

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

**TETRAHİDROPİRİMİDİN İÇEREN KARBEN
ÖNCÜLLERİNİN SENTEZİ
VE ÖZELLİKLERİ**

EMİNE ÖZGE KARACA

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**MALATYA
2015**

Onay Sayfası

Tezin Başlığı: Tetrahidropirimidin İçeren Karben Öncüllerinin Sentezi ve Özellikleri

Tezi Hazırlayan: Emine Özge KARACA

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. Nevin GÜRBÜZ.....
İnönü Üniversitesi

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

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

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

Prof.Dr. Ahmet KILIÇ.....
Harran Üniversitesi

Prof. Dr. Alaattin Esen
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum ‘‘Tetrahidropirimidin İçeren Karben Öncüllerinin Sentezi ve Özellikleri’’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Emine Özge Karaca

ÖZET

Doktora Tezi

TETRAHİDROPİRİMİDİN İÇEREN KARBEN ÖNCÜLLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

Emine Özge KARACA

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xxi+207

2015

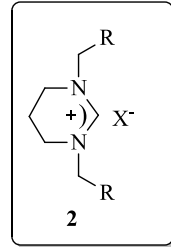
Danışman: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

N-Heterosiklik karbenler, organometalik ve inorganik koordinasyon kimyasında evrensel ligandlar haline gelmişlerdir. Azot merkezinin σ -elektron sağlayıcı ve π -elektron verici karakterinden dolayı karben merkezi kararlıdır ve bu nedenle *N*-heterosiklik karbenler elektronca zengin nükleofilik türlerdir. Güçlü σ -elektron sağlayıcı özelliklerinden dolayı, NHC ligandları metal merkezine fosfinler gibi klasik ligandlardan daha güçlü bağlanırlar. Bu yüzden ortaya çıkan geçiş metal kompleksleri genellikle bozulmaya karşı dayanıklıdır ve ligandın aşırısı gerekmeden öncü katalizör olarak kullanılabilirler. *N*-heterosiklik karbenler, seçici koordinasyon kimyaları sayesinde çok sayıda katalitik tepkimede geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

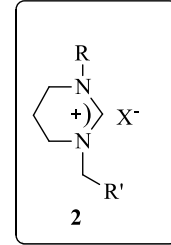
Pirimidin çekirdeği içeren türlerin gerek sentezleri gerekse uygulamaları üzerinde yapılan çalışma sayısı oldukça azdır. Bu nedenle bu çalışmada pirimidin çekirdeği içeren karben öncülleri sentezlenmiş ve bunların bazı geçiş metal kompleksleri hazırlanmıştır.

Bulunan sonuçlar dokuz başlıkta özetlenebilir;

1) 1,3-dialkil-1,3,4,5-tetrahidroprimidinyum (**2a-2o**) ve *N*-süstitüye tetrahidropirimidinyum (**3a-3l**) bileşikleri sentezlenmiş, yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



X= Cl, Br veya BF₄⁻



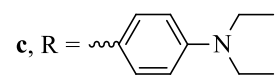
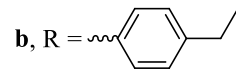
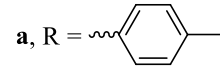
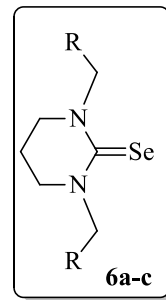
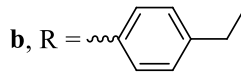
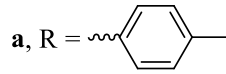
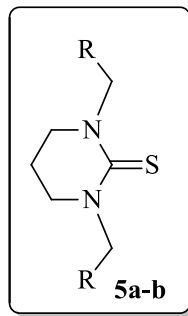
X= Cl veya Br

R

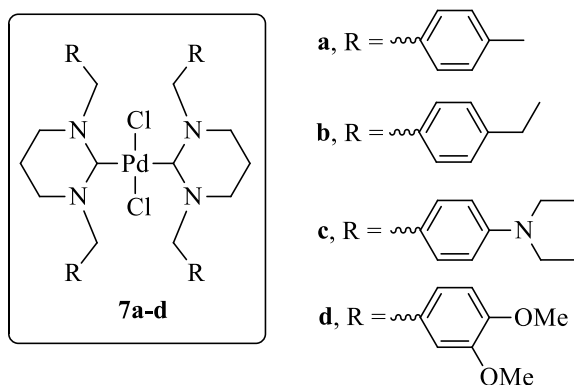
2a C ₆ H ₄ (CH ₃)-2	2i C ₁₄ H ₉
2b C ₆ H ₄ (CH ₃)-4	2j C ₆ H ₄ (NC ₄ H ₈)-4
2c C ₆ H ₄ (CH ₂ H ₃)-4	2k C ₆ H ₄ (NC ₅ H ₁₀)-4
2d C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂ -4	2l C ₆ H ₄ (CF ₃)-4
2e C ₆ H ₄ N(CH ₂ CH ₃) ₂ -4	2m C ₆ H ₄ [(N-(C ₆ H ₅) ₂)-4
2f C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂ -4	2n C ₆ H ₃ (OCH ₃)-2
2g C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅)-4	2o C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅)-2
2h C ₆ H ₃ O ₂ C	

3a R= CH ₃ , R'= C ₆ H ₄ (CH ₃)-2
3b R= CH ₃ , R'=C ₆ H ₄ (CH ₃)-3
3c R= CH ₃ , R'=C ₆ H ₄ (CH ₃)-4
3d R= CH ₃ , R'=C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -3,5
3e R= CH ₃ , R'=C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -4
3f R= CH ₃ , R'=C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5
3g R= CH ₃ , R'=C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6
3h R= CH ₃ , R'=C ₁₀ H ₇
3i R= CH ₃ , R'=C ₁₄ H ₉
3j R= C ₆ H ₁₁ , R'=CHCH ₂
3k R= C ₆ H ₁₁ , R'=C ₆ H ₅
3l R= C ₆ H ₁₁ , R'=C ₆ H ₄ (CF ₃)-3

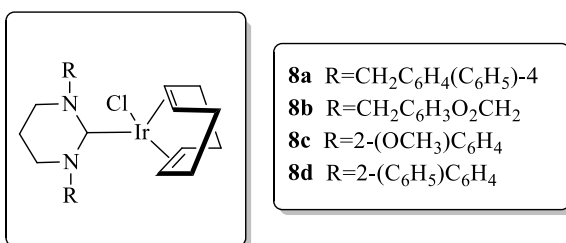
2) Tek dişli yapıli tetrahidropirimidinyum karben öncüllerinin uygun baz ile etkileştirilmesinden elde edilen olefinler, S₈ ve Se bileşikleri ile etkileştirilerek kükürt ve selen türevleri, **5a-5b** ve **6a-6c**, sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



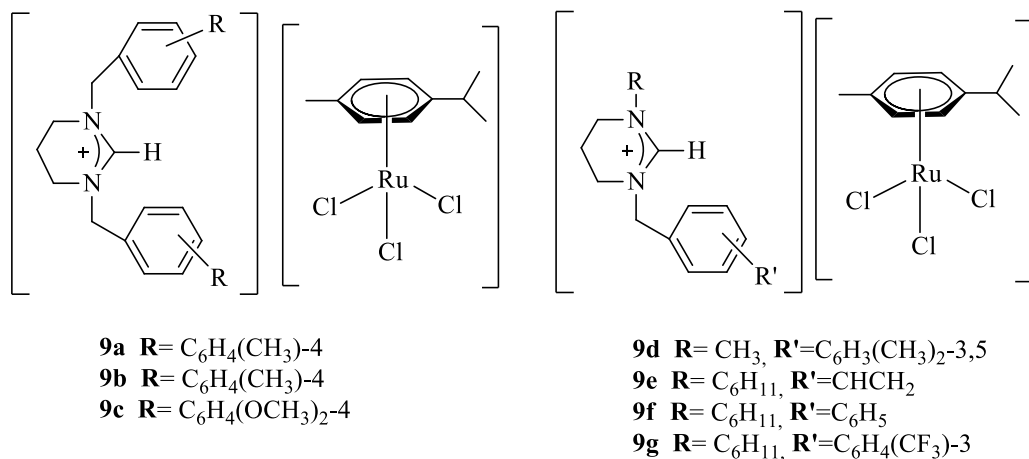
3) Tek dişli yapıli tetrahidropirimidinyum karben öncüllerinin uygun baz ile etkileştirilmesinden elde edilen olefinler, [PdCl₂(PPh₃)₂] bileşiği ile etkileştirilerek Pd-NHC kompleksleri, **7a-7d**, sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



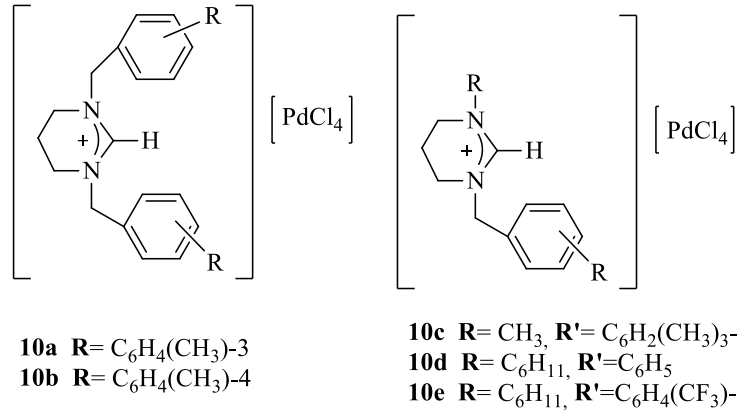
4) Tek dişli yapıli tetrahidropirimidinyum karben öncüllerinin uygun baz ile etkileştirilmesinden elde edilen olefinler $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ bileşiğı ile etkileştirilerek Ir-NHC kompleksleri, **8a-8d**, sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



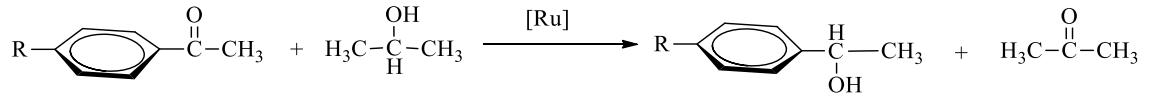
5) Tetrahidropirimidinyum karben öncülleri $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ bileşiğı ile etkileştirilerek tetrahidropirimidin rutenyum, **9a-9g**, kompleksleri sentezlenmiş yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



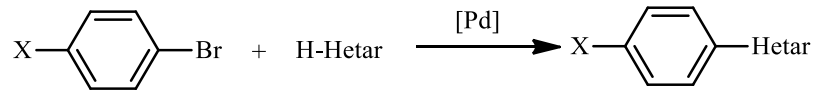
6) Tetrahidropirimidinyum karben öncülleri Pd(OAc)₂ bileşiğı ile etkileştirilerek tetrahidropirimidin palladyum, **10a-10f**, kompleksleri sentezlenmiş yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



7) Tetrahidropirimidinyum karben öncülleri ile [RuCl₂(*p*-simen)] bileşiğinden *in situ* şartlarda oluşturulan Ru-NHC komplekslerinin ve iyonik Ru komplekslerinin, **9a-9g**, ketonların indirgenmesi tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



8) Pd-NHC kompleksleri, **7a-7d**, ve tetrahidropirimidin Pd komplekslerinin, **10a-10e**, heteroaromatik türlerin arilasyonu tepkimesindeki aktiviteleri incelenmiştir.



ANAHTAR KELİMELELER: N-Heterosiklik karben, tetrahidropirimidin, palladyum karben kompleksi, iridyum karben kompleksi, tetrahidropirimidin rutenyum kompleksi, tetrahidropirimidin palladyum kompleksi, transfer hidrojenasyon, arilasyon.

ABSTRACT

PhD.Thesis

SYNTHESIS OF TETRAHYDROPYRIMIDINE CARBENE PRECURSORS AND PROPERTIES

Emine Özge KARACA

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

xxi+207

2015

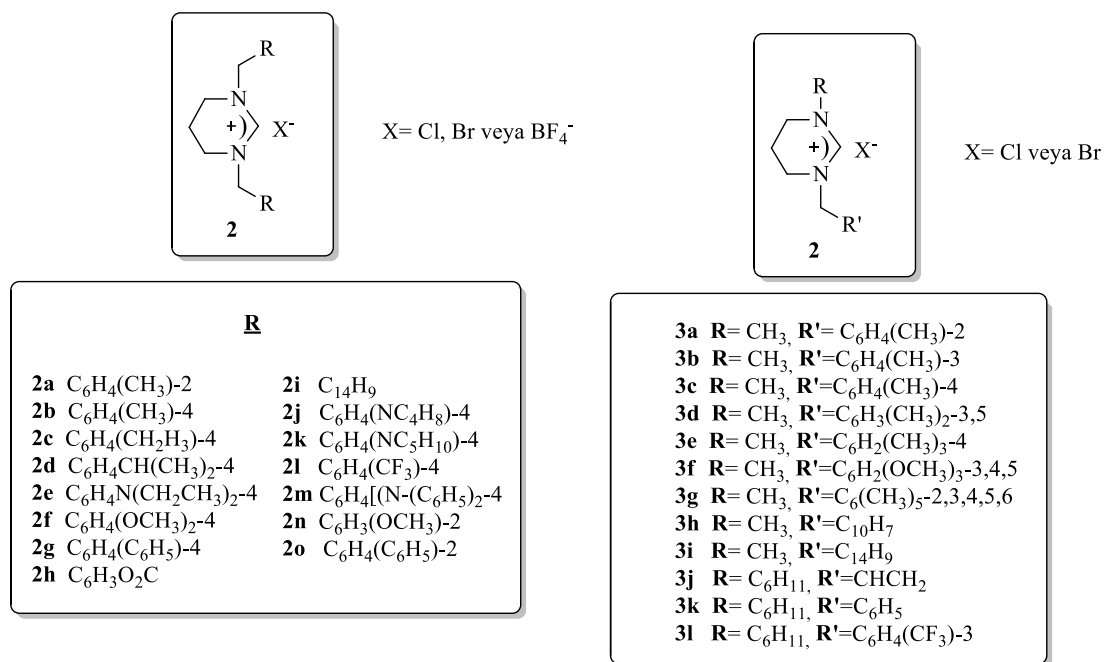
Supervisor: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

N-heterocyclic carbenes (NHC) have been an universal ligand on organometallic, inorganic and coordination chemistry. Carben centre has stability due to σ -electron donation and π -electron drawing character supplied by nitrogen centre. Thus *N*-heterocyclic carbenes are electron rich nucleophilic species. In comparison, *N*-heterocyclic carbenes showed better bonding than the classical phosphine ligands due to their strong σ -donating and weak π -accepting abilities. The complexes formed between NHC ligands and transition metals more stable than the corresponding analogues phosphine complexes because of the role of the bonding ability of M-NHC. Through selectivity on coordination chemistry of NHCs, they have used many fields of catalytic processes on organic synthesis.

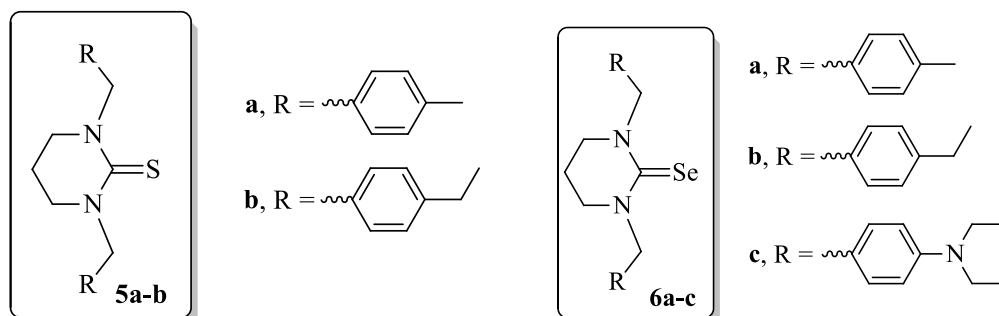
Since synthesis and application of pyrimidine derivatives of NHC have been studied very little, we have chosen monodentate pyrimidine carbene precursors. Therefore NHC complexes with transition metals have been prepared and tested for reduction on ketones and arylation reaction of heteroaromatic species.

This work could be summarized in eight chapters;

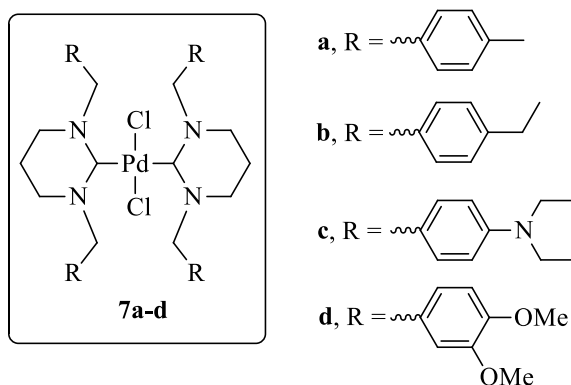
1) In the first chapter, 1,3-dialkyl-1,3,4,5-tetrahydropyrimidinium NHC precursors (**2a-o** and **3a-l**) were synthesized and their structure were elucidated by spectroscopic techniques.



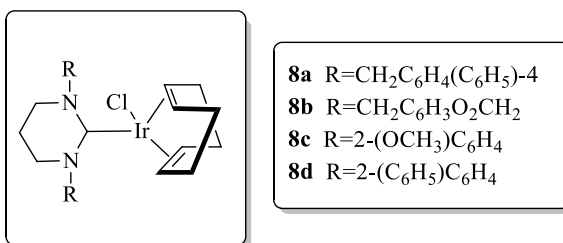
2) Electron rich olefin, obtained by the interaction of a monodentate tetrahydropyrimidinium carbene precursors and a base, reacted with S_8 ve Se compounds, the corresponding chalcogen derivatives, **5a-b** and **6a-c**, were prepared and their structure was elucidated by spectroscopic techniques..



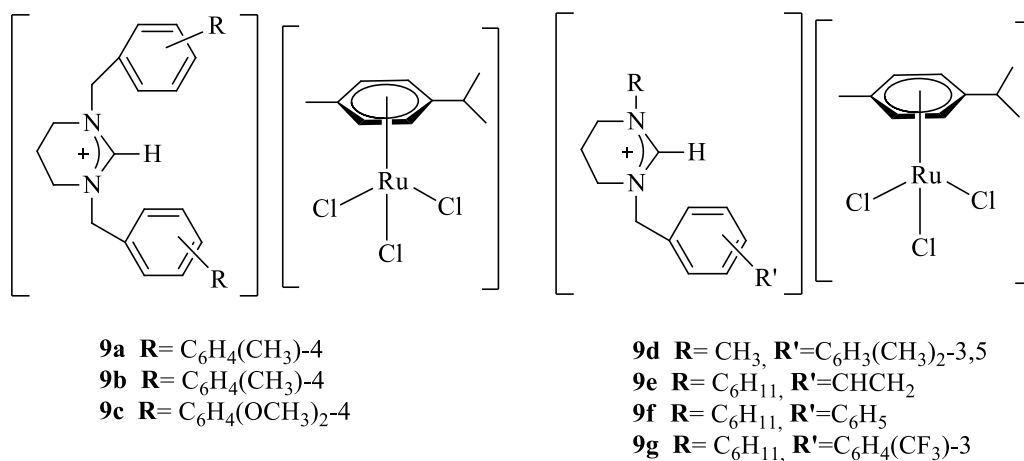
3) Electron rich olefin, obtained by the interaction of a monodentate tetrahydropyrimidinium carbene precursors and a base, reacted with $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)]_2$, the corresponding Pd-NHC complexes, **7a-d**, were prepared and their structure was elucidated by spectroscopic techniques.



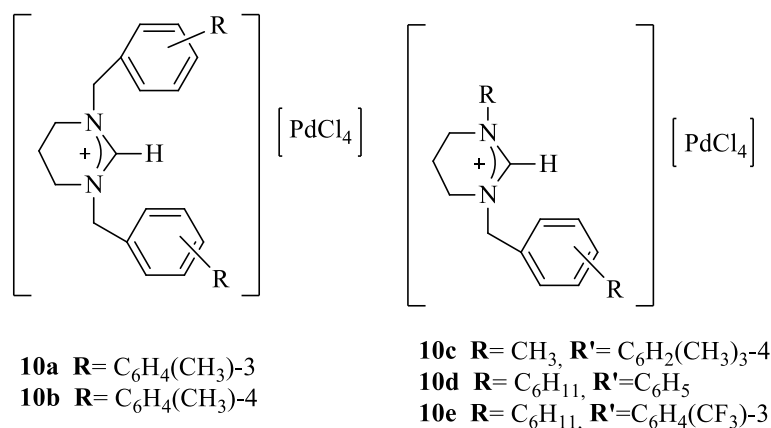
4) Electron rich olefin, obtained by the interaction of a monodentate tetrahydropyridimidine carbene precursors and a base, reacted with $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$, the corresponding Ir-NHC complexes, **8a-d**, were prepared and their structure was elucidated by spectroscopic techniques.



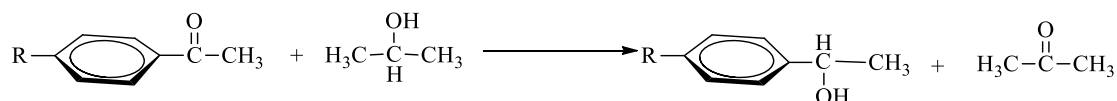
5) Tetrahydropyridimidine carbene precursors reacted with $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$, the corresponding tetrahydropyridimidine ruthenium complexes, **9a-9g**, were prepared and their structure was elucidated by spectroscopic techniques.



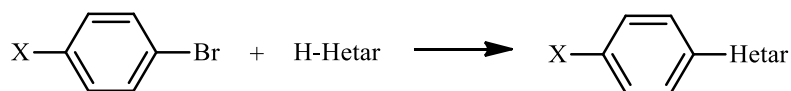
6) Tetrahydropyridimidine carbene precursors reacted with $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, the corresponding tetrahydropyridimidine palladium complexes, **10a-10e**, were prepared and their structure was elucidated by spectroscopic techniques.



7) Ru-NHC complexes, formed *in situ* conditions from tetrahydropyrimidinium carbene precursors with $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$, and ionic Ru complexes have been tested reduction of ketones and catalytic activities were investigated.



8) Pd-NHC complexes, **7a-7d**, and tetrahydropyrimidine Pd complexes, **10a-10e**, have been tested on arylation reaction of heteroaromatic species and catalytic activities were investigated.



KEYWORDS: *N*-Heterocyclic carbene, tetrahydropyrimidine, palladium carbene complexes, iridium carbene complexes, tetrahydropyrimidine ruthenium complexes, tetrahydropyrimidine palladium complexes, transfer hydrogenation, arylation.

TEŞEKKÜR

Öncelikle lisansüstü eğitimime ilk başladığım andan itibaren bütün eğitimim boyunca özveriyle bilgisini, sabrını ve insani ilgisini esirgemeyen, bu çalışmayı öneren ve gerçekleştirmem için büyük bir ilgi ile tüm imkanları sağlamaya çalışan, gerekli yerlerde uyarı ve önerileri ile çalışmalarımı yönlendiren, tez danışmanım sayın **Prof. Dr. Nevin Gürbüz'e**,

Lisansüstü eğitimim boyunca değerli bilgisi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, mesleki becerilerimi geliştirmemi sağlayan ve bana her konuda destek olan sevgili hocam sayın **Prof. Dr. İsmail Özdemir'e**,

Bu çalışmada her konuda bilgi ve tecrübelerini bana aktaran hocalarım sayın **Prof. Dr. Bülent Alıcı ve Doç. Dr. Serpil Demir Düşünceli'ye**,

Gerek duyduğum her konuda yardımlarını gördüğüm, her zaman bana destek olan, bilgilerini paylaşan hocam sayın **Doç. Dr. Sedat Yaşar'a**,

Bugünlere gelene kadar hayatımın her aşamasında çok büyük emekleri olan, sürekli olarak destek vererek beni teşvik eden, her an yanımda olan canım **AİLEM'e** ve bu süreçte benden sabrını ve desteğini esirgemeyen eşim **R. Serhat Karaca'ya**,

Güleryüzü ve sabrıyla her zaman bana destek olan, eğitimime katkıda bulunan sevgili hocam **Doç. Dr. İlknur Özdemir'e**,

Bileşiklerin yapılarını X-ışını spektroskopisi ile aydınlatan **Yrd. Doç. Dr. Onur Şahin, Prof. Dr. Orhan Büyükgüngör, Prof. Dr. Hakan Arslan, Don VanDerveer, Yrd. Doç. Dr. Ömer ÇELİK'e**,

Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım **Arş. Grv. Mert Olgun Karataş ve Mitat Akkoç'a**

Ayrıca çalışmanın gerçekleştirilmesinde finansal destek sunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (2013/51 nolu “**Tetrahidropirimidin Çekirdeği İçeren Karben Öncüllerinin Sentezi ve Özellikleri**” başlıklı proje) ve çalışmanın bir kısmına finansal destek sağlayan TÜBİTAK'a (113Z285 no'lu “**Genişlemiş Halkaya Sahip Rutenyum N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Uygulamalarının İncelenmesi**” başlıklı proje),

SONSUZ TEŞEKKÜRLER...

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	x
İÇİNDEKİLER.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvi
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xviii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxi
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELER.....	1
1.1. Karbenlerin Tarihsel Gelişimi.....	1
1.2. Schrock ve Fischer Karbenler.....	2
1.3. Karbenlerin Temel Hal Çeşitliliği.....	3
1.4. Triplet Karbenlerin Kararlılığı ve Aktivitesi.....	5
1.5. Singlet Karbenlerin Kararlılığı ve Aktivitesi.....	6
1.6. N-Heterosiklik Karbenler ve Fosfinlerin Sterik ve Elektronik Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	9
1.7. N-Heterosiklik Karbenler.....	11
1.7.1. Serbest Karben Komplekslerinin Sentez Yöntemi.....	14
1.7.2. NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi.....	16
1.8. Genişlemiş Halkaya Sahip N-Heterosiklik Karbenler.....	18
1.8.1. Genişlemiş Halkaya Sahip NHC'lerin Kompleksleşmesi.....	23
1.8.1.1. Genişlemiş Halkaya Sahip NHC'lerin Au, Cu ve Ag Kompleksleri.....	24
1.8.1.2. Genişlemiş Halkaya Sahip NHC'lerin Ru, Rh ve Ir Kompleksleri.....	25
1.8.1.3. Genişlemiş Halkaya Sahip NHC'lerin Pd ve Ni Kompleksleri.....	27
1.9. N-Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları.....	28
1.9.1. C-C Bağ Oluşum Tepkimeleri.....	30
1.9.1.1. Suzuki-Miyaura Eşleşmesi.....	31
1.9.1.2. Stille Tepkimesi.....	32
1.9.1.3. Hiyama Eşleşmesi.....	33
1.9.1.4. Negishi Tepkimesi.....	34
1.9.1.5. Kumada-Tamao-Corriu Tepkimesi.....	35
1.9.1.6. Mizoroki-Heck Tepkimesi.....	37
1.9.1.7. Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi.....	39
1.9.1.8. Aminasyon Tepkimesi.....	40
1.9.2. Olefin Siklopropanasyonu.....	42
1.9.3. Furan Sentezi.....	42
1.9.4. Hidrosilasyon.....	43
1.9.5. Olefin Metatezi.....	44
1.9.6. Aldehitlere Boronik Asitlerin Katılması.....	46
1.9.7. C-H Aktivasyonu ile Pridinlerin Arilasyonu.....	46
1.9.8. Alilik Sübstitüsyon.....	47
1.9.9. Hidrojen Transfer Tepkimeleri.....	48
1.10. Çalışmanın Amacı.....	51
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	52
2.1. Schiff Bazları Yöntemi İle İmidazolidinyum Tuzlarının Sentezi.....	53

2.2.	Aminlerin Eldesi İçin Genel Sentez Yöntemi.....	53
2.2.1.	1,3-Bis(3-metilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2a , sentezi.....	53
2.2.2.	1,3-Bis(3-metilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2b , sentezi.....	54
2.2.3.	1,3-Bis(4-etilbenzil))-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2c , sentezi.....	54
2.2.4.	1,3-Bis(4-isopropilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2d , sentezi.....	55
2.2.5.	1,3-bis(4-dietilaminobenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum tetrafloroborat, 2e , sentezi.....	55
2.2.6.	1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2f , sentezi.....	56
2.2.7.	1,3-Bis(4-fenilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2g , sentezi.....	56
2.2.8.	1,3-Bis(3,4-(metilendioksi)benzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2h , sentezi.....	57
2.2.9.	1,3-Bis(2-piren2-il-metil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2i , sentezi.....	57
2.2.10.	1,3-Bis(4-(1-pirolidino)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2j , sentezi.....	58
2.2.11.	1,3-Bis(4-(1-piperidinil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2k , sentezi.....	58
2.2.12.	1,3-Bis(4-triflorometilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2l , sentezi.....	59
2.2.13.	1,3-Bis(<i>N</i> -difenilaminobenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2m , sentezi.....	59
2.3.	<i>N,N'</i> -formamidinlerden Tetrahidropirimidinyum Tuzlarının Sentez Yöntemi.....	60
2.3.1.	1,3-Bis(2-metoksifenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 2n , sentezi.....	60
2.3.2.	1,3-Bis(2-fenilbenzen)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 2o , sentezi.....	61
2.4.	Farklı süstitüent taşıyan 3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum tuzlarının sentezi.....	61
2.4.1	1-Metil-3,4,5,6-tetrahidropirimidin genel sentez yöntemi.....	61
2.4.1.1.	1-Metil-3-(2-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 3a , sentezi.....	62
2.4.1.2.	1-Metil-3-(3-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 3b , sentezi.....	62
2.4.1.3.	1-Metil-3-(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 3c , sentezi.....	63
2.4.1.4.	1-Metil-3-(3,5-dimetilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 3d , sentezi.....	63
2.4.1.5.	1-Metil-3-(4-tersiyerbütilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 3e , sentezi.....	64
2.4.1.6.	1-Metil-3-(3,4,5-trimetoksibenzillbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin- yum klorür, 3f , sentezi.....	64
2.4.1.7.	1-Metil-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-yum klorür, 3g , sentezi.....	65

2.4.1.8.	1-Metil-3-(2-metilnaftalen)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 3h , sentezi.....	65
2.4.1.9.	1-Metil-3-(9-metilantrasen)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 3i , sentezi.....	66
2.4.2	1-Sikloheksil-3,4,5,6-tetrahidropirimidin genel sentez yöntemi.....	66
2.4.2.1.	1-Sikloheksil-3-(alil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 3j , sentezi.....	67
2.4.2.2.	1-Sikloheksil-3-(benzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 3k , sentezi.....	67
2.4.2.3.	1-Sikloheksil-3-(3-triflorometil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 3l , sentezi.....	68
2.5.	Tetrahidropirimidinyum Tuzlarından Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi.....	68
2.5.1.	Bis[1,3-Bis(4-metilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4a , sentezi.....	69
2.5.2.	Bis[1,3-Bis(4-etilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4b , sentezi.....	69
2.5.3.	Bis[1,3-Bis(4-isopropilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4c , sentezi.....	69
2.5.4.	Bis[1,3-bis(4-dietilaminobenxil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4d , sentez.....	69
2.5.5.	Bis[1,3-Bis(3,4-dimetoksibenxil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4e , sentezi.....	70
2.5.6.	Bis[1,3-Bis(4-fenilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4f , sentezi.....	70
2.5.7.	Bis[1,3-Bis(3,4-(metilendioksi)benzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4g , sentezi.....	70
2.5.8.	Bis[1,3-Bis(2-metoksifenil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4h , sentezi.....	70
2.5.9.	Bis[1,3-Bis(2-fenilbenzen)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4i , sentezi.....	71
2.6.	Elektronca Zengin Olefinlerden 3,4,5,6-Tetrahidropirimidin Kükürt ve Selen Türevlerinin Sentezi.....	71
2.6.1.	1,3-(4-etilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-tiyon, 5a , sentezi.....	71
2.6.2.	1,3-(3,4-dimetoksi)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-tiyon, 5b , sentezi....	72
2.6.3.	1,3-(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-selenon, 6a , sentezi..	72
2.6.4.	1,3-(4-etilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-selenon, 6b , sentezi....	73
2.6.5.	1,3-(3,4-dimetoksi)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-selenon, 6c , sentezi..	73
2.7.	Elektronca Zengin Olefinlerden 3,4,5,6-Tetrahidropirimidin Palladyum Komplekslerinin Sentezi.....	74
2.7.1.	Dikloro bis-[(1,3-(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden) ₂] palladyum (II), 7a , sentezi.....	74
2.7.2.	Dikloro bis-[(1,3-(4-etilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidine-2-ylidene) ₂] Palladyum (II) 7b , sentezi.....	74
2.7.3.	Dikloro bis-[(1,3-(4-dietilaminobenxil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidine-2-ylidene) ₂] Palladyum (II) 7c , sentezi.....	75
2.7.4.	Dikloro bis-[(1,3-(3,4-dimetoksibenxil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidine-2-ylidene) ₂]palladyum (II) 7d , sentezi.....	75
2.8.	Elektronca Zengin Olefinlerden 3,4,5,6-Tetrahidropirimidin İridyum Komplekslerinin Sentezi.....	76

2.8.1.	Kloro 1,3-bis[4-fenilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden]siklooktadien iridyum(I), 8a , sentezi.....	76
2.8.2.	Kloro 1,3-bis(1,3-benzodioksazol-5-metil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden]siklooktadien iridyum(I), 8b , sentezi.....	77
2.8.3.	Kloro 1,3-bis(2-metoksifenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden]siklooktadien iridyum(I), 8c , sentezi.....	77
2.8.4.	Kloro 1,3-bis(2-difenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden]siklooktadien iridyum(I), 8b , sentezi.....	78
2.9.	Tetrahidropirimidin Rutenyum Komplekslerinin Sentezi.....	78
2.9.1.	1,3-Bis(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtrikloro(η^6 -psimen)rutenat(II), 9a , sentezi.....	78
2.9.2.	1,3-Bis(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtrikloro(η^6 -hekzametilbenzen)-rutenat(II), 9b , sentezi.....	79
2.9.3.	1,3-Bis(3,4-dimetoksilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtrikloro(η^6 -p-simen)-rutenat(II), 9c , sentezi.....	79
2.9.4.	1-(1-metil)-3-(3,5-dimetilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtrikloro(η^6 -psimen)rutenat(II), 9d , sentezi.....	80
2.9.5.	1-(1-sikloheksil)-3-(allil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtrikloro(η^6 -psimen)rutenat(II), 9e , sentezi.....	80
2.9.6.	1-(1-sikloheksil)-3-(benzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-yumtrikloro(η^6 -psimen)rutenat(II), 9h , sentezi.....	81
2.9.7.	1-(1-sikloheksil)-3-(3-triflorometilbenzil)-3,4,5,6 tetrahidropirimidinyumtrikloro(η^6 psimen)rutenat(II), 9i , sentezi.....	81
2.10.	Tetrahidropirimidin Palladyum Komplekslerinin Sentezi.....	82
2.10.1.	1,3-Bis(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtetra-kloropalladat(II), 10a , sentezi.....	82
2.10.2.	1,3-Bis(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtetra-kloropalladat(II), 10b , sentezi.....	83
2.10.3.	1-(1-metil)-3-(4-tertiyerbütillbenzil)-3,4,5,6 tetrahidropirimidinyum-trikloropalladat(II), 10c , sentezi.....	83
2.10.4.	1-(1-sikloheksil)-3-(benzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum-trikloropalladat(II), 10e , sentezi.....	84
2.10.5.	1-(1-sikloheksil)-3-(3-triflorometilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-yumtrikloropalladat(II), 10f , sentezi.....	84
2.11.	Karben Öncülleri Katalizörlüğünde Ketonların Hidrojen Transferi.....	85
2.12.	Katyonik Ru Kompleksleri Katalizörlüğünde Ketonların Hidrojen Transferi.....	85
2.13.	Pd-NHC Katalizörlüğünde Heteroaromatik Türlerin Arilasyonu.....	85
2.14.	Katyonik Palladyum Kompleksleri Katalizörlüğünde Heteroaromatik Türlerin Arilasyonu.....	86
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR.....	87
3.1.	Karben Öncüllerinin Sentezi.....	88
3.2.	Kükürt ve Selen Türevlerinin Sentezi.....	124
3.3.	Pd-NHC'lerin Sentezi.....	133
3.4.	Ir-NHC'lerin Sentezi.....	141
3.5.	Tetrahidropirimidin Rutenyum Komplekslerinin Sentezi.....	150
3.6.	Tetrahidropirimidin Palladyum Komplekslerinin Sentezi.....	165
3.7.	Ketonların Hidrojen Transferi Tepkimesiyle İndirgenmesi.....	175
3.8.	Heteroaromatik Türlerin Arilasyonu.....	183
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	190

5.	KAYNAKLAR.....	196
	ÖZGEÇMİŞ.....	201

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Fischer tarafından hazırlanan ilk karben kompleksi.....	1
Şekil 1.2.	Fischer-modeli (a) ve Schrock-modeli (b) karben komplekslerinde bağlanma mekanizmalarının sematik gösterimi.....	3
Şekil 1.3.	Karbenlerin temel haldeki elektron konfigürasyonları.....	4
Şekil 1.4.	Singlet karbenin dimerizasyonunun sematik gösterimi.....	8
Şekil 1.5.	NHC'ler ve fosfinler arasındaki sterik farklılıkların genel gösterimi.	10
Şekil 1.6.	Organometalik komplekslerde kullanılan basit ve yaygın NHC'ler...	11
Şekil 1.7.	Beş-üyel heterosiklik karbenlerin rezonans yapısı.....	11
Şekil 1.8.	N-heterosiklik karbenlerdeki elektronik etki.....	12
Şekil 1.9.	Abnormal NHC'lerin gösterimi.....	13
Şekil 1.10.	rNHC'lere örnekler.....	13
Şekil 1.11.	Wilhelm ve Richeson tarafından sentezlenen bisiklik NHC öncülleri.	20
Şekil 1.12.	NHC türlerinin baziklik sıralaması.....	23
Şekil 1.13.	Whittlesey'in rutenyum kompleksleri.....	26
Şekil 1.14.	Çeşitli Rh ve Ir kompleksleri.....	27
Şekil 1.15.	Sentezlenen Pd komplekslerinden bazıları.....	28
Şekil 1.16.	Genişlemiş halkalı NHC Ni kompleksleri.....	28
Şekil 1.17.	5-üyel NHC'lerin katalizör olarak kullanıldığı dönüşümler.....	29
Şekil 1.18.	Uygulamalarda kullanılan Genişlemiş halkaya sahip katalizörlere örnekler.....	30
Şekil 1.19.	Suzuki-Miyaura çapraz eşleşmesinde Özdemir grubu tarafından kullanılan Pd-NHC (PEPSSI) kompleksleri.....	32
Şekil 1.20.	Çetinkaya-Özdemir grubu tarafından Suzuki eşleşmesinde karben öncülü olarak kullanılan azolyum tuzları.....	32
Şekil 1.21.	Heck tepkimesinde kullanılan tetrahydropyrimidin karben öncülleri..	38
Şekil 1.22.	Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen tetrahidropirimidinyum karben öncülleri.....	38
Şekil 1.23.	Buchmeiser grubu tarafından sentezlenen kompleksler.....	38
Şekil 1.24.	Buchmeiser grubu tarafından sentezlenen polimer destekli katalizör..	39
Şekil 1.25.	Yang ve ekibi tarafından sentezlenen karben öncülleri.....	42
Şekil 1.26.	Özdemir grubu tarafından sentezlenen Fe-NHC kompleksleri.....	43
Şekil 1.27.	Buchmeiser grubu'nun kullandığı Rh- ve Ir- NHC kompleksleri.....	45
Şekil 1.28.	Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen Rh katalizörleri.....	46
Şekil 1.29.	Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen katalizörler.....	47
Şekil 1.30.	Alilik süstitüsyonda kullanılan bazı NHC öncülleri.....	48
Şekil 1.31.	Özdemir grubu tarafından sentezlenen Ru karben katalizörleri.....	49
Şekil 1.32.	Çetinkaya ve grubu tarafından sentezlenen karben öncülleri.....	50
Şekil 1.33.	Çetinkaya ve grubu tarafından sentezlenen Rh karben kompleksleri..	50
Şekil 3.1.	2a Bileşiğinin X-ışını yapısı.....	91
Şekil 3.2.	2g Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	92
Şekil 3.3.	2h Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	93
Şekil 3.4.	2i Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	95
Şekil 3.5.	2j Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	96
Şekil 3.6.	2k Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	98
Şekil 3.7.	2l Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	99
Şekil 3.8.	2m Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	101
Şekil 3.9.	2n Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	102

Şekil 3.10.	2o Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	104
Şekil 3.11.	3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	106
Şekil 3.12.	3b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	107
Şekil 3.13.	3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	109
Şekil 3.14.	3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	110
Şekil 3.15.	3e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	112
Şekil 3.16.	3f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	113
Şekil 3.17.	3g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	115
Şekil 3.18.	3h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	116
Şekil 3.19.	3i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	118
Şekil 3.20.	3j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	119
Şekil 3.21.	3k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	121
Şekil 3.22.	3l Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	122
Şekil 3.23.	5a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	125
Şekil 3.24.	5b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	126
Şekil 3.25.	6a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	128
Şekil 3.26.	6b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	129
Şekil 3.27.	6c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	131
Şekil 3.28.	7a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	134
Şekil 3.29.	7b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	135
Şekil 3.30.	7a kompleksinin X-ışını yapısı.....	137
Şekil 3.31.	7c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	138
Şekil 3.32.	7d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	139
Şekil 3.33.	8a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	142
Şekil 3.34.	8b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	144
Şekil 3.35.	8c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	146
Şekil 3.36.	8d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	147
Şekil 3.37.	8d kompleksinin X-ışını yapısı.....	149
Şekil 3.38.	9a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	151
Şekil 3.39.	9b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	153
Şekil 3.40.	9c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	155
Şekil 3.41.	9d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	157
Şekil 3.42.	9e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	159
Şekil 3.43.	9f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	161
Şekil 3.44.	9g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	163
Şekil 3.45.	10a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	166
Şekil 3.46.	10b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	167
Şekil 3.47.	10c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	169
Şekil 3.48.	10d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	170
Şekil 3.49.	10e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	172
Şekil 3.50.	10f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	173

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	Schrock modeli karbenin hazırlanışı.....	2
Şema 1.2.	Triplet karbenin dimerizasyonu.....	5
Şema 1.3.	Moleküler içi H-ayrılması ve karbene C-H katılımı.....	6
Şema 1.4.	Triplet karbenin alkenle aktivitesi.....	6
Şema 1.5.	İlk kararlı singlet karbenin sentezi ($R^1 = R^2 = iPr_2N$; $R^3 = SiMe_3$).....	9
Şema 1.6.	Singlet karbenin elektrofillere (a) ya da Lewis asitlerine (b) karşı aktivitesi.....	10
Şema 1.7.	Elektrofilik karbenlerden ilidlerin oluşumu ($B=PR_3$, AsR_3 , $O=CR_2$, $N\equiv CR$).....	10
Şema 1.8.	Singlet karbene C-H katılımı.....	11
Şema 1.9.	IMes'in alkolün O-H bağına katılması.....	12
Şema 1.10.	Serbest karbenleri hazırlama yöntemleri.....	17
Şema 1.11.	Bielewaski rutenyum komplekslerinin sentezi.....	30
Şema 1.12.	C-C Bağ oluşumuna ait genel katalitik çevrim.....	35
Şema 1.13.	Stille tepkimesi için önerilen mekanizma.....	37
Şema 1.14.	Hiyama eşleşmesi için önerilen mekanizma.....	38
Şema 1.15.	Negishi tepkimesi için önerilen mekanizma.....	39
Şema 1.16.	Kumada-Tamao-Corriu Tepkimesi için önerilen mekanizma.....	40
Şema 1.17.	Mizoroki-Heck tepkimesi için önerilen mekanizma.....	41
Şema 1.18.	Sonogashira-Hagihara eşleşmesi için önerilen mekanizma.....	43
Şema 1.19.	Aminasyon tepkimesi için önerilen mekanizma.....	44
Şema 1.20.	Olefin metatezi için önerilen mekanizma.....	48
Şema 3.1.	Sentezlenen monodentat yapıli karben öncülleri ve komplekslerinin genel gösterimi.....	87
Şema 3.2.	Sentezlenen simetrik karben öncülleri.....	89
Şema 3.3.	Asimetrik karben öncüllerinin sentezi.....	90
Şema 3.4.	Kükürt ve Selen Türevlerinin Sentezi.....	124
Şema 3.5.	Pd-NHC Komplekslerinin sentezi.....	133
Şema 3.6.	Ir-NHC Komplekslerinin sentezi.....	141
Şema 3.7.	Sentezlenen tetrahidropirimidin rutenyum kompleksleri	150
Şema 3.8.	Sentezlenen Tetrahidropirimidin palladyum komplekslerinin.....	165

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	2g Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	92
Çizelge 3.2.	2h Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	93
Çizelge 3.3.	2i Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	95
Çizelge 3.4.	2j Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	96
Çizelge 3.5.	2k Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	98
Çizelge 3.6.	2l Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	99
Çizelge 3.7.	2m Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	101
Çizelge 3.8.	2n Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	102
Çizelge 3.9.	2o Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	104
Çizelge 3.10.	3a Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	106
Çizelge 3.11.	3b Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	107
Çizelge 3.12.	3c Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	109
Çizelge 3.13.	3d Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	110
Çizelge 3.14.	3e Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	112
Çizelge 3.15.	3f Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	113
Çizelge 3.16.	3g Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	115
Çizelge 3.17.	3h Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	116
Çizelge 3.18.	3i Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	118
Çizelge 3.19.	3j Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	119
Çizelge 3.20.	3k Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	121
Çizelge 3.21.	3l Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	122
Çizelge 3.22.	5a Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	125
Çizelge 3.23.	5b Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	126
Çizelge 3.24.	6a Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	128
Çizelge 3.25.	6b Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	129
Çizelge 3.26.	6c Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	131
Çizelge 3.27.	7a Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	134
Çizelge 3.28.	7b Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	135
Çizelge 3.29.	7c Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	138
Çizelge 3.30.	7d Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	139
Çizelge 3.31.	8a Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	142
Çizelge 3.32.	8b Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	144
Çizelge 3.33.	8c Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	146
Çizelge 3.34.	8d Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	147
Çizelge 3.35.	9a Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	151
Çizelge 3.36.	9b Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	153
Çizelge 3.37.	9c Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	155
Çizelge 3.38.	9d Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	157
Çizelge 3.39.	9e Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	159
Çizelge 3.40.	9f Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	161
Çizelge 3.41.	9g Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	163
Çizelge 3.42.	10a Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	166
Çizelge 3.43.	10b Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	167
Çizelge 3.44.	10c Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	169
Çizelge 3.45.	10d Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	170
Çizelge 3.46.	10e Bileşiğine ait 1H ve 13C-NMR spektrumları.....	172

Çizelge 3.47.	10f Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	173
Çizelge 3.48.	2a-2f katalizli keton türevlerinin hidrojen transfer tepkimesinin reaksiyon koşullarının belirlenmesi.....	175
Çizelge 3.49.	2a-2f katalizli keton türevlerinin hidrojen transfer tepkimesi.....	177
Çizelge 3.50.	3a-3g katalizli keton türevlerinin hidrojen transfer tepkimesi.....	179
Çizelge 3.51.	3j-3l katalizli keton türevlerinin hidrojen transfer tepkimesi.....	181
Çizelge 3.52.	Keton türevlerinin Ru katalizörlüğünde transfer hidrojenasyonu....	182
Çizelge 3.53.	2-metil-3-furoat'ın aril bromürlerle arilasyonu tepkimesi.....	184
Çizelge 3.54.	n-bütiltiyofenin'in aril bromürlerle arilasyonu tepkimesi.....	185
Çizelge 3.55.	2-n-propiltiyazol'ün aril bromürlerle arilasyonu tepkimesi.....	186
Çizelge 3.56.	4,5-dimetiltiyazol'ün aril bromürlerle C(2) arilasyonu.....	187
Çizelge 3.57.	Heteroaaromatik türlerin arilasyonu.....	188

SİMGELER VE KISALTMALAR

NHC	N-heterosiklik karben
THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
KOBü ^t	Potasyum <i>ter</i> -bütoksit
OTf	Trifilat (triflorosülfonat)
Kat	Katalizör
ROM	Halka Açılma Metatezi
RCM	Halka Kapanma Metatezi
ROMP	Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
ADMET	Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu
COD	Siklooktadien
Bü ^t	<i>ter</i> -Bütil
e.n.	Erime noktası
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Infrared Spektroskopisi
GC	Gaz Kromotografisi
GC-MS	Gaz Kromotografisi-Kütle Spektrometresi
<i>p</i> -	Para
<i>o</i> -	Orto
ezo	Elektronca zengin olefin
Ph	Fenil
Ar	Aril
Me	Metil
Mes	Mesitil
KTC	Kumada-Tamao-Corriu
IPr.HCl	1,3-Bis(2,6-diizopropilbenzilimidazolyum klorür)
DMA	Dimetilasetamit
LDA	Lityum diizopropil amit
KHMDS	Potasyum bis(trimetilsilil)amit
Hetar	Heteroaromatik

1. GİRİŞ ve KURAMSAL TEMELLER

Ligand olarak amino karbenlerin kökeni neredeyse bir yüzyıl kadar önce Tschugajeff (Chugaev) tarafından sentezlenen ilk komplekse dayanmaktadır. Buna rağmen, *N*-heterosiklik karbenler (NHC) 1990'ların ortalarına kadar çok fazla ilgi çekmemiştir. Birkaç yıl sonra bu yeni sınıf ligandlar literatürde patlama yapmış ve NHC'ler genel bir ligand sınıfı haline gelmiştir.

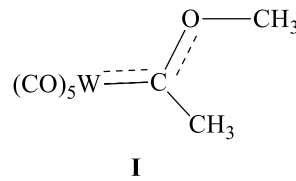
N-heterosiklik karbenler, seçici koordinasyon kimyaları sayesinde C-H aktivasyonu, C-C, C-H, C-O ve C-N bağ oluşumu gibi organik sentezlerin katalitik basamaklarında hem kararlı hem aktif metal merkezleri sayesinde anahtar rol oynarlar. Son 20 yıl içerisinde bu kimya bilimsel rekabet alanı ve homojen katalizde anahtar alan olmuştur. Sayısız akademik laboratuvar ve endüstride organometalik kataliz olarak ortaya çıkmaktadır.

Kataliz sınırlarını zorlayarak, son on yılda, karbenlerin neredeyse tüm geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlenmiş ve çok sayıda katalitik dönüşümdeki aktiviteleri incelenmiştir. Bu bağlamda en göze çarpan örnekler olefin metatezi ve çapraz eşleşme tepkimelerinde gözlenmiştir. Son zamanlarda organokataliz ile ilgili de dikkat çekici örneklerle rastlanmaktadır.

1.1. Karbenlerin Tarihsel Gelişimi

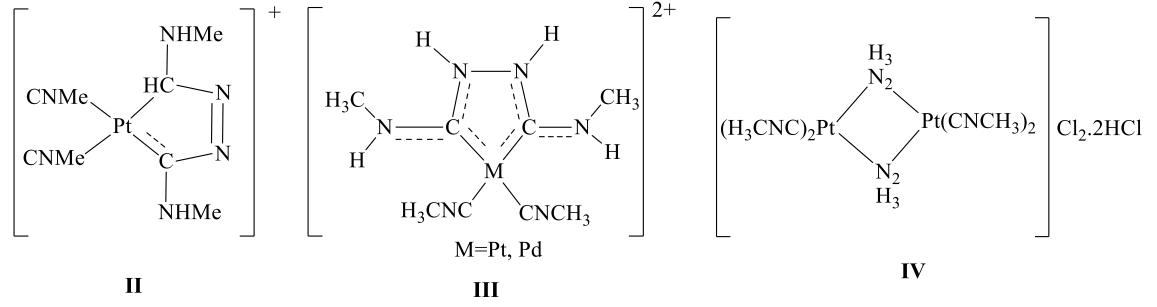
İki değerlikli en az bir karbon atomu içeren bileşiklere karben denir. Değerlik kabuğunda altı elektron içeren ve üzerinde bir çift eşleşmemiş elektronu bulunan iki değerlikli nötral bileşiklerdir. Karbon atomu komşu iki gruba kovalent bağla bağlanır. Eşleşmemiş iki elektron antiparalel (singlet hal) veya paralel spinli (triplet hal) olabilir.

İlk karben kompleksleri 1915 yılında Chugaev tarafından sentezlenmiş olmasına rağmen [1] 1970'lerde Fisher ilk tungsten karbonil karben kompleksini, **I**, sentezleyene kadar yapıları aydınlatılamamıştır [2-4].

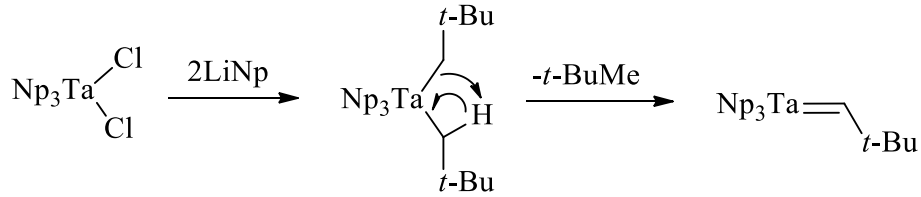


Şekil 1.1. Fischer tarafından hazırlanan ilk karben kompleksi.

Bundan altı yıl sonra yine Fisher başka bir metal karben kompleksi sentezlemiş ve formüle etmiştir [5]. Fischer'in sentezinden sonra Shaw ekibi platine koordine olmuş izosiyonür komplekslerini, **II**, sentezlemiştir [2]. Daha sonra Balch [6], **III**, ve Enemark [4], **IV**, izosiyonür karbenlerinin platin ve palladyuma koordinasyonunu bildirmiştir.



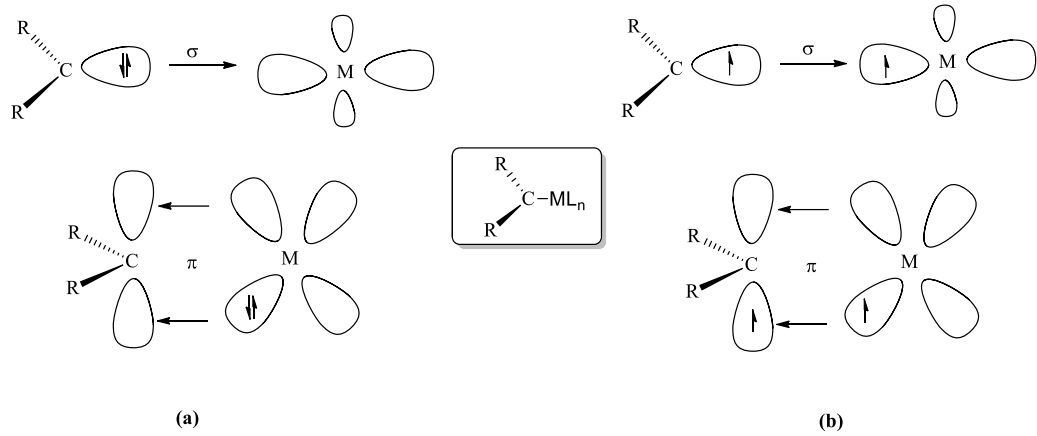
Fischer-modeli karbenlerin elektrofilik olduğu düşünülmektedir. Buna karşılık, Schrock'un karbeni olan $\text{Np}_3\text{Ta}=\text{CH}(t\text{-Bu})$ bileşiğini 1974 yılında izole edene kadar nükleofilik karbenler sentezlenememiştir [8] (Şema 1.).



Şema 1.1 Schrock modeli karbenin hazırlanışı.

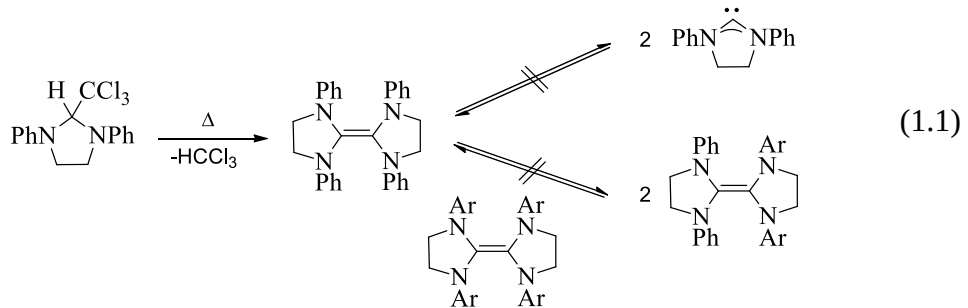
1.2. Schrock ve Fischer Karbenleri

Metal-karben komplekslerinin türü karben karbonuna bağlı sübstituentlerin yapısına göre değişim gösterir. Sübstituentlerin her ikisi veya ikisinden biri heteroatom olduğu zaman kompleks Fischer-modeli [5], H veya alkil olduğunda ise Schrock-modeli [8] karben kompleksleri olarak adlandırılır. Fischer modeli karben komplekslerinde karben karbonundan metalin uygun yörüngesine σ -sunucu olurken, metalden karben karbonuna π -geri bağ etkileşimi gerçekleşmektedir (Şekil 1.1.a). Schrock modelinde ise durum tamamen farklıdır. Triplet haldeki metal kısım yine triplet haldeki karben ile etkileşir (Şekil 1.1.a). Bu bağlanma durumları dikkate alınacak olursa; Fischer karbenleri en az bir π -verici grup içeren karbenle düşük değerlikli bir metal kısmın biraraya gelmesiyle, Schrock karbenleri ise alkil sübstituentleri içeren karben ligandı ile yüksek oksidasyon basamağına sahip metallerin kullanımıyla sentezlenebilir.



Şekil 1.2 Fischer-modeli (a) ve Schrock-modeli (b) karben komplekslerinde bağlanma mekanizmalarının sematik gösterimi.

Fischer ve Shrock karben kompleksinin keşfinin arasında, Wanzlick [10] ve Öfele [11-13] bağımsız olarak ilk NHC metal kompleksini sentezlemiş olmaları gerçeğine rağmen Wanzlick hiçbir zaman serbest karbeni izole etmeyi başaramayarak, karben-enetetramin eşitliğini önermiştir [14]. Bu ilk kez Hahn grubu tarafından *N*-heterosiklik karben ve dimeri [15] arasındaki denge gözlenene kadar neredeyse kırk yıllık bir tartışmanın kaynağı olmuştur.



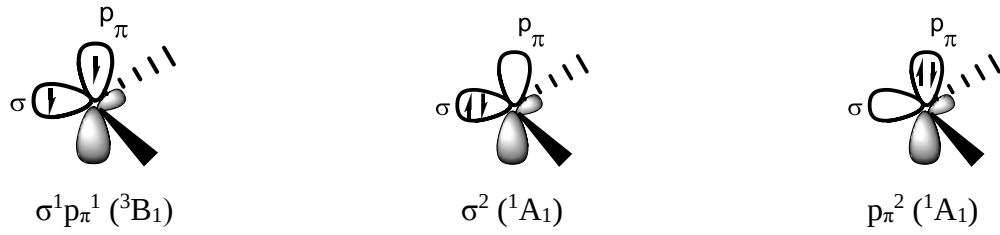
İlk kararlı *N*-heterosiklik karbenin izolasyonu ve kristalografik karakterizasyonu 1991’de Arduengo [16] tarafından yapılmasıyla bu karbenlerin ligant olarak kullanımı artmıştır. Arduengo ilgili karbeni karşılık gelen imidazolyum tuzunun, KH ve katalitik miktarda dimetil sülfoksit ile deprotonasyonu yoluyla sentezlendi.

1.3. Karbenlerin Temel Hal Çeşitliliği

Karbenler karbon atomu üzerinde bağ yapmamış bir elektron çifti içeren iki değerlikli nötral türler olarak tanımlanırlar. Değerlik kabuğunda altı elektron bulunur ve iki tane ortaklanmamış elektrona sahiptir. Serbest karben temel halde;

- singlet (bağlanmaya katılmayan iki elektron aynı orbitalde paralel olmayan spinlerle bulunur, karben karbonu sp^2 hibriti yapmıştır)
- triplet karben (bağlanmaya katılmayan iki elektron farklı orbitallerde paralel spinlerle bulunur, karben karbonu sp hibriti yapmıştır) olmak üzere iki farklı spinlidir.

Triplet karbenler elektron konfigürasyonu $\sigma^1 p_\pi^1$ ($^3B_1$ hali) şeklinde tanımlanan diradikallerdir. Diğer yandan, singlet karbenler σ^2 ve p_π^2 olmak üzere iki farklı $^1A_1$ elektronik konfigürasyonu ile tanımlanabilir.



Şekil 1.3 Karbenlerin temel haldeki elektron konfigürasyonları.

Karbenin temel hal çeşitliliğini σ ve p_π orbitalleri arasındaki enerji farklılığı belirler. Hoffmann'a göre, σ - p_π boşluğu 1,5 eV'den küçükse triplet temel hali, 2eV'dan büyükse singlet temel hali oluşur [17].

Karbenin temel hali ve kararlılığı ise sterik ve elektronik faktörlere göre şekillenir. Bu nedenle, karben merkezine komşu süstitüentler karbenlerin aktivitesinde büyük rol oynarlar.

Elektronik faktörler indüktif ve mezomerik etkiler olmak üzere ikiye ayrılabilirler. İndüktif etkiler süstitüentin elektronegatifliği sonucu oluşur. Yüksek elektronegatifliğe sahip süstitüent elektron yoğunluğunu çekerek σ -bağlanmaya katılmayan orbitali kararlı kılar, p_π orbitali değişmeden kalır. Bu nedenle σ - p_π boşluğu artar ve singlet hali tercih edilir. Diğer yandan σ -elektron sağlayıcı süstitüentler (düşük elektronegativiteli) triplet hali tercih eden küçük σ - p_π boşluğuna neden olurlar.

Mezomerik etki aynı zamanda rezonans etkisi olarak da bilinir, (Şekil 1.6). *N*-heterosiklik karbenler üç yapı arasında rezonansa uğrarlar. Mezomerik etki *N*-süstitüentlerinin özelliklerine bağlıdır. Eğer süstitüentler elektron çekici yapıya sahipse mezomerik etki negatif, elektron verici yapıda ise mezomerik etki pozitif olur.

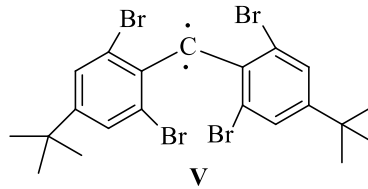
Karben çekirdeğinin etrafındaki sterik engeller dimerizasyonu önleyerek tüm karben türlerinin kinetik kararlılığını artırır. Dahası, karbenin doğrusal olup olmaması, temel hal spin çeşitliliğini etkiler.

Karben karbonunun geometrisi doğrusal ya da açısallı olabilir. Doğrusal geometride, sp-hibriti yapmış karben merkezi ile iki dejenere bağlanmamış orbital (p_x ve p_y) vardır. Molekülün açısallaşması dejenerasyonu bozar ve karbon atomu sp^2 -türü hibritleşme yapar. p_y (genellikle p_π olarak adlandırılır) orbitalleri çoğunlukla değişmeden kalır. Doğrusal geometri uç bir durumdur, karbenlerin çoğu açısaldır.

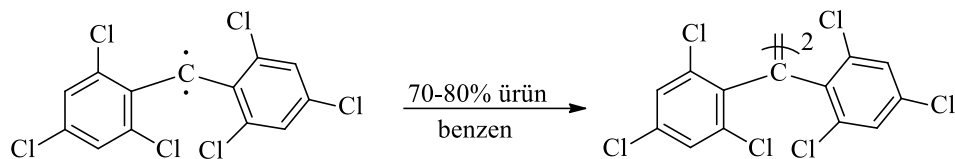
Karbenlerin aktivitesi ve kararlılığı temel hal çeşitliliklerinden etkilenmektedir. Triplet karbenler, radikallerden beklenildiği gibi tepkimeye girerken, singlet karbenler bağlanmamış elektron çifti sayesinde nükleofil olarak ya da boş orbitalleri ile elektron yoğunluğunu üstlenerek elektrofilye davranabilirler.

1.4. Triplet Karbenlerin Kararlılığı ve Aktivitesi

Triplet karbelerin düşük termodinamik kararlılıklarından dolayı ortam koşullarında kararlı halde sentezlenmeleri güçtür. Tomioka ve ekibi bu alanda büyük bir ilerleme sağlamışlar ve 130 K'de çözeltide katı halde kararlı triplet karbeni, **V**, sentezlemişlerdir [20]. Bu, karbenin kinetik kararlılığı sterik engelle sağlanmıştır ve eşleşmemiş elektronlar komşu aromatik sistemde delokalizasyona girmiştir.

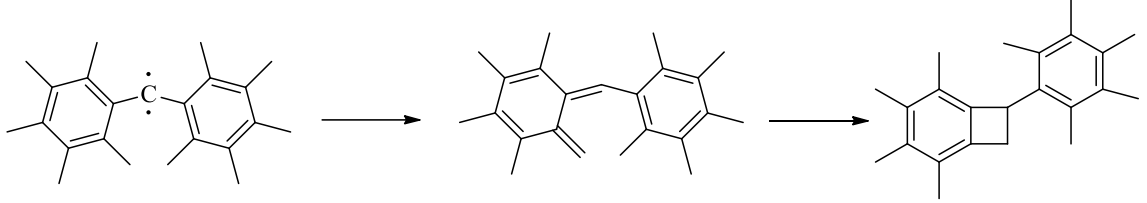


Tomioka'nın karbeni kuru ve degaz işlemi görmüş benzenin içerisinde çözüldüğünde sadece küçük bir miktar karben dimeri elde edilmiştir. Bununla birlikte, karben çekirdeği etrafındaki sterik etki poliklorlanmış difenil karben ile artırıldığında dimer oranının arttığı gözlenmiştir [21].



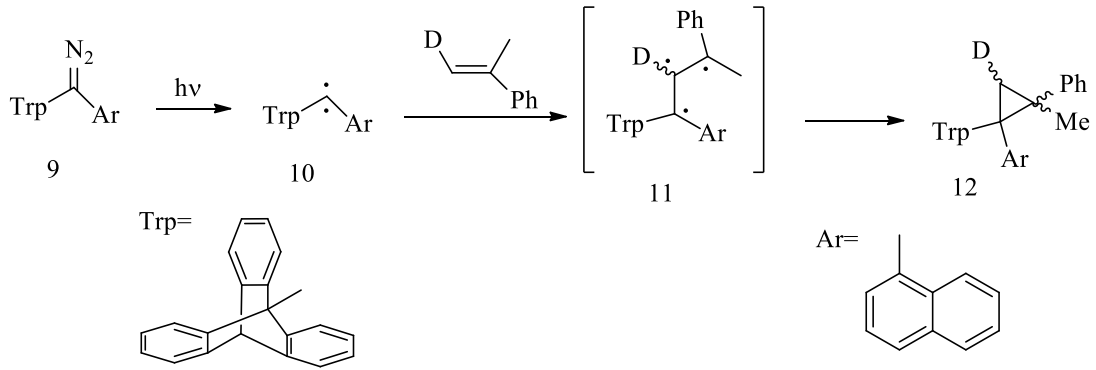
Şema 1.2 Triplet karbenin dimerizasyonu.

Karben çekirdeğindeki sterik etki dimerleşmeyi önlemeye yetecek kadarsa, diğer bozunma mekanizmaları devreye girer. Örneğin, *orto* alkil süstitüsyonunda, aromatik halkalardan biri moleküler içi H-ayrılması [22,23] ya da karbene C-H katılımına yol açar (şema 1.3) [22,24].



Şema. 1.3 Moleküler içi H-ayrılması ve karbene C-H katılımı.

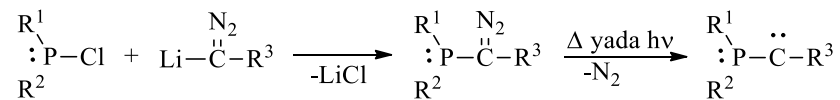
Triplet karbenler alkenlerle siklopropan türevleri vermek üzere etkileştirilebilir. Radikal mekanizmasından beklendiği gibi başlangıç olefini sterokimyasını kaybeder (Şema 1.4).



Şema 1.4 Triplet karbenin alkenle aktivitesi.

1.5. Singlet Karbenlerin Kararlılığı ve Aktivitesi

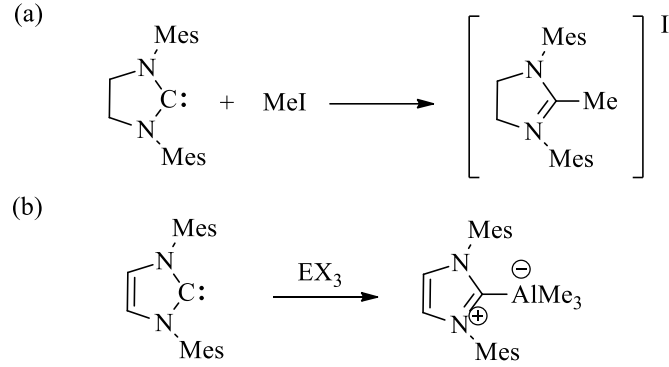
Bertrand grubunun 1988'de fosfinilsilil karbeni izole etmesiyle ilk kararlı karben örneği verilmiştir [26]. Fakat karben geçiş metal türevleri hazırlanamamıştır (Şema 1.6).



Şema 1.5 İlk kararlı singlet karbenin sentezi ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = i\text{Pr}_2\text{N}$; $\text{R}^3 = \text{SiMe}_3$).

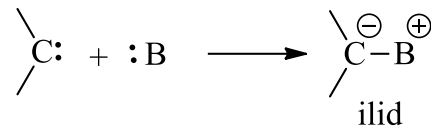
En yaygın çalışılan açısıl singlet-karbenler aminokarbenlerdir ve onların bir üyesi olan *N*-heterosiklik karbenler, katalitik sistemlerde ligant olarak yüksek kararlılık ve mükemmel performans ile en başarılı örnekleridir. Çoğu amino karbenler nemsiz ortamda izole edilebilmektedir. Bu karbenlerin kararlılığı termodinamik kararlılığa bağlıdır. Buda mezomerik ve indüktif etkilerle sağlanır.

Singlet karbenler nükleofilik karakterlidir ve elektrofiller (şema 1.6a) ya da Lewis asitlerine (Şema 1.6b) karşı aktif bileşiklerdir [27].



Şema 1.6 Singlet karbenin elektrofille (a) ya da Lewis asitlerine (b) karşı aktivitesi.

Diğer yandan, karben karbonunun boş p_π orbitalleri karbenlerin elektrofil gibi davranmalarına yardımcı olur. Geçici olarak, ilidleri vermek üzere elektrofilik karbenler Lewis bazları ile etkileşebilirler [28] (şema 1.7).

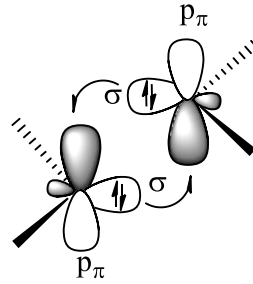


Şema 1.7 Elektrofilik karbenlerden ilidlerin oluşumu ($B=PR_3$, AsR_3 , $O=CR_2$, $N\equiv CR$).

Karben karbonu etrafındaki sterik etki az ise singlet karbenler kendi kendilerine ya da diğer karbenlerle $C=C$ çift bağı oluşturmak için tepkimeye girebilirler. σ Orbitalinde bulunan elektron çiftinin karbenin diğer boş p_π orbitaline geri dönüşümsüz bir yol ile geçmesiyle oluştuğuna inanılmaktadır [29] (Şema 1.7). Gerçekte dimerizasyon işlemi, geri dönüşümsüz bir yol ile oluşmamaktadır [30]. Bu proses için bir aktivasyon enerjisi gereklidir [31]. Bu enerji bariyeri elektronik faktörlerden ortaya çıkmaktadır. Temelde geri dönüşümsüz yol kararsız bir dimerin

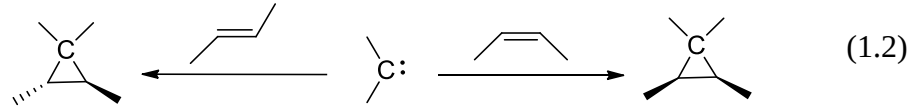
oluşumuna yol açar ve sterik faktörler, iki karbenin birbirini itmesinden kaynaklanır. İlginç olarak bu aktivasyon enerjisi bir Lewis asidi kullanılarak düşürülebilir [32].

Diğer taraftan, dimerin serbest karbene dönüşmemesi termodinamik kararlılığı elektronik ve sterik faktörlere bağlıdır. Aromatikliğin azalması ve karben karbonu etrafında sterik etkinin artması dimer oluşumunda istenmeyen faktörlerdir [31].

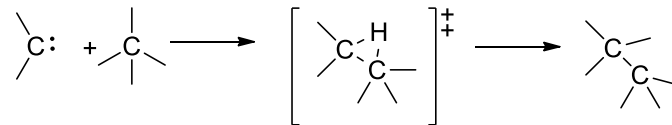


Şekil 1.4 Singlet karbenin dimerizasyonunun şematik gösterimi.

Triplet karbenler gibi, singlet karbenlerde alkenlerle karşılık gelen siklopropan türevlerini vermek üzere etkileşirler (1.2).

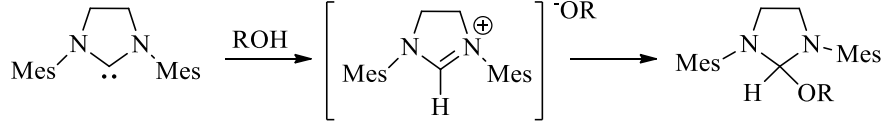


Benzer bir şekilde, singlet ve triplet karbenler polarize olmayan C-H bağına katılabilirler. Singlet karbene katılma üç-merkezli siklik geçiş halini içeren tek basamaklı bir prosestir [33] (Şema 1.8).



Şema 1.8 Singlet karbene C-H katılımı.

Singlet karbenlerin gözlenen en yaygın tepkimeleri polarize X-H bağına katılma tepkimeleridir. Örneğin alkoller, N-heterosiklik karbenlerle 1,1-katılma ürünü vermek üzere etkileşir. Polarize olmayan C-H bağına katılma tepkimesindeki aksine, bu mekanizma sonuçlarla açıklanabilmiştir. Karbenin alkol ile protonasyonunu, alkoksidin nükleofilik katılması izler [35] (Şema 1.5).



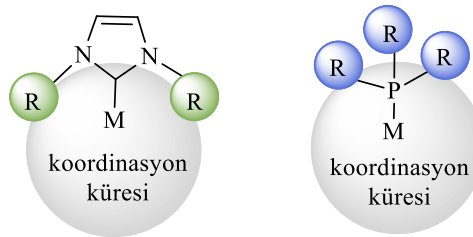
Şema 1.9 IMes'in alkolün O-H bağına katılması.

Singlet karbenler, özellikle amino karbenler, geçiş metalleri için mükemmel ligandlardır. Bütün geçiş metalleri ile karben kompleksleri sentezlenmiştir. Katalitik uygulamalardaki kullanımlarına göre Ru, Pd, Rh ve Ir en başarılı olanlardır.

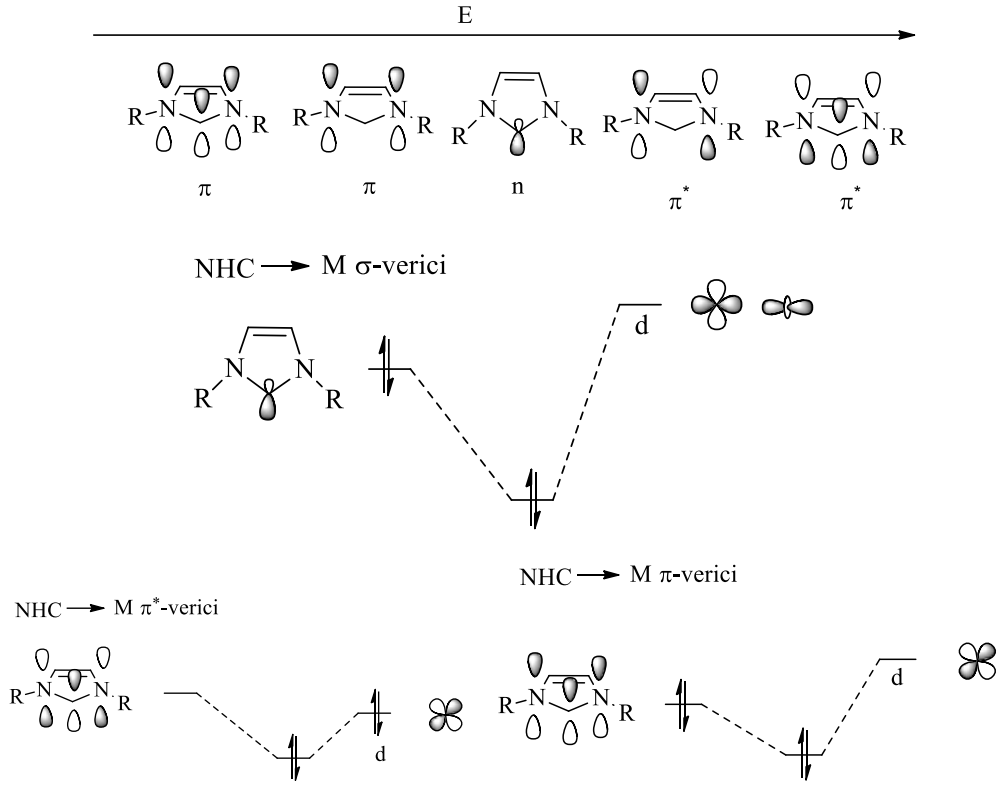
1.6. *N*-Heterosiklik Karbenler ve Fosfinlerin Sterik ve Elektronik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Karbenler ilk keşfedildiklerinde basit tersiyer fosfinlerin taklitleri gibi görülmüştür. Her ikisinin de ortaklanmamış iki elektronu olduğu düşünülse de bu iki ligandın elektronik ve sterik özellikleri oldukça farklıdır. Tolman fosfinleri basit bir sınıflandırmayla koni biçiminde olarak değerlendirmiştir [36]. Fosfinlerin sterik özellikleri bu koni açısı ile genelleştirilmiştir. Fosfinlerin sterik hacimleri geçiş metal merkezinden komplekse doğru uzanır. Buna karşılık NHC'lerde ki geometrik yapıyı böyle basit bir şekilde tanımlamak oldukça zordur [37]. Merkez metal halkası metal merkezini yönlendirirken, *N*-süstitüye bağlı gruplar daha çok koordinasyon küresinde bulunurlar. Çünkü NHC'lerin temel geometrilerinde, bağlanan R grupları metalin aktifliğini ve potansiyel katalizör özelliği üzerinde önemli bir rol oynar.

NHC ve PR₃ 'in sterik etkisi



NHC ve NHC-M bağlanmasında MO'ler



Şekil 1.5 NHC'ler ve fosfinler arasındaki sterik farklılıkların genel gösterimi.

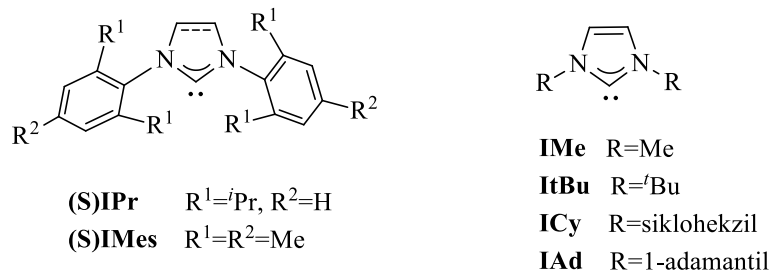
Elektronik açıdan, M-NHC bağı üç temel bileşen ile açıklanabilir [38]. NHC'ler, çoğu bazik fosfine göre güçlü σ -sunuculardır. Bu nedenle M-NHC bağı, karşılık gelen M-PR₃ bağından çok daha kuvvetlidir.

M-NHC bağının doğasından bahsederken genel M-L π -etkileşiminden de bahsedilmelidir [38]. M-NHC π -bağlanması, bağlanma modeli tümüyle incelendiğinde basit gibi görünür ancak göz ardı edilemez. Özellikle d⁸ metalleri (ör. Pd(II)) için π -etkileşiminin katkısı tahmini %15 civarındır. d¹⁰ metalleri (ör. Pd(0)) içinse %20 civarındır.

M-L π etkileşimi M-L π^* -geribağı ve L $\rightarrow$ M π -sunumu olmak üzere iki bölümden oluşur. Şekil 1.10'da gösterildiği gibi karbenin π^* orbitali ile metal merkezinin HOMO orbitali arasındaki etkileşimle M $\rightarrow$ L π^* geribağı oluşur. L $\rightarrow$ M π -sunumu sonucu karbenik karbonun NHC π -orbital merkezinin örtüşmesi gerçekleşir. Son geçiş metallerinde M $\rightarrow$ L π^* geribağında M-L π -etkileşimi >75% civarındadır.

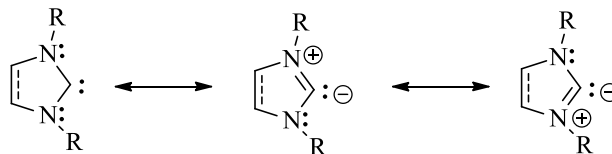
1.7. N-Heterosiklik Karbenler

Önceden de bahsedildiği gibi N-Heterosiklik karbenlerin fosfinlere benzediği düşünülmese de daha sonra aynı olmadıkları görülmüştür. Herrmann'ın çapraz eşleşme tepkimelerinde Pd-NHC'leri kullanması onlara olan ilginin artmasını sağlamıştır [39,40]. Geçtiğimiz on yılı aşkın süredir ise bu ilgi her geçen gün giderek artmaktadır [41]. Arduengo'nun 1991'de ilk serbest NHC'yi [42] izole etmesi organik kimyada yeni bir dönem açmıştır. Bunun ardından çok sayıda NHC sentezlenmiştir. Şekil 1.11'da en yaygın NHC'lere örnekler verilmiştir. Geçen son yirmi yılda, bu NHC modelleri, hem iskelet halka yapısı hem de bağlanan gruplar değiştirilerek modifiye edilmiştir. Başlangıçta sadece fosfinlerin taklitleri olduğu düşünülen NHC'ler geçen her yılda fosfin ligantlarına olan üstünlüklerinden dolayı belirgin hale gelmiştir.



