

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SÜBSTİTÜYE BENZİL GRUBU İÇEREN KARBEN ÖNCÜLLERİNİN
SENTEZİ**

Gülin BAYAM

KİMYA ANABİLİM DALI

2015

T.C.
ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

**SÜBSTİTÜYE BENZİL GRUBU İÇEREN KARBEN ÖNCÜLLERİNİN
SENTEZİ**

Gülin BAYAM

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Bu tez 01/07/2015 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile
kabul edilmiştir.

.....

Doç. Dr. Murat YİĞİT

BAŞKAN (DANIŞMAN)

.....

Prof. Dr. Yetkin GÖK

ÜYE

.....

Doç. Dr. Beyhan YİĞİT

ÜYE

Doç. Dr. Ramazan GÜRBÜZ

Enstitü Müdürü

**Bu çalışma Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon
Birimi tarafından desteklenmiştir.**

Proje No: FEFYL 2010-0001

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirislerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak
gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SÜBSTİTÜYE BENZİL GRUBU İÇEREN KARBEN ÖNCÜLLERİNİN SENTEZİ

Gülin BAYAM

Adıyaman Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Murat YİĞİT

Yıl: 2015, Sayfa Sayısı: xi + 65

Jüri : Doç. Dr. Murat YİĞİT

: Prof. Dr. Yetkin GÖK

: Doç. Dr. Beyhan YİĞİT

Bu çalışmada, 1,2-diaminlerin aromatik aldehitler ile etkileştirilmesiyle elde edilen diiminler metanol içerisinde oda sıcaklığında sodyum borhidrür ile indirgenerek sekonder diaminlere dönüştürüldü. Sekonder diaminlerin amonyum klorür varlığında trietil ortoformat ile etkileştirilmesi sonucu perhidrobenzimidazolyum (**3a-e**) ve imidazolinyum (**3f-l**) tuzları sentezlendi. Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR gibi spektroskopik teknikler ve element analizi ile belirlendi. Hazırlanan tuzlar stiren ile aril bromürlerin Heck eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldı ve yüksek verimlerle stilben ve sübstitüye stilben bileşikleri hazırlandı.

Anahtar Kelimeler: N-Heterosiklik karben, karben kompleksleri, imidazolinyum tuzu, kataliz, Heck reaksiyonu

ABSTRACT

MSc THESIS

SYNTHESIS of CARBENE PRECURSORS CONTAINING SUBSTITUTED BENZYL GROUP

Gülin BAYAM

Adiyaman University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Murat YİĞİT

Year: 2015, Number of Pages: xi + 65

Jury: Assoc. Prof. Dr. Murat YİĞİT

: Prof. Dr. Yetkin GÖK

: Assoc. Prof. Dr. Beyhan YİĞİT

In this study, diamines which were prepared from aromatic aldehydes and 1,2-diamines reduced with sodium borohydrate to secondary diamines in methanol at room temperature. Perhydrobenzimidazolium (**3a-e**) and imidazolinium (**3f-l**) salts were synthesized by the reaction of secondary diamines with triethyl orthoformate in the presence of ammonium chloride. The structure of all compounds synthesized were determined by using spectroscopic techniques such as ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR and elemental analyses. These salts were used as catalyst in Heck coupling reactions between styrene with aryl bromides and stilbene derivatives were obtained in high yields.

Key Words: N-Heterocyclic carbene, carbene complexes, imidazolinium salt, catalysis, Heck reaction

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgisi ile aydınlandığım danışman hocam sayın Doç. Dr. Murat YİĞİT'e ve hiçbir zaman desteğini, hoşgörü ve anlayışını esirgemeyen hocam Doç. Dr. Beyhan YİĞİT'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarımın bir kısmını yapabilmek için laboratuvarlarını kullandığım İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyeleri Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR ve Prof. Dr. Turgay SEÇKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemde en büyük emeğe sahip, her konuda desteklerini esirgemeyen ve arkamda duran aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı, FEFYL 2010-0001 nolu proje ile destekleyen Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Gülin BAYAM

Adıyaman, 2015

İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ŞEMALAR DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ ve KURAMSAL TEMELLER	1
1.1. N-Heterosiklik Karbenler	2
1.2. N-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi	2
1.2.1. Prekarbenik atom biriminin bağlanmasıyla halkalaşma	3
1.2.1.1. Prekarbenik birim olarak trialkil ortoformat	3
1.2.1.2. Kondenzasyon-indirgeme yöntemi	4
1.2.1.3. Bisasilasyon-indirgenme yöntemi	5
1.2.1.4. Açılasyon-Alkilasyon/indirgeme yöntemi	6
1.2.1.5. Diaminleri kullanarak imidazolinyum tuzlarının sentezi	6
1.2.1.6. Biselektrofilik molekül üzerindeki reaksiyon	7
1.2.1.7. İmidazolyum tuzları	8
1.2.2. Omurganın takılmasıyla halka kapama	8
1.2.2.1. Bisalkilasyon yoluyla siklizasyon	9
1.2.2.2. Aminasyon reaksiyonu ile siklizasyon	10
1.2.2.3. Alkilasyon-Açılasyon yoluyla siklizasyon	10
1.2.2.4. Bir inorganik omurganın takılması	10
1.2.2.5. Bir iminin kuaternerleşmesiyle siklizasyon	11
1.2.2.6. N,P-Disübstitüye fosfaformamidinat'tan başlayarak siklizasyon	11
1.2.2.7. Tiyoformamidten başlayarak siklizasyon	12
1.2.3. Amino biriminin takılması	13
1.3. Pd-NHC Katalizörlerinin Çapraz Eşleşme Reaksiyonlarında Uygulamaları ..	13
1.3.1. C-C Bağ oluşum reaksiyonları	14

1.3.1.1. Kumada-Tamao-Corriu (KTC) reaksiyonu	15
1.3.1.2. Negishi reaksiyonu	16
1.3.1.3. Stille reaksiyonu	17
1.3.1.4. Suzuki-Miyaura reaksiyonu	18
1.3.1.5. Sonogashira reaksiyonu	19
1.3.1.6. Buchwald-Hartwig aminasyonu ve C-N eşleşme reaksiyonları	20
1.3.1.7. Heck reaksiyonu	21
1.4. Çalışmanın Amacı	22
2. MATERYAL ve YÖNTEM	24
2.1. Schiff Bazlarının Sentezi (1)	25
2.2. Aminlerin Sentezi (2)	25
2.3. Perhidrobenzimidazolyum ve İmidazolinyum Tuzlarının Sentezi (3)	25
2.3.1. 1,3-Bis(4-tert-bütilbenzil)perhidrobenzimidazolyum klorür (3a)	25
2.3.2. 1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolyum klorür (3b)	26
2.3.3. 1,3-Bis(3-metoksi-4-etoksibenzil)perhidrobenzimidazolyum klorür (3c) ..	27
2.3.4. 1,3-Bis(2,5-dimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolyum klorür (3d)	28
2.3.5. 1,3-Bis(2,4,6-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolyum klorür (3e)	29
2.3.6. 1,3-Bis(4-tert-bütilbenzil)-4-metilimidazolinyum klorür (3f)	29
2.3.7. 1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil)-4-metilimidazolinyum klorür (3g)	30
2.3.8. 1,3-Bis(4-metilbenzil)-4-metilimidazolinyum klorür (3h)	31
2.3.9. 1,3-Bis(4-etilbenzil)-4-metilimidazolinyum klorür (3i)	32
2.3.10. 1,3-Bis(4-izopropilbenzil)-4-metilimidazolinyum klorür (3j)	32
2.3.11. 1,3-Bis(2,4-dimetilbenzil)-4-metilimidazolinyum klorür (3k)	33
2.3.12. 1,3-Bis(4-fenilbenzil)-4-metilimidazolinyum klorür (3l)	34
2.4. Heck Eşleşme Tepkimesi	35
3. SONUÇ VE TARTIŞMA	36
3.1. Katalitik Çalışmalar	51
3.1.1. Heck reaksiyonu	51
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. 3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	39
Şekil 3.2. 3b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	40
Şekil 3.3. 3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	41
Şekil 3.4. 3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	42
Şekil 3.5. 3e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	43
Şekil 3.6. 3f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	44
Şekil 3.7. 3g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	45
Şekil 3.8. 3h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	46
Şekil 3.9. 3i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	47
Şekil 3.10. 3j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	48
Şekil 3.11. 3k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	49
Şekil 3.12. 3l Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	50

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1. Sekonder diaminlerin genel sentezi	4
Şema 1.2. Beş, altı ve yedi üyeli NHC öncüllerinin sentezi	9
Şema 1.3. Palladyum katalizli eşleşme reaksiyonları	14
Şema 1.4. Palladyum katalizli eşleşme reaksiyonlarının genel mekanizması	15
Şema 3.1. İmidazolinyum tuzlarının sentezi	37

TABLÖLAR DİZİNİ

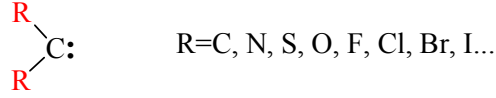
Tablo 3.1. Stiren ile aril bromürlerin Pd(OAc) ₂ /3a-e katalizli Heck reaksiyonu ...	51
Tablo 3.2. Stiren ile aril bromürlerin Pd(OAc) ₂ /3f-l katalizli Heck reaksiyonu	53

SİMGELER VE KISALTMALAR

NHC	: N-Heterosiklik karben
Ph	: Fenil
Ar	: Aril
Me	: Metil
Et	: Etil
OMe	: Metoksi
Mes	: Mesitil
Ad	: Adamantil
Bu	: Bütil
Pr	: Propil
Hal	: Halojenür
IMes.HCl	: 1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolyum klorür
IPr.HCl	: 1,3-Bis(2,6-diizopropilfenil)imidazolyum klorür
e.n.	: Erime noktası
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
THF	: Tetrahidrofuran
EtOH	: Etil Alkol
DMF	: Dimetilformamit
TMS	: Tetrametilsilan
<i>o</i> -	: Orto
<i>m</i> -	: Meta
<i>p</i> -	: Para
<i>tert</i> -	: tersiyer
FT-IR	: Infrared Spektroskopisi
GC	: Gaz kromatografisi
TLC	: İnce tabaka kromatografisi

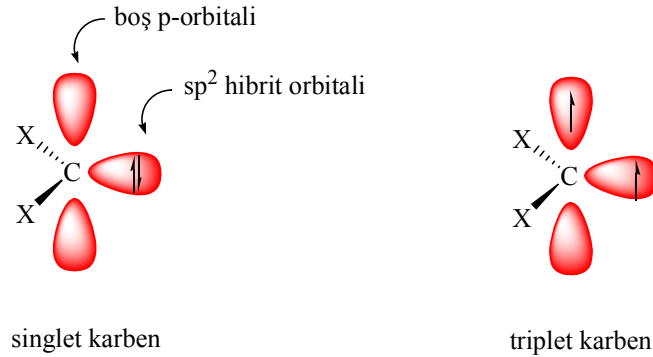
1. GİRİŞ ve KURAMSAL TEMELLER

Karbenler (1), dış yörüngesinde altı elektron içeren ve üzerinde bağ yapmamış bir elektron çifti bulunduran nötral karbon türleridir. Dış yörüngesindeki elektron eksikliğinden dolayı karbenler kısa ömürlüdür ve aşırı reaktivite gösterirler.



Karben (1)

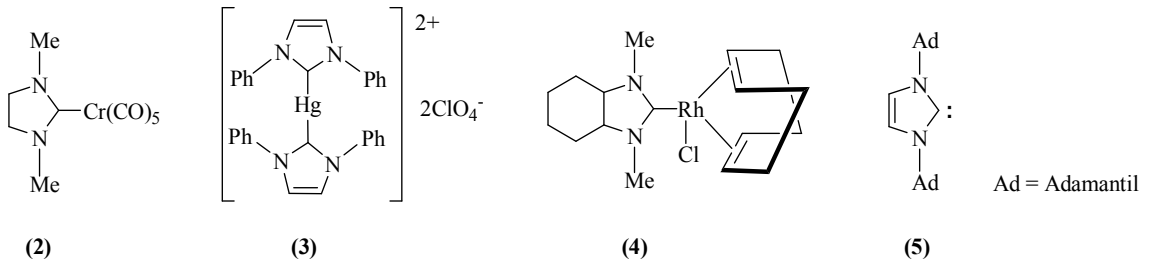
Karbon atomuna bağlı atomlar, karbon dışında heteroatom veya halojen de olabilir. Serbest karbenler s ve p orbitallerinin melezleşmesine bağlı olarak doğrusal veya açısall geometride ve singlet veya triplet olmak üzere iki farklı elektronik halde bulunur. Singlet halde karben karbonu sp^2 melezleşmesi yaptığından açısall geometride ve bir elektron çiftine sahiptir. Triplet halde ise karben karbonu sp melezleşmesi yapmış, doğrusal geometride ve iki eşleşmemiş elektrona sahiptir [1,2].



Karben karbon atomunda temel durumun çeşitliliğini α -süstitüentlerin sterik ve elektronik etkileri kontrol eder. Karben karbonuna bağlı süstitüentler elektron çekici gruplar ise karben singlet yapıyı tercih eder. Şayet, karben karbon atomuna bağlı gruplar elektron sağlayıcı ise karben, triplet yapıyı tercih eder. Elektronik etkilerin ihmal edildiği durumlarda karbenlerin temel hal çeşitliliğini sterik etkiler belirler. Karben karbonuna bağlı hacimli gruplar karben bağ açısını artırır ve doğrusal yapı oluşur. Örneğin dimetilkarben singlet halde iken di(*tert*-bütil) ve diadamantilkarbenler triplettir [3].

1.1. N-Heterosiklik Karbenler

N-heterosiklik karbenler, heterohalka içerisinde karben karbonunun en az bir azot atomuna bağlı olduğu singlet karbenlerdir. N-heterosiklik karben ligantları içeren metal kompleksleri (2 ve 3) ilk defa Öfele ve Wanzlick tarafından 1968 yılında sentezlendi. Bu tür kompleksler (4) 1970 li yıllarda Lappert tarafından geliştirildi ve ilk kararlı serbest N-heterosiklik karben (5) 1991 yılında Arduengo tarafından izole edildi [4,7].

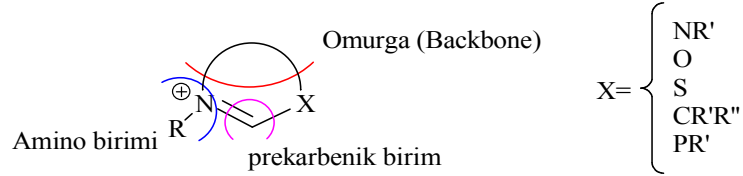


Genellikle elektrofilik olarak bilinen diğer karbenlerin aksine, N-heterosiklik karbenler nükleofilik türlerdir. Kuvvetli elektron sağlayıcı özelliklerinden dolayı NHC karben ligantları metal merkezleriyle fosfinler gibi diğer klasik ligantlardan daha kuvvetli bağ oluştururlar. Böylelikle bozunmaya karşı dirençli metal kompleksleri oluşturarak liganın aşırısı gerekmezsizin pre-katalizör olarak kullanılabilirler. Bu ligantların katalitik uygulamalardaki bir başka önemli avantajı ise iç metal koordinasyon küresi içerisindeki aktif alanın daha iyi sterik korunmasını sağlamasıdır. Çünkü azot atomuna bağlı süstitüentler metal merkezini çift veya pervaneye benzer şekilde, bir tersiyer fosfinin metal merkezinden uzaklaşan koni açısıyla yapabileceğinden çok daha etkin bir şekilde korur [8].

1.2. N-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi

Bir NHC öncülünün üç farklı alt birim yani, (i) bir prekarbenik birim (ii) bir amino birimi ve (iii) omurga (backbone) nın birleşmesiyle oluştuğu dikkate alınırsa, şu ana kadar uygulanan çok sayıdaki yöntem, halka kapama aşamasında katılan en sonuncu alt birimin yapısını dikkate alarak şöyle sınıflandırılabilir.

- Prekarbenik birimin bağlanmasıyla halka kapama
- Önceden birleşmiş prekarbenik ve amino birimlerine omurganın bağlanmasıyla halka kapama
- Amino biriminin bağlanmasıyla halka kapama

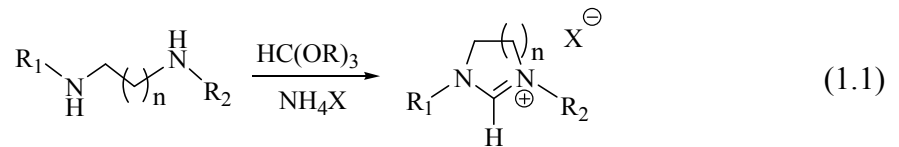


1.2.1. Prekarbenik atom biriminin bağlanmasıyla halkalaşma

En son halka kapama aşamasında C₁ prekarbenik birimin katılması, genellikle yüksek verime sahip olması, uygulama kolaylığı sağlaması ve değişik sübstitüentleri tolere edebilmesinden dolayı NHC öncüllerinin sentezi için kullanılan en yaygın metottur. NHC öncülünün istenen yapısına bağlı olarak prekarbenik birimin eklenmesine imkan veren çeşitli reaktifler belirlenmiştir.

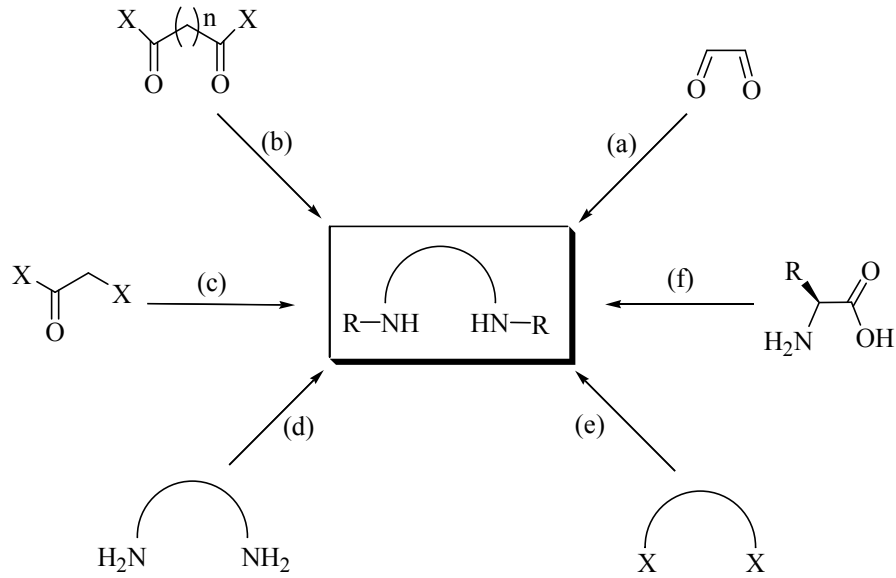
1.2.1.1. Prekarbenik birim olarak trialkil ortoformat

1991 de Seba ve Kaloustian [9] amonyum tetrafloroborat veya amonyum hekzaflorofosfat varlığında N,N'-dialkil- α,ω -alkandiamin ile trietil ortoformatın reaksiyonu sonucu yüksek verimler ile dihidroimidazolyum, tetrahidropirimidinyum ve tetrahidro-1,3-diazepinyum tuzlarını sentezledi (1.1).



Bu reaksiyon genellikle yüksek verimli ve uygulama kolaylığından dolayı çok sayıda NHC öncüllerinin sentezinin son aşamasını oluşturmaktadır. Oluşan tuzlar genellikle çöker ve süzme işlemiyle elde edilir. Böylece sekonder diaminler formamidinyum tuzlarına dönüştürülür. Buradaki temel konu sekonder diaminler için

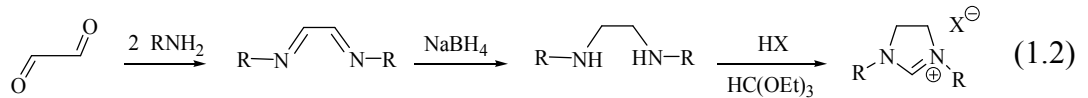
uygun bir sentez yöntemi bulmaktır. Diaminlerin sentezi için değişik yöntemler geliştirilmiştir (Şema 1.1). Bunlar; (a) bir bisiminin oluşumu ve indirgeme, (b) iki aminin bisaçilasyonu ve indirgeme, (c) iki aminin monoalkilasyonu / monoaçilasyonu ve indirgeme, (d) bir diamin üzerinde yapılan süstitüsyon, (e) bis elektrofilik bileşiğin aminler ile süstitüsyonu, (f) α -aminoasitlerin kullanımı



Şema 1.1. Sekonder diaminlerin genel sentezi

1.2.1.2. Kondenzasyon-indirgeme yöntemi

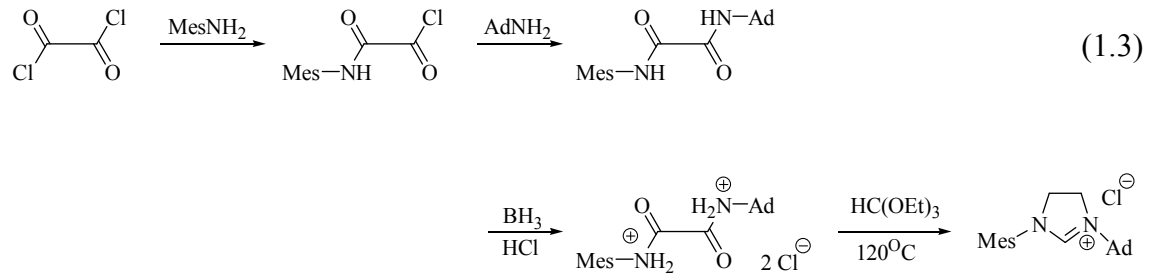
1999 Yılında, Arduengo kondenzasyon-indirgeme yöntemini kullanarak üç basamaklı bir reaksiyonla simetrik imidazolinyum tuzlarını sentezledi [10]. Bu yöntemin ilk basamağında gliksal ile bir arilamin veya alkilaminin kondenzasyonu ile bir diimin oluşur. Daha sonra diimin diamine indirgenir. Bu aşamada serbest diamin veya aminin dihidroklorür tuzu elde edilir. Son basamakta diaminin dihidroklorür tuzu trietilortoformat ile etkileştirilerek imidazolinyum tuzu elde edilir (1.2).



Bu yöntem bir çok değişik primer aminlere uygulanabilir olduğundan imidazolinyum tuzlarının sentezinde kullanılan en önemli yöntemlerden birisidir. Kiral aminler kullanıldığında kiral imidazolinyum tuzları sentezlenebilmektedir.

1.2.1.3. Bisaçilasyon-indirgenme yöntemi

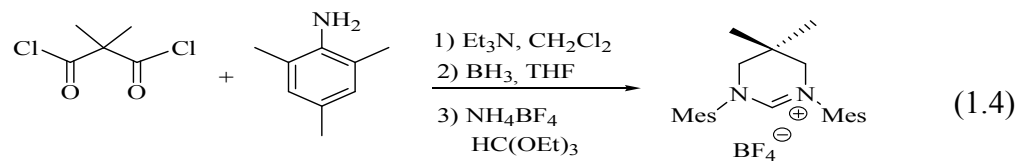
Mol [11] ve arkadaşları tarafından geliştirilen bu yöntemde bir amin ve okzasilklorürün reaksiyonu sonucu oluşan açilklorür, ikinci bir amin ile etkileştirilir. Oluşan oksalamit indirgenir ve trietilortoformat ile etkileştirilerek simetrik olmayan imidazolinyum tuzu elde edilir (1.3).



Mes = 2,4,6-trimetilfenil; Ad = 1-adamantil

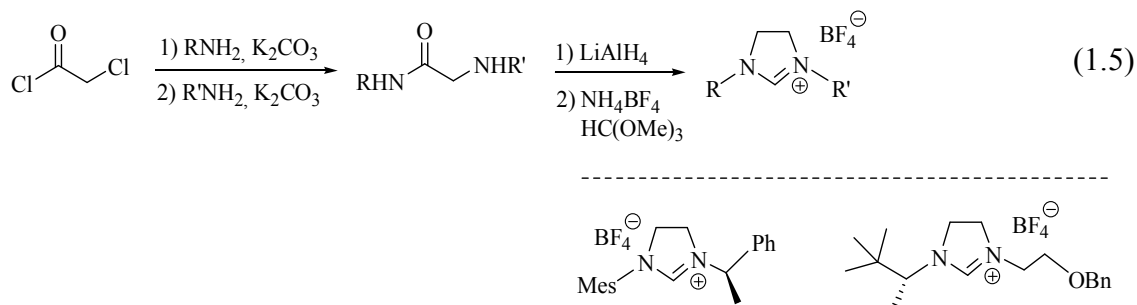
Bu yöntem basitliği ve birçok fonksiyonel grubu tolere etmesinden dolayı simetrik olmayan imidazolinyum tuzlarının sentezinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Grubbs [12] ve arkadaşları mesitilamin ve dimetilmalonil diklorürü kullanarak altı üyeli hacimli 1,3-dimesitil-5,5-dimetiltetrahidroprimidinyum tuzunu sentezledi (1.4).

