

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜLFONAT FONKSİYONLU KARBEN
ÖNCÜLLERİ ve ÖZELLİKLERİ

NAZAN KALOĞLU

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
2015

Onay Sayfası

Tezin Başlığı: Sülfonat Fonksiyonlu Karben Öncülleri ve Özellikleri

Tezi Hazırlayan: Nazan KALOĞLU

Sınav Tarihi: 21.07.2015

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

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR**.....
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Bülent ALICI.....
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM.....
Dicle Üniversitesi

Prof.Dr. Nermin BİRİCİK.....
Dicle Üniversitesi

Prof. Dr. Alaattin Esen
Enstitü Müdürü

Aileen'e

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “Sülfonat Fonksiyonlu Karben Öncülleri ve Özellikleri” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Nazan KALOĞLU

ÖZET

Doktora Tezi

SÜLFONAT FONKSİYONLU KARBEN ÖNCÜLLERİ ve ÖZELLİKLERİ

Nazan KALOĞLU

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xxi + 241 sayfa

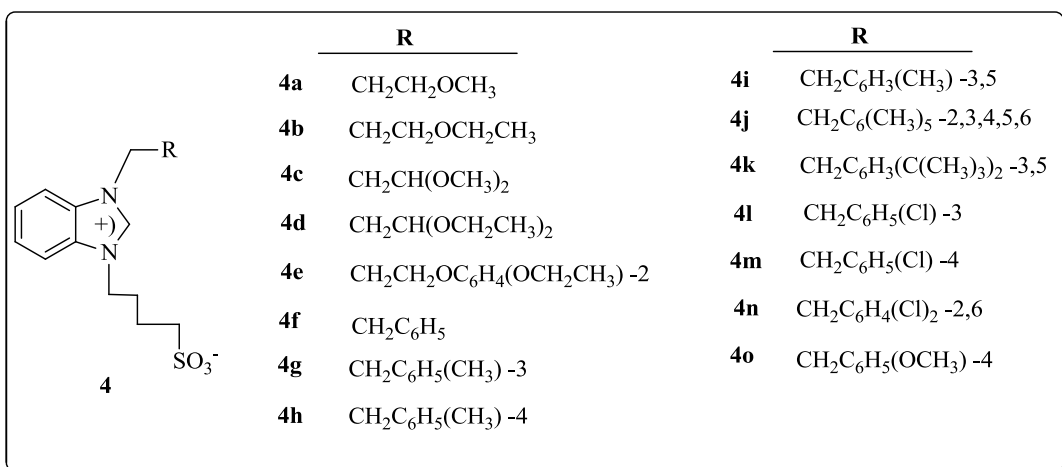
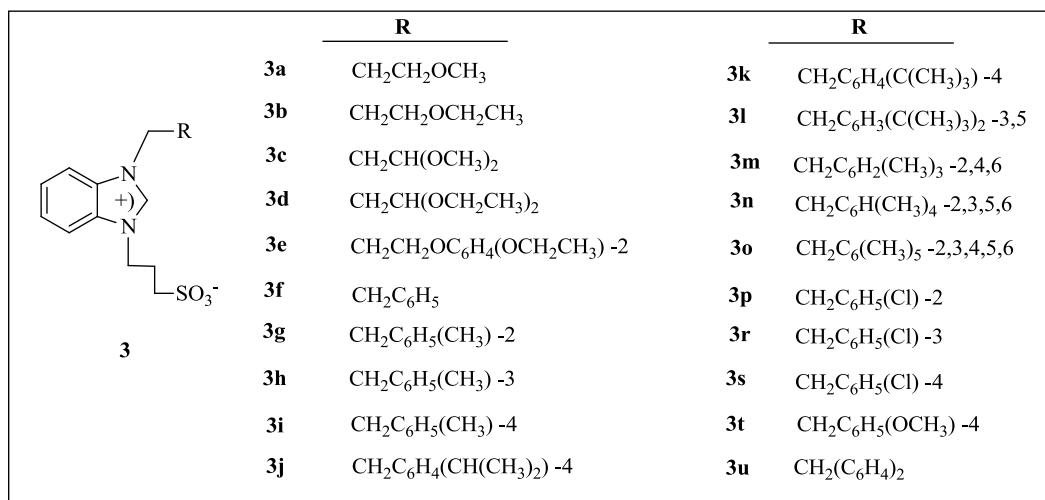
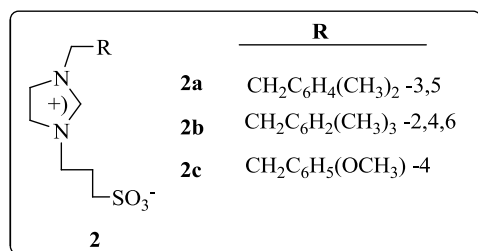
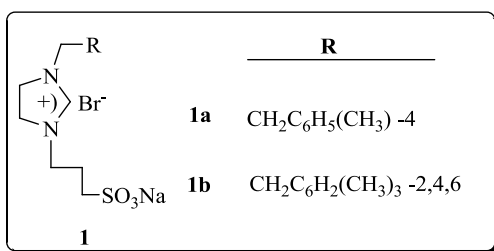
2015

Danışman: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

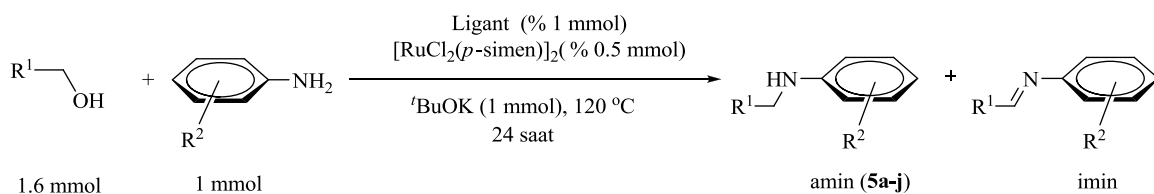
Suda çözünebilen ligandlar kimya için önemlidir. Bu ligandlar iyonik yapılarından dolayı iyonik sıvı olarak ve organokatalizde uygulama alanına sahiptir. Sülfonatlar, karbonatlar, amonyum grupları ve polietilerler en yaygın şekilde kullanılan suda çözünebilen gruplar arasında yer almaktadır. Suda çözünebilen ligant grupları arasında önemli bir yere sahip sülfonat fonksiyonlu NHC ligandlarının uygulamaları günümüzde çok yaygındır. Sülfonat grupları, yüksek asitliğinden dolayı suda çok iyi çözünürler ve bu yüzden 70 yıldan fazla bir süredir yüzey aktif maddelerde ve deterjanlarda kullanılmaktadır. Son yıllarda sülfonat grubu içeren ligandlar ve bu ligandların uygulamaları yaygındır. Bu amaçla tez kapsamında sülfonat fonksiyonlu yeni karben öncülleri sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve bu ligandların *in situ* ortamda hazırlanan geçiş metal komplekslerinin aminlerin alkilasyonu tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Bulunan sonuçlar iki başlıkta özetlenebilir:

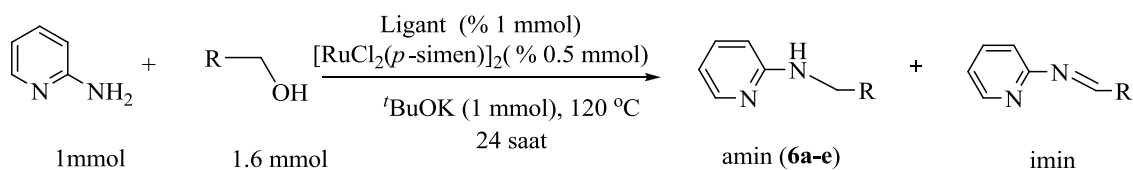
1) 1,3-dialkilimidazolidinyum (**1a,b** ve **2a-c**), 1,3-dialkil benzimidazolyum (**3a-u** ve **4a-o**) tuzları sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



2) a) Sentezlenen propil sülfonat grubu içeren benzimidazolyum tuzlarıyla (**3a-n**) *in situ* koşullarda hazırlanan Ru-NHC komplekslerinin anilin ve 2-aminopiridinin alkollerle N-alkilasyonu tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

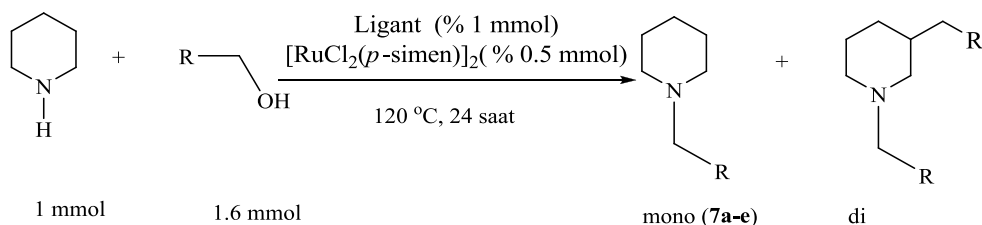


	<u>R¹</u>	<u>R²</u>
5a	C ₆ H ₅	H
5b	C ₆ H ₄ (OMe)-4	H
5c	C ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)-4	H
5d	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH=CH(CH ₃) ₂	H
5e	C ₆ H ₅	(CH ₃)-4
5f	C ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)-4	(CH ₃)-4
5g	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH=CH(CH ₃) ₂	(CH ₃)-4
5h	C ₆ H ₅	(CH ₃)-2,4
5i	C ₆ H ₄ (OMe)-4	(CH ₃)-2,4
5j	C ₆ H ₅	(F)-2,3,,4,5,6

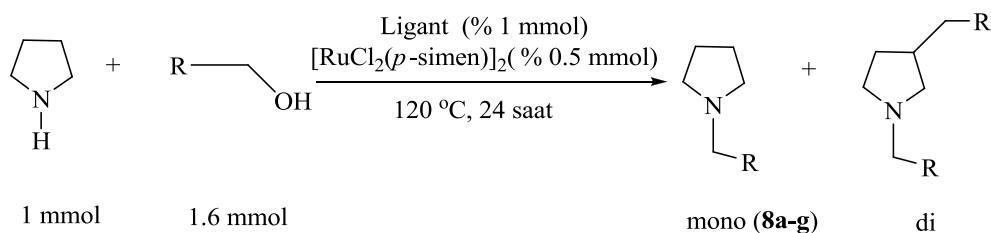


	<u>R</u>
6a	C ₆ H ₅
6b	C ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)-4
6c	C ₄ H ₉ O
6d	CH(CH ₃) ₂
6e	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃

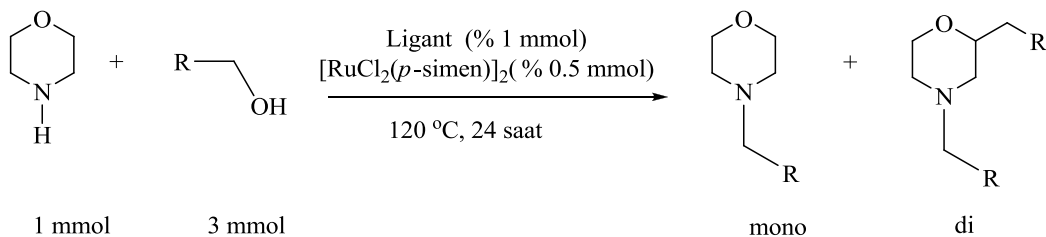
b) Sentezlenen bütül sülfonat grubu içeren benzimidazolyum tuzlarıyla (4a-m) *in situ* koşullarda hazırlanan Ru-NHC komplekslerinin piperidin, pirolidin ve morfolinin alkollerle N-C(3) dialkilyasyonu tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



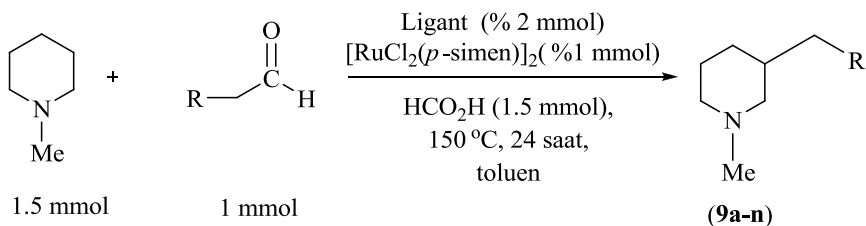
	<u>R</u>
7a	C ₆ H ₅
7b	C ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)-4
7c	CH ₃ CHC ₆ H ₅
7d	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH=CH(CH ₃) ₂
7e	CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃



	<u>R</u>
8a	C ₆ H ₅
8b	C ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)-4
8c	CH ₃ CHC ₆ H ₅
8d	C ₄ H ₃ O
8e	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH=CH(CH ₃) ₂
8f	CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
8g	CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃



c) Sentezlenen propil sülfonat grubu içeren benzimidazolyum (**3m-u**) ve imidazolidinyum tuzlarıyla (**2a-c**) *in situ* koşullarda hazırlanan Ru-NHC komplekslerinin *N*-metilpiperidin aldehit türevleriyle C(3)-alkilasyonu tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



	<u>R</u>
9a	C ₆ H ₅
9b	C ₆ H ₄ (CH ₃)-4
9c	C ₆ H ₄ (Br)-2
9d	C ₆ H ₄ (Cl)-4
9e	C ₆ H ₄ (CF ₃)-4
9f	C ₆ H ₄ (CN)-4
9g	C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂ -2,6
9h	C ₇ H ₅ O ₂
9i	C ₁₂ H ₇
9j	C ₄ H ₃ O
9k	C ₄ H ₃ S
9l	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH=CH(CH ₃) ₂
9m	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
9n	CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂

ANAHTAR KELİMELELER: *N*-Heterosiklik karben, sülfonat fonksiyonlu karben, anilin, 2-aminopiridin, pirolidin, piperidin, morfolin, *N*-metilpiperidin, *N*-alkilasyon, *N*-C(3)-dialkilasyon.

ABSTRACT

PhD. Thesis

SULFONATE FUNCTIONAL CARBENE PRECURSORS and THEIR FEATURES

Nazan KALOĞLU

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

xxi + 241 pages

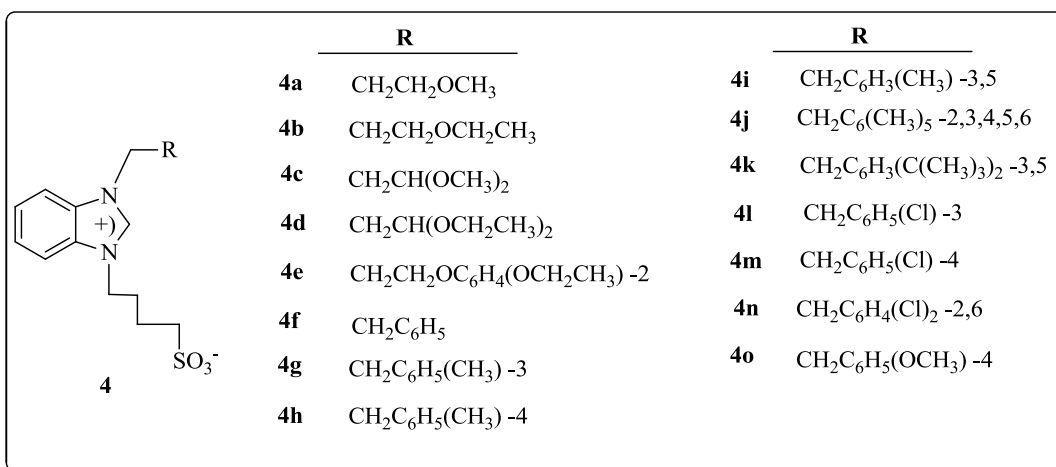
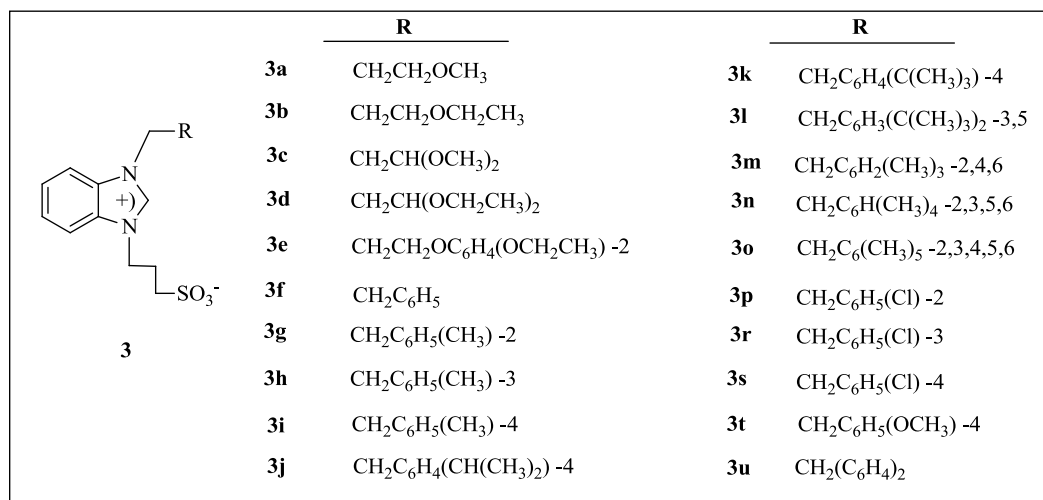
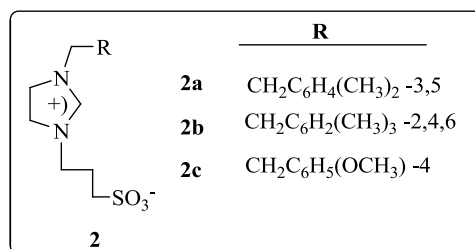
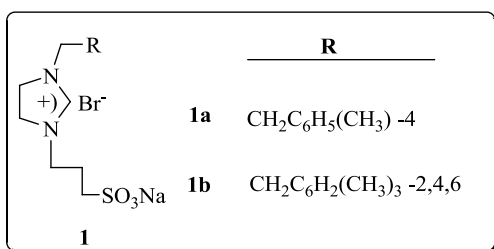
2015

Supervisor: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

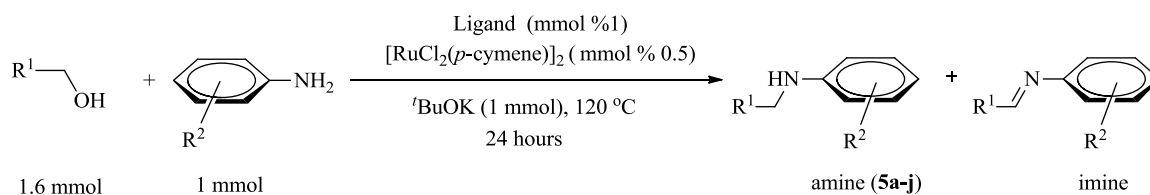
The water soluble ligands were important for chemistry. They have application the ionic liquid and organocatalysis due to the ionic nature. The sulfonates, carbonates, ammonium groups and polyethers are among the most commonly used water soluble groups. Nowadays, the application of the NHC ligands sulfonate functionalized that important sulfonate functionalized the water soluble ligand groups are very common. The sulfonate groups are quite well dissolve in water due to the high acidity. Therefore, for more than 70 years it has been used in surfactant and detergent. In recent years, the ligands bearing sulfonate group and its application are common. For this purpose, in thesis the functionalized sulfonate new carbene precursors were synthesized, characterized and investigated *in situ* transition metal based catalytic performance for the alkylation reaction of amines.

The results of this study could be summarized in two main sections:

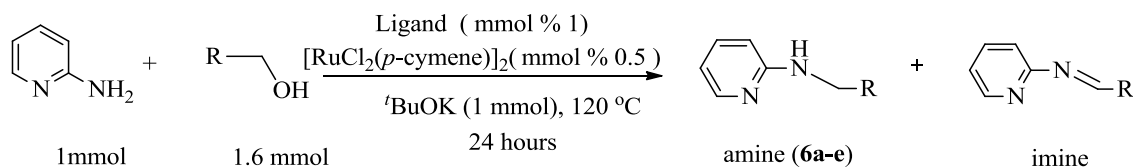
- 1) 1,3-dialkylimidazolidinium (**1a,b** and **2a-c**), 1,3-dialkyl benzimidazolium (**3a-u** and **4a-o**) salts were synthesized and their structure were elucidated by spectroscopic techniques.



2) a) The catalytic activities of Ru-NHC complexes formed *in situ* conditions with synthesized propyl sulfonate group containing benzimidazolium salts (**3a-n**) have been tested in *N*-alkylation reactions of aniline and 2-aminopyridine with alcohols.

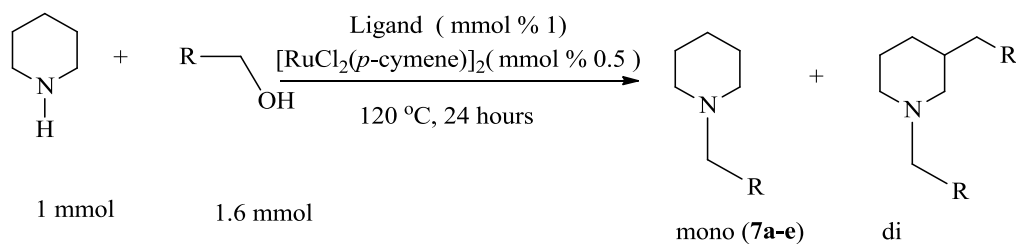


	<u>R¹</u>	<u>R²</u>
5a	C ₆ H ₅	H
5b	C ₆ H ₄ (OMe)-4	H
5c	C ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)-4	H
5d	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH=CH(CH ₃) ₂	H
5e	C ₆ H ₅	(CH ₃)-4
5f	C ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)-4	(CH ₃)-4
5g	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH=CH(CH ₃) ₂	(CH ₃)-4
5h	C ₆ H ₅	(CH ₃)-2,4
5i	C ₆ H ₄ (OMe)-4	(CH ₃)-2,4
5j	C ₆ H ₅	(F)-2,3,,4,5,6

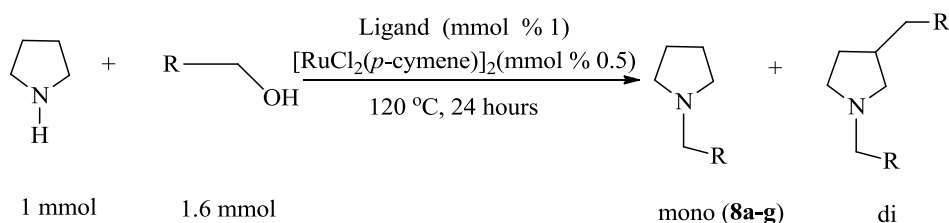


	<u>R</u>
6a	C ₆ H ₅
6b	C ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)-4
6c	C ₄ H ₉ O
6d	CH(CH ₃) ₂
6e	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃

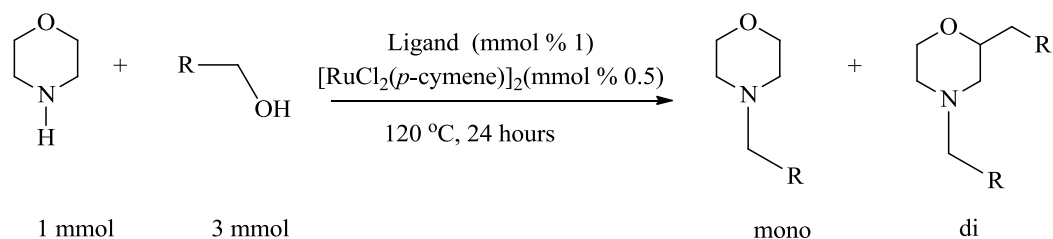
b) The catalytic activities of Ru-NHC complexes formed *in situ* conditions with synthesized butyl sulfonate group containing benzimidazolium salts (**4a-m**) have been tested in *N*-C(3) dialkylation reactions of piperidine, pyrrolidine and morpholine with alcohols.



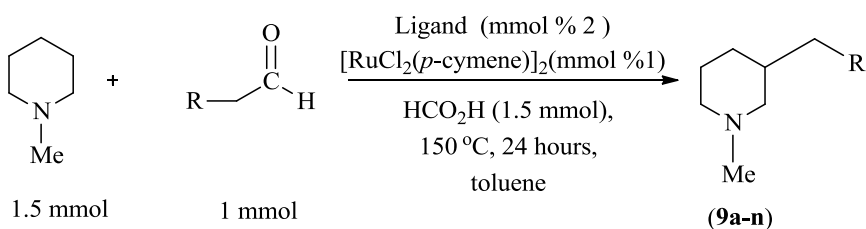
	<u>R</u>
7a	C ₆ H ₅
7b	C ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)-4
7c	CH ₃ CHC ₆ H ₅
7d	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH=CH(CH ₃) ₂
7e	CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃



	<u>R</u>
8a	C ₆ H ₅
8b	C ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)-4
8c	CH ₃ CHC ₆ H ₅
8d	C ₄ H ₃ O
8e	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH=CH(CH ₃) ₂
8f	CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
8g	CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃



c) The catalytic activities of Ru-NHC complexes formed *in situ* conditions with synthesized propyl sulfonate group containing benzimidazolium (**3m-u**) and imidazolidinium salts (**2a-c**) have been tested in C(3)-alkylation reactions of *N*-methylpiperidine with aldehyde derivatives.



	<u>R</u>
9a	C ₆ H ₅
9b	C ₆ H ₄ (CH ₃)-4
9c	C ₆ H ₄ (Br)-2
9d	C ₆ H ₄ (Cl)-4
9e	C ₆ H ₄ (CF ₃)-4
9f	C ₆ H ₄ (CN)-4
9g	C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂ -2,6
9h	C ₇ H ₅ O ₂
9i	C ₁₂ H ₇
9j	C ₄ H ₃ O
9k	C ₄ H ₃ S
9l	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH=CH(CH ₃) ₂
9m	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
9n	CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂

KEYWORDS: *N*-Heterocyclic carbene, sulfonate functionalized carbene, aniline, 2-aminopyridine, pyrrolidine, piperidine, morpholine, *N*-methylpiperidine, *N*-alkylation, *N*-C(3)-dialkylation.

TEŞEKKÜR

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

Bu çalışmanın her aşamasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım sayın Prof. Dr. Bülent Alıcı, Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ ve Doç. Dr. Serpil DEMİR DÜŞÜNCELİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Bu zorlu süreçte her zaman yanımda olan ve manevi desteğini esirgemeyen değerli eşim Arş. Gör. Murat KALOĞLU'na teşekkür ederim.

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

Fransa Rennes 1 Üniversitesi'nde bulunduğum süre içerisinde doktora tez çalışmalarımın bir bölümünü gerçekleştirmemde laboratuvarında bana çalışma olanağı sağlayan Dr. Christian Bruneau, Doç. Dr. Mathieu Achard ve Prof. Dr. Pierre H. Dixneuf'a teşekkürlerimi sunarım.

İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde 113Z605 no'lu ve "Yeni rutenyum ve demir karben komplekslerinin sentezi ve özellikleri" başlıklı proje ile finansal destek sunan TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın 1 yıllık bölümünü Fransa Rennes 1 Üniversitesi'nde gerçekleştirmemde "2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı" kapsamında burs vererek beni destekleyen TÜBİTAK-BİDEB'e teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	x
İÇİNDEKİLER.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xvi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xx
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1 Karbenler.....	1
1.2 Metal-Karben Kompleksleri.....	3
1.2.1 Fischer tipi karbenler.....	3
1.2.2 Schrock tipi karbenler.....	4
1.3 N-Heterosiklik Karbenler.....	4
1.4 Metal-NHC Komplekslerinin Sentezi.....	8
1.5 Yeşil Kimya.....	9
1.6 Suda çözünebilen geçiş metal komplekslerinin sentezi ve uygulamaları.....	11
1.7 Suda Çözünebilen NHC'ler ile Metal Komplekslerinin Sentezi.....	12
1.7.1 Karbonat/ Karboksilat ya da ester fonksiyonizasyonu.....	12
1.7.2 Amin/Amonyum Fonksiyonizasyonu.....	15
1.7.3 Alkol/ Eter Fonksiyonizasyonu.....	18
1.7.4 Suda çözünebilen Makrosiklik/Polimer Fonksiyonizasyonu.....	19
1.7.5 Doğal ürünlere dayalı fonksiyonizasyon.....	20
1.7.6 Yüklü Ligant ya da Proton Fonksiyonizasyonu.....	21
1.7.7 Sülfonat Fonksiyonizasyonu.....	22
1.8 NHC'lerin sudaki katalitik uygulamaları.....	31
1.8.1 C-C bağ oluşum tepkimeleri.....	31
1.8.1.1 Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi.....	31
1.8.1.2 Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesi.....	32
1.8.1.3 Hiyama Eşleşme tepkimesi.....	33
1.8.1.4 Sonogashira-Hagihara Eşleşme tepkimesi.....	34
1.8.2 Furan Sentezi.....	34
1.8.3 Allilik alkollerin izomerizasyonu.....	35
1.8.4 Alkinlerin hidratasyonu.....	35
1.8.5 Hidrosilasyon.....	36
1.8.6 Hidrojenasyon tepkimeleri.....	36
1.8.7 Olefin Metatezi.....	37
1.8.8. Aminasyon (C-N Bağ Oluşum) Tepkimeleri.....	38
1.8.8.1 Aminler ve özellikleri.....	38
1.8.8.2 Aminlerin sentezi.....	39
1.8.8.2.1 Aminlerin alkilasyonu.....	40
1.8.8.2.2 Redüktif aminasyon.....	41
1.8.8.2.3 Hidroaminasyon.....	42
1.8.9 Anilinlerin Alkilasyonu.....	42
1.8.9.1 N-heterosiklik karben kompleksleri ile aminlerin alkilasyonu.....	43

1.8.9.2	N- ve C(3)-Dialkilasyonu.....	45
1.9	Çalışmanın Amacı.....	49
2	MATERYAL VE YÖNTEM.....	50
2.1	İmidazolidinyum Tuzlarının sentezi.....	51
2.1.1	1-(4-Metilbenzil)-3-(3-sodyumsülfonatpropil)imidazolidinyum bromür, 1a , sentezi.....	51
2.1.2	1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(3-sodyumsülfonatpropil)imidazolidinyum bromür, 1b , sentezi.....	51
2.1.3	1-(3,5-Dimetilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)imidazolidinyum, 2a , sentezi.....	52
2.1.4	1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)imidazolidinyum, 2b , sentezi.....	52
2.1.5	1-(4-Metoksibenzil)-3-(propil-3-sülfonat)imidazolidinyum, 2c , sentezi.....	53
2.2	Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi.....	53
2.2.1	1-(2-Metoksietil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3a , sentezi.....	53
2.2.2	1-(2-Etoksietil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3b , sentezi.....	54
2.2.3	1-(2,2-Dimetoksietil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3c , sentezi.....	54
2.2.4	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3d , sentezi.....	55
2.2.5	1-(2-(2-Etoksi)fenoksietil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3e , sentezi.....	55
2.2.6	1-(Benzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3f , sentezi.....	56
2.2.7	1-(2-Metilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3g , sentezi.....	56
2.2.8	1-(3-Metilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3h , sentezi.....	57
2.2.9	1-(4-Metilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3i , sentezi.....	57
2.2.10	1-(4- <i>i</i> -Propilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3j , sentezi.....	58
2.2.11	1-(4-(<i>ter</i>)-Bütilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3k , sentezi.....	58
2.2.12	1-(3,5-Di-(<i>ter</i>)-bütilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3l , sentezi.....	59
2.2.13	1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3m , sentezi.....	59
2.2.14	1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3n , sentezi.....	60
2.2.15	1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat) benzimidazolyum, 3o , sentezi.....	60
2.2.16	1-(2-Klorobenxil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3p , sentezi.....	61
2.2.17	1-(3-Klorbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3r , sentezi.....	61
2.2.18	1-(4-Klorbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3s , sentezi.....	62
2.2.19	1-(4-Metoksibenxil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3t , sentezi.....	62
2.2.20	1-(α -Naftalenometil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3u , sentezi.....	63
2.2.21	1-(2-Metoksietil)-3-(bütil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 4a , sentezi.....	63
2.2.22	1-(2-Etoksietil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4b , sentezi.....	64
2.2.23	1-(2,2-Dimetoksietil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4c , sentezi.....	64

2.2.24	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4d , sentezi.....	65
2.2.25	1-(2-(2-Etoksi)fenoksi)-3-(Bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4e , sentezi.....	65
2.2.26	1-(Benzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4f , sentezi.....	66
2.2.27	1-(3-Metilbenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4g , sentezi.....	66
2.2.28	1-(4-Metilbenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4h , sentezi.....	67
2.2.29	1-(3,5-Dimetilbenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4i , sentezi.....	67
2.2.30	1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(bütil-4-sülfonat) benzimidazolyum, 4j , sentezi.....	68
2.2.31	(3,5-Di-(<i>ter</i>)-bütilbenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4k , sentezi.....	68
2.2.32	1-(3-Klorobenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4l , sentezi.....	69
2.2.33	1-(4-Klorobenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4m , sentezi.....	69
2.2.34	1-(2,6-Diklorobenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4n , sentezi.....	70
2.2.35	1-(4-Metoksibenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4o , sentezi.....	70
2.3	Sülfonat fonksiyonlu Ru-NHC komplekslerinin sentezi.....	71
2.4	Azolyum tuzlarının <i>in situ</i> Koşullarda Aminlerin <i>N</i> -alkilasyonu ve <i>N</i> -C(3)-dialkilasyonda kullanımı.....	72
2.4.1	Anilin türevlerinin alkollerle <i>N</i> -alkilasyonu.....	72
2.4.2	2-Aminopiridinin alkollerle <i>N</i> -alkilasyonu.....	72
2.4.3	Piperidinin alkollerle <i>N</i> -C(3)-dialkilasyonu.....	73
2.4.4	Pirolidinin alkollerle <i>N</i> -C(3)- dialkilasyonu.....	73
2.4.5	Morfolinin alkollerle <i>N</i> -C(3)- dialkilasyonu.....	74
2.4.6	<i>N</i> -metilpiperidinin aldehitlerle C(3)-alkilasyonu.....	74
3	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	75
3.1	Azolyum Tuzlarının Sentezi.....	76
3.1.1	İmidazolidinyum tuzlarının sentezi.....	76
3.1.2	Benzimidazolyum tuzlarının sentezi.....	87
3.2	Anilin Türevlerinin Alkollerle <i>N</i> -Alkilasyonu.....	160
3.3	2-Aminopiridinin alkollerle <i>N</i> -alkilasyonu.....	176
3.4	Piperidin ve pirolidinin alkollerle <i>N</i> -C(3)-dialkilasyonu.....	184
3.4.1	Morfolinin alkollerle <i>N</i> -C(3)-dialkilasyonu.....	203
3.5	<i>N</i> -Metilpiperidinin aldehitlerle C(3)-alkilasyonu.....	206
4	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	227
5	KAYNAKLAR.....	232
	ÖZGEÇMİŞ.....	241

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Singlet ve triplet karbenler.....	1
Şekil 1.2	Karben karbonu için farklı elektronik konfigürasyonlar.....	1
Şekil 1.3	Singlet ve triplet karbenlere ait moleküler orbital diyagramları.....	2
Şekil 1.4	Fischer tipi karben komplekslerinde bağlanma ve rezonans yapıları..	4
Şekil 1.5	Schrock tipi karben komplekslerinde bağlanma ve rezonans yapıları.	4
Şekil 1.6	Yaygın olarak kullanılan bazı beş üyeli NHC yapıları.....	5
Şekil 1.7	NHC halkasında ortaklanmamış azot elektronlarının π -bağı yolu ile karben karbonuna aktarılması.....	5
Şekil 1.8	<i>N</i> -Heterosiklik karben komplekslerinde bağlanma ve rezonans yapıları.....	6
Şekil 1.9	Fosfin ve NHC ligandları üzerindeki süstitüentlerin metal merkezine göre yönelimleri.....	7
Şekil 3.1	1a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	77
Şekil 3.2	1b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	79
Şekil 3.3	2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	81
Şekil 3.4	2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	83
Şekil 3.5	2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	85
Şekil 3.6	3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	89
Şekil 3.7	3b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	91
Şekil 3.8	3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	93
Şekil 3.9	3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	95
Şekil 3.10	3e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	97
Şekil 3.11	3f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	99
Şekil 3.12	3g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	101
Şekil 3.13	3h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	103
Şekil 3.14	3i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	105
Şekil 3.15	3j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	107
Şekil 3.16	3k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	109
Şekil 3.17	3l Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	111
Şekil 3.18	3l Bileşiğinin X-ışını yapısı.....	113
Şekil 3.19	3m Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	114
Şekil 3.20	3n Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	116
Şekil 3.21	3o Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	118
Şekil 3.22	3p Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	120
Şekil 3.23	3r Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	122
Şekil 3.24	3s Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	124
Şekil 3.25	3t Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	126
Şekil 3.26	3u Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	128
Şekil 3.27	4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	130
Şekil 3.28	4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	132
Şekil 3.29	4c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	134
Şekil 3.30	4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	136
Şekil 3.31	4e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	138
Şekil 3.32	4f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	140

[illegible]

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1	Metal-NHC komplekslerinin sentez yöntemleri.....	9
Şema 1.2	Ester ayrılması yöntemi ile suda çözünebilen Rh-NHC komplekslerinin sentezi.....	13
Şema 1.3	Polimer bağlı imidazolyum tuzları.....	20
Şema 1.4	Sülfonat grubu içeren imidazolyum tuzlarının sentezi.....	22
Şema 1.5	Sülfonat grubu içeren Ag-NHC komplekslerinin sentezi.....	24
Şema 1.6	Suda çözünebilen Ru ve Ir-NHC komplekslerinin sentezi.....	25
Şema 1.7	Sülfonat fonksiyonlu imidazolyum karben öncüllerinin ve Ag-NHC kompleksinin sentezi.....	27
Şema 1.8	Sülfonat grubu içeren Pt-NHC komplekslerinin sentezi.....	28
Şema 1.9	Peris ve arkadaşlarının sentezledikleri suda çözünebilen karben öncülleri ve Pd kompleksleri.....	29
Şema 1.10	Suda çözünebilen Ru-NHC kompleksinin sentezi.....	30
Şema 1.11	Yaygın olarak kullanılan bazı C-C bağ oluşum tepkimeleri.....	31
Şema 1.12	Suda çözünebilen Ru-NHC katalizörlüğünde çeşitli metatez tepkimelerinin uygulamaları.....	38
Şema 1.13	Tıbbi olarak aktif aminler.....	39
Şema 1.14	Aminlerin sentezi için genel metod.....	40
Şema 1.15	Aminlerin alkilasyonu için genel şema.....	41
Şema 1.16	Antibiyotiklerin hazırlanması.....	41
Şema 1.17	Alkin ve alkenlerin hidroaminasyonu.....	42
Şema 1.18	N- ve C(3)-dialkilasyon tepkimesinin mekanizması.....	47
Şema 1.19	C ve CI katalizörlüğünde N-alkilasyon sonuçları.....	48
Şema 3.1	Sentezlenen azolyum tuzlarının genel gösterimi.....	75
Şema 3.2	Sodyum sülfonat grubu içeren imidazolidinyum tuzlarının sentezi....	76
Şema 3.3	Sülfonat grubu içeren imidazolidinyum tuzlarının sentezi.....	76
Şema 3.4	3-Propil sülfonat grubu içeren benzimidazolyum tuzları.....	87
Şema 3.5	4-Bütil sülfonat grubu içeren benzimidazolyum tuzları.....	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	1a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	77
Çizelge 3.2	1b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	79
Çizelge 3.3	2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	81
Çizelge 3.4	2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	83
Çizelge 3.5	2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	85
Çizelge 3.6	3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	89
Çizelge 3.7	3b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	91
Çizelge 3.8	3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	93
Çizelge 3.9	3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	95
Çizelge 3.10	3e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	97
Çizelge 3.11	3f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	99
Çizelge 3.12	3g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	101
Çizelge 3.13	3h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	103
Çizelge 3.14	3i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	105
Çizelge 3.15	3j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	107
Çizelge 3.16	3k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	109
Çizelge 3.17	3l Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	111
Çizelge 3.18	3m Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	114
Çizelge 3.19	3n Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	116
Çizelge 3.20	3o Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	118
Çizelge 3.21	3p Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	120
Çizelge 3.22	3r Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	122
Çizelge 3.23	3s Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	124
Çizelge 3.24	3t Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	126
Çizelge 3.25	3u Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	128
Çizelge 3.26	4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	130
Çizelge 3.27	4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	132
Çizelge 3.28	4c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	134
Çizelge 3.29	4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	136
Çizelge 3.30	4e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	138
Çizelge 3.31	4f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	140
Çizelge 3.32	4g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	142
Çizelge 3.33	4h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	144
Çizelge 3.34	4i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	146
Çizelge 3.35	4j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	148
Çizelge 3.36	4k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	150
Çizelge 3.37	4l Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	152
Çizelge 3.38	4m Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	154
Çizelge 3.39	4n Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	156
Çizelge 3.40	4o Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	158
Çizelge 3.41	Anilin ve benzil alkolün alkilasyonuna ait optimum koşulların belirlenmesi.....	160
Çizelge 3.42	Anilinin alkollerle alkilasyonu.....	161
Çizelge 3.43	4-Metilanilinin alkol türevleriyle alkilasyonu.....	162
Çizelge 3.44	2,4-Dimetilanilinin alkol türevleriyle alkilasyonu.....	164
Çizelge 3.45	2,3,4,5,6-Pentafloroanilinin benzil alkolle alkilasyonu.....	164

Çizelge 3.46	5a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	166
Çizelge 3.47	5b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	167
Çizelge 3.48	5c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	168
Çizelge 3.49	5d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	169
Çizelge 3.50	5e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	170
Çizelge 3.51	5f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	171
Çizelge 3.52	5g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	172
Çizelge 3.53	5h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	173
Çizelge 3.54	5i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	174
Çizelge 3.55	5j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	175
Çizelge 3.56	2-Aminopiridinin alkollerle <i>N</i> -alkilasyonu.....	176
Çizelge 3.57	2-Aminopiridinin alifatik alkollerle <i>N</i> -alkilasyonu.....	177
Çizelge 3.58	6a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	179
Çizelge 3.59	6b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	180
Çizelge 3.60	6c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	181
Çizelge 3.61	6d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	182
Çizelge 3.62	6e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	183
Çizelge 3.63	Piperidinin alkollerle alkilasyonu.....	184
Çizelge 3.64	Piperidinin alifatik alkollerle alkilasyonu.....	186
Çizelge 3.65	7a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	188
Çizelge 3.66	7b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	189
Çizelge 3.67	7c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	190
Çizelge 3.68	7d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	191
Çizelge 3.69	7e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	192
Çizelge 3.70	Pirolidinin alkollerle alkilasyonu.....	193
Çizelge 3.71	Pirolidinin alifatik alkollerle alkilasyonu.....	194
Çizelge 3.72	8a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	196
Çizelge 3.73	8b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	197
Çizelge 3.74	8c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	198
Çizelge 3.75	8d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	199
Çizelge 3.76	8e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	200
Çizelge 3.77	8f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	201
Çizelge 3.78	8g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	202
Çizelge 3.79	Morfolinin alkollerle <i>N</i> -C(3)-dialkilasyonuna ait optimum şartların belirlenmesi.....	203
Çizelge 3.80	Morfolinin alkollerle alkilasyonu.....	204
Çizelge 3.81	Morfolinin alifatik alkollerle alkilasyonu.....	205
Çizelge 3.82	<i>N</i> -Metilpiperidinin 2-furaldehit ile C(3)-alkilasyonu tepkimesinde optimum şartların belirlenmesi.....	206
Çizelge 3.83	<i>N</i> -metilpiperidinin aldehitlerle C(3)-alkilasyonu.....	207
Çizelge 3.84	<i>N</i> -metilpiperidinin alifatik aldehitlerle C(3)-alkilasyonu.....	211
Çizelge 3.85	9a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	213
Çizelge 3.86	9b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	214
Çizelge 3.87	9c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	215
Çizelge 3.88	9d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	216
Çizelge 3.89	9e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	217
Çizelge 3.90	9f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	218
Çizelge 3.91	9g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	219
Çizelge 3.92	9h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	220
Çizelge 3.93	9i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	221

Çizelge 3.94	9j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	222
Çizelge 3.95	9k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	223
Çizelge 3.96	9l Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	224
Çizelge 3.97	9m Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	225
Çizelge 3.98	9n Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	226

SİMGELER VE KISALTMALAR

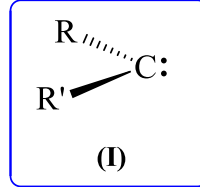
Å	Angström ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$)
Ar	Aril
Boc	Tersiyerbütiloksikarbonil
<i>n</i> -Bu	Normal bütil
Bu ^t	Tersiyer bütil
Bz	Benzil
°C	Santigrat derece
¹³ C-NMR	Karbon NMR
COD	1,5-Siklooktadien
CSA	Kamforsülfonik asit
d	Dublet
DCM	Diklorometan
DMAc	<i>N,N</i> -Dimetilasetamit
DME	Dimetoksietan
DMEDA	<i>N,N</i> -Dimetiletilendiamin
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
e ⁺	Elektrofil
e.n.	Erime noktası
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
Et-	Etil
EtOAc	Etil asetat
EtOH	Etil alkol
Et ₂ O	Dietil eter
ezo	Elektronca zengin olefin
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC	Gaz kromatografisi
¹ H-NMR	Proton NMR
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
Hz	Hertz
<i>J</i>	Çekirdek eşleşme sabiti
kat.	Katalizör

BuOK ^t	Potasyum tersiyer bütoksit
L	Ligant
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
M	Multiplet
<i>m</i> -	Meta
Me	Metil
MeCN	Asetonitril
Mes	Mezitol (2,4,6-Trimetilfenil)
MS	Kütle spektrometresi
NBS	<i>N</i> -Bromosüksinimid
NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
NMP	<i>N</i> -metilpirolidon
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
Nu ⁻	Nükleofil
<i>o</i> -	Orto
-EtO	Etoksi
-MeO	Metoksi
-PhO	Fenoksi
-TfO	Triflat (Triflorometansülfonat)
<i>p</i> -	Para
PEPPSI	Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation
Ph	Fenil
ppm	Milyonda bir kısım
Pr ⁱ	İzopropil
s	Singlet
t	Triplet
T	Kelvin sıcaklığı
<i>ter</i> -	Tersiyer
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce tabaka kromatografisi
TOF	Katalitik çevrim frekansı
<i>v</i>	Bağ gerilme titreşimi (IR)
X ⁻	Halojen

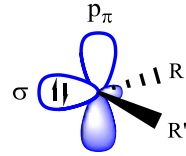
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

1.1 Karbenler

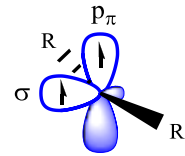
Karbenler, değerlik orbitalinde toplam altı elektrona sahip, yüksüz ve iki değerlikli karbon bileşikleridir (I). Karbenler son derece aktif ve kısa ömürlü türlerdir. Bu bileşiklerde karben karbonu üzerinde ortaklanmamış bir çift elektron bulunur [1].



Karbenler, karben karbonunun sp veya sp^2 hibritleşmesi yapmış olmasına bağlı olarak farklı geometrilerde olabilir. sp^2 hibritleşmesi yapmış bir karbende ortaklanmamış elektronlar spinleri birbirine zıt yönde olacak şekilde aynı orbitalde bulunur. Bu tip karbenlere singlet karbenler adı verilir ve açısal geometriye sahiptirler. sp hibritleşmesi yapmış bir karbende ise ortaklanmamış elektronlar spinleri aynı yönde olacak şekilde farklı orbitallerde bulunur. Bu tip karbenlere ise triplet karbenler denir ve doğrusal geometriye sahiptirler (Şekil 1.1).



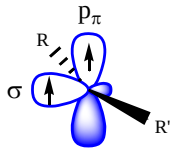
Singlet Karben
(sp^2 hibritine sahip)



Triplet Karben
(sp hibritine sahip)

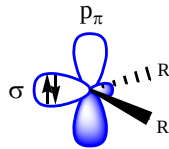
Şekil 1.1 Singlet ve triplet karbenler.

Karben karbonu için dört farklı elektronik konfigürasyon öngörülebilir (Şekil 1.2).



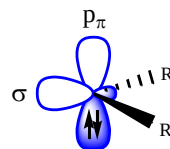
$\sigma^1 p^1$

(II)



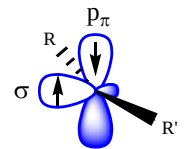
$\sigma^2 p^0$

(III)



$\sigma^0 p^2$

(IV)

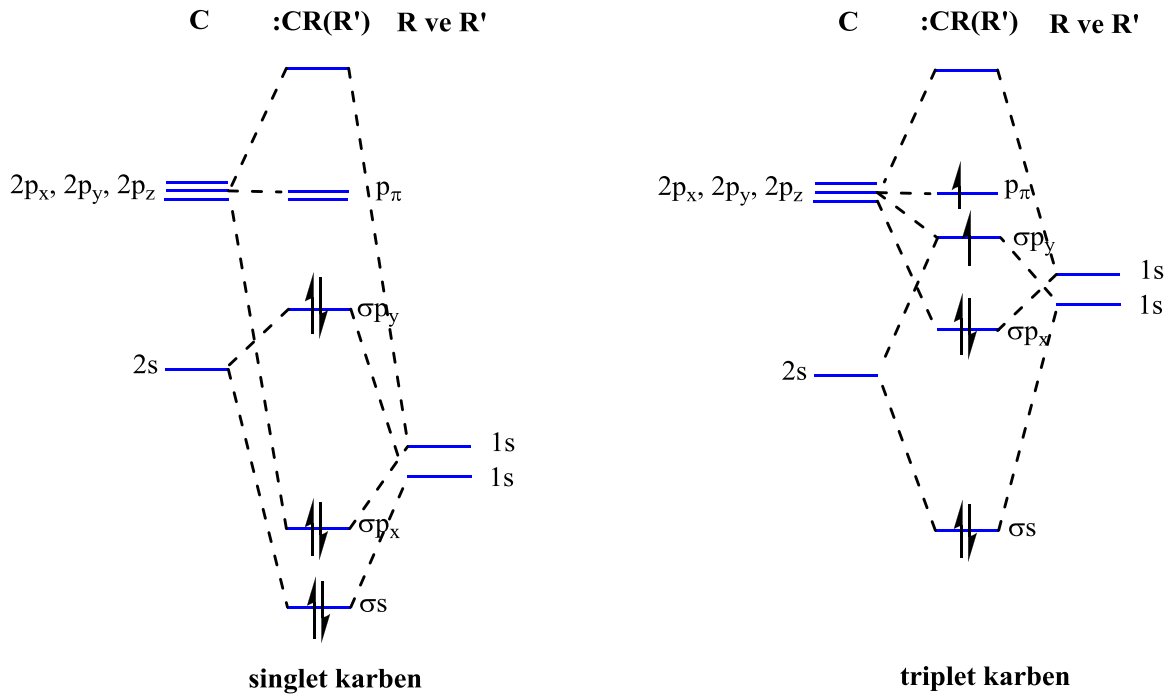


$\sigma^1 p^1$

(V)

Şekil 1.2 Karben karbonu için farklı elektronik konfigürasyonlar.

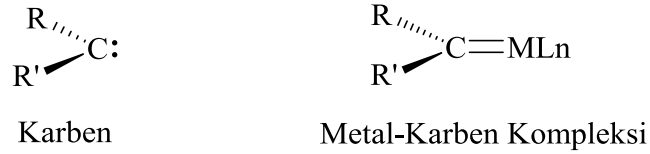
Eğer sp hibriti yapmış karben karbonunda bulunan ortaklanmamış iki elektron spinleri aynı yönde olacak şekilde farklı orbitallerde bulunursa bu durumda $\sigma^1\pi^1$ elektron dizilişinde triplet temel hali meydana gelir (II). İki değerlik elektronu, spinleri zıt yönde olacak şekilde σ karakterdeki veya π karakterdeki orbitale yerleşebilir. Bu durumda $\sigma^2\pi^0$ veya $\sigma^0\pi^2$ elektron dizilişine sahip iki ihtimal vardır. Bu durumda singlet temel hali oluşur (III ve IV). σ karakterli orbitalin enerjisi π karakterli orbitalin enerjisine oranla daha düşük olduğundan $\sigma^2\pi^0$ konfigürasyonu $\sigma^0\pi^2$ konfigürasyonundan daha karardır. Karben karbonundaki ortaklanmamış iki değerlik elektronu spinleri farklı yönde olacak şekilde farklı orbitallerde bulunabilir (V). Bu durum σ karakterli orbitalden bir elektronun zıt spinli olacak şekilde yüksek enerjili π karakterli orbitale uyarılmasıyla oluşabilir. Bu konfigürasyon $\sigma^1\pi^1$ elektron dizilişine sahiptir. Bu tür bir konfigürasyon, uyarılmış bir singlet karben olarak da düşünülebilir ve çok kararsızdır [2]. Şekil 1.3’de ise singlet ve triplet karbenlere ait moleküler orbital diyagramları gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Singlet ve triplet karbenlere ait moleküler orbital diyagramları.

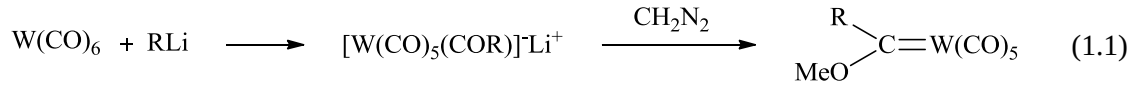
1.2 Metal-Karben Kompleksleri

Karben bileşiklerinin geçiş metallerine bir çift bağ ile bağlanması sonucu metal-karben kompleksleri (alkiliden kompleksleri) meydana gelir.

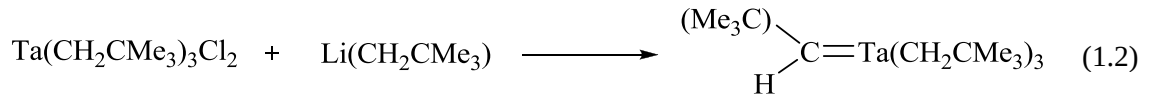


Burada M geçiş metalini, L karben dışındaki ligantların tümünü, R ve R' ise karben karbonuna bağlı süstitüentleri göstermektedir.

İlk karben kompleksi Fischer ve Maasböl tarafından 1964 yılında sentezlenmiştir [3]. Bu kompleks, tungsten heksakarbonil bileşiği ile alkil lityum reaktifinin tepkimesi ve ardından diazometan bileşiği ile etkileştirilmesi sonucu elde edilmiştir (1.1). Bu yapıya benzer karben bileşikleri günümüzde “Fischer karbenler” olarak bilinmektedir.

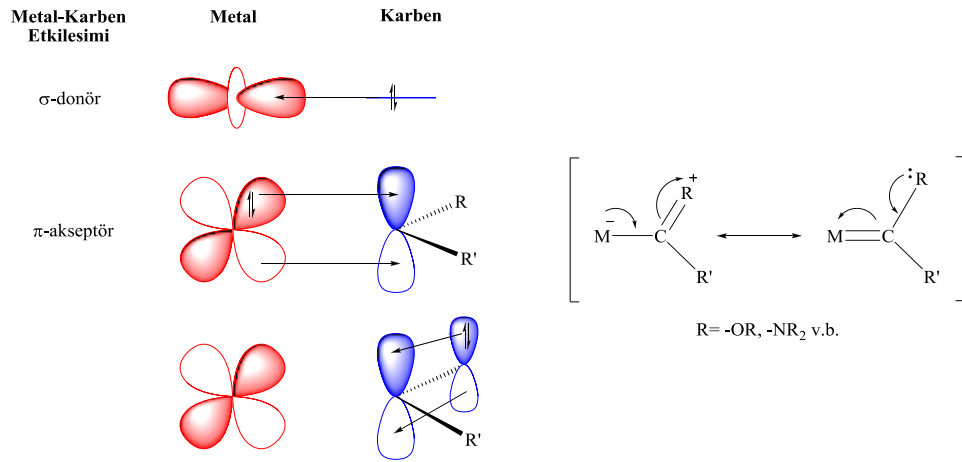


Bu sentezden on yıl sonra 1974 yılında Schrock, alkil lityum reaktifleri ile metal halojenürlerin etkileştirilmesi sonucu elde ettiği ve günümüzde “Schrock karbenler” olarak bilinen yeni bir karben türü elde etmiştir (1.2) [4].



1.2.1 Fischer tipi karbenler

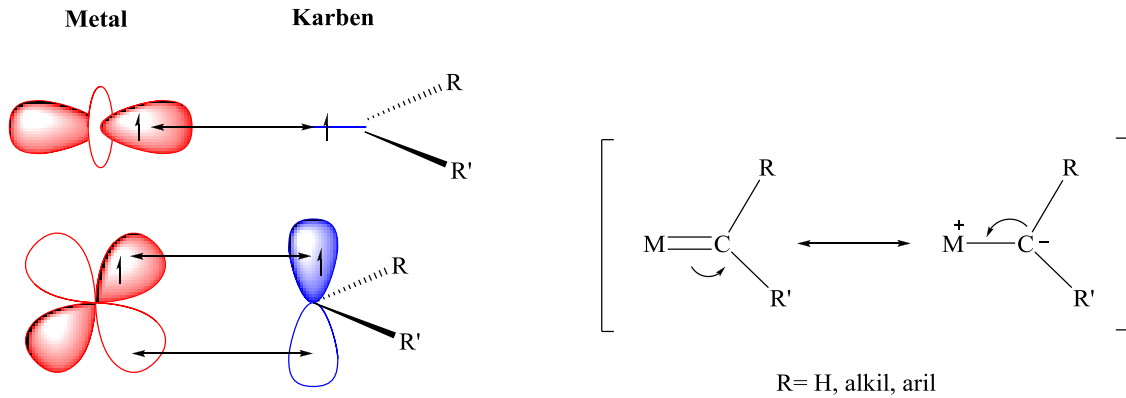
Fischer karben komplekslerinde karben ligandı singlet yapıda bulunan ve elektrofilik özelliğe sahip bir karben karbonuna sahiptir. Fischer türü karben ligandları genellikle π -alıcı özellik gösterirler ve periyodik tablonun orta ve son sıra geçiş metalleri ile [Fe(0), Mo(0), Cr(0)] kompleks oluşturma eğilimindedirler. Karben kompleksindeki metal, düşük oksidasyon basamağına sahiptir. Genel olarak R: alkil, aril; R': O, N, S veya R ve R': O, N, S gruplarını içerir. Şekil 1.4'de Fischer tipi karbenlerin metale bağlanması ve rezonans yapıları gösterilmiştir.



Şekil 1.4 Fischer tipi karben komplekslerinde bağlanma ve rezonans yapıları.

1.2.2 Schrock tipi karbenler

Schrock karben komplekslerinde karben ligandı triplet yapıda bulunan nükleofilik bir karben karbonuna sahiptir. Schrock tipi karben ligandları genellikle iyi σ -alıcı ve iyi π -geri verici özellik gösterirler ve periyodik tablonun ilk sıra geçiş metalleri ile [Ti(IV), Ta(V)] kompleks oluşturma eğilimindedirler. Karben kompleksindeki metal, yüksek oksidasyon basamağına sahiptir. Genel olarak R ve R': alkil, aril grupları ve hidrojen atomu içerir. Şekil 1.5'de Schrock tipi karbenlerin metale bağlanması ve rezonans yapıları gösterilmiştir.



Şekil 1.5 Schrock tipi karben komplekslerinde bağlanma ve rezonans yapıları.

1.3 N-Heterosiklik Karbenler

N-heterosiklik karbenler (NHC) aynı zamanda "Arduengo karbenler" olarak da bilinmektedir ve kararlı amino karbenlerin en önemli grubunu oluştururlar. NHC

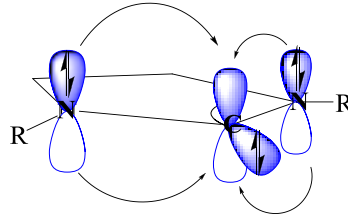
ligandlarında karben karbonu halkanın bir parçasıdır ve en az bir azot atomuna komşudur. Heterosiklik yapıda N-C-N bağ açısı $100-110^\circ$ arasında değişmektedir. NHC ligandları nötral ve metale iki elektron veren ligandlardır.

Kararlı karbenlerin pek çok türü olmasına rağmen en yaygın kullanılan NHC'ler beş üyeli olanlardır, fakat altı ve yedi üyeli olan NHC ligandları da bilinmektedir [5]. Şekil 1.6'de yaygın olarak kullanılan bazı beş üyeli NHC yapıları ve NHC halkasının numaralandırılması verilmiştir.



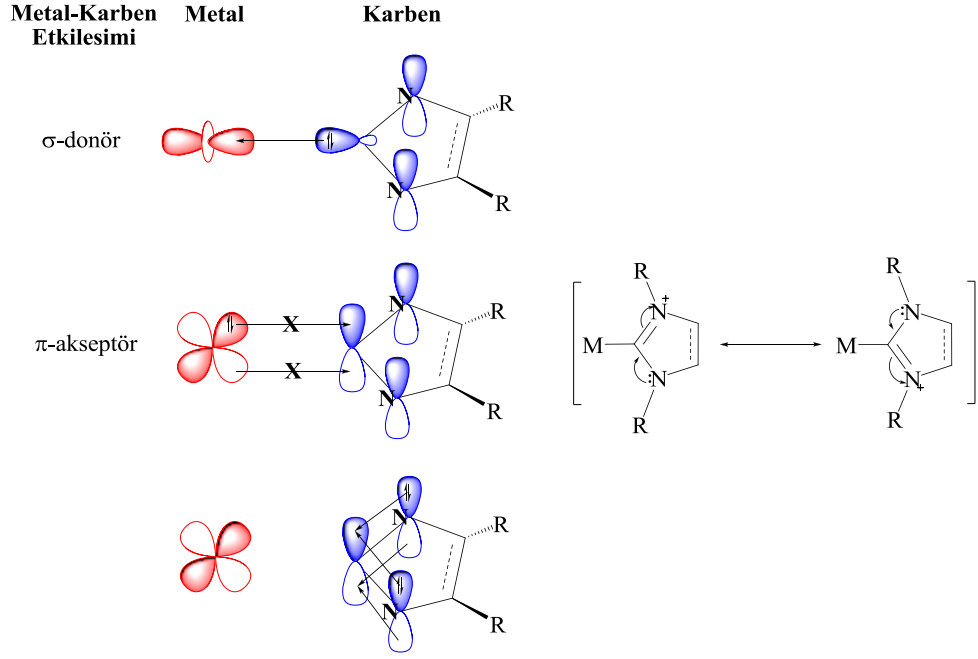
Şekil 1.6 Yaygın olarak kullanılan bazı beş üyeli NHC yapıları.

NHC halkasında bulunan, azot atomu üzerindeki elektron çiftleri π -bağı yolu ile karben karbonunun boş p orbitaline sunularak karben karbonunun elektronca zenginleşmesi sağlanır. Bu durum NHC'nin kararlılığını artırır (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 NHC halkasında ortaklanmamış azot elektronlarının π -bağı yolu ile karben karbonuna aktarılması.

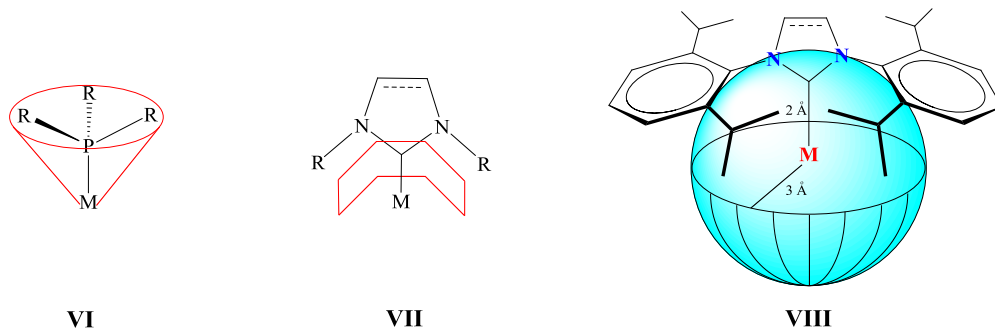
NHC'ler, metallerle etkileşimleri ve bağ yapma özellikleri bakımından benzerleri olan fosfin ligandlarıyla kıyaslandığında çok yönlü ligandlardır ve bu açıdan fosfinlere oranla bir takım üstünlükleri bulunmaktadır. NHC'ler güçlü σ -donör ve zayıf π -akseptör özelliğe sahiptir. Böylece koordine olduğu metal ile güçlü bir etkileşime girerek metal merkezinden kolaylıkla dissosiyasyon olmazlar. Azot atomları üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlar π -bağı yolu ile karben karbonuna iletilirken, metal atomu π -geri bağlanması ile Metal-NHC bağının güçlenmesine katkıda bulunur (Şekil 1.8).



Şekil 1.8 N-Heterosiklik karben komplekslerinde bağlanma ve rezonans yapıları.

NHC ligandlarının fosfin ligandlarına olan üstünlüklerinden bazıları da NHC ligandlarındaki azot atomuna bağlı sübstitüentlerin kolaylıkla modifiye edilebilmesi ve böylece sterik ve elektronik açıdan en uygun karbenin hazırlanmasına imkan sağlanmasıdır. NHC ligandları üzerindeki sübstitüentler sadece kararlılık açısından değil aynı zamanda katalitik özellikler bakımından da oldukça önemlidir. Bu sebeple NHC ligandları kolaylıkla fonksiyonelize edilerek istenilen türde, farklı elektronik ve sterik özelliklere sahip NHC ligandları hazırlanabilir.

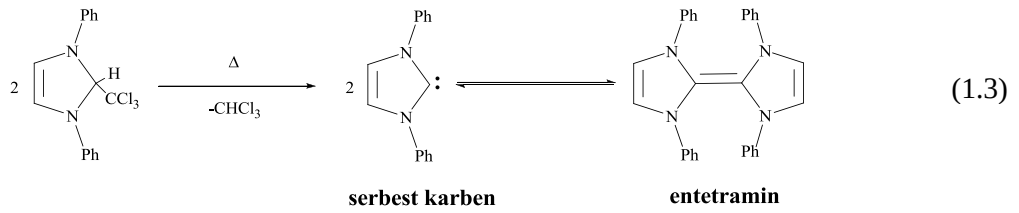
Metal-NHC bağı çok yüksek sıcaklıklarda bile kararlıdır ve kolay kolay bozunmaz. Fosfin ligandlarındaki sübstitüentler metal merkezinin dışına doğru bir koni biçiminde uzandığından bu sübstitüentlerin sterik olarak M-P bağına koruma etkileri kısıtlı seviyededir (Şekil 1.9-VI). NHC ligandlarında ise azot atomuna bağlı sübstitüentlerin metal merkezine doğru uzandığı deneysel çalışmalarla ıspatlanmıştır (Şekil 1.9-VII ve 1.9-VIII) [6]. NHC ligandlarının bu özelliği sayesinde M-C bağı sterik olarak daha korunaklı bir hale gelmekte ve bu durum kompleksin kararlılığını arttırmaktadır. Verilen tüm bu özellikleri düşünüldüğünde NHC ligandlarının, benzerleri olan fosfin ligandlarına oranla daha avantajlı olduğu açıkça görülmektedir.



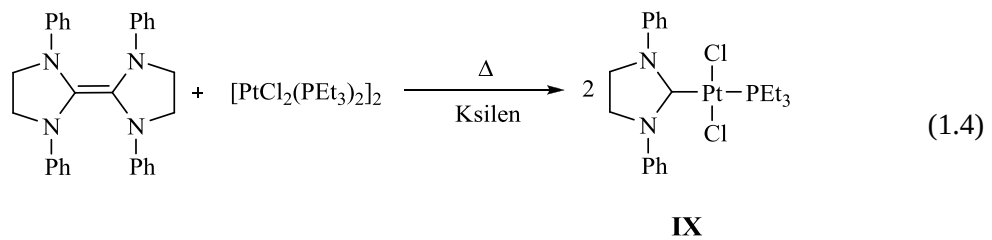
Şekil 1.9 Fosfin ve NHC ligandları üzerindeki süstitüentlerin metal merkezine göre yönelimleri.

NHC ligandlarının gelişimi yeni ligant yapılarının tasarlanması ve katalizörlerin gelişmesinde etken olmuştur. Bu nedenle NHC'ler metal-karbon komplekslerinin hazırlanmasında önemli bir yere sahiptir. Günümüzde NHC ligandı içeren metal kompleksleri birçok kimyasal tepkimede etkin katalizörler olarak kullanılmaktadır.

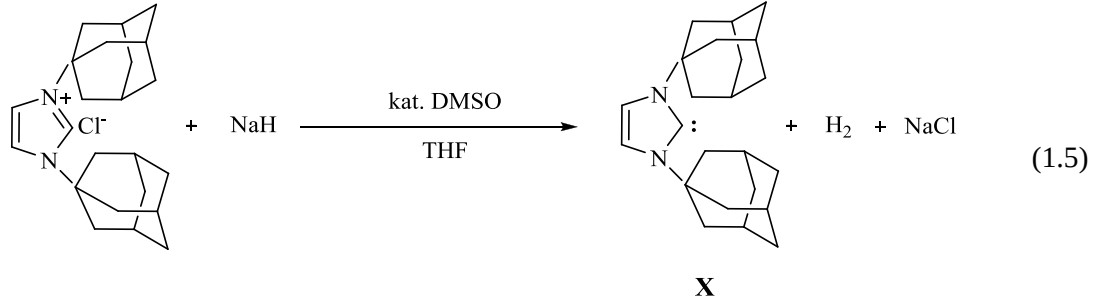
Metal-NHC komplekslerinin keşfi üzerine en yoğun ve ciddi çalışmalar 1960'lı yıllara dayanmaktadır. Wanzlick bu yıllarda NHC ligandları üzerinde yaptığı çalışmalarda NHC'lerden izole serbest karbon elde etmeyi başaramamıştır. Bunun sonucunda serbest *N*-heterosiklik karbonlar ile entetraminler arasında bir dengenin olabileceğini öne sürmüştür (1.3). Fakat izole serbest *N*-heterosiklik karbon elde edemediğinden dolayı bu tezini kanıtlayamamıştır.



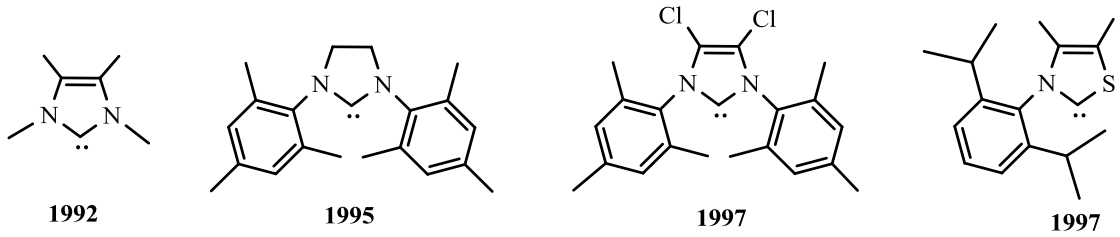
1971 yılında Lappert, elektronca zengin olefinler ile yaptığı çalışmalarında *in situ* yöntemle Pt-NHC kompleksini (**IX**) sentezlemeyi başarmıştır (1.4) [7].



Arduengo, 1991 yılında ilk serbest *N*-heterosiklik karben ligandını izole etmeyi başarmıştır (**X**) [8]. İzole edilen bu serbest karben, azot atomları üzerinde hacimli adamantil grupları taşıyan doymamış bir karbendir. Adamantil gruplarının hacimli bir yapıda olması hem sterik hem de elektronik açıdan karbenin dimerleşmesini önlemiş ve kararlı bir yapıya sahip olmasında önemli bir rol oynamıştır (1.5).



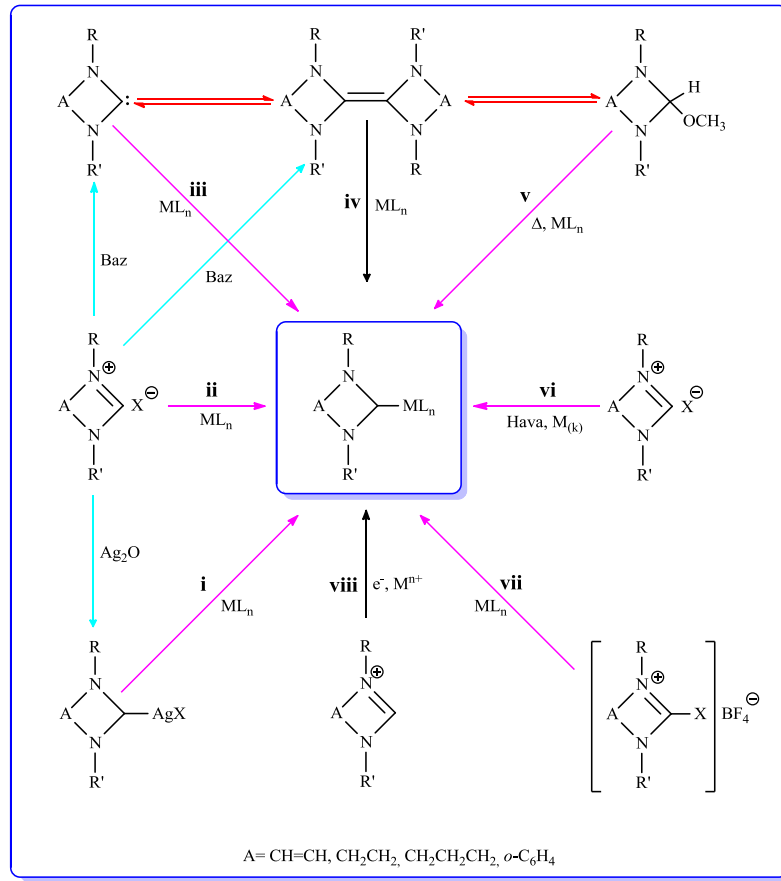
Arduengo 1991 yılından sonra serbest karbenlerle ilgili bulgularını azotlu diğer halka türlerine uygulamış ve elde ettiği karbenlere *N*-heterosiklik karbenler adını vermiştir. Arduengo ve arkadaşları daha sonraki çalışmalarında değişik türlerde serbest NHC bileşikler de sentezlemişlerdir [9].



1.4 Metal-NHC Komplekslerinin Sentezi

Metal-NHC komplekslerinin sentezinde yaygın olarak kullanılan bazı yöntemler aşağıda verilmiştir. Ayrıca şema 1.1’de bu yöntemler özetlenmektedir.

- i) Transmetalasyon
- ii) Azolyum tuzlarının deprotonasyonu
- iii) Serbest karbenlerin geçiş metal kompleksleri ile etkileştirilmesi
- iv) Entetraminlerdeki C=C bağına geçiş metalinin katılması (Lappert Yöntemi)
- v) Kloroform ya da alkol eliminasyonu ile serbest NHC’lerin oluşumu
- vi) İmidazolyum tuzlarının metal tozları ile etkileştirilmesi
- vii) İmidazolyum katyonunun C2-X (X= Me, halojenür veya H) bağına oksidatif katılım
- viii) Elektrokimyasal yöntemler



Şema 1.1 Metal-NHC komplekslerinin sentez yöntemleri.

B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, İ. Özdemir, B. Alıcı, H. Küçükbay, Y. Gök, N. Gürbüz ve S. Demir tarafından yürütülmüş lisansüstü çalışmalar kapsamında yukarıda belirtilen sentez yöntemleri kullanılarak imidazol, pirimidin, perimidin ve benzimidazol çekirdeği içeren çok sayıda Metal-NHC kompleksi sentezlenmiştir [10-39].

1.5 Yeşil Kimya

Yeşil kimya, kimyasalların veya kimyasal süreçlerin çevreye olumsuz etkilerini azaltma veya ortadan kaldırma faaliyetleridir. Dolayısıyla yeşil kimya birden çok disiplinin bir araya gelmesiyle mevcut veya olabilecek sorunlara çözüm yolu geliştiren yeni bir akımdır. Yeşil kimya, kimyasalların dizaynı, üretimi, kullanımı ve kullanım sonrası ortaya çıkabilecek olumsuzlukları bertaraf eden veya azaltan yeni teknolojilerin geliştirilmesini teşvik etmektedir. Yeşil kimya, çevre kirliliğinin önlenmesi için oldukça etkili bir yaklaşımdır. P.T Anastas ve J.C Warner'ın kitabında ortaya konan “yeşil kimyanın 12 prensibi” yeşil kimyayı uygulamak için kimyacılar için bir yol haritası sunmaktadır. Bu 12 prensip şu şekilde sıralanmıştır:

- 1. Önleme:** Bir kirliliği temizlemeye çalışmaktansa; hiç kirliletmemek yani kirliletme öncesi önlem almak daha doğru bir yaklaşımdır.
- 2. Atom Ekonomisi:** Sentezlenmek istenilen maddenin atom ağırlığının, o maddenin sentezinde kullanılan reaktiflerin atom ağırlığına oranının yüzde olarak ifadesidir. Bu yüzde oranı atom ekonomisinin bir göstergesidir. Eğer sonuç %100 ise bu tepkimenin, %100 atom ekonomisi ile gerçekleştiği söylenebilir.
- 3. Çevreye daha az zararlı kimyasal sentezler:** Çevre ve insan sağlığı açısından zararlı bir sentez tekniği yerine daha az zararlı başka bir alternatif teknik tercih edilmelidir. Maliyet bakımından zararlı kimyasal sentezler daha avantajlı olsa dahi, kirliliğin temizlenmesi de bir maliyet oluşturacağından ekonomik açıdan da dezavantajlıdır.
- 4. Güvenli kimyasalların tasarımı:** Kullanılan kimyasalların toksik etkisini en aza indirecek tasarımların gerçekleştirilmesi gerekmektedir.
- 5. Güvenli çözücüler ve yardımcı kimyasalların kullanımı:** Aşırı miktarda ve gereksiz çözücü kullanımı veya ayırıcı yardımcı kimyasalların kullanımından kaçınarak çevre ve insan sağlığı açısından daha az zararlı olan kimyasallar tercih edilmelidir.
- 6. Enerjinin verimli kullanımı:** Kimyasal süreçlerdeki gerekli enerji ihtiyacı hem çevre hem de ekonomi açısından en az olacak şekilde düzenlenmelidir. Sentezlerde kullanılacak ortam sıcaklığı ve basıncı, mümkünse en az olacak şekilde ayarlanmalıdır.
- 7. Yenilenebilir hammadde kullanımı:** Bir kimyasalın sentezinde kullanılan ham maddelerin veya tepkime sonucu oluşan yan ürünlerin yeniden kullanılabilir olanlarının tercih edilmesi gerekmektedir. Her türlü ham maddenin ürün ömrünün tamamlanmasından sonra yeniden kullanılabilir özellikte olması önemlidir.
- 8. İlave reaktif gerektiren uygulamaları azaltma ve mümkünse kaçınma:** Tepkimeler tasarlanırken en az basamaklı tepkimeler olacak şekilde tasarlanmalıdır. Çünkü fazla basamaklı tepkimelerde kimyasal kullanımı artacağından tepkime basamakları azaltılmalıdır.
- 9. Kataliz:** Katalitik reaktifler (yeteri kadar seçici olanlar) stokiometrik reaktiflerden daha üstündür. Üretim sürecinde katalizör kullanılarak verim artırılabilir.
- 10. Bozunma için tasarım:** Kimyasal ürünler zararsız bir şekilde bozunacak şekilde tasarlanmalıdır. Bugün kullanılan pek çok kimyasal ürün doğada yüzlerce yıl bozunmadan kalmaktadır. Yeşil ürünlerde bu süre daha kısa olmalı ve bozunma ürünler çevre yada insan sağlığına zararsız olmalıdır.

11. Kirliliğin önlenmesi için gerçek zamanlı analiz: Kirliliğin önlenmesi için gerçek zamanlı analitik metotlar içeren izleme ve kontrol sistemleri kullanarak oluşabilecek kirlenmenin anında tespit edilmesi ve önlemlerin anında geliştirilmesi gerekmektedir.

12. Kazaları önlemek için güvenli kimya: Patlamalar ve yangınlar gibi kimya kazalarının en aza indirilmesi için kimyasal süreçler bu şekilde tasarlanmalıdır [40].

1.6 Suda çözünebilen geçiş metal komplekslerinin sentezi ve uygulamaları

Kimyasal uygulamalarda tepkime ortamında suyun kullanılması sadece yeşil kimya ilkelerinin geleneksel savunucuları için değil, aynı zamanda kimya endüstrisi için de su, doğada tüm çözücülerden daha fazla bulunması, ucuz ve toksik olmamasından dolayı çok önemlidir [41]. Son zamanlarda kimya endüstrisinde en yaygın şekilde kullanılan uçucu organik bileşiklerden çözücü olarak suyun tercih edilmesi yılda dünya çapında beş milyar euronun üstünde maliyete karşılık gelen miktarda tasarruf sağlanmasına sebep olmuştur. Dahası, birçok organik çözücü toksik, kanserojen, yanıcı veya patlayıcı olmasa bile zararlı olduğundan dolayı organik bileşiklerin kullanımı sağlık ve güvenlik açısından çok önemlidir. Aynı zamanda suyun kullanımında yüksek damıtma enerjisi, yüksek özgül ısı kapasitesi ve atık suyu saflaştırmak gibi dezavantajlarda vardır. Ancak, suyun doğada bol miktarda bulunmasının yanı sıra, kimyasal reaktivite ve seçicilik de sunmaktadır [42].

Homojen kataliz, yüksek atom ekonomisi sunduğundan yeşil kimya hedeflerine ulaşmak için daha fazla avantaj sunmaktadır [43]. Fakat homojen katalizin en büyük sorunlarından biri kullanılan katalizörlerin geri dönüşüm maliyetidir. Sulu ya da çok fazlı ortamlarda suda çözünebilen homojen katalizörlerin kullanılması, suda düşük çözünürlük gösteren substratların çözünürlüğünü arttırmak için etkin bir yoldur ve kimyasal üretiminde yeni ve daha verimli süreçlerin bulunmasına yol göstermektedir [44-45]. Geçiş metal katalizörlerinin suda çözünürlüğü uygun ligandların tercih edilmesi ile sağlanabilmektedir.

Birçok katalitik süreçte etkin katalizörler olarak kullanılan çoğu geçiş metal kompleksinde ligant olarak NHC'lerin kullanıldığını görmekteyiz. NHC'ler elektronik ve sterik özellikleri, modifikasyona uygun olmaları ve kararlı kompleksler oluşturmaları gibi birçok özellikleri açısından fosfin ve diğer ligantlara oranla bir takım üstünlüklere sahiptir. Bu açıdan ligant olarak NHC'lerin kullanımına olan ilgi son zamanlarda oldukça artmış durumdadır. Günümüzde NHC ligandı içeren geçiş metal katalizörleri endüstriyel ölçekte üretilmesine rağmen, suda çözünebilen NHC-geçiş metal

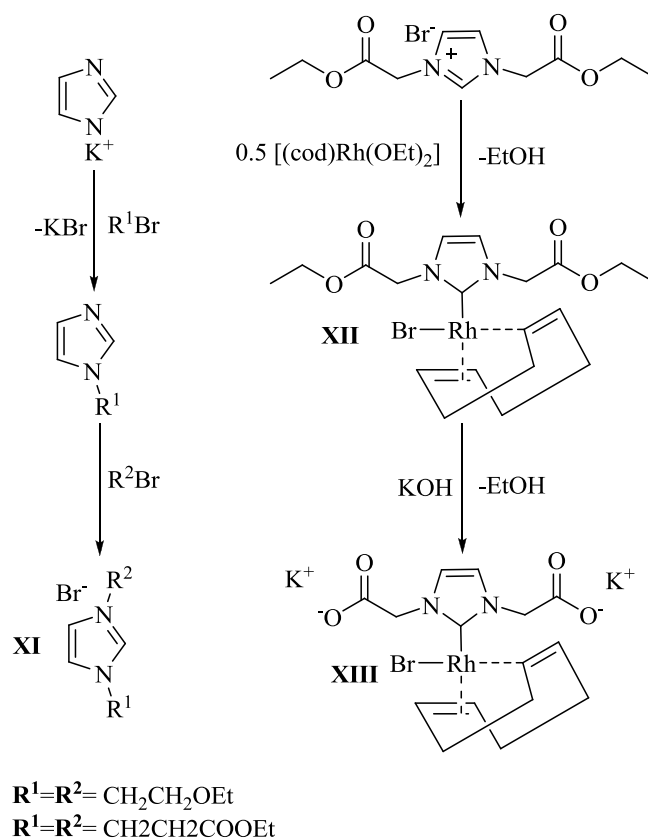
komplekslerinin sayısı ve bu tür katalizörlerin endüstrideki uygulamaları da sınırlı sayıda kalmıştır [46-50].

1.7 Suda Çözünebilen NHC'ler ile Metal Komplekslerinin Sentezi

Suda çözünebilen NHC komplekslerini sentezlemek için kullanılan ligandlar genellikle suda çözünebilen ligantlardır. Bu ligantlar iyonik yapılarından dolayı iyonik sıvı olarak ve organokatalizde uygulama alanına sahiptir [51]. İyonik sıvı olmaları durumunda, polar olmayan çözücüler ile karşılaştırılamayacak şekilde çevreye yararlı ürün ayırımı için son derece önemlidir. İyonik azolyum tuzları nötral karben ligandı oluşturmak için metale bağlanırlar. Sürekli kullanılan aromatik ya da alifatik süstitüent içeren NHC'ler suda çözünürlüğü arttırmaktan ziyade hidrofobik özelliklerini arttırırlar. Bu yüzden, hidrofilik özellik için anahtar, NHC süstitüentlerinin fonksiyonizasyonu, zayıf polar etki ya da iyonikliktir.

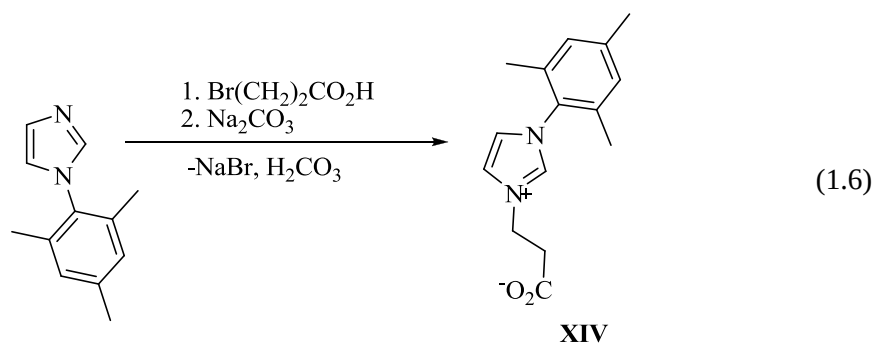
1.7.1 Karbonat/ Karboksilat ya da ester fonksiyonizasyonu

Suda çözünebilen ilk NHC kompleksi 1997 yılında sentezlenmiştir. Bu kompleks iki azot atomuna bağlı metil karboksilat grubu içeren karben ligantları kullanılarak sentezlenmiştir [52]. Bromoasetik asit etil ester grupları kuaternize edilerek etoksikarbonil etil ester grupları içeren imidazol tuzu, **XI**, sentezlenmiştir. Sentezlenen imidazol tuzu rodyum öncülü ile etkileştirilerek suda çözünebilen NHC kompleksleri **XII**, **XIII** sentezlenmiştir (Şema 1.2). Bu bileşiklerin ester grupları kolaylıkla ester ayrılması, transesterifikasyon ya da aminoliz gibi tepkimelerde ayrılabilir ve bunun sonucunda **XIII** kompleksi oluşabilmektedir.

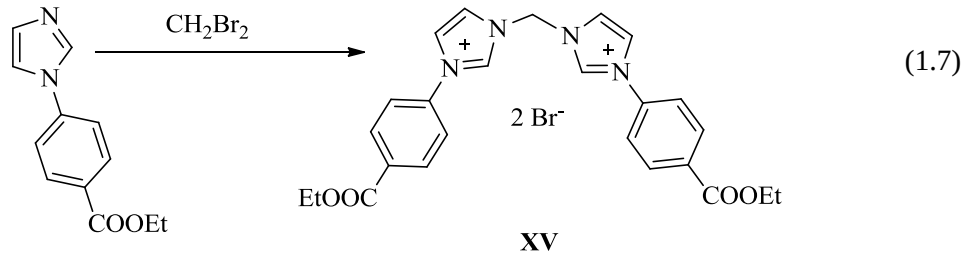


Şema 1.2 Ester ayrılması yöntemi ile suda çözünebilen Rh-NHC komplekslerinin sentezi.

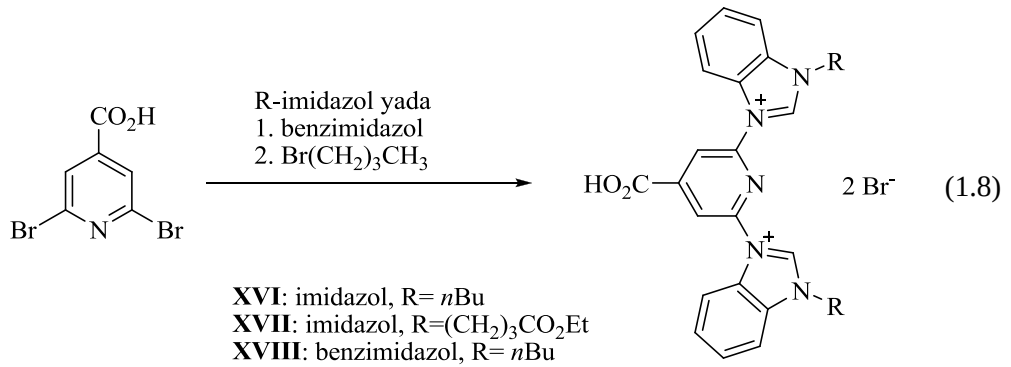
Suda çözünebilen NHC'leri sentezlemek için birçok yöntem geliştirilmiştir. İyonik ligantlar suda çözünebilen metal kompleksleri sentezlemek için öncü olarak kullanılmıştır. Shaughnessy ve arkadaşları sodyum karbonat ve 3-propanoik asit kullanarak Zwitter iyonik imidazol tuzunu, **XIV**, sentezlemişlerdir (1.6) [53].



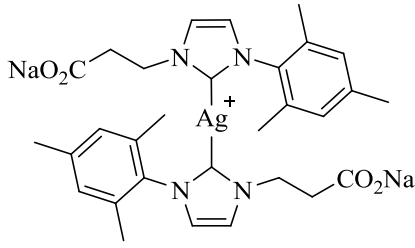
Wang ve arkadaşları farklı karboksilat grubu içeren imidazol tuzunu, **XV**, sentezlemişlerdir (1.7) [54].



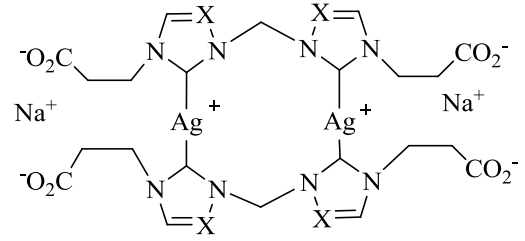
NHC ligandlarındaki polariteyi arttırmak için başka bir yöntem ise, bis-NHC'deki bağların fonksiyonizasyonudur. Dibromosübsitüentli izotonik asit bu yöntem için önemli bir başlangıç malzemesidir. Bu yöntemi Churruca ve arkadaşları köprülü *n*-bütil sübsitüeli imidazol tuzunu, **XVI**, sentezlemek için kullanmıştır [55]. Daha sonra İnes ve arkadaşları karboksi etil ester grubu içeren imidazol tuzunu, **XVII**, sentezlemiştir [56]. Tu ve arkadaşları *n*-bütil grubu içeren bis(benzimidazol) ligandını, **XVIII**, sentezlemiştir (1.8) [57].



Karboksilat grubu içeren Metal-NHC kompleksleri **XII** ve **XIII** imidazol tuzları ve metal öncülerinin (Ag₂O, [Rh(COD)OEt₂], Pd(OAc)₂) tepkimesi sonucunda sentezlenmiştir. Shaugnessy ve arkadaşları suda çözünebilen Ag-NHC kompleksini, **XIX**, sentezlemiştir [53]. Sentezlenen komplekste polimerik yapının oluşumunu ve karboksilatlı gümüşün katyonik koordinasyonunu önlemek için NaCl ile etkileştirilmiştir. Santini ve arkadaşları benzer sentez yöntemini kullanarak bis(imidazoliden) ve 1,2,4-triazoliden gümüş komplekslerini, **XX/XXI**, sentezlemiştir.



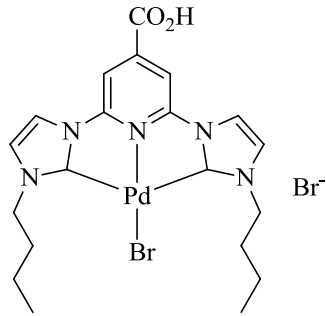
XIX



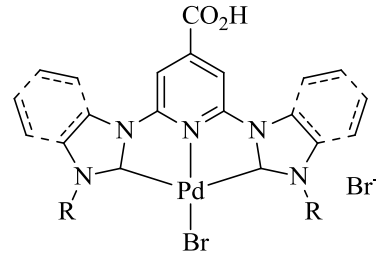
XX: X= CH

XXI: X= N

Dominguez ve arkadaşları *n*-bütil grubu içeren izonikotinik köprülü palladyum kompleksini, **XXII**, sentezlemişlerdir [55]. Hermann ve arkadaşları 1997 yılında etil karboksilat etil ester sübstitüentli Pd-NHC kompleksini, **XXIII**, sentezlemişlerdir. Daha sonra bu kompleksi hidroliz ederek suda çözünürlüğü daha yüksek olan **XXIV** kompleksini sentezlemişlerdir [52-56].



XXII



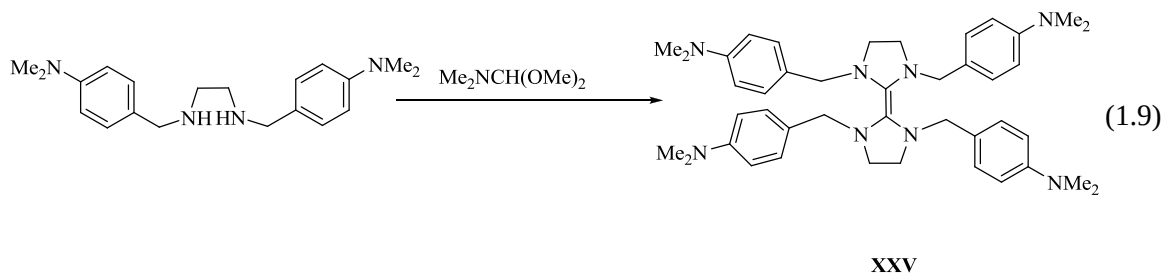
XXIII: imidazol, R= (CH₂)₃CO₂Et

XXIV: imidazol, R= (CH₂)₃CO₂H

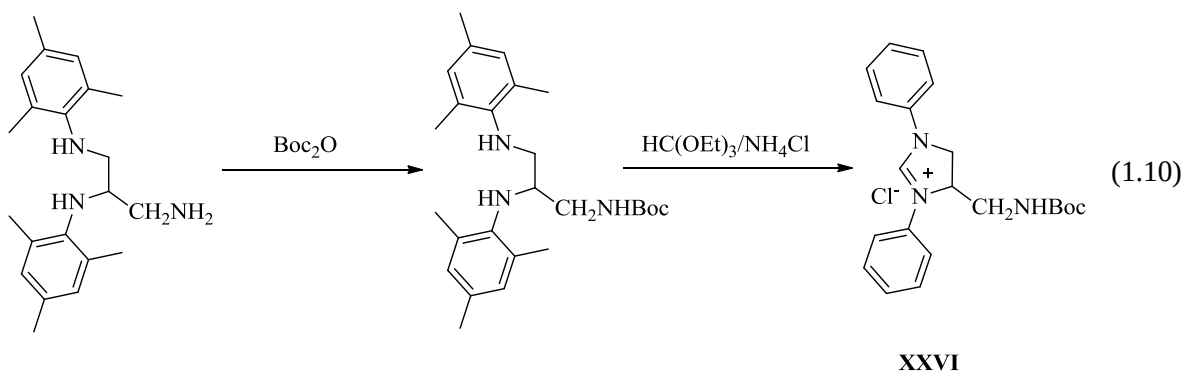
1.7.2 Amin/Amonyum Fonksiyonallizasyonu

Suda çözünebilir NHC metal komplekslerini sentezlemek için yaygın olarak kullanılan diğer bir yöntem ise amin ya da amonyum fonksiyonallizasyonudur. Çoğu durumda aminler sulu ortamda kuaternize olurlar. Elde edilen amonyum sübstitüentlerinin kendi polar özellikleri ile hidrofiliklik özelliğinin artırması beklenir. Amonyum grubu içeren grupların diğer bir özelliği ise kompleks çözünürlüğünün pH duyarlı çeşitlilikler sağlamasıdır. Bu özellik katalitik uygulamalarda katalizör/ürün ayrımı için çok önemli olabilir.

