

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**PERHİDROBENZİMİDAZOL-2-İLİDEN LİGANTLI KARBEN  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ**

**ZEYNEP DAĞDEVİREN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**2016**

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

**PERHİDROBENZİMİDAZOL-2-İLİDEN LİGANTLI KARBEN**  
**KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ**

**Zeynep DAĞDEVİREN**  
**Yüksek Lisans Tezi**  
**Kimya Anabilim Dalı**

Bu tez 14/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

.....  
**Doç. Dr. Murat YİĞİT**  
**BAŞKAN (DANIŞMAN)**

.....  
**Prof. Dr. Yetkin GÖK**  
**ÜYE**

.....  
**Doç. Dr. Beyhan YİĞİT**  
**ÜYE**

**Doç. Dr. Ramazan GÜRBÜZ**  
**Enstitü Müdürü**

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

**Proje No:**

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

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

# PERHİDROBENZİMİDAZOL-2-İLİDEN LİGANTLI KARBEN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

Zeynep DAĞDEVİREN

Adıyaman Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Murat YİĞİT

Yıl: 2016, Sayfa Sayısı: x + 68

Jüri : Doç. Dr. Murat YİĞİT

: Prof. Dr. Yetkin GÖK

: Doç. Dr. Beyhan YİĞİT

Bu çalışmada, 1,3-dialkilperhidrobenzimidazolyum tuzları diklorometan içerisinde gümüş oksit ile etkileştirilerek gümüş(I)-N-heterosiklik karben kompleksleri elde edildi. Karben transfer reaktifi olarak kullanılan bu komplekslerden Pd(II)-NHC kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR gibi spektroskopik teknikler ve element analizi ile belirlendi. Palladyum kompleksleri, 2-*n*-bütilfuran, 2-*n*-bütiltiyofen ve 2-*n*-propiltiyazol ile aril bromürler arasında 130 °C, 1 saat süre ve N,N-dimetilasetamid içerisinde gerçekleştirilen C5 arilasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldı. Arilasyon reaksiyonları seçici olarak heteroaromatik bileşiklerin C5 konumunda gerçekleşti ve karşılık gelen arilasyon ürünleri iyi verimler ile elde edildi.

**Anahtar Kelimeler:** N-Heterosiklik karbenler, gümüş kompleksleri, palladyum kompleksler, kataliz, arilasyon

## ABSTRACT

### MSc THESIS

# THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PERHYDROBENZIMIDAZOL- 2-YLIDENE LIGANDED CARBENE COMPLEXES

Zeynep DAĞDEVİREN

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

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Murat YİĞİT

Year: 2016, Number of Pages: x + 68

Jury: Assoc. Prof. Dr. Murat YİĞİT

: Prof. Dr. Yetkin GÖK

: Assoc. Prof. Dr. Beyhan YİĞİT

In this study, silver(I) N-heterocyclic carbene complexes were synthesized by the reaction of 1,3-dialkylperhydrobenzimidazolium salts with silver(I) oxide in dichloromethane. These complexes were used as carbene-transfer agents to synthesize of palladium(II) N-heterocyclic carbene complexes. The structure of all synthesized compounds were determined by using spectroscopic techniques such as <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR and elemental analyses. The palladium complexes were tested as catalyst in the direct C5 arylation of 2-*n*-butylfuran, 2-*n*-butylthiophene and 2-*n*-propylthiazole with various aryl bromides at 130 °C in N,N-dimethylacetamide (DMAc) for 1h. The arylation reactions were proceed selectively at C5 position of heteroaromatic compounds and the corresponding coupling products were obtained in good yields.

**Key Words:** N-Heterocyclic carbenes, silver complexes, palladium complexes, catalysis, arylation

## TEŐEKKÖR

Bu çalıőmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yűrűtűlmesinde bana yűn veren, çalıőma sűresince benden destek, bilgi ve ilgisini esirgemeyen danıőman hocam sayın Doç. Dr. Murat YİĐİT'e sonsuz saygı ve teőekkűrlerimi sunarım.