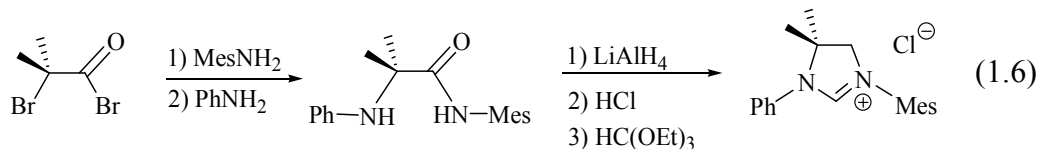


1.2.1.4. Açılasyon-Alkilasyon/indirgeme yöntemi

Kotschy [13] ve arkadaşları kloroasetil klorürü kullanarak NHC öncüllerinin sentezini gerçekleştirdi (1.5).

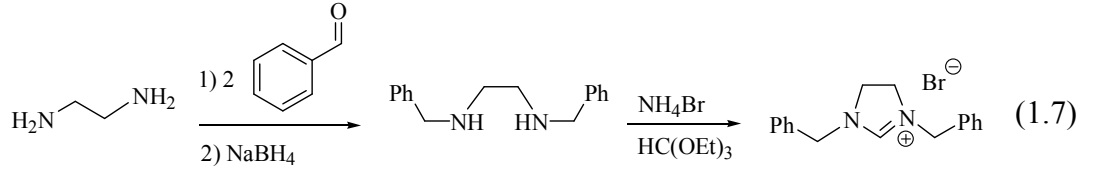


Bu yöntemin önemli avantajlarından birisi ise imidazolinium halkasının 4 veya 5 konumlarına farklı sübstitüentlerin bağlanabilmesidir. Grubbs [14], bu yöntemi kullanarak simetrik olmayan imidazolinium tuzlarını iyi verimlerle sentezledi (1.6).

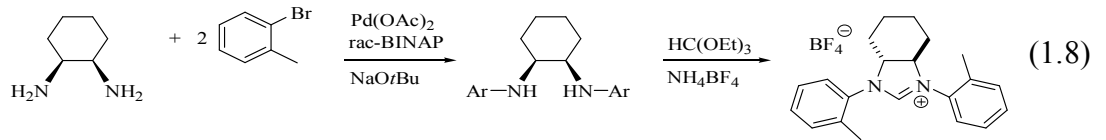


1.2.1.5. Diaminleri kullanarak imidazolinium tuzlarının sentezi

Sübstitüentlerin yapısına (alkil veya aril) bağlı olarak her bir aminin fonksiyonelleştirilmesi için iki farklı yöntem kullanılır. Birinci yöntemde diaminler aldehitler ile etkileştirilerek diiminlere, diiminlerde indirgenerek sekonder diaminlere dönüştürülür. Sekonder diaminlerin amonyum bromür varlığında trietil ortoformat ile etkileştirilmesi sonucu imidazolinium tuzları oluşur. Direkt alkilasyonla karşılaştırıldığında monosübstitüsyonun olması bu yöntemin (1.7) en önemli avantajlarından birisidir [15].

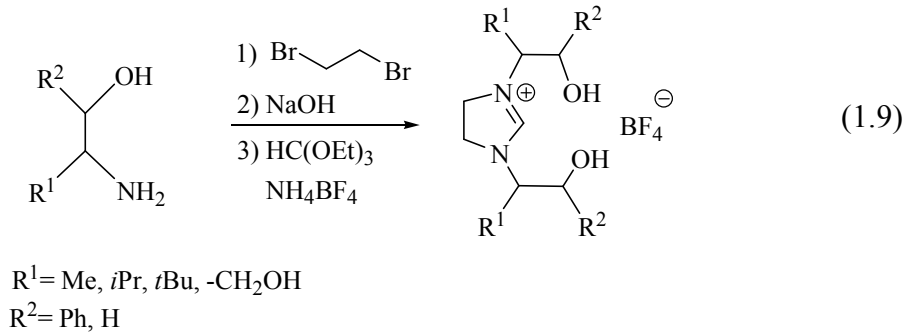


İkinci yöntem ise Buchwald-Hartwig aminasyonudur [16]. NaOtBu ve katalitik miktarda Pd(OAc)₂/rac-BINAP varlığında, (1*R*,2*R*)-1,2-diaminosikloheksan ve 2 mol 2-bromotoluen etkileştirildiğinde sekonder diaminler oluşur. Sekonder diaminlerin amonyum tetrafloroborat ve trietil ortoformat ile etkileştirilmesi ile iyi verimlerle imidazolinyum tuzları elde edilir (1.8).



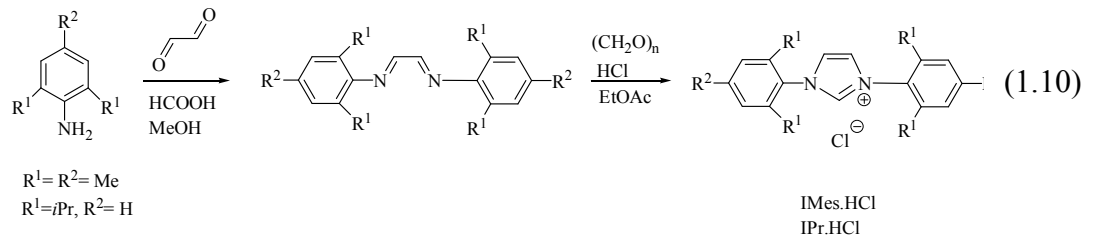
1.2.1.6. Biselektrofilik molekül üzerindeki reaksiyon

Primer aminler, alkilhalojenürler ile kolaylıkla reaksiyona girerek sekonder aminleri oluştururlar. Ancak bu reaksiyonlar tek bir alkilasyondan sonra durmaz. Aminlerin 1,2-dibromoetan ile direkt alkilasyonu imidazolinyum tuzlarını sentezlemek için kullanılan önemli bir yöntemdir. Wilhelm [17] ve arkadaşları bu yöntemi kullanarak iki hidroksi grubu taşıyan kiral imidazolinyum tuzlarını sentezlediler (1.9).



1.2.1.7. İmidazolyum tuzları

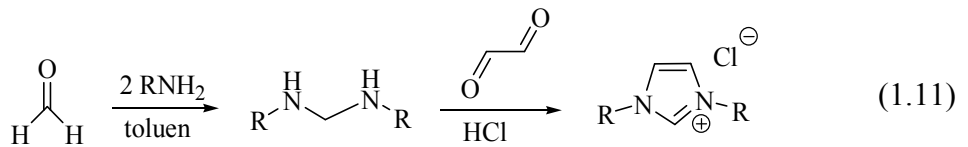
Nolan [18] ve arkadaşları en çok kullanılan imidazolyum klorür tuzlarını (IMes.HCl ve IPr.HCl) sentezledi. Burada sübstitüye anilin ve glioksal, metanol içerisinde ve katalitik miktarda asit varlığında etkileştirildiğinde diazobütadienler oluşur. İkinci basamakta susuz ortamda bisimin, paraformaldehit ve hidrojen klorür (4 M dioksan çözeltisi) ile etkileştirildiğinde imidazolyum tuzları elde edilir (1.10).



Bu yöntem kuvvetli elektron çekici gruplar (-CF₃, -NO₂) ve alkil aminler dışında değişik sübstitüyentli çok sayıda anilinler için uygundur.

1.2.2. Omurganın takılmasıyla halka kapama

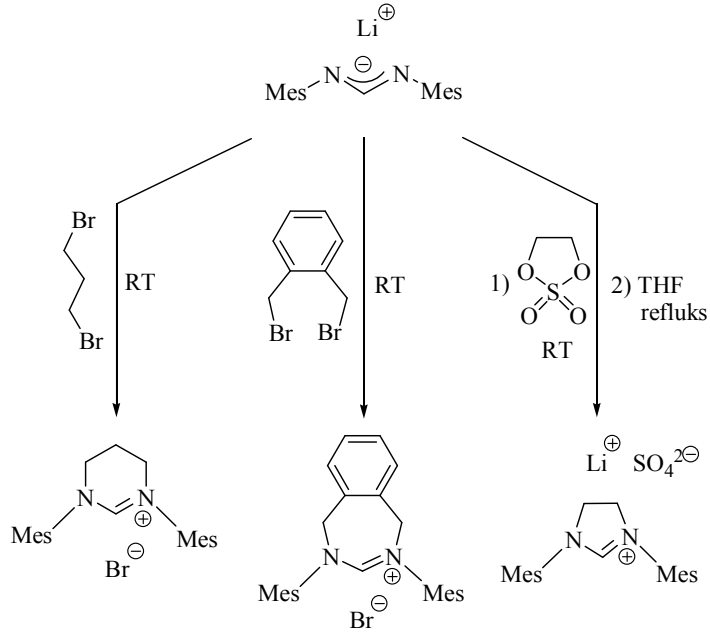
Hidroklorik asit varlığında glioksal, iki mol alifatik veya aromatik amin ve bir mol paraformaldehit arasındaki tek (one-pot) basamaklı kondenzasyon reaksiyonuyla N,N'-disübstitüye imidazolyum tuzlarının sentezi 1991 yılında Arduengo [19] tarafından yapılmıştır (1.11).



Bu deneyde ilk önce toluen içindeki paraformaldehitin süspansiyonuna iki mol amin damla damla ilave edilir ve N,N'-disübstitüye amina oluşur. Daha sonra bir mol hidroklorik asit ve bir mol sulu glioksal ile bu ara ürünün kondenzasyonu sonucunda imidazolyum klorür tuzu elde edilir.

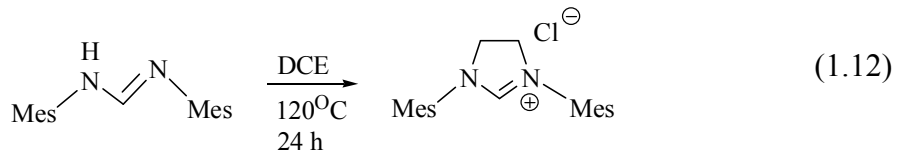
1.2.2.1. Bisalkilasyon yoluyla siklizasyon

2006 yılında Bertrand [20] ve arkadaşları çeşitli alkil bis-elektrofiller ile lityum formamidinatın (*n*BuLi ile formamidin reaksiyonuyla oluşur) reaksiyonu ile 5, 6 ve 7 üyeli NHC öncülerini hazırladılar (şema 1.2).



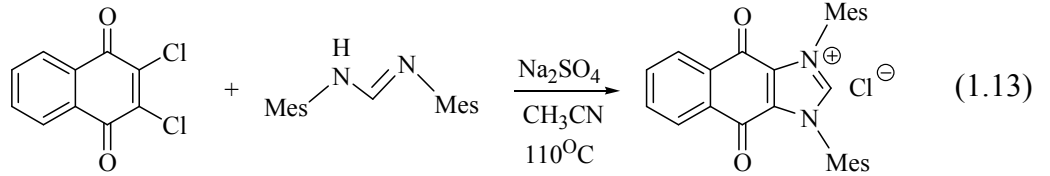
Şema 1.2. Beş, altı ve yedi üyeli NHC öncüllerinin sentezi

1,3-Dibromopropan ve α,α' -dibromo-*o*-ksilen uygun alkilleyici reaktiftir. Bu reaksiyonda 1,2-dibromoetan kullanılmaz. Çünkü bazik formamidinat anyonu HBr eliminasyonuna neden olur. 2008 Yılında Grubbs ve Kuhn formamidinler ve dikloroetanın aşırısını kullanarak imidazolinium tuzlarının sentezi için basit ve etkili bir yöntem gerçekleştirdiler [21]. Reaksiyonlar dikloroetanın 10-20 mol aşırısı ve baz olarak diizopropiletilamin kullanılarak veya hiç baz kullanılmaksızın gerçekleşir (1.12).



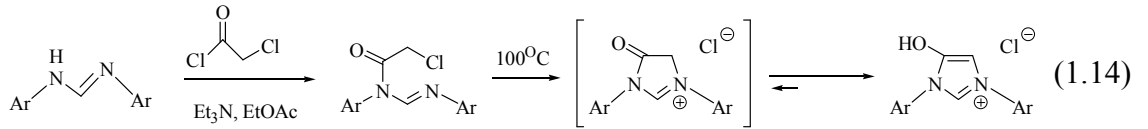
1.2.2.2. Aminasyon reaksiyonuyla siklizasyon

2006 Yılında Bielawski [22] ve arkadaşları hafif bazik ortamda (Na_2SO_4) asetonitril içerisinde N,N'-dimesitilformamidin ve 2,3-dikloro-1,4-naftokinonun reaksiyonundan kinon halkalı imidazolyum tuzunu sentezlediler (1.13).



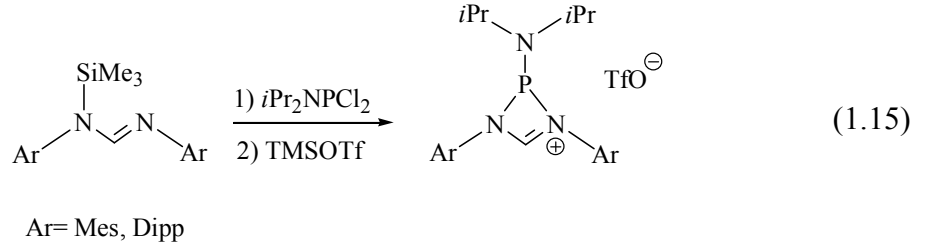
1.2.2.3. Alkilasyon-Açılasyon yoluyla siklizasyon

2009 Yılında Cesar ve Lavigne 4-hidroksiimidazolyum klorürü iki basamaklı bir reaksiyonla sentezlediler (1.14). Kloroasetil klorür ile N,N'-diarilformamidinlerin açılasyonu, daha sonra ikinci azotun kuaternerleşmesiyle halka kapanarak 4-hidroksiimidazolyum klorür oluşur. Ara ürün 4-oksoimidazolinium tuzu belirlenmemiştir. Çünkü imidazolyum halkasının aromatikliği dengeyi enol oluşumuna kaydırır [23, 24].



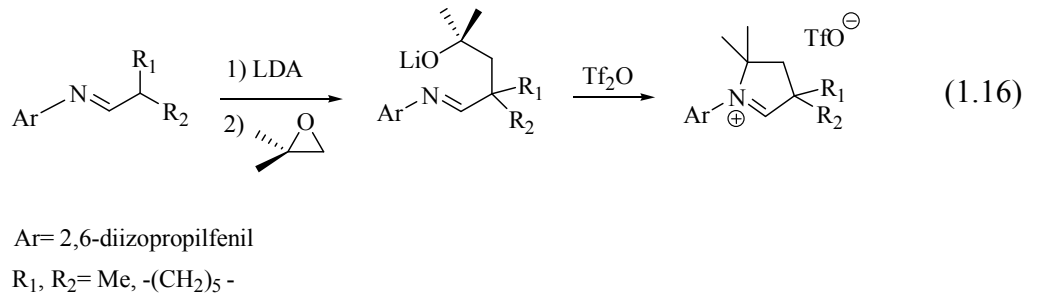
1.2.2.4. Bir inorganik omurganın takılması

Fosfor ve klor gibi elementleri içeren siklik diamino karbenler N-silil-N,N'-disübstitüye formamidine inorganik grubun (parçanın) aşılınmasıyla elde edilir. 2004 yılında Grubbs ve Ayoub trimetilsilil triflorometansülfanat (TMSOTf) varlığında aminodiklorofosfin ile N-silil-N,N'-disübstitüye formamidin eşleşmesiyle dört üyeli fosfor içeren katyonu sentezlediler. TMSOTf fosfona bağlı bir klor atomunu kopararak halkalaşmayı sağlar (1.15) [25, 26].



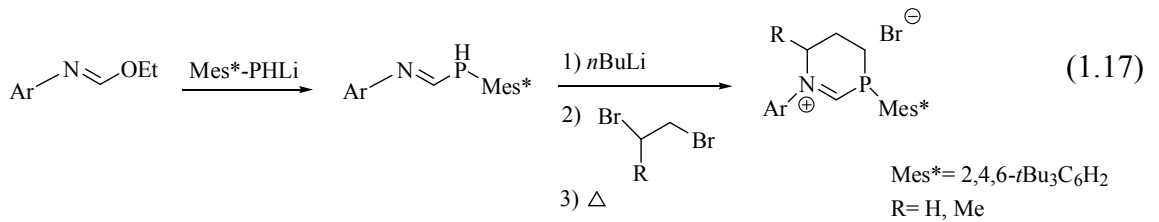
1.2.2.5. Bir iminin kuaternerleşmesiyle siklizasyon

2005 Yılında Bertrand [27] ve arkadaşları karbenik merkeze bir kuaterner karbon atomu ve bir azot atomunun bağlı olduğu kararlı siklik alkil amino karbenleri (CAAC) üç basamaklı bir reaksiyon ile sentezlediler. Burada anilin ile aldehitin kondenzasyonu ile oluşan imin lityum diizopropilamit (LDA) ile deprotonlandı ve daha sonra 1,2-epoksi-2-metilpropan ile alkilenen lityum alkoksit dörünüştürüldü bu da son derece reaktif tersiyer alkil triflat araürünü üzerinden iminyum tuzuna dönüştü (1.16).



1.2.2.6. N,P-Disübstitüye fosfaformamidinat'tan başlayarak siklizasyon

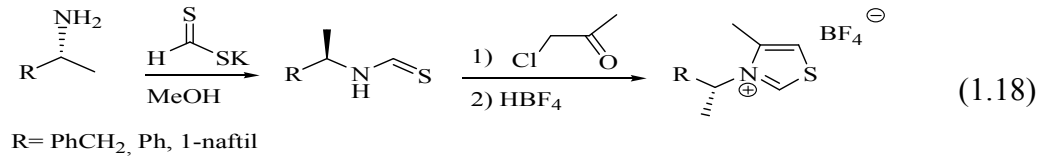
Serbest amino fosfino karbenler (P-NHC)'in öncülü olan fosfazinyum tuzları 2008 yılında Bertrand ve arkadaşları tarafından sentezlendi [28].



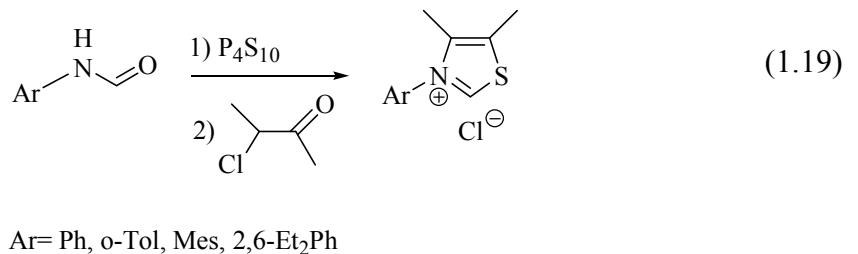
Primer lityum fosfit Mes*PHLi (Mes*=2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) ile etil N-arilformimidatın reaksiyonu sonucu fosfaformamidinler oluştu. Bunların *n*BuLi ile deprotonlanması sonucu oluşan lityum tuzu çözeltisine 1,3-dibromopropan veya 1,3-dibromobütanın eklenmesi ve oluşan karışımın ısıtılmasıyla fosfazinyum bromürler sentezlendi (1.17) [29].

1.2.2.7. Tiyoformamidten başlayarak siklizasyon

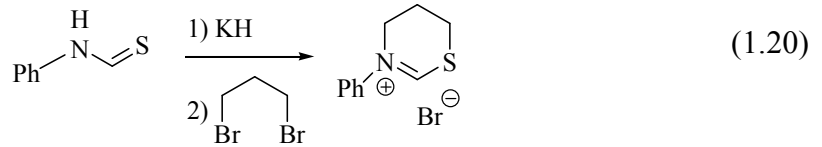
N-Süstitüye formamitden çıkarak tiyazolyum tuzlarının sentezi için birkaç yöntem tanımlanmıştır. Örneğin kiral tiyazolyum tetrafloroboralar, kiral aminlerden iki basamak üzerinden sentezlenebilirler (1.18). İlk basamakta aminler potasyum ditiyoformat ile etkileşerek tiyoformamidinler oluşur. Bunların kloroaseton ile kondenzasyonu ve ardından iyon değişimi ile kiral tiyazolyum tuzları orta verimlerle sentezlenir [30, 31].



Formil-asetil anhidrit ile anilinden elde edilen formanilidinler ile fosfor pentasülfitin reaksiyonu ile oluşan N-tiyoformil anilinlerin 3-klorobütanon ile kondenzasyonu sonucu 4,5-dimetiltiyazolyumklorürler düşük verimlerle elde edilir (1.19) [32].

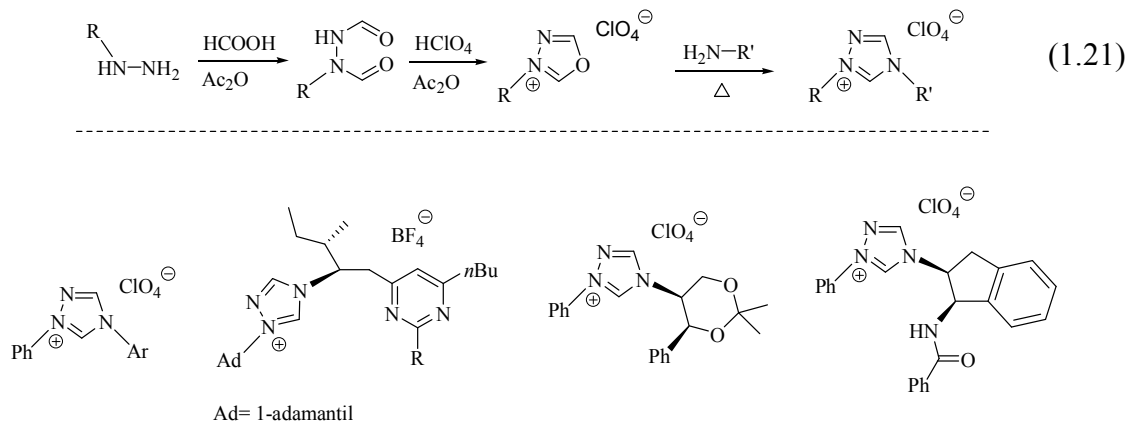


Bertrand [20] ve arkadaşları N-fenil tiyoformamid ile 1,3-dibromopropanın reaksiyonundan 1,3-tiyazinyum bromürü orta verimlerde sentezledi (1.20).



1.2.3. Amino biriminin takılması

1,4-Disübstitüye-1,2,4-triazolyum tuzlarının sentezi Boyd ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (1.21). Alkil ve aril hidrazin ile asetik anhidrit ve formik asitin karışımı kullanılarak bisformil hidrazinler elde edilir. Bunların asetik anhidrit ve perklorik asit varlığında dehidrasyonu ile 1,3,4-oksadiazolyum perkloratlar oluşur daha sonra primer alkil veya arilamin ile halka açılma / halka kapanma reaksiyonuyla 1,2,4-triazolyum perkloratlar sentezlenebilir [33-35].