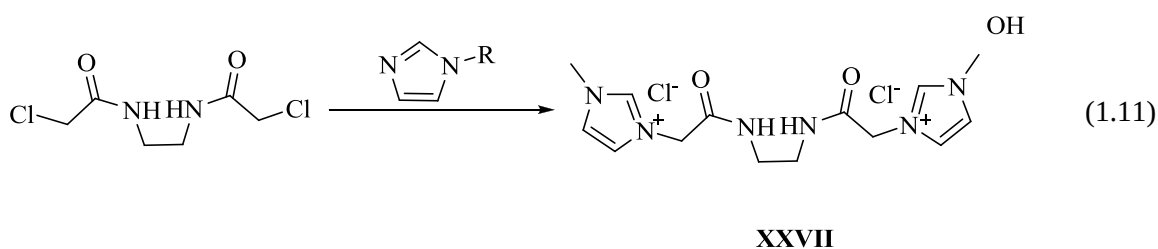
Özdemir ve arkadaşları ilk olarak hidrofilik özelliğini arttırmak için amin grubu içeren NHC ligandını, **XXV**, sentezlemişlerdir (1.9) [58].



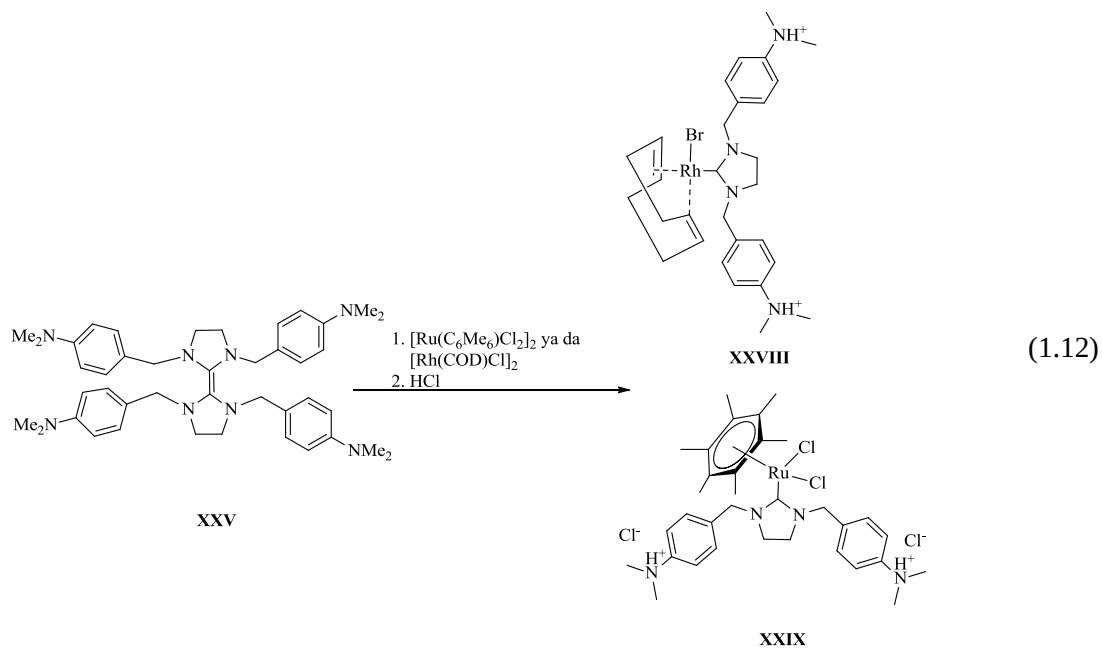
Grubbs ve arkadaşları azota bağlı ligandların yerine amin grubunun Boc ile korunduğu imidazolidin ligandı, **XXVI**, sentezleyerek sudaki çözünürlüğün artırılmasını sağlamışlardır (1.10) [59].



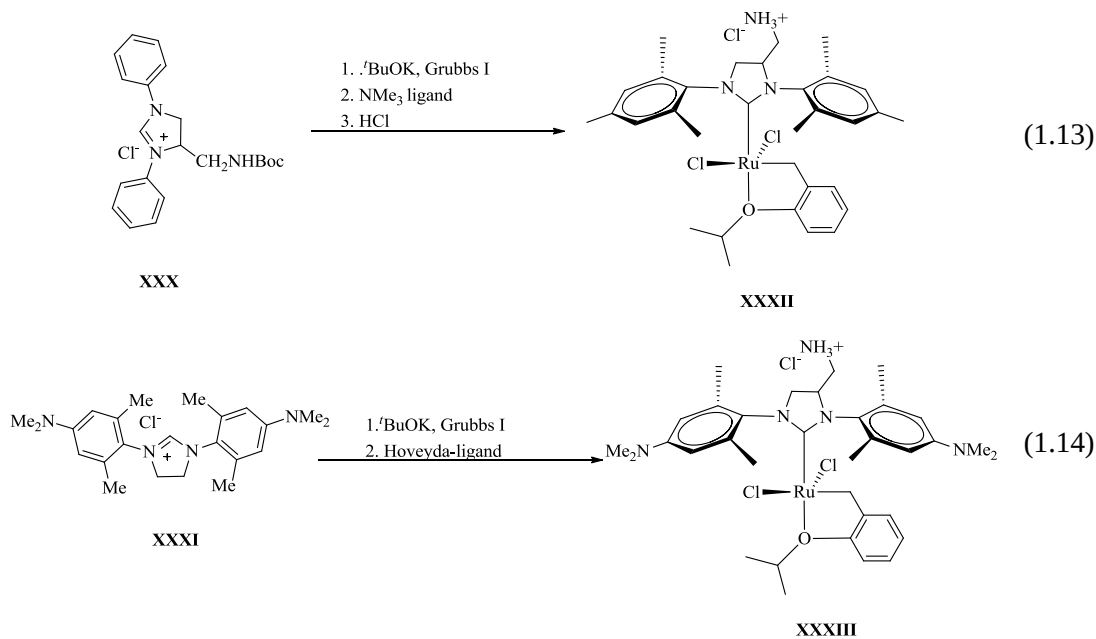
Ray ve arkadaşları *N,N'*-bis([2-(1-*R*)-imidazolyum]asetil)etilendiamini, **XXVII**, sentezleyerek suda çözünebilir yeni bir NHC sınıfını yayınlamışlardır (1.11) [60].



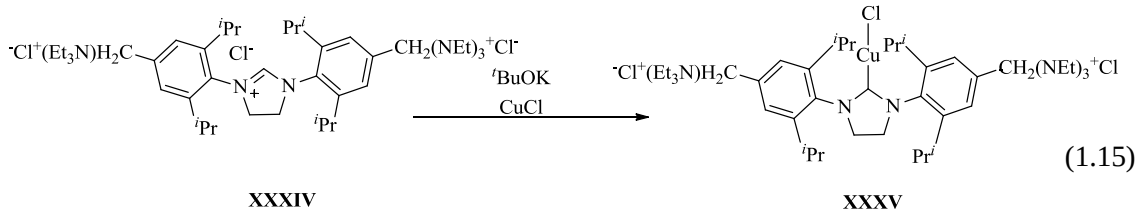
Lappert ve arkadaşları suda çözünebilir rutenyum ve rodyum NHC komplekslerini tetraminoetenin ortamdan ayrılmasıyla sentezlemişlerdir. Fakat, Çetinkaya ve arkadaşları **XXVIII** ve **XXIX** komplekslerini farklı yöntemle sentezlemiş ve HCl ile kuaternizasyonundan sonra bu kompleksleri suda çözünebilir hale dönüştürmüştür (1.12) [58].



XXX ve XXXI ligandları kullanılarak suda çözünebilir rutheniyum kompleksleri XXXII ve XXXIII sentezlenmiştir (1.13-1.14) [59].



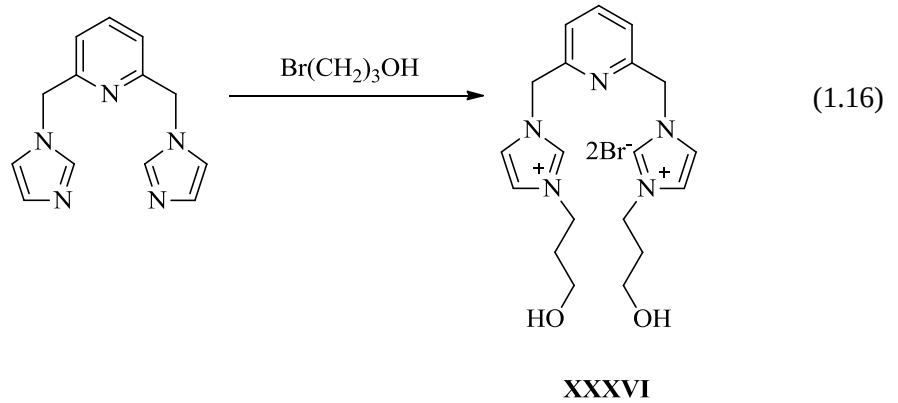
XXXIV ligandını kullanarak suda çözünebilir Cu-NHC kompleksleri, XXXV, sentezlenmiştir (1.15) [61].



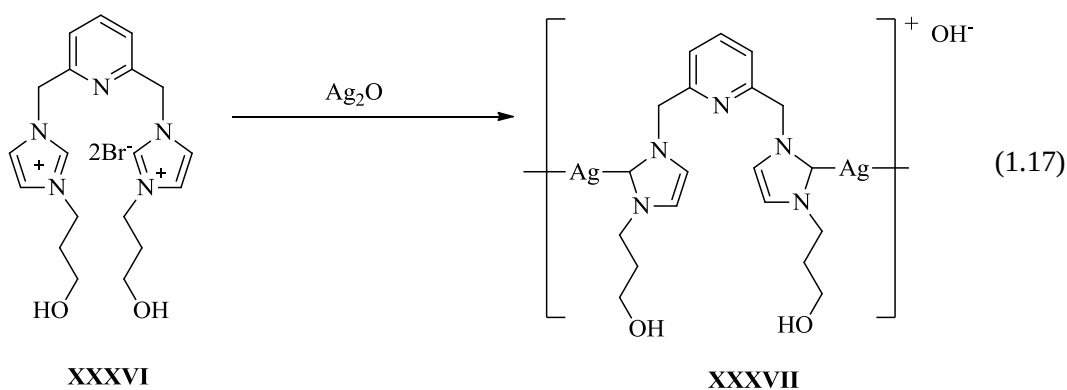
1.7.3 Alkol/ Eter Fonksiyonallizasyonu

Sudaki çözünürlüğü arttırmak için kullanılan iyonik fonksiyonallizasyon dışında bir diğer yöntem bu bileşiklerin hidrofilitesini arttırmak için güçlü polar sübstituentlerin ile NHC ligandlarının kullanılmasıdır. Sülfonat ya da karboksilat grubu içeren ligandlardan daha az sayıda olmasına rağmen NHC'lere bağlı alkol ya da eter sübstitüentli bileşiklerin değişik türevleri bulunmaktadır.

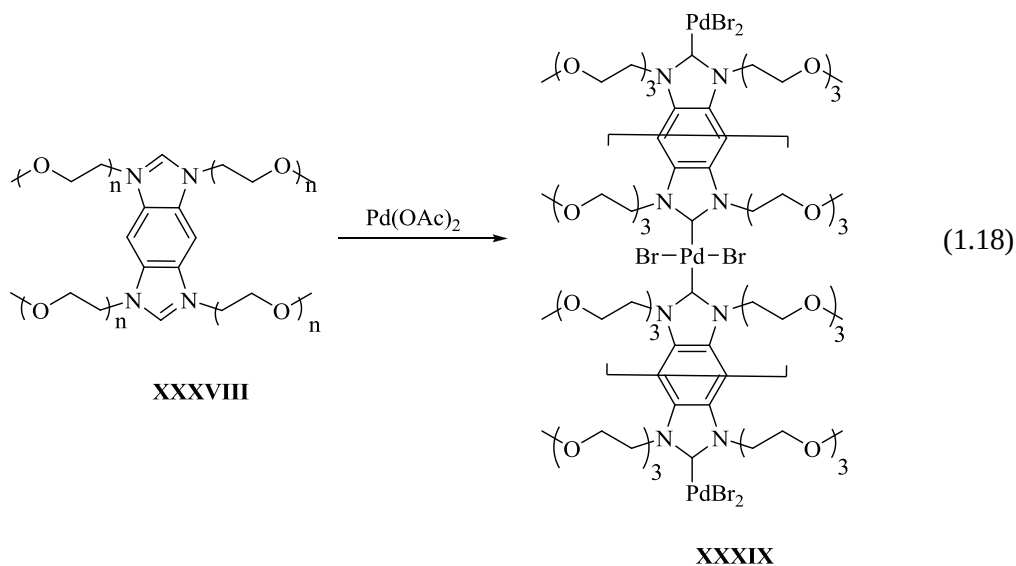
Youngs ve arkadaşları bu özelliğe sahip ilk karben öncüllerini sentezlemişlerdir. 3-Bromopropanol ile piridinil köprülü bis(imidazol)'ün tepkimesi sonucu alkol sübstitüentli bis(imidazolyum) tuzunu, **XXXVI**, sentezlemişlerdir (1.16).



Şimdiye kadarki metal kompleksleri $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ya da Ag_2O gibi metal bileşikleri ve karben öncüllerinin tepkimesi ile sentezlenmiştir. Bu doğrultuda, Youngs ve arkadaşları etoksi ya da propoksi sübstitüentli polimerik gümüş karben komplekslerini, **XXXVII**, sentezlemişlerdir (1.17) [62].

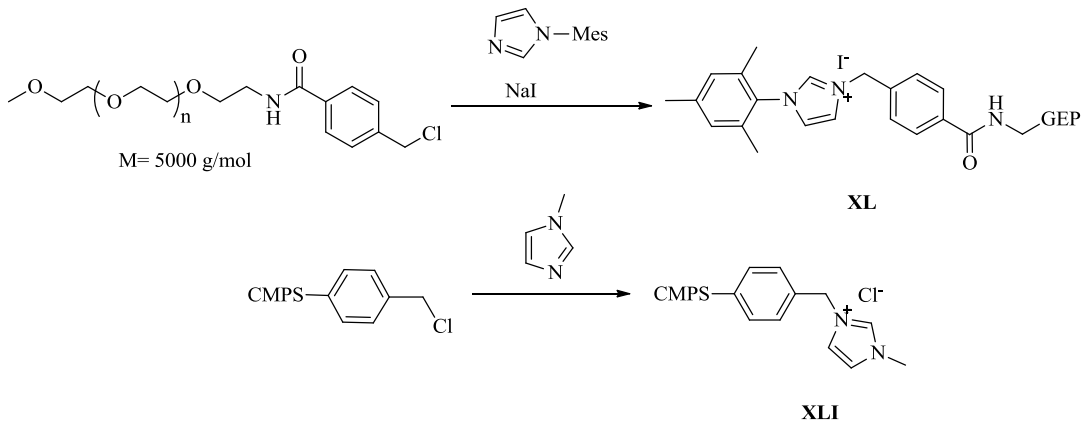


Karimi ve arkadaşları Janus tipi **XXVIII** ligandı ve $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 'nin tepkimesi sonucu polimerik yapıda suda çözünebilen Pd-NHC kompleksini, **XXXIX**, sentezlemişlerdir (1.18) [63].



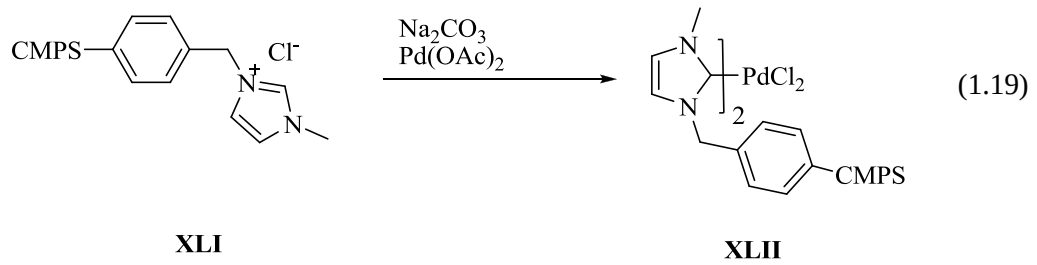
1.7.4. Suda çözünebilen Makrosiklik/Polimer Fonksiyonizasyonu

Polimer destekli NHC kompleksleri homojen fazda aktif katalizörlerdir. Bu nedenle bu katalizörlerin sentezinde silika ya da zeolit katalizörleri gibi heterojen sistemlerin tersine bir yol izlenmektedir [64]. Bu sentezde temel olarak iki yol izlenmektedir. Bazı örneklerde polimer destekli NHC öncüllü tuzlar geçiş metallerine koordine olmadan önce sentezlenmiştir (**XL**, **XLI**) (Şema 1.3).



Şema 1.3 Polimer bağlı imidazolyum tuzları.

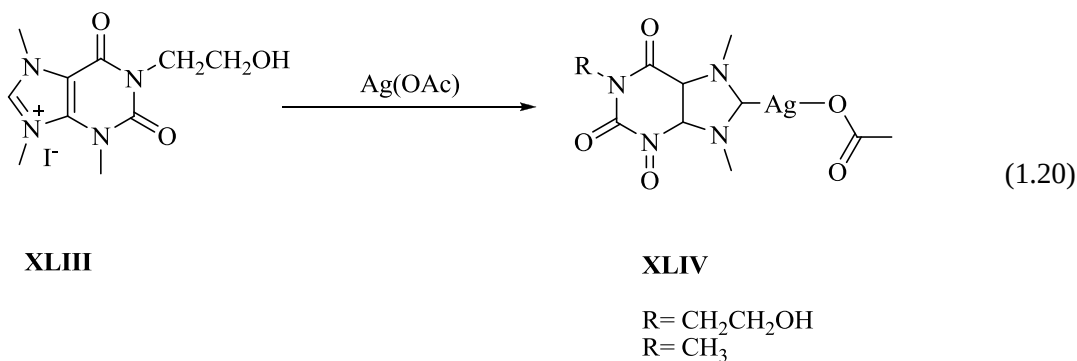
Byun ve arkadaşları su/DMF karışımında Na_2CO_3 ve $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile **XLI** tuzunun tepkimesi sonucunda polimer destekli Pd kompleksini, **XLII**, sentezlemişlerdir (1.19) [65].



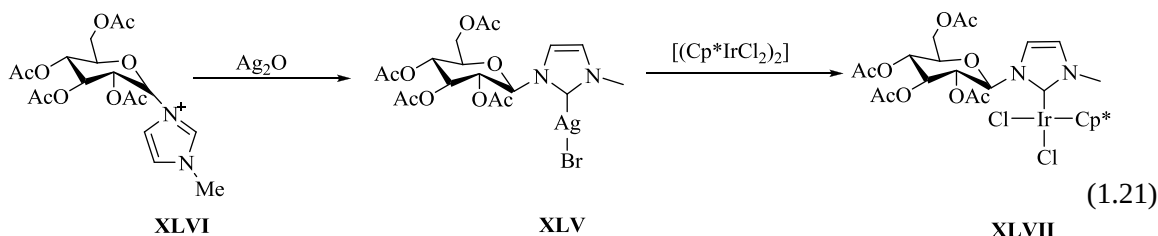
1.7.5 Doğal ürünlere dayalı fonksiyonizasyon

Doğal ürünler çoğu zaman suda iyi çözünürlük gösterirler. Örneğin, alfa ve beta glukoz arasında dengelenmiş karışım 25°C 'de %51'in üzerinde çözünürlük gösterir. Kafein, kaynayan suda (66g/100 mL) yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu yüzden şeker ve kafein gibi doğal ürünler ile ligant fonksiyonizasyonunun geçiş metal komplekslerinin suda çözünürlüğünü arttırdığı gözlenmiştir. Karbonhidrat içeren birçok metal kompleksi sentezlenmesine rağmen, karbonhidrat fonksiyonlu NHC'ler oldukça azdır [66].

Suda çözünebilir kafein içeren NHC kompleksleri ilk olarak Youngs ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [67]. N-Metilasyondan sonra, NHC-gümüş bileşiğini sentezlemek için suda **XLIII** karben öncülüyle $\text{Ag}(\text{OAc})$ 'yi etkileştirmiştir. Daha sonra aynı yöntemle Ag-NHC kompleksi, **XLIV**, sentezlemişlerdir (1.20) [68].



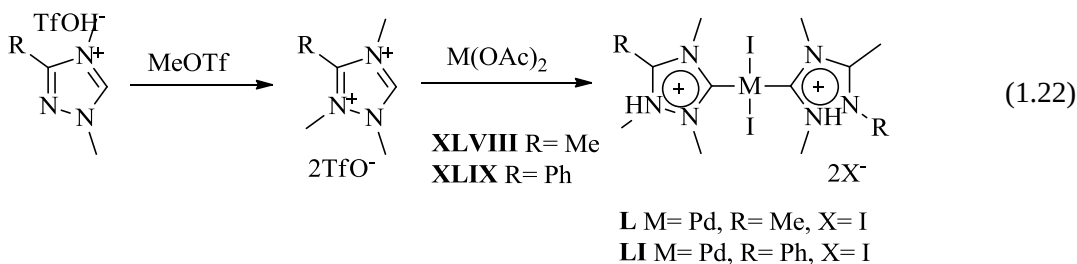
XLV Gümüş-NHC kompleksi asetonda Ag_2O ile **XLVI** karben öncülünün tepkimesi sonucunda sentezlenmiştir. Bu kompleks daha sonra **XLVII** İridyum-NHC kompleksinin sentezi için transfer ajan olarak kullanılmıştır (1.21) [69].



1.7.6 Yüklü Ligant ya da Proton Fonksiyonizasyonu

NHC geçiş metal komplekslerinin suda çözünürlüğü *N*-heterosiklik karben halkasına bağlı iyonik ya da yüksek polariteye sahip süstitüentlerden kaynaklanmaktadır.

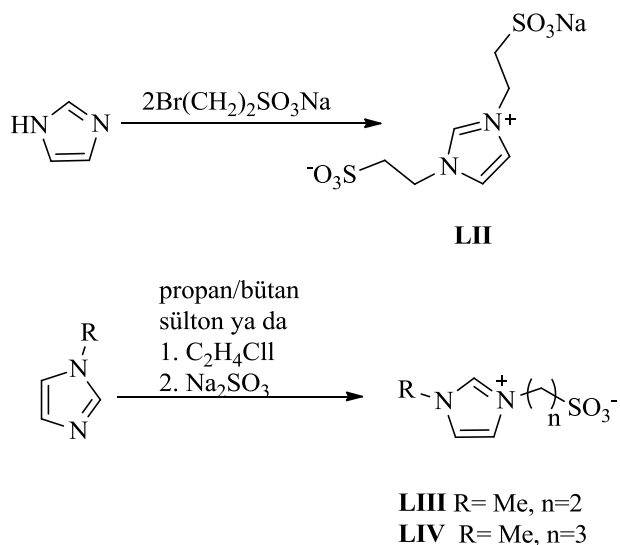
Bertrand ve arkadaşları trisüstitüyeli 1,2,4-triazolyum tuzunun metilasyonu ile pozitif yüklü ligandları, **XLVIII/XLIX**, hazırlamışlardır. Daha sonra bu tuzları geçiş metal öncülleri ile etkileştirerek suda çözünebilen **L/LI** komplekslerini sentezlemişlerdir (1.22) [70].



1.7.7 Sülfonat Fonksiyonizasyonu

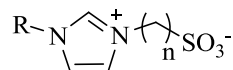
Sülfonat grubu içeren NHC ligandlarının sentezi günümüzde çok yaygındır. Sülfonat grupları yüksek asitliğinden dolayı suda çok iyi çözünürler ve bu yüzden 70 yıldan fazla bir süredir yüzey aktif maddelerde ve deterjanlarda kullanılmaktadırlar. İmidazol karbonatlar için belirtildiği gibi, imidazollere sülfonatların bağlanması sonucunda iyonik sıvılarda sık sık kullanılan Zwitter iyonik bileşikler elde edilir. Bu bileşiklerin iyonik karakterinden ziyade, sülfonat grupları koordine olmayan davranışlarından dolayı sık sık tercih edilirler [71,72].

Alkil sülfonatlar ve aril sülfonatlar olmak üzere iki tip sülfonat grubu vardır. Hermann ve arkadaşları ilk olarak 1995 yılında alkil sülfonat grubu içeren NHC ligandlarının patentini almışlardır [73]. Sentezlenen sülfonat grubu içeren imidazol tuzları için iki yol tanımlanmıştır. Ya, sodyum 2-bromoalkil sülfonat ile imidazollerin doğrudan tepkimesi ya da sülfonların ayrılması yöntemiyle sentezlenirler (**LII-LIV**). Bu yöntem daha sonra iyonik sıvıların sentezi içinde uygulanmıştır (Şema 1.4).



Şema 1.4 Sülfonat grubu içeren imidazolyum tuzlarının sentezi.

Shaughnessy ve arkadaşları propansülfon ya da sodyum 2-bromoetansülfon ve farklı sübstitüye imidazollerin tepkimesi sonucu yeni ligandlar sentezlemişlerdir (**LV-LIX**) [53]. Sülfonlar mono- ve bis(imidazolyum) ya da benzimidazolyum tuzlarını (**LX-LXII**) sentezlemek için kullanılmışlardır [54-56].



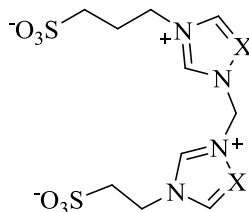
LV R = *n*Bu, *n*=2

LVI R = Mes, *n*=3

LVII R = 2,4,6-(*i*Pr)Ph, *n*=3

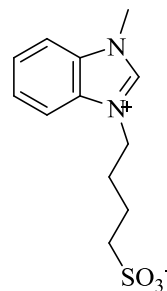
LVIII R = Me, *n*=3

LIX R = *n*Bu, *n*=3



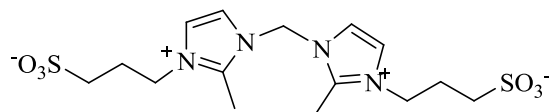
LX X = CH

LXI X = N

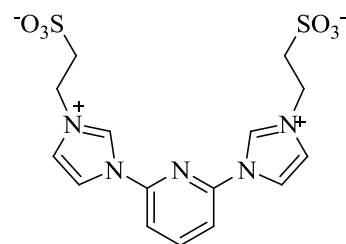


LXII

Azua ve arkadaşları **LXIII** abnormal bis-NHC imidazolyum öncüllünü sentezlemek için ilk olarak bu yöntemi kullanmışlardır. Godoy ve arkadaşları ilk olarak sülfonat grubu içeren piridinil köprülü tridentat imidazolyum tuzunu **LXIV** sentezlemişlerdir [74].

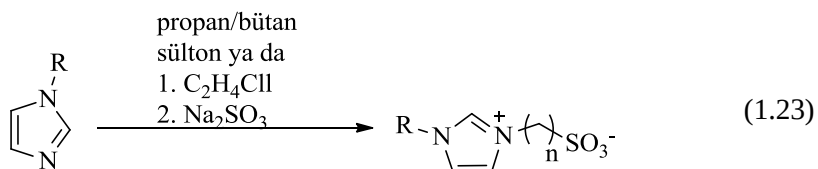


LXIII



LXIV

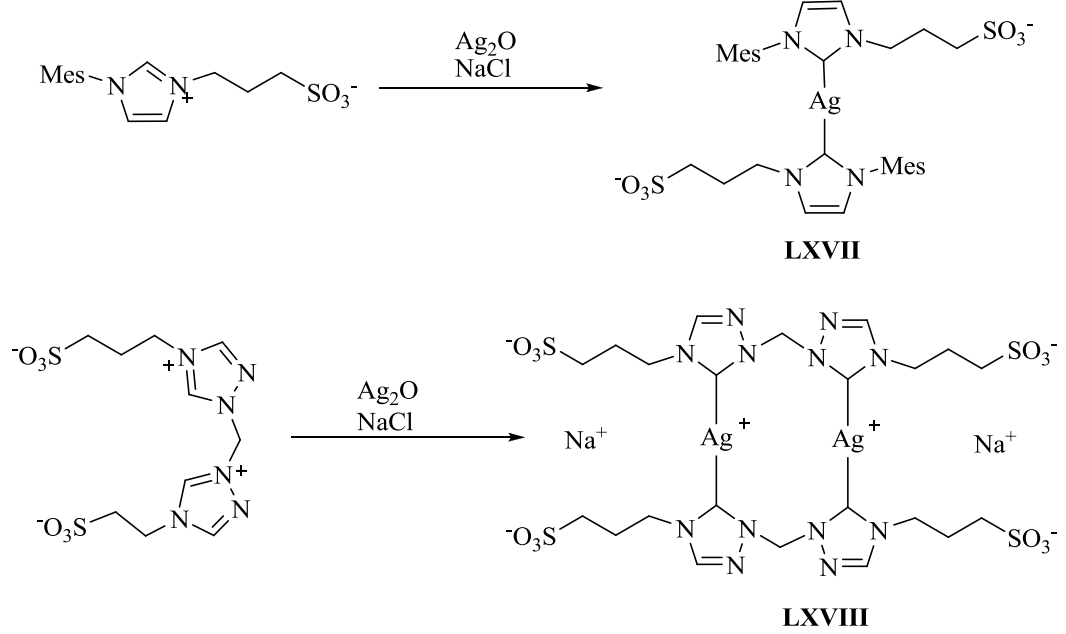
Son zamanlarda yapılan çalışmalar, sülfonat grubu içeren NHC öncüllerini sentezlemek için sadece bu iki yola bağlı kalmanın doğru olmadığını göstermektedir. Nozaki ve arkadaşları sodyum sülfatın eklenmesi ile anyon değişmesi ve 1-kloro-2-iyodoetan ile tepkimesi sonucu etilsülfonat grubu içeren arilimidazoller, **LXV/LXVI**, sentezlemişlerdir (1.23) [75].



LXV R = Mes, *n*=2

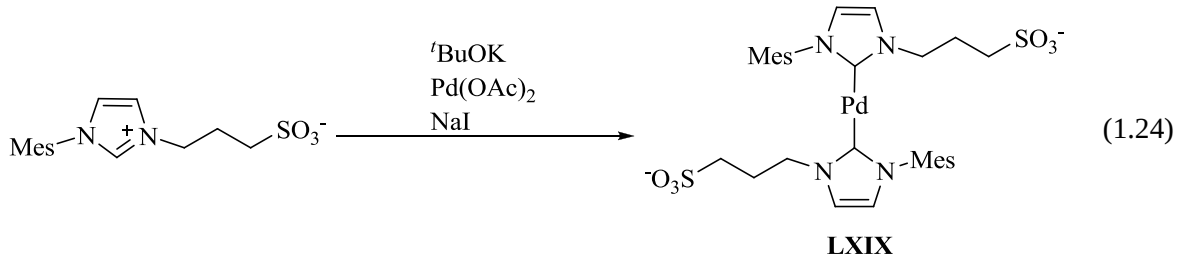
LXVI R = 2,6-(*i*Pr)Ph, *n*=2

Karboksilat içeren NHC’lerde görüldüğü gibi, alkil sülfonat grubu içeren gümüş NHC komplekslerini, **LXVII**, **LXVIII**, sulu ortamda gümüş oksit ve ligandların tepkimesi sonucunda sentezlenmiştir (Şema 1.5) [76].

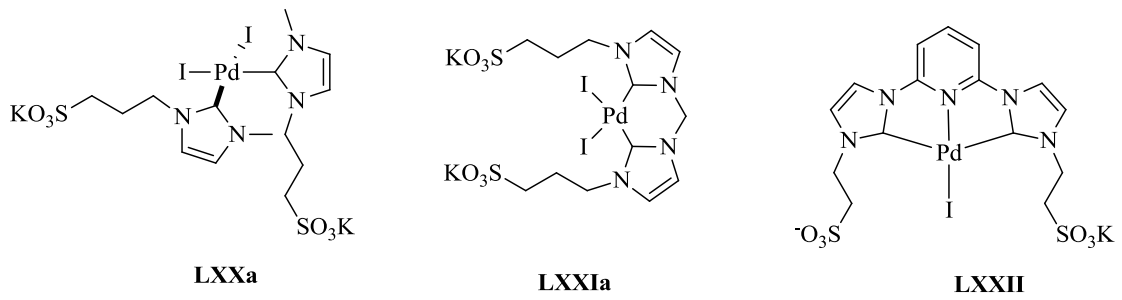


Şema 1.5 Sülfonat grubu içeren Ag-NHC komplekslerinin sentezi.

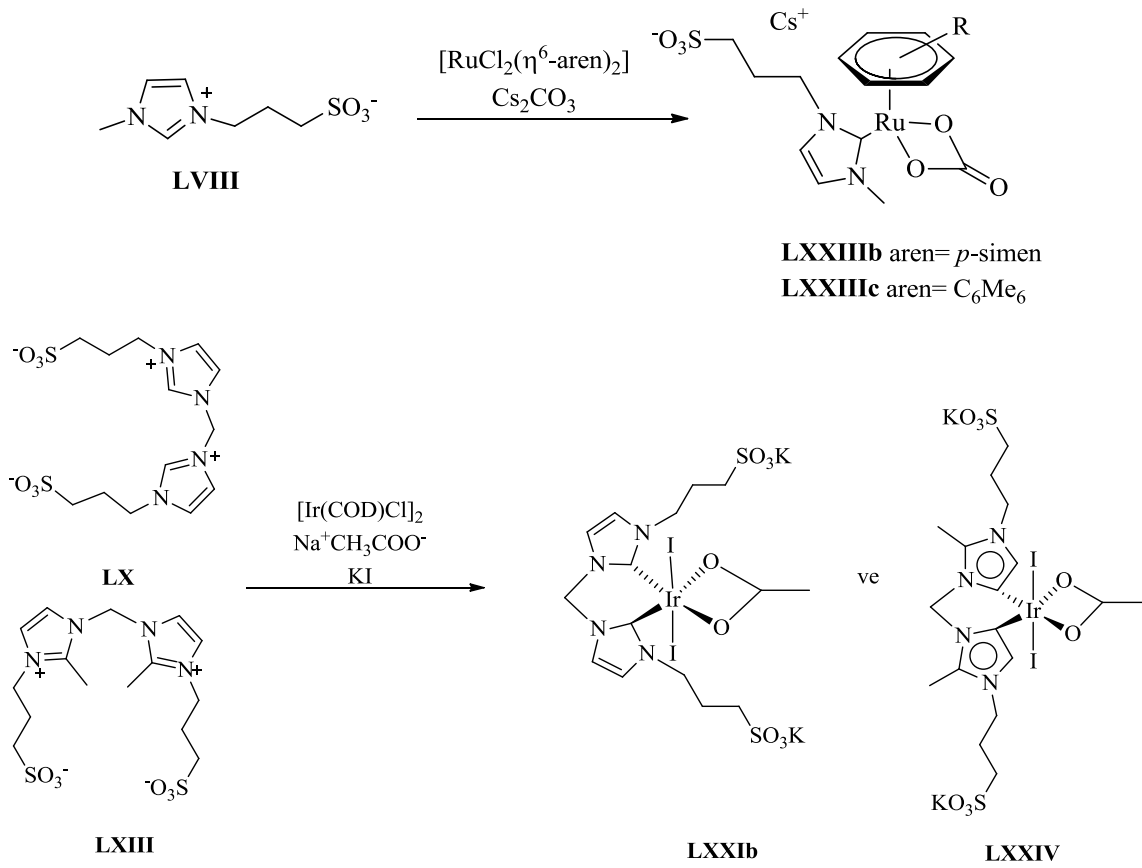
Moore, alkil sülfonat grubu içeren Pd-NHC kompleksini, **LXIX**, benzer şekilde sentezlemiştir (1.24).



Fakat ^tBuOK eşdeğer miktarda eklendiği zaman ılımlı tepkime şartları gereklidir. Aslında, sülfonat grubu taşıyan NHC’ler ile Pd kompleksleri karşılaştırıldığı zaman Godoy ve arkadaşları ek baz eklenmediğinde tepkimenin daha yüksek sıcaklıkta ($T \geq 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 saat, **LXX/LXXI/LXXII**) yapılması gerektiğini göstermişlerdir [77].

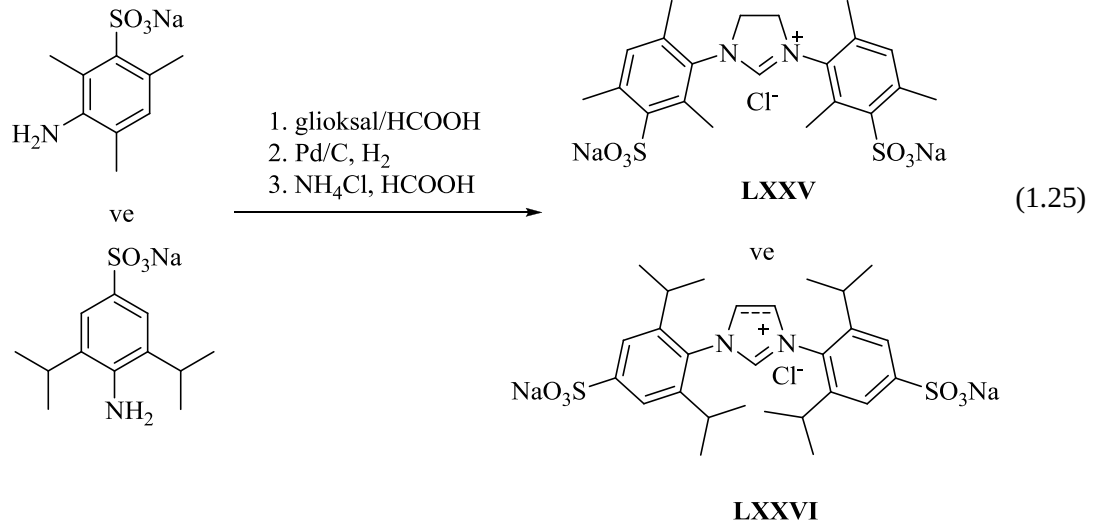


Azua ve arkadaşları rutenyum ve iridyum kompleksi sentezlemek için sodyum asetat ya da sezyum karbonat gibi daha ılımlı bazları kullanmıştır (**LXXIIIb/LXXIIIc/LXXIV/LXXIb**) (Şema 1.6) [74-78].

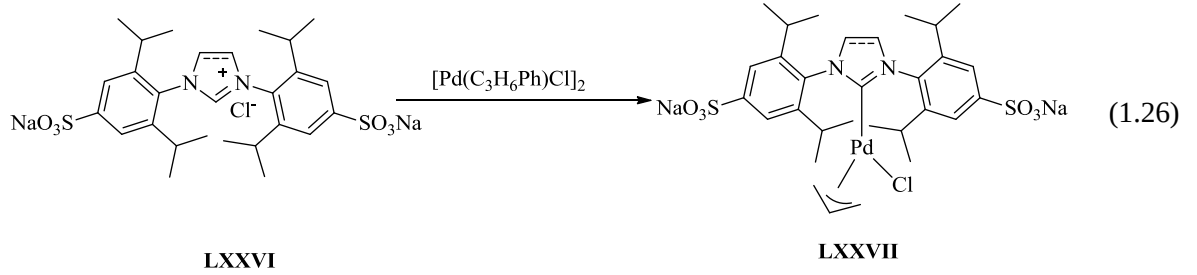


Şema 1.6 Suda çözünebilen Ru ve Ir-NHC komplekslerinin sentezi.

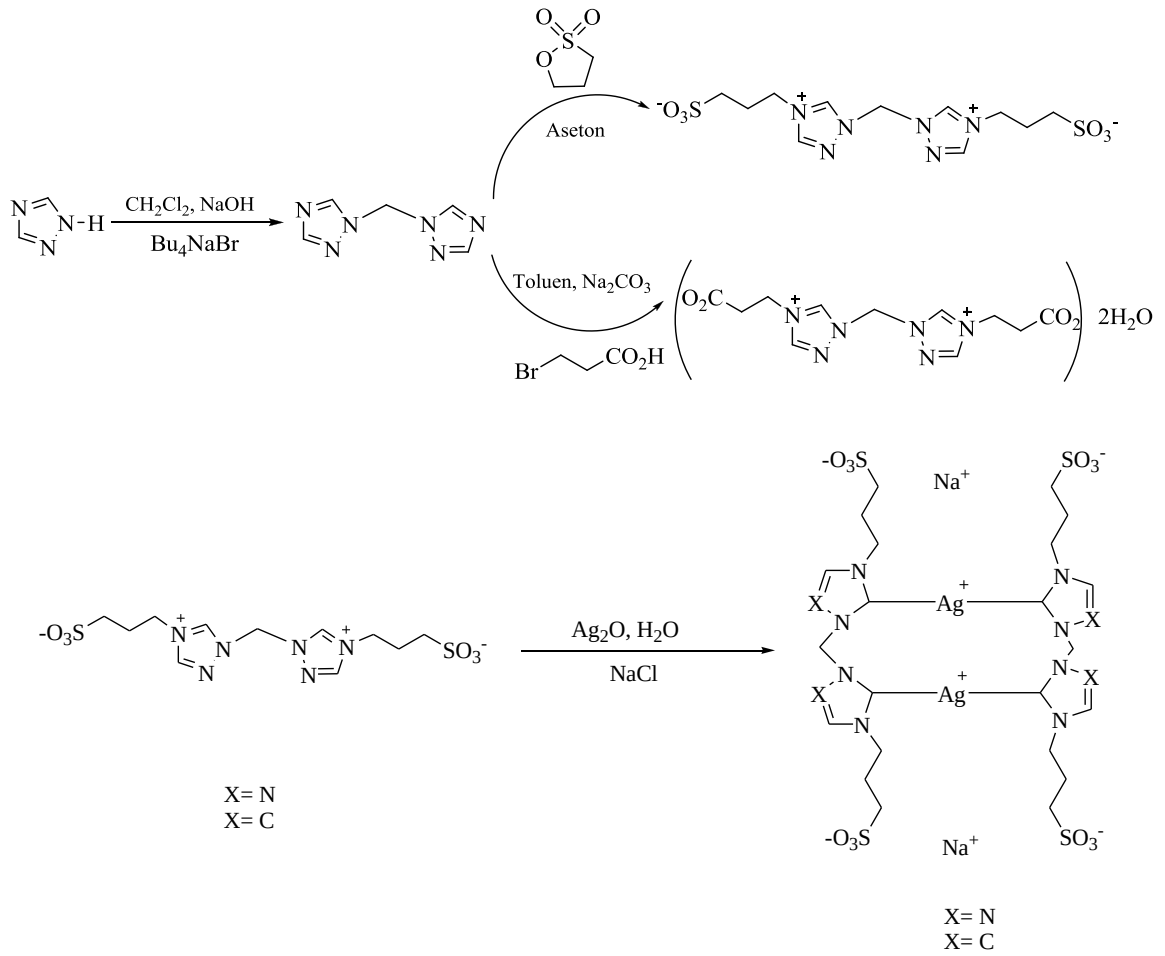
Plenio ve arkadaşları sülfonat grubu içeren simetrik imidazol tuzlarını, **LXXV/LXXVI**, sentezlemişlerdir (1.25) [79].



Roy ve arkadaşları bu ligand sınıfını Pd-NHC kompleksini, **LXXVII**, sentezlemek için serbest karbeni *in situ* ortamda hazırlamışlardır (1.26) [80].

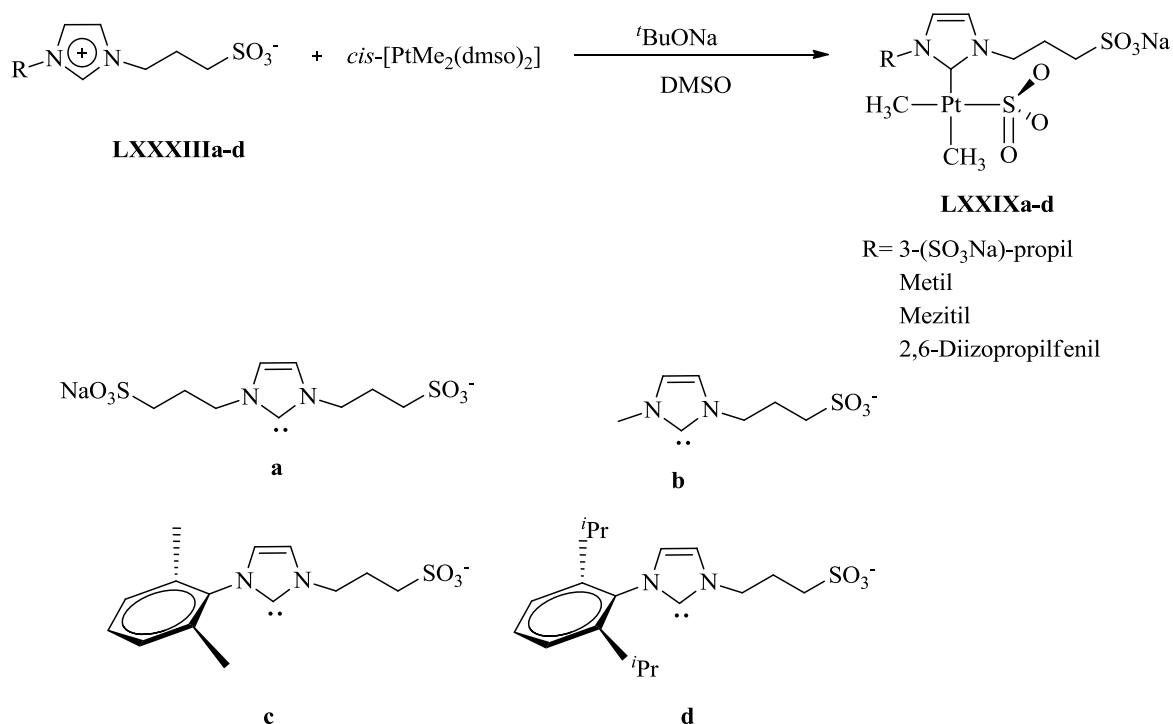


Santini ve arkadaşları 2009 yılında suda çözünebilen imidazol ve triazol halkası içeren dört yeni tuz sentezlemiştir. Daha sonra bu tuzlardan ikisini kullanarak suda çözünebilen Ag-NHC kompleksi sentezlenmiş ve bu kompleksleri Au(I), Cu(I), Ni(I), Pd(II), Pt(II), Rh(I), Rh(III), Ir(III), Ru(II), Ru(III) ve Ru(IV) gibi çeşitli metallerin komplekslerini hazırlamak için kullanmışlardır (Şema 1.7) [81].



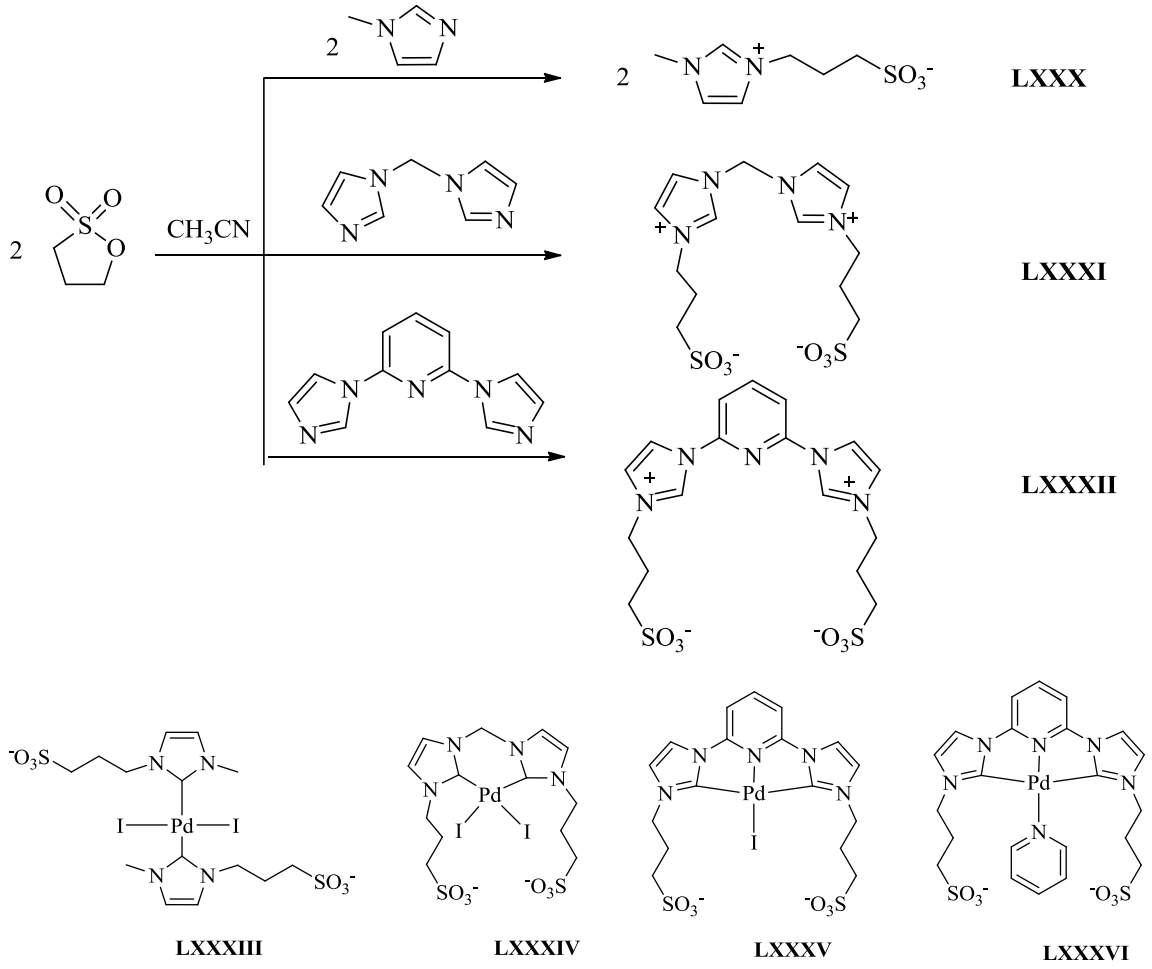
Şema 1.7 Sülfonat fonksiyonlu imidazolyum karben öncüllerinin ve Ag-NHC kompleksinin sentezi.

Jesus ve arkadaşları 2014 yılında anyonik sülfonat grubu içeren **LXXIIIa-d** NHC ligandları ile *cis*-[PtMe₂(dmsö)₂] ile etkileştirip suda çözünebilen Pt-NHC komplekslerini sentezlemişlerdir (**LXXIXa-d**) (Şema 1.8) [82].



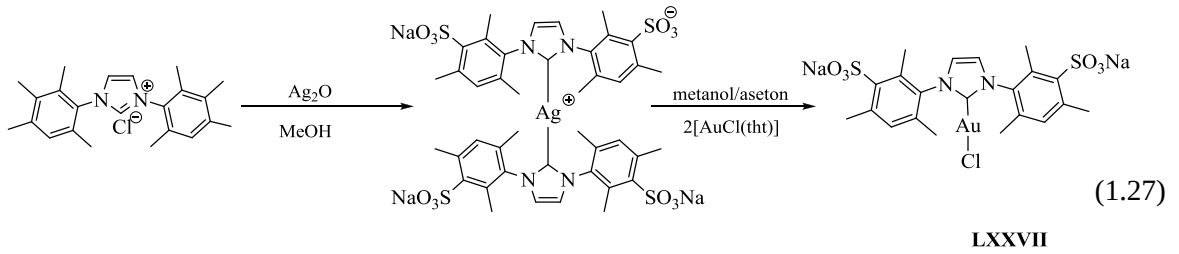
Şema 1.8 Sülfonat grubu içeren Pt-NHC komplekslerinin sentezi.

Peris ve arkadaşları 2011 yılında üç farklı sülfonat grubu içeren *N*-heterosiklik karben öncülleri (**LXXX-LXXXII**) sentezlemiş ve bu öncülleri kullanarak dört farklı suda çözünebilir Pd-NHC kompleksi hazırlamışlardır (**LXXXIII-LXXXVI**). Sentezledikleri kompleksleri Suzuki eşleşme tepkimelerinde katalizör olarak kullanmış ve aktif katalizör olduklarını gözlemlemişlerdir (Şema 1.9) [77].



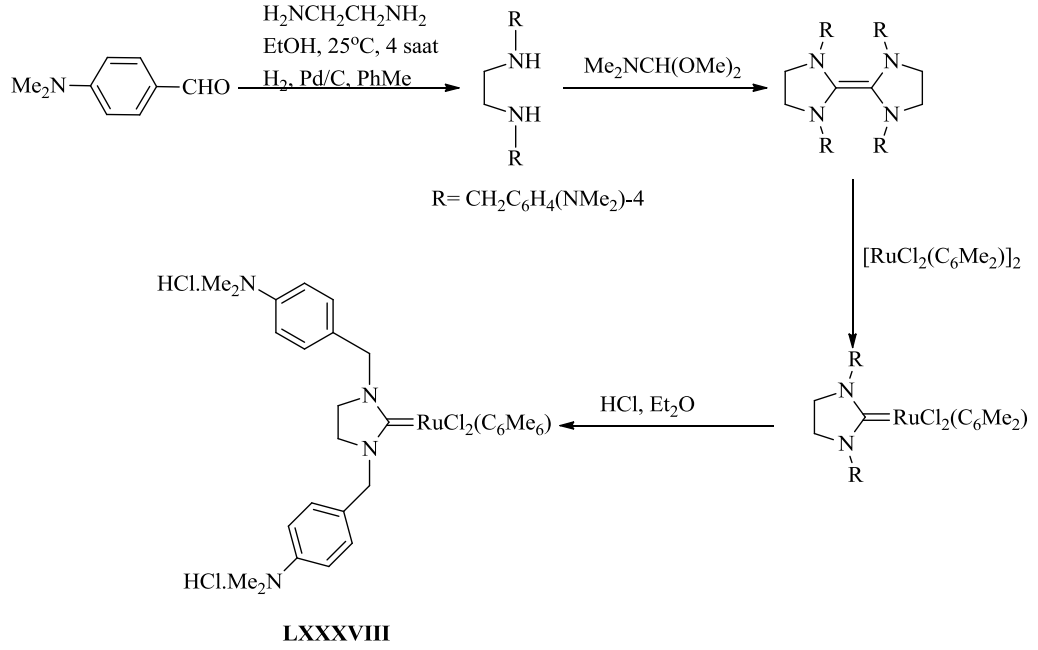
Şema 1.9 Peris ve arkadaşlarının sentezledikleri suda çözünebilen karben öncülleri ve Pd kompleksleri.

Joo ve arkadaşları 2011 yılında suda çözünebilen imidazol tuzu ve Ag-NHC kompleksini sentezlemiştir. Daha sonra sentezlediği suda çözünebilen Ag-NHC kompleksini transmetallasyon ajanı olarak kullanarak suda çözünebilen Au-NHC kompleksini hazırlamayı başarmıştır (**LXXXVII**) (1.27) [83].



Sülfonatlar, karbonatlar, amonyum grupları ve polietilerler en yaygın kullanılan suda çözünebilen gruplar arasında yer almaktadır. Özdemir ve arkadaşları 2001 yılında

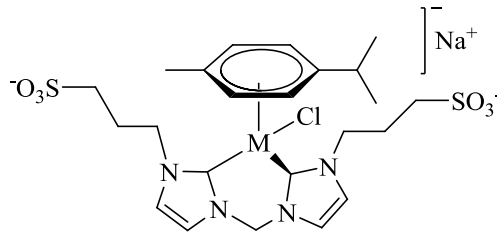
suda çözünebilen Ru-NHC kompleksi (**LXXXVIII**) sentezlemiş ve bu kompleksin sulu fazda katalitik uygulamasını incelemişlerdir (Şema 1.10) [58].



Şema 1.10 Suda çözünebilen Ru-NHC kompleksinin sentezi.

Sonraki çalışmalarda suda çözünebilen NHC kompleksleri, uç alkinler ile altın komplekslerinin hidrasyonunda, palladyum katalizli Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimelerinde, rutenyum katalizli olefin metatez tepkimelerinde kullanılmıştır.

Kühn ve çalışma arkadaşları 2013 yılında sülfonat grubu içeren köprülü imidazol tuzu ile Ag-NHC kompleksini sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezledikleri bu kompleksi transmetallasyon ajanı olarak kullanarak suda çözünebilen osmiyum ve rutenyum NHC kompleksleri sentezlemişlerdir (**LXXXIXa-b**) [84].

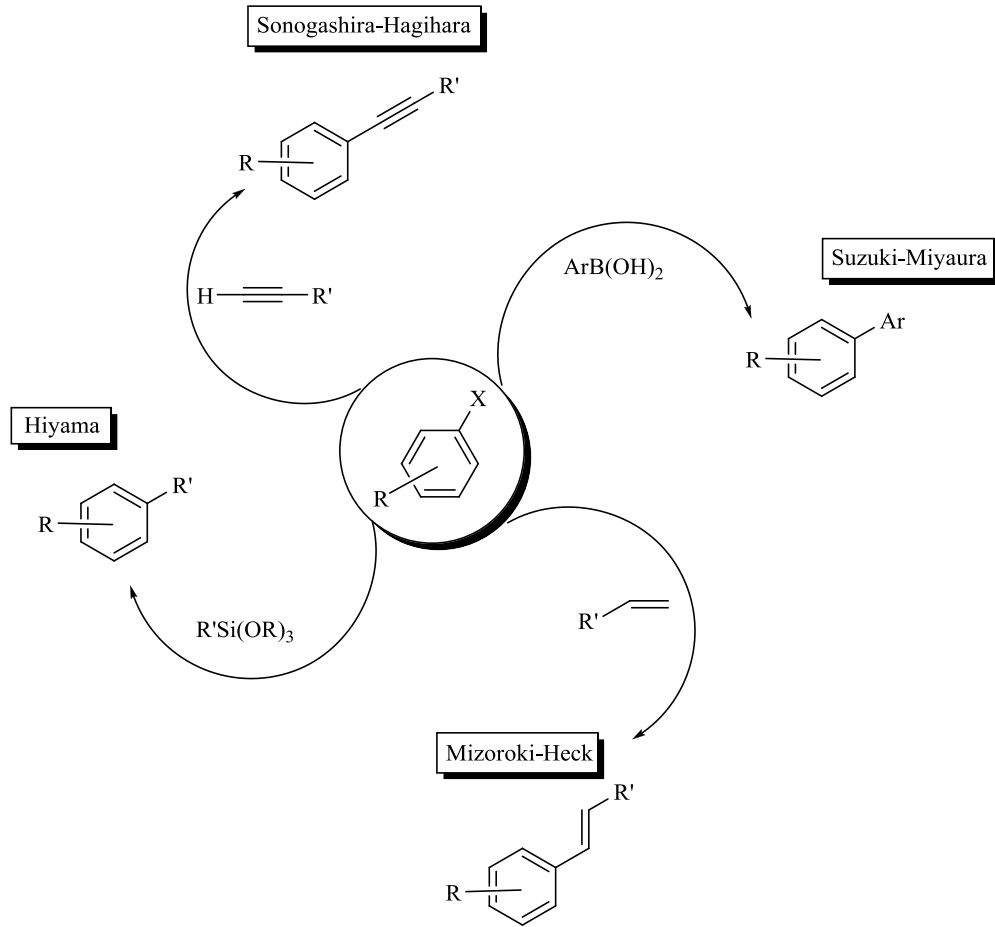


LXXXIXa M= Ru
LXXXIXb M= Os

1.8 NHC'lerin Sudaki Katalitik Uygulamaları

1.8.1 C-C bağ oluşum tepkimeleri

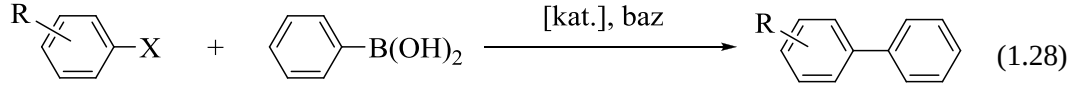
Karbon-karbon bağ oluşum tepkimeleri tarımsal ve medikal ilaçlar geliştirmede ve yeni komplekslerin sentezi için oldukça önemli bir uygulamadır. Yaygın olarak kullanılan bazı C-C bağ oluşum tepkimeleri Şema 1.11' de verilmiştir.



Şema 1.11 Yaygın olarak kullanılan bazı C-C bağ oluşum tepkimeleri.

1.8.1.1 Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi

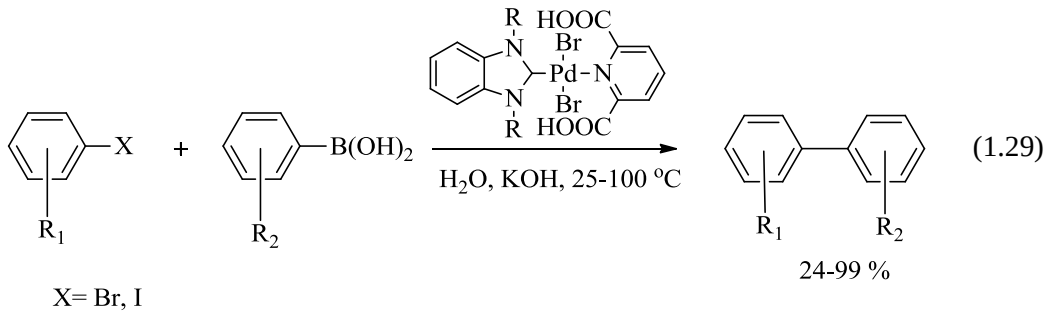
Organoboran bileşikleri ve organik halojenürlerin ya da psedohalojenürlerin Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi C-C bağ oluşumu için en çok kullanılan ve en etkili yöntemlerden biridir. Genel olarak bu tepkime bir baz varlığında ve palladyum katalizörlüğünde organoboran türevleri ve aril halojenürlerin tepkimesi sonucu biaril türevlerinin oluşmasıdır (1.28).



R: Me, OMe, Cl, CO₂Me vb.

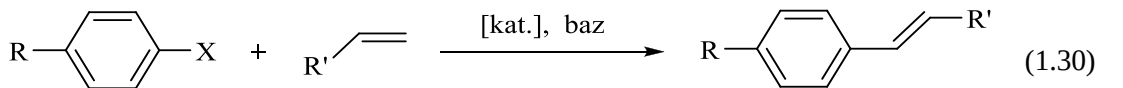
Genelde, başlangıç maddesinin piyasada kolay bulunabilir olması, tepkime koşullarının ılımlı olması, işlevselliğin geniş bir aralıkta olması, yan ürün içeren zehirli olmayan boranın ortamdan uzaklaştırılabilmesi, birlikte farklı bir çözgenle ya da sadece suyun tepkimede çözgen olarak kullanılması bu tepkimenin kullanımını arttırmıştır.

Çetinkaya ve arkadaşları, suda çözünebilir Pd-NHC kompleksleri sentezlemiş ve bu komplekslerin Suzuki-Miyaura eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (1.29) [85].

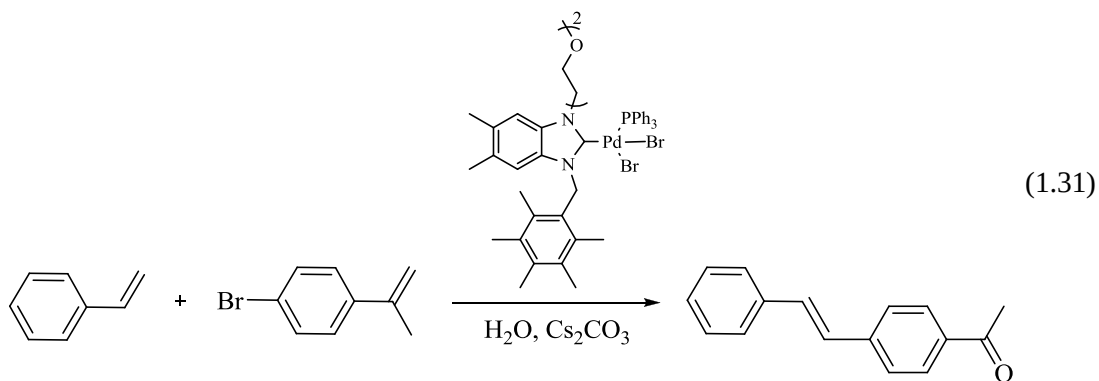


1.8.1.2 Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesi

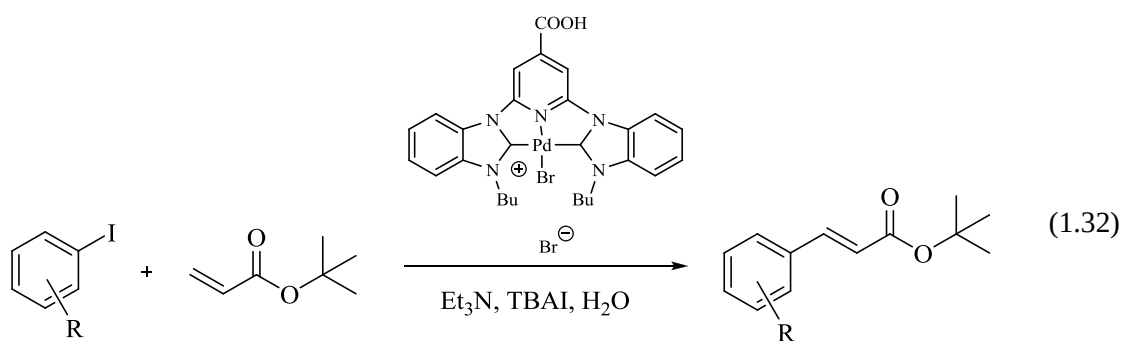
Heck eşleşmesi, aril halojenürlerin alkenler ile palladyum katalizörü ve baz varlığında sübstitüe alkenleri oluşturma tepkimeleridir. Heck ve Mizoroki bu tepkimeyi 1970'li yılların başlarında birbirinden bağımsız olarak keşfetmişlerdir (1.30).



Gülcemal ve arkadaşları *N*-oligoeter sübstitüentli benzimidazol ligandlarını Pd(OAc)₂ ile etkileştirerek *in situ* koşullarda oluşturdukları suda çözünebilir Pd-NHC komplekslerinin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitelerini incelemiş ve iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.31) [86].

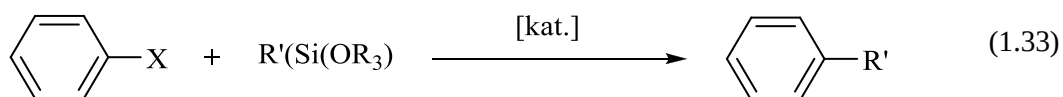


Tu ve arkadaşları suda çözünebilen Pd-NHC kompleksi sentezlemiş ve Heck eşleşme tepkimesindeki aktivitesini incelemişlerdir (1.32) [87].

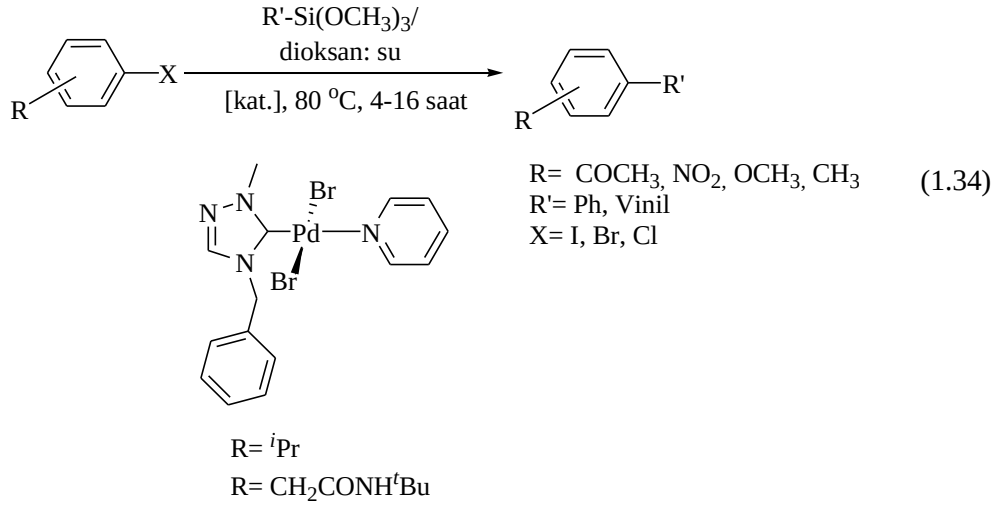


1.8.1.3 Hiyama eşleşme tepkimesi

Hiyama eşleşme tepkimesi organosilanlar ve organo halojenürler arasında palladyum veya nikel katalizli C-C bağ oluşum tepkimesidir. Tepkime kararlı, daha az toksik, organosilanların hazırlanması kolay ve tepkime sonunda kolayca silika atıklarına dönüşebildiği için yeşil kimya açısından daha kullanışlıdır (1.33).

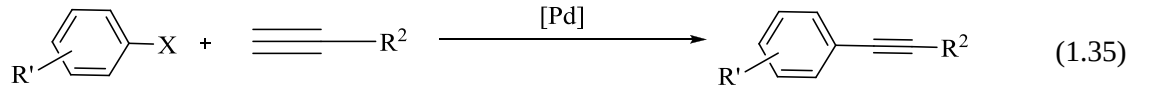


Grosh ve arkadaşları bir seri imidazolin ve triazol Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri sentezlemiş ve bu kompleksleri suda Hiyama eşleşme tepkimesinde katalizör olarak aktivitesini incelemişlerdir (1.34) [88].

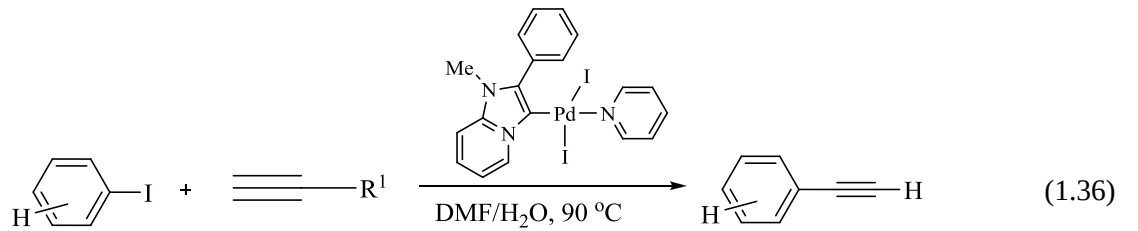


1.8.1.4 Sonogashira-Hagihara eşleşme tepkimesi

Sonogashira-Hagihara tepkimesi terminal alkinler ya da arenler ile halojenürlerin katalitik miktarda CuX varlığında Pd-katalizli eşleşme tepkimesidir (1.35).



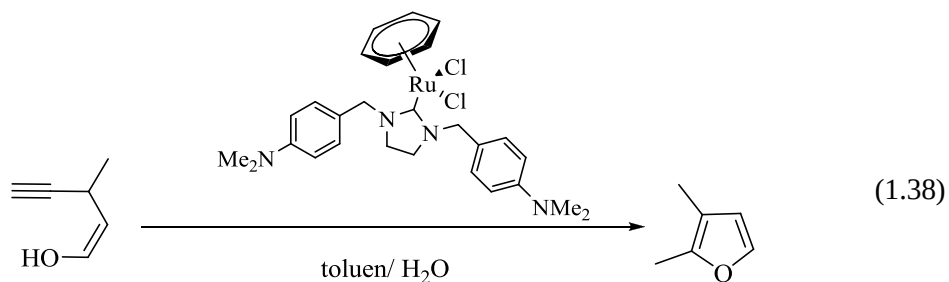
Grosh ve arkadaşları 2009 yılında sentezledikleri abnormal Pd-NHC komplekslerini suda Sonogashira eşleşme tepkimesinde katalizör olarak kullanmış ve iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.36) [89].



1.8.2 Furan sentezi

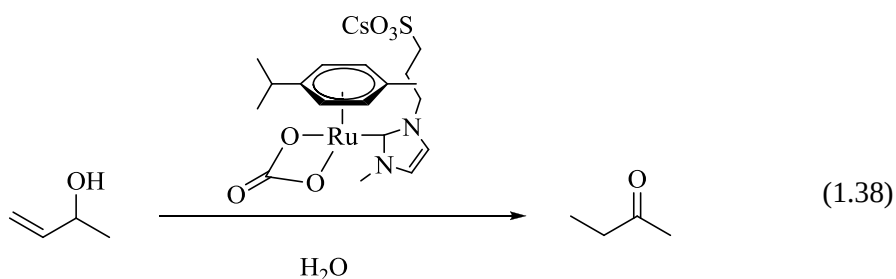
Furanlar doğal maddelerde, ilaçlarda ve polimerler gibi birçok önemli bileşiklerde oldukça çok bulunan 5-üyel aromatik heterosiklik bileşiklerdir.

Özdemir ve arkadaşları suda çözünebilen Ru-NHC kompleksi sentezlemiş ve 2,3-dimetilfuranın sentezinde katalizör olarak kullanmışlardır (1.38) [58].



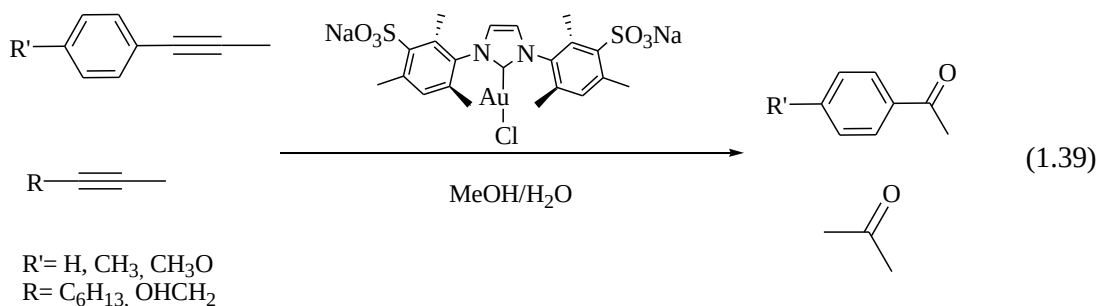
1.8.3 Allilik alkollerin izomerizasyonu

Peris ve arkadaşları sülfonat grubu içeren Ru-NHC kompleksleri sentezlemişlerdir. Bu kompleksleri suda allilik alkollerin izomerizasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanmış ve iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.38) [90].



1.8.4 Alkinlerin hidratasyonu

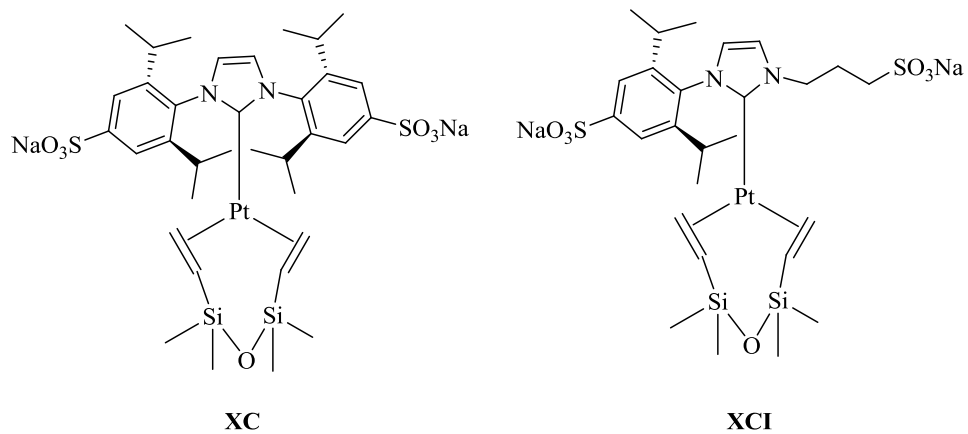
Joo ve arkadaşları 2010 yılında sülfonat grubu içeren imidazol Au-NHC kompleksi sentezlemiş ve su/metanol karışımında alkinlerin hidratasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanarak iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.39) [91].



1.8.5 Hidrosilasyon

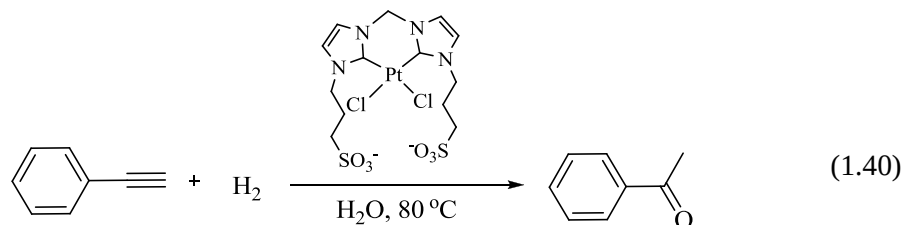
Hidrosilasyon tepkimeleri ketonların sekonder alkollere indirgenmesinde ve organosilikon türevlerinin hazırlanmasında kullanılan önemli bir uygulamadır. Alkenlerin hidrosilasyonu alkin silan türevlerinin oluşumu için atom ekonomili ve etkili proseslerden birisidir. Teknik olarak bu tepkime aerobik şartlarda gerçekleşir. Bu yüzden tepkimede kullanılan katalizörlerin kararlı olması gereklidir.

Silbestri ve arkadaşları 2012 yılında suda çözünebilir sülfonat grubu içeren Pt-NHC kompleksleri sentezlemiş, **XC/XCI** ve katalitik özelliklerini incelemişlerdir [92].



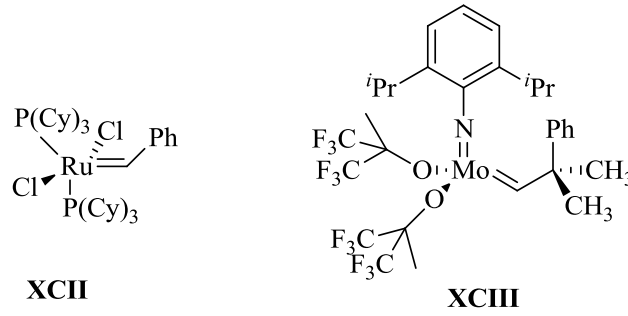
1.8.6 Hidrojenasyon tepkimeleri

Jesus ve çalışma arkadaşları 2013 yılında sentezledikleri suda çözünebilir Ag-NHC komplekslerini transfer ajanı olarak kullanarak suda çözünebilir Pt-NHC kompleksleri sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu kompleksleri katalizör olarak suda fenil asetilenin hidrasyonunda kullanmış ve aktif olduklarını görmüşlerdir (1.40) [74].



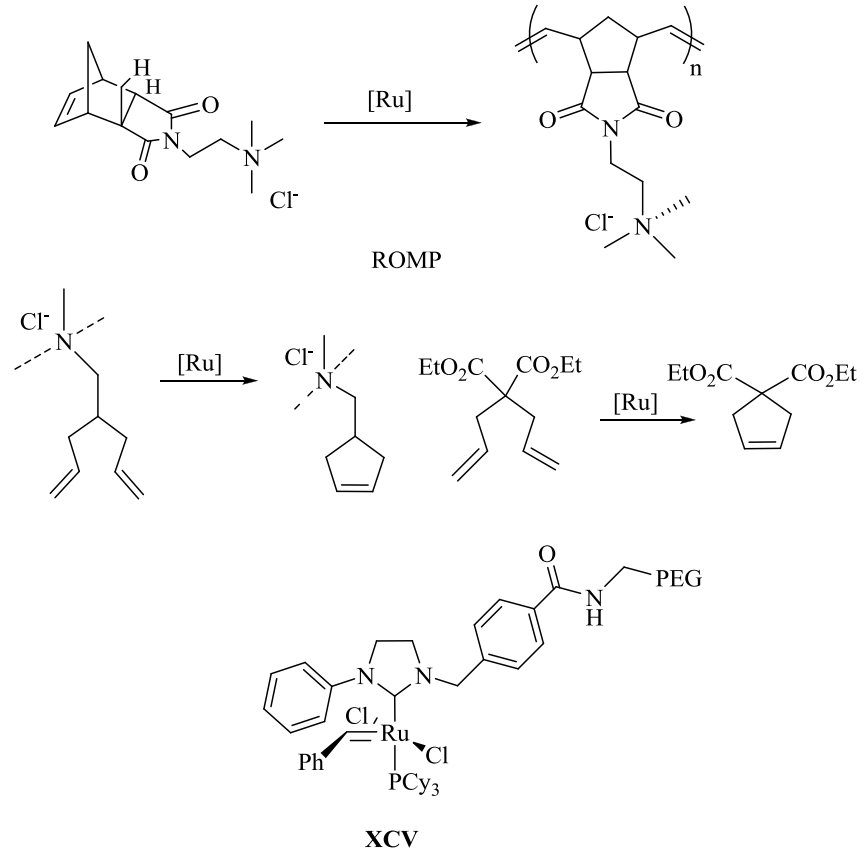
1.8.7 Olefin metatezi

Olefinler arasında metatez tepkimeleri kimya endüstrisi için en ilginç geçiş metal katalizli tepkimelerdir. 2005 yılında Yves Chauvin, Robert H. Grubbs **XCII** ve Richard R. Schrock **XCIII** metatez alanında yapmış oldukları çalışmalarından dolayı Nobel kimya ödülünü almışlardır.



Su bazlı uygulamalarda yüksek kararlılıklarından dolayı rutenyum katalizörleri daha çok tercih edilmektedir. Suda çözünebilen katalitik sistemler polar substratlar arasında metatez için en uygun olanıdır. Bu alanda çalışan araştırma grupları her iki avantajdan da faydalanmak için suda çözünebilen NHC katalizörleri üzerinde yoğunlaşmışlardır.

Gallivan ve arkadaşları substrat olarak iyonik süstitüentler ile *endo*-norbornen kullanarak D₂O'da halka açılma metatez polimerizasyonunda (ROMP) **XCIV** katalizörünü test etmiş ve aktif olduğunu gözlemlemişlerdir (Şema 1.12) [93].

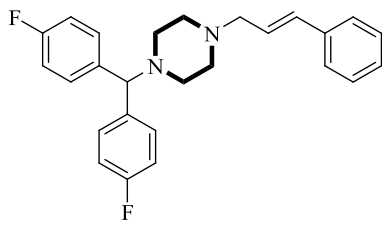


Şema 1.12 Suda çözünebilen Ru-NHC katalizörlüğünde çeşitli metatez tepkimelerinin uygulamaları.

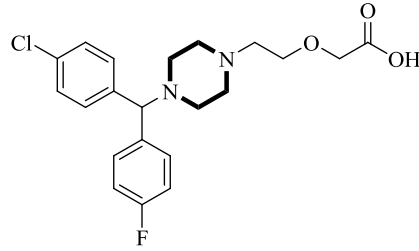
1.8.8 Aminasyon (C-N bağ oluşum) tepkimeleri

1.8.8.1 Aminler ve özellikleri

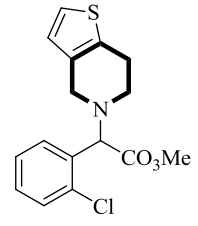
Aminler, azot atomu içeren diğer elementlere (karbon ya da hidrojen gibi) üç tek bağla bağlanan, sp^3 hibritine sahip, baz olarak davranan ve nükleofil özelliği gösteren kimyasal bileşiklerin bir grubunu oluşturur [94]. Dünya çapında yılda yaklaşık 150 milyon ton amin üretilmektedir [95]. Tıbbi ve biyolojik olarak aktif bileşiklerin çoğu amin grubu içermektedir (Şema 1.13).



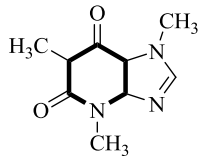
Flunarizin



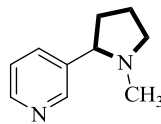
Ketrizin



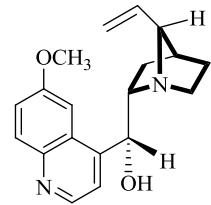
Klopidoğrel



Kafein



Nikotin



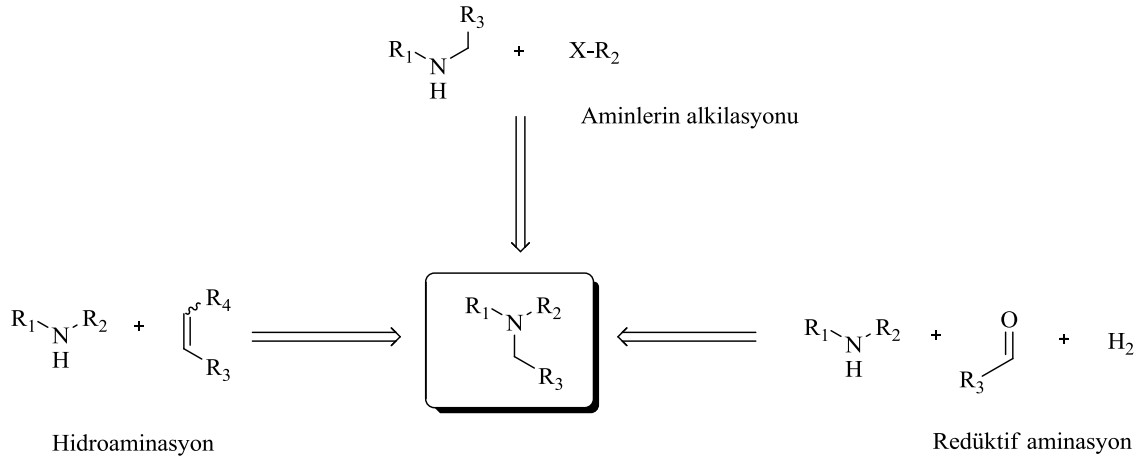
Kuinin

Şema 1.13 Tıbbi olarak aktif aminler.

Aminler aynı zamanda deterjan, boya ve kozmetikte, bazı kimyasalları hazırlamak için bazik ara ürün olarak kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılırlar. Aminlerin diğer bir uygulama alanı da ziraat endüstrisidir. Bazı tarım ilaçları fenilendiamin, triazin ya da piridin içeren herbisitler gibi saf aminlerdir. Ayrıca aminler yıllardır birçok araştırma grubu tarafından yeni sentetik yolların gelişimine yön gösterdiği için ilgi odağı olmuştur.

1.8.8.2 Aminlerin sentezi

Aminlerin hazırlanması için birçok farklı yöntem bulunmaktadır. Aminlerin sentezi organik kimyada diğer birçok işlevsel grubun hazırlanmasından daha fazla önem taşımaktadır [96]. Amin bileşikleri 1990'lara kadar elektrofilik alkilasyon, karbonil bileşiklerinin indirgeyici aminasyonu ve aril/alkil halojenürlerin alkilasyonu gibi klasik yöntemlerle sentezlenmiştir. Bu yöntemlerden en sık kullanılanı stokiyometrik oranlarda alkil halojenürlerle aminlerin tepkimeleridir. Bu yöntemlerin kullanıldığı tepkimelerde yüksek verim elde edilmiştir (Şema 1.14).



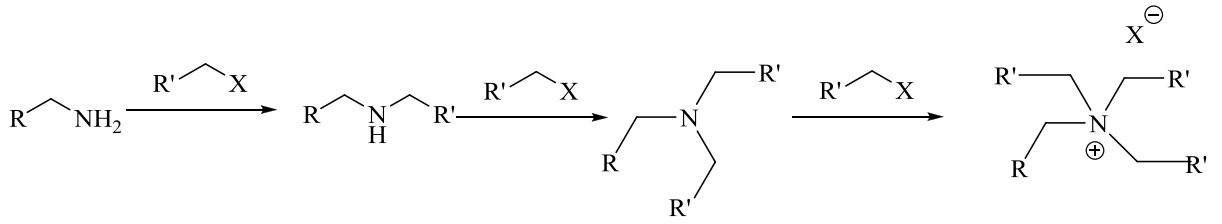
Şema 1.14 Aminlerin sentezi için genel metod.

Sonuç olarak aminlerin hazırlanması için birçok farklı yöntem vardır [97]. Aslında tüm bu yöntemlerle aminler yüksek verimde sentezlenebilir fakat halojen türevlerinin aminasyonunda ve Mitsunobu tepkimesi boyunca oluşan yan ürünlerin stokiyometrik miktarı redüktif aminasyon tepkimesinde zehirli reaktiflerin kullanılması gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Fakat çevresel yönlerden sadece kimyasal ürünleri maksimum düzeyde üretmek değil, aynı zamanda atık ürünleri minimuma indirmek için de önemlidir.

1.8.8.2.1 Aminlerin alkilasyonu

Amin ve amit türevleri gibi organoazot bileşikler sadece sentezde azot kaynağı olarak değil aynı zamanda biyokimyada ve eczacılıkta aktif molekülün yanı sıra doğal ürünler içeren önemli kimyasallardır. Aminler karbonil bileşiklerinin redüktif aminasyonunda, organohalojenürlerin geçiş metal katalizli aminasyonu gibi kimyasal tepkimelerin yanı sıra son yıllarda geçiş metal kompleksleri tarafından katalizlenen alkoller ile amin ve amitlerin *N*-alkilasyonunda çok sık kullanılmaktadırlar.

Direk *N*-alkilasyon sekonder amin oluşumu için en yaygın ve basit bir yöntemdir [98]. Primer alkil halojenürler ya da onların eşdeğeri (dialkil sülfonatlar yada sülfonatlar) Hoffmann alkilasyonu olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Şema 1.15). Dönüşümler kolay görünmesine rağmen bu yöntem kuaterner amonyum tuzlarının yanı sıra primer, sekonder ve tersiyer aminlerin karışımına yol açan alkilasyondan dolayı sınırlıdır [99].

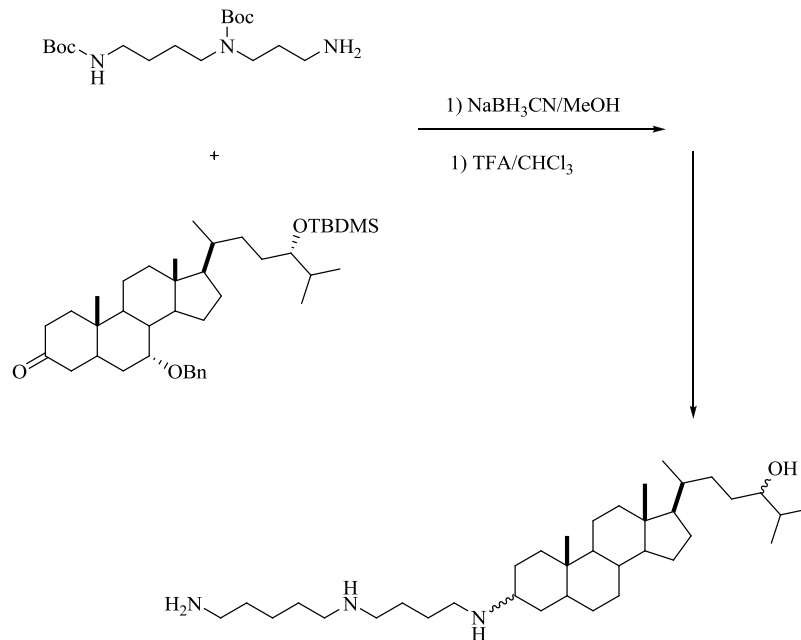


Şema 1.15 Aminlerin alkilasyonu için genel şema.

1.8.8.2.2 Redüktif aminasyon

Süstitüye amin oluşumu için kullanılan en yaygın metotlardan biri çeşitli indirgeyici reaktifler kullanılarak işlevsel grupların tam indirgenmesiyle elde edilmektedir. Redüktif alkilasyon ile primer aminin oluşumu süstitüye aminlerin hazırlanması için yaygın olarak kullanılan uygun indirgeyici reaktifin $[\text{NaCN}(\text{BH}_3)]$ varlığında keton ve aldehitler ile tepkimesi sonucu oluşur [100]. Oldukça zor bir tepkime olmasına rağmen indirgeme sonucu oluşan ürün verimli olmayabilir. Diğer indirgeyici reaktif olarak sodyum borhidrür, demir pentakarbonil, formik asit gibi bileşiklerde kullanılmaktadır.

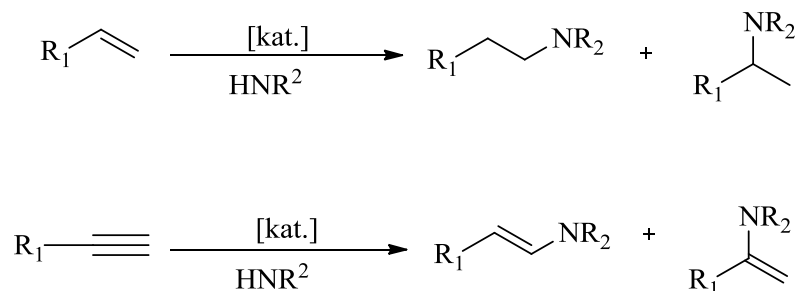
Örneğin, antibiyotik skualaminin poliamin yan zinciri Boc korumalı spermidin ketonlarını kullanarak redüktif aminasyon tepkimesi ile sentezlenmiştir (Şema 1.16).



Şema 1.16 Antibiyotiklerin hazırlanması.

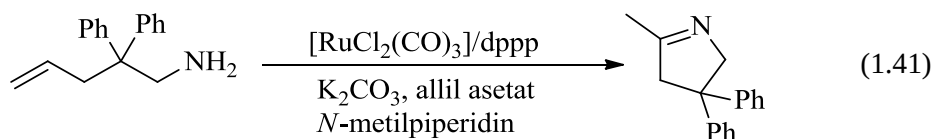
1.8.8.2.3 Hidroaminasyon

Aminler, iminler ve enaminler gibi azot içeren bileşikler sentezlemek için geliştirilen yöntemler arasında en etkili ve atom ekonomili method üçlü bağlı hidroaminasyon ve karbon-karbon çift bağlı aminlerin direk eklenmesidir (Şema 1.17).



Şema 1.17 Alkin ve alkenlerin hidroaminasyonu.

Mitsudo ve arkadaşları *N*-metilpiperidin, allil asetat ve K₂CO₃ varlığında [RuCl₂(CO)₃]₂/dppp (dppp= 1,3-bis(difenilfosfin)propan) katalizörlüğünde aminoalkenlerden siklik amini yüksek verimde sentezlemişlerdir (1.41) [101].



1.8.9 Anilinlerin alkilasyonu

Anilin türevlerinin *N*-alkilasyonu toluende mineral baz olarak hidrojen karbonat veya karbonatın varlığında [Cp*IrCl₂]₂ gibi iridyum katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Alkoller ile moleküller arası tepkimeler ve dioller ile moleküller arası siklizasyon başarılı bir şekilde sonuçlanmıştır [102,103]. İridyum katalizörü ile anilinlerin *N*-alkilasyonu Brönsted asit olarak kiral binafil fosforik asit varlığında, mikrodalgada 160 °C ve dikasyonik katalizörlerde çözgensiz ortamda ya da [Cp*IrI₂]₂ katalizörlüğünde suda baz varlığında gerçekleştirilmiştir [104].

