexes*, **Eur. J. Inorg. Chem.** (2009) 1942–1949.
- [109] Ö Doğan, N Gürbüz, I Özdemir, B Çetinkaya, *New functionalized N-heterocyclic carbene ligands for arylation of benzaldehydes*, **J. Heterocyclic Chem.**, 46 (2009) 186–190.
- [110] MM Joullie, S Berritt, EM Forbeck, *Synthetic Studies of heterocyclic natural products*, **Curr. Opin Drug Discovery** 11 (2008) 829–852.
- [111] BB Touré, BS Lane, D Sames, *Catalytic C–H Arylation of SEM-Protected Azoles with Palladium Complexes of NHCs and Phosphines*, **Org. Lett.** 8 (2006) 1979–1982.
- [112] NR Deprez, D Kalyani, A Krause, MS Sanford, *Room temperature palladium-catalyzed 2-arylation of indoles*, **J. Am. Chem. Soc.** 128 (2006) 4972–4973.
- [113] S. Demir, I. Özdemir, H. Arslan, D. VanDerveer, *Butylene linked palladium N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis and catalytic properties*, **Organomet. Chem.** 696 (2011) 2589–2593.
- [114] D.D. Perrin, W.F.F. Armerago, D.R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, **Pergamon Press Ltd**, Sec. Ed. (1980).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Öznur DOĞAN

Doğum Yeri ve Tarihi:Hozat-1982

Adres: İnönü Üniversitesi Petrol Analiz Laboratuvarı

E-posta: oznrdogan@gmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü

Yüksek Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Mesleki Deneyim Ve Ödüller: Petrol Analiz Laboratuvarı (2009-)

Yayın Listesi:

1. [Ruthenium N-heterocyclic-carbene catalyzed diarylation of arene C - H bond](#), Yasar S, Dogan O, Ozdemir I, Gurbuz N., Çetinkaya B., *Appl. Organometal. Chem*22 (2008) 314-318.
2. [Palladium N-heterocyclic-carbene-catalyzed ortho-arylation of benzaldehyde derivatives](#), Dogan O, Gurbuz N, Ozdemir I, Çetinkaya B. *Heteroatom Chem.*, 19 (2008) 569-574 .
3. [New Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands for Arylation of Benzaldehydes](#)
Dogan O, Gurbuz N, Ozdemir I, Çetinkaya B. *Journal Of Heterocyclic chem.* 46 (2009)186-190.
- 4.[Synthesis, characterization and catalytic activity of novel N-heterocyclic carbene-palladium complexes](#)Dogan O, Gurbuz N, Ozdemir I,Çetinkaya B. *Dalton Trans.* 35(2009)7087-7093.
- 5.Synthesis and antimicrobial activity of Ag(I)-N-heterocyclic carbene complexes derived from benzimidazol-2-ylidene İlknur Özdemir, Nevin Gürbüz, Öznur Doğan, Selami Günal, İsmail Özdemir, *Appl. Organometal. Chem*758-762 (24) 2010.
6. Palladium(II)–NHC complexes containing benzimidazole ligand as a catalyst for C–N bond formation. Oznur Dogan^a, Serpil Demir^a, İsmail Ozdemir^{a*}and Bekir Cetinkaya^b *Appl. Organometal. Chem.* (2010).
7. Synthesis and antimicrobial activity of novel gold (I) N-heterocyclic carbene complexes, Öznur Doğan, Nazan Kaloğlu, serpil Demir, İlknur Özdemir, Selami Günal, İsmail Özdemir, *Monatshefte für Chemie/ Chemical Monthly*, 2013.

8. *N*-Heterocyclic carbene–palladium catalysts for the direct arylation of pyrrole derivatives with aryl chlorides, Ismail Özdemir, Nevin Gürbüz, Nazan Kaloğlu, Öznur Doğan, Murat Kaloğlu, Christian Bruneau, Henri Doucet, ***Beilstein J. Org. Chem.*** 9 (2013) 303–312.