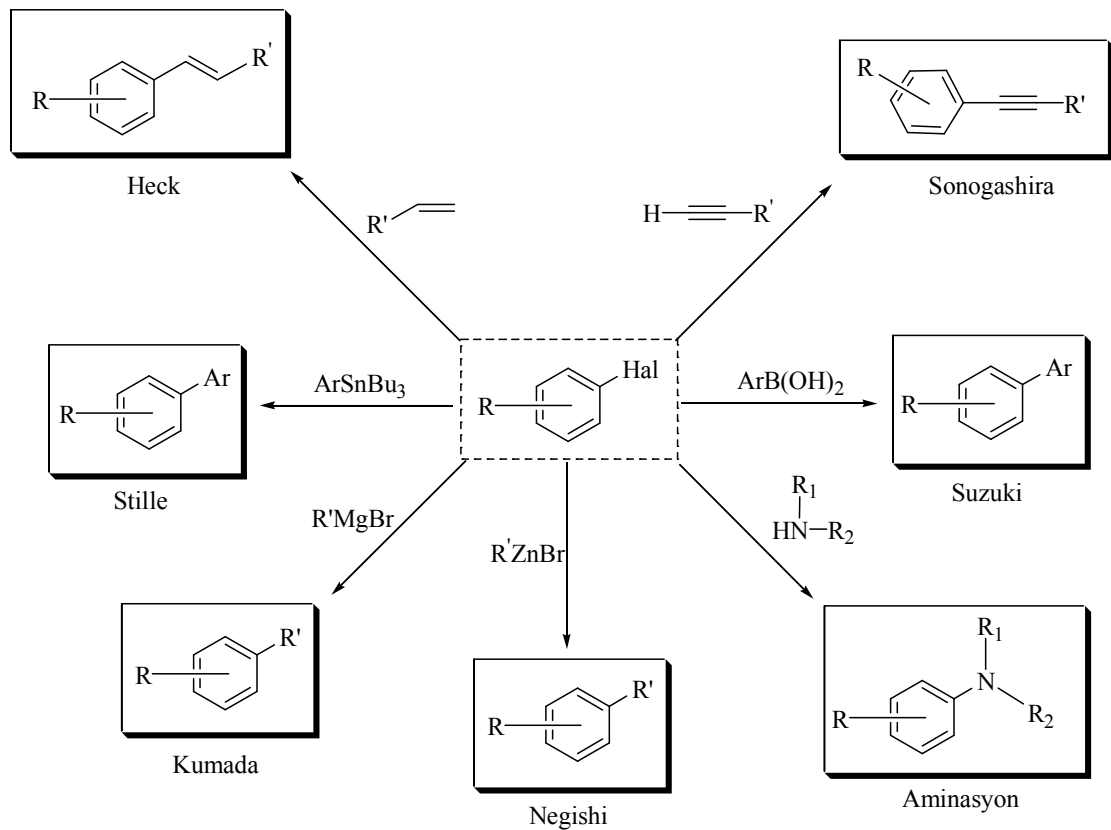
1.3. Pd-NHC Katalizörlerinin Çapraz Eşleşme Reaksiyonlarında Uygulamaları

Metal bazlı çapraz eşleşme reaksiyonlarında bir nükleofil ile (genelde organometalik türevi, amin veya alkol) bir elektrofil (bir organik halojenür veya pseudohalojenür) arasında tekli bağ oluşur. Anorganik bir tuzun oluşumu bu reaksiyonların termodinamik olarak ilerlemesini sağlar. Birçok metalin bu reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmasına rağmen bazı palladyum bileşikler en yüksek aktiviteyi göstermiştir [36]. Palladyum katalizli reaksiyonlarda ligant olarak N-heterosiklik karbenlerin kullanımının avantajları; (i) N-heterosiklik karbenlerin sigma

bağı boyunca elektron aktarmaları sonucu palladyum oksidatif katılmaya yatkın olur. (ii) Sterik olarak hacimli N-heterosiklik karbenler redüktif eliminasyonu fosfinlere göre daha kolay kılar. (iii) Kuvvetli Pd-NHC bağı bozunmayı engeller. N-heterosiklik karbenlerin palladyum ile özel kompleksleşme yeteneklerinden dolayı birçok kararlı ve kolay sentezlenebilen Pd-NHC kompleksleri sentezlenmiştir. Yüksek katalitik aktivitenin yanında kolay sentezlenmeleri, ticari olarak bulunabilmeleri, fiyatı bu komplekslerin akademi ve endüstride yaygın olarak kullanılmasını sağlar [37-40].

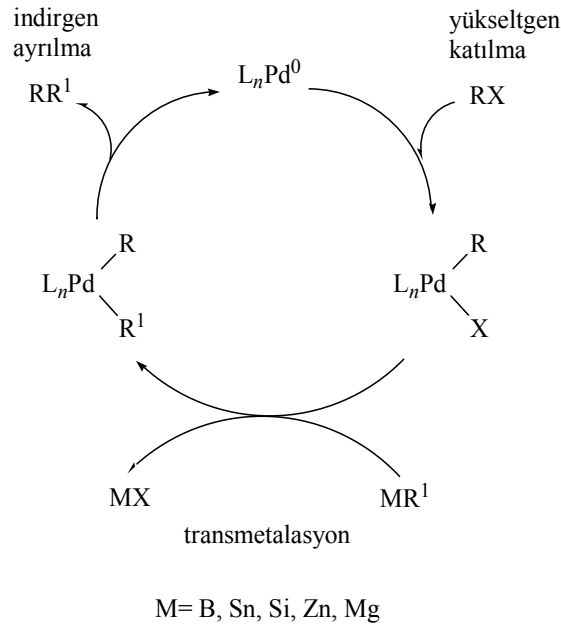
1.3.1. C-C Bağ oluşum reaksiyonları

Organik kimyada oldukça önemli olan C-C çapraz eşleşme reaksiyonları sanayide de oldukça önemlidir. Pd-NHC katalizli bazı C-C bağ oluşum reaksiyonları Şema 1.3’de görülmektedir.



Şema 1.3. Palladyum katalizli eşleşme reaksiyonları

Palladyum katalizli eşleşme reaksiyonlarının genel mekanizması üç temel basamak üzerinden gerçekleşir (şema 1.4) [41]. Birinci basamakta aril veya alkil halojenürün palladyum kompleksine yükseltgen katılması gerçekleşir, ikinci basamakta transmetalasyon olur ve B, Sn, Si, Zn, Mg gibi metallere bağlı organik grup palladyum üzerine göç eder, Üçüncü basamakta indirgen ayrılma sonucu eşleşme ürünü oluşur.

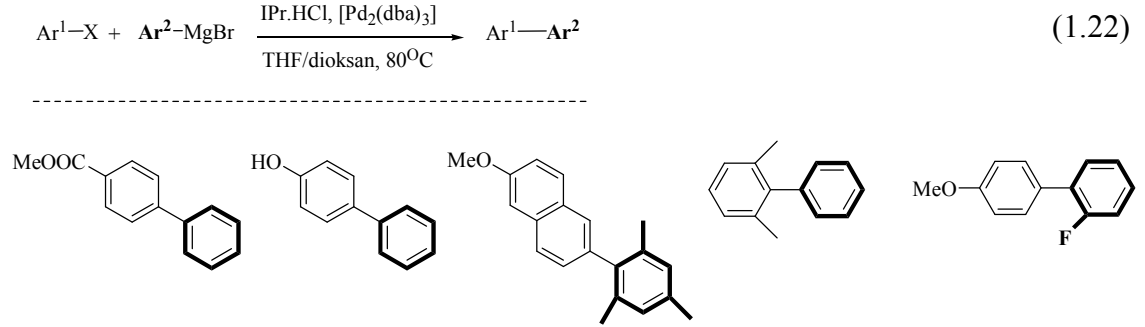


Şema 1.4. Palladyum katalizli eşleşme reaksiyonlarının genel mekanizması

1.3.1.1. Kumada-Tamao-Corriu (KTC) reaksiyonu

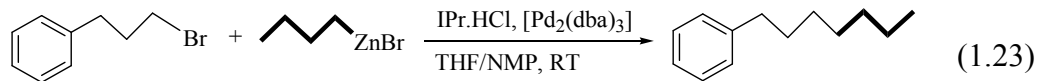
Organomagnezyum reaktiflerinin eşleşme (Kumada-Tamao-Corriu) reaksiyonlarındaki başlıca avantajı bu reaktiflerin magnezyum ve organohalojenürlerden kolayca hazırlanabilmeleridir. Bu reaktifler diğer eşleşme reaksiyonlarında kullanılan organoçinko, organobor ve organosilisyum bileşiklerinin hazırlanmasında da kullanılır. Bu yöntemde sınırlı sayıda substratın kullanılmasının yanında Grignard bileşiğinin kararlı, ucuz ve reaktif olması ve ayrıca magnezyumun toksik etki göstermemesi KTC reaksiyonunu en iyi alternatiflerden biri haline getirir [42].

Huang ve Nolan IPr.HCl ve [Pd₂(dba)₃]'dan *in situ* olarak hazırladıkları Pd-NHC katalizörünü kullanarak THF/dioksan karışımında 80 °C de Grignard reaktifi ile aril klorür, aril bromür ve aril iyodürü etkileştirdi ve yüksek verimlerle eşleşme ürünlerini elde ettiler (1.22) [43].



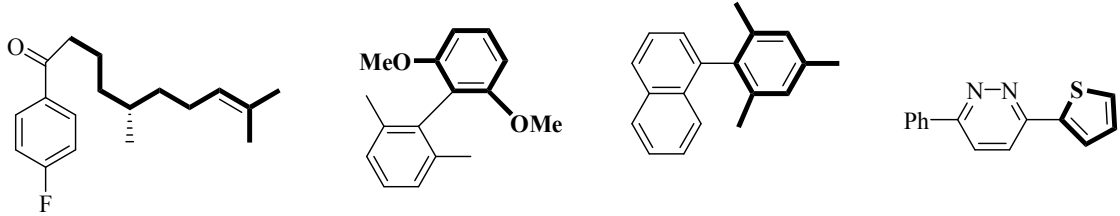
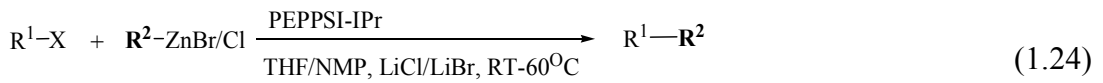
1.3.1.2. Negishi reaksiyonu

Organoçinko, organoaluminyum veya organozirkonyum türevlerinin eşleşmesi en esnek çapraz eşleşme reaksiyonudur (Negishi reaksiyonu) [44]. Aktiviteleri organomagnezyum analoglarıyla eşit olmasına rağmen fonksiyonel gruplara karşı daha toleranslıdır. Negishi reaksiyonu hassas süstitüentlerin hazırlanmasında en iyi seçimdir. Sürpriz bir şekilde 2005'e kadar sadece iki tane Pd-NHC bazlı Negishi reaksiyonu literatürde olup ikiside başarısızdır [45, 46]. Zhou ve Fu primer alkil halojenür ile alkilçinko reaktiflerini IMes.HCl ve [Pd₂(dba)₃] ortamında , 70 °C de ve stokiyometrik oranda N-metilimidazolin (organoçinko aktivatörü) ile etkileştirmiş ve düşük verim elde etmişlerdir. Organ ve arkadaşları IPr.HCl in bu reaksiyonda daha iyi aktivite sergilediğini göstermişlerdir. Oda şartları altında fonksiyonel gruplar içeren alkil bromürler ile alkil çinko reaktifi N-metilimidazolin kullanılmaksızın etkileştirilmiş ve ürünler yüksek verimlere elde edilmiştir [47].



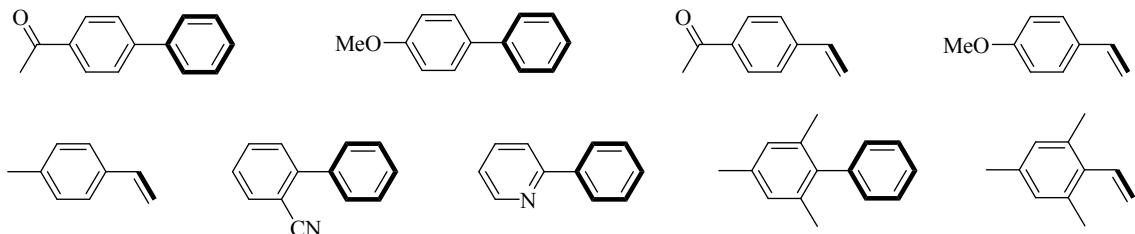
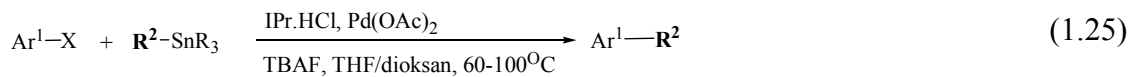
PEPPSI-IPr katalizörü Negishi reaksiyonunun hızında ve substrat çeşitliliğinde önemli gelişmelere sebep olmuştur. Bu katalizör varlığında alkil veya aril halojenürler

ve sülfonatlar, alkilçinko bromür veya arilçinko halojenürler ile oda sıcaklığında uygun çözücü kullanımı ve LiCl veya LiBr ilavesi ile çapraz eşleşmeleri gerçekleştirilebilir [47]. Alkil tosilat ve mesilatlar yüksek çapraz eşleşme verimi gösterirken aril analogları göstermez. Fonksiyonel grup içeren alkenler, kiral terpen türevi ketonlar, sterik engelli biariller veya heteroaromatik moleküller Negishi reaksiyonunu yüksek verimle gerçekleştirirler. Reaksiyonu zorlaştıran sübstitüentler olduğu zaman polar çözügen oranını arttırmak ve/veya sıcaklığı 60 °C ye çıkartmak yüksek verim elde etmek için gereklidir [48].



1.3.1.3. Stille reaksiyonu

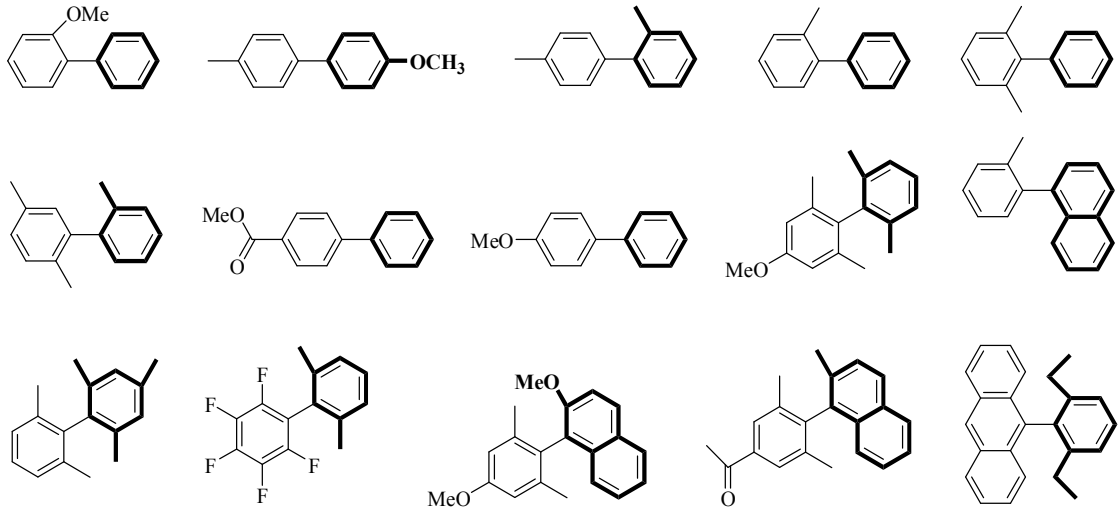
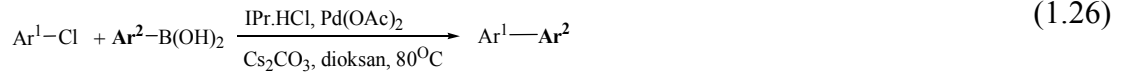
Stille reaksiyonu aril halojenürler ile organokalay bileşiklerinin palladyum katalizli eşleşme reaksiyonudur [49]. Biarillerin sentezinde Suzuki reaksiyonuyla birlikte en çok kullanılan eşleşme reaksiyonudur. Ancak, organokalay bileşiklerinin toksik oluşu ve ürünlerden uzaklaştırılmasının zorluğu bu reaksiyonun önemli dezavantajlarıdır. Aril bromürler ve aril kalayların Pd-NHC katalizli Stille eşleşmesi ilk olarak Herrmann tarafından yapılmıştır. Suzuki eşleşmesinin aksine *p*-bromoasetofenon ve feniltri-*n*-bütilkalayın eşleşmesi baz ve herhangi bir aktivatör kullanılmaksızın % 100 verim ile gerçekleşmiştir. Ancak bu katalitik sistem aril klorürlerin eşleşmesi için uygun değildir [50, 51].



1.3.1.4. Suzuki-Miyaura reaksiyonu

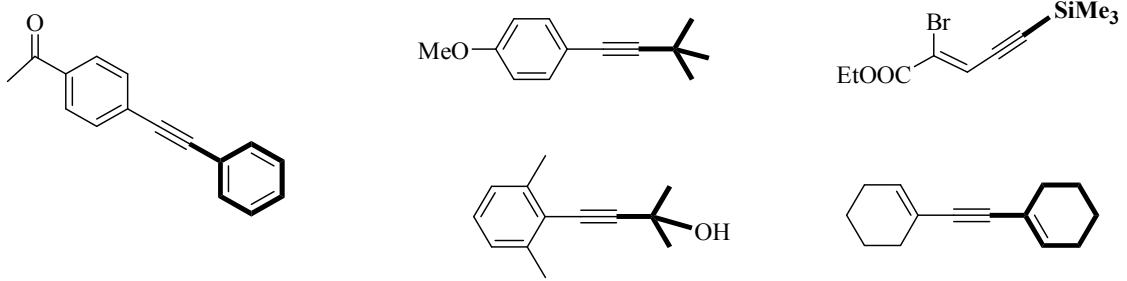
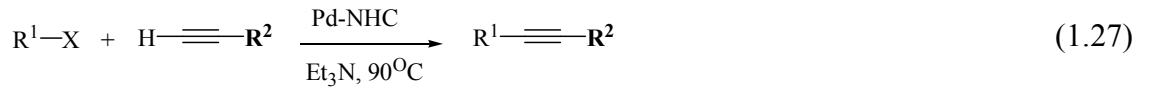
1981 yılında Miyaura, Yanagi ve Suzuki tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörlüğünde ve bir baz varlığında fenilboronik asit ve aril bromürü benzen içerisinde etkileştirerek biarillerin sentezi için yeni bir yöntem geliştirdiler ve bu yöntemi kullanarak iyi seçicilik ve yüksek verimlerle biaril bileşiklerini sentezlediler [52]. Daha sonraki yıllarda değişik metaller, çözügenler, ligantlar ve mikrodalga- veya ultrasonik-destekli reaksiyon teknolojileri kullanılarak Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında çok önemli iyileştirmeler yapılmıştır [53-57]. İlmli reaksiyon şartları, başlangıç maddelerinin ucuz ve ticari olarak kolay bulunabilirliği, birçok fonksiyonel gruba karşı uygunluğu, sterik etkinin önemli olmaması, bor içeren yan ürünlerin kolay uzaklaştırılmasının yanında yeşil kimya için önemli olan suyun çözücü veya çözücü bileşeni olarak kullanılması Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunun önemli avantajlarıdır. Birçok Pd-NHC kompleksi aril bromür, aril iyodür ve aktive edilmiş aril klorür ile aril boronik asitlerin eşleşmesinde yüksek aktivite göstermiştir [58-63]. Bunun yanında Pd-NHC türlerinin kararlılığı polimerlere immobilizasyonu [64, 65] ve iyonik sıvıda reaksiyon [66, 67] olanakları sağlamıştır. Aril klorürler endüstride düşük fiyatları ve geniş kullanımından dolayı daha önemlidir ancak aril bromür ve iyodürler daha reaktiftir. Aktive edilmemiş aril klorürlerin kullanılması önemli bir gelişmedir. Nolan imidazolyum ve palladyum tuzundan in situ olarak hazırladıkları Pd-NHC katalizörleri kloroarenler ile arilboronik asit arasındaki eşleşme reaksiyonlarında yüksek aktivite göstermiştir ve ılımlı şartlar altında yüksek verimler elde edilmiştir [68]. Çetinkaya ve grubu katalizör olarak değişik Pd-NHC komplekslerini ve in situ olarak hazırlanan Pd-NHC komplekslerini kullanarak fenilboronik asit ile aril klorürler arasındaki Suzuki

eşleşme reaksiyonlarını ılımlı şartlar altında gerçekleştirdiler ve yüksek verimler ile biaril türevlerini sentezlediler [69-77].



1.3.1.5. Sonogashira reaksiyonu

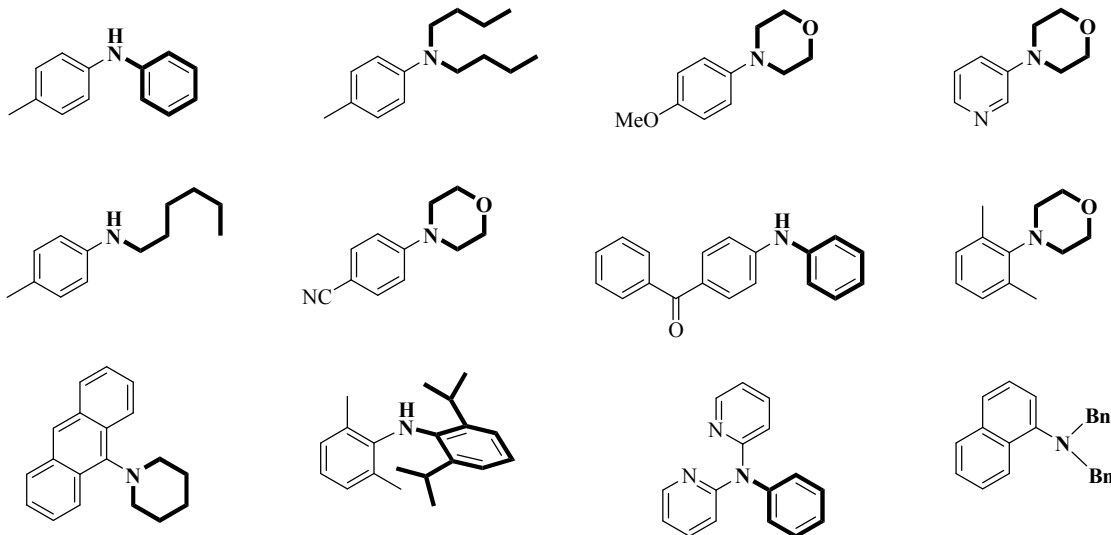
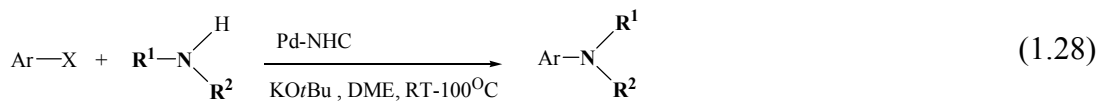
Sonogashira reaksiyonu aril halojenürler ile uç asetilenlerin eşleşme reaksiyonudur. En yaygın kullanılan yöntem amin bazlarının varlığında Cu tuzlarının co-katalizör olarak kullanılmasıdır. Pd-NHC katalizli ilk Sonogashira reaksiyonu Caddick ve Cloke tarafından yayınlanmıştır [78]. $[(\text{ItBu})_2\text{Pd}]$ katalizölüğünde iyod ve brom içeren trisüstitüe alken ile yapılmıştır. Beklendiği gibi eşleşme vinil iyodür kısmından gerçekleşmiştir. Batey N-açıl-N'-alkil NHC ve N-metilimidazol ligandı içeren PdI_2 kompleksini kullanarak iyodo veya bromo arenlerin terminal asetilenlerle eşleşmesini incelemiştir [79].



1.3.1.6. Buchwald-Hartwig aminasyonu ve C-N eşleşme reaksiyonları

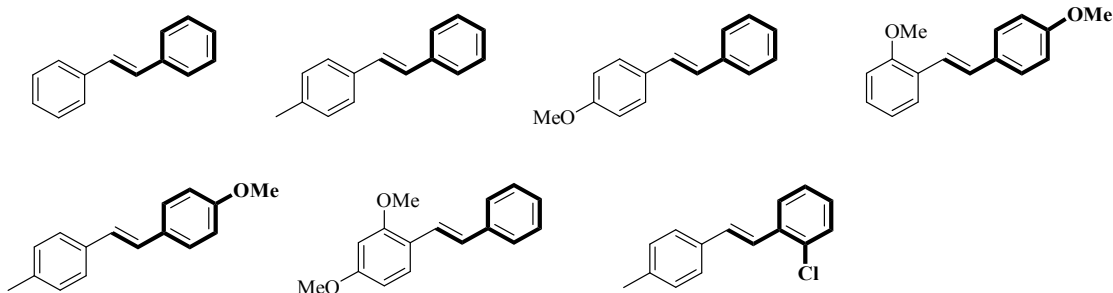
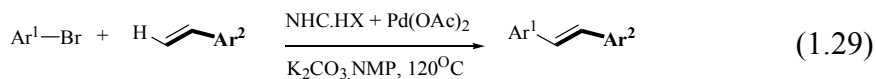
Palladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları C-heteroatom bağı oluşumunda da kullanılabilir. Bunların içinde en önemli olanı Buchwald-Hartwig aminasyonudur. Bu reaksiyonda arilamin sentezi için aril klorürler ile primer veya sekonder aminler, amidler, sülfonamidler, iminler, heterobileşikler ve son yıllarda amonyak eşleştirilir. Bu reaksiyon ekonomi ve oluşan ürünlerin kullanımı açısından büyük endüstriyel öneme sahiptir. Buchwald-Hartwig reaksiyonunun önemi sadece Pd-NHC katalizörü ile gerçekleşen bir reaksiyon olmasıdır ve bu kuramsal çalışmalarla da desteklenmektedir [80-83].

Buchwald-Hartwig aminasyonunda en etkili katalizör, imidazolyum tuzları ve palladyum kaynağı ile in situ olarak hazırlanan Pd-NHC kompleksleridir. Hartwig, Nolan, Caddick ve Cloke, Trudell ve Beller in situ olarak hazırlanan Pd-NHC komplekslerini kullanarak aril aminasyonunu gerçekleştirmişlerdir [84-88].