Çalıőmalarımın her aőamasında destek, bilgi ve hoőgűrűsűnű esirgemeyen hocam Doç. Dr. Beyhan YİĐİT'e sonsuz saygı ve teőekkűrlerimi sunarım.

Deneysel çalıőmalarımın bir kısmını yapabilmek için laboratuvarını kullandığım İnonű Ŭniversitesi Fen Edebiyat Fakűltesi Kimya Bűlűmű Őđretim Ŭyesi Prof. Dr. İsmail ŐZDEMİR'e teőekkűrlerimi sunarım.

Bűtűn eđitim hayatım boyunca sűrekli arkamda duran, ilgi, destek ve teőviklerini eksik etmeyen annem ve babama saygı, sevgi ve gűnűl dolusu teőekkűrlerimi sunarım.

**Zeynep DAĞDEVİREN**

**Adıyaman, 2016**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ŞEMALAR DİZİNİ .....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	x
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER .....	1
1.1. Karbenler.....	1
1.2. N-Heterosiklik Karbenler.....	3
1.3. N-Heterosiklik Karben Ligantları.....	7
1.4. NHC Öncüllerinin Sentezi.....	8
1.1.1. Azolyum tuzları.....	8
1.1.2. İmidazol-2-tiyonlar .....	9
1.1.3. İmidazolidinler.....	11
1.5. NHC-Metal Komplekslerinin Sentezi.....	11
1.5.1. Serbest karbenlerin koordinasyonu.....	12
1.5.2. Azolyum tuzlarının in situ deprotonasyonu.....	12
1.5.3. M-NHC Komplekslerinin transmetalasyonu.....	13
1.5.4. Elektronca zengin olefinlerin (ezo) bölünmesi.....	14
1.5.5. İmidazolidinlerin C2 konumundan HX'in termal eliminasyonu.....	14
1.6. Pd-NHC Katalizörlerinin Eşleşme Reaksiyonlarındaki Uygulamaları.....	15
1.6.1. Sonogashira reaksiyonu.....	17
1.6.2. Suzuki-Miyaura reaksiyonu.....	17
1.6.3. Negishi reaksiyonu.....	18
1.6.4. Kumada-Tamao-Corriu (KTC) reaksiyonu.....	19
1.6.5. Heck reaksiyonu.....	19
1.6.6. Stille reaksiyonu.....	20

1.6.7. Heteroaromatik bileşiklerin arilasyonu.....	21
1.6.8. Buchwald-Hartwig aminasyonu.....	21
1.6.9. Hidroaminasyon.....	22
1.7. Çalışmanın Amacı.....	23
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
2.1. Schiff Bazlarının Sentezi (1).....	25
2.2. Aminlerin Sentezi (2).....	25
2.3. Perhidrobenzimidazolyum Tuzlarının Sentezi (3).....	25
2.4. Gümüş Komplekslerinin Sentezi (4).....	26
2.4.1. Kloro[1,3-bis(4-etilbenzil)perhidrobenzimidazolin-2-iliden] gümüş(I) (4a).....	26
2.4.2. Kloro[1,3-bis(2,4-dimetilbenzil)perhidrobenzimidazolin-2-iliden] gümüş(I) (4b) .....	27
2.4.3. Kloro[1,3-bis(4-izopropilbenzil)perhidrobenzimidazolin-2-iliden] gümüş(I) (4c) .....	28
2.4.4. Kloro[1,3-bis(4-tert-bütilbenzil)perhidrobenzimidazolin-2- iliden] gümüş(I) (4d) .....	28
2.4.5. Kloro[1,3-bis(3,4-dimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolin-2- iliden]gümüş(I) (4e) .....	29
2.4.6. Kloro[1,3-bis(2,4,5-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolin-2- iliden] gümüş(I)(4f) .....	30
2.4.7. Kloro[1,3-bis(2,3,4-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolin-2- iliden] gümüş(I) (4g) .....	31
2.4.8. Kloro[1,3-bis(2,4,6-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolin-2- iliden] gümüş(I) (4h) .....	32
2.5. Palladyum Komplekslerinin Sentezi (5).....	32
2.5.1. Bis[1,3-bis(4-etilbenzil)perhidrobenzimidazolin-2-iliden] dikloropalladyum (II) (5a).....	32
2.5.2. Bis[1,3-bis(2,4-dimetilbenzil)perhidrobenzimidazolin-2-iliden] dikloro palladyum (II) (5b) .....	33
2.5.3. Bis[1,3-bis(4-izopropilbenzil)perhidrobenzimidazolin-2-iliden] dikloropalladyum (II) (5c) .....	34