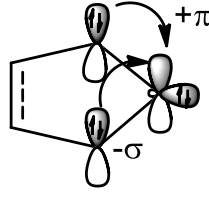
Şekil 1.6 Organometalik komplekslerde kullanılan basit ve yaygın NHC'ler.

N-Heterosiklik karbenler açılal singlet-karbenleri olarak sınıflandırılır. Azotun π -elektronları karbon atomunun boş p_π orbitallerinin etkileşimi sonucu dört-elektron-üç-merkezli π sistemi oluşur. Bu nedenle yapı, üç temel rezonans yapısı ile tanımlanır (Şekil 1.6).



Şekil 1.7 Beş-üyel heterosiklik karbenlerin rezonans yapısı.

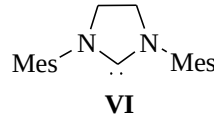
Mezomerik ve indüktif etki sonucu iki azot atomu elektron yoğunluklarını karbenin boş p_π orbitaline verirler (Şekil 1.7). Bu durum singlet karbenin kararlılığını artırır.



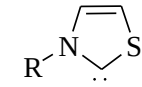
Şekil 1.8 N-heterosiklik karbenlerdeki elektronik etki.

İlk kararlı karben 1991 yılında Arduengo tarafından imidazol sentezi ile gerçekleştirilmiştir [16]. Çığır açan bu keşif alana olan ilgiyi arttırmış ve şimdilerde en yaygın çalışılan karben türü olan sayısız imidazol-iliden karbenlerinin sentezine yol açmıştır.

Dört yıl sonra 1995’de, Arduengo yeniden ilk kararlı 5-üyeli karbeni, **VI**, sentezlemiştir. Geri bağın doygunluğu N-C_{NHC}-N açısının [43] biraz genişlemesine yol açar, bazilikte önemli bir artış olur [44] ve dimerizasyon için yüksek eğilim gözlemlendi.

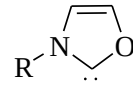


İmidazol-2-ilidenin azot atomlarından birinin oksijen ya da kükürt atomu ile yer değiştirmesi, karşılık gelen tiyazol-2-iliden ya da oksazol-2-iliden’in oluşumunu sağlar.



tiyazol-2-iliden

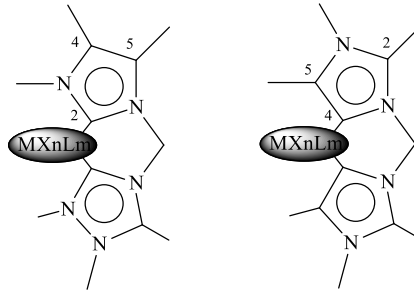
VII



oksazol-2-iliden

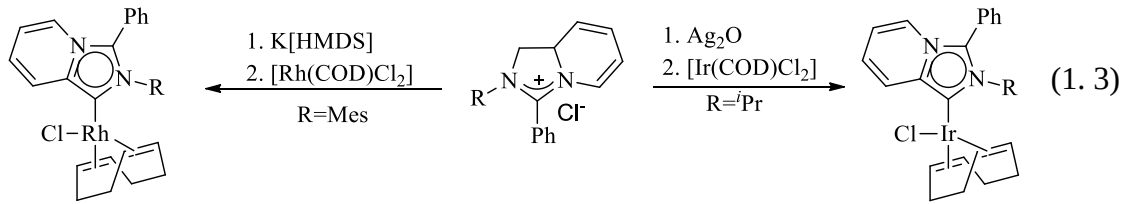
VIII

20 yılı aşkın süredir NHC’lerin metal atomuna aynı yerden bağlandığı düşünülmekteydi. Ancak bazı örnekler farklı bağlanma davranışı sergilediklerini de göstermiştir. C4/C5 bağlı farklı imidazolidinleri tanımlarken yanlış yol ‘wrong way’, normal olmayan ‘abnormal’, sıra dışı ‘unusual’, ya da klasik olmayan ‘nonclassical’ gibi ifadeler kullanılabilmektedir.

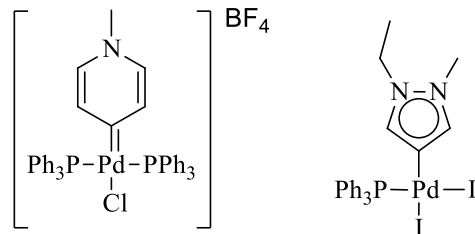


Şekil 1.9 Abnormal NHC’lerin gösterimi.

İmidazolyum tuzunun en asidik protonu C² üzerindedir. Bu nedenle C²-koordine metal imidazol-2-ilidenler normal karben olarak tanımlanırlar. Bunun aksine imidazolyum tuzundan türeyen *N*-heterosiklik karbenlerin metal ile C⁴ ya da C⁵ üzerinden bağlanması sonucu oluşan karbenler bildirilmiş ve abnormal karbenler olarak adlandırılmıştır. C² pozisyonu bloke edilerek seçici olarak abnormal karben kompleksleri elde edilebilmiştir (1.3) [45].



Karben karbon atomunda komşu azot atomu olmayan yeni tür *N*-heterosiklik karbenler Raubenheimer [46] ile Han ve Huynh [47] tarafından bildirilmiştir. Bu tür karbenlerin karbenik karbonları α -pozisyonunda herhangi bir heteroatom içermezler. NHC’lerin bu yeni türü uzak (remote) *N*-heterosiklik karbenler (rNHC’ler) olarak bilinmektedir (Şekil 1.10).

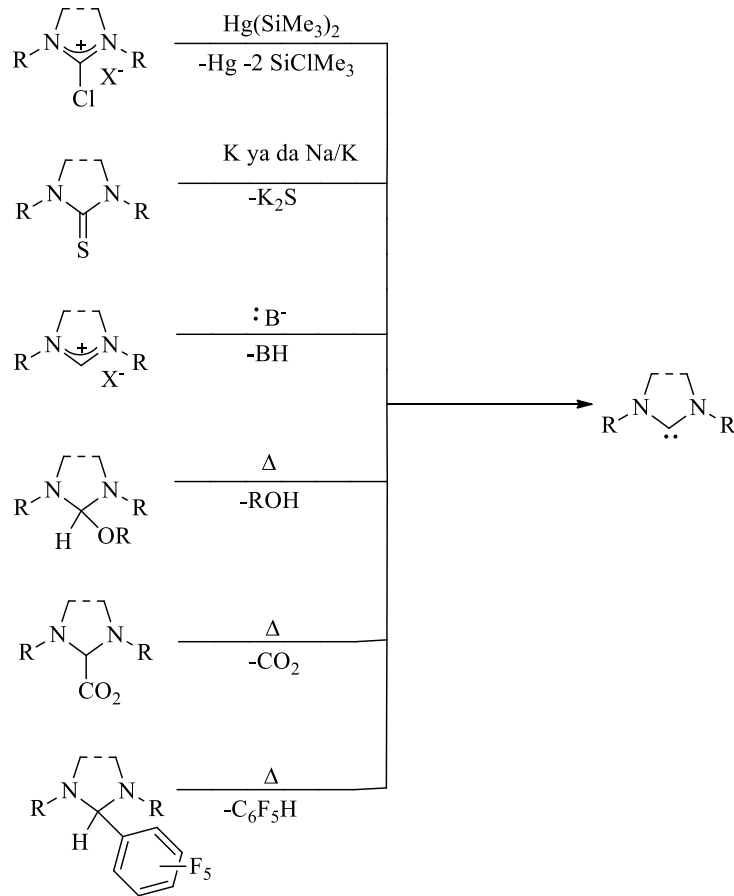


Şekil 1.10 rNHC’lere örnekler.

1.7.1. Serbest Karbenlerin Sentez Yöntemleri

Serbest karbenlerin sentezinde kullanılan en yaygın yöntem metal merkezine ligand süstitüsyonudur. Bu metotda kararlı türden bir serbest karben ya da en azından ligandın *in situ* oluşumunu sağlayacak, kompleksin sentezine izin verecek aktif bir araürüne ihtiyaç duyulur.

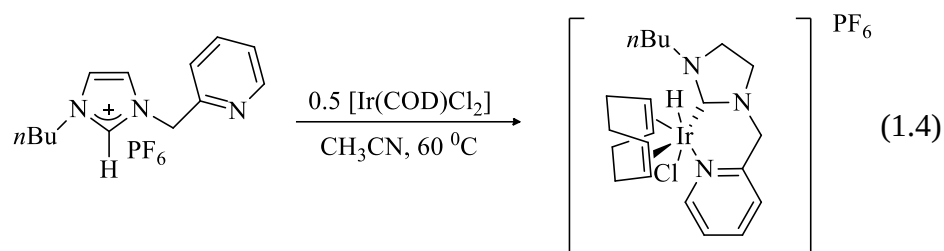
Genellikle serbest karbenler, NaOAc, NaH, KO^tBu, LDA ya da K[HMDs] gibi bir baz kullanılarak karşılık gelen tuzun deprotonasyonu ile *in situ* olarak oluşturulur ya da sentezlenir ve izole edilir. Baz kullanımıyla, [Pd(OAc)₂] [48] ya da [(COD)Ir(μ-OR)₂Ir(COD)] [49] gibi bazik ligant içeren metallerin tuz ile etkileşiminden kaçınılmış olur. Ek olarak, azolyum temelli türetilen serbest karbenler, 2-alkoksiimidazolidinler [50] ve 2-(pentaflorofenil)imidazolidinlerin [51] termal bozunması, alkol [52], karbondioksit [53], metilen klorür [54] ya da pentaflorbenzenin [55] ayrışması yoluyla elde edilebilir ya da tiyonların potasyum ya da sodyum/potasyum alaşımı ile redüktif desülfürizasyonu gibi yöntemlerle de hazırlanabilirler (Şema 1.10).



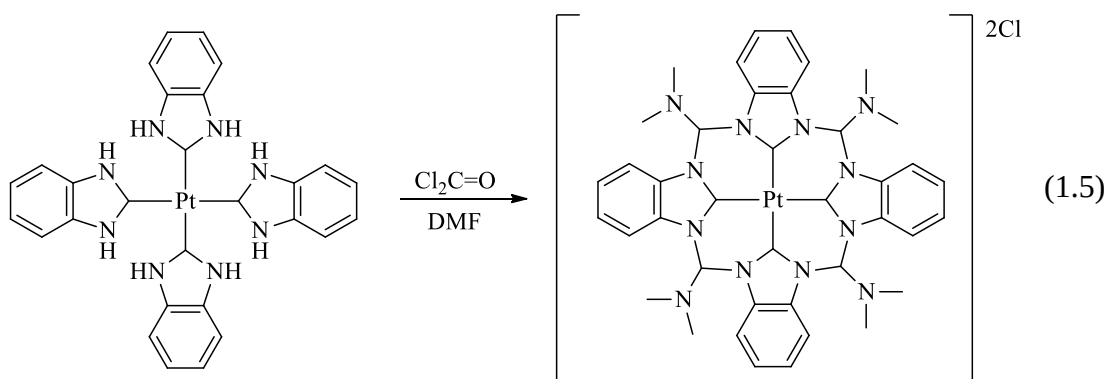
Şema 1.10 Serbest karbenlerin hazırlanma yöntemleri.

2001’de Cavell ve Yates, imidazolyum katyonunun elektronca zengin d¹⁰ metallerinin C²-X (X=halojen) bağına oksidatif katılımını teorik ve deneysel olarak ispatlamışlardır. Oysa ki C²-H bağına oksidatif katılım zordur ve C²-C alkil bağı için ürün deneysel olarak elde edilememiştir [56]. Bu sonuçlar oksidatif katılma yönteminin karben komplekslerinin sentezinde etkili yöntem olduğunu göstermiştir.

Peris grubu tarafından *N*-(2-piridilmetil)imidazolyum katyonunun, iridyum(I)’e oksidatif katılımı ile karşılık gelen kelat kompleks oluşumu bildirilmiştir (1.4) [57]. Ek olarak kelatlaşması karben komplekslerinin redüktif eliminasyona uğramasını engeller.



Karben sentezinin şablonu, 1925 yılında Chugaev tarafından oturtulmuş olsa da [58], Beck [59], Fehlhammel [60], Liu [61] ve özellikle Hahn [62] gruplarının katkıları sayesinde geliştirilmiştir. Bu yönetime önemli örneklerden biri Hahn grubu tarafından makrosiklik tetrakarbenlerin sentezi ile gerçekleştirilmiştir [1.5].



B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, İ. Özdemir, B. Alıcı, N. Gürbüz, Y. Gök, S. Demir ve H. Küçükbaş tarafından yürütülmüş lisansüstü çalışmalar kapsamında yukarıda belirtilen sentez yöntemleri kullanılarak pek çok imidazol, pirimidin, perimidin ve benzimidazol tuzları sentezlenmiştir [63-89].

1.7.2. NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi

Günümüzde NHC'lerin geçiş metal kompleksleri dört temel yöntem kullanılarak hazırlanmaktadır:

- (i) Geçiş metal kompleksinin serbest karben ile etkileştirilmesiyle (*in situ* olarak hazırlanır ya da oluşturulur);
- (ii) Azolyum tuzunun, bazik bir ligant ya da gruba sahip bir geçiş metal kompleksi ile tepkimesiyle;
- iii) Karben transfer ajanı kullanılarak
- iv) Azolyum tuzunun zayıf bir baz eşliğinde geçiş metal tuzu ile etkileştirilmesiyle

(i) Serbest karbenin geçiş metal kompleksi ile etkileştirilmesi

Azolyum tuzunun güçlü bir baz ile deprotonasyonu serbest karbeni etkileşime hazırlar ve böylece serbest karben uygun geçiş metal kompleksi ile etkileşerek geçiş metal karben kompleksini verir. Çoğu durumda, NHC izole edilemez, *in situ* hazırlanır ve metal kompleksine katılır.

Avantajları: Başlangıç malzemesi olarak geçiş metal kompleksini seçmek, diğer metodlara üstünlük sağlar.

Dezavantajları: Karbenlerin seçimi kuvvetli bazlara karşı fonksiyonel gruplarının toleransı ile sınırlıdır.

(ii) Azolyum tuzunun, bazik bir ligant ya da gruba sahip bir geçiş metal kompleksi ile tepkimesiyle

Azolyum tuzunun deprotonasyonu ile karben oluşturmak için bir baza ihtiyaç duyulur. Bu baz geçiş metal bileşiğinin anyonu ile de karşılanabilir. Böylece azolyum tuzu *in situ* olarak deprotonlanır ve oluşan karben metale koordine olarak NHC geçiş metal kompleksi oluşur. Bu yöntem brom, iyot koordinasyon anyonu taşıyan azolyum tuzlarıyla en iyi sonucu verir.

Bu metot asetatlar [39], asetilasetonatlar [90], alkoksitler ve $[Pd_2(dba)_3]$ [91] kullanılarak başarıyla uygulanmıştır. Aslında ilk örnekleri 1968'de Wanzlick ve Schönherr tarafından bildirilen NHC'lerin ilk geçiş metal kompleksi civa(II)asetat ve 1,3-difenilimidazolyum perklorat kullanılarak yapılan sentezlerdir.

Bu yöntem özellikle rodyum, iridyum ve rutenyumun $[(\eta^4\text{-cod})\text{MCl}]_2$ (M=Rh, Ir) $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_2$ gibi kolay bulunan bileşikleriyle iyi sonuçlar verir [92].

Avantajları: NHC geçiş metal komplekslerini yüksek verimlerle hazırlamak için ılımlı bir yöntemdir.

Dezavantajları: Koordinasyon anyonu içermeyen azolyum tuzları kullanıldığında, bu anyonun LiI veya benzer bir tuz ilavesiyle temin edilmesi gerekmektedir.

(iii) Karben transfer ajanı kullanarak

NHC geçiş metal komplekslerini hazırlamak için en çok kullanılan yöntem azolyum tuzunun gümüş karben kompleksi oluşturmak üzere gümüş oksit ile tepkimesidir [93]. Bu yöntemin genel ismi gümüş(I) oksit (Ag_2O) yöntemidir [94]. Gümüş karben kompleksleri sıklıkla sentezlenmesine rağmen, uygulamalarda kullanılmasının yerine genelde transfer ajanı olarak kullanılır. Gümüş atomunun bağı oldukça zayıftır ve seçilen başka bir metal ile kolayca yer değiştirir. Bu nedenle karben transfer ajanı olarak bilinirler.

Avantajları: Gümüş karben kompleksleri kuru olmayan çözücülerle açıkta hazırlanabilmektedir.

İşlem çoğu işlevsel grup varlığında kolayca yürür.

Gümüş karben kompleksleri en çok kullanılan karben transfer ajanlarıdır [95]. Diğer karben transfer ajanları potasyum kompleksleri [96], molibden karben kompleksleri [95] ya da krom karben kompleksleridir [97].

(iv) Azolyum tuzunun zayıf bir baz eşliğinde geçiş metal tuzu ile etkileştirilmesiyle

Bu durumda azolyum tuzunu deprotonlanmış hali ve karben arasında bir denge oluşturulur. Denge daha çok azolyum tuzu yönünde olmasına rağmen, NHC ligandının geçiş metal kompleksine güçlü koordinasyonu dengeyi karben yönüne kaydırır. Bu kapsamda kullanılan zayıf bazlara örnek olarak Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , NEt_3 , pridin ve NaOAc verilebilir.

(v) Diğer yöntemler

Kararlı serbest karben elde edilemediğinde NHC metal komplekslerini oluşturmak için iki standart yöntem vardır. Bu yöntemlerde NHC metal kompleksleri metalin koordinasyon küresinde oluşturulur. Bu yöntemlerde uygun geçiş metal

kompleksleri elektronca zengin tetraaminoetilenler ya da yapı taşı olarak izosiyanürlerin kullanıldığı azolyum tuzlarıyla etkileştirilir [98]. Ancak günümüzde bu yöntemler modern alternatif yöntemlerle yer değiştirmiş olmasına rağmen siklik tetrakarbonların sentezinde hala izosiyanür yolu tercih edilmektedir [99].

1.8. Genişlemiş Halkaya Sahip N-Heterosiklik Karbenler

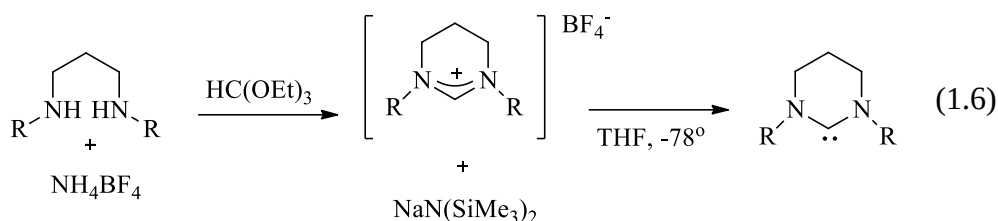
Azolyum tuzlarının sentezine duyulan büyük ilgi karben öncülü olarak rol almalarından kaynaklanır. Bu güne kadar sıklıkla kullanılmışlar ve iyonik sıvı olarak sayısız uygulamaları mevcuttur. Karben üzerine yapılan çalışmalar genelde beş-üyeliler üzerinde yoğunlaşmış olsa da çok az sayıda altı- ve yedi- üyeli hatta sekiz-üyeli karben örnekleri de bildirilmiştir. Bu tür altı-, yedi- sekiz- üyeye sahip NHC'ler *genişlemiş halkaya sahip N-heterosiklik karbenler* olarak tanımlanır ve beş-üyeli NHC'lerden çok farklı özellikler gösterirler.

N-C_{NHC}-N açısı ve C₂ karben karbonunun bazikliği halka üye sayısı ile orantılı olarak artmaktadır. Dolayısıyla 6-, 7- ve 8- üyeli NHC ligantlarında, N-C_{NHC}-N açısı ve C₂ karben karbonunun bazik karakteri daha fazladır. Bu özellik NHC'lere güçlü σ -donör özelliği kazandırmaktadır. Ligantların güçlü σ -donör özelliği, ligandın metal ile yapmış olduğu bağın kararlı olmasında dolayısı ile katalitik reaksiyonlarda metal kompleksinin veya katalizörün bozunmadan uzun süre kalmasında temel parametredir ve çok önemlidir.

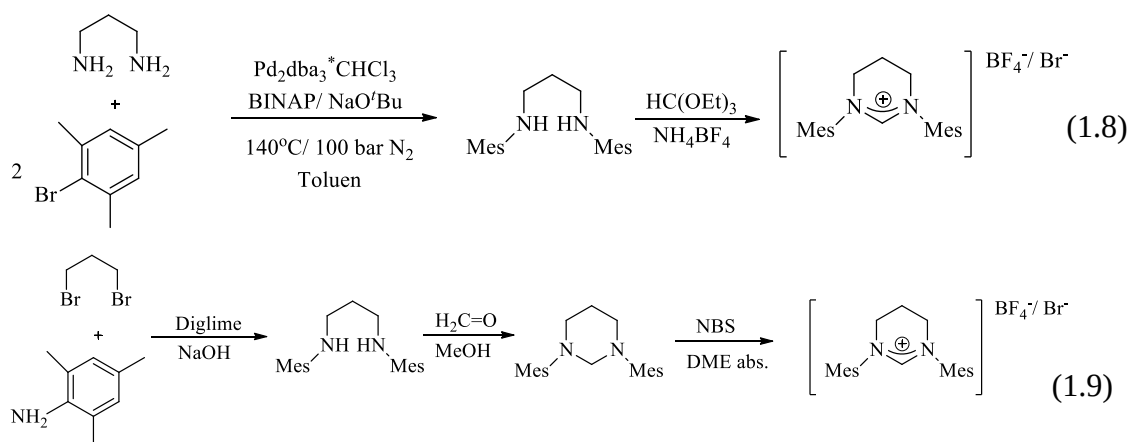
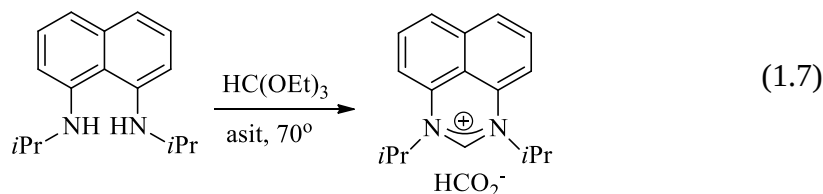
6-, 7-, 8- üyeli NHC'lerde büyük N-C_{NHC}-N açısı azot atomlarına bağlı R gruplarının metal merkezine yaklaşmasına sebep olmakta ve karben ligandının metal merkezi üzerindeki sterik etkisini arttırmaktadır. Bu sterik etki metal merkezine spesifik olarak bağlanmayı bloklama veya engellemeye yardımcı olur. Bu özellik katalitik reaksiyonlarda katalizörün seçiciliğini arttırdığı için oldukça önemlidir.

NHC ligantları sterik, kelat ve elektronik özellikleri farklı olan N-süstitüye R gruplarının kullanılmasıyla ve halkadaki atom üye sayısının değiştirilmesiyle kolaylıkla fonksiyonel hale getirilebilmektedir.

Son yıllarda araştırmacılar genişlemiş halkalı NHC'ler üzerine yoğunlaşmış ve genişlemiş halkaya sahip NHC'lerin sentezi için iki yöntem olduğu bulunmuştur. Bunlar diamin ve amidin yöntemleridir. Diamin yolu en sık kullanılan yöntemlerin ilkidir ve Alder ve ekibi tarafından 1999'da altı-üyeli *iPr*.BF₄'ün senteziyle bildirilmiştir [100] (1.6).

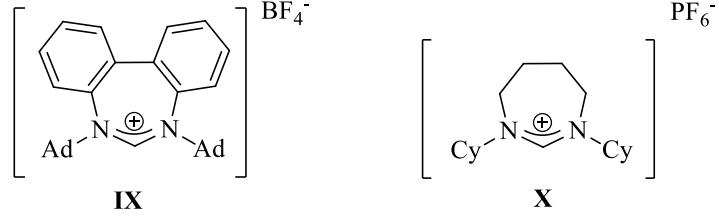


Genişlemiş halkaya sahip NHC'lerin farkedilmesi araştırmacılar arasında merak uyandırmış ve Richeson (1.7) [101], Herrmann (1.8) [102] ve Buchmeiser (1.9) [103] Alder grubunun ilk bildirdiği yöntemle 6-üyelı NHC'leri sentezlemişlerdir. Bu karbenler normal koşullarda entetraaminlere dimerize olmazlar. C² karbon atomları için rezonans sinyalleri doymuş *N*-heterosiklik karbenlerden beklenildiği gibi, ¹³C spektrumu için δ=236-214 ppm'de düşük alanda gelmiştir.



Bir seri altı-üyelı NHC'nin karşılaştırması yapıldığında NCN bağ açısının artmasıyla bazikliğin arttığı gözlenmiştir. Altı-üyelı NHC'lerin NCN bağ açıları onların beş-üyelı analoglarına göre daha geniştir. Hesaplanan verilere göre 120° dir. Bu artışla paralel olarak karbenlerinin bazikliğinin arttığı gözlenmiştir.

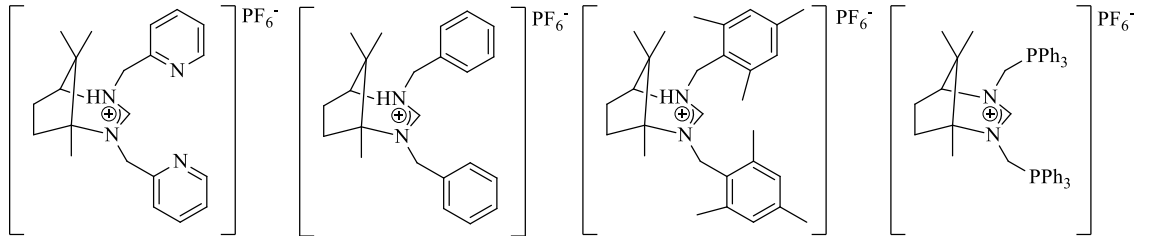
NCN bağ açısının ve bazikliğin artışının sebebinin anlaşılmasından sonra Stahl [104] ve Cavell [105] tarafından bir seri yedi-üyel NHC (**IX**, **X**) sentezlenmiştir.



Kullandıkları yöntem altı-üyelı NHC'lerin sentezinde kullanılan diamin yöntemidir. Bu yöntemle 7-adamantil [104] ve 7-sikloheksil [105] sentezlenmiştir.

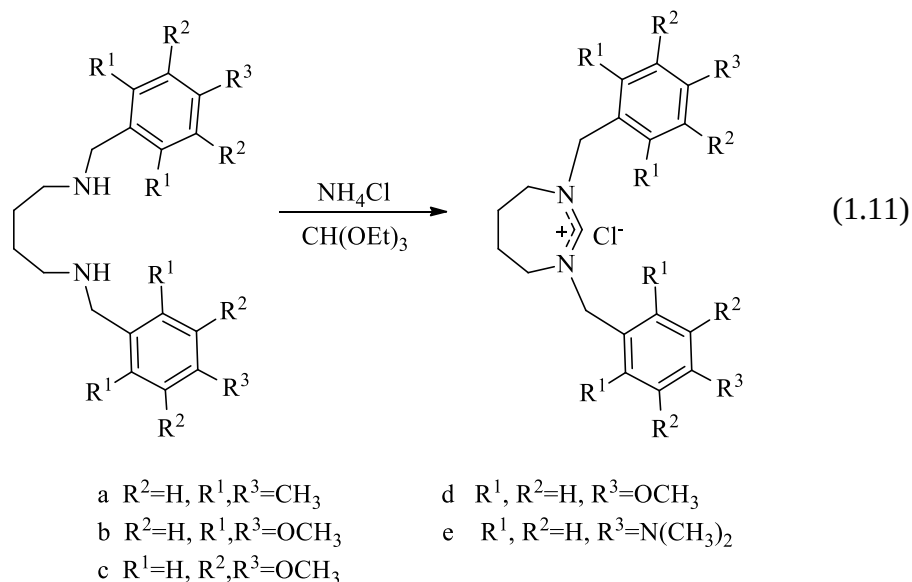
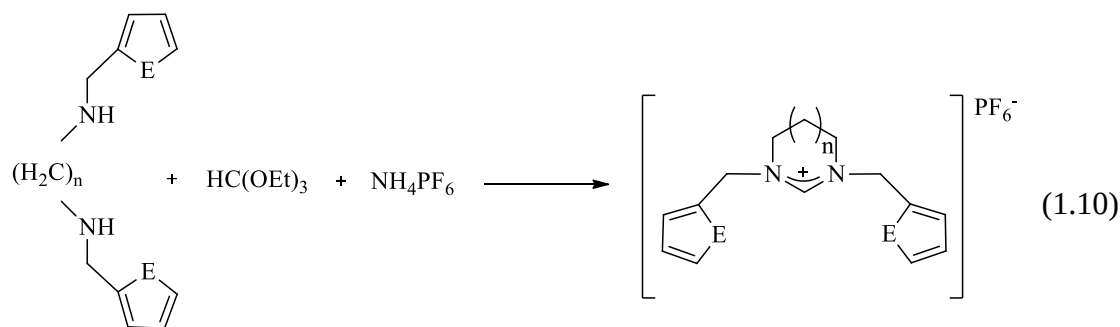
NCN bağ açısı ve baziklik artışı sentezlenen 7-üyelı tuzlarda da gözlenmiş ve ölçülen açı değeri 126° bulunmuştur. Artışın heterohalkaların bükülerek zorlandıklarından kaynaklandığı düşünümüştür. Cavell ve ekibi, sentezledikleri diester tartrat türevi ile NCN açısının daha da büyüdüğünü ve 139.5° 'ye arttığını farketmişlerdir.

Diamin yolu aynı zamanda Wilhelm [106] ve Newman [107] tarafından bir seri bisiklik NHC'nin sentezinde de kullanılmıştır (Şekil 1.16). Başlangıçta altı- ve yedi-üyelı halkalara odaklanmanın nasıl bir sonuç doğuracağı yeterince açık değildi. Bileşiklerin sentezlenmesi üzerine NHC'lerin bazikliklerinin beş-üyelı NHC'ler ile genişlemiş halkalı NHC'ler arasında bir değer aldığı gözlenmiştir

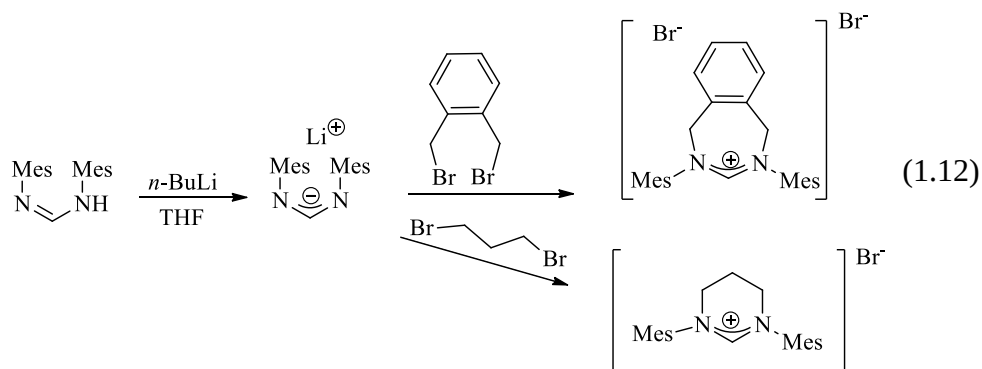


Şekil 1.11 Wilhelm ve Newman tarafından sentezlenen bisiklik NHC öncülleri.

Özdemir ve grubu simetrik *N*-fonksiyonelize genişlemiş NHC ligandlarını başarıyla sentezlemiştir. Grup sentezi diaminin, trietilortoformat ve amonyumhekzaflorofosfat ile tepkimesi yöntemiyle gerçekleştirmiştir [108]. Bu disüstitüye NHC tuzlarının hepsinin sentezi argon altında ve Schlenk tüpleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (1.10-1.11).

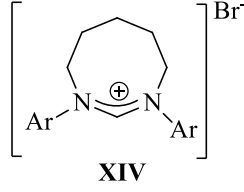


Herrmann, Buchmeiser, Alder ve Richeson'un başarıyla bildirdiği yöntemlere rağmen, araştırmacılar basınç, katalizör ya da yüksek sıcaklıklar gerektirmeyen daha ılımlı koşullarda sentez yapmak istemilerdir. Bu durum araştırmacıları, genişlemiş halkalar için ikinci sırada sıklıkla kullanılan amidin yöntemini kullanırmaya yönlendirmiştir. Amidin yolu, Cotton [109] tarafından bildirilen formamidinin oluşturulduğu “click” tipi halka kapama yöntemidir. Bu yol Bertrand [110] (1.12), Cavell [111] (1.13), Lavigne [112] (1.14), Bielawski [113] (1.15) tarafından genişlemiş halkalar için kullanılmıştır.



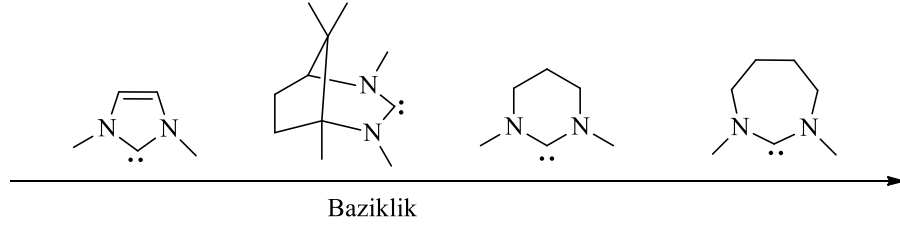
R=Me, *t*Bütil

XIII



Daha öncede belirtildiği gibi bağ açısı ve karbenin bazikliği *N*-heterosiklik karben halkası büyüdükçe artar. Halka genişledikçe NHC'yi deprotona etmek için kullanılan bazın kuvvetli bir baz olması gerekir. 5-üyel NHC'ler için potasyum karbonat gibi bir baz kullanılırken, 6- üyel NHC'ler potasyum tersiyer bütoksit [116] gibi bir baz gerektirir. 7- ve 8-üyel NHC'ler ise KHMDS [115] ya da lityum diizopropil amit (LDA) gibi bir baz gerektirir.

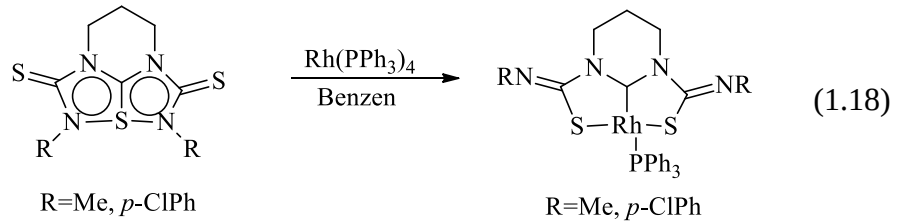
Şekil 1.12'de NHC halka ölçüsü ve baziklik arasındaki ilişki gösterilmiştir. Bisiklik NHC'ler ise 5- ve 6-üyel türevlerin arasında bir değer alır.



Şekil 1.12 NHC türlerinin baziklik sıralaması.

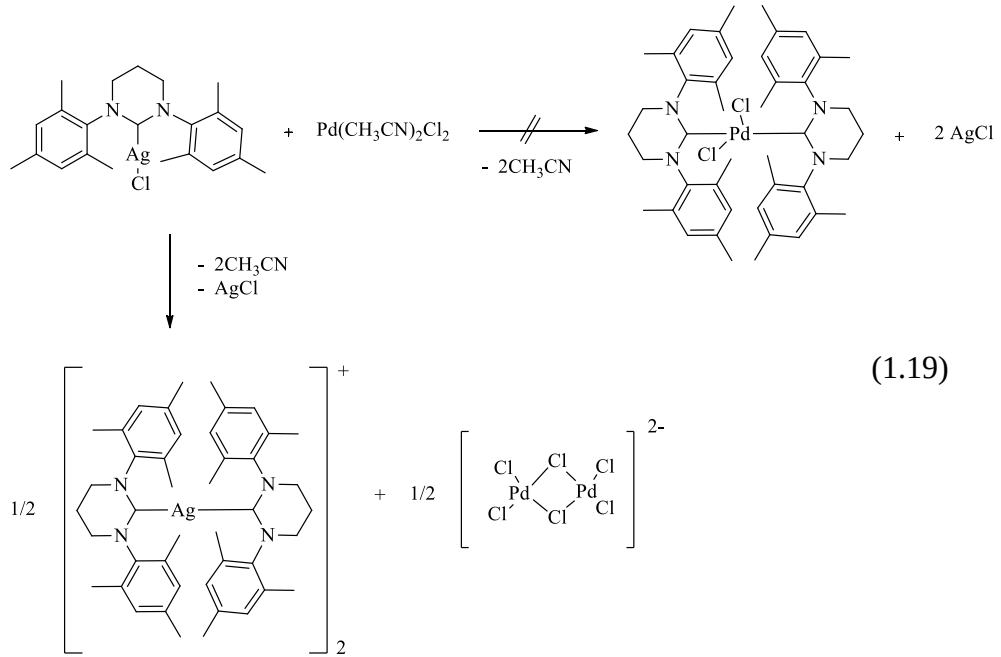
1.8.1. Genişlemiş Halkaya Sahip NHC'in Kompleksleşmesi

Genişlemiş halkaya sahip NHC'lerin ilk koordinasyon örneği Alder'in [100] ilk altı-üyel NHC'yi izole etmesinden üç yıl önce 1996'da Iwasaki ve ekibi [117] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu hipervalent kükürt atomu içeren tetraazatiyofentalen bileşiğinin metal öncülü ile etkileştirilmesiyle rodyum kompleksi elde edilmiştir (1.18).

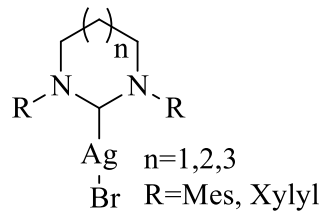


1.8.1.1. Genişlemiş Halkaya Sahip NHC'lerin Ag, Cu ve Au Kompleksleri

NHC'lerin gümüş kompleksleri oldukça iyi bilinmesine rağmen [115] altın ve bakır kompleksleri gümüş komplekslerine kıyasla daha az çalışılmıştır. Gümüş komplekslerini sentezlemek kararlılıklarından ve herhangi bir tepkimesi gerektirmemesinden dolayı daha kolaydır. İlk genişlemiş halka gümüş kompleksleri Buchmeiser [103] ve Herrmann [102] (1.19) tarafından çalışılmıştır.

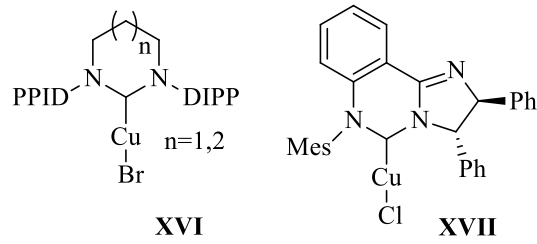


Daha sonra Cavell tarafından bir seri genişlemiş halka gümüş kompleksleri, **XV**, sentezlenmiştir [115]. Gümüş kompleksleri genellikle diğer metal merkezlerine transmetalasyon için başlangıç kompleksleridir.

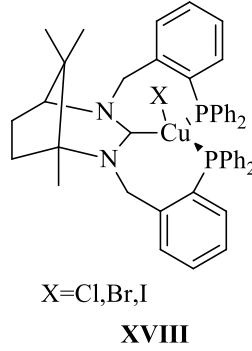


XV

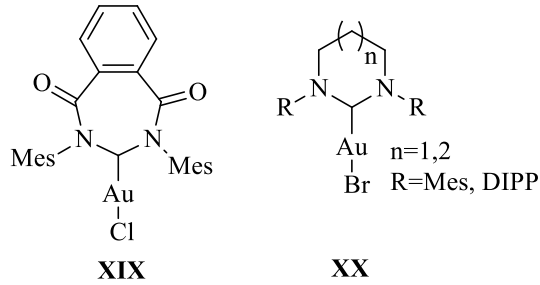
Bu durum Nechaev ve ekibinin [118,119] bakır(I) ve bakır(II) komplekslerini, **XVI**, sentezlemesine neden olurken McQuade ve ekibinde [120] genişlemiş halka bakır(I) komplekslerini, **XVII**, sentezlemiştir.



Son zamanlarda Newmann ilk bisiklik genişlemiş halka bakır komplekslerini, **XV**, bildirmiştir.

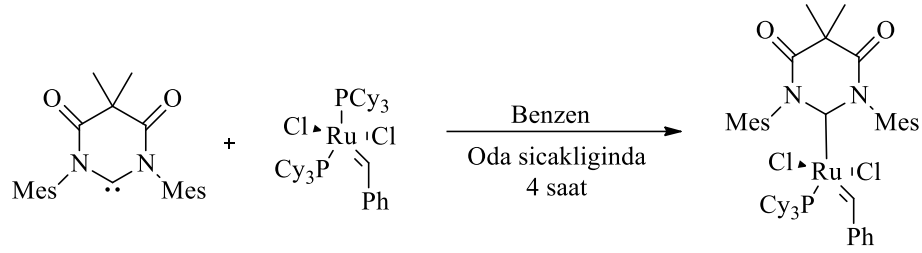


Bielawski ve grubu yedi-üyeli NHC [121], **XIX**, ve Dunssford ise diizopropilfenil (DIPP) ve mezitil (Mes) [122] içeren sterik engelli *N*-süstitüentli altın(I) komplekslerini, **XX**, sentezlemiştir. Bu sterik engelli altın(I) komplekslerinin çoğu hacimli ligandlar içerir.



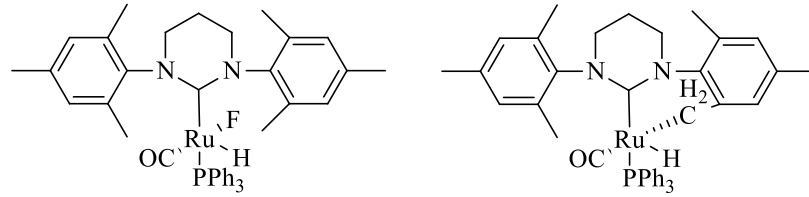
1.8.1.2. Genişlemiş Halkalı NHC'lerin Ru, Rh ve Ir Kompleksleri

Bielewaski ve ekibi altı-üyeli NHC komplekslerini, karben öncülü $[\text{PhCH}=\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2]$ ile etkileştirerek rutenyum kompleksini sentezlemiştir (Şema 1.17). Bu kompleks oldukça yüksek aktivite gösteren Hoveyda-Grubbs tipi katalizör temellidir.



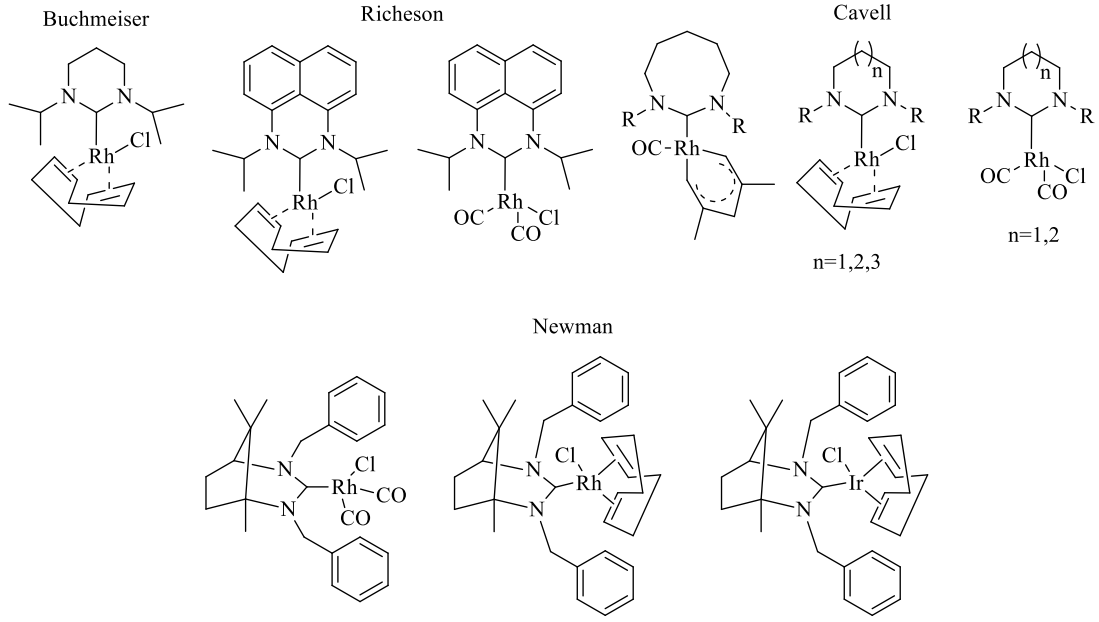
Şema 1.11 Bielewaski rutenyum komplekslerinin sentezi.

Whittlesey [123] tarafından, genişlemiş halkalı NHC içeren çeşitli rutenyum kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 1.13). Bu kompleksler, serbest karben ve karşılık gelen rutenyum öncülünün, CO grubu içeren bir yapıya dönüştürülerek sentezlenmiştir. Beş-üyelili analoglarına göre [124] bu CO içeren yapı düşük C=O gerilme frekansına sahiptir



Şekil 1.13 Whittlesey'in rutenyum kompleksleri.

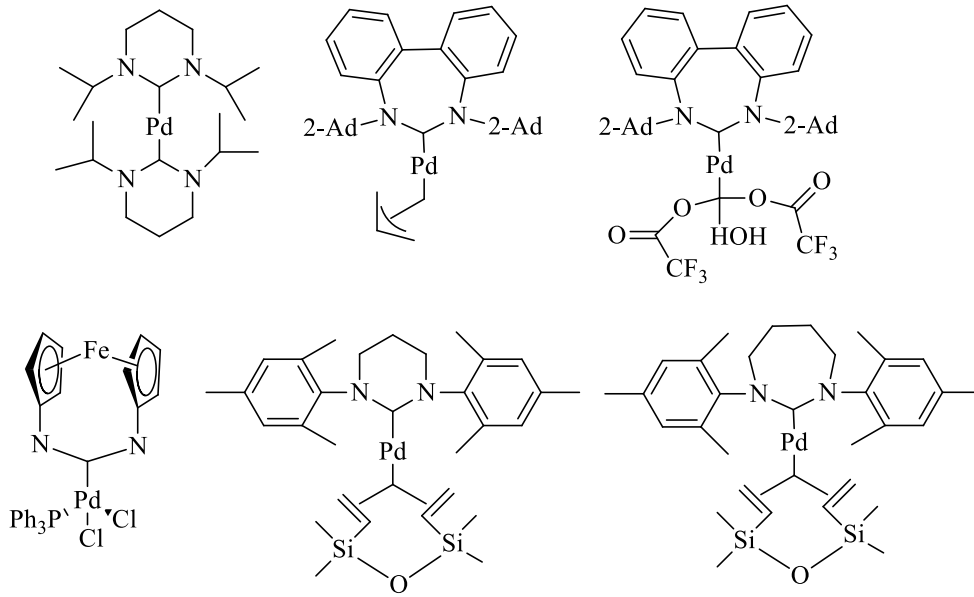
Düşük karbonil frekansının gözlenmesi sadece rutenyum komplekslerinde olmamıştır. Newman [107], Richeson [101], Cavell [115] tarafından sentezlenen çeşitli rodyum komplekslerinde de aynı durum gözlenmiştir (Şekil 1.19). Sadece bunlar değil, şekil 16'da gösterilen Buchmeiser [103], Richeson [101], Cavell [115] ve Newman [107] tarafından sentezlenen, genel formülü $[M(NHC)(COD)Cl]$ olan ve $M=Rh$ ya da Ir içeren komplekslerde de aynı durumla karşılaşıldı. Bu kompleksler benzer yöntemlerle sentezlenmiştir. Serbest karbenin *in situ* oluşturulmasının ardından karşılık gelen metale koordine edilmiştir. Aynı durum Cavell'in amidinyum yoluyla sentezlediği yeni sekiz-üyelili rodyum ve iridyum kompleksleri içinde geçerlidir [115]. Bu sekiz-üyelili karbonil grubu içeren rodyum komplekslerinde de karbonil frekansının düşüklüğü gözlemlendi ve bu sekiz-üyelili türevler bu güne kadar sentezlenen bileşikler arasında en düşük karbonil frekansına sahip olanlardır ve onların σ -donör kabiliyetleri fazladır.



Şekil 1.14 Çeşitli Rh ve Ir kompleksleri.

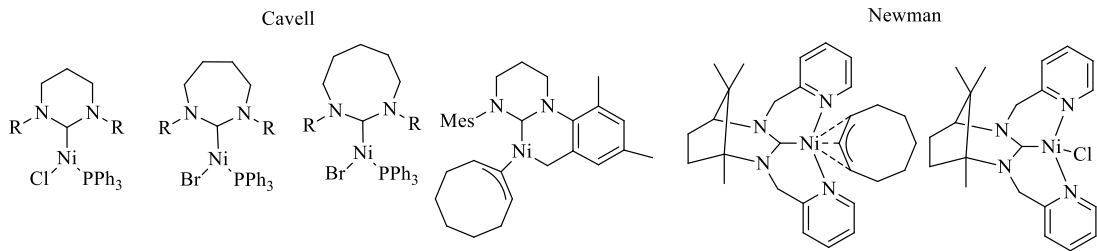
1.8.1.3. Genişlemiş Halkaya Sahip NHC'lerin Pd ve Ni Kompleksleri

Buchmeiser'in [103] öncü çalışmalarında metal öncülü olarak $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ kullanarak altı-, yedi- halkalı NHC'lerin sentezini bildirmesinden sonra, Stahl ve ekibi, [104] serbest karbeni kullanarak yedi üyeli NHC kompleksleri sentezlemiştir. Bu yöntemin Herrmann grubu'nun bildirdiği son yöntemden daha aktif olduğu görülmüştür. Aynı zamanda bu yöntemin her zaman palladyum kompleksi ile sonuçlanmadığı farkedilmiştir [102]. Transmetalasyon yönteminde gözlenen koordine etmedeki bu belirsizlik NHC'nin σ -donör yeteneğiyle ilgilidir. NHC-Ag bağı çok kuvvetli olduğundan karşılık gelen Pd kompleksine dönüşüm sağlanamaz. Siemeling [125] ve Cavell [126] yeni genişlemiş halkalı palladyum komplekslerini sentezlemiştir (Şekil 1.15).



Şekil 1.15 Sentezlenen Pd komplekslerinden bazıları.

Nikel metali içeren bir seri genişlemiş halka kompleksleri sentezlenmiştir. Bu nikel komplekslerinin Whittlesey ve ekibi tarafından *N*-süstitüentlerinin C-H aktivasyonunda aktif olduğu bildirilmiştir [127]. Cavell ve Whittlesey sekiz-üyeye kadar çıkan genişlemiş halkalarda Ni(I) türevlerini hazırlamada başarılı olmuştur [126]. Newman aynı zamanda bisiklik yapıya sahip genişlemiş halka NHC'lerin nikel ile nasıl koordine olabileceğın göstermiştir (Şekil 1.16).



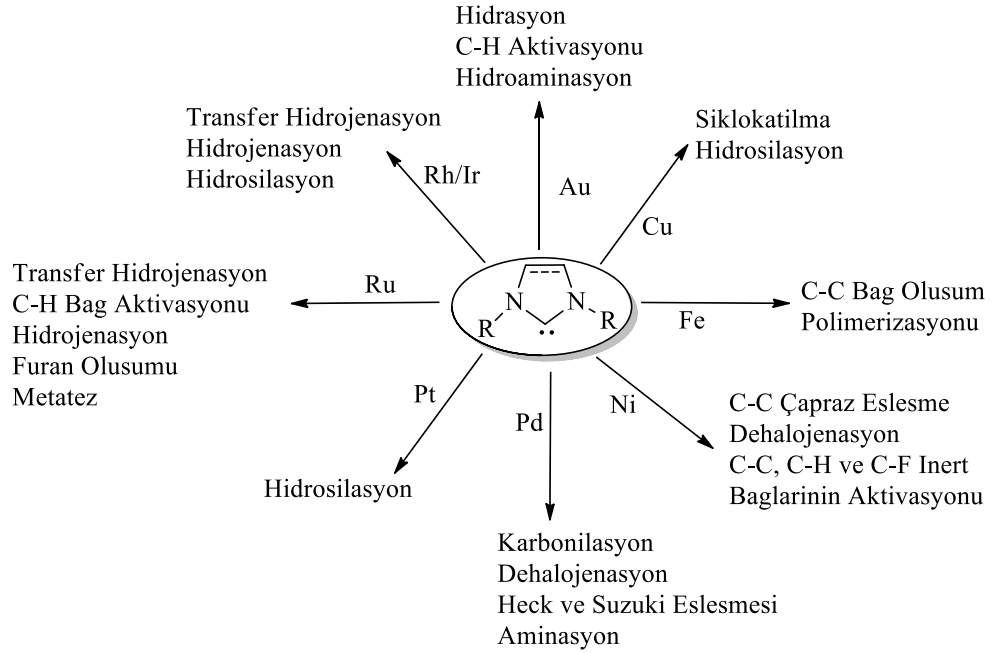
Şekil 1.16 Genişlemiş halkalı NHC Ni kompleksleri.

1.9. *N*-Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları

N-Heterosiklik karbenler, organometalik ve inorganik koordinasyon kimyasında evrensel ligandlar haline gelmişlerdir. Sadece herhangi bir geçiş meteline, düşük ya da yüksek bir oksidasyon basamağıyla değil aynı zamanda berilyum, kükürt ve iyot gibi temel grup elementleriyle de bağ oluşturabilirler. Azot merkezinin σ -elektron sağlayıcı ve π -elektron verici karakterinden dolayı karben

merkezi kararlıdır ve bu nedenle *N*-heterosiklik karbenler elektronca zengin nükleofilik türlerdir. Güçlü σ -elektron sağlayıcı özelliklerinden dolayı, NHC ligandları metal merkezine fosfinler gibi klasik ligandlardan daha güçlü bağlanırlar. Bu yüzden ortaya çıkan geçiş metal kompleksleri genellikle bozulmaya karşı dayanıklıdır ve ligandın aşırısı gerekmeden öncü katalizör olarak kullanılabilirler. *N*-heterosiklik karbenler, seçici koordinasyon kimyaları sayesinde C-C bağ oluşum tepkimeleri, siklopropanasyon, olefin metatezi, hidrosilasyon, polimerizasyon, furan sentezi, arilasyon ve hidroformilasyon gibi birçok katalitik reaksiyonda geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

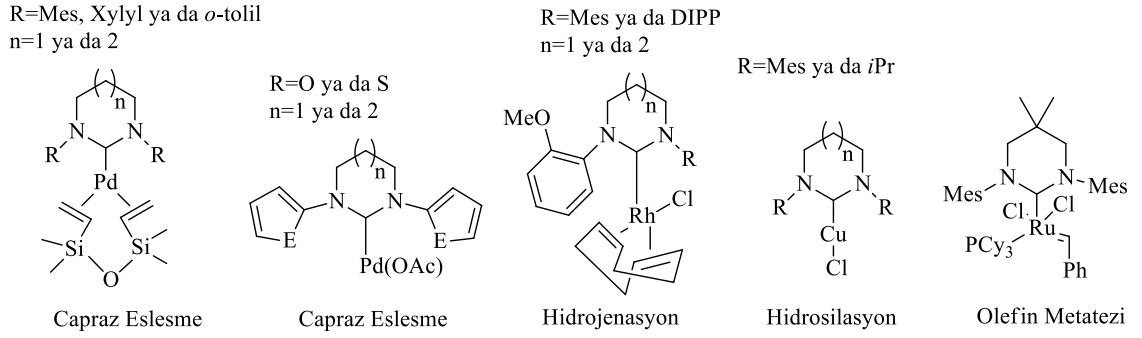
Katalitik uygulamalar temelde sentezlenen metale bağlıdır. Şekil 1.22’de beş-üyel NHC’lerin ligand olarak kullanıldığı yaygın dönüşümler gösterilmiştir.



Şekil 1.17 5-üyel NHC’lerin katalizör olarak kullanıldığı dönüşümler.

Homojen katalizde sadece 5-üyel halkaya sahip NHC’ler etkili değildir. Genişlemiş halkaya sahip NHC’ler de çeşitli dönüşümlerde kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 1.17). Örneğin genişlemiş halkalı sistemler hidrojenasyonda kullanılmış ve %99’un üzerinde dönüşümler gözlenmiştir [44]. Buna ek olarak, çapraz eşleşmelerde Pd kullanılan tepkimelerde dönüşümler % 100’lere kadar çıkmaktadır [103]. Yine rutenyum katalizli olefin metatezinde dönüşümler % 96, hidrosilasyonda Cu kompleksleri kullanıldığında dönüşümler %

100, aerobik oksidatif siklizasyonda dönüşümler % 90'ların üzerinde [128], alkenlerin hidroformilasyonunda % 100 [129], rodyum NHC katalizli polimerizasyon tepkimelerinde % 90'ların üzeri [130] ve son yıllarda bildirilen genişlemiş halkalı *N*-heterosiklik karben katalizli alkinlerin hidrojenasyonunda %100 ile yüksek dönüşümler gözlenmiştir [122].



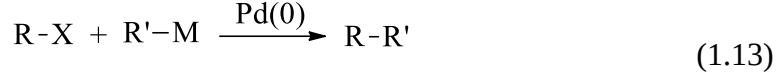
Şekil 1.18 Uygulamalarda kullanılan Genişlemiş halkaya sahip katalizörlere örnekler.

Genişlemiş halkalı NHC'ler çok yüksek dönüşümler gözlenmediğinde de, aslında % 0.001 mol kadar düşük katalizör yüklemelerinde bile iyi sonuçlar elde edilmiştir. % 0.01 mol katalizör yüklemesiyle bile %95'den daha iyi dönüşümler elde edilmiştir [131]. Yedi-üyel NHC sistemleri, diğer beş- ve altı- üyel analoglarına göre hidrosilasyon gibi tepkimelerde daha iyi sonuçlar vermiştir. Altı-üyel sistemler yerine yedi-üyel analogları kullanıldığında TOF değerleri mükemmeldir ve verimler % 61'lerden % 100'lere yükselmiştir [126]. Sekiz-üyel halkaların katalitik performansları ise altı- ve yedi- üyel analoglarına göre daha düşüktür [115].

1.9.1. C-C Bağ Oluşum Tepkimeleri

Çapraz eşleşme; çoğu ilaçların, doğal ürünlerin, optik cihazların ve endüstriyel açıdan gerekli başlangıç malzemelerinin sentezinde önemli rol oynar. Bu teknolojilerin ilerleyebilmesi ise spesifik metodların kullanımının geliştirilmesine bağlıdır. Dünyada doğal kaynaklar dikkat çekmeye başladığından beri çoğu kimyacının hedefi temiz ve etkili kimyayı iyileştirmek olmuştur. Doğal ve farmasötik ürünlerin sentezinde aril-aril eşleşme ürünleri oldukça önemlidir. Palladyum katalizörleri aril-aril eşleşme ürünlerinin sentezlendiği, C-C bağ oluşum tepkimeleri

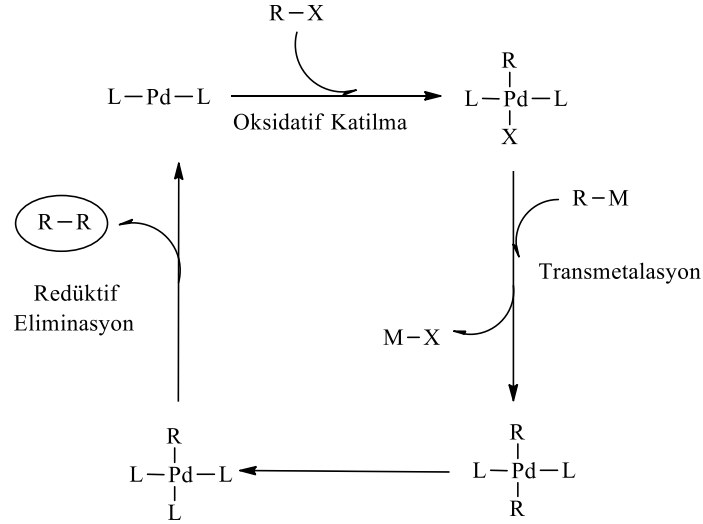
için endüstriyel ve akademik kimya laboratuvarlarında yaygın kullanım alanı kazanmıştır.



R= genellikle sp^2 hibritleşmeye uğramış karbon

X= genellikle I, Br, Cl ya da OTf

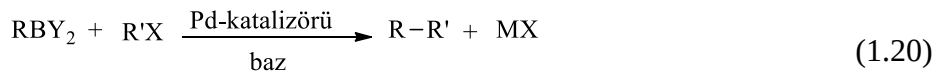
Bu eşleşme tepkimesinin mekanizması incelendiğinde; aktif katalizör olan tek ligantlı M-NHC türü ile katalitik çevrim başlar. Bir sonraki adımda ise güçlü elektron sağlayıcı NHC'nin yardımı ile R-X grubunun oksidatif katılımı gerçekleşir. Transmetalasyondan sonra redüktif eliminasyon ile ürün ayrılır ki yine burada NHC'nin sterik etkisi önemlidir. Daha sonra aktif katalizör tekrar katalitik çevrime devam eder (Şema 1.14).



Şema 1.12 C-C Bağ oluşumuna ait genel katalitik çevrim.

1.9.1.1. Suzuki-Miyaura Eşleşmesi

1979'da Suzuki ve ekibi yayınladıkları iki makalade organoboran bileşiklerinin baz varlığında vinil ve aril halojenürlerle palladyum-katalizli çapraz eşleşme tepkimesinde eşleşme partneri olarak kullanılabileceğini bildirmiştir (1.20) [132]. Tepkime daha sonra alkil gruplarının eşleşmesini kapsayarak genişlemiştir.

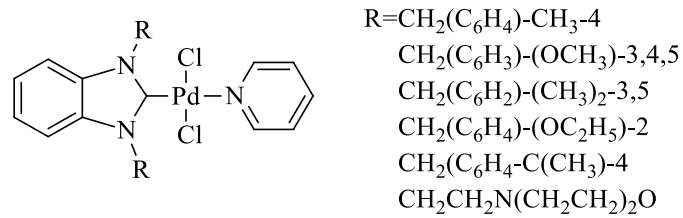


R, R'= aril, vinil alkil

X= halojenür, triflat

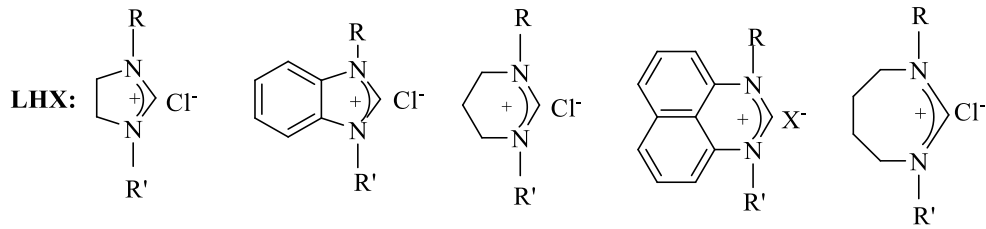
Suzuki eşleşme tepkimeleri, farklı fonksiyonel grupları rahatlıkla tolere eder. Ticari olarak rahat bulunması, havada kararlı olması, nemi tolere edebilme özelliklerinden dolayı boronik asit türevleri en fazla kullanılan bileşiktir. Oluşan ürünler toksit değildir ve tepkimesi su ve alkol de dahil çok sayıda çözügen ile gerçekleştirilebilmektedir.

Yapılan son çalışmalardan biri Özdemir grubu [133] tarafından gerçekleştirilmiştir. Sentezledikleri NHC-PdCl₂-pidin komplekslerinin Suzuki eşleşme tepkimesindeki aktivitesini su/DMF ortamında incelemişlerdir. Tepkime K₂CO₃ bazı kullanılarak 80°C’de gerçekleştirilmiştir. Sentezlen komplekslerin aktif olduğu gözlenmiştir.



Şekil 1.19 Suzuki-Miyaura çapraz eşleşmesinde Özdemir grubu tarafından kullanılan Pd-NHC (PEPSSI) kompleksleri.

Çetinkaya ve grubu imidazol [134], benzimidazol [135], pirimidin [136], perimidin [137] ve diazepin [138] grubu içeren azolyum tuzlarının Pd(OAc)₂ varlığında tepkime ortamında Pd komplekslerini oluşturarak katalitik aktivitelerini incelemişler ve yüksek verimlerde ürünler sentezlemişlerdir.

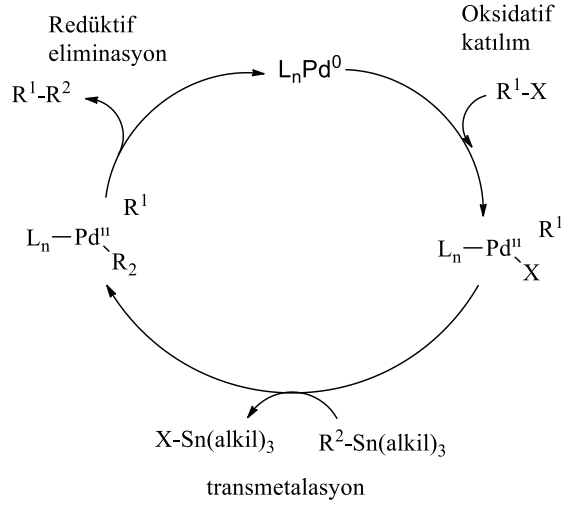


Şekil 1.20. Çetinkaya-Özdemir grubu tarafından Suzuki eşleşmesinde karben öncülü olarak kullanılan azolyum tuzları.

1.9.1.2. Stille Tepkimesi

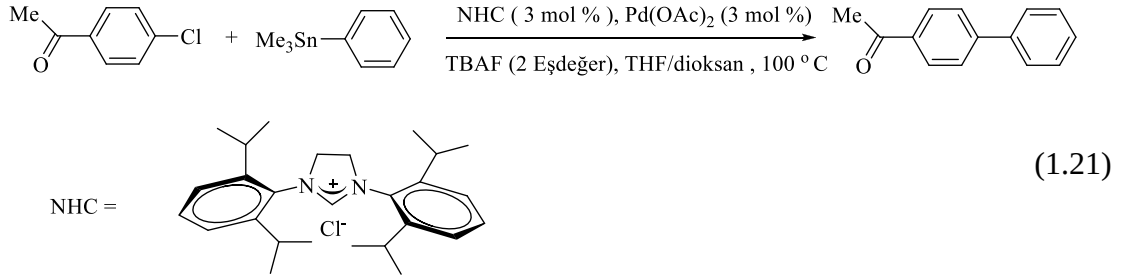
Stille tepkimesi Suzuki eşleşmesini alternatif yöntemidir. Suzuki tepkimesindeki organoboran türevlerinin yerini organokalay bileşikler almıştır. Organo kalay bileşiklerinin çapraz eşleşme tepkimesidir. İlk olarak 1977’de John Kenneth Stille ve David Milstein tarafından bulunmuştur. Bu tepkime endüstriyel ve

farmasötik açıdan önemlidir. Tepkime, havanın oksijeninin palladyum katalizörünün oksidasyonuna neden olacağından, genellikle inert atmosferde ve kurutulmuş çözümlerle yapılır.



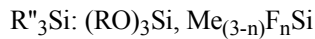
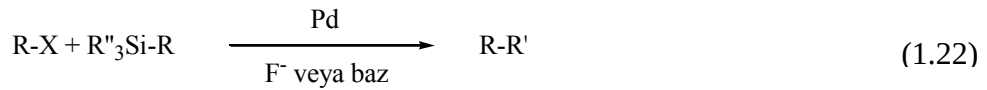
Şema 1.13 Stille tepkimesi için önerilen mekanizma.

Aril bromürler ve aril kalaylar arasındaki ilk Stille çalışmalarını yapan Herrmann grubu'dur. Feniltri-n-bütilkalay'ın bromasetofenon ile çapraz eşleşmesinde baz veya aktifleştirici kullanmadan % 100 verim sağlamıştır [139].



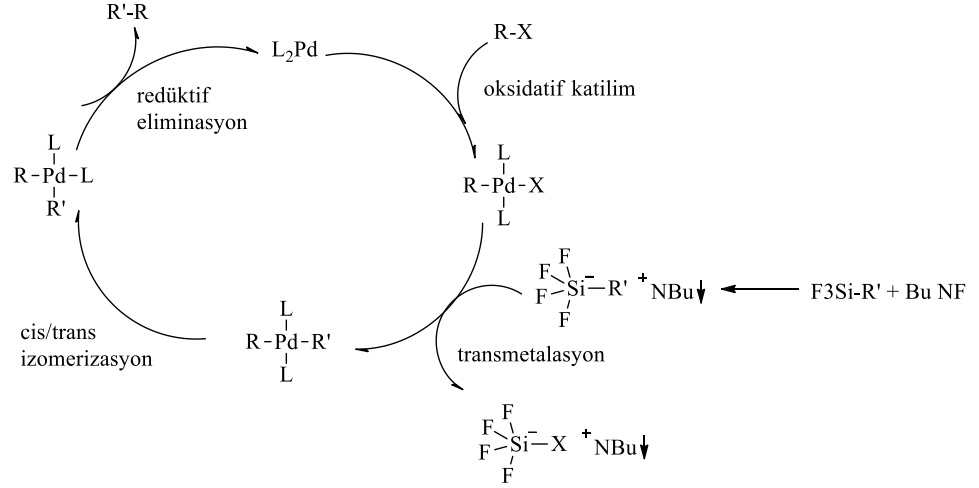
1.9.1.3. Hiyama Eşleşmesi

Hiyama eşleşmesi palladyum katalizli organosilanlar ve pseudohalojenürler ile aril, alkil ve alkenil arasında paladyum katalizi sonucu C-C bağ oluşumu tepkimesidir.



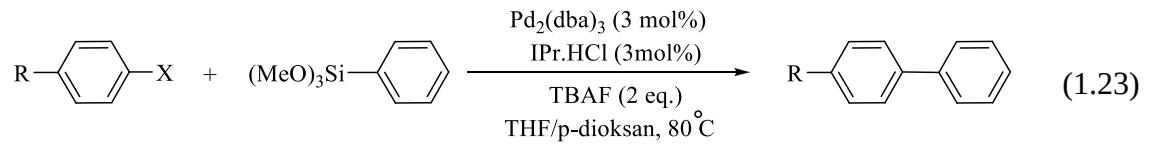
İlk kez Yasuo Hatanaka ve Tamejiro Hiyama tarafından 1988'de bildirilmiştir. Hiyama eşleşmesinin olabilmesi için dikkat çekici en önemli nokta Si-

C bağı arasındaki polarizasyondur. Silisyum bileşikleri baz veya florür iyonu ile aktive edilerek ilk basamakta beş değerlikli silikon bileşiklerinin oluşması gereklidir. Bu tepkimesi, alkil yerine alkoksi veya flor grupları taşıyan silanlar kullanıldığında daha iyi verim elde edilmektedir.



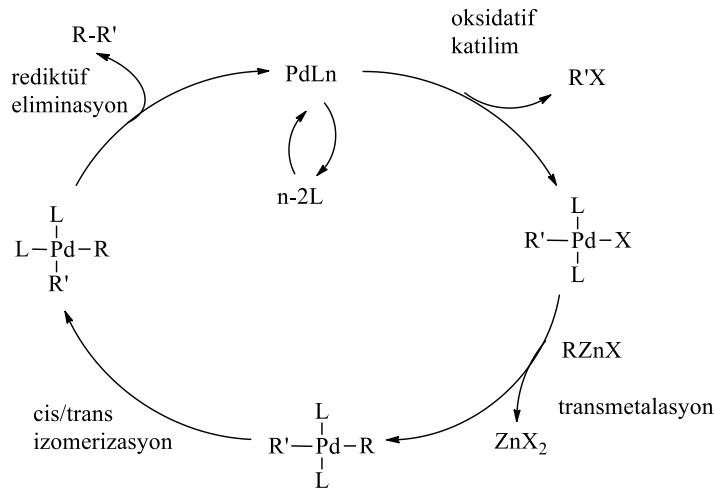
Şema 1.14 Hiyama eşleşmesi için önerilen mekanizma.

Nolan ve ekibi, dioksan/THF karışımı içerisinde $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{IPr} \cdot \text{HCl}$ kombinasyonunun aril bromürler ve aktive edilmiş aril klorürlerin feniltrimetoksisilan ile eşleşmesinde etkili olduğunu bildirmiştir [140].



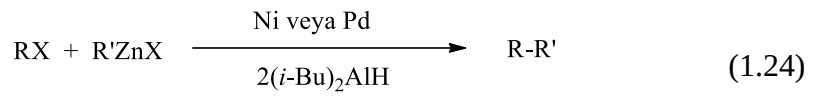
1.9.1.4. Negishi Tepkimesi

Organo çinko, organo alüminyum ya da organozirkonyum türevlerinin eşleşmeleri Negishi tepkimesi olarak bilinir [141]. Tepkime organik halojenürün oksidatif katılımı, çinko bileşiği ile transmetalasyon ve redüktif eliminasyon basamaklarıyla ilerler (Şema 1.22).



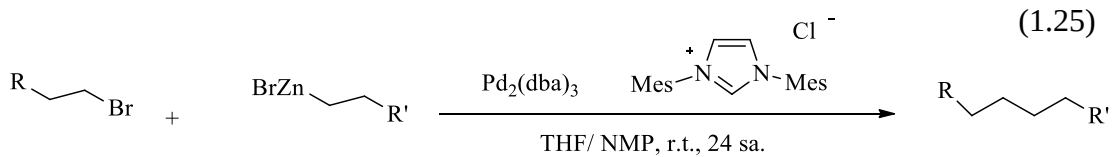
Şema 1.15 Negishi tepkimesi için önerilen mekanizma.

Negishi eşleşmesi ilk defa 1977 yılında kullanılmış ve yüksek verimle simetrik olmayan biarillerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Çeşitli halojenürler ile organoçinko bileşiklerinin Pd veya Ni katalizli eşleşmesiyle biarillerin oluşmasının yanı sıra çeşitliliğede imkan vermektedir.



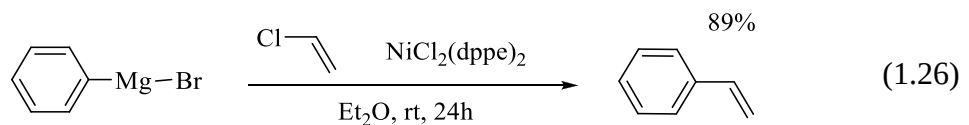
R = alkenil, aril, benzil, proparjil
R' = alkenil, aril, alkinil, alkil, benzil, allil

Pd-NHC katalizli iki alkil merkezi arasında ilk Negishi çapraz eşleşme tepkimesinde etkili bir yöntemde geliştirilmiştir. Bu yöntem ile oda sıcaklığında yüksek verimde ürünler elde edilmiştir [141].

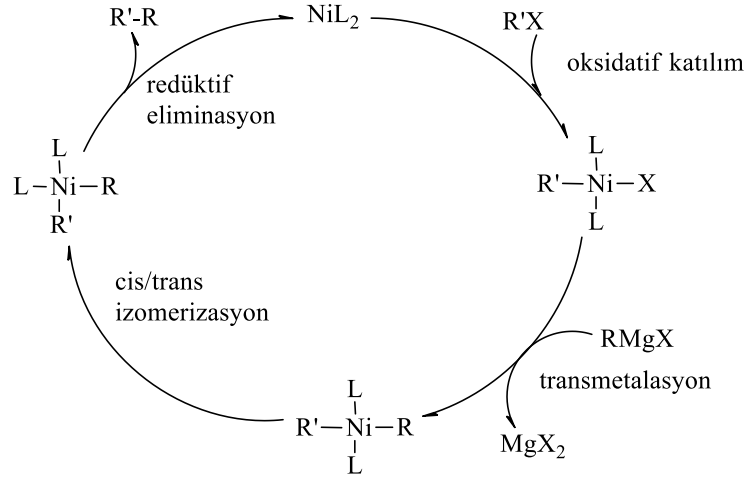


1.9.1.5. Kumada-Tamao-Corriu Tepkimesi (KTC)

Kumada eşleşmesi, 1972'de geliştirilen ilk Pd veya Ni katalizli çapraz eşleşme tepkimesidir.

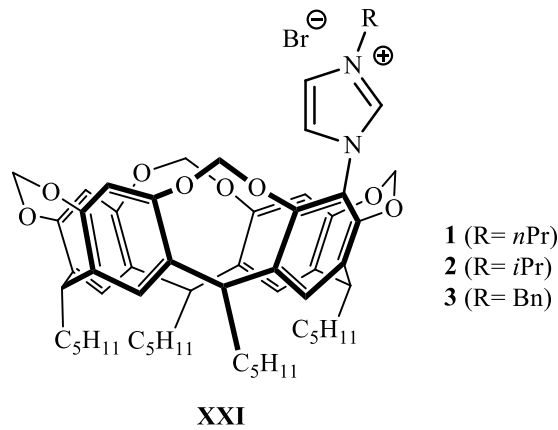


1972’de Kumada ve Tamao ve Corriu [143] alkenil ya da aril halojenürlerin Grignard tepkimelerinin Ni(II) kompleksleriyle katalizlenebileceğini göstermişlerdir. Birkaç yıl sonra, Pd katalizli Kumada tepkimesinin ilk örneği Murahashi tarafından bildirildi [144]. Bu tepkimesi farmasötik, agrokimyasallar, elektronik gibi birçok alanda önemli uygulamalar sağlamaktadır.



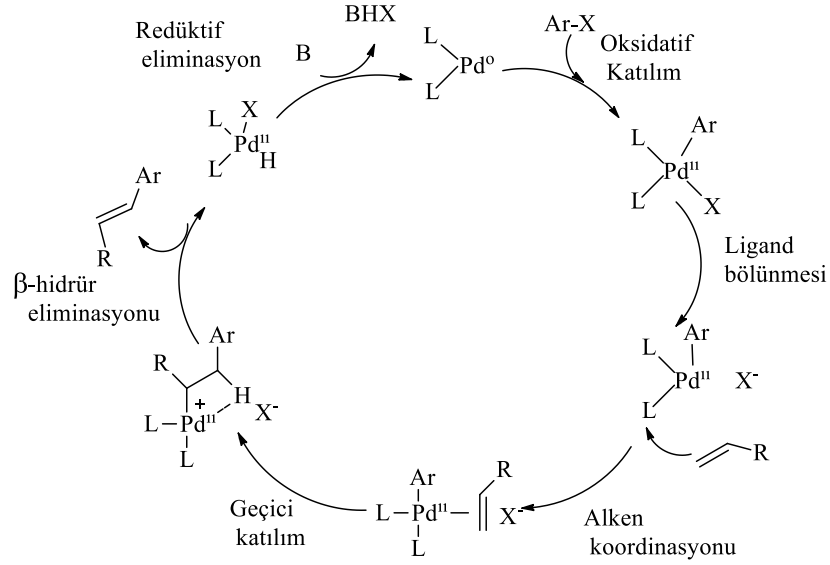
Şema 1.16 Kumada-Tamao-Corriu tepkimesi için önerilen mekanizma.

Semeril grubu ve Özdemir grubunun ortak olarak gerçekleştirdiği çalışmada resorsinarenil-imidazolyum tuzları kullanılarak Ni katalizli Kumada-Tamao-Corriu tepkimesini çeşitli aril bromürler ve klorürler kullanarak gerçekleştirmiş, katalizörün sistem için etkili olduğunu göstermişlerdir [145].



1.9.1.6. Mizoroki-Heck Tepkimesi

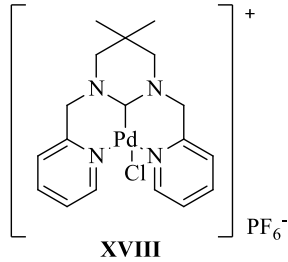
Pd bileşiklerinin katalitik miktarının varlığında alkenlerle organik halojenürlerin tepkimesi genel olarak Heck tepkimesi olarak adlandırılır. Alkenlerin organik halojenürlerle arilasyon ya da vinilasyonuna Heck eşleşme tepkimesi denir. Özellikle oksidatif katılım basamağında alken karbopalladasyonu ve β -hidrür eliminasyonu Mizoroki-Heck tepkimesi olarak bilinmektedir.



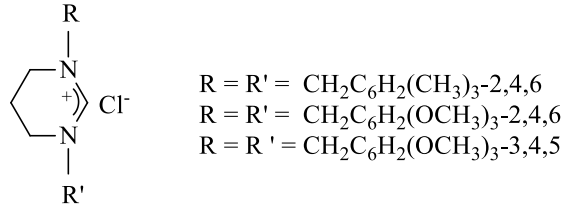
Şema 1.17 Mizoroki-Heck tepkimesi için önerilen mekanizma.

Mekanizma; oksidatif katılım, β -eliminasyonu ve redüktif eliminasyon basamakları üzerinden yürür.

Yang ve ekibi yeni tetrahidroprimidin NHC ligandı içeren çift dişli Pd, **XVIII**, komplekslerini sentezlemiştir. Sentezlenen kompleksler aril bromürlerin akrilat/stirenin Et₃N varlığında DMA ile Heck tepkimesindeki aktivitesini incelemiş, katalizörün sistem için etkili olduğunu göstermiştir [146].

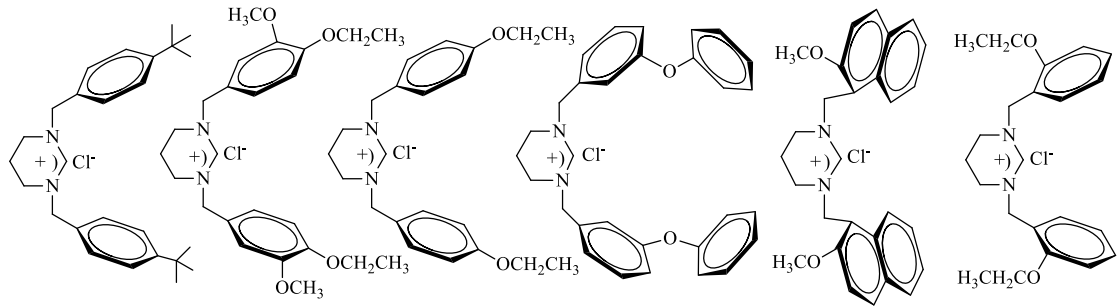


Özdemir ve grubu ılımlı koşullarda tetrahidropirimidinyum tuzlarının Heck eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemiştir [147].