Rutenyum öncülleri varlığındaki katalitik sistemler, anilinlerin *N*-alkilasyonu içinde etkilidir. Başlangıçta sonuçlar bazsız fosfin varlığında heterosiklik yada *N*-aril sübstitüveli siklik aminler yada sekonder ve tersiyer aminler varlığında, çözgensiz ya da yüksek sıcaklıkta (180 °C), RuCl₂(PPh₃)₃ ya da RuCl₃.xH₂O kullanarak elde edilmiştir

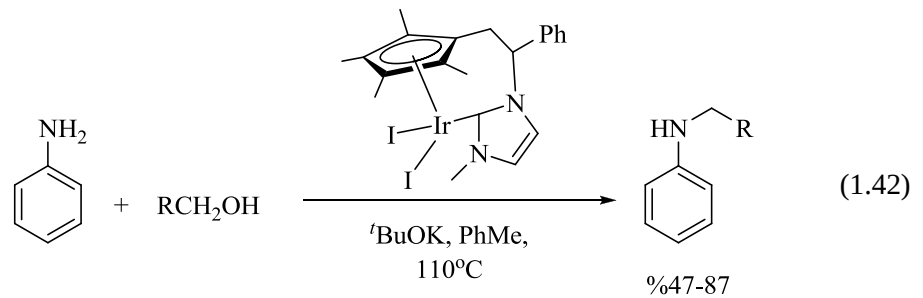
[105-107]. Daha sonra yeni katalizörler düşük miktarda baz kullanımı ya da daha düşük sıcaklıklarda ve uygun koşullarda tepkimeleri gerçekleştirmek için tasarlanmıştır.

İridyum serisinde, baz olarak ^tBuOK yada CsOH ile daha az katalizör kullanarak 100°C'nin altındaki sıcaklıklarda anilinlerin alkilasyonu iki (C, N), (P, N) ya da üç dişli (P, N, P) ligandların varlığında gerçekleştirilmiştir [108]. Fosfin-sülfonat ligandları kullanılarak pentandioller ile primer anilin türevlerinin çift *N*-alkilasyonunu gerçekleştirmek için Cp*Ir(III) kompleksleri üzerinden tepkime gerçekleştirilmiştir [109]. Kelat yapıları *N*-heterosiklik karben ligandları içinde bu yöntem başarılı olmuştur [110,111]. Benzer yöntem üç dişli azot ligantları (N,N,N ve P,N,P) ve rutenyum katalizörleri içinde uygulanmıştır. Fakat anilinlerin *N*-alkilasyonu yüksek sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Üç dişli (N,N,C) ve dört dişli (N,N,N,N) ligandlar bir baz varlığında 100-110 °C'de bu tepkimede verimli sonuçlar sağlamıştır [112, 113].

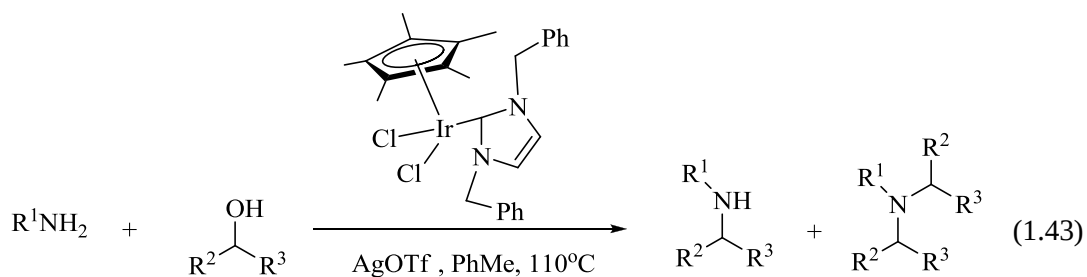
[Ru(Cl₂(COD))]n/1,3,5-triaza-7-fosfaadamantan (PTA), [RuCl(PPh₃)(MeCN)₃] [BPh₄] gibi rutenyum öncülleriyle ya da difosfin ligandı ve [RuCl₂(*p*-simen)]₂ ile *in situ* oluşan Ru-NHC kompleksi ile bir baz varlığında anilinin *N*-alkilasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanılmış ve etkili katalizörler olduğu görülmüştür [114-116].

1.8.9.1 *N*-heterosiklik karben kompleksleri ile aminlerin alkilasyonu

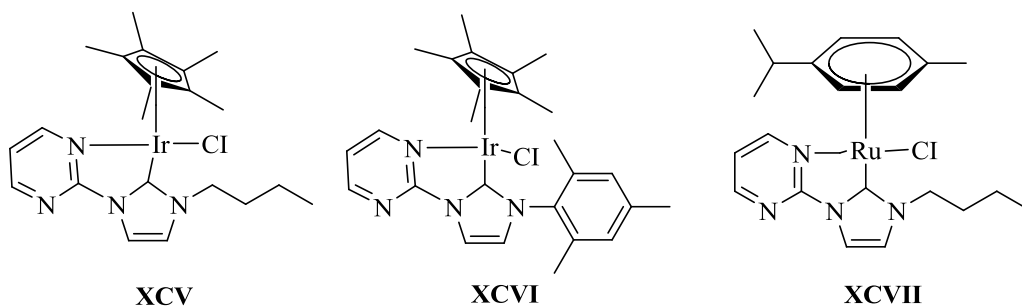
Peris ve arkadaşları 2008 yılında anilinin Ir-karben katalizörlüğünde ve primer alkollerle alkilasyon tepkimesini gerçekleştirmiş ve verimli sonuçlar elde etmişlerdir (1.42) [117].



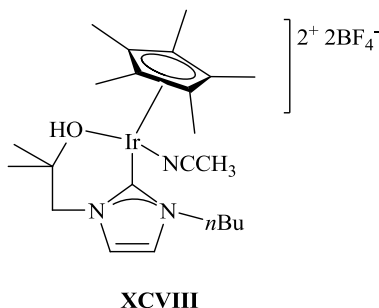
Ir-karben kompleksi primer aminlerin sekonder alkollerle tepkimesi sonucunda ürün karışımı vermiştir (1.43) [118].



Christopher ve arkadaşları sentezledikleri pirimidin Ir(III) **XCIV**, **XCVI** ve Ru(II) **XCVII** komplekslerini aminlerin alkolle ile alkilasyon tepkimesinde kullanmışlardır. Katalitik tepkimeye **XCIV**, **XCVI** iridyum komplekslerinin **XCVII** rutenyum kompleksinden daha aktif olduğu görülmüştür [119].

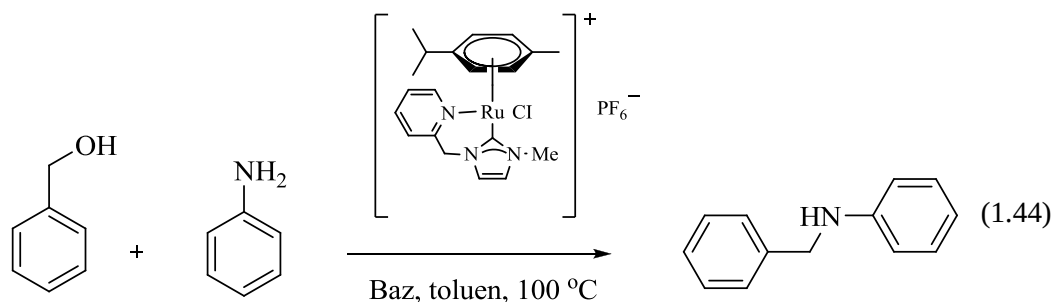


Belen ve arkadaşları hidroksi-, eter-, alkoksit grupları içeren *N*-heterosiklik iridyum karben komplekslerini sentezlemişler ve aminlerin alkolle ile alkilasyonunda katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Hidroksi grubu içeren iridyum-karben kompleksinin **XCVIII** en yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [120].

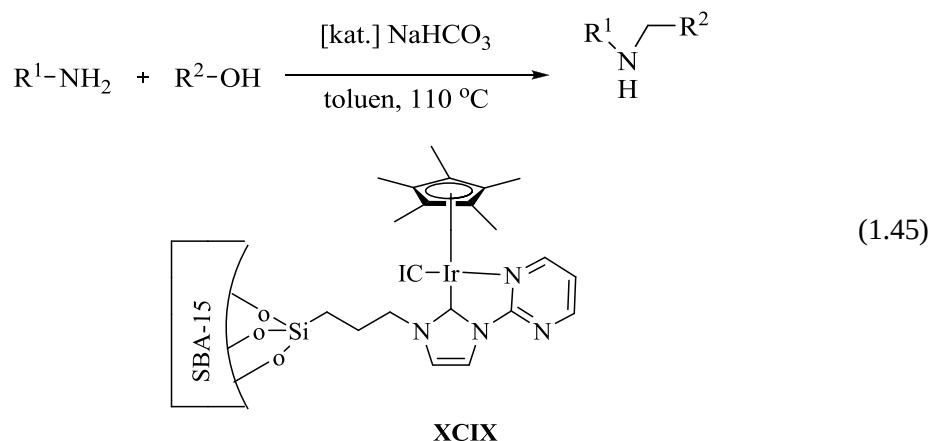


Carmen ve arkadaşları optimum tepkime koşullarında anilin ve benzil alkolün rutenyum-NHC'ler ile katalitik tepkimesini incelemişler ve zayıf bazların (NaHCO₃,

K₂CO₃) etkili olmadığını, güçlü bazların (^tBuOK, KOH) alkilasyon tepkimesinde mükemmel sonuç verdiğini gözlemlemişlerdir (1.44) [121].



Wang ve arkadaşları silika destekli (SBA-15) CpIr(NHC) kompleksini **XCIX** sentezlemişler ve aminlerin alkolle ile alkilasyon tepkimelerinde kullanmışlardır. Sentezlenen silika destekli (SBA-15) NHC kompleksinin ılımlı koşullarda birçok substratta etkili katalizör olduğu görülmüştür. Silika destekli iridyum katalizörünün anilin ve benzil alkol türevlerinin *N*-alkilasyon tepkimelerinde iyi bir katalizör olduğu görülmüştür (1.45). Silika destekli iridyum katalizörü kimyasal bir işlem gerektirmeden basit çözümlerde yıkanıp kolayca elde edilebilmiş ve on iki defa aktivitesini kaybetmeden katalizör olarak kullanılmıştır [122].



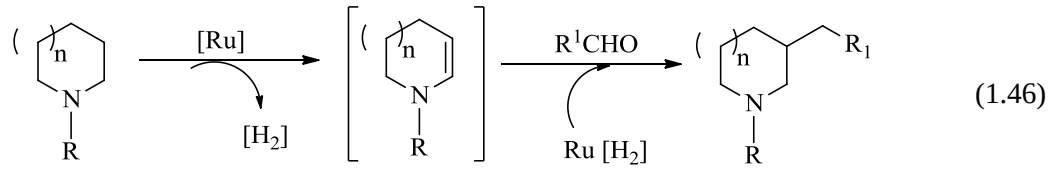
1.8.9.2 *N*- ve C(3)-Dialkilasyonu

C-C bağlarının direkt oluşumu ile siklik aminlerin fonksiyonizasyonu desteklenmiş sp³ C-H bağ aktivasyonu gerektirir. Siklik alifatik aminlerin C(2) pozisyonunda fonksiyonizasyonu, ya nükleofillerle tepkimesi ile çeşitli oksidantların imin ara ürünlerine dönüşümünü ya da geçiş metallerinin H-C(2) bağı formal oksidatif

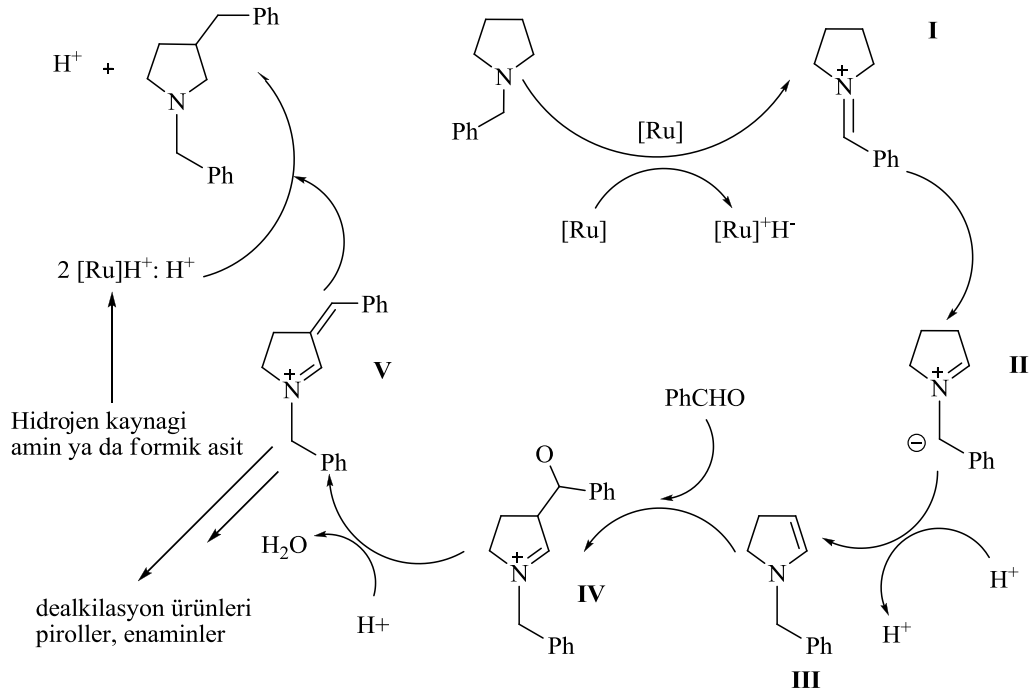
eklenmesiyle oluştuğu gösterilmiştir [123]. C(3)-fonksiyonlu siklik aminler biyolojik olarak aktif bileşiklerin önemli sınıfları arasındadır. Fakat fonksiyonalize olmamış siklik aminlerin H-C(3) bağı inerttir ve onların hazırlanması çok basamaklı sentez gerektirir [124].

Aslında C(3) siklik alifatik aminlerin fonksiyonalizasyonu çok az çalışılmıştır. C(3)-süstitüveli enaminler ve Michael tepkimesi ile oksijen varlığında platin katalizli siklik aminlerin oksidasyonuna dayalı C(3) alkilasyonu ilk çalışılan örneklerden biridir [125]. H-C(3) fonksiyonalizasyonu için bir yaklaşım da kobalt ve iridyum katalizörleri varlığında gösterilen dehidrojenasyon ve reaktif enaminlerin sp^3 C-H aktivasyonunun *in situ* oluşumundaki ilk basamağı olarak gözlenmiştir [126]. Oysa rutenyum katalizli alkollerden hidrojen transfer tepkimeleri de bilinmektedir. Bu tepkimede anilinlerin alkilasyonu hariç siklik aminlerin dehidrojenasyonu için kullanılmamıştır [127].

Bruneau ve arkadaşları hidrojen transfere dayalı rutenyum katalizli siklik aminlerin katalitik tepkimelerinin rutenyum katalizörleri varlığında gerçekleşebileceğini göstermiştir (1.46) [128].

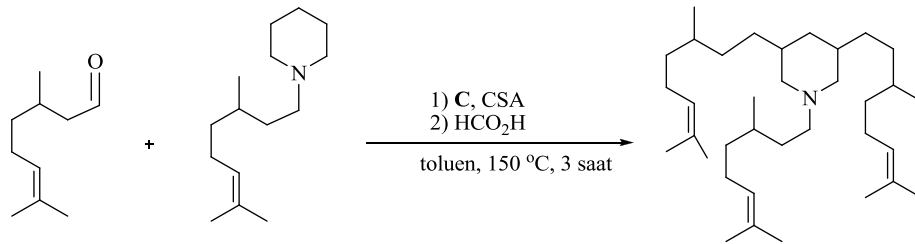


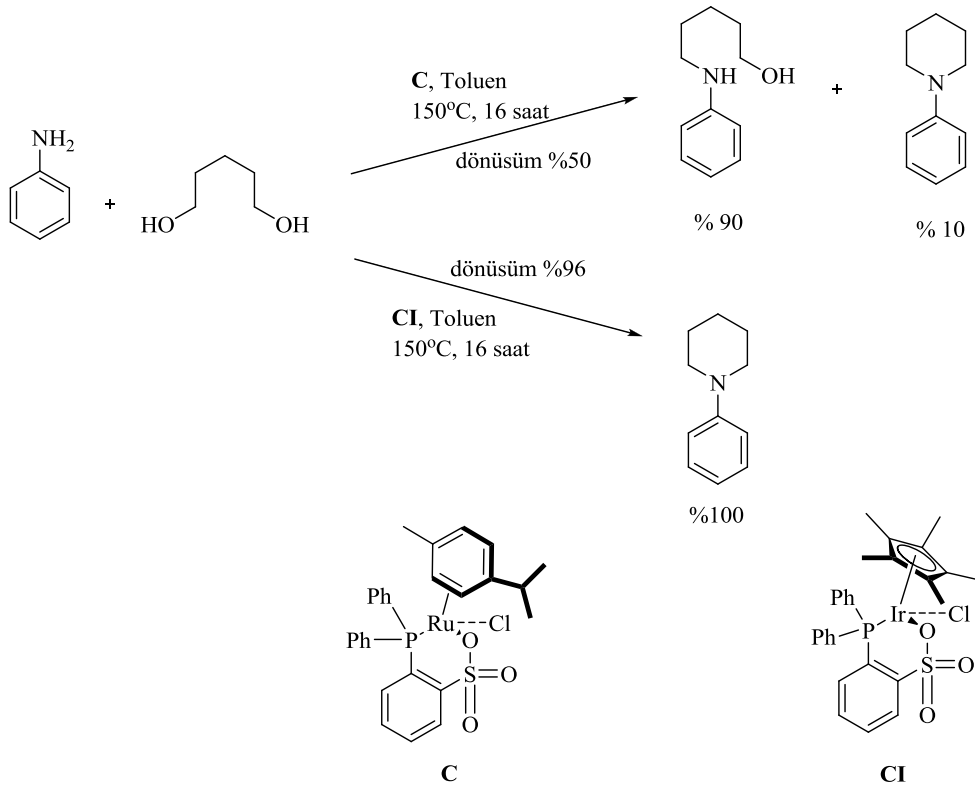
Aynı grup C(3) alkilenmiş siklik aminleri sentezlemek için rutenyum katalizörlüğünde transfer hidrojenasyon tepkimesini kullanmışlardır. N-korunmuş aminlerin C(3) konumu seçici olarak alkilenmiş ve tepkime mekanizması açıklanmıştır (Şema 1.18).



Şema 1.18 N- ve C(3)-dialkilasyon tepkimesinin mekanizması.

Bruneau ve arkadaşları aldehitler ile aminlerin C(3)-H fonksiyonizasyonunda fosfin sülfonat grubu içeren rutenyum(II), **C**, ve iridyum (III), **CI**, katalizörlerini kullanmış ve bu tepkimede etkin katalizör olduklarını gözlemlemişlerdir. Daha sonra kelat fosfin sülfonat grubu içeren rutenyum(II) aren katalizörü sentezlemiş aynı tepkimede iki katalizörde kullanmış ve sonuçları karşılaştırmışlardır (Şema 1.19) [129].





Şema 1.19 C ve CI katalizörlüğünde N-alkilasyon sonuçları.

1.9 Çalışmanın Amacı

Katalizde *N*-heterosiklik karben ligantlarının başarısı direkt olarak elektronik ve sterik özelliklerinin bir sonucudur. NHC' lerin elektron sunma yetenekleri karbeni çevreleyen azot atomlarının indüktif ve mezomerik etkilerinin sinerjisinden kaynaklanır. Bu NHC ler iyi σ -elektron sunucu fakat zayıf π -akseptör özelliktedir. Kimyasal kararlılıkları, dizaynedilebilirliği, toksik olmaması ve çeşitliliği NHC'lerin genel karakteristik özelliklerinin bazılarıdır. Bunların metal kompleksleri genelde organometalik kimya özellikle de katalizde en önemli ligant sınıfından bir tanesini oluşturur. Bu nedenlerden dolayı *N*-heterosiklik karbenlerin pek çok geçiş metal kompleksleri bilinmektedir.

NHC ligantlarının suda çözünebilir özelliğe sahip olmasında sülfonat grupları yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sülfonat gruplarının sudaki çözünürlüğünün çok iyi olduğu bilinmektedir. Sülfonat grupları hem hidrofilik özelliklerinden dolayı hem de metale koordine olmamalarından dolayı suda çözünebilen metal-NHC komplekslerinde yaygın olarak tercih edilmektedir [130-142].

Bu çalışmanın amacı sülfonat grubu taşıyan ve suda çözünme özelliğine sahip *N*-heterosiklik karben öncüllerini sentezleyerek, uygun metal bileşikleriyle etkileştirip NHC komplekslerini hazırlamak ve hazırlanan yeni komplekslerin veya tepkime ortamında oluşturulan metal-NHC sisteminin, C-C bağ oluşumu ve C-H bağ aktivasyonu tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini incelemektir.

Bu amaçla tez kapsamında azota bağlı sülfonat grubu içeren yeni karben öncülleri sentezlenmiş (LHX), karakterizasyonları ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, mikroanaliz teknikleri ile yapılmıştır. Hazırlanan bu karben öncülleri uygun metal bileşikleriyle etkileştirilerek elde edilen komplekslerin veya tepkime ortamında oluşturulan komplekslerinin katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen bazı bileşikler havanın nemine ve oksijene karşı hassas olduklarından dolayı tüm deneyler inert atmosfer ortamında gerçekleştirildi ve tepkimelerde Schlenk tekniği kullanıldı. Tepkimelerde kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum uygulanıp ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldı ve daha sonra argon gazıyla dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı [143].

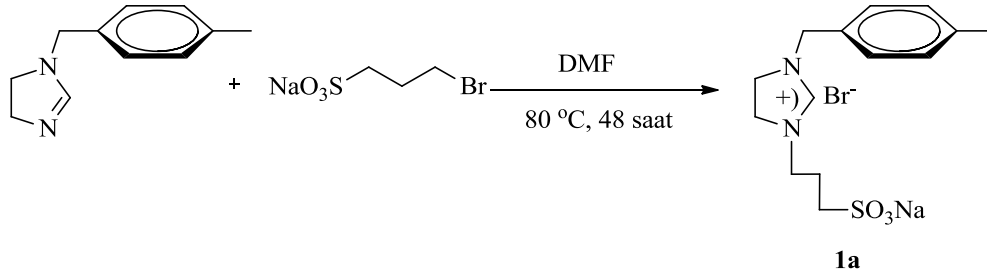
Tepkimelerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler; bromoasetaldehidietilasetal, bromoasetaldehidimetilasetal, 2-metoksietil bromür, 2-etoksietil bromür, 2-(2-etoksi)fenoksietil bromür, benzil klorür, 2-metilbenzil klorür, 3-metilbenzil klorür, 4-metilbenzil klorür, 3,5-dimetilbenzil bromür, 4-(*ter*)-bütilbenzil bromür, 3,5-di-(*ter*)-bütilbenzil bromür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 2-klorobenzil klorür, 3-klorobenzil klorür, 4-klorobenzil klorür, 2,6-diklorobenzil klorür, 4-metoksibenzil klorür, sodyum hidrür, lityum, etilendiamin, *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal, toluen, asetonitril, *o*-fenilendiamin, formik asit, diklormetan, dietil eter, tetrahidrofuran, *N,N*-dimetilformamit ve $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ bileşiği ise literatürde verilen yöntemlere göre sentezlendi [144].

NMR spektrumları AscendTM 400 Bruker ve Bruker Ultra Shield 300 MHz NMR'sinde Fransa Rennes 1 ve İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda alındı. Çözücü olarak MeOD ve D₂O, iç standart olarak TMS kullanıldı. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spektrum 100 spektrometresinde 400-4000 cm^{-1} aralığında alındı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazıyla belirlendi. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System de kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0.32 mm, kolon dolgu büyüklüğü 0.25 μm ve sıcaklık aralığı 50 °C'den 300 °C'ye kadar olan HP-5 kolonu ile, GC-MS analizleri Shimadzu GCMS-QP2010 Plus da HP-5 kolonu kullanılarak yapıldı.

2.1 İmidazolidinyum tuzlarının sentezi

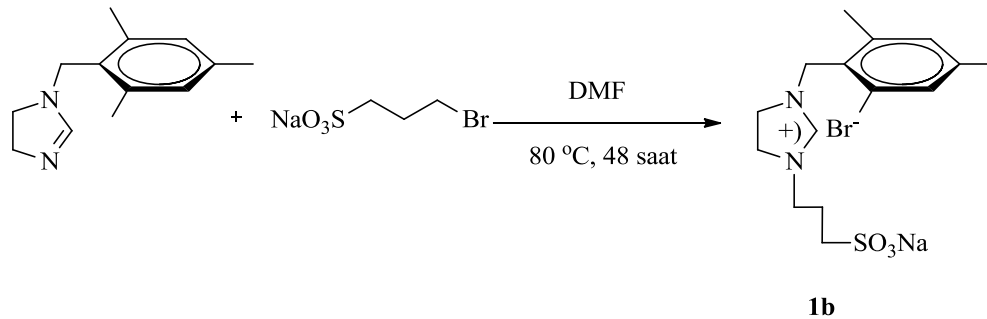
N-alkilimidazolin ve 1,3-dialkilimidazolidinyum bileşiklerinin sentezi literatüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir [84].

2.1.1 1-(4-Metilbenzil)-3-(3-sodyumsülfonatpropil)imidazolidinyum bromür, 1a, sentezi



1-(4-Metilbenzil)imidazolin (1.0 g; 5.74 mmol) kurutulmuş DMF de (6 mL) çözüldü ve üstüne 3-sodyumsülfatpropil bromür (1.28 g; 5.71 mmol) ilave edildi. Çözelti 80 °C’de iki gün ısıtıldı. Çözeltiye dietil eter (30 mL) eklendiğinde beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim: % 89 (2.04 g), e.n.: 155-157 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1602 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{BrN}_2\text{NaO}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 42.11; H, 5.05; N, 7.02. Bulunan: C, 42.13; H, 5.01; N, 7.05.

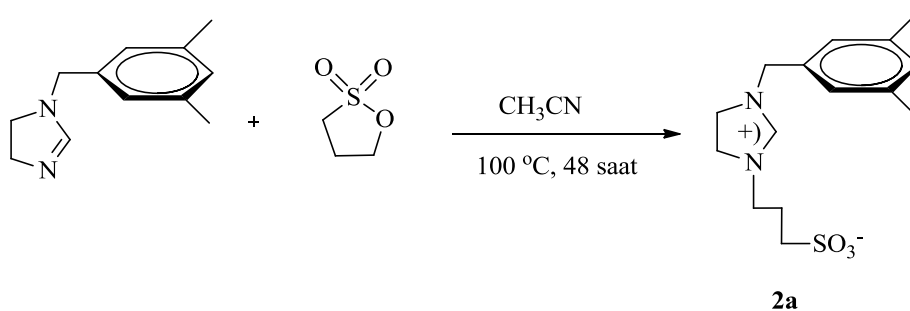
2.1.2 1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(3-sodyumsülfonatpropil)imidazolidinyum bromür, 1b, sentezi



1-(2,4,6-Trimetilbenzil)imidazolin (1.0 g; 4.95 mmol) kurutulmuş DMF de (6 mL) çözüldü ve üstüne 3-sodyumsülfatpropil bromür (1.10 g; 4.91 mmol) ilave

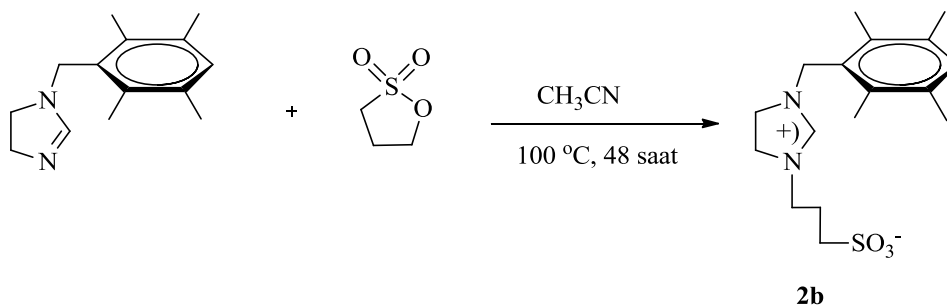
edildi. Çözelti 80 °C'de iki gün ısıtıldı. Çözeltiye dietil eter (30 mL) eklendiğinde beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim: % 80 (1.69 g), e.n.: 162-164 °C, $\nu_{\text{CN}}=1607\text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{BrN}_2\text{NaO}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 44.97; H, 5.66; N, 6.56. Bulunan: C, 44.98; H, 5.67; N, 6.57.

2.1.3 1-(3,5-Dimetilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)imidazolidinyum, 2a, sentezi



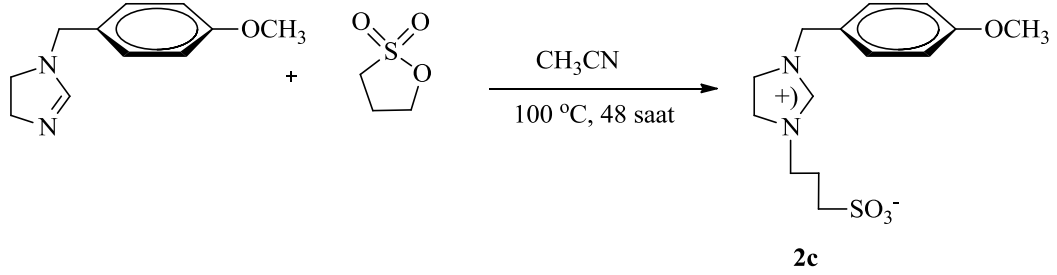
N-(3,5-Dimetilbenzil)imidazolin (1.0 g; 5.31 mmol) CH_3CN 'de çözüldü ve üzerine 1,3-propansülfon (0.70 g; 5.29 mmol) ilave edildi. Çözelti 100°C'de iki gün reflux edildi. Asetonitril vakumda uzaklaştırıldı. Çözeltiye dietil eter (30 mL) eklendiğinde beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim: % 73 (1.20 g), e.n.: 150-152 °C, $\nu_{\text{CN}}=1610\text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 58.04; H, 7.14; N, 9.02. Bulunan: C, 58.05; H, 7.15; N, 9.04.

2.1.4 1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)imidazolidinyum, 2b, sentezi



N-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)imidazolin (1.0 g; 4.62 mmol) ve 1,3-propansültonun (0.56 g; 4.58 mmol) etkileşiminden **2a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 90 (1.41 g), e.n.: 154-156 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1609 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 60.33; H, 7.74; N, 8.97. Bulunan: C, 60.35; H, 7.75; N, 8.98.

2.1.5 1-(4-Metoksibenzil)-3-(propil-3-sülfonat)imidazolidinyum, **2c**, sentezi

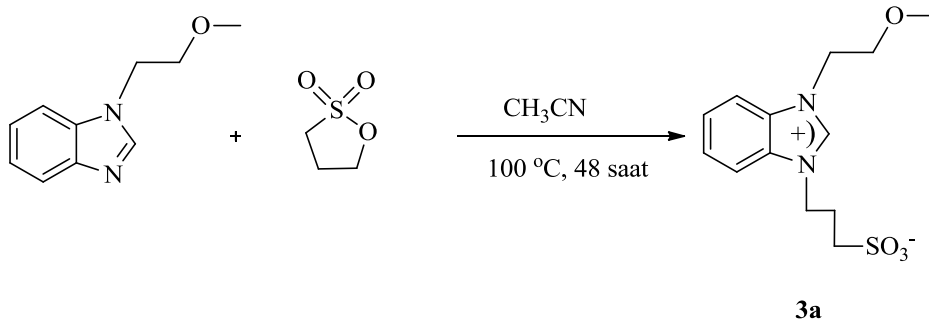


N-(4-Metoksibenzil)imidazolin (1.0 g; 5.26 mmol) ve 1,3-propansültonun (0.64 g; 5.23 mmol) etkileşiminden **2a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 85 (1.4 g), e.n.: 145 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1590 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: Hesaplanan: C, 53.83; H, 6.45; N, 8.97. Bulunan: C, 53.85; H, 6.48; N, 8.98.

2.2 Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi

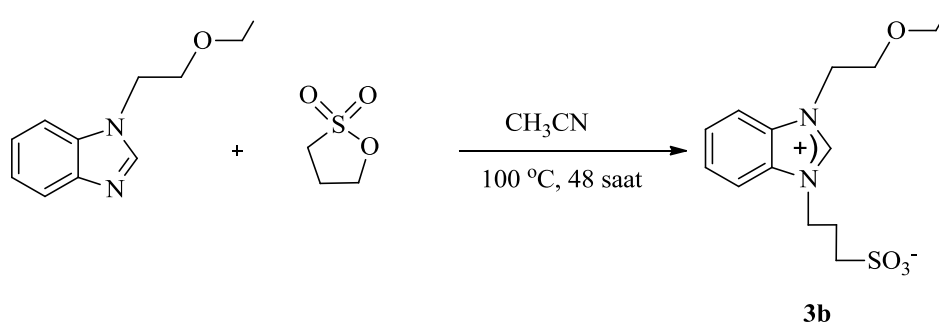
N-alkilbenzimidazol ve 1,3-dialkilbenzimidazolyum bileşiklerinin sentezi literatüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir [82].

2.2.1 1-(2-Metoksietil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, **3a**, sentezi



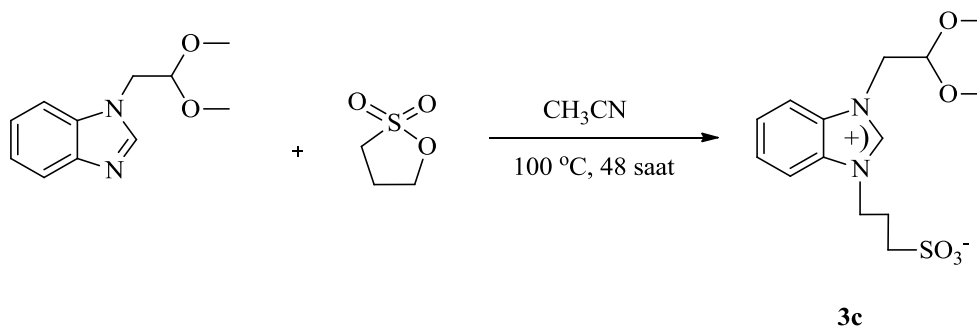
N-(2-Metoksietil)benzimidazol (1.0 g; 5.68 mmol) CH₃CN'de çözüldü ve üzerine 1,3-propansülton (0.69 g; 5.64 mmol) ilave edildi. Çözelti 100 °C'de üç gün refluks edildi. Asetonitril vakumda uzaklaştırıldı. Çözeltiye dietil eter (30 mL) eklendiğinde beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim: % 85 (1.4 g), e.n.: 160-162 °C, $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1650 cm⁻¹. % Element analizi C₁₃H₁₈N₂O₄S: Hesaplanan: C, 52.33; H, 6.08; N, 9.39. Bulunan: C, 52.35; H, 6.09; N, 9.40.

2.2.2 1-(2-Etoksietil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3b, sentezi



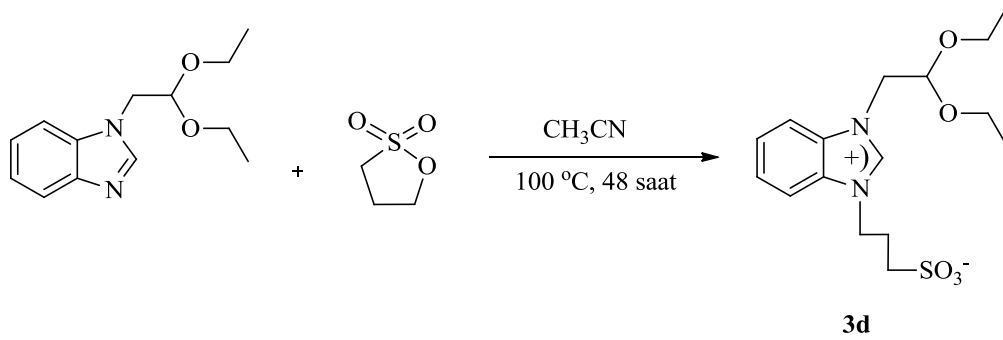
N-(2-Etoksietil)benzimidazol (1.0 g; 5.26 mmol) ve 1,3-propansültonun (0.64 g; 5.23 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 90 (1.5 g), e.n.: 169-171 °C, $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1675 cm⁻¹. % Element analizi C₁₄H₂₀N₂O₄S: Hesaplanan: C, 53.83; H, 6.45; N, 8.97. Bulunan: C, 53.85; H, 6.47; N, 8.99.

2.2.3 1-(2,2-Dimetoksietil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3c, sentezi



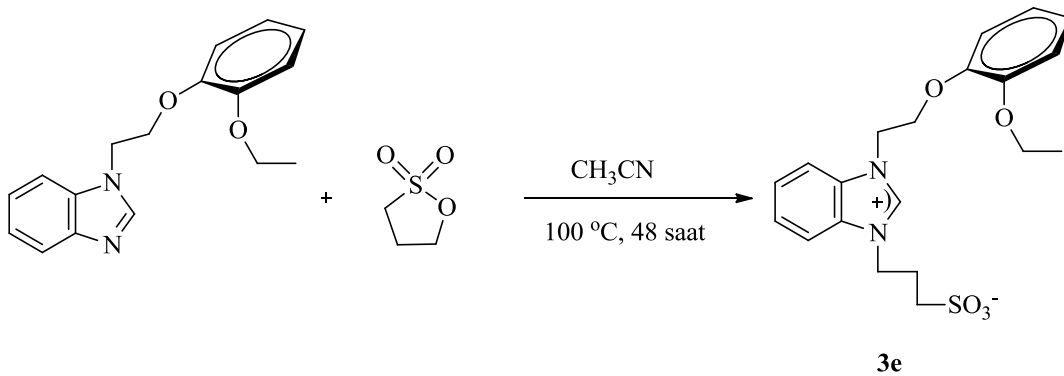
N-(2,2-Dimetoksietil)benzimidazol (1.0 g; 4.85 mmol) ve 1,3-propansültonun (0.52 g; 4.83 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 90 (1.4 g), e.n.: 168-170 °C, $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1621 cm⁻¹. % Element analizi C₁₄H₂₀N₂O₅S: Hesaplanan: C, 51.21; H, 6.14; N, 8.53. Bulunan: C, 51.25; H, 6.15; N, 8.55.

2.2.4. 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3d, sentezi



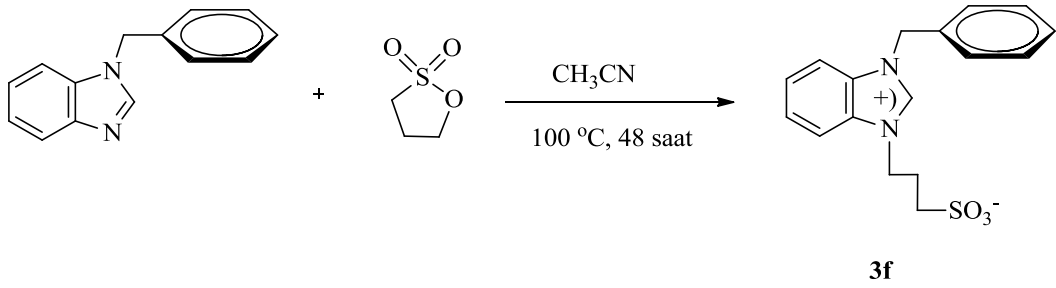
N-(2,2-Dietoksietil)benzimidazol (1.0 g; 4.27 mmol) ve 1,3-propansülfonun (0.52 g; 4.25 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 77 (1.1 g) , e.n.: $158\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$, $\nu_{(\text{CN})} = 1629\text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$: Hesaplanan: C, 53.91; H, 6.79; N, 7.86. Bulunan: C, 53.92; H, 6.78; N, 7.88.

2.2.5 1-(2-(2-Etoksi)fenoksietil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3e, sentezi



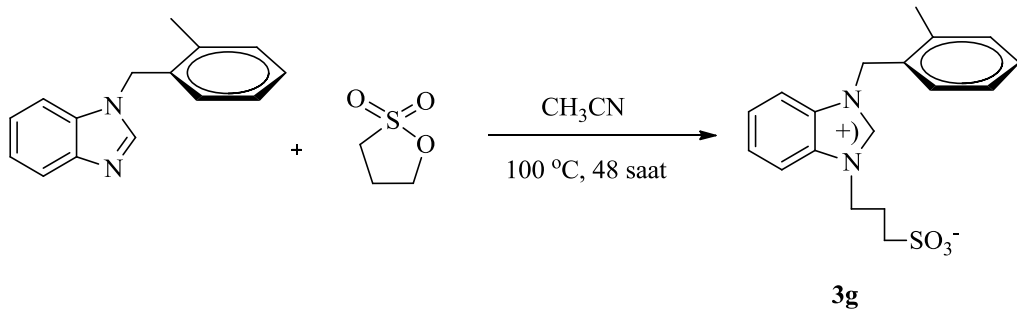
N-(2-(2-Etoksi)fenoksietil)benzimidazol (1.0 g; 3.54 mmol) ve 1,3-propansülfonun (0.43 g; 3.52 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 80 (1.2 g), e.n.: $171\text{--}173\text{ }^\circ\text{C}$, $\nu_{(\text{CN})} = 1690\text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$: Hesaplanan: C, 59.39; H, 5.98; N, 6.93. Bulunan: C, 59.41; H, 5.95; N, 6.95.

2.2.6. 1-(Benzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3f, sentezi



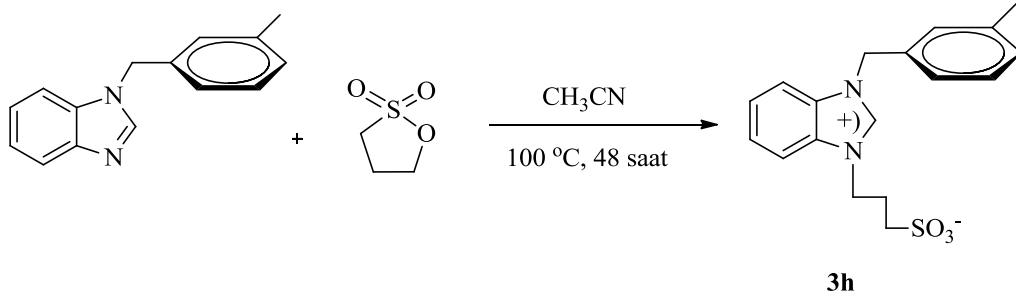
N-(Benzil)benzimidazol (1.0 g; 4.80 mmol) ve 1,3-propansültonun (0.58 g; 4.74 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 73 (1.2 g) , e.n.: 157-159 °C, $\nu_{(\text{CN})}$ = 1580 cm⁻¹. % Element analizi C₁₇H₁₈N₂O₃S: Hesaplanan: C, 61.80; H, 5.49; N, 8.48. Bulunan: C, 61.83; H, 5.50; N, 8.49.

2.2.7. 1-(2-Metilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3g, sentezi



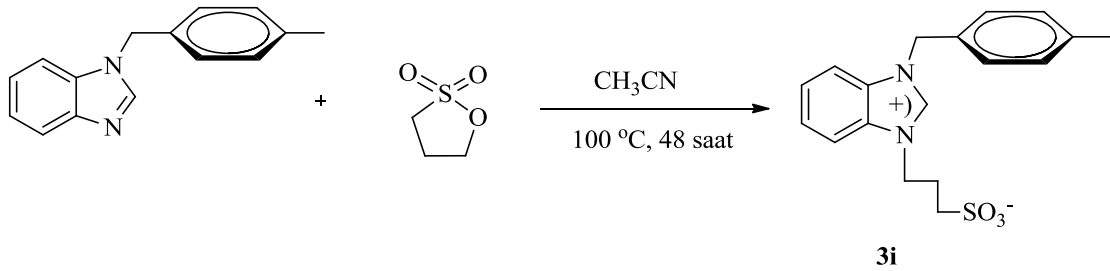
N-(2-Metilbenzil)benzimidazol (1.0 g; 4.50 mmol) ve 1,3-propansültonun (0.55 g; 4.50 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 90 (1.4 g) , e.n.: 153-155 °C, $\nu_{(\text{CN})}$ = 1598 cm⁻¹. % Element analizi C₁₈H₂₀N₂O₃S: Hesaplanan: C, 62.77; H, 5.85; N, 8.13. Bulunan: C, 62.73; H, 5.82; N, 8.15.

2.2.8 1-(3-Metilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3h, sentezi



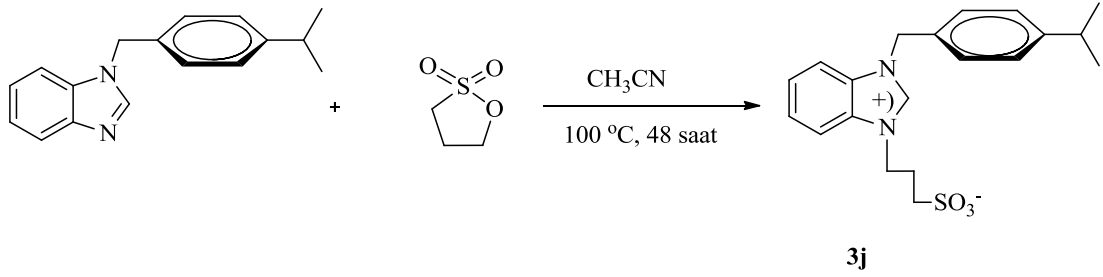
N-(3-Metilbenzil)benzimidazol (1.0 g; 4.50 mmol) ve 1,3-propansülfonun (0.55 g; 4.50 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 75 (1.2 g) , e.n.: $150\text{-}152\text{ }^\circ\text{C}$, $\nu_{(\text{CN})} = 1692\text{ cm}^{-1}$. Element analizi $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 62.77; H, 5.85; N, 8.13. Bulunan: C, 62.76; H, 5.86; N, 8.14.

2.2.9 1-(4-Metilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3i, sentezi



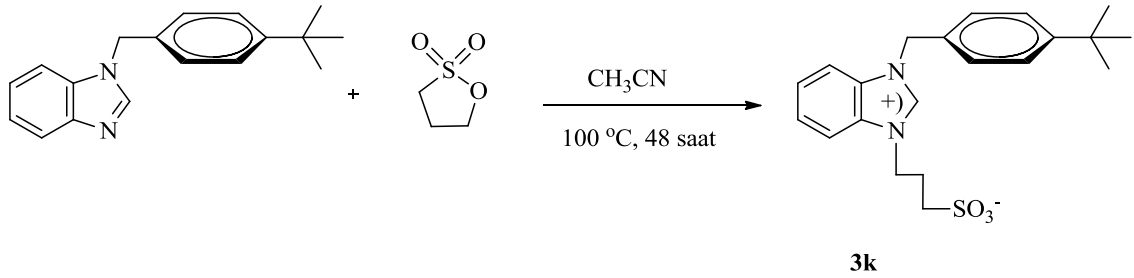
N-(4-Metilbenzil)benzimidazol (1.0 g; 4.50 mmol) ve 1,3-propansülfonun (0.55 g; 4.50 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 93 (1.5 g) , e.n.: $171\text{-}173\text{ }^\circ\text{C}$, $\nu_{(\text{CN})} = 1595\text{ cm}^{-1}$. Element analizi $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 62.77; H, 5.85; N, 8.13. Bulunan: C, 62.78; H, 5.88; N, 8.13.

2.2.10 1-(4-*i*-Propilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3j, sentezi



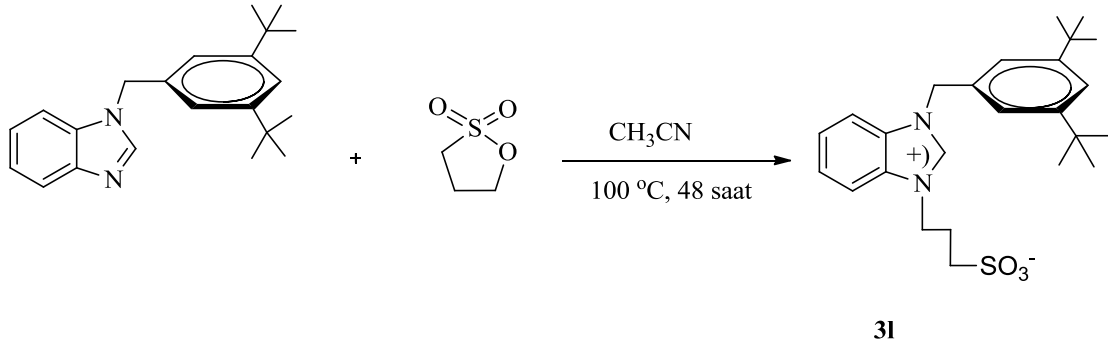
N-(4-*i*-Propilbenzil)benzimidazol (1.0 g; 3.99 mmol) ve 1,3-propansültonun (0.49 g; 4.00 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 65 (0.9 g), e.n.: 158-160 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1590 \text{ cm}^{-1}$. Element analizi $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 64.49; H, 6.49; N, 7.52. Bulunan: C, 64.51; H, 6.50; N, 7.14.

2.2.11 1-(4-(*ter*)-Bütilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3k, sentezi



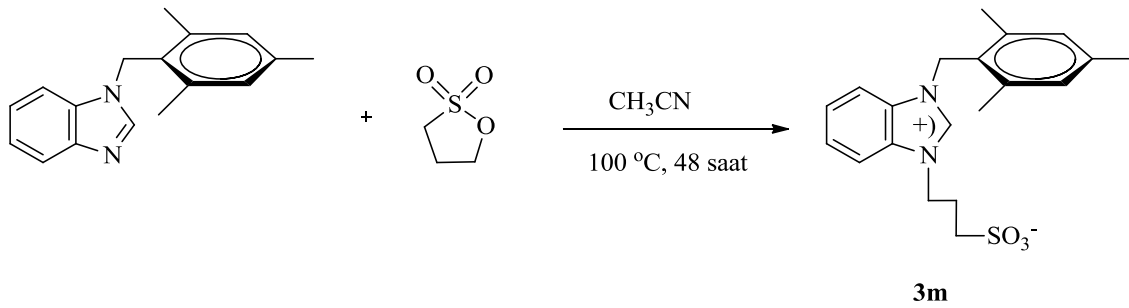
N-(4-*ter*-Bütilbenzil)benzimidazol (1.0 g; 3.78 mmol) ve 1,3-propansültonun (0.46 g; 3.76 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 83 (1.2 g), e.n.: 155-158 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1498 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 65.26; H, 6.78; N, 7.25. Bulunan: C, 65.28; H, 6.79; N, 7.27.

2.2.12 1-(3,5-Di-(*ter*)-bütilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3l, sentezi



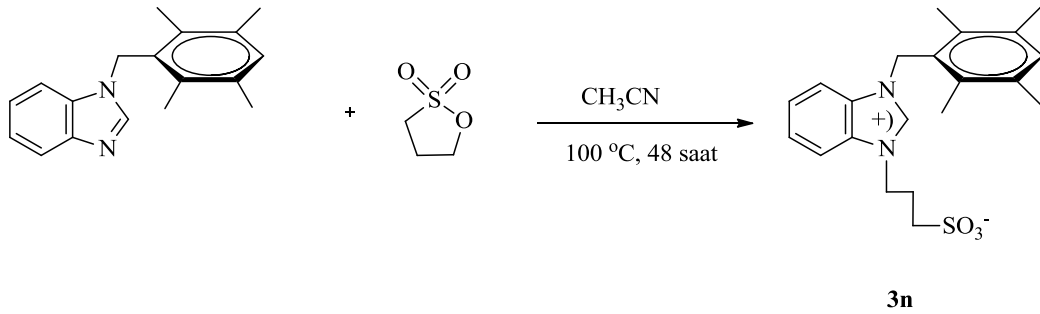
N-(3,5-Di-(*ter*)-bütilbenzil)benzimidazol (1.0 g; 3.12 mmol) ve 1,3-propansültonun (0.38 g; 3.11 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 90 (1.25 g), e.n.: 171-173 °C, $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1588 cm^{-1} . % Element analizi $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 67.84; H, 7.74; N, 6.33. Bulunan: C, 67.85; H, 7.75; N, 6.35.

2.2.13 1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3m, sentezi



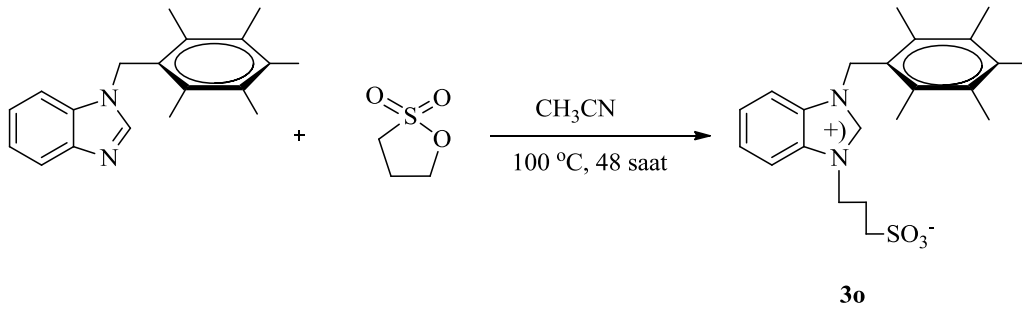
N-(2,4,6-Trimetilbenzil)benzimidazol (1.0 g; 3.99 mmol) ve 1,3-propansültonun (0.48 g; 3.92 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 86 (1.3 g), e.n.: 170-172 °C, $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1591 cm^{-1} . % Element analizi $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 64.49; H, 6.49; N, 7.52. Bulunan: C, 64.52; H, 6.53; N, 7.54.

2.2.14 1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3n, sentezi



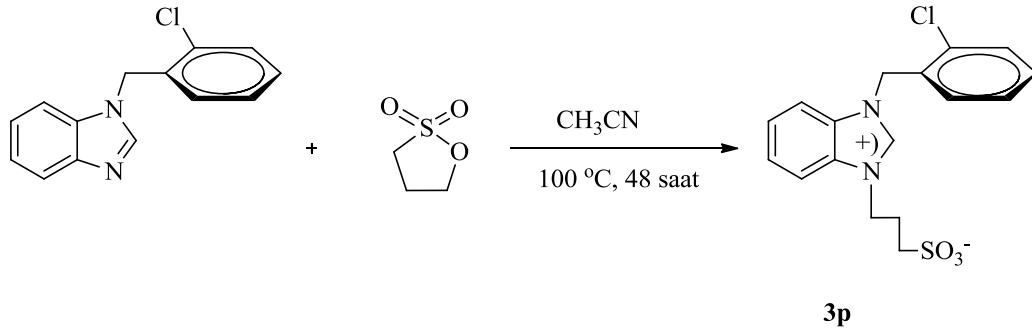
N-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)benzimidazol (1.0 g; 3.78 mmol) ve 1,3-propansültonun (0.46 g; 3.76 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 75 (1.1 g), e.n.: 151-153 °C, $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1490 cm^{-1} . % Element analizi $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 65.26; H, 6.78; N, 7.25. Bulunan: C, 65.28; H, 6.79; N, 7.27.

2.2.15 1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3o, sentezi



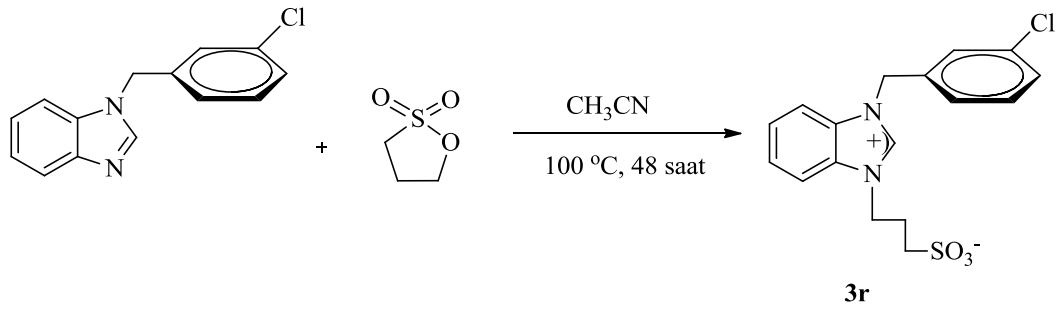
N-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)benzimidazol (1.0 g; 3.59 mmol) ve 1,3-propansültonun (0.43 g; 3.52 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 89 (1.3 g), e.n.: 180-182 °C, $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1493 cm^{-1} . % Element analizi $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 65.97; H, 7.05; N, 6.99. Bulunan: C, 65.98; H, 7.08; N, 6.98.

2.2.16 1-(2-Klorobenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3p, sentezi



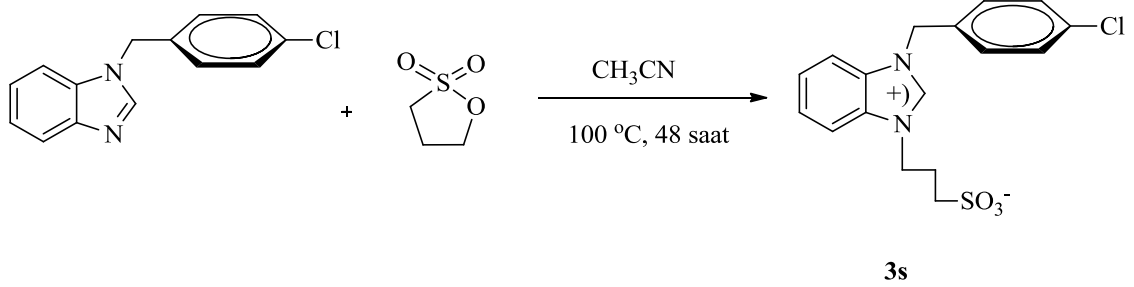
N-(2-Klorobenzil)benzimidazol (1.0 g; 4.13 mmol) ve 1,3-propansülfonun (0.50 g; 4.09 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 65 (0.98 g), e.n.: 179-181 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1578 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 55.96; H, 4.70; N, 7.68. Bulunan: C, 55.97; H, 4.72; N, 7.69.

2.2.17 1-(3-Klorobenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3r, sentezi



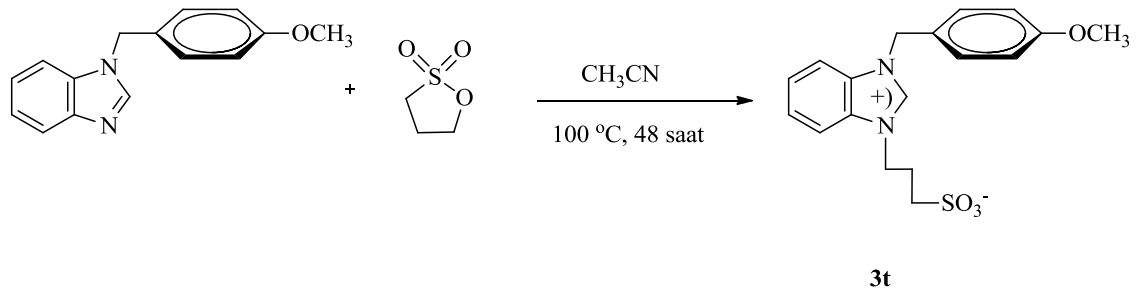
N-(3-Klorobenzil)benzimidazol (1.0 g; 4.13 mmol) ve 1,3-propansülfonun (0.50 g; 4.09 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 77 (1.2 g), e.n.: 177-179 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1581 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 55.96; H, 4.70; N, 7.68. Bulunan: C, 55.98; H, 4.71; N, 7.67.

2.2.18 1-(4-Klorobenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3s, sentezi



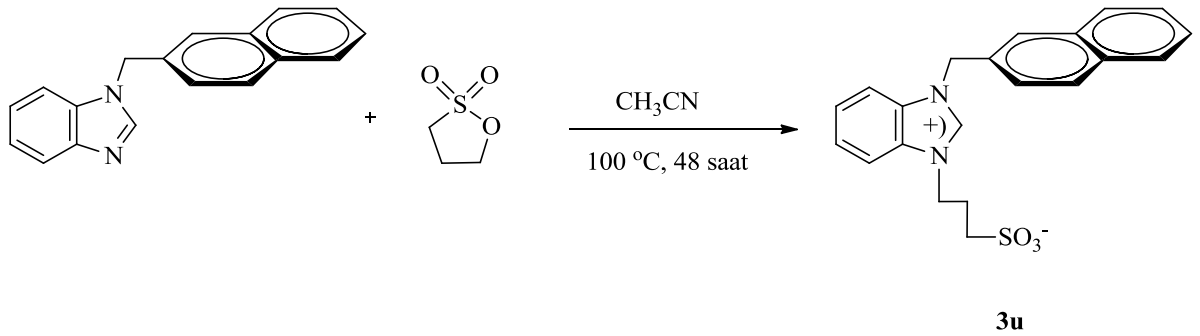
N-(4-Klorobenzil)benzimidazol (1.0 g; 4.13 mmol) ve 1,3-propansültonun (0.50 g; 4.09 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 88 (1.35 g), e.n.: 181-183 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1590 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 55.96; H, 4.70; N, 7.68. Bulunan: C, 55.95; H, 4.69; N, 7.69.

2.2.19 1-(4-Metoksibenzil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3t, sentezi



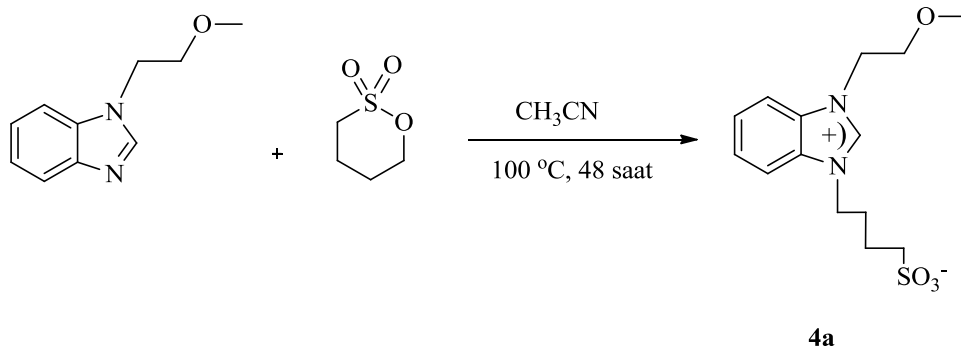
N-(4-Metoksibenzil)benzimidazol (1.0 g; 4.19 mmol) ve 1,3-propansültonun (0.51 g; 4.17 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 89 (1.3 g), e.n.: 194-196 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1591 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: Hesaplanan: C, 59.98; H, 5.59; N, 7.77. Bulunan: C, 59.99; H, 5.61; N, 7.79.

2.2.20 1-(α -Naftalenometil)-3-(propil-3-sülfonat)benzimidazolyum, 3u, sentezi



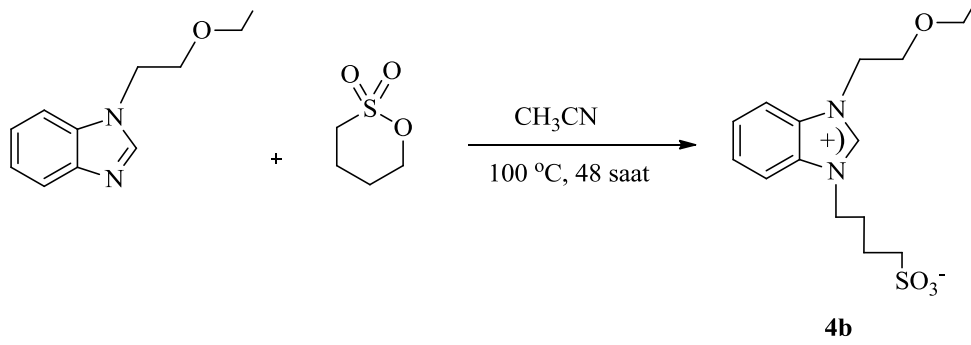
N-(α -Naftalenometil)benzimidazol (1.0 g; 3.87 mmol) ve 1,3-propansülfonun (0.47 g; 3.84 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 59 (0.87 g), e.n.: 194-196 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1601 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 66.29; H, 5.30; N, 7.36. Bulunan: C, 66.30; H, 5.31; N, 7.37.

2.2.21 1-(2-Metoksietil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4a, sentezi



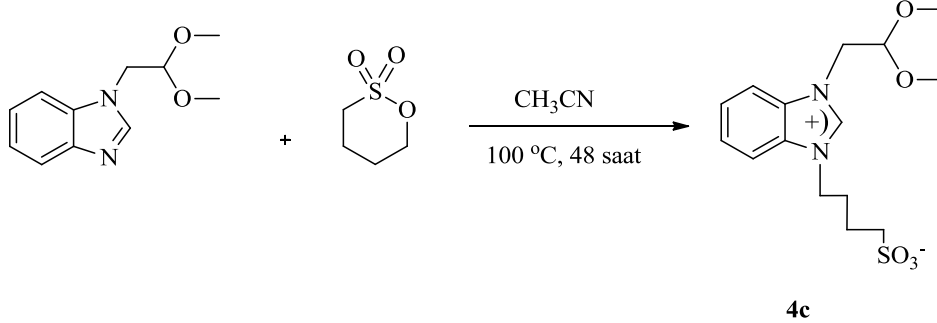
N-(2-Metoksietil)benzimidazol (1.0 g; 5.67 mmol) CH_3CN 'de çözüldü ve üzerine 1,4-bütansülfon (0.77 g; 5.65 mmol) ilave edildi. Çözelti 100 °C'de üç gün reflux edildi. Asetonitril vakumda uzaklaştırıldı. Çözeltiye dietil eter (30 mL) eklendiğinde beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim: % 76 (1.3 g), e.n.: 147-149 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1523 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: Hesaplanan: C, 53.83; H, 6.45; N, 8.97. Bulunan: C, 53.85; H, 6.47; N, 8.98.

2.2.22 1-(2-Etoksietil)-3-(bütıl-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4b, sentezi



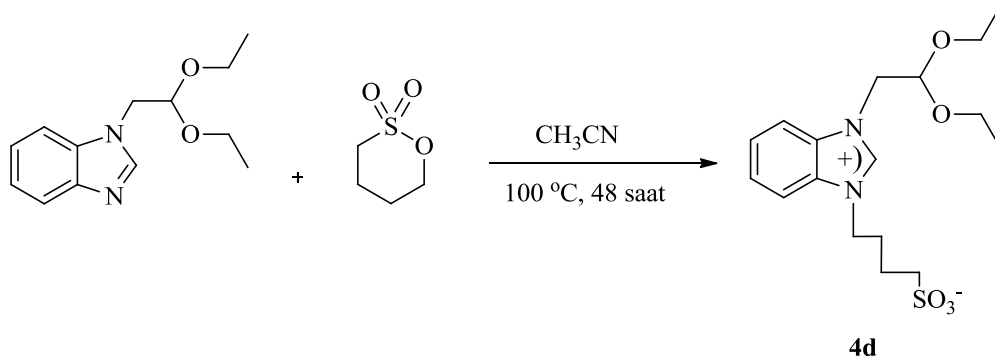
N-(2-Etoksietil)benzimidazol (1.0 g; 5.26 mmol) ve 1,4-bütansülfonun (0.71 g; 5.21 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 78 (1.4 g), e.n.: 141-143 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1525 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi C₁₅H₂₂N₂O₄S: Hesaplanan: C, 55.19; H, 6.79; N, 8.58. Bulunan: C, 55.21; H, 6.81; N, 8.59.

2.2.23 1-(2,2-Dimetoksietil)-3-(bütıl-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4c, sentezi



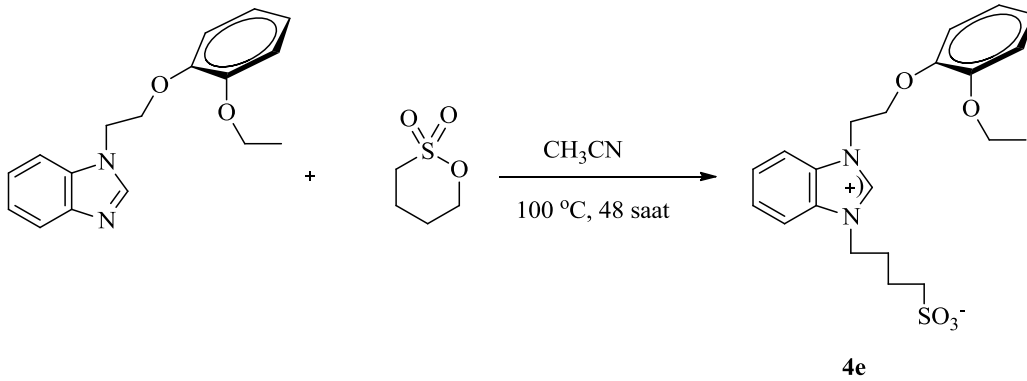
N-(2,2-Dimetoksietil)benzimidazol (1.0 g; 4.85 mmol) ve 1,4-bütansülfonun (0.52 g; 4.84 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 72 (1.3 g), e.n.: 144-146 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1526 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi C₁₅H₂₂N₂O₅S: Hesaplanan: C, 52.62; H, 6.48; N, 8.18. Bulunan: C, 52.64; H, 6.50; N, 8.19.

2.2.24 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4d, sentezi



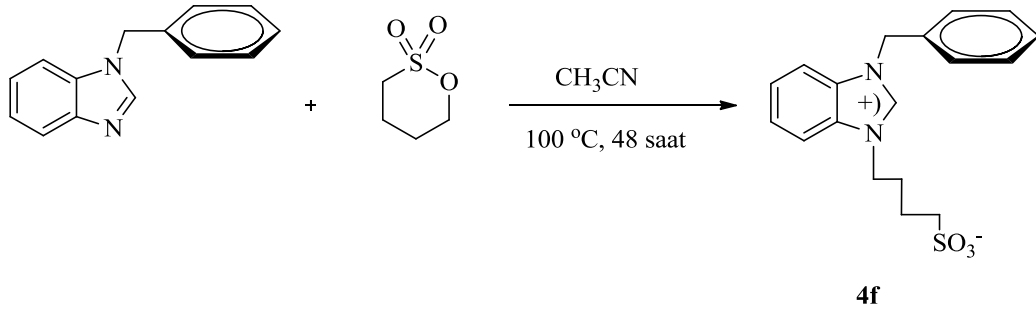
N-(2,2-Dietoksietil)benzimidazol (1.0 g; 4.27 mmol) ve 1,4-bütansülfonun (0.52 g; 4.25 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 68 (1.1 g), e.n.: 143-145 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1530 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$: Hesaplanan: C, 55.17; H, 7.07; N, 7.56. Bulunan: C, 55.19; H, 7.09; N, 7.53.

2.2.25 1-(2-(2-Etoksi)fenoksi)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4e, sentezi



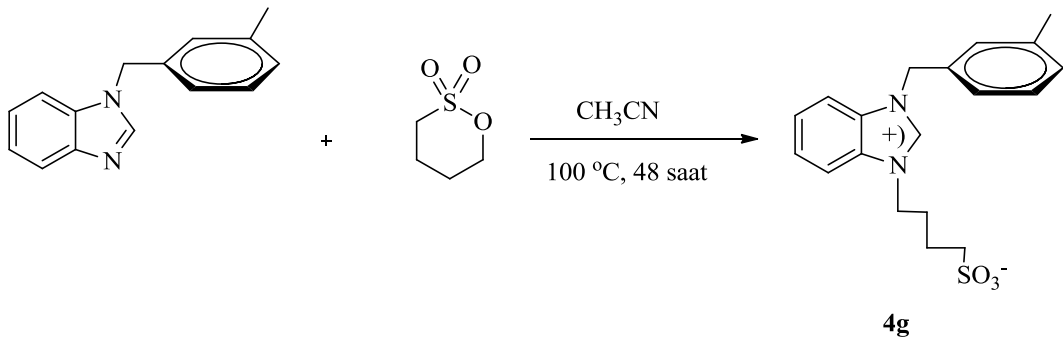
N-(2-(2-Etoksi)fenoksi)benzimidazol (1.0 g; 3.54 mmol) ve 1,4-bütansülfonun (0.46 g; 3.50 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 65 (0.96 g), e.n.: 149-151 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1531 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$: Hesaplanan: C, 60.27; H, 6.26; N, 6.69. Bulunan: C, 60.29; H, 6.28; N, 6.71.

2.2.26 1-(Benzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4f, sentezi



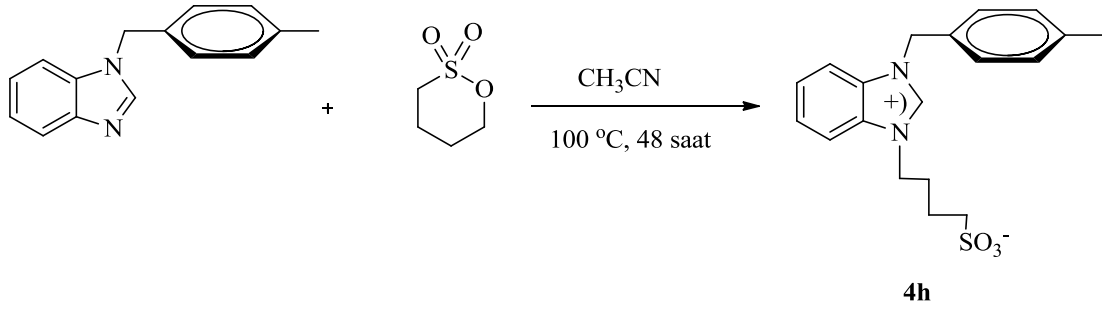
N-(Benzil)benzimidazol (1.0 g; 4.80 mmol) ve 1,4-bütansültonun (0.63 g; 4.80 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 60 (0.99 g), e.n.: 155-157 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1533 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi C₁₈H₂₀N₂O₃S: Hesaplanan: C, 62.77; H, 5.85, N, 8.13. Bulunan: C, 62.79; H, 5.87; N, 8.15.

2.2.27 1-(3-Metilbenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4g, sentezi



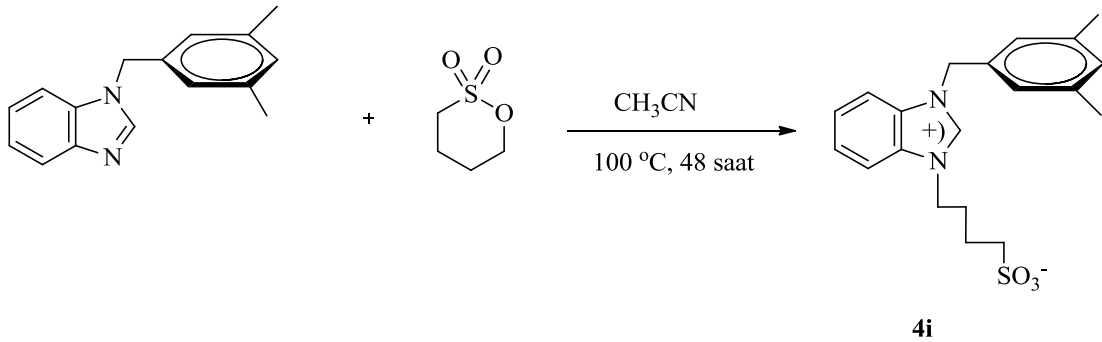
N-(3-Metilbenzil)benzimidazol (1.0 g; 4.50 mmol) ve 1,4-bütansültonun (0.59 g; 4.49 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 68 (1.09 g), e.n.: 153-155 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1540 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi C₁₉H₂₂N₂O₃S: Hesaplanan: C, 63.66; H, 6.19, N, 7.82. Bulunan: C, 63.69; H, 6.20; N, 7.83.

2.2.28 1-(4-Metilbenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4h, sentezi



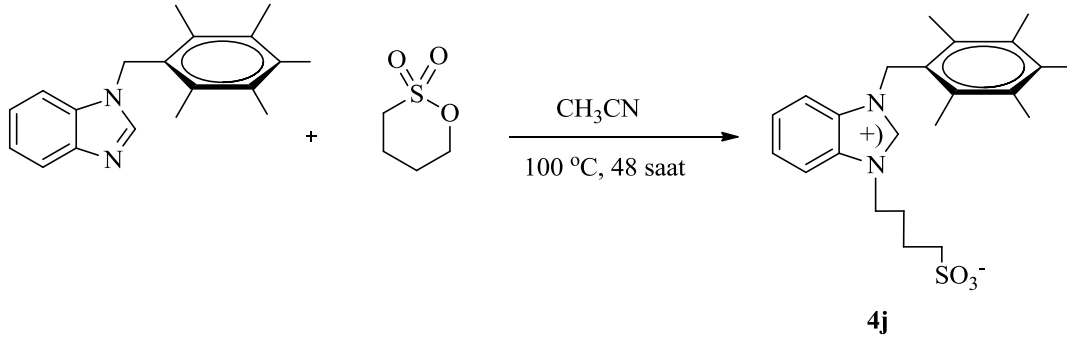
N-(4-Metilbenzil)benzimidazol (1.0 g; 4.50 mmol) ve 1,4-bütansülfonun (0.59 g; 4.49 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 74 (1.19 g), e.n.: 150-152 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1545 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi C₁₉H₂₂N₂O₃S: Hesaplanan: C, 63.66; H, 6.19, N, 7.82. Bulunan: C, 63.67; H, 6.21; N, 7.85.

2.2.29 1-(3,5-Dimetilbenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4i, sentezi



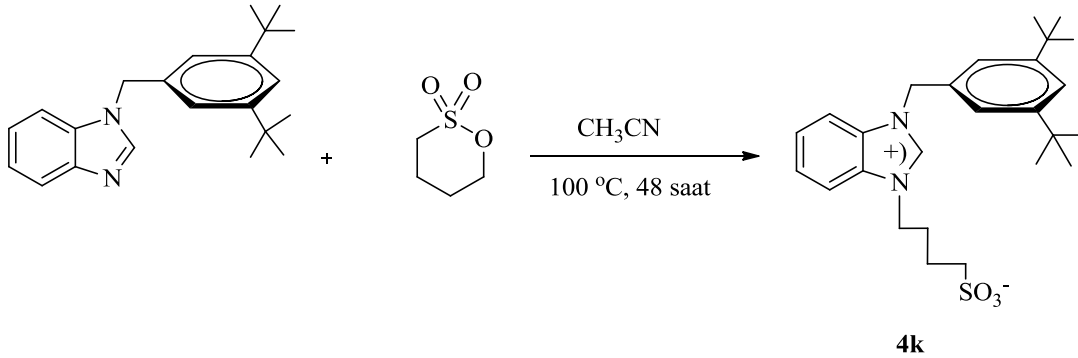
N-(3,5-Dimetilbenzil)benzimidazol (1.0 g; 4.23 mmol) ve 1,4-bütansülfonun (0.55 g; 4.19 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 55 (0.86 g), e.n.: 154-156 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1543 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi C₂₀H₂₄N₂O₃S: Hesaplanan: C, 64.49; H, 6.49, N, 7.52. Bulunan: C, 64.51; H, 6.50; N, 7.53.

2.2.30 1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4j, sentezi



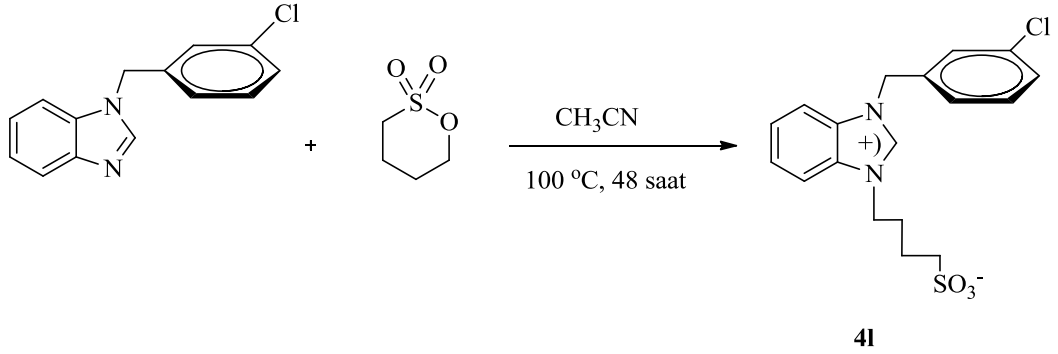
N-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)benzimidazol (1.0 g; 3.59 mmol) ve 1,4-bütansültonun (0.49 g; 3.59 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 76 (1.2 g), e.n.: $160\text{-}162\text{ }^\circ\text{C}$, $\nu_{(\text{CN})} = 1560\text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 66.64; H, 7.29; N, 6.76. Bulunan: C, 66.67; H, 7.31; N, 6.84.

2.2.31 (3,5-Di-(*ter*)-bütilbenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4k, sentezi



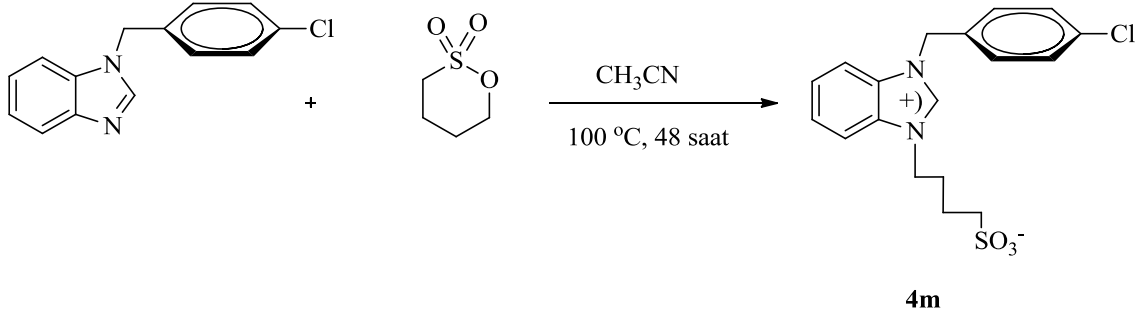
N-(3,5-Di-*ter*-bütilbenzil)benzimidazol (1.0 g; 3.12 mmol) ve 1,4-bütansültonun (0.42 g; 3.08 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 80 (1.2 g), e.n.: $165\text{-}167\text{ }^\circ\text{C}$, $\nu_{(\text{CN})} = 1565\text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: Hesaplanan: C, 68.39; H, 7.95; N, 6.13. Bulunan: C, 68.41; H, 7.97; N, 6.15.

2.2.32. 1-(3-Klorobenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4l, sentezi



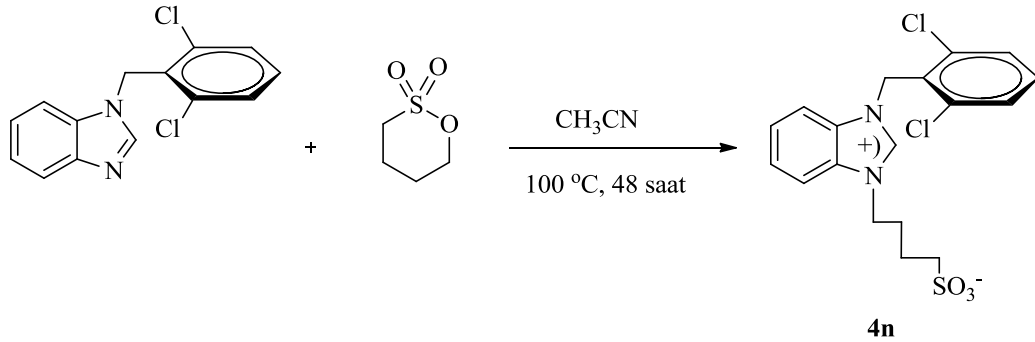
N-(3-Klorobenzil)benzimidazol (1.0 g; 4.13 mmol) ve 1,4-bütansülfonun (0.54 g; 4.08 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: %75 (1.17 g), e.n.: 160-162 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1561 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi C₁₈H₁₉ClN₂O₃S: Hesaplanan: C, 57.06; H, 5.05; N, 7.39. Bulunan: C, 57.08; H, 5.06; N, 7.40.

2.2.33. 1-(4-Klorobenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4m, sentezi



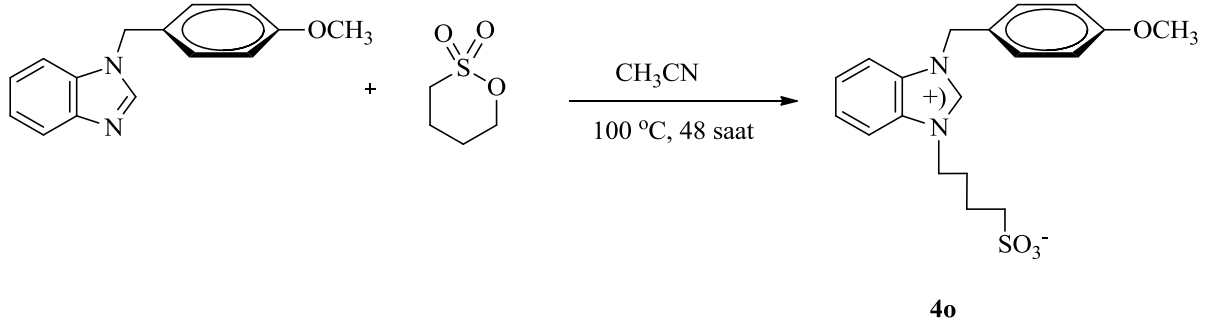
N-(4-Klorobenzil)benzimidazol (1.0 g; 4.13 mmol) ve 1,4-bütansülfonun (0.54 g; 4.08 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: %62 (0.97 g), e.n.: 162-164 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1565 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi C₁₈H₁₉ClN₂O₃S: Hesaplanan: C, 57.06; H, 5.05; N, 7.39. Bulunan: C, 57.07; H, 5.07; N, 7.42.

2.2.34. 1-(2,6-Diklorobenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4n, sentezi



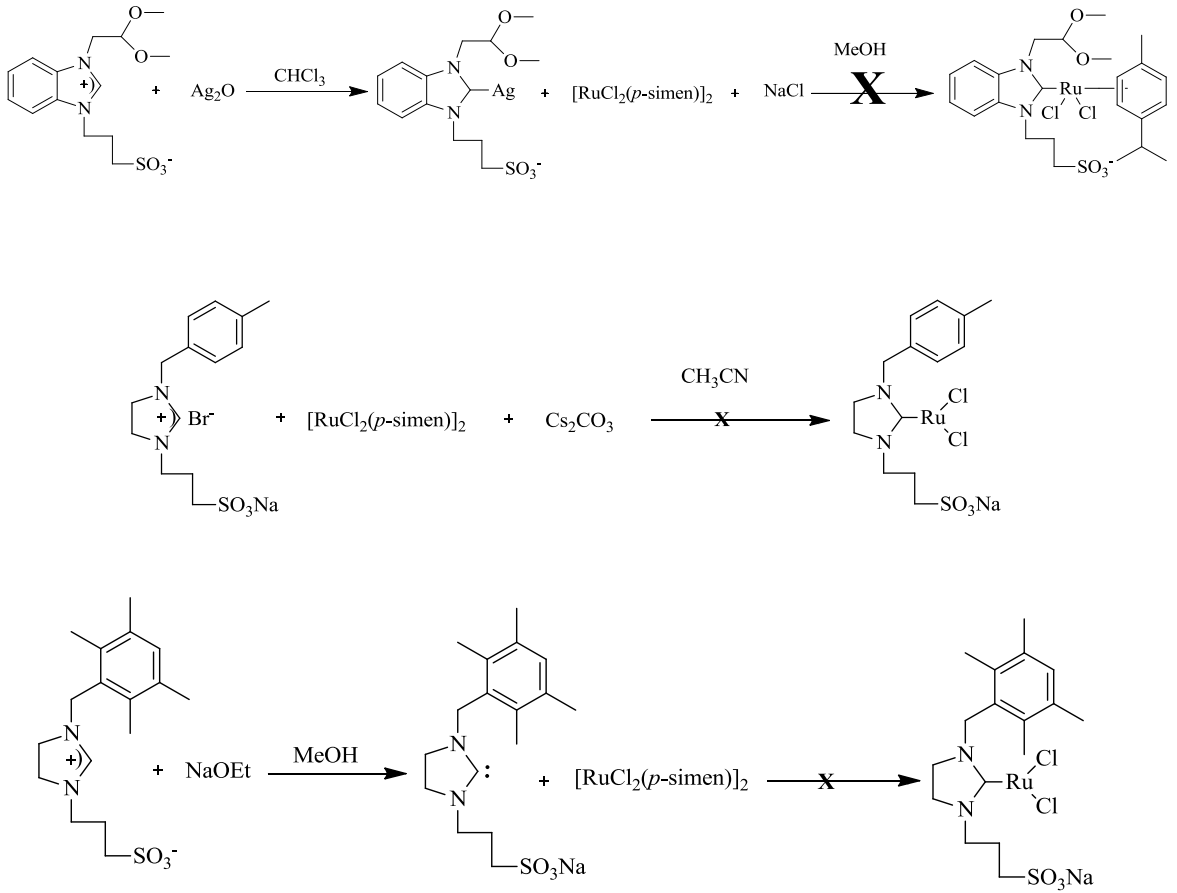
N-(2,6-Diklorobenzil)benzimidazol (1.0 g; 3.62 mmol) ve 1,4-bütansültonun (0.47 g; 3.60 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 49 (0.73 g), e.n.: 170-172 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1570 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi C₁₈H₁₈Cl₂N₂O₃S: Hesaplanan: C, 52.31; H, 4.39; N, 6.78. Bulunan: C, 52.33; H, 4.41; N, 6.79.

2.2.35. 1-(4-Metoksibenzil)-3-(bütil-4-sülfonat)benzimidazolyum, 4o, sentezi



N-(4-Metoksibenzil)benzimidazol (1.0 g; 3.62 mmol) ve 1,4-bütansülton'un (0.47 g; 3.60 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 80 (1.26 g), e.n.: 160-162 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1563 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi C₁₉H₂₂N₂O₄S: Hesaplanan: C, 60.94; H, 5.92; N, 7.48. Bulunan: C, 60.96; H, 5.95; N, 7.50.

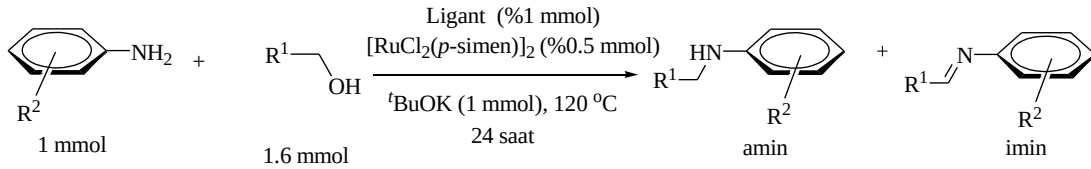
2.3. Sülfonat fonksiyonlu Ru-NHC komplekslerinin sentezi



Sülfonat fonksiyonlu Ru-NHC kompleksi sentezlemek için *in situ* ortamda Ag-NHC kompleksi oluşturulmuş ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi ile etkileştirilerek transmetallasyon yöntemiyle Ru-NHC kompleksi sentezlenmeye çalışılmıştır. Fakat yapılan bu çalışma sonucu Ru-NHC kompleksi izole edilememiştir. Bunun ardından deprotonasyon yöntemi kullanılarak Ru-NHC kompleksi sentezlenmeye çalışılmıştır. Azolyum tuzu ve sezyum karbonatın tepkimesi sonucu elde edilen karben $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi ile etkileştirilerek Ru-NHC kompleksi sentezlenmeye çalışılmıştır. Fakat bu yöntem sonucunda elde edilen Ru-NHC kompleksi izole edilememiştir. Deprotonasyon yöntemi farklı bir baz ve çözücü kullanılarak tekrar denenmiş fakat bu deneme sonucunda da Ru-NHC kompleksi izole edilememiştir.

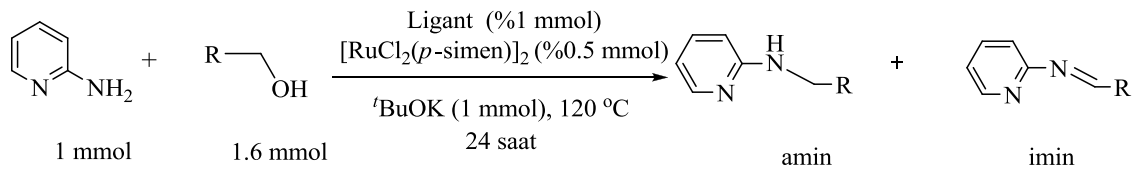
2.4. Azolyum tuzlarının *in situ* Koşullarda Aminlerin *N*-alkilasyonu ve *N*-C(3)-dialkilasyonda kullanımı

2.4.1 Anilin türevlerinin alkollerle *N*-alkilasyonu



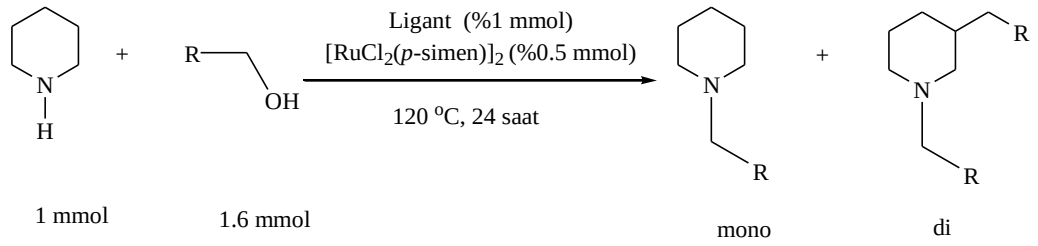
Sentezlenen propil-3-sülfonat grubu içeren benzimidazolin tuzları ve [RuCl₂(*p*-simen)]₂ kompleksi ile *in situ* koşullarda hazırlanan Ru-NHC kompleksleri sentezlenip anilin türevleri ve alkol türevlerinin ve alkillenmesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Ligantlar (1.0 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ kompleksi (0.5 mmol), anilin türevleri (1.0 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol), ^tBuOK (1 mmol) argon gazı altında schlenk içerisinde eklenip 120 °C de 24 saat ısıtılmıştır. Tepkime sonunda karışım pamuk üzerinde süzölmüştür. Ürün GC ve GC-MS ile belirlendi. Oluşan ürünler kolon kromatografisi kullanarak saflaştırılmıştır. Ürün karakterizasyonu NMR ile yapılmıştır.

2.4.2 2-Aminopiridinin alkollerle *N*-alkilasyonu



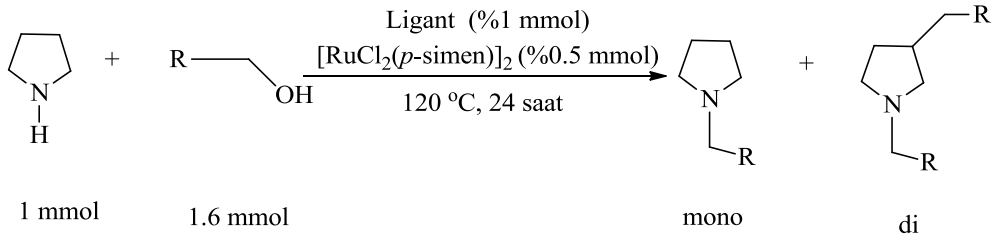
Sentezlenen propil-3-sülfonat grubu içeren benzimidazolin tuzları ve [RuCl₂(*p*-simen)]₂ kompleksi ile *in situ* koşullarda hazırlanan Ru-NHC kompleksleri 2-aminopiridinin alkol türevleri ile alkillenmesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Ligandlar (1.0 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ kompleksi (0.5 mmol), 2-aminopiridin (1.0 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol), ^tBuOK (1 mmol) argon gazı altında schlenk içerisinde eklenip 120 °C de 24 saat ısıtılmıştır. Tepkime sonunda karışım pamuk üzerinde süzölmüştür. Ürün GC ve GC-MS ile belirlenmiştir. Oluşan ürünler kolon kromatografisi kullanarak saflaştırılmıştır. Ürün karakterizasyonu NMR ile yapılmıştır.