2.5.4. Bis[1,3-bis(4-tert-butylbenzil)perhidrobenzimidazolin-2-iliden] dikloropalladyum(II) (5d) .....	35
2.5.5. Bis[1,3-bis(3,4-dimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolin-2-iliden] dikloropalladyum(II) (5e) .....	35
2.5.6. Bis[1,3-bis(2,4,5-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolin-2- iliden]dikloropalladyum(II) (5f).....	36
2.5.7. Bis[1,3-bis(2,3,4-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolin-2- iliden]dikloro palladyum(II) (5g) .....	37
2.5.8. Bis[1,3-bis(2,4,6-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolin-2- iliden]dikloro palladyum(II) (5h) .....	38
2.6. Direk C5 Arilasyonun Genel Yöntemi.....	38
3. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	39
3.1. Sentez ve Karakterizasyon.....	39
3.2. Katalitik Çalışmalar: Aril bromürler ile tiyazol, tiyofen ve furanın direk C5 arilasyonu.....	52
3.3. Sonuç.....	56
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	68



## TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. 2- <i>n</i> -Propiltiyazol ile aril bromürlerin C5 arilasyonu.....	53
Tablo 3.2. 2- <i>n</i> -Bütiltiyofen ile aril bromürlerin C5 arilasyonu.....	54
Tablo 3.3. 2- <i>n</i> -Bütilfuran ile aril bromürlerin C5 arilasyonu.....	55

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Karbenlerin elektronik yapısı.....	1
Şekil 1.2. Bir $X_2C$ : karben merkezi içeren ve bir beş-üyel heterosiklikten türeyen karbenlerin elektronik konfigürasyonu ve rezonans yapıları...	3
Şekil 1.3. Karbenlerde substitüentlerinin sterik etkisi.....	3
Şekil 3.1. 5a Bileşiğine ait $^1H$ ve $^{13}C$ NMR spektrumları .....	44
Şekil 3.2. 5b Bileşiğine ait $^1H$ ve $^{13}C$ NMR spektrumları .....	45
Şekil 3.3. 5c Bileşiğine ait $^1H$ ve $^{13}C$ NMR spektrumları .....	46
Şekil 3.4. 5d Bileşiğine ait $^1H$ ve $^{13}C$ NMR spektrumları .....	47
Şekil 3.5. 5e Bileşiğine ait $^1H$ ve $^{13}C$ NMR spektrumları .....	48
Şekil 3.6. 5f Bileşiğine ait $^1H$ ve $^{13}C$ NMR spektrumları .....	49
Şekil 3.7. 5g Bileşiğine ait $^1H$ ve $^{13}C$ NMR spektrumları .....	50
Şekil 3.8. 5h Bileşiğine ait $^1H$ ve $^{13}C$ NMR spektrumları .....	51

## ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1. Siklik öncüllerden NHC'lerin sentezlenmesi.....	8
Şema 1.2. Palladyum katalizli eşleşme reaksiyonları.....	16
Şema 1.3. Palladyum katalizli eşleşme reaksiyonlarının genel mekanizması.....	17
Şema 3.1. Palladyum komplekslerinin sentezi.....	39