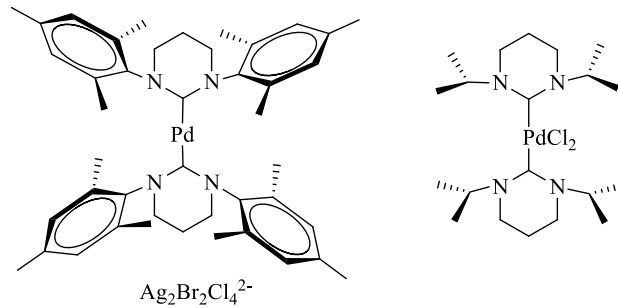
Şekil 1.21 Heck tepkimesinde kullanılan tetrahidropirimidin karben öncülleri.

Yine Özdemir grubunun Heck tepkimesinde kullandığı tetrahidropirimidinyum tuzlarına örnekler aşağıda verilmiştir. Tepkime DMF/H₂O içerisinde 80° C’de gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonucunda yüksek dönüşümler elde edilmiştir [148].



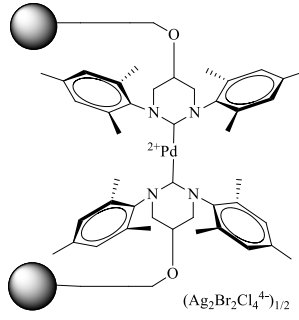
Şekil 1.22 Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen tetrahidropirimidinyum karben öncülleri.

Buchmeiser grubu akrilat ve stirenin aril halojenürlerle DMAc içerisinde yüksek dönüşümlerle Heck eşleşme tepkimesini bildirmiştir [149].



Şekil 1.23 Buchmeiser grubu tarafından sentezlenen kompleksler.

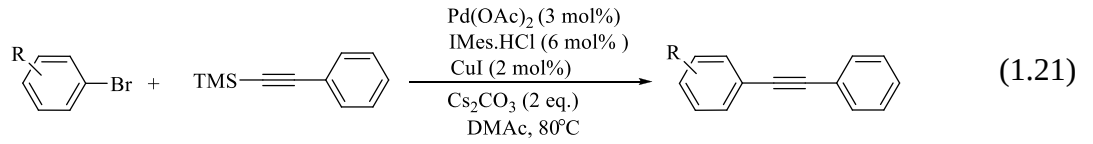
Buchmeiser grubu bir başka çalışmalarında yeni polimer-destekli palladyum (II) bis(3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden) komplekslerini sentezleyip Heck eşleşme tepkimesindeki aktivitelerini incelemiştir [150].



Şekil 1.24 Buchmeiser grubu tarafından sentezlenen polimer destekli katalizör.

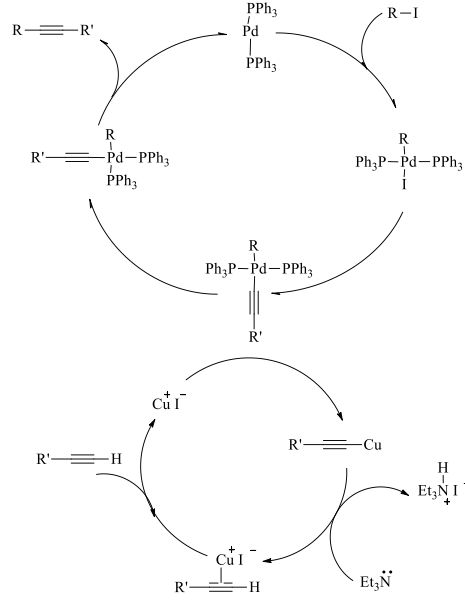
1.9.1.7. Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi

Terminal alkinlerin aril ya da alkenil halojenürlerle eşleşmesi Sonogashira eşleşmesi olarak adlandırılır. NHC ligantlarının kullanıldığı Sonogashira tepkimelerinin ilk örnekleri aktive edilmiş aril bromürlerle sınırlıdır. Aril bromürlerin alkinilsilanlarla eşleşmesinde $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{IMes}\cdot\text{HCl}/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ kombinasyonu etkili bulunmuştur (1.21).



Palladyum döngüsünde ilk basamakta $\text{R}^1\text{-X}$ 'in Pd^0L_2 'ye oksidatif katılımı gerçekleşir. Oksidatif katılım basamağında $\text{R}^1\text{-X}$ substratının özellikleri önemlidir. Eğer X, iyot veya trifilatsa ve elektron çekici grupların varlığıyla C-X bağının elektron yoğunluğu azalıyorsa, oksidatif katılım basamağının gerçekleşmesi kolaylaşır. İkinci basamakta Pd halkası bakır kokatalizör döngüsüyle etkileşir. Böylece Cu döngüsünde oluşan bakır asetilenürün transmetalasyonu $\text{R}^1\text{Pd}(-\text{C}\equiv\text{CR}^2)\text{L}_2$ türünü oluşturur ki bu da trans/cis izomerizasyonu ve redüktif eliminasyonla final ürünün ve katalizörün oluşmasını sağlar.

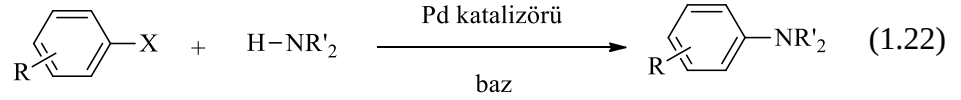
Bakır döngüsünde baz terminal alkinin asetilenik protonunu kopararak Cu (I) tuzu varlığında bakır asetilenürün oluşmasını sağlar.



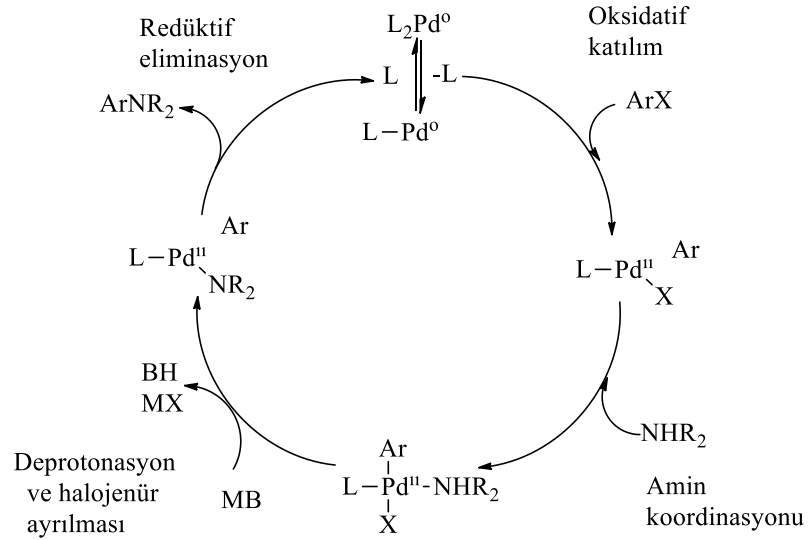
Şema 1.18 Sonogashira-Hagihara eşleşmesi için önerilen mekanizma.

1.9.1.8. Aminasyon Tepkimesi

Palladyum katalizli çapraz eşleşme tepkimeleri ile karbon heteroatom bağ oluşum tepkimelerinin en önemlisi Buchwald-Hartwing aminasyonudur. Bu metotla arilaminler, arilklorürler, primer ya da sekonder aminler, amidler, sülfonamidler, iminler (N-H bağı içerenler) ve amonyak gibi substratlar ile direkt sentezlenmektedir. Bu tepkime endüstriyel açıdan oldukça önemlidir.



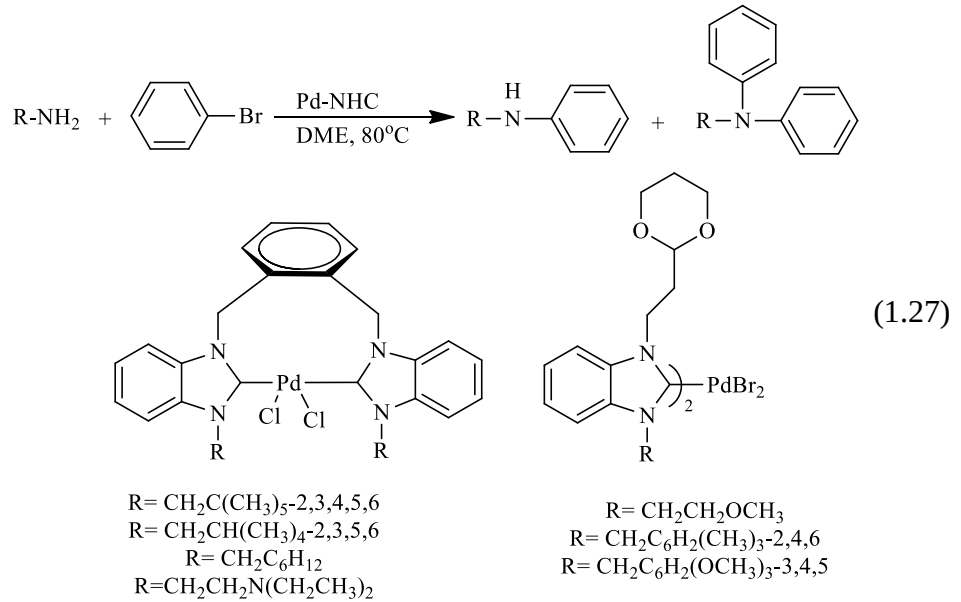
Aril halojenürlerin Buchwald-Hartwig aminasyonu *N*-sübstütüye anilinlerin sentezinde oldukça etkili bir yöntemdir. Bu eşleşme tepkimesine araştırmacıların odaklanmasının en büyük nedeni aktif aril klorür substratlarının bromür veya iyodür türlerinden daha ucuz ve kullanışlı olmasıdır.



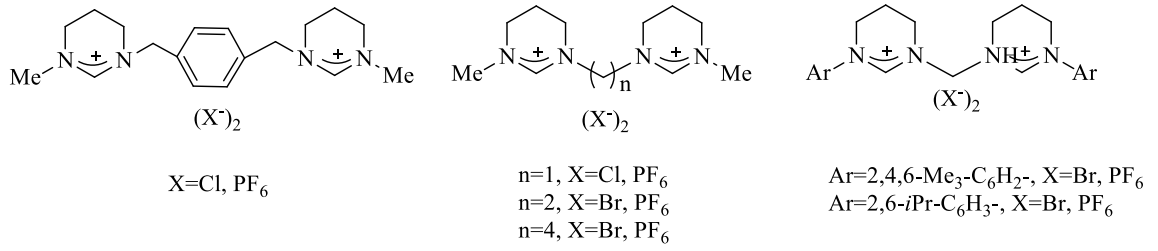
Şema 1.19 Aminasyon tepkimesi için önerilen mekanizma.

İmidazolyum tuzları ile tepkime ortamında hazırlanan Pd-NHC komplekslerinin Buchwald-Hartwing aminasyon tepkimesi için en etkili katalizörler olduğu görülmüştür.

Özdemir ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda farklı katalizörler eşliğinde aminasyon tepkimesi yüksek dönüşümler ile gerçekleşmiştir [151, 152].



Yang ve ekibi heteroril halojenürler ve heterosiklik aminlerin Pd(OAc)₂/tetrahidroprimidinyum ve ^tBuOK katalizli aminasyonunu bildirmiştir. Kullanılan ligandlar Şekil 1.29’da verilmiştir [153].

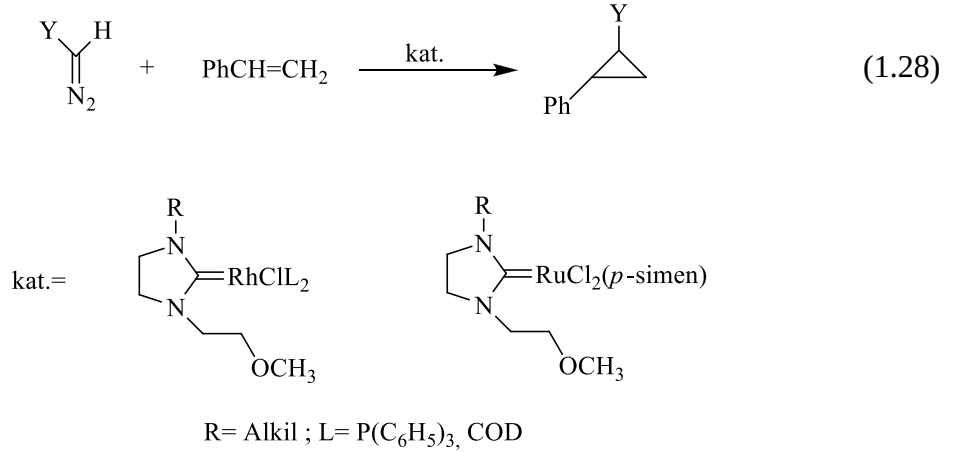


Şekil 1.25 Yang ve ekibi tarafından sentezlenen karben öncülleri.

1.9.2. Olefin Siklopropanasyonu

Karben kaynağı olarak kullanılan diazo bileşikleri ile geçişmetal kompleksleri varlığında alkenlerin siklopropanasyonu, siklopropan türevlerinin sentezi için önemli bir metottur. Geleneksel siklopropanasyon katalizörleri olan bakır, rodyum ve palladyum kompleksleri alkenlerin karbenoid siklopropanasyon tepkimelerinde kullanılmıştır. Rutenyum kompleksleri de bu tepkime türünde oldukça aktiftir.

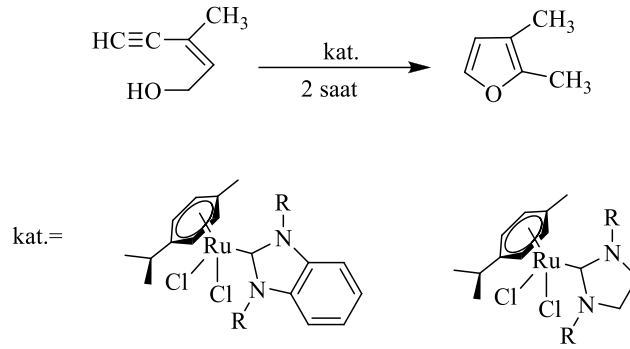
Çetinkaya ve arkadaşları azot üzerinde metoksietil grubu içeren *N*-heterosiklik karbenlerin Rh(I) ve Ru(II) komplekslerini, diazoalkanlarla olefinlerin siklopropanasyonunda katalizör olarak kullandıklarında yüksek verimli siklopropanasyon ürünü elde etmişlerdir (1.28). Bu tepkimesi endüstride insektisit sentezinde kullanılmaktadır [154].



1.9.3. Furan Sentezi

Çetinkaya ve arkadaşları imidazolidin-2-iliden ve benzimidazolin-2-iliden rutenyum kompleksleri ile NHC'lere yeni bir katalitik uygulama kazandırarak, (*Z*)-3-metil-pent-2-en-4-in-1-ol'ü 3,3-dimetilfurana dönüştürmüşlerdir (1.29) [155].

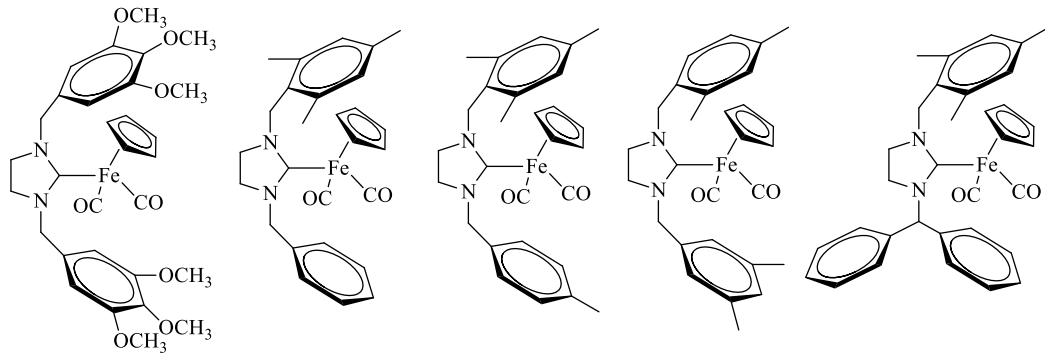
(1.29)



1.9.4. Hidrosilasyon

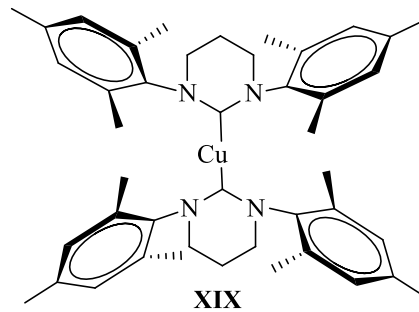
Son yıllarda alkilsilanlarla çeşitli doymamış bileşiklerin hidrosilasyonu başarılı bir şekilde çalışılmaktadır. Hidrosilasyon organosilikon bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılan önemli bir tepkimedir.

Özdemir grubu fenilsilanların aldehit ve ketonlarla hidrosilasyon tepkimesinde Fe-NHC komplekslerinin katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (Şekil 1.30) [156].

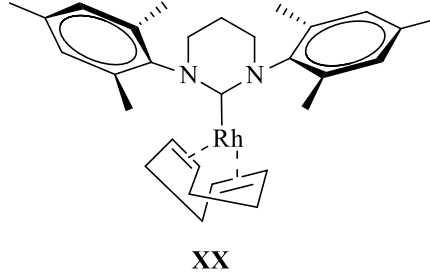


Şekil 1.26 Özdemir grubu tarafından sentezlenen Fe-NHC kompleksleri.

Buchmeiser grubu literatürde az sayıda olan bakır komplekslerinin, **XIX**, sentezini ve hidrosilasyon, siyanosilasyon tepkimelerindeki aktivitelerini bildirmiştir. Tepkimelerde yüksek verimler elde edilmiştir [157].

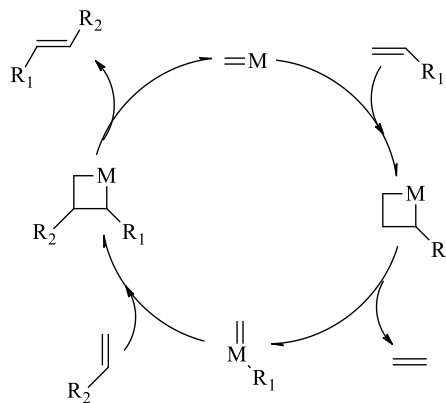


Yine Buchmeiser grubu transmetalasyon yöntemi ile sentezledikleri Rh-NHC karbenleri, doymamış bileşiklerin hidrosilasyonu tepkimesinde denemiş yüksek verimler elde etmiştir. Ekip tetrahidroprimidin ligandı içeren Rh karben, **XX**, katalizli alkin, alken ve karbonil bileşiklerinin hidrosilasyonu üzerine çok sayıda çalışma yapmıştır [158].



1.9.5. Olefin Metatezi

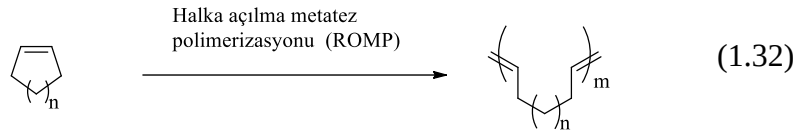
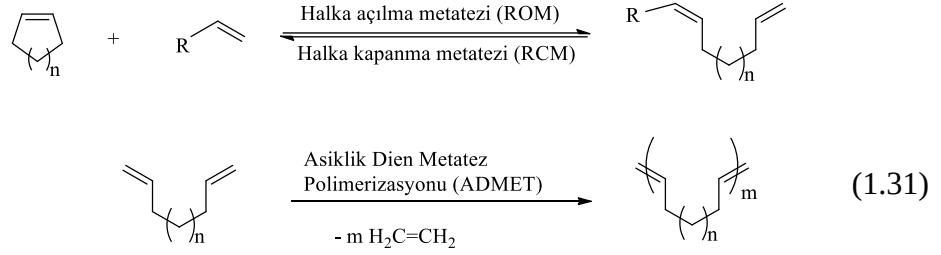
Olefinik (alken) bağlarının yer değiştirmesi olefin metatezi tepkimesi olarak adlandırılır. İlaç ve polimer gibi ürünlerin hazırlanmasında keşfinden bu yana geniş bir uygulama alanı bulmuştur. NHC grubu içeren rutenyum katalizörünün alken metatez tepkimelerinde aktif olduğu bulunduğundan sonra sistemi optimize etmek için bunun üzerine çalışmalar artırılmıştır. Trisikloheksilfosfinin SMe ile süstitüsyonun halka-kapanma metatezi (RCM), ve halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP), üzerinde 10^2 den 10^3 e kadar iyileştirici etkisi olduğu bulunmuştur. Tepkimenin E:Z seçiciliği kinetik kontrol (fosfin sistemlerinde) ve termodinamik kontrol ile değişmektedir.



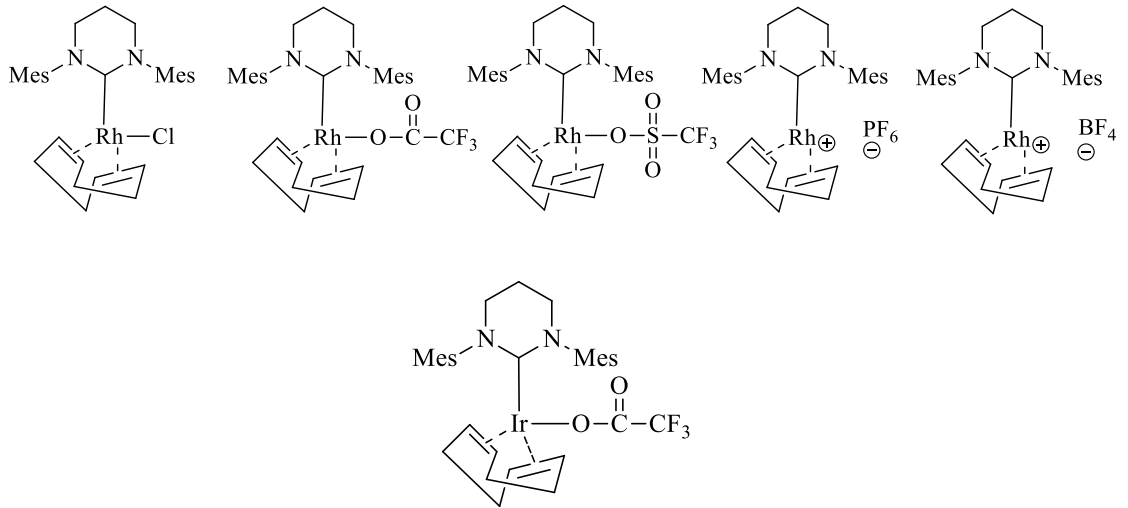
Şema 1.20 Olefin metatezi için önerilen mekanizma.

Halka kapanma metatezi (RCM) (1.30), asiklik dien metatezi (ADMET) (1.31) ve halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) (1.32) en iyi bilinen

metatez çeşitleridir. Grubbs ve Furstner'in bu alanda dikkat çekici çalışmaları bulunmaktadır [159, 160].

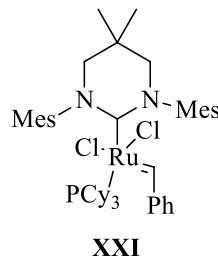


Buchmeiser grubu sentezledikleri Rh(I) ve Ir(I) bileşiklerinin aktivitesini fenilasetilenin polimerizasyonu tepkimesinde incelemiştir. Çalışma sonucu yüksek verimler elde edilmiştir [161].



Şekil 1.27 Buchmeiser grubu'nun kullandığı Rh- ve Ir- NHC kompleksleri.

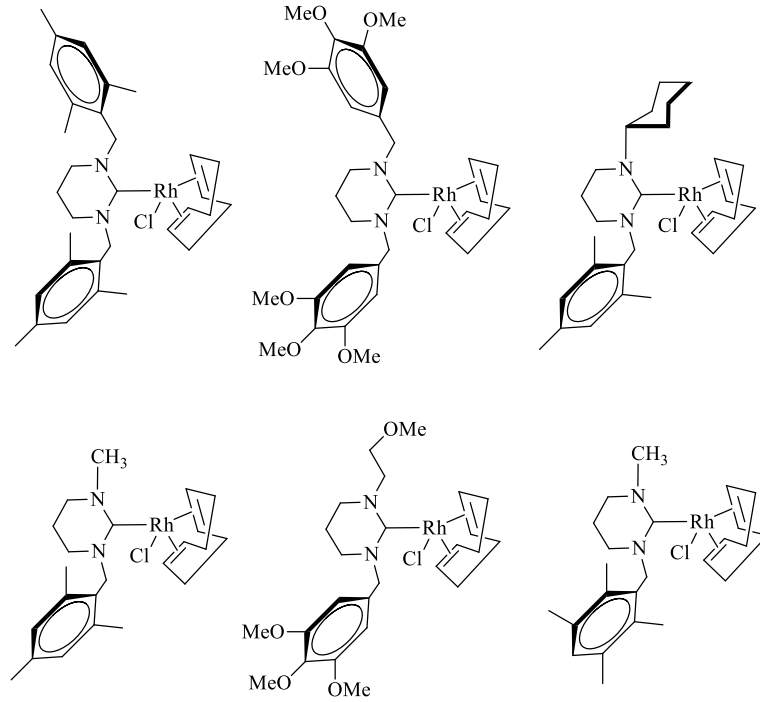
Grubbs ve ekibi 5,5'-dimetil-1,3-dimesitil-1,4,5,6-tetrahidroprimidin-2-iliden ligandı **XXI** ile rutenyum kompleksi sentezlemiş, hem halka kapama metatezi hem de halka açılma metatez polimerizasyonunda ki aktivitelerini incelemiştir [161].



1.9.6. Aldehitlere Boronik Asitlerin Katılması

Aril ve alkenil boronik asitlerin sekonder alkol vermek üzere aldehitlere Rh katalizörü ile katılması Miyaura tarafından bildirilmiştir. Fürstner’de *N*-heterosiklik karben ligandlarını kullanarak ilgili tepkime üzerine çalışmalar yapmıştır. Katalitik sistem *in situ* oluşturulmuş, 1,3-dialkilimidazolyum klorür, baz ve rodyum tuzu kullanılmıştır.

Özdemir grubu tarafından yapılan bir çalışmada rodyum-1,3-dialkil-3,4,5,6-tetrahidroprimidin-2-ylidene komplekslerini kullanarak sekonder aril alkollerini %72-96 gibi yüksek dönüşümlerle elde etmişlerdir [162].

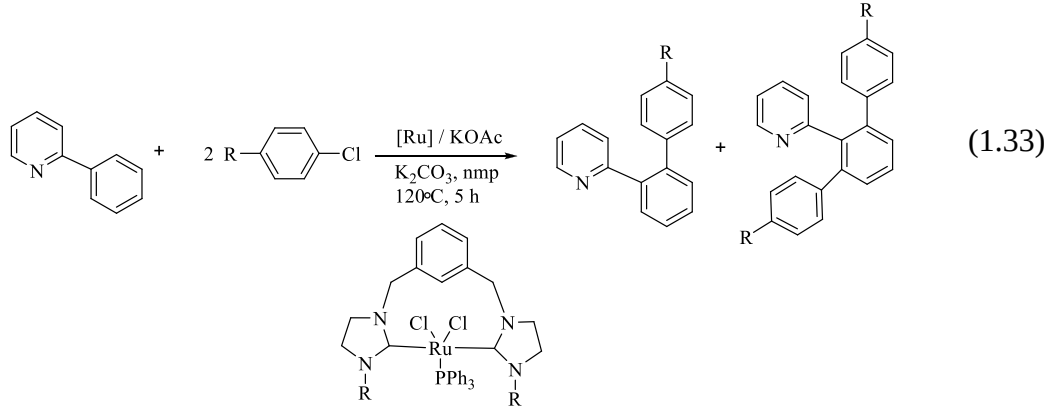


Şekil 1.28 Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen Rh katalizörleri.

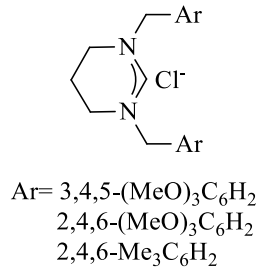
1.9.7. Piridinlerin Arilasyonu

Ackermann aril klorürleri ve aril tosilatları içeren rutenyum katalizli bir eşleşme tepkimesi bildirmiştir. Aril klorürler daha çok çift arillenmiş ürünleri verirken, aril tosilatlar seçici olarak monoarillenmiş ürünleri oluşturmuştur.

Özdemir ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda sentezlenen $[RuCl_2(1,3\text{-dialkilimidazolin-2-iliden})]$ komplekslerinin katalizörlüğünde 2-fenilpiridin arilasyonu gerçekleştirilmiştir. Grup bir başka çalışmada ise 2-fenilpiridin klorobenzen türevleriyle direkt arilasyonu farklı baz kullanılarak daha kısa sürede gerçekleştirilmiştir (1.33) [163].



Özdemir ve grubu fonksiyonel aren ve heterohalkaların direk arilasyonunda sentezledikleri tuzları *in situ* olarak kullanmış ve Ru katalizli direkt arilasyonun mekanizma çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir [164].

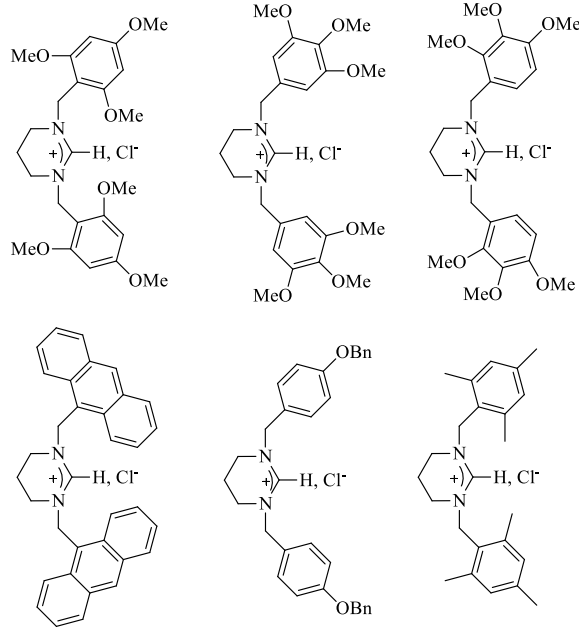


Şekil 1.29 Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen katalizörler.

1.9.8. Alilik Sübstitüsyon

Alilik substratların σ - ya da π -alil yoluyla metal ara ürününe sübstitüsyonu organik sentezlerde C-C ya da C-heteroatom bağ oluşum tepkimeleri için çok önemli tepkimeler arasındadır. Pd, Mo, Ir, Rh, W, Ni, Fe ve Ru geçiş metalleri bu amaçla kullanılan metaller arasındadır.

Alilik sübstitüsyon tepkimelerinde NHC-karben kompleksleri ilk olarak Özdemir ve Bruneau grupları tarafından kullanılmıştır. Bu amaçla benzimidazolium tuzları ile $[\text{Cp}^*(\text{MeCN})_3\text{Ru}][\text{PF}_6]$ bileşiği etkileştirilerek oluşturulan $[\text{Cp}^*(\text{MeCN})(\text{NHC})_2\text{Ru}][\text{PF}_6]$ katalizörü alilik alkilasyon ve eterifikasyon tepkimelerinde kullanılmıştır. Grup tetrahidroprimidin içeren NHC karben öncülleri ile de aynı tepkimeyi denemişlerdir [165].

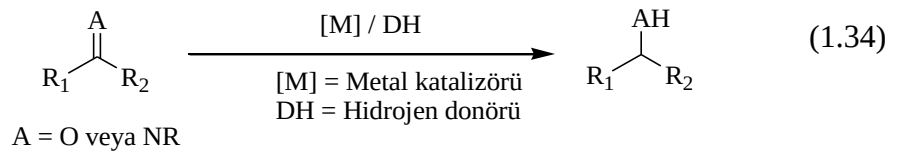


Şekil 1.30 Alilik süstitüsyonda kullanılan bazı NHC öncülleri.

1.9.9. Hidrojen Transfer Tepkimeleri

Hidrojen transfer tepkimeleri, H_2 gazından başka, bir hidrojenin (H_2) bir moleküle katılımıdır. Organik bileşiklerin indirgenmesi gerek laboratuvar gerekse endüstriyel açıdan önemli sentetik işlemlerden birisidir. Çoklu bağların, organik veya anorganik sunucudan (gaz hidrojeninden başka), hidrojen katılmasıyla indirgenmesi hidrojen transferi veya transfer hidrojenasyonu olarak bilinir. Gaz H_2 'nin depolama, kullanma güçlüğü ve pahalılığı nedeniyle organik sentezlerde ve endüstride hidrojen transfer yöntemi uygulanır. Transfer hidrojenasyonun en geniş uygulama alanlarından biri tetralin gibi sunucu çözenler kullanılarak kömürün sıvılaştırılmasıdır [166].

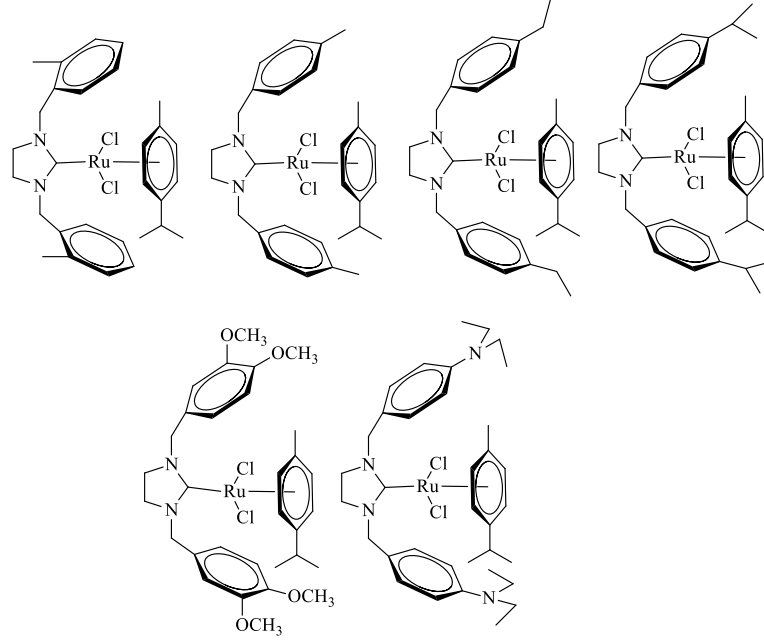
Hidrojen transfer tepkimelerin hidrojenasyondan farkı, hidrojen kaynağı olarak moleküler H_2 yerine katalizör varlığında hidrojen sunucu kullanılmasıdır (1.34).



Hidrojen transfer tepkimeleri fotokimyasal, termal veya katalitik olarak gerçekleşebilir. Ilımlı koşullar sağlayan katalitik işlemler genellikle yüksek seçicilikle sonuçlanır. Metal katalizli işlemler, tehlikeli indirgenler ve yüksek

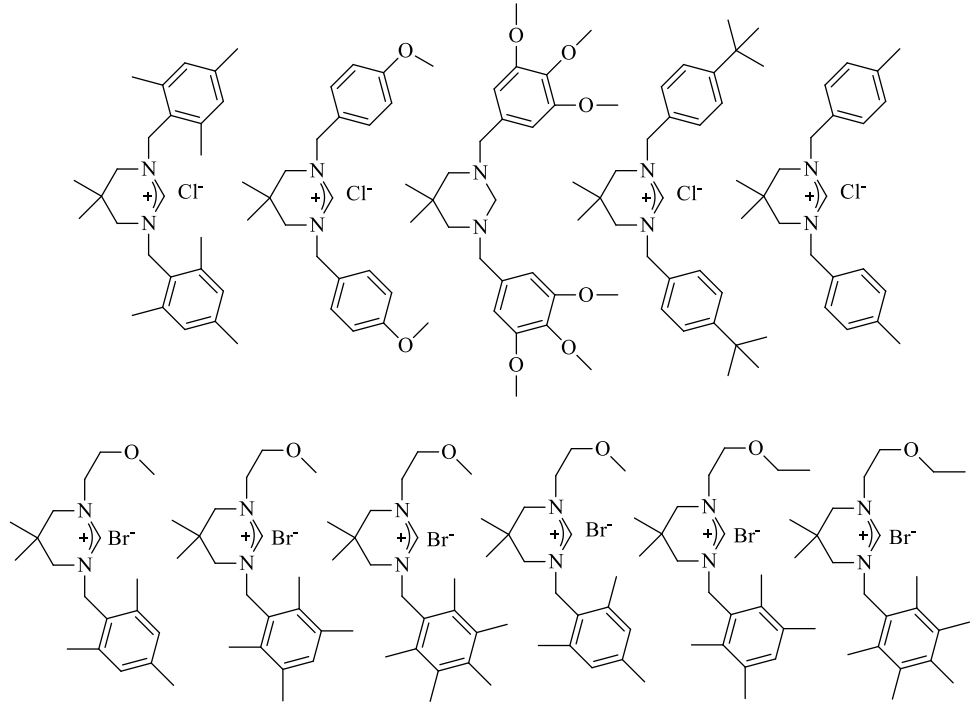
basınçlı hidrojen gazı gerektirmedikinden pratik avantajlar sunar. Bu yüzden katalitik transfer hidrojenasyonu moleküler hidrojenle yapılan katalitik hidrojenasyona alternatif kullanışlı bir yöntemdir.

Özdemir ve ekibi sentezledikleri yeni Ru-NHC komplekslerinin transfer hidrojenasyon tepkimesindeki aktiflikleri incelemiş katalizörlerinin ilgili tepkimede aktif olduğunu bildirmiştir [167].



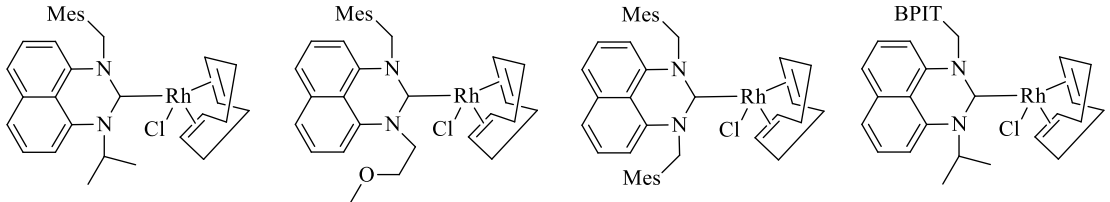
Şekil 1.31 Özdemir grubu tarafından sentezlenen Ru karben katalizörleri.

Çetinkaya ve grubu sentezledikleri tetrahidroprimidinyum tuzlarının *in situ* olarak gerçekleştirilen hidrojen transfer tepkimesinde aktif olduğunu bildirmiştir [168].



Şekil 1.32 Çetinkaya ve grubu tarafından sentezlenen karben öncülleri.

Çetinkaya ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda sentezledikleri perimidin türevi rodyum komplekslerinin transfer hidrojenasyonda aktif olduğu bildirilmiştir [169].



Şekil 1.33 Çetinkaya ve grubu tarafından sentezlenen Rh karben kompleksleri.

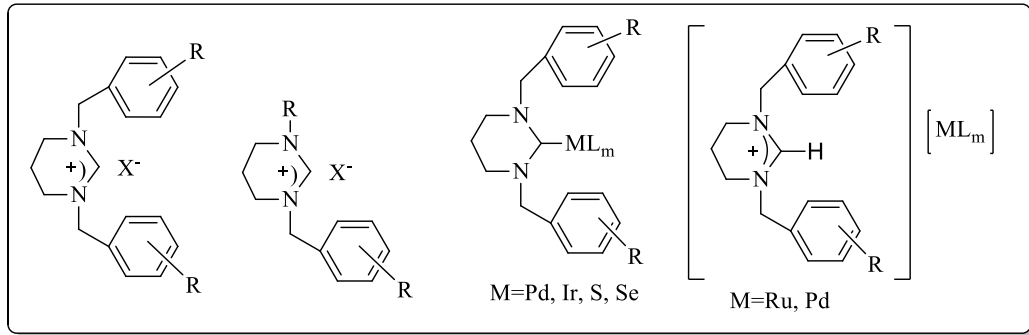
1.10. Çalışmanın Amacı

N-heterosiklik karbenler, seçici koordinasyon kimyaları sayesinde C-H aktivasyonu, C-C, C-H, C-O ve C-N bağ oluşumu gibi organik sentezlerin katalitik basamaklarında hem kararlı hem aktif metal merkezleri sayesinde anahtar rol oynarlar. Son 20 yıl içerisinde bu kimya bilimsel rekabet alanı ve homojen katalizde anahtar alan olmuştur.

Karben üzerine yapılan çalışmalar genelde beş-üyeliler üzerinde yoğunlaşmış olsa da çok az sayıda altı- ve yedi- üyeli hatta sekiz-üyeli karben örnekleri de bildirilmiştir. Bu tür altı-, yedi- sekiz- üyeye sahip NHC'lerde N-C_{NHC}-N açısı ve C-2 karben karbonunun bazikliği halka üye sayısı ile orantılı olarak artmaktadır. Ligantların güçlü σ-donör özelliği, ligandın metal ile yapmış olduğu bağın kararlı olmasında dolayısı ile katalitik reaksiyonlarda metal kompleksinin veya katalizörün bozunmadan uzun süre kalmasında temel parametredir ve çok önemlidir.

6-, 7-, 8- üyeli NHC'lerde büyük N-C_{NHC}-N açısı azot atomlarına bağlı R gruplarının metal merkezine yaklaşmasına sebep olmakta ve karben ligandının metal merkezi üzerindeki sterik etkisini arttırmaktadır. Bu sterik etki metal merkezine spesifik olarak bağlanmayı bloklama veya engellemeye yardımcı olur. Bu özellik katalitik reaksiyonlarda katalizörün seçiciliğini arttırdığı için oldukça önemlidir.

Tüm bu bahsedilen durumlar çalışmanın amacını belirlemiştir. Bu çalışmada genişlemiş halkaya sahip NHC'lerin altı-üyeli sınıfını incelenecektir. Çalışmanın amacı öncelikle fonksiyonel özelliğe sahip *N*-heterosiklik karben öncüllerini sentezlemek, sentezlenen öncülleri S, Se, Ru, Pd, Ir bileşikleriyle etkileştirip NHC komplekslerini hazırlamak ve hazırlanan yeni karben öncülleri ve komplekslerin transfer hidrojenasyon ve heteroaromatik türlerin arilasyonu reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelemektir.



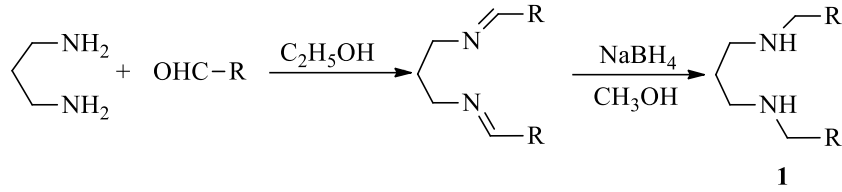
2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen bazı bileşiklerin havanın nemine ve oksijene karşı hassas olmaları nedeniyle tüm deneyler inert atmosferde gerçekleştirildi. Bundan dolayı tepkimede kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırılıp daha sonra argon gazı ile dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler, kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı [170].

Tepkimeler sırasında gerekli olan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken, bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler: 1,3-diaminopropan, 4-isopropil benzaldehit, 4-etil benzaldehit, o-tolualdehit, p-tolualdehit, veratraldehit, 4-dietilamino benzaldehit, bifenil-4-karboksaldehit, 1-pirenkarboksaldehit, piperonil aldehit, 2-metoksi-1-naftaldehit, 4-florometil benzaldehit, 2-metilbenzil klorür, 3-metilbenzil klorür, 4-metilbenzil klorür, 3,5-dimetilbenzil klorür, 3,4,5-trimetoksibenzil klorür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 4-tersiyerbütilbenzil bromür, 2-(bromometil)naftalen, alil bromür, benzil bromür, triflorometilbenzil bromür, *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal, toluen, hekzan, tetrahidrofuran (THF), dimetilformamit (DMF), diklorometan, dietileter Aldrich ve Merck firmalarından, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Johnson-Matthey Sti.'den temin edilmiştir. $[\text{RuCl}_2(p\text{-MePhCH}(\text{Me})_2)]_2$ bileşiği ise literatürde verilen yöntemlere göre sentezlendi [171].

Bütün bileşiklerin saflıkları spektroskopik olarak kontrol edildi. NMR spektrumları; Bruker AC 300 MHz, Bruker AMX 600 MHz NMR'sinde İnönü Üniversitesinde alındı. Çözücü ve iç standart olarak CDCl_3 , DMSO-d^6 ve D_2O kullanıldı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazıyla belirlendi. IR ölçümlerinde örnekler KBr ile hazırlanıp Pye Unicam spektrometresinde 400-4000 cm^{-1} aralığında alındı. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System de kolon uzunluğu 30 metre, kolon çapı 0.32 mm ve kolon dolgu büyüklüğü 0.25 μm , sıcaklık aralığı 60 °C den 325 °C olan HP-5 kolonu ile yapıldı. GC-MS analizleri Shimadzu GCMS-QP2010 Plus da HP-5 kolonu kullanılarak yapıldı.

2.1. Schiff Bazları Kullanılarak 1,3,4,5-Tetrahidropirimidinyum Tuzlarının Sentezi



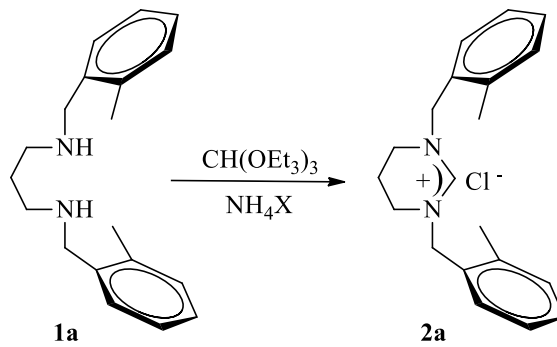
Sentez yöntemi literatüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir [44].

2.2. Aminlerin, 1, Eldesi İçin Genel Sentez Yöntemi

Benzaldehit (20 mmol) ve 1,3-diaminopropan (10 mmol) metil alkol içerisinde bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken katı süzülüp etilalkol/dietileter de kristallendirildi. Beyaz diimin kristalleri (10 mmol) NaBH₄ (30 mmol) ile metanol içerisinde (30 mL) oda sıcaklığında indirgendi. Bir gece odasıcaklığında karıştırıldıktan sonra 1N HCl ile nötralleştirildi. Daha sonra organik faz CH₂Cl₂ (3x30 mL) ile ekstrakte edilip MgSO₄ ile kurutulduktan sonra CH₂Cl₂ vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen amin kristallendirilerek veya damıtılarak saflaştırıldı.

Sentezi verilen **2a-2f** tuzları daha önce Emine Özge Özcan'nın yüksek lisans tezinde sentezlenmiş olup, kompleksleştirme işlemlerine doktora tez aşamasında devam edilmiştir [82].

2.2.1. 1,3-Bis(3-metilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2a, sentezi

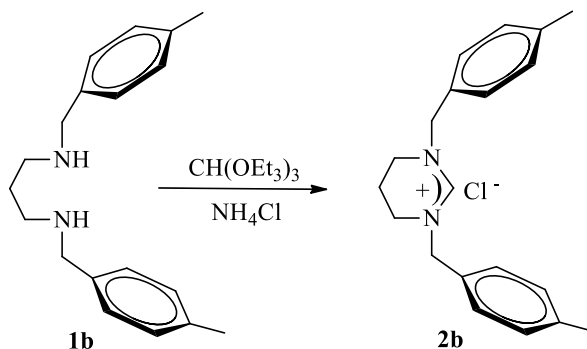


1,2-Bis(3-metilbenzilidenamino)propan (4.48 g, 16 mmol) ile NH₄Cl (0.85 g, 16 mmol) trietilortoformat içerisinde (50 mL) etil alkol distilasyonu bitene kadar 80

°C’de ısıtıldı. Daha sonra 110 °C de 3 saat ısıtıldıktan sonra beyaz katı çöktü. Oluşan katı süzülüp etilalkol/dietileter içerisinde tekrar kristallendirildi. Renksiz katı kristaller dietileter ile (2x10 mL) yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu.

Verim: 4.10 g ; % 79. E.n: 129-130 °C; $\nu_{\text{CN}} = 1670 \text{ cm}^{-1}$. % Elementel analiz hesaplanan $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Cl}$: C,73.04; H, 7.16; N, 8.52; bulunan: C, 72.93; H, 7.16; N, 8.58.

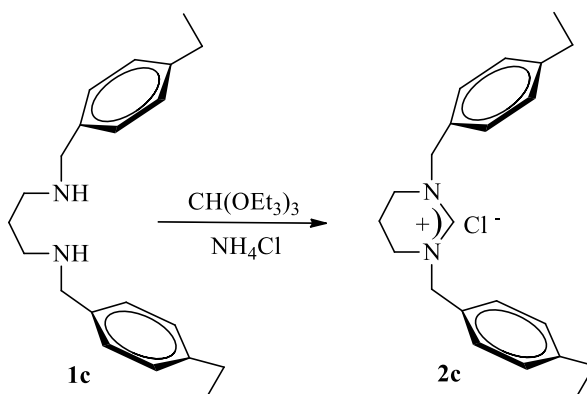
2.2.2. 1,3-Bis(3-metilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2b, sentezi



2b Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1,2-bis(4-metilbenzilidenamino)propan (4.48g, 10.0 mmol), NH_4Cl (0.85 g, 10.0 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 4.21 g; % 81. E.n: 184-185 °C; $\nu_{\text{CN}} = 1684 \text{ cm}^{-1}$. %Elementel analiz hesaplanan $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Cl}$: C,73.04; H, 7.16; N, 8.52; bulunan: C, 72.98; H, 7.18; N, 8.58.

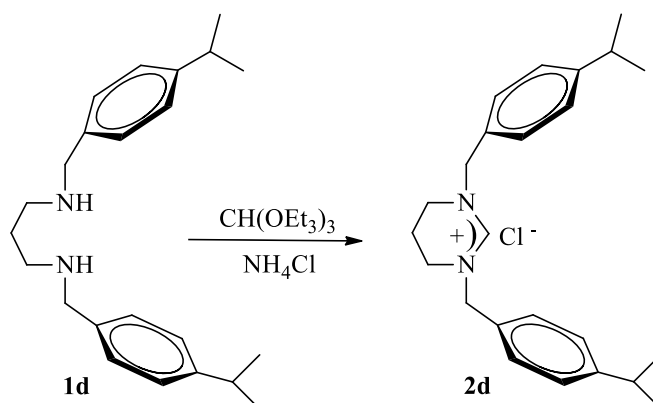
2.2.3. 1,3-Bis(4-etilbenzil))-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2c, sentezi



2c Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1,2-bis(4-etilbenzilidenamino)propan (5.12 g, 16.5 mmol) ile NH_4Cl (0.88 g, 16.5 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 5.3 g ; % 90. E.n: 238-239 °C; $\nu_{\text{CN}} = 1692 \text{ cm}^{-1}$. %Elementel analiz hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{Cl}$: C, 74.03; H, 8.19; N, 7.85; bulunan: C, 74.09; H, 8.22; N, 7.81.

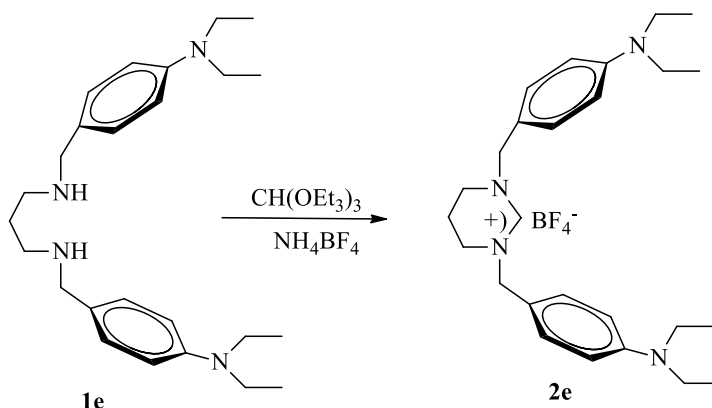
2.2.4. 1,3-Bis(4-isopropilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, **2d**, sentezi



2d Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1,2-bis(4-isopropilbenzilidenamino)propan (3.66 g, 11 mmol) ile NH_4Cl (0.58 g, 11 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 3.54g ; % 85. E.n: 315 °C; $\nu_{\text{CN}} = 1678 \text{ cm}^{-1}$. %Elementel analiz hesaplanan $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{Cl}$: C, 74.87; H, 8.64; N, 7.28; bulunan: C, 74.79; H, 8.71; N, 7.33.

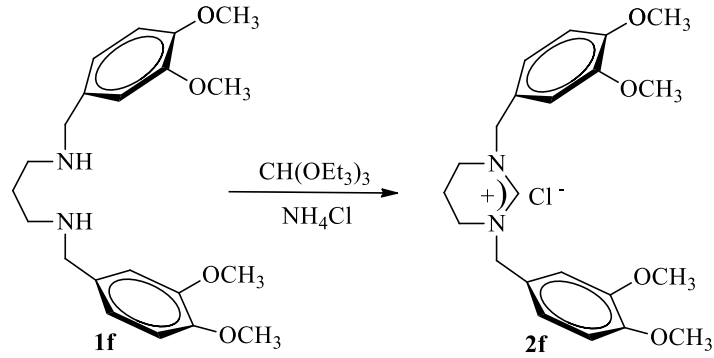
2.2.5. 1,3-bis(4-dietilaminobenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum tetrafloroborat, **2e**, sentezi



2e Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1,2-bis(4-dietilaminobenzilidenamino)propan (4.01 g, 10 mmol) ile NH_4Cl (0.53 g, 10 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 4.45 g ; % 89. E.n: 177-178 °C; $\nu_{(\text{CN})} = 1692 \text{ cm}^{-1}$. % Elementel analiz hesaplanan $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{BF}_4$: C, 63.16; H, 7.95; N, 11.33; bulunan: C, 63.05; H, 7.80; N, 11.39.

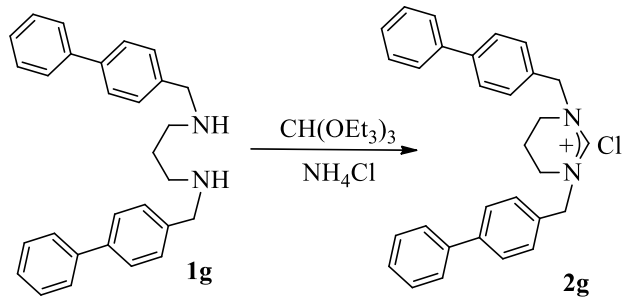
2.2.6. 1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, **2f**, sentezi



2f Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1,2-bis(3,4-dimetoksibenzilidenamino)propan (4.98 g, 14 mmol) ile NH_4Cl (0.76 g, 14 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 5.22 g ; % 87. E.n: 125-126 °C; $\nu_{(\text{CN})} = 1684 \text{ cm}^{-1}$. % Elementel analiz hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{ClO}_4$: C, 62.77; H, 6.94; N, 6.66; bulunan: C, 62.81; H, 6.97; N, 6.64.

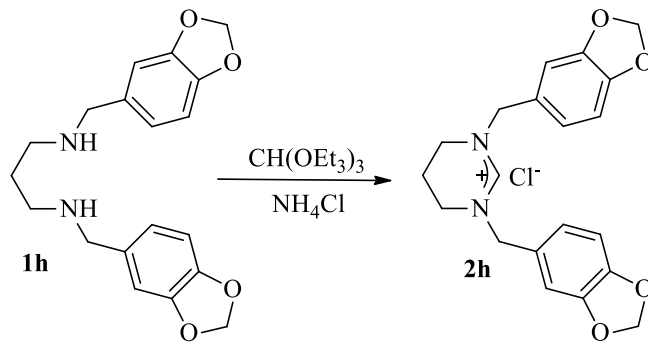
2.2.7. 1,3-Bis(4-fenilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, **2g**, sentezi



2g Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1,2-bis(4-fenilbenzilidenamino)propan (3.66 g, 9 mmol) ile NH₄Cl (0.48 g, 9 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 3.47 g ; % 85 . E.n. 182-183 °C. ν_{CN} = 1675 cm⁻¹. % Elementel analiz hesaplanan C₃₀H₂₉N₂Cl: C: 79.54, H: 7.16, N: 6.18; Bulunan C: 79.29, H: 7.12, N: 6.22.

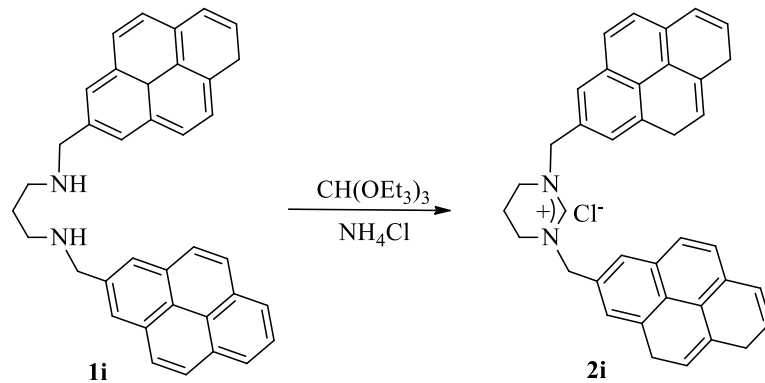
2.2.8. 1,3-Bis(3,4-(metilendioksi)benzil)-1,3,4,5-tetrahidroprimidinyum klorür, **2h**, sentezi



2h Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1,2-bis(3,4-(metilendioksi)benzilidenamino)propan (3.42 g, 10 mmol) ile NH₄Cl (0.53 g, 10 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 3.30 g ; % 85 E.n. 96-97 °C. ν_{CN} = 1678 cm⁻¹. % Elementel analiz hesaplanan C₂₀H₂₁N₂O₄Cl: C, 61.78; H, 5.44; N, 7.20; bulunan: C, 61.75; H, 5.46; N, 7.21.

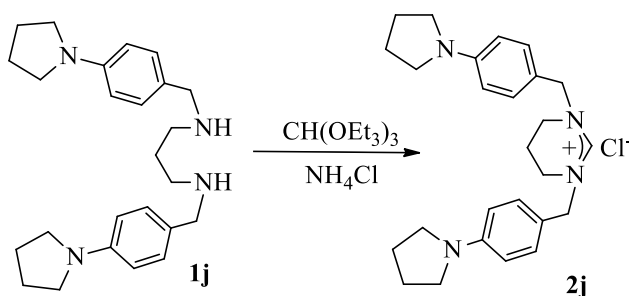
2.2.9. 1,3-Bis(2-piren2-il-metil)-1,3,4,5-tetrahidroprimidinyum klorür, **2i**, sentezi



2i Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1,2-bis(2-piren2-il-metilidenamino)propan (5.04 g, 10 mmol) ile NH₄Cl (0.53 g, 10 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 3.88 g ; % 70 E.n. 218-219 °C. ν_{CN} = 1682 cm⁻¹. % Elementel analiz hesaplanan C₃₄H₂₉N₂Cl: C, 81.50; H, 5.83; N, 5.59; bulunan: C, 81.62; H, 5.95; N, 5.70.

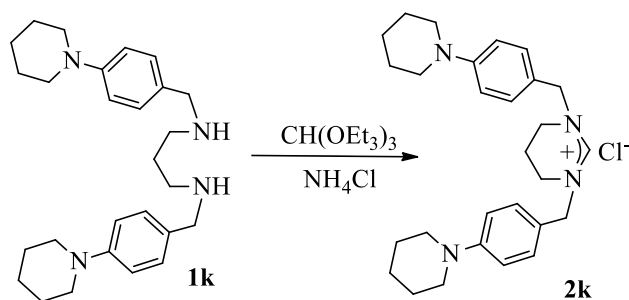
2.2.10. 1,3-Bis(4-(1-pirolidino)-1,3,4,5-tetrahidroprimidinyum klorür, 2j, sentezi



2j Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1,2-bis(4-(1-pirolidinoilidenamino)propan (3.92 g, 10 mmol) ile NH₄Cl (0.53 g, 10 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 3.78 g ; % 86. E.n. 181-182 °C. ν_{CN} = 1670 cm⁻¹. % Elementel analiz hesaplanan C₂₈H₃₉N₄Cl: C, 71.13; H, 8.04; N, 12.76; bulunan: C, 71.15; H, 8.05; N, 12.75.

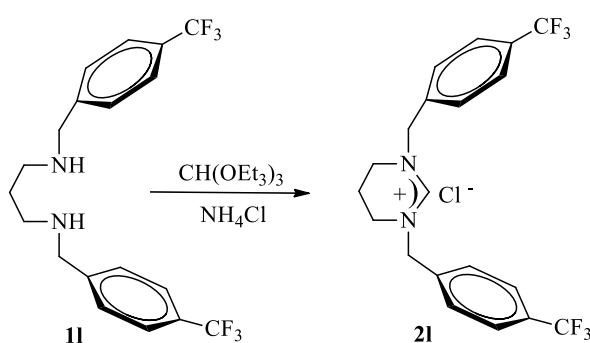
2.2.11. 1,3-Bis(4-(1-piperidinil)-1,3,4,5-tetrahidroprimidinyum klorür, 2k, sentezi



2k Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1,2-bis(4-(1-piperidinil)idenamino)propan (4.21 g, 10 mmol) ile NH₄Cl (0.53 g, 10 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 3.74g ; % 80, E.n. 210-211 °C. $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1678 cm⁻¹. % Elementel analiz hesaplanan C₂₈H₃₉N₄Cl: C, 72.00; H, 8.42; N, 11.99; bulunan: C, 72.02; H, 8.45; N, 11.95.

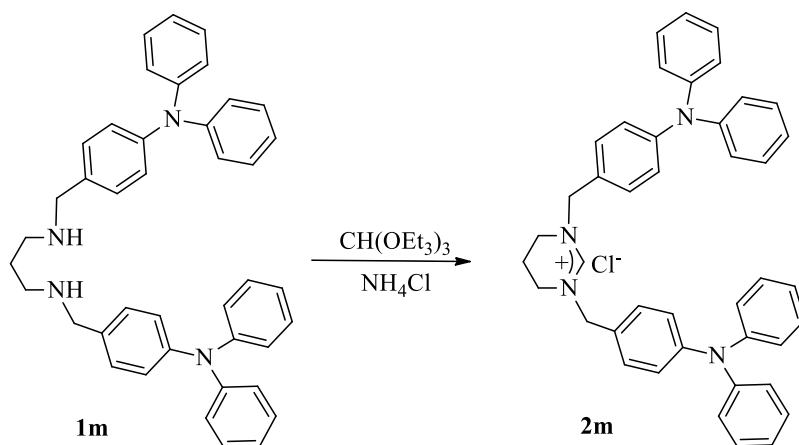
2.2.12. 1,3-Bis(4-triflorometilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2l, sentezi



2l Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1,2-bis(4-triflorometilbenzilidenamino)propan (3.90 g, 10 mmol) ile NH₄Cl (0.53 g, 10 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 3.63g; % 83. E.n. 151-152 °C. $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1674 cm⁻¹. % Elementel analiz C₂₀H₁₉N₂F₆Cl: C, 54.99; H, 4.38; N, 6.41; bulunan: C, 54.98; H, 4.28; N, 6.48.

2.2.13. 1,3-Bis(*N*-difenilaminobenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 2m, sentezi

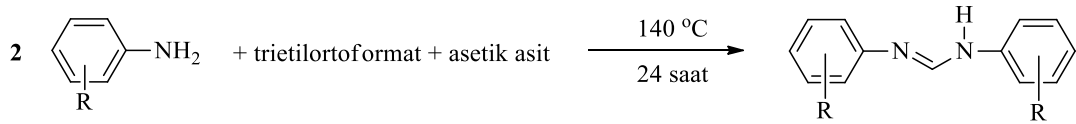


2m Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1,2-bis(*N*-difenilaminobenzilidenamino)propan (5.88 g, 10 mmol) ile NH₄Cl (0.53 g, 10 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

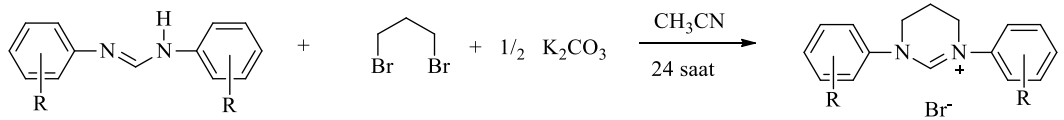
Verim: 4.83 g ; % 76. E.n. 240-241 °C. ν_{CN} = 1684 cm⁻¹. % Elementel analiz
Elementel analiz hesaplanan C₄₁H₃₈N₄Cl: C, 79.14; H, 6.16; N, 9.00; bulunan: C, 79.18; H, 6.22; N, 9.14.

2.3. *N,N'*-formamidinlerden Tetrahidropirimidinyum Tuzlarının Sentez Yöntemi

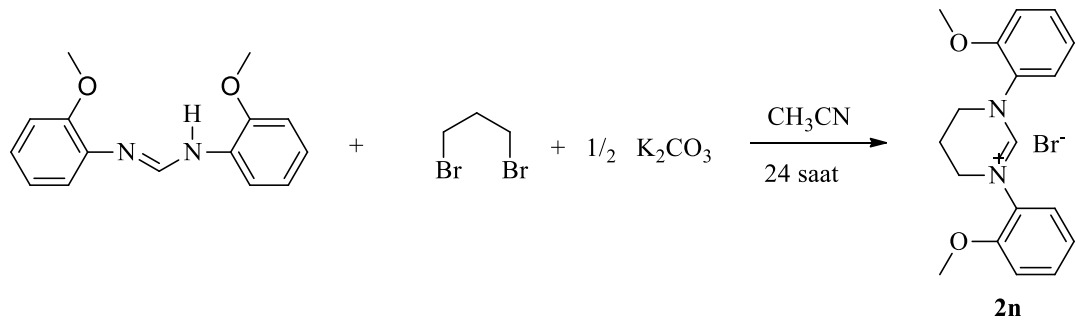
Azolyum tuzlarının sentezinde öncelikle uygun aromatik aminler kullanılarak *N,N'*-formamidin türevleri sentezlenmiştir [110].



Bir balon içerisine uygun *N,N'*-formamidin (1 mol), 1,3-dibromopropan (1.1 mol), K₂CO₃ (0.5 mol) ve 50 mL asetonyitril eklenerek normal atmosferde 2 ile 4 gün süresince reflüks edildi. Katı kısım süzülerek ayrıldı. Asetonyitril vakum altında uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı, eter ve hekzan (2x20 mL) ile yıkandı. Diklorometan-eter veya metanol-eter ile yeniden kristallendirildi.



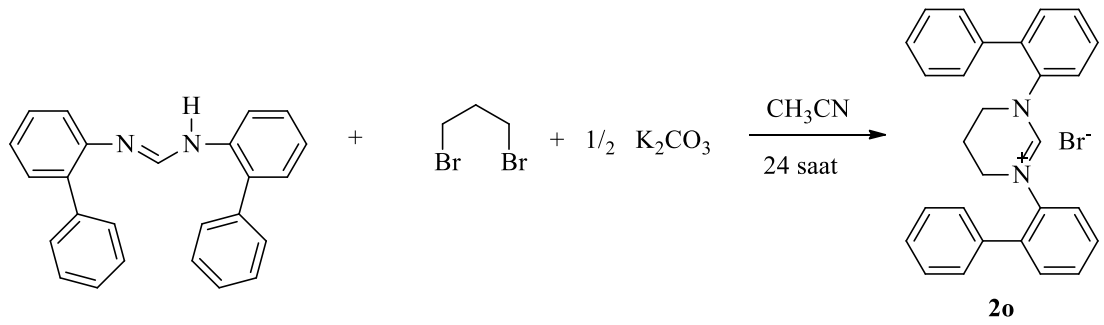
2.3.1. 1,3-Bis(2-metoksifenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, **2n**, sentezi



Bir balon içerisine uygun *N,N'*-formamidin (1 mol), 1,3-dibromopropan (1.1 mol), K_2CO_3 (0.5 mol) ve 50 mL asetonitril eklenerek normal atmosferde 2 ile 4 gün süresince kaynatıldı. Katı kısım süzülerek ayrıldı. Asetonitril vakum altında uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı, eter ve hekzan (2x20 mL) ile yıkandı. Diklorometan-eter veya metanol-eter ile yeniden kristallendirildi.

Verim: 2.71 g (72 %). E.n. 181-183 °C. $\nu_{(CN)} = 1677 \text{ cm}^{-1}$. % Elementel analiz hesaplanan $C_{18}H_{21}N_2O_2Br$: C: 57.30, H: 5.61, N: 7.43; bulunan C: 57.39, H: 5.73, N: 7.61.

2.3.2. 1,3-Bis(2-fenilbenzen)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 2o, sentezi

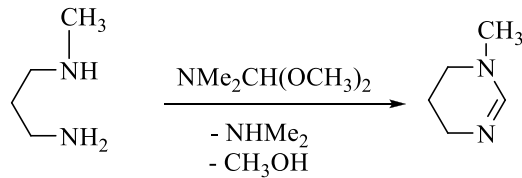


2o Tuzu **2n** tuzunun hazırlanış yöntemine göre hazırlandı.

Verim: 3.42 g (73 %). E.n. 256-258 °C. $\nu_{(CN)} = 1676 \text{ cm}^{-1}$. % Elementel analiz hesaplanan $C_{28}H_{25}N_2Br$: C: 71.64, H: 5.37, N: 5.97; bulunan C: 71.72, H: 5.48, N: 7.26.

2.4. Farklı Süstitüent Taşıyan 3,4,5,6-Tetrahidropirimidinyum Tuzlarının Sentezi

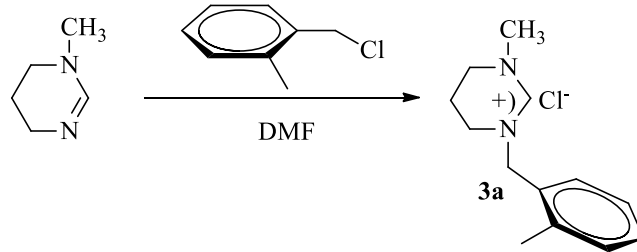
2.4.1. 1-Metil-3,4,5,6-tetrahidropirimidininin sentezi



N-Metilpropandiamin (7.5 g; 85.22 mmol) ve *N,N*-dimetil formamitdimetilasetal (12 g; 117.64 mmol) karışımı MeOH ve $NHMe_2$ nin uzaklaşmasına izin verecek şekilde su banyosu sıcaklığında 4 saat, 100-120 °C de 1 saat ısıtıldı. Uçucular

vakumda uzaklaştırılarak geride kalan yağimsı kısım vakumda damıtıldı, renksiz ürün elde edildi. Verim: 8.11 g; %97, k.n:48 °C (0.01 mmHg).

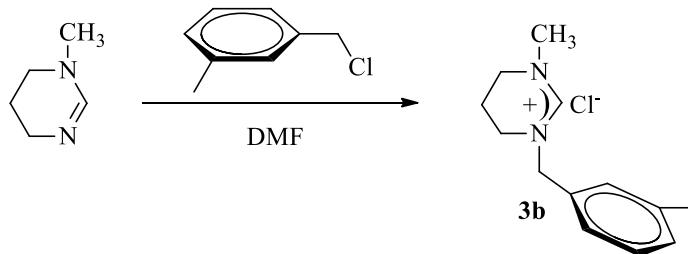
2.4.1.1. 1-Metil-3-(2-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 3a, sentezi



1-Metil-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (1,01 g; 10 mmol) kurutulmuş DMF de (15 mL) çözüldü ve üzerine 2-metilbenzil klorür (1,59 g; 11 mmol) yavaşça eklendi ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı, daha sonra 80 °C'de 2 saat ısıtıldı, beyaz renkli katı ürün oluştu. Çökmenin tamamlanması için üzerine dietil eter (25 mL) eklenerek süzüldü ve elde edilen katı dietil eterle yıkanarak vakumda kurutuldu. Ham ürün etanol / dietileterde (2:1) tekrar kristallendirildi.

Verim: 2.17 g, 91 %, E.n. = 285-286 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1692 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$: C, 65.47; H, 8.12; N, 11.80; bulunan: C, 65.40; H, 8.02; N, 11.73.

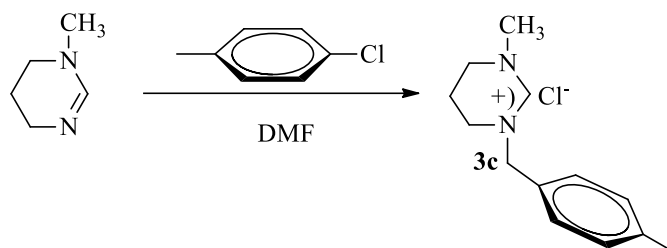
2.4.1.2. 1-Metil-3-(3-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 3b, sentezi



3b Tuzu **3a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1-metil-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (1,01 g; 10 mmol) ile 3-metilbenzil klorür'ün (1.59 g; 11 mmol) kurutulmuş DMF (15 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 2.17 g, 91 %, E.n. = 285-286 °C, $\nu_{\text{(CN)}} = 1707 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$: C, 65.40; H, 8.02; N, 11.73; bulunan: C, 65.48; H, 8.12; N, 11.81.

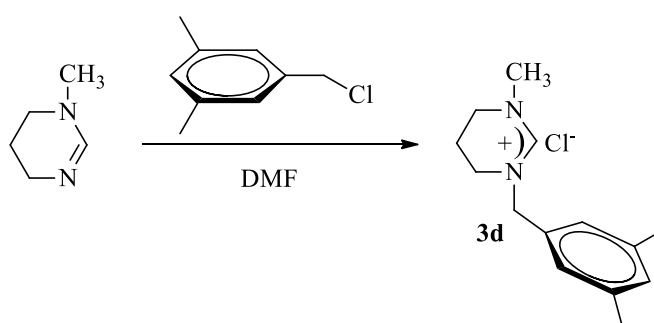
2.4.1.3. 1-Metil-3-(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 3c, sentezi



3c Tuzu **3a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1-metil-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (1,01 g; 10 mmol) ile 4-metilbenzil klorür'ün (1.59 g; 11 mmol) kurutulmuş DMF (15 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 2.17 g, 91. E.n: 107-108 °C, $\nu_{\text{(CN)}} = 1692 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$: C, 65.40; H, 8.02; N, 11.73; bulunan: C, 65.47; H, 8.12; N, 11.80.

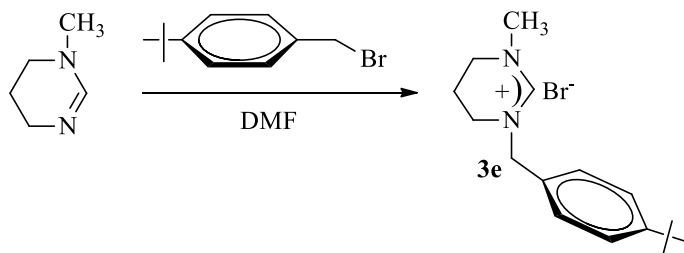
2.4.1.4. 1-Metil-3-(3,5-dimetilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 3d, sentezi



3d tuzu **3a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre 1-metil-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (1.01 g; 10 mmol) ile 3,5-dimetilbenzil klorürün (1.75 g; 11 mmol) kurutulmuş DMF (15 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 2.43 g; % 93; E.n. = 190-191 °C, $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1707 cm^{-1} . % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl}$: C, 66.52; H, 8.37; N, 11.08; bulunan: C, 66.47; H, 8.32; N, 11.03.

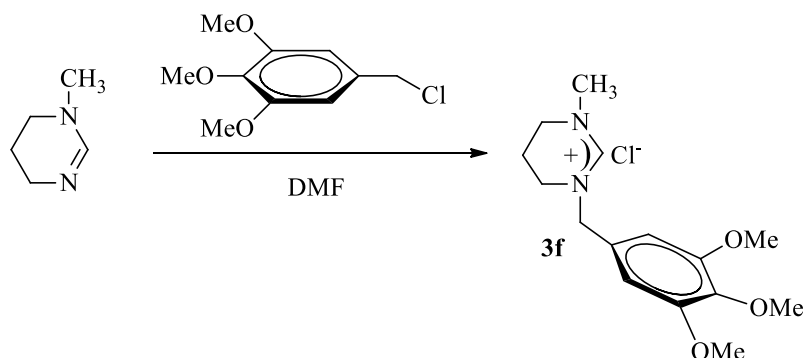
2.4.1.5. 1-Metil-3-(4-tertiyerbütilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 3e, sentezi



3e tuzu **3a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1-metil-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (1.01 g; 10 mmol) ile 4-tertiyerbütilbenzil bromürün'ün (2.56 g; 11 mmol) kurutulmuş DMF (15 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 2.87 g; % 89. E.n: 168-169 °C; $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1700 cm^{-1} . % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Br}$: C, 59.08; H, 7.75; N, 8.61; bulunan: C, 59.11; H, 7.79; N, 8.66.

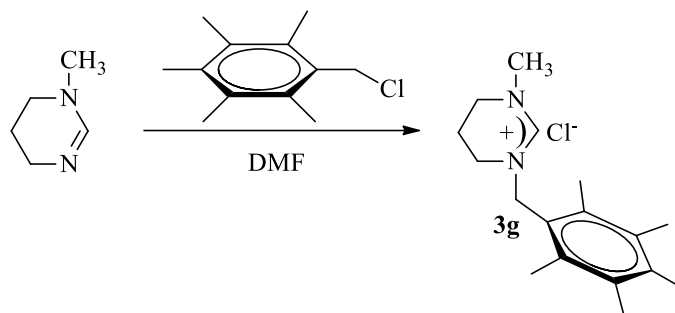
2.4.1.6. 1-Metil-3-(3,4,5-trimetoksibenzillbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 3f, sentezi



3f Tuzu **3a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1-Metil-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (1,01 g; 10 mmol) ile 3,4,5-trimetoksibenzillbenzil klorür'ün (2.38 g; 11 mmol) kurutulmuş DMF (15 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

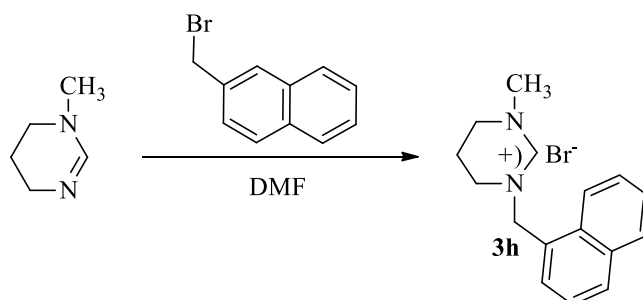
Verim: 2.64 g; % 84. E.n: 197-198 °C; $\nu_{\text{CN}} = 1708 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$: C, 57.23; H, 7.36; N, 8.90; bulunan: C, 57.31; H, 7.31; N, 8.82.

2.4.1.7. 1-Metil-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-yum klorür, 3g, sentezi



3g Tuzu **3a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1-metil-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (1.01 g; 10 mmol) ile 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür'ün (2.16 g; 11 mmol) kurutulmuş DMF (15 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir. Verim: 2.63 g; % 89. E.n: 186-187 °C; $\nu_{\text{CN}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Cl}$: C, 69.25; H, 9.23; N, 9.50; bulunan: C, 69.28; H, 9.13; N, 9.53.

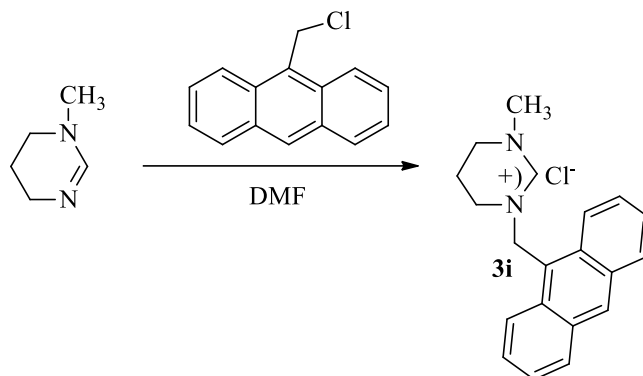
2.4.1.8. 1-Metil-3-(2-metilnaftalen)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 3h, sentezi



3h Tuzu **3a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1-metil-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (1.01 g; 10 mmol) ile 2-metilnaftalen bromür'ün (2.43 g; 11 mmol) kurutulmuş DMF (15 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 2.85 g; % 89; E.n. = 190-191 °C, $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1707 cm^{-1} . % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Br}$: C, 60.20; H, 6.00; N, 8.78; bulunan: C, 60.28; H, 6.13; N, 8.88.

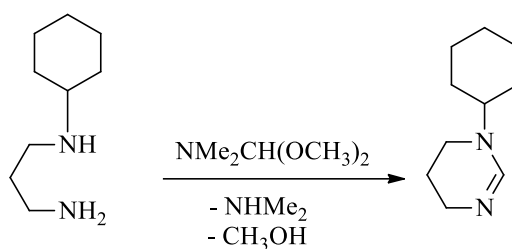
2.4.1.9. 1-Metil-3-(9-metilantrasen)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür, 3i, sentezi



3i Tuzu **3a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1-Metil-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (1.01 g; 10 mmol) ile 9-klorometilantrasen (2.49 g; 11 mmol) kurutulmuş DMF (15 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

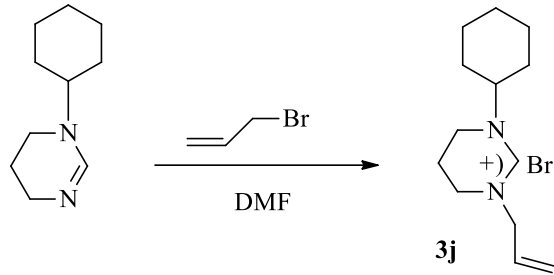
Verim: 2.83 g; % 87; e.n. = 210-212 °C. % Element Analizi Hesaplanan $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl}$: C, 73.95; H, 6.52; N, 8.62; Bulunan: C, 74.02; H, 6.58; N, 8.72.

2.4.2. 1-Sikloheksil-3,4,5,6-tetrahidropirimidin sentezi



N-Sikloheksilpropandiamin (10g) ve N,N-dimetilformamitdimetilasetal (7.63 g) karışımı MeOH ve NHMe_2 'nin uzaklaşmasına izin verecek şekilde su banyosu sıcaklığında 4 saat, 120 °C de 1 saat ısıtıldı. Uçucular vakumda uzaklaştırılarak geride kalan yağimsı kısım vakumda damıtıldı, renksiz ürün elde edildi. Verim: 11 g; k.n:54 °C (0.01 mmHg).