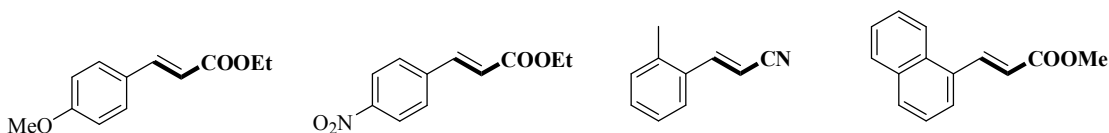
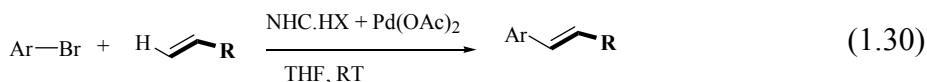


1.3.1.7. Heck reaksiyonu

Alkenler ile aril yada vinil halojenürlerin palladyum katalizli eşleşme reaksiyonu birbirinden bağımsız olarak Heck ve Mizoroki tarafından gerçekleştirilmiştir [89, 90]. Ancak, günümüzde Heck reaksiyonu olarak adlandırılmaktadır. Heck reaksiyonu çok önemli bir karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonudur ve birçok değerli bileşiğin sentezinde kullanılır. Son yıllarda havaya duyarlı ve toksik palladyum fosfin katalizörlerine alternatif olarak kullanılabilen palladyum komplekslerinin sentezi için büyük gayret gösterilmektedir [91-94]. Böylece N-heterosiklik karbenler, Schiff bazları, aminler, piridinler, hidrokinolinler, hidrazonlar, tetrazoller ve N-fenilüre Heck ve Suzuki reaksiyonlarında ligant olarak kullanılmıştır [95-99]. Bunlar içerisinde özellikle N-heterosiklik karbenler, palladyum katalizli eşleşme reaksiyonlarında fosfin ligantlarına alternatif olarak büyük bir önem kazanmıştır.



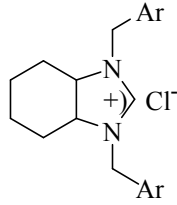
Hem metal-N-heterosiklik karben kompleksleri hemde metal/imidazolyum tuz sistemleri birçok eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Bromo ve aktive edilmiş kloroaranlar ile *n*-bütil akrilatın Pd-NHC katlızli Heck reaksiyonu ilk olarak 1995 yılında Herrmann tarafından gerçekleştirilmiştir [100]. Daha sonra birçok araştırma grubu N-heterosiklik karben komplekslerini kullanarak bu yöntemi geliştirmişlerdir.



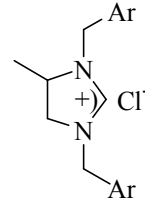
1.4. Çalışmanın Amacı

N-heterosiklik karbenler organometalik kimyada yaygın olarak kullanılan nötral iki elektron sunucu ligantlardır ve bu amaçla yaygın olarak kullanılan fosfin ligantlarının yerini almaktadır. Bu ligantların zayıf π -alıcı ve kuvvetli σ -sunucu özelliği metal komplekslerine diğer geleneksel nötral ligantlar veya fosfinlerden oldukça farklı elektronik özellikler sağlar. N-heterosiklik karbenlerin bu özelliği metal bazlı katalizörlerin aktivitesini artırabilir. Heterohalkanın azot atomları üzerindeki süstitüentler, halka içindeki heteroatomlar ve heterohalkanın büyüklüğünün

değiştirilmesiyle geniş bir aralıkta elektronik ve sterik özelliklere sahip N-heterosiklik karbenler hazırlanabilir. Literatür incelendiğinde azot atomu üzerinde farklı sübstitüentlerin bulunduğu serbest veya metal bağlı binlerce N-heterosiklik karben yayınlanmış olmasına rağmen heterosiklik halka karbonlarının farklı sübstitüentler taşıdığı N-heterosiklik karben sayısı nispeten azdır. Bundan dolayı N-heterosiklik karben öncülleri olan, **1** ve **2** yapısındaki perhidrobenzimidazolyum ve 4-metilimidazolyum klorür tuzlarını sentezlemek, bu tuzlar ve palladyum asetatın *in situ* olarak hazırlanan palladyum komplekslerinin Heck eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelemek amaçlanmıştır.



1



2

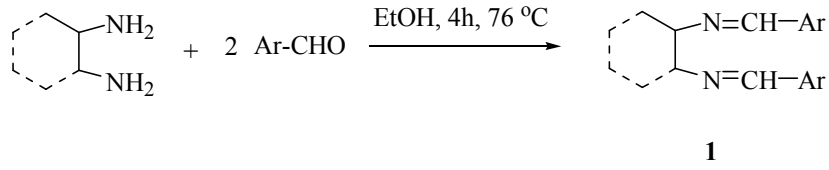
2. MATERYAL ve YÖNTEM

Sentezlenen bileşiklerin bazılarının havanın nemi ve oksijenine karşı duyarlı olmaları nedeniyle bütün deneyler inert atmosferde standart Schlenk tekniğine uygun şekilde yapılmıştır. Bundan dolayı tepkimede kullanılan cam malzemeler, deney öncesinde vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıp kuru argon gazı ile doldurulmuştur. Çözücü ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemlere göre inert ortamda kurutuldu ve saflaştırıldı [101].

Tepkimede kullanılan reaktifler piyasadan satın alındı. Piyasadan satın alınan reaktifler ve çözücüler: 1,2-propandiamin, 1,2-diaminosikloheksan, *p*-etilbenzaldehit, 3,4-dimetoksibenzaldehit, 2,5-dimetoksibenzaldehit, 4-*tert*-bütilbenzaldehit, 4-izopropilbenzaldehit, *p*-tolualdehit, bifenilkarboksaldehit, *p*-etilbenzaldehit, 2,4,6-trimetoksibenzaldehit, 3-metoksi-4-etoksibenzaldehit, NaBH₄, NH₄Cl, trietil ortoformat, dietileter, etanol, metanol, diklormetan, hekzan, toluen.

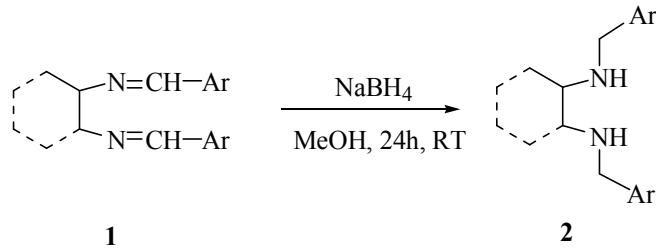
Bütün bileşiklerin ¹H (300 MHz) ve ¹³C NMR (75 MHz) spektrumları Bruker marka spektrometre kullanılarak alındı. Çözücü olarak CDCl₃ ve iç standart olarak TMS kullanıldı. IR spektrumları PERKİN ELMER (SPEKTRUM 100) FTIR spektrometre cihazında ATR ünitesi kullanılarak ölçüldü. Element analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Merkezinde yapıldı. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System de kolon uzunluğu 30 metre, kolon çapı 0.32 mm ve kolon dolgu büyüklüğü 0.25µm, sıcaklık aralığı 60 °C den 325 °C olan HP-5 kolonu ile yapıldı. Erime noktaları elektrotermal-9200 erime noktası tayin cihazı ile belirlendi.

2.1. Schiff Bazlarının Sentezi (1)



1,2-Diaminopropan (15 mmol) veya 1,2-diaminosikloheksan ve aldehit (30 mmol) etanol (50 ml) içerisinde karıştırıldı. Karışım 4 saat kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etanol vakum altında tamamen uzaklaştırıldı ve kalıntı toluen/heksan karışımında kristallendirildi.

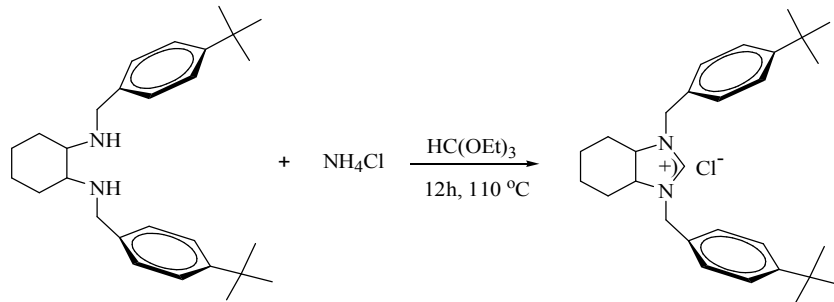
2.2. Aminlerin Sentezi (2)



Schiff bazı (12 mmol) MeOH (30 ml) içerisinde çözüldü üzerine kısım kısım NaBH₄ (18 mmol) eklendi. Karışım bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra der. HCl ile asitlendirildi. Asidik karışım, 1 N NaOH ilave edilerek bazikleştirildi. Karışım CH₂Cl₂ (3 x 25ml) ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra süzüldü çözücü tamamen uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen yağimsı ürün vakum altında damıtılarak saflaştırıldı.

2.3. Perhidrobenzimidazolyum ve İmidazolinyum Tuzlarının Sentezi (3)

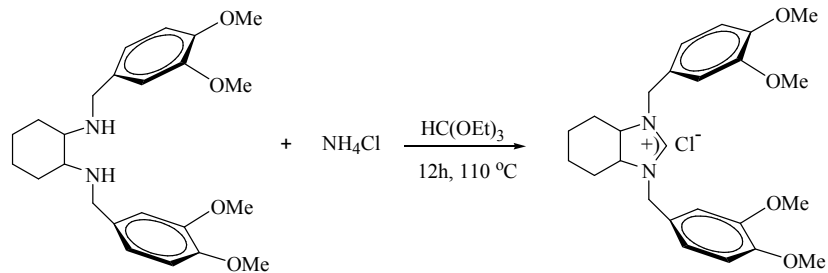
2.3.1. 1,3-Bis(4-tert-bütilbenzil)perhidrobenzimidazolyum klorür (3a)



1,2-Bis(4-*tert*-bütülbenzilamino)sikloheksan (3.2 g; 7.88 mmol), NH₄Cl (0.42 g; 7.85 mmol) ve 30 ml trietil ortoformat karışımı 110 °C de etanol distilasyonu bitinceye kadar destilasyon düzeneğinde ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulup çöken renksiz katı süzüldü, dietil eter ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Ham ürün etanol/dietil eter karışımında kristallendirildi ve renksiz kristaller elde edildi. Verim: 2.12 g; %81; e.n: 245 °C. IR, $\nu_{(N=CH)}$: 1512.85 cm⁻¹. Element analizi: C₂₉H₄₁N₂Cl (452.5 g/mol); hesaplanan: C, 76.90; H, 9.06; N, 6.19; bulunan: C, 76.24; H, 9.27; N, 6.02.

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 10.74 (s, 1H, 2-CH); 1.18-1.23 (m, 4H, NCHCH₂CH₂CH₂CHN); 1.78-2.10 (m, 4H, NCHCH₂CH₂CH₂CH₂CHN); 3.15-3.21 (m, 2H, NCHCH₂CH₂CH₂CH₂CHN); 1.27 (s, 18H, CH₂C₆H₄C(CH₃)₃-*p*); 4.66 ve 5.02 (d, 4H, *J* = 15 Hz, CH₂C₆H₄C(CH₃)₃-*p*); 7.32 ve 7.36 (m, 8H, *J* = 8.3 Hz, ve *J* = 8.5 Hz CH₂C₆H₄C(CH₃)₃-*p*). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 162.02 (2-CH); 23.58 (NCHCH₂CH₂CH₂CHN); 27.37 (NCHCH₂CH₂CH₂CH₂CHN); 50.45 (NCHCH₂CH₂CH₂CH₂CHN); 31.22 (CH₂C₆H₄C(CH₃)₃-*p*); 34.61 (CH₂C₆H₄C(CH₃)₃-*p*); 66.83 (CH₂C₆H₄C(CH₃)₃-*p*); 126.10, 128.23, 129.96, 151.87 (CH₂C₆H₄C(CH₃)₃-*p*).

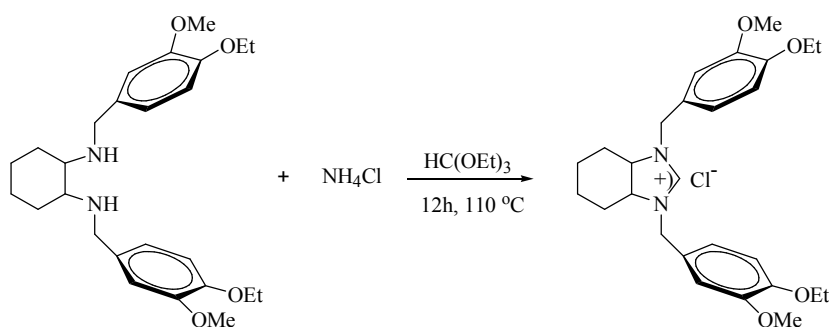
2.3.2. 1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolyum klorür (3b)



3b, 3a Bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-Bis(3,4-dimetoksibenzilamino)sikloheksan (3.67 g; 8.86 mmol), NH₄Cl (0.47 g; 8.78 mmol) ve 30 ml trietil ortoformatın tepkimesi sonucu renksiz kristaller halinde elde edildi. Verim: 2.92 g; %85; e.n: 103 °C. IR, $\nu_{(N=CH)}$: 1588.60 cm⁻¹. Element analizi: C₂₅H₃₃N₂O₄Cl (460.5 g/mol); hesaplanan: C, 65.14; H, 7.16; N, 6.08; O,13.9; bulunan: C, 65.26; H, 7.34; N, 6.28.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 10.82 (s, 1H, 2-CH); 1.17-1.23 (m, 4H, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 1.74-2.12 (m, 4H, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 3.09-3.17 (m, 2H, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 3.84 ve 3.92 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-2,4}$); 4.63 ve 4.95 (d, 4H, $J = 14.61$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-2,4}$); 6.77-6.88 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-2,4}$) ve 7.17 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-2,4}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 162.18 (2-CH); 23.62 ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 27.51 ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 50.74 ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 55.87 ve 56.62 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-2,4}$); 66.75 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-2,4}$); 111.05, 111.87, 121.08, 125.53, 149.40, 149.68 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-2,4}$).

2.3.3. 1,3-Bis(3-metoksi-4-etoksibenzil)perhidrobenzimidazolyum klorür (3c)

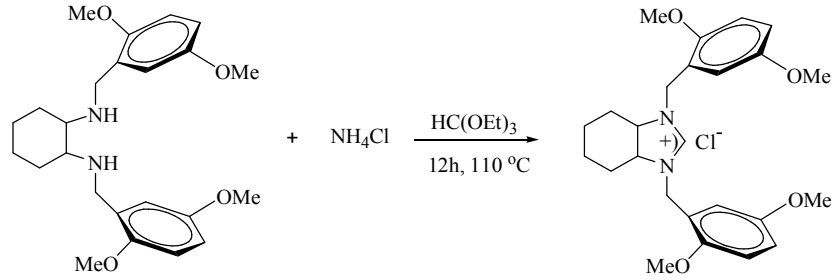


3c, **3a** Bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-Bis(3-metoksi-4-etoksibenzilamino)sikloheksan (5.6 g; 12.72 mmol), NH_4Cl (0.68 g; 12.71 mmol) ve 30 ml trietil ortoformatın tepkimesi sonucu renksiz kristaller halinde elde edildi. Verim: 2.25 g; %82; e.n: 85-90 °C. Element analizi: $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}$ (488.5 g/mol); hesaplanan: C, 66.32; H, 7.57; N, 5.73; bulunan: C, 66.45; H, 7.68; N, 5.61.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 10.81 (s, 1H, 2-CH); 1.09-1.23 (m, 4H, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 1.72-2.12 (m, 4H, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 3.08-3.20 (m, 2H, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 3.92 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{-3}$); 1.44 (t, 6H, $J = 6.9$ Hz $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{-p}$); 4.06 (q, 4H, $J = 6.9$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{-p}$); 4.62 ve 4.96 (d, 4H, $J = 14.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{-3}$); 6.77-6.86 ve 7.12-7.15 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{-3}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 162.11 (2-CH); 23.62 ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 27.51 ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 50.76

(NCHCH₂CH₂CH₂CH₂CHN); 56.64 (CH₂C₆H₃(OCH₃)-3); 64.30 (CH₂C₆H₃(OCH₂CH₃)-*p*); 14.73 (CH₂C₆H₃(OCH₂CH₃)-*p*); 66.70 (CH₂C₆H₃(OCH₃)-3); 112.10, 112.37, 121.07, 125.36, 148.75, 149.91 (CH₂C₆H₃(OCH₃)-3).

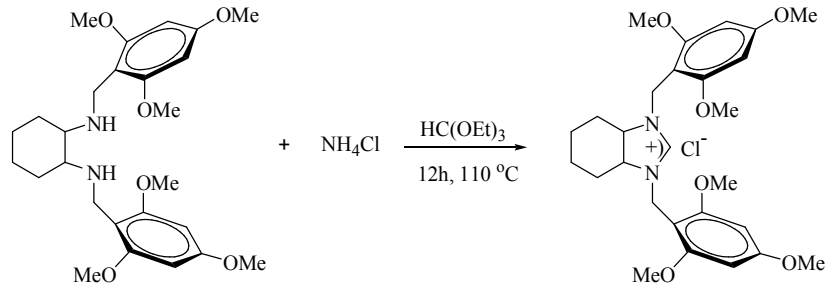
2.3.4. 1,3-Bis(2,5-dimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolyum klorür (3d)



3d, **3a** Bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-Bis(2,5-dimetoksibenzilamino)sikloheksan (2.9 g; 7 mmol), NH₄Cl (0.37 g; 6.9 mmol) ve 30 ml trietil ortoformatın tepkimesi sonucu renksiz kristaller halinde elde edildi. Verim: 2 g; %62; e.n: 124-126 °C. IR, $\nu_{(N=CH)}$: 1655.14 cm⁻¹. Element analizi: C₂₅H₃₃N₂O₄Cl(460.5 g/mol); hesaplanan: C, 65.1; H, 7.1; N, 6.0; bulunan: C, 65.3; H, 7.4; N, 6.2.

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 8.23 (s, 1H, 2-CH); 1.02-1.24 (m, 4H, NCHCH₂CH₂CH₂CH₂CHN); 1.63-1.80 (m, 4H, NCHCH₂CH₂CH₂CH₂CHN); 3.70-3.78 (m, 2H, NCHCH₂CH₂CH₂CH₂CHN); 3.80 ve 3.81 (s, 12H, CH₂C₆H₃(OCH₃)_{2-2,5}); 4.11 ve 4.43 (d, 4H, *J* = 15.8 Hz, CH₂C₆H₃(OCH₃)_{2-2,5}); 6.69-6.88 ve 8.20-8.26 (m, 6H, CH₂C₆H₃(OCH₃)_{2-2,5}). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 164.40 (2-CH); 25.15 (NCHCH₂CH₂CH₂CH₂CHN); 30.35 (NCHCH₂CH₂CH₂CH₂CHN); 51.56 (NCHCH₂CH₂CH₂CH₂CHN); 55.70 ve 55.79 (CH₂C₆H₃(OCH₃)_{2-2,5}); 66.90 (CH₂C₆H₃(OCH₃)_{2-2,5}); 111.28, 111.62, 115.58, 127.35, 153.41, 153.65 (CH₂C₆H₃(OCH₃)_{2-2,5}).

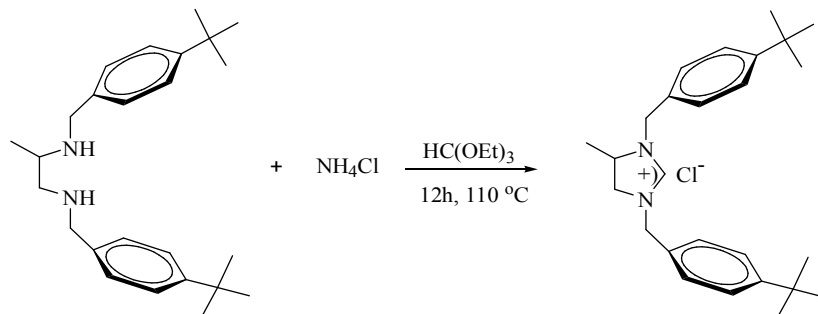
2.3.5. 1,3-Bis(2,4,6-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolyum klorür (3e)



3e, **3a** Bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-Bis(2,4,6-trimetoksibenzilamino)sikloheksan (3.7 g; 7.10 mmol), NH_4Cl (0.37 g; 7.11 mmol) ve 30 ml trietil ortoformatın tepkimesi sonucu renksiz kristaller halinde elde edildi. Verim: 1.89 g; %78; e.n: 214-218 °C. IR, $\nu_{(\text{N}=\text{CH})}$: 1591.38 cm^{-1} . Element analizi: $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cl}$ (520.5g/mol); Hesaplanan: C, 62.24; H, 7.10; N, 5.34; bulunan: C, 62.30; H, 7.19; N, 5.41.

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.63 (s, 1H, C-2H); 1.16-1.43 (m, 4H, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 1.80-2.28 (m, 4H, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 2.82-3.03 (m, 2H, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 3.78 ve 3.79 (s, 18H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2-2,4,6$); 4.42 ve 4.45 (d, 4H, $J = 14.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2-2,4,6$); 6.08 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2-2,4,6$). ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 162.28 (C-2); 22.35 ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 27.33 ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 39.30 ($\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$); 55.90 ve 55.95 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2-2,4,6$); 66.74 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2-2,4,6$); 90.58, 101.67, 159.61, 161.86 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2-2,4,6$).

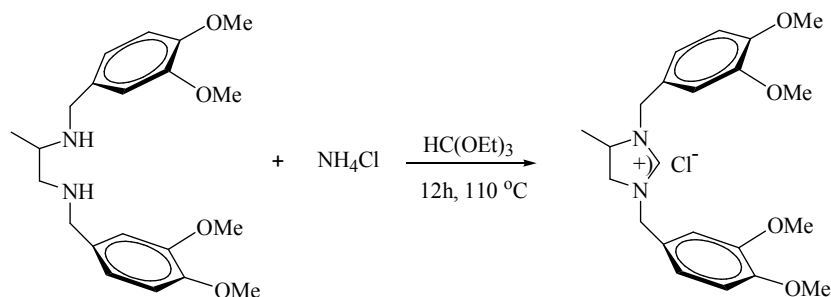
2.3.6. 1,3-Bis(4-tert-bütilbenzil)-4-metilimidazolyum klorür (3f)



3f, 3a Bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-Bis(4-*tert*-bütülbenzilamino)propan (1.59 g; 4.34 mmol), NH₄Cl (0.23 g; 4.30 mmol) ve 30 ml trietil ortoformatın tepkimesi sonucu renksiz kristaller halinde elde edildi. Verim: 2.28 g; %89; e.n: 248-250 °C, IR, $\nu_{(N=CH)}$: 1634.80 cm⁻¹. Element analizi: C₂₆H₃₇N₂Cl (412.5g/mol); hesaplanan: C, 75.63; H, 8.96; N, 6.78; bulunan: C, 75.84; H, 8.67; N, 6.57.

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 4.02-4.06 (m, 1H, NCH(CH₃)CH₂N), 3.28 ve 3.85 (t, 2H, J = 11.25 Hz, NCH(CH₃)CH₂N), 1.32 (d, 3H, J = 6.3 Hz, NCH(CH₃)CH₂N), 1.27 (s, 18H, CH₂C₆H₄C(CH₃)₃-*p*), 4.40 ve 5.22 (d, 2H, J = 16.2 Hz ve J = 15.0 Hz, CH₂C₆H₄C(CH₃)₃-*p*) ve 4.83 (s, 2H, CH₂C₆H₄C(CH₃)₃-*p*), 7.28 ve 7.36 (d, 8H, J = 7.8 Hz, CH₂C₆H₄C(CH₃)₃-*p*), 10.55 (s, 1H, 2-CH). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 18.18 (NCH(CH₃)CH₂N), 49.17 (NCH(CH₃)CH₂N), 51.98 (NCH(CH₃)CH₂N), 31.22 (CH₂C₆H₄C(CH₃)₃-*p*), 34.62 (CH₂C₆H₄C(CH₃)₃-*p*), 54.45 ve 55.20 (CH₂C₆H₄C(CH₃)₃-*p*), 126.13, 126.16, 128.42, 128.54, 128.78, 128.96, 129.64 (CH₂C₆H₄C(CH₃)₃-*p*), 158.33 (s, 1H, 2-CH).

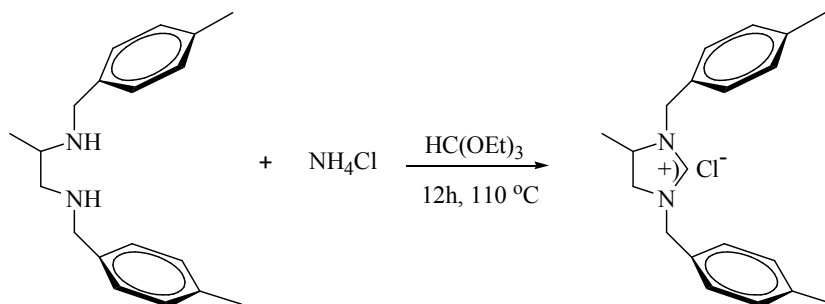
2.3.7. 1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil)-4-metilimidazolinium klorür (3g)



3g, 3a Bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-Bis(3,4-dimetoksibenzilamino)propan (3.12 g; 7.42 mmol), NH₄Cl (0.40 g; 7.47 mmol) ve 30 ml trietil ortoformatın tepkimesi sonucu renksiz kristaller halinde elde edildi. Verim: 2.14 g; %82; e.n: 181-183 °C, IR, $\nu_{(N=CH)}$: 1638.70 cm⁻¹. Element analizi: C₂₂H₂₉N₂O₄Cl (420.5 g/mol); hesaplanan: C, 62.78; H, 6.89; N, 6.65; bulunan: C, 62.57; H, 6.93; N, 6.69.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 4.04-4.10 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$), 3.22 ve 3.81 (t, 2H, $J = 11.3$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$), 1.34 (d, 3H, $J = 6.6$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$), 3.87 ve 3.95 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-3,4}$), 4.38, 5.17 ve 4.76, 4.82 (d, 4H, $J = 14.7$ Hz ve $J = 14.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-3,4}$), 6.80-6.90 ve 7.13-7.17 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-3,4}$), 10.65 (s, 1H, 2-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 18.27 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$), 49.23 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$), 52.08 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$), 54.3, 55.87 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-3,4}$), 56.40 ve 56.50 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-3,4}$), 111.13, 111.94, 112.03, 121.21, 121.40, 124.98, 125.00, 149.50, 149.66 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-3,4}$), 158.23 (s, 1H, 2-CH).