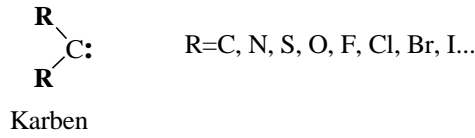
## SİMGELER VE KISALTMALAR

Ad	: Adamantil
Ar	: Aril
Bu	: Bütil
DMAc	: Dimetilasetamit
DME	: Dimetoksietan
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
e.n.	: Erime noktası
Et	: Etil
FT-IR	: Infrared Spektroskopisi
GC	: Gaz kromatografisi
Hal	: Halojenür
HC(OEt) <sub>3</sub>	: Trietilortoformat
IMes.HCl	: 1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolyum klorür
IPr.HCl	: 1,3-Bis(2,6-diizopropilfenil)imidazolyum klorür
KOAc	: Potasyum asetat
Me	: Metil
MeOH	: Metil alkol
Mes	: Mesitil
NHC	: N-Heterosiklik karben
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PEPSSI	: Piridin ile Genişletilmiş Prekatalizörlerin Hazırlanması, Kararlılığı ve Başlatıcılığı
Ph	: Fenil
Pr	: Propil
RT	: Oda sıcaklığı
<i>ter-</i>	: tersiyer
THF	: Tetrahidrofur
TLC	: İnce tabaka kromatografisi

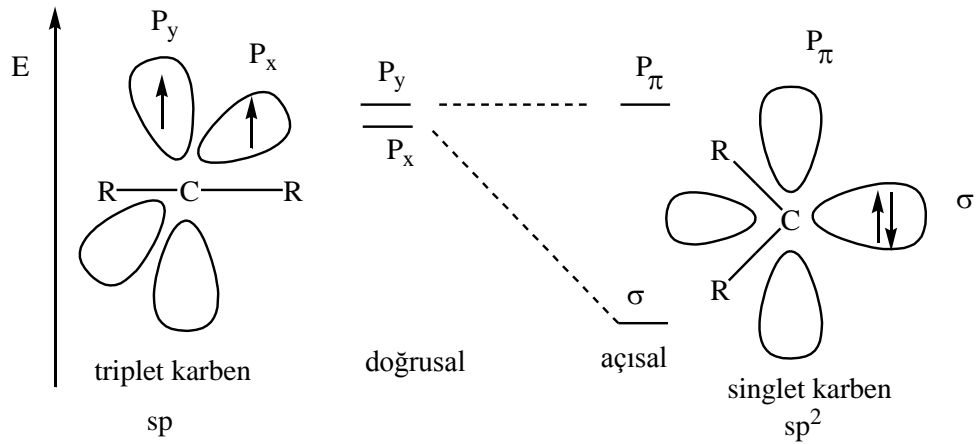
# 1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

## 1.1. Karbenler

Karbenler, dış yörüngesinde altı elektron bulunan divalent karbon atomuna sahip nötral bileşiklerdir. Karbenlerin formal yükleri sıfır olup ayrıca bağ yapmamış bir elektron çiftine sahiptirler. Dış yörüngesindeki elektron eksikliğinden dolayı karbenler kısa ömürlüdür ve aşırı reaktivite gösterirler.



Karbenler, karbon atomunun s ve p orbitallerinin melezleşme derecesine bağlı olarak doğrusal ya da açısallıkta bulunurlar. Doğrusal geometride sp-melezleşmesi yapmış karben karbonu bağ yapmamış ve eşit enerjili iki orbitale ( $p_x$ ,  $p_y$ ) sahiptir (Şekil 1.1). Doğrusal geometri ekstrem bir durumdur. Karbenlerin büyük çoğunluğu açısallıkta  $sp^2$ -melezleşmiş karbon atomuna sahiptir. Açısallıkta  $p_y$  orbitali (genellikle  $p_\pi$  olarak adlandırılır) değişmezken  $p_x$  ( $\sigma$ ) orbitalinin enerjisi azalır. Bağ yapmamış iki karben elektronu iki farklı orbitale paralel spinli olarak yerleşirse triplet karben oluşur. Şayet iki elektron aynı orbitale (enerji seviyesi düşük orbital tercih edilir) yerleşirse elektron spinleri zıt yönde olacağından oluşan karbene singlet karben denir [1, 2].