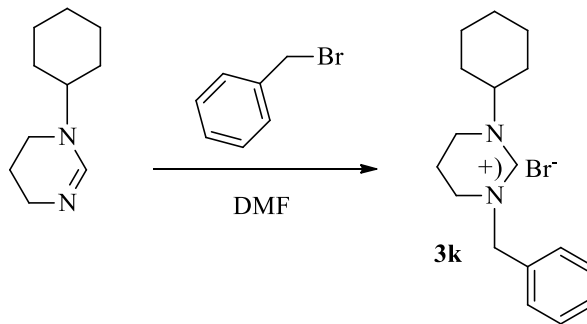
2.4.2.1. 1-Sikloheksil-3-(alil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 3j, sentezi



1-Sikloheksil-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (1.66 g; 10 mmol) kurutulmuş DMF de (15 mL) çözüldü ve üzerine alil bromür (1.33 g; 11 mmol) yavaşca eklendi ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı, daha sonra 80 °C’de 2 saat ısıtıldı, beyaz renkli katı ürün oluştu. Çökmenin tamamlanması için üzerine dietil eter (25 mL) eklenerek süzüldü ve elde edilen katı dietil eterle yıkanarak vakumda kurutuldu. Ham ürün etanol / dietileterde (2:1) tekrar kristallendirildi.

Verim: 2.39 % 83 g. E.n. 224-225 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1696 \text{ cm}^{-1}$ % Element analizi hesaplanan C₁₃H₁₇N₂Br: C, 55.53; H, 6.09; N, 9.96; bulunan: C, 55.59; H, 6.13; N, 10.08.

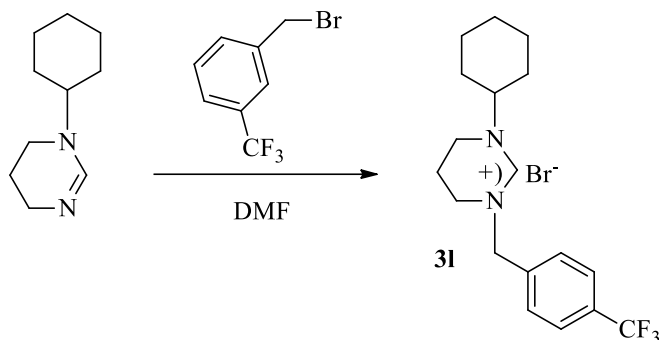
2.4.2.2. 1-Sikloheksil-3-(benzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, 3k, sentezi



3k Tuzu **3j** tuzunun hazırlanış yöntemine göre, 1-Sikloheksil-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (1.66 g; 10 mmol) ile benzil bromür’ün (1.88 g; 11 mmol) kurutulmuş DMF (15 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 2.94 g; 87 %. E.n. 230-232 °C. $\nu_{\text{CN}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$ % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}$: C, 72.99; H, 4.32; N, 10.01; bulunan: C, 73.05; H, 4.39; N, 10.14.

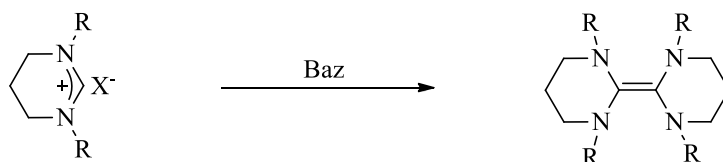
2.4.2.3. 1-Sikloheksil-3-(3-triflorometil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür, **3l**, sentezi



3l Tuzu **3j** tuzunun hazırlanış yöntemine göre 1-Sikloheksil-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (1.66 g; 10 mmol) ile 3-triflorometil bromür'ün (2.63 g; 11 mmol) kurutulmuş DMF (15 mL) içerisinde etkileştirilerek sentezlenmiştir.

Verim: 3.62 g; 89 %. E.n. 91 °C. $\nu_{\text{CN}} = 1686 \text{ cm}^{-1}$ % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Br}$: C, 62.07; H, 6.95; N, 8.04; bulunan: C, 62.05; H, 6.96; N, 8.08.

2.5. Tetrahidropirimidinyum Tuzlarından Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi



2b, $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$, $\text{X}=\text{Cl}$

2c $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-4}$, $\text{X}=\text{Cl}$

2d, $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{-4}$, $\text{X}=\text{Cl}$

2e, $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)\text{-4}$, $\text{X}=\text{BF}_4$

2f, $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}(\text{CH}_3))\text{-3,4}$, $\text{X}=\text{Cl}$

2g, $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-4}$, $\text{X}=\text{Cl}$

2h, $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$, $\text{X}=\text{Cl}$

2o, $\text{R}=2-(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{Br}$

2p, $\text{R}=2-(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{Br}$

4a, $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$, $\text{X}=\text{Cl}$

4b $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-4}$, $\text{X}=\text{Cl}$

4c, $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{-4}$, $\text{X}=\text{Cl}$

4d, $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)\text{-4}$, $\text{X}=\text{BF}_4$

4e, $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}(\text{CH}_3))\text{-3,4}$, $\text{X}=\text{Cl}$

4f, $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-4}$, $\text{X}=\text{Cl}$

4g, $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$, $\text{X}=\text{Cl}$

4h, $\text{R}=2-(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{Br}$

4i, $\text{R}=2-(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{Br}$

Şema 2.1. Sentezlenen elektronca zengin olefinler.

2.5.1. Bis[1,3-Bis(4-metilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4a, sentezi

1,3-Bis(4-metilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür tuzu (3 g; 9.54 mmol) üzerine kurutulmuş THF (45 mL) ve KOBu^t (1.07 g; 9.54 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluen (15 mL) ilave edilip süzüldü. Toluen tamamen vakumda çekildi. Verim: 1.85 g; % 70.

2.5.2. Bis[1,3-Bis(4-etilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4b, sentezi

1,3-Bis(4-etilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür tuzu (3 g; 8.76 mmol) üzerine kurutulmuş THF (45 mL) ve KOBu^t (0.988 g; 8.76 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluen (15 mL) ilave edilip süzüldü. Toluen tamamen vakumda çekildi. Verim: 1.85 g; % 80.

2.5.3. Bis[1,3-Bis(4-isopropilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4c, sentezi

1,3-Bis(4-isopropilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür tuzu (3 g; 8.09 mmol) üzerine kurutulmuş THF (45 mL) ve KOBu^t (0.91 g; 8.09 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluen (15 mL) ilave edilip süzüldü. Toluen tamamen vakumda çekildi. Verim: 2.02 g; % 75.

2.5.4. Bis[1,3-bis(4-dietilaminobenstil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4d, sentezi

1,3-bis(4-dietilaminobenstil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum tetrafloroborat tuzu (4.95 g; 10 mmol) üzerine kurutulmuş THF (45 mL) ve KOBu^t (1.23 g; 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluen (15 mL) ilave edilip süzüldü. Toluen tamamen vakumda çekildi. Verim: 3.25 g; % 80.

2.5.5. Bis[1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4e, sentezi

1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil))-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür tuzu (3 g; 10 mmol) üzerine kurutulmuş THF (45 mL) ve KOBu^t (1.23 g; 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluen (15 mL) ilave edilip süzüldü. Toluen tamamen vakumda çekildi. Verim: 2.64 g; % 80.

2.5.6. Bis[1,3-Bis(4-fenilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4f, sentezi

1,3-Bis(4-fenilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür tuzu (4.53 g; 10 mmol) üzerine kurutulmuş THF (45 mL) ve KNH(SiMe₃)₂ (2.19 g; 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluen (15 mL) ilave edilip süzüldü. Toluen tamamen vakumda çekildi. Verim: 3.16 g; % 76.

2.5.7. Bis[1,3-Bis(3,4-(metilendioksi)benzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4g, sentezi

1,3-Bis(3,4-(metilendioksi)benzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür tuzu (3.89 g; 10 mmol) üzerine kurutulmuş THF (45 mL) ve KNH(SiMe₃)₂ (2.19 g; 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluen (15 mL) ilave edilip süzüldü. Toluen tamamen vakumda çekildi. Verim: 2.75 g; % 78.

2.5.8. Bis[1,3-Bis(2-metoksifenil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], 4h, sentezi

1,3-Bis(2-metoksifenil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum bromür tuzu (3.77 g; 10 mmol) üzerine kurutulmuş THF (45 mL) ve KNH(SiMe₃)₂ (2.19 g; 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluen (15 mL) ilave edilip süzüldü. Toluen tamamen vakumda çekildi. Verim: 2.13 g; % 72.

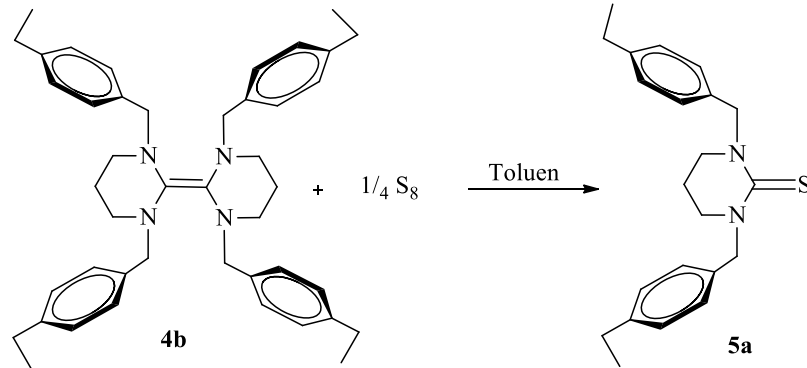
2.5.9. Bis[1,3-Bis(2-fenilbenzen)-1,3,4,5-tetrahidropirimidin-2-iliden], **4i**, sentezi

1,3-Bis(2-fenilbenzen)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum bromür tuzu (4.69 g; 10 mmol) üzerine kurutulmuş THF (45 mL) ve KNH(SiMe₃)₂ (2.19 g; 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluen (15 mL) ilave edilip süzüldü. Toluen tamamen vakumda çekildi. Verim: 3.19 g; % 82.

2.6. Elektronca Zengin Olefinlerden 3,4,5,6-Tetrahidropirimidin Kükürt ve Selen Türevlerinin Sentezi

2a-2f Tuzlarıyla karben kompleksleri hazırlama çalışmaları sırasında rutenyum karben kompleksleri sentezlenememiştir. Sentezlenememesinin sebebini araştırırken olefinlerin olup olmadığını kontrol etmek amacıyla S ve Se türevleri sentezlenmiştir.

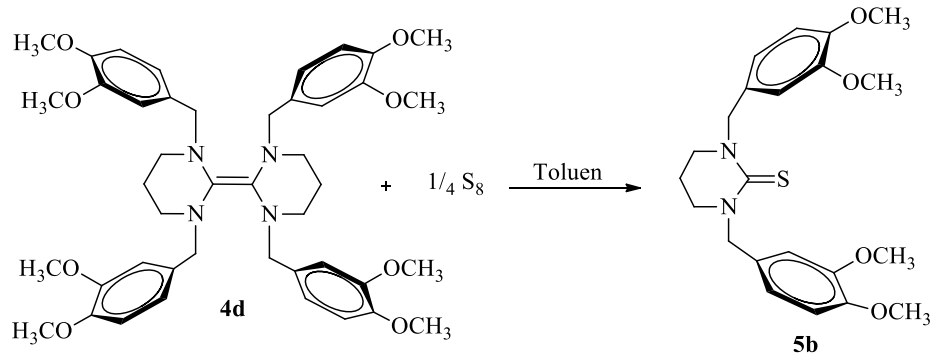
2.6.1. 1,3-(4-Etilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-tiyon, **5a**, sentezi



4b (3.25 g; 5 mmol) Olefini ve S₈ (0.325 g; 0.5 mmol) kuru toluende (20 mL) çözüldü. Su banyosu sıcaklığında 5 saat, 100 °C de 6 saat ısıtıldı. Toluen vakumda uzaklaştırılıp katı, kuru hekzan ile (2x10 mL) yıkandıktan sonra CH₂Cl₂/dietileter karışımında kristallendirildi. Açık sarı renkli kristaller oluştu. Kristal ürün süzülerek soğuk hekzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu.

Verim: 0.28 g; 74%, e.n: 295-296 °C; ν_{CN} : 1537 cm⁻¹ % Element analizi hesaplanan C₂₂H₂₈N₂S: C, 74.95; H, 8.01; N, 7.95; bulunan: C, 74.98; H, 8.08; N, 7.93.

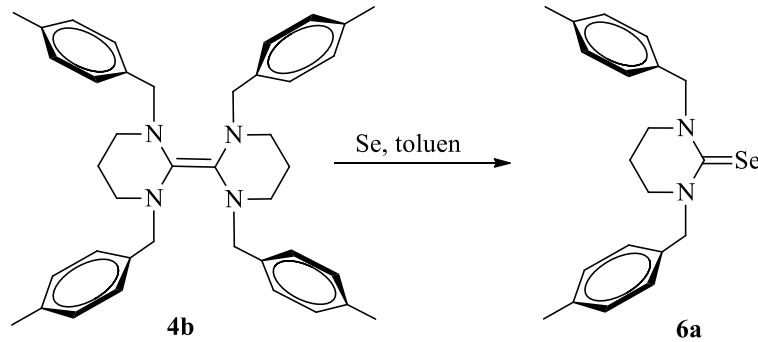
2.6.2. 1,3-(3,4-dimetoksi)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-tiyon, 5b, sentezi



5b bileşiği **5a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre, **4d** olefini (2.64 g; 3 mmol) ve S₈ (0.219 g; 3 mmol) kuru toluende toluende (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı.

Verim: 0.2 g; % 70. E.n: 252-253 °C; ν_{CN} : 1515 cm⁻¹. % Element analizi hesaplanan C₂₂H₂₈N₂S: C, 74.95; H, 8.01; N, 7.95; bulunan: C, 74.97; H, 8.03; N, 7.90.

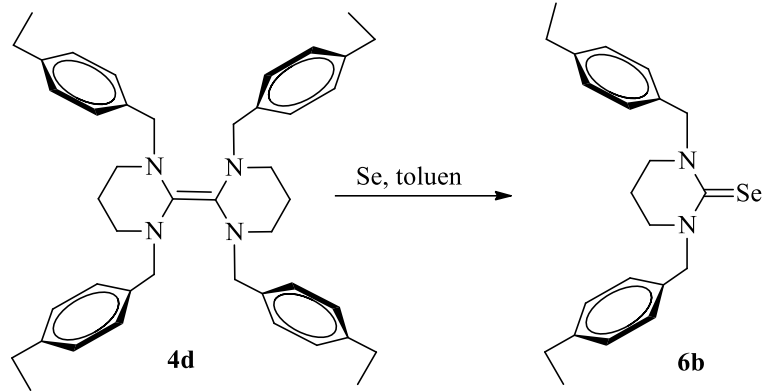
2.6.3. 1,3-(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-selenon, 6a, sentezi



4b Olefini (1.85 g; 3 mmol) ve Se (0.249 g; 3 mmol) kuru toluende (20 mL) çözüldü. Su banyosu sıcaklığında 5 saat, 100 °C de 6 saat ısıtıldı. Toluen vakumda uzaklaştırılıp katı, kuru hekzan ile (2x10 mL) yıkandıktan sonra CH₂Cl₂/dietileter karışımında kristallendirildi. Açık sarı renkli kristaller oluştu. Kristal ürün süzülerek soğuk hekzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu.

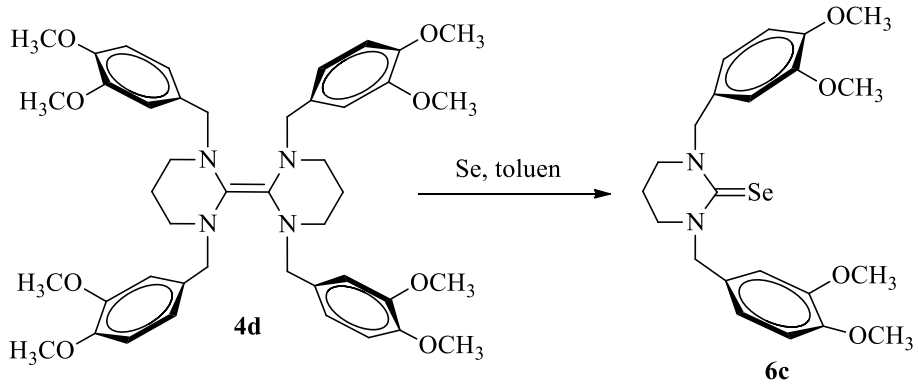
Verim: 0.28 g; 74%, e.n: 295-296 °C; ν_{CN} : 1537 cm⁻¹ % Element analizi hesaplanan C₂₀H₁₈N₂Se: C, 65.75; H, 4.97; N, 7.67; bulunan: C, 65.74; H, 4.98; N, 7.66.

2.6.4. 1,3-(4-etilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-selenon, 6b, sentezi



6b Bileşiği **6a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre, **4d** olefini (3.25 g; 5 mmol) ve Se (0.4 g; 5 mmol) kuru toluende (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı. Verim: 0.3 g; % 70. E.n: 252-253 °C; ν_{CN} : 1515 cm^{-1} . % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Se}$: C, 64.25; H, 7.01; N, 7.49; bulunan: C, 64.27; H, 7.03; N, 7.51.

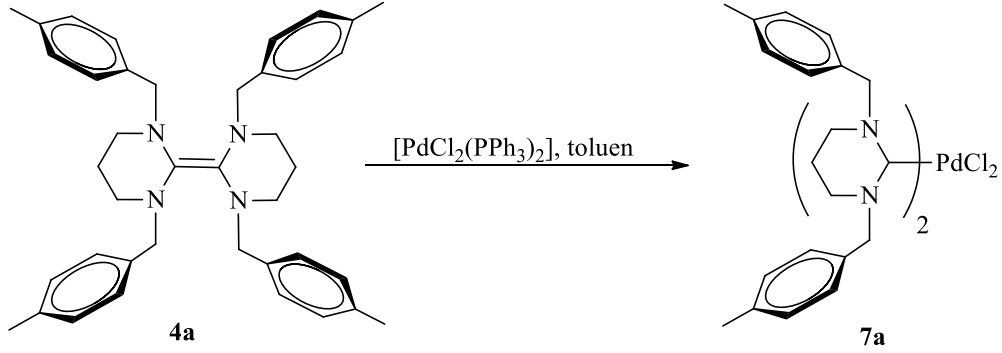
2.6.5. 1,3-(3,4-dimetoksi)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-selenon, 6c, sentezi



6c Bileşiği **6a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre, **4d** olefini (2.64 g; 3 mmol) ve Se (0.27 g; 3 mmol) kuru toluende (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı. Verim: 0.2 g; % 70. E.n: 252-253 °C; ν_{CN} : 1515 cm^{-1} . % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Se}$: C, 66.15; H, 7.01; N, 7.49; bulunan: C, 66.17; H, 7.03; N, 7.51.

2.7. Elektronca Zengin Olefinlerden 3,4,5,6-Tetrahidroprimidin Palladyum Komplekslerinin Sentezi

2.7.1. Dikloro bis-[(1,3-(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden)₂] palladyum (II), 7a, sentezi



4a Olefini (5.84 g; 1.0 mmol) ve $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0,55 g; 1.0 mmol) kuru toluende (20 mL) CH_2Cl_2 çözöldü. Su banyosu sıcaklığında 5 saat, 100 °C de 6 saat ısıtıldı. Toluene vakumda uzaklaştırılıp katı, kuru hekzan ile (2x10 mL) yıkandıktan sonra CH_2Cl_2 /dietileter karışımında kristallendirildi. Sarı renkli kristaller oluştu. Kristal ürün süzölerek soğuk hekzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu.

Verim: 0.28 g; 74%, e.n: 295-296 °C; ν_{CN} : 1537 cm^{-1} . % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}$: C, 63.03; H, 6.35; N, 7.35; bulunan: C, 62.98; H, 6.18; N, 7.33.

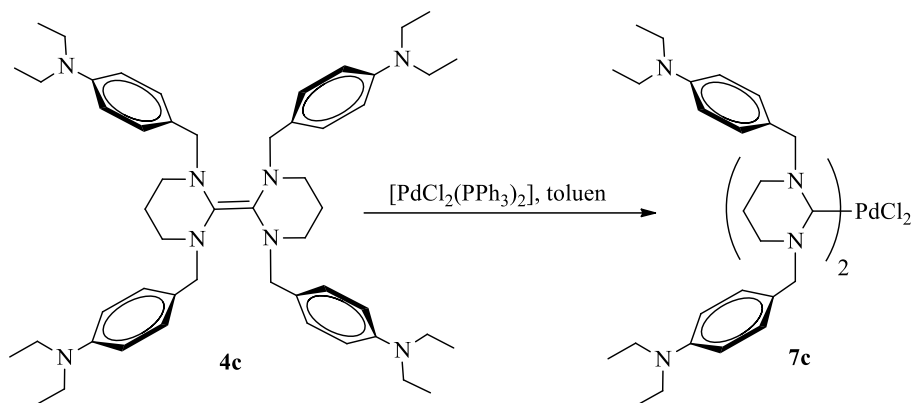
2.7.2. Dikloro bis-[(1,3-(4-etilbenzil)-3,4,5,6-tetrahydropyrimidine-2-iliden)] palladyum (II) 7b, sentezi



7b Bileşiğı 7a bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre, **4b** olefini (0,5 g; 0.9 mmol) ve $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0,55 g; 1.0 mmol) kuru toluende (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı.

Verim: 0.32 g; % 78. E.n: 272-273 °C; ν_{CN} : 1546 cm^{-1} . % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}$: C, 64.58; H, 6.90; N, 6.85; bulunan: C, 64.59; H, 6.62; N, 6.81.

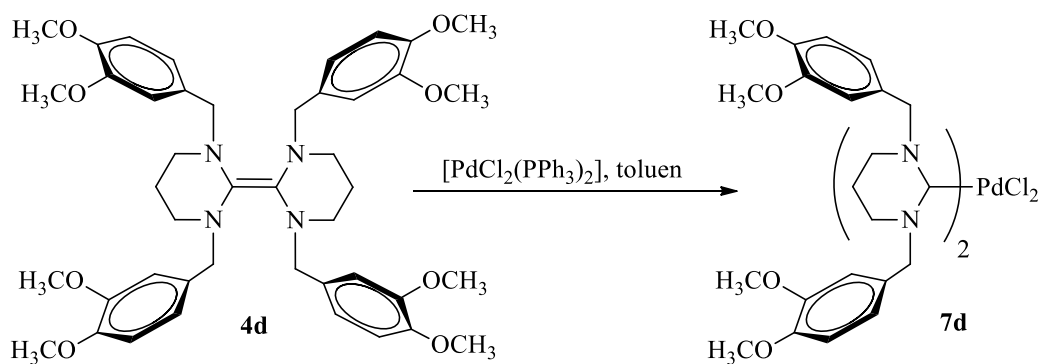
2.7.3. Dikloro bis-[(1,3-(4-dietilaminobenzil)-3,4,5,6-tetrahydropyrimidine-2-iliden)] palladyum (II) 7c, sentezi



7c Bileşiği **7a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre **4c** olefini (0,5 g; 0.8 mmol) ve $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0,55 g; 0.9 mmol) kuru toluende (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı.

Verim: 0.30 g; % 76. E.n: 280-281 °C; ν_{CN} : 1518 cm^{-1} . % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{52}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{Pd}$: C, 63.05; H, 7.73; N, 11.31; bulunan: C, 63.05; H, 7.80; N, 11.29.

2.7.4. Dikloro bis-[(1,3-(3,4-dimetoksibenzil)-3,4,5,6-tetrahydropyrimidine-2-iliden)]palladyum (II) 6d, sentezi

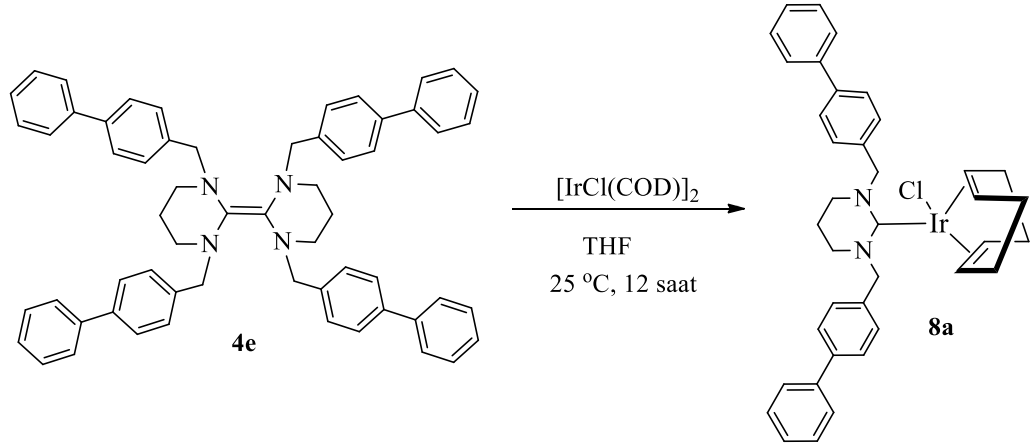


7d Bileşiği **7a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre **4d** olefini (0,5 g; 7.1 mmol) ve $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0,55 g; 0.9 mmol) kuru toluende (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı.

Verim: 0.25 g; % 70. E.n: 252-253 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1515 cm^{-1} . % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Pd}$: C, 55.85; H, 5.97; N, 5.92; bulunan: C, 55.87; H, 5.97; N, 5.90.

2.8. Elektronca Zengin Olefinlerden 3,4,5,6-Tetrahidroprimidin İridyum Komplekslerinin Sentezi

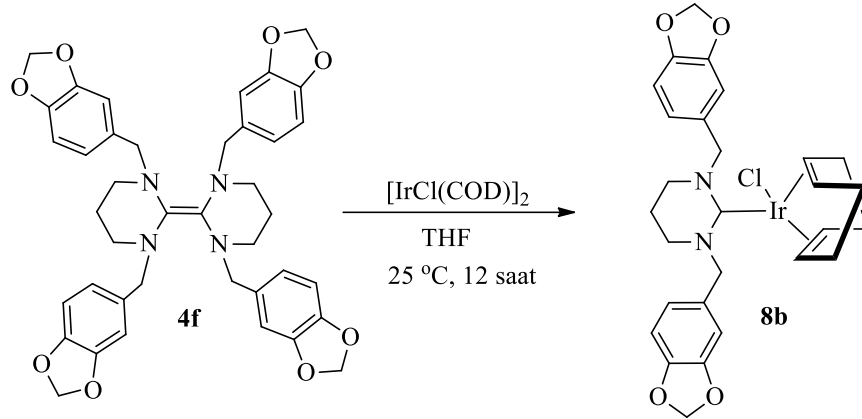
2.8.1. Kloro 1,3-bis[4-fenilbenzil]-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden]siklooktadien iridyum(I), **8a**, sentezi



4e Olefini (0,5 g; 0.6 mmol) ve $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ (0,4 g; 0.6 mmol) ile kuru THF'de (20 mL) çözüldü. Oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. THF vakumda uzaklaştırılıp katı, kuru hekzan ile (2x10 mL) yıkandıktan sonra CH_2Cl_2 /hekzan karışımında kristallendirildi. Koyu sarı renkli kristaller oluştu. Kristal ürün süzülerek soğuk hekzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu.

Verim: 0.25 g; % 70. E.n: 252-253 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1528 cm^{-1} . % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{ClIr}$: C, 60.66; H, 5.36; N, 3.72; bulunan: C, 60.61; H, 5.38; N, 3.73.

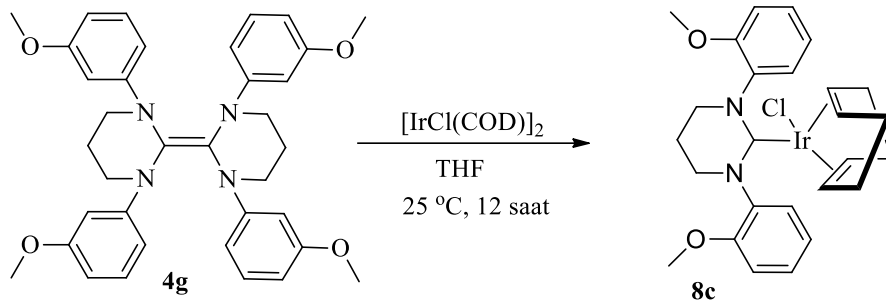
2.8.2. Kloro 1,3-bis(1,3-benzodioxazol-5-metil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden]siklooktadien iridyum(I), 8b, sentezi



8b Bileşiği **8a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre, **4f** olefini (0,5 g; 0.7 mmol) ve $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ (0,47 g; 0.7 mmol) ile kuru THF’de (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı.

Verim: 0.34 g; % 70. E.n: 252-253 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1520 cm^{-1} . % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{ClIr}$: C, 49.01; H, 4.41; N, 4.08; bulunan: C, 49.03; H, 4.42; N, 4.05.

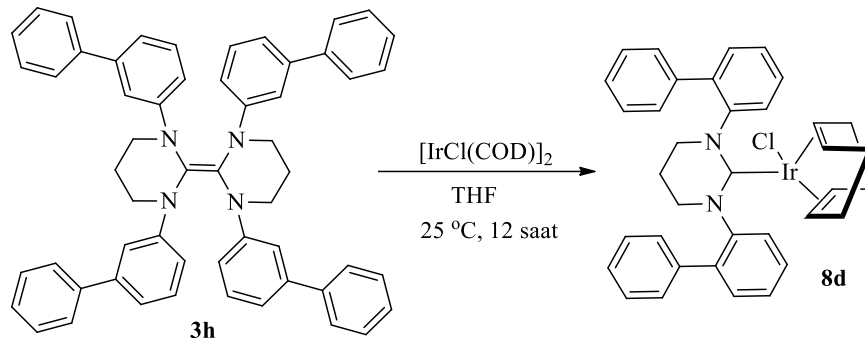
2.8.3. Kloro 1,3-bis(2-metoksifenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden]siklooktadien iridyum(I), 8c, sentezi



8c Bileşiği **8a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre **4g** olefini (0,5 g; 8 mmol) ve $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ (0,57 g; 8 mmol) kuru THF’de (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı.

Verim: 0.33 g; % 70. E.n: 252-253 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1518 cm^{-1} . % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ir}$: C, 52.33; H, 5.40; N, 4.69; bulunan: C, 52.35; H, 5.41; N, 4.66.

2.8.4. Kloro 1,3-bis(2-difenil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-iliden]siklooktadien iridyum(I), 8b, sentezi



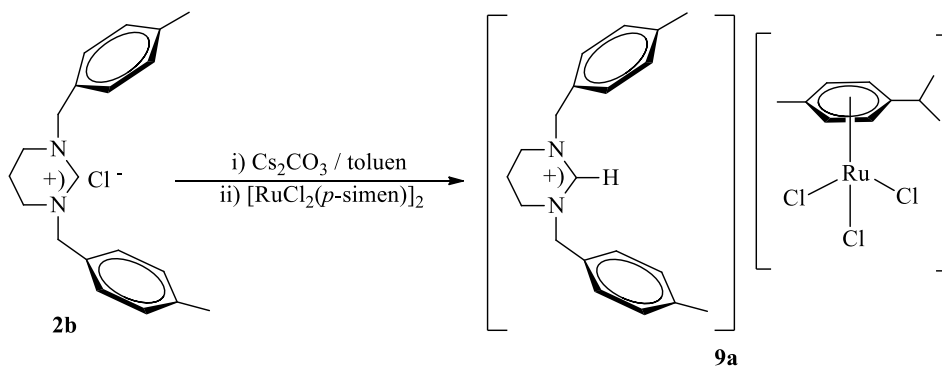
8d Bileşiği **8a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre **4h** olefini (0,5 g; 6 mmol) ve $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ (0,43 g; 6 mmol) kuru THF’de (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı.

Verim: 0.33 g; % 71. E.n: 252-253 °C; ν_{CN} : 1525 cm^{-1} . % Element analizi hesaplanan $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{ClIr}$: C, 59.61; H, 5.14; N, 3.86; bulunan: C, 55.67; H, 5.17; N, 3.88.

2.9. Tetrahidropirimidin Rutenyum Komplekslerinin Sentezi

2a-2r Tuzlarıyla karben kompleksleri hazırlama çalışmaları sırasında rutenyum karben kompleksleri sentezlenememiştir. Karben kompleksleri yerine katyonik yapıda **8a-8e** kompleksleri elde edildi.

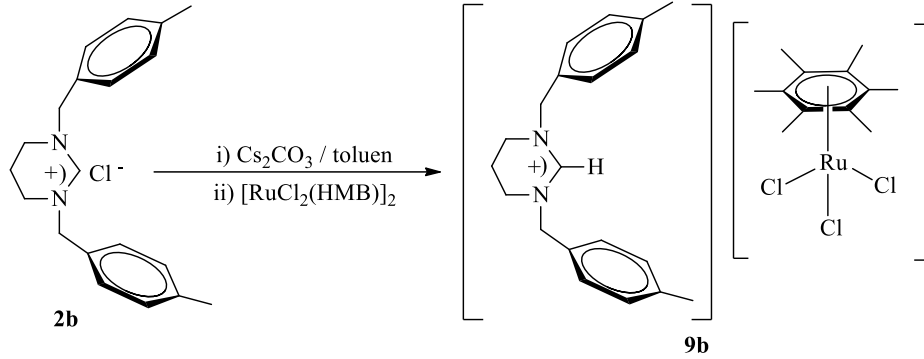
2.9.1. 1,3-Bis(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtrikloro(η^6 -psimen)rutenat(II), 9a, sentezi



1,3-Bis(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.2 mmol) ve [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol) toluende (20 mL) 7 saat refluks edildi. Karışım sıcakken süzöldü ve heksan (20 mL) eklendi. Elde edilen ürün CH₂Cl₂/heksan (5:10 mL) karışımında tekrar kristallendirildi.

Verim: 0.22 g, % 69. E.n.: 213-214 °C; $\nu_{\text{CN}} = 1684 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi hesaplanan C₃₀H₃₉N₂RuCl₃: C, 56.74; H, 6.19; N, 4.41; bulunan: C, 56.70; H, 6.12; N, 4.49.

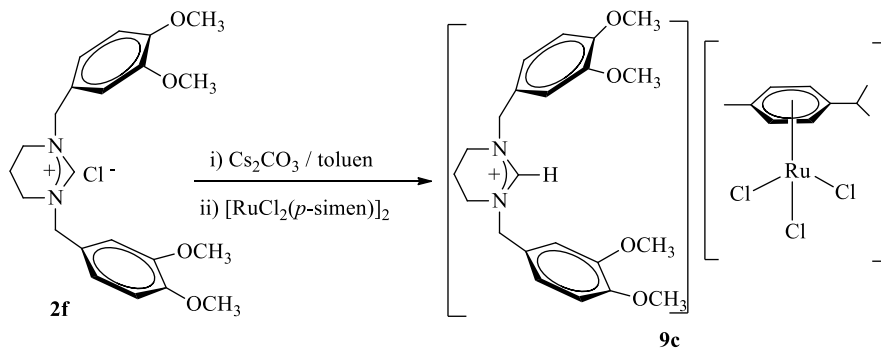
2.9.2. 1,3-Bis(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtrikloro(η^6 -hekzametilbenzen)-rutenat(II), 9b, sentezi



9b Bileşiği **9a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre 1,3-Bis(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.2 mmol) ve [RuCl₂(HMB)]₂ (0.5 mmol) ile toluende (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı.

Verim: 0.24 g, % 72. E.n.: 242-243 °C; $\nu_{\text{CN}} = 1677 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi hesaplanan C₃₂H₄₃N₂RuCl₃: C, 57.96; H, 6.54; N, 4.22 %; bulunan: C, 57.91; H, 6.51; N, 4.25.

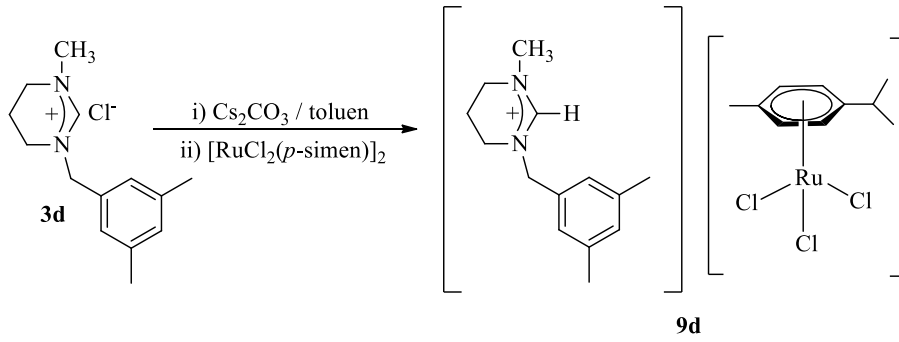
2.9.3. 1,3-Bis(3,4-dimetoksilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtrikloro(η^6 -*p*-simen)-rutenat(II), 9c, sentezi



9c Bileşiği **9a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre 1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.2 mmol) ve [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol) ile toluende (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı.

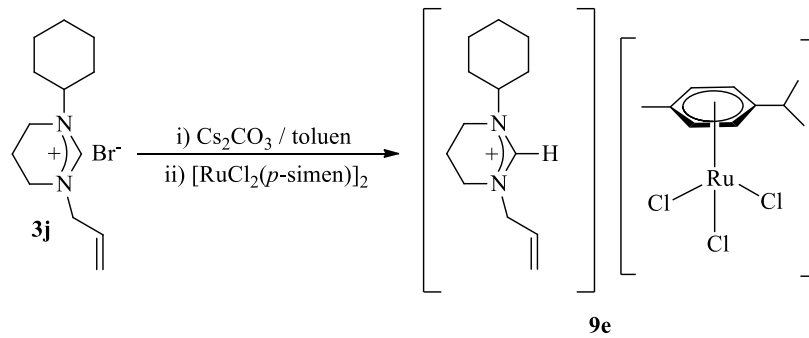
Verim: 0.27 g, % 72. E.n.: 223-224 °C; ν_{CN} = 1678 cm⁻¹. % Element analizi hesaplanan C₃₃H₄₆N₂O₄RuCl₃: C, 53.41; H, 6.25; N, 3.77 % ; bulunan: C, 53.43; H, 6.19; N, 3.79.

2.9.4. 1-(1-metil)-3-(3,5-dimetilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtrikloro(η^6 -psimen)rutenat(II), **9d**, sentezi



9d Bileşiği **9a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre 1-(1-metil)-3-(3,5-dimetilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.2 mmol) ve [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol) ile toluende (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı. Verim: 0.22 g, % 69. E.n.: 193-194 °C; ν_{CN} = 1684 cm⁻¹. % Element analizi hesaplanan C₃₀H₃₉N₂RuCl₃: C, 56.74; H, 6.19; N, 4.41; bulunan: C, 56.70; H, 6.12; N, 4.49.

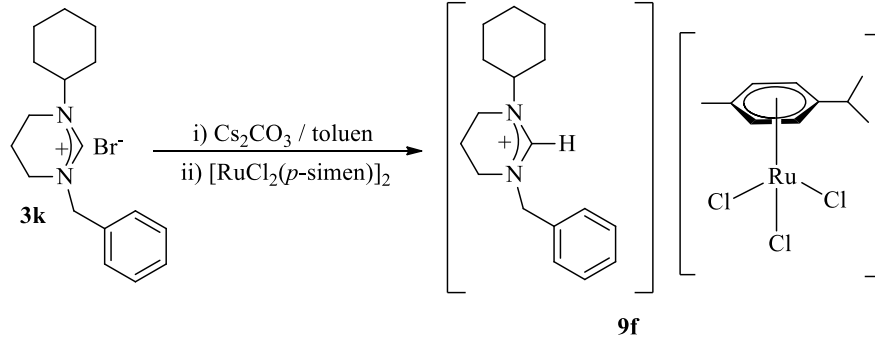
2.9.5. 1-(1-sikloheksil)-3-(allil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtrikloro(η^6 -psimen)rutenat(II), **9e**, sentezi



9e Bileşiği **9a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre 1-(1-sikloheksil)-3-(allil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.2 mmol) ve [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol) ile toluende (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı.

Verim: 0.27 g, % 72. E.n.: 221-222 °C; $\nu_{\text{CN}} = 1678 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi hesaplanan C₃₃H₄₆N₂O₄RuCl₃: C, 53.41; H, 6.25; N, 3.77; bulunan: C, 53.43; H, 6.19; N, 3.79.

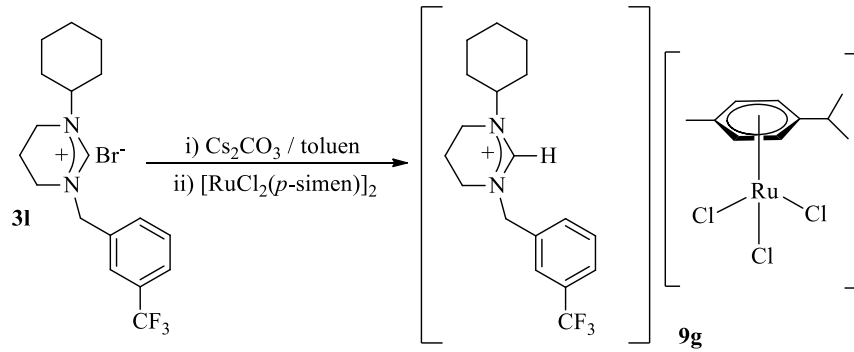
2.9.6. 1-(1-sikloheksil)-3-(benzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtrikloro(η^6 -*p*simen)rutenat(II), **9f**, sentezi



9f Bileşiği **9a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre 1-(1-sikloheksil)-3-(benzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.2 mmol) ve [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol) ile toluende (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı.

Verim: 0.27 g, % 70. E.n.: 228-229 °C; $\nu_{\text{CN}} = 1678 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi hesaplanan C₃₃H₄₆N₂O₄RuCl₃: C, 53.41; H, 6.25; N, 3.77; bulunan: C, 53.43; H, 6.19; N, 3.79.

2.9.7. 1-(1-sikloheksil)-3-(3-triflorometilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtrikloro(η^6 *p*simen)rutenat(II), **9g**, sentezi

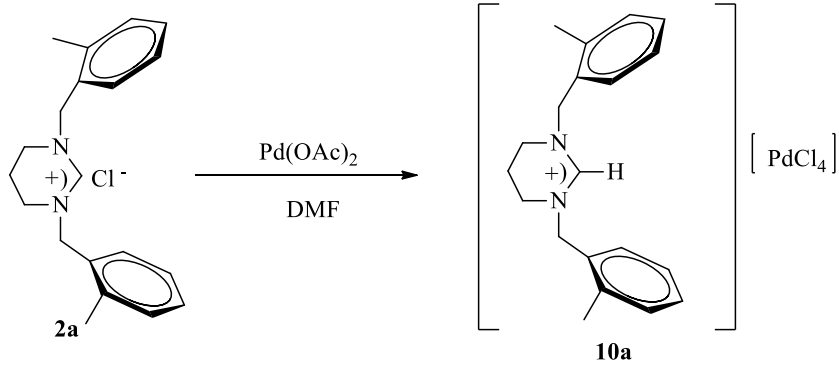


9g Bileşiği **9a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre 1-(1-sikloheksil)-3-(triflorometil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür (1.1 mmol), Cs₂CO₃ (1.2 mmol) ve [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.5 mmol) ile toluende (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı. Verim: 0.25 g, % 72. E.n.: 169-170 °C; $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1678 cm⁻¹. % Element analizi hesaplanan C₃₃H₄₆N₂O₄RuCl₃: C, 53.41; H, 6.25; N, 3.77; bulunan: C, 53.43; H, 6.19; N, 3.79.

2.10. Tetrahidropirimidin Palladyum Komplekslerinin Sentezi

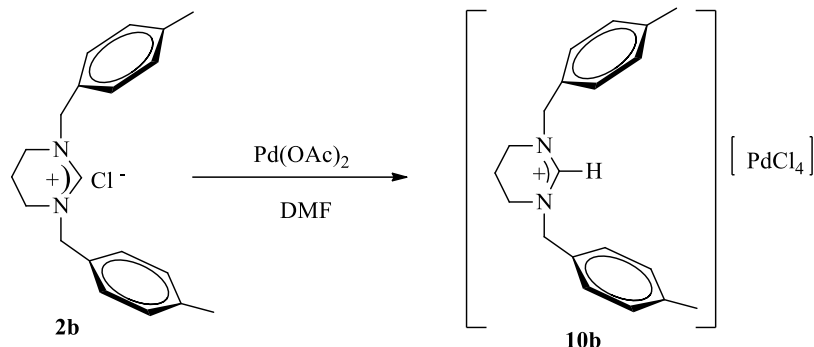
3a-3l Tuzlarıyla karben kompleksleri hazırlama çalışmaları sırasında palladyum karben kompleksleri sentezlenememiştir. Karben kompleksleri yerine katyonik yapıda **10a-10c** kompleksleri elde edildi.

2.10.1. 1,3-Bis(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtetrakloro-palladat(II), 10a, sentezi



1,3-Bis(3-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür (1.1 mmol ve Pd(OAc)₂ (0.5 mmol) ile DMSO'da (20 mL) hazırlandı. Kademeli olarak 50, 60, 80 ve 90 °C'de ısıtma yapıldı. DMSO uzaklaştırılıp eter (20 mL) eklendi. Elde edilen ürün CH₂Cl₂/hekzan (5:10 mL) karışımında tekrar kristallendirildi. Verim: 0.27 g, % 72. E.n.: 211-212 °C; $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1678 cm⁻¹. % Element analizi hesaplanan C₂₀H₂₅N₂PdCl₄: C, 44.35; H, 4.65; N, 5.17; bulunan: C, 44.37; H, 4.67; N, 5.18.

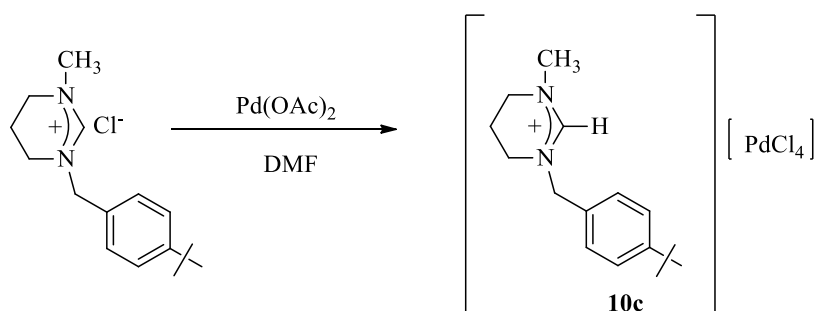
**2.10.2. 1,3-Bis(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtetra-
kloropalladat(II), 10b, sentezi**



10b Bileşiği **10a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre, 1,3-Bis(4-metilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür (1.1 mmol ve Pd(OAc)₂ (0.5 mmol) ile DMSO'da (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı.

Verim: 0.27 g, % 72. e.n.: 223-224 °C; $\nu_{\text{CN}} = 1674 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi hesaplanan C₃₀H₂₆N₂O₄PdCl₄: C, 53.41; H, 6.25; N, 3.77; bulunan: C, 53.43; H, 6.19; N, 3.79.

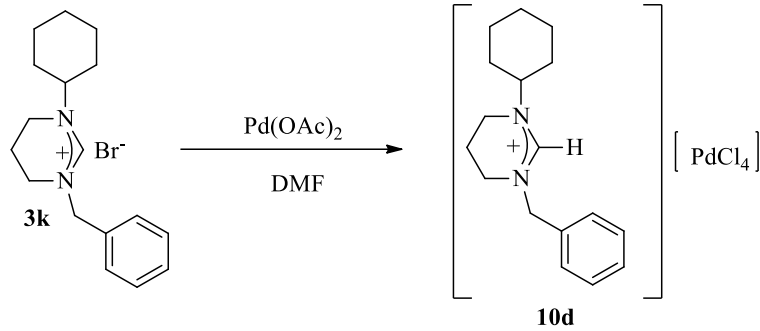
**2.10.3. 1-(1-Metil)-3-(4-tertiyerbütilbenzil)-3,4,5,6-
tetrahidropirimidinyumtetrakloropalladat(II), 10c, sentezi**



10c Bileşiği **10a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre, 1-(1-metil)-3-(tertiyerbütilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür (1.1 mmol) ve Pd(OAc)₂ (0.5 mmol) ile DMSO'da (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı.

Verim: 0.23 g, % 74. E.n.: 196-197 °C; $\nu_{\text{CN}} = 1678 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi Hesaplanan C₁₈H₂₆N₂O₄F₃PdCl₄: C, 53.41; H, 6.25; N, 3.77; bulunan: C, 53.43; H, 6.19; N, 3.79.

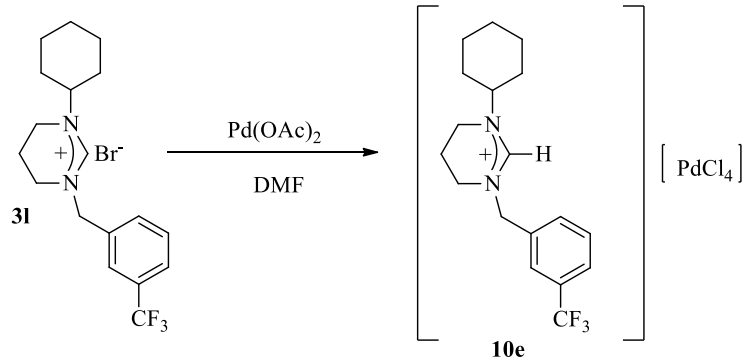
2.10.4. 1-(1-Sikloheksil)-3-(benzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyumtetrakloro-palladat(II), 10d, sentezi



10d Bileşiği **10a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre, 1-(1-sikloheksil)-3-(benzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum bromür (1.1 mmol) ve Pd(OAc)₂ (0.5 mmol) ile DMSO'da (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı.

Verim: 0.27 g, % 74. E.n.: 181-182 °C; $\nu_{\text{CN}} = 1678 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi hesaplanan C₁₇H₂₆N₂O₄PdCl₃: C, 53.41; H, 6.25; N, 3.77; bulunan: C, 53.43; H, 6.19; N, 3.79.

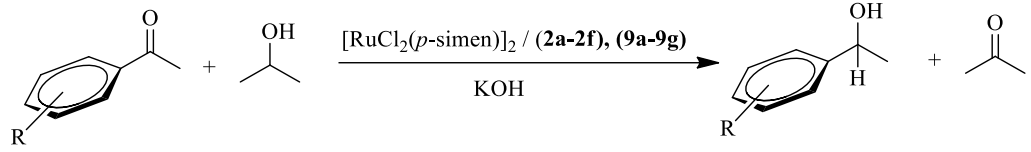
2.10.5. 1-(1-Sikloheksil)-3-(3-triflorometilbenzil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-yumtrikloropalladat(II), 10e, sentezi



10f Bileşiği **10a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine göre, 1-(1-sikloheksil)-3-(triflorometil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum klorür (1.1 mmol) ve Pd(OAc) (0.5 mmol) ile DMSO'da (20 mL) etkileştirilerek hazırlandı.

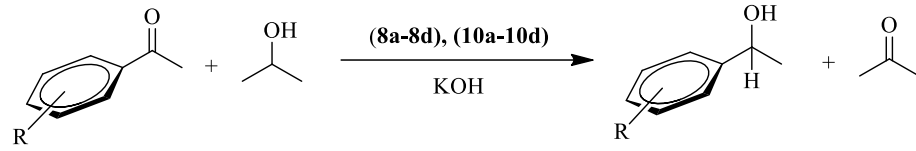
Verim: 0.23 g, % 75. E.n.: 200-201 °C; $\nu_{\text{CN}} = 1678 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi hesaplanan C₁₈H₂₆N₂O₄F₃PdCl₄: C, 53.41; H, 6.25; N, 3.77; bulunan: C, 53.43; H, 6.19; N, 3.79.

2.11. Karben Öncülleri Katalizörlüğünde Ketonların Hidrojen Transferi



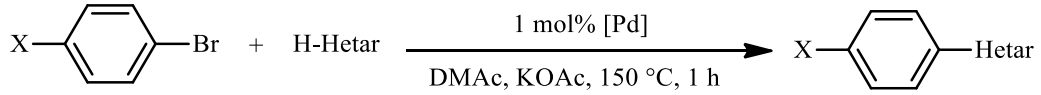
$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.01 mmol), tetrahydropyrimidinylidene carbenes, (2a-2f)-(9a-9g), (0.02 mmol), KOH (2 mmol), $i\text{PrOH}$ (10 mL), substrat (1.0 mmol) argon gazı altında Schlenk tüpe eklendi. 80 °C de 1 saat ısıtıldı. Ürünlerin kontrolü GC ve GC-MS ile yapıldı.

2.12. Tetrahidropirimidin Ru Kompleksleri Katalizörlüğünde Ketonların Hidrojen Transferi



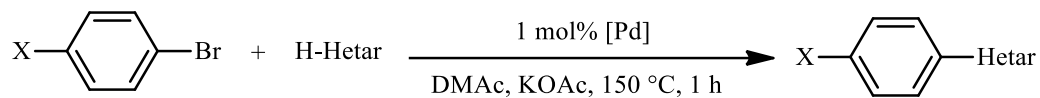
Tetrahidropirimidin rutenyum kompleksleri [(8a-8d), (10a-10d)] (0.01 mmol), substrat (1 mmol), $i\text{PrOH}$ (10 mL), KOH (2 mmol) argon gazı altında Schlenk tüpe eklendi. 80 °C de 3 saat ısıtıldı. Ürünlerin kontrolü GC ve GC-MS ile yapıldı.

2.13. Pd-NHC Katalizörlüğünde Heteroaromatik Türlerin Arilasyonu



Pd-NHC (0.01 mmol), aril halojenür (1 mmol), heteroaromatik bileşik (2 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (3 mL) argon gazı altında Schlenk tüpe eklendi. 150 °C de 1 saat ısıtıldı. Ürünlerin kontrolü GC ve GC-MS ile yapıldı.

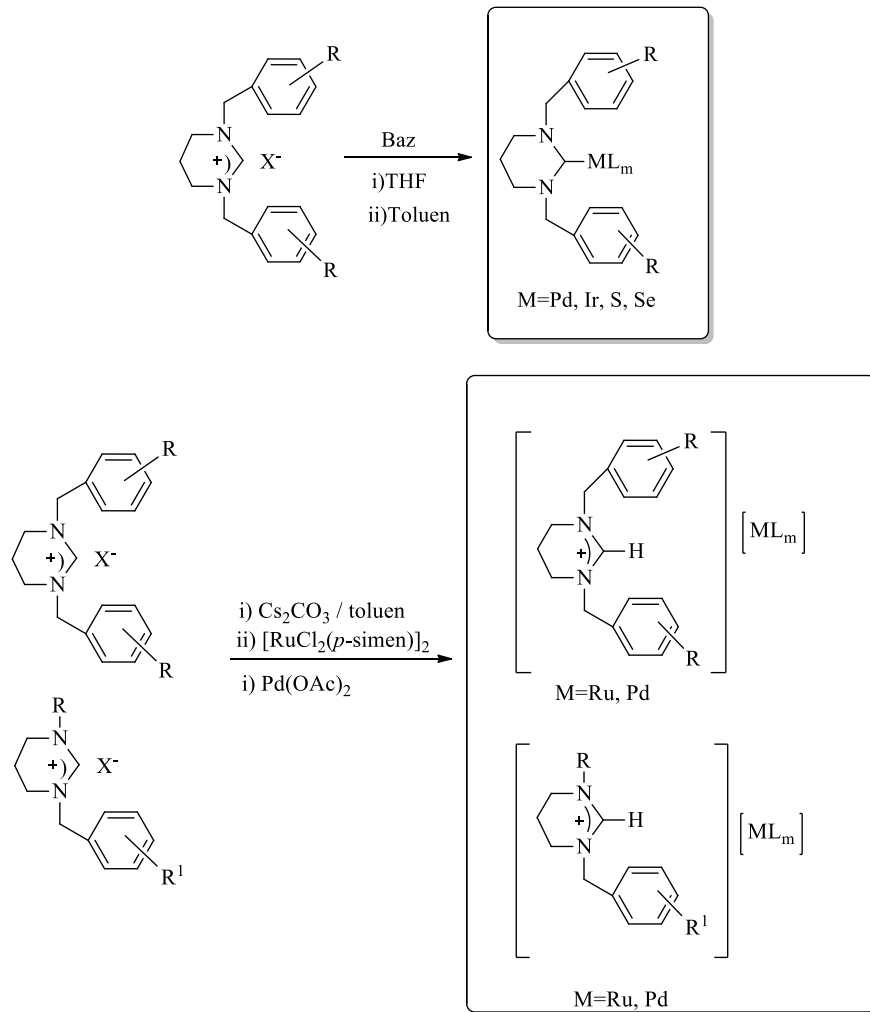
2.14. Tetrahidropirimidin Palladyum Kompleksleri Katalizörlüğünde Heteroaromatik Türlerin Arilasyonu



[Pd] (0.01 mmol.), aril halojenür (1 mmol), heteroaromatik bileşik (2 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (3 mL) argon gazı altında Schlenk tüpe eklendi. Tepkime 150 °C de 6 saat ısıtıldı. Ürünlerin kontrolü GC ve GC-MS ile yapıldı.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR

N-Heterosiklik karben kompleksleri birçok tepkimede katalizör olarak kullanılmaktadır. Birinci bölümde bu komplekslerin sentezi ve bazı katalitik uygulamaları hakkında bilgi verilmiştir. Bu çalışmada genişlemiş halkaya sahip NHC'lerin altı-üyelileri üzerine çalışmalar yapıldı. Çeşitli altı üyeli *N*-heterosiklik karben öncülleri sentezlenerek karşılık gelen metal kompleksine geçildi. Sentezlenen karben öncülleri ve kompleksler birinci bölümde bahsedilen uygulamalardan hidrojen transfer tepkimesi yoluyla ketonların indirgenmesi ile heteroaromatik türlerin arilasyonu tepkimelerindeki aktiviteleri incelendi. Bu amaçla yeni tek dişli azolyum tuzları hazırlanarak tetraaminoalkene dönüştürüldü. Tetraaminoalkenler palladyum ve iridyum Bileşiği ile etkileştirilerek karşılık gelen karben kompleksleri elde edildi (Şema 3.1).



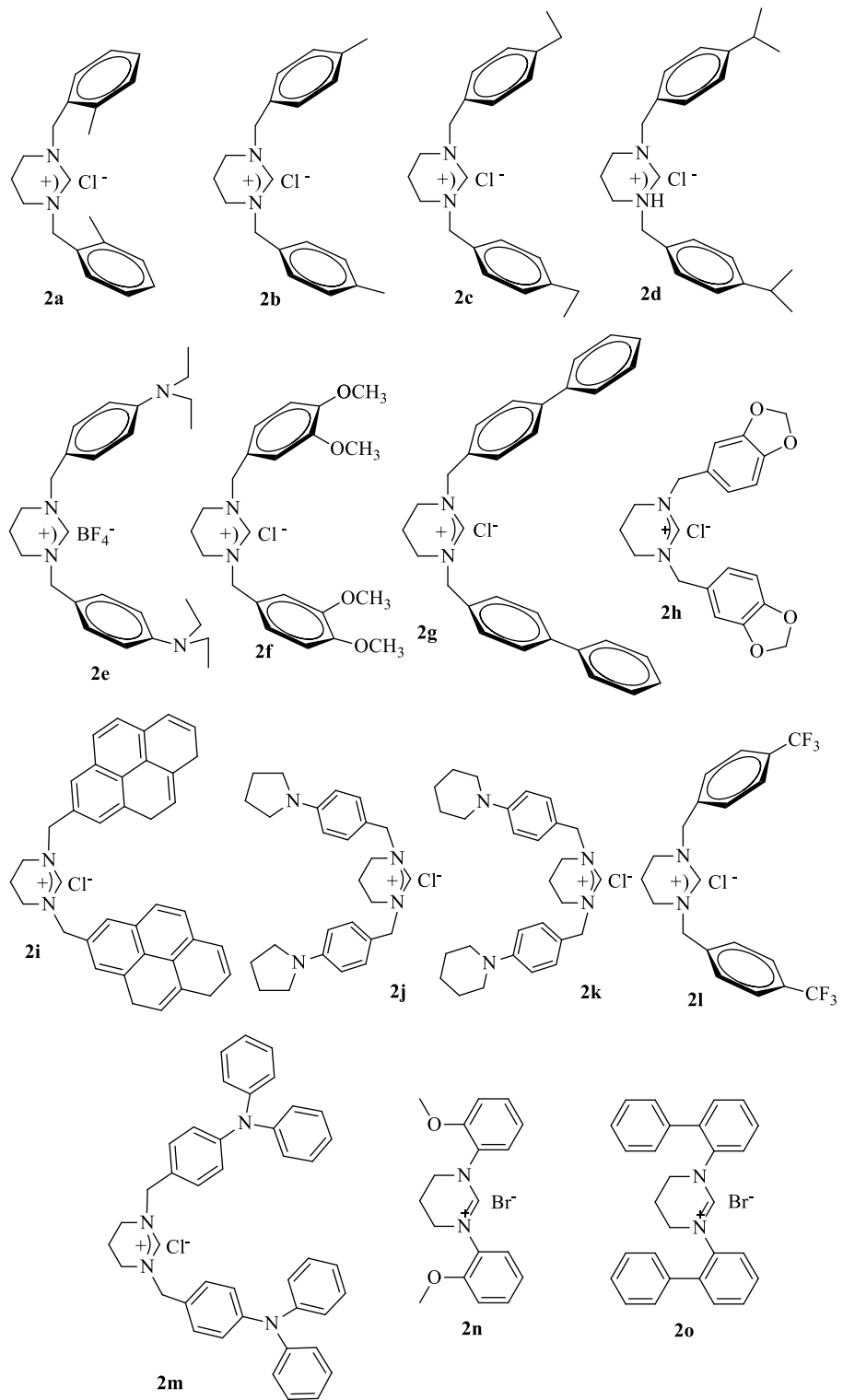
Şema 3.1. Sentezlenen monodentat yapılı karben öncülleri ve komplekslerinin genel gösterimi.

Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir.

- i) *N*-üzerinde hacimli ve işlevsel grup içeren pirimidinyum tuzlarının sentezi
- ii) Sentezlenen bu karben öncüllerinden pirimidin-metal komplekslerinin hazırlanması
- iii) Pirimidin gruplarını içeren tek dişli yapıli karben öncüllerinin ve komplekslerinin hidrojen transferiyle ketonların indirgenme ve heteroaromatik türlerin arilasyonu tepkimelerindeki aktivitelerinin incelenmesi.

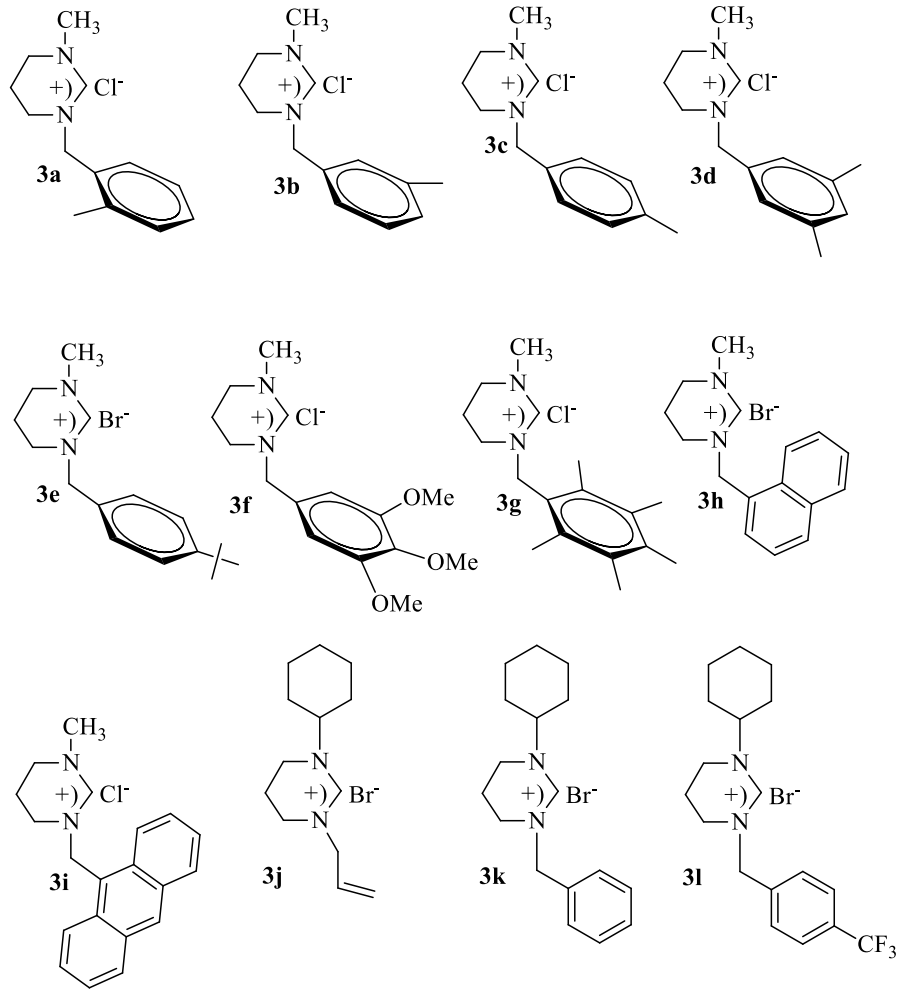
3.1. Karben Öncüllerinin Sentezi

Simetrik tetrahidropirimidinyum tuzlarının hazırlanmasında öncelikle Schiff bazları sentezlendi. Schiff bazları, propandiamin ve farklı süstitüent taşıyan benzaldehitlerin etanol içerisinde ısıtılması sonucu yüksek verimle sentezlendi. Elde edilen ürün metanol içerisinde NaBH_4 ile indirgenerek diaminlere dönüştürüldü (Şema 3.2). Pirimidinyum tuzları ise aminlerin amonyum klorür ve trietilorto format ile 110°C de ısıtılmaları sonucu sentezlendi. Elde edilen bileşikler etil alkol-dietileter karışımında kristallendirildi. Sentezlenen tuzların havaya ve neme karşı kararlı oldukları görüldü. Bu bileşiklere ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.2-3.10'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.1-3.9'da sunulmuştur.



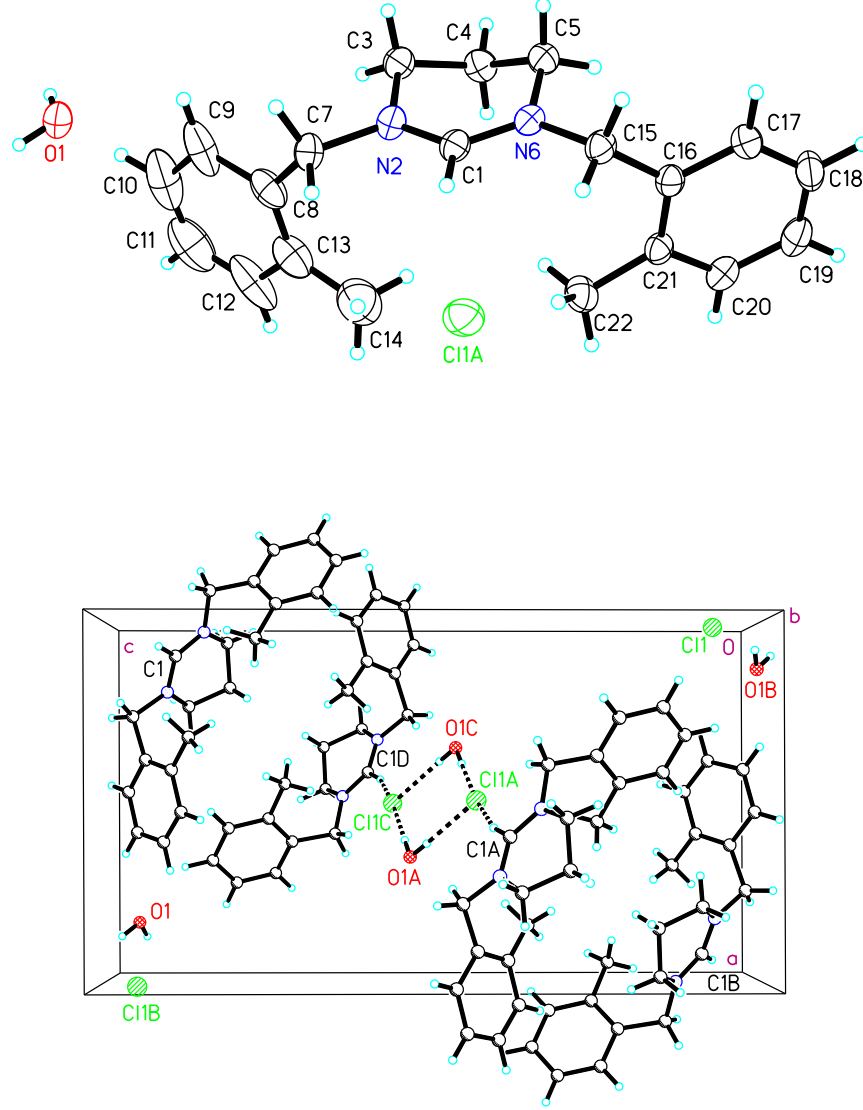
Şema 3.2. Sentezlenen simetrik karben öncülleri.

Asimetrik tuzların sentezinde ise *N*-metilpropandiamin ya da *N*-sikloheksilpropandiamin ile *N,N*-dimetil formamitdimetilasetal karışımı MeOH ve NHMe₂ nin uzaklaşmasına izin verecek şekilde su banyosu sıcaklığında 4 saat, 100-120 °C de 1 saat ısıtıldı. Uçucular vakumda uzaklaştırılarak geride kalan yağmsı kısım vakumda damıtıldı, renksiz ürün elde edildi. Daha sonra bu ürün kurutulmuş DMF de çözüldü ve üzerine alkil halojenürler yavaşca eklendi ve oda sıcaklığında karıştırıldı, daha sonra 80 °C'de ısıtıldı, beyaz renkli katı ürün oluştu. Çökmenin tamamlanması için üzerine dietil eter eklenerek süzöldü ve elde edilen katı dietil eterle yıkanarak vakumda kurutuldu. Ham ürün etanol / dietileterde (2:1) tekrar kristallendirildi. Bu bileşiklere ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.11-3.22'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.9-3.21'de sunulmuştur.



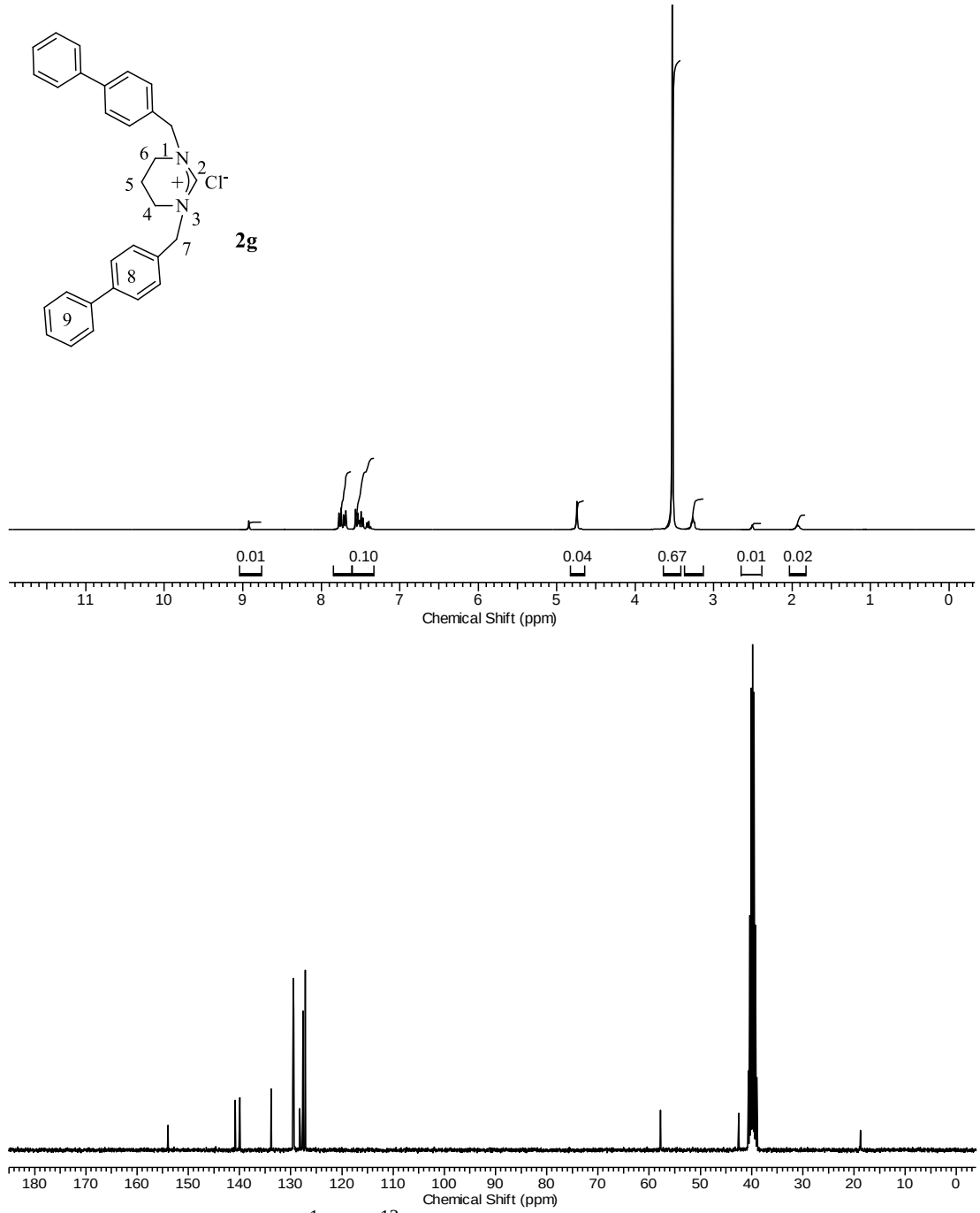
Şema 3.3. Asimetrik karben öncüllerinin sentezi.

Daha önce Emine Özge Özcan'nın yüksek lisans tezi kapsamında sentezlenen **2a** bileşiğinin X-ışını yapısı doktora tez aşamasında aydınlatılmış ve Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 **2a** Bileşiğinin X-ışını yapısı.

Seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları: C1-N2=1.316(3), C1-N6=1.314(3), N2-C3=1.469(3), C5-N6=1.469(3), C3-C5=1.520(3), C4-C5=1.517(3), N6-C1-N2=124.3(2), C1-N2-C3=121.06(18), C1-N2-C7=120.10(18), C1-N5-C5=121.21(18), C1-N6-C15=120.11(18), C5-C4-C3= 110.57(18)



Şekil 3.2 **2g** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.1 **2g** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

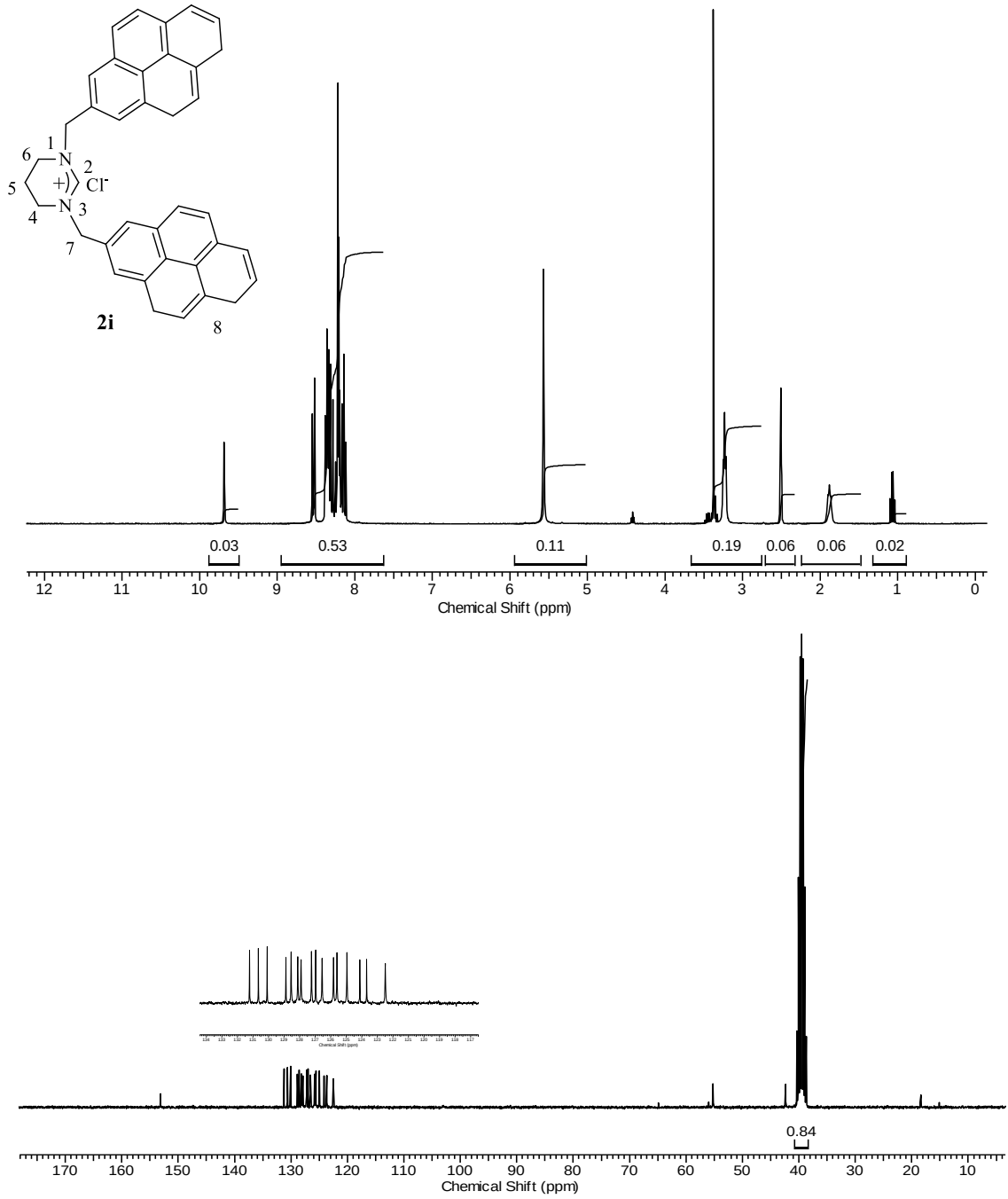
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.92 (1H, s)	-	154.0
4,6	3.26 (4H, t)	6.0	42.5
5	1.93 (2H, p)	6.0	18.7
7	4.75 (4H, s)	-	57.7
8,9	7.37-7.77 (18H, m)	-	127.1, 127.6, 128.2, 129.4, 129.5, 133.8, 139.9, 140.8

2g Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.2) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 8.92$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. Pirimidin halkasının 4 ve 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.26$ ppm'de triplet ($J = 6$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 1.93$ ppm'de pentet ($J = 6.0$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.75$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)$ -4 hidrojenleri $\delta = 7.37$ - 7.77 ppm arasında multiplet pik vermiştir.

2g Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.2) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 154.0$ ppm'de gözlenmektedir. Pirimidin halkasının 4 ve 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 42.5$ ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 18.7$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)$ -4 karbonu $\delta = 57.7$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)$ -4 karbonları $\delta = 127.1$, 127.6 , 128.2 , 129.4 , 129.5 , 133.8 , 139.9 ve 140.8 ppm'de gözlendi.

2h Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.3) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 10.22$ ppm'de singlet pik vermektedir. Aromatik halkaya bağlı 9 konumundaki $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$ protonları $\delta = 5.95$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.24$ ppm'de triplet ($J = 12.0$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 2.00$ ppm'de pentet ($J = 11.4$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 4.81$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 6.76$ - 6.95 ppm arasında multiplet pik vermiştir.

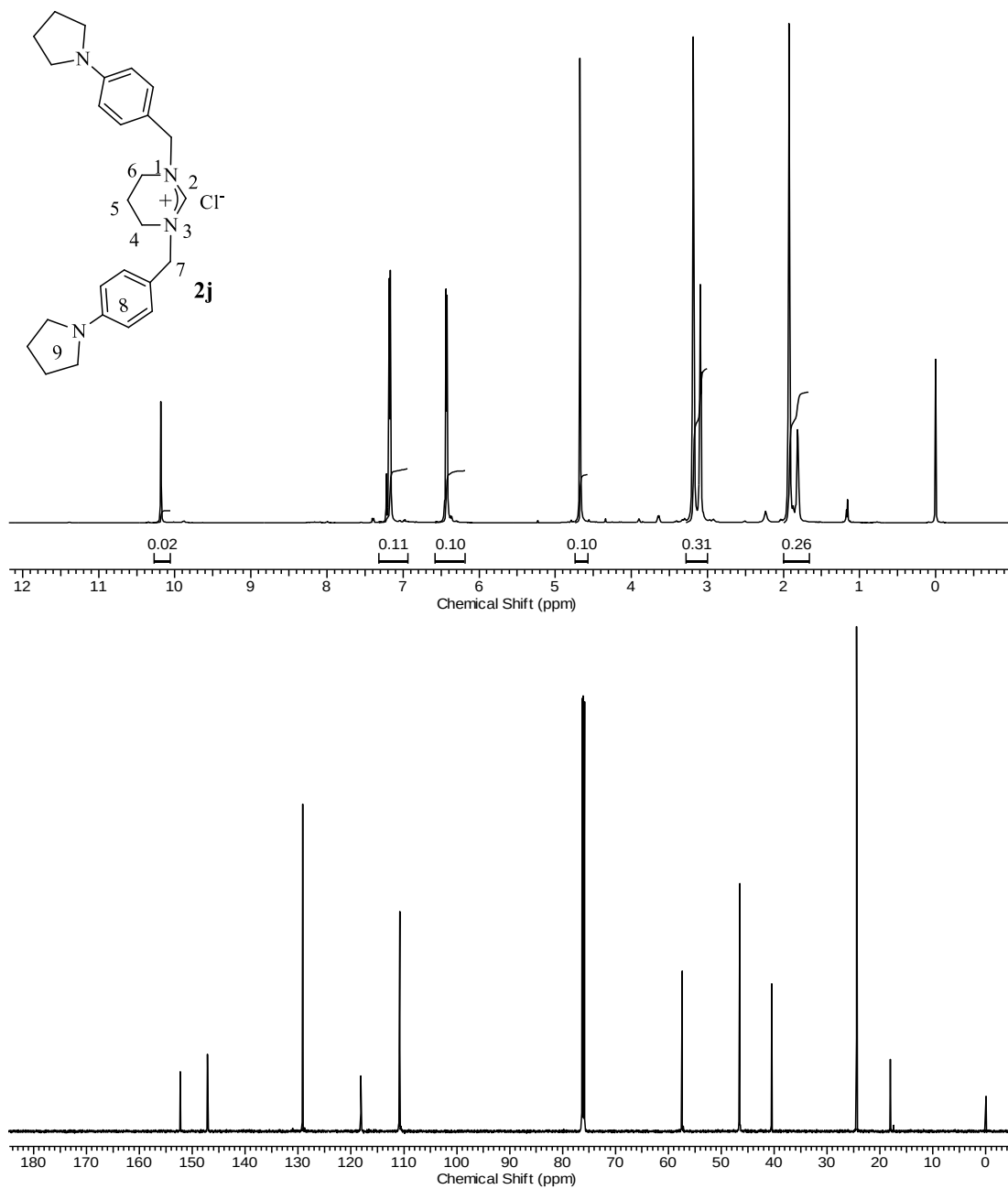
2h Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.3) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 153.4$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$ karbonu $\delta = 101.2$ ppm'de gözlenmektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 41.9$ ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 18.9$ ppm'de sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$ karbonu $\delta = 58.3$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$ karbonları $\delta = 108.6$, 109.0 , 122.9 , 126.9 ve 148.1 ppm'de gözlendi.