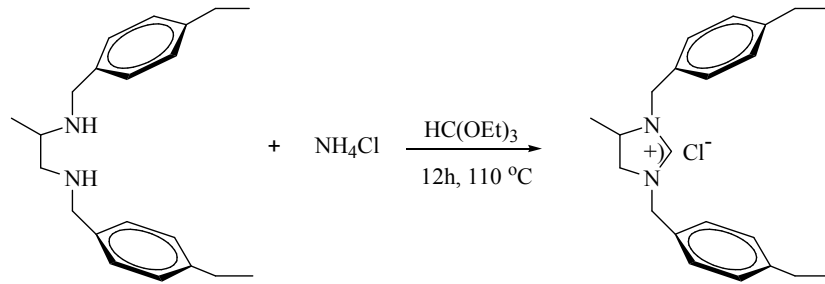
2.3.8. 1,3-Bis(4-metilbenzil)-4-metilimidazolinyum klorür (3h)



3h, **3a** Bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-Bis(4-metilbenzilamino)propan (2.98 g; 10.56 mmol), NH_4Cl (0.56 g; 10.46 mmol) ve 30 ml trietil ortoformatın tepkimesi sonucu renksiz kristaller halinde elde edildi. Verim: 1.58g; %78; e.n: 112-115 °C, IR, $\nu_{\text{(N=CH)}}$: 1556 cm^{-1} . Element analizi: $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Cl}$ (328.5 g/mol); hesaplanan: C, 73.05; H, 7.61; N, 8.52; bulunan: C, 73.34; H, 7.82; N, 8.56.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.96-4.05 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$), 3.23 ve 3.81 (t, 2H, $J = 11.4$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$), 1.27 (d, 3H, $J = 6.3$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$), 2.30 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-p}$), 4.38, 5.18 ve 4.76, 4.85 (d, 4H, $J = 15.0$ Hz ve $J = 14.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$), 7.14 ve 7.24 (d, 8H, $J = 7.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$), 10.57 (s, 1H, 2-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 18.20 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$), 49.31 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$), 52.02 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$), 21.15 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-p}$), 54.34 ve 55.20 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$), 128.01, 128.77, 129.48, 129.50, 138.90, 138.92 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$), 158.27 (s, 1H, 2-CH).

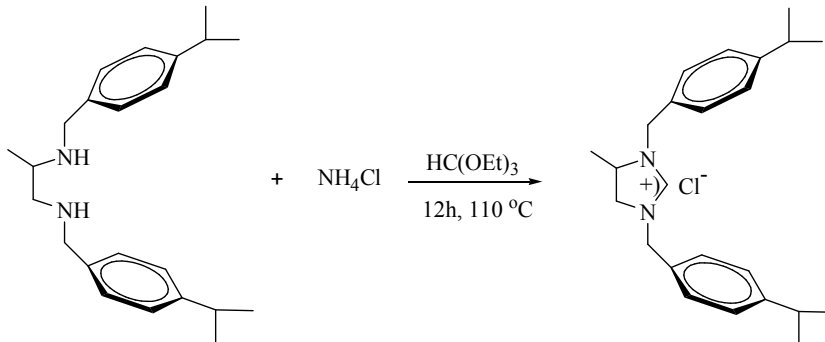
2.3.9. 1,3-Bis(4-etilbenzil)-4-metilimidazolinyum klorür (3i)



3i, 3a Bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-Bis(4-etilbenzilamino)propan (1.72 g; 5.55 mmol), NH₄Cl (0.3 g; 5.6 mmol) ve 30 ml trietil ortoformatın tepkimesi sonucu renksiz kristaller halinde elde edildi. Verim: 1.68 g; %76, e.n: 129-135 °C, IR, $\nu_{\text{(N=CH)}}$: 1634.92 cm⁻¹. Element analizi: C₂₂H₂₉N₂Cl (256.5 g/mol); hesaplanan: (%): C, 74.05; H, 8.13; N, 7.85; bulunan: C, 74.45; H, 8.36; N, 7.96.

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 3.97-4.06 (m, 1H, NCH(CH₃)CH₂N), 3.15-3.28 (m, 2H, NCH(CH₃)CH₂N), 1.28 (d, 3H, J = 6.3 Hz, NCH(CH₃)CH₂N), 1.18 (t, 6H, J = 7.3 Hz, CH₂C₆H₄CH₂CH₃-*p*), 2.58 (q, 4H, J = 7.5 Hz, CH₂C₆H₄CH₂CH₃-*p*), 4.37, 5.18 ve 4.76, 4.85 (d, 4H, J = 14.0 Hz ve J = 14.4 Hz, CH₂C₆H₄CH₂CH₃-*p*), 7.15 ve 7.27 (d, 8H, J = 6.9 Hz, CH₂C₆H₄CH₂CH₃-*p*), 10.56 (s, 1H, 2-CH). ¹³C-NMR(CDCl₃) δ : 18.19 (NCH(CH₃)CH₂N), 49.33 (NCH(CH₃)CH₂N), 51.69 (NCH(CH₃)CH₂N), 15.37 (CH₂C₆H₄CH₂CH₃-*p*), 21.05 (CH₂C₆H₄CH₂CH₃-*p*), 54.40 ve 55.25 (CH₂C₆H₄CH₂CH₃-*p*), 128.67, 128.70, 129.76, 129.80, 145.14, 156.48 (CH₂C₆H₄CH₂CH₃-*p*), 158.30 (s, 1H, 2-CH).

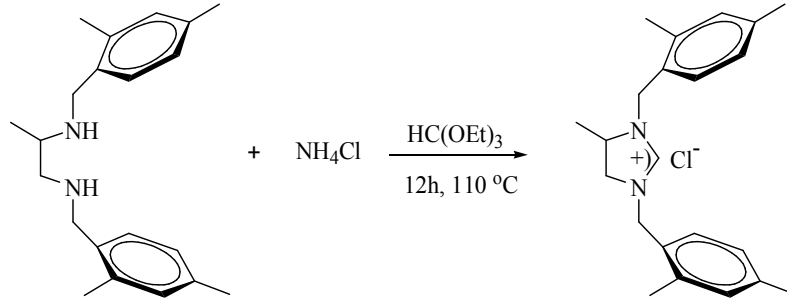
2.3.10. 1,3-Bis(4-izopropilbenzil)-4-metilimidazolinyum klorür (3j)



3j, 3a Bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-Bis(4-izopropilbenzilamino)propan (5.15 g; 15.2 mmol), NH₄Cl (0.82 g; 15.2 mmol) ve 30 ml trietil ortoformatın tepkimesi sonucu renksiz kristaller halinde elde edildi. Verim: 1.92 g; %81; e.n: 167-169 °C, IR, $\nu_{(N=CH)}$: 1577.31 cm⁻¹. Element analizi: C₂₄H₃₃N₂Cl (384.5 g/mol); hesaplanan: C, 74.90; H, 8.58; N, 7.28; bulunan: C, 74.52; H, 8.87; N, 7.41.

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 3.97-4.06 (m, 1H, NCH(CH₃)CH₂N), 3.26 ve 3.85 (t, 2H, J = 11.4 Hz, NCH(CH₃)CH₂N), 1.28 (d, 3H, J = 6.3 Hz, NCH(CH₃)CH₂N), 1.18 (d, 12H, J = 8.7 Hz, CH₂C₆H₄CH(CH₃)_{2-p}), 4.36, 5.18 ve 4.76, 4.82 (d, 4H, J = 14.7 Hz ve J = 14.4 Hz, CH₂C₆H₄CH(CH₃)_{2-p}), 7.16 ve 7.26 (d, 8H, J = 8.1 Hz, CH₂C₆H₄CH(CH₃)_{2-p}), 2.79-2.89 (m, 2H, CH₂C₆H₄CH(CH₃)_{2-p}), 10.63 (s, 1H, 2-CH). ¹³C-NMR(CDCl₃) δ : 18.20 (NCH(CH₃)CH₂N), 49.24 (NCH(CH₃)CH₂N), 52.00 (NCH(CH₃)CH₂N), 23.82 (CH₂C₆H₄CH(CH₃)_{2-p}), 33.79 (CH₂C₆H₄CH(CH₃)_{2-p}), 54.42 ve 55.21 (CH₂C₆H₄CH(CH₃)_{2-p}), 127.27, 128.66, 128.82, 129.80, 129.85, 149.78 (CH₂C₆H₄CH(CH₃)_{2-p}), 158.28 (s, 1H, 2-CH).

2.3.11. 1,3-Bis(2,4-dimetilbenzil)-4-metilimidazolinyum klorür (3k)

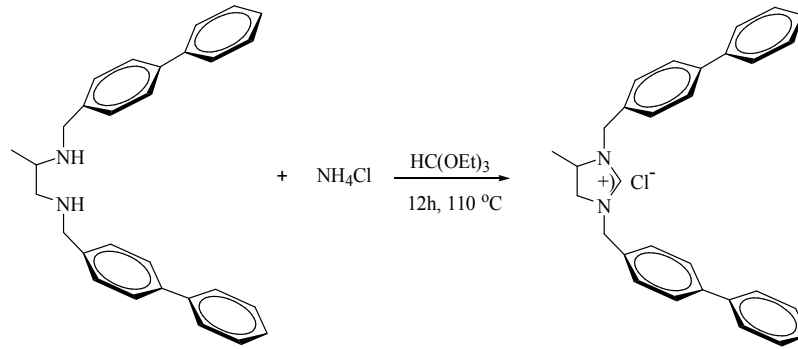


3k, 3a Bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-Bis(2,4-dimetoksibenzilamino)propan (2.6 g; 8.38 mmol), NH₄Cl (0.45 g; 8.41 mmol) ve 30 ml trietil ortoformatın tepkimesi sonucu renksiz kristaller halinde elde edildi. Verim: 1.83 g; %83; e.n: 210-215 °C. IR, $\nu_{(N=CH)}$: 1575.13 cm⁻¹. Element analizi: C₂₂H₂₉N₂Cl (356.5 g/mol); hesaplanan: C, 74.00; H, 8.13; N, 7.80; bulunan: C, 74.32; H, 8.47; N, 7.61.

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 3.93-3.99 (m, 1H, NCH(CH₃)CH₂N), 3.21 ve 3.78 (t, 2H, J = 11.4 Hz, NCH(CH₃)CH₂N), 1.29 (d, 3H, J = 6.3 Hz, NCH(CH₃)CH₂N), 2.27 ve 2.31 (s, 12H, CH₂C₆H₄(CH₃)_{2-2,4}), 4.47, 5.20 ve 4.80, 4.92 (d, 4H, J = 15 Hz ve J = 14.7

Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-2,4}$, 6.97-7.14 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-2,4}$), 10.55 (s, 1H, 2-**CH**).
 ^{13}C -NMR(CDCl_3) δ : 18.62 (NCH(**CH**₃) CH_2N), 47.65 (NCH(**CH**₃) CH_2N), 50.09 (NCH(**CH**₃) CH_2N), 19.39 ve 21.04 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-2,4}$), 54.5 ve 55.23 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-2,4}$), 127.36, 129.59, 129.80, 131.93, 132.09, 136.84, 136.87, 139.10, 139.15 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-2,4}$), 158.44 (s, 1H, 2-**CH**).

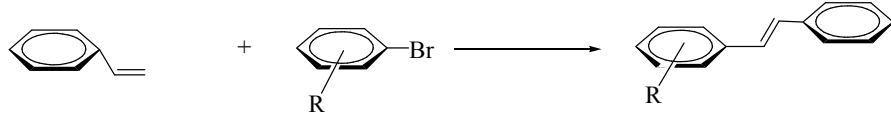
2.3.12. 1,3-Bis(4-fenilbenzil)-4-metilimidazolinyum klorür (3l)



3l, **3a** Bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-Bis(4-fenilbenzilamino)propan (3.46 g; 8.52 mmol), NH_4Cl (0.46 g; 8.59 mmol) ve 30 ml trietil ortoformatın tepkimesi sonucu renksiz kristaller halinde elde edildi. Verim: 2.3g; %59.2; e.n: 250-251 °C. IR, $\nu_{(\text{N}=\text{CH})}$: 1566.00 cm^{-1} . Element analizi: $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{Cl}$ (452.5 g/mol); hesaplanan: C, 79.55; H, 6.40; N, 6.18; bulunan: C, 79.36; H, 6.21; N, 6.32.

^1H -NMR (CDCl_3) δ : ^1H -NMR (CDCl_3) δ : 4.08-4.17 (m, 1H, NCH(**CH**₃) CH_2N), 3.34 ve 3.94 (t, 2H, $J = 11.4$ Hz, NCH(**CH**₃) CH_2N), 1.34 (d, 3H, $J = 6.3$ Hz, NCH(**CH**₃) CH_2N), 4.53, 5.32 ve 4.92, 5.00 (d, 4H, $J = 14.94$ Hz ve $J = 14.55$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{-p}$), 7.28-7.58 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{-p}$), 10.74 (s, 1H, 2-**CH**).
 ^{13}C -NMR(CDCl_3) δ : 18.27 (NCH(**CH**₃) CH_2N), 49.31 (NCH(**CH**₃) CH_2N), 52.01 (NCH(**CH**₃) CH_2N), 54.54 ve 55.49 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{-p}$), 127.05, 127.69, 127.92, 128.8, 129.1, 129.3, 131.5, 140.0, 141.8 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{-p}$), 158.70 (2-**CH**).

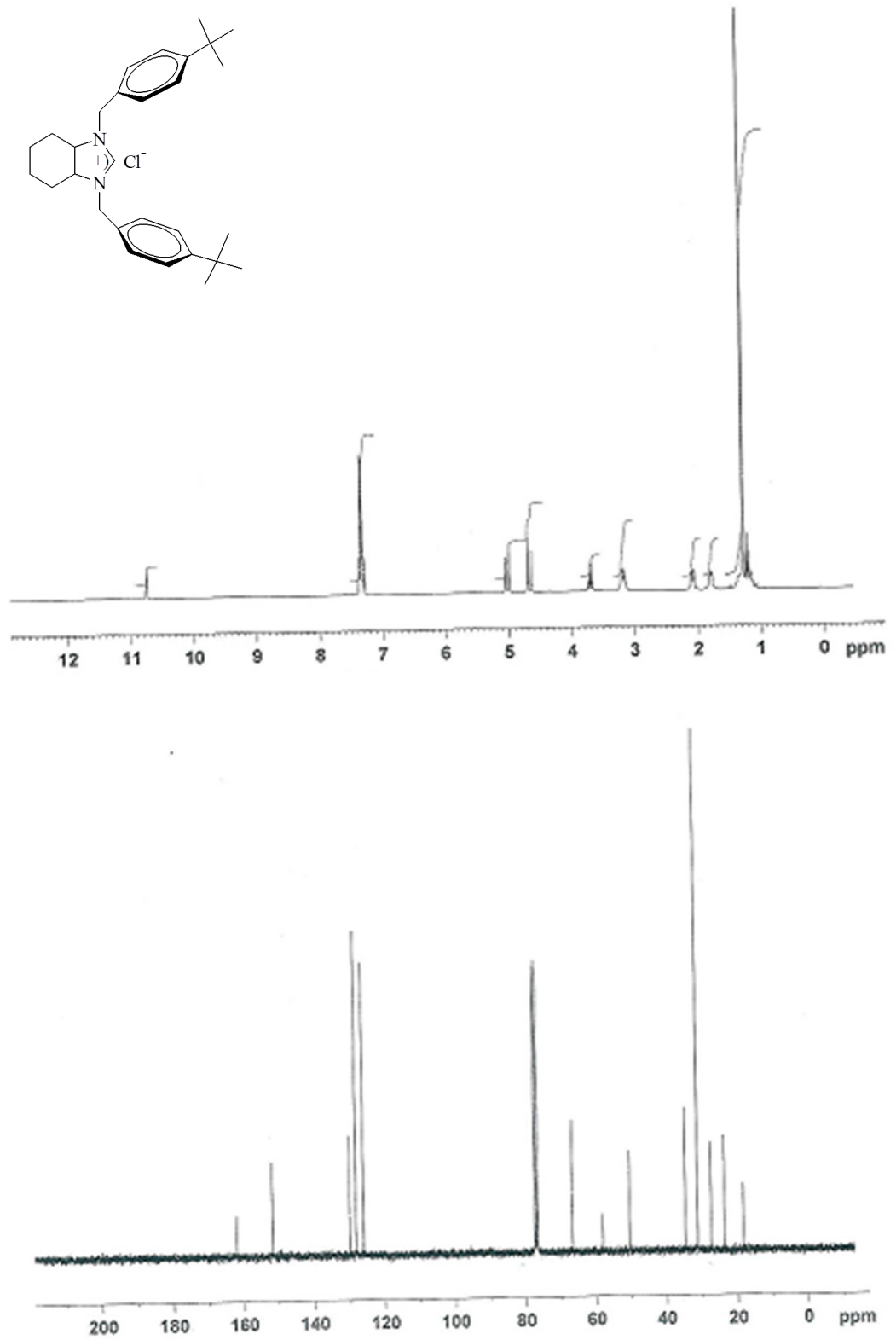
2.4. Heck Eşleşme Tepkimesi



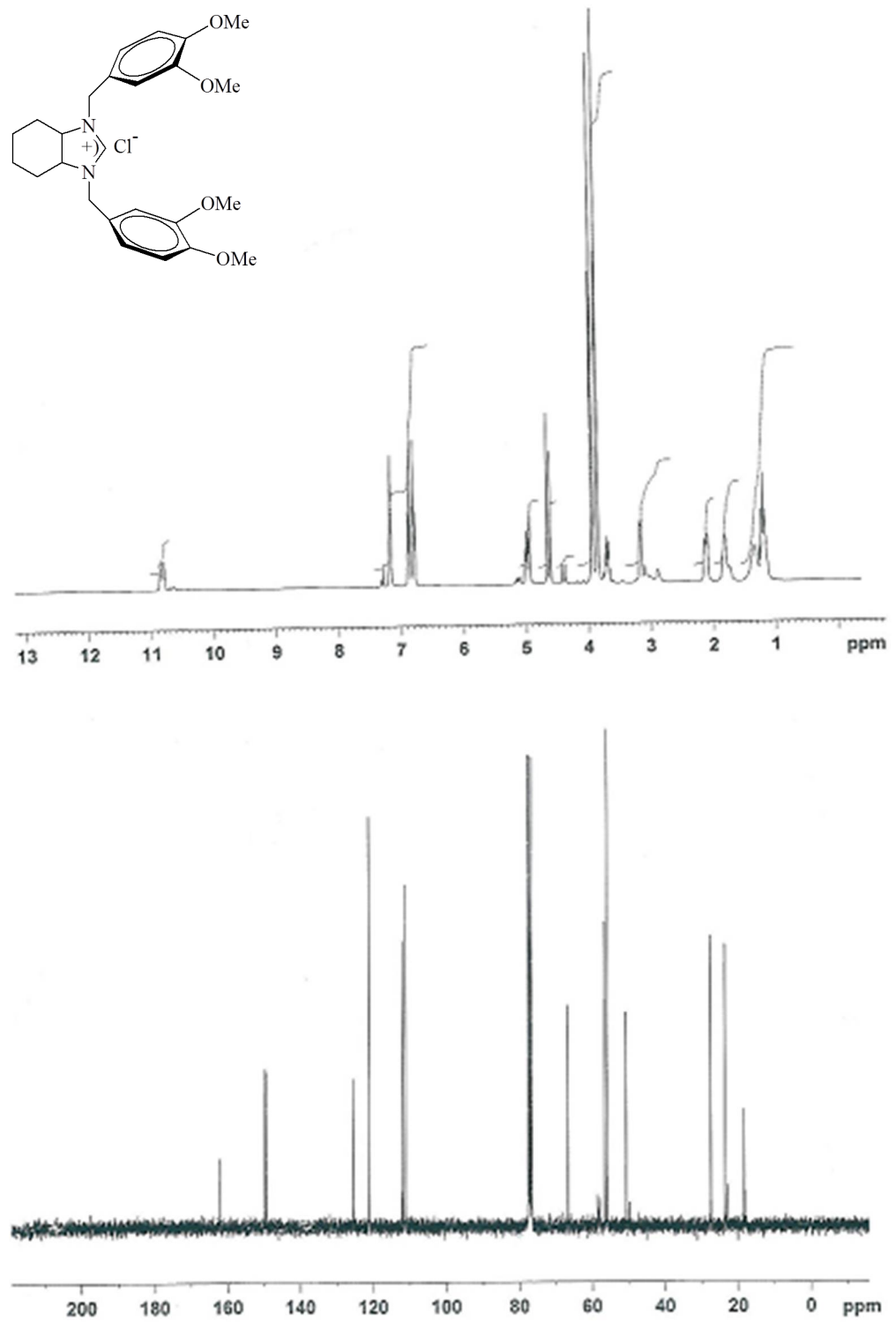
İmidazolinyum ve perhidrobenzimidazolyum tuzları (% 2 mmol) ile $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (%1 mmol), aril bromür (1.0 mmol), stiren (1.5 mmol), K_2CO_3 (2.0 mmol) ve DMF/ H_2O (3/3 mL) tepkime kabına eklenerek 80°C de iki saat ısıtıldı. Deney sonunda karışım oda sıcaklığına soğutularak etil asetat ile ekstrakte edildi. Çözelti deriştirilerek silikajel üzerinde flash kromatografisi (etil asetat 1 mL/hekzan 5 mL) ile saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile kontrol edildi.