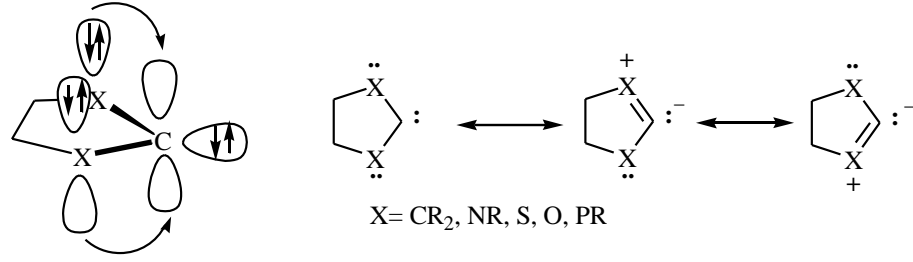
Şekil 1.1 Karbenlerin elektronik yapısı

Karbenlerin temel hal çeşitliliği (durumu) onların reaktivitesini belirler [3]. Bir tane dolu  $\sigma$ -orbitali ve bir tane de boş  $\pi$ -orbitaline sahip singlet karbenler ambifilik özellik gösterirler. Üzerlerinde bir elektron çifti taşıyan singlet karbenler karbanyonlara benzer. Triplet karbenler ise iki yarı dolu orbitale sahiptirler ve diradikal olarak düşünülebilir.

Temel hal durumu,  $\sigma$ - ve  $p_{\pi}$ -orbitallerinin bağıl enerjileriyle de belirlenebilir. Kuantum hesaplamaları göstermiştir ki singlet halinin kararlılığı için 2 eV luk enerji farkı gereklidir. Oysa  $\sigma$ - ve  $p_{\pi}$ -orbitallerinin bağıl enerjileri arasındaki fark 1.5 eV dan daha küçükse triplet hal oluşur [4].

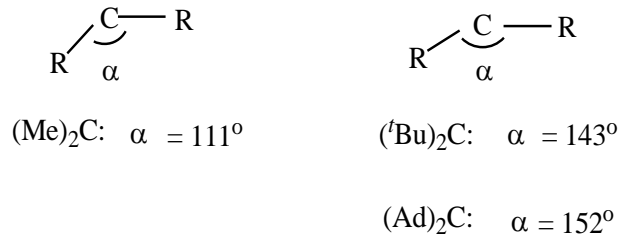
Karben karbonuna bağlı  $\alpha$ -süstitüentlerin sterik ve elektronik etkileri temel hal çeşitliliğini kontrol eder. Elektronik etkiler indüktif ve mezomerik etkiler olarak ikiye ayrılır. Karben karbonuna elektron çekici süstitüentler bağlandığında negatif indüktif etki, bağ yapmamış  $\sigma$ -orbitallerinin bağıl enerji düzeyini düşürürken,  $p_{\pi}$ -orbitaleri değişmeden kalır ve singlet yapı oluşur [5]. Elektron sunucu süstitüentler ise  $\sigma$ - ve  $p_{\pi}$ - orbitaleri arasındaki enerji aralığını düşürerek triplet hali kararlı kılar.

Süstitüentlerin uygun orbitaleri (p veya  $\pi$ ) ile karbonun p orbitallerinin etkileşmesiyle mezomerik etkiler oluşur [4, 6]. İndüktif ve mezomerik etkilerin mevcut olduğu durumlarda mezomerik etki daha baskındır. Karben karbonu ile etkileşen süstitüentler  $\pi$ -elektron sunucu (-F, -Cl, -Br, -I, -NR<sub>2</sub>, -PR<sub>2</sub>, -OR, -SR) veya  $\pi$ -elektron çekici (-COR, -CN, -CF<sub>3</sub>, -BR<sub>2</sub>, -SiR<sub>3</sub>, -PR<sub>3</sub><sup>+</sup>) olarak sınıflandırılabilir. Her iki süstitüent elektron sunucu ise diaminokarbenlerde olduğu gibi singlet hal oluşur. Azot atomları üzerindeki bağ yapmamış  $\pi$ -elektron çiftleriyle karben atomunun  $p_{\pi}$  orbitalinin etkileşmesi sonucu  $p_{\pi}$ -orbitalinin bağıl enerjisi artar. Karben karbon atomlarının  $\sigma$ -orbitalinin enerjisi bu  $\pi$ -etkileşiminden etkilenmez. Bunun sonucu  $\sigma$ - $p_{\pi}$  enerji aralığı artar ve singlet hal oluşur. Karben karbon atomunun  $p_{\pi}$ -orbitaleri ile süstitüentlerin  $\pi$ -elektronlarının etkileşmesiyle dört elektronlu üç merkezli bir sistem oluşur ve aradaki X-C bağı kısmen çift bağ karakterine sahip olur. Bu tür en önemli singlet karbenler N-heterosiklik karbenlerdir.