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

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

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	9.69 (1H, s)	-	153.1
4,6	3.23 (4H, t)	4.5	42.2
5	1.88 (2H, p)	4.5	18.1
7	5.57 (4H, s)	-	55.0
8	8.12-8.55 (18H, m)	-	122.5, 123.7, 124.1, 125.0, 125.6, 125.8, 126.5, 127.0, 127.2, 127.9, 128.1, 128.5, 128.9, 130.1, 130.6, 131.2



Şekil 3.5 **2j** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.4 **2j** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

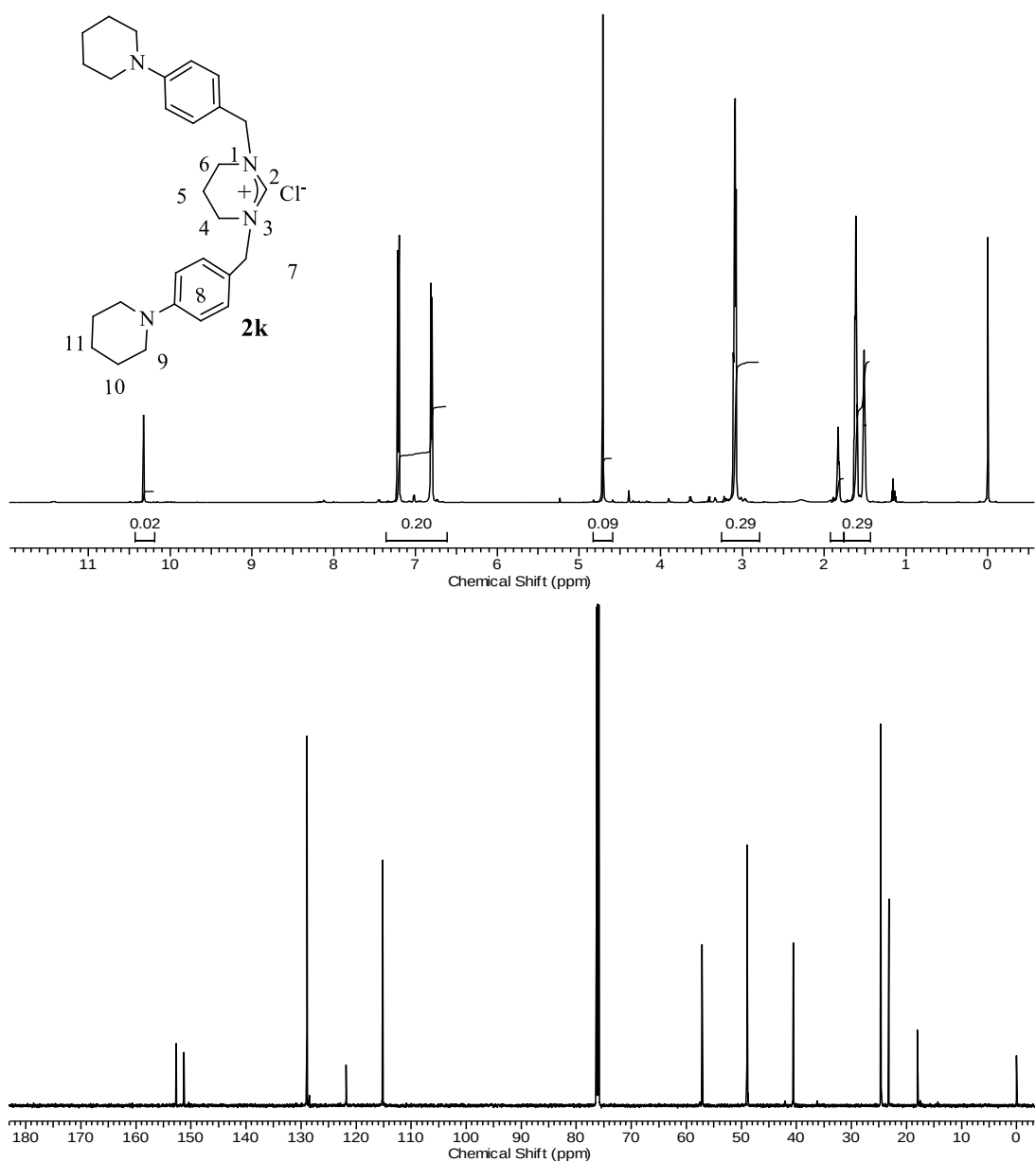
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.18 (1H, s)	-	152.3
4,6	3.09 (4H, t)	3.0	40.5
5	1.81 (2H, p)	2.8	18.0
7	4.65 (4H, s)	-	57.4
8	7.18 ve 7.43 (8H, d)	4.2	110.8, 118.2, 129.2, 147.1
9	1.93 ve 3.19 (16H, s)	-	24.4, 46.5

2i Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.4) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 9.69$ ppm'de singlet pik olarak gözlenmektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.23$ ppm'de triplet ($J = 4.5$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.88$ ppm'de pentet ($J = 4.5$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_{15}\text{H}_9$ hidrojenleri $\delta = 5.57$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_{15}\text{H}_9$ hidrojenleri $\delta = 8.12\text{-}8.55$ ppm arasında multipler pik vermiştir.

2i Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.4) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 153.1$ ppm'de; pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 42.2$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 18.1$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_{15}\text{H}_9$ karbonu $\delta = 55.0$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_{15}\text{H}_9$ karbonları $\delta = 122.5, 123.7, 124.1, 125.0, 125.6, 125.8, 126.5, 127.0, 127.2, 127.9, 128.1, 128.5, 128.9, 130.1, 130.6$ ve 131.2 ppm'de gözlemlendi.

2j Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.5) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 10.18$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. Pirimidin halkasının 4 ve 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.09$ ppm'de triplet ($J = 3.0$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.81$ ppm'de pentet ($J = 2.8$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_4\text{H}_8)\text{-4}$ hidrojenleri $\delta = 4.65$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_4\text{H}_8)\text{-4}$ hidrojenleri $\delta = 7.37\text{-}7.77$ ppm arasında multipler pik vermiştir. 9 konumundaki $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_4\text{H}_8)\text{-4}$ hidrojenleri $\delta = 1.93$ ve 3.19 ppm arasında singlet pik vermiştir.

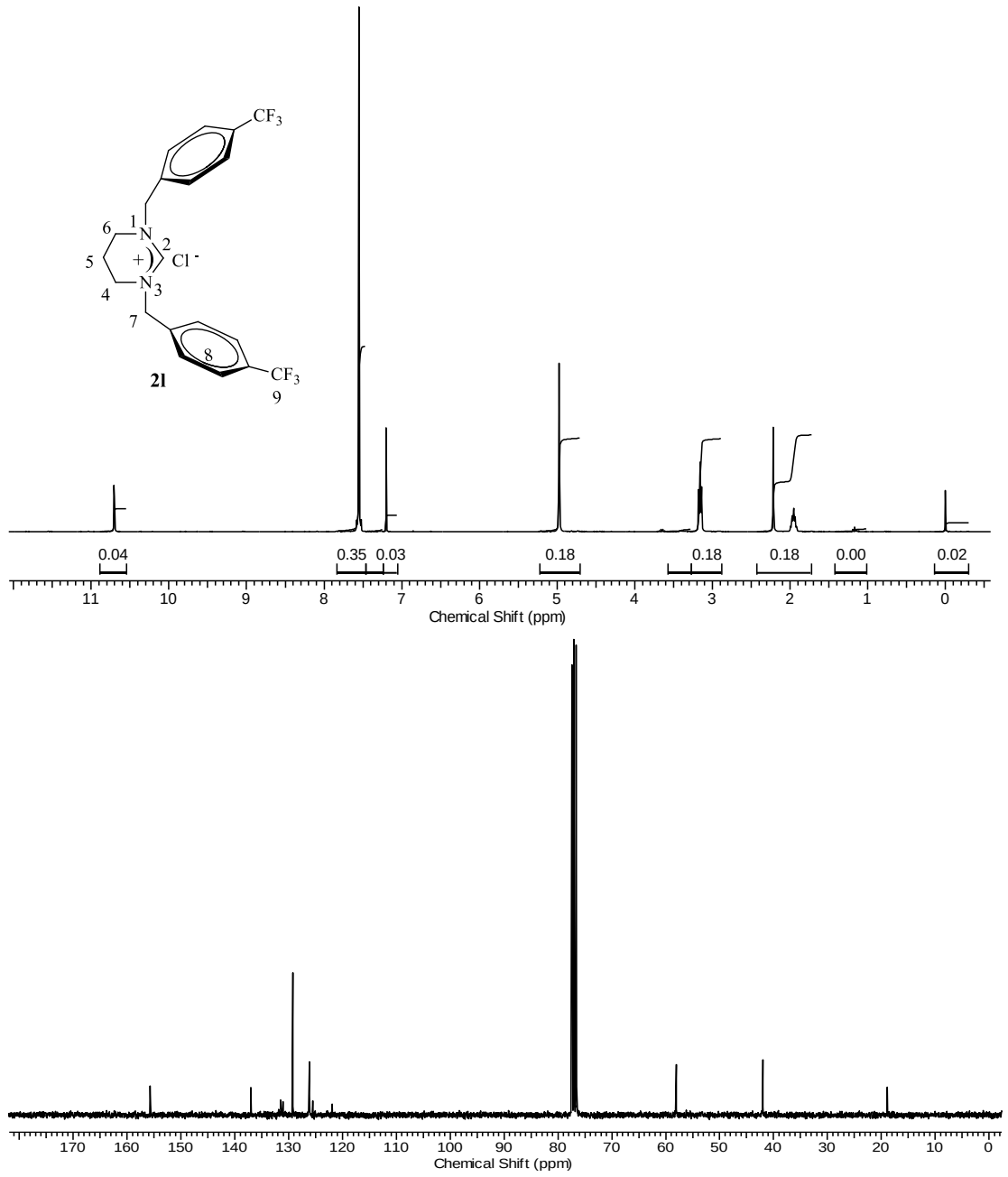
2j Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.5) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 152.3$ ppm'de gözlenmektedir. Pirimidin halkasının 4 ve 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 40.5$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 18.0$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_6\text{H}_8)\text{-4}$ karbonu $\delta = 57.4$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_6\text{H}_8)\text{-4}$ karbonları $\delta = 110.8, 118.2, 129.2$ ve 147.1 ppm'de gözlemlendi. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_6\text{H}_8)\text{-4}$ karbonları ise $\delta = 24.4$ ve 46.5 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.6 2k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.5 2k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.3 (1H, s)	-	152.7
4,6	3.08-3.11 (4H, m)	-	40.6
5	1.83 (2H, p)	3.0	24.6
7	4.71 (4H, s)	-	57.1
8	6.80 ve 7.21 (4H, d)	3.0	115.2, 121.8, 128.9, 151.3
9	3.08-3.11 (4H, m)	-	48.9
10	1.61 (4H, m)	-	23.2
11	1.52 (4H, m)	-	18.0



Şekil 3.7 21 Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.6 21 Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

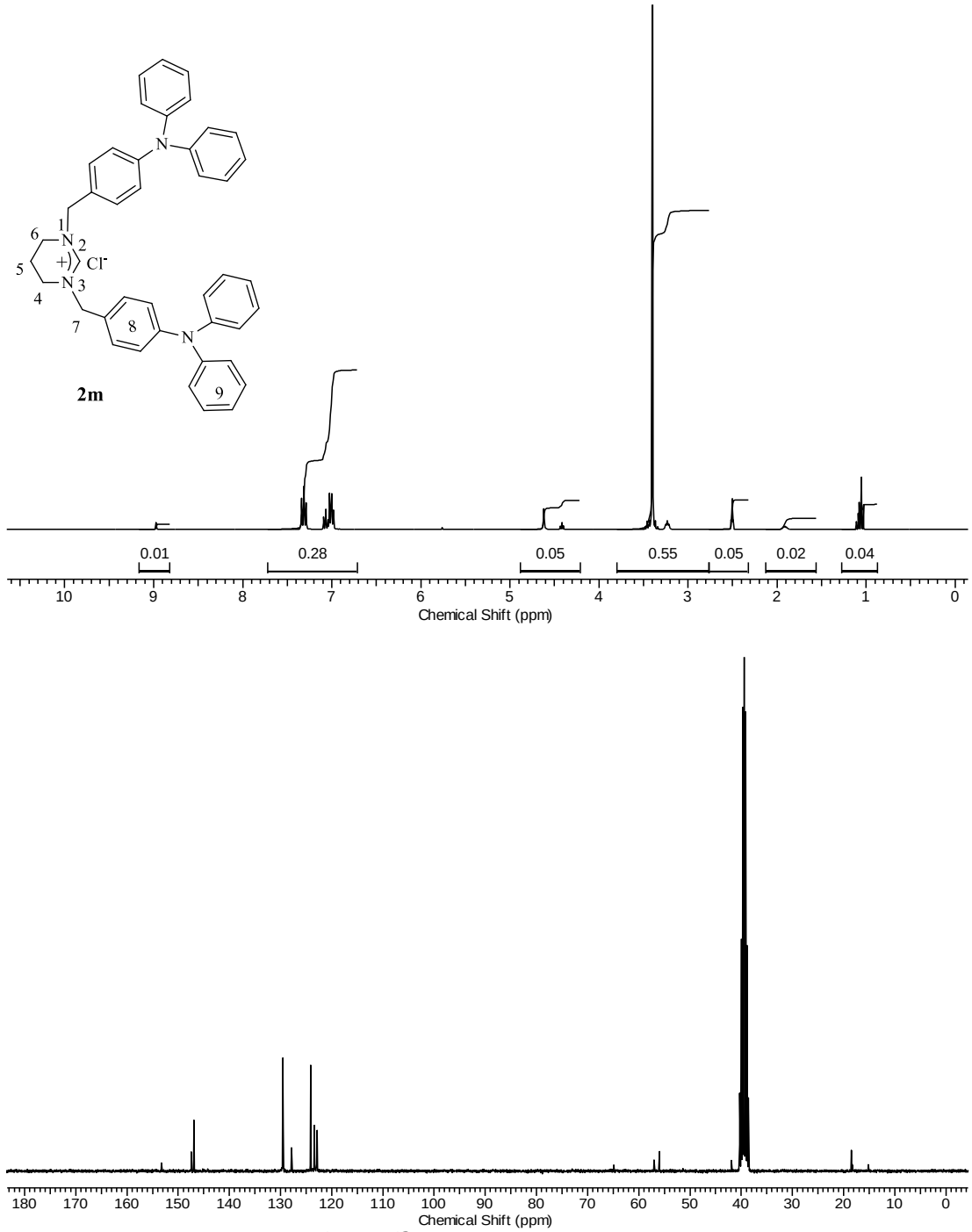
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	<i>J</i> (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	10.9 (1H, s)	-	157.9
4,6	3.16 (4H, t)	6.0	42.0
5	1.95 (2H, p)	6.0	18.9
7	4.83 (4H, s)	-	58.1
8	7.13 ve 7.28 (8H, d)	-	125.5, 126.2, 129.2, 131.4, 136.9
9	2.31 (6H, s)	-	21.2

2k Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.6) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 10.30$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. Pirimidin halkasının 4 ve 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri ile $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_5\text{H}_{10})$ -4 grubunun 9 konumundaki hidrojenleri $\delta = 3.08$ - 3.11 ppm'de multipler, 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 1.83$ ppm'de pentet ($J = 6.0$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_5\text{H}_{10})$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.71$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_5\text{H}_{10})$ -4 hidrojenleri $\delta = 6.80$ ve 7.21 ppm'de dublet ($J = 3.0$ Hz) pik vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_5\text{H}_{10})$ -4 10 konumundaki hidrojenleri $\delta = 1.61$ ppm'de multipler pik verirken 11 konumundaki hidrojenleri ise $\delta = 1.52$ ppm'de multipler olarak gelmektedir.

2k Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.6) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 152.7$ ppm'de gözlenmektedir. Pirimidin halkasının 4 ve 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 40.6$ ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 24.6$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_5\text{H}_{10})$ -4 karbonu $\delta = 57.1$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_5\text{H}_{10})$ -4 karbonları $\delta = 115.2$, 121.8 , 128.9 ve 151.3 ppm'de gözlendi. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_5\text{H}_{10})$ -4 ün 9 konumundaki karbonlar $\delta = 48.9$ ppm'de, 10 konumundaki karbonlar $\delta = 23.2$ ppm'de, 11 konumundaki karbonlar ise $\delta = 18.0$ ppm'de gözlendi.

2l bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.7) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 10.70$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4 ve 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.16$ ppm'de triplet ($J = 6.0$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 1.95$ ppm'de pentet ($J = 6.0$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.97$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 7.13$ ppm de dublet ($J = 7.8$ Hz) ve $\delta = 7.28$ ppm de dublet ($J = 7.8$ Hz) pik vermiştir.

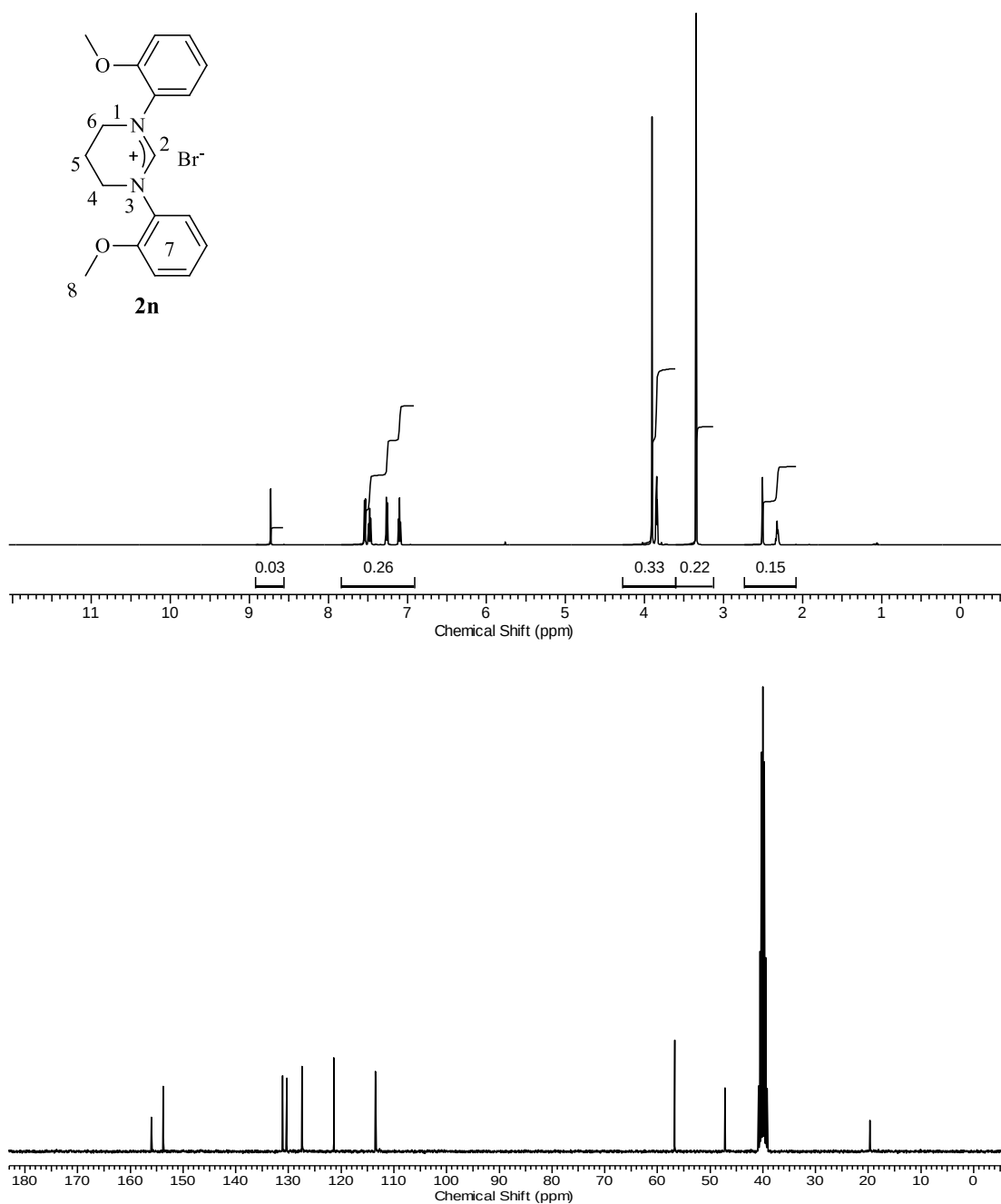
2l bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.7) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 157.9$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -4 karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de gözlenmektedir. Pirimidin halkasının 4 ve 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 42.0$ ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 18.9$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -4 karbonu $\delta = 58.1$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -4 karbonları $\delta = 125.5$, 126.2 , 129.2 , 131.4 ve 136.9 ppm'de gözlendi.



Şekil 3.8 2m Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.7 2m Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	<i>J</i> (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	8.97 (1H, s)	-	153.2
4,6	3.23 (4H, t)	4.8	41.9
5	1.90 (2H, p)	4.8	18.5
7	4.62 (4H, s)	-	55.9
8,9	6.98-7.34 (18H, m)	-	122.9, 123.3, 124.1, 127.8, 129.5, 129.6, 146.9, 147.4



Şekil 3.9 2n Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.8 2n Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

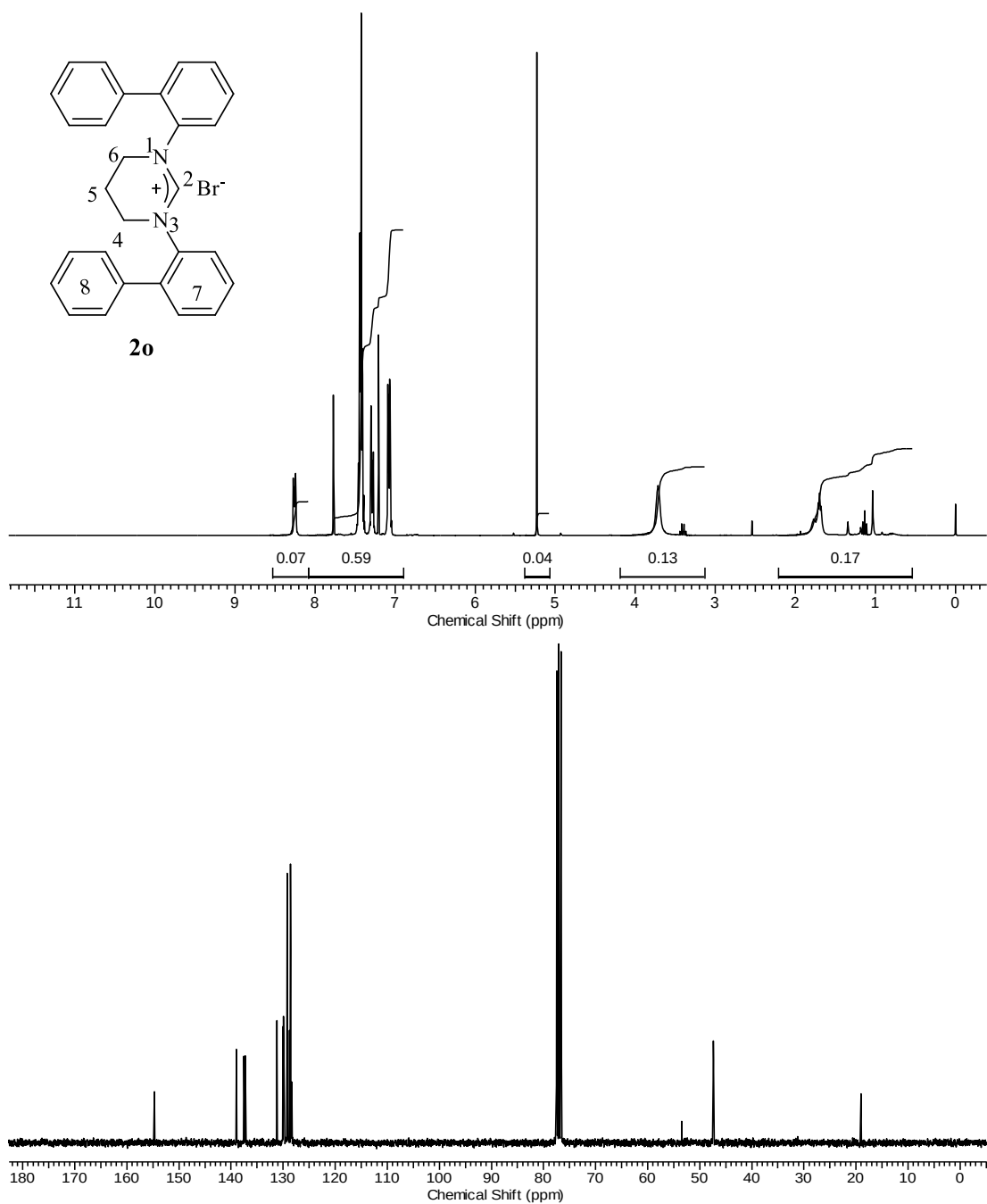
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	8.73 (1H, s)	-	156.0
4,6	3.85 (4H, t)	5.7	47.2
5	2.32 (2H, p)	8.0	19.7
7	7.10 (4H, m)	-	113.5, 121.5, 127.5, 130.4, 131.1, 153.8
8	3.91 (6H, s)	-	56.8

2m Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.8) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 8.97$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.23$ ppm'de triplet ($J = 4.8$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.90$ ppm'de heptet ($J = 4.8$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.62$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$ -4 hidrojenleri $\delta = 6.98\text{-}7.34$ ppm arası multipler pik olarak gözlenmektedir.

2m Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.8) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 153.2$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4 karbonları $\delta = 12.5$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -4 karbonları $\delta = 44.3$ ppm'de; pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 41.9$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 18.5$ ppm'de sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$ -4 karbonu $\delta = 55.9$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$ -4 karbonları $\delta = 122.9, 123.3, 124.1, 127.8, 129.5, 129.6, 146.9$ ve 147.4 ppm'de gözlemlendi.

2n Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.9) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 8.73$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 2 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.91$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.85$ ppm'de triplet ($J = 8.0$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 2.32$ ppm'de pentet ($J = 8.0$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.10$ ppm'de multipler pik olarak gözlenmektedir.

2n Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.9) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 156.0$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ karbonu $\delta = 56.8$ ppm'de; pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 47.2$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 19.7$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ karbonları $\delta = 113.5, 121.5, 127.5, 130.4, 131.1$ ve 153.8 ppm'de gözlemlendi.



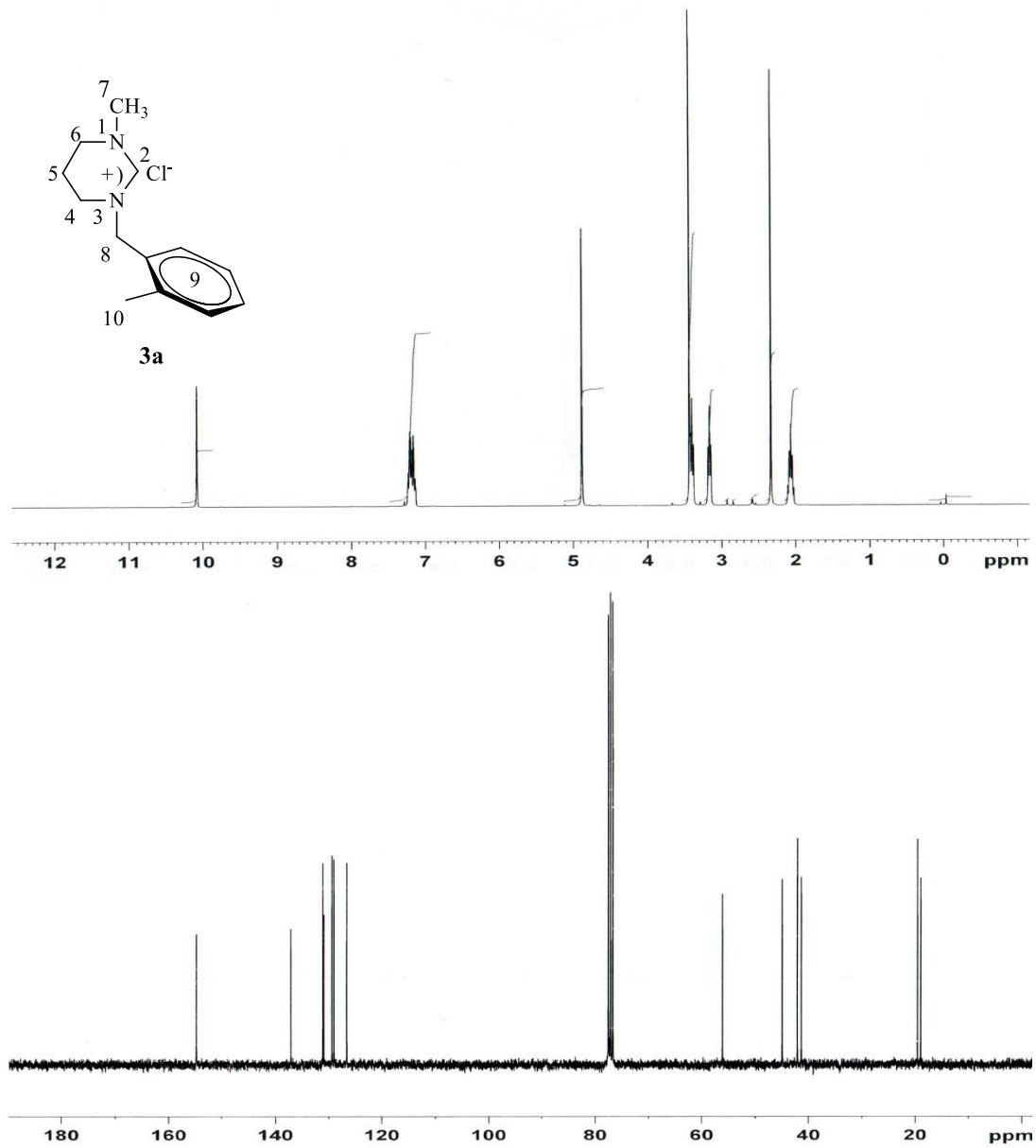
Şekil 3.10 2o Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.9 2o Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	7.77 (1H, s)	-	154.7
4,6	3.72 (4H, t)	8.0	47.5
5	1.17 (2H, p)	8.0	18.3
7,8	7.06-7.30 (18H, m)	-	128.4,128.6,128.8,129.2,129.9, 130.1,131.2,137.3,137.5

2o Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.10) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 7.77$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.72$ ppm'de triplet ($J = 8.0$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.17$ ppm'de pentet ($J = 8.0$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Aromatik gruba ait $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-2}$ hidrojenleri $\delta = 7.06\text{-}8.30$ ppm arasında multipler pik vermiştir.

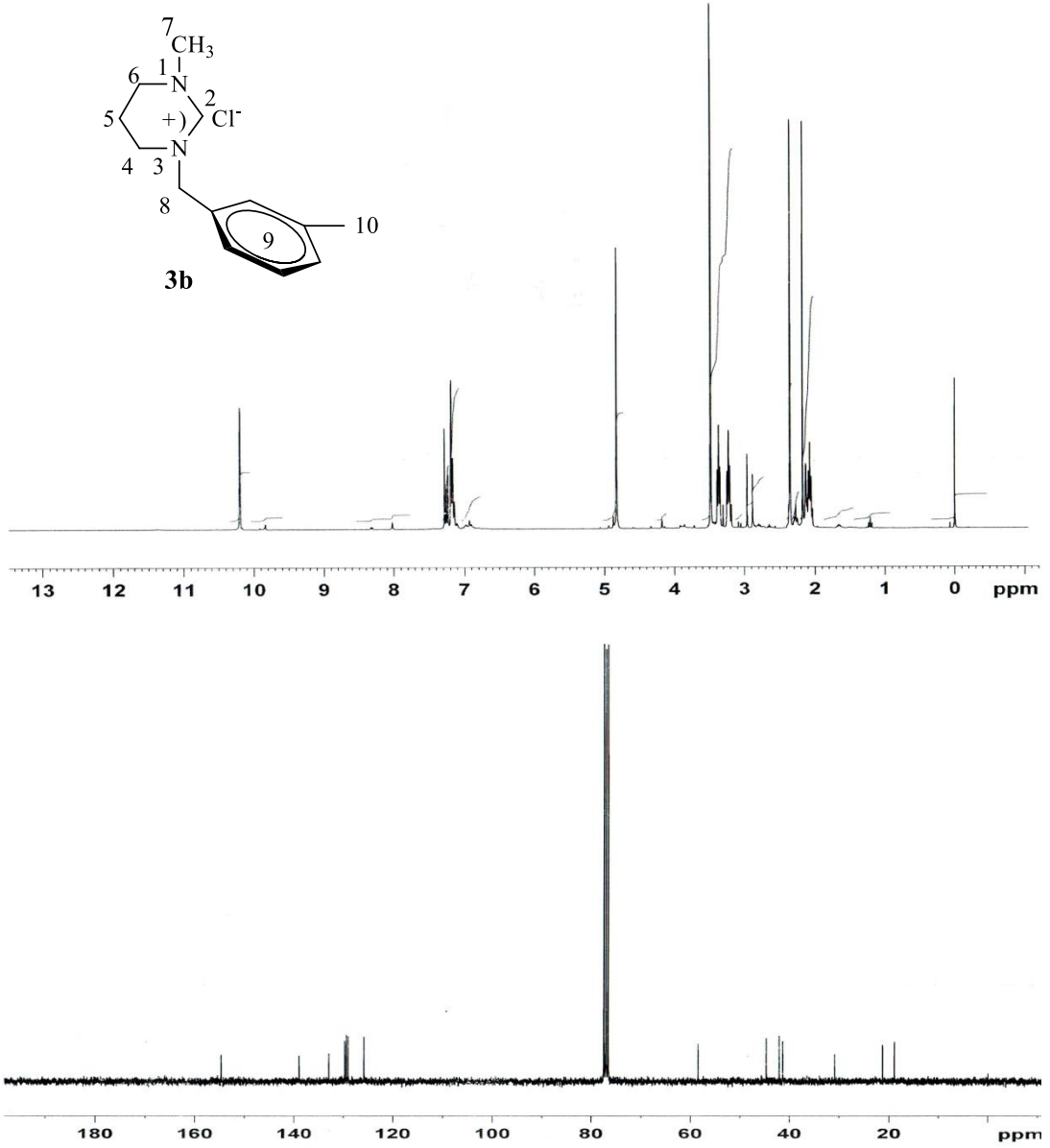
2o Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.10) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 154.7$ ppm'de gözlenmektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 47.5$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 19.3$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik guba ait $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-2}$ karbonları $\delta = 128.4, 128.6, 128.8, 129.2, 129.9, 130.1, 131.2, 137.3$ ve 137.5 ppm'de gözlemlendi.



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

Çizelge 3.10 3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.08 (1H, s)	-	154.8
4	3.40 (2H, t)	6.0	42.1
5	2.06 (2H, pent.)	6.0	18.9
6	3.16 (2H, t)	6.0	41.3
7	3.43 (3H, s)	-	44.6
8	4.88 (2H, s)	-	56.1
9	7.13-7.24 (4H, m)	-	126.6, 128.9, 129.4, 130.9, 131.1, 137.1
10	2.32 (3H, s)	-	19.6



Şekil 3.12 **3b** Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.11 **3b** Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

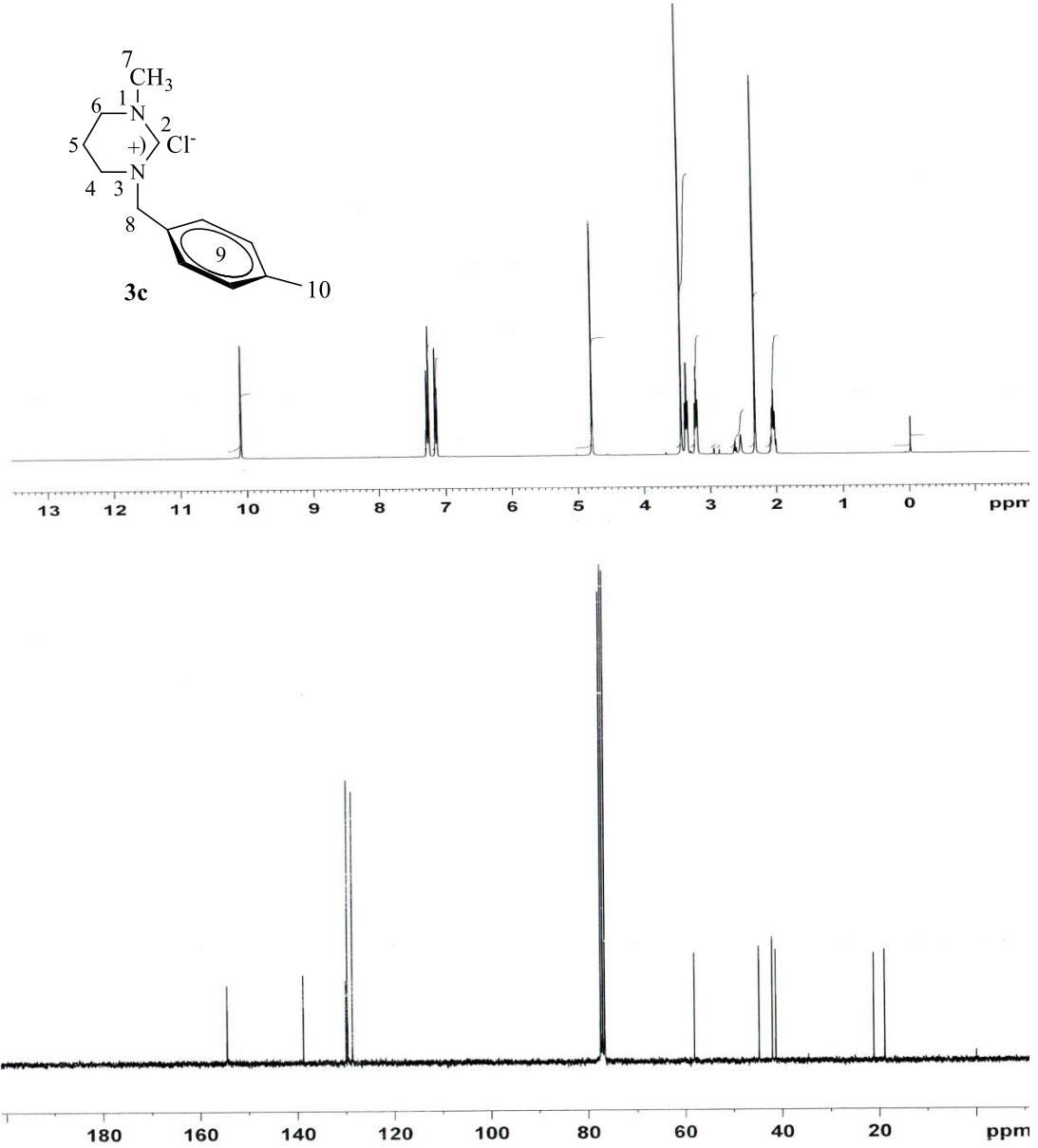
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	10.20 (1H, s)	-	154.7
4	3.38 (2H, t)	6.0	42.1
5	2.05 (2H, pent.)	6.0	18.9
6	3.25 (2H, t)	6.0	41.2
7	3.52 (3H, s)	-	44.9
8	4.85 (2H, s)	-	44.7
9	7.12-7.28 (4H, m)	-	125.8, 129.0, 129.4, 129.7, 133.0, 139.0
10	2.32 (3H, s)	-	21.3

3a Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.11) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 10.08$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 2 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 2.32$ ppm'de singlet pik vermektedir. N- CH_3 hidrojenleri $\delta = 3.43$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.16$ ve 3.40 ppm'de triplet ($J = 6.0$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 2.06$ ppm'de pentet ($J = 6.0$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 4.88$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 7.13$ - 7.24 ppm arasında multipler pik vermektedir.

3a Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.11) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 154.8$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 karbonu $\delta = 19.6$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 41.3$ ve 42.1 ppm'de; N- CH_3 karbonu $\delta = 44.9$ ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 18.9$ ppm'de sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 karbonu $\delta = 56.1$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 karbonları $\delta = 126.6, 128.9, 129.4, 130.9, 131.1, 137.1$ ppm'de gözlemlendi.

3b Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.12) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 10.20$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 3 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 hidrojenleri $\delta = 2.35$ ppm'de singlet pik vermektedir. N- CH_3 hidrojenleri $\delta = 3.52$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.25$ ve 3.38 ppm'de triplet ($J = 6$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 2.05$ ppm'de pentet ($J = 5.7$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 hidrojenleri $\delta = 4.85$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 hidrojenleri $\delta = 7.12$ - 7.28 ppm arasında multipler pik vermektedir.

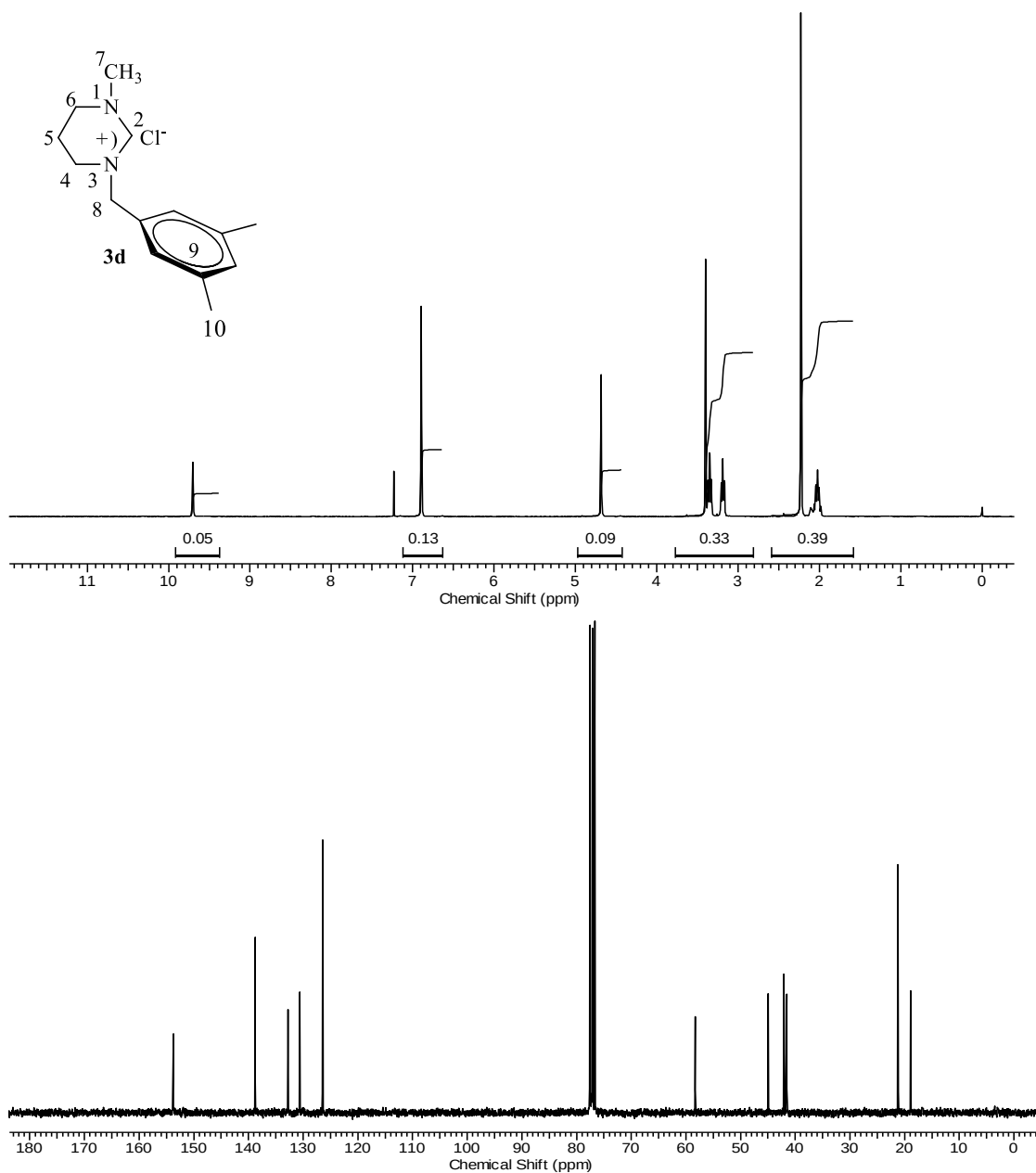
3b Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.12) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 154.7$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 karbonu $\delta = 21.3$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 41.2$ ve 42.1 ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 18.9$ ppm'de sinyal vermektedir. N CH_3 karbonu $\delta = 44.9$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 44.7$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 karbonları $\delta = 125.8, 129.0, 129.4, 129.7, 133.0, 139.0$ ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.13 3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.08 (1H, s)	-	154.5
4	3.35 (2H, t)	5.7	42.0
5	2.04 (2H, pent.)	5.7	18.9
6	3.20 (2H, t)	5.7	41.3
7	3.43 (3H, s)	-	44.8
8	4.78 (2H, s)	-	58.1
9	7.14 ve 7.27 (4H, d)	-	128.8, 129.8, 130.1, 138.8
10	2.31 (3H, s)	-	21.1



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

Çizelge 3.13 3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

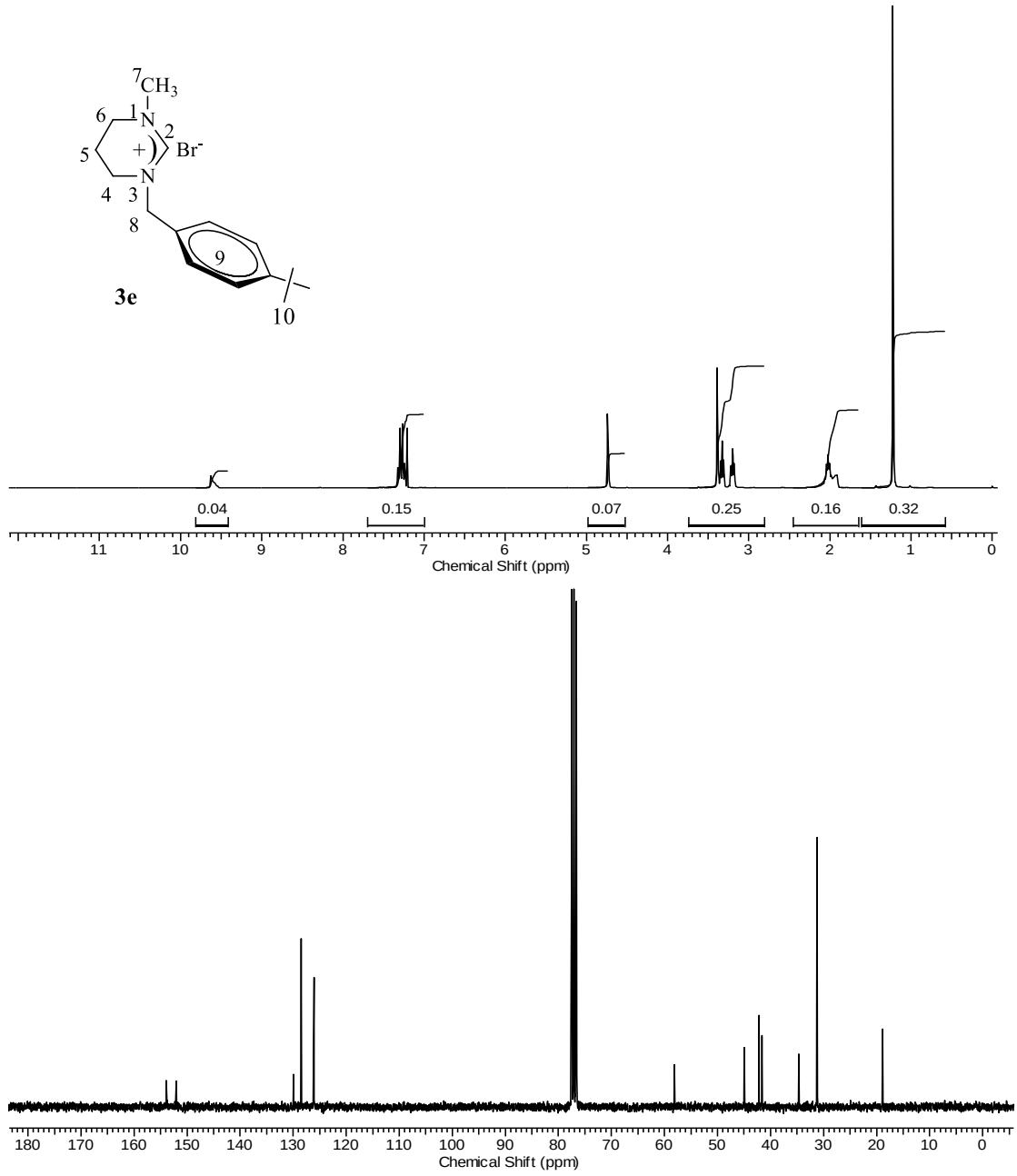
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.75 (1H, s)	-	155.0
4	3.43 (2H, t)	4.0	42.3
5	2.04 (2H, pent.)	4.0	19.2
6	3.26 (2H, t)	4.0	41.8
7	3.46 (3H, s)	-	45.2
8	4.75 (2H, s)	-	58.5
9	6.97 (3H, s)	-	126.7, 130.8, 133.0 138.9
10	2.30 (3H, s)	-	21.4

3c Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.13) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 10.08$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 2.31$ ppm'de singlet pik vermektedir. N- CH_3 hidrojenleri $\delta = 3.43$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.20$ ve 3.35 ppm'de triplet ($J = 5.7$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 2.04$ ppm'de pentet ($J = 5.7$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.78$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 hidrojenleri $\delta = 7.14$ ve 7.27 ppm arasında dublet ($J = 8.1$ Hz) pik vermektedir.

3c Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.13) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 154.5$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 41.3$ ve 42.0 ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 18.9$ ppm'de sinyal vermektedir. N- CH_3 karbonu $\delta = 44.8$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 58.1$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 karbonları $\delta = 128.8$, 129.8 , 130.1 , 138.8 ppm'de gözlenmektedir.

3d Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.14) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 9.75$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 2.30$ ppm'de singlet pik vermektedir. N- CH_3 hidrojenleri $\delta = 3.46$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.26$ ve 3.43 ppm'de triplet ($J = 4.0$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 2.04$ ppm'de pentet ($J = 4.0$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 4.75$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 6.97$ ppm'de singlet pik vermektedir.

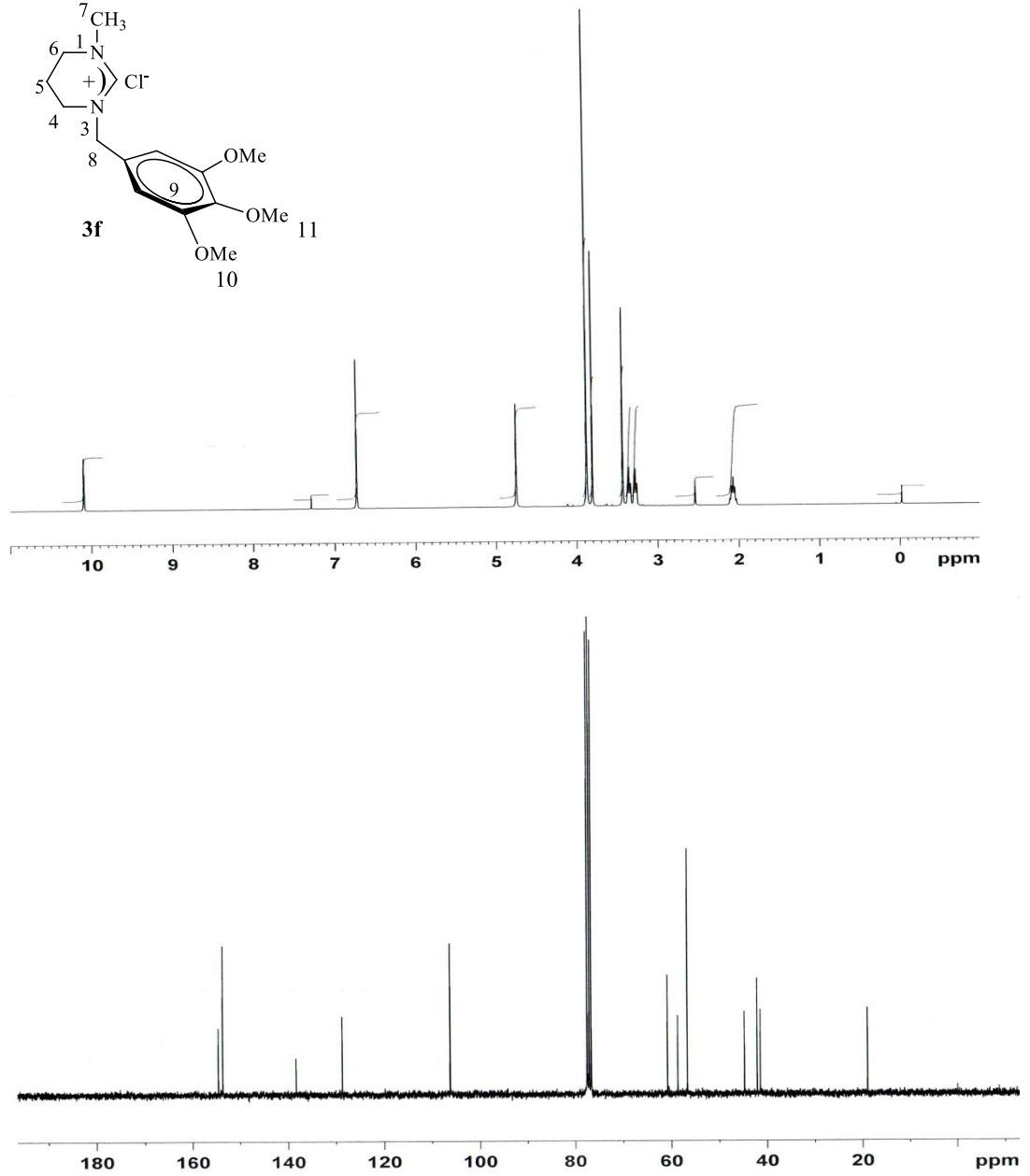
3d Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.14) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 155.0$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ karbonu $\delta = 21.4$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 41.8$ ve 42.3 ppm'de; 5 konumundaki N- $^4\text{CH}_2$ - $^5\text{CH}_2$ - $^6\text{CH}_2$ -N karbonu $\delta = 19.2$ ppm'de sinyal vermektedir. N- CH_3 karbonu $\delta = 45.2$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ karbonu $\delta = 58.5$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ karbonları $\delta = 126.7$, 130.8 , 133.0 ve 138.9 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.15 3e Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.14 3e Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	9.72 (1H, s)	-	152.1
4	3.41 (2H, t)	4.0	42.0
5	2.10 (2H, pent.)	4.0	18.9
6	3.28 (2H, t)	4.0	41.3
7	3.46 (3H, s)	-	44.7
8	4.81(2H, s)	-	52.6
9	7.31 ve 7.35 (4H, d)	-	114.0, 126.5, 129.8, 131.6
10	1.29 (18 H, s)	-	21.4



Şekil 3.16 3f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

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

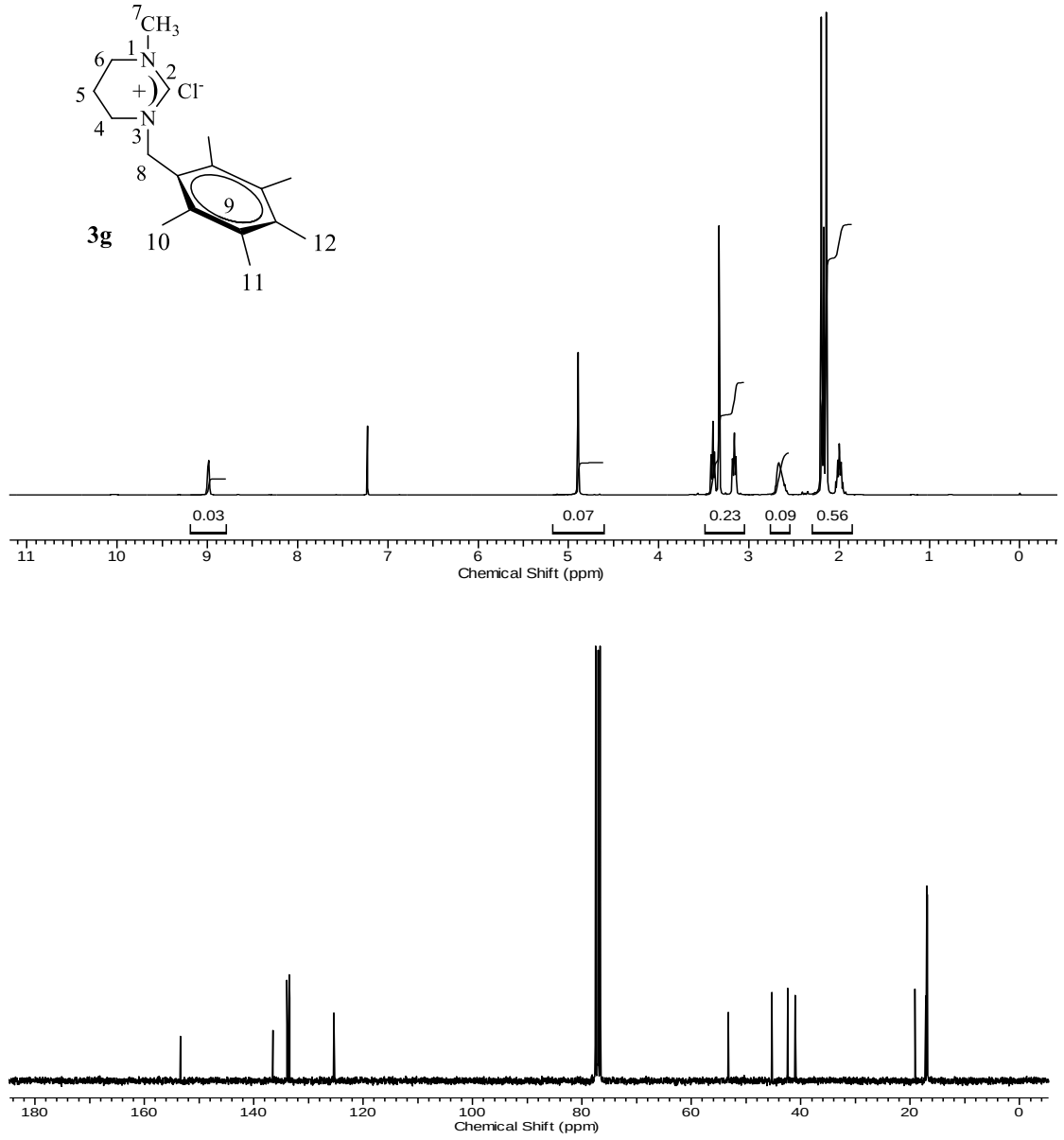
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.09 (1H, s)	-	154.6
4	3.55 (2H, t)	6.0	41.4
5	2.07 (2H, pent.)	6.0	18.9
6	3.28 (2H, t)	6.0	40.1
7	3.43 (3H, s)	-	44.7
8	4.75 (2H, s)	-	56.6
9	6.72 (2H, s)	-	106.3, 128.7, 138.3, 153.7
10	3.87 (6H, s)	-	60.8
11	3.80 (1H, h)	-	58.6

3e Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.15) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 9.72$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ hidrojenleri $\delta = 1.29$ ppm'de singlet pik vermektedir. N- CH_3 hidrojenleri $\delta = 3.46$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.28$ ve 3.41 ppm'de triplet ($J = 4.0$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 2.10$ ppm'de pentet ($J = 4.0$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ hidrojenleri $\delta = 4.81$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ hidrojenleri $\delta = 7.31$ ve 7.35 ppm'de dublet ($J=8$ Hz) pik vermektedir.

3e Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.15) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 152.1$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ karbonu $\delta = 21.4$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 41.3$ ve 42.0 ppm'de; 5 konumundaki N- $^4\text{CH}_2$ - $^5\text{CH}_2$ - $^6\text{CH}_2$ -N karbonu $\delta = 18.9$ ppm'de sinyal vermektedir. N- CH_3 karbonu $\delta = 44.7$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ karbonu $\delta = 52.6$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ karbonları $\delta = 114.0, 126.5, 129.8$ ve 131.6 ppm'de gözlemlendi.

3f Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.16) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 10.09$ ppm'de singlet olarak gelirken, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3_4$ hidrojenleri $\delta = 3.80$ ppm'de singlet pik verirken, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3_5$ hidrojenleri $\delta = 3.87$ ppm'de singlet pik vermektedir. N- CH_3 hidrojenleri $\delta = 3.43$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.28$ ve 3.55 ppm'de triplet ($J = 6.0$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 2.07$ ppm'de pentet ($J = 6.0$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3_4,5$ hidrojenleri $\delta = 4.75$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3_4,5$ hidrojenleri $\delta = 6.72$ ppm'de singlet pik vermektedir.

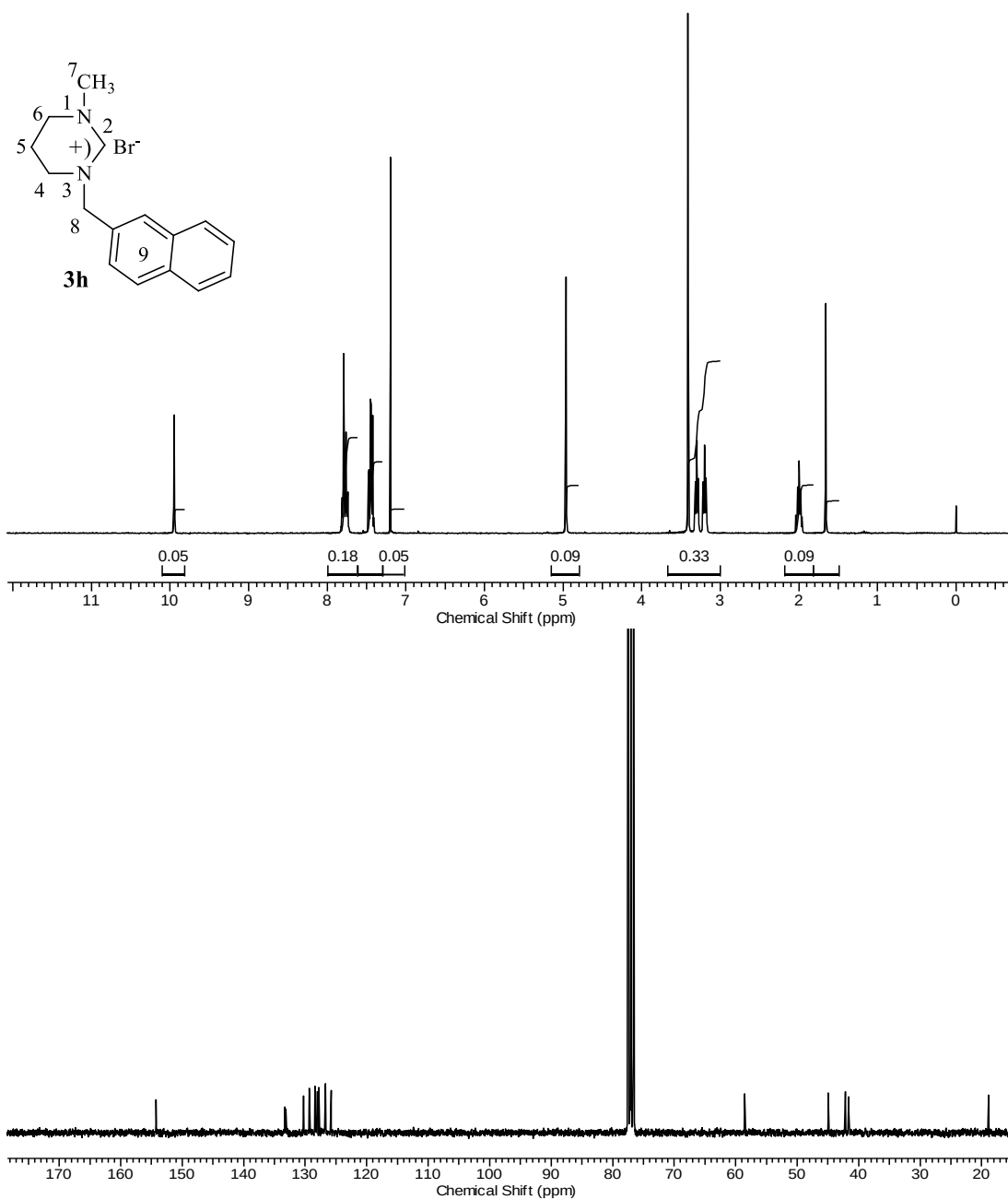
3f Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.16) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 154.6$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3_4,5$ karbonu $\delta = 60.8$ ve 58.6 ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 40.1$ ve 41.4 ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 18.9$ ppm'de sinyal vermektedir. N- CH_3 karbonu $\delta = 44.7$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3_4,5$ karbonu $\delta = 56.6$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3_4,5$ karbonları $\delta = 106.3, 128.7, 138.3$ ve 153.7 ppm'de gözlemlendi.



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	11.76 (1H, s)	-	153.6
4	3.44 (2H, t)	6.0	42.0
5	2.04 (2H, pent.)	5.7	19.1
6	3.18 (2H, t)	6.0	41.3
7	3.39 (3H, s)	-	42.3
8	4.95 (2H, s)	-	53.2
9	-	-	125.3, 133.5, 133.9, 136.5
10	2.18 (6H, s)	-	16.3
11	2.24 (6H, s)	-	17.2
12	2.21 (3H, s)	-	17.0



Şekil 3.18 3h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

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

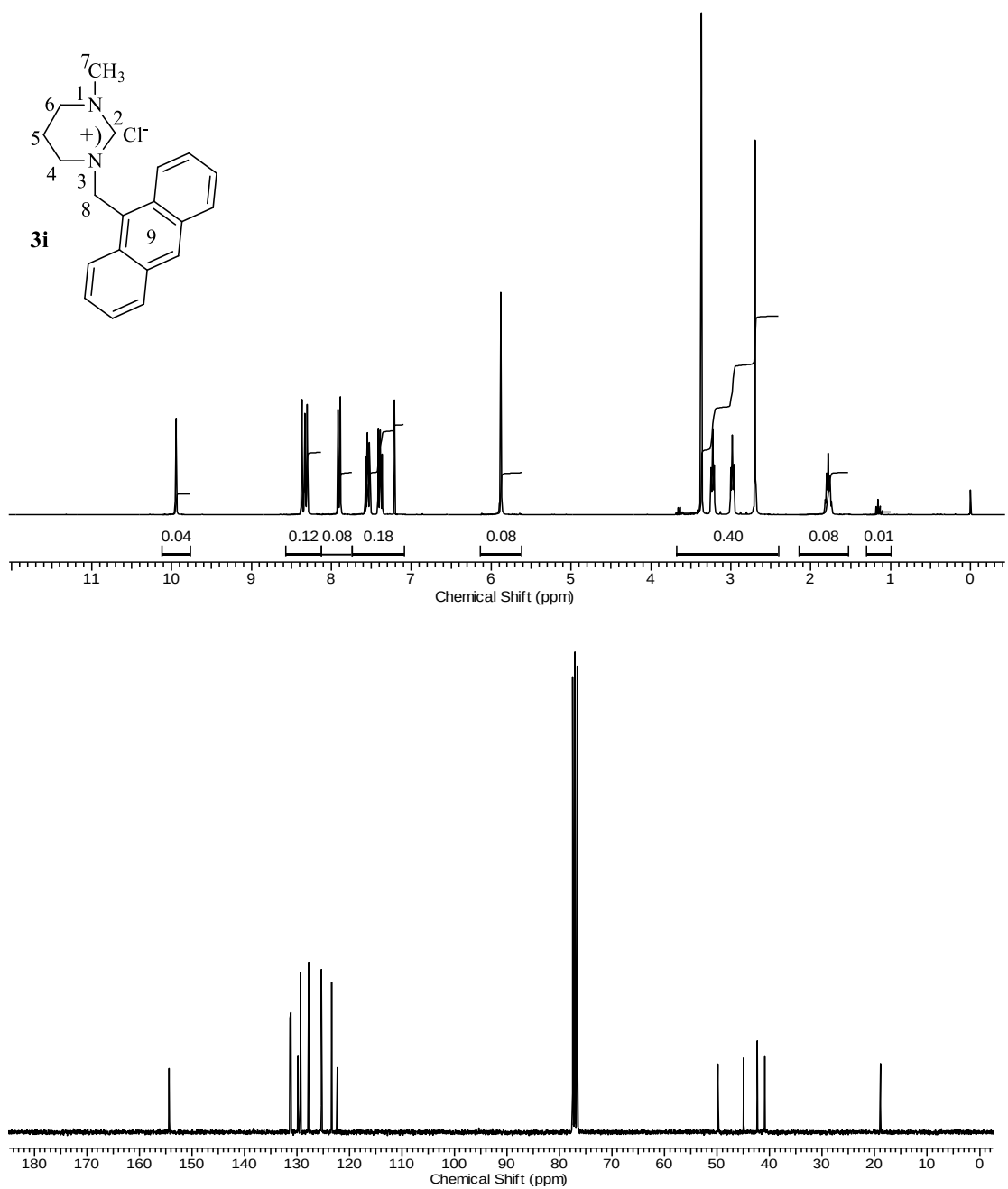
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.95 (1H, s)	-	154.5
4	3.41 (2H, t)	5.7	42.0
5	2.00 (2H, pent.)	5.7	18.9
6	3.30 (2H, t)	5.7	41.5
7	3.41 (3H, s)	-	44.9
8	4.96(2H, s)	-	58.5
9	7.44, 7.79 (7H, m)	-	125.8, 126.7, 126.8, 127.7, 128.0, 128.4, 129.3, 130.3, 133.1 133.3

3g Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.17) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 11.76$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -4 hidrojenleri $\delta = 2.21$ ppm'de singlet pik vermektedir. Aromatik halkaya 3,5 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -3,5 hidrojenleri $\delta = 2.24$ ppm'de singlet olarak gelirken, aromatik halkaya 2,6 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,6 hidrojenleri $\delta = 2.18$ ppm'de singlet pik vermektedir. N- CH_3 hidrojenleri $\delta = 3.39$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.18$ ve 3.44 ppm'de triplet ($J = 6$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 2.04$ ppm'de pentet ($J = 5.7$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 hidrojenleri $\delta = 4.95$ ppm'de singlet pik vermektedir.

3g Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.17) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 153.6$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,5,6 karbonu $\delta = 16.3, 17.0$ ve 17.2 ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 41.3$ ve 42.0 ppm'de; 5 konumundaki N- $^4\text{CH}_2$ - $^5\text{CH}_2$ - $^6\text{CH}_2$ -N karbonu $\delta = 19.1$ ppm'de sinyal vermektedir. N- CH_3 karbonu $\delta = 42.3$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 karbonu $\delta = 53.2$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 karbonları $\delta = 125.3, 133.5, 133.9$ ve 136.5 ppm'de gözlemlendi.

3h Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.18) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 9.95$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. N- CH_3 hidrojenleri $\delta = 3.41$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.30$ ve 3.41 ppm'de triplet ($J = 6.0$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 2.00$ ppm'de pentet ($J = 6.0$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ hidrojenleri $\delta = 4.96$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ hidrojenleri $\delta = 7.44, 7.79$ ppm arasında multipler pik vermektedir.

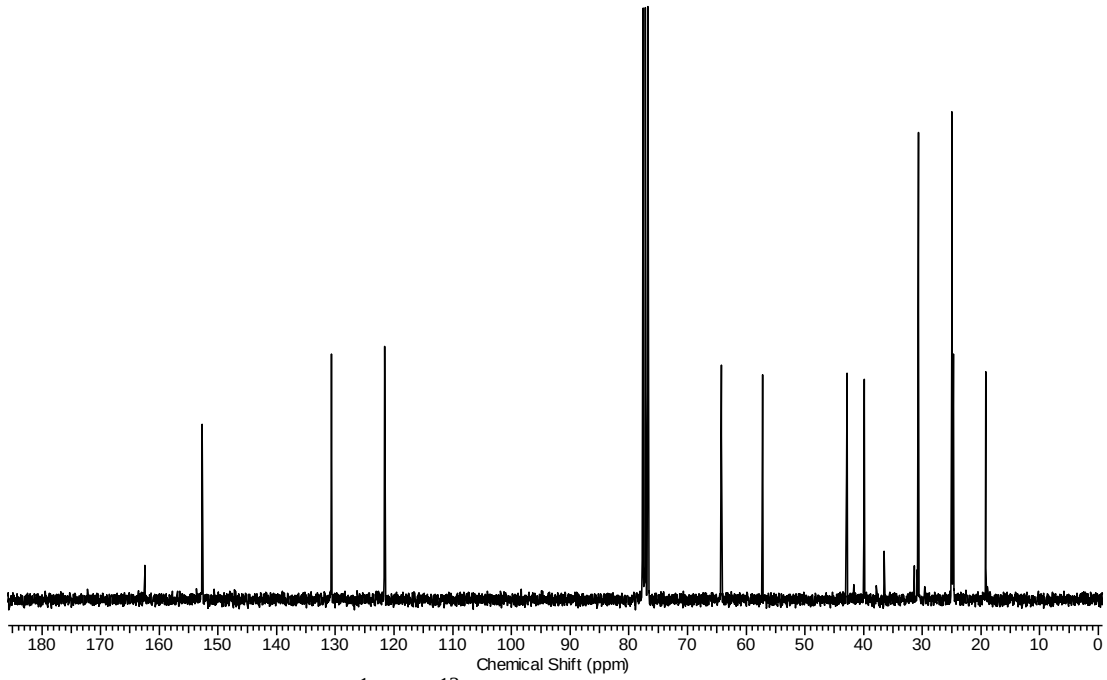
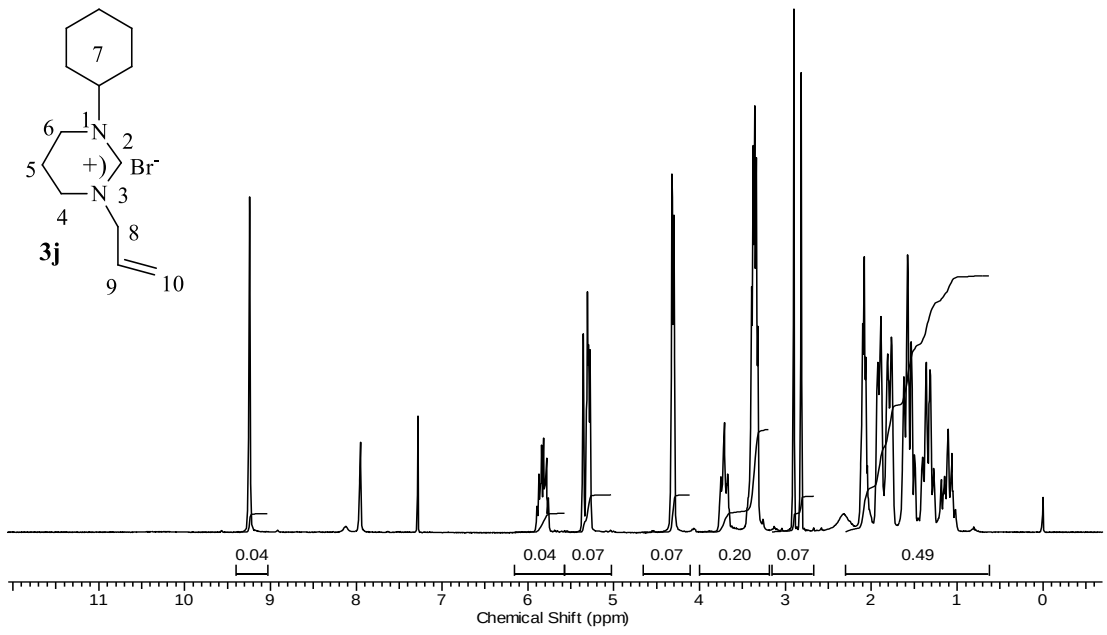
3h Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.18) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 154.5$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 41.5$ ve 42.0 ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 18.9$ ppm'de sinyal vermektedir. N- CH_3 karbonu $\delta = 44.9$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ karbonu $\delta = 58.5$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ karbonları $\delta = 125.8, 126.7, 126.8, 127.7, 128.0, 128.4, 129.3, 130.3, 133.1$ ve 133.3 ppm'de gözlemlendi.



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.95 (1H, s)	-	154.9
4	3.23 (2H, t)	6.0	42.3
5	1.78 (2H, pent.)	6.0	18.9
6	2.98 (2H, t)	6.0	40.9
7	3.37 (3H, s)	-	44.9
8	5.88 (3H, s)	-	49.8
9	7.39-8.30 (9H, m)	-	122.3, 123.4, 125.3, 127.8, 129.3, 129.9, 131.2, 131.3



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

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

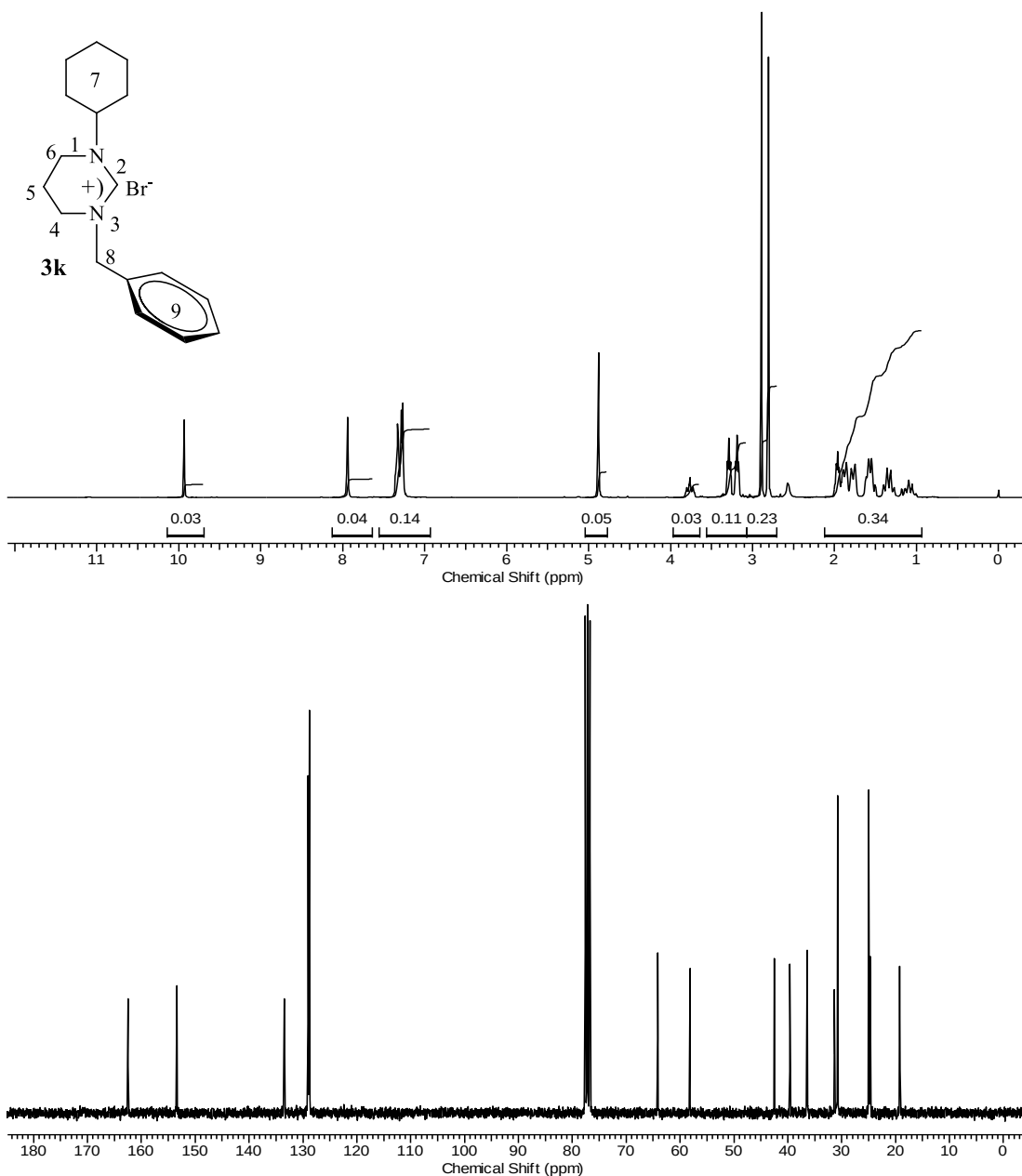
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.24 (1H, s)	152.6
4,6	4.32-3.31 (4H, m)	57.2
5	1.00-2.10 (2H, m)	19.2
7	1.00-2.10 (10H, m)	24.7, 25.0, 30.6, 39.9, 42.8
8	3.36-5.84 (2H, m)	64.2
9	3.36-5.84 (2H, m)	121.5
10	3.36-5.84 (2H, m)	130.6

3i Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.19) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 9.95$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. N- CH_3 hidrojenleri $\delta = 3.37$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 2.98$ ve 3.23 ppm'de triplet ($J = 6.0$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 1.78$ ppm'de pentet ($J = 6.0$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_{14}\text{H}_9$ hidrojenleri $\delta = 5.88$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_{14}\text{H}_9$ hidrojenleri $\delta = 7.39$ ve 8.30 ppm arasında multiplet pik vermektedir.