2.4.3 Piperidinin alkollerle N-C(3)-dialkilasyonu



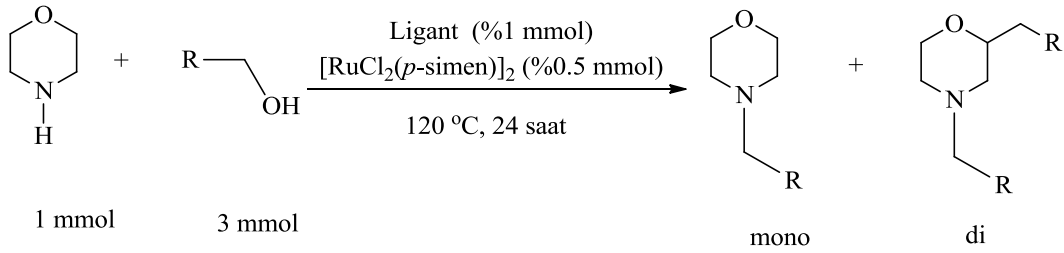
Sentezlenen bütül-4-sülfonat grubu içeren benzimidazolin tuzları ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi ile *in situ* koşullarda hazırlanan Ru-NHC kompleksleri piperidinin alkol türevleri ile alkillenmesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Ligantlar (1.0 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0.5 mmol), piperidin (1.0 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol) argon gazı altında schlenk içerisinde eklenip 120 °C de 24 saat ısıtılmıştır. Tepkime sonunda karışım pamuk üzerinde süzüldü. Ürün GC ve GC-MS ile belirlenmiştir. Oluşan ürünler kolon kromatografisi kullanarak saflaştırıldı. Ürün karakterizasyonu NMR ile yapılmıştır.

2.4.4 Pirolidinin alkollerle N-C(3)- dialkilasyonu



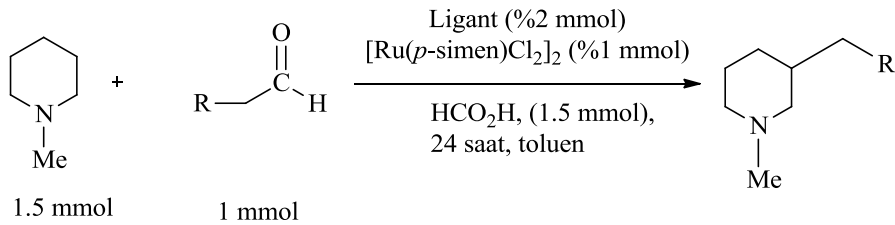
Sentezlenen bütül-4-sülfonat grubu içeren benzimidazolin tuzları ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi ile *in situ* koşullarda hazırlanan Ru-NHC kompleksleri pirolidinin alkol türevleri ile alkillenmesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Ligantlar (1.0 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0.5 mmol), pirolidin (1.0 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol) argon gazı altında schlenk içerisinde eklenip 120 °C de 24 saat ısıtılmıştır. Tepkime sonunda karışım pamuk üzerinde süzüldü. Ürün GC ve GC-MS ile belirlenmiştir. Oluşan ürünler kolon kromatografisi kullanarak saflaştırılmıştır. Ürün karakterizasyonu NMR ile yapılmıştır.

2.4.5 Morfolinin alkollerle N-C(3)- dialkilasyonu



Sentezlenen bütül-4-sülfonat grubu içeren benzimidazolin tuzları ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi ile *in situ* koşullarda hazırlanan Ru-NHC kompleksleri morfolinin alkol türevleri ile alkillenmesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Ligantlar (1.0 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0.5 mmol), morfolin (1.0 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol) argon gazı altında schlenk içerisinde eklenip 120 °C de 24 saat ısıtılmıştır. Tepkime sonunda karışım pamuk üzerinde süzümüştür. Ürün GC ve GC-MS ile belirlenmiştir. Oluşan ürünler kolon kromatografisi kullanarak saflaştırılmıştır. Ürün karakterizasyonu NMR ile yapılmıştır.

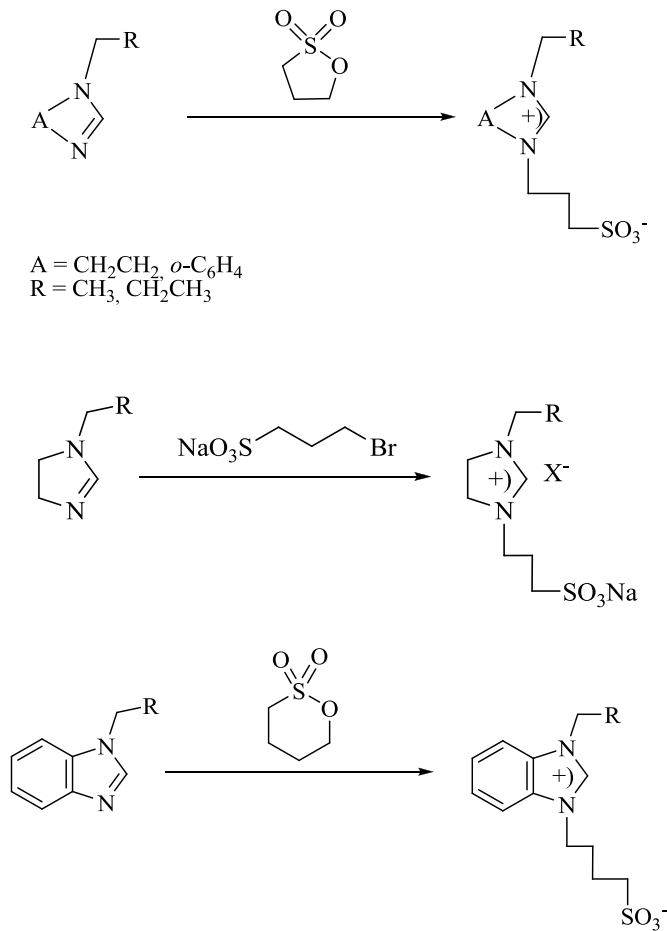
2.4.6 N-Metilpiperidinin aldehitlerle C(3)-alkilasyonu



Sentezlenen propil-3-sülfonat grubu içeren benzimidazolin ve imidazol tuzları ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi ile *in situ* koşullarda hazırlanan Ru-NHC kompleksleri N-metilpiperidinin aldehit türevleri ile alkillenmesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Ligantlar (2.0 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (1 mmol), N-metilpiperidin (1.5 mmol), aldehit türevleri (1.0 mmol) argon gazı altında pressure schlenk içerisinde eklenip 150 °C de 24 saat ısıtılmıştır. Daha sonra formik asit (1.5 mmol) argon gazı altında pressure schlenk içerisinde eklenip 140 °C de 1.5 saat ısıtılmıştır. Tepkime sonunda karışım pamuk üzerinde süzümüştür. Ürün GC ve GC-MS ile belirlenmiştir. Oluşan ürünler kolon kromatografisi kullanarak saflaştırılmıştır. Ürün karakterizasyonu NMR ile yapılmıştır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Birinci bölümde sülfonat grubu içeren imidazol ve benzimidazol tuzları ve bu tuzların uygulama alanı hakkında bilgi verilmiştir. Tez kapsamında bu uygulama alanlarından olan aminlerin *N*-alkilasyonu ve *N*-C(3) dialkilasyonu tepkimeleri incelenmiştir. Bu amaçla yeni azolyum tuzları sentezlenmiştir. Sentezlenen azolyum tuzları şema 3.1’de özetlenmektedir.



Şema 3.1 Sentezlenen azolyum tuzlarının genel gösterimi.

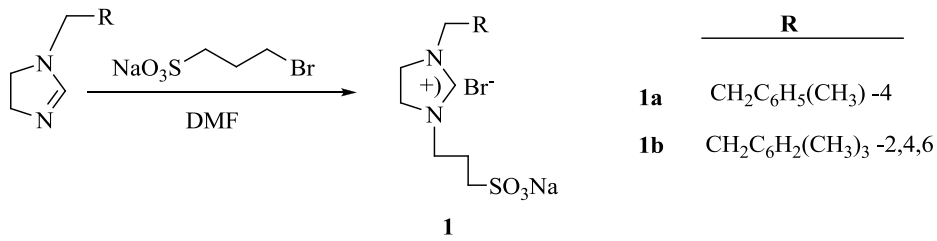
Bulunan sonuçlar iki başlıkta özetlenebilir:

- Azot üzerinde hacimli ve işlevsel grup içeren sülfonat grubu içeren imidazolidinyum ve benzimidazolyum tuzlarının sentezi.
- Sülfonat grubu içeren azolyum tuzlarının [RuCl₂(*p*-simen)]₂ ile birlikte *in situ* koşullarda kullanıldığı katalitik sistemlerin *N*-alkilasyon ve *N*-C(3) dialkilasyon tepkimesindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi.

3.1 Azolyum Tuzlarının Sentezi

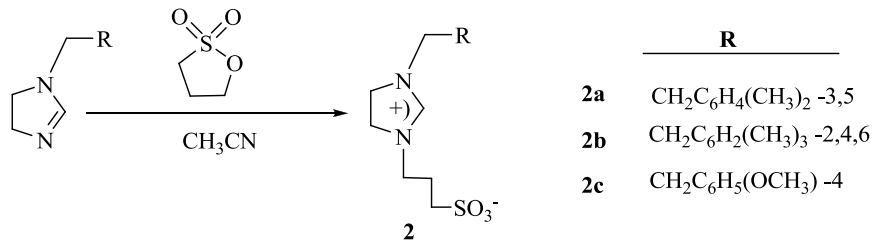
3.1.1 İmidazolidinyum tuzlarının sentezi

N-Alkil imidazolinin sentezi için etilendiamin; lityum ile etkileştirilip alkil halojenür (4-metilbenzil klorür ve 2,4,6-trimetilbenzil klorür) ile tepkime tamamlandıktan sonra oluşan ürün saflaştırılıp *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal ile *N*-alkil imidazoline dönüştürülmüş ve oluşan ürüne 3-bromopropil sodyum sülfonat ilave edilerek imidazolidinyum tuzları sentezlenmiştir (**1a,b**) (Şema 3.2). Sentezlenen tüm tuzlar beyaz renkli katı olarak elde edildi. Tuzların su, DMSO ve metanol gibi çözücülerde çok iyi çözüldüğü ve ayrıca havaya karşı kararlı olduğu gözlemlendi.



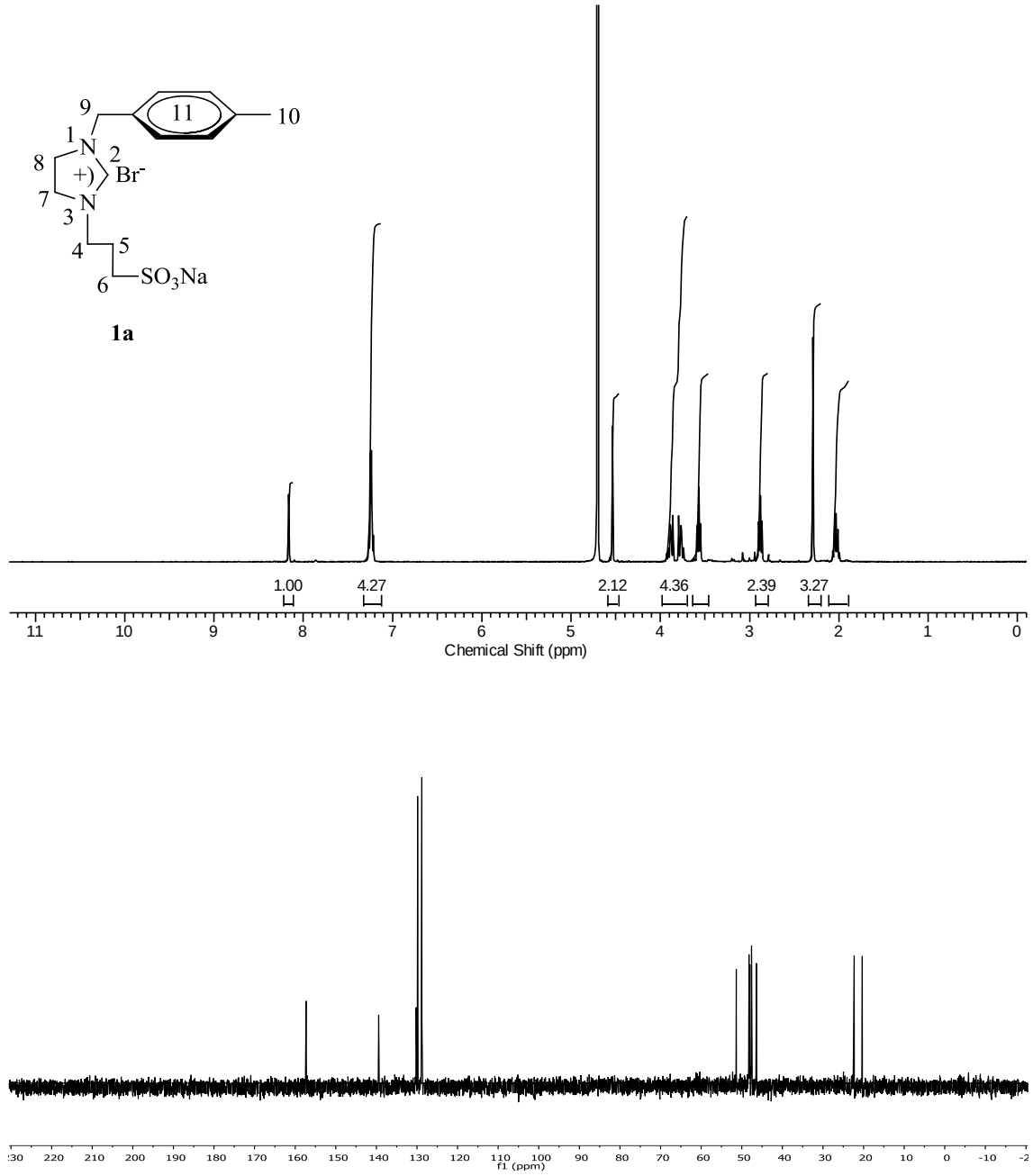
Şema 3.2 Sodyum sülfonat grubu içeren imidazolidinyum tuzlarının sentezi.

N-Alkil imidazolinin sentezi için etilendiamin, lityum ile etkileştirilip alkil halojenür (3,5-dimetilbenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür ve 4-metoksibenzil klorür) ile tepkime tamamlandıktan sonra oluşan ürün saflaştırılıp *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal ile *N*-alkil imidazoline dönüştürülmüş ve oluşan ürüne 3-propan sülfon ilave edilerek imidazolidinyum tuzları sentezlenmiştir (**2a-c**) (Şema 3.3). Sentezlenen tüm tuzlar beyaz renkli katı olarak elde edildi. Tuzların su, DMSO ve metanol gibi çözücülerde çok iyi çözüldüğü ve ayrıca havaya karşı kararlı olduğu gözlemlendi.



Şema 3.3 Sülfonat grubu içeren imidazolidinyum tuzlarının sentezi.

Sentezlenen imidazolidinyum tuzlarına ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları şekil 3.1-3.5'de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri ise çizelge 3.1-3.5'de sunulmuştur.



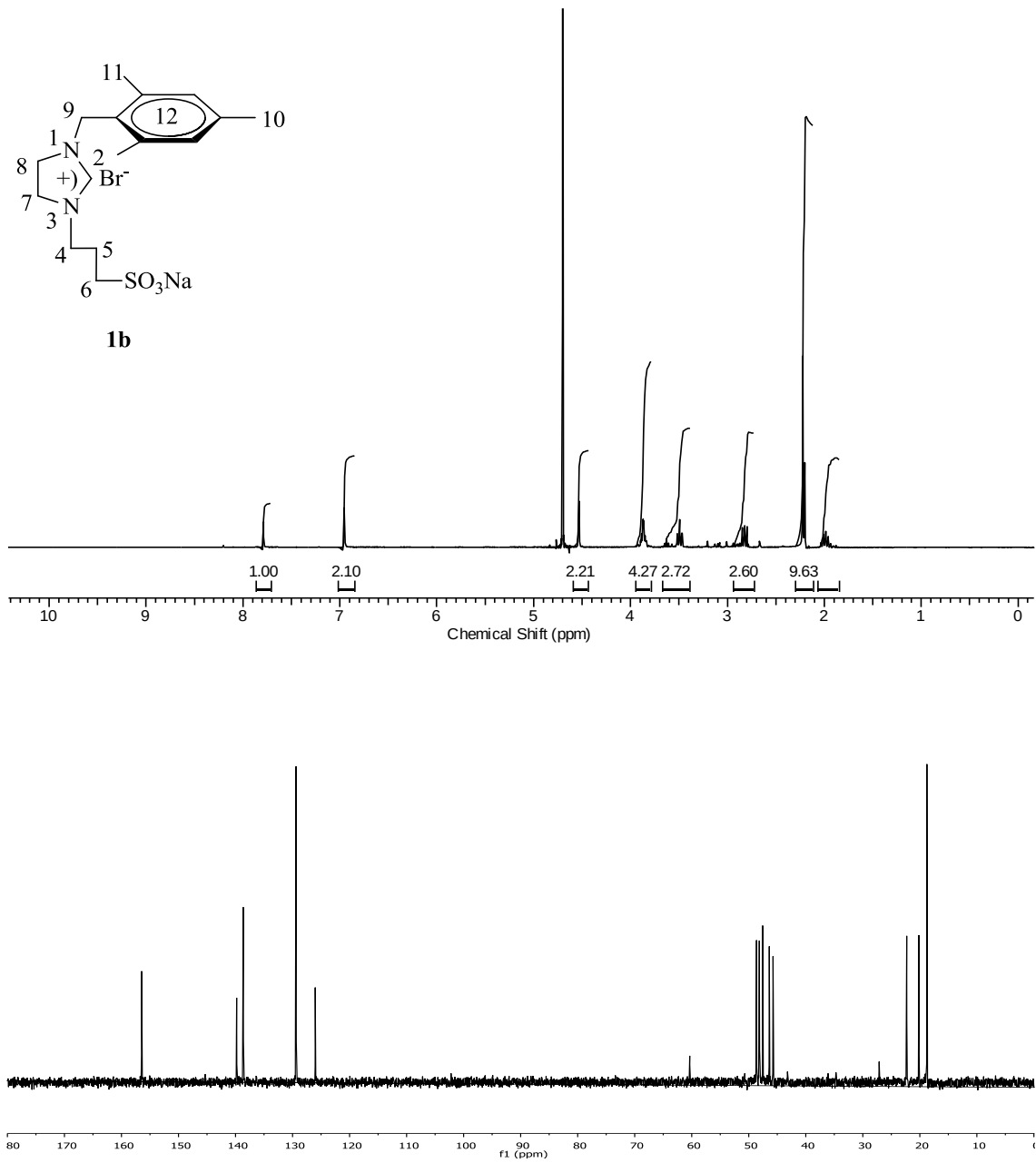
Şekil 3.1 1a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	8.16 (s, 1H)	157.3	-
4	3.57 (t, 2H)	46.4	7.0
5	2.03 (p, 2H)	22.3	7.2
6	2.88 (t, 2H)	47.5	7.4
7,8	3.77 ve 3.89 (t, 4H)	51.3	7.2
9	4.54 (s, 2H)	48.2	-
10	2.29 (s, 3H)	20.3	
11	7.24 (q, 4H)	128.8, 129.8, 130.2, 139.4	8.1

1a Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 8.16$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 4.54$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri ise $\delta = 2.29$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.57$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.03$ ppm'de pentet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.88$ ppm'de triplet ($J = 7.4$ Hz) olarak gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenler $\delta = 3.77$ ve 3.89 ppm'de triplet ($J = 7.4$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.24$ ppm'de kuartet ($J = 8.1$ Hz) olarak gözlenmektedir.

1a Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 157.3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonu $\delta = 48.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonu ise $\delta = 20.3$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 22.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.5$ ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları ise $\delta = 51.3$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonlar $\delta = 128.8, 129.8, 130.2, 139.4$ ppm'de sinyal vermektedir.



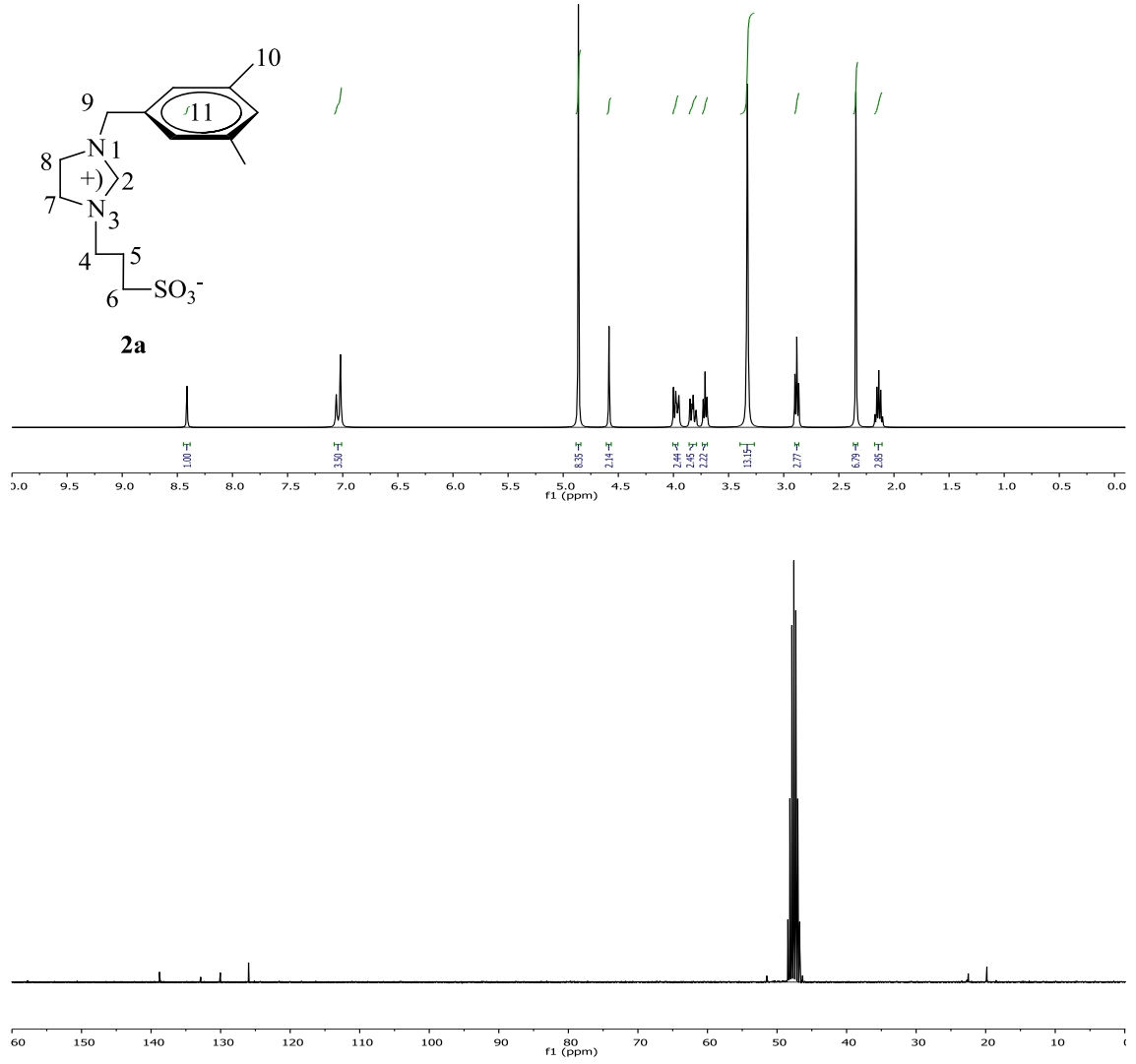
Şekil 3.2 1b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	7.79 (s, 1H)	157.3	-
4	3.49 (t, 2H)	46.4	6.9
5	1.98 (p, 2H)	18.7	7.0
6	2.82 (t, 2H)	47.5	6.8
7,8	3.82-3.90 (m, 4H)	48.6	-
9	4.53 (s, 2H)	48.1	-
10	2.22 (s, 6H)	22.3	-
11	2.20 (s, 3H)	20.1	-
12	6.96 (s, 2H)	126.0, 129.3, 138.6, 139.8	-

1b Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 7.79$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 hidrojenleri $\delta = 4.53$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 hidrojenleri ise $\delta = 2.20$ ve 2.22 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.49$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.98$ ppm'de pentet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.82$ ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz) olarak gözlenmektedir. İmidazol grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3.82$ - 3.90 ppm'de multipl olarak, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 6.96$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

1b Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 157.3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 karbonu $\delta = 52.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 karbonları ise $\delta = 20.1$ ve 22.3 ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 18.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.5$ ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonlar $\delta = 48.6$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 karbonlar $\delta = 126.0, 129.3, 138.6, 139.8$ ppm'de sinyal vermektedir.



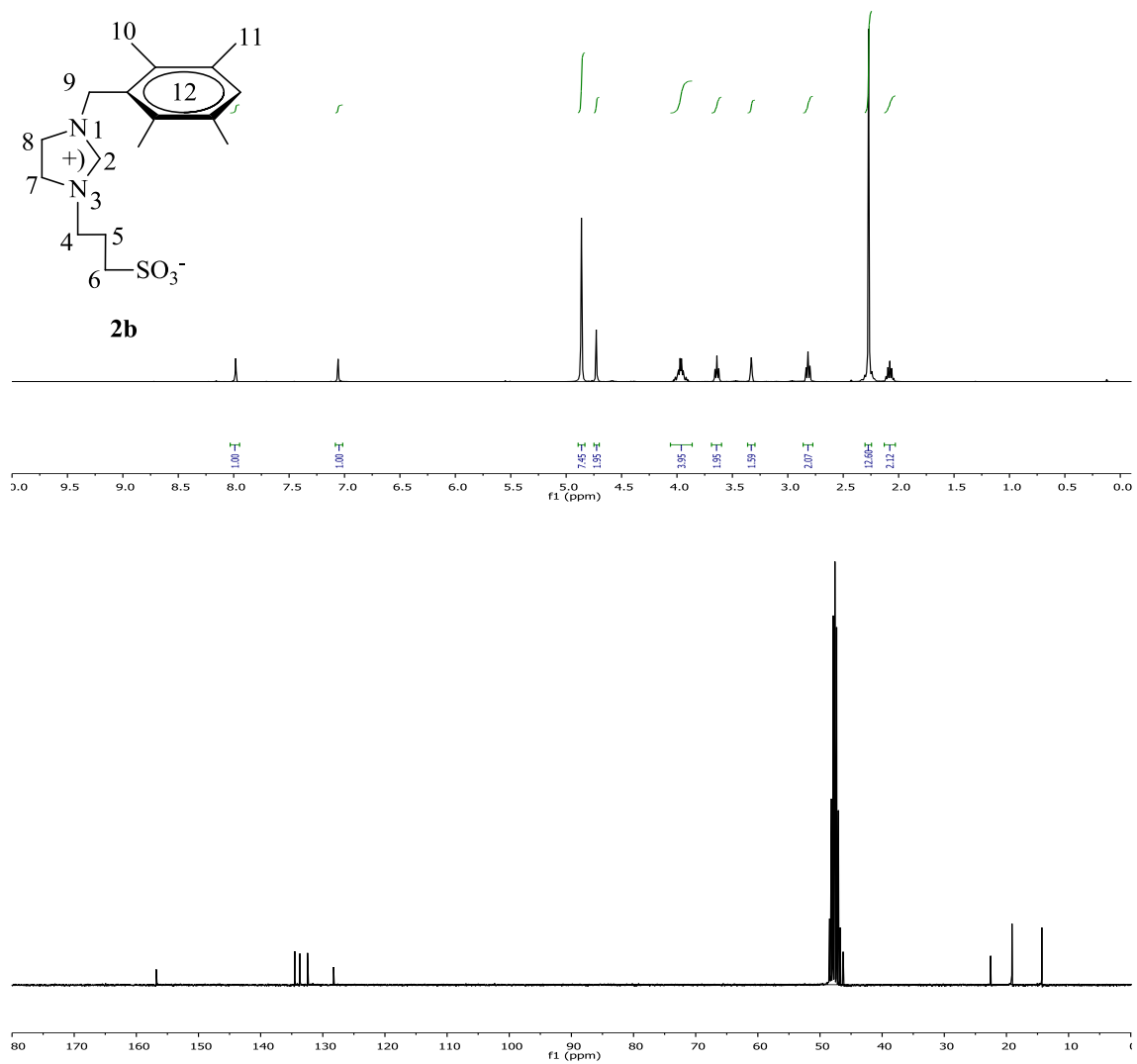
Şekil 3.3 2a Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.3 2a Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	8.41 (s, 1H)	138.7	-
4	3.71 (t, 2H)	47.8	6.9
5	2.14 (p, 2H)	22.5	6.9
6	2.88 (t, 2H)	46.7	7.0
7,8	3.86 ve 4.01 (m, 4H)	51.4	-
9	4.58 (s, 2H)	48.4	-
10	2.34 (s, 6H)	19.83	-
11	7.03-7.05 (m, 3H)	125.9, 130.0, 132.8	-

2a Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 8.41$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -3,5 hidrojenleri $\delta = 4.58$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -3,5 hidrojenleri ise $\delta = 2.34$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.71$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.14$ ppm'de pentet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.88$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz) olarak gözlenmektedir. İmidazol grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3.86$ - 4.01 ppm'de multipler olarak, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -3,5 grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.03$ - 7.05 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

2a Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 138.7$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -3,5 karbonu $\delta = 48.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -3,5 karbonu ise $\delta = 19.83$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 22.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.7$ ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları ise $\delta = 51.4$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -3,5 grubuna ait karbonlar $\delta = 125.9, 130.0, 132.8$ ppm'de sinyal vermektedir.



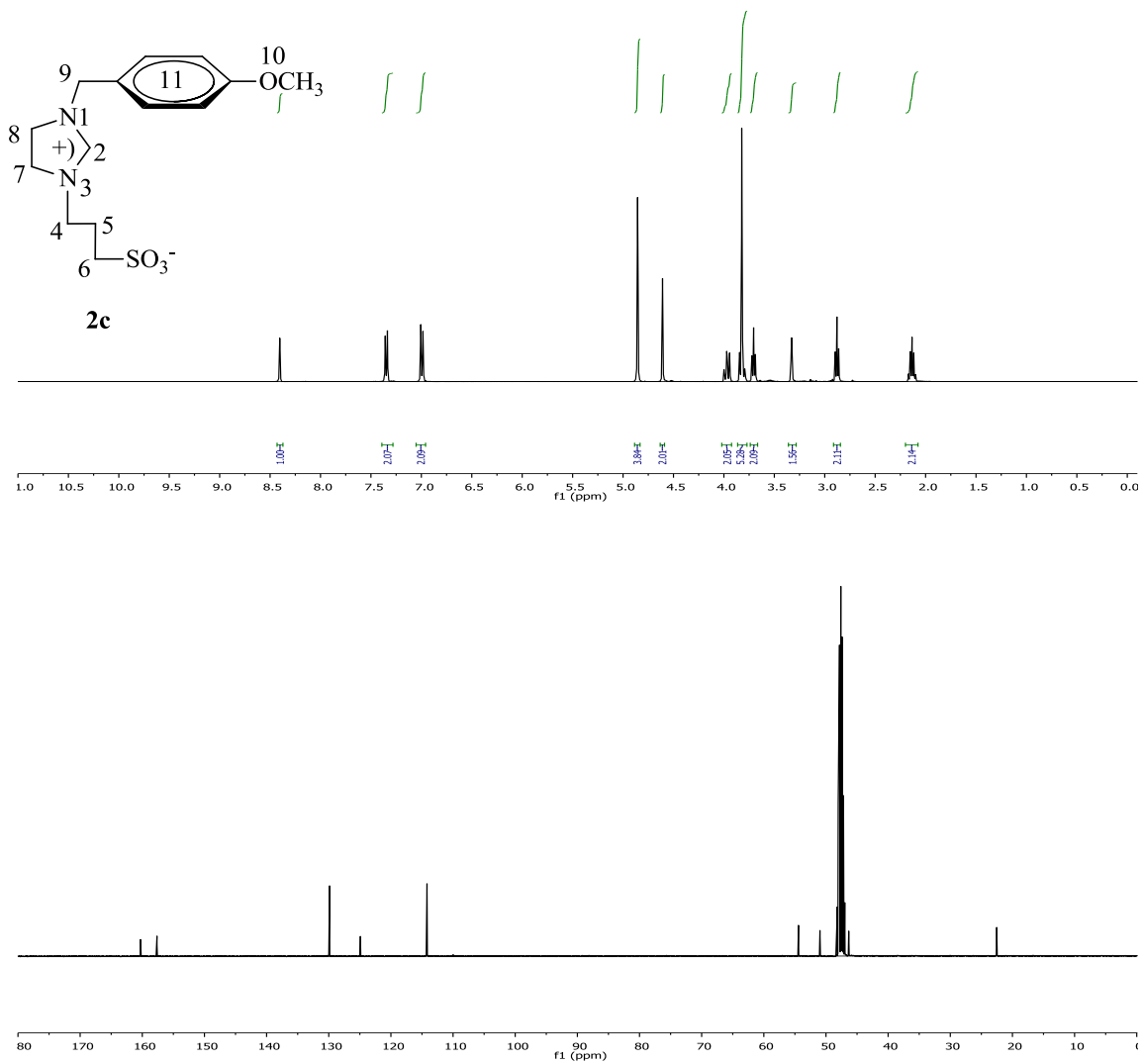
Şekil 3.4 2b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.4 2b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	7.98 (s, 1H)	156.7	-
4	3.64 (t, 2H)	47.3	6.9
5	2.08 (p, 2H)	22.5	6.9
6	2.82 (t, 2H)	46.2	6.9
7,8	3.89-4.05 (m, 4H)	48.5	-
9	4.73 (s, 2H)	48.4	-
10,11	2.27 (s, 12H)	14.3, 19.11	-
12	7.06 (s, 1H)	128.2, 132.4, 133.6, 134.5	-

2b Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 7.98$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojenleri $\delta = 4.73$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojenleri ise $\delta = 2.27$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.64$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.08$ ppm'de pentet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.82$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz) olarak gözlenmektedir. İmidazol grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenler $\delta = 3.89\text{-}4.05$ ppm'de multipler olarak, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.06$ ppm'de dublet singlet olarak gözlenmektedir.

2b Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 156.7$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ karbonu $\delta = 48.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ karbonu ise $\delta = 14.3, 19.11$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 22.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.2$ ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları ise $\delta = 48.5$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait karbonlar $\delta = 128.2, 132.4, 133.6, 134.5$ ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.5 2c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.5 2c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

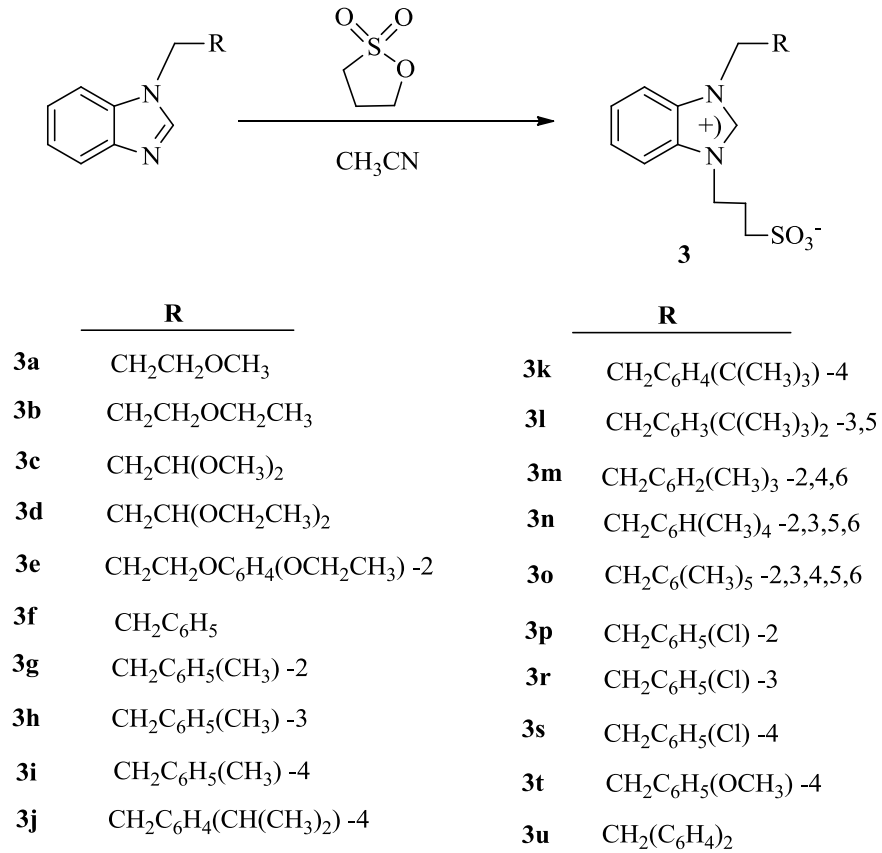
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	8.40 (s, 1H)	157.6	-
4	3.71 (t, 2H)	47.5	6.9
5	2.13 (p, 2H)	22.5	7.0
6	2.88 (t, 2H)	47.3	7.0
7,8	3.87 ve 3.92 (t, 4H)	50.9	7.2
9	4.61 (s, 2H)	47.6	-
10	3.82 (s, 3H)	54.4	
11	6.99 ve 7.35 (d, 4H)	114.19, 124.91, 129.86, 145.6, 159.7	8.7, 8.6

2c Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 8.40$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 4-Metoksibenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.61$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 hidrojenleri ise $\delta = 3.82$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.71$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.13$ ppm'de pentet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.88$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz) olarak gözlenmektedir. İmidazol grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenler $\delta = 3.87$ ve 3.92 ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz) olarak, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 6.99$ ve 7.35 ppm'de dublet ($J = 8.7$ ve 8.6 Hz) olarak gözlenmektedir.

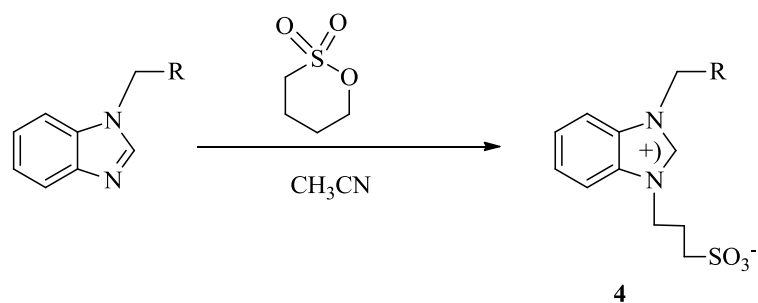
2c Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 157.6$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Metoksibenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 47.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonu ise $\delta = 54.4$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 22.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.3$ ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları ise $\delta = 50.9$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 grubuna ait karbonlar $\delta = 114.19, 124.91, 129.86, 145.6, 159.7$ ppm'de sinyal vermektedir.

3.1.2 Benzimidazolyum tuzlarının sentezi

N-Alkil benzimidazol sentezi için benzimidazol sodyum hidrürün tetrahidrofuran içerisindeki süspansiyonuyla etkileştirildikten sonra alkil halojenür eklenerek *N*-alkil benzimidazole dönüştürüldü. Oluşan ürüne 3-propansülton veya 4-bütansülton ilave edilerek benzimidazolyum tuzları sentezlendi (**3a-u ve 4a-o**). Sentezlenen tüm tuzlar beyaz renkli katı olarak elde edildi. Tuzların su, DMSO ve metanol gibi çözücülerde çok iyi çözündüğü ve ayrıca havaya karşı kararlı olduğu gözlemlendi. Sentezlenen benzimidazolyum tuzları Şema 3.4 ve Şema 3.5’de verilmiştir.



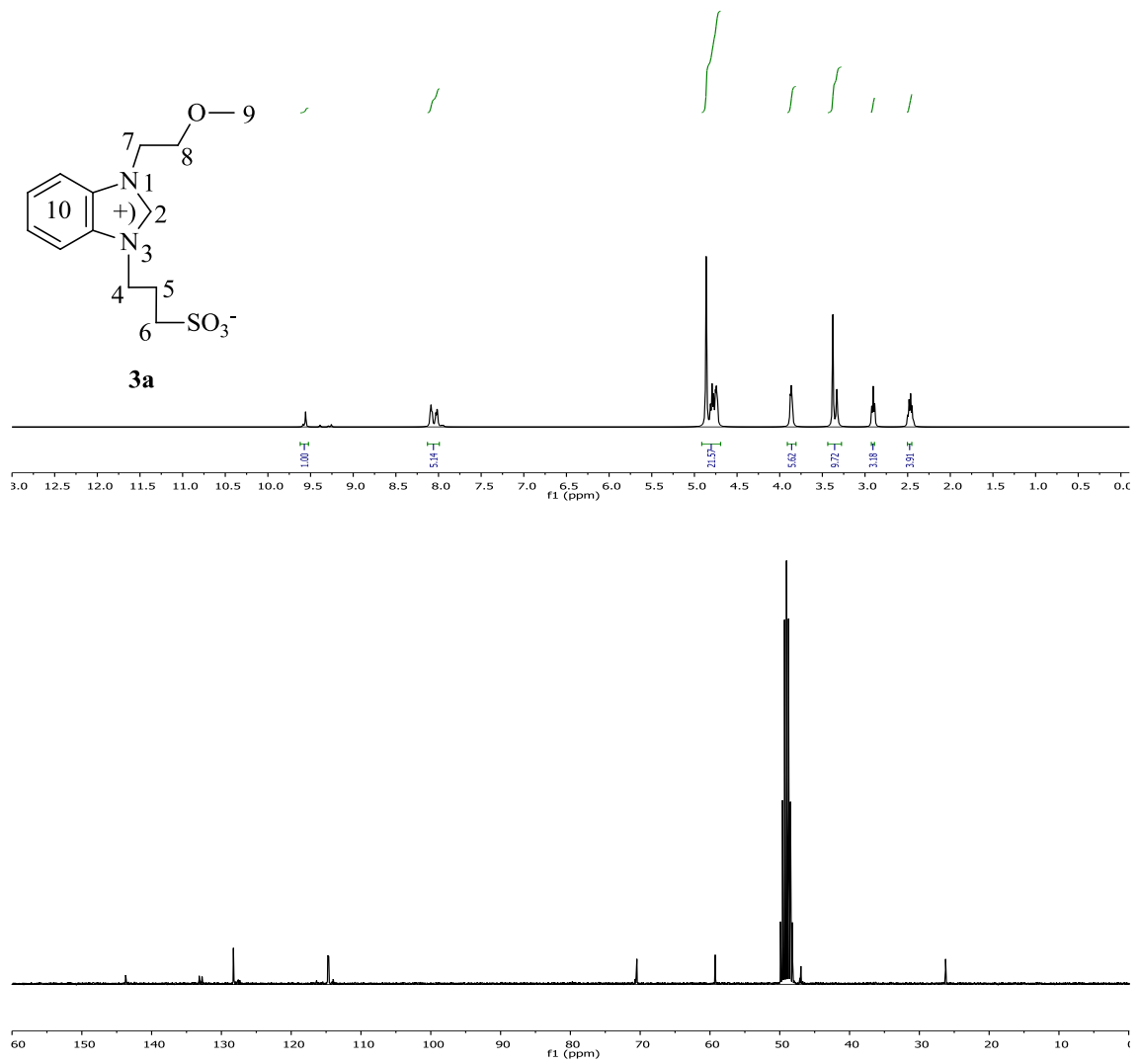
Şema 3.4 Propil-3-sülfonat grubu içeren benzimidazolyum tuzları.



	R		R
4a	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	4i	CH ₂ C ₆ H ₃ (CH ₃) -3,5
4b	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	4j	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6
4c	CH ₂ CH(OCH ₃) ₂	4k	CH ₂ C ₆ H ₃ (C(CH ₃) ₃) ₂ -3,5
4d	CH ₂ CH(OCH ₂ CH ₃) ₂	4l	CH ₂ C ₆ H ₅ (Cl) -3
4e	CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₃) -2	4m	CH ₂ C ₆ H ₅ (Cl) -4
4f	CH ₂ C ₆ H ₅	4n	CH ₂ C ₆ H ₄ (Cl) ₂ -2,6
4g	CH ₂ C ₆ H ₅ (CH ₃) -3	4o	CH ₂ C ₆ H ₅ (OCH ₃) -4
4h	CH ₂ C ₆ H ₅ (CH ₃) -4		

Şema 3.5 Bütil-4-sülfonat grubu içeren benzimidazolyum tuzları.

Sentezlenen benzimidazolyum tuzlarına ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları şekil 3.6-3.17 ve 3.19-3.41’de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri çizelge 3.6-3.40’de sunulmuştur. Ayrıca **3l** kompleksinin yapısı X-ışını tekniği kullanılarak da aydınlatılmıştır (Şekil 3.18).



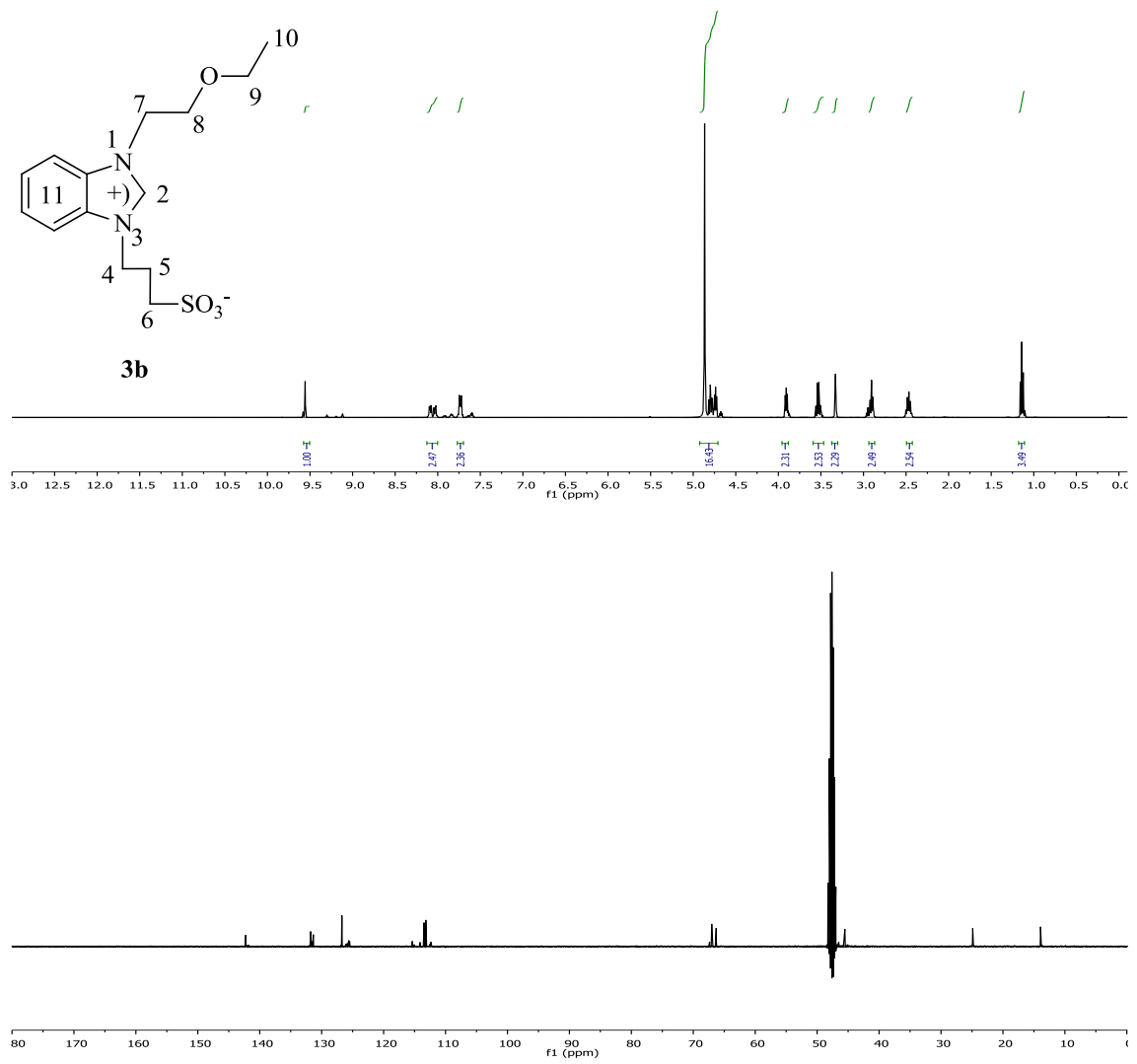
Şekil 3.6 3a Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.6 3a Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.56 (s, 1H)	143.7	-
4	4.74 (t, 2H)	48.5	6.7
5	2.47 (p, 2H)	26.4	6.7
6	2.90 (t, 2H)	46.9	6.7
7	4.79 (t, 2H)	59.2	7.2
8	3.85 (t, 2H)	48.4	7.2
9	3.38 (s, 3H)	70.4	-
10	8.05 (dd, 4H)	114.6, 128.2, 132.7, 133.1	7.5

3a Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.56$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. Metoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.38$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.85$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ hidrojenleri ise $\delta = 4.79$ ppm'de ($J = 7.2$ Hz) triplet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.74$ ppm'de triplet ($J = 6.7$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.45$ ppm'de pentet ($J = 6.7$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.90$ ppm'de triplet ($J = 6.7$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 8.05$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 7.5$ Hz) olarak gözlenmektedir.

3a Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 143.7$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Metoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 70.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 48.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 59.2$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 48.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 26.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.9$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 114.6, 128.2, 132.7, 133.1$ ppm'de sinyal vermektedir.



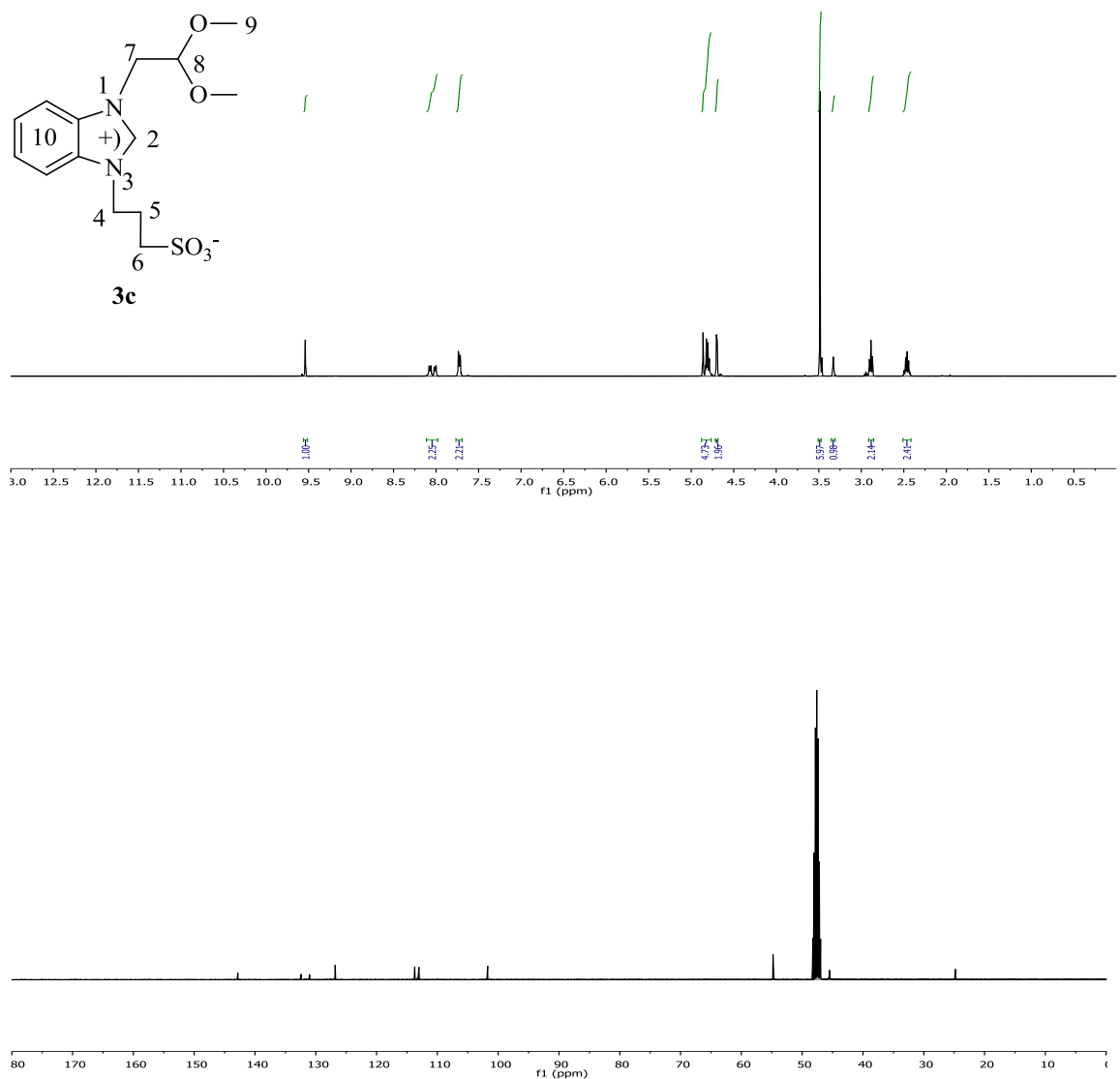
Şekil 3.7 3b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.7 3b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.56 (s, 1H)	142.2	-
4	4.71 (t, 2H)	47.1	7.1
5	2.45 (p, 2H)	24.8	7.1
6	2.89 (t, 2H)	45.5	7.0
7	4.78 (t, 2H)	66.3	7.2
8	3.99 (t, 1H)	47.4	7.0
9	3.55 (q, 2H)	46.9	7.1
10	1.12 (t, 3H)	13.9	7.0
11	7.69-7.77 ve 7.97-8.14 (m, 4H)	113.1, 113.4, 126.7, 126.8, 131.3, 131.7	-

3b Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.54$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.12$ ppm'de ($J = 7.0$ Hz) triplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.55$ ppm'de kuartet ($J = 7.1$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.99$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri ise $\delta = 4.78$ ppm'de ($J = 7.2$ Hz) triplet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.71$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.45$ ppm'de pentet ($J = 7.1$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.89$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.69$ - 7.77 ve 7.97 - 8.14 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

3b Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 142.2$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 13.93$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 46.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 66.3$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 24.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.5$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 113.1, 113.4, 126.7, 126.8, 131.3, 131.7$ ppm'de sinyal vermektedir.



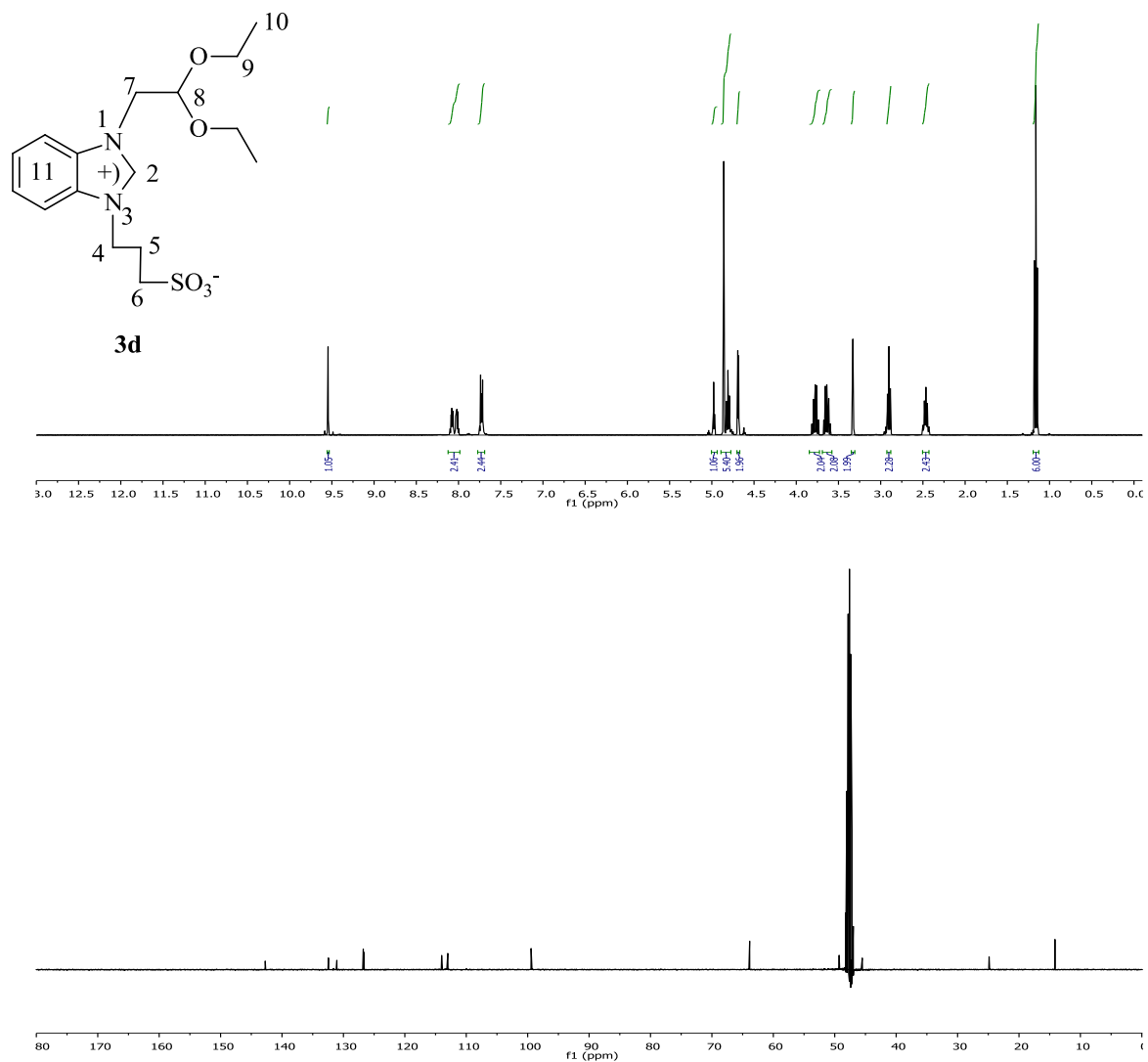
Şekil 3.8 3c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.8 3c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.54 (s, 1H)	142.8	-
4	4.81(t, 2H)	47.0	7.2
5	2.46 (p, 2H)	24.7	7.0
6	2.89 (t ,2H)	45.5	6.9
7	4.70(d, 2H)	48.8	4.0
8	4.84 (t, 1H)	101.7	6.9
9	3.49 (s, 6H)	54.7	-
10	7.70-7.76 ve 7.98-8.09 (m, 4H)	113.0, 113.7, 126.7, 126.8, 131.0, 132.4	-

3c Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.54$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.49$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.84$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.70$ dublet ($J = 4.0$ Hz) olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.81$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.46$ ppm'de pentet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.89$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.70$ - 7.76 ve 7.98 - 8.09 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.

3c Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 142.8$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 54.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 101.7$ ppm'de, ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ benzilik karbon ise $\delta = 48.8$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 24.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.5$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 113.0$, 113.7 , 126.7 , 126.8 , 131.0 , 132.4 ppm'de sinyal vermektedir.



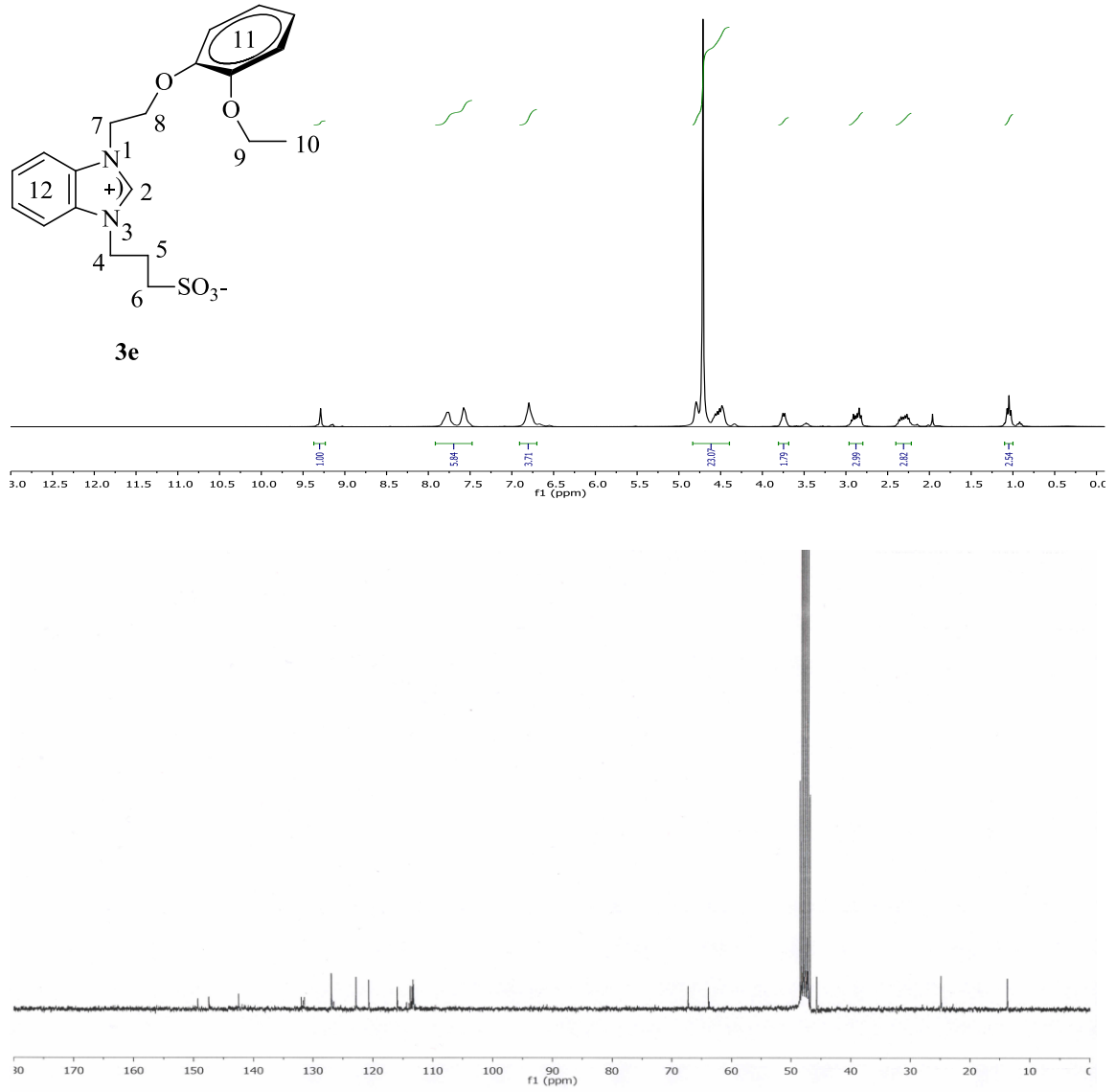
Şekil 3.9 3d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.9 3d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.55 (s, 1H)	142.73	-
4	4.81(t, 2H)	49.2	7.2
5	2.46 (p, 2H)	24.8	7.0
6	2.90 (t ,2H)	45.5	6.9
7	4.69 (d, 2H)	47.1	7.2
8	4.98 (t, 2H)	99.4	4.0
9	3.64 ve 3.78 (qq, 4H)	63.8	7.0
10	1.16 (t, 6H)	14.1	7.0
11	7.70-7.76 ve 7.99-8.11 (m, 4H)	113.0, 114.0, 126.6, 126.7, 131.0, 132.4	-

3d Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.55$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.16$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.64$ ve 3.78 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.98$ ppm'de triplet ($J = 4.0$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.69$ ppm'de dublet ($J = 7.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.81$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.46$ ppm'de pentet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.90$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.70$ - 7.76 ve 7.99 - 8.11 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

3d Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 142.7$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 14.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 63.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 99.4$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 47.1$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 49.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 24.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.5$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 113.0$, 114.0 , 126.6 , 126.7 , 131.0 , 132.4 ppm'de sinyal vermektedir.



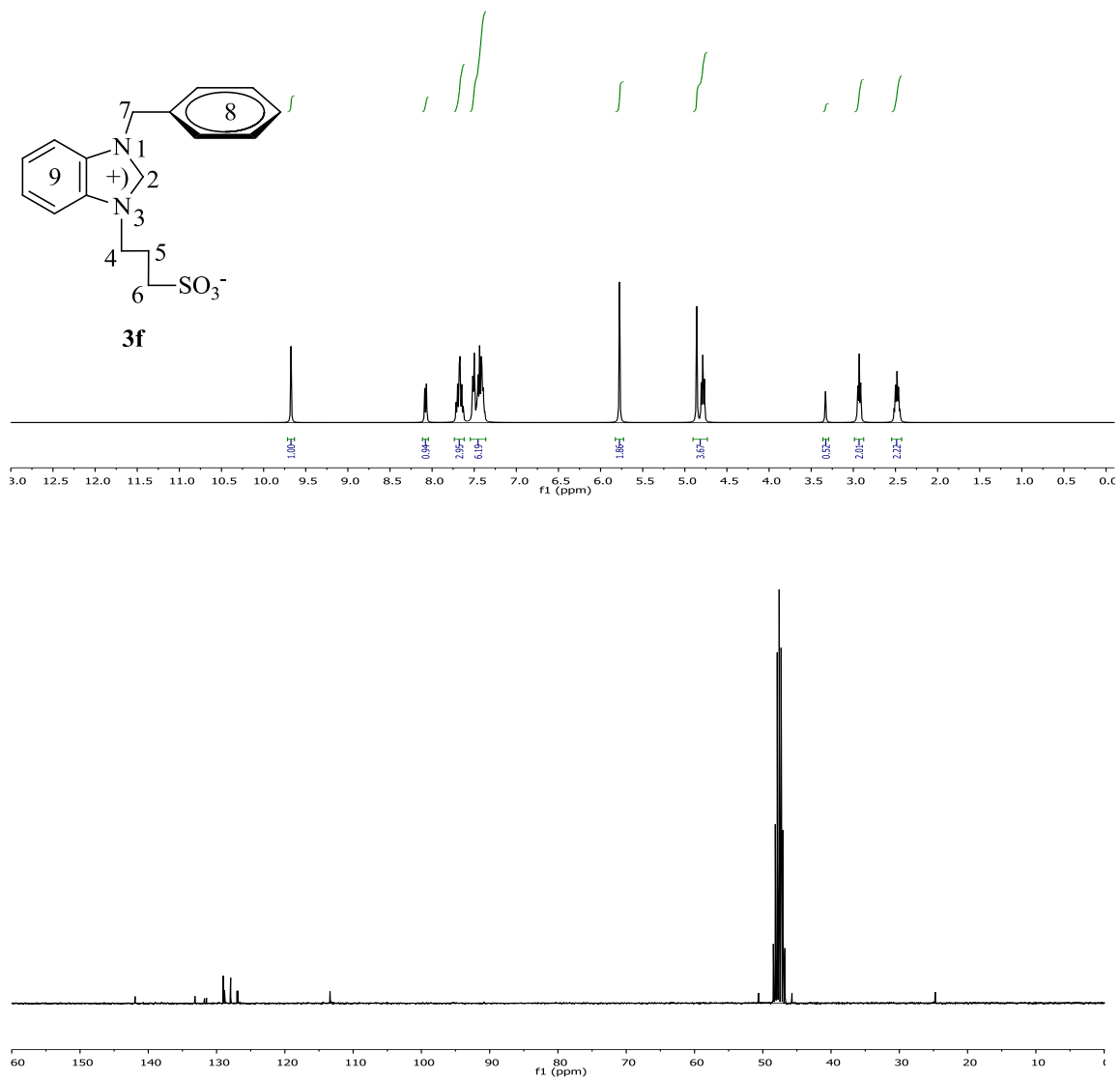
Şekil 3.10 3e Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.10 3e Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.29 (s, 1H)	142.3	-
4	4.48-4.53 (m, 2H)	47.1	-
5	2.17-2.40 (m, 2H)	24.8	-
6	2.88 (t, 2H)	45.6	7.4
7	4.58 (t, 2H)	67.3	7.6
8	4.48-4.53 (m, 2H)	63.8	-
9	3.74 (q, 2H)	67.2	6.8
10	1.06 (t, 3H)	13.7	6.9
11,12	6.68-6.80 ve 7.56-7.84 (m, 8H)	113.1, 113.2, 113.4, 113.7, 115.8, 120.6, 122.7, 126.8, 131.9, 142.3, 148.6, 149.2	-

3e Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.29$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-(2-Etoksi)fenoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 1.06$ ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 3.74$ ppm'de kuartet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 4.48\text{-}4.53$ ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 4.58$ ppm'de triplet ($J = 7.6$ Hz) olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.48\text{-}4.53$ ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.17\text{-}2.40$ ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.88$ ppm'de triplet ($J = 7.4$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait hidrojenleri $\delta = 6.68\text{-}6.80$ ppm'de ve $\delta = 7.56\text{-}7.84$ ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.

3e Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 142.3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-Etoksi)fenoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 karbonu $\delta = 13.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 karbonu $\delta = 67.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 karbonu $\delta = 63.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 karbonu $\delta = 67.3$ ppm'de, sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.1$ ppm'de $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 24.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.6$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait karbonlar ise $\delta = 113.1, 113.2, 113.4, 113.7, 115.8, 120.6, 122.7, 126.8, 131.9, 142.3, 148.6, 149.2$ ppm'de sinyal vermektedir.



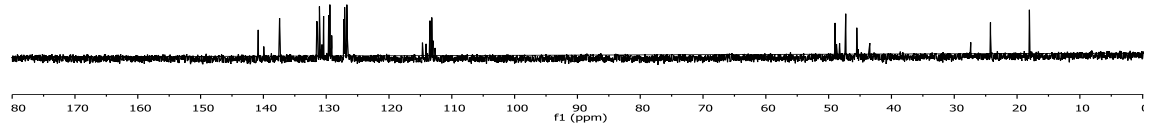
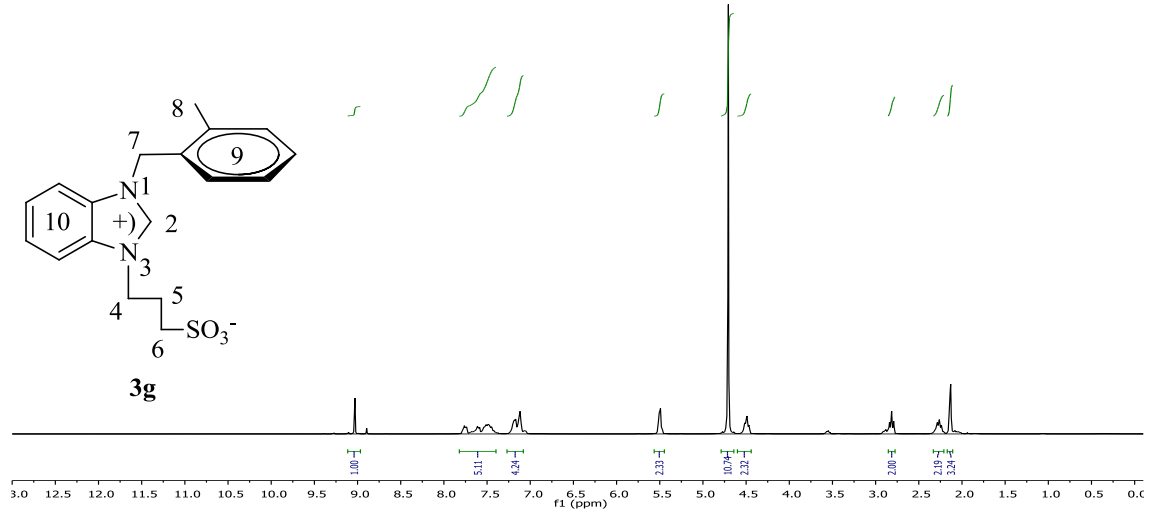
Şekil 3.11 3f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.11 3f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.67 (s, 1H)	141.9	-
4	4.79 (t, 2H)	47.2	7.3
5	2.48 (p, 2H)	24.7	7.3
6	2.93 (t, 2H)	45.7	7.1
7	5.78 (s, 2H)	50.6	-
8,9	7.35-7.53 (m, 2H), 7.63-7.72 (m, 6H), 8.08 (d, 1H),	113.3, 113.4, 126.8, 127.0, 127.9, 128.8, 129.3, 131.4,131.7, 133.1	7.9

3f Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.67$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. Benzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ hidrojenleri $\delta = 5.78$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.79$ ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.48$ ppm'de pentet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.93$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait aromatik hidrojenler ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.35\text{-}7.53$ ppm'de ve $\delta = 7.63\text{-}7.72$ ppm'de multiplet, $\delta = 8.08$ ppm'de dublet ($J = 7.9$ Hz) olarak gözlenmektedir.

3f Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 141.9$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ karbonu $\delta = 50.6$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 24.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.7$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ karbonları ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları ise $\delta = 113.3, 113.4, 126.8, 127.0, 127.9, 128.8, 129.3, 131.4, 131.7, 133.1$ ppm'de sinyal vermektedir.



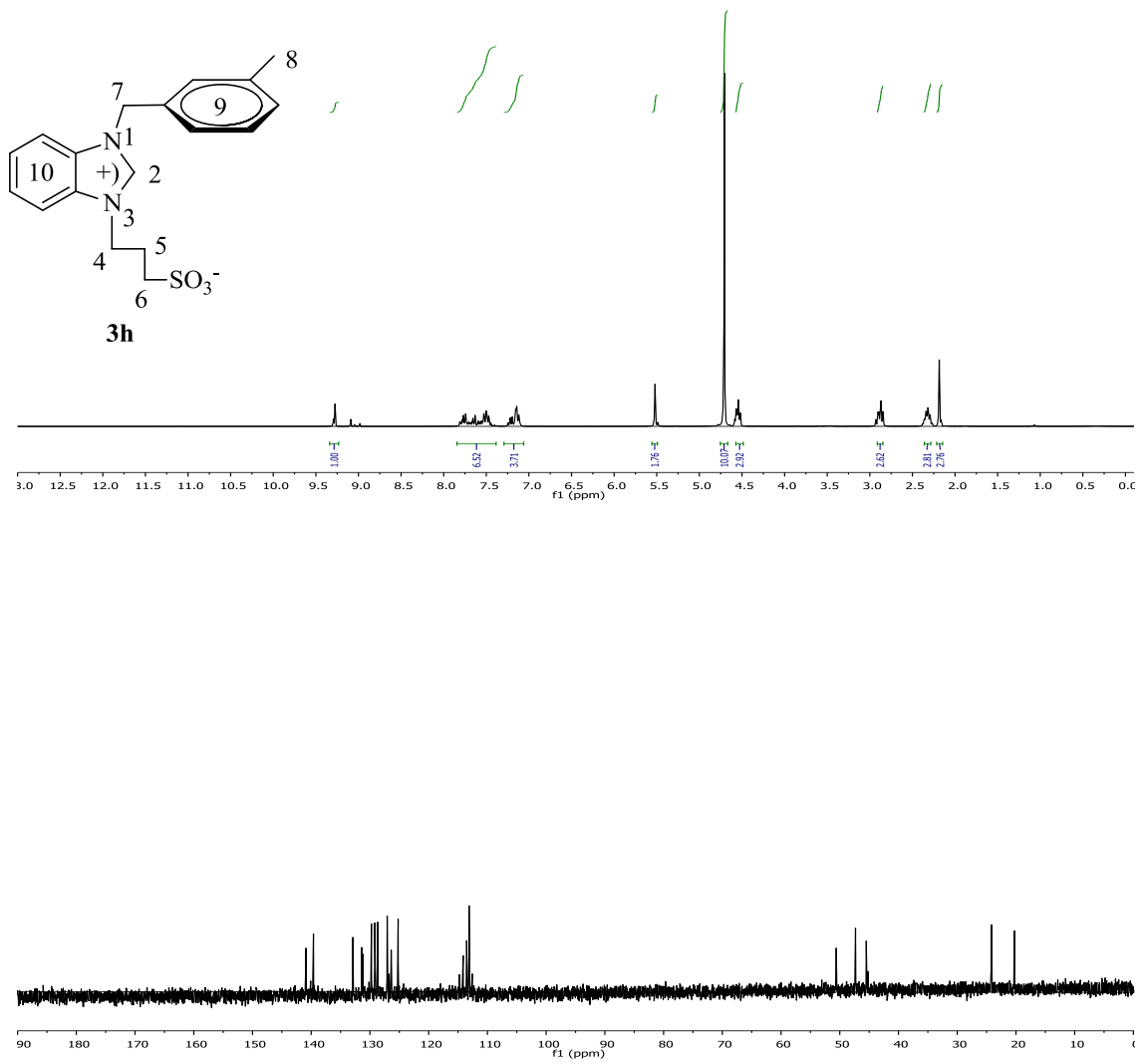
Şekil 3.12 3g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.12 3g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.03 (s, 1H)	140.8	-
4	4.49 (t, 2H)	48.2	7.2
5	2.20-2.33 (m, 2H)	24.2	-
6	2.81 (t, 2H)	47.2	7.2
7	5.49 (s, 2H)	48.9	-
8	2.13 (s, 3H)	18.0	-
9,10	7.07-7.23 (m, 4H), 7.41-7.83 (m, 4H)	113.0, 113.4, 126.7, 127.0, 129.1, 129.4, 130.4, 131.0, 131.4, 137.4	- -

3g Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.03$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Metilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-2$ hidrojenleri $\delta = 2.13$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-2$ hidrojenleri $\delta = 5.49$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.49$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.20-2.33$ ppm'de multipler, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.81$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-2$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.07-7.23$ ve $7.41-7.83$ multipler olarak gözlenmektedir.

3g Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 140.8$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Metilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-2$ karbonu $\delta = 18.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-2$ karbonu $\delta = 48.9$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 48.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 24.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.2$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-2$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta = 113.0, 113.4, 126.7, 127.0, 129.1, 129.4, 130.4, 131.0, 131.4, 131.6, 137.4$ ppm'de sinyal vermektedir.



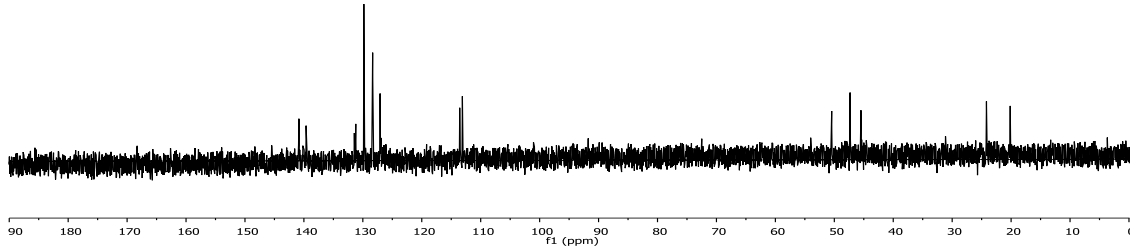
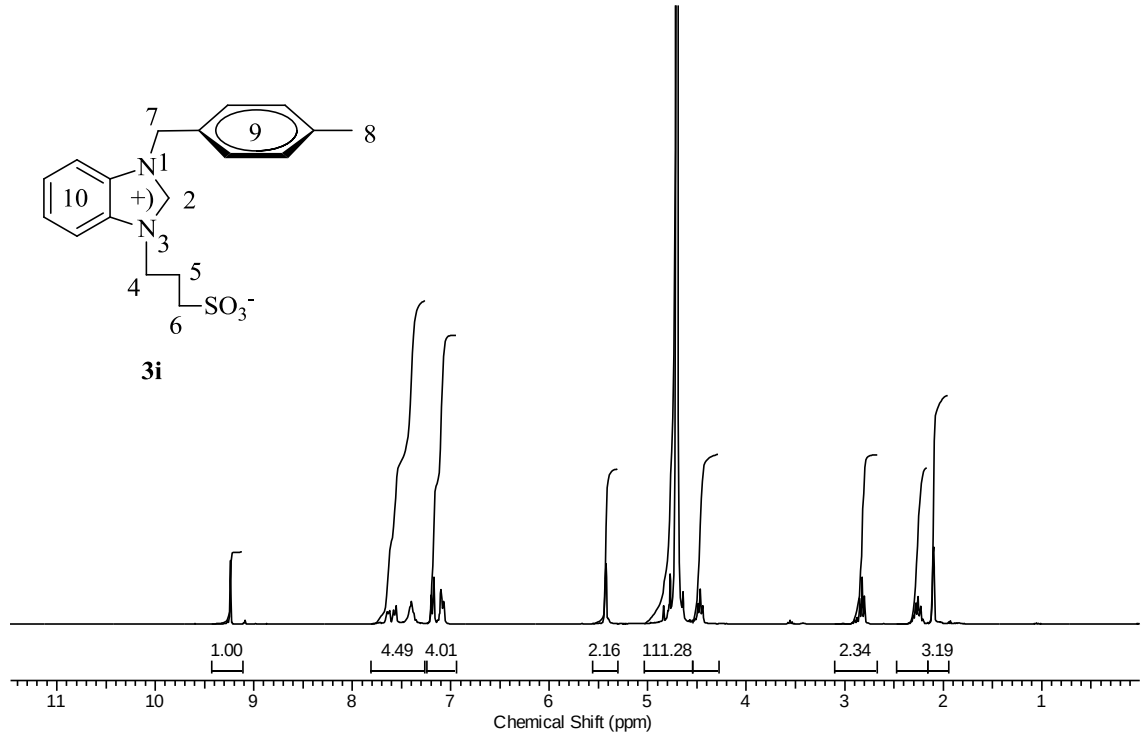
Şekil 3.13 3h Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.13 3h Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.64 (s, 1H)	140.8	-
4	4.77 (t, 2H)	47.7	7.2
5	2.44-2.53 (m, 2H)	24.1	-
6	2.94 (t, 2H)	45.8	7.1
7	5.72 (s, 2H)	50.6	-
8	2.35 (s, 2H)	20.5	-
9,10	7.26-7.36, 7.61-7.73 ve 7.81-7.90 (m, 8H)	113.1, 114.1, 125.2, 126.3, 127.0, 128.6, 129.7, 131.1, 132.9, 139.6	-

3h Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.64$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 3-Metilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 hidrojenleri $\delta = 2.35$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 hidrojenleri $\delta = 5.72$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.77$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.44$ - 2.53 ppm'de multipler, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.94$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.26$ - 7.36 , 7.61 - 7.73 ve 7.81 - 7.90 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

3h Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 140.8$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 karbonu $\delta = 20.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 karbonu $\delta = 50.6$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 24.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.8$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları ise $\delta = 113.1$, 114.1 , 125.2 , 126.3 , 127.0 , 128.6 , 129.7 , 131.1 , 132.9 , 139.6 ppm'de sinyal vermektedir.



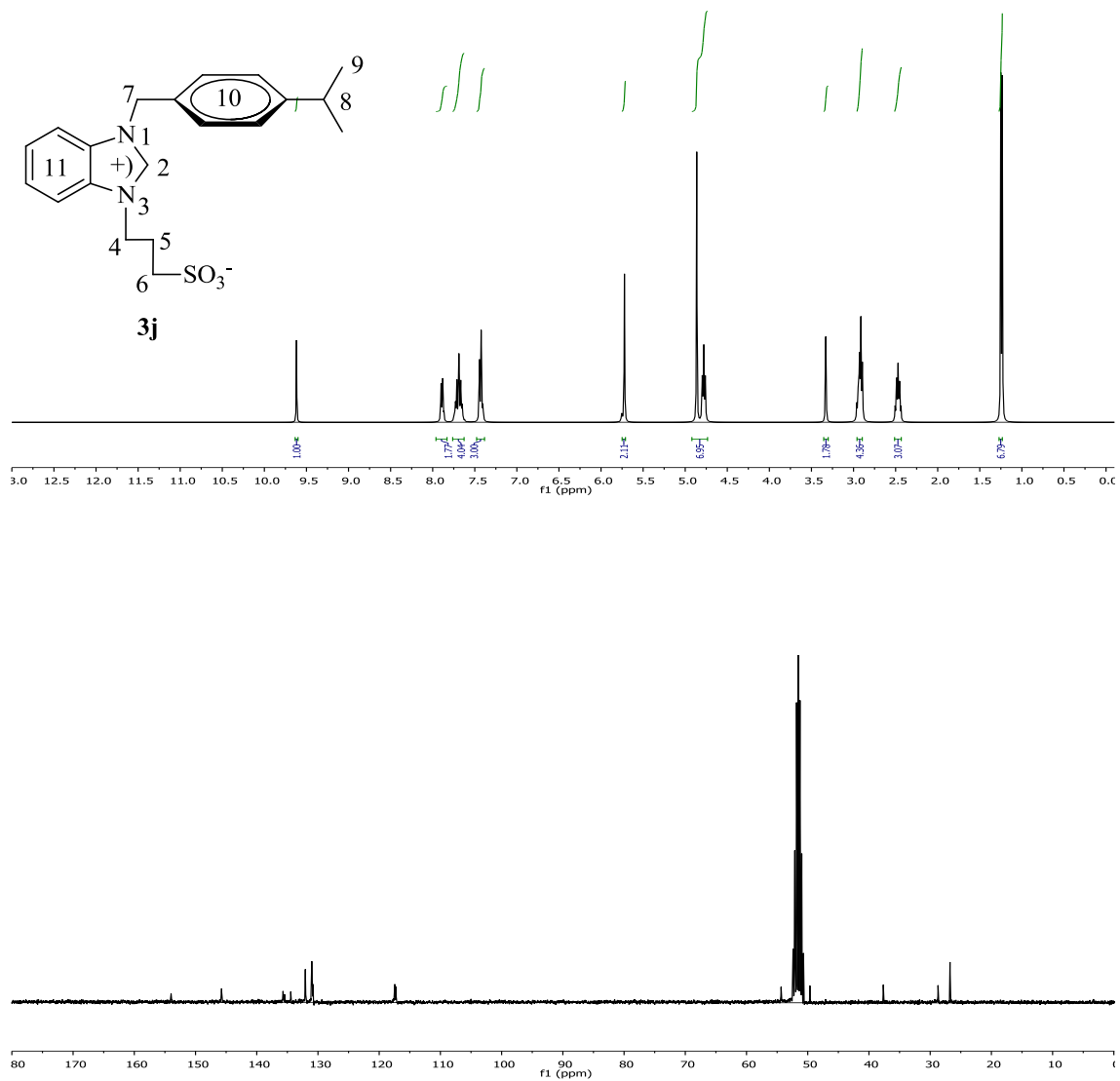
Şekil 3.14 3i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.14 3i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.24 (s, 1H)	140.8	-
4	4.47 (t, 2H)	47.3	7.2
5	2.19-2.32 (m, 2H)	24.1	-
6	2.82 (t, 2H)	45.4	7.3
7	5.42 (s, 2H)	50.4	-
8	2.10 (s, 2H)	20.1	-
9	7.04-7.22 (m, 4H),	113.1, 113.2, 113.5, 126.9	-
10	7.32-7.45 (m, 2H), 7.60 (dd, 2H)	127.0, 127.1, 128.3, 129.8, 131.2, 139.6	7.2

3i Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.24$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 2.10$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 5.42$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.47$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.19$ - 2.42 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.82$ ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.04$ - 7.22 ppm'de multiplet, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.32$ - 7.45 multiplet, $\delta = 7.60$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 7.2$ Hz) olarak gözlenmektedir.

3i Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 140.8$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 20.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 50.4$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 24.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.4$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 113.1, 113.2, 113.5, 126.9$, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları ise $\delta = 127.0, 127.1, 128.3, 129.8, 131.2, 139.6$ ppm'de sinyal vermektedir.



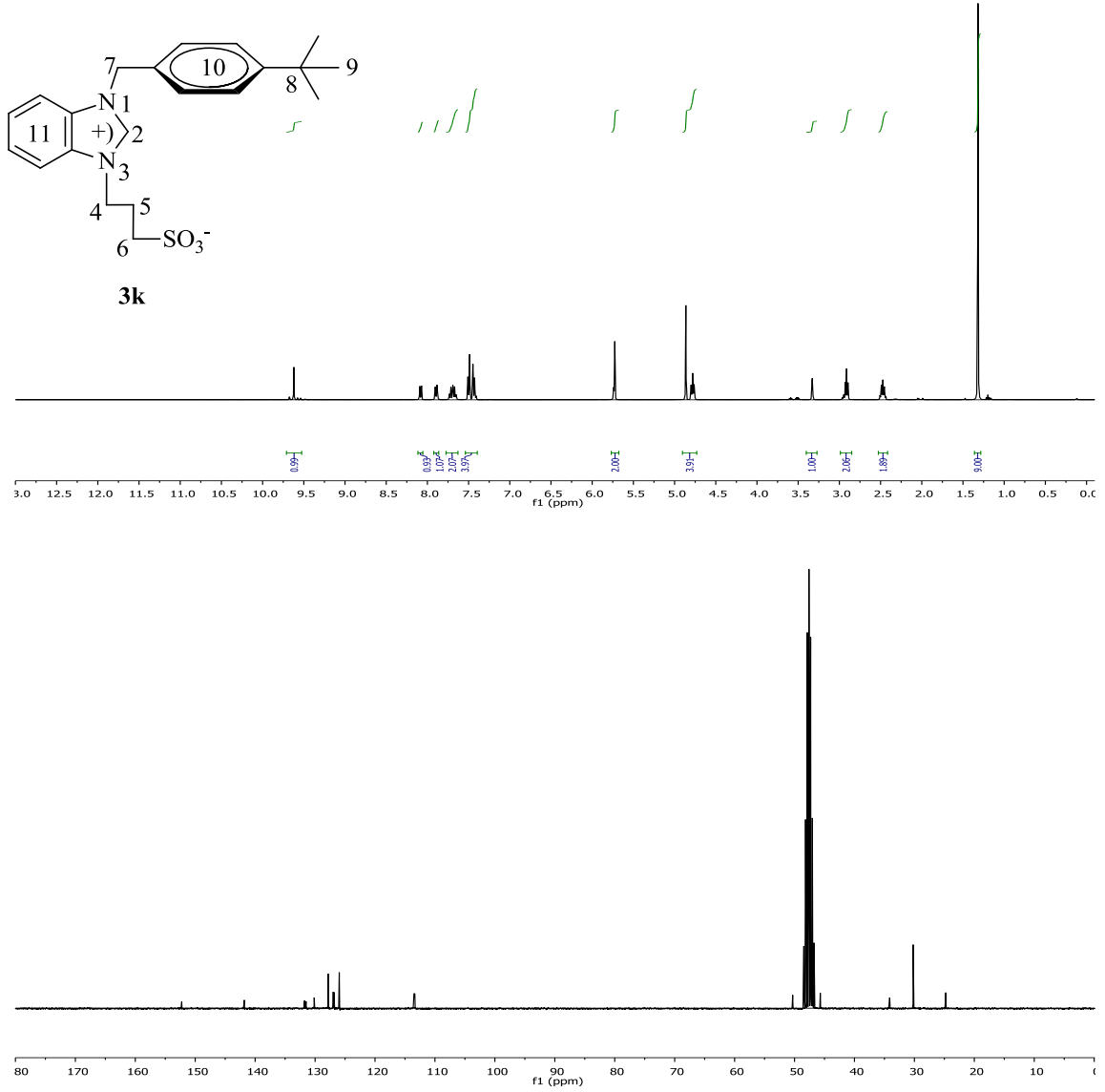
Şekil 3.15 3j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.15 3j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.62 (s, 1H)	145.7	-
4	4.78 (t, 2H)	50.6	7.2
5	2.47 (p, 2H)	28.7	7.2
6	2.91 (t, 2H)	47.1	6.9
7	5.72 (s, 2H)	54.2	-
8	2.87-2.97 (m, 1H)	37.6	-
9	1.24 (d, 6H)	26.7	-
10,11	7.43 ve 7.89 (d, 4H), 7.63-7.75 (m, 4H)	117.3, 117.4, 130.8, 131.0, 132.0, 134.4, 135.4, 135.7	7.8, 7.9

3j Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.62$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 4-İzopropilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 hidrojenleri $\delta = 5.72$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 hidrojenleri $\delta = 2.87$ - 2.97 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 hidrojenleri ise $\delta = 1.24$ ppm'de dublet ($J = 6.9$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.78$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.47$ ppm'de pentet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.91$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ gruplarına ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.43$ ve 7.89 ppm'de dublet ($J = 7.8, 7.9$ Hz), $\delta = 7.63$ - 7.75 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.

3j Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 155.7$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-İzopropilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 karbonu $\delta = 54.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 karbonu $\delta = 37.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 karbonları ise $\delta = 26.7$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 50.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 28.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.1$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ gruplarına ait karbonlar $\delta = 117.3, 117.4, 130.8, 131.0, 132.0, 134.4, 135.4, 135.7, 145.7$ ppm'de sinyal vermektedir.