**Şekil 1.2** Bir  $X_2C$ : karben merkezi içeren ve bir beş-üyel heterosiklikten türeyen karbenlerin elektronik konfigürasyonu ve rezonans yapıları

Elektronik etkilerin ihmal edildiği durumlarda temel hal çeşitliliğini sterik etkiler belirler. Karben karbon atomuna bağlı hacimli gruplar karben bağ açısını arttırır ve doğrusal yapı oluşur. Örneğin dimetil karben singlet halde iken di(*ter*-butil) ve diadamantil karbenler triplettir [7]. Ayrıca karben karbon atomuna bağlı hacimli süstitüentler karbenin dimerleşmesini yada polimerleşmesini önler.

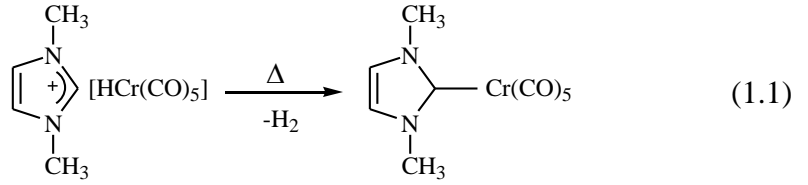


**Şekil 1.3** Karbenlerde süstitüentlerinin sterik etkisi

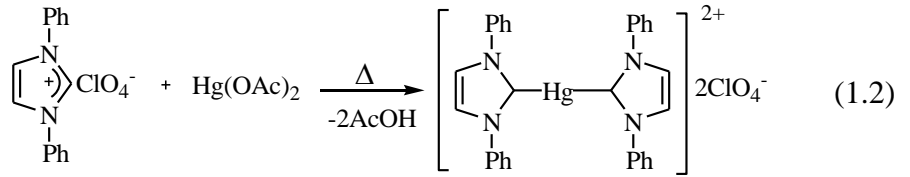
## 1.2. N-Heterosiklik Karbenler

N-heterosiklik karbenler, heterohalka içerisinde karben karbonunun en az bir azot atomuna bağlı olduğu elektronca zengin nükleofilik türlerdir. N-heterosiklik karben ligantları içeren metal kompleksleri ilk defa Öfele ve Wanzlick tarafından 1968 yılında sentezlendi. Bu tür kompleksler imidazolyum tuzunun deprotonasyonu ile oluşan karbenin metale bağlanmasıyla elde edildi.

Öfele, 1,3-dimetilimidazolyumhidridopentakarbonilkromat(II)'ı ısıtarak krom kompleksini sentezledi (1.1) [8].

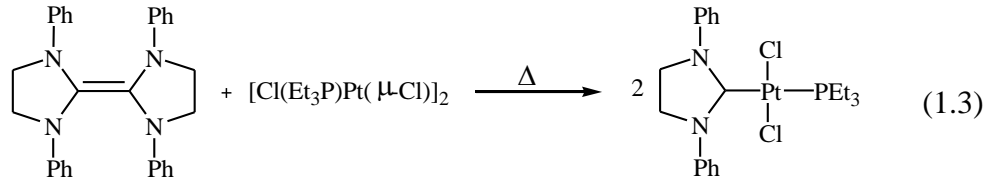


Wanzlick ise civa(II) asetat ile 1,3-difenilimidazolyum perkloratı etkileştirerek civa kompleksini elde etti (1.2) [9].