3i Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.19) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 154.9$ ppm'de gelmektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 40.9$ ve 42.3 ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 18.9$ ppm'de sinyal vermektedir. N- CH_3 karbonu $\delta = 44.9$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_{14}\text{H}_9$ karbonu $\delta = 49.8$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_{14}\text{H}_9$ karbonları $\delta = 122.3, 123.4, 125.3, 127.8, 129.3, 129.9, 131.2$ ve 131.3 ppm'de gözlemlendi.

3j Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.20) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 9.24$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. N- C_6H_{11} hidrojenleri ve 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 1.00$ - 2.10 ppm arası multiplet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 4.32$ ve 3.31 ppm'de multiplet, 8,9 ve 10 konumundaki CH_2CHCH_2 hidrojenleri $\delta = 3.36$ - 5.84 ppm'de multiplet pik vermektedir.

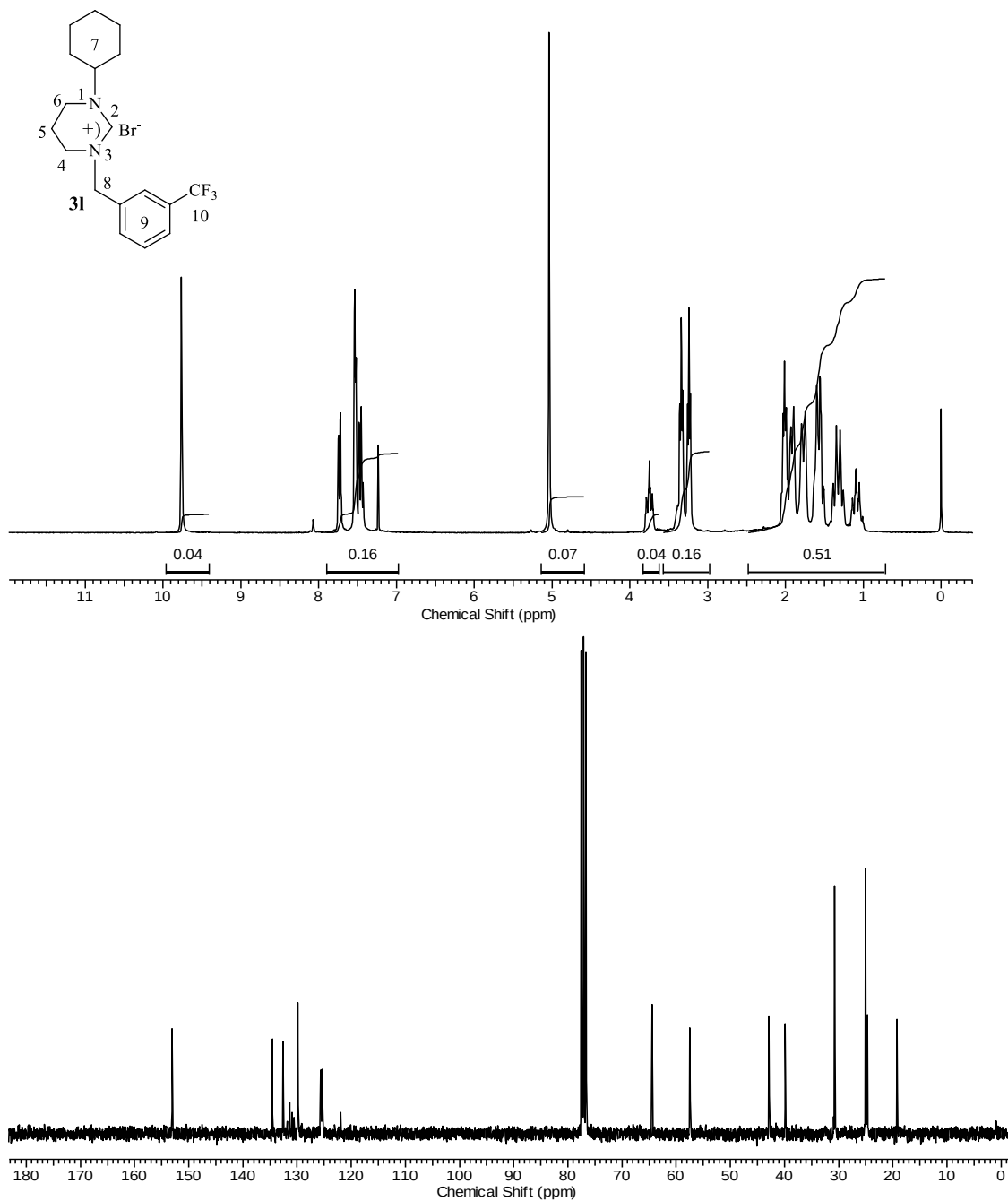
3j Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.20) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 152.6$ ppm'de gelmektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 57.2$ ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 19.2$ ppm'de sinyal vermektedir. NC_6H_{11} karbonları $\delta = 24.7, 25.0, 30.6, 39.9$ ve 42.8 ppm'de; 8 konumundaki CH_2CHCH_2 karbonu $\delta = 64.2$ ppm'de sinyal vermektedir. 9 ve 10 konumundaki CH_2CHCH_2 karbonları $\delta = 121.5$ ve 130.6 ppm'de gözlemlendi.



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	7.94 (1H, s)	-	153.4
4	3.24 (2H, t)	6.0	58.1
5	1.05-1.95 (2H, m)	-	19.2
6	3.19 (2H, t)	6.0	42.5
7	1.05-1.95 (10H, m)	-	24.7, 25.0, 30.7, 31.3, 36.4, 39.9
8	4.88 (2H, s)	-	64.1
9	7.33 (5H, m)	-	128.7, 128.8, 129.0, 133.5



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.76 (1H, s)	-	153.1
4	3.34 (2H, t)	8.7	57.5
5	1.05-2.05 (2H, m)	-	19.3
6	3.24 (2H, t)	8.7	42.4
7	1.05-2.05 (10H, m)	-	24.7, 25.0, 30.5, 31.3, 36.4, 39.9
8	5.04 (2H, s)	-	63.3
9	7.43-7.75 (6H, m)	-	125.3, 125.6, 129.9, 132.6, 134.6

3k Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.21) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 7.94$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. N- C_6H_{11} hidrojenleri ve 5 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.05\text{-}1.95$ ppm'de multipler pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.19$ ve 3.24 ppm'de triplet ($J = 6.0$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ hidrojenleri $\delta = 4.88$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ hidrojenleri $\delta = 7.33$ ppm'de multipler pik vermektedir.

3k Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.21) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 153.4$ ppm'de; Pirimidin halkasının 5 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu 19.2 ppm'de, 4, 6 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 42.5$ ve 58.1 ppm'de sinyal vermektedir. N- C_6H_{11} karbonları $\delta = 24.7, 25.0, 30.7, 31.3, 36.4$ ve 39.9 ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ karbonu $\delta = 64.1$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ karbonları $\delta = 128.7, 128.8, 129.0$ ve 133.5 ppm'de gözlemlendi.

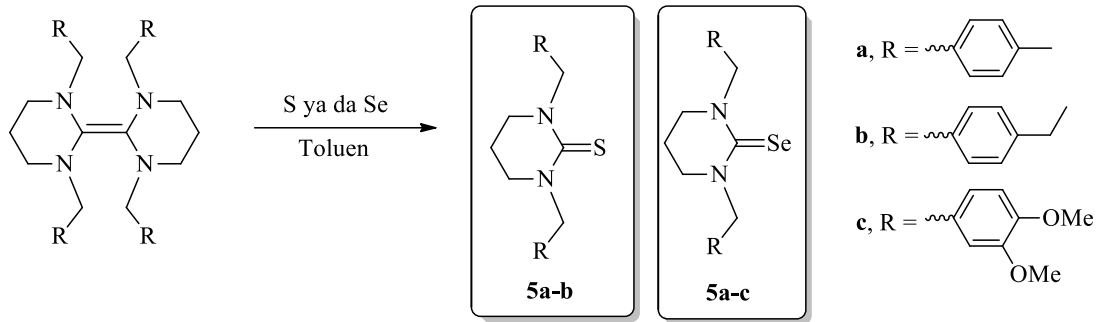
3l Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.22) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 9.76$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 7 konumundaki N- C_6H_{11} hidrojenleri ve 5 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.05\text{-}2.05$ ppm'de multipler pik vermektedir. N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.24$ ve 3.34 ppm'de triplet ($J = 8.7$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-}3$ hidrojenleri $\delta = 5.04$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-}3$ hidrojenleri $\delta = 7.43\text{-}7.75$ ppm'de multipler pik vermektedir.

3l Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.22) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 153.1$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 42.4$ ve 57.5 ppm'de; 5 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 19.3$ ppm'de sinyal vermektedir. N- C_6H_{11} karbonları $\delta = 24.7, 25.0, 30.5, 31.3, 36.4$ ve 39.9 ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-}3$ karbonu $\delta = 63.3$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-}3$ karbonları $\delta = 125.3, 125.6, 129.9, 132.6$ ve 134.6 ppm'de gözlemlendi.

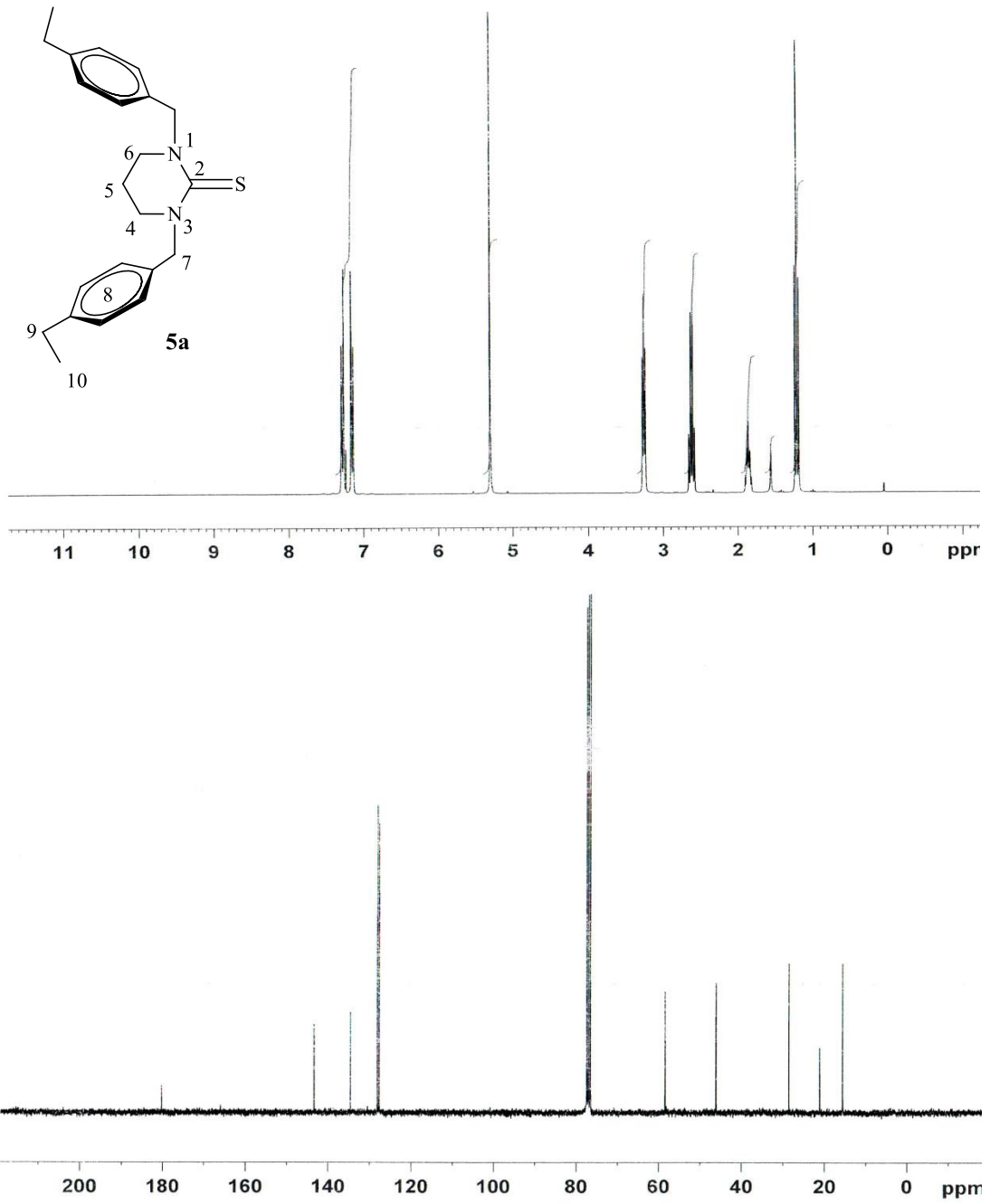
Bulunan sonuçlarda elde edilen C^2H karbon ve hidrojen δ değerleri literatürde sentezlenen bileşiklerle benzeşmektedir [65, 82].

3.2. Kükürt ve Selen Türevlerinin Sentezi

1,3-Bis(alkil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür tuzları üzerine kurutulmuş tetrahidrofuran ve KOBU^t eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm tetrahidrofuran vakumda uzaklaştırıldı. Toluen (15 mL) ilave edilip süzüldü. Toluen tamamen vakumda çekildi. Elde edilen jelimsi ürün kükürt ve selen ile tetrahidrofuran içerisinde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü tamamen uzaklaştırıldı. Elde edilen katı pentan yıkanarak vakumda kurutuldu. Ham ürün diklorometan / pentan (2:1) tekrar kristallendirildi. Bu bileşiklere ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.23-3.26'da verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.22-3.25'de sunulmuştur.



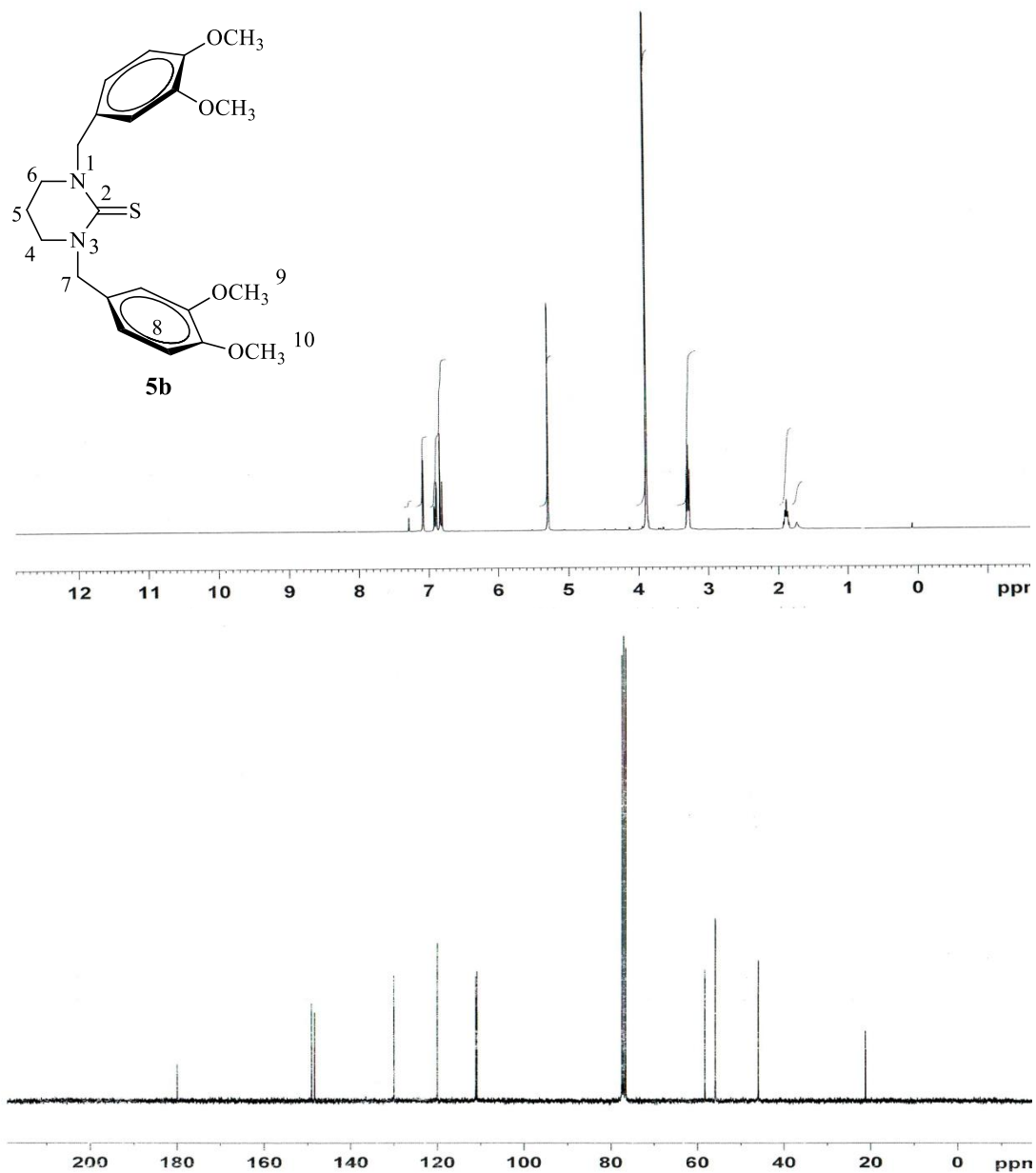
Şema 3.4. Kükürt ve Selen Türevlerinin Sentezi



Şekil 3.23 5a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.22 5a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	180.3
4,6	3.26 (4H, t)	5.7	46.1
5	1.86 (2H, p)	5.7	21.2
7	5.31 (4H, s)	-	58.4
8	7.15 ve 7.27 (8H, d)	8.3	127.7, 128.1, 134.6, 143.4
9	2.62 (4H, q)	7.8	28.6
10	1.21 (6H, t)	5.4	15.6



Şekil 3.24 5b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.23 5b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

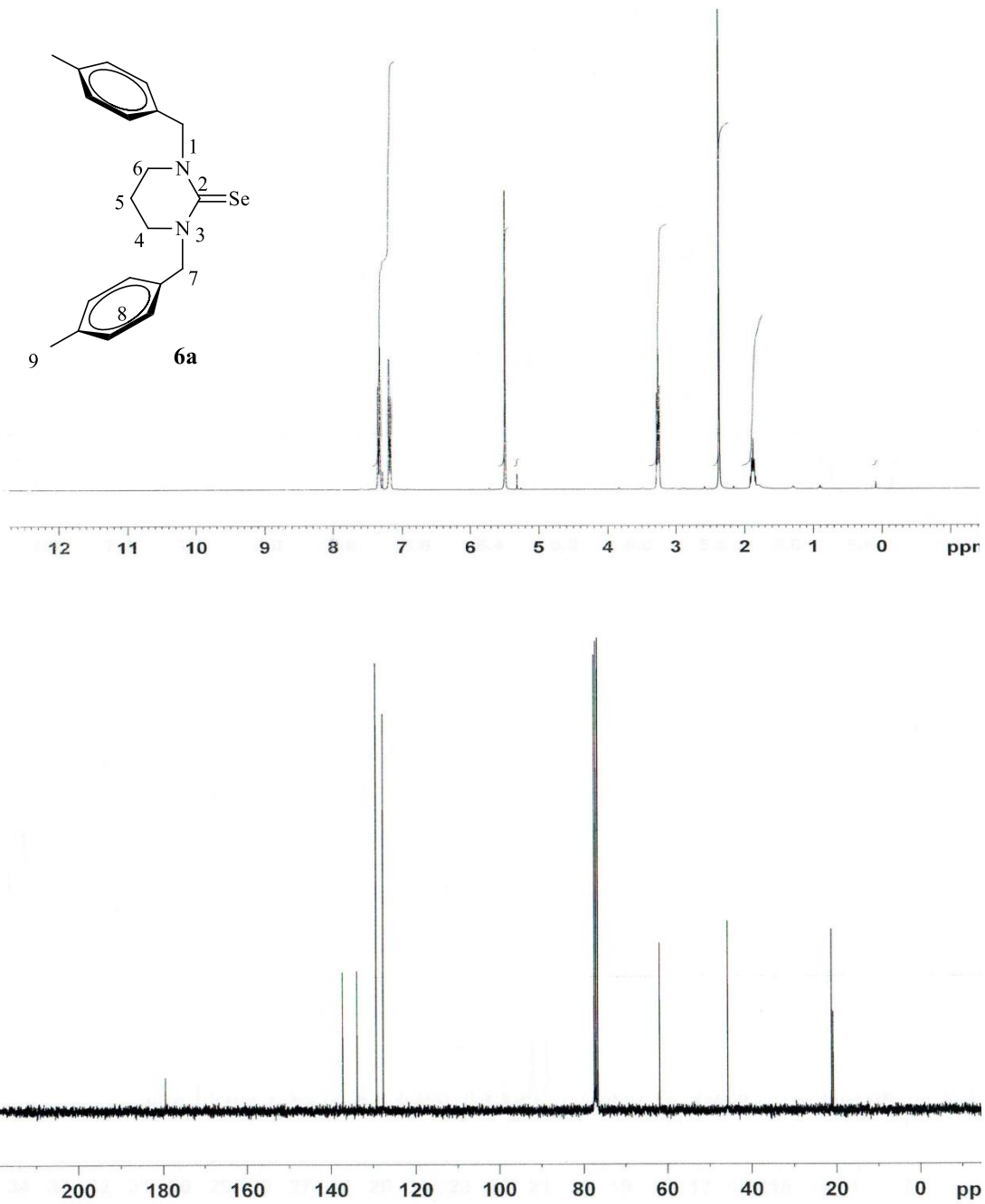
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	-	-	179.2
4,6	2.60 (4H, t)	5.4	45.6
5	1.67 (2H, p)	6.0	20.9
7	5.44 (4H, s)	-	61.8
8	6.83 ve 6.94 (4H, d)	8.1	110.9, 111.2, 120.1, 130.0,
	7.28 (2H, s)		148.4, 149.1
9	3.88 (6H, s)	-	55.9
10	3.90 (6H, s)	-	56.0

5a Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.23) aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 1.21$ ppm'de triplet ($J = 5.4$ Hz) ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 2.62$ ppm'de kuartet ($J = 7.8$ Hz) pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.26$ ppm'de triplet ($J = 5.7$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.86$ ppm'de pentet ($J = 5.7$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 5.31$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 7.15$ ve 7.27 ppm'de dublet ($J = 8.3$ Hz) pik vermiştir.

5a Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.23) kükürdün bağlı olduğu $\text{C}^2\text{-S}$ karben karbonu $\delta = 180.3$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 15.6$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 28.6$ ppm'de; pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 46.1$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 58.4$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 127.7, 128.1, 134.6$ ve 143.4 ppm'de gözlemlendi.

5b Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.24) aromatik halkaya 3 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 hidrojenleri $\delta = 3.86$ ppm'de ve 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 3.89$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 2.29$ ppm'de triplet ($J = 5.4$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.89$ ppm'de multipler, olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ -3,4 hidrojenleri $\delta = 5.30$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ -3,4 hidrojenleri $\delta = 6.83$ ve 6.90 ppm'de dublet ($J = 8.1$ Hz) ve $\delta = 7.10$ ppm'de singlet pik olarak gözlenmektedir.

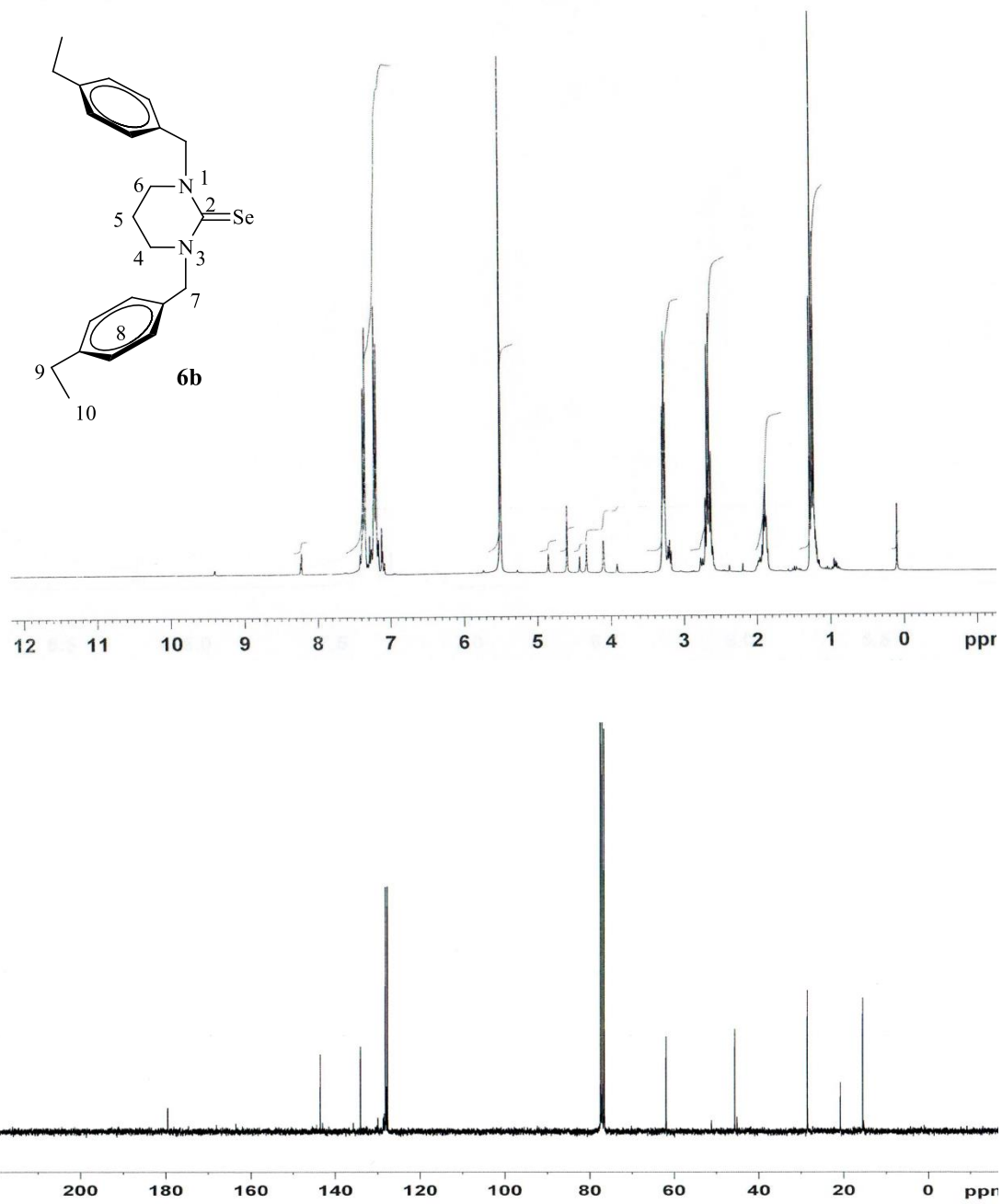
5b Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.24) kükürdün bağlı olduğu $\text{C}^2\text{-S}$ karben karbonu $\delta = 180.0$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 karbonu $\delta = 55.9$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 56.0$ ppm'de; pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 45.9$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ -3,4 karbonu $\delta = 58.3$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ -3,4 karbonları $\delta = 110.9, 111.2, 120.1, 130.0, 148.4$ ve 149.1 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.25 **6a** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.24 **6a** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	179.5
4,6	3.26 (4H, t)	6.0	45.7
5	1.88 (2H, p)	6.0	20.8
7	5.49 (4H, s)	-	61.9
8	7.13 ve 7.28 (8H, d)	-	127.7, 129.3, 133.8, 137.2
9	2.37 (6H, s)	-	21.2



Şekil 3.26 **6b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.25 **6b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

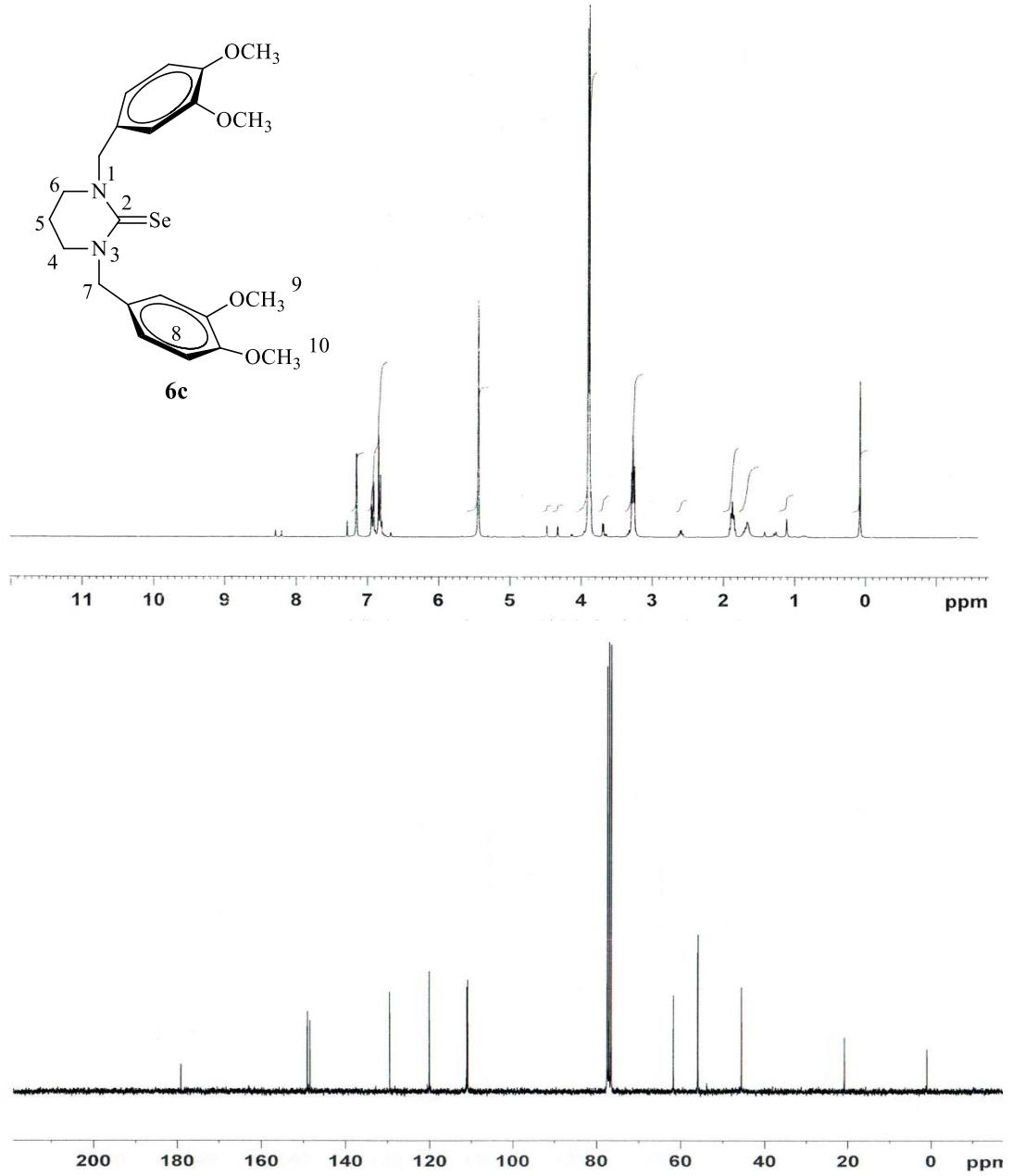
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	179.8
4,6	3.27 (4H, t)	5.7	45.7
5	1.91 (2H, p)	5.7	20.8
7	5.50 (4H, s)	-	61.9
8	7.22 ve 7.37 (8H, d)	8.3	127.7, 128.5, 134.1, 143.6
9	2.70 (4H, q)	7.8	28.6
10	1.26 (6H, t)	5.4	15.6

6a Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.25) aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 2.37$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.26$ ppm'de triplet ($J = 6.0$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.88$ ppm'de pentet ($J = 6.0$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 5.49$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 7.19$ ve 7.33 ppm'de dublet ($J = 7.8$ Hz) sinyal vermektedir.

6a Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.25) selenyumun bağlı olduğu $\text{C}^2\text{-Se}$ karben karbonu $\delta=179.5$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 45.7$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 20.8$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 61.9$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 127.7, 129.3, 133.8$ ve 137.2 ppm'de gözlemlendi.

6b Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.26) aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta= 1.26$ ppm'de triplet ($J = 5.4$ Hz) ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta= 2.70$ ppm'de kuartet ($J = 7.8$ Hz) pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.27$ ppm'de triplet ($J = 5.7$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.91$ ppm'de pentet ($J = 5.7$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 5.50$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 7.22$ ve 7.37 ppm'de dublet ($J = 8.3$ Hz) pik vermiştir.

6b Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.26) selenyumun bağlı olduğu $\text{C}^2\text{-Se}$ karben karbonu $\delta=179.8$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta= 15.6$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta= 28.6$ ppm'de; pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 45.7$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 20.8$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta= 61.9$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta= 127.7, 128.5, 134.1$ ve 143.6 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.27 6c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.26 6c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	-	-	179.2
4,6	2.60 (4H, t)	5.4	45.6
5	1.67 (2H, p)	6.0	20.9
7	5.44 (4H, s)	-	61.8
8	6.83 ve 6.94 (4H, d)	8.1	110.9, 111.1, 120.1, 129.5,
	7.28 (2H, s)		148.6, 149.2
9	3.88 (6H, s)	-	55.9
10	3.90 (6H, s)	-	56.0

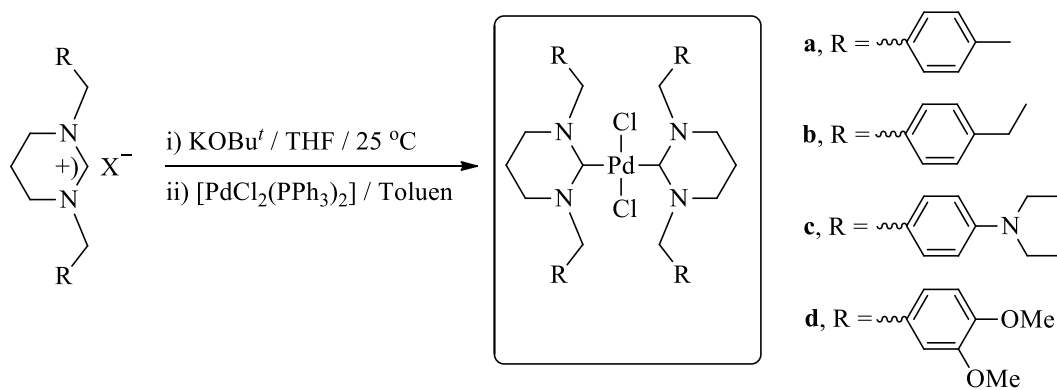
6c Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.27) aromatik halkaya 3 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 hidrojenleri $\delta = 3.88$ ppm'de ve 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 3.90$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 2.60$ ppm'de triplet ($J = 5.4$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.67$ ppm'de multipler, olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ -3,4 hidrojenleri $\delta = 5.44$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ -3,4 hidrojenleri $\delta = 6.83$ ve 6.94 ppm'de dublet ($J = 8.1$ Hz) ve $\delta = 7.28$ ppm'de singlet pik olarak gözlenmektedir.

6c Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.27) selenyumun bağlı olduğu $\text{C}^2\text{-Se}$ karben karbonu $\delta = 179.2$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 karbonu $\delta = 55.9$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 56.0$ ppm'de; pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 45.6$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 20.9$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ -3,4 karbonu $\delta = 61.8$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ -3,4 karbonları $\delta = 110.9, 111.1, 120.1, 129.5, 148.6$ ve 149.2 ppm'de gözlemlendi.

Bulunan sonuçlarda elde edilen C^2Se ve C^2S karbon δ değerleri literatürde sentezlenen bileşiklerle benzeşmektedir [65, 67, 172].

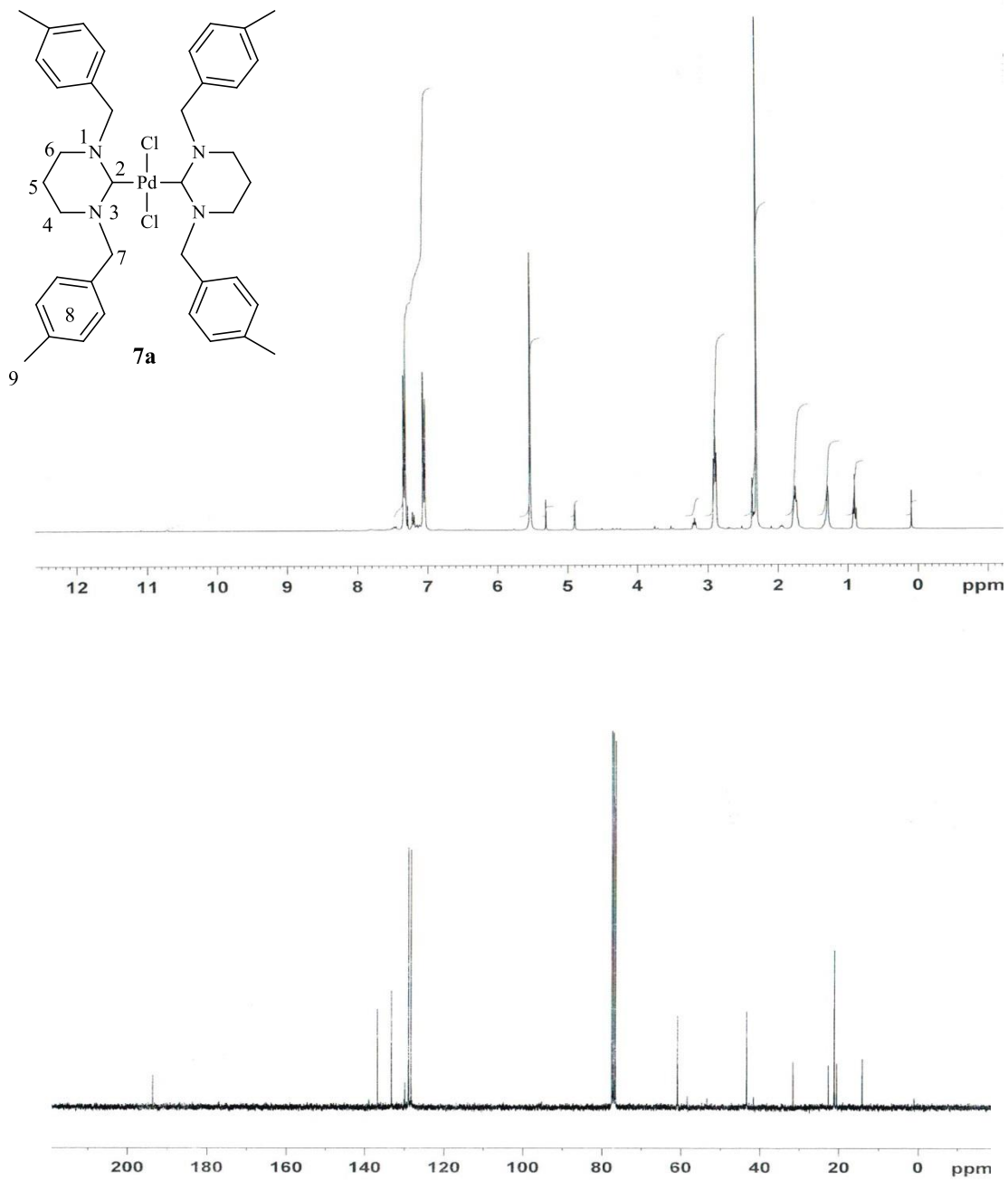
3.3.Pd-NHC'lerin Sentezi

1,3-Bis(alkil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür tuzları üzerine kurutulmuş tetrahidrofuran ve KOBU^t eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm tetrahidrofuran vakumda uzaklaştırıldı. Toluene (15 mL) ilave edilip süzldü. Toluene tamamen vakumda çekildi. Elde edilen jelimsi ürün $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ile tetrahidrofuran içerisinde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü tamamen uzaklaştırıldı. Elde edilen katı pentan yıkanarak vakumda kurutuldu. Ham ürün diklorometan / pentan (2:1) tekrar kristallendirildi. Bu bileşiklere ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.28-3.31'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.27-3.30'da sunulmuştur.



Şema 3.5. Pd-NHC Komplekslerinin sentezi

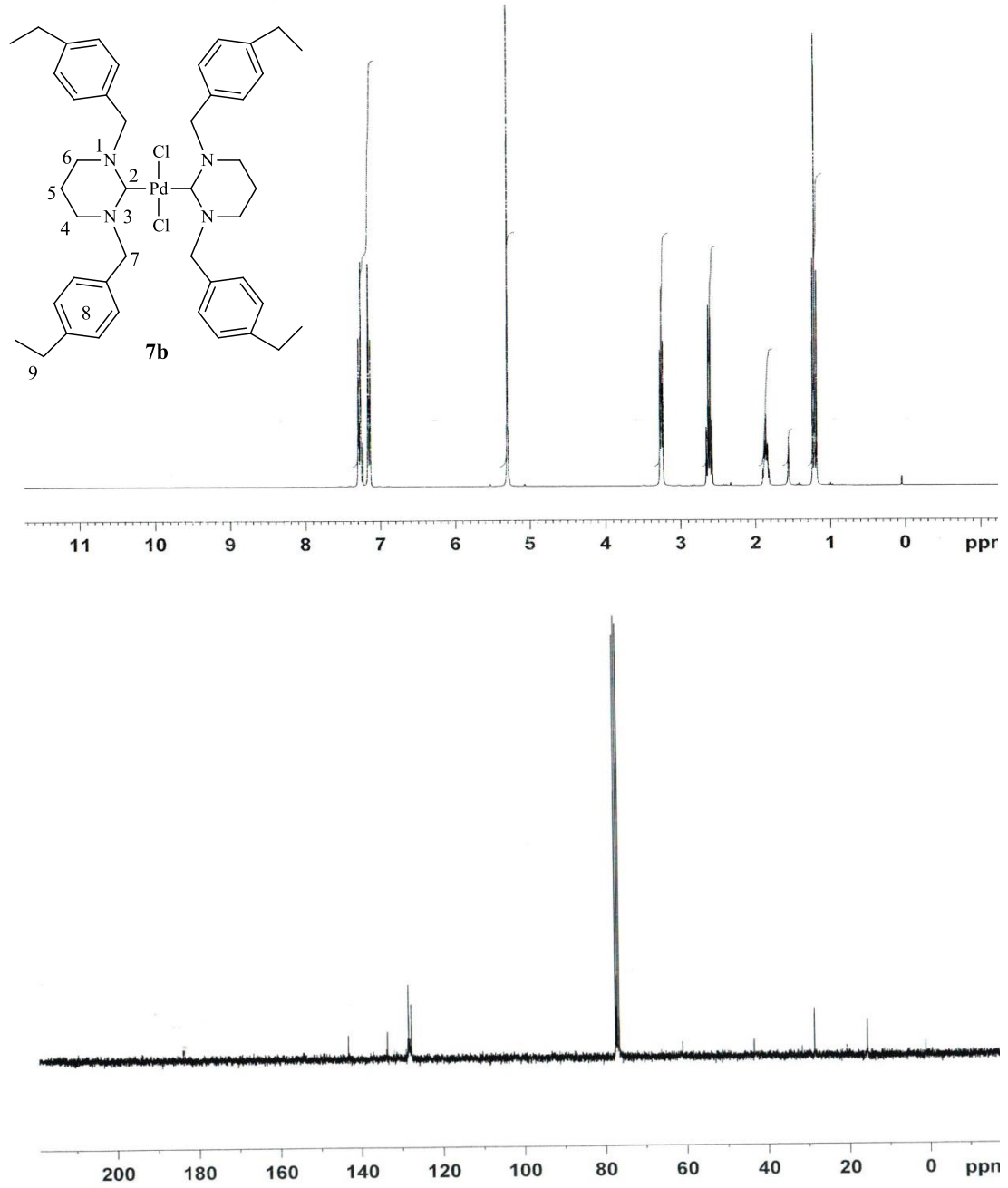
Ayrıca 7a kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı tekniği kullanılarakda aydınlatılmıştır (Şekil 3.30).



Şekil 3.28 7a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.27 7a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	193.7
4,6	2.90 (8H, t)	6.0	43.4
5	1.74 (4H, p)	6.0	20.6
7	5.36 (8H, s)	-	60.9
8	7.05 ve 7.33 (16H, d)	7.8	128.3, 129.0, 133.3, 136.8
9	2.31 (12H, s)	-	21.2



Şekil 3.29 7b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.28 7b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	-	-	180.3
4,6	2.91 (8H, t)	5.7	43.4
5	1.76 (4H, p)	5.7	20.6
7	5.55 (8H, s)	-	61.0
8	7.08 ve 7.36 (16H, d)	8.3	128.6, 128.8, 133.6, 143.2
9	2.61 (8H, q)	7.8	28.5
10	1.23 (12H, t)	5.4	15.5

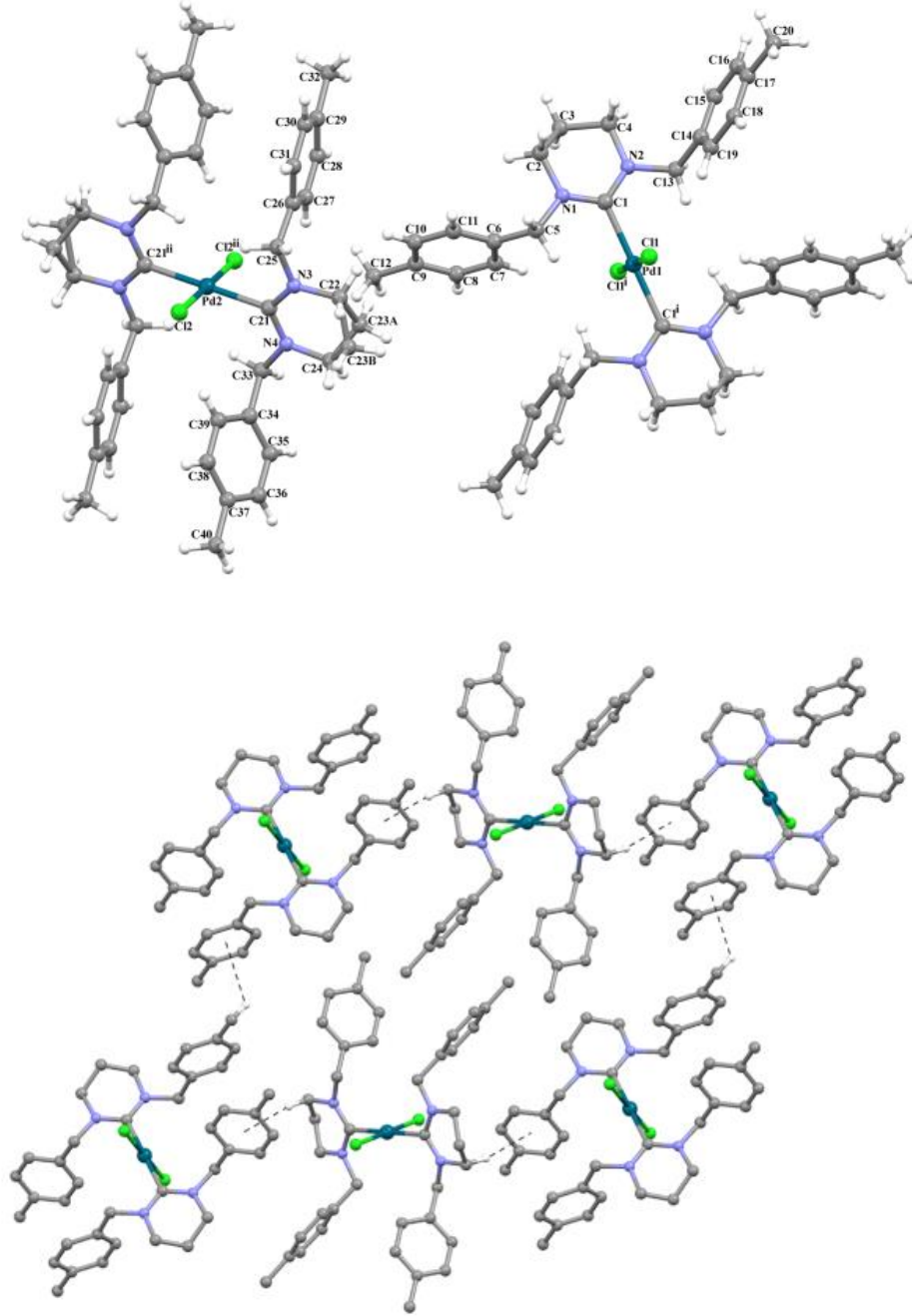
7a Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.28) aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 2.31$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 2.90$ ppm'de triplet ($J = 6.0$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.74$ ppm'de pentet ($J = 6.0$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 5.36$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 7.05$ ve 7.33 ppm'de dublet ($J = 7.8$ Hz) sinyal vermektedir.

7a Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.28) palladyumun bağlı olduğu $^2\text{C-Pd}$ karben karbonu $\delta=193.7$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 43.4$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 20.6$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 60.9$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 128.3, 129.0, 133.3$ ve 136.8 ppm'de gözlemlendi.

7b Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.29) aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta= 1.23$ ppm'de triplet ($J = 5.4$ Hz) ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta= 2.61$ ppm'de kuartet ($J = 7.8$ Hz) pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 2.91$ ppm'de triplet ($J = 5.7$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.76$ ppm'de pentet ($J = 5.7$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 5.55$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 7.08$ ve 7.36 ppm'de dublet ($J = 8.3$ Hz) pik vermiştir.

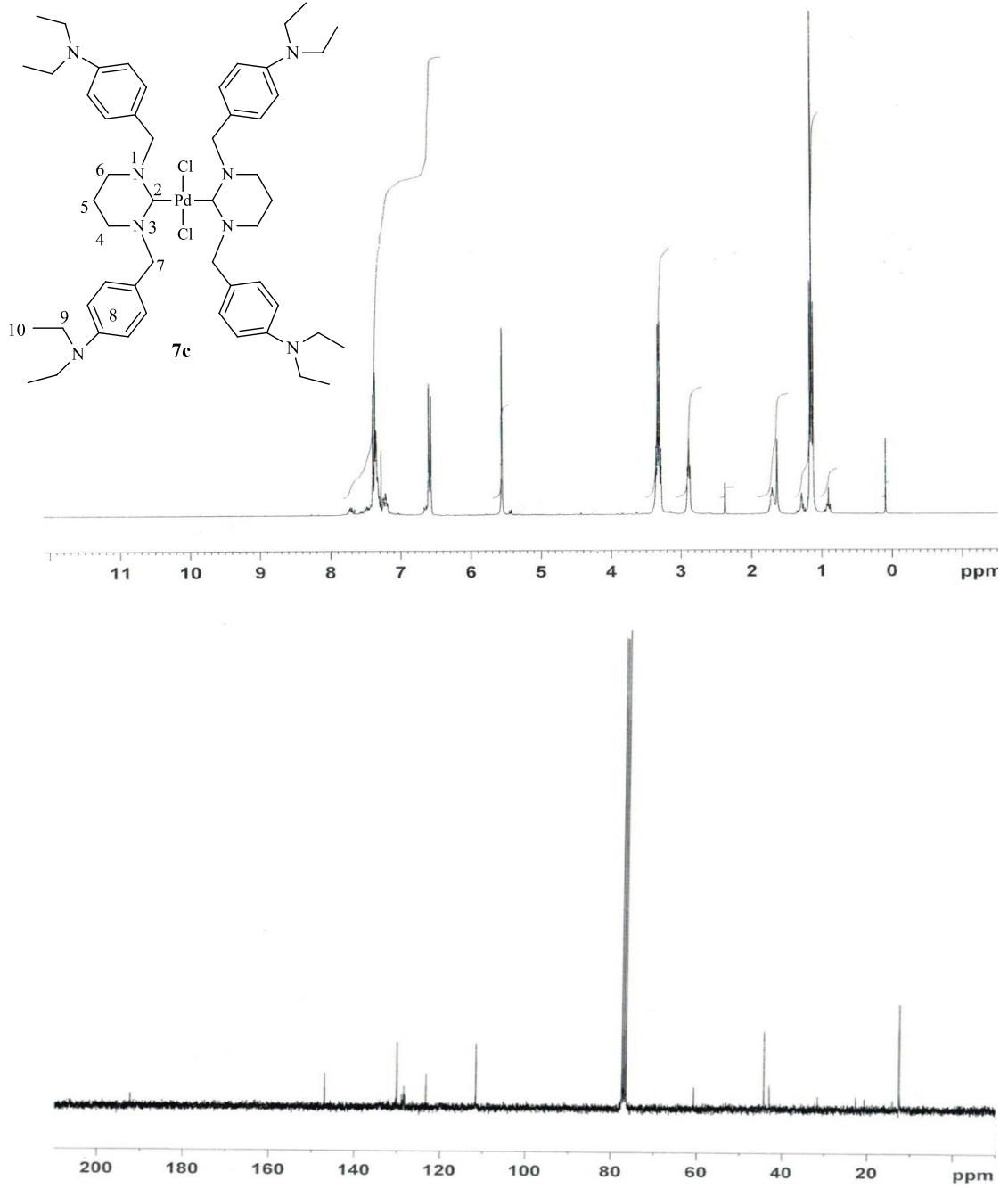
7b Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.29) paladyumun bağlı olduğu $\text{C}^2\text{-Pd}$ karben karbonu $\delta=183.7$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta= 15.5$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta= 28.5$ ppm'de; pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 43.4$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 20.6$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta= 61.0$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta= 128.6, 128.8, 133.6$ ve 143.2 ppm'de gözlemlendi.

7a kompleksinin yapısı Şekil 3.30'da verilmiştir.



Şekil 3.30 7a kompleksinin X-ışını yapısı.

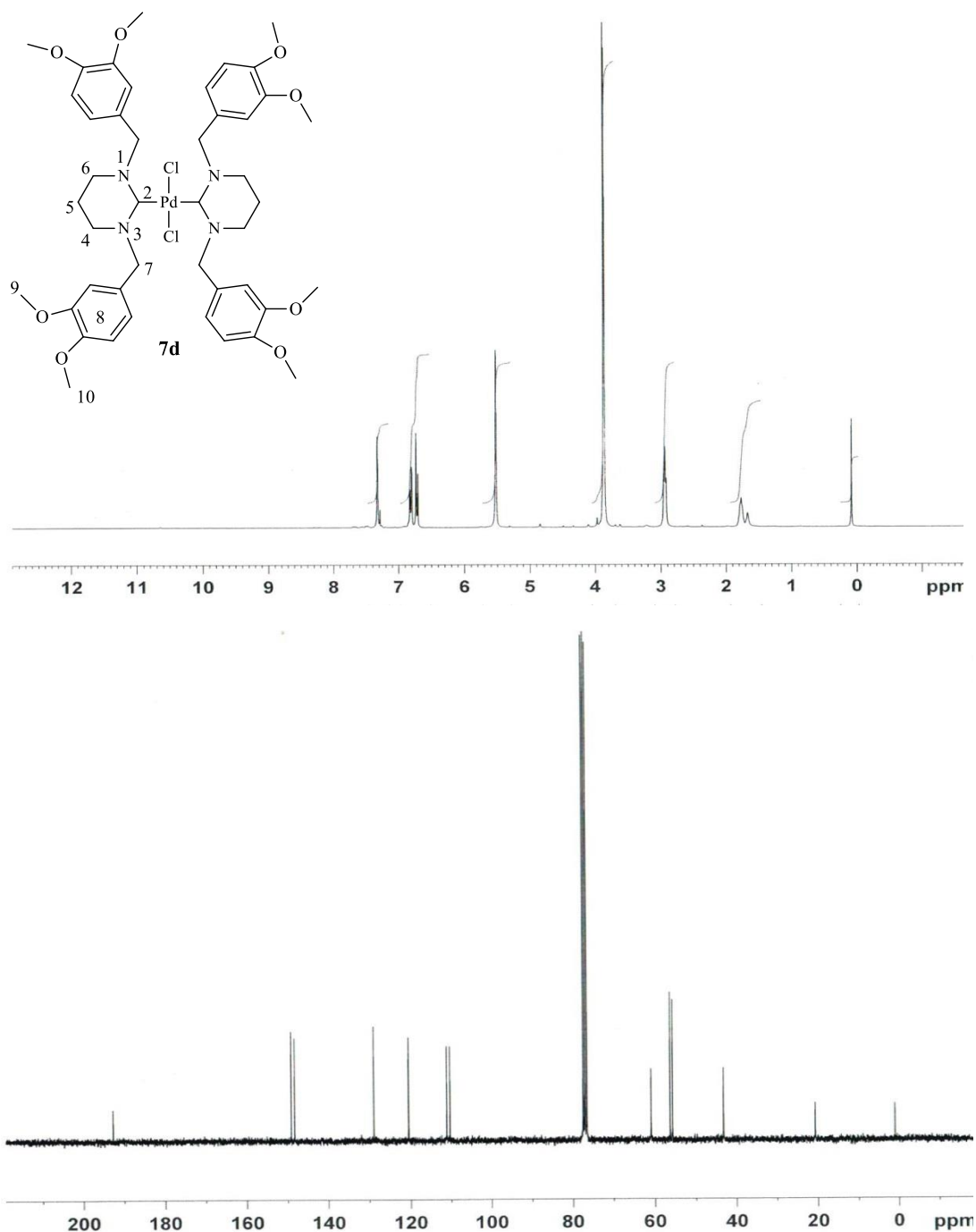
Seçilmiş bağ uzunlukları [Å]: C21-Pd2 = 2.0543(17), N1-C1-N2 = 117.53(16), C1-Pd1-Cl1 = 92.96(5), N4-C21-Pd2 = 120.68(13), C21-Pd2-Cl2ⁱⁱ = 89.30(5), C1-Pd1 = 2.0666(17), Cl1-Pd1 = 2.3123(5), Cl2-Pd2 = 2.3241(5), N1-C1-Pd1 = 121.41(13), C1-Pd1-Cl1ⁱ = 87.04(5), N3-C21-Pd2 = 121.61(13).



Şekil 3.31 7c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.29 7c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	192.4
4,6	2.89 (8H, t)	6.0	41.8
5	1.70 (4H, p)	6.0	22.7
7	5.63 (8H, s)	-	60.7
8	6.62 ve 7.17 (16H, d)	8.7	111.6, 123.3, 130.1, 147.1
9	3.32 (16H, q)	6.9	44.3
10	1.15 (24H, t)	6.9	12.6



Şekil 3.32 7d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.30 7d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	192.8
4,6	2.94 (8H, t)	5.4	43.2
5	1.68 (4H, m)	-	20.7
7	5.52 (8H, s)	-	61.0
8	6.72 ve 6.81 (8H, d)	8.1	110.3, 111.1, 120.6, 128.9,
	7.32 (4H, s)		148.3, 149.2
9	3.86 (12H, s)	-	55.8
10	3.87 (12H, s)	-	56.3

7c Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.31) aromatik bağlı dietilamino grubunun $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ metil hidrojenleri $\delta = 1.15$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ hidrojenleri $\delta = 3.32$ ppm'de kuartet ($J = 6.9$ Hz) pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 2.89$ ppm'de triplet ($J = 6.0$ Hz), 5 konumundaki $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 1.70$ ppm'de heptet ($J = 6.0$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ hidrojenleri $\delta = 5.63$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ hidrojenleri $\delta = 6.62$ ppm'de dublet ($J = 8.7$ Hz) ve $\delta = 6.85$ ve 7.38 ppm de dublet ($J = 8.7$ Hz) olarak gözlenmektedir.

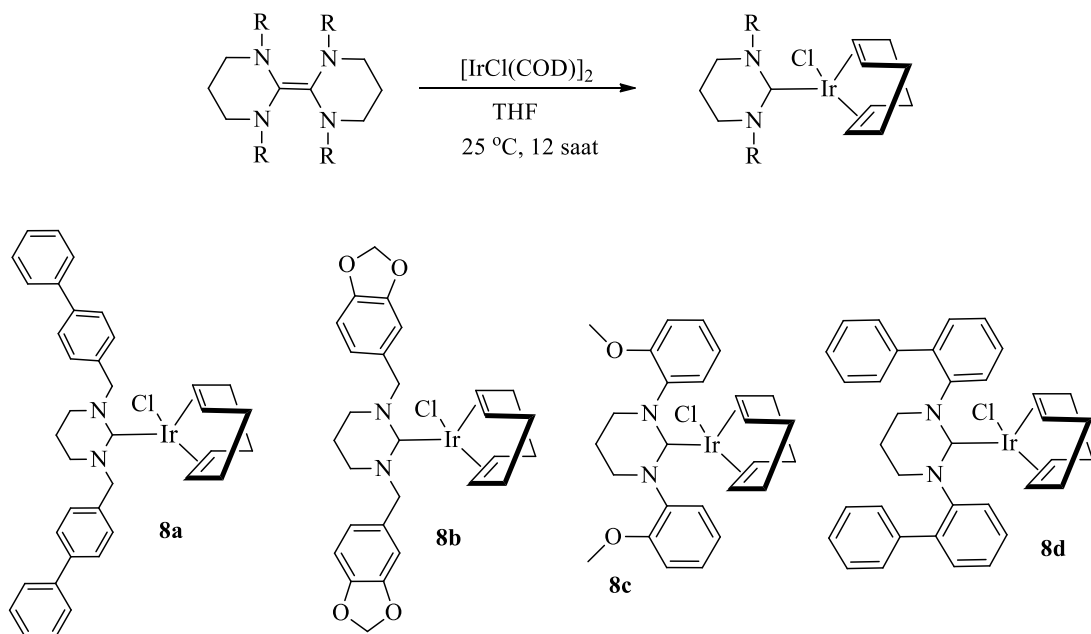
7c Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.31) palladyumun bağlı olduğu $\text{C}^2\text{-Pd}$ karben karbonu $\delta=192.4$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ karbonları $\delta = 12.6$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ karbonları $\delta = 44.3$ ppm'de; pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ karbonları $\delta = 41.8$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ karbonu $\delta = 22.7$ ppm'de sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ karbonu $\delta = 60.7$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ karbonları $\delta = 111.6, 123.3, 130.1$ ve 147.1 ppm'de gözlemlendi.

7d Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.32) aromatik halkaya bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{2-3}$ hidrojenleri $\delta= 3.86$ ppm'de singlet ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{2-4}$ hidrojenleri $\delta= 3.87$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 2.94$ ppm'de triplet ($J = 5.4$ Hz), 5 konumundaki $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 1.68$ ppm'de multipllet, olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{2-3,4}$ hidrojenleri $\delta = 5.52$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{2-3,4}$ hidrojenleri $\delta = 6.72$ ve 6.81 ppm'de dublet ($J = 8.1$ Hz) ve $\delta = 7.32$ ppm'de singlet pik olarak gözlenmektedir.

7d Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.32) paladyumun bağlı olduğu $\text{C}^2\text{-Pd}$ karben karbonu $\delta=192.8$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{2-3}$ karbonu $\delta = 55.8$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{2-4}$ karbonu $\delta = 56.3$ ppm'de; pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ karbonları $\delta = 43.2$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ karbonu $\delta = 20.7$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{2-3,4}$ karbonu $\delta = 61.0$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{2-3,4}$ karbonları $\delta = 110.3, 111.1, 120.6, 128.9, 148.3$ ve 149.2 ppm'de gözlemlendi.

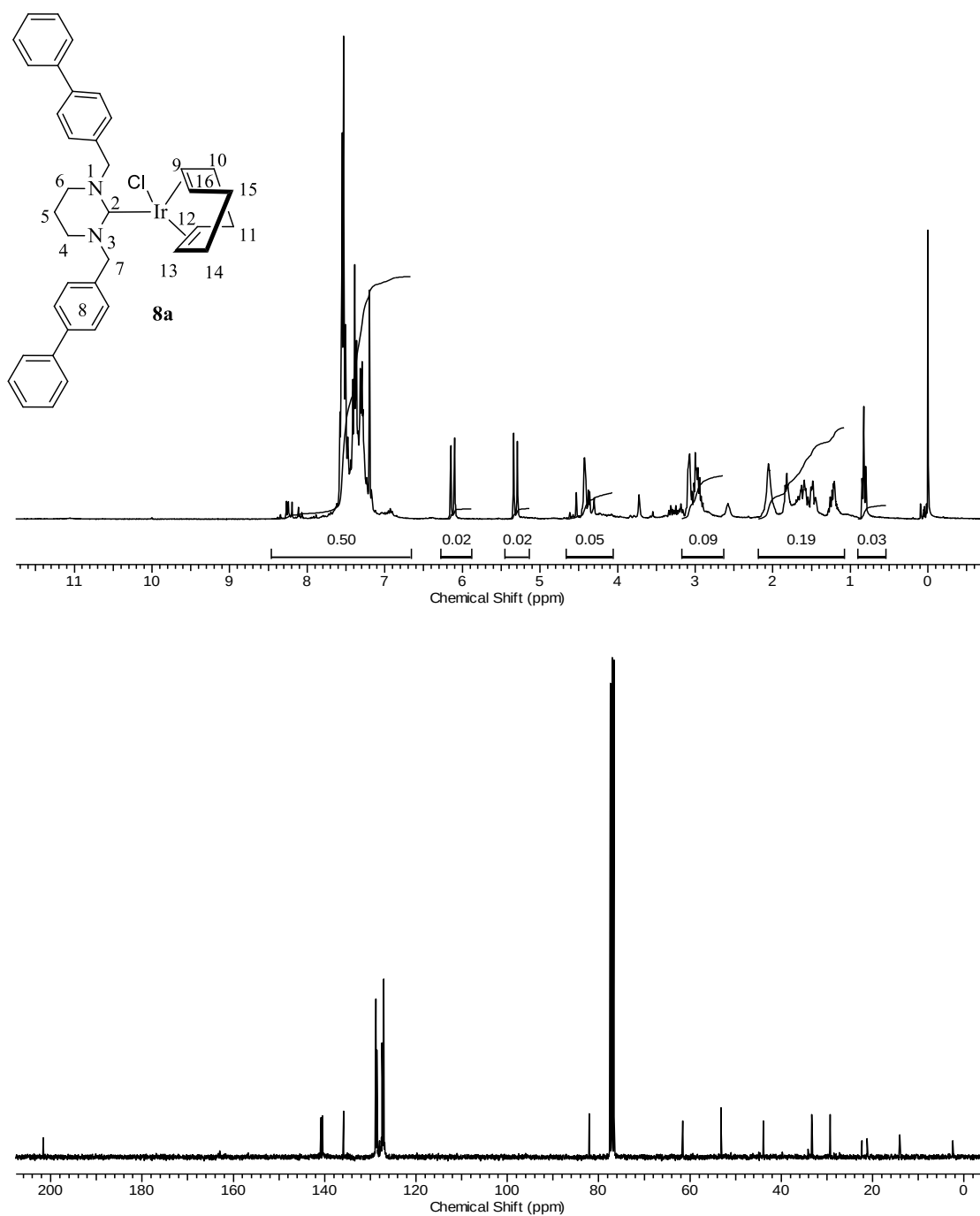
3.4. Ir-NHC'lerin Sentezi

1,3-Bis(alkil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür tuzları üzerine kurutulmuş THF ve KNH(SiMe₃)₂ eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluene (15 mL) ilave edilip süzöldü. Toluene tamamen vakumda çekildi. Elde edilen jelimsi ürün [IrCl(COD)]₂ ile tetrahidrofuran içerisinde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözöcö tamamen uzaklaştırıldı. Elde edilen katı pentan yıkanarak vakumda kurutuldu. Ham ürün diklorometan / pentan (2:1) tekrar kristallendirildi. Bu bileşiklere ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.33-3.36'da verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.31-3.34'de sunulmuştur.



Şema 3.6. Ir-NHC Komplekslerinin sentezi.

Ayrıca **8d** kompleksinin yapısı X-ışını kırınımı tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır (Şekil 3.37).



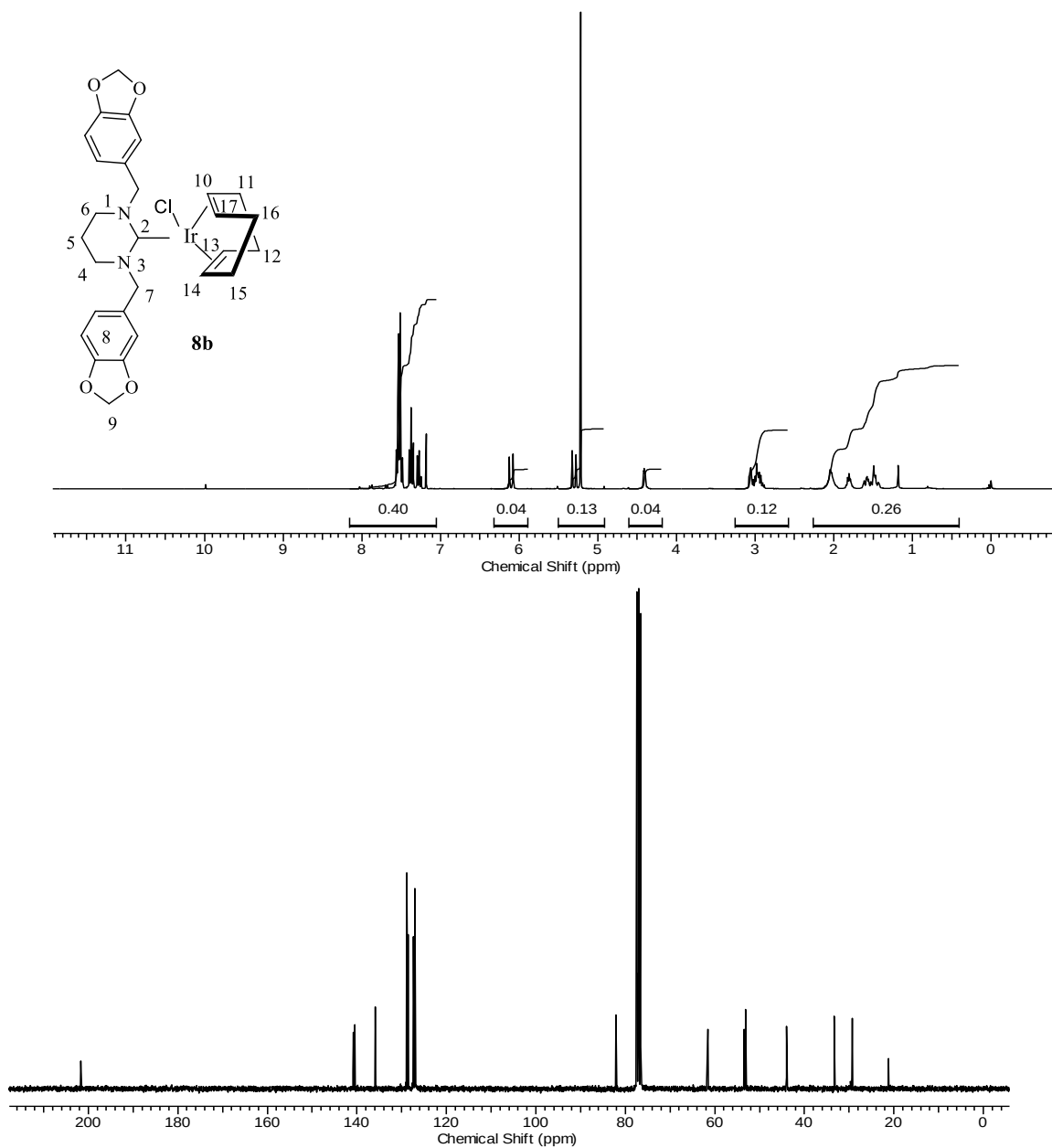
Şekil 3.33 **8a** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.31 **8a** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	205.9
4,6	3.02-3.35 (4H, m)	-	49.5, 50.0
5	1.0-1.97 (10H, m)	-	21.3
7	4.23 (4H, s)	-	57.7
8	7.28-7.52 (16H, m), 8.90 (2H, m),	-	127.3, 127.6, 128.6, 128.8, 130.6, 133.5, 137.0, 140.1, 144.0
9	2.78 (1H, t)	2.4	80.1
10	1.0-1.97 (2H, m)	-	28.3 ve 32.7

8a Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.33) pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.02\text{-}3.35$ ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir. Pirimidin grubunun 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri ile COD grubunun CHCH_2 hidrojenleri $\delta = 1.0\text{-}1.97$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. COD grubunun CHCH_2 hidrojenleri $\delta = 2.78$ ppm'de triplet ($J = 2.4$ Hz) olarak gözlenmektedir bir diğer CHCH_2 hidrojenleri ise $\delta = 4.23$ ppm'de triplet ($J = 2.4$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-}4$ hidrojenleri $\delta = 4.26$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-}4$ hidrojenleri $\delta = 7.28\text{-}7.52$ ppm arasında multiplet ile $\delta = 8.90$ ppm'de dublet ($J = 6.6$ Hz) pik vermiştir.

8a Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.33) iridyumun bağlı olduğu $\text{C}^2\text{-Ir}$ karben karbonu $\delta=205.9$ ppm'de gözlenmektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 49.5$ ve 50.0 ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 21.3$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-}4$ karbonu $\delta = 57.7$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-}4$ karbonları $\delta = 127.3, 127.6, 128.6, 128.8, 130.6, 133.5, 137.0, 140.1$ ve 144.0 ppm'de gözlemlendi. COD grubunun CHCH_2 karbonları $\delta = 28.3$ ve 32.7 ppm'de gelirken CHCH_2 karbonu $\delta=80.1$ ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.34 8b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

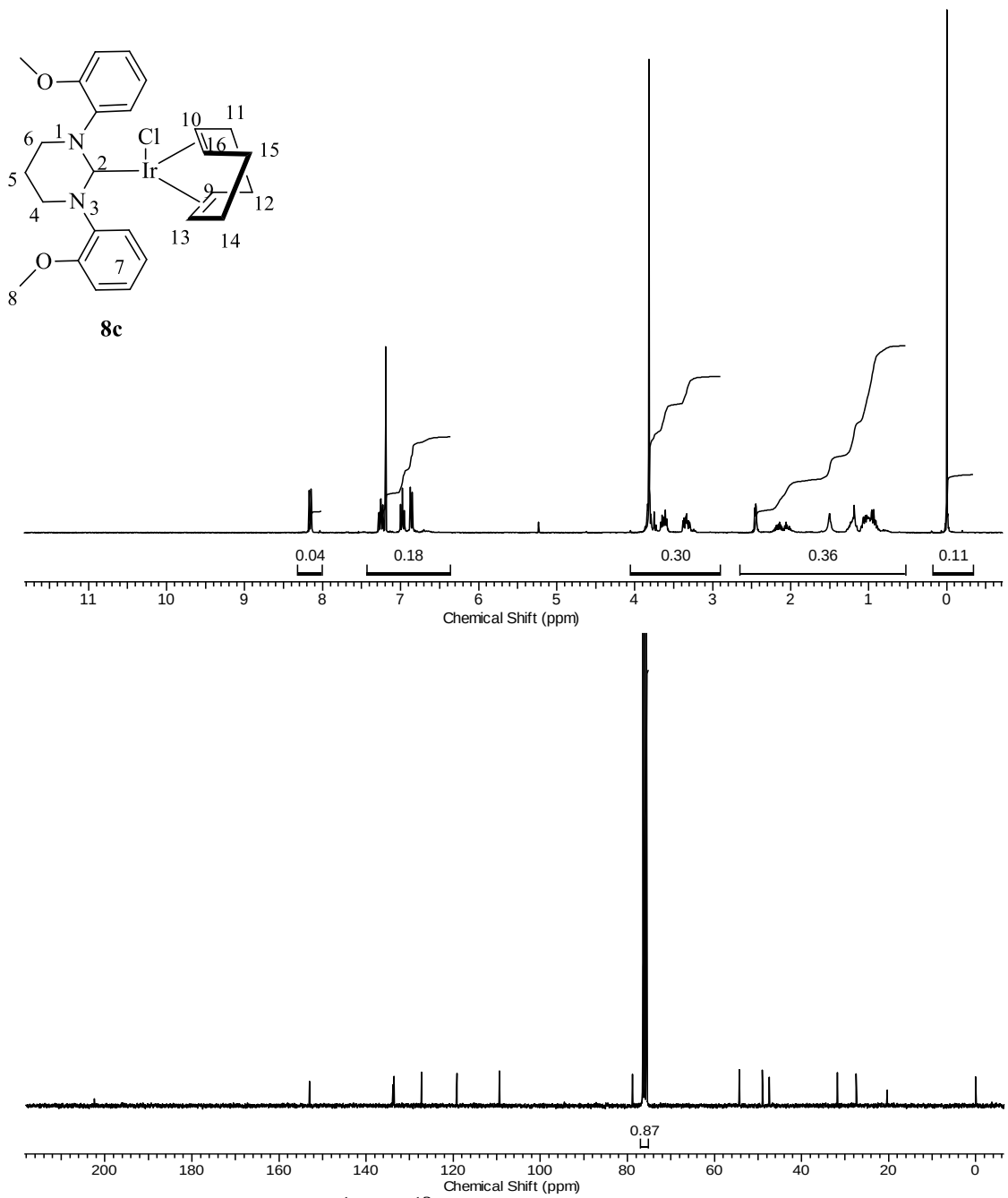
Çizelge 3.32 8b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	-	-	201.7
4,6	2.98 (4H, m)	-	41.9
5	1.45-2.03 (2H, m)	-	21.2
7	5.32 ve 6.08 (2H, dd)	2.4	61.6
8	6.76-6.95 (3H, m)	-	127.0, 127.3, 127.4, 128.5, 128.8, 135.8, 140.4, 140.8
9	5.22 (4H, s)	-	101.2
10,13,14,17	2.98, 4.40 (4H, s)	-	82.1
11,12,15,16	1.45-2.03 (8H, m)	-	29.3, 33.3, 43.9, 53.1

8b Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.34) aromatik halkaya bağlı 9 konumundaki $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$ protonları $\delta = 5.22$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri ile COD grubunun CHCH_2 hidrojenleri $\delta = 2.98$ ppm'de multipler pik vermiştir. COD grubunun bir diğer CHCH_2 hidrojenleri ise $\delta = 4.40$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri ile COD grubunun CHCH_2 hidrojenleri $\delta = 1.45\text{-}2.03$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta=5.32$ ve 6.08 ppm'de dubletin dubleti ($J = 2.4$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 7.24\text{-}7.56$ ppm arasında multipler pik vermiştir.

8b Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.34) iridyumun bağlı olduğu $\text{C}^2\text{-Ir}$ karben karbonu $\delta=201.7$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$ karbonu $\delta = 101.2$ ppm'de gözlenmektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 53.4$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$ karbonu $\delta = 61.6$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$ karbonları $\delta = 127.0, 127.3, 127.4, 128.5, 128.8, 135.8, 140.4$ ve 140.8 ppm'de gözlemlendi. COD grubuna ait CHCH_2 karbonları $\delta = 29.3, 33.3, 43.9, 53.1$ ppm'de sinyal verirken, CHCH_2 karbonu $\delta= 82.1$ ppm'de sinyal vermektedir.

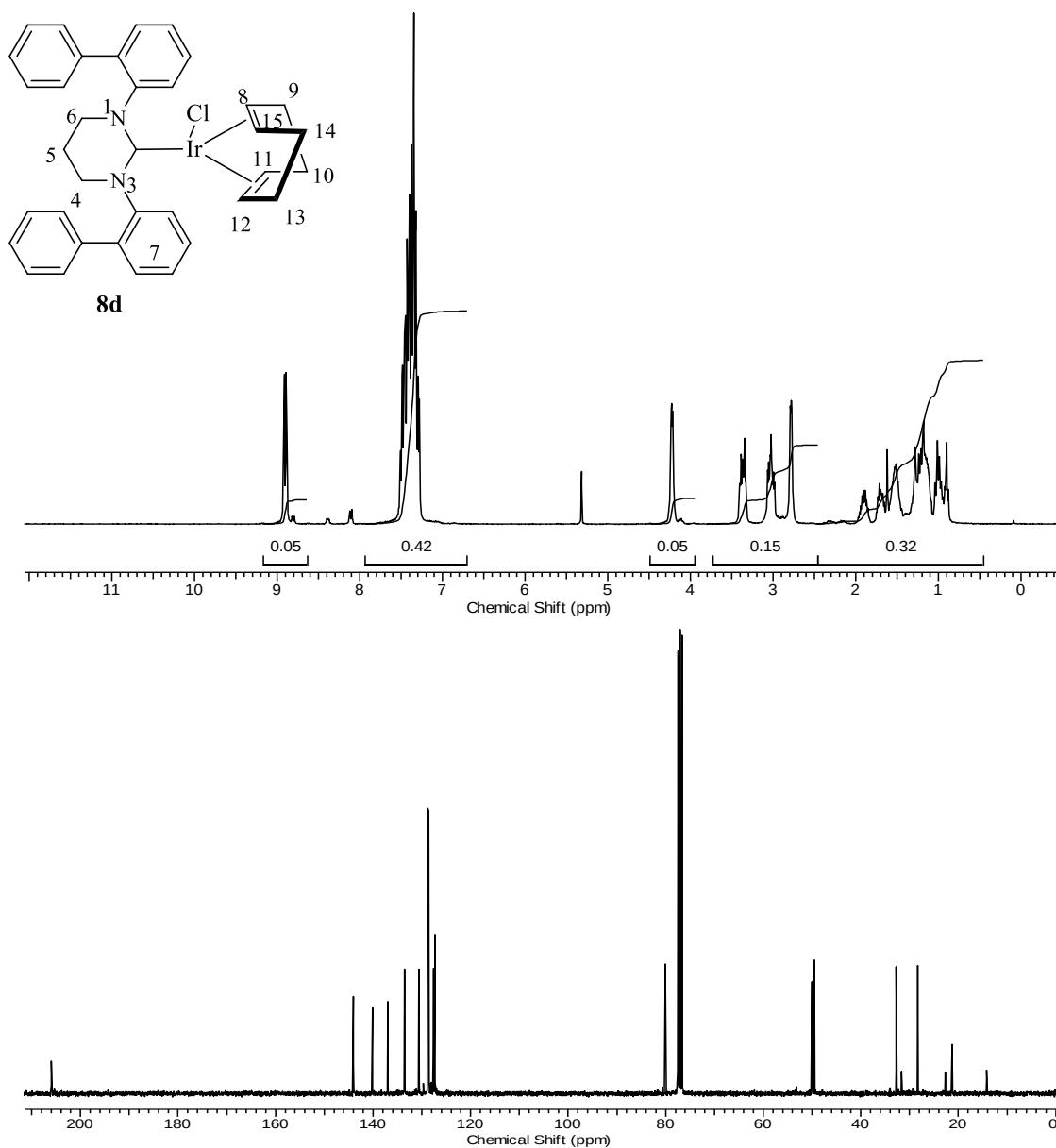
Bulunan sonuçlarda elde edilen $\text{C}^2\text{-Ir}$ karbon δ değerleri literatürde sentezlenen bileşiklerle benzeşmektedir [107].