Schiff bazları 1,2-diaminopropan veya 1,2-diaminosikloheksan ile değişik aromatik aldehitlerin etanol içerisinde etkileştirilmesi sonucu kolaylıkla ve yüksek verimlerle renksiz katılar olarak elde edildi. İkinci aşamada Schiff bazları oda sıcaklığında metanol içerisinde sodyum borhidrür ile etkileştirilerek indirgendi. Elde edilen aminler vakum altında damıtılarak saflaştırıldı. 1,3-Dialkilperhidrobenzimidazolyum klorür **3a-e** ve 1,3-dialkilimidazolyum klorür **3f-l** tuzları, aminlerin amonyum klorür ile trietil ortoformat içerisinde 130 °C de ısıtılmaları sonucu iyi verimler ile sentezlendi (şema 3.1). Sentezlenen tuzların su, etil alkol, diklorometan gibi çözücülerde çözüldüğü, hem katı halde hem de çözelti halinde oksijen ve neme karşı kararlı olduğu görüldü. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik veriler ve element analizi kullanılarak aydınlatıldı (materyal ve metot). Perhidrobenzimidazolyum tuzlarının **3a-e** ¹H-NMR spektrumlarında C-2 karbonuna bağlı hidrojen piki δ = 10.74 ppm (**3a**), 10.82 ppm (**3b**), 10.81 ppm (**3c**), 8.23 ppm (**3d**), 8.53 ppm (**3e**) de singlet; benzilik hidrojenler 4.66 ve 5.02 ppm (**3a**), 4.63 ve 4.95 ppm (**3b**), 4.62 ve 4.92 ppm (**3c**), 4.11 ve 4.43 ppm (**3d**), 4.42 ve 4.45 ppm (**3e**) de dublet; aromatik hidrojenler 7.32 ve 7.36 ppm de dublet (**3a**), 6.77-6.88 ppm de multipler ve 7.17 ppm de singlet (**3b**), 6.77-6.86 ve 7.12-7.16 ppm de multipler (**3c**), 6.69-6.88 ve 8.20-8.26 ppm de multipler (**3d**), 6.80 ppm de singlet (**3e**) olarak gelmektedir. Aromatik halka üzerindeki süstitüentlerden, 4-*tert*bütil hidrojen pikleri 1.27 ppm de singlet (**3a**), 3,4-OMe hidrojen pikleri 3.84 ve 3.92 ppm de singlet (**3b**), 3-OMe hidrojen pikleri 3.92 ppm de singlet, 4-OEt grubunun metilen hidrojenleri 4.06 ppm de kuartet, metil hidrojenleri ise 1.44 ppm de triplet (**3c**), 2,5-OMe hidrojenleri 3.80 ve 3.81 ppm de singlet (**3d**), 2,4,6-OMe hidrojenleri 3.78 ve 3.79 ppm de singlet (**3e**) olarak gelmektedir. ¹³C-NMR spektrumlarında, karakteristik C-2 karbon pikleri 162.02 ppm (**3a**), 162.18 ppm (**3b**), 162.11 ppm (**3c**), 164.40 ppm (**3d**), 162.28 ppm (**3e**) de; benzilik konumundaki karbonlar 68.83 ppm (**3a**), 66.75 ppm (**3b**), 66.70 ppm (**3c**), 66.90 ppm (**3d**), 66.74 ppm (**3e**) de gelmektedir. Bileşiklerin **3f-l** ¹H-NMR spektrumlarında C-2 karbonuna bağlı hidrojen piki δ = 10.55 ppm (**3f**), 10.65 ppm (**3g**), 10.57 ppm (**3h**), 10.56 ppm (**3i**), 10.63 ppm (**3j**), 10.55 ppm (**3k**), 10.74 ppm (**3l**) de singlet; **3f** bileşiğinin benzilik hidrojenleri hidrojenler 4.40 ve 5.52 ppm de dublet ve 4.83 ppm de singlet olarak gelirken, diğr bileşiklerin benzilik hidrojenleri 4.38, 5.17 ve 4.76, 4.82 ppm (**3g**), 4.38, 5.18 ve 4.76, 4.85 ppm (**3h**), 4.37, 5.18 ve 4.76, 4.85 ppm

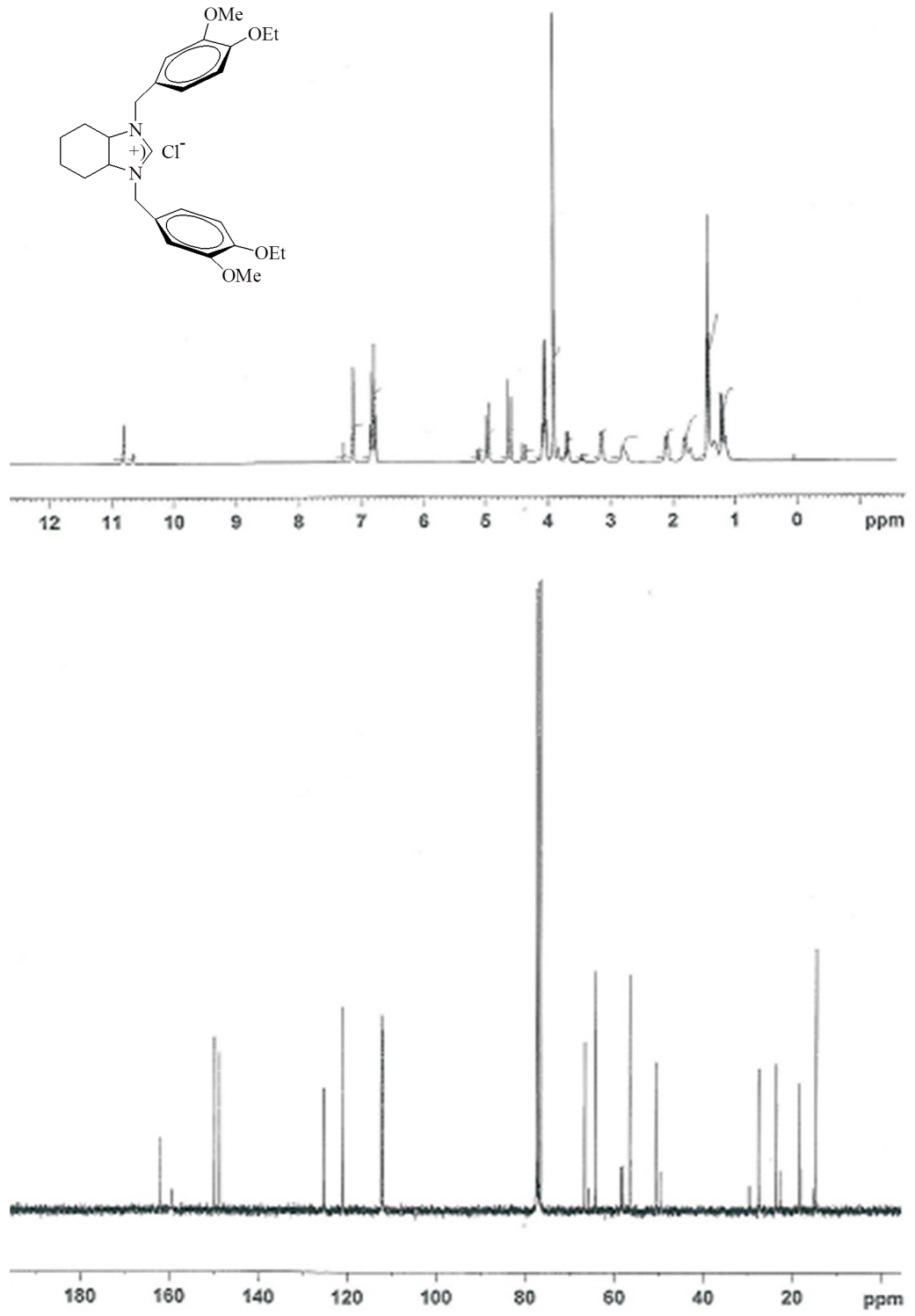
(**3i**), 4.36, 5.18 ve 4.76, 4.82 ppm (**3j**), 4.47, 5.20 ve 4.80, 4.92 ppm (**3k**), 4.53, 5.32 ve 4.92, 5.00 ppm (**3l**) de dublet olarak gelmektedir. ¹³C-NMR spektrumlarında, karakteristik C-2 karbon pikleri 158.33 ppm (**3f**), 158.23 ppm (**3g**), 158.27 ppm (**3h**), 158.30 ppm (**3i**), 158.28 ppm (**3j**), 158.44 ppm (**3k**), 158.70 ppm (**3l**) de; benzilik konumundaki karbonlar 54.45 ve 55.20 ppm (**3f**), 56.40 ve 56.50 ppm (**3g**), 54.34 ve 55.20 ppm (**3h**), 54.40 ve 55.25 ppm (**3i**), 54.42 ve 55.20 ppm (**3j**), 54.50 ve 55.23 ppm (**3k**), 54.54 ve 55.49 ppm (**3l**) de gelmektedir. Tuzların IR spektrumlarında C=N gerilme titreşimleri 1512-1655 cm⁻¹ aralığında gelmektedir. Aminlerin ¹H-NMR spektrumlarında amin hidrojen piklerinin kaybolması, tuzların 8 ve 10 ppm civarında C2 hidrojen piklerinin gözlenmesi, ayrıca tuzların ¹³C-NMR spektrumlarında 158-164 ppm civarında C2 karbon piklerinin oluşması aminlerin halka kapanması sonucu tuzlara dönüştüğünü göstermektedir. İmidazolinyum ve perhidrobenzimidazolyum tuzlarının NMR verileri birbiri ile karşılaştırıldığında C2 hidrojen pikleri her iki grupta 10 ppm civarında gelirken benzen halkasının orto konumunda metoksi grubu bulunan bileşiklerin C2 hidrojen pikleri daha yüksek alanda 8 ppm civarında gelmektedir. Ayrıca imidazolinyum tuzlarının C2 ve benzilik karbonları perhidrobenzimidazolyum tuzlarınınkinden daha yüksek alanda gelmektedir.



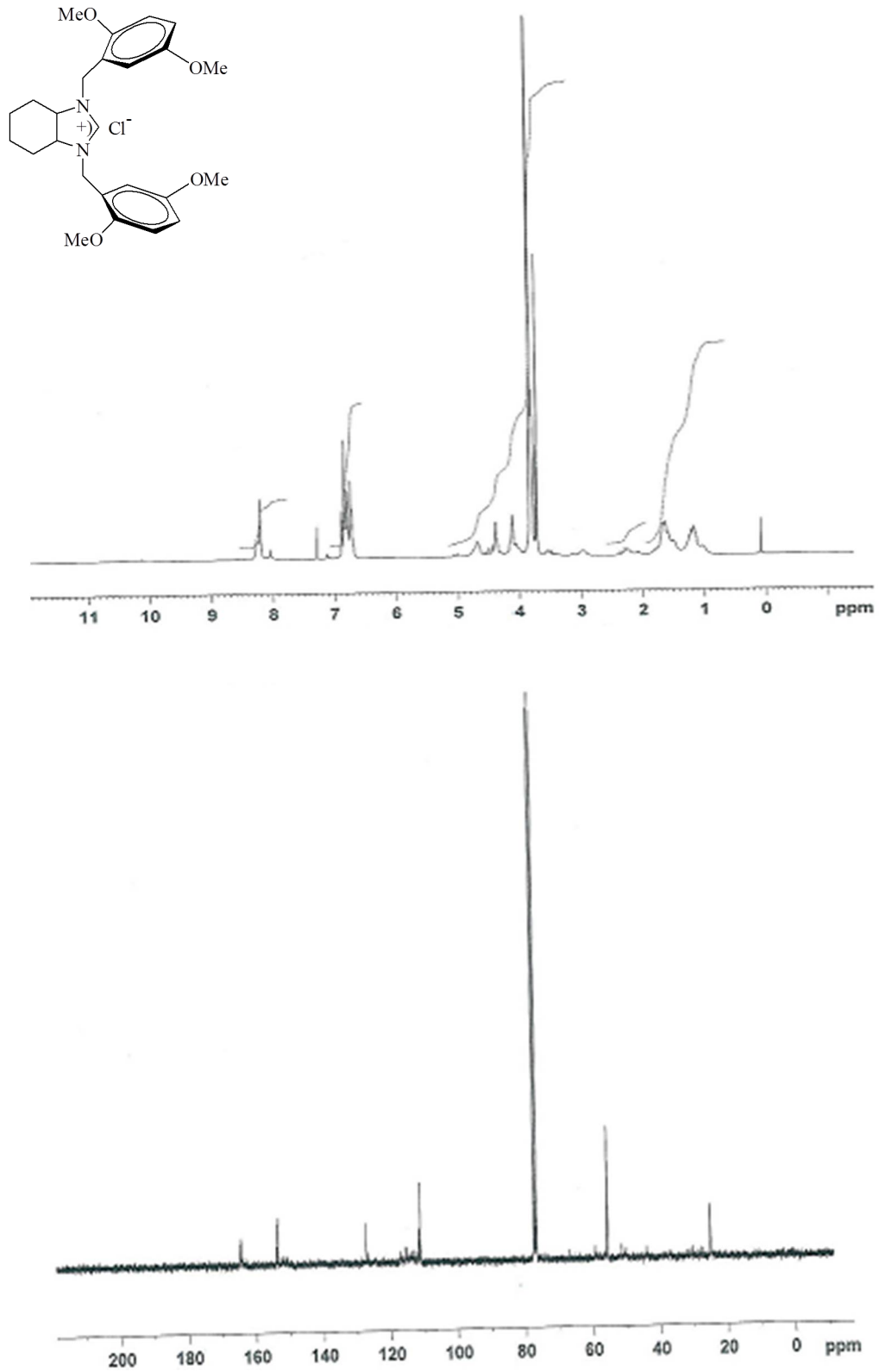
Şekil 3.1. 3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



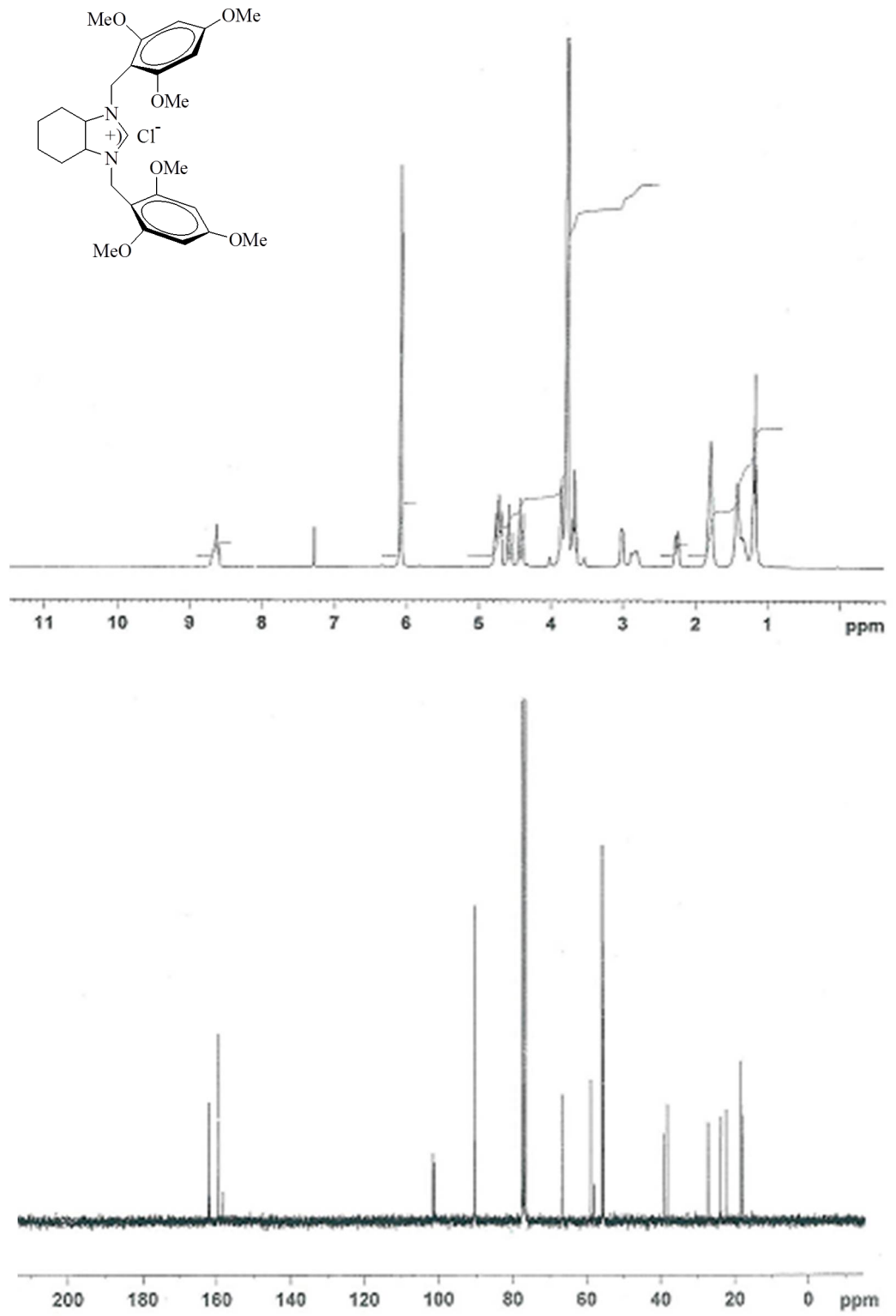
Şekil 3.2. **3b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



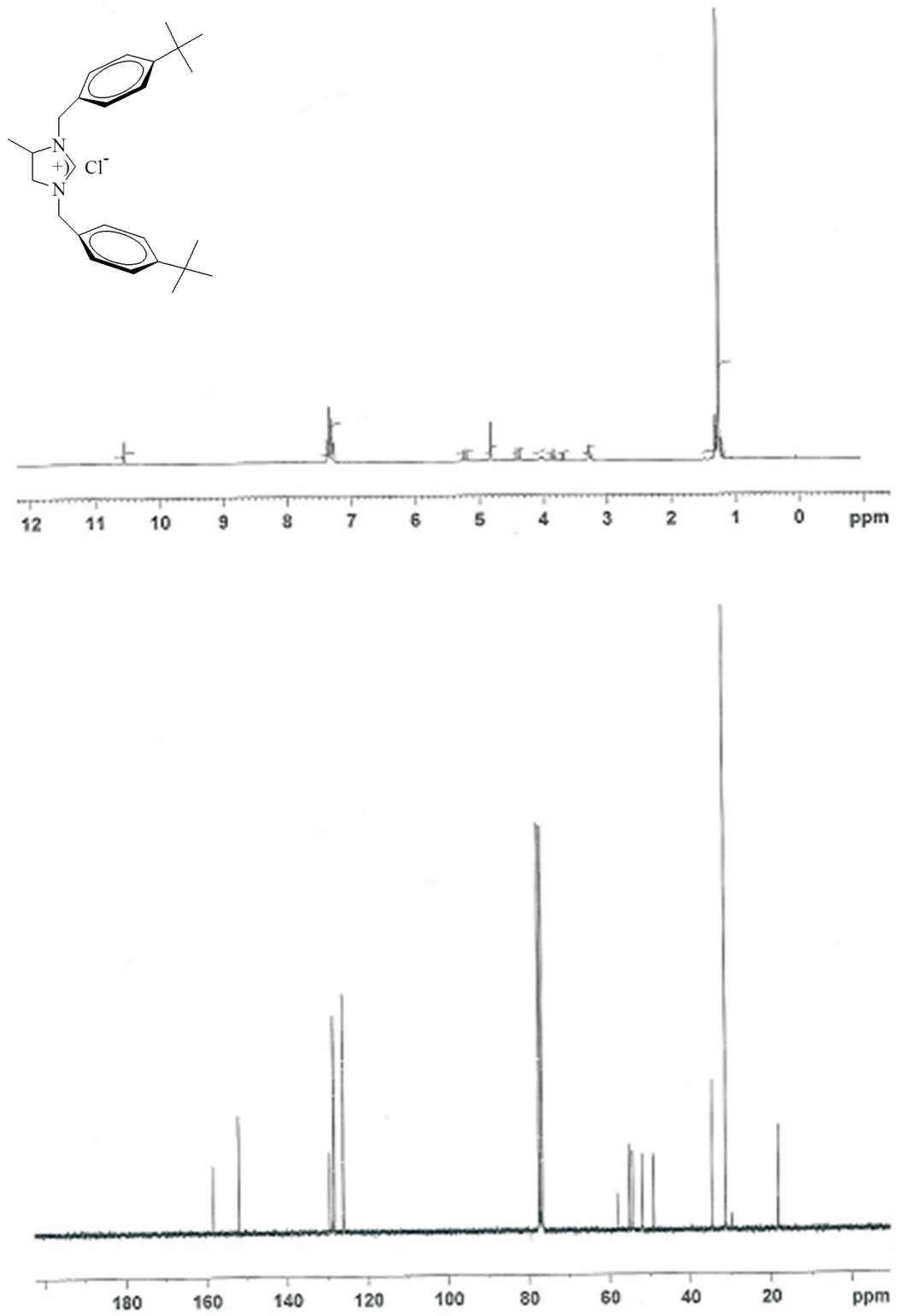
Şekil 3.3. 3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



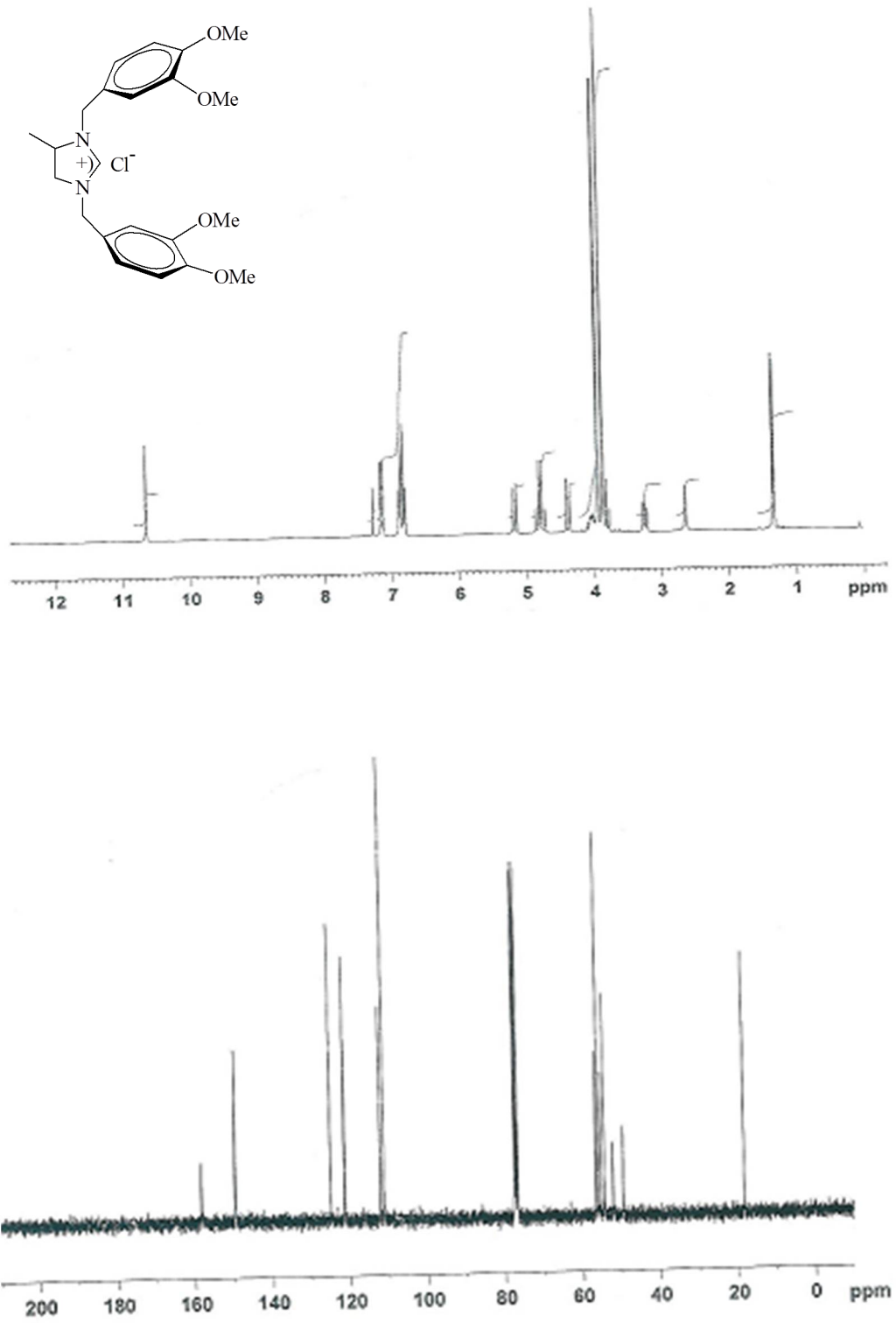
Şekil 3.4. 3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



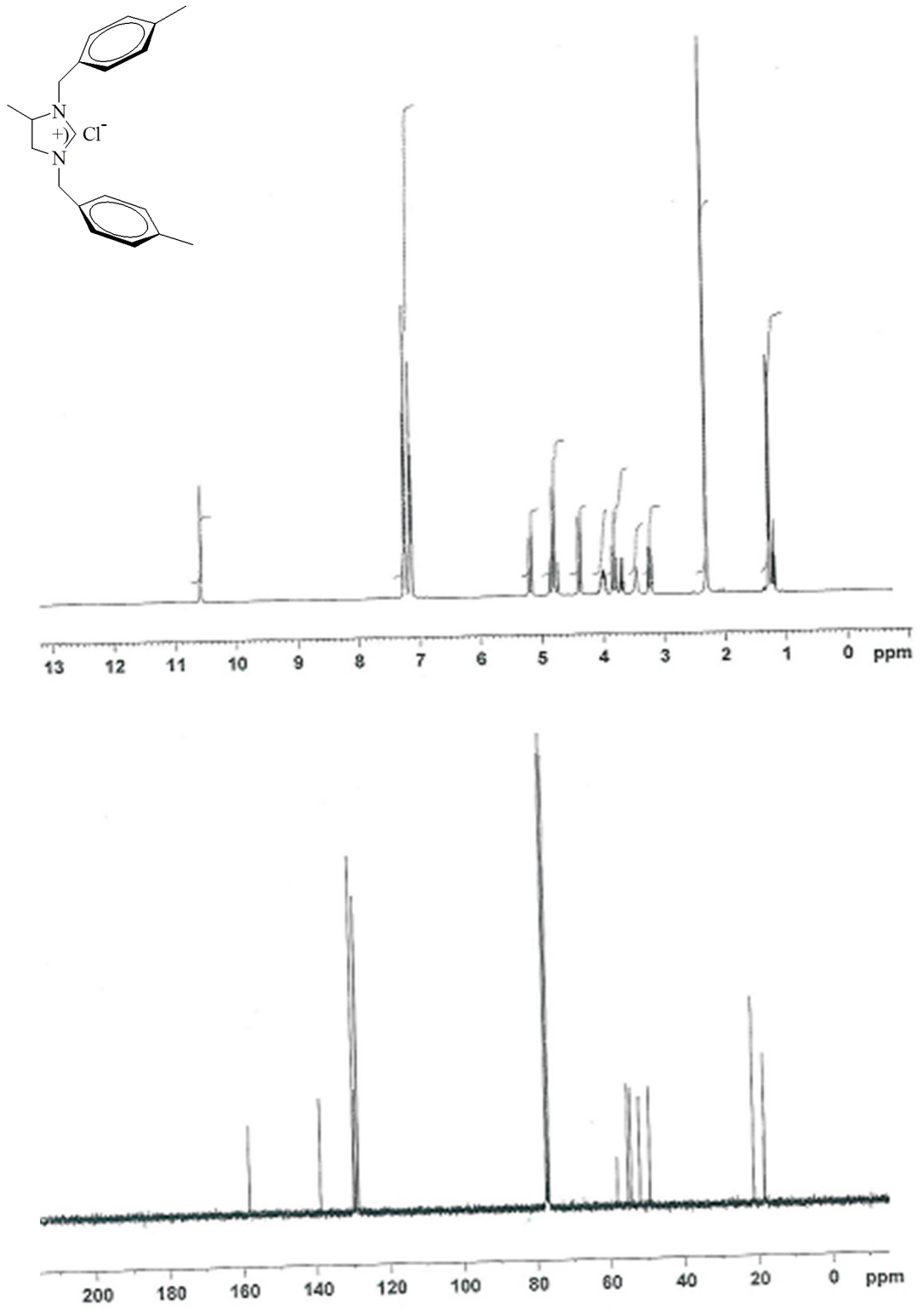
Şekil 3.5. **3e** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