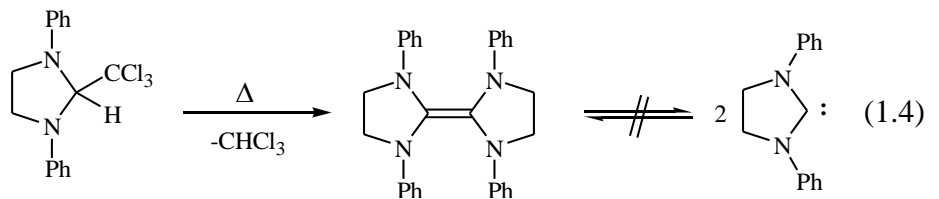


Bu sentezlerden sonra yirmi yıl boyunca Lappert ve arkadaşları dışında kimyacılar N-heterosiklik karbenlere fazla ilgi göstermedi.

Lappert ve Çetinkaya koordinasyon boşluğu olan geçiş metali kompleksleri ile elektronca zengin entetraaminleri etkileştirerek imidazolin-2-iliden ligantlı metal komplekslerini hazırladılar (1.3) [10].

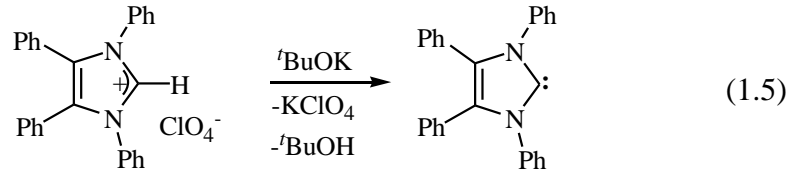


1962 Yılında Wanzlick ve arkadaşları elektron sağlayıcı sübstitüentler taşıyan nükleofilik karbenlerin kararlılığını öngördü. Bu amaçla 2-klorometil-1,3-difenil imidazolidinden kloroformun  $\alpha$ -eliminasyonu ile kararlı N-heterosiklik karbeni hazırlamaya çalıştı. Ancak her defasında serbest karben yerine onun dimeri olan entetraamini elde etti (1.4) [11].

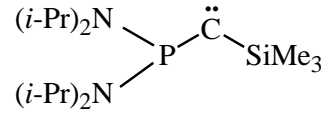




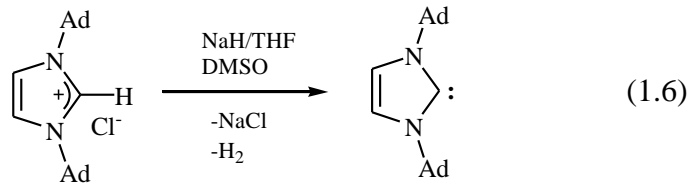
1960'lı yıllarda doymamış heterosiklik azolyum katyonlarının baz katalizli H, D-değişim reaksiyonlarını verdiği biliniyordu. Böylesi türevlerde 6  $\pi$ -elektronunun delokalizasyonu ara ürün olarak oluşan karben türevlerini kararlı kılabilir ümidiyle Wanzlick potasyum *ter*-bütoksit ile tetrafenilimidazolyum perkloratın deprotonasyonu ile serbest karbeni hazırlamayı denedi. Yine serbest karbeni izole edemedi. Ancak ara ürün olarak karben oluşumunu civa(II) asetat veya H<sub>2</sub>O ile reaksiyonları sonucu oluşan ürünlerin karakterizasyonu ile dolaylı yoldan belirledi (1.5) [12].



1990'lı yıllara kadar kararlı N-heterosiklik karbeni izole etme girişimleri başarısızlıkla sonuçlandı. 1988 yılında Bertrand ve arkadaşları kararlı fosfinosilil karbeni ( $\lambda^3$ -fosfinokarbeni) izole etti. Ancak bu bileşik ligant olarak davranmadı [13].