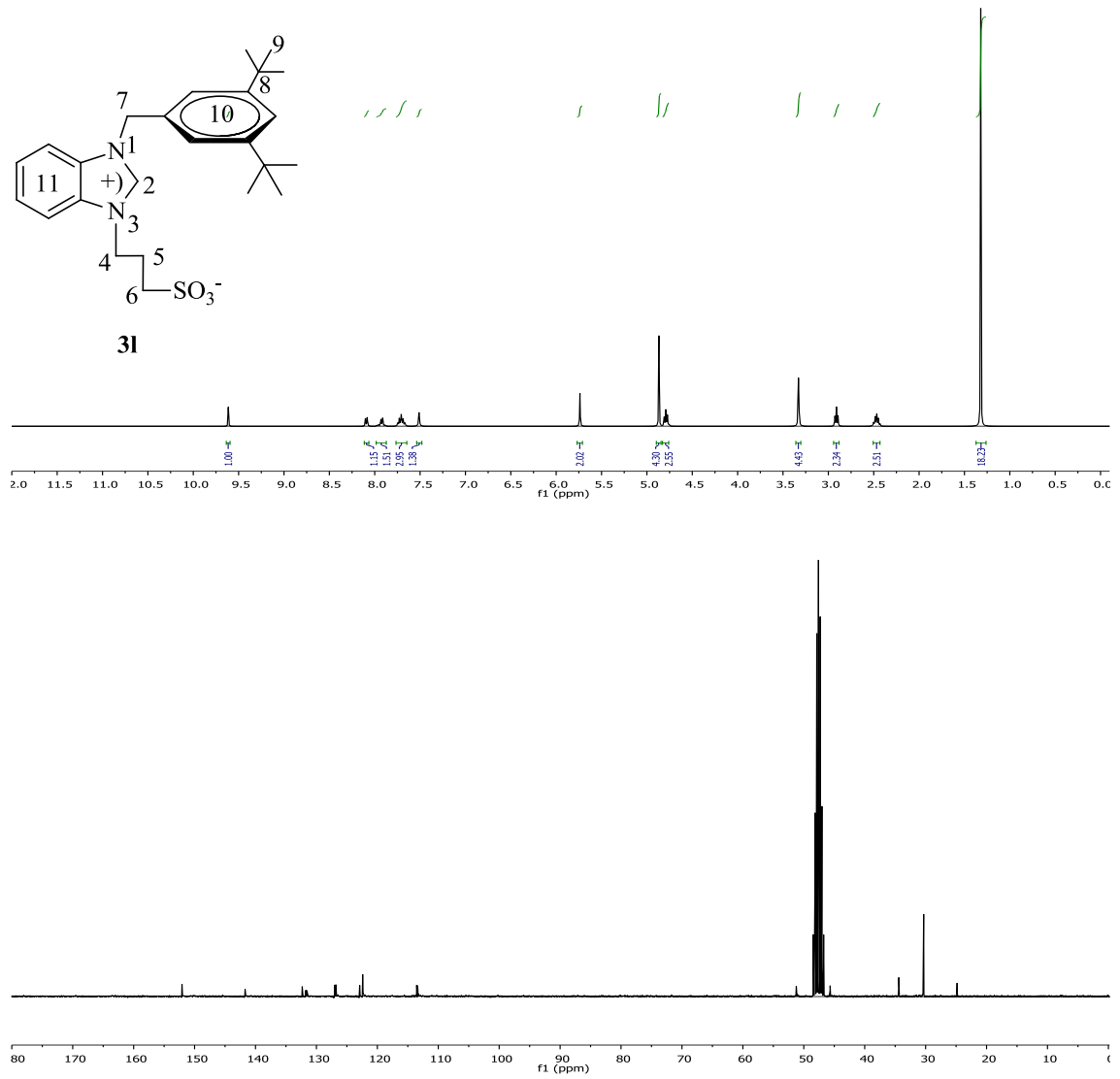
Şekil 3.16 3k Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.16 3k Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.62 (s, 1H)	152.2	-
4	4.78 (t, 2H)	47.7	7.3
5	2.47 (p, 2H)	24.7	7.0
6	2.91 (t, 2H)	45.7	6.8
7	5.73 (s, 2H)	50.2	-
8	-	34.8	-
9	1.32 (s, 9H)	30.2	-
10,11	7.43-7.52 (m, 4H), 7.63-7.76 (m, 2H), 7.89 ve 8.08 (d, 2H)	113.3, 113.5, 125.9, 126.8, 126.9, 127.8, 130.1, 131.5, 131.7	8.0

3k Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.62$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 4-*ter*-Bütilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 5.73$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 hidrojenleri ise $\delta = 1.32$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.78$ ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.47$ ppm'de pentet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.91$ ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ gruplarına ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.43$ - 7.52 ve 7.63 - 7.76 ppm'de multipler, $\delta = 8.08$ ppm'de dublet ($J = 8.0$ Hz) olarak gözlenmektedir.

3k Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 152.2$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-*ter*-Bütilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 karbonu $\delta = 34.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 karbonu $\delta = 50.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 karbonu $\delta = 30.2$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 24.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.7$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ gruplarına ait karbonlar $\delta = 113.3, 113.5, 125.9, 126.8, 126.9, 127.8, 130.1, 131.5, 131.7$ ppm'de sinyal vermektedir.



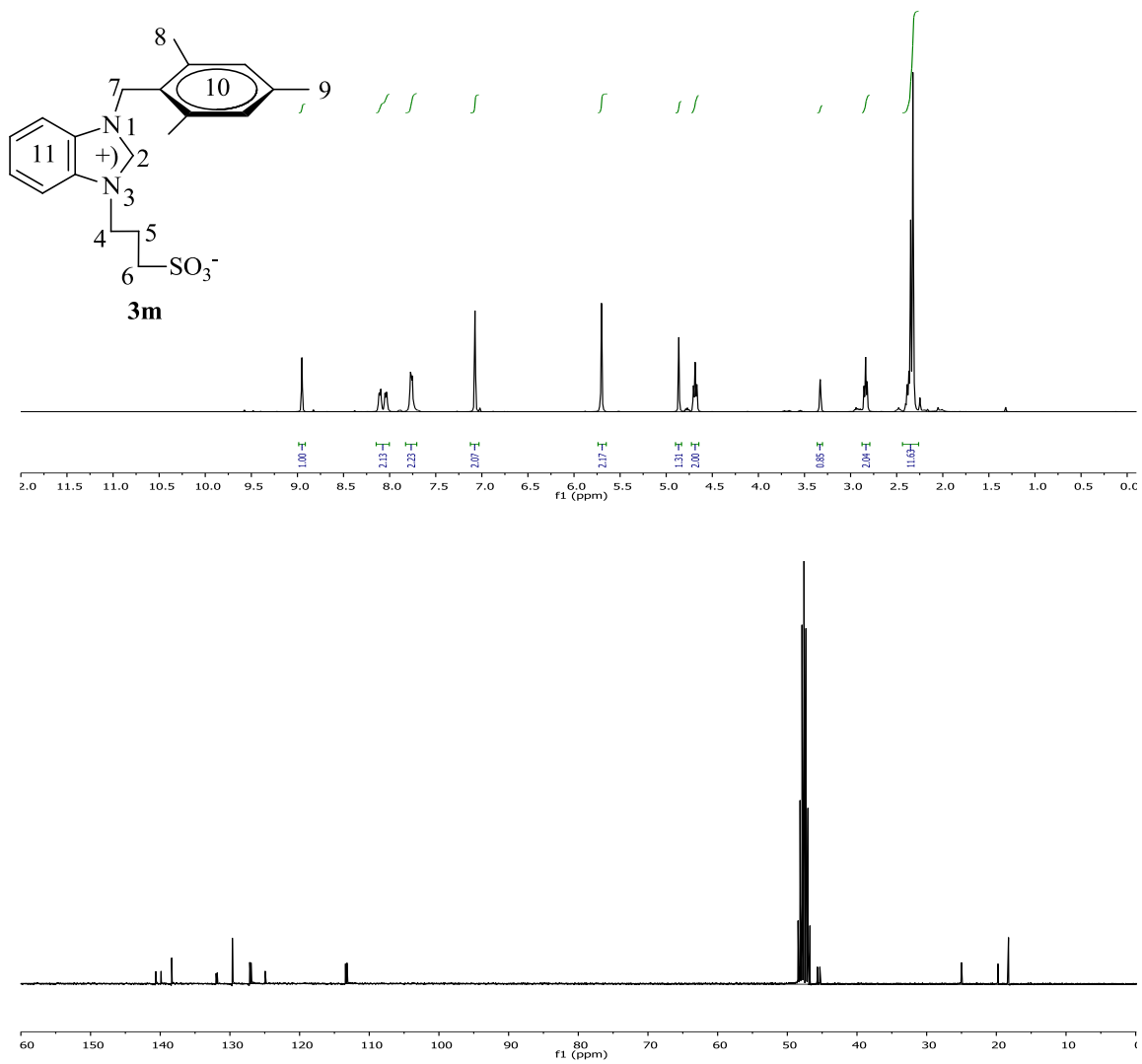
Şekil 3.17 3I Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.17 3I Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.61 (s, 1H)	152.0	-
4	4.79 (t, 2H)	48.7	7.2
5	2.47 (p, 2H)	24.8	7.2
6	2.91 (t, 2H)	47.1	6.9
7	5.74 (s, 2H)	51.2	-
8	-	34.4	-
9	1.32 (s, 18H)	30.3	-
10,11	7.51 (s, 1H) , 7.63-7.79 (m, 3H), 7.89-7.95 (m, 2H) ve 8.09 (d, 2H)	113.3, 113.5, 122.4, 122.9, 126.8, 126.9, 131.5, 131.7, 132.3, 141.7	7.9

3I Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.61$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 3,5-Di-*ter*-bütilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ -3,5 hidrojenleri $\delta = 5.74$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ -3,5 hidrojenleri $\delta = 1.32$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.79$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.47$ ppm'de pentet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.91$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ -3,5 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.51$ ppm'de singlet, $\delta = 7.63$ - 7.79 ve 7.89 - 7.95 ppm'de multiplet, $\delta = 8.09$ ppm'de dublet ($J = 7.9$ Hz) olarak gözlenmektedir.

3I Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 152.0$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3,5-Di-*ter*-bütilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ -3,5 karbonu $\delta = 51.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ -3,5 karbonları $\delta = 30.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ -3,5 karbonları $\delta = 34.4$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 48.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 26.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.1$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ -3,5 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta = 113.4$, 113.5 , 122.3 , 122.8 , 126.8 , 126.9 , 131.7 , 132.4 , 141.4 ppm'de sinyal vermektedir.



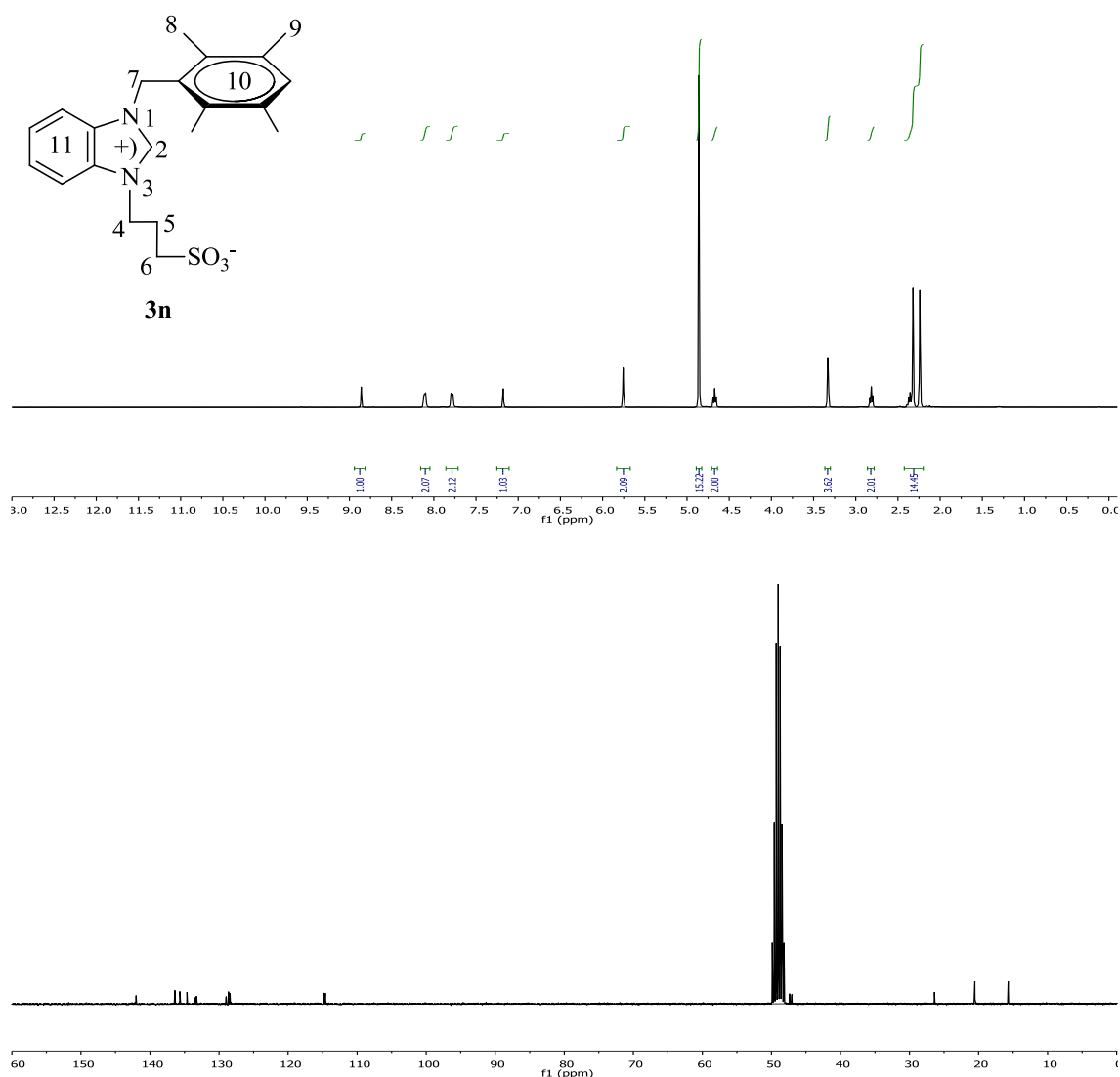
Şekil 3.19 3m Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.18 3m Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	8.95 (s, 1H)	140.6	-
4	4.69 (t, 2H)	45.6	7.3
5	2.27-2.43 (m, 2H)	25.0	-
6	2.84 (t, 2H)	45.3	7.1
7	5.70 (s, 2H)	48.4	-
8	2.32 (s, 6H)	18.2	-
9	2.35 (s, 3H)	19.7	-
10	7.07 (s, 2H)	113.1, 113.4	-
11	7.73-7.79 (m, 2H)	124.9, 126.9, 127.1, 129.6,	-
	8.01-8.14 (m, 2H)	131.8, 138.3, 139.8	-

3m Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.19), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 8.95$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 hidrojenleri $\delta = 2.32$ ve 2.35 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 hidrojenleri $\delta = 5.70$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.69$ ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.27$ - 2.43 ppm'de multipler, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.84$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.07$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.73$ - 7.79 ve 8.01 - 8.14 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

3m Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.19), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 140.6$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 karbonu $\delta = 18.2$ ve 19.7 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 karbonu $\delta = 48.4$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 25.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.3$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 karbonları $\delta = 113.1$, 113.4 $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonları ise $\delta = 124.9$, 126.9 , 127.1 , 129.6 , 131.8 , 138.3 , 139.8 ppm'de sinyal vermektedir.



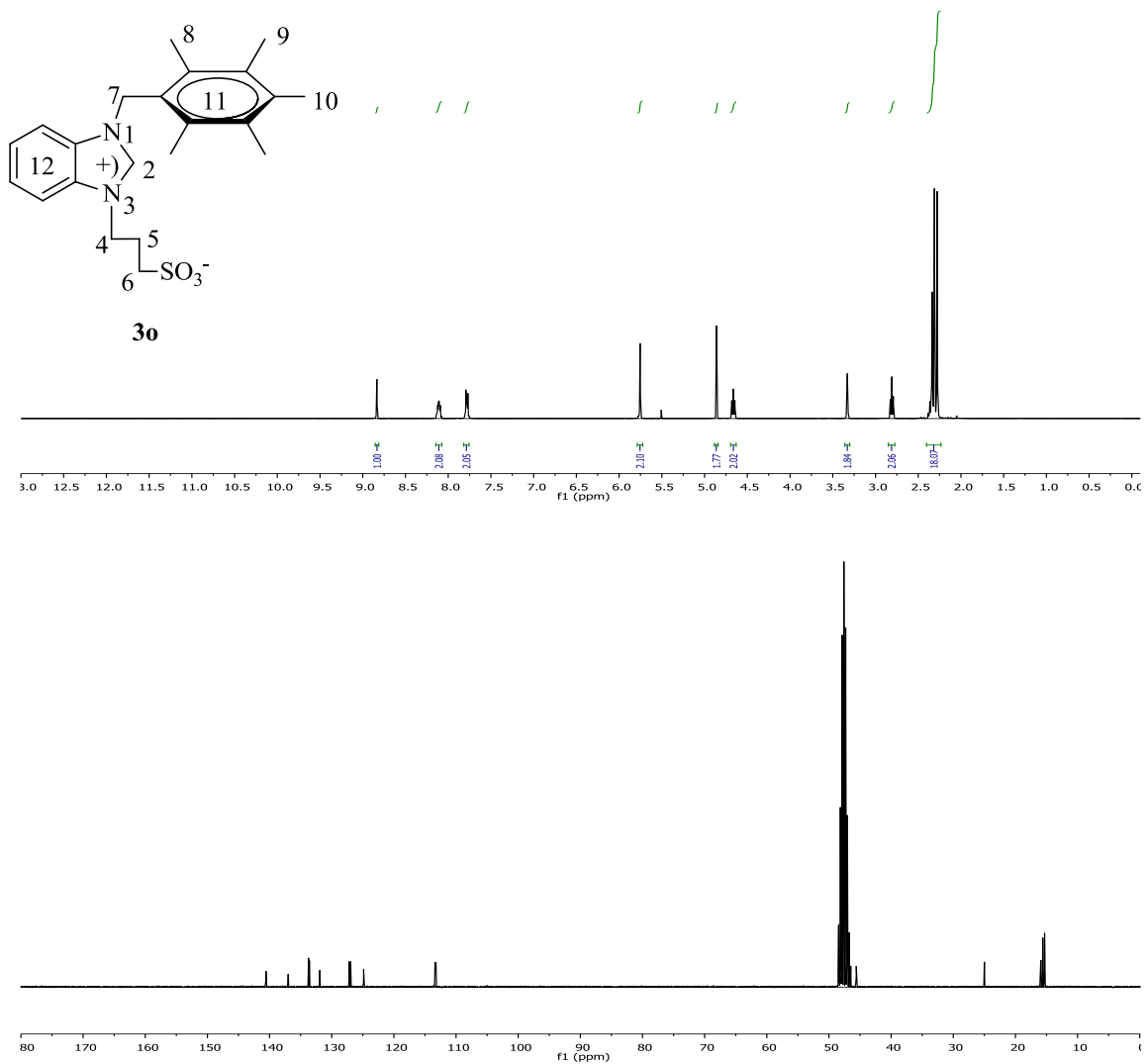
Şekil 3.20 3n Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.19 3n Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	8.86(s, 1H)	142.0	-
4	4.67 (t, 2H)	47.3	7.3
5	2.29-2.40 (m, 2H)	26.3	-
6	2.82 (t, 2H)	47.0	7.2
7	5.76 (s, 2H)	48.5	-
8,9	2.24 ve 2.32 (s, 12H)	15.7, 20.5	-
10	7.18 (s, 1H)	113.1, 113.4	-
11	7.75–7.79 (m, 2H) 8.11 (d, 2H)	114.6, 114.8, 128.4, 128.6, 128.9, 134.6, 135.6, 136.4	6.7

3n Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.20), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 8.86$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_5\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojenleri $\delta = 5.76$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_5\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ hidrojenleri sırasıyla $\delta = 2.24, 2.32$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.67$ ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.29-2.40$ ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.82$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_5\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait hidrojen $\delta = 7.18$ ppm'de singlet, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.75-7.89$ ppm'de multiplet ve 8.11 ppm'de dublet ($J = 6.7$ Hz) olarak gözlenmektedir.

3n Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.20), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 142.0$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ karbonu $\delta = 48.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ karbonları sırasıyla $\delta = 15.7, 20.0$ ppm'de sinyal vermektedir. Propan-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 26.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.0$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ karbonu $\delta = 113.1, 113.4$ ppm'de ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 114.6, 114.8, 128.4, 128.6, 128.9, 134.6, 135.6, 136.4$ ppm'de sinyal vermektedir.



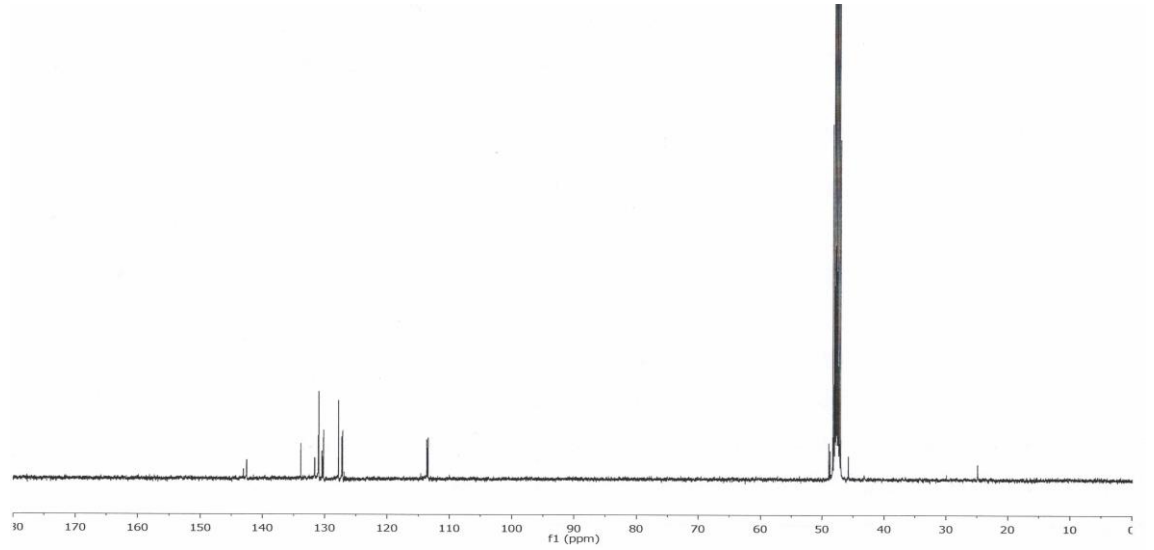
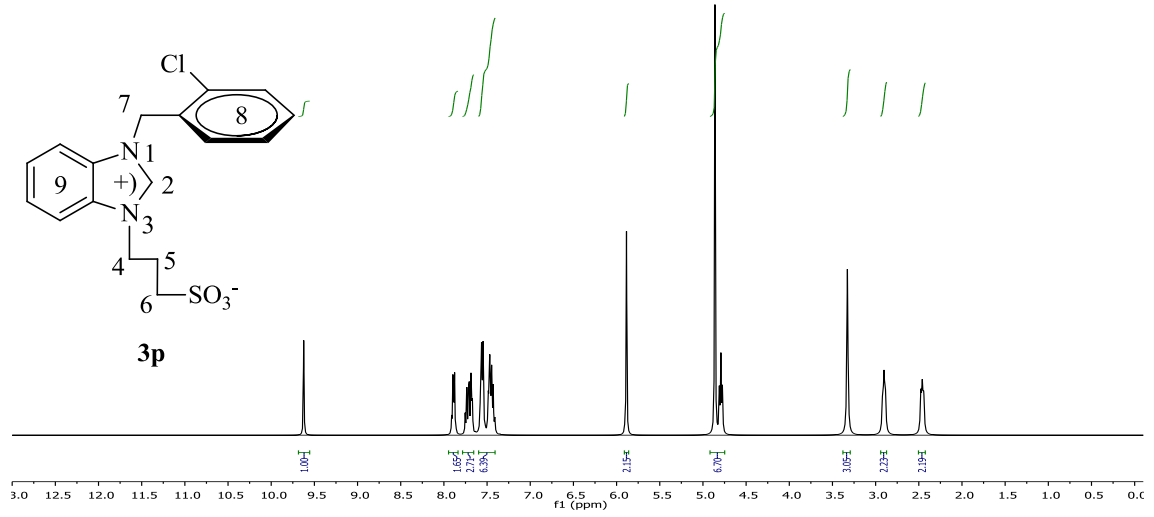
Şekil 3.21 3o Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	8.84 (s, 1H)	140.5	-
4	4.66 (t, 2H)	46.4	7.3
5	2.24-2.29 (m, 2H)	25.0	-
6	2.81 (t, 2H)	45.6	6.9
7	5.75 (s, 2H)	47.1	-
8	2.28 (s, 6H)	15.3	-
9	2.31 (s, 6H)	15.6	-
10	2.34 (s, 3H)	15.9	-
11	-	113.2, 113.3, 124.8, 126.9, 127.1	-
12	7.73 ve 8.15 (m, 2H)	131.9, 133.5, 133.7, 137.0	-

3o Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.21), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 8.84$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 hidrojenleri $\delta = 5.75$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 hidrojenleri sırasıyla $\delta = 2.28, 2.31, 2.34$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.66$ ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.24$ - 2.29 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.81$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.73$ - 8.15 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.

3o Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.21), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 140.5$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 karbonu $\delta = 47.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 karbonları sırasıyla $\delta = 15.3, 15.6, 15.9$ ppm'de sinyal vermektedir. Propan-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 25.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.6$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 karbonu $\delta = 113.2, 113.3, 124.8, 126.9, 127.1$ ppm'de ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 131.9, 133.5, 133.7, 137.0$ ppm'de sinyal vermektedir.



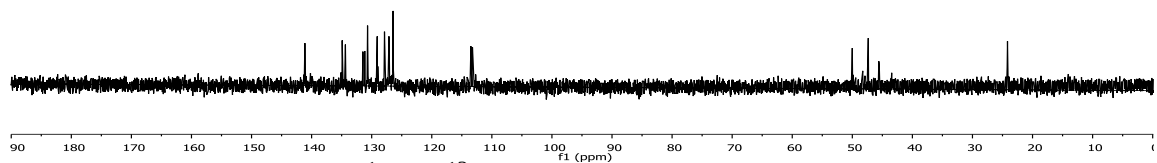
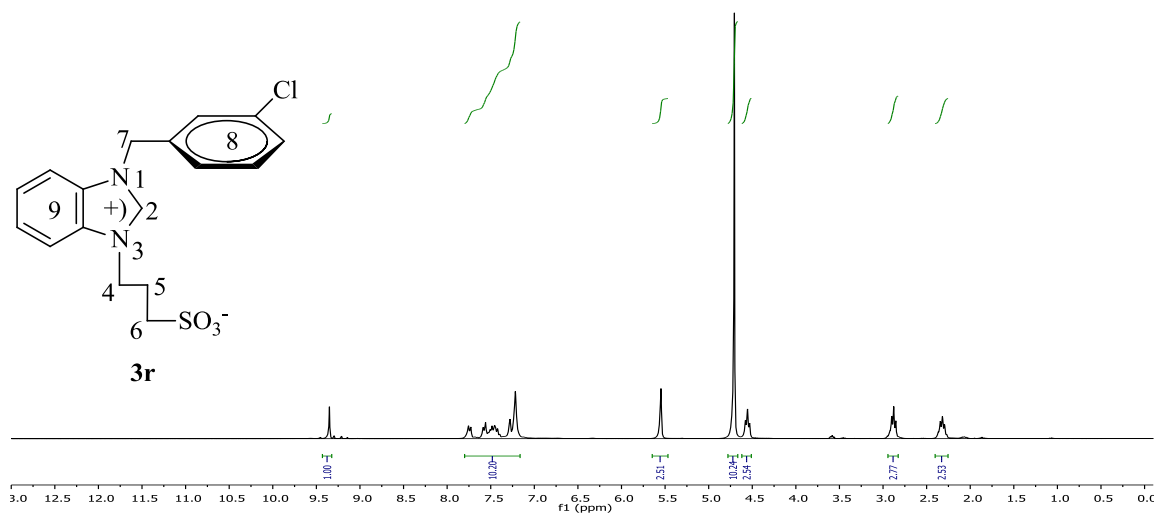
Şekil 3.22 **3p** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.21 **3p** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.62 (s, 1H)	142.4	-
4	4.79 (t, 2H)	48.7	7.0
5	2.48-2.55 (m, 2H)	24.8	-
6	2.90 (t, 2H)	45.7	7.0
7	5.89 (s, 2H)	48.9	-
8,9	7.43-7.49 ve 7.59-7.82 (m, 8H), 8.11 (d, 1H)	113.3, 113.5, 127.0, 127.7, 130.1, 130.8, 133.8	7.0

3p Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.22), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.62$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Klorbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-2$ hidrojenleri $\delta = 5.89$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.79$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.48-2.55$ ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.90$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz) olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-2$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ gruplarına ait hidrojenleri ise $\delta = 7.43-7.49$ ve $7.59-7.82$ ppm'de multiplet, $\delta = 8.11$ ppm'de dublet ($J = 7.0$) olarak gözlenmektedir.

3p Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.22), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 142.4$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Klorbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-2$ karbonu $\delta = 48.9$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 48.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 24.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.7$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-2$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ gruplarına ait karbonlar $\delta = 113.3, 113.5, 127.0, 127.7, 130.1, 130.8, 133.8$ ppm'de sinyal vermektedir.



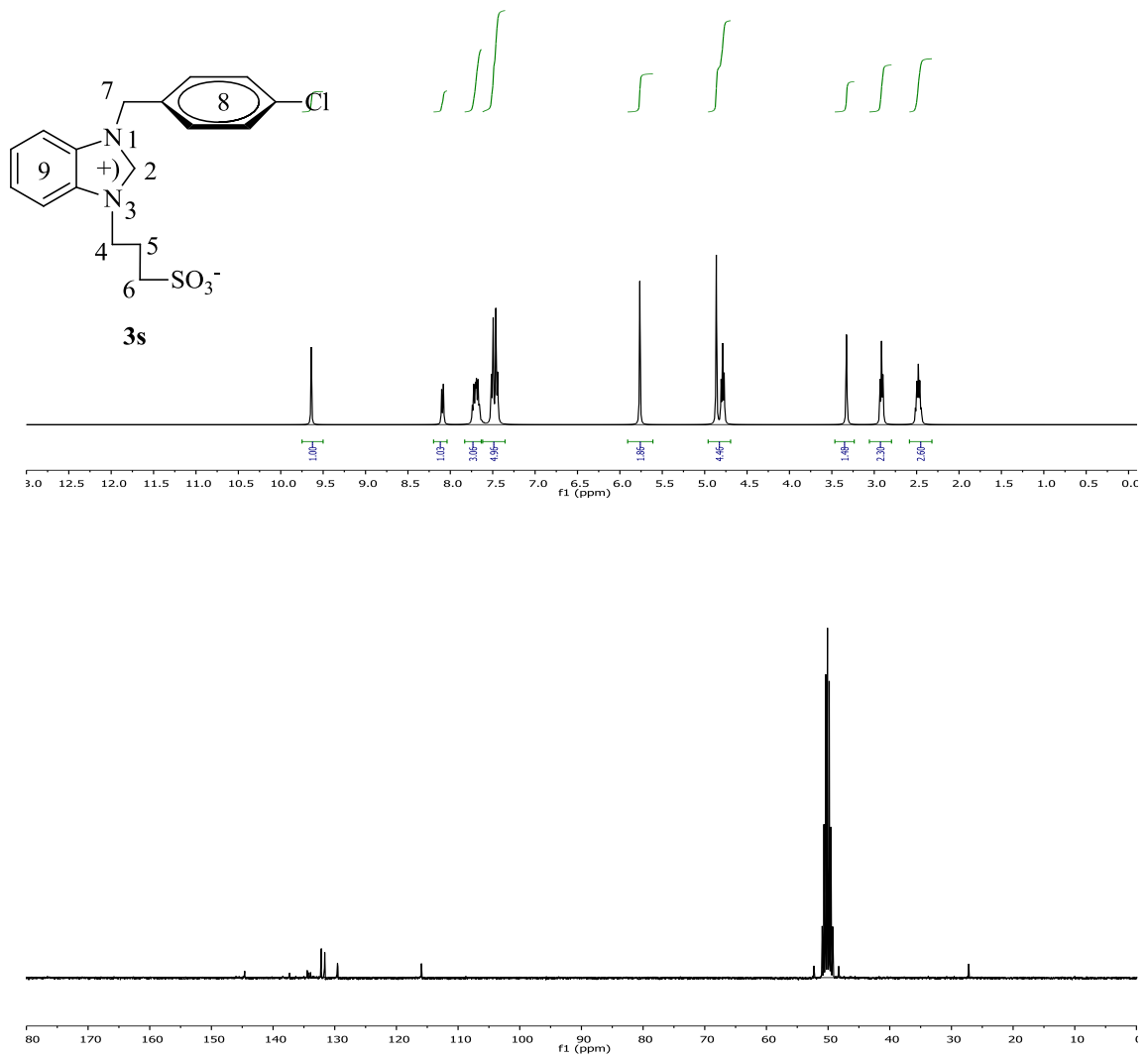
Şekil 3.23 3r Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.22 3r Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.35 (s, 1H)	141.1	-
4	4.55 (t, 2H)	47.2	7.2
5	2.25-2.39 (m, 2H)	24.5	-
6	2.88 (t, 2H)	45.4	7.1
7	5.55 (s, 2H)	50.2	-
8,9	7.15-7.63 (m, 7H) ve 7.74 (d, 1H)	113.3, 113.5, 127.0, 127.5, 127.7, 130.1, 130.8, 131.7, 133.6, 133.8	7.0

3r Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.23), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.35$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 3-Klorbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -3 hidrojenleri $\delta = 5.55$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.55$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.25$ - 2.39 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.88$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz) olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -3 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ gruplarına ait hidrojenleri ise $\delta = 7.15$ - 7.63 ppm'de multiplet, $\delta = 7.74$ ppm'de dublet ($J = 7.5$ Hz) olarak gözlenmektedir.

3r Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.23), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 141.1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Klorbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -3 karbonu $\delta = 50.2$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 47.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 24.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.4$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -3 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ gruplarına ait karbonlar $\delta = 113.3, 113.5, 127.0, 127.5, 127.7, 130.1, 130.8, 131.7, 133.6, 133.8$ ppm'de sinyal vermektedir.



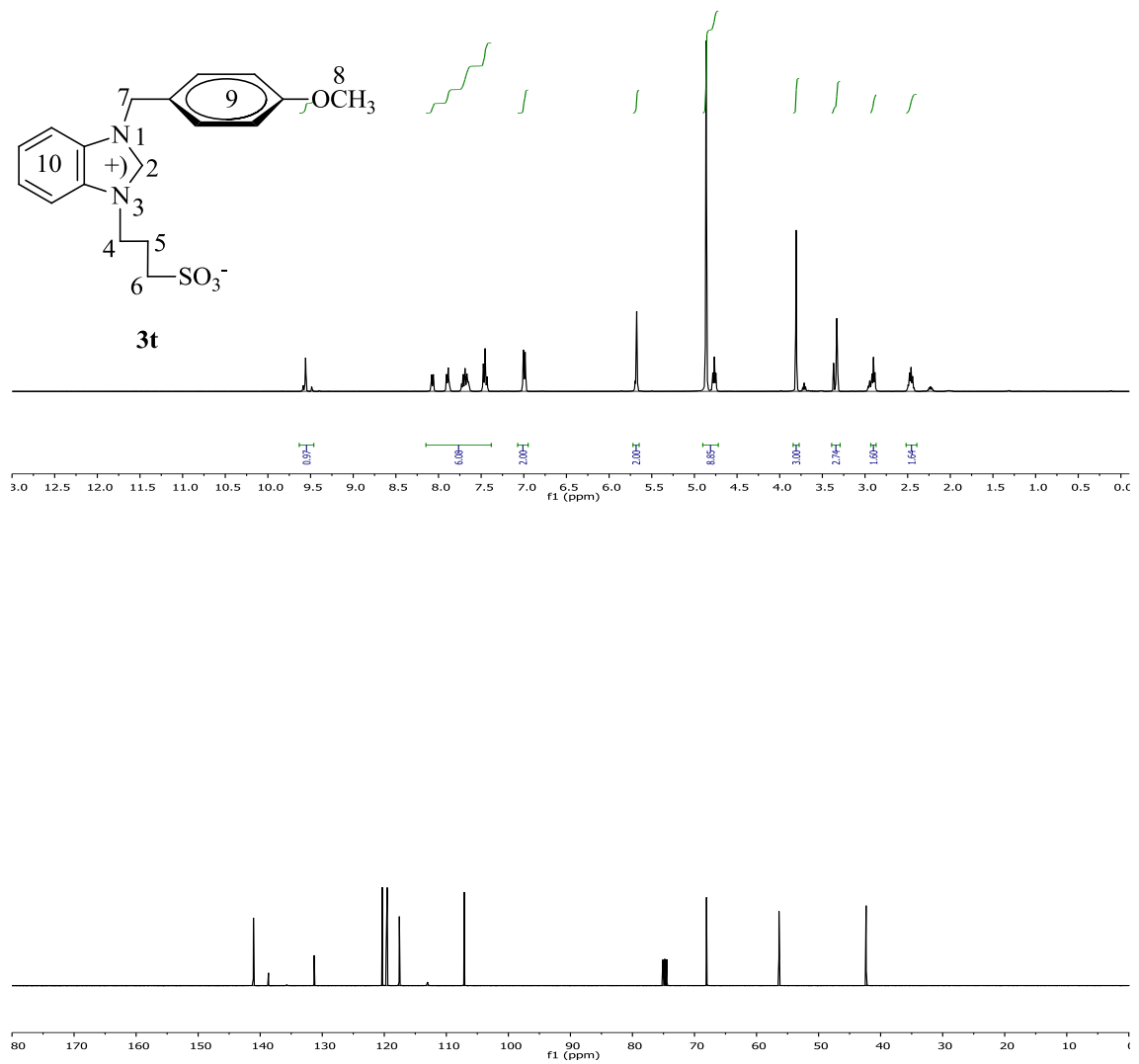
Şekil 3.24 3s Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.23 3s Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.64 (s, 1H)	144.5	-
4	4.79 (t, 2H)	49.3	7.2
5	2.44-2.52 (m, 2H)	27.2	-
6	2.91 (t, 2H)	48.2	6.9
7	5.76 (s, 2H)	52.3	-
8,9	7.43-7.52 ve 7.69-7.75 (m, 7H), 8.09 (d, 1H)	115.9, 129.4, 129.5, 131.6, 132.1, 133.9, 134.3, 137.3	8.1

3s Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.24), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.64$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 4-Klorbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4 hidrojenleri $\delta = 5.76$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.79$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.44$ - 2.52 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.91$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz) olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ gruplarına ait hidrojenleri ise $\delta = 7.43$ - 7.52 ve 7.69 - 7.75 ppm'de multiplet, $\delta = 8.09$ ppm'de dublet ($J = 8.1$ Hz) olarak gözlenmektedir.

3s Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.24), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 144.5$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Klorbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4 karbonu $\delta = 52.3$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 49.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 27.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 48.2$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ gruplarına ait karbonlar $\delta = 115.9, 129.4, 129.5, 131.6, 132.1, 133.9, 134.3, 137.3$ sinyal vermektedir.



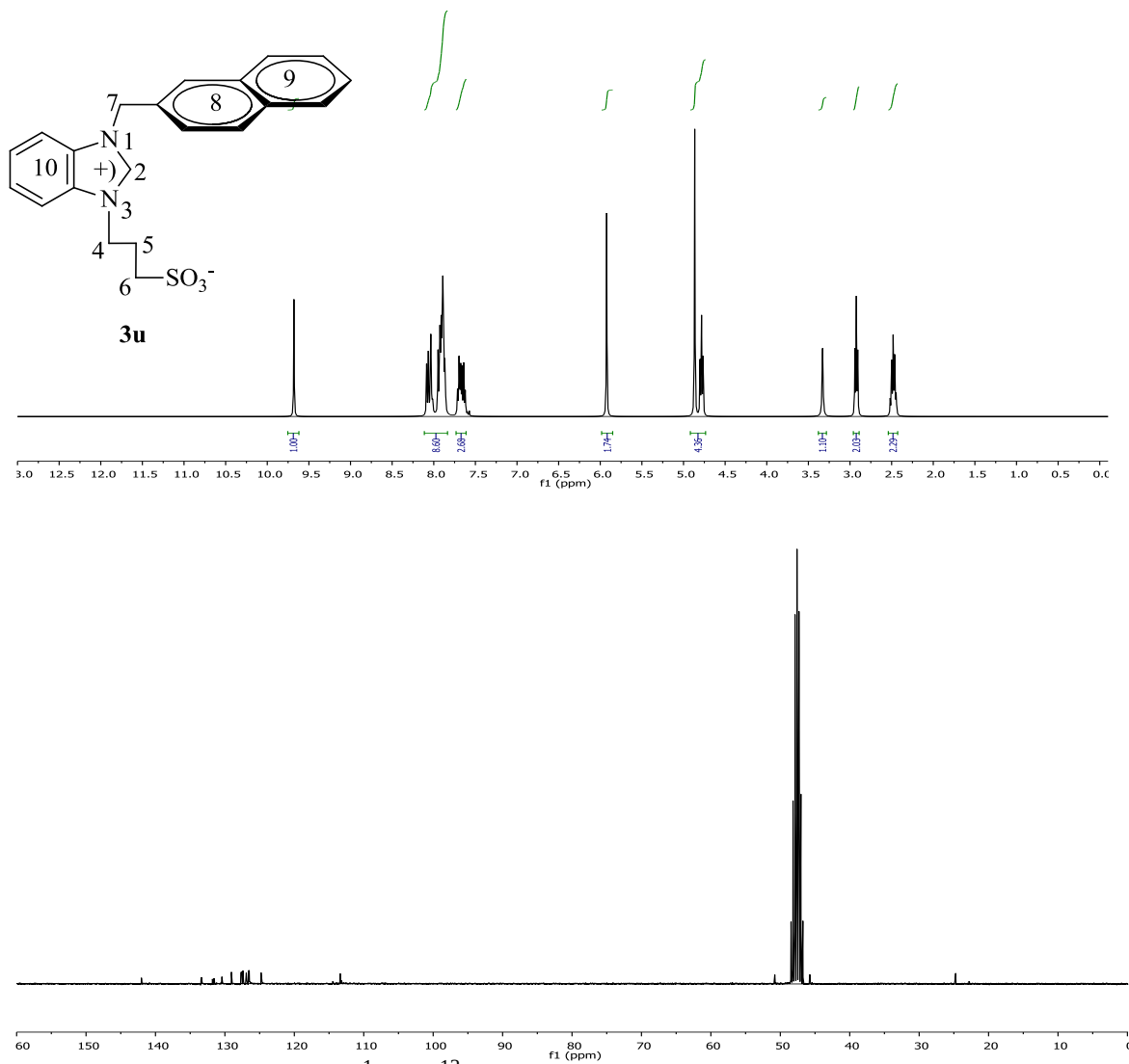
Şekil 3.25 3t Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.24 3t Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.56 (s, 1H)	139.4	-
4	4.77 (t, 2H)	74.7	7.3
5	2.47 (p, 2H)	42.3	6.9
6	2.90 (t, 2H)	56.3	6.9
7	5.68 (s, 2H)	75.1	-
8	3.81 (s, 3H)	68.6	-
9,10	6.99 (d, 2H), 7.45 (t, 2H), 7.61-7.76 (m, 2H), 7.89 (t, 1H) ve 8.07 (d, 1H)	107.1, 117.5, 119.5, 120.3, 131.3, 141.0	8.1, 8.3, 7.9, 7.7

3t Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.25), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.56$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 4-Metoksibenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 5.68$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 3.81$ ppm'de olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.77$ ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.47$ ppm'de pentet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.90$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz) olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ gruplarına ait hidrojenleri ise $\delta = 6.99$ dublet ($J = 8.1$ Hz), $\delta = 7.45$ ppm'de triplet ($J = 8.1$ Hz), $\delta = 7.61$ - 7.76 ppm'de multiplet, $\delta = 7.89$ ppm'de triplet ($J = 7.9$ Hz) ve $\delta = 8.07$ ppm'de dublet ($J = 7.7$ Hz) olarak gözlenmektedir.

3t Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.25), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 139.4$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Metoksibenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 75.1$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 74.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 42.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 56.3$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ gruplarına ait karbonlar $\delta = 107.1, 117.5, 119.5, 120.3, 131.3, 141.0$ sinyal vermektedir.



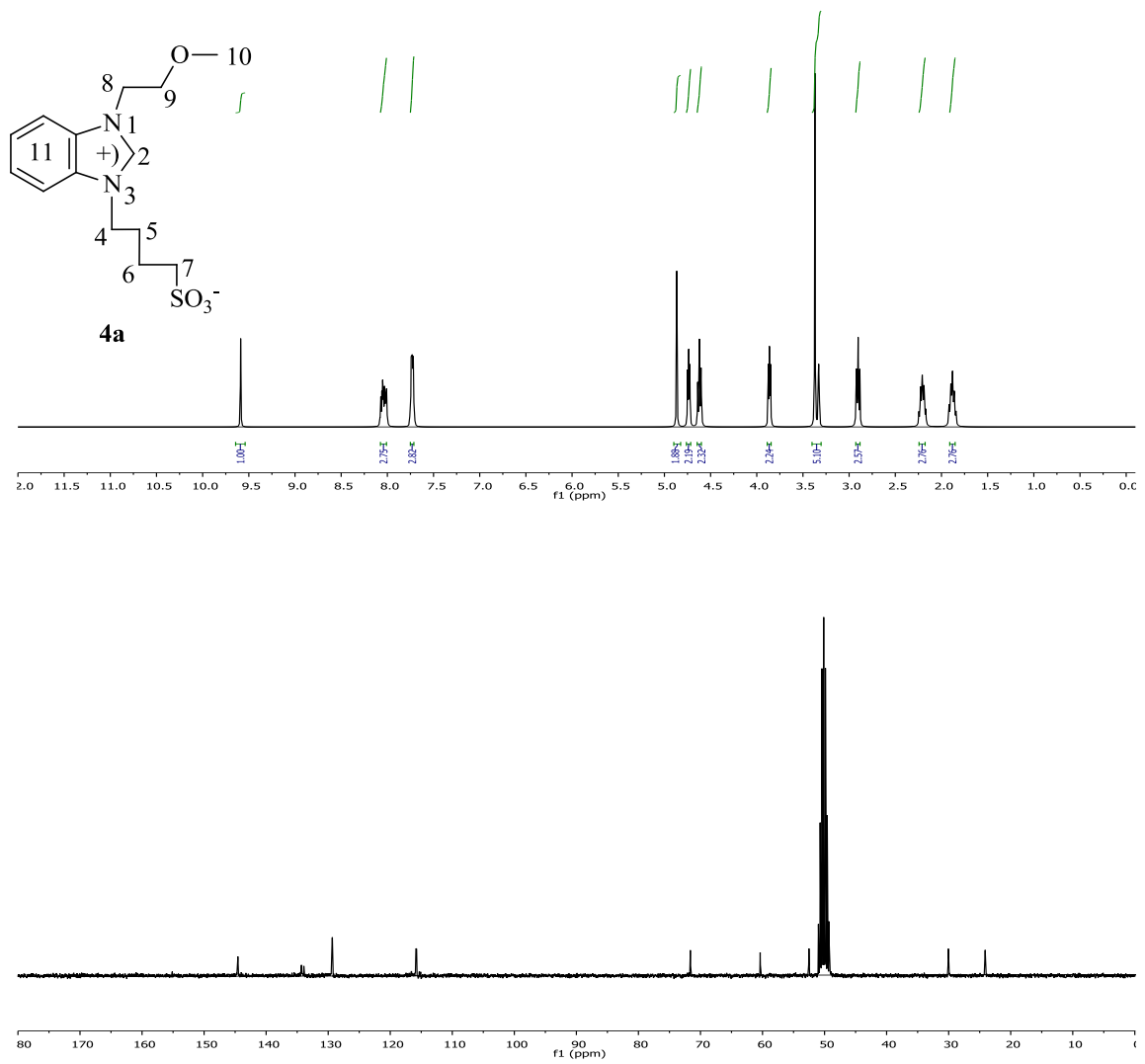
Şekil 3.26 3u Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.25 3u Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.68 (s, 1H)	142.0	-
4	4.78 (t, 2H)	46.7	7.2
5	2.42-2.55 (m, 2H)	24.7	-
6	2.92 (t, 2H)	45.7	6.8
7	5.92 (s, 2H)	50.8	-
8,9	7.83-8.17 (m, 7H)	127.4, 127.5, 127.7, 129.7, 130.4, 131.5, 131.7	-
10	7.56-7.73 (m, 4H)	113.3, 113.4, 124.7, 126.4, 126.6, 126.9	-

3u Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.26), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.56$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Naftil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_{12}\text{H}_7$ hidrojenleri $\delta = 5.92$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.78$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.42\text{-}2.55$ ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.92$ ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz) olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_{12}\text{H}_7$ hidrojenleri $\delta = 7.83\text{-}8.17$ multiplet, ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ gruplarına ait hidrojenleri ise $\delta = 7.56\text{-}7.73$ multiplet olarak gözlenmektedir.

3u Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.26), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 142.6$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Naftil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_{12}\text{H}_7$ karbonu $\delta = 50.0$ ppm'de sinyal vermektedir. Propil-3-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 24.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.7$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar $\delta = 113.3, 113.4, 124.7, 126.4, 126.6, 126.9$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_{12}\text{H}_7$ gruplarına ait karbonlar $\delta = 127.4, 127.5, 127.7, 129.7, 130.4, 131.5, 131.7$ sinyal vermektedir.



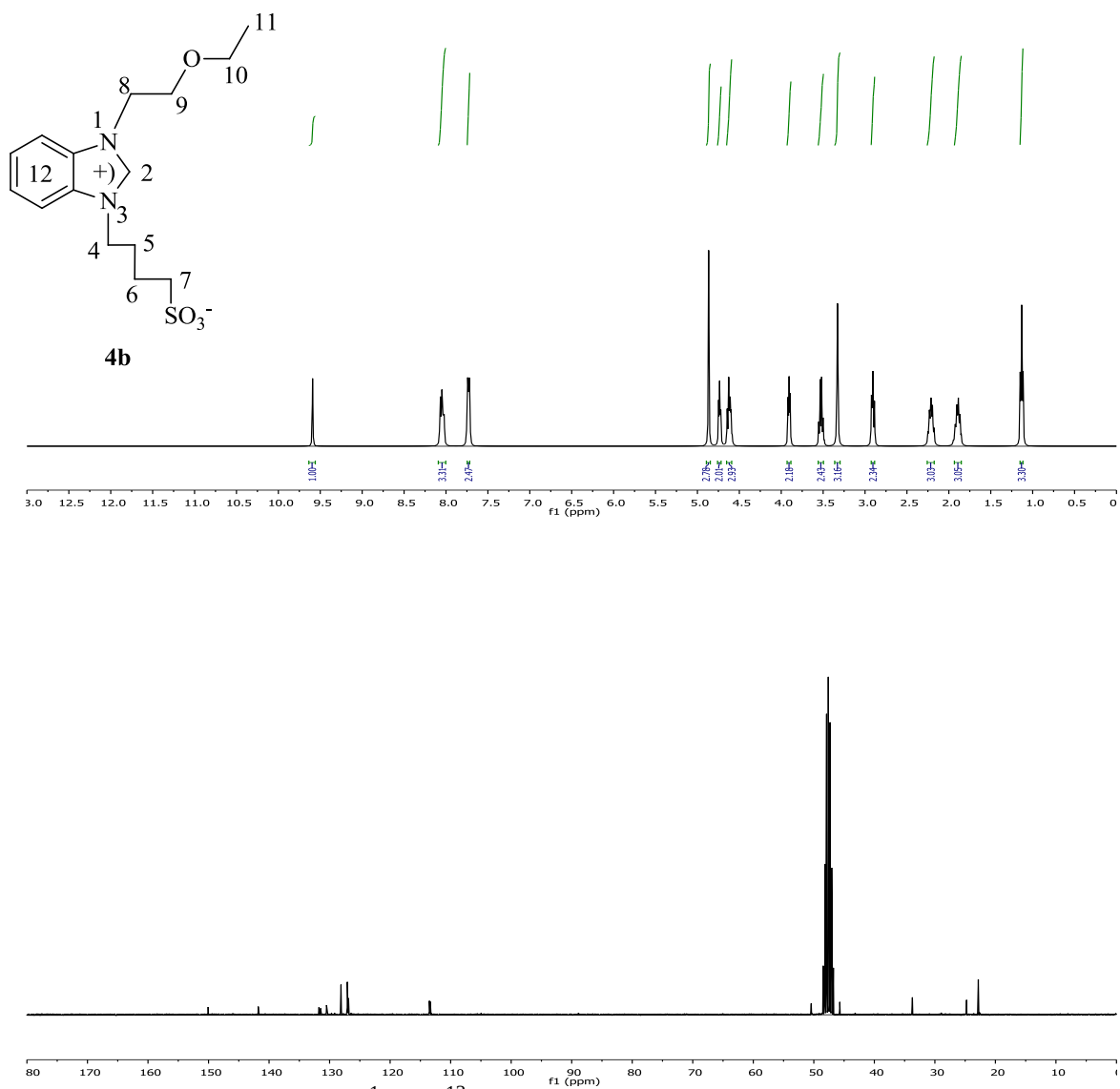
Şekil 3.27 4a Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.26 4a Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.59 (s, 1H)	144.5	-
4	4.62 (t, 2H)	52.2	7.1
5	2.21 (p, 2H)	30.0	7.4
6	1.88 (p, 2H)	24.1	7.4
7	3.86 (t, 2H)	49.2	7.2
8	4.79 (t, 2H)	60.3	7.2
9	2.90 (t, 1H)	47.3	7.3
10	3.37 (s, 3H)	71.6	-
11	8.08-7.99 (m, 4H)	115.7, 115.8, 129.3, 133.9	-

4a Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.27), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.59$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Metoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.37$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.86$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ hidrojenleri ise $\delta = 4.79$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.62$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.21$ ppm'de pentet ($J = 7.4$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.88$ ppm'de pentet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ metil hidrojenleri $\delta = 3.86$ ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 8.08$ - 7.99 (m, 4H) ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

4a Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.27), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 144.5$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Metoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 71.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 47.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 60.3$ ppm'de sinyal vermektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 52.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 30.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 24.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 49.2$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 115.7$, 115.8 , 129.3 , 133.9 ppm'de sinyal vermektedir.



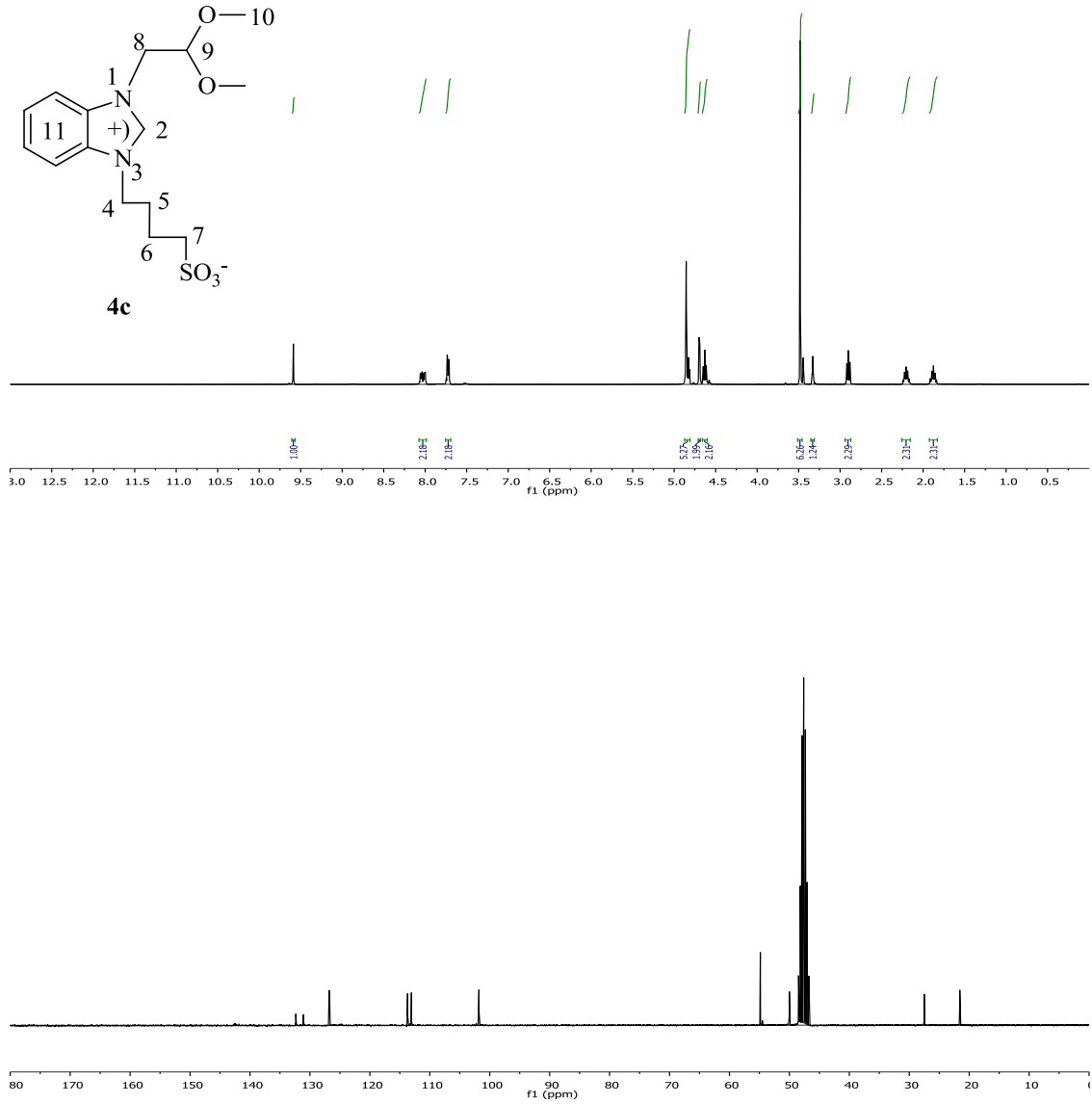
Şekil 3.28 4b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.27 4b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.50 (s, 1H)	150.0	-
4	4.73 (t, 2H)	48.4	7.0
5	2.21 (p, 2H)	33.7	6.9
6	1.89 (p, 2H)	24.7	7.1
7	2.91 (t, 2H)	45.7	7.0
8	4.61 (t, 2H)	50.4	7.2
9	3.91 (t, 1H)	47.2	7.0
10	3.53 (q, 2H)	47.5	6.9
11	1.13 (t, 3H)	22.8	6.9
12	7.73 (dd, 2H) ve 7.99-8.09 (m, 2H)	113.3, 113.5, 126.8, 126.9, 127.0, 128.1, 130.5, 141.7	5.7

4b Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.28), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.50$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.13$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.53$ ppm'de kuartet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.91$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri ise $\delta = 4.61$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.73$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.21$ ppm'de pentet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.89$ ppm'de pentet ($J = 7.1$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.91$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.73$ dubletin dubleti ($J = 7.2$ Hz) ve 7.99 - 8.09 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.

4b Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.28), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 150.0$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 22.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 47.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 50.4$ ppm'de sinyal vermektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 48.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 33.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 24.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.7$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 113.3, 113.5, 126.8, 126.9, 127.0, 128.1, 130.5, 141.7$ ppm'de sinyal vermektedir.



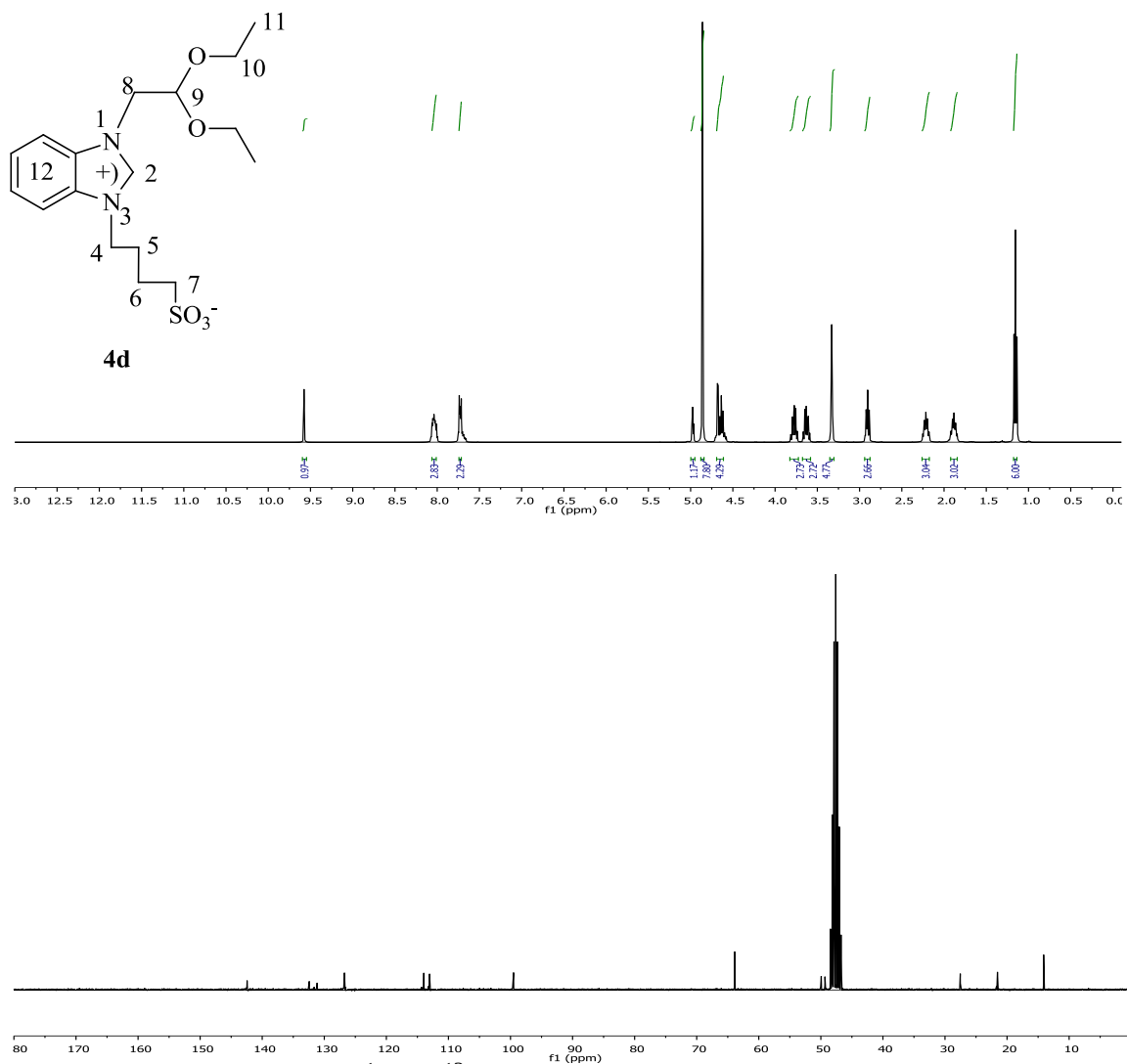
Şekil 3.29 4c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.28 4c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.59 (s, 1H)	141.9	-
4	4.63 (t, 2H)	48.4	7.2
5	1.88 (p, 2H)	21.5	7.2
6	2.21 (p, 2H)	27.5	7.2
7	2.91 (t, 2H)	46.6	6.9
8	4.70 (d, 2H)	50.0	4.1
9	4.83 (t, 1H)	101.80	4.1
10	3.48 (s, 3H)	54.85	-
11	7.69-7.76 ve 7.97-8.08 (m, 4H)	113.0, 113.7, 126.7, 126.8, 131.0	-

4c Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.29), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.59$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.48$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.83$ ppm'de triplet ($J = 4.1$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.70$ dublet ($J = 4.1$ Hz) olarak gözlenmektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.63$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.88$ ppm'de pentet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.21$ ppm'de pentet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.91$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.69$ - 7.76 ve 7.97 - 8.08 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

4c Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.29), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 141.9$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 54.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 101.8$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ benzik karbon ise $\delta = 50.0$ ppm'de sinyal vermektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 48.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 21.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 27.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.6$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 113.0, 113.7, 126.7, 126.8, 131.0$ ppm'de sinyal vermektedir.



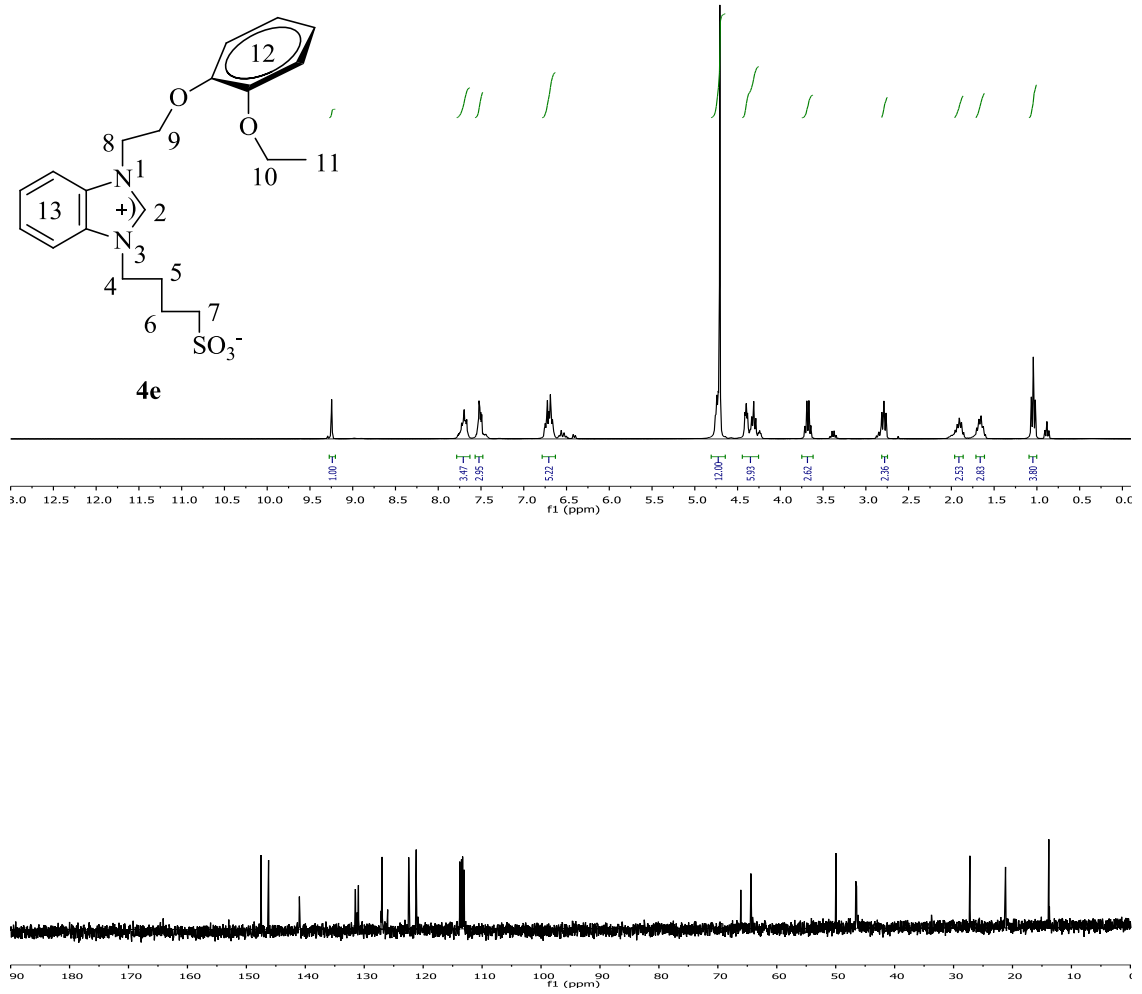
Şekil 3.30 4d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.29 4d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.58 (s, 1H)	142.4	-
4	4.64 (t, 2H)	49.3	7.2
5	2.91 (p, 2H)	27.5	7.2
6	1.88 (p, 2H)	21.5	7.2
7	2.21 (t, 2H)	46.6	7.2
8	4.68(d, 2H)	49.9	4.2
9	4.97 (t, 1H)	99.5	4.2
10	3.68 ve 3.78 (qq, 4H)	63.8	7.0
11	1.15 (t, 6H)	14.1	7.0
12	7.79-7.66 ve 7.99-8.09 (m, 4H)	113,0, 113.9, 126.6, 126,7, 131.1, 132.4	-

4d Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.30), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.58$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.15$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.68$ ve 3.78 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.97$ ppm'de triplet ($J = 4.2$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.68$ ppm'de dublet ($J = 4.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.64$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.91$ ppm'de pentet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.88$ ppm'de pentet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.21$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.66$ - 7.79 ve 7.99 - 8.09 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

4d Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.30), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 142.4$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 14.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 63.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 99.5$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu ise $\delta = 49.9$ ppm'de sinyal vermektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 49.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 27.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 21.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.6$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 113.0$, 113.9 , 126.6 , 126.7 , 131.1 , 132.4 ppm'de sinyal vermektedir.



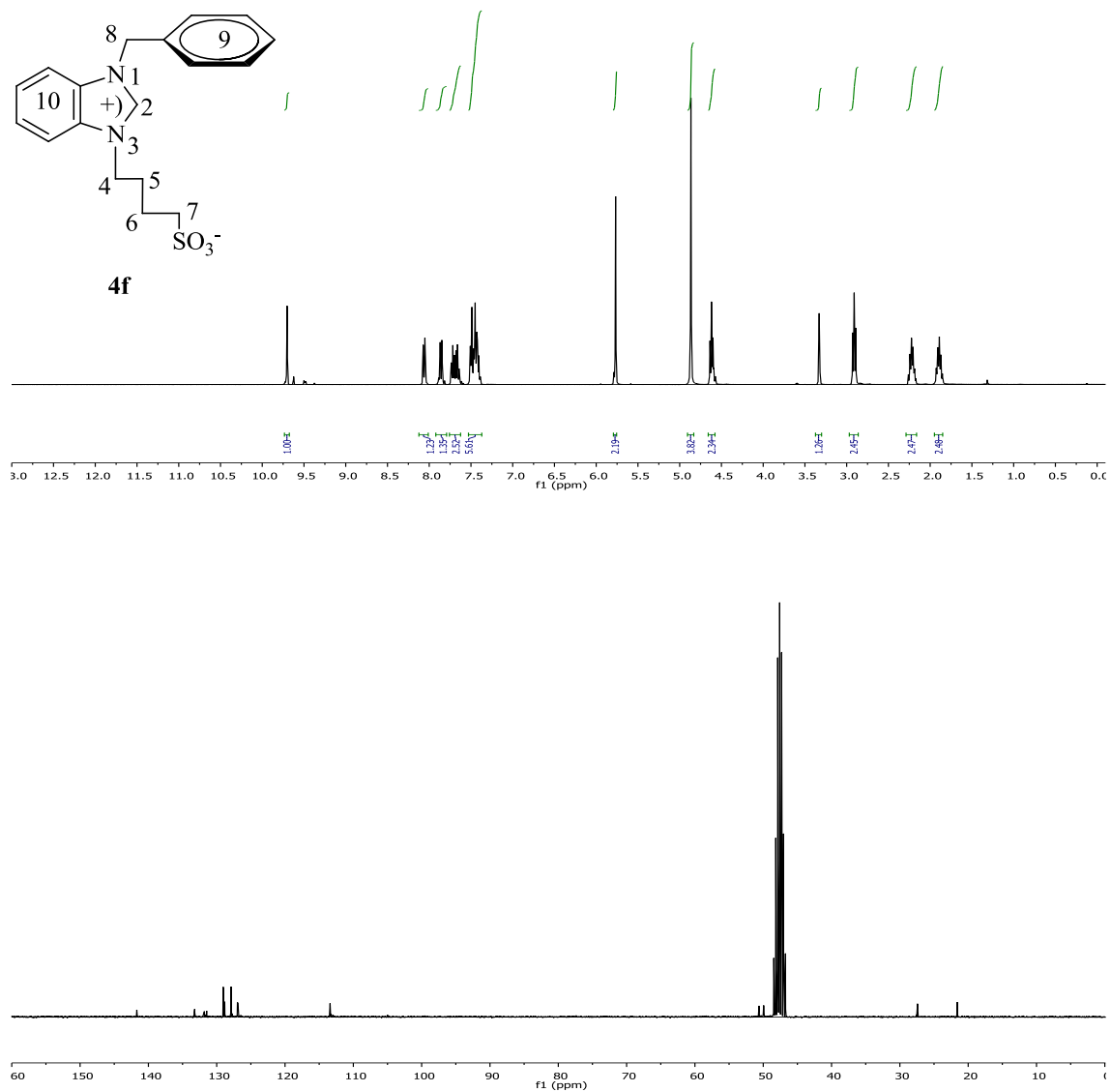
Şekil 3.31 4e Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.30 4e Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.28 (s, 1H)	141.0	-
4	4.37-4.45 (m, 2H)	63.8	-
5	1.90 (p, 2H)	27.2	7.7
6	1.65 (p, 2H)	21.2	7.5
7	2.88 (t, 2H)	46.4	7.5
8	4.32 (t, 2H)	66.1	6.9
9	4.48 (t, 2H)	49.9	6.9
10	3.68 (q, 2H)	46.5	7.0
11	1.04 (t, 3H)	13.8	7.0
12,13	6.68-6.74 (m, 4H), 7.43-7.76 (m, 4H)	113.0, 113.3, 113.4, 113.8, 121.1, 122.4, 126.7, 130.9, 131.6, 146.1, 147.6	-

4e Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.31), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.28$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-(2-Etoksi)fenoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 1.04$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 3.68$ ppm'de kuartet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 4.48$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 4.32$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz) olarak gözlenmektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.37\text{-}4.45$ ppm'de multipler, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.90$ ppm'de pentet ($J = 7.7$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.65$ ppm'de pentet ($J = 7.5$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.88$ ppm'de triplet ($J = 7.5$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 grubuna ait hidrojenler $\delta = 6.68\text{-}6.74$ ppm'de multipler ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ aromatik hidrojenler $\delta = 7.30\text{-}7.55$ ppm'de multipler, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.43\text{-}7.76$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

4e Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.31), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 141.0$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-Etoksi)fenoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 karbonu $\delta = 13.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 karbonu $\delta = 46.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 karbonu $\delta = 49.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 karbonu $\delta = 66.1$ ppm'de, sinyal vermektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 63.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 27.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.4$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2 ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ gruplarına ait karbonlar $\delta = 113.0, 113.3, 113.4, 113.8, 121.1, 122.4, 126.7, 130.9, 131.6, 146.1, 147.6$ ppm'de sinyal vermektedir.



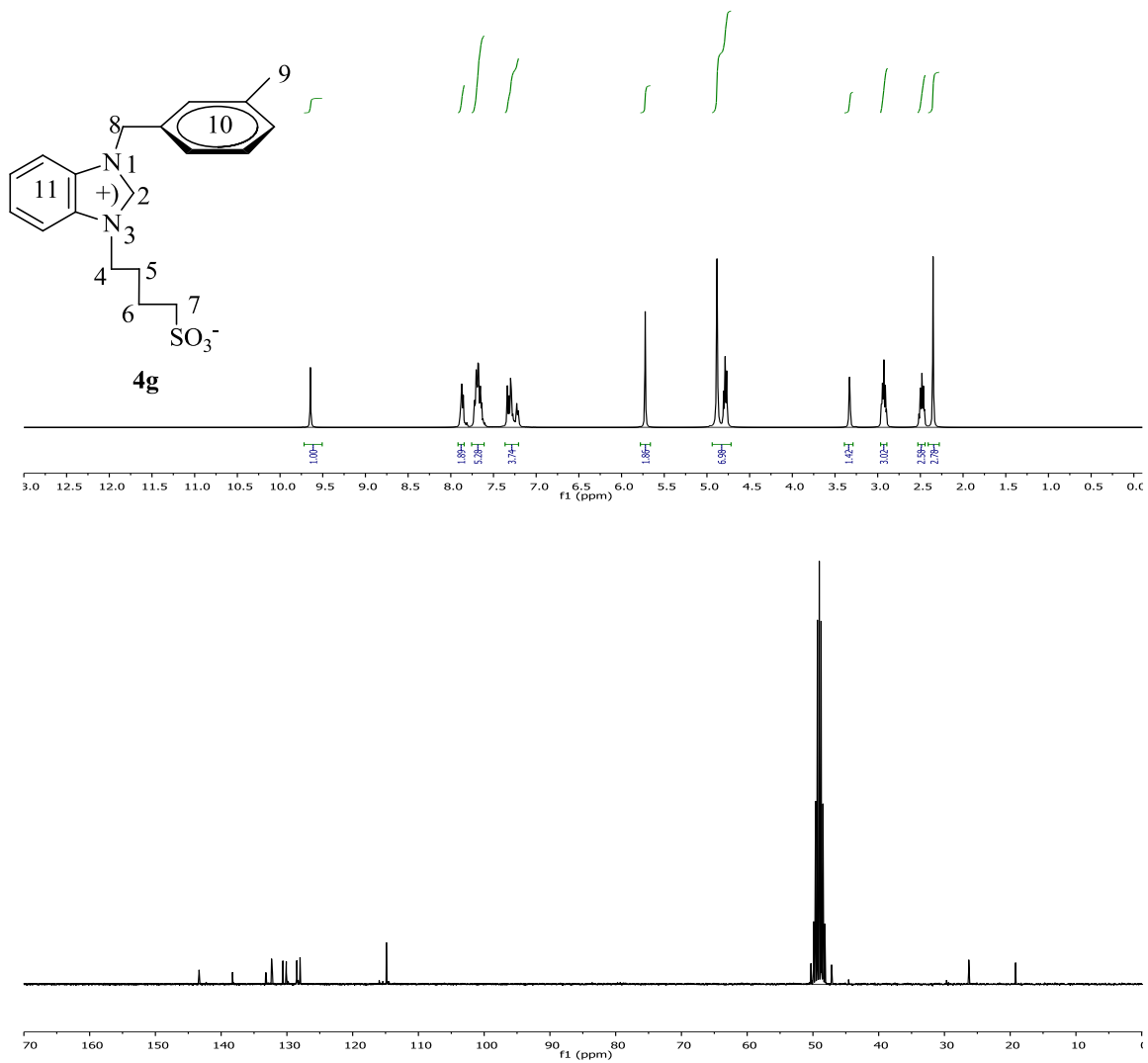
Şekil 3.32 4f Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.31 4f Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.70 (s, 1H)	141.7	-
4	4.62 (t, 2H)	46.5	7.2
5	2.22 (p, 2H)	27.4	7.2
6	1.89 (p, 2H)	21.5	7.2
7	2.91 (t, 2H)	49.9	7.3
8	5.77 (s, 2H)	50.6	-
9	7.30-7.55 (m, 5H)	113.4, 113.5, 126.8, 126.9, 127.9, 128.8	-
10	7.62-7.77 ve 7.81- 8.14 (m, 4H)	129.0, 131.4, 131.8, 133.2	-

4f Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.32), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.70$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. Benzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ hidrojenleri $\delta = 5.77$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.62$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.22$ ppm'de pentet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.89$ ppm'de pentet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.91$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. Benzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ aromatik hidrojenler $\delta = 7.30$ - 7.55 ppm'de multipler, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.62$ - 7.77 ve 7.81 - 8.14 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

4f Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.32), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 141.7$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ karbonu $\delta = 50.6$ ppm'de sinyal vermektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 27.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 21.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 49.9$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ karbonu $\delta = 113.4, 113.5, 126.8, 126.9, 127.9, 128.8$ ppm'de ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 129.0, 131.4, 131.8, 133.2$ ppm'de sinyal vermektedir.



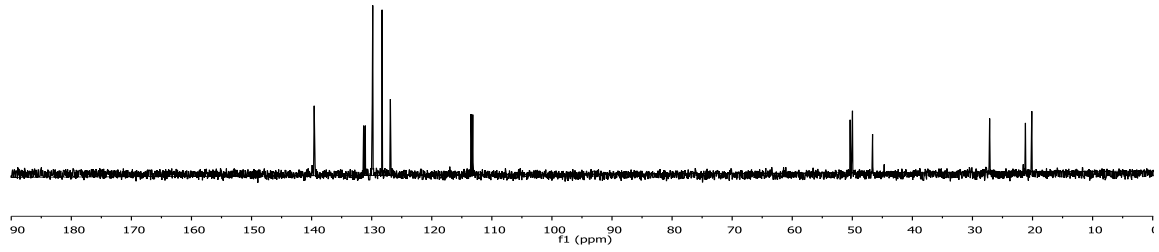
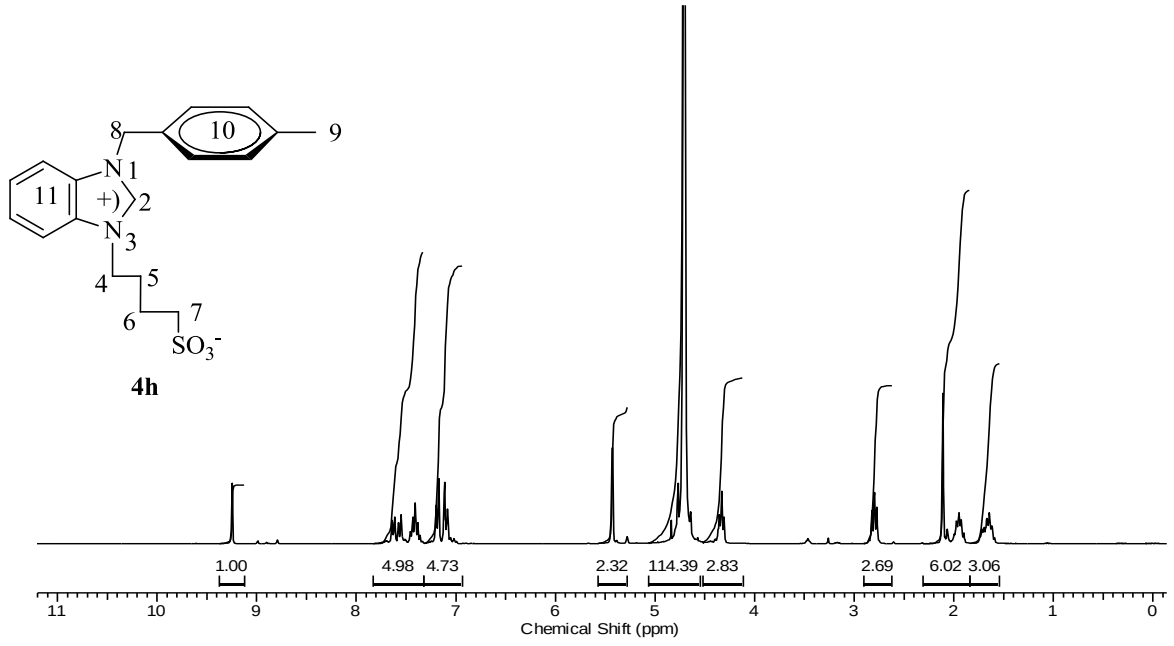
Şekil 3.33 4g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.32 4g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.64 (s, 1H)	141.9	-
4	4.79 (t, 2H)	48.6	5.8
5	2.93 (p, 2H)	28.6	5.7
6	2.48 (p, 2H)	24.7	5.8
7	2.81-2.92 (m, 2H)	45.7	7.3
8	5.72 (s, 2H)	50.6	-
9	2.35 (s, 3H)	19.9	-
10,11	7.15-7.40 ve 7.58-7.96 (m, 8H)	113.3, 113.5, 126.8, 126.9, 128.5, 126.9, 128.5, 128.9, 129.5, 133.0	-

4g Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.33), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.64$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 3-Metilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-3$ hidrojenleri $\delta = 5.72$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-3$ hidrojenleri $\delta = 2.35$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.79$ ppm'de triplet ($J = 5.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.93$ ppm'de pentet ($J = 5.7$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.48$ ppm'de pentet ($J = 5.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.81-2.92$ ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir. 3-Metilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-3$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.15-7.40$ ve $7.58-7.96$ ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.

4g Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.33), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 141.9$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-3$ karbonu $\delta = 50.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-3$ karbonu ise $\delta = 19.9$ ppm'de sinyal vermektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 48.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 28.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 24.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.7$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-3$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 113.3, 113.5, 126.8, 126.9, 128.5, 126.9, 128.5, 128.9, 129.5, 133.0$ ppm'de sinyal vermektedir.



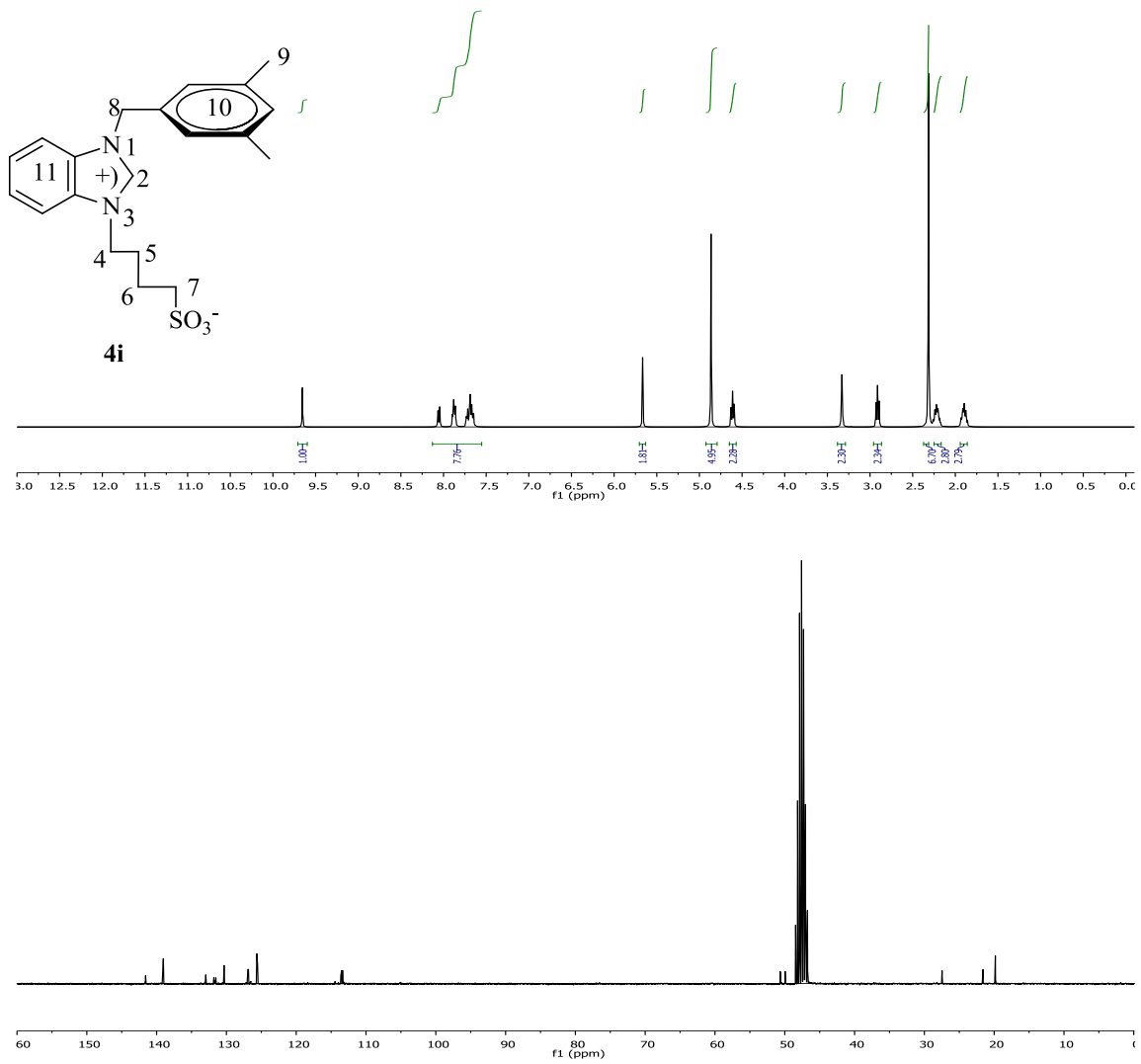
Şekil 3.34 4h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.33 4h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.24 (s, 1H)	139.5	-
4	4.33 (t, 2H)	49.9	7.0
5	2.74-2.85 (m, 2H)	27.1	-
6	1.88-2.00 (m, 2H)	21.1	-
7	4.55-4.74 (m, 2H)	46.6	-
8	5.41 (s, 2H)	50.3	-
9	2.11 (s, 3H)	20.1	-
10,11	7.12-7.17 ve 7.33-7.65 (m, 8H)	113.1, 113.4, 126.8, 126.9, 128.2, 129.8, 129.9, 131.0, 131.3	-

4h Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.34), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.24$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 5.41$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 2.11$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.33$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.74$ - 2.85 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.88$ - 2.00 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.55$ - 4.74 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.12$ - 7.17 ve 7.33 - 7.65 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.

4h Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.34), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 139.5$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 50.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 karbonu ise $\delta = 20.1$ ppm'de sinyal vermektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 49.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 27.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 21.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.6$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 113.1$, 113.4 , 126.8 , 126.9 , 128.2 , 129.8 , 129.9 , 131.0 , 131.3 ppm'de sinyal vermektedir.



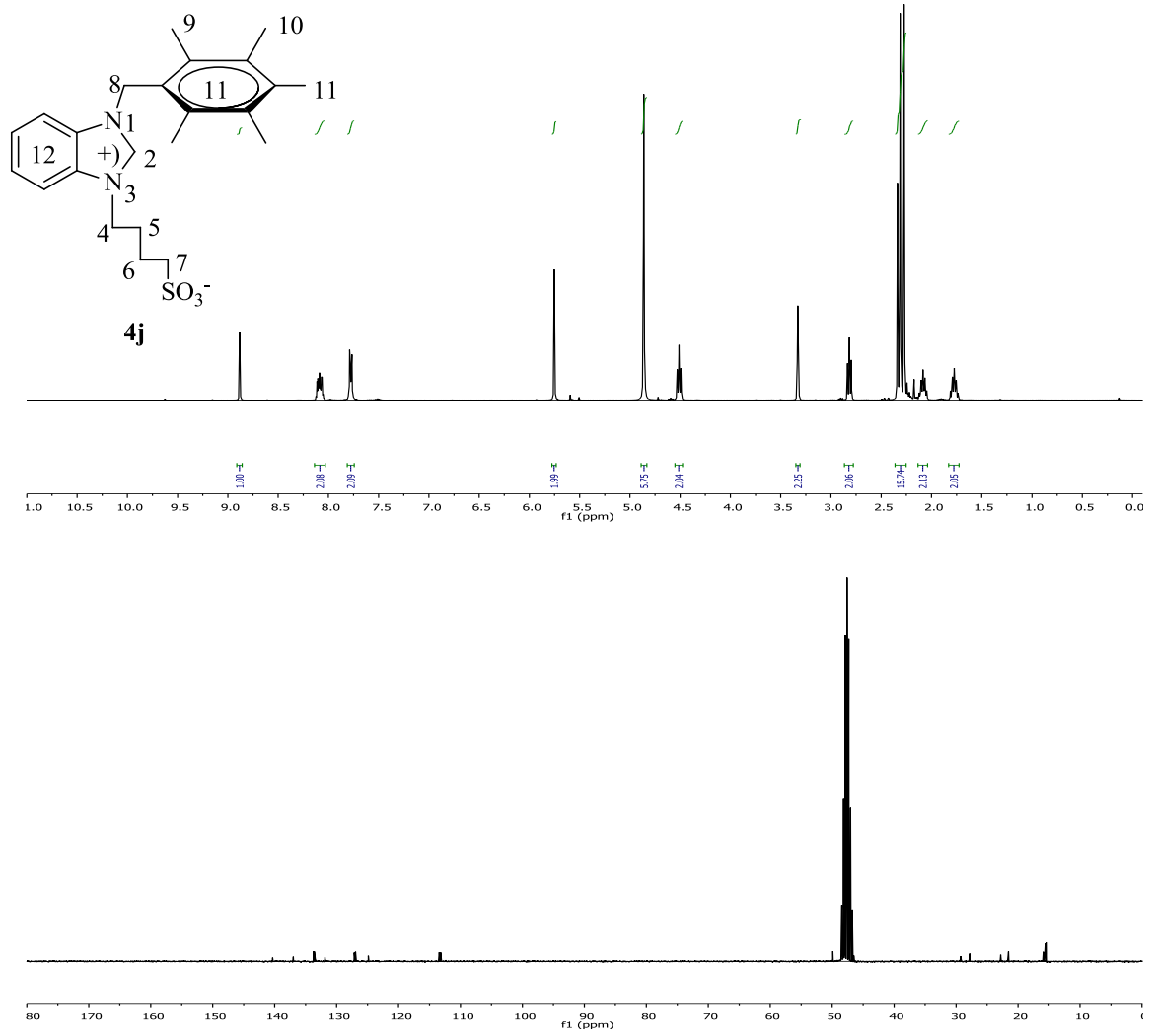
Şekil 3.35 4i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.34 4i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.65 (s, 1H)	141.5	-
4	4.61 (t, 2H)	45.7	7.3
5	2.22 (p, 2H)	27.5	7.5
6	1.90 (p, 2H)	27.4	7.5
7	2.91 (t, 2H)	49.9	7.3
8	5.67 (s, 2H)	50.6	-
9	2.31 (s, 6H)	19.8	-
10,11	7.61-7.96 (m, 5H) ve 8.05 (d, 2H)	113.3, 113.5, 113.6, 125.5, 125.6, 126.9, 130.3, 132.9, 139.9	7.9

4i Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.35), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.65$ ppm’de singlet verdiği gözlenmektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 5.67$ ppm’de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 2.31$ ppm’de singlet, olarak gözlenmektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.61$ ppm’de triplet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.22$ ppm’de pentet ($J = 7.5$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.90$ ppm’de pentet ($J = 7.5$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.91$ ppm’de triplet ($J = 7.3$ Hz) olarak gözlenmektedir. Benzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.61\text{-}7.96$ multipler, $\delta = 8.05$ ppm’de dublet ($J = 7.9$ Hz) olarak gözlenmektedir.

4i Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.35), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 141.5$ ppm’de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ karbonu $\delta = 50.6$ ppm’de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ karbonu ise $\delta = 19.8$ ppm’de sinyal vermektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 45.7$ ppm’de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 27.5$ ppm’de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 27.4$ ppm’de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 49.9$ ppm’de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 113.3, 113.5, 113.6, 125.5, 125.6, 126.9, 130.3, 132.9, 139.9$ ppm’de sinyal vermektedir.



Şekil 3.36 4j Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.35 4j Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

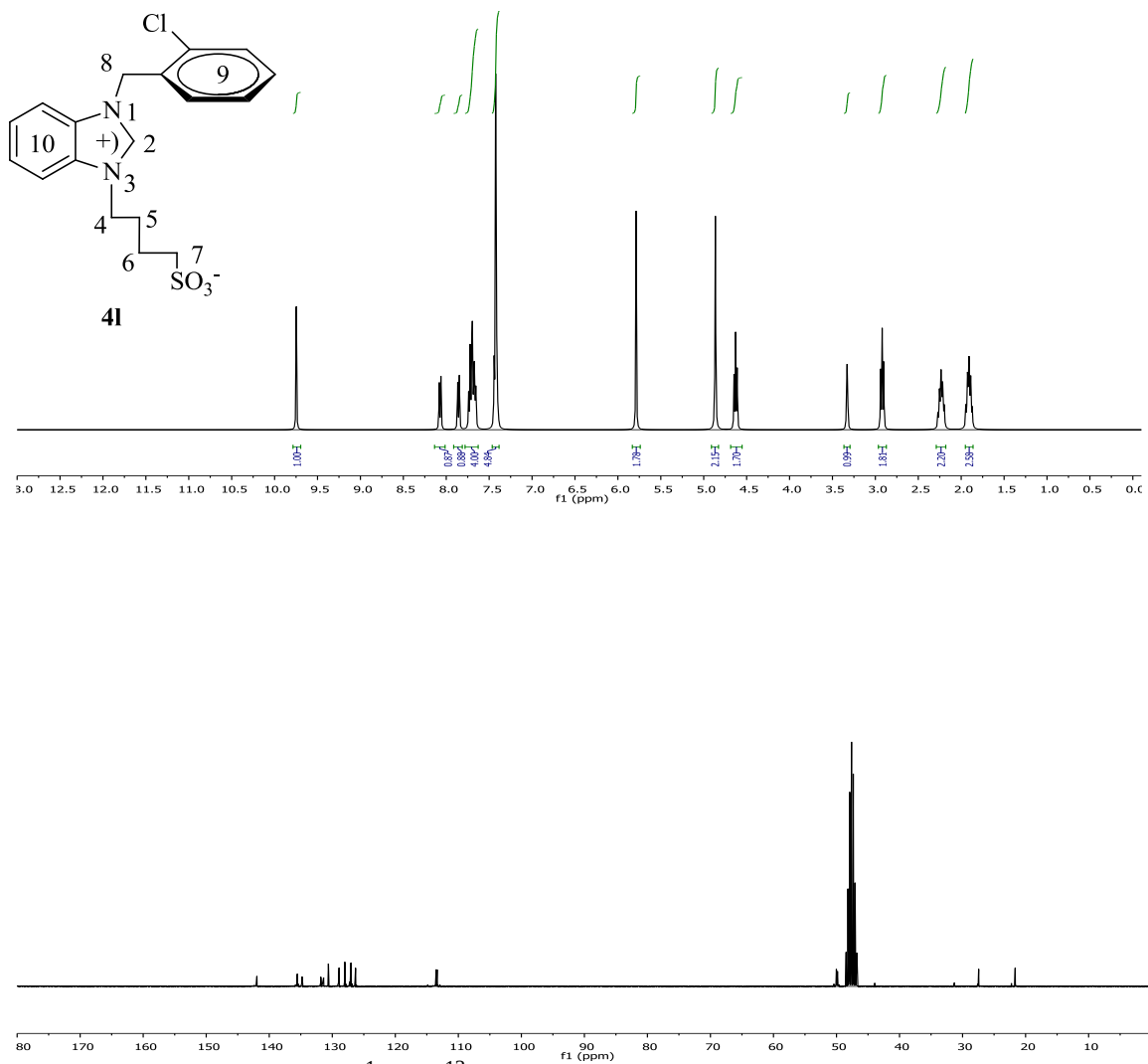
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	8.88 (s, 1H)	140.3	-
4	4.51 (t, 2H)	46.5	7.3
5	2.08 (p, 2H)	22.8	7.2
6	1.77 (p, 2H)	21.5	7.2
7	2.82 (t, 2H)	46.5	7.4
8	5.75 (s, 2H)	49.9	-
9	2.27 (s, 6H)	15.3	-
10	2.31 (s, 6H)	15.6	-
11	2.34 (s, 3H)	15.9	-
11	-	113.1, 113.4, 124.8, 125.2, 126.9, 127.1	-
12	7.73-7.85 ve 7.97-8.18 (m, 4H)	131.8, 131.9, 133.5, 133.7, 136.9	-

4j Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.36), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 8.88$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 hidrojenleri $\delta = 5.75$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 metil hidrojenleri sırasıyla $\delta = 2.27, 2.31, 2.34$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Büti-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.51$ ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.08$ ppm'de pentet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.77$ ppm'de pentet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.82$ ppm'de triplet ($J = 7.4$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.73$ - 7.85 ve 7.97 - 8.18 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

4j Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.36), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 140.3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 karbonu $\delta = 48.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 metil karbonları sırasıyla $\delta = 15.3, 15.6, 15.9$ ppm'de sinyal vermektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 22.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 21.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.5$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 karbonu $\delta = 113.1, 113.4, 124.8, 125.2, 126.9, 127.1$ ppm'de ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 131.8, 131.9, 133.5, 133.7, 136.9$ ppm'de sinyal vermektedir.