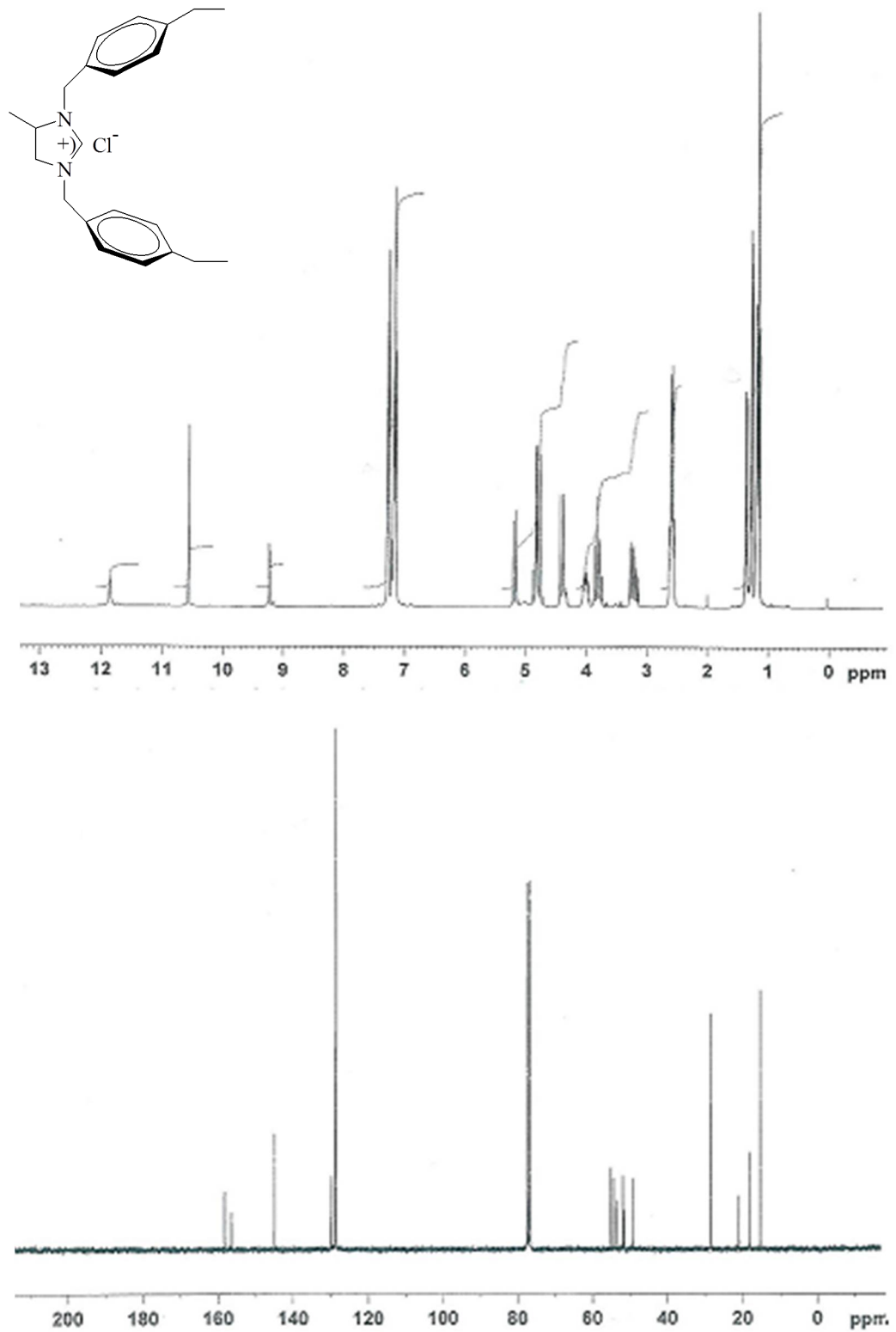
Şekil 3.6. 3f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



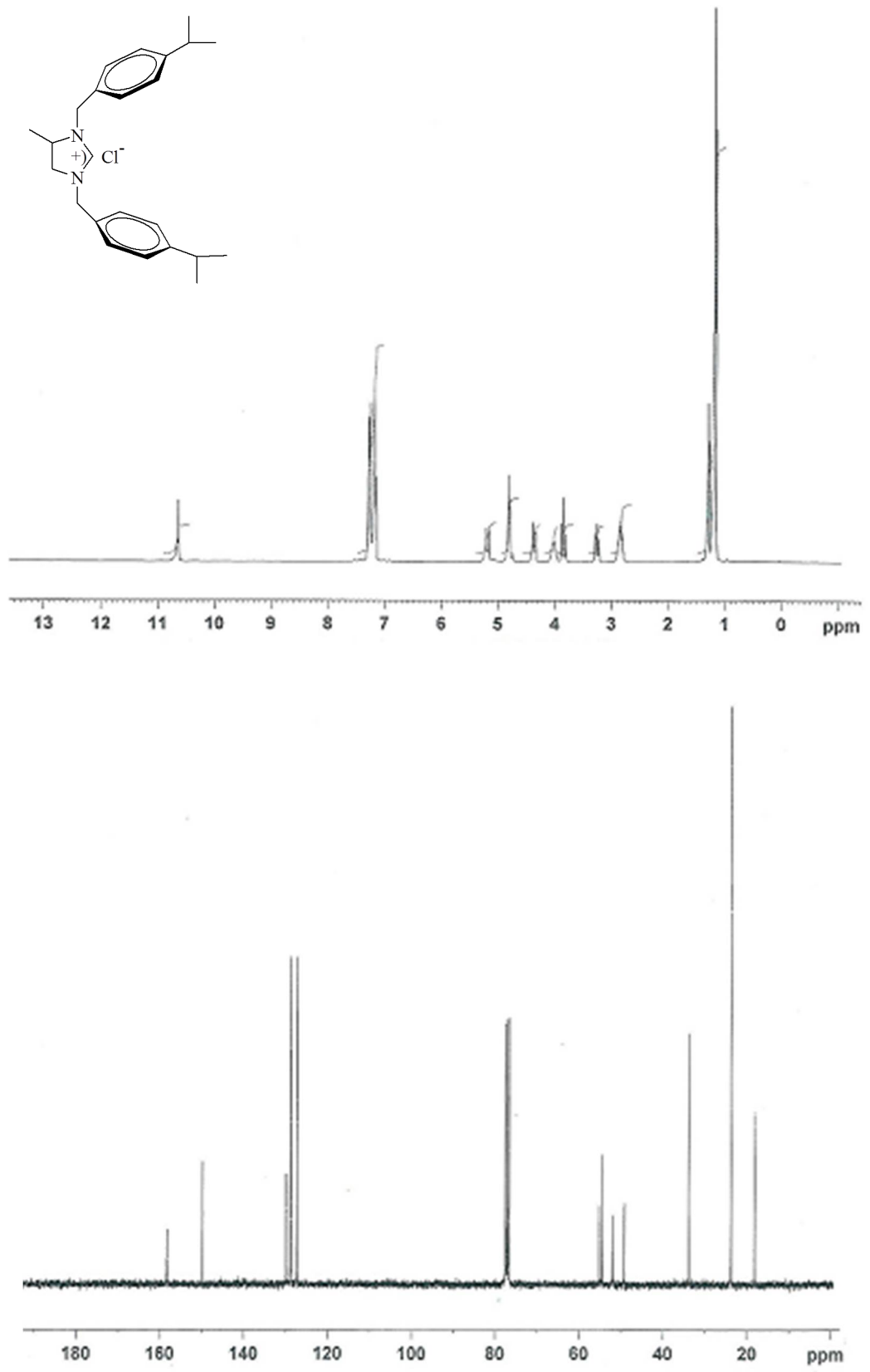
Şekil 3.7. 3g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



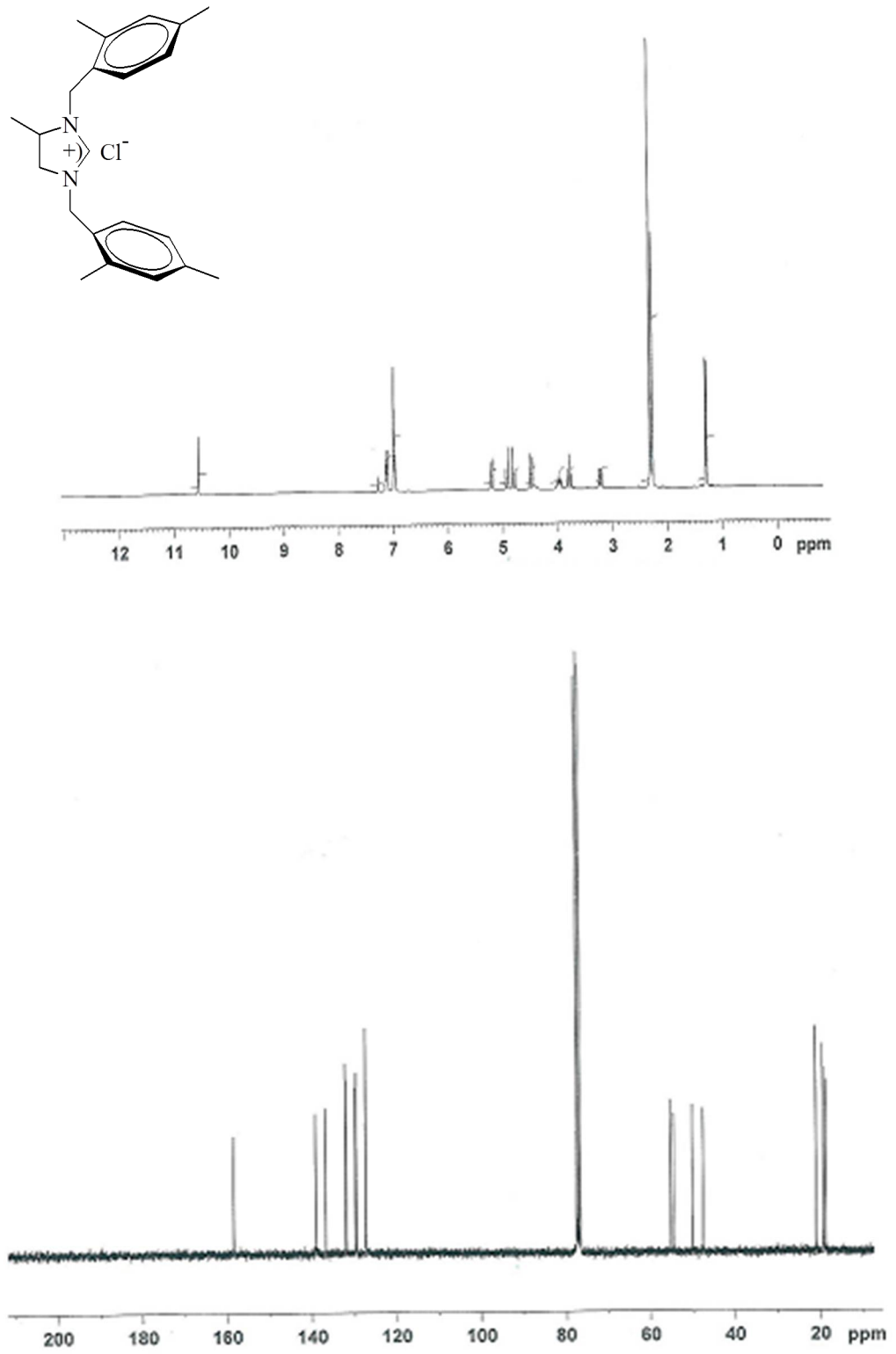
Şekil 3.8. 3h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



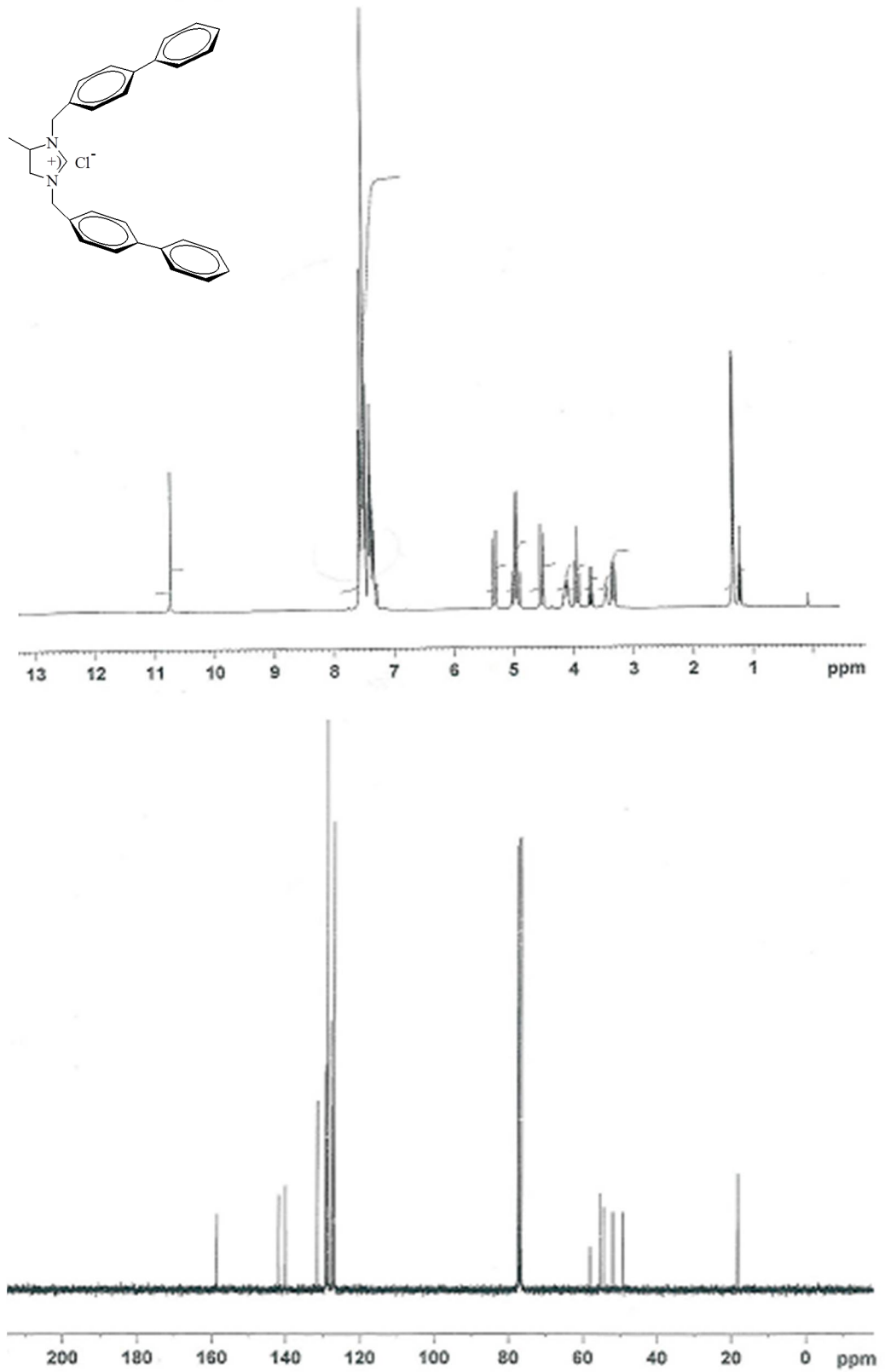
Şekil 3.9. **3i** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 3.10. **3j** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 3.11. 3k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



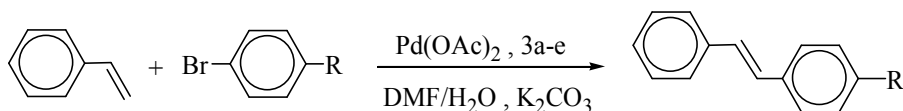
Şekil 3.12. 31 Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

3.1. Katalitik Çalışmalar

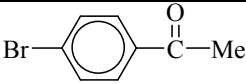
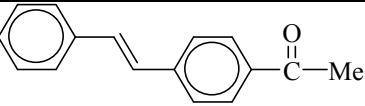
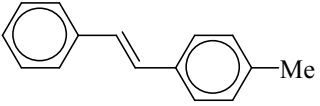
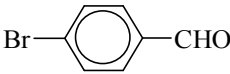
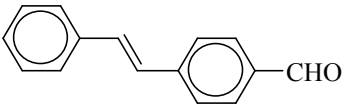
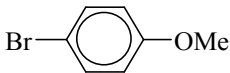
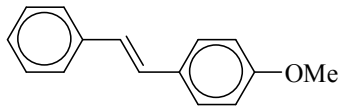
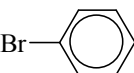
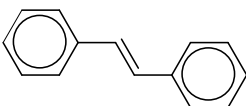
3.1.1. Heck reaksiyonu

Uç alkenler ile aril veya vinil halojenler arasındaki Heck eşleşme reaksiyonları, önemli bir C-C bağ oluşum reaksiyonudur. Baz, çözücü, zaman, sıcaklık, ligantlar ve katalizörün yapısı gibi parametreler bu tür eşleşme reaksiyonlarının reaktivitesini etkileyebilir. Daha önceki çalışmalar N-heterosiklik karbenlerin palladyum-katalizli Heck eşleşme reaksiyonlarında etkili ligantlar olduğunu göstermiştir. Optimum reaksiyon şartlarını belirlemek için, 80 °C’de **3a** ligantı kullanılarak stiren ve brombenzenin Pd(OAc)₂-katalizli eşleşmesi model reaksiyon olarak uygulandı. Cs₂CO₃, K₂CO₃, K₃PO₄ ve *t*-BuOK bazları test edildi ve en iyi baz olarak K₂CO₃, çözücü olarak Heck reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılan DMF- H₂O karışımı seçildi. Bu şartlar altında, Heck eşleşme reaksiyonları 1.0 mmol R-C₆H₄Br-*p*, 1.5 mmol stiren, 2.0 mmol K₂CO₃, 1.0 mmol Pd(OAc)₂ ve 2.0 mol % **3a-l**’nin DMF/H₂O (3:3 ml) içerisinde 80 °C de 2 saat ısıtılmasıyla yapıldı. 1,3-Dialkilimidazolinyum klorür tuzu ilave etmeksizin yapılan kontrol deneylerinde, Pd(OAc)₂’ın Heck eşleşme reaksiyonlarında aktif olmadığı gözlemlendi. Bu katalitik sistem kullanılarak, stiren *p*-bromoasetofenon, *p*-bromobenzaldehit, bromobenzen, *p*-bromoanisol ve *p*-bromotoluen ile etkileştirilerek stilben ve stilben türevleri iyi verimlerle (%76-99) elde edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de gösterildi.

Tablo 3.1. Stiren ile aril bromürlerin Pd(OAc)₂/**3a-e** katalizli Heck reaksiyonu.

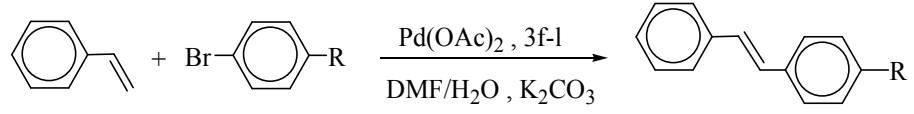


No	aril bromür	Ürün	Katalizör	Verim ^{a,b,c} (%)
1			3a	97
2			3b	98
3			3c	98

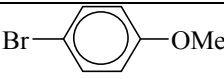
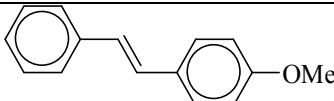
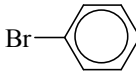
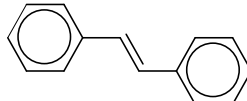
4			3d	97
5			3e	99
6			3a	85
7			3b	87
8			3c	86
9			3d	86
10			3e	88
11			3a	95
12			3b	96
13			3c	93
14			3d	95
15			3e	98
16			3a	85
17			3b	87
18			3c	84
19			3d	88
20			3e	89
21			3a	95
22			3b	94
23			3c	93
24			3d	95
25			3e	97

^aTepkime şartları: 1.0 mmol R-C₆H₄Br-*p*, 1.5 mmol stiren, 2.0 mmol K₂CO₃, 2.0 mmol **3a-e**, % 1.0 mmol Pd(OAc)₂, DMF/H₂O (3/3mL). ^bBileşiklerin saflıkları gaz kromatografisi ile kontrol edildi. Verimler aril bromürlere göre hesaplandı. ^cBütün tepkimeler TLC ile izlendi, ^d80 °C, 2 saat.

Tablo 3.2. Stiren ile aril bromürlerin Pd(OAc)₂/3f-l katalizli Heck reaksiyonu.



No	aril bromür	Ürün	Katalizör	Verim ^{a,b,c} (%)
1			3f	98
2			3g	99
3			3h	94
4			3i	97
5			3j	96
6			3k	95
7			3l	93
8			3f	86
9			3g	88
10			3h	82
11			3i	85
12			3j	86
13			3k	83
14			3l	81
15			3f	90
16			3g	91
17			3h	85
18			3i	87
19			3j	89
20			3k	88
21			3l	86
22			3f	82
23			3g	84
24			3h	79
25			3i	78

26			3j	80
27			3k	76
28			3l	75
29			3f	94
30			3g	95
31			3h	89
32			3i	92
33			3j	93
34			3k	93
35			3l	91

^aTepkime şartları: 1.0 mmol R-C₆H₄Br-*p*, 1.5 mmol stiren, 2.0 mmol K₂CO₃, 2.0 mmol **3f-l**, % 1.0 mmol Pd(OAc)₂, DMF/H₂O (3/3mL). ^bBileşiklerin saflıkları gaz kromatografisi ile kontrol edildi. Verimler aril bromürlere göre hesaplandı. ^cBütün tepkimeler TLC ile izlendi, ^d80 °C, 2 saat.

Tablo 3.1 ve **Tablo 3.2**'de görüldüğü gibi beş farklı aril bromür içerisinde, en yüksek verimler elektron çekici gruplar (-COCH₃, -CHO) içeren aril bromürler ile stirenin reaksiyonuyla elde edildi ve tuzların benzen halkası üzerinde bulunan elektron-sağlayıcı grupların katalitik aktiviteyi artırdığı gözlemlendi. Heck eşleşme reaksiyonlarında, benzen halkası üzerinde metoksi grupları bulunan imidazolinyum ve perhidrobenzimidazolyum tuzları diğerlerinden daha aktiftir. Ayrıca, İmidazolinyum ve perhidrobenzimidazolyum tuzları arasında önemli derecede aktivite farkı gözlemlenmedi.

Sonuç olarak, bu çalışmada azot atomuna bağlı sübstitüye benzil grubu içeren N-heterosiklik karben öncüllerini hazırlamak amacıyla 5 adet 1,3-dialkilperhidrobenzimidazolyum (**3a-e**) ve 7 adet 1,3-dialkil-4-metilimidazolinyum klorür (**3f-l**) tuzu iyi verimler ile sentezlendi ve yapıları spektroskopik yöntemler ve elemental analiz ile aydınlatıldı. Sentezlenen tuzlar ve palladyum asetatın *in situ* olarak hazırlanan Pd-NHC kompleksleri stiren ile aril bromürlerin Heck eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldı ve ılımlı şartlar altında yüksek verimler ile stilben ve sübstitüye stilben bileşikleri elde edildi. Bu tuzları kullanarak değişik karben komplekslerinin sentezi ve katalitik davranışları üzerindeki çalışmalar devam etmektedir.