Şekil 3.35 8c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.33 8c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	208.6
4,6	3.29-3.35 (4H, m)	-	54.3
5	1.18 (2H, m)	-	20.2
7	6.90-7.29 (6H, m)	-	109.5, 119.5, 127.31, 133.1,
	8.56 (2H, d)	6.0	134.3 153.3
8	3.83 (6H, s)	-	60.0
9,10,13,16	2.80, 4.36 (4H, m)	-	27.0, 30.8, 47.1
11,12,14,15	1.18 (8H, m)	-	93.6



Şekil 3.36 8d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.34 8d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	205.9
4	3.02 (2H, m)	-	49.5
6	3.35 (2H, m)	-	50.0
5	1.0-1.97 (2H, m)	-	21.3
7,8	7.28-7.52 (16H, m), 8.90 (2H, d)	6.6	127.3, 127.6, 128.6, 128.8, 130.6, 133.5, 137.0, 140.1, 144.0
9,10,13,14	1.0-1.97 (8H, m)	-	80.1
8,11,12,15	2.78 ve 4.23 (4H, t)	2.4	28.3 ve 32.7

8c Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.35) aromatik halkaya 2 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 3.83$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.29\text{-}3.35$ ppm'de multipler olarak gözlenirken, 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri ile COD grubunun CHCH_2 hidrojenleri $\delta = 1.18$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. Aromatik gruba ait $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 6.90\text{-}7.29$ ppm'de multipler $\delta = 8.56$ ppm'de dublet ($J=6$ Hz) pik olarak gözlenmektedir. COD grubunun CHCH_2 hidrojenleri $\delta = 2.80$ ppm'de multipler ve bir diğer CHCH_2 hidrojenleri $\delta = 4.36$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

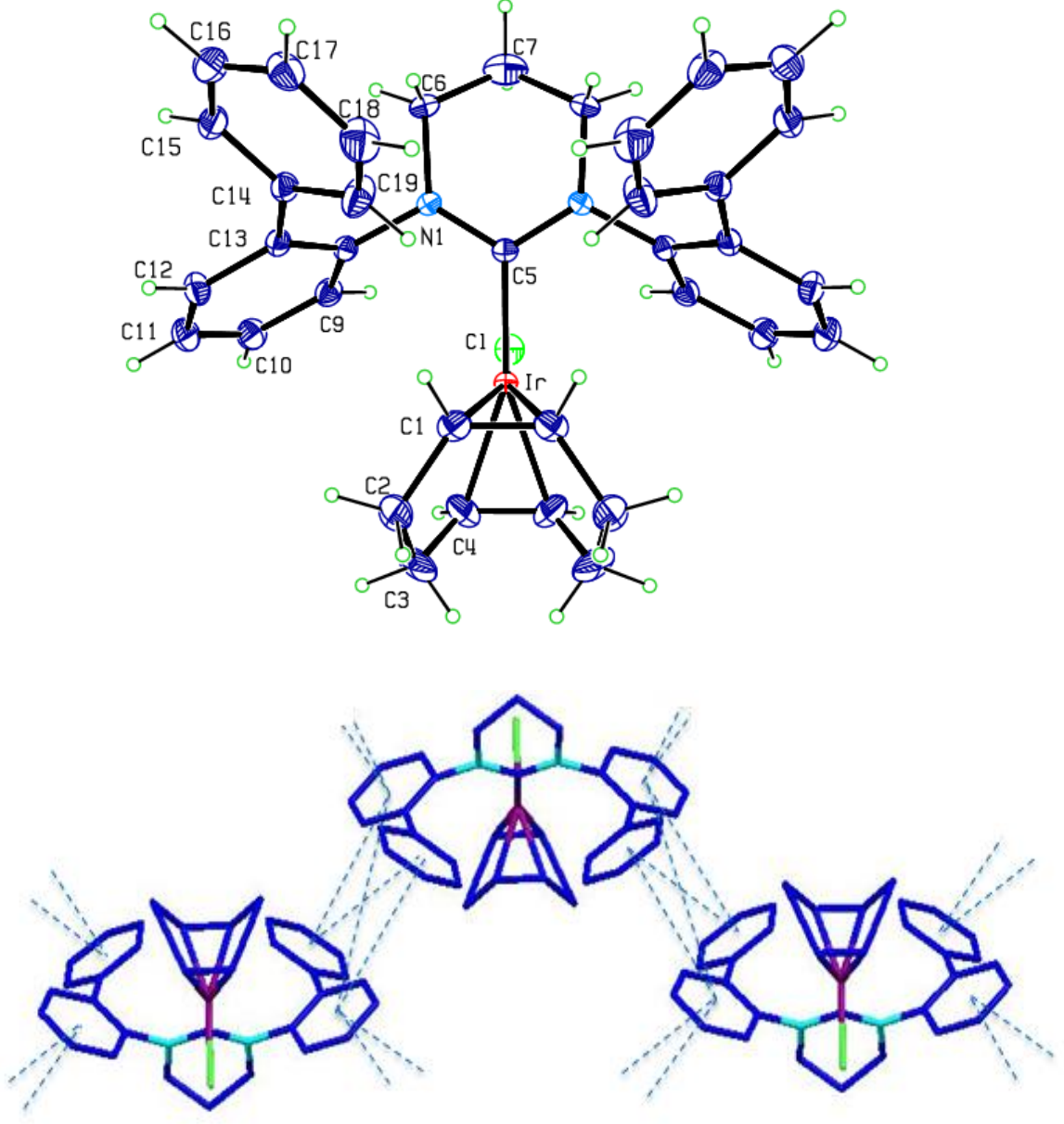
8c Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.35) iridyumun bağlı olduğu $\text{C}^2\text{-Ir}$ karben karbonu $\delta = 208.6$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2 karbonu $\delta = 60.0$ ppm'de; pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 54.3$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 20.2$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2 karbonları $\delta = 109.5, 119.5, 127.31, 133.1, 134.3, 153.3$ ppm'de gözlemlendi. COD grubuna ait CHCH_2 karbonları $\delta = 27.0, 30.8, 47.1$ ppm'de sinyal verirken, CHCH_2 karbonu $\delta = 93.6$ ppm'de sinyal vermektedir.

8d Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.36) pirimidin halkasının 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri ile COD grubunun CHCH_2 hidrojenleri $\delta = 1.0\text{-}1.97$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.02, 3.35$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. Aromatik gruba ait $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)$ -2 hidrojenleri $\delta = 7.28\text{-}7.52$ ppm arasında multipler, $\delta = 8.90$ ppm'de dublet ($J = 6.6$ Hz) pik vermiştir. COD grubunun CHCH_2 hidrojenleri $\delta = 2.78$ ppm'de triplet ($J = 2.4$ Hz) ve bir diğer CHCH_2 hidrojenleri $\delta = 4.23$ ppm'de triplet ($J = 2.4$ Hz) olarak sinyal vermektedir.

8d Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.36) iridyumun bağlı olduğu $\text{C}^2\text{-Ir}$ karben karbonu $\delta = 205.9$ ppm'de gözlenmektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 49.5$ ve 50.0 ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 21.3$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik gruba ait $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)$ -2 karbonları $\delta = 127.3, 127.6, 128.6, 128.8, 130.6, 133.5, 137.0, 140.1$ ve 144.0 ppm'de gözlemlendi. COD grubuna ait CHCH_2 karbonları

$\delta = 28.3$ ve 32.7 ppm’de sinyal verirken, CHCH_2 karbonu $\delta = 80.1$ ppm’de sinyal vermektedir.

8d Bileşiğinin X-ışını yapısı Şekil 3.37’de verilmiştir.

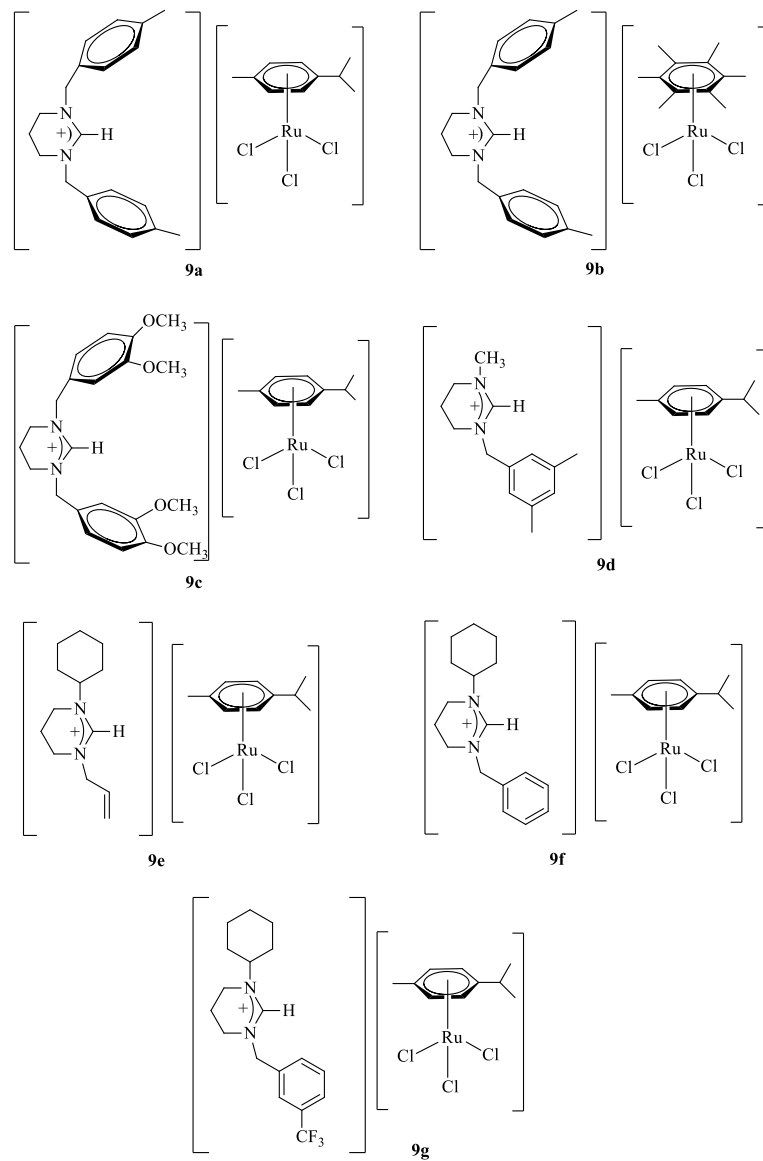


Şekil 3.37 8d kompleksinin X-ışını yapısı.

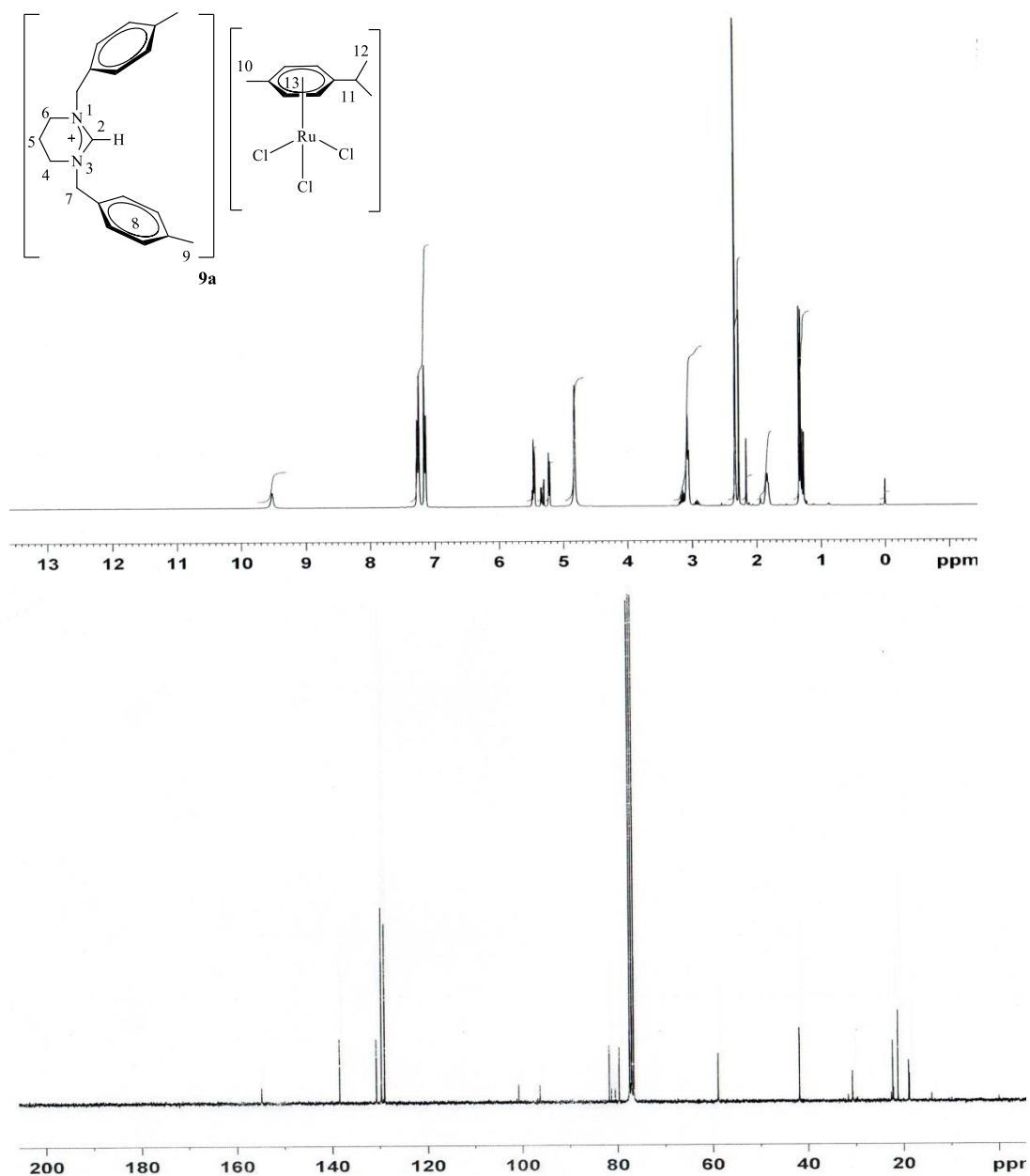
3.5. Tetrahidropirimidin Rutenyum Komplekslerinin Sentezi

2a-2f, 3a-3l Tuzlarıyla karben kompleksleri hazırlama çalışmaları sırasında rutenyum karben kompleksleri sentezlenememiştir. Karben kompleksleri yerine katyonik yapıda **9a-9d** kompleksleri hazırlanmıştır (Şema 3.6).

2a-2f, 3a-3l tuzları, Cs_2CO_3 ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ toluende 7 saat refluks edildi. Karışım sıcakken süzöldü ve hekzan eklendi. Elde edilen ürün $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hekzan}$ (5:10 mL) karışımında tekrar kristallendirildi. Bu bileşiklere ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.38-3.44’de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.35-3.41’de sunulmuştur.



Şema 3.7. Sentezlenen tetrahidropirimidin rutenyum kompleksleri.



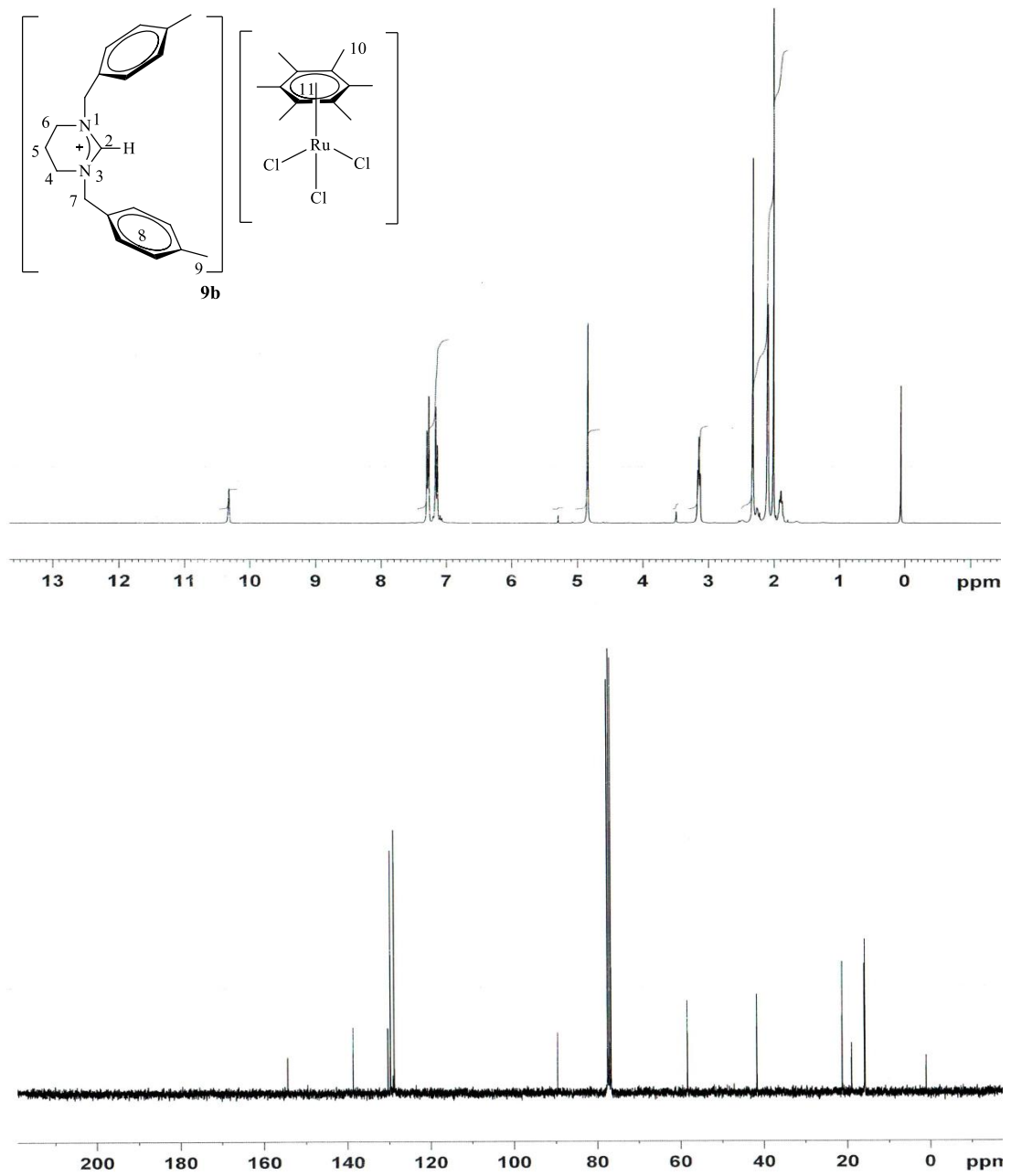
Şekil 3.38 9a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.35 9a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.52 (1H, s)	-	154.9
4,6	3.03 (4H, t)	5.5	41.7
5	1.85 (2H, p)	4.8	19.0
7	4.83 (4H, s)	-	58.9
8	7.15 ve 7.26 (8H, d)	7.8	129.2, 129.6, 130.7, 138.5
9	2.33 (6H, s)	-	21.2
10	2.27 (3H, s)	-	21.1
11	2.92 (1H, h)	6.9	22.3
12	1.33 (6H, d)	6.9	18.9
13	-	-	79.7, 81.8, 96.2 ve 100.8

9a Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.38) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 9.52$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 2.33$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.03$ ppm'de triplet ($J = 5.5$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 1.85$ ppm'de pentet ($J = 4.8$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.83$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 7.15$ ve 7.26 ppm'de dublet ($J = 7.8$ Hz) pik vermiştir. *p*-Simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.33$ ppm'de dublet ($J = 6.9$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojeni $\delta = 2.92$ ppm'de heptet ($J = 6.9$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.27$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.

9a Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.38) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 154.9$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de gözlenmektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 41.7$ ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 19.0$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 58.9$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 129.2, 129.6, 130.7$ ve 138.5 ppm'de gözlemlendi. *p*-Simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonları $\delta = 18.9$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonu ise $\delta = 22.3$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonu ise $\delta = 21.1$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonları $\delta = 79.7, 81.8, 96.2$ ve 100.8 ppm'de gözlenmektedirler.



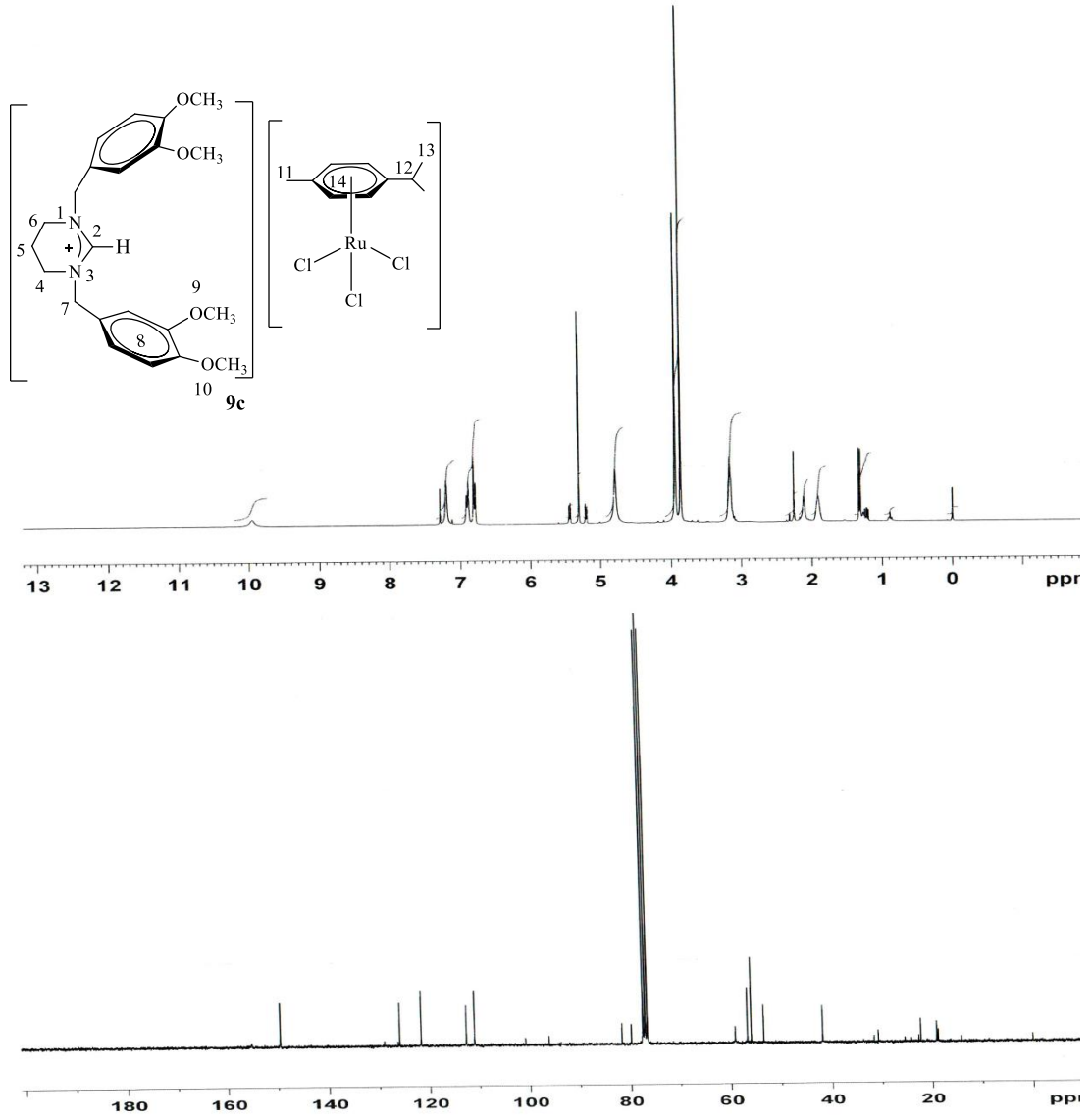
Şekil 3.39 **9b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.36 **9b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.32	-	154.4
4,6	3.15 (4H, t)	6.0	41.7
5	1.90 (2H, p)	6.0	18.9
7	4.85 (4H, s)	-	58.4
8	7.13 ve 7.27 (8H, d)	9.0	128.9, 129.8, 130.3, 138.7
9	2.33 (6H, s)	-	21.2
10	2.01(18H, s)	-	15.8
11	-	-	89.6

9b Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.39) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 10.32$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 2.33$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.15$ ppm'de triplet ($J = 6.0$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.90$ ppm'de pentet ($J = 6.0$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.85$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 7.13$ ve 7.27 ppm'de dublet ($J = 9.0$ Hz) pik vermiştir. Hekza metil benzen grubuna ait $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ hidrojenleri $\delta = 2.01$ ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir.

9b Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.39) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 154.4$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de gözlenmektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 41.7$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 18.9$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 58.4$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 128.9, 129.8, 130.3$ ve 138.7 ppm'de gözlemlendi. Hekza metil benzen grubuna ait $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ karbonları $\delta = 15.8$ ppm'de gelirken, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ karbonları $\delta = 89.6$ ppm'de sinyal vermektedir.



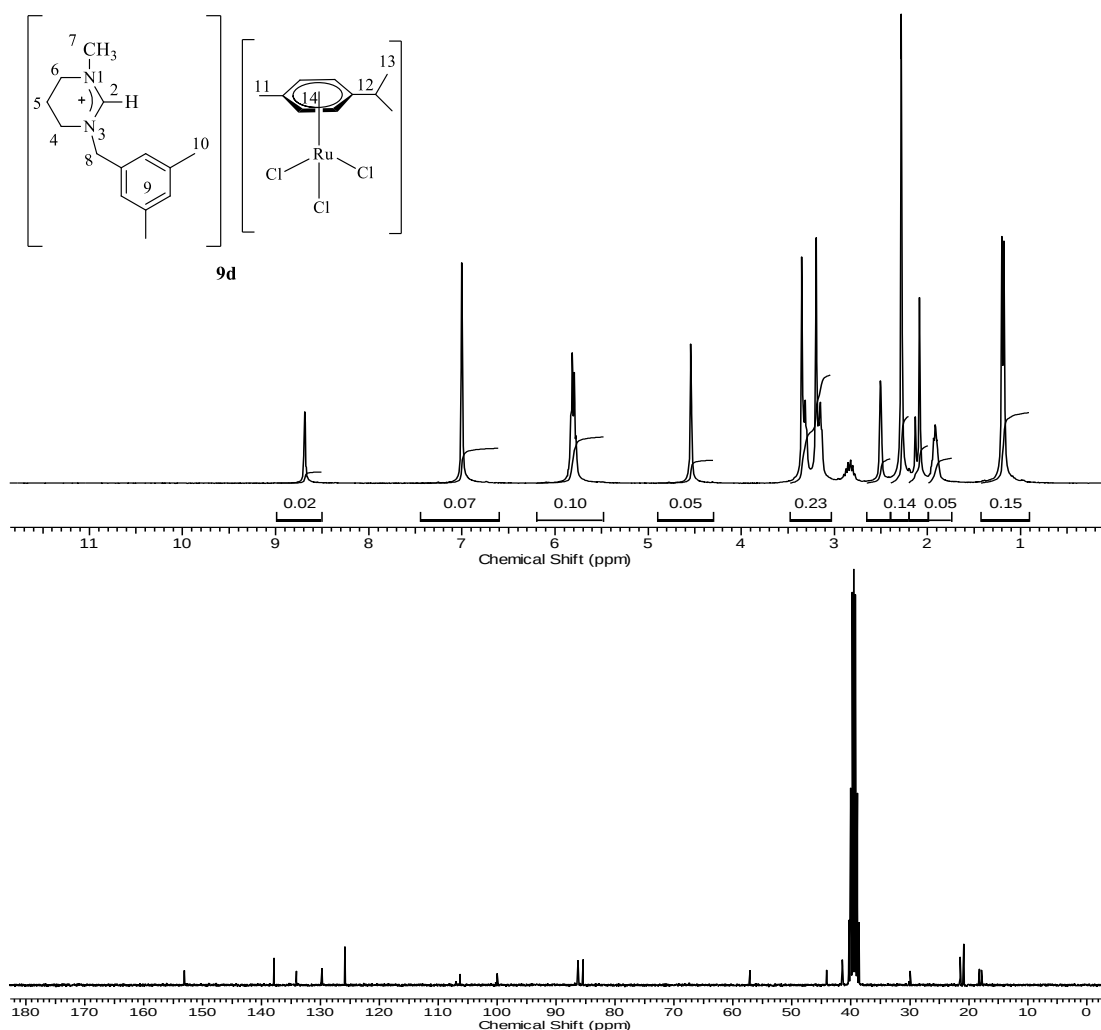
Şekil 3.40 **9c** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.37 **9c** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.52 (1H, s)	-	155.2
4,6	3.12 (4H, t)	5.7	41.8
5	1.91 (2H, p)	6.0	19.0
7	4.79 (4H, s)	-	53.5
8	6.79 ve 6.89 (4H, d)	7.8	111.9, 112.6, 121.6, 125.9,
	7.20 (2H, s)		149.5, 149.6
9	3.86 (6H, s)	-	55.9
10	3.94 (6H, s)	-	56.7
11	2.17 (3H, s)	-	22.2
12	2.84 (1H, m)	-	31.6
13	1.31 (6H, d)	6.9	18.7
14	-	-	79.8, 81.7, 96.1, 100.8

9c Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.40) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 9.52$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 3 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)$ -3 hidrojenleri $\delta = 3.86$ ppm'de ve 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 3.94$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.12$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 1.91$ ppm'de pentet ($J = 6.0$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)$ -2-3,4 hidrojenleri $\delta = 4.79$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)$ -2-3,4 hidrojenleri $\delta = 6.79$ ve 6.89 ppm'de dublet ($J = 7.8$ Hz) ve $\delta = 7.20$ ppm'de singlet pik olarak gözlenmektedir. *p*-Simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.31$ ppm'de dublet ($J = 6.9$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojeni $\delta = 2.84$ ppm'de multiplet, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 2.17$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.

9c Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.40) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 155.2$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 karbonu $\delta = 55.9$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 56.7$ ppm'de; pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 41.8$ ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 19.0$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2-3,4 karbonu $\delta = 53.5$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2-3,4 karbonları $\delta = 111.9, 112.6, 121.6, 125.9, 149.5$ ve 149.6 ppm'de gözlemlendi. *p*-Simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonları $\delta = 18.7$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonu ise $\delta = 31.6$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonu ise $\delta = 22.2$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonları $\delta = 79.8, 81.7, 96.1$ ve 100.8 ppm'de gözlenmektedirler.



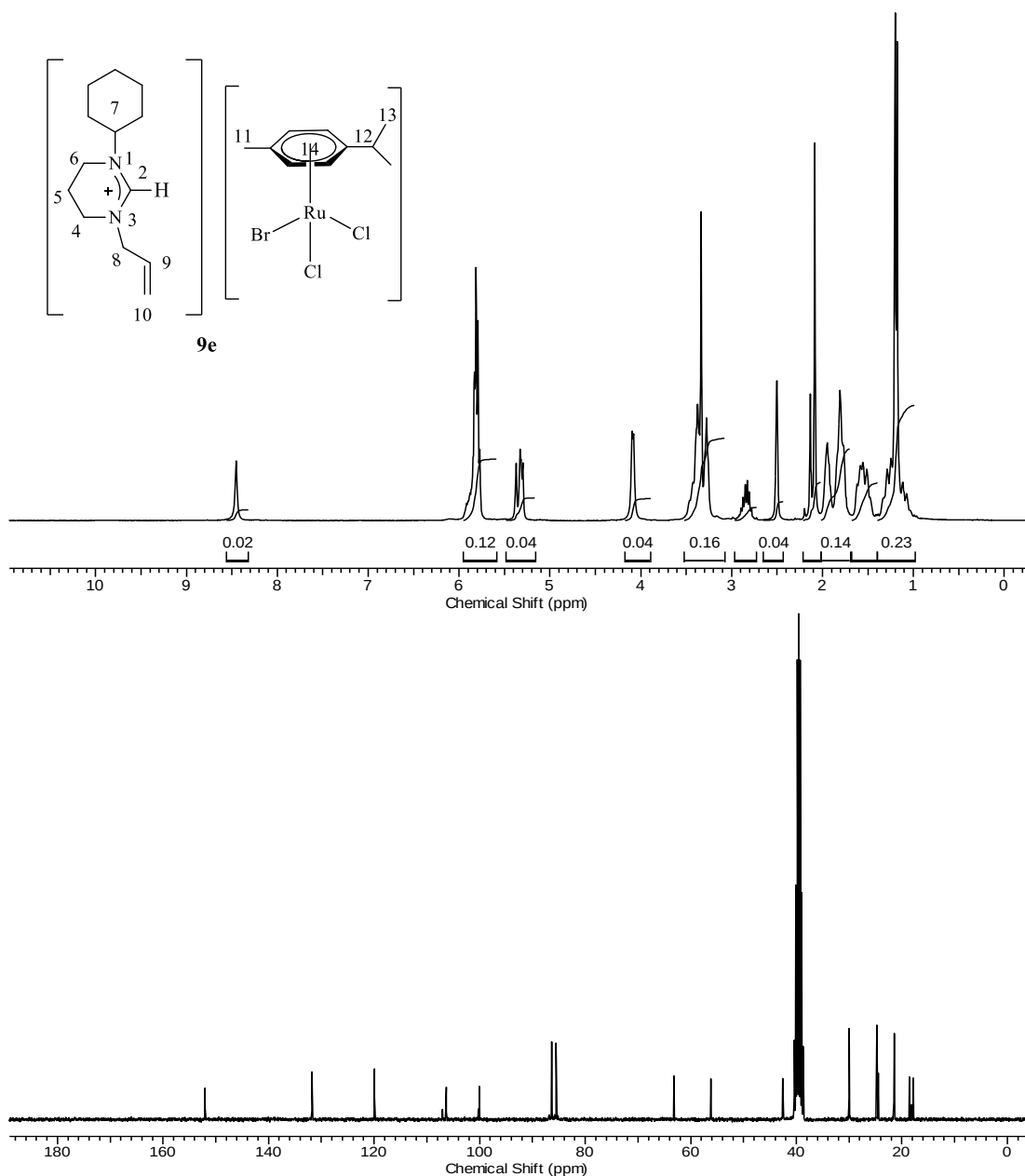
Şekil 3.41 9d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.38 9d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	8.70 (1H, s)	-	153.1
4	3.21 (2H, m)	-	42.3
5	1.92 (2H, pent.)	5.1	19.2
6	3.15 (2H, m)	-	41.4
7	3.15 (3H, m)	-	45.2
8	4.54 (2H, s)	-	57.1
9	7.00 (3H, s)	-	125.8, 129.8, 134.1, 137.9
10	2.28 (6H, s)	-	21.5
11	2.09 (3H, s)	-	20.8
12	2.83 (1H, h)	6.9	29.9
13	1.19 (6H, d)	6.9	17.8
14	5.80 (4H, m)	-	85.5, 86.3, 100.05, 106.32

9d Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.41) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 8.70$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 3,5 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 2.28$ ppm'de singlet pik vermektedir. Primidin halkasının 7 konumundaki N- CH_3 hidrojenleri ve pirimidin halkasının 6 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.15$ ppm'de multipler pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.21$ ppm'de multipler, 5 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.92$ ppm'de pentet ($J = 5.1$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 4.54$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 7.00$ ppm'de singlet pik vermektedir. *p*-Simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta=1,19$ ppm'de dublet ($J = 6.9$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojeni $\delta=2.83$ ppm'de heptet ($J = 6.9$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta=2.09$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki hidrojenler $\delta=5.80$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

9d Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.41) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 153.1$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ karbonu $\delta = 21.5$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4 ve 6 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 41.4$ ve 42.3 ppm'de; 5 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 18.2$ ppm'de sinyal vermektedir. Primidin halkasının 7 konumundaki N- CH_3 karbonu $\delta = 45.2$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ karbonu $\delta = 57.1$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ karbonları $\delta = 125.8, 129.8, 134.1$ ve 137.9 ppm'de gözlendi. *p*-Simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonları $\delta=17.8$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonu ise $\delta=29.9$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonu ise $\delta=20.8$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonları $\delta= 85.5, 86.3, 100.05$ ve 106.32 ppm'de gözlenmektedirler.



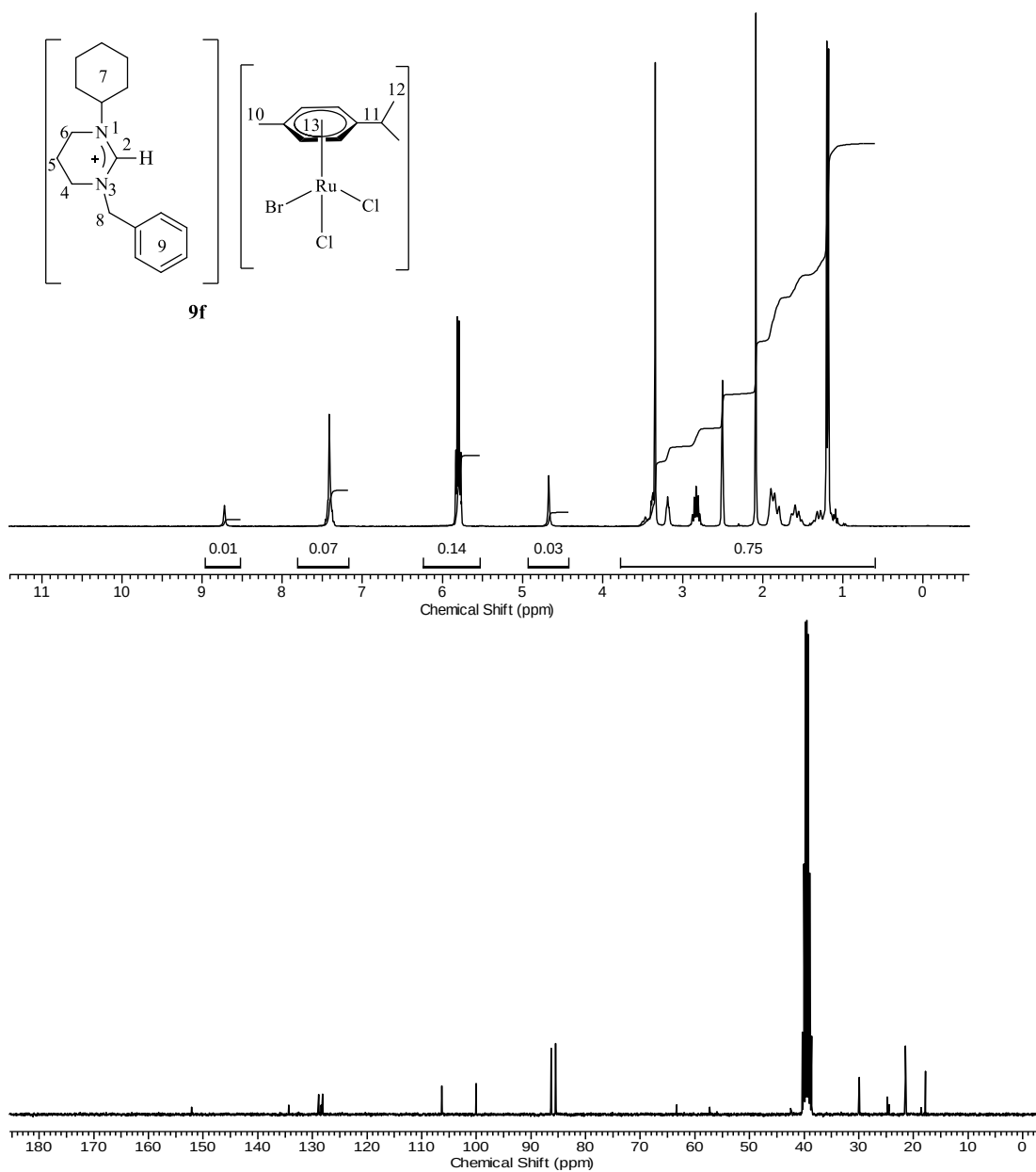
Şekil 3.42 **9e** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.39 **9e** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.45 (1H, s)	-	152.1
4,6	3.28-3.38 (4H, m)	-	42.5, 56.1
5	1.20-1.95 (2H, m)	-	18.6
7	1.20-1.95 (10H, m)	-	24.4, 24.7, 29.8, 30.1, 39.9, 63.1
8	4.08 (2H, m)	-	64.2
9	5.83 (2H, m)	-	121.5
10	5.33 (2H, m)	-	130.6
11	2.09 (3H, s)	-	20.8
12	2.83 (1H, h)	6.9	29.9
13	1.19 (6H, d)	6.9	17.8
14	5.83 (4H, m)	-	85.5, 86.3, 100.05, 106.32

9e Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.42) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 8.45$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. Primidin halkasının 7 konumundaki N-C₆H₁₀ hidrojenleri ve 5 konumundaki N-CH₂-CH₂-CH₂-N hidrojenleri $\delta = 1.20$ -1.95 ppm arası multiplet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N-CH₂-CH₂-CH₂-N hidrojenleri $\delta = 3.38$ ve 3.28 ppm'de multiplet, 10 konumundaki NCH₂CHCH₂ hidrojenleri $\delta = 5.33$ ppm'de multiplet pik vermektedir. 8 konumundaki NCH₂CHCH₂ hidrojenleri $\delta = 4.08$ ppm'de multiplet pik vermektedir. *p*-Simen grubuna ait (CH₃)₂CH-C₆H₄CH₃ hidrojenleri $\delta=1,19$ ppm'de dublet ($J = 6.9$ Hz), (CH₃)₂CH-C₆H₄CH₃ hidrojeni $\delta=2.83$ ppm'de heptet ($J = 6.9$ Hz), (CH₃)₂CH-C₆H₄CH₃ hidrojenleri $\delta=2.09$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. (CH₃)₂CH-C₆H₄CH₃ grubundaki ve 9 konumunda bulunan NCH₂CHCH₂ hidrojenleri $\delta=5.83$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir.

9e Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.42) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 152.1$ ppm'de gelmektedir. Primidin halkasının 4, 6 konumundaki N-CH₂-CH₂-CH₂-N karbonları $\delta = 42.5$ ve 56.1 ppm'de; 5 konumundaki N-CH₂-CH₂-CH₂-N karbonu $\delta = 18.6$ ppm'de sinyal vermektedir. Primidin halkasının 7 konumundaki C₆H₁₀ karbonları $\delta = 24.4, 24.7, 29.8, 30.1$ ve 39.9 ppm'de gelirken NC₆H₁₀ karbonu $\delta = 63.1$ ppm'de gözlenmektedir. 8 konumundaki CH₂CHCH₂ karbonu $\delta = 64.2$ ppm'de sinyal vermektedir. 9 ve 10 konumundaki CH₂CHCH₂ karbonları $\delta = 121.5, 130.6$ ppm'de gözlendi. *p*-Simen grubuna ait (CH₃)₂CH-C₆H₄CH₃ karbonları $\delta=17.8$ ppm'de, (CH₃)₂CH-C₆H₄CH₃ karbonu ise $\delta=29.9$ ppm'de, (CH₃)₂CH-C₆H₄CH₃ karbonu ise $\delta=21.4$ ppm'de, (CH₃)₂CH-C₆H₄CH₃ karbonları $\delta= 85.5, 86.3, 100.05$ ve 106.32 ppm'de gözlenmektedirler.



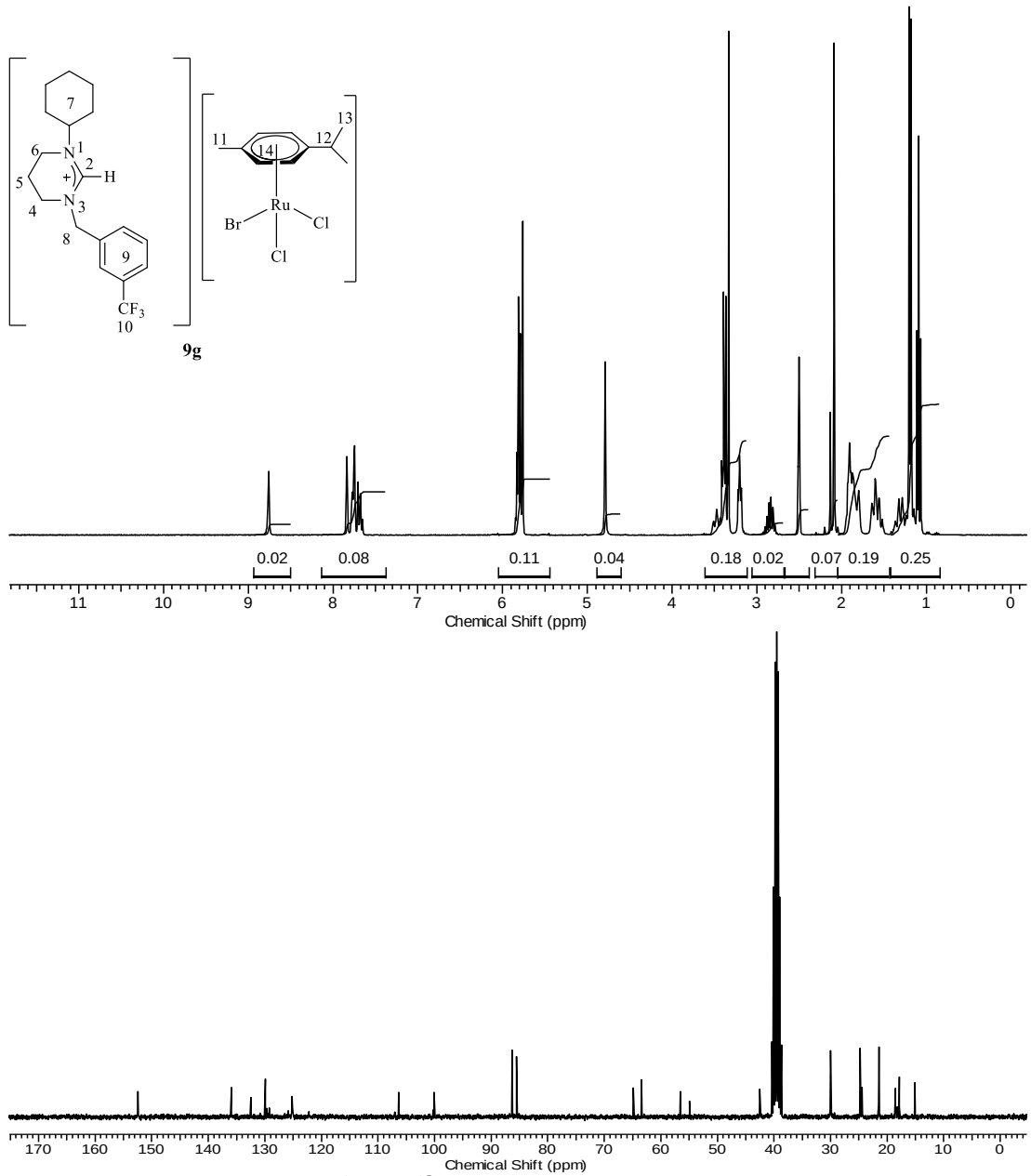
Şekil 3.43 **9f** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.40 **9f** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.72 (1H, s)	-	152.1
4	3.19 (2H, t)	5.4	58.1
5	1.28-1.90 (2H, m)	-	18.5
6	3.39 (2H, m)	-	42.5
7	1.28-1.90 (10H, m)	-	24.5, 24.8, 30.3, 57.3
8	4.57 (2H, s)	-	63.3
9	7.41 (5H, m)	-	128.1, 128.4, 128.8, 134.4
10	2.09 (3H, s)	-	21.5
11	2.83 (1H, h)	6.9	29.9
12	1.19 (6H, d)	6.9	17.9
13	5.80 (4H, q)	6.6	85.3, 86.3, 100.05, 106.32

9f Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.43) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 8.72$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. Primidin halkasının 7 konumundaki N- C_6H_{10} hidrojenleri ve 5 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.28\text{-}1.90$ ppm'de multipler pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.19$ ppm'de triplet ($J = 5.4$ Hz), 6 konumundaki N- $^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.39$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. 5 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 2.04$ ppm'de pentet ($J = 5.7$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ hidrojenleri $\delta = 4.57$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ hidrojenleri $\delta = 7.41$ ppm'de multipler pik vermektedir. *p*-Simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta=1,19$ ppm'de dublet ($J=6.9$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojeni $\delta=2,83$ ppm'de heptet ($J=6.9$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta=2,09$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta=5.80$ ppm'de quartet ($J=6.6$ Hz) olarak sinyal vermektedir.

9f Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.43) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 152.1$ ppm'de, Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 42.5$ ve 58.1 ppm'de sinyal vermektedir. 5 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 18.5$ ppm'de sinyal vermektedir. Primidin halkasının 7 konumundaki C_6H_{10} karbonları $\delta = 24.5, 24.8, 30.3$ ppm'de sinyal verirken, N- C_6H_{10} karbonu $\delta = 57.3$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ karbonu $\delta = 63.3$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ karbonları $\delta = 128.1, 128.4, 128.8$ ve 134.4 ppm'de gözlemlendi. *p*-Simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonları $\delta=17.9$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonu ise $\delta=29.9$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonu ise $\delta=21.5$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonları $\delta= 85.3, 86.3, 100.05$ ve 106.32 ppm'de gözlenmektedirler.



Şekil 3.44 **9g** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.41 **9g** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.76 (1H, s)	-	152.5
4	3.20 (2H, t)	5.4	44.1
5	1.28-1.90 (2H, m)	-	18.5
6	3.39 (2H, m)	-	42.5
7	1.28-1.90 (10H, m)	-	24.4, 24.7, 30.0, 63.3
8	4.79 (2H, s)	-	64.9
9	7.75 (6H, m)	-	125.2, 129.9, 132.6, 135.8
10	2.08 (3H, s)	-	21.5
11	2.83 (1H, h)	6.9	29.9
12	1.19 (6H, d)	6.9	17.9
13	5.81 (4H, q)	6.6	85.3, 86.3, 100.05, 106.32

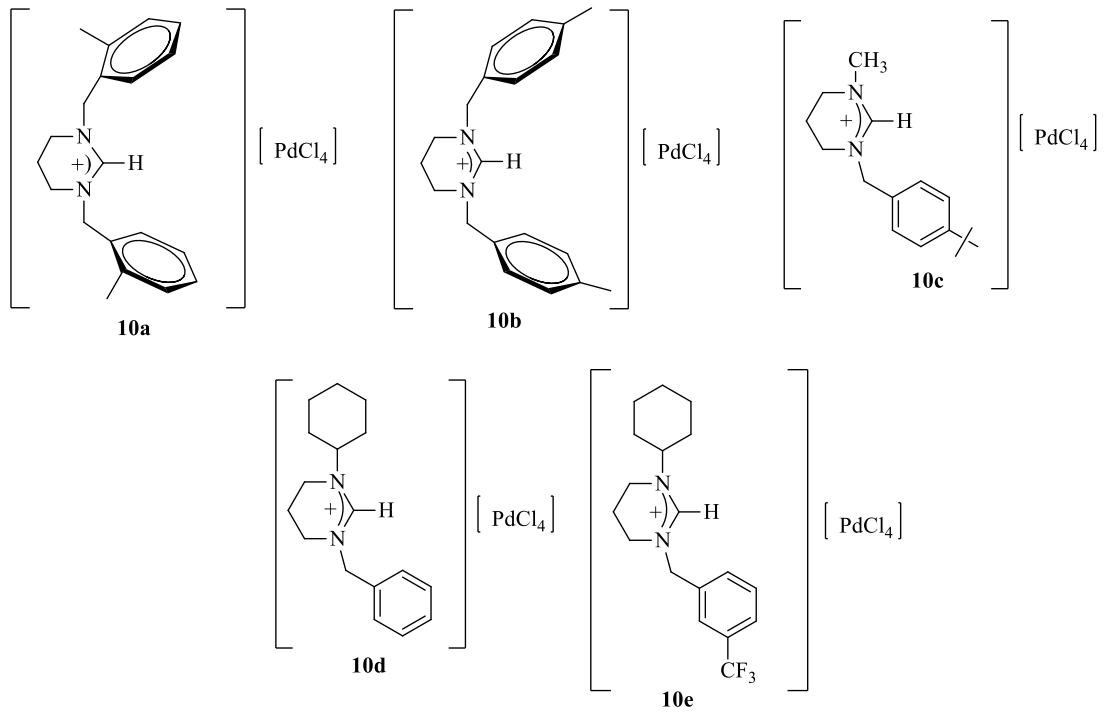
9g Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.44) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 8.76$ ppm'de singlet pik vermektedir. Primidin halkasının 7 konumundaki $\text{N-C}_6\text{H}_{10}$ hidrojenleri ve 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.28\text{-}1.90$ ppm'de multipler pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.20$ ppm'de triplet ($J = 5.4$ Hz) olarak sinyal verirken, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.39$ ppm'de multipler sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-}3$ hidrojenleri $\delta = 4.79$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-}3$ hidrojenleri $\delta = 7.75$ ppm'de multipler pik vermektedir. *p*-Simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta=1,19$ ppm'de dublet ($J=6.9$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojeni $\delta=2,83$ ppm'de heptet ($J=6.9$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta=2,08$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta=5.81$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

9g Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.44) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 152.5$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 42.5$ ve 44.1 ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 18.5$ ppm'de sinyal vermektedir. Primidin halkasının 7 konumundaki C_6H_{10} karbonları $\delta = 24.4, 24.7, 30.0$ ppm'de sinyal verirken $\text{N-C}_6\text{H}_{10}$ karbonu $\delta = 63.3$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-}3$ karbonu $\delta = 64.9$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-}3$ karbonları $\delta = 125.2, 129.9, 132.6$ ve 135.8 ppm'de gözlendi. *p*-Simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonları $\delta=17.9$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonu ise $\delta=29.9$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonu ise $\delta=21.5$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ karbonları $\delta= 85.3, 86.3, 100.05$ ve 106.32 ppm'de gözlenmektedirler.

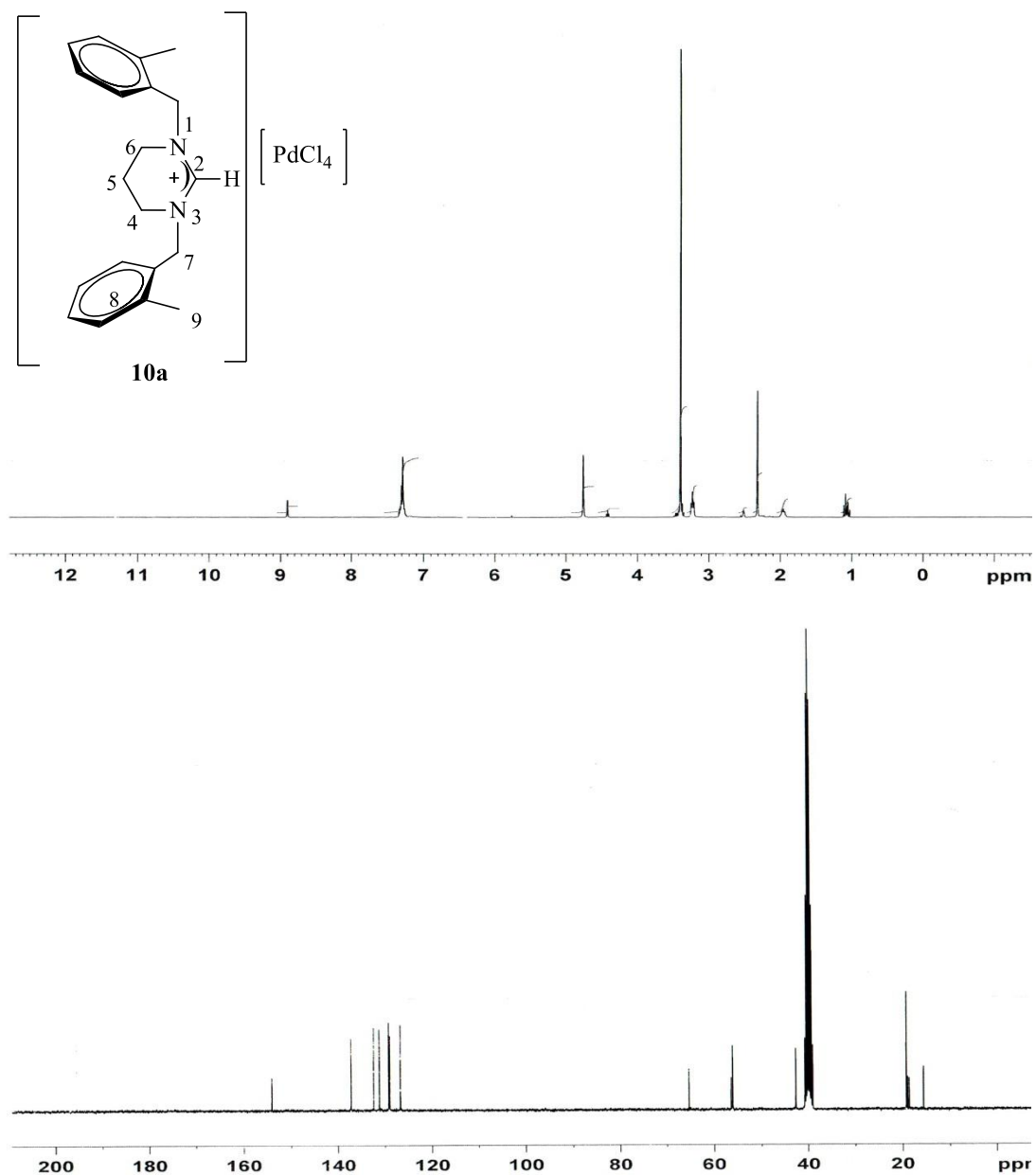
3.6. Tetrahidropirimidin Palladyum Komplekslerinin Sentezi

2a-2b ile **3e**, **3k** ve **3l** Tuzlarıyla karben kompleksleri hazırlama çalışmaları sırasında palladyum karben kompleksleri sentezlenememiştir. Karben kompleksleri yerine katyonik yapıda **10a-10e** kompleksleri hazırlanmıştır (Şema 3.7).

2a-2b ile **3e**, **3k** ve **3l** Tuzları ve Pd(OAc)₂ DMSO’da kademeli olarak 25-100 °C aralığında ısıtıldı. Karışım sıcakken DMSO tamamen uzaklaştırıldı ve kalan süzöntü eter ile iyice yıkandı. Elde edilen ürün CH₂Cl₂/hekzan (5:10 mL) karışımında tekrar kristallendirildi. Bu bileşiklere ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.45-3.50’de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.42-3.47’de sunulmuştur.



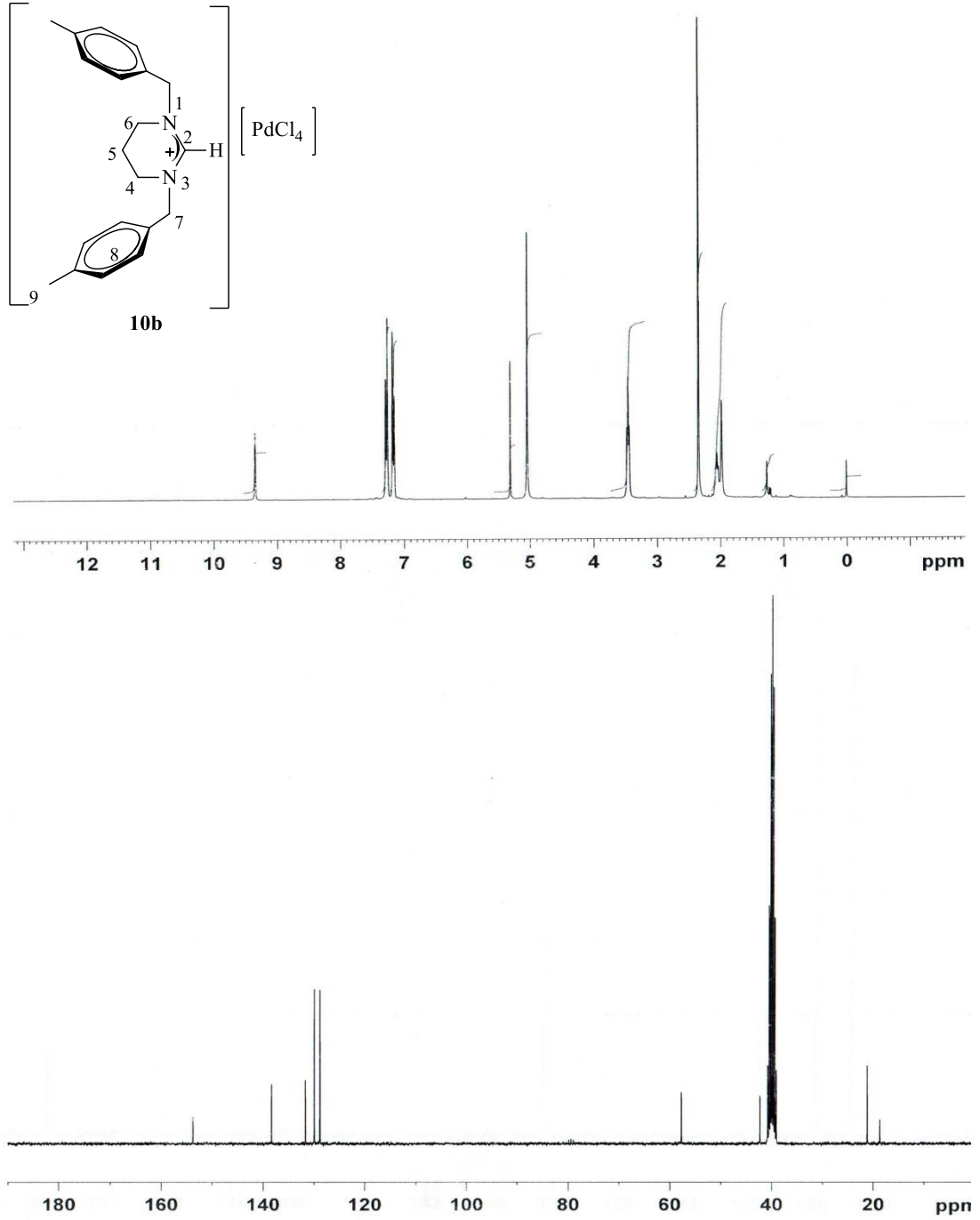
Şema 3.8. Sentezlenen tetrahidropirimidin palladyum kompleksleri.



Şekil 3.45 10a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.42 10a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.90 (1H, s)	-	154.1
4,6	3.23 (4H, t)	6.0	42.7
5	1.96 (2H, p)	6.0	19.2
7	4.76 (4H, s)	-	56.4
8	7.27 - 7.34 (8H, m)	-	126.8, 129.0, 129.2, 131.2, 132.5, 137.2
9	2.50 (6H, s)	-	15.6



Şekil 3.46 10b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.43 10b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

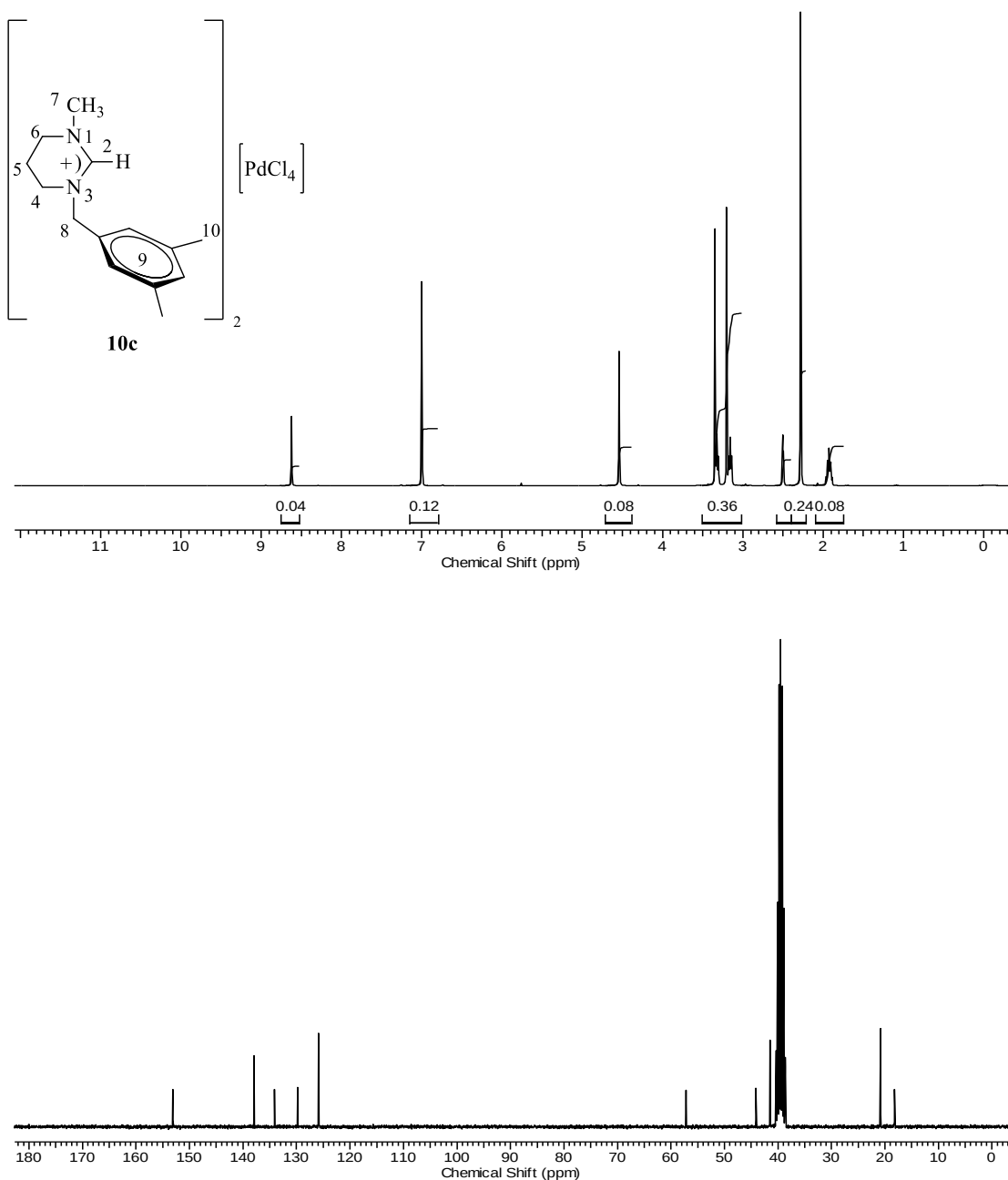
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	9.35 (1H, s)	-	153.7
4,6	3.46 (4H, t)	6.0	40.3
5	1.98-2.13 (2H, m)	-	18.8
7	5.05 (4H, s)	-	57.8
8	7.17 ve 7.28 (8H, d)	7.8	128.8, 129.9, 131.7, 138.4
9	2.31 (6H, s)	-	21.2

10a Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.45) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 8.90$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 2.31$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.23$ ppm'de triplet ($J = 6.0$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 1.96$ ppm'de pentet ($J = 6.0$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 4.76$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 7.27$ - 7.34 ppm'de multipler pik vermiştir.

10a Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.45) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 154.1$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de gözlenmektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 42.7$ ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 19.2$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 karbonu $\delta = 56.4$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 karbonları $\delta = 128.8, 129.8, 130.1$ ve 138.8 ppm'de gözlemlendi.

10b Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.46) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 9.35$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 2.31$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.46$ ppm'de triplet ($J = 6$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 1.98$ - 2.13 ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 5.05$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 7.17$ ve 7.28 ppm'de dublet ($J = 7.8$ Hz) pik vermektedir.

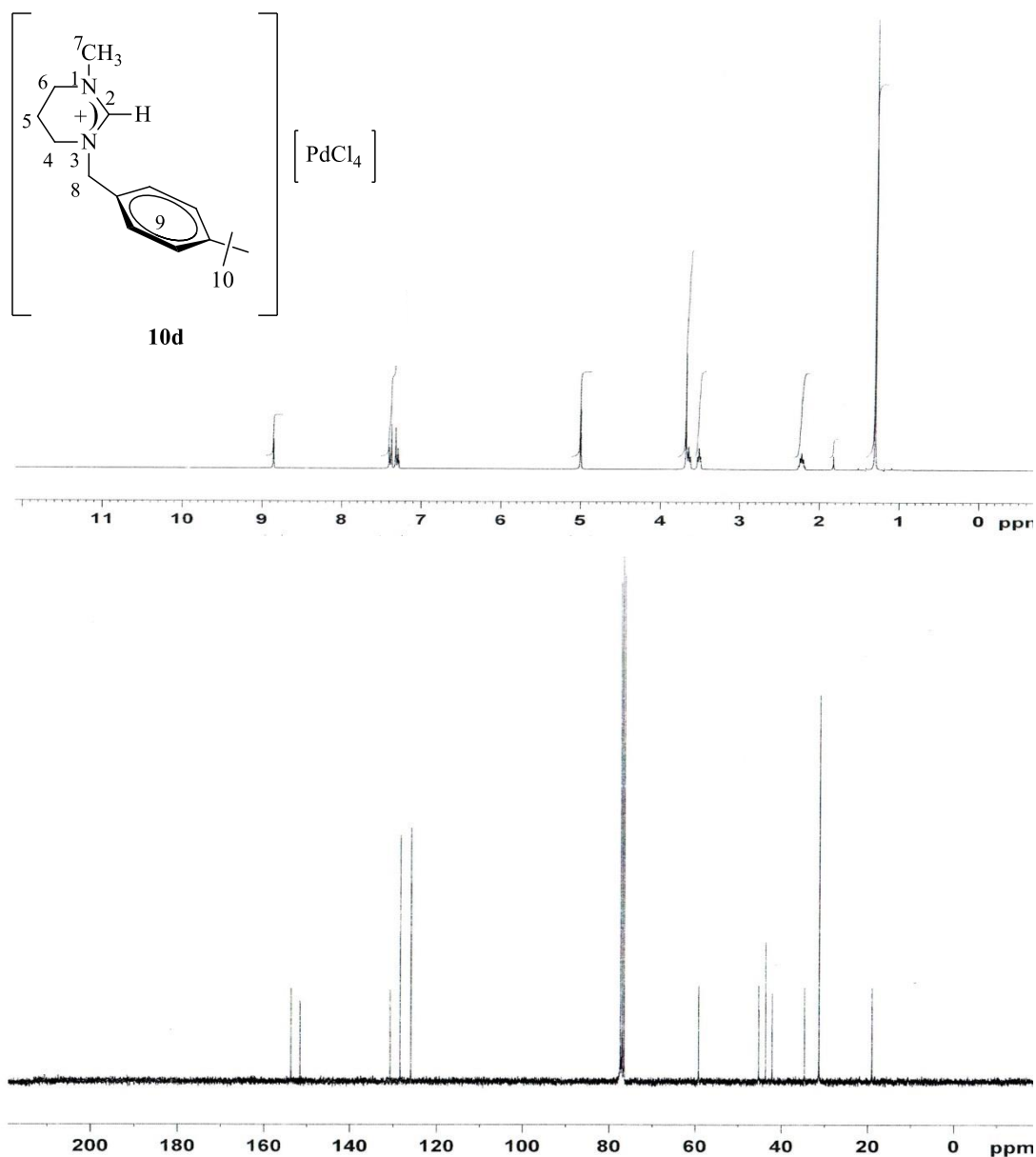
10b Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.46) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 153.7$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 19.5$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 40.3$ ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 18.8$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 57.8$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 128.8, 129.9, 131.7$ ve 138.4 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.47 10c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.44 10c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.62 (1H, s)	-	153.1
4	3.32 (2H, t)	4.0	44.1
5	2.00 (2H, pent.)	4.0	18.2
6	3.16 (2H, t)	4.0	41.5
7	3.44 (3H, s)	-	45.2
8	4.54 (2H, s)	-	57.2
9	7.00 (3H, s)	-	125.9, 129.8, 134.1, 137.9
10	2.28 (6H, s)	-	20.8



Şekil 3.48 10d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.45 10d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

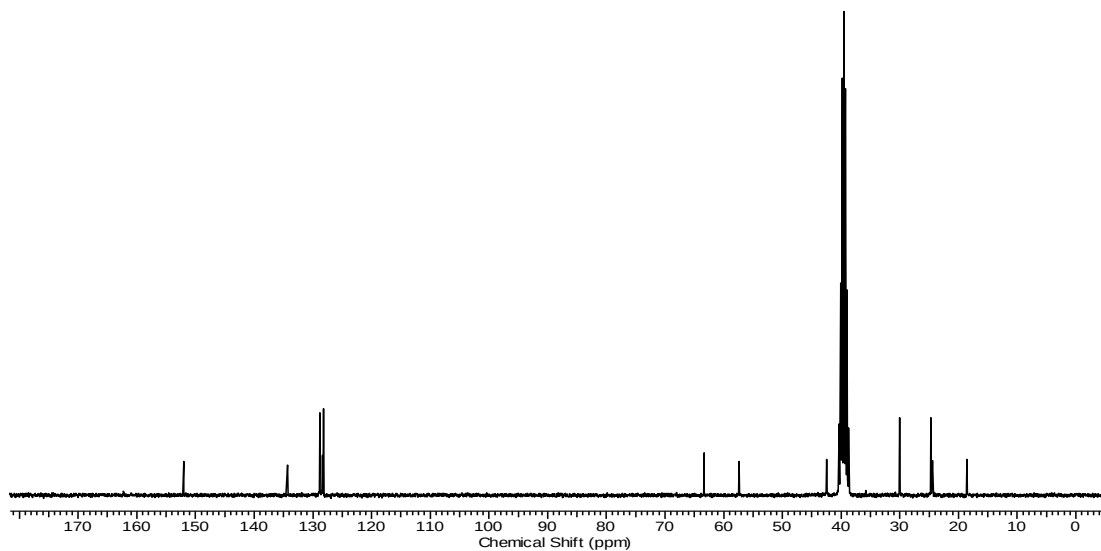
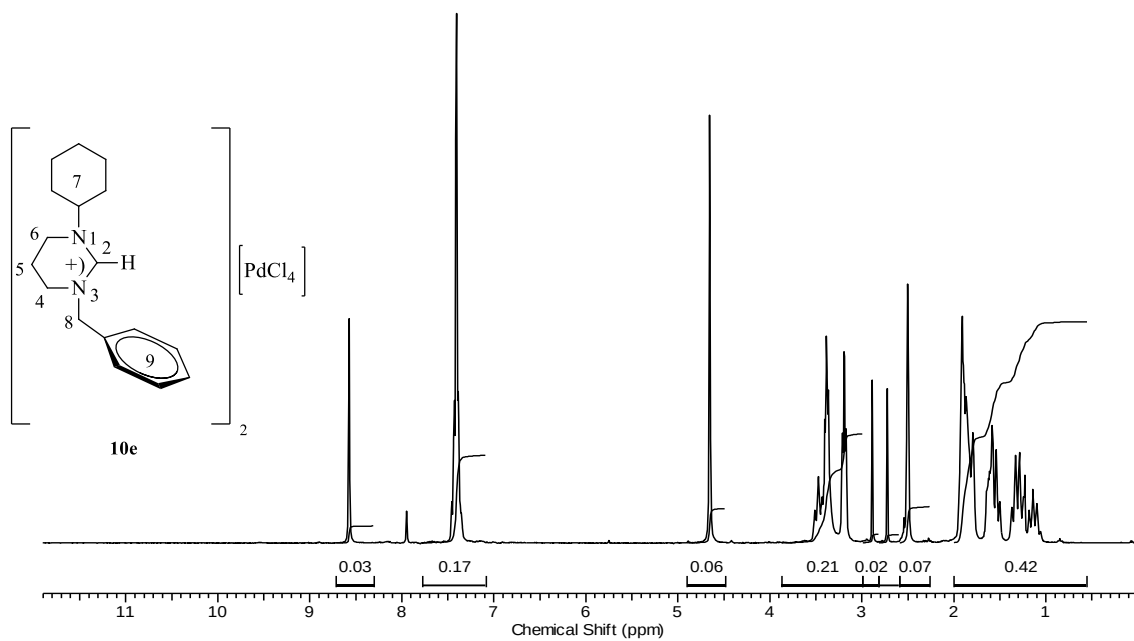
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.86 (1H, s)	-	153.7
4	3.63 (2H, t)	4.0	42.2
5	2.23 (2H, pent.)	4.0	18.9
6	3.51 (2H, t)	4.0	43.6
7	3.46 (3H, s)	-	45.3
8	5.00 (2H, s)	-	52.6
9	7.29 ve 7.32 (4H, d)	8.0	77.5, 125.9, 128.4, 130.8
10	1.31 (18 H, s)	-	31.3

10c Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.47) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 8.62$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 2.28$ ppm'de singlet pik vermektedir. N- CH_3 hidrojenleri $\delta = 3.44$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.16$ ve 3.32 ppm'de triplet ($J = 4.0$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 2.00$ ppm'de pentet ($J = 4.0$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 4.54$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 7.00$ ppm'de singlet pik vermektedir.

10c Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.47) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 153.1$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ karbonu $\delta = 20.8$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 41.5$ ve 44.1 ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 18.2$ ppm'de sinyal vermektedir. N- CH_3 karbonu $\delta = 45.2$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ karbonu $\delta = 57.2$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ karbonları $\delta = 125.9$, 129.8 , 134.1 ve 137.9 ppm'de gözlemlendi.

10d Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.48) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 8.63$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{3-4}$ hidrojenleri $\delta = 1.31$ ppm'de singlet pik vermektedir. N- CH_3 hidrojenleri $\delta = 3.46$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 3.51$ ve 3.63 ppm'de triplet ($J = 4.0$ Hz), 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri $\delta = 2.23$ ppm'de pentet ($J = 4.0$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{3-4}$ hidrojenleri $\delta = 5.00$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{3-4}$ hidrojenleri $\delta = 7.29$ ve 7.32 ppm'de dublet ($J=8.0$ Hz) pik vermektedir.

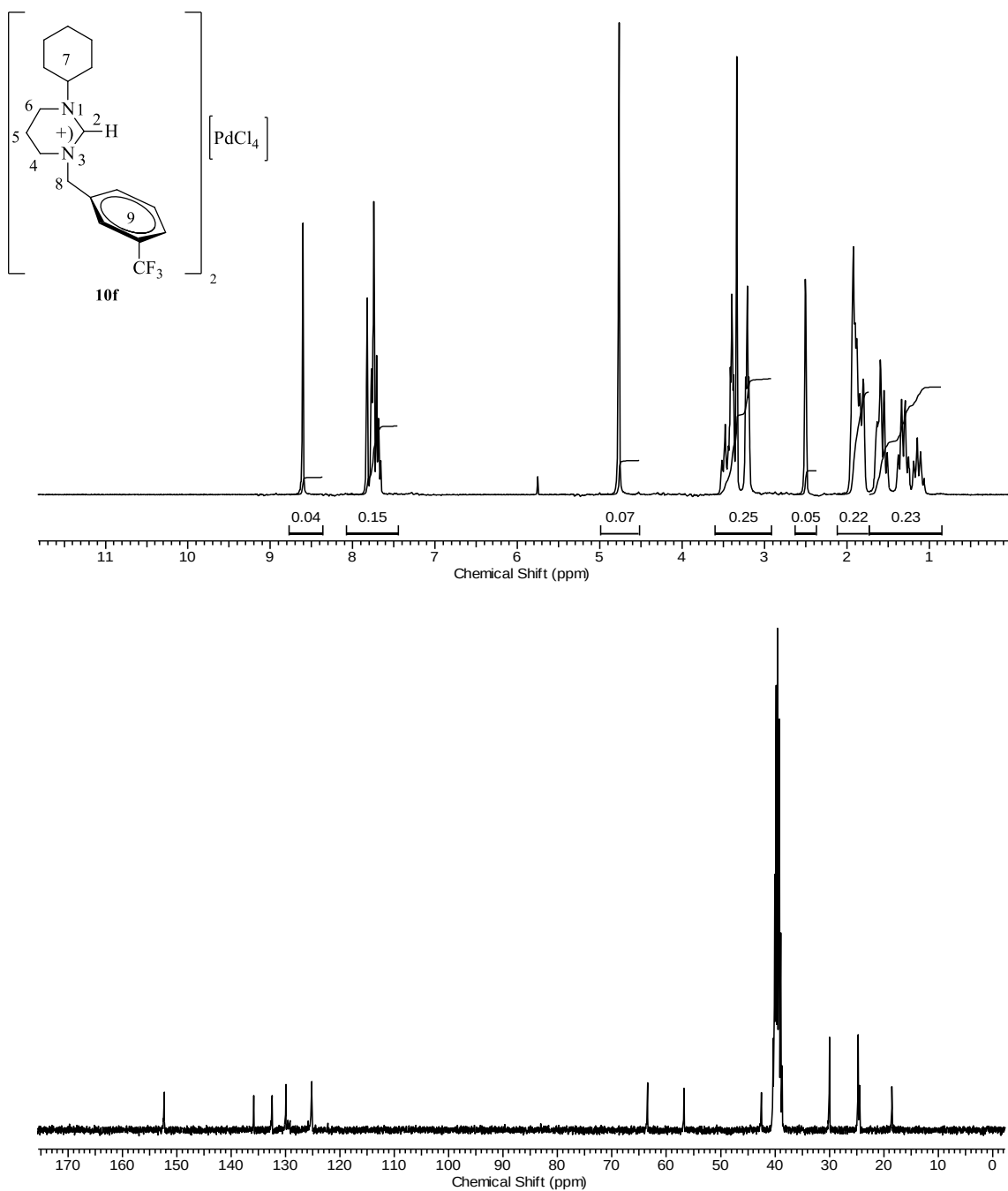
10d Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.48) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 153.7$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{3-4}$ karbonu $\delta = 31.3$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonları $\delta = 42.2$ ve 43.6 ppm'de; 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N karbonu $\delta = 18.9$ ppm'de sinyal vermektedir. N- CH_3 karbonu $\delta = 45.3$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{3-4}$ karbonu $\delta = 52.6$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{3-4}$ karbonları $\delta = 77.5$, 125.9 , 128.4 ve 130.8 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.49 10e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.46 10e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.64 (1H, s)	-	153.1
4	3.24 (2H, t)	6.0	58.1
5	1.05-1.95 (2H, m)	-	19.2
6	3.19 (2H, t)	6.0	42.5
7	1.05-1.95 (10H, m)	-	24.7, 25.0, 30.7, 31.3, 36.4, 39.9
8	4.88 (2H, s)	-	64.1
9	7.33 (5H, m)	-	128.7, 128.8, 129.0, 133.5



Şekil 3.50 10f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3.47 10f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.61 (1H, s)	-	152.3
4	3.41 (2H, t)	8.7	56.7
5	1.06-1.92 (2H, m)	-	18.5
6	3.21 (2H, t)	8.7	42.5
7	1.05-2.05 (10H, m)	-	24.5, 24.7, 29.9, 38.7, 39.2
8	4.77 (2H, s)	-	63.3
9	7.66-7.82 (4H, m)	-	125.2, 129.9, 132.5, 135.9

10e Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.49) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 8.64$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. N- C_6H_{10} hidrojenleri ve 5 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.05\text{-}1.95$ ppm'de multipler pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.19$ ve 3.24 ppm'de triplet ($J = 6.0$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ hidrojenleri $\delta = 4.88$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ hidrojenleri $\delta = 7.33$ ppm'de multipler pik vermektedir.