4k Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.37), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.66$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 3,5-Di-*ter*-bütilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ -3,5 hidrojenleri $\delta = 5.74$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ -3,5 hidrojenleri $\delta = 1.32$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.62$ ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.22$ ppm'de pentet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.89$ ppm'de pentet ($J = 7.5$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.91$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ -3,5 grubuna ait hidrojenler ise $\delta = 7.53$ ppm'de dublet ($J = 7.2$ Hz) ve 7.65-7.76 ppm'de multipler, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.92$ ppm'de dublet ($J = 7.5$ Hz) ve $\delta = 7.99$ -8.13 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

4k tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.37), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 152.0$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3,5-Di-*ter*-bütilbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ -3,5 karbonu $\delta = 51.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ -3,5 karbonları $\delta = 30.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ -3,5 karbonları $\delta = 34.4$ ppm'de sinyal vermektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 49.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 27.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 21.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.7$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ -3,5 karbonları $\delta = 113.4, 113.5, 122.3, 122.8$ ppm'de ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 126.8, 126.9, 131.7, 132.4, 141.4$ ppm'de sinyal vermektedir.



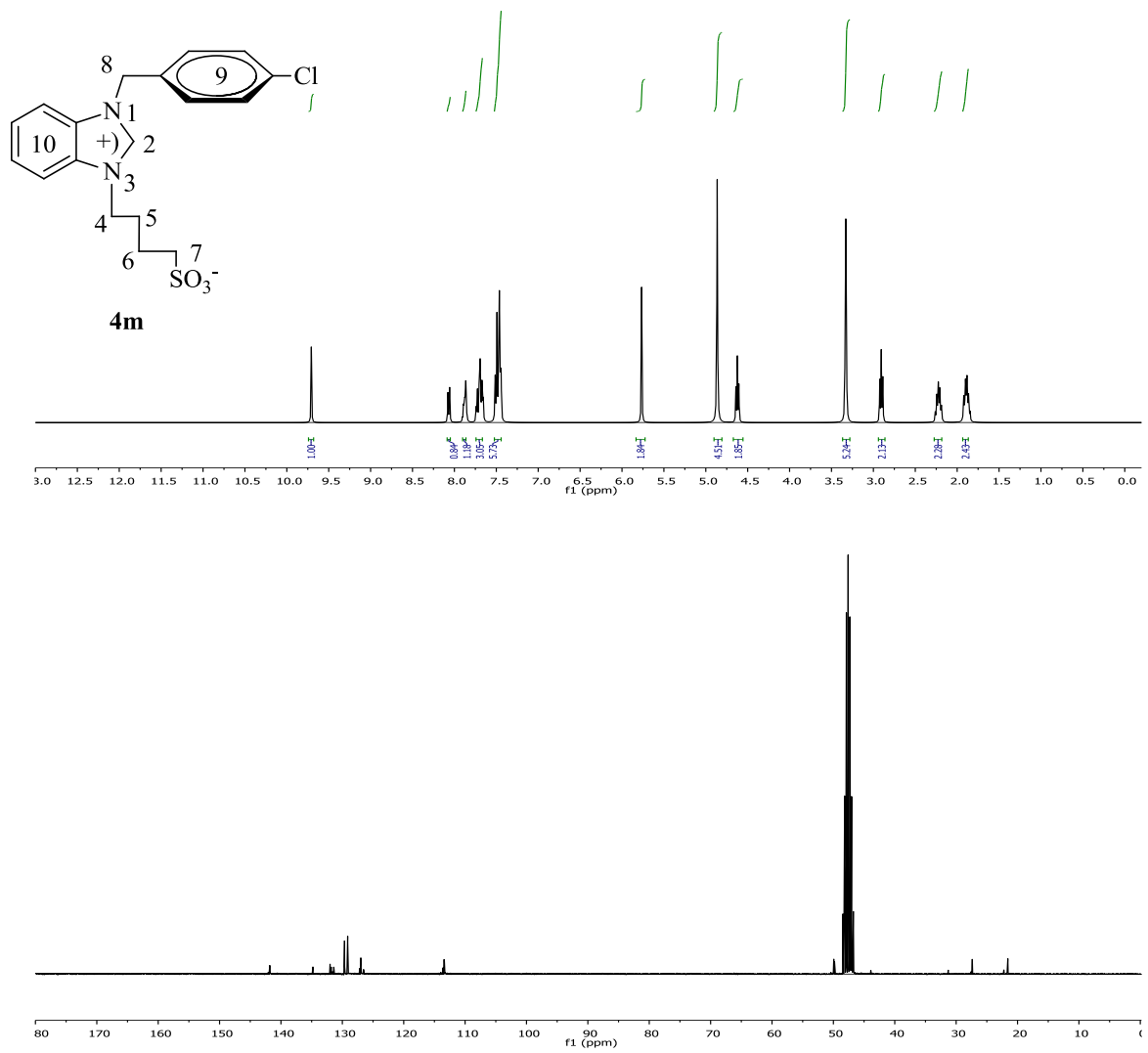
Şekil 3.38 4I Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.37 4I Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.75 (s, 1H)	141.9	-
4	4.63 (t, 2H)	49.8	7.3
5	2.23 (p, 2H)	27.4	7.4
6	1.89 (p, 2H)	21.6	7.3
7	2.92 (t, 2H)	46.8	7.3
8	5.79 (s, 2H)	50.0	-
9,10	7.43, 7.86, 8.07 (d, 6H) 7.66-7.74 (m, 3H)	113.3, 113.5, 126.3, 127.0, 128.0, 128.9, 130.6, 131.3, 131.5, 131.8, 134.7, 134.8, 135.5	7.1, 7.6, 7.8

4I Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.38), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.75$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Klorbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-2$ hidrojenleri $\delta = 5.79$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.63$ ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.23$ ppm'de pentet ($J = 7.4$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.89$ ppm'de pentet ($J = 7.3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.92$ ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-2$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ gruplarına ait hidrojenleri ise $\delta = 7.43, 7.86, 8.07$ ppm'de dublet ($J = 7.1, 7.6, 7.8$ Hz) ve $\delta = 7.66-7.74$ ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.

4I Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.38), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 141.9$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-klorbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-2$ karbonu $\delta = 50.0$ ppm'de sinyal vermektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 49.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 27.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 21.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.8$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-2$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ gruplarına ait karbonlar $\delta = 113.3, 113.5, 126.3, 127.0, 128.0, 128.9, 130.6, 131.3, 131.5, 131.8, 134.7, 134.8, 135.5$ ppm'de sinyal vermektedir.



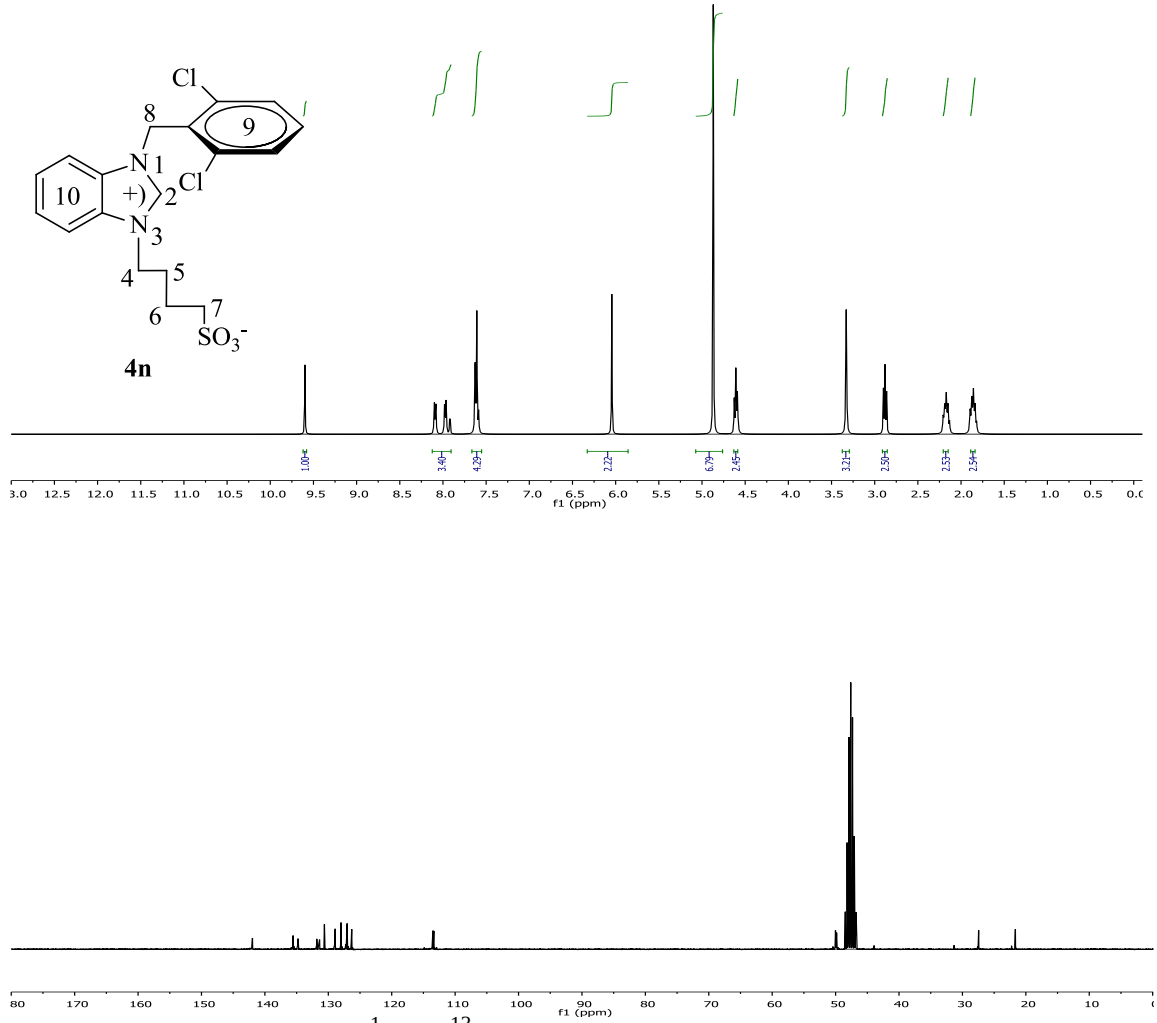
Şekil 3.39 4m Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.38 4m Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.71 (s, 1H)	141.8	-
4	4.62 (t, 2H)	49.8	7.1
5	2.22 (p, 2H)	27.3	7.2
6	1.86 (p, 2H)	21.5	7.2
7	2.91 (t, 2H)	46.8	7.0
8	5.77 (s, 2H)	49.9	-
9	7.41-7.54 ve 7.64-7.78 (m, 4H)	113.3, 113.4, 126.9, 127.0, 129.1	-
10	7.84-7.91(m, 2H) ve 8.07 (d, 2H)	129.6, 129.6, 131.3, 131.8, 132.0	7.9

4m Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.39), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.71$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 4-Klorbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4 hidrojenleri $\delta = 5.77$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.62$ ppm'de triplet ($J = 7.1$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.22$ ppm'de pentet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.86$ ppm'de pentet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.91$ ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4 grubuna ait hidrojenleri ise $\delta = 7.41$ - 7.54 ve 7.64 - 7.78 ppm'de multiplet, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.84$ - 7.91 multiplet ve 8.07 ppm'de dublet ($J = 7.9$ Hz) olarak gözlenmektedir.

4m Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.39), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 141.8$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Klorbenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4 karbonu $\delta = 49.9$ ppm'de sinyal vermektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 49.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 27.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 21.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.8$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4 karbonlar $\delta = 113.3, 113.4, 126.9, 127.0, 129.1$ ppm'de ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 129.6, 129.6, 131.3, 131.8, 132.0$ ppm'de sinyal vermektedir.



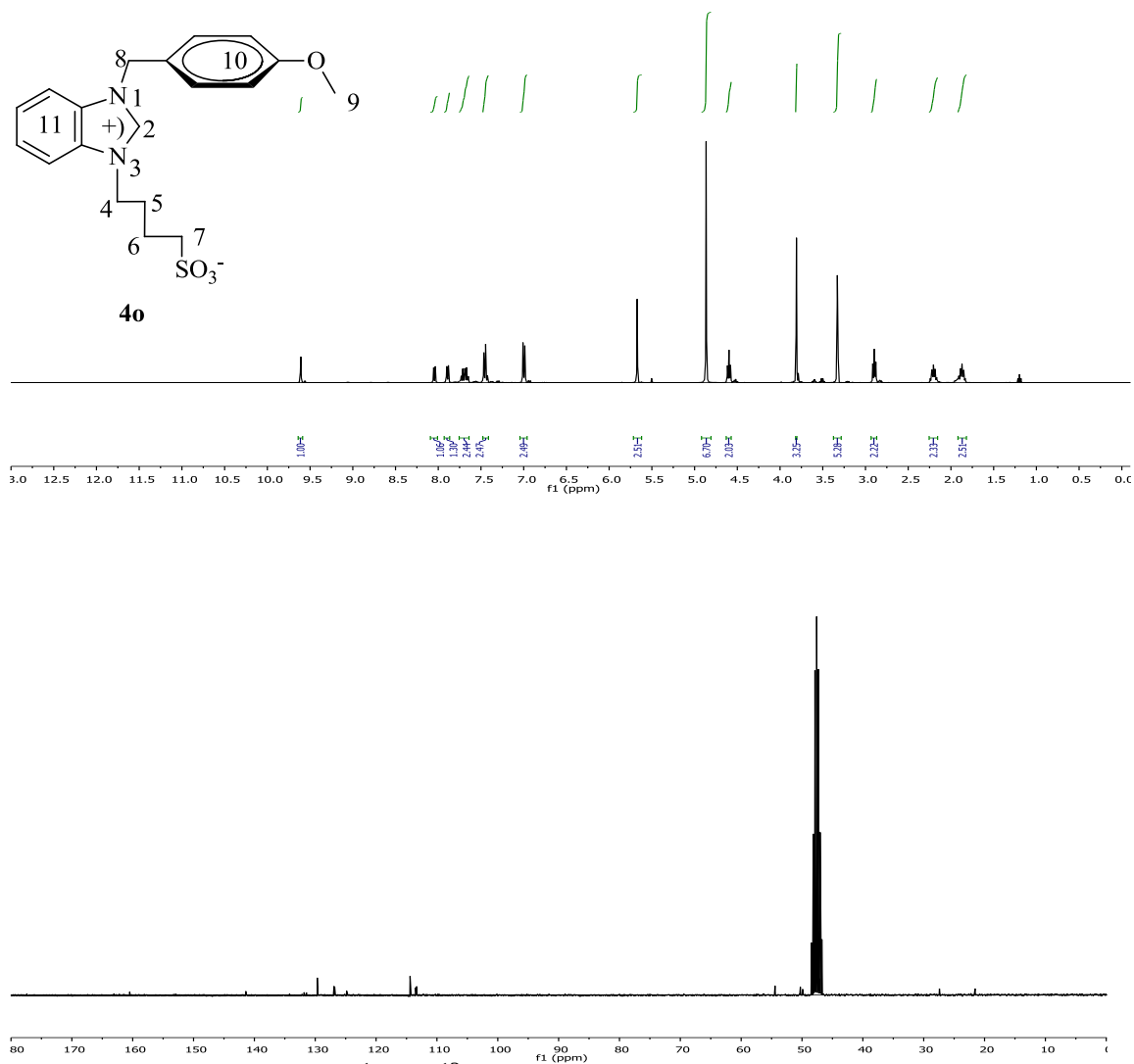
Şekil 3.40 4n Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.39 4n Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.60 (s, 1H)	141.9	-
4	4.61 (t, 2H)	49.8	7.2
5	2.16 (p, 2H)	27.4	7.5
6	1.89 (p, 2H)	21.6	7.5
7	2.88 (t, 2H)	46.8	7.3
8	6.04 (s, 2H)	50.0	-
10,11	7.97 ve 8.09 (d, 4H), 7.68-7.80 (m, 4H)	113.3, 113.5, 126.3, 127.0, 128.0, 128.9, 130.6, 131.3, 131.8, 134.7, 135.5	6.5, 6.7

4n Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.40), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.60$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,6-Diklorobenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})_2$ -2,6 hidrojenleri $\delta = 6.04$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.61$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.16$ ppm'de pentet ($J = 7.5$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.86$ ppm'de pentet ($J = 7.5$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.88$ ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})_2$ -2,6 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.68$ - 7.80 ppm'de multipler ve $\delta = 7.97$ ve 8.09 ppm'de dublet ($J = 6.5, 6.7$ Hz) olarak gözlenmektedir.

4n Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.40), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 141.9$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,6-Diklorobenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})_2$ -2,6 karbonu $\delta = 50.0$ ppm'de sinyal vermektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 49.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 27.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 21.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.8$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})_2$ -2,6 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 113.3, 113.5, 126.3, 127.0, 128.0, 128.9, 130.6, 131.3, 131.8, 134.7, 135.5$ ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.41 4o Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

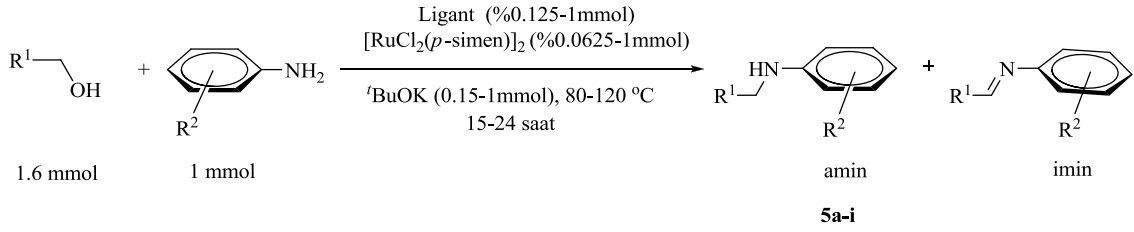
Çizelge 3.40 4o Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.61 (s, 1H)	141.4	-
4	4.60 (t, 2H)	49.9	7.2
5	2.13-2.29 (m, 2H)	27.4	-
6	1.78-1.94 (m, 2H)	21.5	-
7	2.90 (t, 2H)	46.9	7.3
8	5.67 (s, 2H)	54.4	-
9	3.81 (s, 3H)	50.2	-
10	7.00 (d, 2H), 7.45 (t, 2H)	113.3, 113.5, 114.4, 160.5	7.5, 7.6
11	7.61-7.77 (m, 2H), 7.89 (d, 2H) ve 8.04 (d, 2H)	124.8, 126.8, 126.9, 129.6	7.9

4o Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.41), asidik karaktere sahip C^2H hidrojeninin $\delta = 9.61$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 4-Metoksibenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 5.67$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 3.81$ ppm'de olarak gözlenmektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.60$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.13$ - 2.29 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.78$ - 1.94 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.90$ ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.00$ ppm'de dublet ($J = 7.5$ Hz), $\delta = 7.45$ ppm'de triplet ($J = 7.6$ Hz), $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenleri ise $\delta = 7.61$ - 7.77 ppm'de multiplet ve $\delta = 7.89$ ve 8.04 ppm'de dublet ($J = 7.9$ Hz) olarak gözlenmektedir.

4o Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.41), asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonunun $\delta = 141.4$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Metoksibenzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 54.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonu ise $\delta = 50.2$ ppm'de sinyal vermektedir. Bütil-4-sülfonat grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 49.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 27.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 21.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ karbonu $\delta = 46.9$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 113.3, 113.5, 114.4, 160.5$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ karbonlar ise $\delta = 124.8, 126.8, 126.9, 129.6$ ppm'de sinyal vermektedir.

3.2 Anilin Türevlerinin Alkollerle *N*-Alkilasyonu



Sentezlenen benzimidazolyum tuzları, $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile birlikte *in situ* koşullarda etkileştirilerek katalitik sistem oluşturulmuştur. Tepkimede optimum koşulları belirlemek amacıyla $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (% 0.0625-0.5 mmol), ligant (%0.5-1 mmol), anilin türevleri (1 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol) ve $t\text{BuOK}$ (0.15-1 mmol) argon gazı altında schlenk içerisinde eklenip 80-120 °C’de ve 15-24 saat gibi farklı parametreler denenmiştir. Tepkime sonunda karışım pamuktan süzölmüştür. Ürünlerin dönüşüm oranları GC ile belirlenmiştir. Daha sonra oluşan ürün kolonda saflaştırılmış ve karakterizasyonu NMR ile yapılmıştır. Çizelge 3.41’de optimum şartları belirlenmesine ait veriler sunulmuştur.

Çizelge 3.41 Anilin ve benzil alkolün alkilasyonuna ait optimum koşulların belirlenmesi^a.

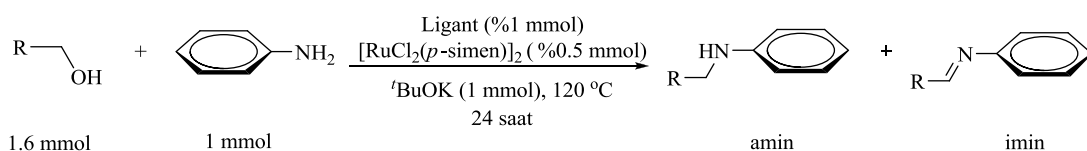
Deney No	Rutenyum kompleksi (mmol%)	Ligant (mmol%)	$t\text{BuOK}$ (mmol%)	Sıcaklık (°C)	Dönüşüm (%)	Amin/İmin oranı
1	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2(0.5)$	3c (1)	15	120	88 ^b	91/9
2	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2(0.25)$	3c (0.5)	15	120	89	79/21
3	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2(0.5)$	3c (1)	50	120	89	85/15
4	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2(0.5)$	3c (1)	100	120	100	100/0
5	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2(0.5)$	3c (1)	100	100	100	95/5
6	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2(0.5)$	3c (1)	100	80	76	87/10
7	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2(0.25)$	3c (0.5)	100	120	97	95/5
8	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2(0.0625)$	3c (0.125)	100	120	85	90/10
9	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2(0.0625)$	3c (0.125)	100	120	98 ^c	92/8
10	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2(0.5)$	3c (1)	100	120	68 ^d	98/2
11	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2(0.5)$	3c (1)	100	120	100 ^e	96/4
12	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2(1.0)$	-	100	120	0	-
13	-	3c (1)	100	120	0	-

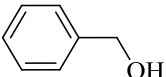
^aTepkime şartları: Anilin (1 mmol), benzil alkol (1.6 mmol), $t\text{BuOK}$ (1 mmol), çözügensiz, GC oranı, tepkime süresi: 15 saat, ^b20 saat, ^c 24 saat, ^dsu (2 mL), ^etoluen (1 mL).

Çizelge 3.41 incelendiğinde anilin ve benzil alkolün alkilasyonuna ait katalitik tepkimede, ligant kullanılmaksızın katalizör olarak sadece $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi kullanıldığında (Çizelge 3.41, deney no: 12) tepkimenin gerçekleşmediği, benzer şekilde $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi olmadan katalizör olarak sadece ligant kullanıldığında da tepkimenin benzer sonuç verdiği gözlenmiştir (Çizelge 3.41, deney no: 13). Tepkimede optimum şartları belirlemek amacıyla $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ve ligant farklı mol oranlarında kullanılmıştır. Bunun yanı sıra farklı çözücüler denenmiştir (Çizelge 3.41, deney no: 10 ve 11) ayrıca tepkime farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen denemeler sonucunda tepkimenin çözücü kullanılmaksızın, 120 °C’de ve 24 saatte en iyi sonuç verdiği, $t\text{BuOK}$ (1 mmol), anilin (1 mmol) ve benzil alkol (1.6 mmol) oranlarının en iyi yüzdelere olduğu, $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ve ligant oranı 1/2 olarak kullanıldığında bu oranın tepkime için en iyi koşulları sağladığı gözlenmiştir (Çizelge 3.41, deney no: 4).

Optimum şartlar belirlendikten sonra, anilin türevlerinin alkol türevleriyle alkilasyonu incelenmiştir. Sonuçlar çizelge 3.42’de verilmiştir.

Çizelge 3.42 Anilinin alkollerle alkilasyonu^a

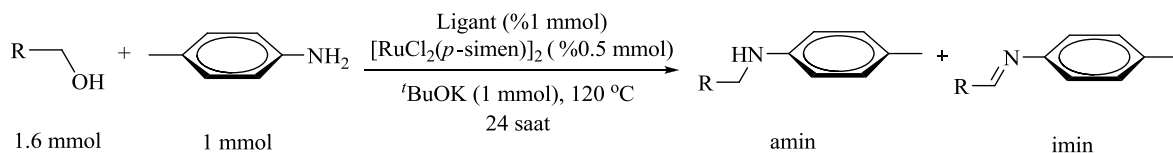


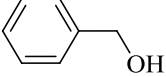
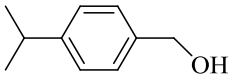
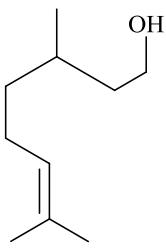
Deney no	Alkol	Ligant	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1		3a	98	96	4
2		3b	97	99	1
3		3c	100	100(69) ^b	-
4		3d	99	99	1
5		3e	95	98	2
6		3f	99	99	1
7		3i	99	100	-
8		3k	99	100	-
9		3l	96	99	1
10		3n	98	98	2
11		3a	88	95	5
12		3b	86	97	3

13		3c	89	98(72) ^b	2
14		3d	85	100	-
15		3e	87	93	7
16		3f	89	94	8
17		3i	84	100	-
18		3k	85	98	2
19		3l	87	99	1
20		3n	86	96	4
21		3a	99	98	2
22		3b	97	92	8
23		3c	100	100(53) ^b	-
24		3d	95	94	6
25		3e	94	91	9
26		3f	97	93	7
27		3i	94	98	2
28		3k	91	91	9
29		3l	89	94	6
30		3n	93	90	10
31		3a	91	100	-
32		3b	86	100	-
33		3c	92	100(65) ^b	-
34		3d	95	92	8
35		3e	90	100	-
36		3f	89	98	2
37		3i	79	94	6
38		3k	91	97	3
39		3l	87	100	-
40		3n	86	97	3

^aTepkime şartları: Anilin (1 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol), LH (**3a-n**) (1 mmol), ^tBuOK (1 mmol), çözgensiz, 120 °C, 24 saat. ^b kolon verimi. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. Verimler hesaplanırken anilin temel alındı.

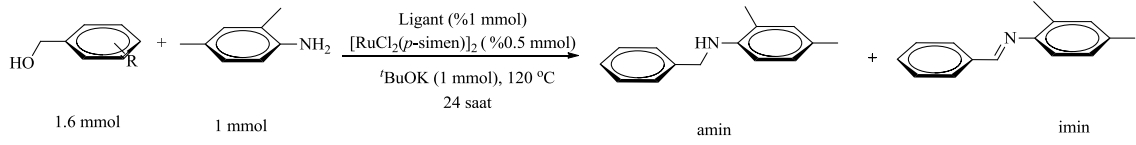
Çizelge 3.43 4-Metilanilinin alkol türevleriyle alkilasyonu^a



Deney no	Alkol	Ligand	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1		3a	92	95	5
2		3b	96	99	1
3		3c	100	100(59) ^b	-
4		3d	88	100	-
5		3e	92	100	-
6		3f	98	94	8
7		3i	94	100	-
8		3k	92	98	2
9		3l	95	99	1
10		3n	91	96	4
11		3a	98	100	-
12		3b	94	100	-
13		3c	99	100(77) ^b	-
14		3d	89	100	-
15		3e	95	100	-
16		3f	98	100	-
17		3i	95	100	-
18		3k	97	100	-
19		3l	94	100	-
20		3n	93	100	-
21		3a	91	89	11
22		3b	92	91(51) ^b	9
23		3c	90	70	30
24		3d	89	78	22
25		3e	85	90	10
26		3f	86	92	8
27		3i	82	76	24
28		3k	81	66	34
29		3l	83	71	29
30		3n	87	76	24

^aTepkime şartları: 4-Metilanilin (1 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol), LH (**3a-n**) (1 mmol), ^tBuOK (1 mmol), çözügensiz, 120 °C, 24 saat, ^b kolon verimi. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. Verimler hesaplanırken 4-metilanilin temel alındı.

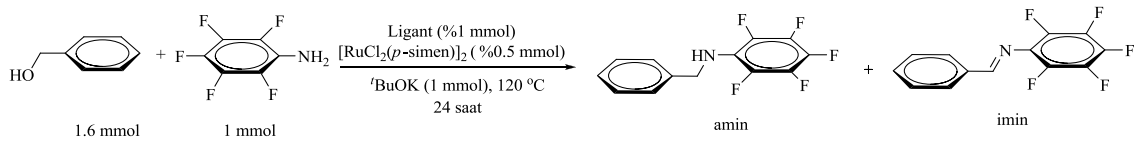
Çizelge 3.44 2,4-Dimetilanilin alkol türevleriyle alkilasyonu^a

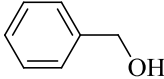


Deney no	Alkol	Ligant	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1		3a	70	84	16
2		3b	75	91	9
3		3c	77	87(45) ^b	13
4		3d	74	86	14
5		3e	73	84	16
6		3f	71	89	11
7		3i	75	90	10
8		3k	76	95	5
9		3l	75	88	12
10		3n	73	94	6
11		3a	79	94	6
12		3b	80	91	9
13		3c	82	100(55) ^b	-
14		3d	80	95	5
15		3e	63	93	7
16		3f	77	89	11
17		3i	84	92	8
18		3k	78	88	12
19		3l	87	94	6
20		3n	79	87	13

^aTepkime şartları: 2,4-dimetilanilin (1 mmol), benzil alkol (1.6 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol), LH (**3a-n**) (1 mmol), ^tBuOK (1 mmol), çözügensiz, 120 °C, 24 saat, ^b kolon verimi. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. Verimler hesaplanırken 2,4-dimetilanilin temel alındı.

Çizelge 3.45 2,3,4,5,6-Pentafloroanilin benzil alkolle alkilasyonu



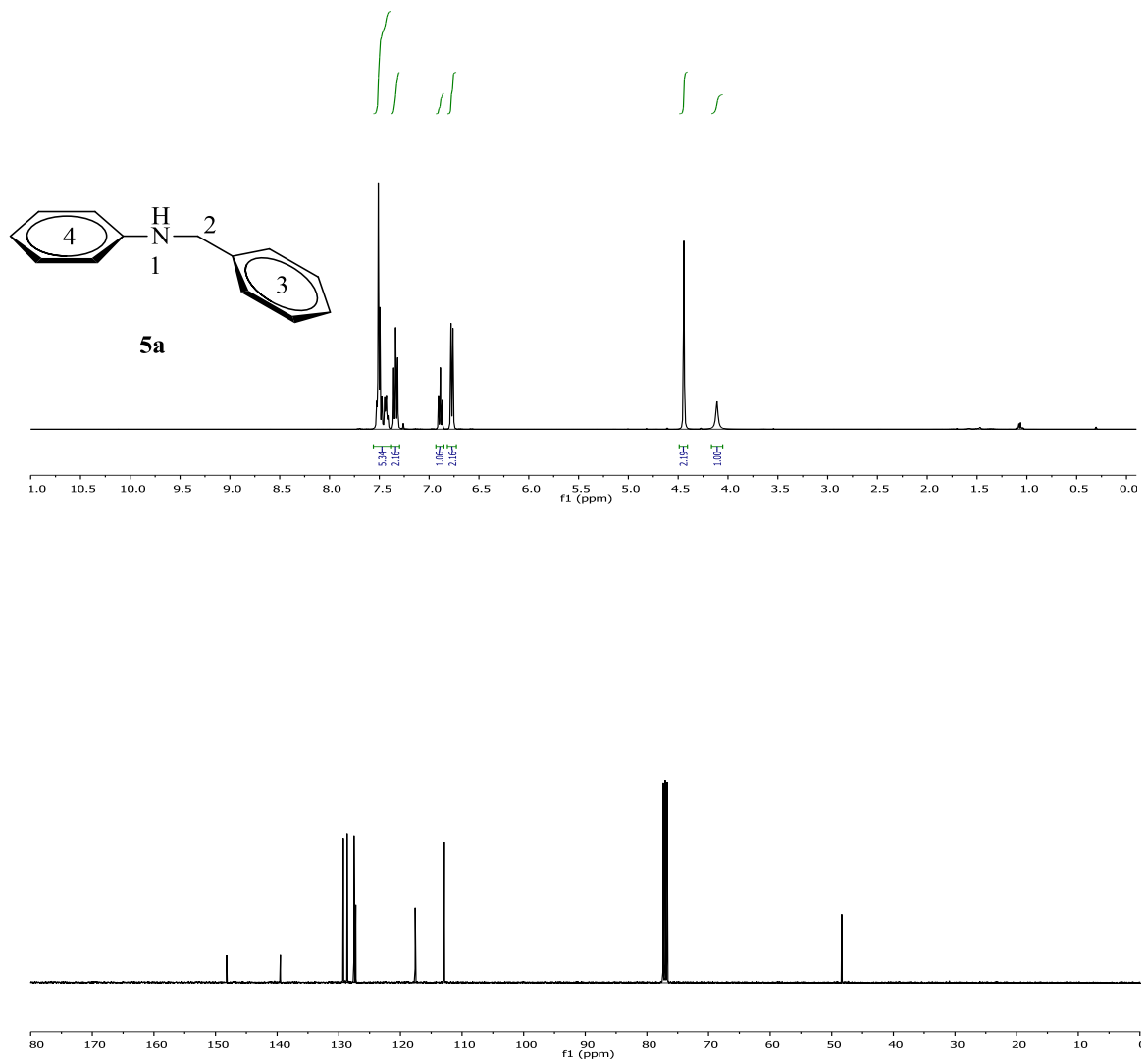
Deney no	Alkol	Ligant	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1		3a	69	91	9
2		3b	65	95	5
3		3c	64	94(67) ^b	6
4		3d	63	88	12
5		3e	69	90	10
6		3f	66	92	8
7		3i	60	89	11
8		3k	61	93	7
9		3l	63	92	8
10		3n	67	83	13

^aTepkime şartları: 2,3,4,5,6-Pentafloroanilin (1 mmol), benzil alkol (1.6 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol), LH (**3a-n**) (1 mmol), ^tBuOK (1 mmol), çözügensiz, 120 °C, 24 saat, ^b kolon verimi. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. Verimler hesaplanırken 2,3,4,5,6-pentafloroanilin temel alındı.

Ligant olarak **3a-n** tuzları kullanıldığında, anilin türevleri ve alkol türevlerinin etkileştirilmesi sonucu farklı aminler elde edilmiştir. Çizelge 3.42-3.45’de görüldüğü gibi amin oluşumunda tepkime verimleri %61-100 arasında gerçekleşmiştir.

Çizelge 3.42-3.45 incelendiği zaman kullanılan ligandların genel olarak aktivitelerinin iyi olduğu ancak ligandlar arasında kesin bir aktivite sıralamasının olmadığı görülmektedir. Aynı zamanda aromatik alkollerin kullanıldığı tepkimelerde amin oluşumunun alifatik alkollerin kullanıldığı tepkimelere oranla daha yüksek verimde gerçekleştiği ve amin yüzdesinin imin yüzdesine oranla daha yüksek oranda olduğu görülmektedir.

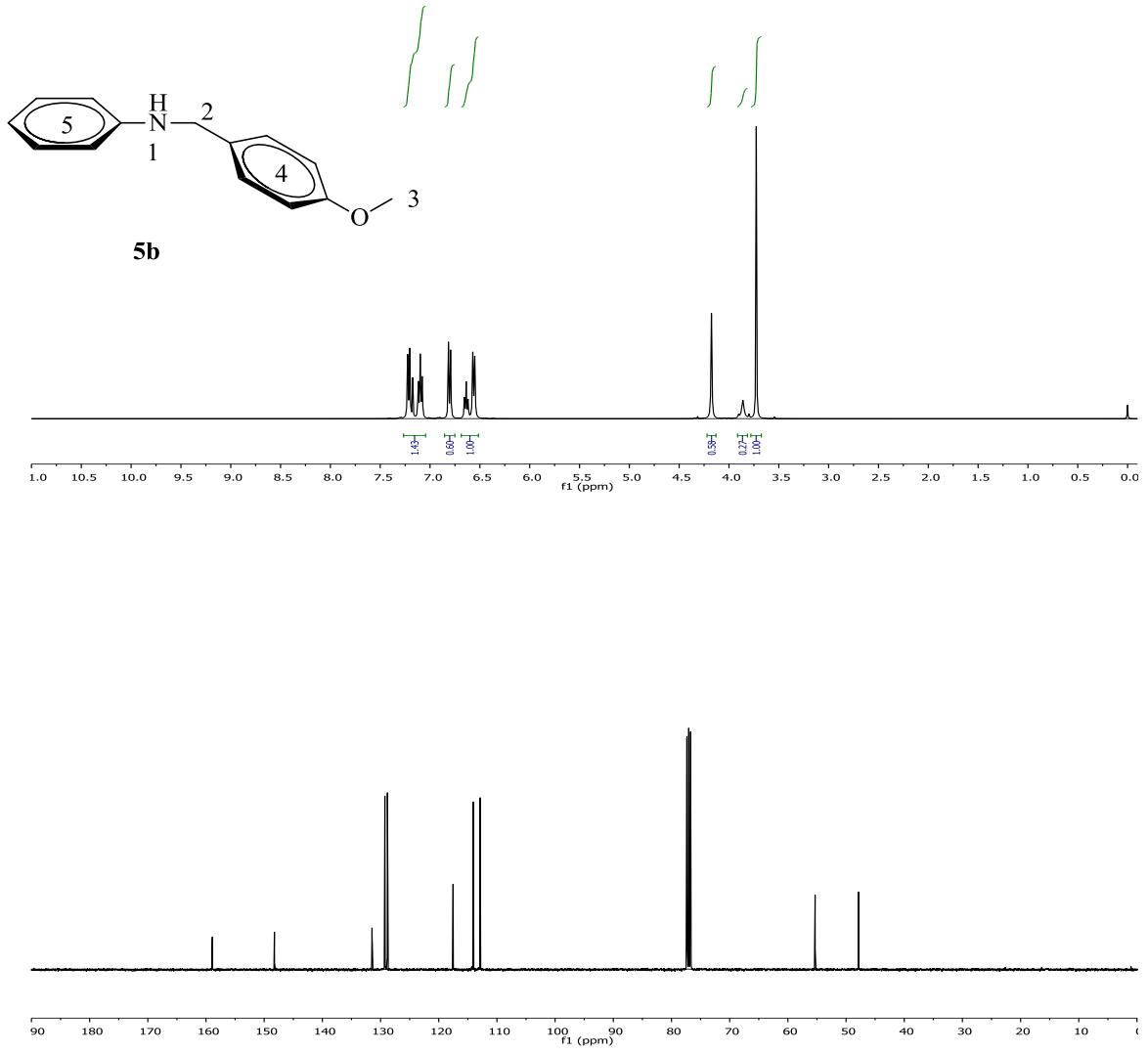
Yapılan katalitik çalışmalar sonucunda oluşan ürünlere ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları şekil 3.42-3.51’de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre NMR verileri çizelge 3.46-3.55’de sunulmuştur.



Şekil 3.42 5a Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.46 5a Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

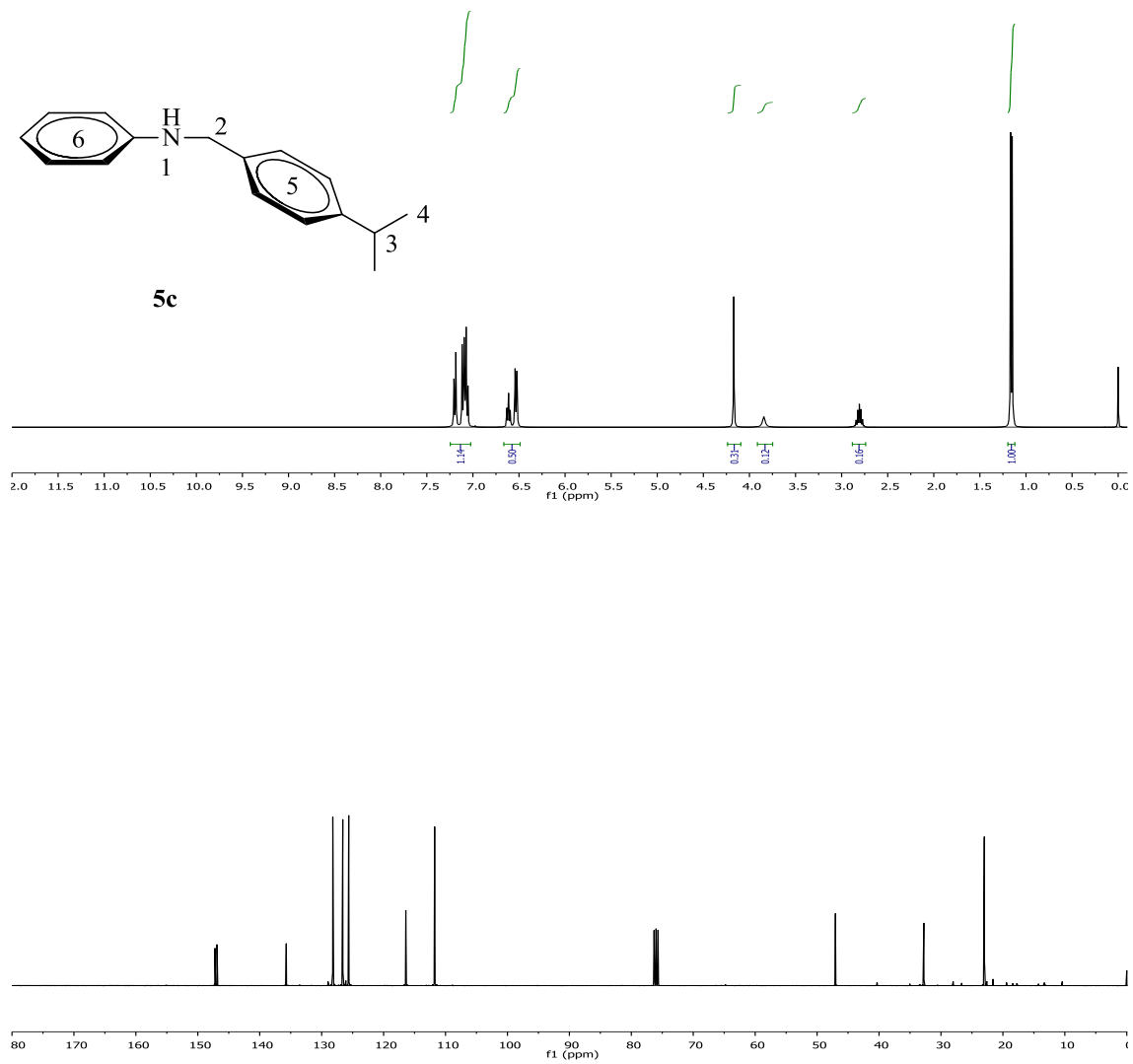
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	4.13 (s, 1H)	-	-
2	4.46 (s, 2H)	48.4	-
3,4	6.79 (d, 2H), 6.91 (t, 3H), 7.36 (dd, 2H), 7.41-7.58 (m, 3H)	112.9, 117.6, 127.2, 127.5, 128.7, 129.3, 139.5, 148.1	7.4, 7.3



Şekil 3.43 5b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.47 5b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

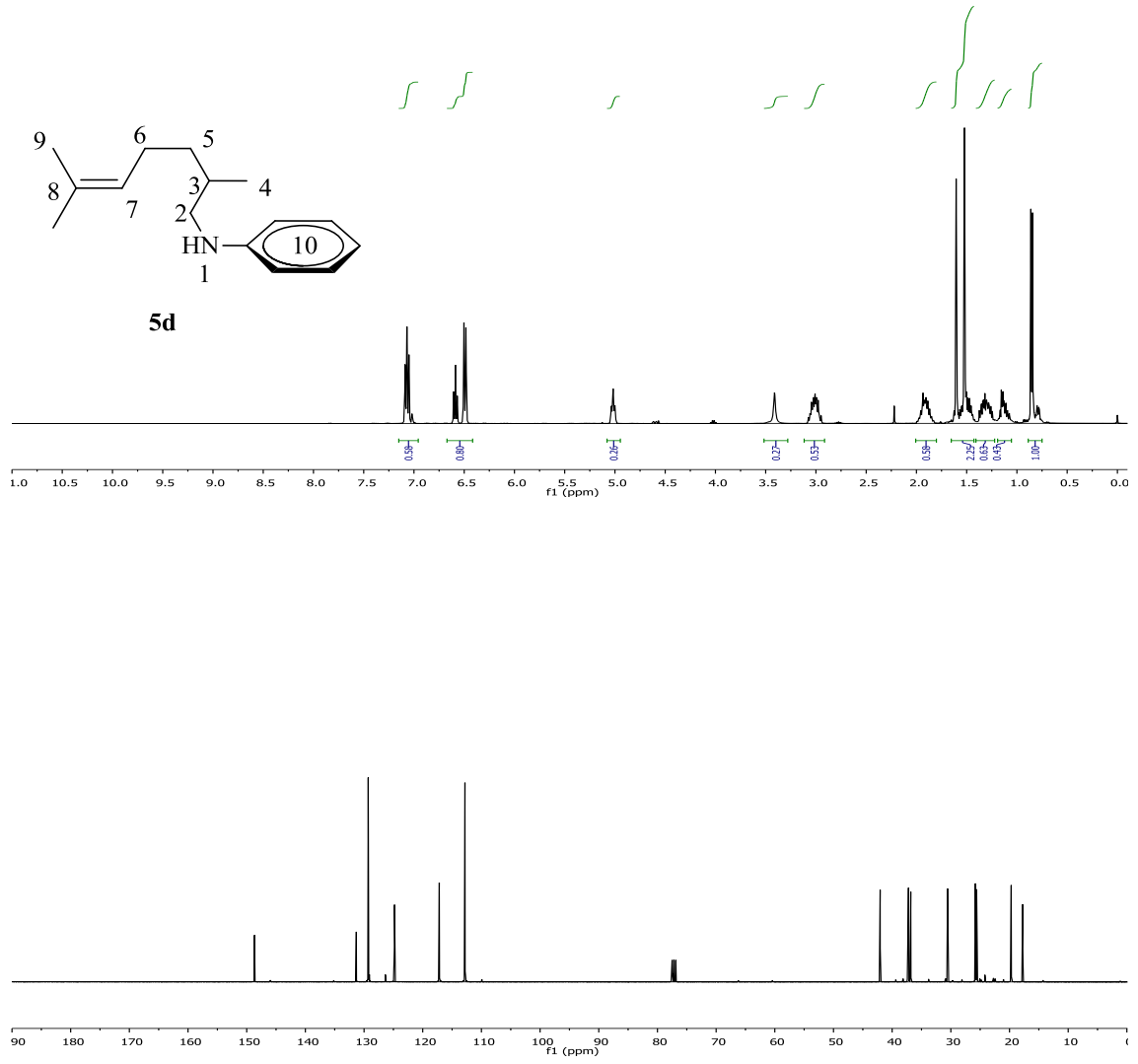
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	3.86 (s, 1H)	-	-
2	4.18 (s, 2H)	47.5	-
3	3.73 (s, 3H)	55.3	-
4,5	6.56 (d, 2H), 6.64 (t, 2H), 6.80 (d, 1H), 7.10 (t, 2H), 7.21 (d, 2H)	112.9, 114.1, 117.5, 128.8, 129.3, 131.5, 148.2, 158.9	7.9, 7.3, 8.5, 8.2, 8.4



Şekil 3.44 5c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.48 5c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

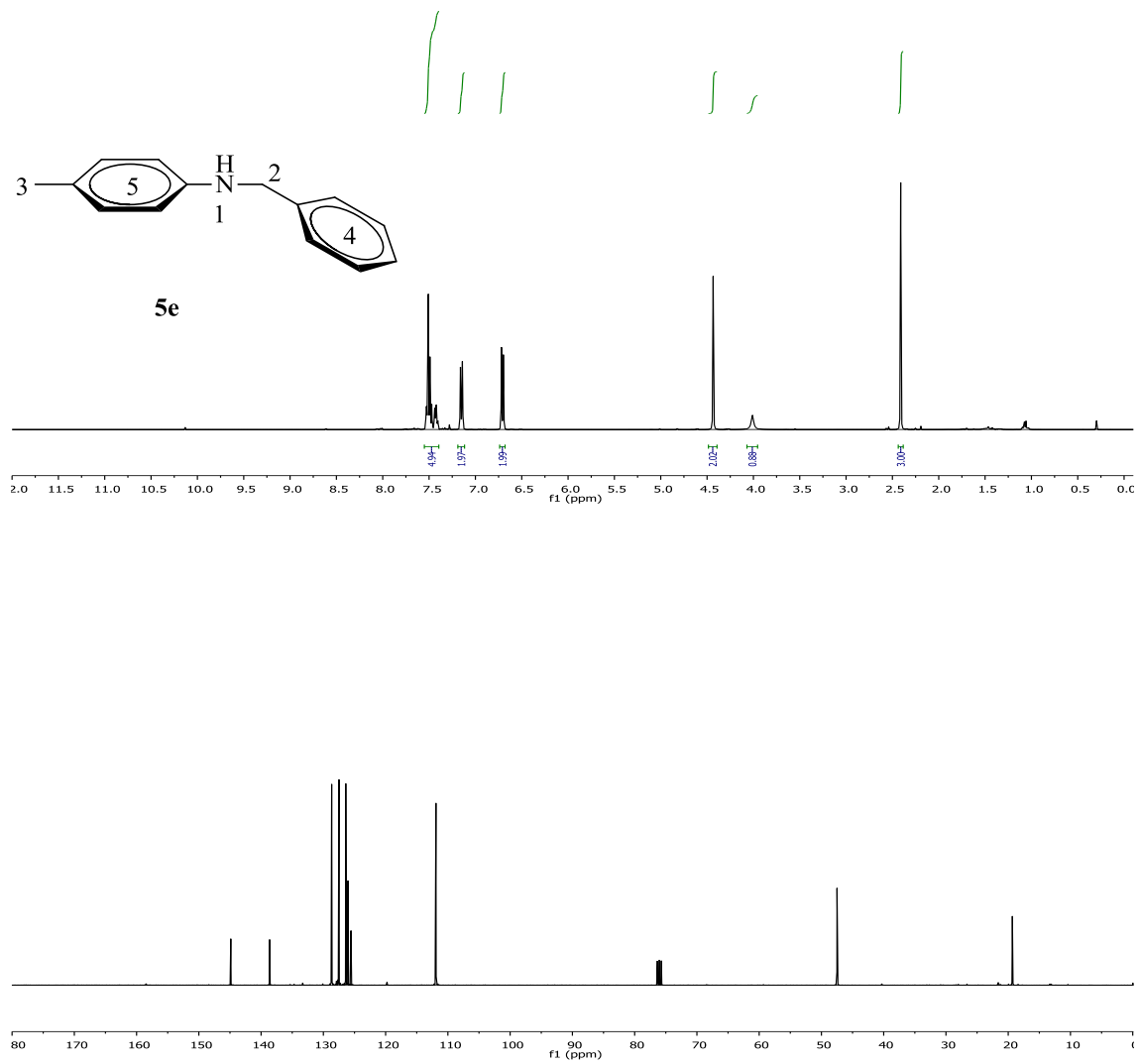
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	3.84 (s, 1H)	-	-
2	4.17 (s, 2H)	47.0	-
3	2.75-2.87 (m, 1H)	32.8	-
4	1.16 (d, 6H)	23.0	6.9
5,6	6.53 (d, 2H), 6.61 (t, 2H), 7.08 (dd, 2H), 7.18 (t, 3H)	111.8, 116.4, 125.6, 126.3, 128.2, 135.7, 146.9, 147.2	7.8, 7.6, 8.6, 8.4



Şekil 3.45 5d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.49 5d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

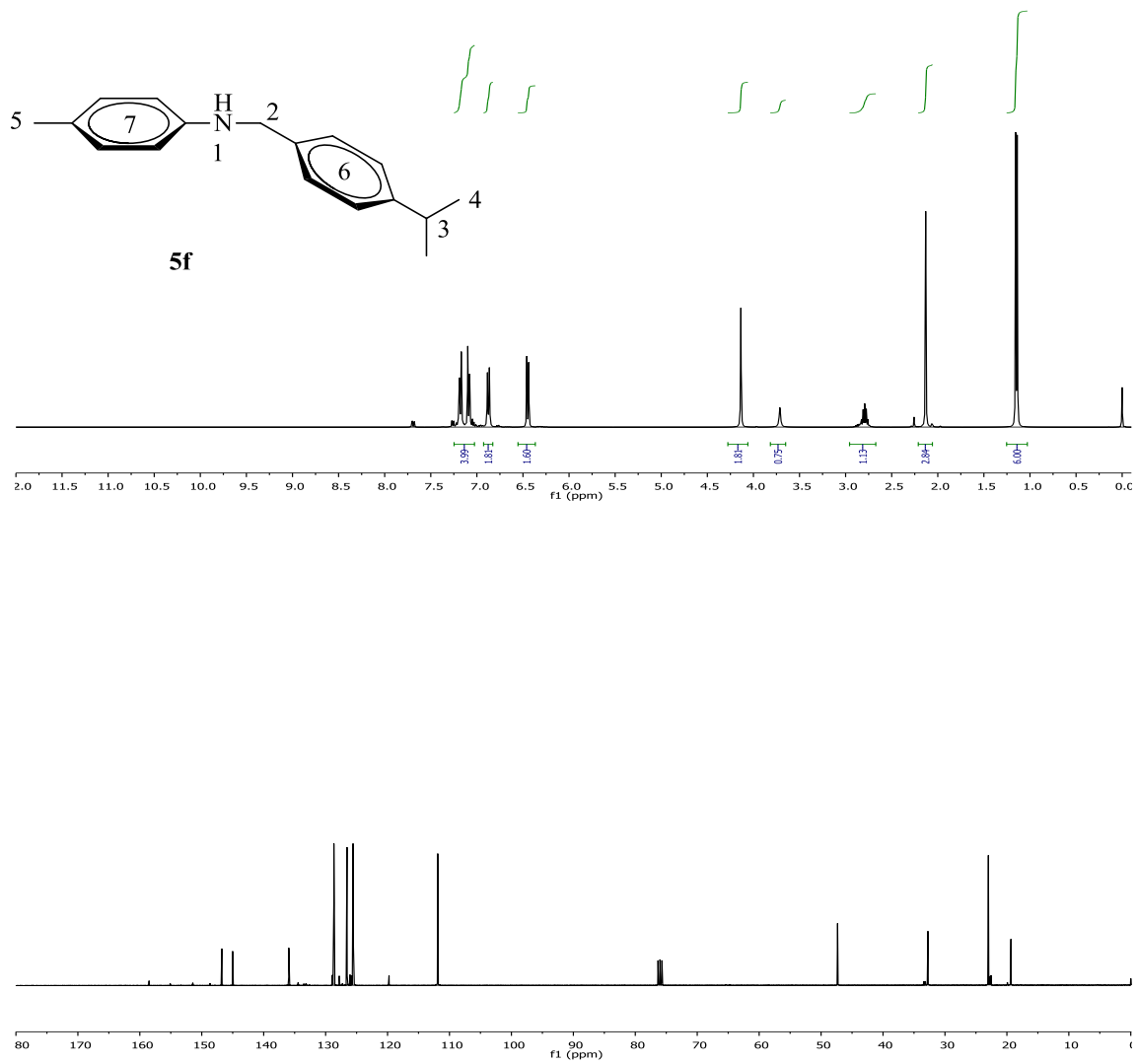
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1, 2, 3, 5, 6,	1.21-1.64 ve 2.00-3.24	25.7, 30.4, 36.7, 37.1,	-
8	(m, 8H)	41.9	
4	1.04 (d, 3H)	17.7	6.5
7	5.17 (t, 1H)	148.8	7.0
9	1.69 ve 1.78 (s, 6H)	19.6, 25.5	-
10	6.65-7.25(m, 5H)	112.7, 117.1, 124.7, 129.2, 131.3	-



Şekil 3.46 5e Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.50 5e Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

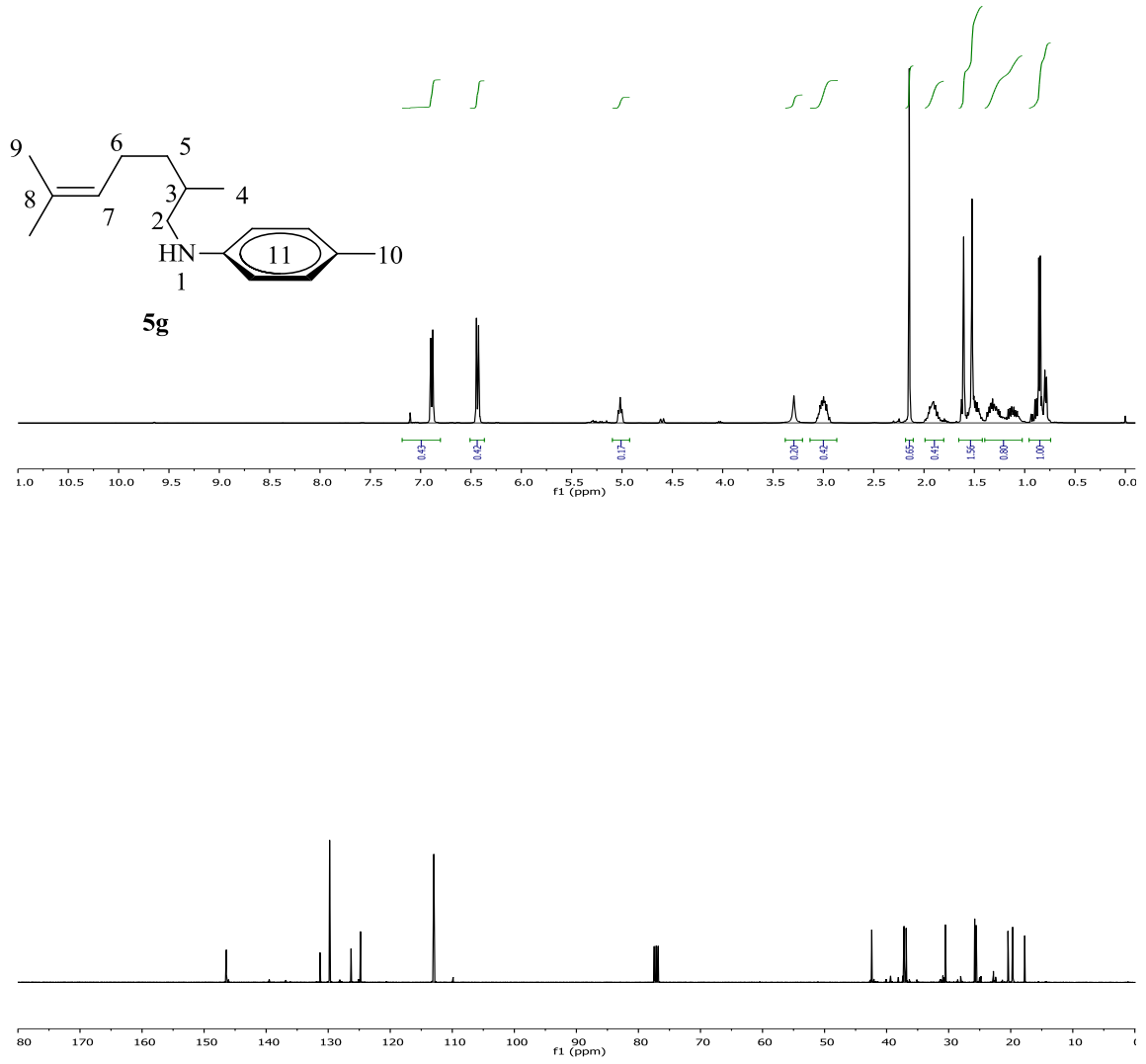
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	4.01 (s, 1H)	-	-
2	4.43 (s, 2H)	47.5	-
3	2.41 (s, 3H)	19.3	-
4,5	6.71 (d, 2H), 7.15 (d, 3H), 7.38-7.74 (m, 4H)	111.8, 125.6, 126.0, 126.4, 127.5, 128.7, 138.6, 144.9	8.4, 8.3



Şekil 3.47 5f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.51 5f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

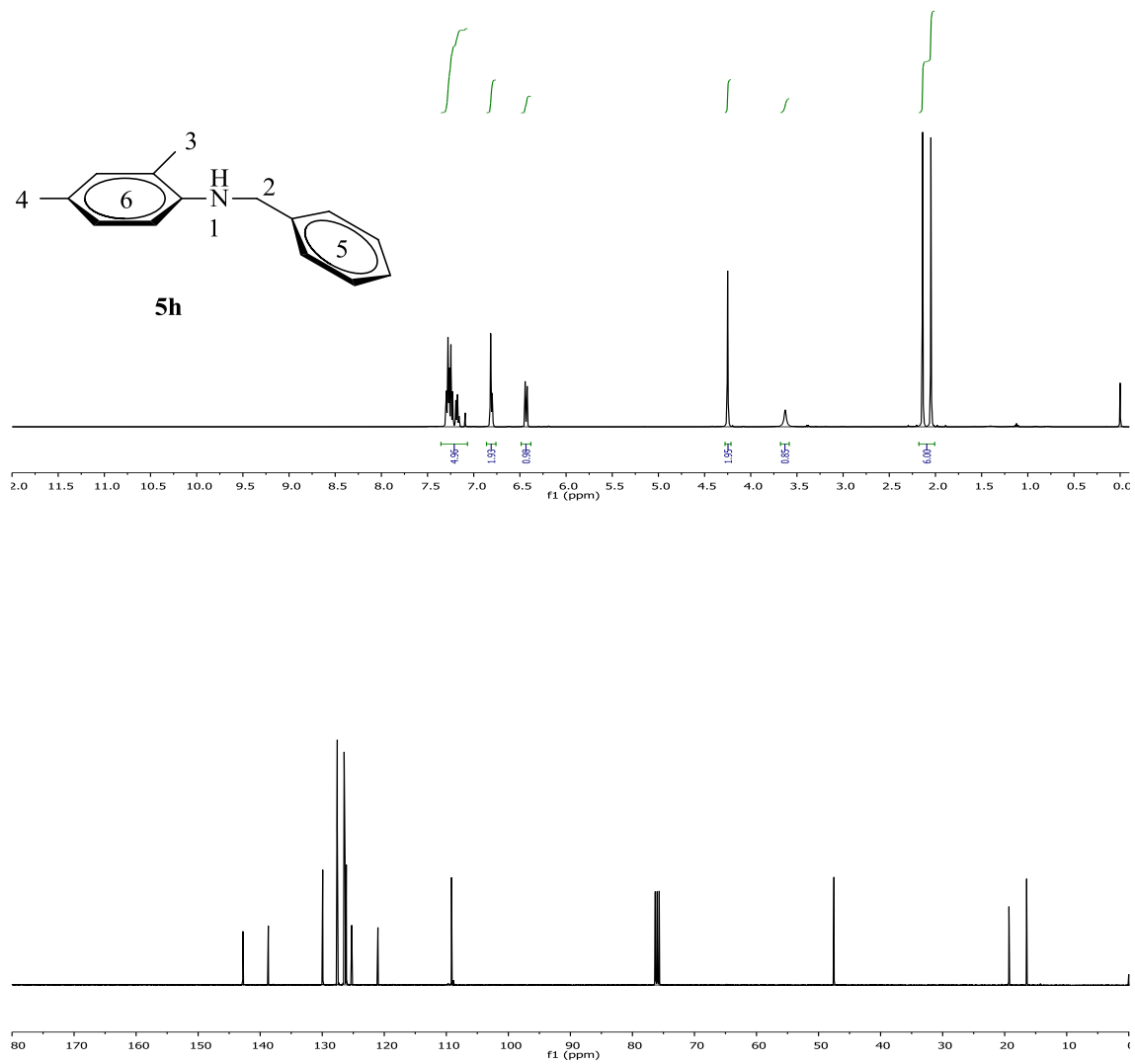
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	3.71 (s, 1H)	-	-
2	4.14 (s, 2H)	47.3	-
3	2.72-2.91 (m, 1H)	32.8	-
4	1.15 (d, 6H)	23.0	7.0
5	2.13 (s, 3H)	19.4	-
6,7	6.45 (d, 2H), 6.87 (d, 2H), 7.00-7.28 (m, 4H)	111.9, 125.5, 125.6, 126.5, 128.7, 136.0, 145.0	8.4, 8.3



Şekil 3.48 5g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.52 5g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

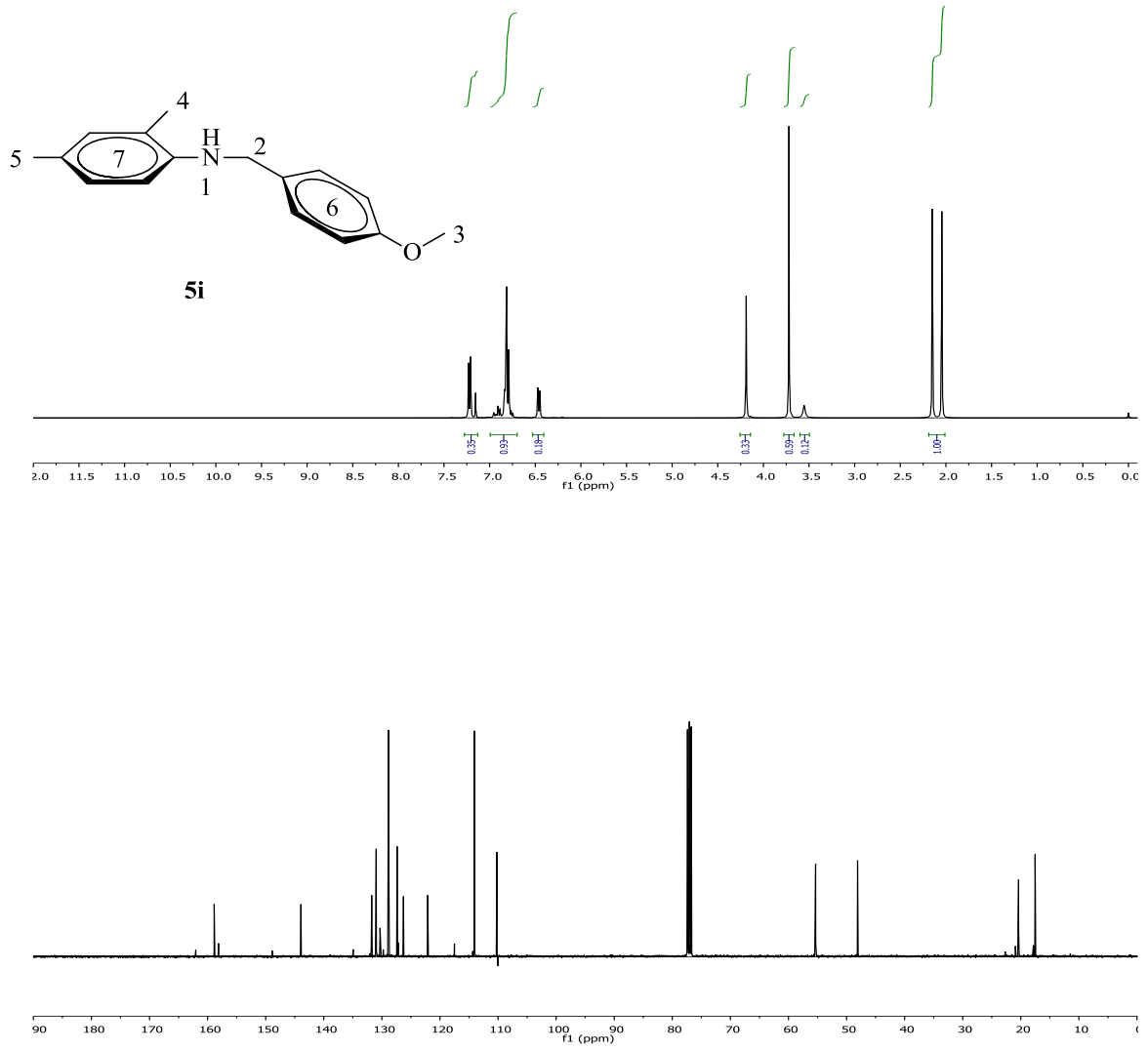
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1, 2, 3, 5, 6,	0.89-1.20 ve 3.09-3.25 (s,	20.4, 30.5, 36.8, 37.2,	-
8	8H)	42.3	
4	1.01 (d, 3H)	17.7	6.6
7	5.07 (t, 1H)	146.4	7.0
9	1.68 ve 1.76 (s, 6H)	19.6, 25.5	-
10	2.30 (s, 3H)	25.8	-
11	6.58 ve 7.04 (d, 4H)	112.9, 124.7, 126.3,	6.8
		129.77	



Şekil 3.49 5h Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.53 5h Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

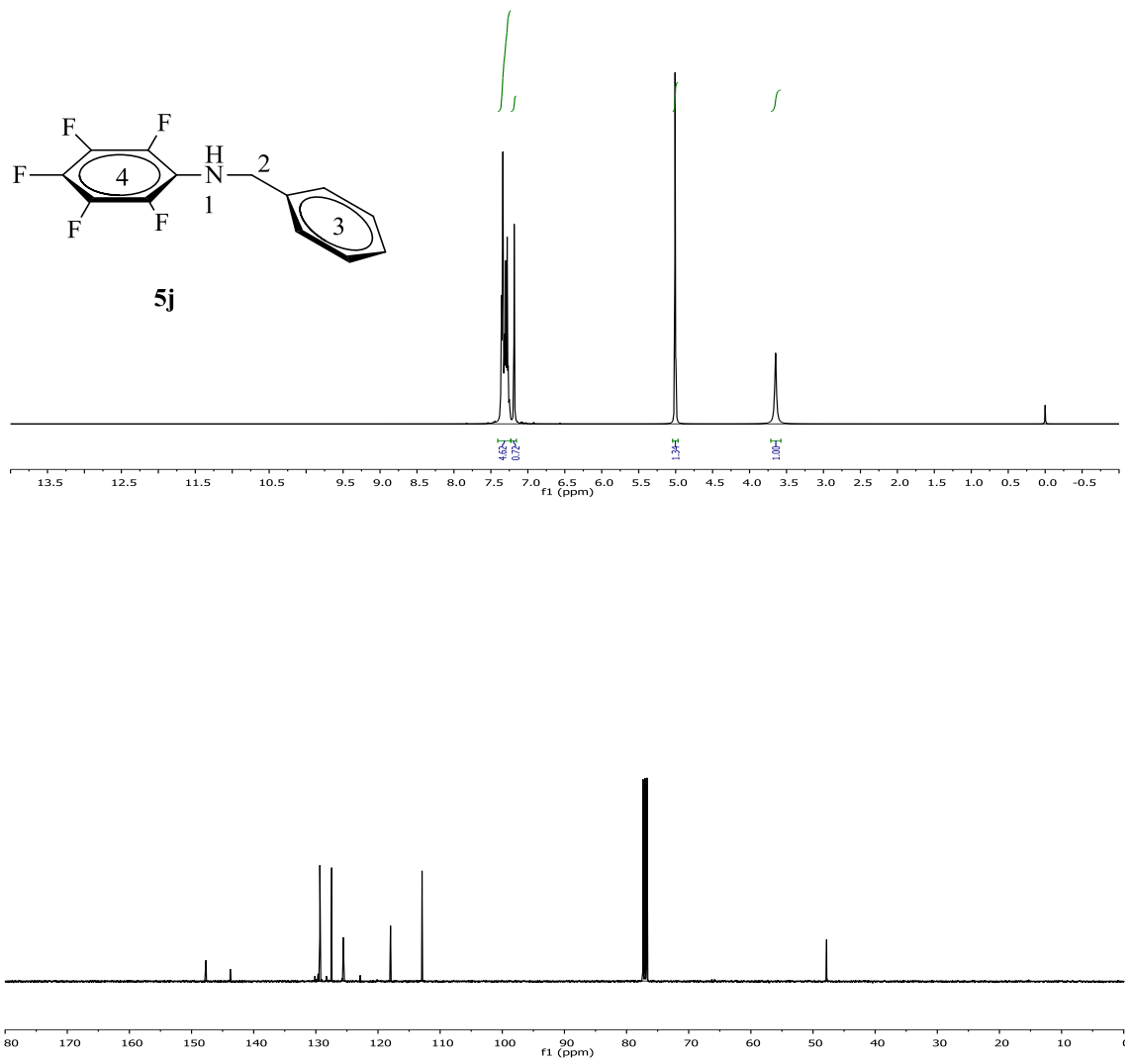
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	3.63 (s, 1H)	-	-
2	4.25 (s, 2H)	47.5	-
3,4	2.05, 2.14 (s, 6H)	16.5, 19.3	-
5,6	6.43 (d, 1H), 6.81 (d, 2H), 7.13-7.33 (m, 5H)	109.2, 121.0, 125.1, 126.1, 126.5, 127.6, 129.9, 138.7, 142.8	6.5, 6.7



Şekil 3.50 5i Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.54 5i Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	3.55 (s, 1H)	-	-
2	4.19 (s, 2H)	48.1	-
3	3.72 (s, 3H)	55.3	-
4,5	2.13, 2.15 (s, 6H)	17.5, 20.4	-
6,7	6.46 (d, 2H), 6.81 (t, 3H), 7.22 (d, 3H)	110.2, 114.1, 122.1, 126.3, 127.4, 128.9, 131.0, 143.9	8.5, 8.6, 8.5

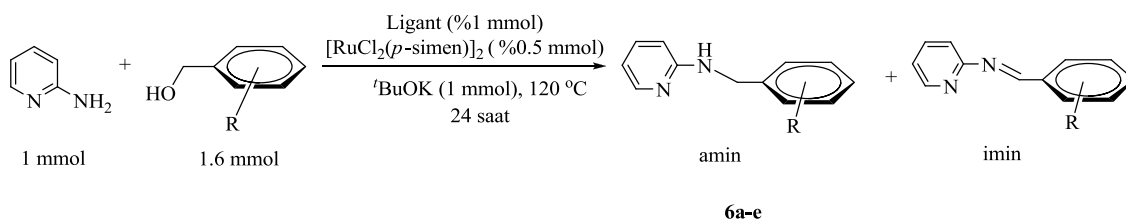


Şekil 3.51 5j Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.55 5j Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	3.65 (s, 1H)	-	-
2	5.01 (s, 2H)	47.8	-
3,4	7.20-7.75 (m, 5H)	112.9, 118.0, 125.5, 125.6, 127.5, 129.4, 143.8, 148.1	-

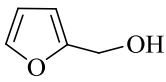
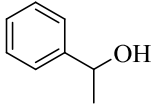
3.3 2-Aminopiridinin Alkollerle N-Alkilasyonu



Tepkimedeki optimum koşulları belirlemek amacıyla $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (%0.5 mmol), ligant (%1 mmol), 2-aminopiridin (1 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol) ve $t\text{BuOK}$ (1 mmol) $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat ısıtılmıştır. Tepkime sonunda karışım pamuktan süzölmüştür. Ürünlerin dönüşüm oranları GC ile belirlenmiştir. Daha sonra oluşan ürün kolonda saflaştırılarak karakterizasyonu NMR ile yapılmıştır. 2-Aminopiridinin alkol türevleriyle alkilasyonu incelenmiştir. Sonuçlar çizelge 3.56'de verilmiştir.

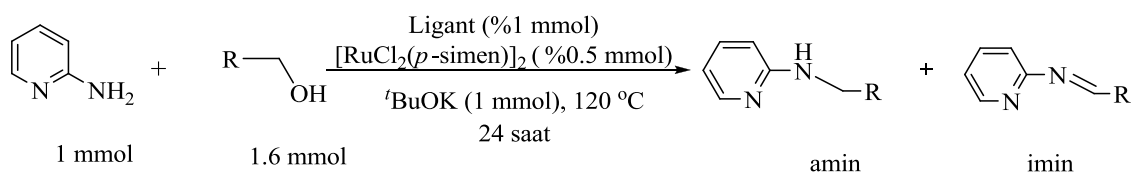
Çizelge 3.56 2-Aminopiridinin alkollerle N-alkilasyonu^a

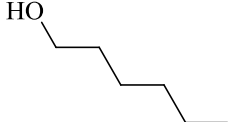
Deney no	Alkol	Ligant	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1		3a	91	100	-
2		3b	89	100	-
3		3c	94	100(80) ^b	-
4		3d	93	100	-
5		3e	87	100	-
6		3f	91	100	-
7		3i	85	100	-
8		3k	93	100	-
9		3l	88	100	-
10		3n	92	100	-
11		3a	89	100	-
12		3b	91	100	-
13		3c	92	100(75) ^b	-
14		3d	88	100	-
15		3e	93	100	-
16		3f	87	100	-
17		3i	89	100	-
18		3k	87	100	-
19		3l	89	100	-
20		3n	91	100	-

21		3a	85	100	-
22		3b	82	100	-
23		3c	86	100(60) ^b	-
24		3d	79	100	-
25		3e	81	100	-
26		3f	80	100	-
27		3i	83	100	-
28		3k	85	100	-
29		3l	78	100	-
30		3n	82	100	-
31		3a	96	85	15
32		3b	92	90	10
33		3c	94	87	13
34		3d	89	89	11
35		3e	91	85	15
36		3f	93	86	14
37		3i	90	83	17
38		3k	87	87	13
39		3l	91	84	16
40		3n	88	89	11

^aTepkime şartları: 2-Aminopiridin (1 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol), LH (**3a-n**) (1 mmol), ^tBuOK (1 mmol), çözgensiz, 120 °C, 24 saat, ^bkolon verimi. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. Verimler hesaplanırken 2-aminopiridin temel alındı.

Çizelge 3.57 2-Aminopiridin alifatik alkollerle *N*-alkilasyonu^a



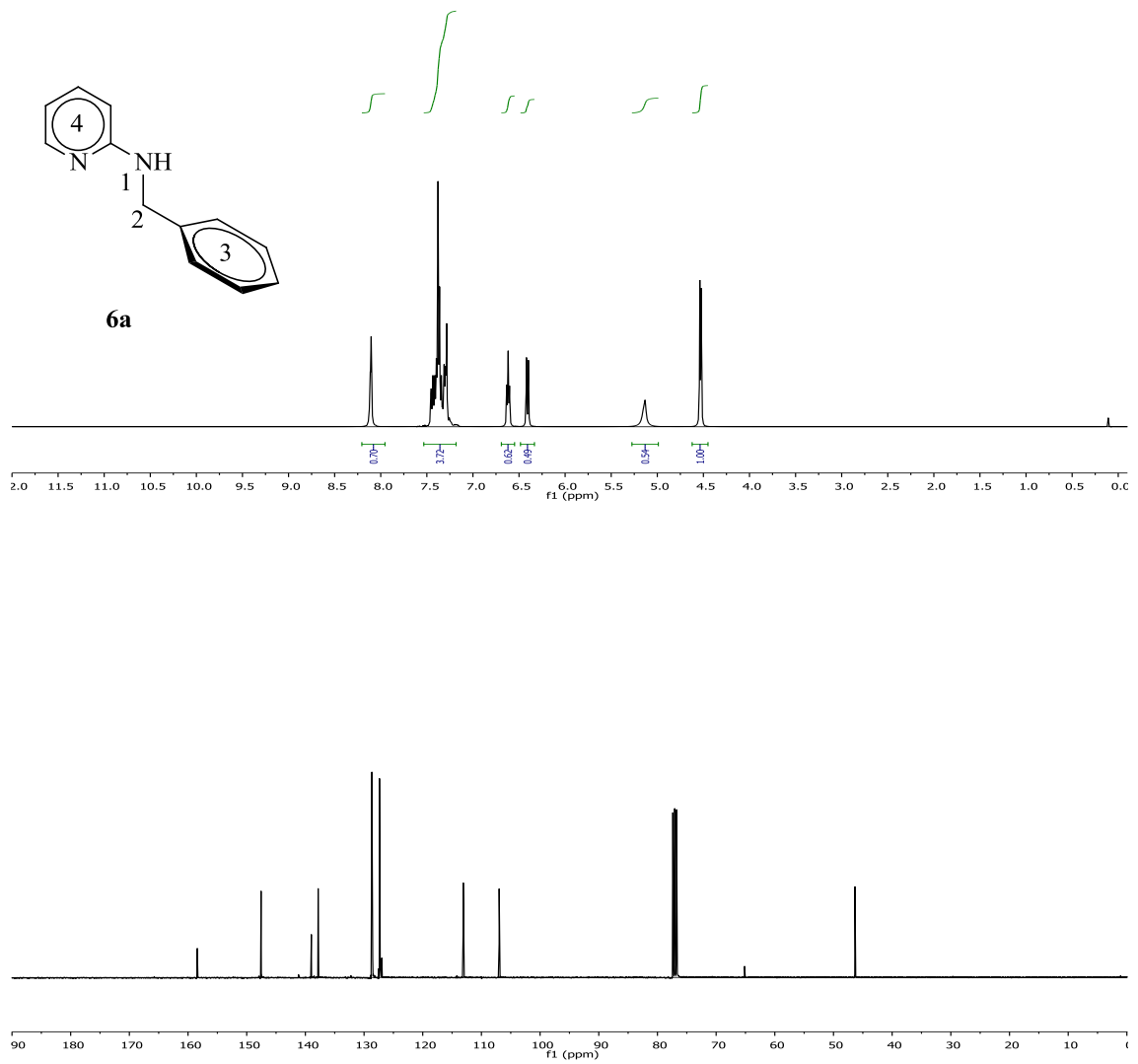
Deney no	Alkol	Ligant	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1		3a	70	100	-
2		3b	69	100	-
3		3c	72	100(50) ^b	-
4		3d	75	100	-
5		3e	69	100	-
6		3f	68	100	-
7		3i	70	100	-
8		3k	71	100	-
9		3l	63	100	-
10		3n	74	100	-
11		3a	87	100	-
12		3b	82	100	-
13		3c	83	100(55) ^b	-
14		3d	89	100	-
15		3e	82	100	-
16		3f	90	100	-
17		3i	85	100	-
18		3k	83	100	-
19		3l	80	100	-
20		3n	81	100	-

^aTepkime şartları: 2-Aminopiridin (1 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol), LH (**3a-n**) (1 mmol), ^tBuOK (1 mmol), çözgensiz, 120 °C, 24 saat, ^bkolon verimi. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. Verimler hesaplanırken 2-aminopiridin temel alındı.

Ligant olarak **3a-n** tuzları kullanıldığında, 2-aminopiridin ve alkol türevlerinin etkileştirilmesi sonucu farklı aminler elde edilmiştir. Çizelge 3.56-3.57’da görüldüğü gibi amin oluşumunda tepkime verimleri %63-100 arasında gerçekleşmiştir.

Çizelge 3.56-3.57’da incelendiği zaman genel olarak tepkimede oluşturulan katalitik sistemde kullanılan karben öncüllerinin aktiviteleri benzer özellik göstermiştir. Aynı zamanda primer alkollerin kullanıldığı tepkimelerde sadece amin oluştuğu, sekonder alkol kullanıldığında ise amin oluşumunun yanı sıra imin de oluştuğu görülmektedir.

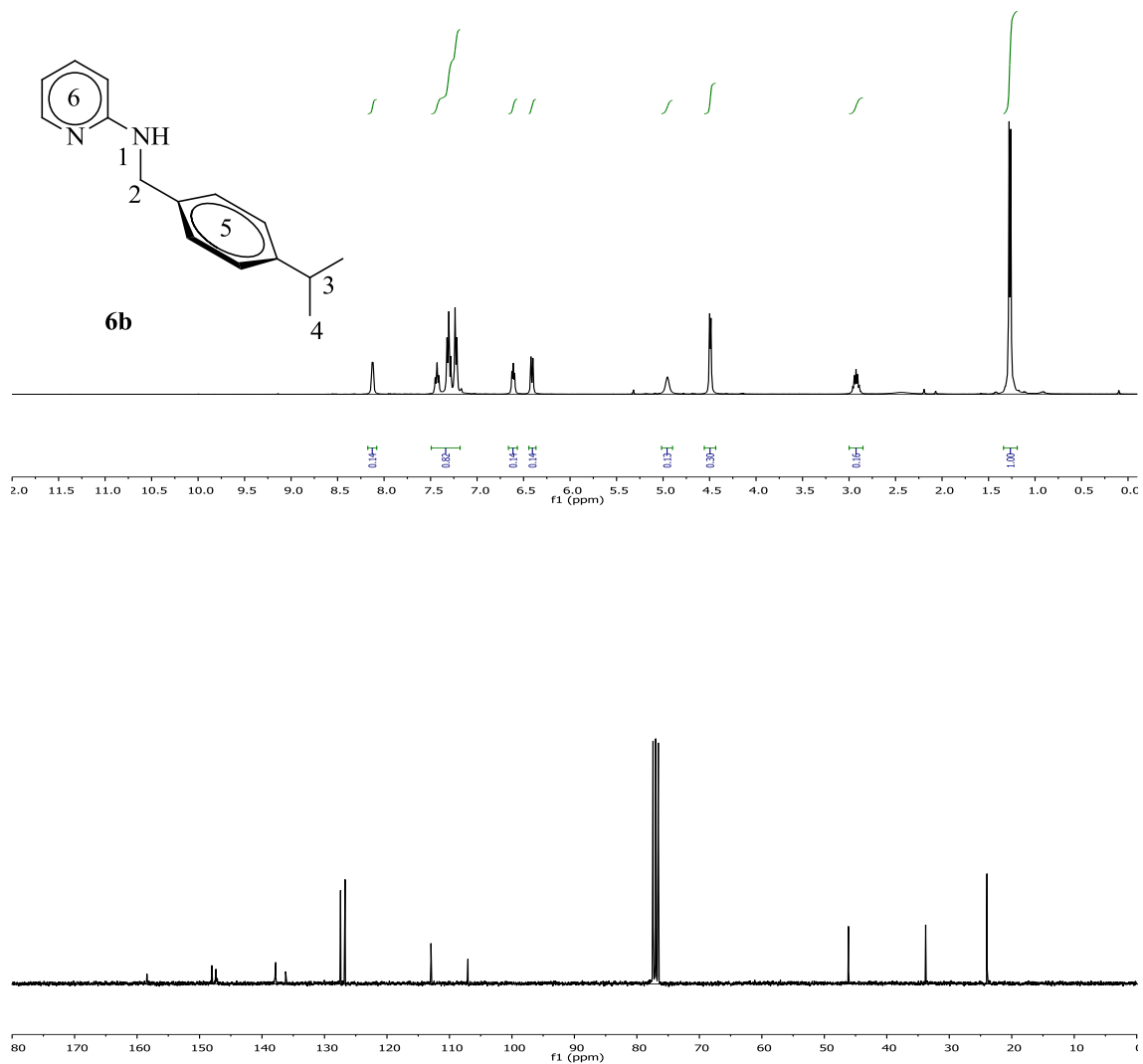
Yapılan katalitik çalışmalar sonucunda oluşan ürünlere ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları şekil 3.52-3.56’da, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre NMR verileri çizelge 3.58-3.62’da sunulmuştur.