KAYNAKLAR

1. Kirmse, W., (1971). Carbene Chemistry, Academic Pres, Newyork.
2. Bourissou, D. , Guerret, O. , Gabbai, F. P. , Bertrand, G. , (2000). Stable Carbenes, Chem. Review, 100, 39-92.
3. De Fremont, P., Marion, N., Nolan, S.P., (2009). Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry, Coordination Chemistry Reviews, 253, 862-892.
4. Öfele, K., (1968). 1,3-Dimethyl-4-Imidazolinylden-(2)-Pentacarbonylchrom Ein Neuer Übergangsmetall-Carben-Komplex, Journal of Organometallic Chemistry, 12, 42-43.
5. Wanzlick, H.-W., Schönherr, H.-J., (1968). Direct Synthesis of a Mercury Salt Carbene Complex., Angewandte Chemie International Edition, 7, 141-142.
6. Lappert, M.F., Doyle, M. J., (1974). Activation Parameters for Rotation About an M Ccarb Bond From Temperature Dependent ¹H N.M.R. Spectra of RhI Carbene Complexes, Journal of the Chemical Society, 1, 679-680.
7. Arduengo, A. J., Harlow, R. L., (1991). A stable Crystalline Carbene, Journal of the American Chemical Society, 113, 361-363.
8. Benhamou, L., Chardon, E., Lavigne, G., Bellemin-Laponnaz, S., and Cesar, V., (2011). Synthetic Routes to N-Heterocyclic Carbene Precursors, Chemical Reviews, 111, 2705-2729.
9. Saba, S., Brescia, A.-M., Kaloustian, M.K., (1991). One-Pot Synthesis of Cyclic Amidinium Tetrafluoroborates and Hexafluorophosphates; The Simplest Models of N⁵, N¹⁰ Methenyltetrahydrofolate Coenzyme, Tetrahedron Letters, 32, 5031-5034.
10. Arduengo, A.J., Krafczyk, R., Schmutzler, R., Craig, H.A., Goerlich J.R., Marshall, W.J., Unverzagt, M., (1999). Imidazolylidenes, Imidazolinylden and Imidazolidenes, Tetrahedron, 55, 14523-14534.
11. Dinger, M. B., Nieczypor, P., Mol, J. C., (2003). Adamantyl Substituted N Heterocyclic Carbene Ligands in Second-Generation Grubbs-Type Metathesis Catalysts, Organometallics, 22, 5291-5296.
12. Yun, J., Marinez, E.R., Grubbs, R.H., (2004). Organometallics, A New Ruthenium Based Olefin Metathesis Catalyst Coordinated with 1,3-Dimesityl-1,4,5,6 Tetrahydropyrimidin-2-Ylidene: Synthesis, X-ray Structure, and Reactivity,

- Organometallics, 23, 4172-4173.
13. Paczal, A., Benyei, A.C., Kotschy, A., (2006). New Sulfoxide and Amide Complexes of Methyltin Cations, *Journal of Organometallic Chemistry*, 71, 59-69.
 14. Chung, C.K., Grubbs, R.H., (2008). Olefin Metathesis Catalyst: Stabilization Effect of Backbone Substitutions of N-Heterocyclic Carbene, *Organic Letters*, 10, 2693-2696.
 15. Huynh, H.V., Han, Y., Jothibas, R., Yang, J.A., (2009). ¹³C NMR Spectroscopic Determination of Ligand Donor Strengths Using N-Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium (II), *Organometallics*, 28, 5395-5404.
 16. Driver, M.S., Hartwing, J.F., (1996). A Second-Generation Catalyst for Aryl Halide Amination: Mixed Secondary Amines from Aryl Halides and Primary Amines Catalyzed by PdCl₂, *Journal of the American Chemical Society*, 118, 7217-7218.
 17. Jurcik, V., Gilani, M., Wilhelm, R., (2006). Easily Accessible Chiral Imidazolinium Salts Bearing Two Hydroxy-Containing Substituents as Shift Reagents and Carbene Precursors, *European Journal of Organic Chemistry*, 22, 5103-5109.
 18. Jafarpour, L., Stevens, E.D., Nolan, S.P., (2000). A Sterically Demanding Nucleophilic Carbene: 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene). Thermochemistry and Catalytic Application in Olefin Metathesis, *Journal of Organometallic Chemistry*, 606, 49-54.
 19. Arduengo, A. J., (1991). III U.S. Patent 5, 077, 414.
 20. Jazzar, R., Liang, H., Donnadieu, B., Bertrand, G., (2006). A New Synthetic Method for the Preparation of Protonated- NHCs and Related Compounds, *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, 3201-3205.
 21. Kuhn, K.M., Grubbs, R.H., (2008). A Facile Preparation of Imidazolinium Chlorides, *Organic Letters*, 10, 2075-2077.
 22. Sanderson, M.D., Kamplain J.W., Bielawski, C.W., (2006). Quinone-Annulated N Heterocyclic Carbene-Transition-Metal Complexes: Observation of π -Backbonding using FT-IR Spectroscopy and Cyclic Voltammetry, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 16514-16515.
 23. Benhamou, L., Cesar, V., Gornitzka, H., Lugan, N., Levigne G., (2009). Imidazol-2-Ylidene-4-Olate: an Anionic N-Heterocyclic Carbene Pre-Programmed for Further Derivatization, *Chemical Communications*, 31, 4720-4722.

24. Benhamou, L., Vujkovic, N., Cesar, V., Gornitzka, H., Lugan, N., Lavigne, G., (2010). Facile Derivatization of a "Chemo-active" NHC Incorporating an Enolate Backbone and Relevant Tuning of Its Electronic Properties, *Organometallics*, 29, 2616-2630.
25. Despagnet-Ayoub, E., Grubbs, R.H., (2004). A Stable Four-Membered N-Heterocyclic Carbene, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 10198-10199.
26. Despagnet-Ayoub, E., Grubbs, R.H., (2005). A Ruthenium Olefin Metathesis Catalyst with a Four-Membered N-Heterocyclic Carbene Ligand, *Organometallics*, 24, 338-340.
27. Lavallo, V., Canac, Y., Prasang, C., Donnadiue, B., Bertrand, G., (2005). Stable Cyclic (Alkyl) (Amino) Carbenes as Rigid or Flexible, Bulky, Electron-Rich Ligands for Transition-Metal Catalysts: A Quaternary Carbon Atom Makes the Difference, *Angewandte Chem*, 44, 5705-5709.
28. Frey, G.D., Song, M., Bourg, J.-B., Donnadiue, B., Soleilhavoup, M., Bertrand, G., (2008). A persistent P,N-Heterocyclic Carbene., *Chemical Communications*, 39, 4711- 4713.
29. Song, M., Donnadiue, B., Soleilhavoup, M., Bertrand, G., (2007). Synthesis of Phosphaformamidines and Phosphaformamidinates, *Chemistry an Asian Journal*, 2, 904-908.
30. Sheehan, J.C., Hara, T., (1974). Asymmetric Thiazolium Salt Catalysis of The Benzoin Condensation, *Journal of Organometallic Chemistry*, 39, 1196-1199.
31. Sheehan, J.C., Hunneman, D.H., (1966), Homogeneous Asymmetric Catalysis, *Journal of the American Chemical Society*, 88, 3666-3667.
32. Vougioukalakis, G.C., Grubbs, R.H., (2008). Synthesis and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with Thiazol-2-ylidene Ligands, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 2234-2245.
33. Boyd, G.V., Summers, A.J.H., (1971). The Action of Amines on 1,3,4-Oxadiazolium Salts, *Journal of the Chemical Society*, 409-414.
34. Boyd, G.V., (1967). 1,3,4-Oxadiazolium Salt, *Chemical Communications*, 18, 954-955.
35. Enders, D., Gielen, H., (2001). Synthesis of Chiral Triazolinylidene Transition

- Metal Complexes and First Application in Asymmetric Catalysis, *Journal of Organometallic Chemistry*, 70, 617-618.
36. Negishi, E., (2002). *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley, New York.
 37. Perry, M.C., Burgess K., (2003). *Tetrahedron :Asymmetry*, Chiral N-Heterocyclic Carbene-Transition Metal Complexes in Asymmetric Catalysis, 14, 951-961.
 38. Viciu, M.S., Kissling, R.M., Stevens, E.D., Nolan, S.P., (2002). Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Palladacycle Complexes, *Organic Letters*, 4, 2229-2231.
 39. Luh, T.-Y., Leung, M.-K., Wong, K.T, (2000). Transition Metal-Catalyzed Activation of Aliphatic C-X Bonds in Carbon-Carbon Bond Formation, *Chemical Reviews*, 100, 3187-3204.
 40. Culkin, D.A., Hartwing J.F., (2004). Carbon–Carbon Bond- Forming Reductive Elimination from Arylpalladium Complexes Containing Functionalized Alkyl Groups. Influence of Ligand Steric and Electronic Properties on Structure, Stability, and Reactivity, *Organometallics*, 23, 3398-3416.
 41. Littke, A.F., Fu, G.C., (2002). Palladium-catalyzed coupling reactions of aryl chlorides, *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 4176-4211.
 42. Knochel, P., Sapountzis, I., Gommermann, N., (2004). in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Vol 2, 2nd, ed.(eds : A.de Meijere , F. Diederich), Wiley VCH, Weinheim, pp, 671-698.
 43. Huang, J., Nolan, S.P., (1999). Efficient Cross-Coupling of Aryl Chlorides with Aryl Grignard Reagents (Kumada Reaction) Mediated by a Palladium/Imidazolium Chloride System, *Journal of the American Chemical Society*, 121, 9889-9890.
 44. Negishi, E., Zeng, X., Tan, Z., Qian, M., Huang Z., (2004). in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Vol 2, 2nd, ed. (Eds: A.de Meijere, F. Diederich), Wiley VCH , Weinheim., 815-889.
 45. Iyer, S., Jayanthi A., (2003). Saturated N-Heterocyclic Carbene Oxime and Amine Palladacycle Catalysis of The Mizoroki-Heck and the Suzuki Reactions, *Synlett*, 8, 1125-1128.
 46. Zhou, J., Fu, G.C., (2003). Palladium-Catalyzed Negishi Cross-Coupling Reactions of Unactivated Alkyl Iodides, Bromides, Chlorides, and Tosylates,

- Journal of the American Chemical Society, 125, 12527-12530.
47. Hadei, N., Kantchev E.A.B., Brien, C.J.O., Organ M.G., (2005). The First Negishi Cross-Coupling Reaction of Two Alkyl Centers Utilizing a Pd-N-Heterocyclic Carbene (NHC) Catalyst, *Organic Letters*, 7, 3805-3807.
 48. Organ M.G., Avola, S., Dubovyk, J., Hadei, N., Kantchev, E. A.B., Brien, C.J.O., Valente, C., (2006). A User-Friendly, All-Purpose Pd- NHC (NHC=N Heterocyclic Carbene) Precatalyst for the Negishi Reaction: A Step Towards a Universal Cross-Coupling Catalyst, *Chemistry- A European Journal*, 12, 4749-4755.
 49. Espinet, P., Echavaren, A.M., (2004). The mechanisms of the Stille reaction, *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 4704-4731.
 50. Weskamp, T., Bohm, V.P.W., Herrmann, W.A., (1999). Combining N-Heterocyclic Carbenes and Phosphines: Improved Palladium(II) Catalysts for Aryl Coupling Reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 585, 348-352.
 51. Herrmann, W.A., Bohm, V.P.W., Gstottmayr, C.W.K., Grosche, M., Reisinger, C- P., Weskamp, T., (2001). Synthesis, Structure and Catalytic Application of Palladium(II) Complexes Bearing N-Heterocyclic Carbenes and Phosphines, *Journal of Organometallic Chemistry*, 617-618, 616-628.
 52. Miyaoura, N., Yanagi, T., Suzuki, A., (1981). The Palladium – Catalyzed Cross Coupling Reactions of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presenece of Bases, *Synthetic Communications*, 11, 513-519.
 53. Gruber, M., Chouzier, S., Koehler, K., Djakovitch, L., (2004). Palladium on Activated Carbon: a Valuable Heterogeneous Catalyst for One-Pot Multi-Step Synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 265, 161-169.
 54. Bai, L., Xian, J., Zhang, Y., (2003). Rapid Microwave-Promoted Suzuki Cross Coupling Reaction in Water, *Green Chemistry*, 5, 615-617.
 55. Blettner, C.G., König, W.A., Stenzel, W., Schotten, T., (1999). Microwave Assisted Aqueous Suzuki Cross-Coupling Reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 64, 3885-3890.
 56. Chanthavong, F., Leadbeater, N.E., (2006). The Application of Organic Bases in Microwave-Promoted Suzuki Coupling Reactions, *Tetrahedron Letters*, 47, 1909-1912.

57. Arvela, R.K., Leadbeater, N.E., Mack, T.C., Kormos, C.M., (2006). Tetrahedron Letters, Microwave-Promoted Suzuki Coupling Reactions with Organotrifluoroborates in Water Using Ultra-Low Catalyst, 47, 217-220.
58. Magill, A.M., McGuinness, D.S., Cavell, K.J., Britovsek, G.J.P., Gibson, V.C., White, A.J.P., Williams, D.J., White, A.H., Skelton, B.W., (2001). Palladium(II) Complexes Containing Mono-, Bi- and Tridentate Carbene Ligands. Synthesis, Characterisation and Application as Catalysts in C-C Coupling Reactions, Journal of Organometallic Chemistry, 617-618, 546-560.
59. Kremzow, D., Seidel, G., Lehmann, C.W., Forstner, A., (2005). Diaminocarbene- and Fischer-Carbene Complexes of Palladium and Nickel by Oxidative Insertion: Preparation, Structure and Catalytic Activity, Chemistry A European Journal, 11, 1833-1853.
60. Dastgir, S., Coleman, K.S., Cowley, A.R., Green, M.L.H., (2006). A Stable Crystalline Imino-N-Heterocyclic Carbene Ligand and Its Corresponding Palladium(II) and Rhodium(I) Complexes, Organometallics, 25, 300-306.
61. Metallinos, C., Barrett, B.F., Chaytor, J.L., Heska, M.E.A., (2004). A Benzimidazole-Based N-Heterocyclic Carbene Derived from 1, 10-Phenanthroline, Organic Letters, 6, 3641-3644.
62. Palencia, H., Garcia-Jimenez, F., Takacs, J.M., (2004). Suzuki– Miyaura Coupling with High Turnover Number Using an N-Acyl-N-Heterocyclic Carbene Palladacycle Precursor, Tetrahedron Letters, 45, 3849-3853.
63. Baker, M.V., Skelton, B.W., White, A.H., Williams, C.C., (2001). Palladium Carbene Complexes Derived from Imidazolium –Linked-Ortho-Cyclophanes, Dalton Transaction, Journal of the Chemical Society, 111-120.
64. Schoenfelder, D., Nuyken, O., Weberskirch, R., (2005). Heck and Suzuki Coupling Reactions in Water using poly(2-oxazoline)s Functionalized with Palladium Carbene Complexes as Soluble, amphiphilic Polymer Supports, Journal of Organometallic Chemistry, 690, 4648-4655.
65. Özdemir, i., Yiğit, M., Çetinkaya, E. and Çetinkaya, B., (2006). Synthesis of novel palladium N-heterocyclic-carbene complexes as catalysts for Heck and Suzuki cross-coupling reactions, Applied Organometallic Chemistry, 20, 187-192.
66. Yiğit, M., (2009). The Synthesis of Some Perhydrobenzimidazolinium Salts and

- Their Application in Pd-Carbene Catalyzed Heck and Suzuki Reactions, *Molecules*, 14, 2032-2042.
67. Özdemir, İ., Gök, Y., Çetinkaya, E., and Çetinkaya, B., (2004). Palladium-Catalyzed Suzuki Reaction using 1,3-dialkylbenzimidazol-2-ylidene Ligands in Aqueous Media, *Heteroatom Chemistry*, 15, 419-423.
 68. Yigit, B., Yiğit, M., Özdemir, İ., Çetinkaya, E., (2010). Picolyl substituted N-heterocyclic carbene/palladium catalyzed Heck reactions, *Turkish Journal of Chemistry*, 34, 327-334.
 69. Yiğit, B., (2012). The synthesis and catalytic properties of imidazolinium salts and their palladium(II) complexes, *Transition Metal Chemistry*, 37, 183-188.
 70. Özdemir, İ., Gök, Y., Gürbüz, N., Çetinkaya, B., (2007). Benzimidazolylidene Carbene Ligated Palladium Catalysis of the Heck Reaction in Aqueous Media, *Turkish Journal of Chemistry*, 31, 397-402.
 71. Yigit, B., Yiğit, M., Özdemir, İ., Çetinkaya, E., (2010). The Synthesis of Some Benzimidazolium Salts and Use as Carbene Precursors in the Heck and Suzuki Reactions, *Heterocycles*, 81, 943-953.
 72. Yigit, B., Yiğit, M., Özdemir, İ., Çetinkaya, E., (2011). The Synthesis of Novel Palladium(II) Carbene Complexes, Azolium Salts and Their Catalytic Properties, *Heterocycles*, 83, 299-309.
 73. Yaşar, S., Özdemir İ., and Çetinkaya, B., (2008). Heck and Suzuki Reactions of Aryl Halides Catalyzed by 1,3-Dialkylimidazolinium/Palladium, *Chinese Journal of Catalysis*, 29, 185-190.
 74. Türkmen H. and Çetinkaya, B., (2006). 1,3-Diarylimidazolidin-2-ylidene (NHC) complexes of Pd(II): Electronic effects on cross-coupling reactions and thermal decompositions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, 3749-3759.
 75. Özdemir, İ., Demir, S., Yaşar, S., and Çetinkaya, B., (2005). Palladium-catalysed Suzuki reaction of aryl chlorides in aqueous media using 1,3-dialkylimidazolidin-2-ylidene ligands, *Applied Organometallic Chemistry*, 19, 55-58.
 76. Özdemir, İ., Demir, S., Şahin, O., Büyükgüngör O., and Çetinkaya, B., (2010). Palladium N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, characterization and catalytic properties in amination, *Journal of Organometallic Chemistry*, 695, 1555-1560.

77. Gürbüz, N., Özdemir, İ., Demir S., and Çetinkaya, B., (2004). Improved palladium catalyzed coupling reactions of aryl halides using saturated N-heterocarbene ligands, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 209, 23-28.
78. Caddick, S., Cloke, F.G.N., Clentsmith, G.K.B, Hitchcock, P.B., McKerrecher, D., Titcomb, L.R., Williams, M.R.V, (2001). An Improved Synthesis of bis(1,3-di-N-tert-butylimidazol-2-ylidene)palladium(0) Complexes and its Use in C-C and C-N Coupling Complexes, *Journal of Organometallic Chemistry*, 617-618, 635-639.
79. Batey, R.A., Shen, M., Lough, A.J., (2002). Carbamoyl-Substituted N-Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium(II): Application to Sonogashira Cross- Coupling Reactions, *Organic Letters*, 4, 1411-1414.
80. Shen, Q, Hartwing, J.F., (2006). Palladium-Catalyzed Coupling of Ammonia and Lithium Amide with Aryl Halides, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 10028-10029.
81. Schlummer, B., Scholz, U., (2004). Advanced Synthesis-catalysis, Palladium-Catalyzed C-N and C-O Coupling—A Practical Guide from an Industrial Vantage Point, 346, 1599-1626.
82. Green, J.C., Herbert, B.J., Lonsdale, R., (2005). Oxidative Addition of Aryl Chlorides to Palladium N-Heterocyclic Carbene Complexes and Their Role in Catalytic Arylamination, *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 6054-6067.
83. McGuinness, D.S., Cavell, K.J., Skelton, B.W., White A.H., (1999), *Organometallics*, 18, 1596-1605.
84. Stauffer, S.R., Lee, S.W., Stambuli, J.P., Hauck, S.I., Hartwig, J.F., (2000). High Turnover Number and Rapid, Room-Temperature Amination of Chloroarenes Using Saturated Carbene Ligands , *Organic Letters*, 2, 1423-1426.
85. Huang, J., Grasa, G., Nolan, S.P., (1999). *Organic Letters*, 1, 1307-1309 [86] Lerma, I.C., Cawley, M.J., Cloke, F.G.N., Arentsen, K., Scott, J.S., Pearson, S.E., Hayler, J., Caddick, S., (2005). Studies on Pd/Imidazolium Salt Protocols for Aminations of Aryl Bromides and Iodides Using Lithium Hexamethyldisilazide (LHMDS), *Journal of Organometallic*, 690, 5841-5848.
87. Cheng, J., Trudell, M.L., (2001). Synthesis of N-Heteroaryl-7- Azabicyclo Heptane Derivatives Via Palladium-Bisimidazol-2-Ylidene Complex Catalyzed Amination Reactions, *Organic Letters*, 3, 1371-1374.

88. Frisch, A.C., Zapf, A., Briel, O., Kayser, B., Shaikh, N., Beller, M., (2004). Comparison of Palladium Carbene and Palladium Phosphine Catalysts for Catalytic, *Journal of Molecular Catalysis*, 214, 231-239.
89. Heck, R.F., Nolley, J.P.J., (1972). Palladium Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions With Aryl, Benzyl, and Styryl Halides, *Organic Chemistry*, 37, 2320-2322.
90. Mizoroki, T., Mori, K., Ozaki, A., (1971). Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium, *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 44, 581.
91. Littke, A.F., Fu, G.C. , (1999). Heck Reactions in The Presence of P(t-Bu)₃: Expanded Scope and Milder Reaction Conditions for The Coupling of Aryl Chlorides, *Journal of Organometallic Chemistry*, 64, 10-11.
92. Moore, L.R., Shaughnessy, K.H., (2004). Efficient Aqueous-Phase Heck and Suzuki Couplings of Aryl Bromides Using Tri (4,6-dimethyl-3-sulfonatophenyl) Phosphine Trisodium Salt, *Organic Letters*, 6, 225-228.
93. Ehrentraut, A., Zapf, A., Beller, M., (2000). A New Efficient Palladium Catalyst for Heck Reactions of Deactivated Aryl Chlorides, *Synlett*, 1589-1592.
94. Sabounchei, S.J., Ahmedi, M., Panahimehr, M., Bagherjeri, F.A., and Nasri, Z., (2014). Phosphine Mono- and Bis-Ylide Palladacycles as Homogeneous Molecular Precatalysts: Simple and Efficient Protocol Greatly Facilitate Suzuki and Heck Coupling Reactions, *Journal of Molecular Catalysis A Chemistry*, 383, 249-259.
95. Herrmann, W.A., Reisinger, C.-P., Spiegler, M., (1998). Chelating N-Heterocyclic Carbene Ligands in Palladium-Catalyzed Heck – Type Reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 557, 93-98.
96. Han, Y., Huynh, H. W., Koh, L.L., (2007). Pd(II) Complexes of a Sterically Bulky, Benzannulated N-Heterocyclic Carbene and Their Catalytic Activities in the Mizoroki-Heck Reaction, *Journal of Organometallic Chemistry*, 692, 3606-3613.
97. Özdemir, İ., Yiğit, M., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B., (2006). Synthesis of Novel Palladium N-Heterocyclic-Carbene Complexes as Catalysts for Heck and Suzuki Cross-Coupling Reactions, *Applied Organometallic Chemistry*, 20, 187-192.
98. Yang, W.-H., Lee, C.-S., Pal, S., Chen, Y.-N., Hwang, W.-S., Lin, I.J.B. and Wang, J.-C., (2008). Novel Ag(I), Pd(II), Ni(II) Complexes of N,N'-bis-(2,2-diethoxyethyl) Imidazole-2-Ylidene: Synthesis, Structures, and Their Catalytic

- Activity Towards Heck Reaction, *Journal of Organometallic Chemistry*, 693, 3729-3740.
99. Lee, C.-S., Lai, Y.-B., Lin, W.-J., Zhuang, R.R., Hwang, W.-S., (2013). Pd(II) Complexes with Mono- and Bis-Chelate Carbene Ligands Tagged with Pyridinium Cation: Synthesis, Structures, and Their Catalytic Activities Toward Heck Reaction, *Journal of Organometallic Chemistry*, 724, 235-243
100. Herrmann, W.A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C., Artus, G.R.J., (1995). Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes-A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis, *Angewandte Chemie International Edition England*, 34, 2371-2374.
101. Perrin, D.D., Armerago, W.F.F., Perrin, D.R., (1980). *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press Ltd, Sec. Ed.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Gülin BAYAM

Doğum yeri: Adıyaman

Doğum Tarihi: 12.02.1987

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise: Adıyaman Özel Merkez Lisesi (2001-2004)

Lisans: Dokuz Eylül Üniversitesi Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Kimya Eğitimi (2004-2009)

Yüksek Lisans: Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü

Çalıştığı Kurumlar:

Adıyaman Özel Merkez Anadolu Lisesi (2009-2012)

MEB Harran Hayatı Harrani Anadolu İmam Hatip Lisesi (2013-Halen)

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler (SCI-SCI Expanded)

1. Yiğit M., Bayam G., Yiğit B., Özdemir İ. "Synthesis of 1,3-Dialkylperhydrobenzimidazolinium Salts and Their Catalytic Properties in Heck Reactions" *Heterocycles*, **87(4)**, 897-908 (2013).
2. Yiğit M., Bayam G., Yiğit B., Özdemir İ. "The Synthesis of 1,3-Dialkyl-4-methylimidazolinium Salts and Their Application in Palladium Catalyzed Heck Coupling Reactions" *Turkish Journal of Chemistry*, **39**, 281-289 (2015).

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1. Yiğit M., Bayam G., Yiğit B., Özdemir İ., Çetinkaya E. "N,N'-dialkilperhidrobenzimidazolinyum Tuzlarının Sentezi ve Özellikleri" *III.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, P196, Çanakkale, 2011.
2. Yiğit M., Bayam G., Yiğit B., Özdemir İ., Çetinkaya E. "1,3-Dialkil-4-metilimidazolinyum Tuzlarının Sentezi ve Katalitik Uygulamaları" *III.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, P197, Çanakkale, 2011.

Projelerde Yaptığı Görevler

1. *Süstitüye Benzil Grubu İçeren Karben Öncüllerinin Sentezi*, Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Birimi, FEFYL 2010-0001, *Araştırmacı*, 2013.