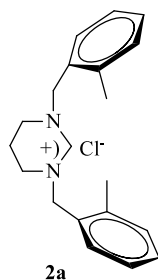
10e Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.49) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 153.1$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 42.5$ ve 58.1 ppm'de sinyal vermektedir. N- C_6H_{10} karbonları $\delta = 24.7, 25.0, 30.7, 31.3, 36.4$ ve 39.9 ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ karbonu $\delta = 64.1$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ karbonları $\delta = 128.7, 128.8, 129.0$ ve 133.5 ppm'de gözlemlendi.

10f Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.50) C-2 ye bağlı asidik hidrojen C^2H $\delta = 8.61$ ppm'de singlet pik vermektedir. N- C_6H_{10} hidrojenleri ve 5 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.06\text{-}1.92$ ppm'de multipler pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.21$ ve 3.41 ppm'de triplet ($J = 8.7$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-}3$ hidrojenleri $\delta = 4.77$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-}3$ hidrojenleri $\delta = 7.66\text{-}7.82$ ppm'de multipler pik vermektedir.

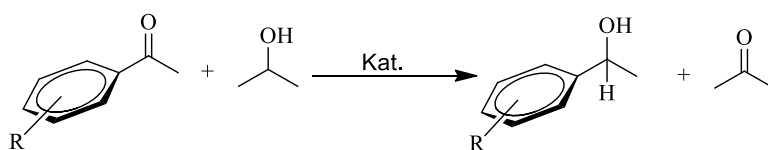
10f Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.50) asidik hidrojenin bağlı olduğu C^2H karbonu $\delta = 152.3$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 42.5$ ve 56.7 ppm'de; 5 konumundaki N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 18.5$ ppm'de sinyal vermektedir. N- C_6H_{10} karbonları $\delta = 24.5, 24.7, 29.9, 38.7$ ve 39.2 ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-}3$ karbonu $\delta = 63.5$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-}3$ karbonları $\delta = 125.2, 129.9, 132.5$ ve 135.9 ppm'de gözlemlendi.

3.7. Ketonların Hidrojen Transferi Tepkimesiyle İndirgenmesi

Hazırlanan 2a-2f tuzlarının $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile *in situ* ortamda oluşturulan katalitik sistemi kullanılarak hidrojen transfer tepkimelerindeki aktiviteleri incelenmiştir. Tepkime inert ortamda schlenk tekniği ile gerçekleştirildi. $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.01 mmol), tetrahidropirimidin karben öncülü, **2a-2f**, (0.02 mmol) ve KOH (2 mmol) ile inert ortamda *i*-PrOH (10 mL) eşliğinde etkileştirildi. Yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Keton türevi (1.0 mmol), 80 °C 1 saat ısıtıldı. Tepkime bitince çözücü tamamen vakumda uzaklaştırıldı. Uygun çözücü ile GC ve GC-MS'e verildi. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi ve verimler asetofenon türevlerine göre hesaplandı. Çizelge 3.48-3.51'de tepkimelere ait şartlar ve keton türevlerine göre belirlenen verimler (%) görülmektedir. Öncelikle tepkime için **2a** tuzu kullanılarak optimum şartalar belirlenmiştir.



Çizelge 3.48 **2a-2f** katalizli keton türevlerinin hidrojen transfer tepkimesinin reaksiyon koşullarının belirlenmesi^a



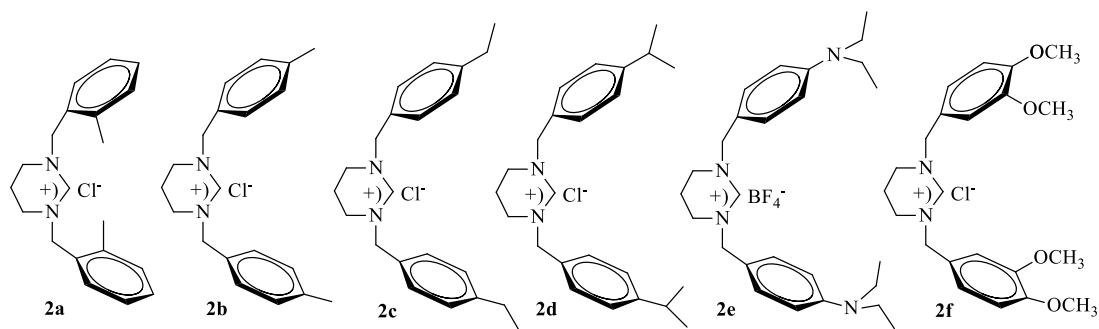
Deney No	Kat.	% Kat	Baz	Verim(%)
1	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ / 2a	1	NEt ₃	9
2	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ / 2a	1	Cs ₂ CO ₃	65
3	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ / 2a	1	K ₂ CO ₃	51
4	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ / 2a	1	NaOH	82
5	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ / 2a	1	KOH	85

6	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2 / \mathbf{2a}$	1	<i>t</i> -BuOK	74
7	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2 / \mathbf{2a}$	1	NaOAc	39
8	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2 / \mathbf{2a}$	1	KOH	69 ^b
9	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2 / \mathbf{2a}$	1	KOH	10 ^c
10	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2 / \mathbf{2a}$	0.5	KOH	65
11	$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2 / \mathbf{2a}$	0.25	KOH	42

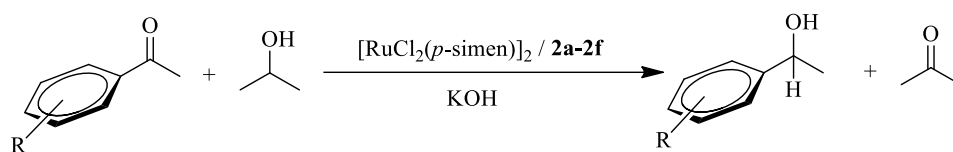
^aTepkime Şartları: $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.01 mmol), tetrahidropirimidin karben öncülü, **2a-2f**, (0.02 mmol), KOH (2 mmol), ⁱPrOH (10 mL), substrat (1.0 mmol), 80 °C, 1 saat. Ürünler GC ve GC-MS ile kontrol edilmiştir. ^bTepkime süresi 30 dakika. ^c50 °C, 1h.

Hazırlanan **2a-2f** tuzlarının $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile *in situ* ortamda oluşturulan katalitik sistemi kullanılarak hidrojen transfer tepkimelerindeki aktiviteleri incelenmiştir. Şartların belirlendiği sonuçlar Çizelge 3.48’de verilmiştir. *in situ* hazırlanan katalizör sisteminde asetofenonun 1-fenil etanole indirgenmesi şart oturtma tepkimesi olarak belirlendi. Aktif katalizör oluşumunun tamamlanabilmesi için % 1 mol $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile % 2 mol **2a** katalizörü 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra 1 mmol asetofenon eklenerek 1 saat 80 °C’de karışmaya bırakıldı. Aynı koşullarda katalizör miktarı düşürüldüğünde verim miktarının azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 3.48, Deney No 10, 11). En aktif baz denemesinde ise KOH ve NaOH’ın yakın sonuçlar verdiği gözlemlendi ancak yapılan literatür taramasında daha önceki çalışmalarda dikkate alınarak baz olarak KOH kullanımına karar verildi. Baz olmadığında tepkime gerçekleşmemektedir. Sıcaklık denemelerinde ise oda sıcaklığında dikkate değer bir verim elde edilememiş olup, 50 °C’de gerçekleştirilen çalışmada ise %10 civarı ürün elde edilmiştir (Çizelge 3.48, Deney No 9). Tepkime süresi 30 dakikaya düşürüldüğünde %69 verimle ürün elde edildi. Substrat/katalizör/baz molar oranları 1/0.01/2 olarak seçildiğinde %55 verimle ürün elde edilmiştir. Tüm bu sonuçlar dikkate alınarak süre, baz ve katalizör miktarı seçimi yapılmıştır.

Optimum tepkime şartları belirlendikten sonra asetofenon türevleri ve benzofenon aynı yöntemle indirgenmiştir.



Çizelge 3.49 2a-2f katalizli keton türevlerinin hidrojen transfer tepkimesi.^a



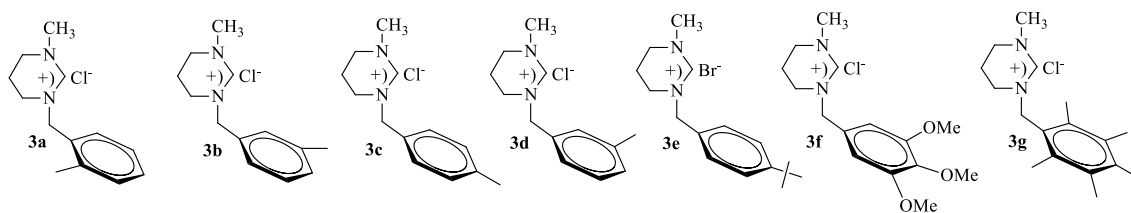
Deney No	Substrat	Ürün	LHX	Verim(%)
1			2a	85
2			2b	98
3			2c	96
4			2d	93
5			2e	90
6			2f	98
7			2a	84
8			2b	93
9			2c	90
10			2d	89
11			2e	85
12			2f	95
13			2a	90
14			2b	98
15			2c	94
16			2d	90
17			2e	93
18			2f	95
19			2a	83
20			2b	90

21			2c	75
22			2d	71
23			2e	67
24			2f	91
25			2a	69
26			2b	62
27			2c	50
28			2d	60
29			2e	50
30			2f	40
31			2a	66
32			2b	86
33			2c	80
34			2d	78
35			2e	70
36			2f	82

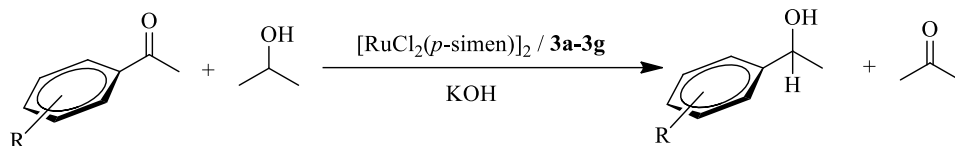
^aTepkime Şartları: [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.01 mmol), tetrahidropirimidin karben öncülü, **2a-2f**, (0.02 mmol), KOH (2 mmol), ⁱPrOH (10 mL), substrat (1.0 mmol), 80 °C, 1 saat. Ürünler GC ve GC-MS ile kontrol edilmiştir.

Çizelge 3.49 incelendiğinde kullanılan **2a-2f** katalizörlerinden en aktif katalizörün **2b** olduğu görülmektedir. *p*-metoksiasetofenon, *p*-florasetofenon ve 3,4,5-trimetoksi asetofenonun tepkimesinde yüksek verimler elde edildi. Asetofenon üzerindeki elektron çekici ve sağlayıcı grupların büyük öneme sahip olduğu gözlemlendi. Aromatik halka üzerindeki hacimli sübstitüentler kullanıldığında dönüşümün az olduğu görülmüştür.

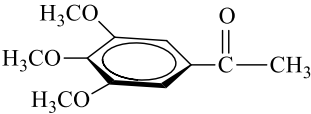
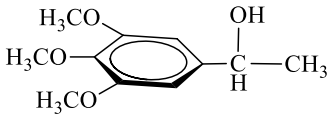
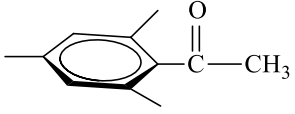
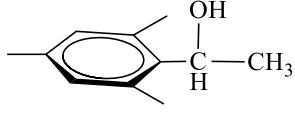
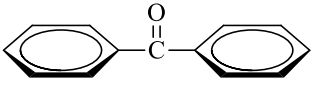
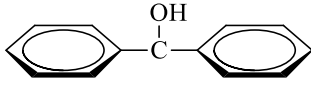
Hazırlanan karben öncülleri **3a-3g**'nin [RuCl₂(*p*-simen)]₂ eşliğinde hidrojen transfer tepkimelerindeki aktiviteleri incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.50'de verilmiştir.



Çizelge 3.50 3a-3g katalizli keton türevlerinin hidrojen transfer tepkimesi.^a



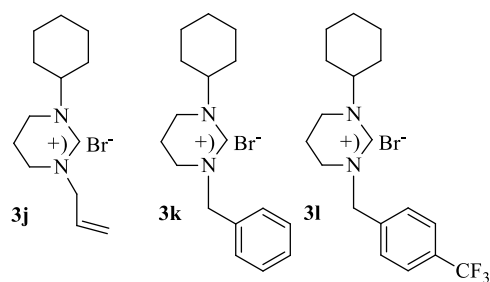
Deney No	Substrat	Ürün	Kat.	Verim (%)
1			3a	89
2			3b	92
3			3c	95
4			3d	96
5			3e	93
6			3f	90
7			3g	98
8			3a	88
9			3b	94
10			3c	92
11			3d	90
12			3e	85
13			3f	98
14			3g	95
15			3a	91
16			3b	99
17			3c	98
18			3d	99
19			3e	87
20			3f	90
21			3g	99

22			3a	65
23			3b	68
24			3c	66
25			3d	71
26			3e	77
27			3f	78
28			3g	75
29			3a	60
30			3b	65
31			3c	62
32			3d	58
33			3e	64
34			3f	69
35			3g	60
36			3a	80
37			3b	88
38			3c	76
39			3d	79
40			3e	85
41			3f	80
42			3g	85

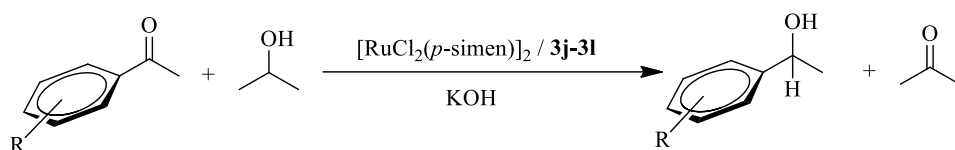
^aTepkime Şartları: Pirimidinyum tuzu (**3a-3f**) (0.02 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.01 mmol) substrat (1 mmol), ⁱPrOH (10 mL), KOH (4 mmol), 80 °C, 1 saat. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi ve verimler asetofenon türevlerine göre hesaplandı.

Çizelge 3.50 incelendiğinde **3b** katalizörünün diğer katalizörlere kıyasla daha aktif oldukları gözlenmiştir. Genel olarak asetofenon türevlerinde yüksek verimler elde edilirken, 3,4,5-trimetoksiasetofenon ile 2,4,6-trimetilasasetofenonda tepkime biraz düşük verimle gerçekleşmiştir. Bunun sebebinin aromatik halka üzerindeki sterik engeller olduğu düşünülmektedir.

Hazırlanan karben öncülleri **3j-3l**'nin [RuCl₂(*p*-simen)]₂ eşliğinde hidrojen transfer tepkimelerindeki aktiviteleri incelenmiştir.



Çizelge 3.51 3j-3l katalizli keton türevlerinin hidrojen transfer tepkimesi.^a

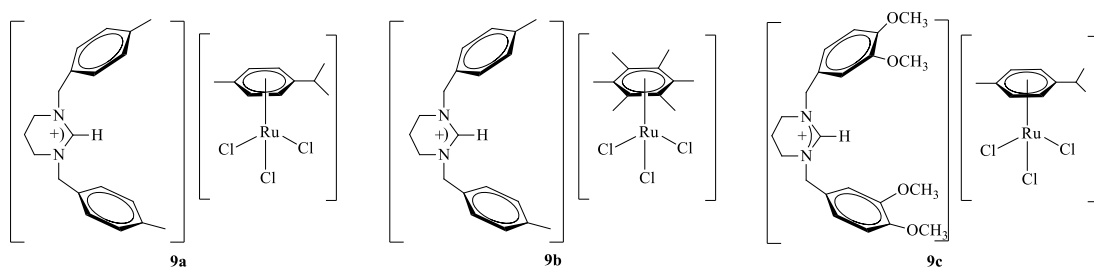


Deney No	Substrat	Ürün	Kat.	Verim (%)
1			3j	91
2			3k	99
3			3l	96
4			3j	88
5			3k	94
6			3l	92
7			3j	92
8			3k	95
9			3l	98
10			3j	84
11			3k	86
12			3l	91

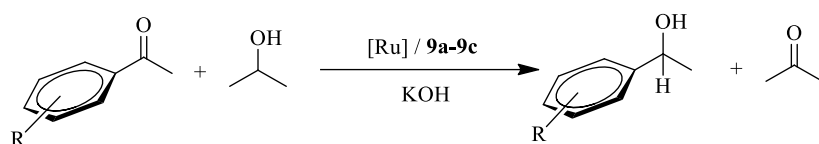
^aTepkime Şartları: Pirimidinyum tuzu (**3j-3l**) (0.02 mmol), [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.01 mmol) substrat (1 mmol), ⁱPrOH (10 mL), KOH (4 mmol), 80 °C, 1 saat. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi ve verimler asetofenon türevlerine göre hesaplandı.

Çizelge 3.51 incelendiğinde **3k** katalizörünün diğer katalizörlere kıyasla daha aktif oldukları gözlenmiştir. Genel olarak asetofenon türevlerinde yüksek verimler elde edilirken, 3,4,5-trimetoksiasetofenon ile 2,4,6-trimetilasetofenonda tepkime biraz düşük verimle gerçekleşmiştir.

Hazırlanan katyonik rutenyum komplekslerinin, **9a-9c**, hidrojen transfer tepkimelerindeki aktiviteleri incelenmiştir.



Çizelge 3.52. Keton türevlerinin Ru katalizörlüğünde transfer hidrojenasyonu.^a



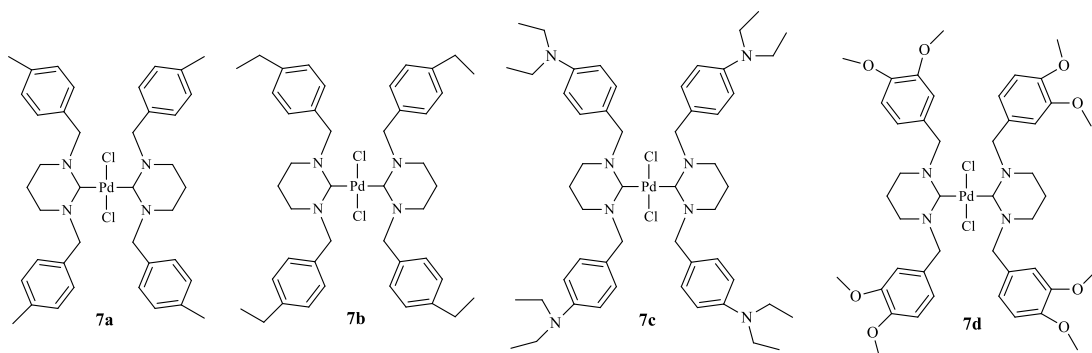
Deney No	Substrat	Ürün	Kat.	Verim (%)
1			9a	90
2			9b	82
3			9c	89
4			9a	78
5			9b	74
6			9c	79
7			9a	94
8			9b	92
9			9c	91
10			9a	76
11			9b	70
12			9c	74
13			9a	69
14			9b	63
15			9c	63
16			9a	93
17			9b	92
18			9c	90

^aTepkime Şartları: [Ru] (**9a-9c**) (0.01 mmol) substrat (1 mmol), ⁱPrOH (10 mL), KOH (4 mmol), 80 °C, 3 saat. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi ve verimler asetofenon türevlerine göre hesaplandı.

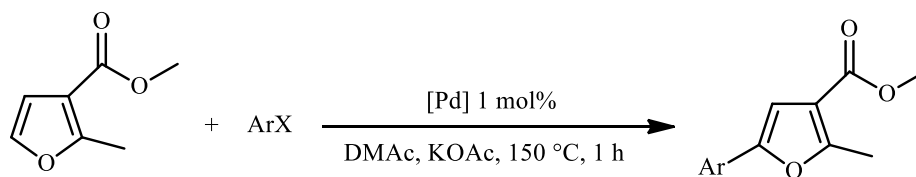
Çizelge 3.51 incelendiğinde katalizör **9a**'nın en aktif katalizör olduğu gözlenmiştir. Tepkime süresi *in situ* oluşturulan katalitik sisteme kıyasla daha uzun tutulmuştur. Genel olarak asetofenon türevlerinde yüksek verimler elde edilmiştir. Benzer verim düşüklüğü 3,4,5-trimetoksiasetofenon ile 2,4,6-trimetilasetofenonda yine gözlenmiştir.

3.8. Heteroaromatik Türlerin Arilasyonu

Sentezlenerek yapıları aydınlatılan Pd-NHC kompleksleri (**7a-7e**) katalizörlüğünde heteroaromatik türlerin arilasyonu tepkimesi gerçekleştirildi. Tepkime inert ortamda schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Pd-NHC (0.01 mmol.), aril halojenür (1 mmol), heteroaromatik bileşik (2 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (3 mL) argon gazı altında Schlenk tüpe eklendi. 150 °C de 1 saat ısıtıldı. Ürünlerin kontrolü GC ve GC-MS ile yapıldı.



Çizelge 3.53. 2-metil-3-furoat'ın aril bromürlerle arilasyonu tepkimesi^a

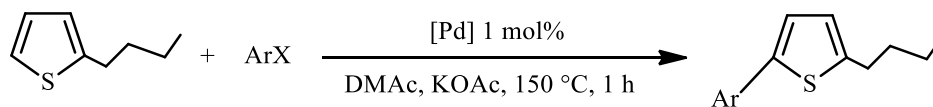


Deney No	Pd-NHC	Substrat	Ar-Br	Ürün	Verim (%)
1	7a				73
2	7b				70
3	7c				65
4	7d				68
5	7a				78
6	7b				89
7	7c				80
8	7d				82
9	7a				78
10	7b				85
11	7c				81
12	7d				75

^aTepkime Şartları: Pd-NHC (**7a-7d**) (0.01 mmol.), aril halojenür (1 mmol), metil 2-metil-3-furoat (2 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (3 mL), 150 °C, 1 h, Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi ve verimler asetofenon türevlerine göre hesaplandı.

Çizelge 3.53 incelendiğinde katalizör **7b**'nin en aktif katalizör olduğu gözlenmiştir. 2-metil-3-furoat aril bromürler ile etkileştirilerek C-5 arilasyonu gerçekleştirilmiştir (% 65-89).

Çizelge 3.54. *n*-bütiltiyofenin’in aril bromürlerle arilasyonu tepkimesi^a

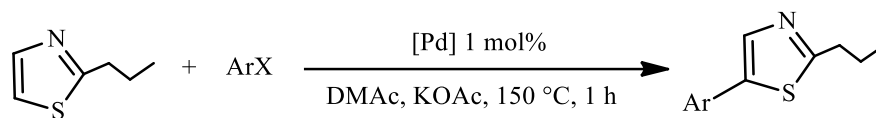


Deney No	Pd-NHC	Substrat	Ar-Br	Ürün	Verim (%)
1	7a				78
2	7b				70
3	7c				75
4	7d				73
5	7a				75
6	7b				79
7	7c				84
8	7d				83
9	7a				88
10	7b				82
11	7c				83
12	7d				86

^aTepkime Şartları: Pd-NHC (**7a-7d**) (0.01 mmol.), aril halojenür (1 mmol), 2-*n*-bütiltiyofen (2 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (3 mL), 150 °C, 1 h, Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi ve verimler asetofenon türevlerine göre hesaplandı.

Çizelge 3.54 incelendiğinde katalizör **7a** nın en aktif katalizör olduğu gözlenmiştir. *n*-bütiltiyofen aril bromürler ile etkileştirilerek C-5 arilasyonu gerçekleştirilmiştir (% 70-88).

Çizelge 3.55. 2-n-propiltiyazol'ün aril bromürlerle arilasyonu tepkimesi.^a

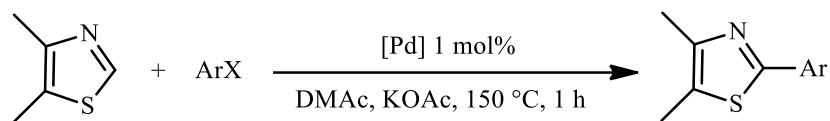


Deney No	Pd-NHC	Substrat	Ar-Br	Ürün	Verim (%)
1	7a				77
2	7b				74
3	7c				70
4	7d				68
5	7a				80
6	7b				83
7	7c				81
8	7d				79
9	7a				74
10	7b				89
11	7c				87
12	7d				87

^aTepkime Şartları: Pd-NHC (**7a-7d**) (0.01 mmol.), aril halojenür (1 mmol), 2-n-propiltiyazol (2 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (3 mL), 150 °C, 1 h, Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi ve verimler asetofenon türevlerine göre hesaplandı.

Çizelge 3.55 incelendiğinde katalizör **7b**'nin en aktif katalizör olduğu gözlenmiştir. 2-n-propiltiyazol aril bromürler ile etkileştirilerek C-5 arilasyonu gerçekleştirilmiştir (% 68-89).

Çizelge 3.56. 4,5-dimetiltiyazol'un aril bromürlerle C(2) arilasyonu.^a

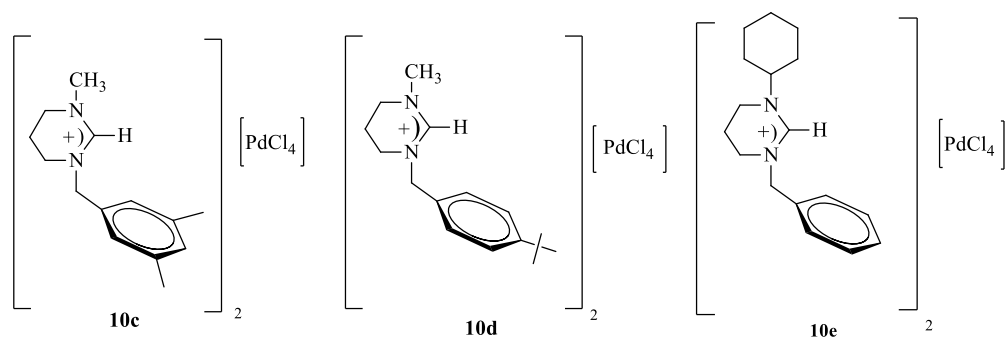


Deney No	Pd-NHC	Substrat	Ar-Br	Ürün	Verim (%)
1	7a				67
2	7b				70
3	7c				71
4	7d				69
5	7a				79
6	7b				86
7	7c				77
8	7d				75
9	7a				76
10	7b				80
11	7c				87
12	7d				80

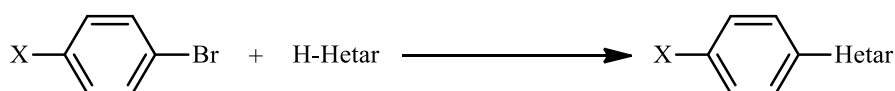
^aTepkime Şartları: Pd-NHC (**7a-7d**) (0.01 mmol.), aril halojenür (1 mmol), 4,5-dimetiltiyazol (2 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (3 mL), 150 °C, 1 h, Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi ve verimler asetofenon türevlerine göre hesaplandı.

Çizelge 3.56 incelendiğinde katalizör **7b**'nin en aktif katalizör olduğu gözlenmiştir. 4,5-dimetiltiyazol aril bromürler ile etkileştirilerek C2 arilasyonu gerçekleştirilmiştir (% 67-87).

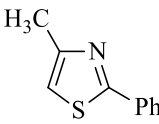
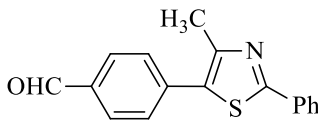
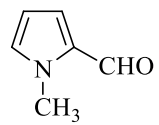
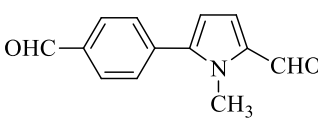
Sentezlenen tetrahidroprimidin palladyum komplekslerinin (**10c-10e**) heteroaromatik türlerin arilasyonundaki aktiviteleri incelendi. Tetrahidroprimidin palladyum kompleksi (0.01 mmol.), aril halojenür (1 mmol), heteroaromatik bileşik (2 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (3 mL) argon gazı altında Schlenk tüpe eklendi. 150 °C de farklı sürelerde ısıtıldı. Ürünlerin kontrolü GC ve GC-MS ile yapıldı.



Çizelge 3.57. Heteroaromatik türlerin arilasyonu.^a



Deney No	Pd	Ar-Br	Substrat	Ürün	Verim (%)
1	10c				74 ^a
2	10c				10 ^b
3	10d				80 ^a
4	10e				85 ^a
6	10c				68 ^a
7	10d				75 ^a
8	10e				71 ^a
10	10c				74 ^c
11	10c				14 ^b
12	10d				82 ^c
13	10e				71 ^c
15	10c				89 ^a
16	10c				12 ^b
17	10d				90 ^a
18	10e				82 ^a

20	10c				78 ^a
21	10d				66 ^a
22	10e				70 ^a
24	10c				76 ^c
25	10c				8 ^b
26	10d				83 ^c

^aTepkime koşulları: Substrat (2 mmol), [Pd] (0.01 mmol), KOAc (2 mmol), arilbromür (1.0 mmol). Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi ve verimler aril bromür türevlerine göre hesaplandı. ^a N,N-dimetilasetamit (2 mL), 130 °C, 4 h. ^b Su (2 mL), 100 °C, 12 h. ^c N,N-dimetilasetamit (2 mL), 150 °C, 5 h.

Çizelge 3.57 incelendiğinde katalizör **10e**'nin en aktif katalizör olduğu gözlenmiştir. Ancak sonuçlar karbenler ile kıyaslandığında tetrahidropirimidin komplekslerinin karbenler kadar iyi katalitik aktivite göstermediği belirlendi.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Azolyum tuzlarının sentezine duyulan büyük ilgi karben öncülü olarak rol almalarından kaynaklanır. Bu güne kadar sıklıkla kullanılmışlar ve iyonik sıvı olarak sayısız uygulamaları mevcuttur. Karben üzerine yapılan çalışmalar genelde beş-üyeliler üzerinde yoğunlaşmış olsa da çok az sayıda altı- ve yedi- üyeli hatta sekiz-üyeli karben örnekleri de bildirilmiştir. Bu tür altı-, yedi- sekiz- üyeye sahip NHC'ler *genişlemiş halkaya sahip N-heterosiklik karbenler* olarak tanımlanır ve beş-üyeli NHC'lerden çok farklı özellikler gösterirler.

N-C_{NHC}-N açısı ve C-2 karben karbonunun bazikliği halka üye sayısı ile orantılı olarak artmaktadır. Bu özellik NHC'lere güçlü σ -donör özelliği kazandırmaktadır. Ligantların güçlü σ -donör özelliği, ligandın metal ile yapmış olduğu bağın kararlı olmasında dolayısı ile katalitik reaksiyonlarda metal kompleksinin veya katalizörün bozunmadan uzun süre kalmasında temel parametredir ve çok önemlidir.

6-, 7-, 8- üyeli NHC'lerde büyük N-C_{NHC}-N açısı azot atomlarına bağlı R gruplarının metal merkezine yaklaşmasına sebep olmakta ve karben ligandının metal merkezi üzerindeki sterik etkisini arttırmaktadır. Bu sterik etki metal merkezine spesifik olarak bağlanmayı bloklama veya engellemeye yardımcı olur. Bu özellik katalitik reaksiyonlarda katalizörün seçiciliğini arttırdığı için oldukça önemlidir.

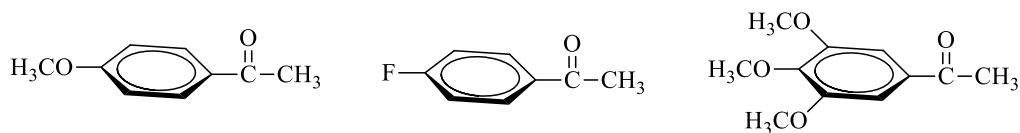
NHC ligantları sterik, kelat ve elektronik özellikleri farklı olan N-süstitüye R gruplarının kullanılmasıyla ve halkadaki atom üye sayısının değiştirilmesiyle kolaylıkla fonksiyonel hale getirilebilmektedir. N-heterosiklik karbenler, seçici koordinasyon kimyaları sayesinde C-C bağ oluşum tepkimeleri, siklopropanasyon, olefin metatezi, hidrosilasyon, polimerizasyon, furan sentezi, arilasyon ve hidroformilasyon gibi birçok katalitik reaksiyonda geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

Bu amaçla çalışmada;

- i) 1,3-dialkil-1,3,4,5-tetrahidroprimidinyum (**2a-o**) ve N-süstitüye tetrahidropirimidinyum (**3a-l**) bileşikleri sentezlenmiş, yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.
- ii) Sentezi gerçekleştirilen monodentat yapıları tetrahidropirimidinyum karben öncüllerinin uygun baz ile etkileştirilmesinden elde edilen olefinler, S₈ ve Se bileşikleri ile etkileştirilerek kükürt ve selen türevleri, **5a-b** ve **6a-c**, sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.

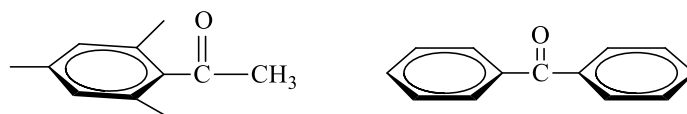
- iii) Sentezi gerçekleştirilen tetrahidropirimidinyum karben öncüllerinin uygun baz ile etkileştirilmesinden elde edilen olefinler, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)]_2$ bileşiği ile etkileştirilerek Pd-NHC kompleksleri, **7a-d**, sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.
- iv) Sentezi gerçekleştirilen tetrahidropirimidinyum karben öncüllerinin uygun baz ile etkileştirilmesinden elde edilen olefinler $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ bileşiği ile etkileştirilerek Ir-NHC kompleksleri, **8a-d**, sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.
- v) Sentezi gerçekleştirilen tetrahidropirimidinyum karben öncüllerinin $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ bileşiği ile etkileştirilerek tetrahidropirimidin rutenyum, **9a-g**, kompleksleri sentezlenmiş yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.
- vi) Sentezi gerçekleştirilen tetrahidropirimidinyum karben öncüllerinin $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ bileşiği ile etkileştirilerek tetrahidropirimidin palladyum, **10a-f**, kompleksleri sentezlenmiş yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.
- vii) Sentezlenen tetrahidropirimidinyum tuzlarının $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile *in situ* ortamda oluşturulan katalitik sistemi kullanılarak hidrojen transfer tepkimelerindeki aktiviteleri incelenmiştir.

Ketonların hidrojen transfer tepkimesiyle indirgenmesinde en aktif substratların *p*-metoksiasetofenon, *p*-florasetofenon, 3,4,5-trimetoksiasetofenon olduğu gözlemlendi (Çizelge 3.49, Deney No 2, 8, 14 ve 15; Çizelge 3.50, Deney No 7, 13, 16, 17; Çizelge 3.51, 2, 5, 9). Asetofenon üzerindeki elektron çekici (F) ve elektron sağlayıcı (OCH_3) grupların ketonların karşılık gelen alkollere indirgenmesinde büyük etkiye sahip olduğu gözlemlendi. En yüksek dönüşüm 4-florasetofenon ile sağlanmıştır (Çizelge 3.49, Deney No 14; Çizelge 3.50, Deney No 16, 18; Çizelge 3.51, 9).

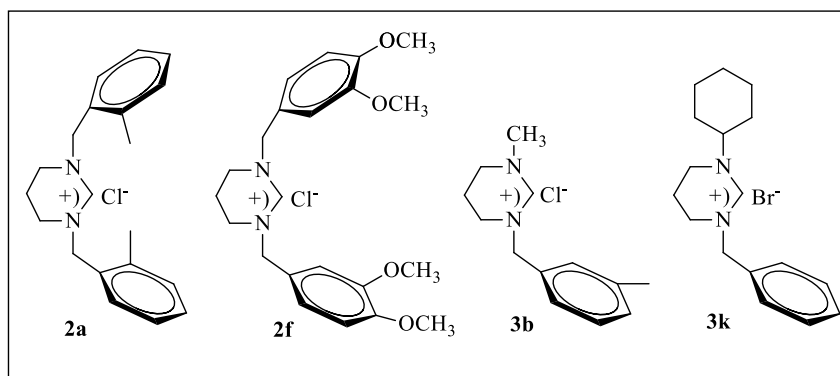
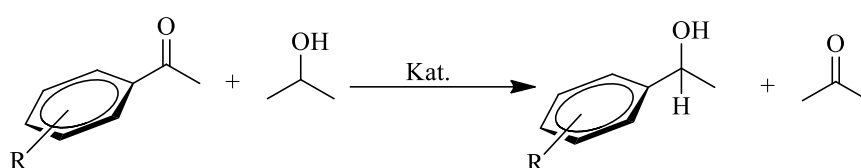


Aromatik halka üzerindeki hacimli sübstüentlerde dönüşümün az olduğu gözlemlendi (Çizelge 3.49, Deney No 25-30; Çizelge 3.50, Deney No 29-35). Benzofenonun karşılık gelen alkole indirgenmesinde katalitik sistemin oldukça etkili

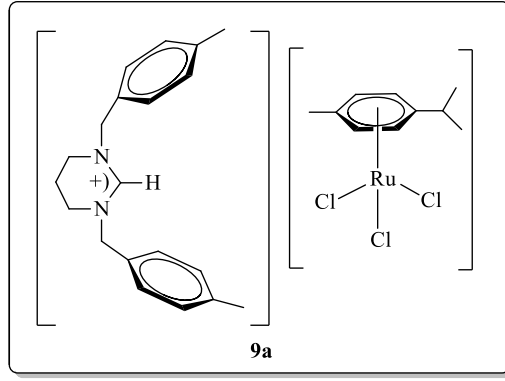
olduğu görüldü (Çizelge 3.49, Deney No 6, 12, 18, 24, 30, 36; Çizelge 3.50, Deney No 37, 40, 42; Çizelge 3.51, Deney No 12).



Tepkime koşullarında **2b**, **2f**, **3b** ve **3k** tuzlarıyla oluşturulan katalizör sisteminin aktivitesinin yüksek olduğu tespit edildi.



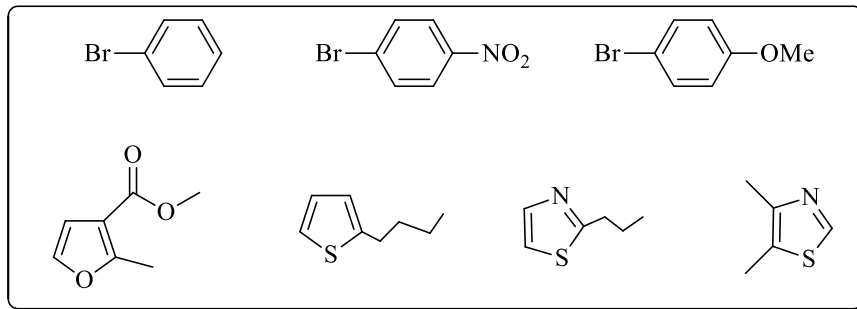
Sentezlenen tetrahidropirimidinyum rutenyum komplekslerinin aktiviteleri incelendiğinde substratların eğiliminin benzer olduğu görülmüştür. En aktif substratların *p*-metoksiasetofenon, *p*-florasetofenon, 3,4,5-trimetoksiasetofenon olduğu gözlemlendi (Çizelge 3.52, Deney No 1, 6, 7). En yüksek dönüşüm 4-florasetofenon ile sağlandı (Çizelge 3.52, Deney No 7). Benzofenonun karşılık gelen alkole indirgenmesinde katalitik sistemin oldukça etkili olduğu görüldü (Çizelge 3.52, Deney No 16).



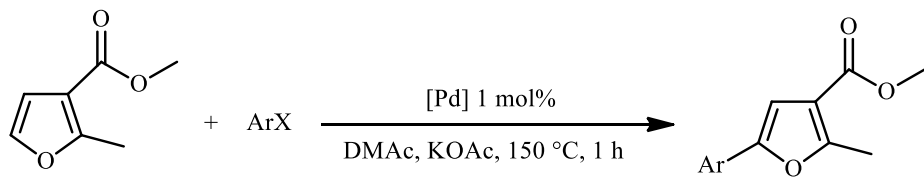
Tepkime koşullarında **9b** kompleksinin aktivitesinin yüksek olduğu tespit edildi. Sentezlenen karben öncülleri ve tetrahidropirimidin Ru komplekslerinin hidrojen transfer tepkimesindeki katalitik aktiviterli karşılaştırıldığında Ru komplekslerinin çok aktif olmadıkları belirlendi.

viii) Sentezlenen Pd-NHC kompleksleri ile tetrahidropirimidin Pd komplekslerinin heteroaromatik türlerin arilasyonu tepkimesindeki aktiviteleri incelenmiştir.

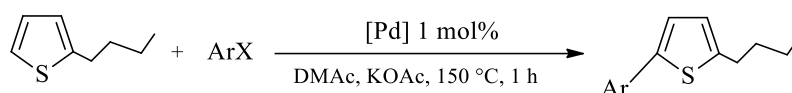
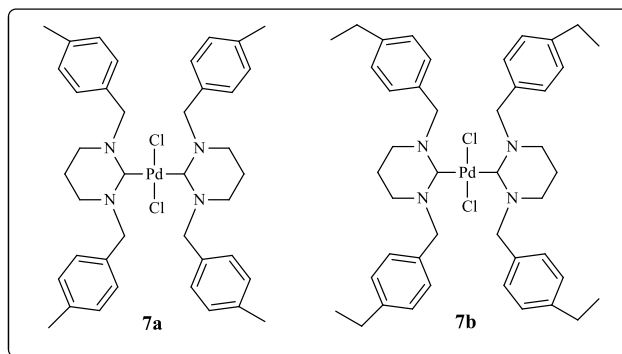
Tepkime koşulları altında dört heterosiklik substrat elektron çekici ve elektron sağlayıcı gruplar içeren aril bromürler ile etkileştirilmiş, arillenmiş ürünler yüksek verimlerle elde edilmiştir.



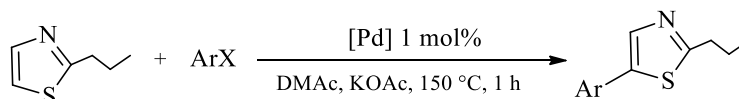
Özellikle C-5 pozisyonunun arilasyonu üzerine yoğunlaşarak 2-metil-3-furoat (Çizelge 3.53), 2-n-bütiltiyofen (Çizelge 3.54) ve 2-n-propiltiyazol (Çizelge 3.55) ile çalışıldı. Yine aynı substratlar kullanılarak 4,5-dimetiltiyazolün C-2 pozisyonunun arilasyonu gerçekleştirildi (Çizelge 3.56).



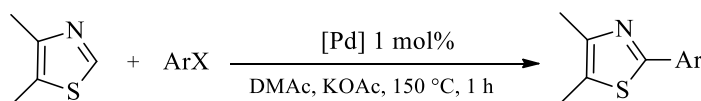
2-metil-3-furoat'ın aril bromürlerle arilasyonu tepkimesinde 3 substrattada birbirine yakın verimler elde edilmiştir (Çizelge 3.53, Deney No 1, 6, 10). Brombenzen için en iyi dönüşüm **7a** katalizörü ile sağlanmıştır. 4-Bromanisol ve 4-bromnitrobenzenin kullanıldığı tepkimelerde ise **7b** katalizörünün daha aktif olduğu görüldü.



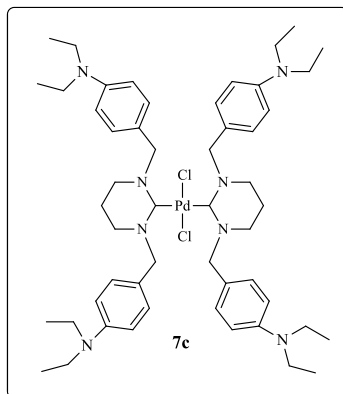
Benzer sonuçlar 2-n-bütilyotifen kullanıldığında da elde edilmiştir (Çizelge 3.54, Deney No 1, 7, 9). Tepkime koşullarında en aktif katalizörün **7a** kompleksi olduğu tespit edildi.



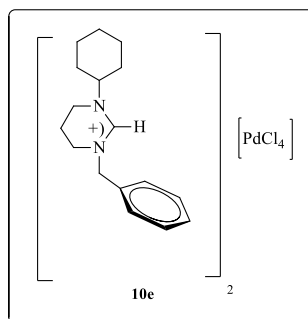
2-n-propilytiazolün arilasyon sonuçlarının 2-n-bütilyotifene benzediği belirlendi (Çizelge 3.55, Deney No 1, 6, 10). Brombenzen için en iyi dönüşüm **7a** katalizörü ile gerçekleşirken, 4-Bromanisol ve 4-bromnitrobenzenin kullanıldığı tepkimelerde ise **7b** katalizörünün daha aktif olduğu görüldü.



4,5-dimetiltiyazolün C-2 arilasyon sonuçlarının diğer bileşik sonuçlarına yakın olduğu görülmektedir (Çizelge 3.56, Deney No 3, 6, 11). 4-Bromanisol için en iyi dönüşüm **7c** katalizörü ile gerçekleşirken, Brombenzen ve 4-bromnitrobenzenin kullanıldığı tepkimelerde ise **7b** katalizörünün daha aktif olduğu görüldü.



Sentezlenen tetrahidropirimidin palladyum komplekslerinin heteroaromatik türlerin arilasyonu tepkimesindeki sonuçlar incelendiğinde katalizör **10e**'nin en aktif katalizör olduğu gözlemlendi. Ancak Pd-NHC kompleksleri ile kıyaslandığında tetrahidropirimidin komplekslerinin karbenler kadar iyi katalitik aktivite göstermediği belirlendi.



Ayrıca;

- Tez kapsamında sentezlenen ve yapıları aydınlatılan Ir-NHC komplekslerinin katalitik sistemlerdeki aktiviteleri incelenecektir.
- Tez kapsamında sentezlenen kükürt ve selen türevlerinin antimikrobiyal aktiviteleri incelenecektir.
- Sentezlenen karben öncülleri ile yeni M-NHC kompleksleri sentezlenmeye çalışılacaktır.
- Sentezi gerçekleştirilen ve katalitik aktivitesi incelenmeyen karben öncülleri ile in situ şartlarda oluşturulacak katalizör sistemlerinin aktiviteleri incelenecektir.

5. KAYNAKLAR

- [1] L. Tschugajeff, M. Skanavy-Grigorizeva, *Über die hydrazin-carbylamin-komplexe des platins*, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine*, **J. Rus. Chem. Soc.** 47 (1915) 776-778.
- [2] G. Rouschias, B. L. Shaw, *A revised structure for Chugaev's salt* $[PtC_8H_{15}N_6]_xCl_x$, **Chem. Commun.**, (1970) 183-183.
- [3] A. Burke, A. L. Balch, Enemark, J. H. *Palladium and Platinum Complexes Resulting from the Addition of Hydrazine to Coordinated Isocyanide*, **J. Am. Chem. Soc.** 92 (1970) 2555.
- [4] W. M. Butler, J. H. Enemark, *Chelative Addition of Hydrazine to Coordinated Isocyanides. The Structure of 3,4H-1,1-Dichloro-2,5-Di-(Methylamino)1,3,4-Palladodiazole*, $[(CH_3)_2C_2N_4H_4]PdCl_2$, **Inorg. Chem.** 10 (1971) 2416-2419.
- [5] E. O. Fischer, A. Maasbol, *On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex*, **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.** 3 (1964) 580-581.
- [6] A. Burke, A. L. Balch, J. H. Enemark, *Palladium and Platinum Complexes Resulting from the Addition of Hydrazine to Coordinated Isocyanide*, **J. Am. Chem. Soc.** 92 (1970) 2555-2557.
- [8] R. R. Schrock, *Pentamethyl Complexes of Niobium and Tantalum*, **J. Am. Chem. Soc.** 96 (1974) 6796-6797.
- [10] H.W. Wanzlick, H.-J. Schonherr, *Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex*, **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.** 7 (1968) 141-142.
- [11] K. Ofele, **J. Organomet. Chem.** 72 (1968) 42-43.
- [12] K. Ofele, *Tetracarbonylbis(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-ylidene)chromium(0)*, **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.** 9 (1970) 739.
- [13] K. Ofele, *Dichlor(2,3-diphenylcyclopropenyliden)palladium(II)*, **J. Organomet. Chem.** 22 (1970) C9.
- [14] H.-W. Wanzlick, *Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** 7 (1962) 75-80.
- [15] Hahn, F. Ekkehardt; Wittenbecher, Lars; Le Van, Due; Frohlich Roland, *Evidence for an Equilibrium between an N-heterocyclic Carbene and Its Dimer in Solution*, **Angew Chem. Int. Ed.** 39 (2000) 541-544.
- [16] A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M.A. Kline, *A novel mode of coordination for phosphorus*, **J. Am. Chem. Soc.** 113 (1991) 7071-7072.
- [17] R. Hoffmann, *Trimethylene and the addition of methylene to ethylene*, **J Am Chem Soc.**, 90 (1968) 1475-1485.
- [20] H. Tomioka, T. Watanabe, K. Hirai, K. Furukawa, T. Takui, K. Itoh, *Triptycyl(aryl)carbenes. A remarkably effective kinetic stabilizer of triplet carbenes*, **J. Am. Chem. Soc.** 117(1995) 6376.
- [21] W. Braun, A. M. Bass, M. J. Pilling, *Flash fotolysis of ketene and diazomethane: The production and reaction kinetics of triplet and singlet methylene*, **J. Chem. Phys.** 52 (1970) 5131-5143.
- [22] H. Tomioka, H. Okada, T. Watanabe, K. Banno, K. Komatsu, K. Hirai, **J. Am. Chem. Soc.** 779 (1997) 1582.
- [23] H. Tomioka, H. Okada, T. Watanabe, K. Hirai, *An extremely long-lived triplet carbene: Reactivity, optical absorption spectrum, and kinetics of highly congested diarylcarbenes*, **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.** 33 (1994) 873-875.
- [24] K. Hirai, K. Komatsu, H. Tomioka, *Reactions and kinetics of (2,4,6-tri-tert-butylphenyl)phenylcarbene*, **Chem. Lett.** (1994) 503-506.

- [26] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Analogous α,α' -bis-carbenoid, triply bonded species: synthesis of a stable λ^3 -phosphino carbene- λ^3 -phosphaacetylene*, **J. Am. Chem. Soc.** 110 (1988) 6463-6466.
- [27] A. J. Arduengo III, F. Davidson, H. V. R., Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J., Marshall, T. K., *Prakasha, An Air Stable Carbene and Mixed Carbene "Dimers"*, **J. Am. Chem. Soc.** 119 (1997) 12742.
- [28] J. L. Wang, J. P. Toscano, M. S. Platz, V. Nikolaev, V. Popik, *Dicarbomethoxycarbene. A Laser Flash Photolysis Study*, **J. Am. Chem. Soc.** 777 (1995) 5477-5483.
- [29] E. A. Carter, W. A. Goddard III, *Relation between singlet-triplet gaps and bond energies*, **J. Phys. Chem.** 90 (1986) 998-1001.
- [30] R. Hoffmann, R. Gleiter, F. B. Mallory, *Non-Least-Motion Potential Surfaces: The Dimerization of Methylenes and Nitroso Compounds*, **J. Am. Chem. Soc.** 92 (1970) 1460.
- [31] K. Ohta, E. R. Davidson, K. Morokuma, *Dimerization paths of CH_2 and SiH_2 fragments in ethylene, disilene, and silaethylene: MCSCF and MR-CI study of least and non-least motion paths*, **J. Am. Chem. Soc.** 107 (1985) 3466.
- [32] A. J. Arduengo III; J. R. Goerlich, W. Marshall, *A Stable Thiazol-2-ylidene and Its Dimer*, **J. Liebigs Ann.** (1997) 365-374.
- [33] D. Bethel, *Structure and mechanism in carbene chemistry*, **Adv. Phys. Org. Chem.** 7 (1969) 153.
- [34] F. Guido D. Lavallo, V. Donnadieu, B. Schoeller, W. Wolfgang, G. Bertrand, *Facile Splitting of Hydrogen and Ammonia by Nucleophilic Activation at a Single Carbon Center*, **Science**, 316 (2007) 439.
- [35] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Preparation, Structure, and Reactivity of 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a New Stable Carbene*, **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.** 34 (1995) 1021-1023.
- [36] C. A. Tolman, *Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis*, **Chem. Rev.**, 77 (1977) 313-348.
- [37] H. Clavier, S. P. Nolan, *Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry*, **Chem. Commun.**, 46 (2010) 841-861.
- [38] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Bonding capabilities of imidazol-2-ylidene ligands in group-10 transition-metal chemistry*, **Coord. Chem. Rev.**, 253 (2009) 687-703.
- [39] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher and G. R. J. Artus, *Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes - A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis*, **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, 1995, 34, 2371-2374.
- [40] W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *Chelating N-heterocyclic carbene ligands in palladium-catalyzed heck-type reactions*, **J. Organomet. Chem.**, 557 (1998) 93-96.
- [41] N. Marion, S. P. Nolan, *Well-Defined N-Heterocyclic Carbenes-Palladium(II) Precatalysts in Cross-Coupling Reactions*, **Acc. Chem. Res.**, 41 (2008) 1440-1449.
- [42] A. J., Arduengo III, R. L., Harlow, M., Kline, *A stable crystalline carbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361-363.
- [43] A. J. Arduengo III, J. R., Goerlich, W. J. Marshall, *Stable diaminocarbene*, **J. Am. Chem. Soc.** 777 (1995) 11027-11028.
- [44] R.W. Alder, P.R. Allen, S. Williams, *Stable carbenes as strong bases*, **J. Chem. Soc. Chem. Commun.** (1995) 1267-1268.

- [45] M. Alcarazo, S. J. Roseblade, A. R. Cowley, R. Fernandez, J. M. Brown, J. M. Lassaletta, **J. Am. Chem. Soc.** 127 (2005) 3290.
- [46] W. H. Meyer, M. Deetlefs, M. Pohlmann, R. Scholz, M.W. Esterhuysen, G. R. Julius, H. G. Raubenheimer, Preparation and characterisation of palladium, platinum and manganese di(organo)carbene complexes from quinolinone and quinolinium precursors, **Dalton Trans.** (2004) 413-420.
- [47] Y. Han, H. V. Huynh, *Preparation and characterization of the first pyrazole-based remote N-heterocyclic carbene complexes of palladium(II)*, **Chem. Commun.** (2007) 1089-1091.
- [48] F. E. Hahn, M. Foth, *Palladium complexes with bridged and unbridged benzimidazolin-2-ylidene ligands*, **J. Organomet. Chem.** 585 (1999) 241-245.
- [49] C. Köcher, W. A. Herrmann, *Heterocyclic carbenes. One-pot synthesis of rhodium and iridium carbene complexes*, **J. Organomet. Chem.** 532 (1997) 261-265.
- [50] M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, R. H. Grubbs, *Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands*, **Org. Lett.** 1:10 (1999) 953-956.
- [51] G. W. Nyce, S. Cishony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *A General and Versatile Approach to Thermally-Generated N-Heterocyclic Carbenes*, **Chem. Eur. J.** 10 (2004) 4073-4079.
- [52] M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Steric stabilization of nucleophilic carbenes*, **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, 36 (1997) 2607-2609.
- [53] A. Tudose, A. Demonceau and L. Delaude, *Imidazol(in)ium-2-carboxylates as N-heterocyclic carbene precursors in ruthenium-arene catalysts for olefin metathesis and cyclopropanation*, **J. Organomet. Chem.**, 691 (2006) 5356-5365.
- [54] H. W. Wanzlick, *Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry*, **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, 1 (1962) 75-80.
- [55] G. W. Nyce, S. Cishony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *A General and Versatile Approach to Thermally Generated N-Heterocyclic Carbenes*, **Chem.-Eur. J.**, 10 (2004) 4073-4079.
- [56] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Unprecedented C-H bond oxidative addition of the imidazolium cation to Pt⁰: a combined density functional analysis and experimental study*, **Chem. Commun.** (2001) 355-356.
- [57] E. Mas-Marza, M. Sanaffl, E. Peris, *Coordination Versatility of Pyridine-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes: A Detailed Study of the Different Activation Procedures. Characterization of New Rh and Ir Compounds and Study of Their Catalytic Activity*, **Inorg. Chem.** 44 (2005) 9961-9967.
- [58] L. Chugaev, M. Skanawy-Grigoijs, A. Z. Posnjak, **Anorg. Allg. Chem.** 148 (1925) 37.
- [59] W. Beck, W. Weigand, U. Nagel, M. Schaal, *Reactions of the Cyanometal Acids H₄M(CN)₆ (M=Fe, Ru, Os), H₂Pt(CN)₄, and H₂Au(CN)₂ with Epoxides: β -Hydroxyalkyl Isocyanide- and Oxazolidine-2-ylide-Metal Complexes*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** 23 (1984) 377-378.
- [60] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, W. Petri, *Metal complexes with multifunctional isocyanides. II. Organometallic nitryl ylides. The [3+2]-cycloaddition on chloro(ethyl isocyanoacetato)bis(triphenyl phosphine)platinum*, **J. Organomet. Chem.**, 87 (1975) C34- C36.

- [61] C.-Y. Liu, D.-Y. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Synthesis of Cyclic Diamino-Substituted Metal Carbene Complexes*, **Organometallics**, 15 (1996) 1055-1061.
- [62] F. E. Hahn, *The Coordination Chemistry of Multidentate Isocyanide Ligands*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 650-655.
- [63] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *N-Heterocyclic Carbenes: Generation under Mild Conditions and Formation of Group 8–10 Transition Metal Complexes Relevant to Catalysis*, **Chem. Eur. J.** 2 (1996) 772-780.
- [63]. H. Küçükbaş, “*Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993.
- [64] İ. Özdemir, “*Azot Üzerinde İşlevsel Grup Taşıyan tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [65] B. Alıcı, “*Pirimidin Çekirdeği İçeren tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [66] N. Gürbüz, “*Geçiş Metal Karben Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [67] B. Binbaşoğlu, “*p-süstitüye Benzil Grubu İçeren tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998.
- [68] Y. Gök, “*İşlevsel tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999.
- [69] M. Yiğit, “*Kiral Merkezli entetraaminlerin Sentezi ve Özellikleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [70] N. Gürbüz, “*Polimer Destekli Karben Kompleksleri ve Özellikleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [71] S. Demir, “*Hacimli Benzil Grubu İçeren diaminokarben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [72] S. Yaşar, “*İşlevsel Grup İçeren diaminokarben Kompleksleri ve Özellikleri*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004.
- [73] K. Karaaslan, “*1-süstitüye ve 1,3-disüstitüye Perimidinlerin Sentezi ve Tepkimeleri*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003.
- [74] Y. Arıkan, “*İyonik Sıvı Katalizörlüğünde Bazı Organik Tepkimeler ve Özellikleri*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [75] B. Yiğit, “*Bazik Fonksiyonlu N-heterosiklik Karben Kompleksleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [76] E. Orhan, “*Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi ve Özellikleri*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [77] M. Güven, “*Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2000.
- [78] S. Çelik, “*Heterosiklik Süstitüye bisbenzimidazolidin Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2006.
- [79] S. Demir, “*Kelat Yapılı N-heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007.
- [80] S. Yaşar, “*Karbon-halojenür Bağlarının N-heterosiklik Karben Katalizörleri ile Aktivasyonu*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [81] Ö. Doğan, “*N-Heterosiklik Karben Katalizli C-H Aktivasyonu*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.

- [82] E. Özge Özcan, “*Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [83] Ö. Özeroğlu, “*İyonik Sıvıda Amin ve Ester Oluşumu*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [84] M. Akkoç, “*N-Heterosiklik Karben Katalizörlüğünde Eterifikasyon*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [85] N. Temelli, “*Gümüş ve Altın N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2010.
- [86] M. Kaloğlu, “*N-Heterosiklik Karben Katalizli Aminasyon*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2011.
- [87] R. Zengin, “*Siklobütan Grubu İçeren NHC ve Metal Komplekslerinin Sentezi İle Özellikleri*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2013.
- [88] Ö. Doğan, “*Polidentat Karben Öncüllerinin Sentezi ve Özellikleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2014.
- [89] K. Buldurun “*Benzimidazol Çekirdeği İçeren Azol Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2015.
- [90] N. Marion, P. De Fremont, I. M. Puijk , E. C. Ecarnot, D. Amoroso, A. Bell, S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbene-Palladium Complexes [(NHC)Pd(acac)Cl]: Improved Synthesis and Catalytic Activity in Large-Scale Cross-Coupling Reactions*, **Adv. Synth. Catal.** 349 (2007) 2380 .
- [91] S. P. Nolan (Ed.), *N - Heterocyclic Carbenes in Synthesis* , Wiley - VCH , Weinheim , 2006.
- [92] W. A. Herrmann , L. J. Goosen , G. R. J. Artus , C. Köcher , *Transition-Metal-Complexes of Chiral Imidazoline-2-ylidene Ligands*. **Organometallics** 16 (1997) 2472-2477.
- [93] H. M. J. Wang , I. J. B. Lin , **Organometallics**, 17 (1998) 972 .
- [94] I. J. B. Lin , C. S. Vasam , **Commun. Inorg. Chem.** 25 (2004) 75 .
- [95] S. - T. Liu , K. R. Reddy , **Chem. Soc. Rev.** 28 (1999) 315 .
- [96] P. L. Arnold, S. A. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson , **Angew. Chem. Int. Ed.** 42 (2003) 5981
- [97] M. Fananas - Mastral, F. Aznar , **Organometallics** 28 (2009) 666 .
- [98] D. Rieger, S. D. Lotz, U. Kembach, S. Schröder, C. Andre, W. P. Fehlhammer, **Inorg. Chim. Acta** 222 (1994) 275 .
- [99] F. E. Hahn, V. Langenhahn, T. Lügger, T. Pape, D. Le Van, **Angew. Chem.** 117 (2005) 3825.
- [100] R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, **Chem. Comm.** (1999) 241-242.
- [101] P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, **J. Am. Chem. Soc.** 125:44 (2003) 13314-13315.
- [102] W. A. Herrmann, S. K. Schneider, K. Öfele, M. Sakamoto, E. Herdtweck, **J. Organomet. Chem.** 689:15 (2004) 2441-2449.
- [103] M. M. Mag, K. Wurst, K. -H. Ongania, M. R. Buchmeiser, **Chem. Eur. J.** 10:5 (2004) 1256-1266.
- [104] C. C. Scarborough, M. J. W. Grady, L. A. Guzei, B. A. Ghandi, E. E. Bunel, S. S. Stahl, **Angew. Chem. Int. Ed.** 44:33 (2005) 5269-5272.
- [105] M. Iglesias, D. J. Beetstra, A. Stasch, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, **Organometallics** 26:9 (2007) 4800-4809.
- [106] P. V. G. Reddy, S. Tabassum, A. Blanrue, R. Wilhelm, **Chem. Comm.** (2009) 5910-5912.

- [107] P. D. Newman, K. J. Cavell, B. M. Kariuki, **Organometallics** 29:12 (2010) 2724-2734.
- [108] İ. Özdemir, N. Gürbüz, Y. Gök, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, **Synlett** 15 (2005) 2394–2396.
- [109] F. A. Cotton, S. C. Haefner, J. H. Matonic, X. Wang, C. A. Murillo, **Polyhedron**, 16:3 (1997) 541-550.
- [110] R. Jazzar, H. Liang, B. Donnadieu, G. Bertrand, **J. Organomet. Chem.** 691:14 (2006) 3201-3205.
- [111] M. Iglesias, D. J. Beetstra, J. C. Knight, L. -L. Ooi, A. Stasch, S. Coles, L. Male, M. B. Hursthouse, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, **Organometallics**, 27:13 (2008) 3279-3289.
- [112] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, **J. Am. Chem. Soc.** 130:34 (2008) 11286-11287.
- [113] T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, **J. Am. Chem. Soc.** 131:44 (2009) 16039-16041.
- [114] M. Otto, S. Conejero, Y. Canac, V. D. Romanenko, V. Rudzevitch, G. Bertrand, **J. Am. Chem. Soc.** 126 (2004) 1016–1017.
- [115] W. Y. Lu, K. J. Cavell, J. S. Wixey, B. Kariuki, **Organometallics** 30 (2011) 5649-5655.
- [116] J. Berding, T. F. van Dijkman, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, **Dalton Trans.** (2009) 6948-6955.
- [117] F. Iwasaki, M. Yasui, S. Yoshida, H. Nishiyama, S. Shimamoto, N. Matsumura, **Bull. Chem. Soc. Jpn.** 69:10 (1996) 2759-2770.
- [118] E. L. Kolychev, I. V. Portnyagin, V. V. Shuntikov, V. N. Khrustalev, M. S. Nechaev, **J. Organomet. Chem.** 694:15 (2009) 2454-2462.
- [119] E. L. Kolychev, V. V. Shuntikov, V. N. Khrustalev, A. A. Bush, M. S. Nechaev, **Dalton Trans.** 40 (2011) 3074-3076.
- [120] J. K. Park, H. H. Lackey, B. A. Ondrusek, D. T. McQuade, **J. Am. Chem. Soc.** 133:8 (2011) 2410-2413.
- [121] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, **Organometallics**, 30:8 (2011) 2278-2284.
- [122] J. J. Dunsford, K. J. Cavell, B. M. Kariuki, **Organometallics**, 31 (2012) 4118-4121.
- [123] R. Armstrong, C. Ecott, E. Mas-Marzá, M. J. Page, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, **Organometallics**, 29:4 (2010) 991-997.
- [124] S. P. Reade, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, **J. Am. Chem. Soc.** 131:5 (2009) 1847-1861.
- [125] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, S. Fürmeier, T. Schulz, M. Kurlmann, S. Tripp, **Eur. J. Inorg. Chem.** (2012) 1413-1422.
- [126] J. J. Dunsford, K. J. Cavell, **Dalton Trans.** 40 (2011) 9131-9135.
- [127] C. J. E. Davies, M. J. Page, C. E. Ellil, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, **Chem. Comm.** 46 (2010) 5151-5153.
- [128] C. C. Scarborough, A. Bergant, G. T. Sazama, L. A. Guzei, L. C. Spencer, S. S. Stahl, **Tetrahedron** 65:26 (2009) 5084-5092.
- [129] M. Bortenschlager, M. Mayr, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, **J. Mol. Cat. A: Chemical**, 233 (2005) 67-71.
- [130] Y. Zhang, D. Wang, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, **J. Organomet. Chem.** 690 (2005) 5728-5735.
- [131] A. Binonaid, M. Iglesias, D. Beetstra, A. Dervisi, I. Fallis, K. J. Cavell, **Eur. J. Inorg. Chem.** 34 (2010) 5426-5431.

- [132] S. Miyaoura, **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** (1979) 866.
- [133] S. Yaşar, İ. Özdemir, **Journal of Organometallic Chemistry** 776 (2015) 107-112.
- [134] İ. Özdemir, N. Gürbüz, Y. Gök, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction of aryl chlorides in aqueous media using tetrahydrodiazepinium salts as carbene ligands*, **Synlett**, 15 (2005) 2394-2396.
- [135] T. Weskamp, V. P. W. Böhm and W. A. Herrmann, *Combining N-heterocyclic carbenes and phosphines: improved palladium(II) catalysts for aryl coupling reactions*, **J. Organomet. Chem.**, 585 (2001) 348-352
- [136] H. M. Lee, S.P. Nolan, **Org Lett** 2(2000) 2053
- [137] P. Knochel, M. I. Calaza, E. Hupe, *in metal-catalyzed crosscoupling reactions*, Vol. 2, 2nd ed. (Eds.: A. de Meijere, F.Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, 2004, pp. 619 – 670.
- [138] N. Hadei, E.A.B. Kantchev, C.J. O'Brien, M. G. Organ, **Org Lett** 7(2005) 3805.
- [139] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, **J. Am. Chem. Soc.**, 94:12 (1972) 4374-4376.
- [140] S. Brzse, A. de Meijere, *in Metal-catalyzed cross-coupling reactions*, Vol. 1, 2nd ed. (Eds.: A. de Meijere, F. Diederich), **Wiley-VCH**, Weinheim, 2004, pp. 217 – 315.
- [141] J. G. Speight, "The Chemistry and Technology of Coal" Marcel Dekker; New York, **1983**, p. 226.
- [142] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T. L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, **J Am Chem Soc** 125(2003) 2546.
- [143] F. Fache, E. Schulz, M.L. Tommasino, M. Lemaire, **Chem. Rev.**, , 100 (2000) 2159.
- [144] Ruthenium in Organic Synthesis, Shun-Ichi Murahashi (Ed.), Wiley-VCH Weinheim 2004.
- [145] Şahin, N.; Sémeril D.; Brenner, E.; Matt, D., Özdemir, İ.; Kaya, C.; Toupet, L.; Subtle Steric Effects in Nickel-Catalysed Kumada–Tamao–Corriu Cross-Coupling Using Resorcinarenyl-Imidazolium Salts, **Eur. J. Org. Chem.** (2013) 4443–4449.
- [146] Yang, L.; Zhang, X.; Mao, P.; Xiao, Y.; Bian, H.; Yuan, J.; Mai, W.; Qu, L.; *NCN Pincer palladium complexes based on 1,3-dipicolyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes: synthesis, characterization and catalytic activities*, **RSC Adv.**, 5 (2015) 25723-25729.
- [147] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, C. Bruneau, *Ruthenium-carbene catalysts for the synthesis of 2,3-dimethylfuran*, **J. Mol. Catal A-Chem** 118 (1997) L1-L4.
- [148] S. Yaşar, E. Ö. Özcan, N. Gürbüz, B. Çetinkaya, İ. Özdemir, *Palladium-Catalyzed Heck Coupling Reaction of Aryl Bromides in Aqueous Media Using Tetrahydropyrimidinium Salts as Carbene Ligands*, **Molecules** 15 (2010) 649-659.
- [149] M. Monika, K. Wurst, K.-H. Ogonia, R. M. Buchmeiser, *1,3-Dialkyl- and 1,3-Diaryl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene Rhodium(i) and Palladium(ii) Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity*, **Chem. Eur. J.** 10 (2004) 1256-1266.
- [150] M. Monika, R. M. Buchmeiser, *Rapid Screening of New Polymer-Supported Palladium(II) Bis(3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes)*, **Macromol. Rapid Commun.** 25 (2004) 231–236.
- [151] Ö. Doğan, S. Demir, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, *Palladium(II)-NHC complexes containing benzimidazole ligand as a catalyst for C-N bond formation*, **Appl. Organomet. Chem.** 25:3 (2011) 163-167.

- [152] S. Demir, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, H. Arslan, D. VanDerveer, *Synthesis and characterization of bidentate NHC-Pd complexes and their role in amination reactions*, **Polyhedron**, 30:1 (2011) 195-200.
- [153] L. Yang, H. Bian, W. Mai, P. Mao, Y. Xiao, D. Wei, L. Qu, *Synthesis of tetrahydropyrimidinium salts and their in situ catalytic activities towards the Buchwald Hartwig amination reaction under microwave irradiation*, **Turk J Chem.**, 39 (2015) 121-129.
- [154] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, P. H. Dixneuf, *Synthesis and catalytic properties of N-functionalized carbene complexes of rhodium(I) and ruthenium(II)*, **J. Organomet. Chem.**, 534 (1997) 153-158.
- [155] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, C. Bruneau, *Ruthenium-carbene catalysts for the synthesis of 2,3-dimethylfuran*, **J. Mol. Catal A-Chem** 118:1 (1997) L1-L4.
- [156] S. Demir, Y. Gökçe, N. Kaloğlu, J.B. Sortais, C. Darsel, İ. Özdemir, *Synthesis of new iron-NHC complexes as catalysts for hydrosilylation reactions*, **Appl. Organomet. Chem.** 27:8 (2013) 459-464.
- [157] B. Bantu, D. Wang, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Copper (I) 1,3-R2-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes (RZmesityl, 2-propyl): synthesis, X-ray structures, immobilization and catalytic activity*, **Tetrahedron** 61 (2005) 12145–12152.
- [158] Imlinger, N.; Wurst, K.; Buchmeiser, M. R.; *Rh(1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene)(COD) tetrafluoroborate, an unsymmetrical Rh-homoazallylcarbene: synthesis, X-ray structure and reactivity in carbonyl arylation and hydrosilylation reactions*, **J. Organ. Chem.**, 690 (2005) 4433–4440.
- [159] R.H. Grubbs, M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, *Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands*, **Org. Lett.**, 1 (1999) 953-956.
- [160] A. Fürstner, *Olefin metathesis and beyond*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 39 (2000) 3012-3043.
- [161] N. Imlinger, M. Mayr, D. Wang, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Arylation of Carbonyl Compounds Catalyzed by Rhodium and Iridium 1,3-R2-Tetrahydropyrimidin-2-ylidenes: Structure-Reactivity Correlations*, **Adv. Synth. Catal.** 346 (2004) 1836–1843.
- [162] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Novel rhodium-1,3-dialkyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene complexes as catalysts for arylation of aromatic aldehydes*, **J. Organomet. Chem.**, 690 (2005) 5849-5855.
- [163] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, C. Goulaouen, F. Maseras, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Direct arylation of arene C-H bond by cooperative action of N-heterocyclic carbene –ruthenium (II) catalyst and carbonate via proton abstraction mechanism*, **J. Am. Chem. Soc.** 130 (2008) 1156-1157.
- [164] İ. Özdemir, S. Demir, N. Gürbüz, B. Çetinkaya, L. Toupet, C. Bruneau, *Synthesis characterization and catalytic activity of new N-heterocyclic bis(carbene)ruthenium complexes*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2009) 1942-1949.
- [165] S. Yasar, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, J.-L. Renaud, C. Bruneau, *Benzylidimidazolidinium, 3,4,5,6-Tetrahydropyrimidinium and Benzimidazolium Salts: Applications in Ruthenium-Catalyzed Allylic Substitution Reactions*, **Eur. J. Org. Chem.** (2008) 2142–2149.
- [166] J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Coal*, Marcel Dekker; New York, 1983, p. 226 .
- [167] N. Gürbüz, E. Ö. Özcan, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, O. Şahin, O. Büyükgüngör, *Preparation of A Series of Ru(II) Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligands*

for The Catalytic Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones, **Dalton Transaction** 41 (2012) 2330-2339.

[168] E. Ö. Özcan, D. Mercan, N. Gürbüz, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, İ. Özdemir, *In situ Catalytic Activities of 1,3-Dialkyltetrahydropyrimidinium Salts/[RuCl₂(p-cymene)]₂ System For Transfer Hydrogenation Reactions*, **Turk J Chem**, 35 (2011) 1-11.

[169] P. A. Akıncı, S. Gülcemal, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Perimidin-2-ylidene rhodium(I) complexes; unexpected halogen exchange and catalytic activities in transfer hydrogenation reaction*, **J. Organomet. Chem.**, 765 (2014) 23-30.

[170] D.D. Perrin, W.F.F. Armerego, D.R. Perrin, *Purification of laboratory Chemicals*, **Pergamon Press Ltd.**, Sec., Ed. 1980.

[171] M.A. Bennett, T.N. Huang, T.W. Matheson, K.K. Smith, **Inorganic Syntheses**, 21 (1982) 74-75.

[172] B. Alıcı, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, D. Ülkü, M. N. Tahir, *Synthesis of tetraaminoalkenes containing the reduced pyrimidine skeleton and the X-ray molecular structure of 1,1'-Ethylene-3,3'-dibenzylbi(hexahydropyrimidin-2-ylidene)*, **J. Chem. Research (S)**, (1996), 2953-2962.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Emine Özge KARACA

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya-1985

Adres: İnönü Üniversitesi Dış İlişkiler Birimi

E-Posta: emine.ozcan@inonu.edu.tr

Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 2007

Yüksek Lisans (Varsa): İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009

Mesleki Deneyim ve Ödüller: İnönü Üniversitesi Petrol Analiz Laboratuvarı (2009-2014)

İnönü Üniversitesi Dış İlişkiler Birimi (2014-)

Yayın Listesi:

1. **Karaca E. Ö.**, Gürbüz N., Arslan H., VanDerveer D., Özdemir İ., Catalytic Activity of Ru/Tetrahydropyrimidinium Salts System For Transfer Hydrogenation Reactions, *Appl. Organometal. Chem.* 29 (2015) 475–480.
2. **Karaca E. Ö.**, Gürbüz N., Özdemir İ., Doucet H., Şahin O., Büyükgüngör O., Çetinkaya B., Palladium Complexes with Tetrahydropyrimidin-2-ylidene Ligands: Catalytic Activity for the Direct Arylation of Furan, Thiophene, and Thiazole Derivatives, *Organometallics*, 34 (2015) 2487–2493.
3. Yaşar S., **Karaca E. Ö.**, Şahin Ç., Özdemir İ., Şahin O., Büyükgüngör O., Novel Ruthenium(II)-N-Heterocyclic Carbene Complexes; Synthesis, Characterization And Catalytic Application, *Journal of Organometallic Chemistry*, 789:790 (2015) 1-7.
4. Şahin O., **Özcan E. Ö.**, Gürbüz N., Özdemir İ., Büyükgüngör O.,: Dichlorotriethylphosphine-[N-formyl-N,N'-bis(3,4-dimethoxy)benzyl-trimethylenediamine]platinum(II), *Journal of structural chemistry*, 55:4, (2014), 697-702.
5. Gürbüz N., **Özcan E. Ö.**, Özdemir İ., Çetinkaya B., Şahin O., Büyükgüngör O., Preparation of A Series of Ru(II) Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligands for The Catalytic Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones, *Dalton Transaction*, 41, (2012), 2330-2339.

6. Özdemir İ., **Özcan E. Ö.**, Gürbüz N., Günel S., Synthesis and Antimicrobial Activity of Novel Ag-N-Heterocyclic Carbene Complexes, *Molecules* 15, (2010), 2499-2508.
7. **Özcan E. Ö.**, Mercan D., Gürbüz N., Çetinkaya E., Çetinkaya B., Özdemir İ., In situ Catalytic Activities of 1,3-Dialkyltetrahydropyrimidinium Salts/[RuCl₂(*p*-cymene)]₂ System For Transfer Hydrogenation Reactions, *Turk J Chem*, 35, (2011), 1-11.
8. Gürbüz N., Yaşar S., **Özcan E. Ö.**, Özdemir İ., Çetinkaya B., Transfer Hydrogenation of Ketones by Ruthenium Complexes Bearing Benzimidazol-2-ylidene Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2010), 3051-3056.
9. Yaşar S., **Özcan E. Ö.**, Gürbüz N., Çetinkaya B., Özdemir İ., Palladium-Catalyzed Heck Coupling Reaction of Aryl Bromides in Aqueous Media Using Tetrahydropyrimidinium Salts as Carbene Ligands, *Molecules* 15, (2010), 649-659.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Yayınlar:

1. **Karaca E. Ö.**, Gürbüz N., Arslan H., Vanderveer D., Özdemir İ., Catalytic Activity Of Ru/Tetrahydropyrimidinium Salts System For Transfer Hydrogenation Reactions, *Appl. Organometal. Chem.* 29 (2015) 475–480.
2. **Karaca E. Ö.**, Gürbüz N., Özdemir İ., Doucet H., Şahin O., Büyükgüngör O., Çetinkaya B., Palladium Complexes with Tetrahydropyrimidin-2-ylidene Ligands: Catalytic Activity for the Direct Arylation of Furan, Thiophene, and Thiazole Derivatives, *Organometallics*, 34 (2015) 2487–2493.

Sunumlar:

Uluslararası Konferans sunumları:

1. **Özcan E. Ö.**, Gürbüz N., Özdemir İ., Çetinkaya B., Transfer Hydrogenation of Ketones by Ruthenium Complexes, *International Green Catalysis Symposium*, P37, Rennes-Fransa, 2012.
2. **Karaca E. Ö.**, Gürbüz N., Özdemir İ., Doucet H., Bruneau C., Dixneuf P. H., Pd-Catalyzed C–H Arylation of Aromatic Compounds, *2nd International Symposium on C-H Activation*, P128, Rennes, Fransa, 2014.

Ulusal Konferans sunumları:

1. **Özcan E. Ö.**, Çetinkaya E., Gürbüz N., Özdemir İ., Ru-NHC Katalizörlüğünde Ketonların Hidrojen Transfer Reaksiyonu, *Organometalik Kimya ve Kataliz Çalıştayı*, P15, Malatya, 2010.
2. **Özcan E. Ö.**, Gürbüz N., Özdemir İ., Çetinkaya B., Ru-NHC Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi, *III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, P83, Çanakkale, 2011.
3. Gürbüz N., **Özcan E. Ö.**, Özdemir İ., Çetinkaya B., Şahin O., Büyükgüngör O., Palladium-NHC Catalyzed Direct Arylation of Heteroaromatic Compounds, *4th National Catalysis Conference*, P44, Kocaeli, 2012.
4. **Karaca E. Ö.**, Gürbüz N., Özdemir İ., Reduction of Ketones by Ru-NHC Catalyzed, *5th National Catalysis Conference*, P104, Adana, 2014.
5. Yaşar S., **Karaca E. Ö.**, Gürbüz N., Özdemir İ., Genişlemiş Halkalı İridyum N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Mersin, P-294, 2015.