Şekil 3.52 6a Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.58 6a Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

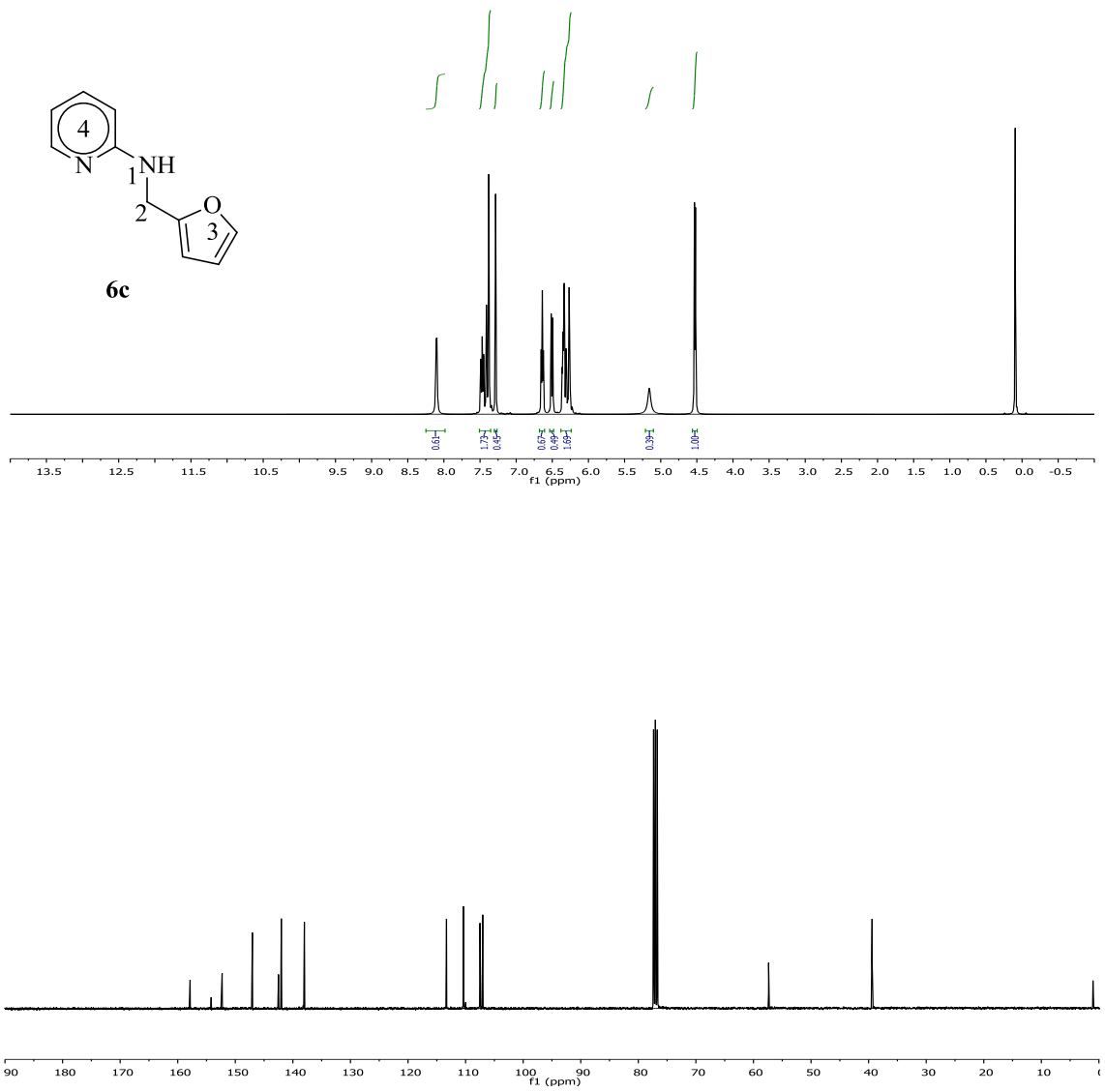
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	5.03 (s, 1H)	-	-
2	4.43 (d, 2H)	46.3	5.9
3,4	6.31 (d, 1H), 6.52 (t, 1H), 7.42-7.17 (m, 4H), 8.01 (d, 1H)	107.0, 113.1, 127.3, 127.4, 128.7, 137.8, 139.0, 147.6, 158.2	8.4, 6.0, 3.9



Şekil 3.53 **6b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.59 **6b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

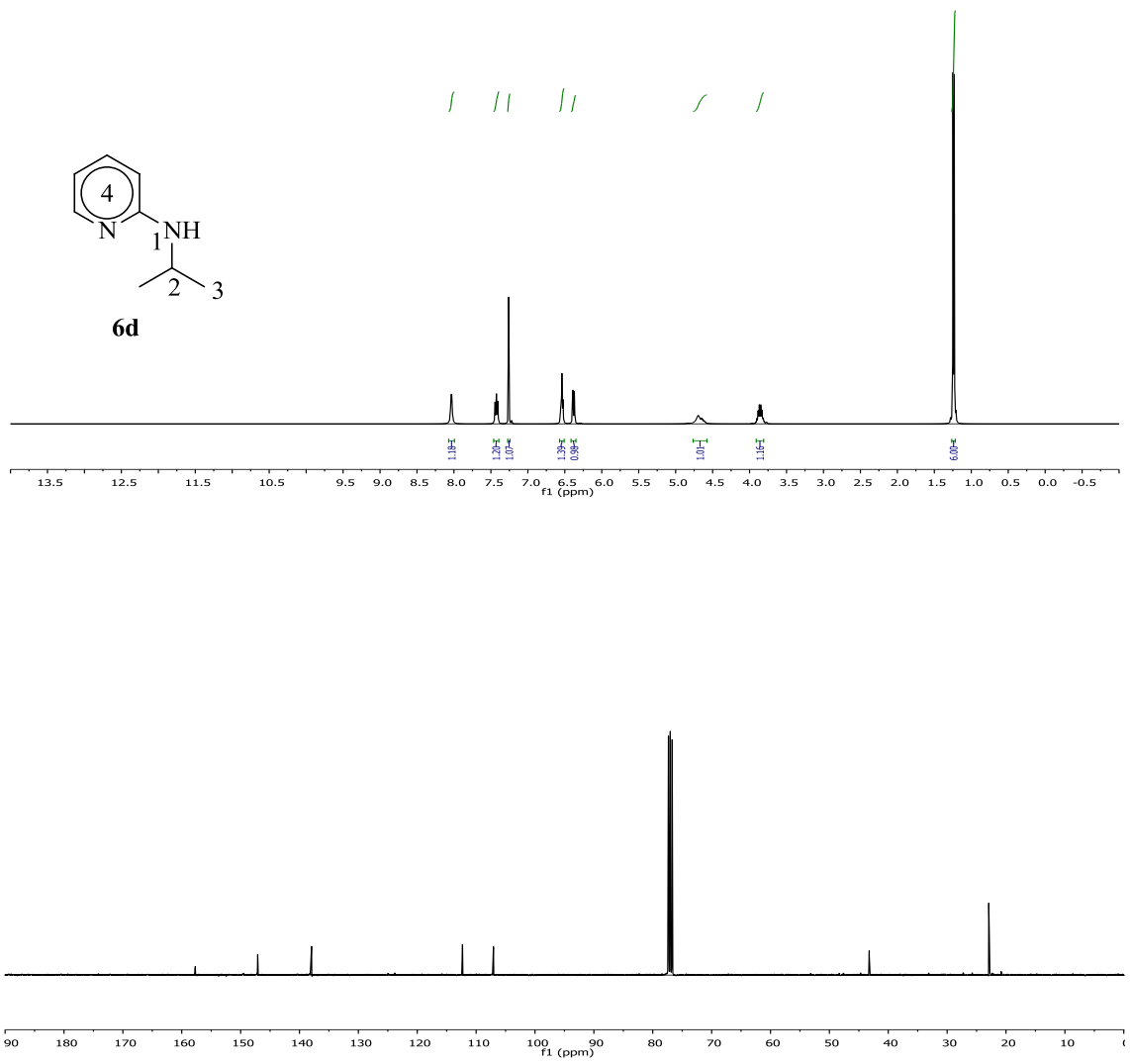
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	4.95 (s, 1H)	-	-
2	4.49 (d, 2H)	46.1	5.3
3	2.93 (h, 1H)	33.8	6.6
4	1.27 (d, 6H)	24.0	6.7
5,6	6.41 (d, 2H), 6.68-6.55 (m, 2H), 7.18-7.48 (m, 4H), 8.12 (d, 1H)	107.0, 113.0, 126.7, 127.4, 136.2, 137.8, 147.4, 148.0, 158.4	8.2, 8.2



Şekil 3.54 6c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.60 6c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

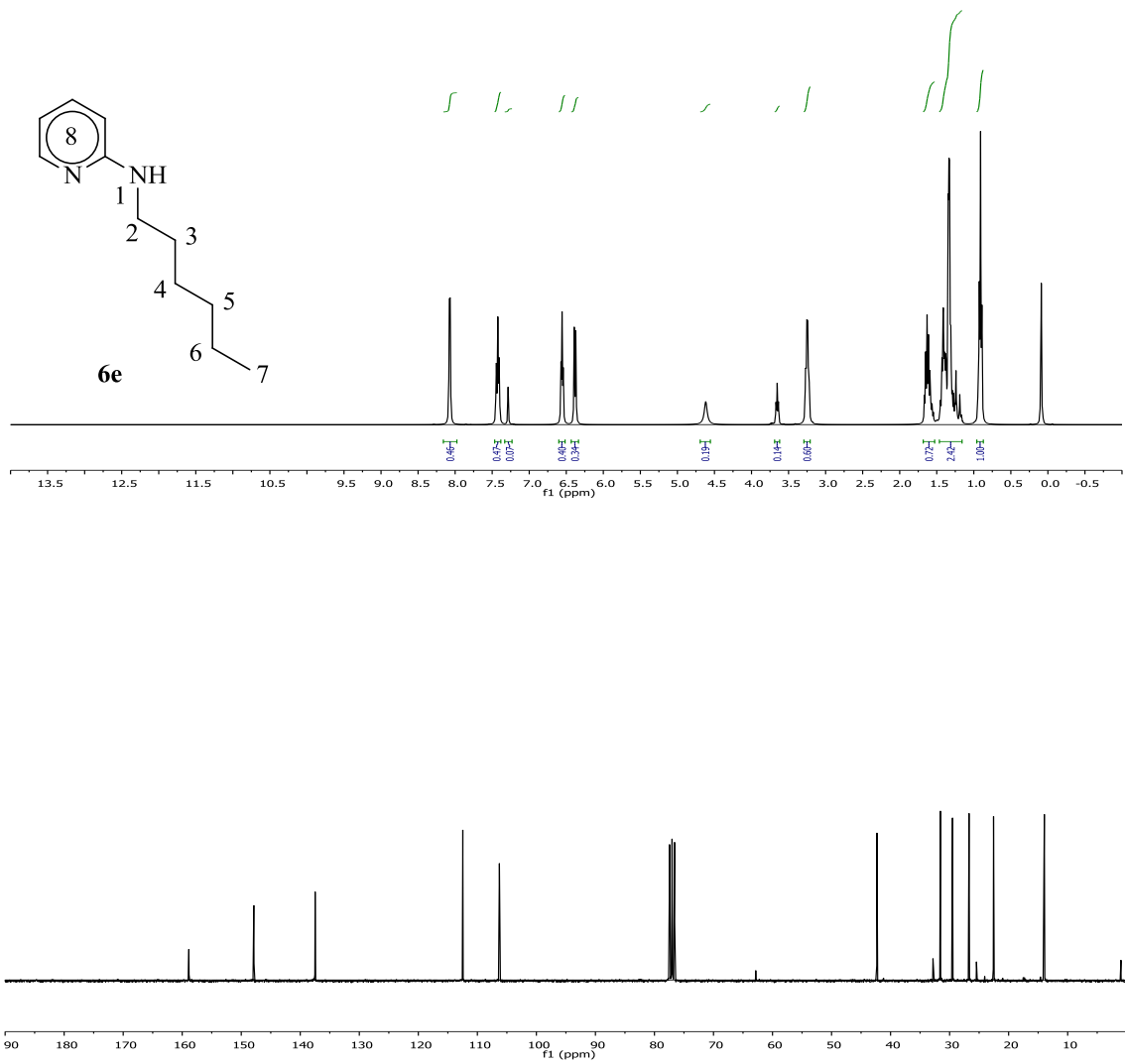
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	5.16 (s, 1H)	-	-
2	4.53 (d, 2H)	57.4	5.7
3,4	6.23-6.40 (m, 2H), 6.52 (t, 2H), 7.54 (m, 2H), 8.10 (d, 1H)	107.0, 107.5, 110.3, 110.4, 113.3, 138.0, 142.0, 147.0, 152.3	6.1, 6.2, 6.0



Şekil 3.55 6d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.61 6d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	4.72 (s, 1H)	-	-
2	3.82-3.96 (m, 1H)	43.2	-
3	1.26 (d, 6H)	22.9	6.4
4	6.41 (d, 1H), 6.56 (t, 1H), 7.40-7.50 (m, 1H), 8.06 (d, 1H)	107.1, 112.3, 138.0, 147.1	8.4, 8.2, 8.0

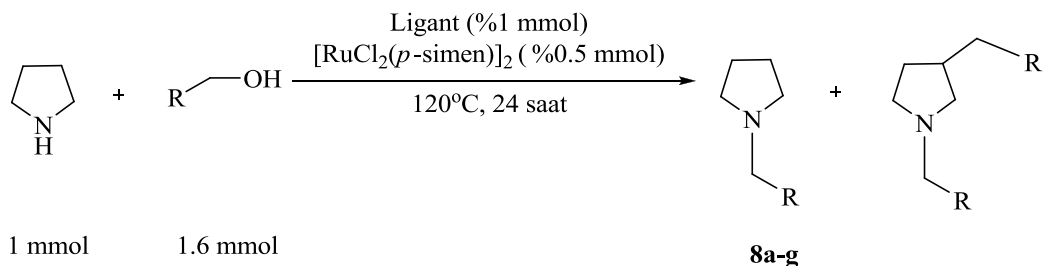
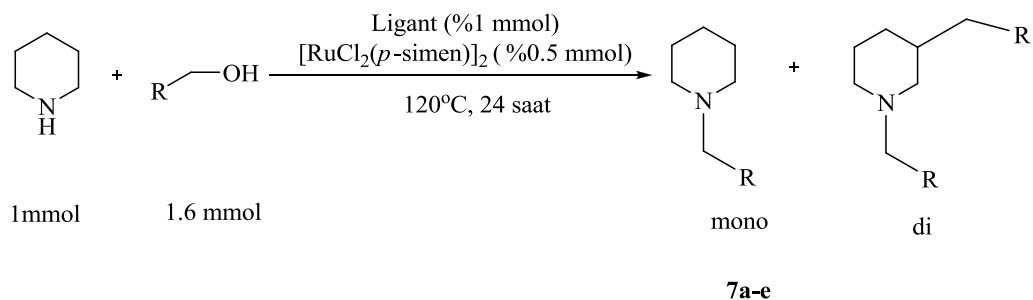


Şekil 3.56 6e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.62 6e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	4.62 (s, 1H)	-	-
2	3.67 (t, 2H)	42.3	7.0
3	3.25 (p, 2H)	31.6	7.0
4	1.62 (p, 2H)	29.5	6.8
5	1.56 (p, 2H)	26.7	6.8
6	1.17-1.48 (m, 2H)	22.6	-
7	0.91 (t, 3H)	14.0	6.8
8	6.38 (d, 1H), 6.56 (t, 1H), 7.42 (t, 1H), 8.07 (d, 1H)	106.3, 112.5, 137.5, 147.9	8.2, 8.4, 8.0, 8.4

3.4 Piperidin ve Pirolidin Alkollerle N-C(3)-Dialkilasyonu



Sentezlenen sülfonat grubu içeren benzimidazol tuzlarıyla $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile *in situ* ortamda katalizör oluşturulmuştur. $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (% 0.5 mmol), ligant (%1 mmol), piperidin ya da pirolidin (1 mmol) ve alkol türevleri (1.6 mmol) argon gazı altında schlenk içerisinde eklenip 120 °C’de ve 24 saat ısıtılmıştır. Tepkime sonunda karışım pamuktan süzölmüştür. Ürünlerin kontrolü GC ile yapılmıştır. Daha sonra oluşan ürün kolonla saflaştırılmış ve karakterizasyonu NMR ile yapılmıştır. Çizelge 3.63’de tepkime için gereken en uygun ve en verimli sonuç belirlenmeye çalışılmıştır.

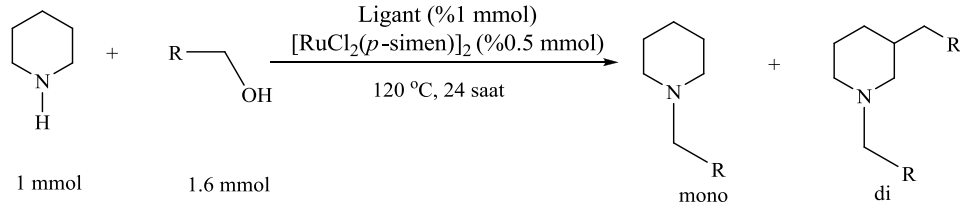
Çizelge 3.63 Piperidinin alkollerle alkilasyonu

Deney no	Alkol	Ligant	Dönüşüm (%)	Mono (%)	Di (%)
1		4a	84	92	8
2		4c	80	97	3
3		4d	76	92	8
4		4e	83	91(74) ^b	9
5		4f	81	95	5
6		4h	77	93	7
7		4i	83	89	11
8		4k	78	94	6
9		4l	75	93	7
10		4m	82	91	9
11		4a	95	100	-
12		4c	98	100	-
13		4d	91	100	-

14		4e	96	100(87) ^b	-
15		4f	89	100	-
16		4h	90	100	-
17		4i	92	100	-
18		4k	88	100	-
19		4l	94	100	-
20		4m	85	100	-
21		4a	83	100	-
22		4c	79	100	-
23		4d	81	100	-
24		4e	84	100(74) ^b	-
25		4f	76	100	-
26		4h	78	100	-
27		4i	82	100	-
28		4k	80	100	-
29		4l	75	100	-
30		4m	81	100	-
31		4a	80	100	-
32		4c	84	100	-
33		4d	81	100	-
34		4e	77	100	-
35		4f	82	100	-
36		4h	80	100	-
37		4i	79	100	-
38		4k	75	100	-
39		4l	79	100	-
40		4m	83	100	-
41		4a	72	100	-
42		4c	69	100	-
43		4d	67	100	-
44		4e	70	100	-
45		4f	63	100	-
46		4h	68	100	-
47		4i	61	100	-
48		4k	69	100	-
49		4l	73	100	-
50		4m	64	100	-

^aTepkime şartları: Piperidin (1 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol), LH (**4a-m**) (1 mmol), çözügensiz, 120 °C, 24 saat, ^bkolon verimi. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. Verimler hesaplanırken piperidin temel alındı.

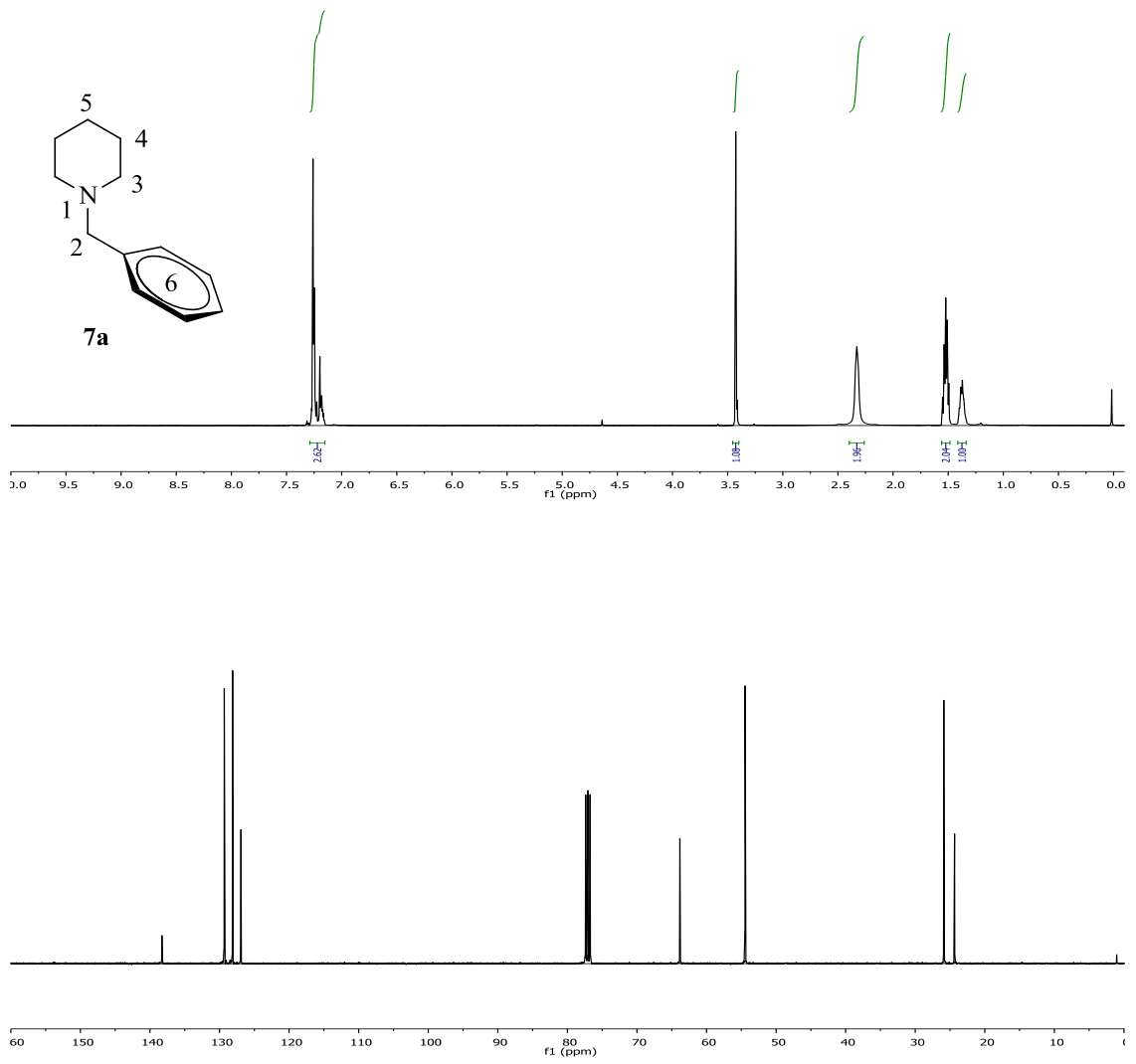
Çizelge 3.64 Piperidin'in alifatik alkollerle alkilasyonu^a



Deney no	Alkol	Ligant	Dönüşüm (%)	Mono (%)	Di (%)
1		4a	63	100	-
2		4c	65	100	-
3		4d	60	100	-
4		4e	64	100(55) ^b	-
5		4f	59	100	-
6		4h	57	100	-
7		4i	55	100	-
8		4k	60	100	-
9		4l	59	100	-
10		4m	57	100	-
11		4a	62	100	-
12		4c	60	100	-
13		4d	58	100	-
14		4e	66	100(53) ^b	-
15		4f	59	100	-
16		4h	65	100	-
17		4i	66	100	-
18		4k	63	100	-
19		4l	60	100	-
20		4m	64	100	-
21		4a	60	100	-
22		4c	58	100	-
23		4d	61	100	-
24		4e	62	100(45) ^b	-
25		4f	55	100	-
26		4h	57	100	-
27		4i	53	100	-
28		4k	61	100	-
29		4l	59	100	-
30		4m	62	100	-

^aTepkime şartları: Piperidin (1 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol), LH (**4a-m**) (1 mmol), çözümsüz, 120 °C, 24 saat, ^b kolon verimi. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. Verimler hesaplanırken piperidin temel alındı.

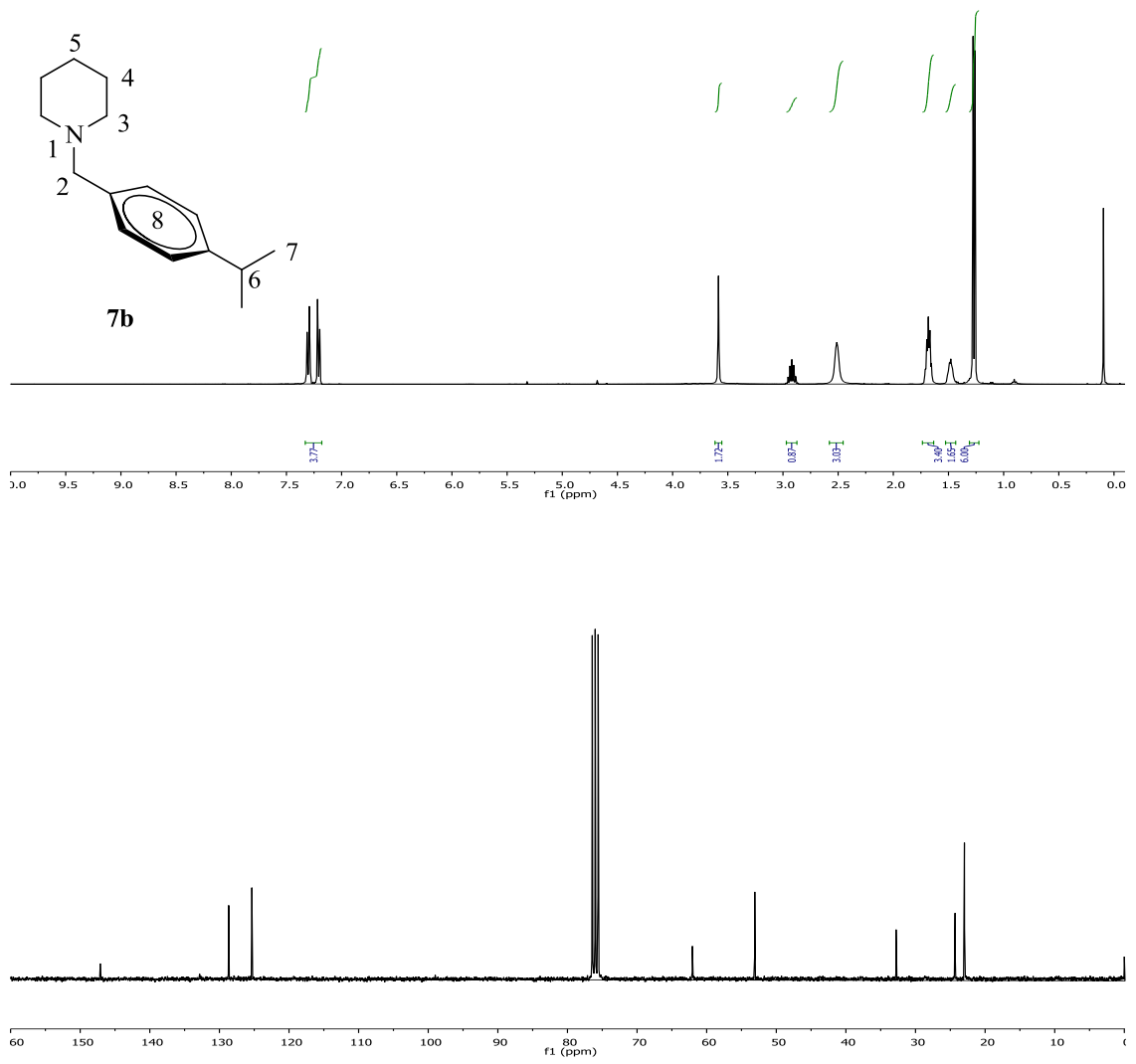
Yapılan katalitik çalışmalar sonucunda oluşan ürünlere ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.57-3.61’da, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre NMR verileri çizelge 3.65-3.69’de sunulmuştur.



Şekil 3.57 7a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.65 7a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

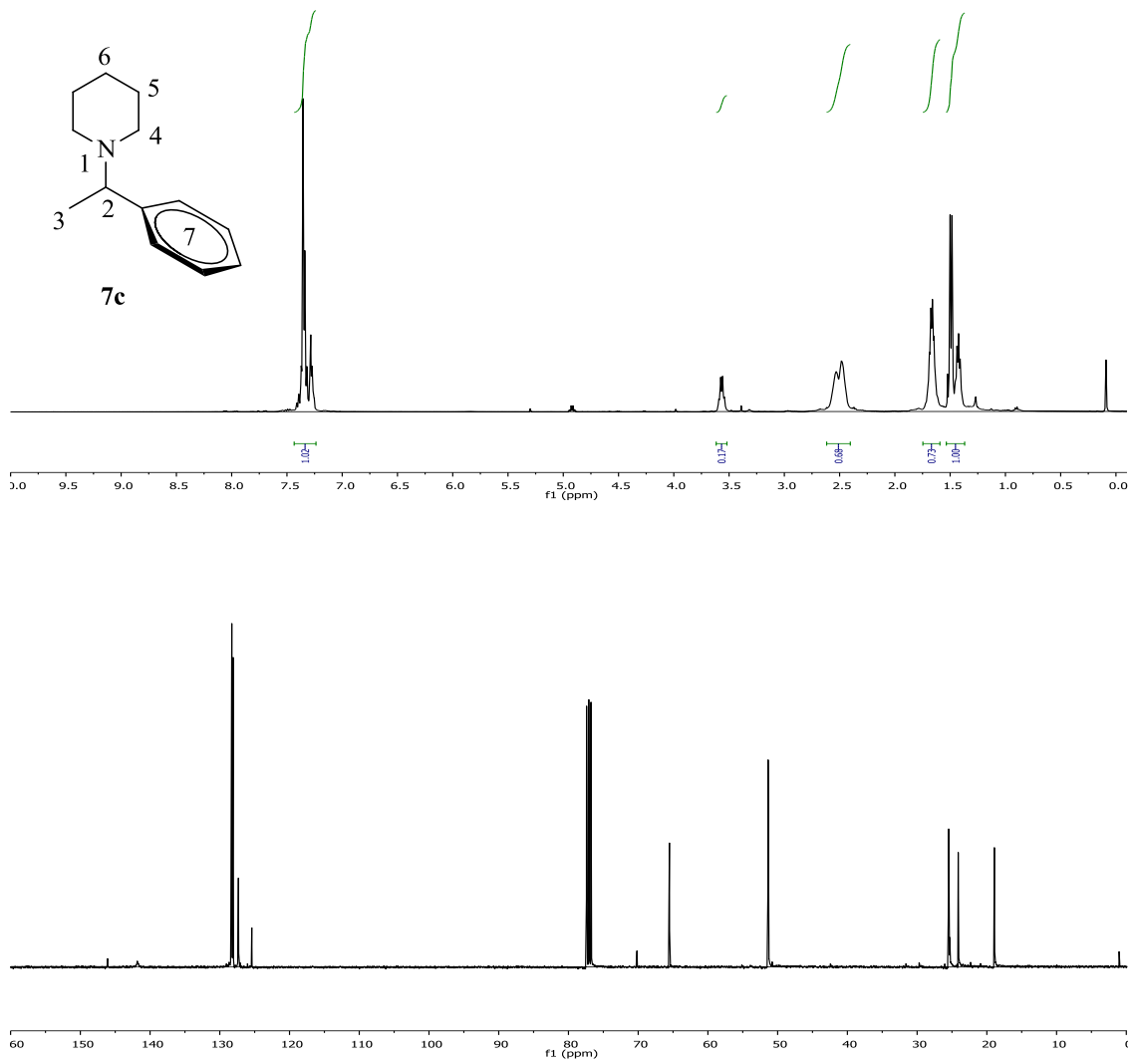
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	3.43 (s, 2H)	63.8	-
3	2.33 (t, 2H)	54.4	7.1
4	1.52 (p, 2H)	25.8	7.1
5	1.37 (p, 2H)	24.3	7.0
6	7.15-7.29 (m, 5H)	126.9, 128.1, 129.3, 138.2	-



Şekil 3.58 7b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.66 7b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

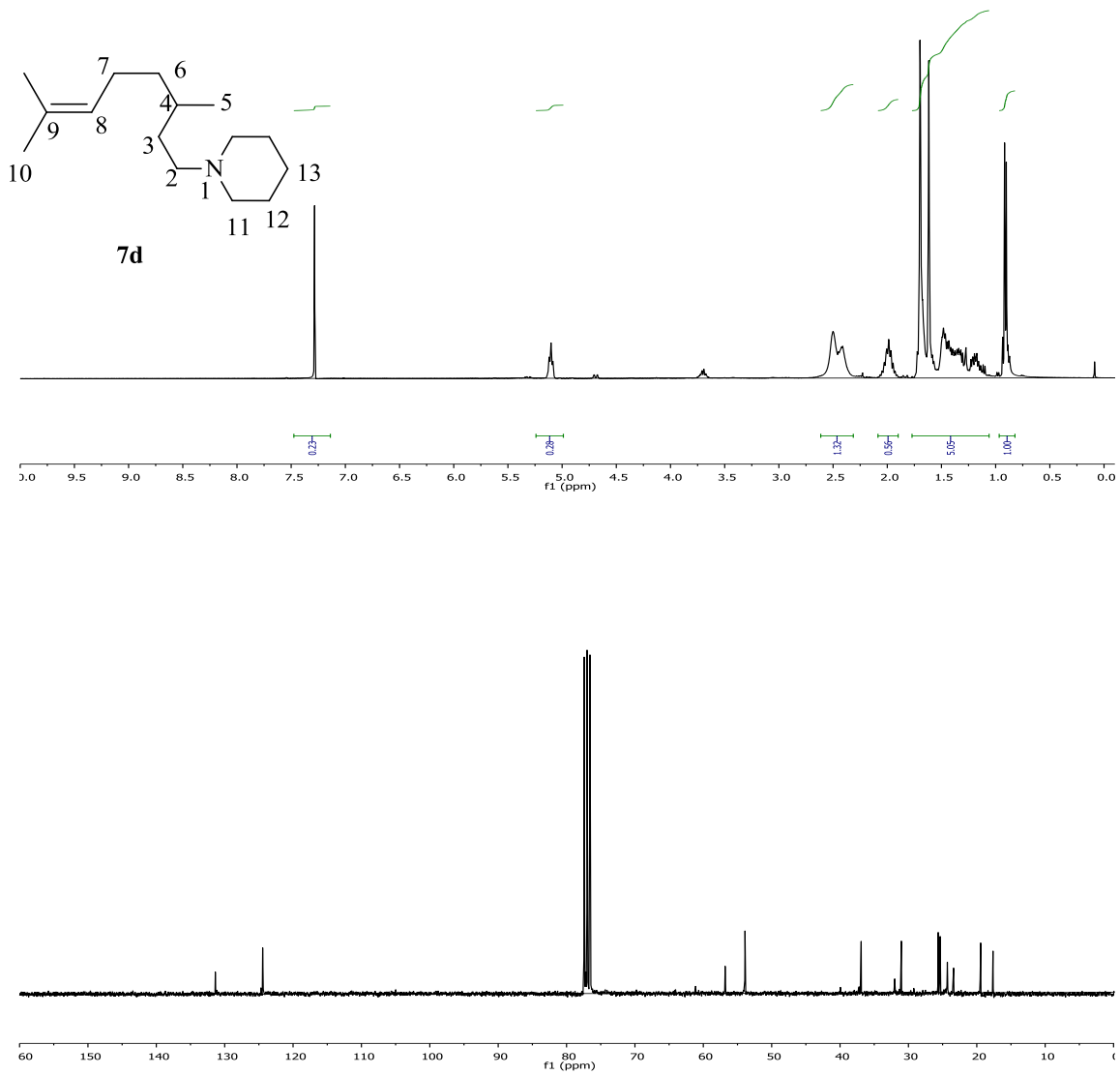
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	3.58 (s, 2H)	62.0	-
3	2.46 (t, 4H)	53.0	4.9
4	1.68 (p, 4H)	32.7	4.8
5	1.49 (p, 2H)	23.0	4.8
6	2.92 (h, 1H)	32.7	6.8
7	1.27 (d, 6H)	22.9	6.9
8	7.16-7.37 (m, 4H)	125.3, 128.6, 147.1	-



Şekil 3.59 7c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.67 7c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

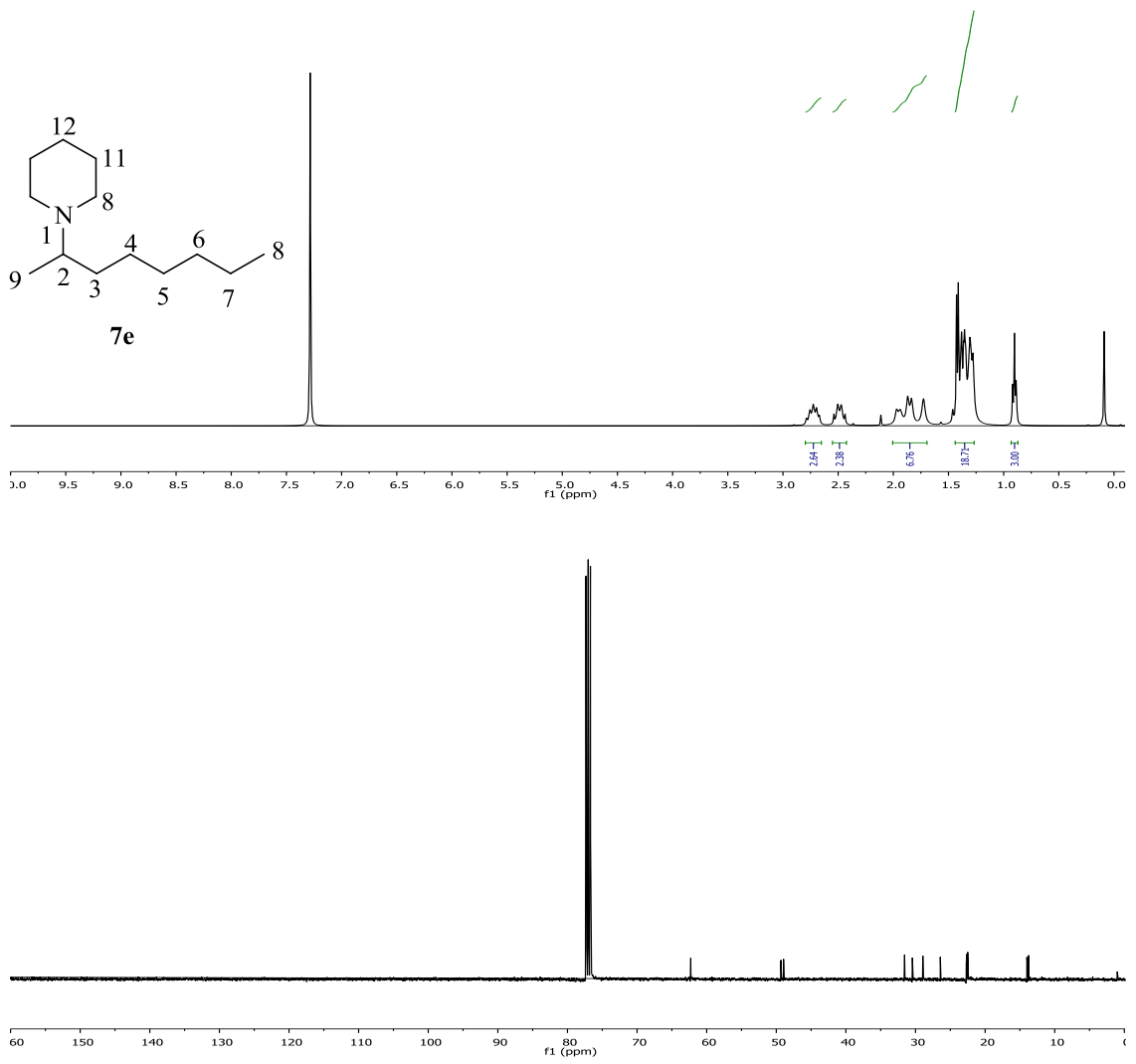
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	3.57 (q, 1H)	65.5	6.6
3	1.49 (d, 3H)	24.1	6.8
4	2.44-2.48 (m, 4H)	51.3	-
5	1.64-1.68 (m, 4H)	25.4	-
6	1.43 (p, 2H)	18.9	6.7
7	7.21-7.44 (m, 5H)	125.4, 127.3, 128.0, 128.2, 128.4	-



Şekil 3.60 7d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.68 7d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

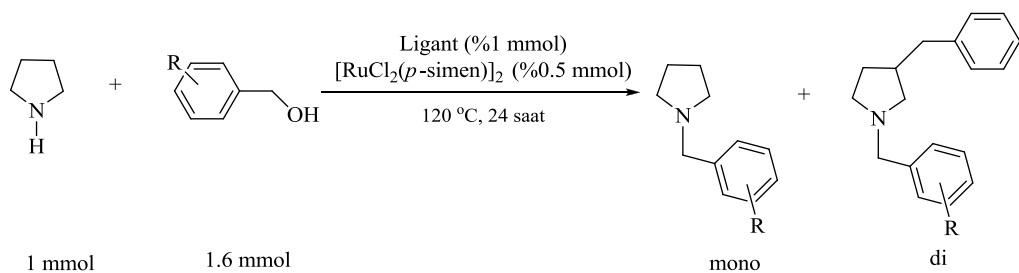
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2,3,4,6,7,9	1.56-1.20 (m, 9H)	54.7, 37.3, 34.3, 30.8, 26.2, 24.8	-
5	0.92 (d, 3H)	17.3	6.4
8	5.21 (t, 2H)	132.4	-
10	1.67, 1.57 (s, 6H)	25.6, 19.4	-
11,12,13	2.29-1.98 (t, 9H)	127.2,	-



Şekil 3.61 7e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

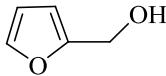
Çizelge 3.69 7e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	2.73 (p, 1H)	49.3	6.5
3,4,5,11	1.26-1.40 (m, 10H)	28.9, 30.4, 30.5, 31.5	6.3
6,7,12	1.68-2.03 (m, 6H)	14.0, 22.6, 26.4	6.2
8	0.90 (t, 3H)	13.7	6.4
9	1.42 (d, 3H)	22.5	6.5
10	2.45-2.49 (m, 4H)	48.9	6.9

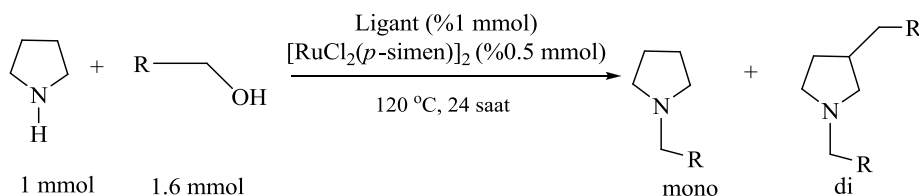


Çizelge 3.70 Prolidinin alkollerle alkilasyonu^a

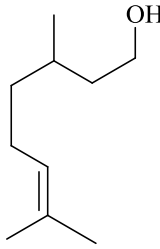
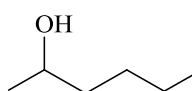
Deney No	Alkol	Ligant	Dönüşüm (%)	Mono (%)	Di (%)
1		4a	99	87	12
2		4c	100	94	6
3		4d	97	96	4
4		4e	99	98(85) ^b	2
5		4f	95	99	1
6		4h	96	82	18
7		4i	86	99	1
8		4k	96	98	2
9		4l	98	100	-
10		4m	93	97	3
11		4a	95	100	-
12		4c	97	100	-
13		4d	85	82	18
14		4e	98	100(92) ^b	-
15		4f	95	100	-
16		4h	92	100	-
17		4i	76	100	-
18		4k	100	84	16
19		4l	97	98	2
20		4m	100	85	15
21		4a	93	100	-
22		4c	89	100	-
23		4d	85	100	-
24		4e	95	100(89) ^b	-
25		4f	89	100	-
26		4h	92	100	-
27		4i	95	100	-
28		4k	83	100	-
29		4l	87	100	-
30		4m	95	100	-

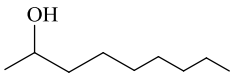
31		4a	99	100	-
32		4c	97	100	-
33		4d	95	100	-
34		4e	100	100(91) ^b	-
35		4f	95	100	-
36		4h	98	100	-
37		4i	93	100	-
38		4k	89	100	-
39		4l	91	100	-
40		4m	88	100	-

^aTepkime şartları: Piriolidin (1 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol), LH (**4a-m**) (1 mmol), çözügensiz, 120 °C, 24 saat, ^b kolon verimi. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. Verimler hesaplanırken piriolidin temel alındı.



Çizelge 3.71 Piriolidinin alifatik alkollerle alkilasyonu^a

Deney No	Alkol	Ligant	Dönüşüm (%)	Amin (%)	Di (%)
1		4a	62	100	-
2		4c	61	100	-
3		4d	63	100	-
4		4e	66	100(55) ^b	-
5		4f	69	99	1
6		4h	65	100	-
7		4i	68	97	3
8		4k	71	100	-
9		4l	69	95	5
10		4m	67	93	7
11		4a	79	100	-
12		4c	75	100	-
13		4d	76	100	-
14		4e	83	100(50) ^b	-
15		4f	74	100	-
16		4h	71	100	-
17		4i	76	100	-
18		4k	82	100	-
19		4l	79	100	-
20		4m	75	100	-

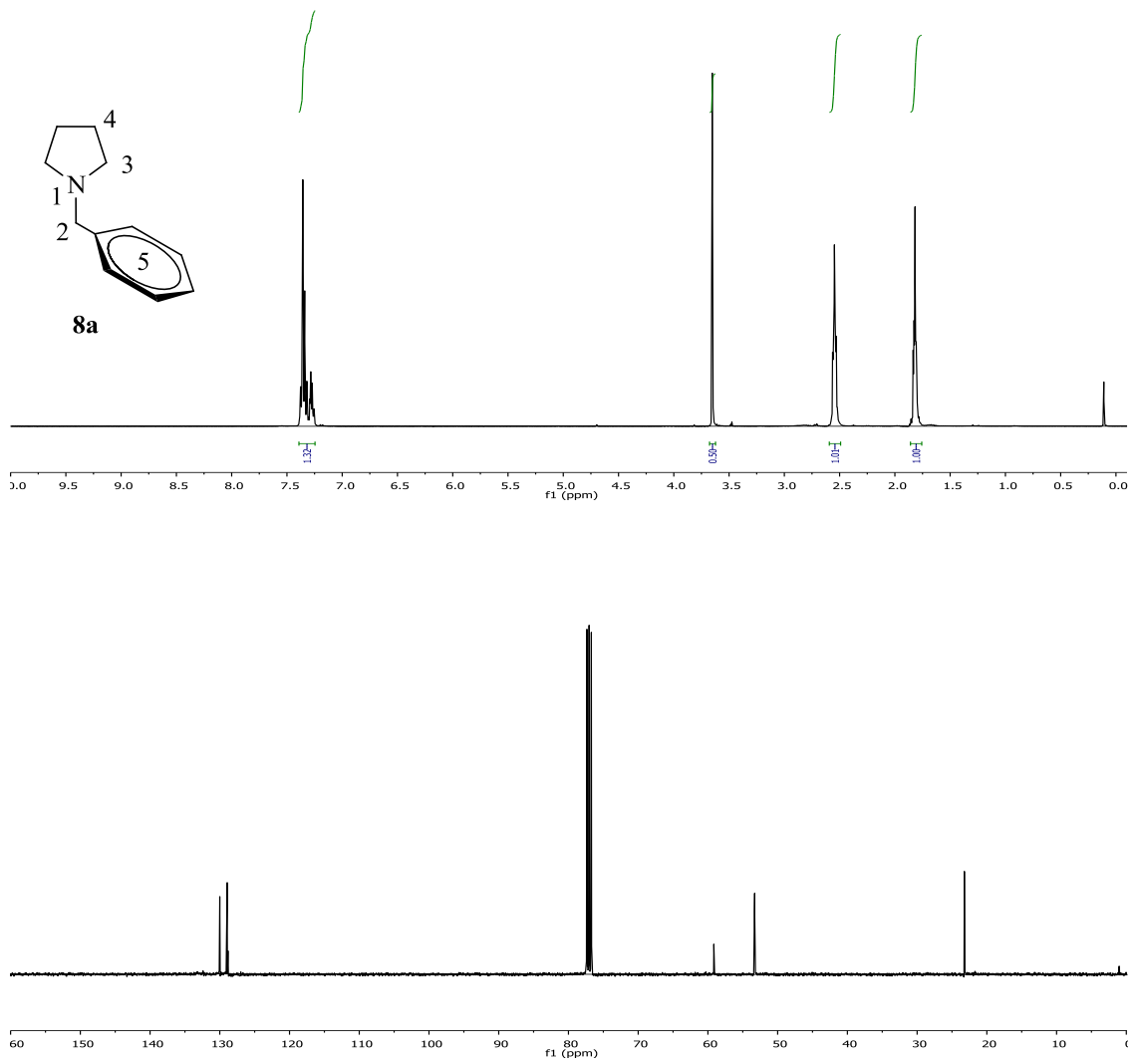
21		4a	87	100	-
22		4c	85	100	-
23		4d	79	100	-
24		4e	91	100(40) ^b	-
25		4f	81	100	-
26		4h	73	100	-
27		4i	76	100	-
28		4k	82	100	-
29		4l	80	100	-
30		4m	84	100	-

^aTepkime şartları: Pirolidin (1 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol), LH (**4a-m**) (1 mmol), çözügensiz, 120 °C, 24 saat, ^b kolon verimi. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. Verimler hesaplanırken pirolidin temel alındı.

Ligant olarak **4a-m** tuzları kullanıldığında, piperidin ya da pirolidin ile alkol türevlerini etkileştirilerek farklı aminler elde edilmiştir. Çizelge 3.70-3.71’de görüldüğü gibi amin oluşumunda tepkime verimlerinin %53-100 arasında olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.70-3.71 incelendiği zaman genel olarak tepkimede oluşturulan katalitik sistemde kullanılan karben öncüllerinin aktiviteleri benzer özellik göstermiştir. Aynı zamanda pirolidin halkasının piperidin halkasına göre daha yüksek verimde ürünler verdiği gözlenmektedir. Bunun yanı sıra aromatik alkollerle amin oluşumunun alifatik alkollerden daha iyi verimde olduğu görülmektedir.

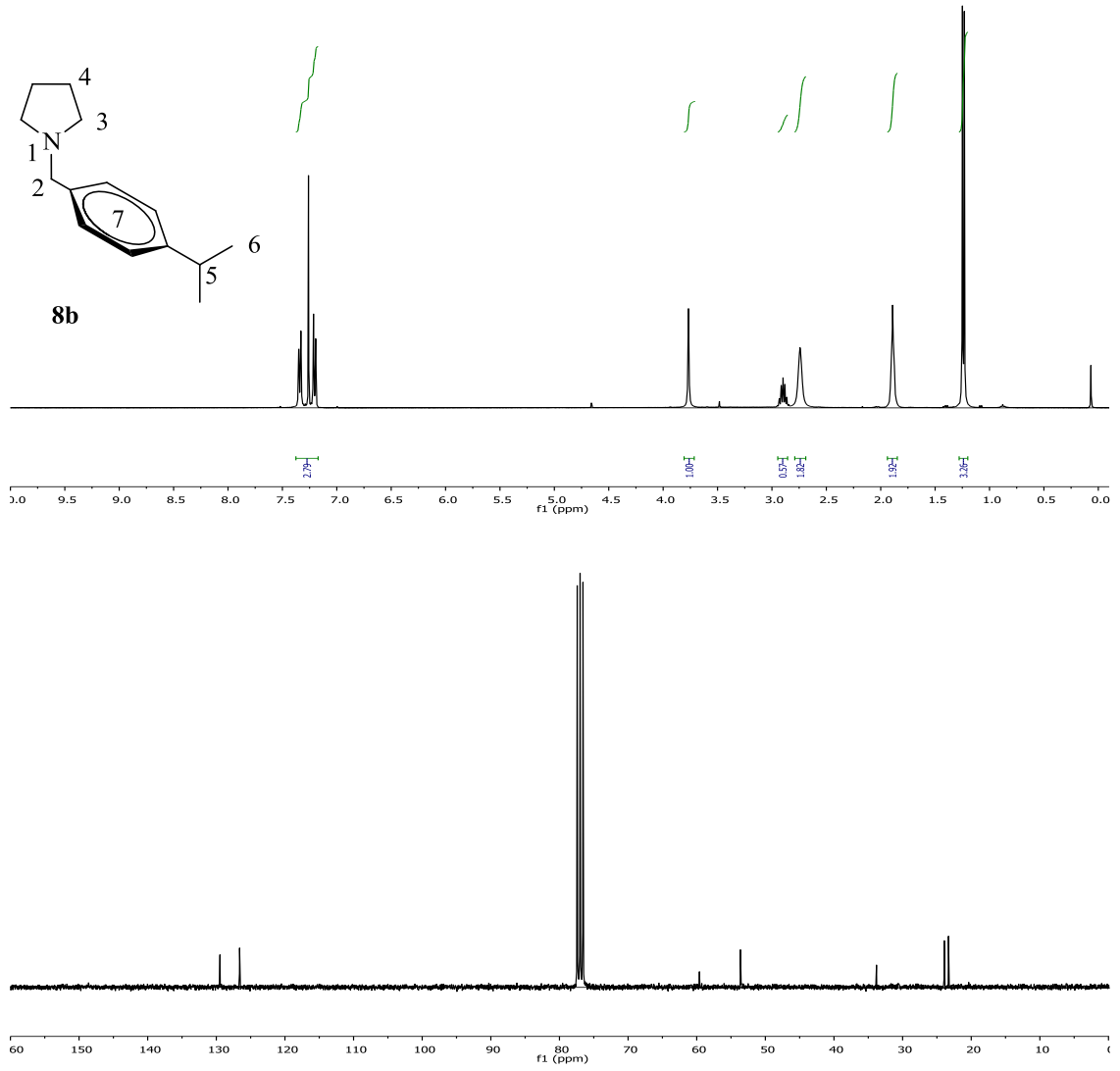
Yapılan katalitik çalışmalar sonucunda oluşan ürünlere ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları şekil 3.62-3.68’da, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre NMR verileri çizelge 3.72-3.78’de sunulmuştur.



Şekil 3.62 **8a** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.72 **8a** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

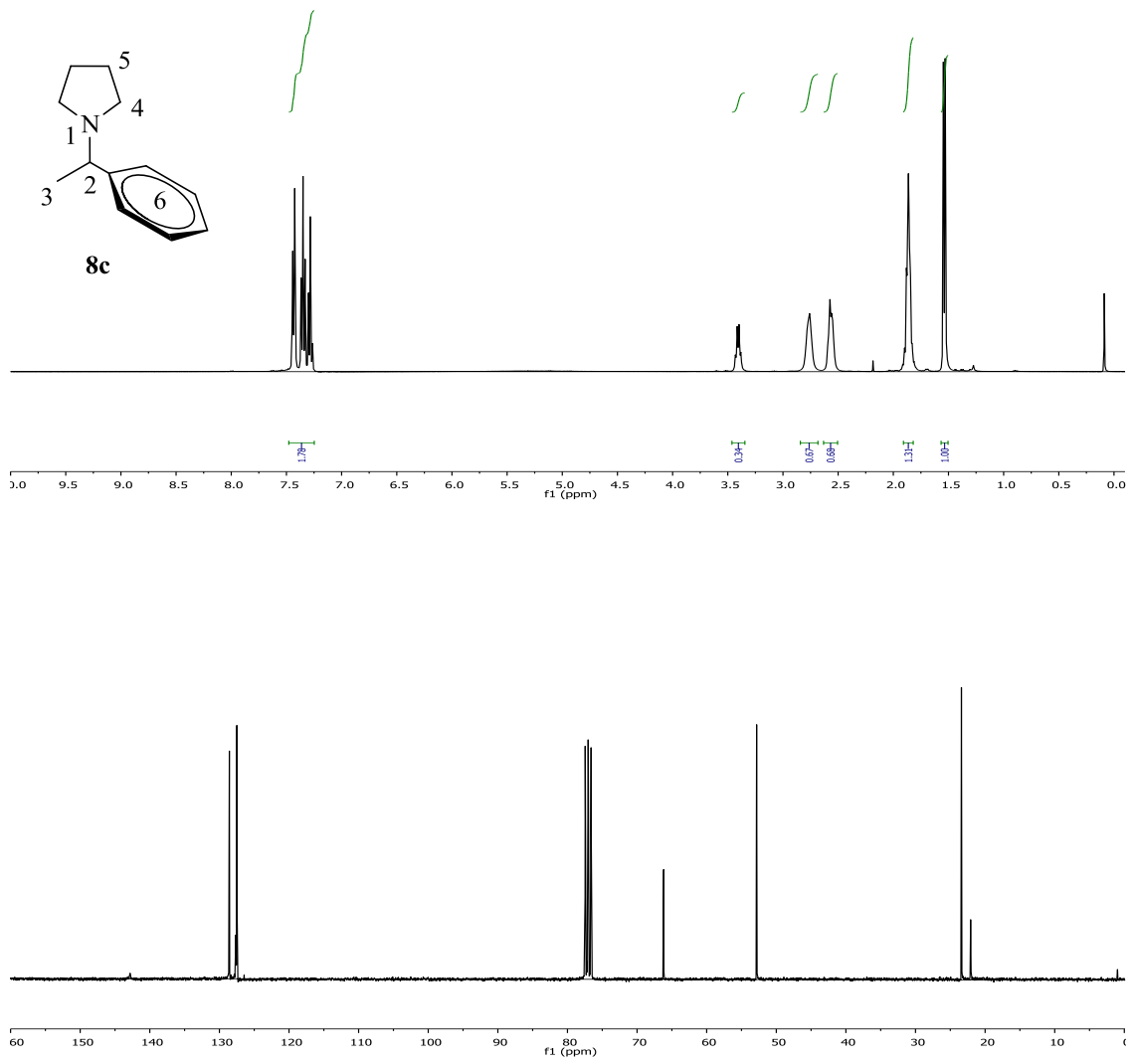
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	3.65 (s, 2H)	59.1	-
3	1.82 (t, 4H)	53.3	7.2
4	2.56 (p, 4H)	23.2	7.1
5	7.25-7.39 (m, 5H)	128.9, 130.1	-



Şekil 3.63 8b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.73 8b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

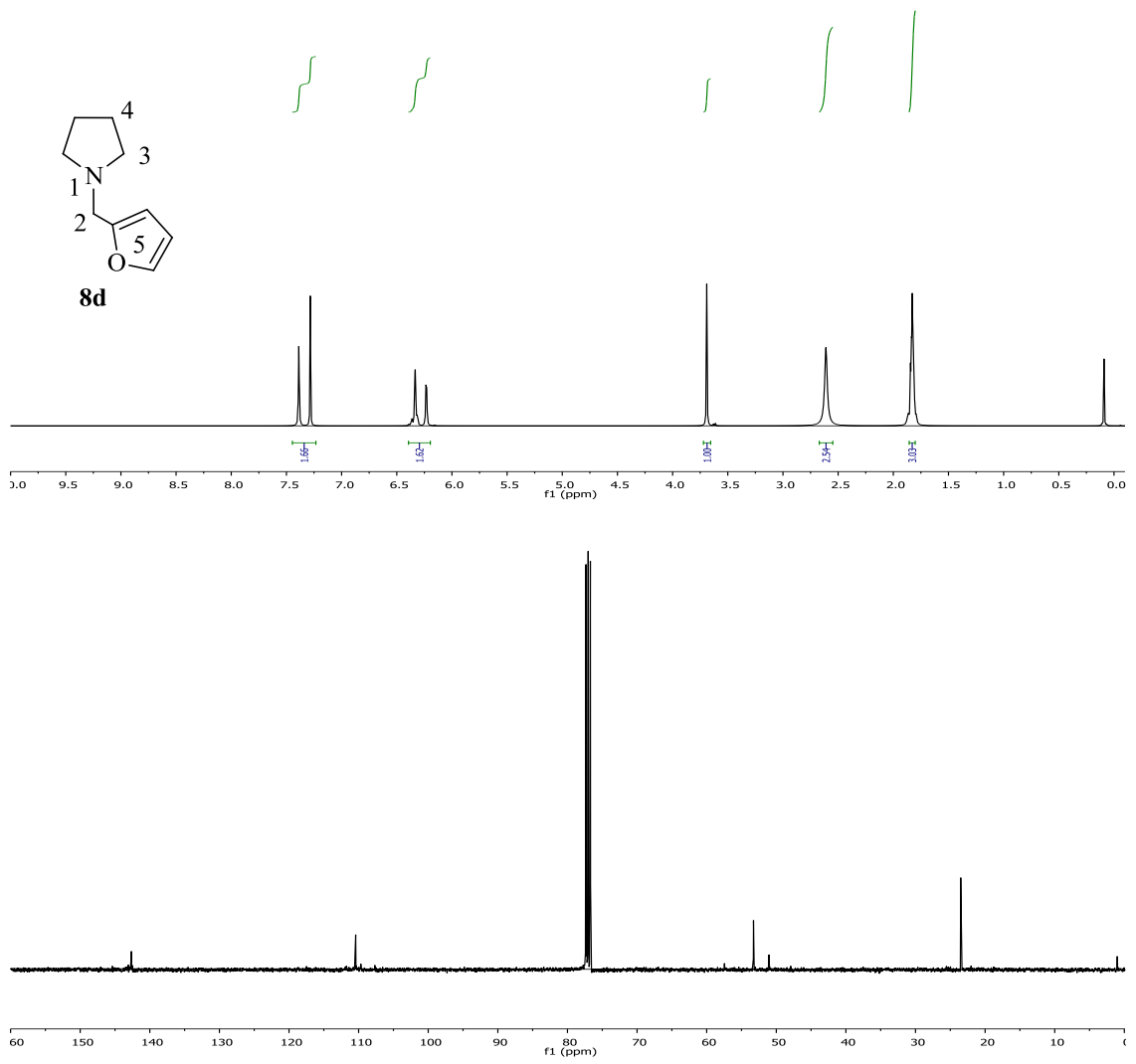
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	3.77 (s, 2H)	59.6	-
3	2.70-2.74 (m, 4H)	53.6	-
4	1.85-1.89 (m, 4H)	23.9	-
5	2.90 (h, 2H)	33.8	6.9
6	1.24 (d, 6H)	23.3	6.9
7	7.16-7.40 (m, 4H)	126.6, 129.4	-



Şekil 3.64 8c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.74 8c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

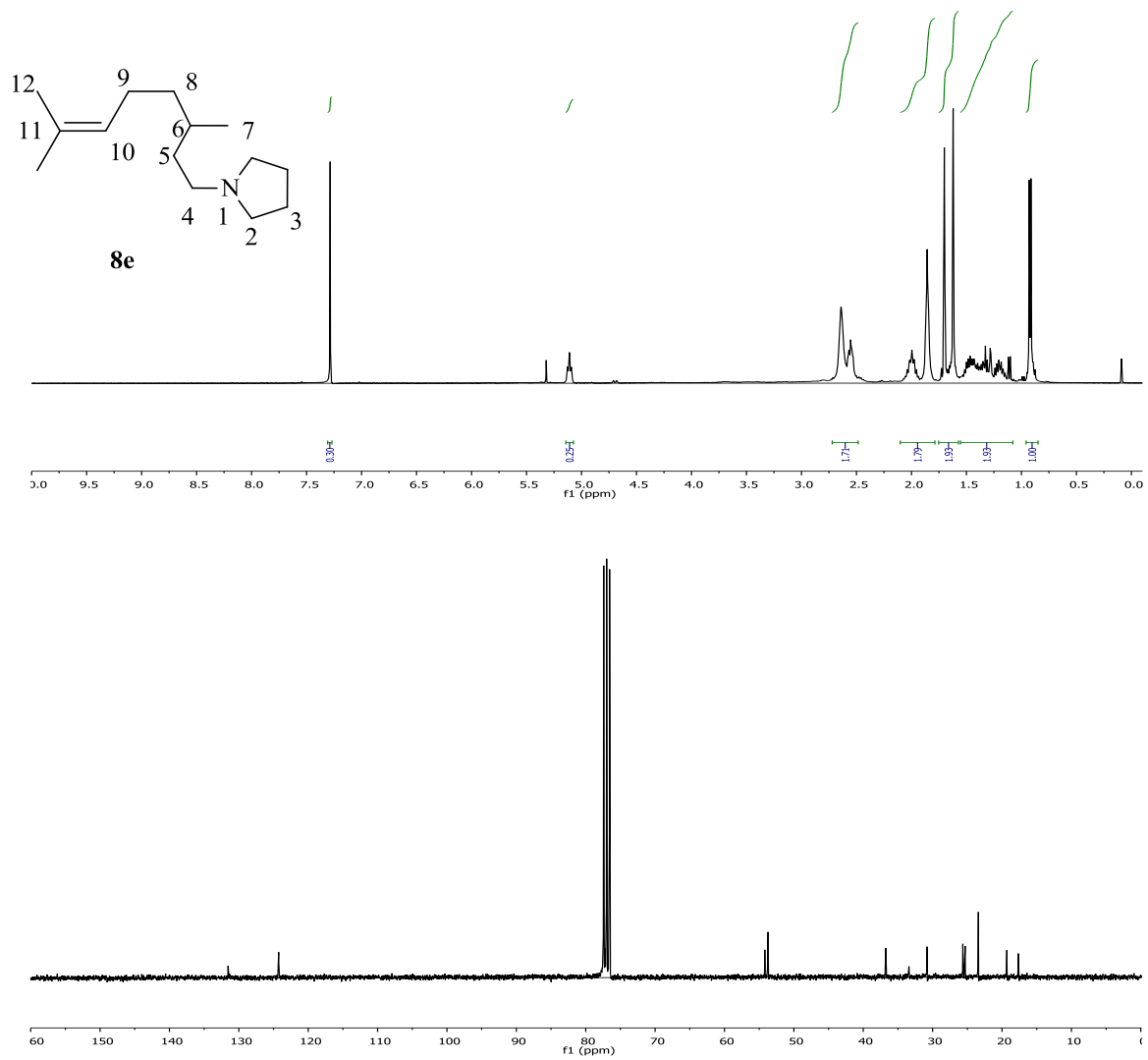
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	3.41 (q, 1H)	66.1	6.5
3	1.54 (d, 3H)	23.4	6.6
4	2.52-2.61 (m, 4H)	52.8	-
5	1.82-1.91 (m, 4H)	22.0	-
6	7.28-7.44 (m, 5H)	127.5, 127.6, 128.5	-



Şekil 3.65 8d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.75 8d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

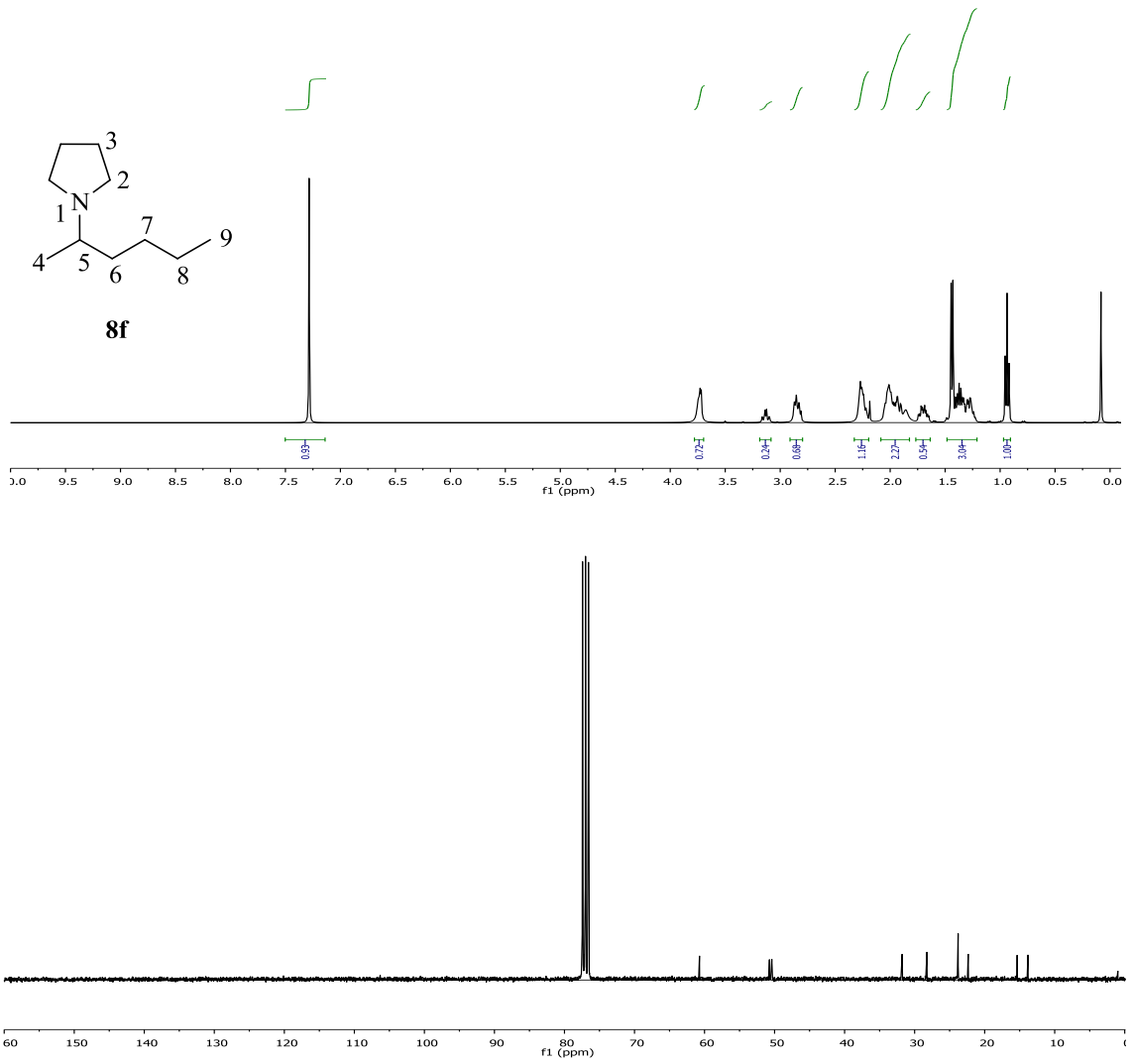
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	3.69 (s, 2H)	53.2	-
3	2.61-2.65 (m, 4H)	51.0	-
4	1.76-1.90 (m, 4H)	23.5	-
5	6.17-6.43 (m, 3H)	110.4, 142.6	-



Şekil 3.66 **8e** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.76 **8e** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

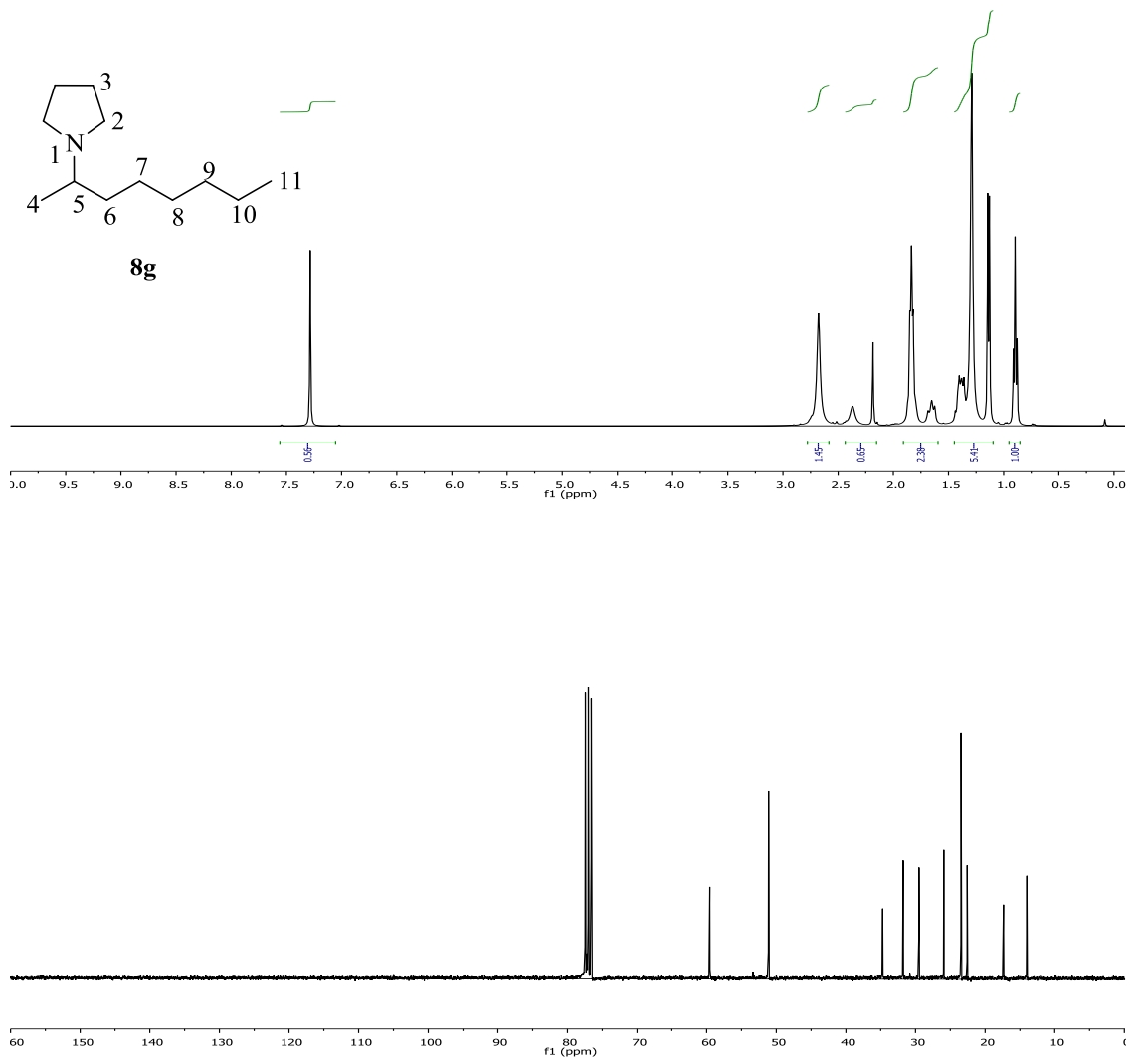
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2,3	2.32-2.42 ve 1.84-1.94 (m, 8H)	54.6, 23.3	-
4,5,6,8,9	1.35-1.50 ve 1.05-1.30 (m, 9H)	124.8, 54.2, 37.2, 36.0, 31.1	-
7	0.82 (d, 3H)	17.6	6.4
10	5.02 (t, 1H)	131.0	6.6
11	1.61, 1.53 (s, 6H)	19.7, 25.4	-



Şekil 3.67 **8f** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.77 **8f** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	2.83-3.12 (m, 4H)	50.7	-
3	1.86-2.04 (m, 4H)	31.7	-
4	1.44 (d, 3H)	50.4	6.6
5	3.72-3.75 (m, 1H)	60.7	-
6	2.19-2.27 (m, 2H)	23.7	-
7	1.33-1.41 (m, 2H)	22.3	-
8	1.22-1.31 (m, 2H)	15.3	-
9	0.94 (t, 3H)	13.8	7.0

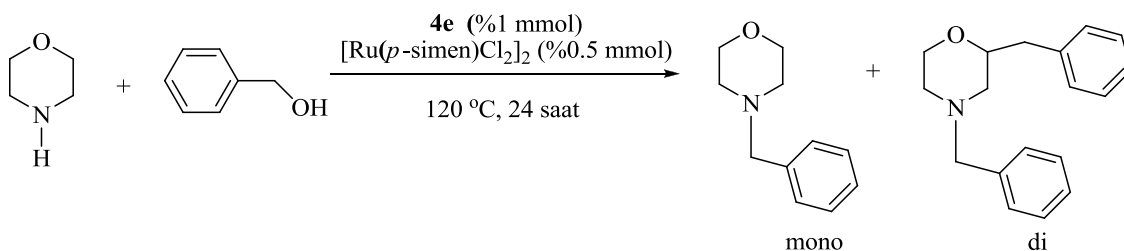


Şekil 3.68 8g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.78 8g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	2.63-2.68 (m, 4H)	51.1	-
3	1.84 (p, 4H)	23.4	6.3
4	1.14 (d, 3H)	29.5	6.2
5	2.32-2.37 (m, 1H)	59.5	-
6,7,8,9	1.29-1.44 (m, 8H)	22.5, 25.9, 31.7, 34.7	-
10	1.09-1.13 (m, 2H)	17.3	-
11	0.90 (t, 3H)	14.0	6.6

3.4.1 Morfolinin Alkollerle N-C(3)-Dialkilasyonu



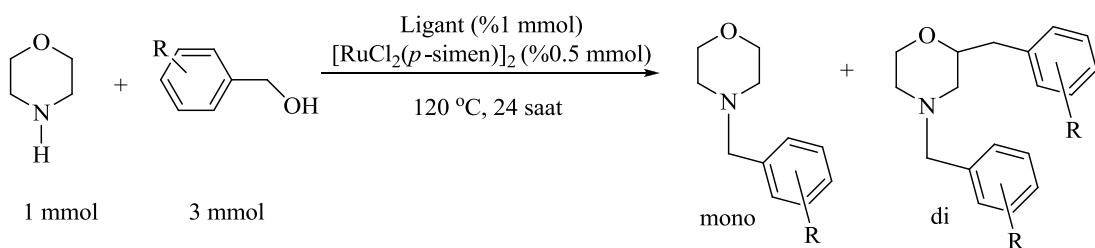
Sentezlenen sülfonat grubu içeren benzimidazolyum tuzları ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ *in situ* ortamda etkileştirilerek katalizör oluşturulmuştur. $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (% 0.5 mmol), ligant (%1 mmol), morfolin (1.3-3 mmol) ve alkol türevleri (1.0 mmol) argon gazı altında schlenk içerisinde eklenip 120-150 °C’de 24 saat ısıtılmıştır. Tepkime sonunda karışım pamuktan süzölmüştür. Ürünlerin kontrolü GC ile yapılmıştır. Daha sonra oluşan ürün kolonla saflaştırılmış ve karakterizasyonu NMR ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.79’de tepkime için gereken en uygun ve en verimli sonuç belirlenmeye çalışılmıştır.

Çizelge 3.79 Morfolinin alkollerle N-C(3)-dialkilasyonuna ait optimum şartların belirlenmesi.

Deney No	Morfolin (mmol)	Benzil alkol (mmol)	Sıcaklık (°C)	Dönüşüm (%)	Mono (%)	Di (%)
1	1	1.3	120°C	80	79	21
2	1	1.3	150°C	85	82	18
3	1	1.6	120°C	86	83	17
4	1	1.6	150°C	90	85	15
5	1	3	120°C	96	100	-
6	1	6	120°C	92	90	10

Çizelge 3.79 incelendiğinde morfolin ve benzil alkol alkilasyonuna ait katalitik tepkimede, optimum şartları belirlemek amacıyla benzil alkol farklı mol oranlarında (1.3-1.6 mmol) kullanılmıştır (Çizelge 3.79, deney no: 1, 3, 5, 6). Aynı zamanda tepkime farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.79, deney no: 1 ve 2).

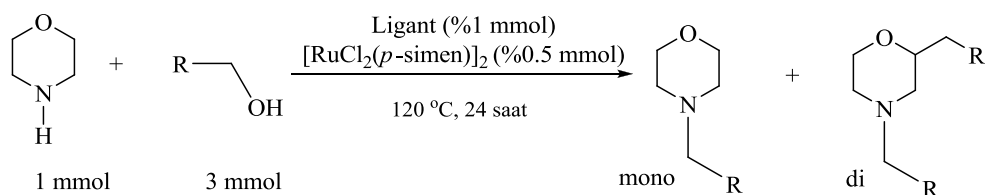
Gerçekleştirilen denemeler sonucunda tepkimenin toluende, 120 °C’de ve 24 saatte en iyi sonuç verdiği, morfolin (1.0 mmol) ve alkol türevleri (3 mmol) oranlarının en iyi yüzdelere olduğu, $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ve ligant oranı ½ olarak kullanıldığında bu oranın tepkime için en iyi koşulları sağladığı gözlenmiştir (Çizelge 3.79, deney no: 5).



Çizelge 3.80 Morfolinin alkollerle alkilasyonu^a

Deney no	Alkol	Ligant	Dönüşüm (%)	Mono (%)	Di (%)
1		4a	85	100	-
2		4c	80	100	-
3		4d	83	100	-
4		4e	96	100	-
5		4f	87	100	-
6		4h	79	100	-
7		4i	80	100	-
8		4k	82	100	-
9		4l	86	100	-
10		4m	78	100	-
11		4a	99	100	-
12		4c	97	100	-
13		4d	95	100	-
14		4e	93	100	-
15		4f	97	100	-
16		4h	94	100	-
17		4i	96	100	-
18		4k	92	100	-
19		4l	98	100	-
20		4m	85	100	-
21		4a	84	100	-
22		4c	80	100	-
23		4d	82	100	-
24		4e	85	100	-
25		4f	85	100	-
26		4h	81	100	-
27		4i	85	100	-
28		4k	79	100	-
29		4l	82	100	-
30		4m	81	100	-

^aTepkime şartları: Morfolin (1 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol), LH (**4a-m**) (1 mmol), çözgensiz, 120 °C, 24 saat. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. Verimler hesaplanırken morfolin temel alındı.



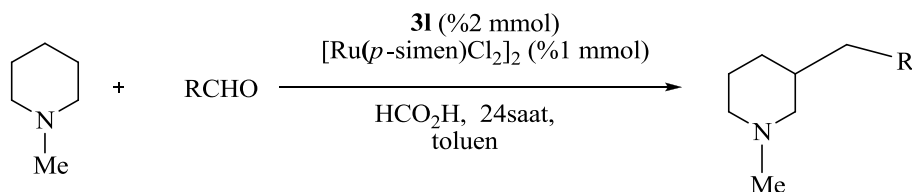
Çizelge 3.81 Morfolinin alifatik alkollerle alkilasyonu^a

Deney No	Alkol	Ligant	Dönüşüm (%)	Mono (%)	Di (%)
1		4a	79	100	-
2		4c	81	100	-
3		4d	75	100	-
4		4e	78	100	-
5		4f	80	100	-
6		4h	73	100	-
7		4i	77	100	-
8		4k	82	100	-
9		4l	69	100	-
10		4m	74	100	-
11		4a	87	100	-
12		4c	91	100	-
13		4d	90	100	-
14		4e	89	100	-
15		4f	88	100	-
16		4h	83	100	-
17		4i	81	100	-
18		4k	85	100	-
19		4l	79	100	-
20		4m	87	100	-
21		4a	71	100	-
22		4c	65	100	-
23		4d	69	100	-
24		4e	65	100	-
25		4f	68	100	-
26		4h	63	100	-
27		4i	70	100	-
28		4k	68	100	-
29		4l	71	100	-
30		4m	74	100	-

^aTepkime şartları: Morfolin (1 mmol), alkol türevleri (1.6 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol), LH (**4a-m**) (1 mmol), çözgensiz, 120 °C, 24 saat. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. Verimler hesaplanırken morfolin temel alındı.

Ligant olarak **4a-m** tuzları kullanıldığında, morfolin ile alkol türevlerinin etkileştirilmesi sonucu farklı aminler elde edilmiştir. Çizelge 3.80-3.81’de görüldüğü gibi amin oluşumunda tepkime verimlerinin %65-100 arasında olduğu ve tepkimenin sadece mono ürün oluşumu yönünde seçici davrandığı görülmektedir.

3.5 *N*-Metilpiperidinin Aldehitlerle C(3)-Alkilasyonu



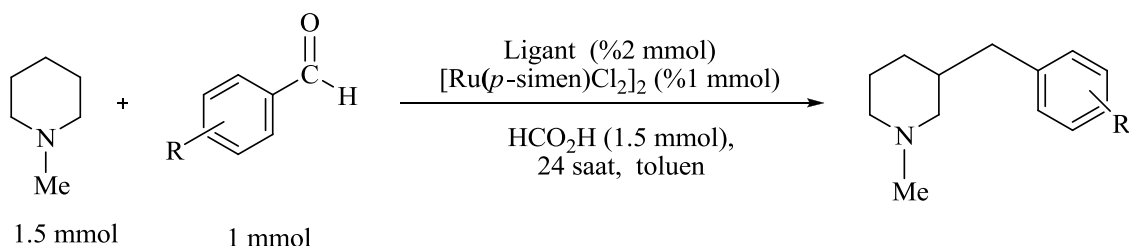
Sentezlenen sülfonat grubu içeren benzimidazol tuzlarıyla [RuCl₂(*p*-simen)]₂ ile *in situ* ortamda katalizör oluşturulmuştur. [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (% 1 mmol), ligant (% 2 mmol), *N*-metilpiperidin (1.1-1.5 mmol) ve aldehit türevleri (1.0 mmol) argon gazı altında schlenk içerisine eklenip 100-150 °C’de ve 24 saat ısıtılmıştır. Daha sonra formik asit eklendi ve 1.5 saat 140 °C’de ısıtılmıştır. Tepkime sonunda karışım pamuktan süzölmüştür. Ürünlerin kontrolü GC ile yapılmıştır. Daha sonra oluşan ürün kolonla saflaştırılmıştır ve karakterizasyonu NMR ile yapılmıştır. Çizelge 3.82’de tepkime için gereken optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır.

Çizelge 3.82 *N*-Metilpiperidinin 2-furaldehit ile C(3)-alkilasyonu tepkimesinde optimum şartların belirlenmesi.

Deney no	<i>N</i> -metil piperidin (mmol)	2-furaldehit (mmol)	Ligant	Baz	Sıcaklık °C	Dönüşüm (%)	Verim (%)
1	1.1	1	3l	-	150	83	100
2	1.1	1	3l	^t BuOK	150	-	-
3	1.1	1	3l	CSA	150	87	100
4	1.1	1	3l	CSA/ ^t BuO	150	-	-
5	1.1	1	1,3-propan	-	150	-	-
6	1.1	1	-	-	150	-	-
7	1.5	1	3l	-	150	100	100
8	1.5	1	3l	-	140	90	100
9	1.5	1	3l	-	120	70	100
10	1.5	1	3l	-	100	45	100

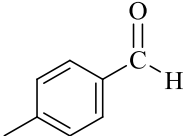
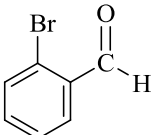
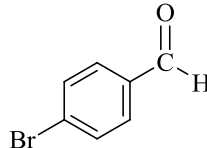
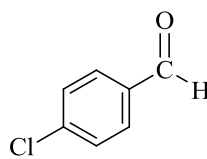
Çizelge 3.82 incelendiğinde *N*-metilpiperidin ve 2-furaldehitin C(3)-alkilasyonuna ait katalitik tepkimede, ligant kullanılmaksızın katalizör olarak sadece $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi kullanıldığında (Çizelge 3.82, deney no: 6) tepkimenin gerçekleşmediği, benzer şekilde $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi olmadan katalizör olarak sadece 1,3-propan sültan kullanıldığında da tepkimenin benzer sonuç verdiği gözlenmiştir. (Çizelge 3.82, deney no: 5). Tepkimede optimum şartları belirlemek amacıyla *N*-metilpiperidin farklı mol oranlarında (1.1-1.5 mmol) kullanılmıştır. Aynı zamanda tepkime $^t\text{BuOK}$ varlığında, $^t\text{BuOK}$ kullanılmadan, CSA varlığında ya da hem CSA hem de $^t\text{BuOK}$ varlığında denenmiştir. Bunun yanı sıra tepkime, farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.82, deney no: 7-10).

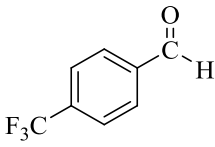
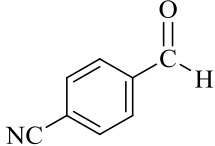
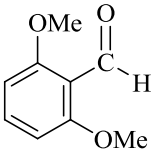
Gerçekleştirilen denemeler sonucunda tepkimenin toluende, 150 °C’de ve 24 saatte en iyi sonuç verdiği, *N*-metilpiperidin (1.5 mmol) ve aldehit türevleri (1.0 mmol) oranlarının en iyi yüzdelere olduğu, $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ve ligant oranı $\frac{1}{2}$ olarak kullanıldığında bu oranın tepkime için en iyi koşulları sağladığı gözlenmiştir (Çizelge 3.82, deney no: 4).

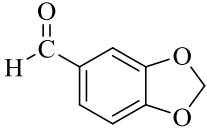
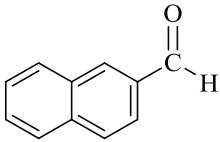
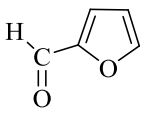
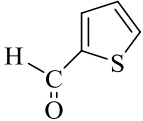


Çizelge 3.83 *N*-metilpiperidin aldehitlerle C(3)-alkilasyonu^a

Deney No	Aldehit	Ligant	Ürün (%)
1		2a	94
2		2b	90
3		2c	88
4		3l	100(86) ^b
5		3m	98
6		3o	97
7		3p	99
8		3r	95
9		3t	98
10		3u	92

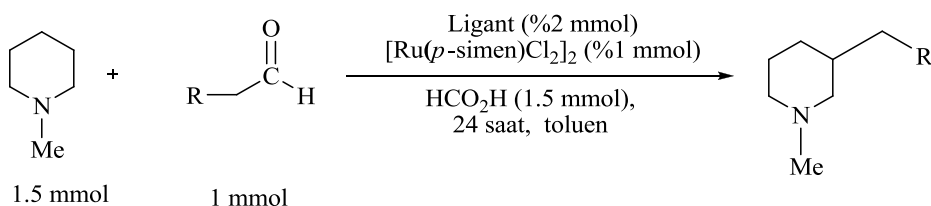
11		2a	80
12		2b	79
13		2c	83
14		3l	100(80) ^b
15		3m	94
16		3o	89
17		3p	87
18		3r	91
19		3t	90
20		3u	82
21		2a	83
22		2b	80
23		2c	84
24		3l	100(91) ^b
25		3m	94
26		3o	87
27		3p	91
28		3r	95
29		3t	93
30		3u	86
31		2a	92
32		2b	89
33		2c	87
34		3l	100(85) ^b
35		3m	95
36		3o	97
37		3p	93
38		3r	96
39		3t	95
40		3u	90
41		2a	90
42		2b	92
43		2c	89
44		3l	100(70) ^b
45		3m	98

46		3o	95
47		3p	97
48		3r	93
49		3t	96
50		3u	91
51		2a	79
52		2b	81
53		2c	75
54		3l	100(88) ^b
55		3m	89
56		3o	85
57		3p	87
58		3r	92
59		3t	88
60		3u	80
61		2a	89
62		2b	87
63		2c	83
64		3l	100(75) ^b
65		3m	95
66		3o	90
67		3p	92
68		3r	94
69		3t	96
70		3u	85
71		2a	87
72		2b	81
73		2c	85
74		3l	100(85) ^b
75		3m	93
76		3o	94
77		3p	95
78		3r	97
79		3t	92
80		3u	83

81		2a	81
82		2b	79
83		2c	80
84		3l	100(82) ^b
85		3m	90
86		3o	92
87		3p	89
88		3r	85
89		3t	88
90		3u	83
91		2a	84
92		2b	81
93		2c	80
94		3l	100(90) ^b
95		3m	87
96		3o	91
97		3p	88
98		3r	89
99		3t	92
100		3u	82
101		2a	89
102		2b	92
103		2c	90
104		3l	100(89) ^b
105		3m	97
106		3o	98
107		3p	96
108		3r	97
109		3t	95
110		3u	91
111		2a	90
112		2b	85
113		2c	87
114		3l	100(82) ^b
115		3m	95

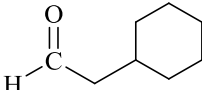
116		3o	98
117		3p	94
118		3r	97
119		3t	93
120		3u	89

^aTepkime şartları: *N*-metilpiperidin (1.5 mmol), aldehit türevleri (1 mmol) [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (1 mmol), LH (**2a-c**, **3l-v**) (2 mmol), toluen (1 mL), formik asit (1.5 mmol), 150 °C, 24 saat, ^bkolon verimi. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. Verimler hesaplanırken aldehit türevleri temel alındı.



Çizelge 3.84 *N*-metilpiperidinin alifatik aldehitlerle C(3)-alkilasyonu^a

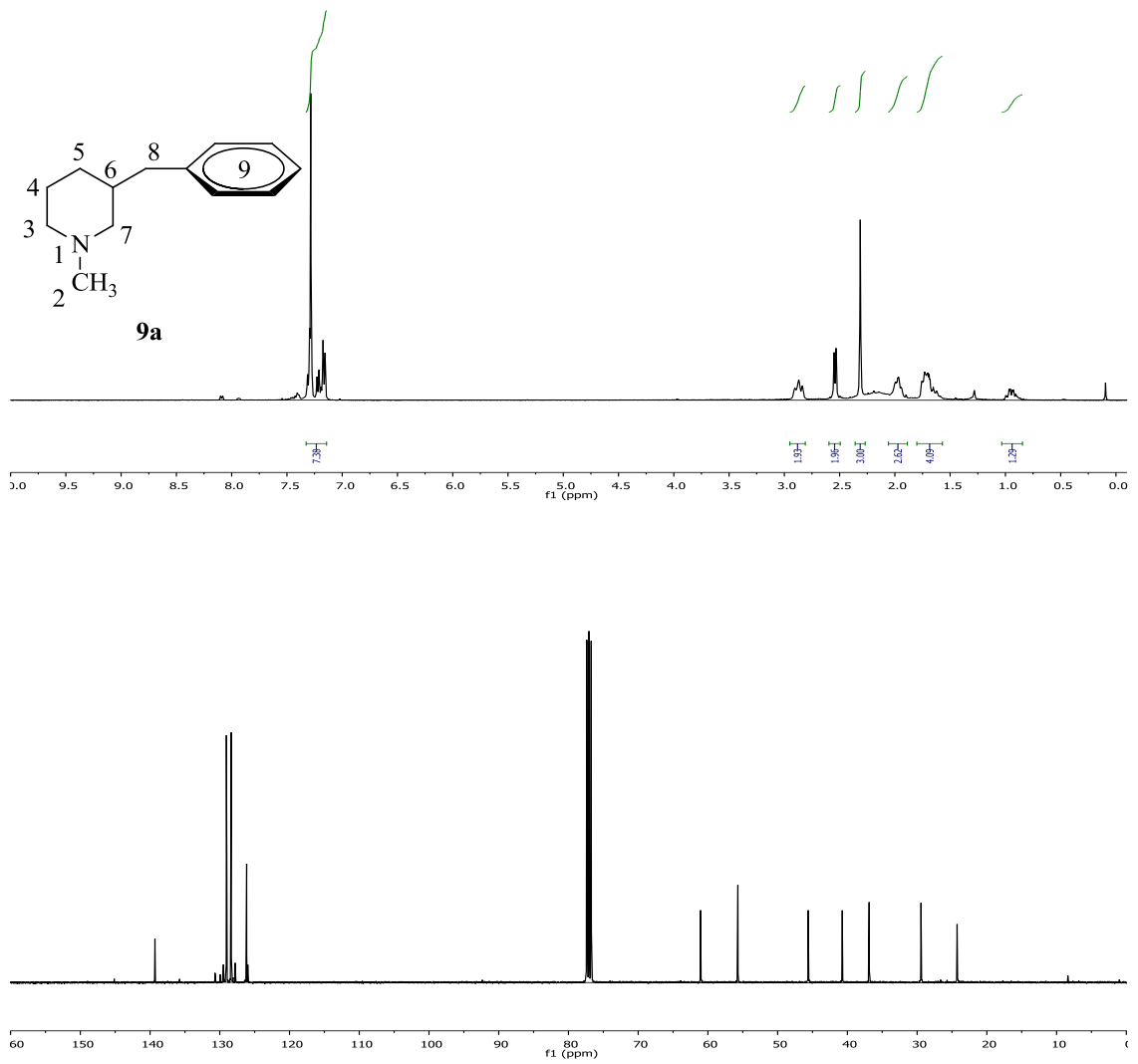
Deney No	Aldehit	Ligant	Ürün (%)
1		2a	96
2		2b	90
3		2c	92
4		3l	100(85) ^b
5		3m	94
6		3o	95
7		3p	97
8		3r	95
9		3t	98
10		3u	94
11		2a	93
12		2b	91
13		2c	90
14		3l	100(87) ^b
15		3m	99
16		3o	95
17		3p	97
18		3r	94
19		3t	96
20		3u	92

21		2a	96
22		2b	90
23		2c	92
24		3l	100(89) ^b
25		3m	94
26		3o	95
27		3p	97
28		3r	95
29		3t	98
30		3u	94

^aTepkime şartları: *N*-metilpiperidin (1.5 mmol), aldehit türevleri (1 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (1 mmol), LH (**2a-c**, **3l-v**) (2 mmol), toluen (1 mL), formik asit (1.5 mmol), 150 °C, 24 saat, ^b kolon verimi. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. Verimler hesaplanırken aldehit türevleri temel alındı.

Ligant olarak **2a-c** ve **3l-v** tuzları kullanıldığında, *N*-metilpiperidin ile aldehit türevlerini etkileştirilerek farklı aminler elde edilmiştir. Çizelge 3.83-3.84’de amin oluşumunda tepkime verimlerinin %79-100 arasında olduğu görülmektedir. Çizelge 3.83-3.84 incelendiği zaman tuz aktivitelerinin çok iyi olduğu ve **3l** tuzunun diğer tuzlara nazaran daha aktif olduğu gözlenmektedir. Aynı zamanda benzimidazolyum tuzlarının imidazolidinyum tuzlarından daha aktif olduğu görülmektedir.

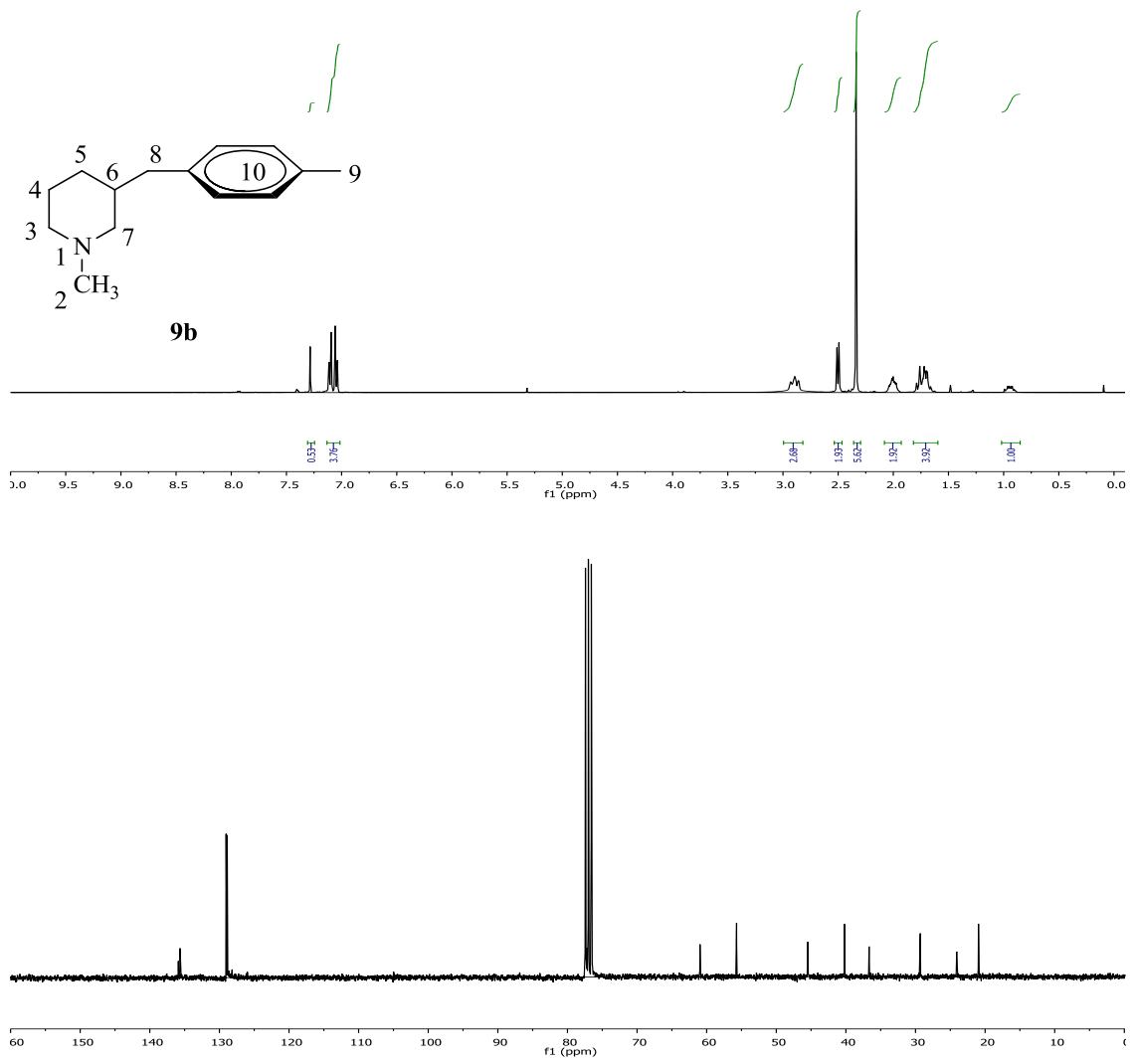
Yapılan katalitik çalışmalar sonucunda oluşan ürünlere ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları şekil 3.69-3.82’de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre NMR verileri çizelge 3.85-3.98’de sunulmuştur.



Şekil 3.69 9a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.85 9a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

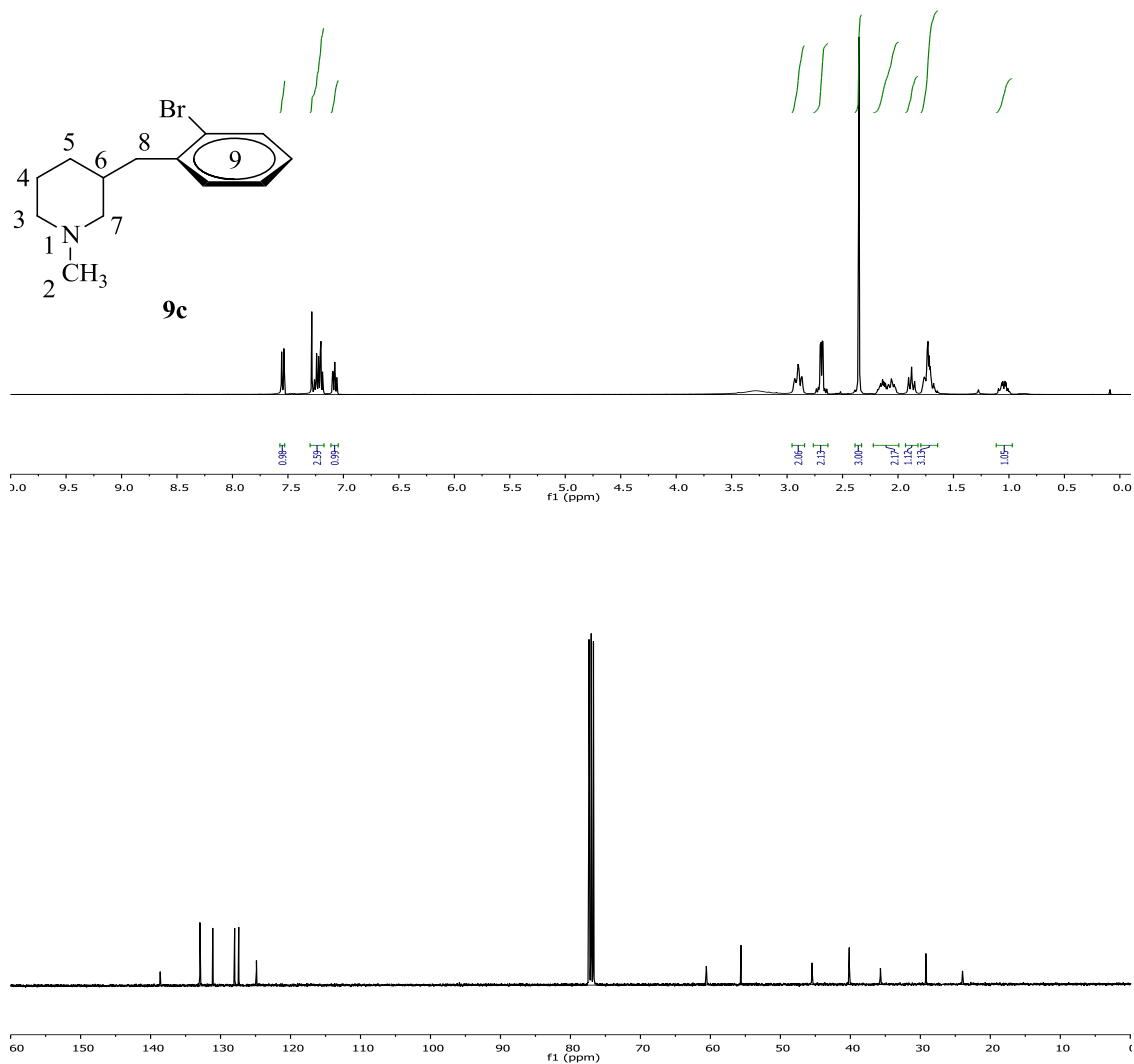
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	2.31 (s, 3H)	45.6	-
3	1.95-1.99 (m, 2H)	40.7	-
4	0.85-1.02 (m, 2H)	24.6	-
5	1.62-1.76 (m, 2H)	29.5	-
6	1.90-1.95 (m, 1H)	36.9	-
7	2.87 (t, 2H)	61.1	7.0
8	2.54 (d, 2H)	55.7	7.1
9	7.12-7.38 (m, 5H)	126.1, 128.4, 129.1, 139.4	-



Şekil 3.70 9b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.86 9b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri.

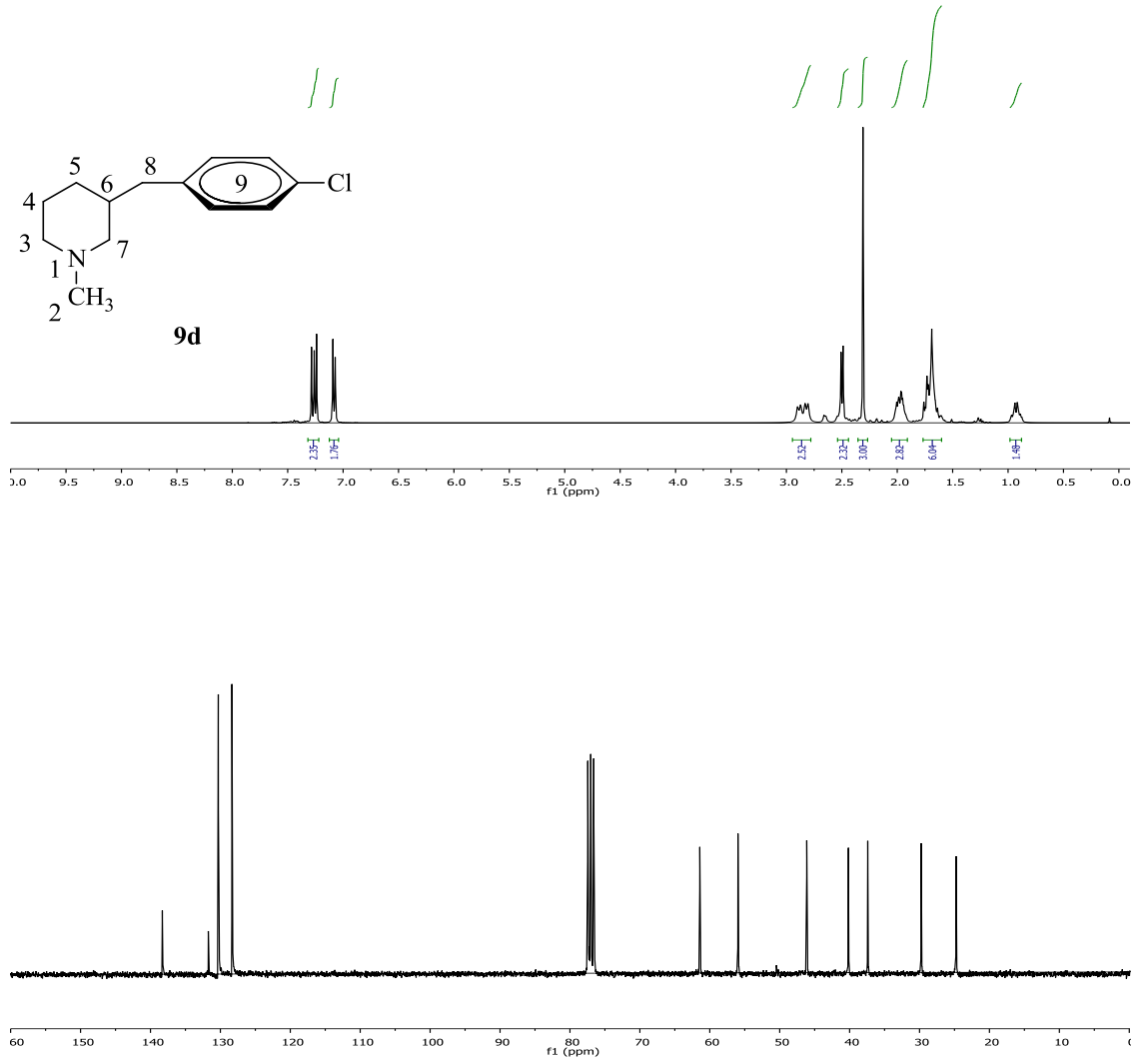
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	2.33 (s, 3H)	45.5	-
3	1.93-2.08 (m, 2H)	40.2	-
4	0.86-1.01 (m, 2H)	24.1	-
5	1.63-1.70 (m, 2H)	29.3	-
6	1.71-1.83 (m, 1H)	36.7	-
7	2.87 (t, 2H)	61.0	7.2
8	2.50 (d, 2H)	55.7	7.2
9	2.34 (s, 3H)	21.0	-
10	7.03-7.15 (s, 4H)	128.9, 129.0, 135.7, 135.9	-



Şekil 3.71 9c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.87 9c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri.

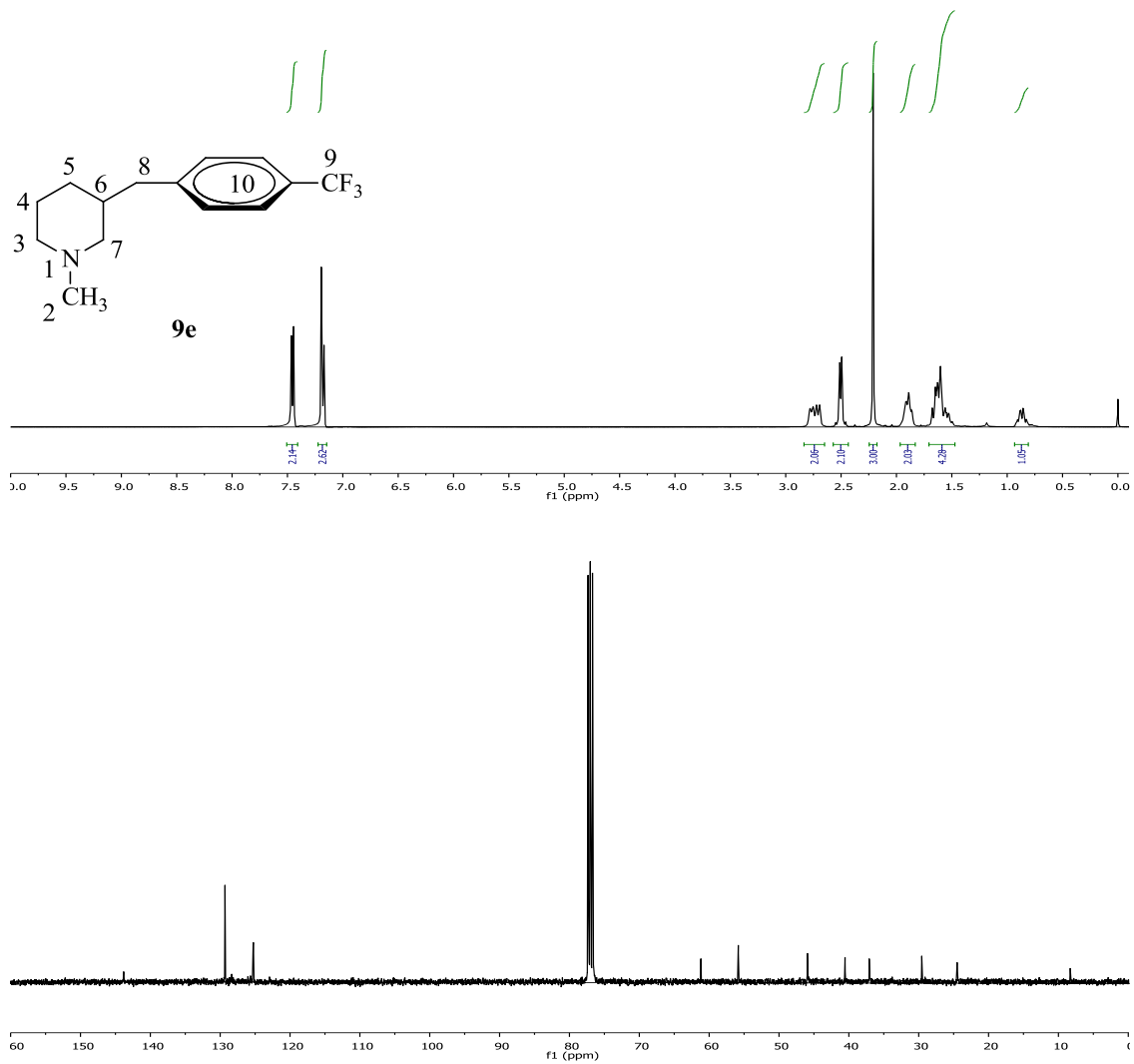
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	2.35 (s, 3H)	45.5	-
3	2.01-2.21 (m, 2H)	40.2	-
4	1.05 (p, 2H)	24.0	4.8
5	1.62-1.80 (m, 2H)	29.2	-
6	1.88 (t, 1H)	35.7	4.9
7	2.90 (t, 2H)	60.6	4.9
8	2.69 (d, 2H)	55.6	7.2
9	7.03-7.56 (m, 4H)	124.9, 127.4, 128.0, 131.1, 133.0, 138.6	-



Şekil 3.72 9d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.88 9d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri.

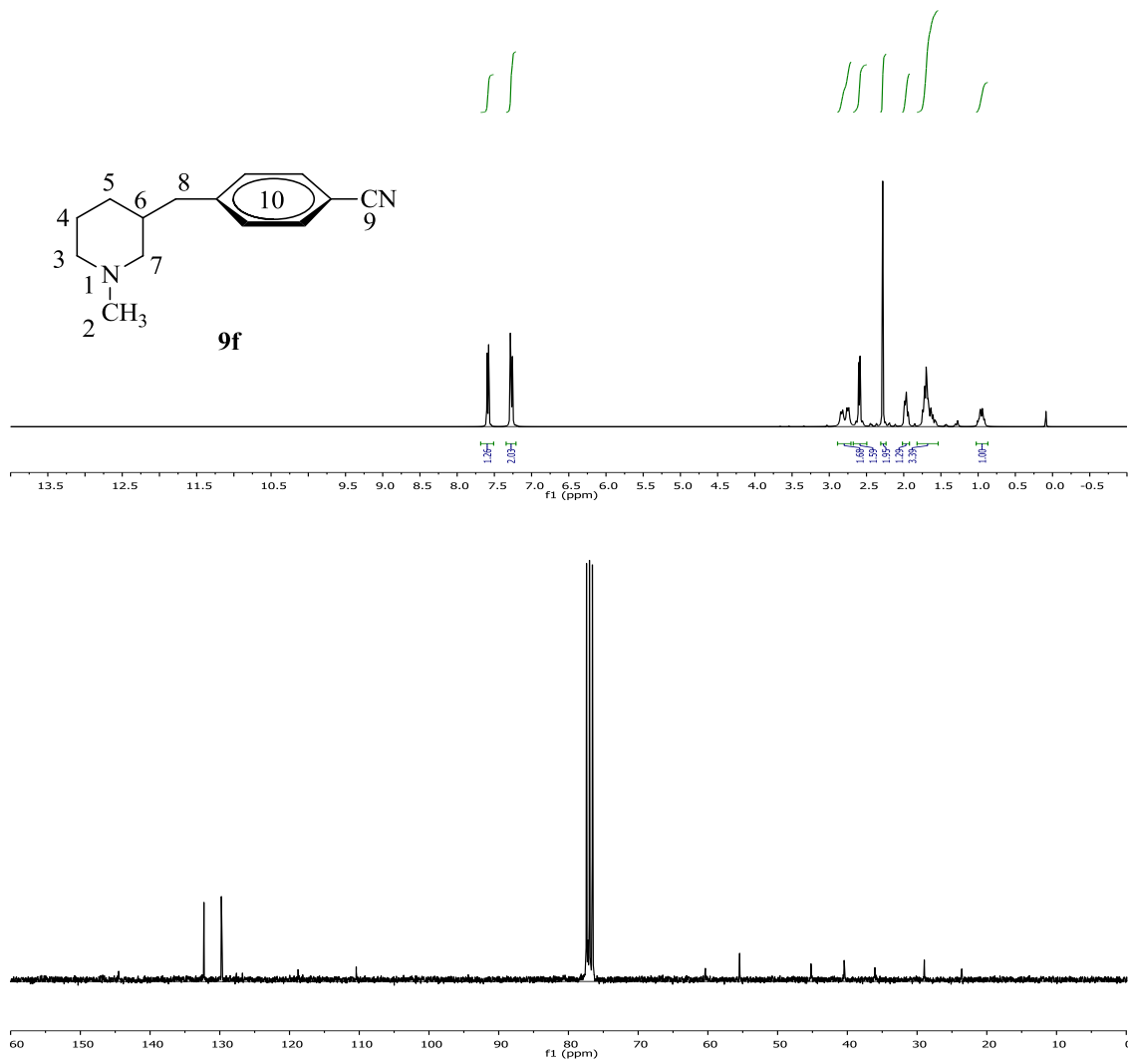
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	2.31 (s, 3H)	46.1	-
3	1.83-2.04 (m, 2H)	40.2	-
4	0.92-1.04 (m, 2H)	24.8	-
5	1.56-1.65 (m, 2H)	29.8	-
6	1.66-1.81 (m, 1H)	37.4	-
7	2.85 (t, 2H)	61.4	7.8
8	2.50 (d, 2H)	56.0	7.1
9	7.08 (d, 2H), 7.28 (dd, 2H)	128.3, 130.3, 131.7, 138.3	8.1, 11.6



Şekil 3.73 9e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.89 9e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

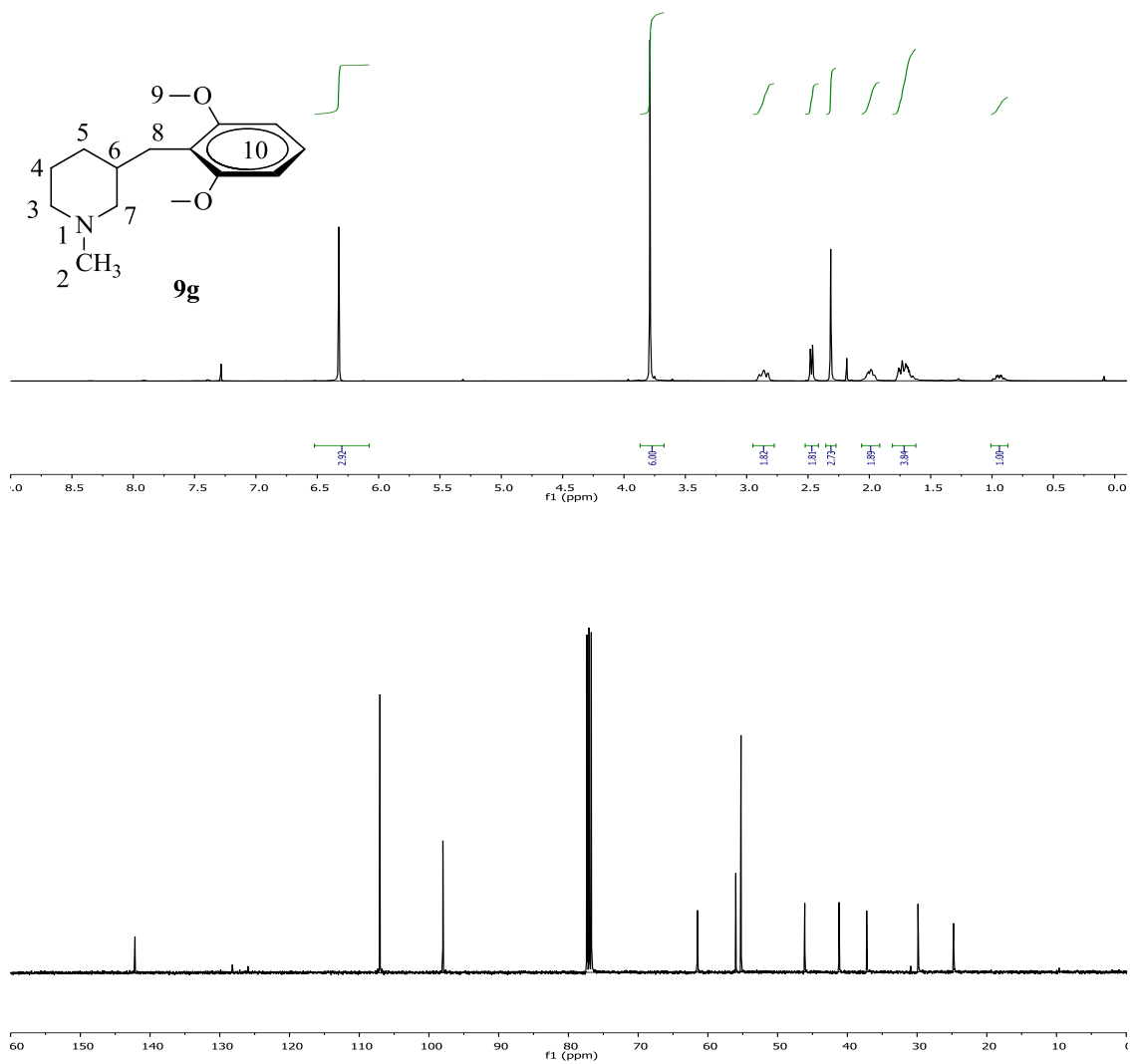
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	2.21 (s, 3H)	45.9	-
3	1.88-1.92 (m, 2H)	40.5	-
4	0.79-0.94 (m, 2H)	24.5	-
5	1.47-1.72 (m, 2H)	29.6	-
6	1.86-1.88 (m, 1H)	37.1	-
7	2.74 (t, 2H)	61.2	7.1
8	2.50 (d, 2H)	55.8	6.9
9	-	144.1	-
10	7.10-7.48 (m, 4H)	125.2, 125.3, 129.3, 129.4	-



Şekil 3.74 **9f** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.90 **9f** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

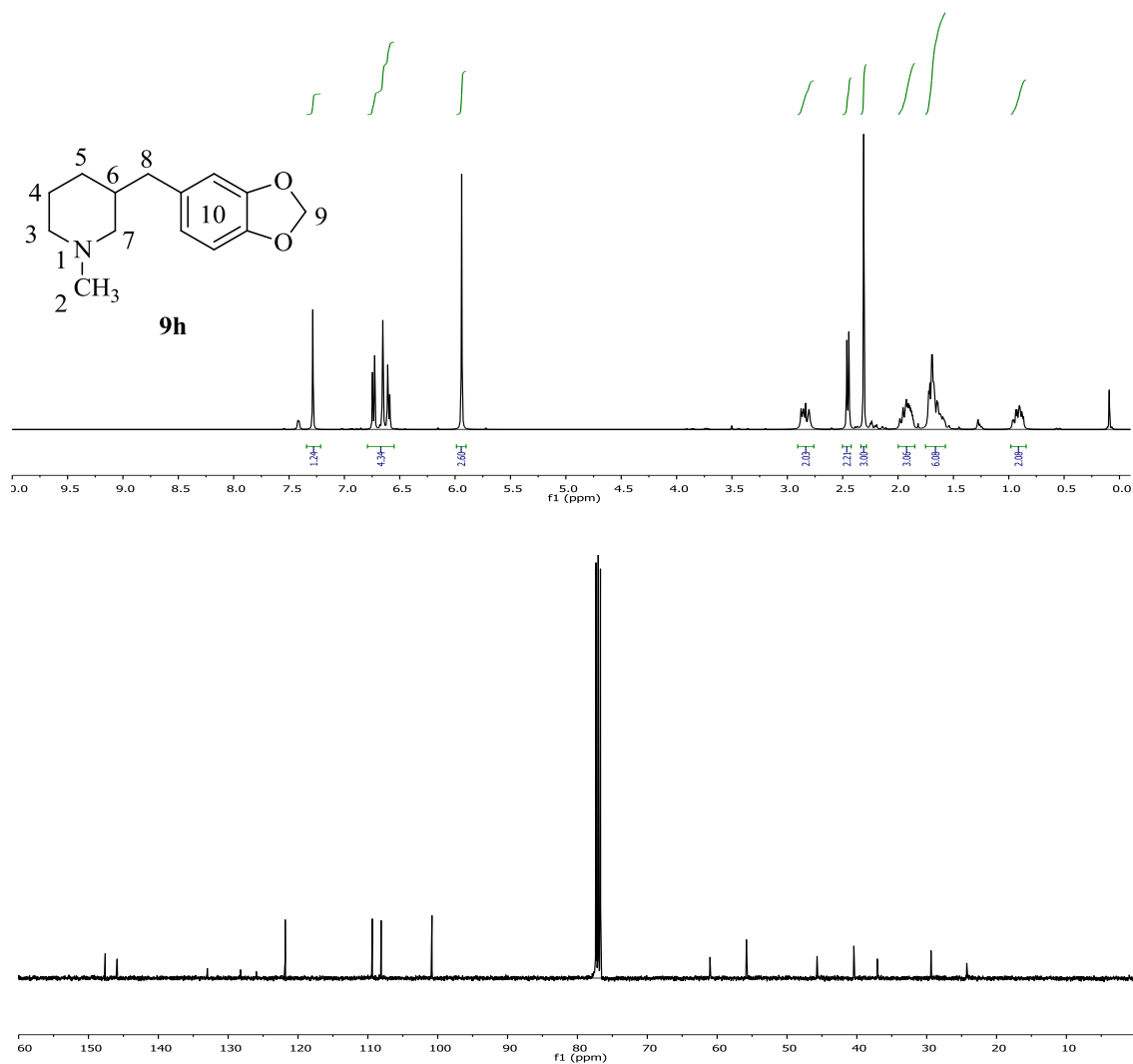
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	2.28 (s, 3H)	45.2	-
3	1.95-1.98 (m, 2H)	40.4	-
4	0.87-1.08 (m, 2H)	23.6	-
5	1.55-1.62 (m, 2H)	29.0	-
6	1.65-1.79 (m, 1H)	36.1	-
7	2.79 (t, 2H)	60.4	7.5
8	2.60 (d, 2H)	55.4	7.2
9	-	144.5	-
10	7.24-7.32 (m, 2H), 7.59 (d, 2H)	110.4, 118.7, 129.8, 132.3	8.1



Şekil 3.75 9g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.91 9g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

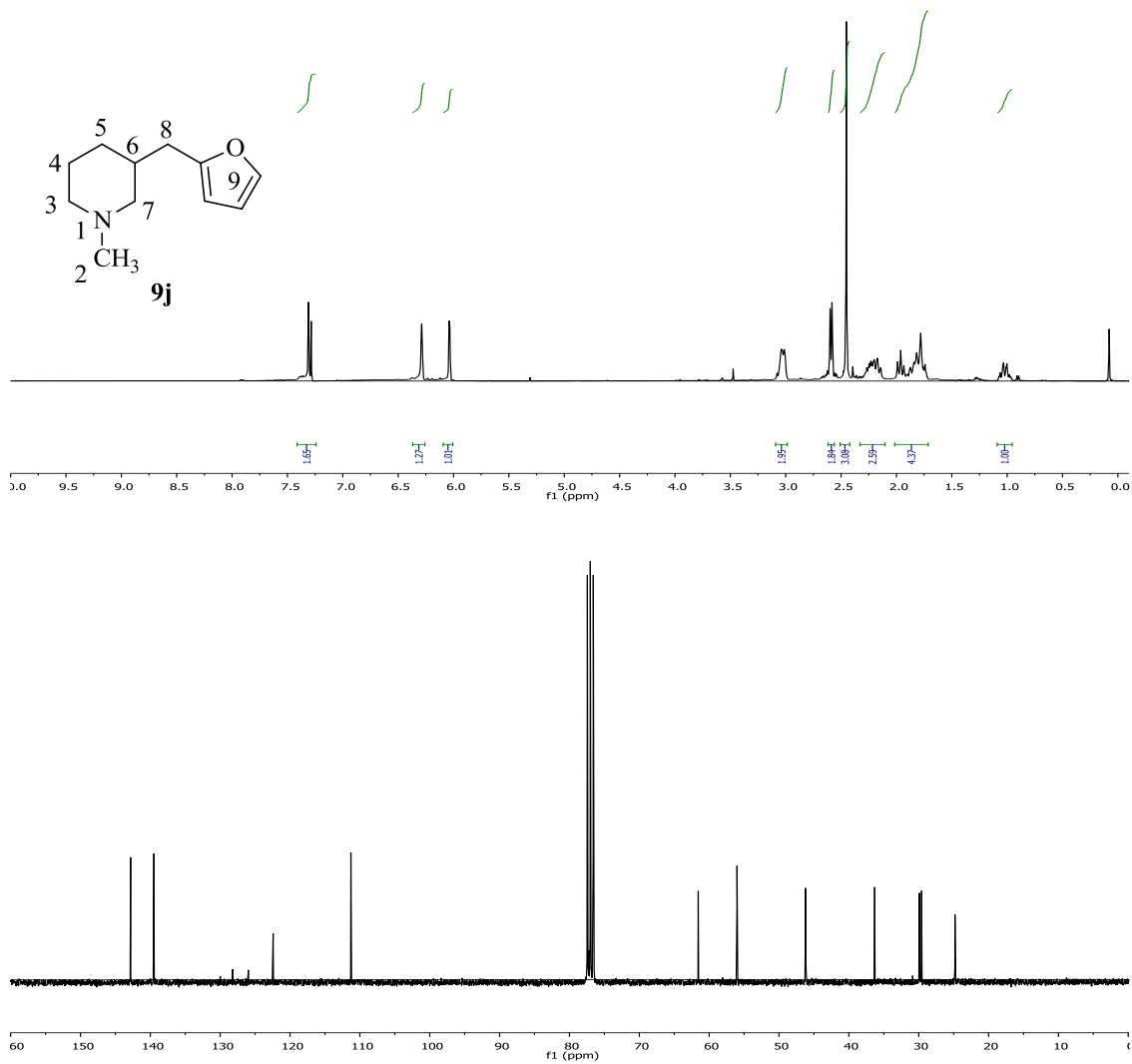
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	2.32 (s, 3H)	46.1	-
3	1.95-2.07 (m, 2H)	41.2	-
4	0.85-0.94 (m, 2H)	24.8	-
5	1.62-1.69 (m, 2H)	29.9	-
6	1.70-1.79 (m, 1H)	37.2	-
7	2.86 (t, 2H)	61.5	7.4
8	2.47 (d, 2H)	55.2	7.3
9	3.79 (s, 6H)	56.0	-
10	6.32 (s, 3H)	98.0, 107.0, 142.2	-



Şekil 3.76 9h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.92 9h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

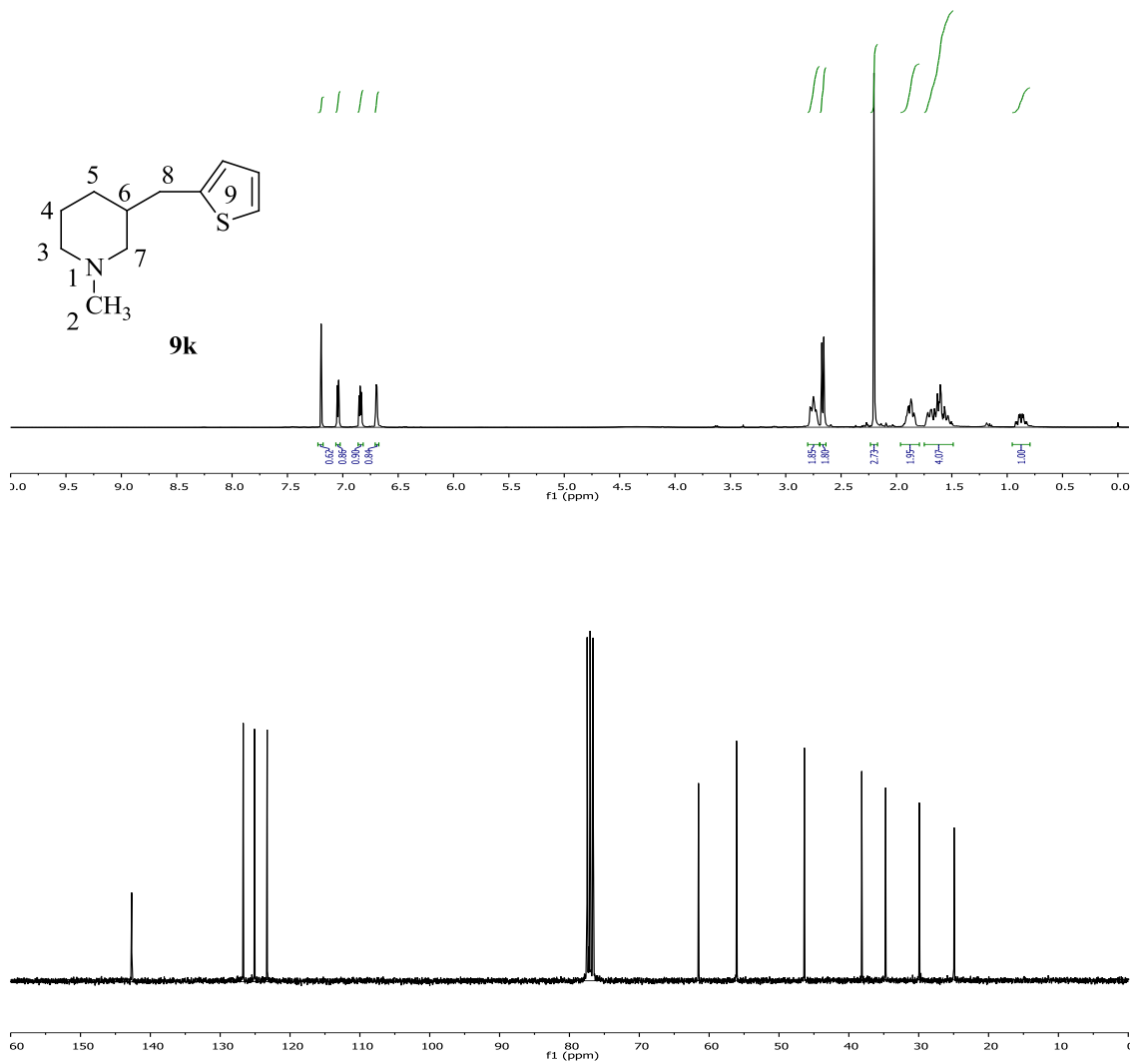
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	2.31 (s, 3H)	45.7	-
3	2.01-2.21 (m, 2H)	40.4	-
4	0.80-1.02 (m, 2H)	24.0	-
5	1.55-1.78 (m, 2H)	29.4	-
6	1.82-1.90 (m, 1H)	37.1	-
7	2.84 (t, 2H)	61.0	7.4
8	2.45 (d, 2H)	55.8	7.3
9	5.94 (s, 2H)	100.8	-
10	6.59-6.75 (m, 3H)	108.1, 109.4, 121.8, 145.9, 147.9	-



Şekil 3.78 9j Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.94 9j Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri.

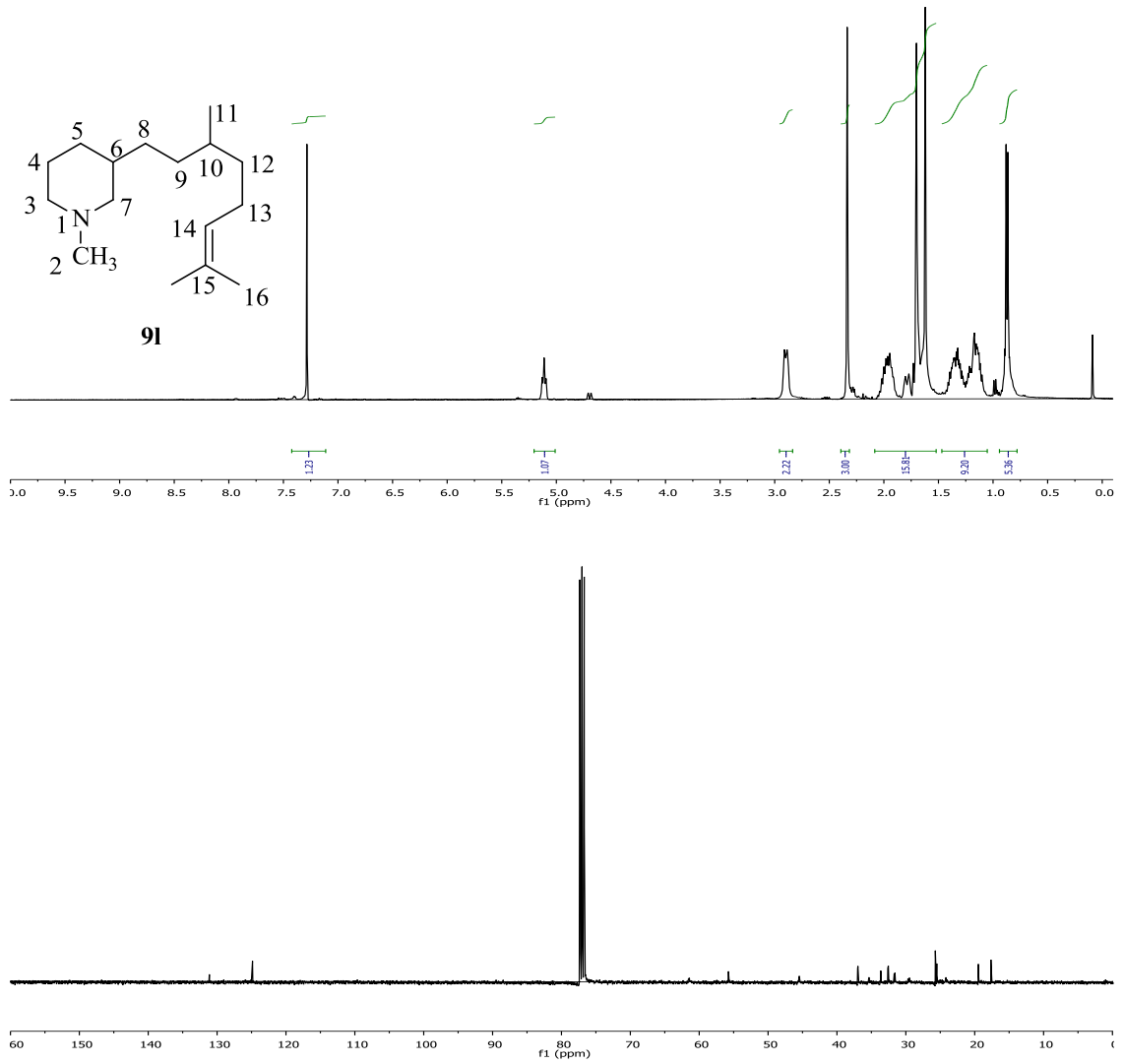
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	2.43 (s, 3H)	46.2	-
3	1.94-2.29 (m, 2H)	36.3	-
4	0.91-1.12 (m, 2H)	24.8	-
5	1.67-1.76 (m, 2H)	29.6	-
6	1.76-1.90 (m, 1H)	29.9	-
7	3.02 (t, 2H)	61.6	6.7
8	2.57 (d, 2H)	56.0	6.8
9	6.01 (d, 1H), 6.25-6.28 (m, 1H), 7.28 (dd, 1H)	111.3, 122.4, 139.5, 142.8	6.7



Şekil 3.79 9k Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.95 9k Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri.

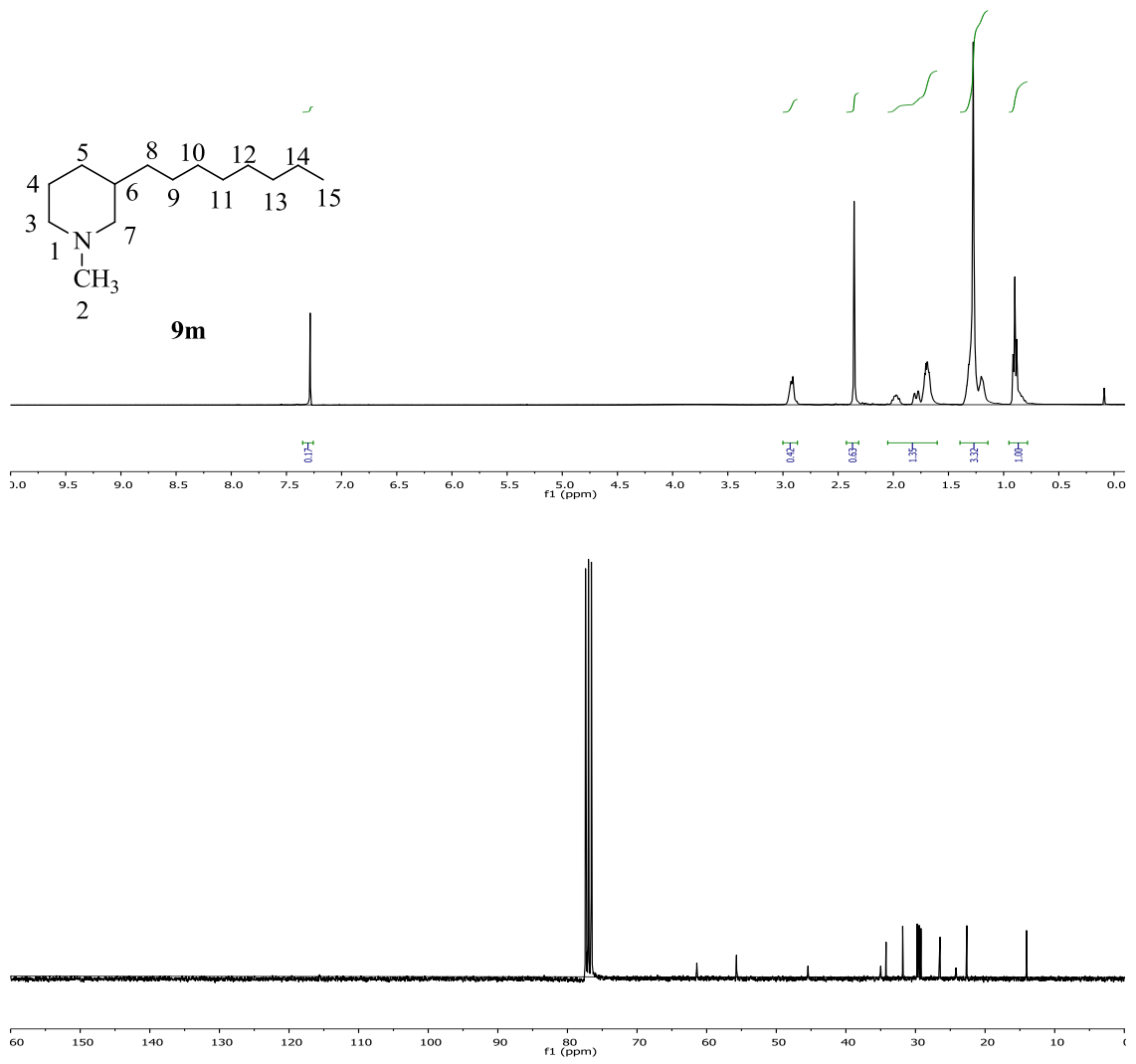
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	2.20 (s, 3H)	46.4	-
3	1.87-1.95 (m, 2H)	38.1	-
4	0.83-0.90 (m, 2H)	24.9	-
5	1.49-1.74 (m, 2H)	29.9	-
6	1.82-1.86 (m, 1H)	34.7	-
7	2.76 (d, 2H)	61.5	6.9
8	2.66 (d, 2H)	56.1	7.1
9	6.70 (d, 1H), 6.80-6.82 (m, 1H), 7.04 (dd, 1H)	123.3, 125.1, 126.7, 142.7	5.0, 5.1



Şekil 3.80 91 Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.96 91 Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

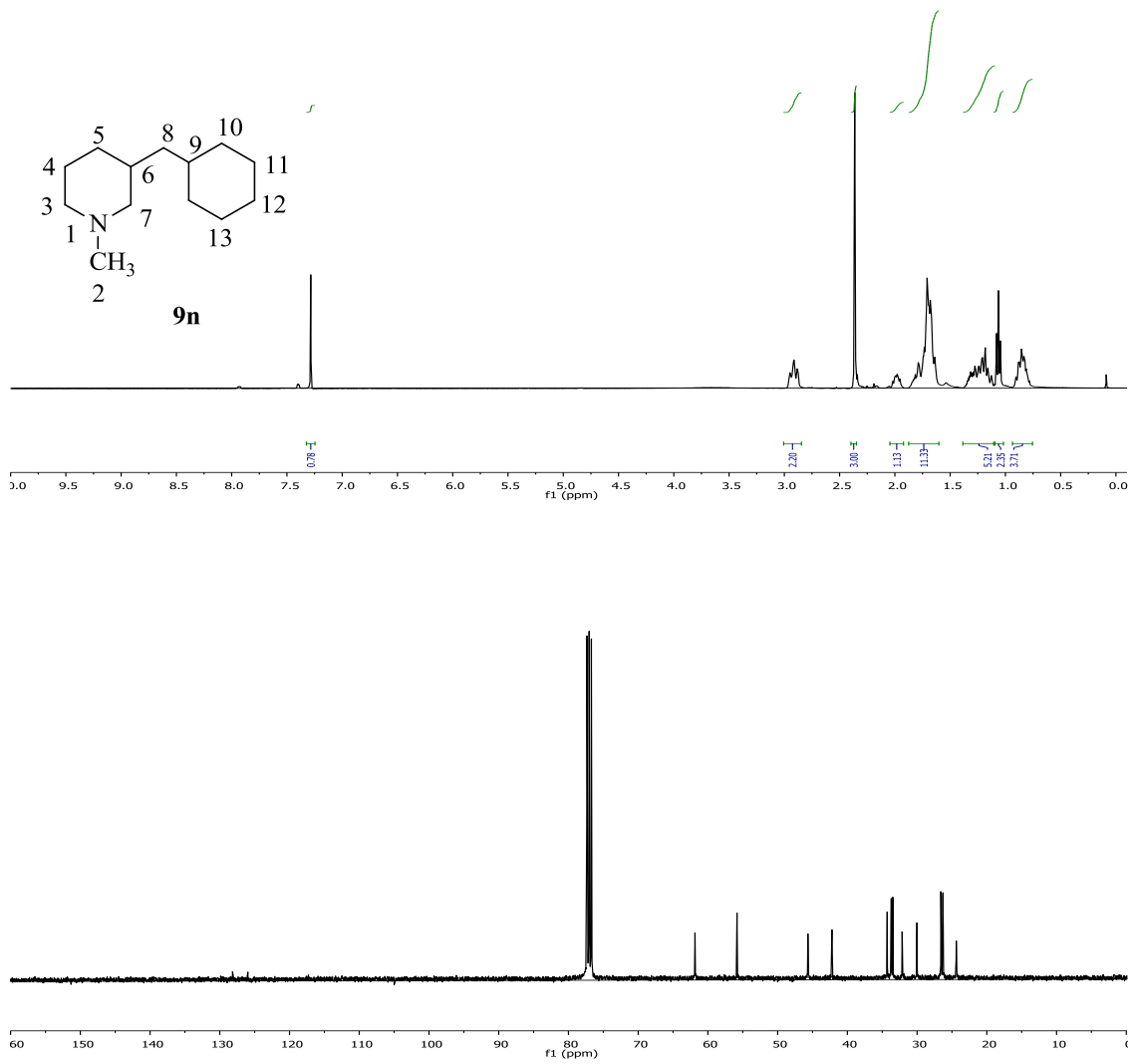
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	2.31 (s, 3H)	45.4	-
3,4,5,6	1.60-1.96 (m, 7H)	124.8, 37.0, 36.9, 33.6, 32.6	-
7	2.88 (d, 2H)	55.7	9.0
8,9,10,12,13,15	0.82-1.34 (m, 9H)	33.4, 32.0, 32.5, 31.6, 31.5, 25.7,	-
11	0.83 (d, 3H)	17.6	8.0
14	5.09 (t, 1H)	131.1	8.0
16	1.70, 1.60 (d, 6H)	25.5, 19.4	-



Şekil 3.81 9m Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.97 9m Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	2.33 (s, 3H)	45.4	-
3,4,5,6	1.65-1.99 (m, 7H)	24.1, 26.4, 35.0, 55.8	-
7	2.89 (d, 2H)	61.4	8.0
8,9,10,11, 12,13	1.18-1.29 (m, 12H)	34.2, 31.8, 29.7, 29.5, 29.4, 29.2	-
14	0.78-0.89 (m, 2H)	22.6	-
15	0.87 (t, 3H)	14.0	8.0



Şekil 3.82 **9n** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.98 **9n** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	2.36 (s, 3H)	45.6	-
3	2.91 (t, 2H)	55.8	7.2
4	0.77-0.93 (m, 2H)	24.3	-
5,6,7	1.13-1.34 (m, 5H)	30.0, 33.7, 33.4, 61.8	-
8	1.06 (t, 2H)	34.2	7.0
9,10,11, 12,13,14	1.64-1.82 (m, 11H)	42.2, 34.2, 32.1, 26.5, 26.3, 26.2	-

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çevreyi korumaya yönelik kimyasal yöntemlerin ve materyallerin geliştirilmesini ön plana çıkarmayı amaçlayan bir bilim dalı olan Yeşil Kimya, üretim maliyetini azaltacak yeni proseslerin geliştirilmesini mümkün kılmaktadır. Bu açıdan düşünüldüğünde Yeşil Kimya, sadece ekonomik olarak fayda sağlamakla kalmadığı gibi, daha ılımlı koşullarda gerçekleşen, çevreye duyarlı, atom ekonomisi sunan ve yüksek verimli tepkimelerin geliştirilmesine de katkıda bulunmaktadır. Böylece insan sağlığı ve doğanın korunmasına katkıda bulunan bu yeni yaklaşım, çevre kirliliğinin önlenmesinde de aktif rol oynamaktadır.

Günümüzde kimyasal süreçlerde çevre dostu, ekonomik, yüksek verimle gerçekleşen ve uygulanabilir yöntemlerin geliştirilmesi araştırmacılar için giderek artan bir ilgi odağı haline gelmiştir. Bu nedenle, özellikle organometalik kimyanın da gelişmesiyle birlikte Yeşil Kimyaya katkıda bulunacak yeni katalitik sistemlerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

Katalizde *N*-heterosiklik karben ligandlarının başarısı direkt olarak elektronik ve sterik özelliklerinin bir sonucudur. NHC'lerin elektron sunma yetenekleri karbeni çevreleyen azot atomlarının indüktif ve mezomerik etkilerinin sinerjisinden kaynaklanmaktadır. NHC'ler iyi bir σ -elektron sunucu fakat zayıf bir π -akseptör özelliğe sahiptir. Kimyasal kararlılıkları, dizaynedilebilirliği, toksit olmaması ve çeşitliliği NHC'lerin genel karakteristik özelliklerinin bazılarıdır.

Bu çalışma, suda çözünebilen çok sayıda grup olmasına rağmen sülfonat gruplarıyla sınırlı tutulmuştur. Bunun sebebi, suda çözünebilen diğer gruplarla ilgili çok sayıda çalışma olmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca sülfonat gruplarının sudaki çözünürlüğünün çok iyi olduğu da bilinmektedir. Sülfonat grupları hem hidrofilik özelliklerinden, hem de metale koordine olmalarından dolayı suda çözünebilen NHC 'lerin sentezinde son derece önemlidir. Sülfonat grubu içeren imidazol karben öncülleri ve kompleksleri çeşitli uygulama alanlarından dolayı son yıllarda yoğun bir ilgi ile araştırılmaktadır.

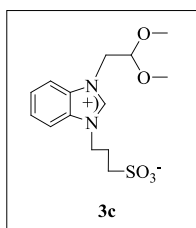
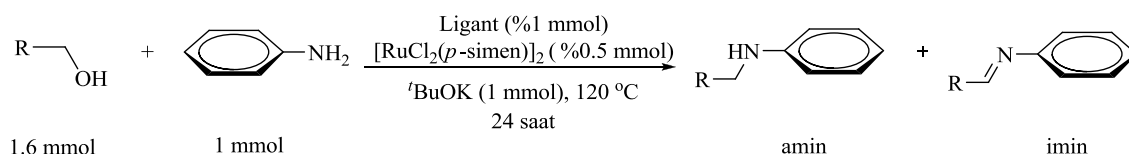
Bu amaçla, bugüne kadar sınırlı sayıda çalışma bulunan sülfonat grubu taşıyan ve suda çözünebilme özelliğine sahip imidazolidin ve benzimidazolyum karben öncülleri sentezlenerek aminlerin *N*- ve C(3)- alkilasyonu tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Tez kapsamında,

1. Yeni sülfonat grubu içeren imidazolidinyum (**1a,b** ve **2a-c**) karben öncülleri sentezlenerek yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Ayrıca **2a-c** karben öncülleri $[\text{Ru}(p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ ile *in situ* koşullarda kompleks oluşturularak aminlerin C(3)-alkilasyonu tepkimesindeki katalitik aktivitesi incelendi. Genel olarak bu tepkimede karben öncüllerinin aktivitesi karşılaştırıldığında **2a** karben öncülünün diğer ikisine nazaran daha aktif olduğu görüldü.

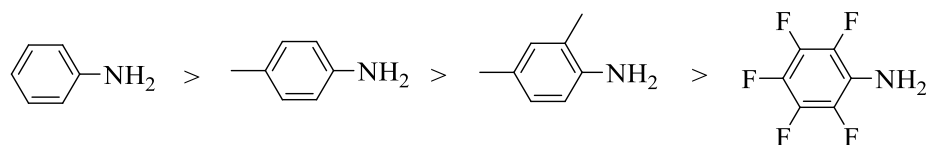
2. Daha sonra yeni sülfonat grubu içeren benzimidazolyum karben öncülleri (**3a-n** ve **4a-m**) sentezlenerek yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Sentezlenen benzimidazolyum tuzları $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile *in situ* koşullarda etkileştirilerek katalitik sistem oluşturuldu ve oluşturulan bu katalitik sistemin farklı amin türevlerinin *N*- ve C(3)-alkilasyonu tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Yapılan katalitik çalışmalar üç başlık altında toplanabilir.

a) Anilin türevlerinin alkollerle *N*-alkilasyonu tepkimesinde, **3a-n** karben öncülleri $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile *in situ* koşullarda etkileştirilerek katalitik sistem oluşturuldu ve aktiviteleri incelendi. Amin oluşumunda tepkime verimleri %61-100 arasında gerçekleşmiştir (Çizelge 3.42-3.45). Genel olarak tepkimede oluşturulan katalitik sistemde kullanılan karben öncüllerinin aktiviteleri benzer özellik göstermiştir. Fakat karben öncülleri arasında **3c** karben öncülünün diğerlerinden daha aktif olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu karben öncülünün kullanıldığı sistemde ürün verimleri yüksek olduğundan oluşan katalitik ürün kolon kromatografisi tekniğiyle saflaştırılıp karakterizasyonu NMR ile yapıldı.

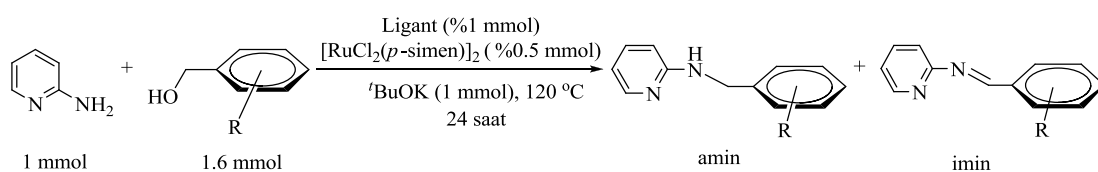


Anilin türevlerinin alkollerle *N*-alkilasyonu tepkimesine ait sonuçlar incelendiğinde aromatik alkollerle yapılan tepkimelerin alifatik alkollerden daha

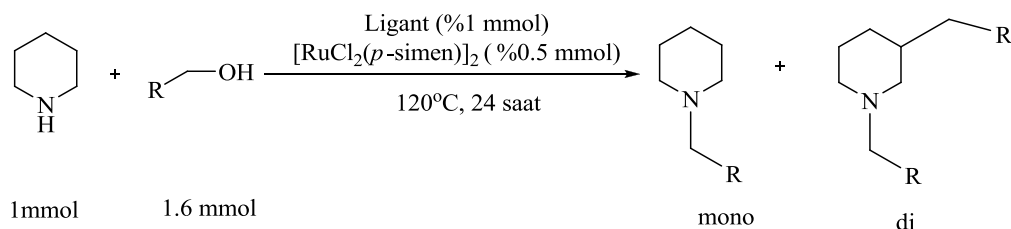
aktif olduğu görüldü. Amin türevlerini karşılaştırdığımız zaman anilinin, diğer amin türevlerinden daha aktif olduğu gözlemlendi.

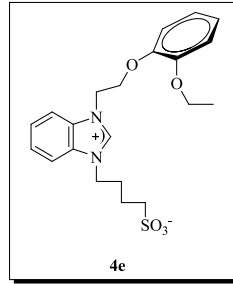
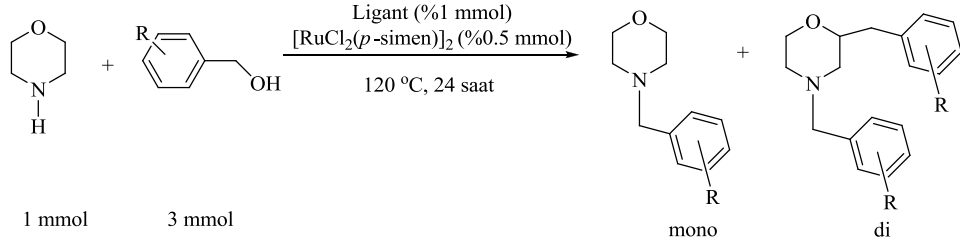
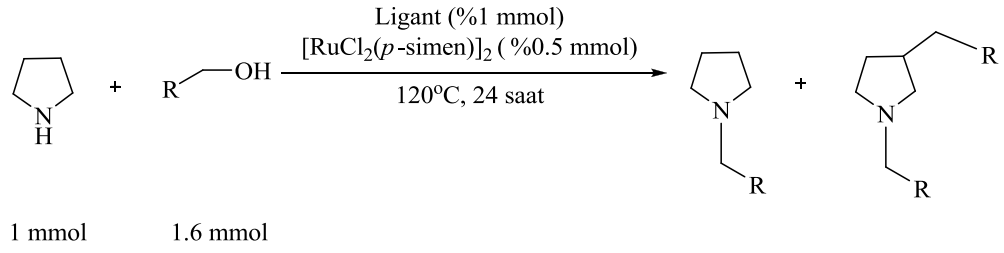


2-Aminopiridinin alkollerle *N*-alkilasyonu incelendiğinde (Çizelge 3.56 ve 3.57) **3c** karben öncülünün diğer karben öncüllerinden daha aktif olduğu gözlemlendi.

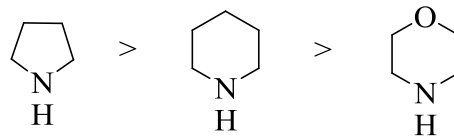


b) Piperidin, pirolidin ve morfolinin alkollerle *N*-C(3) dialkilasyonu tepkimesinde, **4a-n** karben öncülleri $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile *in situ* koşullarda etkileştirilerek katalitik sistem oluşturuldu ve aktiviteleri incelendi. Amin oluşumunda tepkime verimleri %63-100 arasında gerçekleşmiştir (Çizelge 3.63-3.81). Genel olarak tepkimede oluşturulan katalitik sistemde kullanılan karben öncüllerinin aktiviteleri benzer özellik göstermiştir. Fakat karben öncülleri arasında **4e** karben öncülünün diğerlerinden daha aktif olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu karben öncülünün kullanıldığı sistemde ürün verimleri yüksek olduğundan oluşan katalitik ürün kolon tekniğiyle saflaştırılıp karakterizasyonu NMR ile yapıldı.



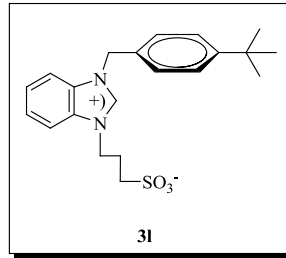
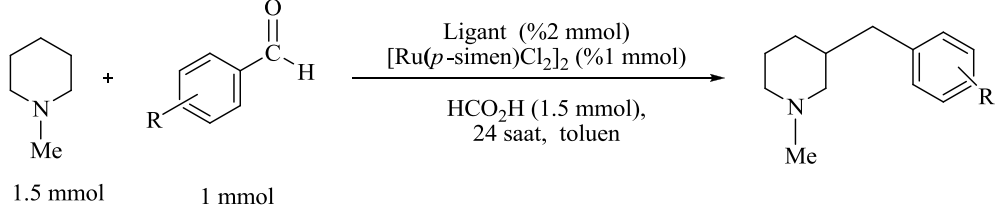


Aromatik alkollerle yapılan tepkimelerin (Çizelge 3.63, 3.70 ve 3.80) alifatik alkollerden (Çizelge 3.64, 3.71 ve 3.84) daha aktif olduğu görüldü Amin türevlerini karşılaştırdığımız zaman pirolidinin piperidin ve morfolinden daha aktif olduğu gözlemlendi.



c) *N*-Metil piperidinin aldehitlerle C(3) alkilasyonu tepkimesinde, **2a-c** ve **3l-u** karben öncülleri $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile *in situ* koşullarda etkileştirilerek katalitik sistem oluşturuldu ve aktiviteleri incelendi. Amin oluşumunda tepkime verimleri %75-100 arasında gerçekleşmiştir (Çizelge 3.83 ve 3.84). Kullanılan karben öncüllerinden benzimidazolyum karben öncüllerinin imidazolidinyum karben öncüllerine oranla daha aktif olduğu gözlemlendi. Ayrıca **3l** karben öncülünün diğerlerinden daha aktif olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu karben öncülünün

kullanıldığı tepkimede ürün verimleri daha yüksek olduğundan oluşan katalitik ürün kolon tekniğiyle saflaştırılıp karakterizasyonu NMR ile yapıldı.



4. Sentezlenen karben öncüllerinin $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile birlikte kullanıldığı katalitik sistemlerin aminlerin *N*- ve C(3)-alkilasyonu için aktif sistemler olduğu gözlenmiştir.

Yapılan katalitik çalışmalar sonucu elde edilen ürünlerin büyük bir bölümü literatürde mevcut olmayıp ilk defa sentezlenmiştir. Bu nedenle elde edilen ürünler kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılarak yapıları NMR spektroskopisi ile aydınlatıldı.

Ayrıca daha sonraki çalışmalarda;

- i. Sentezlenen karben öncüllerinin farklı katalitik sistemlerdeki aktivitelerinin incelenmesi planmaktadır.
- ii. Sentezlenen sülfonat grubu içeren NHC öncülleri ile suda çözünebilir Ag-NHC ve Pt-NHC kompleksleri sentezlenerek antimikrobiyal ve antikanser aktiviteleri araştırılacaktır.
- iii. Sentezlenen NHC öncülleri ile Ru, Pd, Au, Ni gibi çeşitli Metal-NHC kompleksleri sentezlenerek suda farklı katalitik sistemler için katalizör olarak aktiviteleri incelenecektir.

5. KAYNAKLAR

- [1] W. Kirmse; *Carbene Chemistry*; **2nd Ed., Academic Press**; New York, (1971).
- [2] F. E. Hahn, M. C. Jahnke; *Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry*; **Angew. Chem. Int. Ed.**; 47 (2008) 3122-2172.
- [3] E. O. Fischer, A. Maasböl; *On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex*; **Angew. Chem. Int. Ed. Engld.**; 3 (1964) 580-581.
- [4] R. R. Schrock; *Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular alpha-hydrogen abstraction*; **J. Am. Chem. Soc.**; 96 (1974) 6796-6797.
- [5] J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch; *The singlet and triplet states of phenyl cation. A hybrid approach for locating minimum energy crossing points between non-interacting potential energy surfaces*; **Theoretical Chemistry Accounts**; 99 (1998) 95-99.
- [6] P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. S. Richeson; *Constructing a Stable Carbene with a Novel Topology and Electronic Framework*; **J. Am. Chem. Soc.**; 125 (2003) 13314.
- [7] D. J. Cardin, B. Çetinkaya, M. F. Lappert, L. J. M. Muir, K. W. Muir; *An electron-rich olefin as a source of coordinated carbene; synthesis of trans-PtCl₂[C(NPhCH₂)₂]PEt₃*; **Chem. Commun.**; 8 (1971) 400-401.
- [8] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline; *A stable crystalline carbene*; **J. Am. Chem. Soc.**; 113 (1991) 361-363.
- [9] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *A stable diaminocarbene*; **J. Am. Chem. Soc.**; 117 (1995) 11027-11028.
- [10] H. Küçükbay, *Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993.
- [11] İ. Özdemir, *Azot Üzerinde İşlevsel Grup Taşıyan tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [12] B. Alıcı, *Pirimidin Çekirdeği İçeren tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [13] N. Gürbüz, *Geçiş Metal Karben Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [14] B. Binbaşoğlu, *p-sübstitüye Benzil Grubu İçeren tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998.
- [15] Y. Gök, *İşlevsel tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999.
- [16] M. Yiğit, *Kiral Merkezli entetraaminlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [17] N. Gürbüz, *Polimer Destekli Karben Kompleksleri ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [18] S. Demir, *Hacimli Benzil Grubu İçeren diaminokarben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [19] S. Yaşar, *İşlevsel Grup İçeren diaminokarben Kompleksleri ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004.
- [20] K. Karaaslan, *1-sübstitüye ve 1,3-disübstitüye Perimidinlerin Sentezi ve Tepkimeleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003.
- [21] Y. Arıkan, *İyonik Sıvı Katalizörlüğünde Bazı Organik Tepkimeler ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.

- [22] B. Yiğit, *Bazik Fonksiyonlu N-heterosiklik Karben Kompleksleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [23] E. Orhan, *Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [24] M. Güven, *Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2000.
- [25] S. Çelik, *Heterosiklik Sübstitüye bisbenzimidazolidin Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2006.
- [26] S. Demir, *Kelat Yapılı N-heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007.
- [27] S. Yaşar, *Karbon-halojenür Bağlarının N-heterosiklik Karben Katalizörleri ile Aktivasyonu*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [28] Ö. Doğan, *N-Heterosiklik Karben Katalizli C-H Aktivasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [29] E. Özge Özcan, *Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [30] Ö. Özeroğlu, *İyonik Sıvıda Amin ve Ester Oluşumu*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [31] M. Akkoç, *N-Heterosiklik Karben Katalizörlüğünde Eterifikasyon*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [32] N. Temelli, *Gümüş ve Altın N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2010.
- [33] M. Kaloğlu, *N-heterosiklik karben katalizli aminasyon*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2011.
- [34] A. Aktaş, *(1,3-dialkilimidazolin-2-iliden)-gümüş ve rutenyum Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2012.
- [35] Y. Gökçe, *Demir karben katalizli tepkimeler*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2013.
- [36] R. Zengin, *Siklobütan grubu içeren NHC ve metal komplekslerinin sentezi ile özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2013.
- [37] Ö. Doğan, *Polidentat karben öncüllerinin sentezi ve özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2014.
- [38] Z. Şahin, *Metal katalizli sübstitüye amin sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2014.
- [39] F. Coşkun, *Azot koordine metal karbonil kompleksleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2014.
- [40] P. T. Anastas, J. C. Warner; *Principles of green chemistry*, Green Chemistry: Theory and Practice; **Oxford University Pres, Newyork**, (1998) 30.
- [41] P. Anastas, N. Eghbali, *Green chemistry: principles and practice*; **Chem. Soc.**; 39 (2010) 301-312.
- [42] B. Cornils, W. A. Hermann, L. T. Horvath, W. Leitner, S. Mecking, H. Oliver-Bourbigou, D. Vogt, *Multiphase Homogeneous Catalysis*; **Wiley-VHC, Weinheim**; (2008) 2-23.
- [43] R. A. Sheldon; *Atom efficiency and catalysis in organic synthesis*; **Pure and Appl. Chem.**; 72 (2000) 1233-1246.
- [44] B. Auch-Schwelk, C. Kohlpaintner; *Die technische Anwendung wasserlöslicher Katalysatoren: Zweiphasenkatalyse*; **Chem, Unserer Zeit**; 35 (2001) 306-312.

- [45] W. A. Hermann, F. E. Kühn, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications*, Second Edition; **Wiley-VHC, Weinheim**; (2005) 44-56.
- [46] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, s. Giudice, f. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo; *A New Application for the Calculation of the Buried Volume of N-Heterocyclic Carbene Ligands*; **Eur. J. Inor. Chem.**; (2009) 1759-1766.
- [47] A. R. Chianese, a. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabree, *Abnormal C5-Bound N-Heterocyclic Carbenes: Extremely Strong Electron Donor Ligands and their Iridium(I) and Iridium(III) Complexes*; **Organometallics**; 23 (2004) 2461-2468.
- [48] W. A. Hermann, L. J. Gooben, C. Köcher, G. R. J. Artus; *Chirale Heterocyclencarbene in der asymmetrischen Homogenkatalyse*; **Angew. Chem.**; 108 (1996) 2980-2982.
- [49] P. L. Arnold, A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, C. Wilson; *Chelating alkoxy-N-heterocyclic carbene complexes of silver and copper*; **Chem. Commun.**; (2001) 2340-2341.
- [50] C. Hongfa, H. L. Su, H. S. Bazzi, D. E. Bergbreiter; *Polyisobutylene-anchored N-heterocyclic carbene ligands*; **Org. Lett.**; 11 (2009) 665-667.
- [51] T. Welton; *Room temperature ionic liquids*; **Chem., Rev.**; 99 (1999) 2071-2084.
- [52] W. A. Hermann, L. J. GooBen, M. Spiegler; *Functionalized Imidazoline-2-ylidene Complexes of Rhodium and Palladium*; **J. Organomet. Chem.**; 547 (1997) 357-366.
- [53] L. R. Moore, S. M. Cooks, M. S. Anderson. H. J. Schanz, S. T. Griffin, R. D. Rogers, M. C. Kirk, K. H. Shaughnessy; *Synthesis and Characterization of Water-Soluble Silver and Palladium Imidazol-2-ylidene Complexes with Noncoordinating Anionic Substituents*; **Organometallics**; 25 (2006) 5151-5158.
- [54] L. Li, J. Wang, C. Zhou, R. Wang, M. Hong; *pH-Responsive chelating N-heterocyclic dicarbene palladium(II) complexes: recoverable precatalysts for Suzuki-Miyaura reaction in pure water*; **Green Chem.**; 13 (2011) 2071-2077.
- [55] F. Churruca, R. San Martin, B. Ines, I. Dominguez, *Hydrophilic CNC-Pincer Palladium Complexes: A Source for Highly Efficient, Recyclable Homogeneous Catalysts in Suzuki-Miyaura Cross-Coupling*; **Adv. Synth. Catal.**, 348 (2006) 1836-1840.
- [56] B. Ines, R. SanMartin, M. J. Moure, E. Dominguez, *Insights in to the role of New palladium pincer complexes as robust and recyclable precatalysts for Suzuki-Miyaura couplings in neat water*; **Adv. Synth. Catal.**; 351 (2009) 2124-2132.
- [57] T. Tu, X. Feng, Z. Wang, X. Liu; *A robust hydrophilic pyridine-bridged bis-benzimidazolylidene palladiumpincer complex: Synthesis and its catalytic application towards Suzuki-Miyaura couplings in aqueous solvents*; **Dalton Trans**; 39 (2010) 10598-10600.
- [58] İ. Özdemir, B. Yiğit, B. Çetinkaya, D. Ülkü, M. N. Tahir, C. Arici; *Synthesis of a water-soluble carbene complex and its use as catalyst for the synthesis of 2,3-dimethylfuran*; **J. Organomet. Chem.**; 633 (2001) 27-32.
- [59] J. P. Jordan, R. H. Grubbs; *Small-Molecule N-Heterocyclic-Carbene-Containing Olefin-Metathesis Catalysts for Use in Water*; **Angew Chem.**; 119 (2007) 5244-5247.

- [60] S. Ray, J. Asthana, J. M. Tanski, M. M. Shaikh, d. Panda, P. Ghosh; *Design of nickel chelates of tetradentate N-heterocyclic carbenes with subdued cytotoxicity*; **J. Organomet. Chem.**; 694 (2009) 2328-2335.
- [61] W. Wang, J. Wu, C. Xia, F. Li; *Reusable ammonium salt-tagged NHC–Cu(I) complexes: preparation and catalytic application in the three component click reaction*; **Green Chem.**; 13 (2011) 3440-3445.
- [62] A. Melaiye, R. S. Simons, A. Milsted, F. Pingitore, C. Wesdemiotis, C. A. Tessier, W. J. Youngs; *Formation of Water-Soluble Pincer Silver(I)-Carbene Complexes: A Novel Antimicrobial Agent*; **J. Med. Chem.**; 47 (2004) 973-977.
- [63] B. Karimi, P. Fadavi Akhavan; *A novel water-soluble NHC-Pd polymer: an efficient and recyclable catalyst for the Suzuki coupling of aryl chlorides in water at room temperature*; **Chem. Commun.**; 47 (2011) 7686-7688.
- [64] V. Polshettiwar, C. Len, A. Fihri, V. Polshettiwar, C. Len, A. Fihri; *Silica-supported palladium: Sustainable catalysts for cross-coupling reactions*; **Coord. Chem. Rev.**; 253 (2009) 2599-2626.
- [65] J. W. Byun, Y. S. Lee; *Preparation of polymer-supported palladium/N-heterocyclic carbene complex for Suzuki cross-coupling reactions*; **Tetrahedron Lett.**; 45 (2004) 1837-1840.
- [66] B. Gyuresik, L. Nagy; *Carbohydrates as ligands: coordination equilibria and structure of the metal complexes*; **Coord. Chem. Rev.**; 203 (2000) 81-149.
- [67] M. J. Panzner, K. M. Hindi, B. D. Wright, J. B. Taylor, D. S. Han, W. J. Youngs, C. L. Cannon; *A theobromine derived silver N-heterocyclic carbene: synthesis, characterization, and antimicrobial efficacy studies on cystic fibrosis relevant pathogens*; **Dalton Trans**; (2009) 7308-7313.
- [68] A. Kascatan-Nebioğlu, A. Melaiye, K. Hindi, S. Durmuş, M. J. Panzner, L. A. Hogue, R.J. Mallett, C. E. Hovis, M. Coughenour, S. D. Crosby, A. Milsted, D. L. Ely, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Synthesis from Caffeine of a Mixed N-Heterocyclic Carbene-Silver Acetate Complex Active against Resistant Respiratory Pathogens*, **J. Med. Chem.**; 49 (2006) 6811-6818.
- [69] T. Nishioka, T. Shibata, I. Kinoshita; *Sugar-Incorporated N-Heterocyclic Carbene Complexes*; **Organometallics**; 26 (2007) 1126-1128.
- [70] C. Buron, L. Stelzig, O. Guerret, H. Gornitzka, V. Romanenko, G. Bertrand; *Synthesis and structure of 1,2,4-triazol-2-ium-5-ylidene complexes of Hg(II), Pd(II), Ni(II), Ni(0), Rh(I) and Ir(I)*; **J. Organomet. Chem.**; 664 (2002) 70-76.
- [71] E. Smulders, W. Von Rybinski, E. Sung, W. Rahse, J. Steber, F. Wiebel, A. Nordskog; *in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; **Wiley-VCH, Weinheim**; online posting (2007).
- [72] M. Yoshizawa, M. Hirao, K. Ito-Akita, H. Ohno; *Ion conduction in zwitterionic-type molten salts and their polymers*; **J. Mater. Chem.**; 11 (2001) 1057-1062.
- [73] W. A. Hermann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, K. Öfele; **U. S Patent**; 5, 728, 839, (1998).
- [74] A. Azua, s. Sanz, E. Peris; *Water-Soluble Ir^{III} N-Heterocyclic Carbene Based Catalysts for the Reduction of CO₂ to Formate by Transfer Hydrogenation and the Deuteration of Aryl Amines in Water*; **Eur. J. Chem.**, 17 (2011) 3963-3967.

- [75] Y. Nagai, T. Kochi, K. Nozaki; *Synthesis of N-Heterocyclic Carbene-Sulfonate Palladium Complexes*; **Organometallics**; 28 (2009) 6131-6134.
- [76] A. Almassy, C. E. Nagy, a. C. Benyei, F. Joo; *Novel Sulfonated N-Heterocyclic Carbene Gold(I) Complexes: Homogeneous Gold Catalysis for the Hydration of Terminal Alkynes in Aqueous Media*; **Organometallics**; 29 (2010) 2484-2490.
- [77] F. Godoy, C. Segarra, M. Poyatos, E. Peris; *Palladium Catalysts with Sulfonate-Functionalized-NHC Ligands for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions in Water*; **Organometallics**; 30 (2011) 684-688.
- [78] A. Azua, S. Sanz, E. Peris; *Sulfonate-Functionalized NHC-Based Ruthenium Catalysts for the Isomerization of Allylic Alcohols in Water. Recyclability Studies*, **Organometallics**; 29 (2010) 3661-3664.
- [79] C. Fleckenstein, S. Roy, S. Leuthau, H. Plenio; *Sulfonated N-heterocyclic carbenes for Suzuki coupling in water*; **Chem. Commun.**; (2007) 2870-2872.
- [80] S. Roy, H. Plenio; *Sulfonated N-Heterocyclic Carbenes for Pd-Catalyzed Sonogashira and Suzuki-Miyaura Coupling in Aqueous Solvents*; **Adv. Synth. Catal.**; 352 (2010) 1014-1022.
- [81] G. Papini, M. Pellei, G. G. Lobbia, A. Burini, C. Santini; *Sulfonate- or carboxylate-functionalized N-heterocyclic bis-carbene ligands and related water soluble silver complexes*; **Dalton Trans.**, (2009) 6985-6990.
- [82] G. F. Silbestri, J. C. Flores, E. Jesús; *Water-Soluble N-Heterocyclic Carbene Platinum(0) Complexes: Recyclable Catalysts for the Hydrosilylation of Alkynes in Water at Room Temperature*; **Organometallics**, 31 (2012) 3355-3360.
- [83] C. E. Czegen, G. Papp, A. Katho, F. Joo; *Water-soluble gold(I)-NHC complexes of sulfonated IMes and SIMes and their catalytic activity in hydration of alkynes*; **Journal of molecular catalysis A: Chemical**; 340 (2011) 1-8.
- [84] H. Syska, W. A. Hermann, F. E. Kühn; *Water-soluble carbene complexes as catalysts for the hydrogenation of acetophenone under hydrogen pressure*; **Journal of organometallic chemistry**; 203 (2012) 56-62.
- [85] H. Türkmen, R. Can, B. Çetinkaya; *Aqueous-phase Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions catalyzed by Pd-NHC complexes*; **Dalton Trans.**; 35 (2009) 7039-7044.
- [86] S. Gücemal, S. Kahraman, J. C. Daran, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya; *The synthesis of oligoether-substituted benzimidazolium bromides and their use as ligand precursors for the Pd-catalyzed Heck coupling in water*; **J. Organomet. Chem.**; 694 (2009) 3580-3589.
- [87] Z. Wang, X. Feng, W. Fang, T. Tu; *Efficient Aqueous-Phase Heck Reaction Catalyzed by a Robust Hydrophilic Pyridine-Bridged Bisbenzimidazolyliidene-Palladium Pincer Complex*; **Synlett**; 7 (2011) 951-954.
- [88] P. Ghosh, M. S. Mobin, S. Chandrakanta; *Fluoride-Free Hiyama and Copper- and Amine-Free Sonogashira Coupling in Air in a Mixed Aqueous Medium by a Series of PEPPSI-Themed Precatalysts*; **Eur. J. Inorg. Chem.**; 12 (2009) 1608-1612.

- [89] P. Ghosh, M. S. Mobin, J. Alex; *Palladium complexes of abnormal N-heterocyclic carbenes as precatalysts for the much preferred Cu-free and amine-free Sonogashira coupling in air in a mixed-aqueous medium*; **Dalton Trans.**, 47 (2009) 10581-10591.
- [90] E. Peris, A. Arturo, S. Sanz; *Sulfonate-Functionalized NHC-Based Ruthenium Catalysts for the Isomerization of Allylic Alcohols in Water. Recyclability Studies*; **Organometallics**; 29 (2010) 3661-3664.
- [91] F. Joo, K. Agnes, P. Gabor, E. C. Csilla; *Water-soluble gold(I)-NHC complexes of sulfonated IMes and SIMes and their catalytic activity in hydration of alkynes*; **J. Mol. Catal.**; 340 (2011) 1-8.
- [92] G. Silbestri, J. Flores, E. Jesús; *Water-Soluble N-Heterocyclic Carbene Platinum(0) Complexes: Recyclable Catalysts for the Hydrosilylation of Alkynes in Water at Room Temperature*; **Organometallics**; 31 (2012) 3355-3360.
- [93] J. P. Gallivan, J. P. Jordan, R. H. Grubbs, J. P. Gallivan, J. P. Jordan, R. H. Grubbs; *A neutral, water-soluble olefin metathesis catalyst based on an N-heterocyclic carbene ligand*; **Tetrahedron Lett.**; 46 (2005) 2577-2580.
- [94] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore; *Organic Chemistry: Structure and Function*; **W. H. Freeman and Company, 3rd Edition, USA**; 294 (1999) 936.
- [95] S. A. Lawrence; *Amines: Synthesis, Properties and Application*; **Cambridge University: New York**; (1994).
- [96] B. R. Brown; *The Organic Chemistry of Aliphatic Nitrogen Compounds*; **Oxford University: New York**; (1994).
- [97] R. N. Salvatore, C. H. Yoon, K. W. Jung; *Synthesis of secondary amines*; **Tetrahedron**; 57 (2001) 7785-7811.
- [98] A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Rees; *Comprehensive organic functional group transformation*; **Pergamon: New York**; 2 (1995) 30-34.
- [99] O. Mitsunobu, B. M. Trost, I. Fleming (Eds); *Comprehensive Organic Synthesis*; **Vol 6 Pergamon Press: Oxford**; (1991) 65.
- [100] R. F. Borch, M. D. Bernstein, D. H. Durst; *Cyanohydridoborate Anion as a Selective Reducing Agent*; **J. Am. Chem. Soc.**, 93 (1971) 2871.
- [101] T. Kondo, T. Okada, T. A. Mitsudo; *Ruthenium-Catalyzed Intramolecular Oxidative Amination of Aminoalkenes Enables Rapid Synthesis of Cyclic Imines*; **J. Am. Chem. Soc.**; 124 (2002) 186-187.
- [102] K.-i. Fujita, Z. Li, N. Oseki, R. Yamaguchi; *N-Alkylation of amines with alcohols catalyzed by a Cp*Ir complex*; **Tetrahedron Lett.**, 44 (2003) 2687-2690.
- [103] K.-i. Fujita, T. Fuji, R. Yamaguchi; *Cp*Ir Complex-Catalyzed N-Heterocyclization of Primary Amines with Diols: A New Catalytic System for Environmentally Benign Synthesis of Cyclic Amines*; **Org. Lett.**; 6 (2004) 3525-3528.
- [104] R. Kawahara, K.-i. Fujita, R. Yamaguchi; *N-Alkylation of Amines with Alcohols Catalyzed by a Water-Soluble Cp*Iridium Complex: An Efficient Method for the Synthesis of Amines in Aqueous Media*; **Adv. Synth. Catal.**; 353 (2011) 1161-1168.
- [105] K.-T. Huh, Y. Tsuji, M. Kobayashi, F. Okuda, Y. Watanabe; *Ruthenium Catalyzed N-Methylation of Aminoaranes Using Methanol*; **Chem. Lett.**; 17 (1988) 449-452.
- [106] I. Yamaguchi, T. Sakano, H. Ishii, K. Osakada, T. Yamamoto; *Synthesis of 2-aza-[3]-ferrocenophanes via Ru Complex Catalyzed Condensation of Ferrocenedimethanol and Aromatic Amines*; **J. Organomet. Chem.**; 584 (1999) 213-216.

- [107] C. S. Cho, B. T. Kim, H. J. Choi, T. J. Kim, S. C. Shim; *Ruthenium-catalyzed oxidative coupling and cyclization between 2-aminobenzyl alcohol and secondary alcohols leading to quinolines*; **Tetrahedron**; 59 (2003) 7997-8002.
- [108] D. Hollmann, S. Bahn, A. Tillack, R. Parton, R. Altink, M. Beller; *A novel salt-free ruthenium-catalyzed alkylation of aryl amines*; **Tetrahedron Lett.**; 49 (2008) 5742-5745.
- [109] K. D. Yuan, F. Jiang, Z. Sahli, M. Achard, T. Roisnel, C. Bruneau; *Iridium-Catalyzed Oxidant-Free Dehydrogenative C-H Bond Functionalization: Selective Preparation of N-Arylpiperidines through Tandem Hydrogen Transfers*; **Angew. Chem. Int. Ed.**; 51 (2012) 8876-8880.
- [110] H.-Y. Kuo, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu; *N,N'-Dialkylation Catalyzed by Bimetallic Iridium Complexes Containing a Saturated Bis-N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligand*; **Organometallics**; 31 (2012) 7248-7255.
- [111] D. Gnanamgari, E. L. O. Sauer, N. D. Schley, C. Butler, C. D. Incarvito, R. H. Crabtree; *Iridium and Ruthenium Complexes with Chelating N-Heterocyclic Carbenes: Efficient Catalysts for Transfer Hydrogenation, β -Alkylation of Alcohols, and N-Alkylation of Amines*; **Organometallics**; 28 (2009) 321-325.
- [112] S. Demir, F. Coskun, İ. Özdemir, *The first used half sandwich ruthenium(II) complexes bearing benzimidazole moiety for N-alkylation of amines with alcohols*; **J. Organomet. Chem.**; 755 (2014) 134-140.
- [113] R. A. T. M. Abbenhuis, J. Boersma, G. van Koten, *Ruthenium-Complex-Catalyzed N-(Cyclo)alkylation of Aromatic Amines with Diols. Selective Synthesis of N-(ω -Hydroxyalkyl)anilines of Type $\text{PhNH}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ and of Some Bioactive Arylpiperazines*; **J. Org. Chem.**; 63 (1998) 4282-4290.
- [114] S. Naskar, M. Bhattacharjee, *Selective N-monoalkylation of anilines catalyzed by a cationic ruthenium(II) compound*; **Tetrahedron Lett.**; 48 (2007) 3367-3370.
- [115] M. H. S. A. Hamid, J. M. J. Williams, *Ruthenium catalysed N-alkylation of amines with alcohols*; **Chem. Commun.** 7 (2007) 725-727.
- [116] Z. Sahli, B. Sundararaju, M. Achard, C. Bruneau; *Ruthenium-Catalyzed Reductive Amination of Allylic Alcohols*; **Org. Lett.**; 13 (2011) 3964-3967.
- [117] A. P. Costa, M. Viciano, M. Sanau, S. Merino, J. Tejeda, E. Peris, B. Roy; *First Cp-Functionalized N-Heterocyclic Carbene and Its Coordination to Iridium. Study of the Catalytic Properties*; **Organometallics**; 27 (2008) 1305-1309.
- [118] A. Prades, R. Corberan, M. Poyatos, E. Peris; *[IrCl₂Cp*(NHC)] Complexes as Highly Versatile Efficient Catalysts for the Cross-Coupling of Alcohols and Amines* **Chem. Eur. J.**; 14 (2008) 11474-11479.
- [119] D. Gnanamgari, L.O.S. Effiette, D.S. Nathan, C. Butler, D. I. Christopher, H.C. Robert; *Iridium and Ruthenium Complexes with Chelating N-Heterocyclic Carbenes: Efficient Catalysts for Transfer Hydrogenation, β -Alkylation of Alcohols, and N-Alkylation of Amines*; **Organometallics**; 28 (2009) 321-325.
- [120] A. Bartoszewicz, M. Roco, S. Suman, A.I. Ken, Z. Xiaodong, M.M. Belen; *A Highly Active Bifunctional Iridium Complex with an Alcohol/Alkoxide-Tethered N-Heterocyclic Carbene for Alkylation of Amines with Alcohols*; **Chem. Eur. J.**; 18 (2012) 14510-14519.
- [121] E. F. Francys, M. P. Carmen, P. Valerga; *Ruthenium(II) Picolyl-NHC Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Amine N-alkylation and Transfer Hydrogenation Reactions*; **Organometallics**; 31 (2012) 6868-6879.
- [122] D. Wang, X. Guo, C. Wang, Y. Wang, R. Zhong, X. Zhu, L. Cai, Z. Gao, X. Houa; *An Efficient and Recyclable Catalyst for N-Alkylation of Amines and β -Alkylation of Secondary Alcohols with Primary Alcohols: SBA-15 Supported N-*

- Heterocyclic Carbene Iridium Complex*; **Advanced Synthesis & Catalysis**; 355 (2013) 1117-1125.
- [123] R. B. Wilson; R. M. Laine; *Transalkylation reaction Homogeneous catalytic formation of carbon-nitrogen bonds*; **J. Am. Chem. Soc.**; 107 (1985) 361-369.
- [124] C. A. Mathis, J. M. Gerdes, J. D. Enas, J. M. Whitney, S. E. Taylor, Y. Zhang, D.J. McKenna, S. Havlik, S. J. J. Peroutka; *Binding Potency of Paroxetine Analogues for the 5-Hydroxytryptamine Uptake Comple*; **Pharm. Pharmacol.**; 44 (1992) 801-805.
- [125] X. F. Xia, X. Z. Shu, K. G. Ji, Y. F. Yang, A. Shaukat, X. Y. Liu, Y. M. Liang; *Platinum-Catalyzed Michael Addition and Cyclization of Tertiary Amines with Nitroolefins by Dehydrogenation of α,β -sp³ C-H Bonds*; **J. Org. Chem.**, 75 (2010) 2893-2902.
- [126] X. Zhang, A. Fried, S. Kanpp, A. S. Goldman; *Novel synthesis of enamines by iridium-catalyzed dehydrogenation of tertiary amines*; **Chem. Commun.**; (2003), 2060-2069.
- [127] D. Hollmann, S. Bahn, A. Tillack, R. Parton, R. Altink, M. Beller; *A novel salt-free ruthenium-catalyzed alkylation of aryl amines*; **Tetrahedron Lett.**, 49 (2008) 5742-5745.
- [128] B. Sundararaju, M. Achard, G. V. M. Sharma, C. Bruneau; *sp³ C-H bond activation with ruthenium (II) catalysts and C(3)-alkylation of cyclic amines*; **J. Am. Chem. Soc.**; 133 (2011) 10340-10343.
- [129] K. Yuan, F. Jiang, Z. Sahli, M. Achard, T. Roisnel, C. Bruneau; *Iridium-catalyzed oxidant-free dehydrogenative C-H bond Functionalization: Selective preparation of N-arylpiperidines through tandem hydrogen transfer*; **Angew. Chem.**; 124 (2012) 9006-9010.
- [130] G. F. Silvestri, J. C. Flores, E. de Jesffls; *Water-Soluble N-Heterocyclic Carbene Platinum(0) Complexes: Recyclable Catalysts for the Hydrosilylation of Alkynes in Water at Room Temperature*; **Organometallics**, 31 (2012) 3355–3360.
- [131] A. Azua, S. Sanz, E. Peris; *Sulfonate-Functionalized NHC-Based Ruthenium Catalysts for the Isomerization of Allylic Alcohols in Water. Recyclability Studies*; **Organometallics**, 29 (2010) 3661–3664.
- [132] C. Fleckenstein, S. Roy, S. Leuthau, H. Plenio; *Sulfonated N-heterocyclic carbenes for Suzuki coupling in water*; **Chem. Commun.**, 27 (2007) 2870–2872.
- [133] E. Peris, P. Maracena, S. Candela and G. Fernando; *Palladium Catalysts with Sulfonate-Functionalized-NHC Ligands for Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions in Water*; **Organometallics**, 30 (2011) 684-688.
- [134] F. Joo' , A. C. Benyei, C. E. Nagy and A. Almassy; *Novel Sulfonated N-Heterocyclic Carbene Gold(I) Complexes: Homogeneous Gold Catalysis for the Hydration of Terminal Alkynes in Aqueous Media*; **Organometallics**, 29 (2010) 2484-2490.
- [135] E. Peris, A. Arturo, S. Sanz; *Sulfonate-functionalized nhc-based ruthenium catalysts for the isomerization of allylic alcohols in water. recyclability studies*; **Organometallics**, 29 (2010) 3661-3664.
- [136] I. Minami, I. Shimizu, J. Tsuji; *Reactions of allylic carbonates catalyzed by palladium, rhodium, ruthenium, molybdenum and nickel complexes allylation of carbonucleophiles and decarboxylation-dehydrogenation*; **J. Organomet. Chem.**, 296 (1985) 269–280.
- [137] C. Bruneau, M. Achard; *Allylic ruthenium(IV) complexes in catalysis*; **Coordination Chemistry Reviews**, 256 (2012) 525-536.

- [138] B. Sundararaju, M. Achard, B. Demerseman, L. Toupet, G. V. M. Sharma, C. Bruneau; *Ruthenium(IV) complexes featuring p,o-chelating ligands: regioselective substitution directly from allylic alcohols*; **Angew. Chem. Int. Ed.**, 49 (2010) 2782-2785.
- [139] S. Yaşar, İ Ozdemir, B. Cetinkaya, J.-L. Renaud, C. Bruneau; *Benzylic imidazolidinium, 3,4,5,6-tetrahydropyrimidinium and benzimidazolium salts: applications in ruthenium-catalyzed allylic substitution reactions*; **Eur. J. Org. Chem.**, (2008) 2142-2149.
- [140] N. Gürbüz, S. Demir, İ. Ozdemir, B. Cetinkaya, C. Bruneau; *New 1,2,4,5-tetrakis-(N-imidazoliniummethyl)benzene and 1,2,4,5-tetrakis-(N-benzimidazoliummethyl)benzene salts as N-heterocyclic tetracarbene precursors: synthesis and involvement in ruthenium-catalyzed allylation reactions*; **Tetrahedron**, 66 (2010) 1346-1351.
- [141] H. Ben Ammar, B. Hassine, C. Fischmeister, P.H. Dixneuf, C. Bruneau; *Imidazolium-oxazoline salts in ruthenium-catalyzed allylic substitution and cross metathesis of formed branched isomers*; **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2010) 4752-4756
- [142] A. Azua, S. Sanz, E. Peris; *Water-Soluble Ir^{III} N-Heterocyclic Carbene Based Catalysts for the Reduction of CO₂ to Formate by Transfer Hydrogenation and the Deuteration of Aryl Amines in Water*; **Chem. Eur. J.**, 17 (2011) 3963 – 3967.
- [143] D. D. Perrin, W. F. F. Armarego, D. R. Perrin; *Purification of laboratory chemicals*; **Pergamon Press Ltd. Sec. Ed; (1980).**
- [144] M. A. Bennett, T. N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith; *(hexamethylbenzene)Ruthenium Complexes*; **Inorganic Syntheses**; 21 (1982) 74-78.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Nazan KALOĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi: MALATYA, 24.07.1986

Adres: Başharık Mahallesi Gönültaş Caddesi No: 84/18, MALATYA

E-Posta: nzntemelli@hotmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2004-2008)

Yüksek Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2008-2010)

Yayın listesi

- 1) İ. Özdemir, N. Temelli, S. Günal, S. Demir; *Gold(I) Complexes of N-Heterocyclic Carbene Ligands Containing Benzimidazole: Synthesis and Antimicrobial Activity; Molecules*; 15 (2010) 2203-2210.
- 2) S. Günal, N. Kaloğlu, İ. Özdemir, S. Demir, İ. Özdemir; *Novel benzimidazolium salts and their silver complexes: Synthesis and antibacterial properties; Inorganic Chemistry Communications*; 21 (2012) 142-146.
- 3) Ö. Doğan; N. Kaloğlu; S. Demir; İ. Özdemir; S. Günal; İ. Özdemir; *Synthesis and antimicrobial activity of novel gold(I) N-heterocyclic carbene complexes; Chemical Monthly*; 3 (2013) 313-319.
- 4) S. Demir, Y. Gökçe' N. Kaloğlu, J.-B. Sortais, C. Darcel, İ. Özdemir; *Synthesis of new iron-NHC complexes as catalysts for hydrosilylation reactions; Appl. Organometal. Chem.*; 27 (2013) 459-464.
- 5) İ. Özdemir, N. Gürbüz, N. Kaloğlu, Ö. Doğan, M. Kaloğlu, C. Bruneau, H. Doucet; *N-Heterocyclic carbene-palladium catalysts for the direct arylation of pyrrole derivatives with aryl chlorides; Beilstein J. Org. Chem.*; 9 (2013) 303-312.