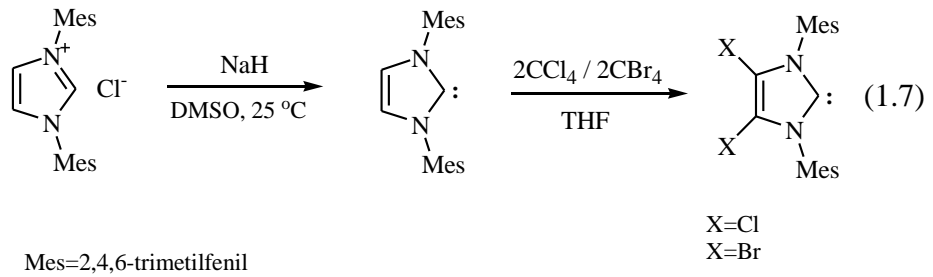


1991 yılında Arduengo'nun ilk kararlı serbest N-heterosiklik karbeni izole etmesi, N-heterosiklik karben kimyasına olan ilgiyi yeniden arttırdı. İlk kararlı N-heterosiklik karben olan 1,3-di-1-adamantilimidazol-2-iliden, THF içerisinde oda sıcaklığında katalitik miktarda DMSO varlığında sodyum hidrür ile 1,3-di-1-adamantilimidazolyum klorürün deprotonasyonu ile renksiz kristaller olarak elde edildi (1.6) [14]. Bu deprotonasyon THF içerisinde potasyum *ter*-bütoksit ile de yapılabilir.



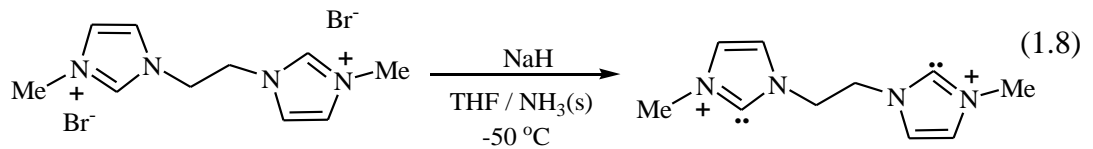
1,3-Di-1-adamantylimidazol-2-ilidenin kararlılığı; imidazol-2-ilidendeki büyük singlet-triplet enerji aralığı, imidazol halkasındaki  $\pi$ -etkileşmeler ve azot atomlarının elektronegativitesi gibi faktörlerle açıklandı. Önceleri elektronik faktörlere ilaveten sterik etkilerin de karben kararlılığında önemli bir etken olduğuna inanılıyordu. Ancak daha sonra Arduengo 1 ve 3 konumlarında daha az hacimli sübstitüentler içeren imidazolyum tuzlarının deprotonasyonu ile kararlı karbenlerin hazırlanabileceğini gösterdi [15].

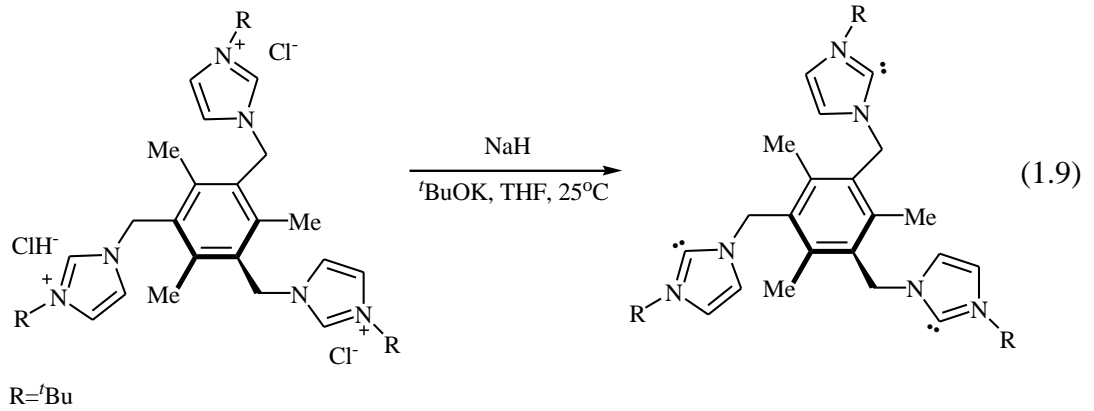
Bundan sonra birçok kararlı aminokarben sentezlenmiştir. Örneğin 1,3-dimesitil-4,5-dikloroimidazol-2-iliden'in havaya açıldıktan iki gün sonra bile bozulmadan kaldığı gözlenmiştir (1.7) [16].



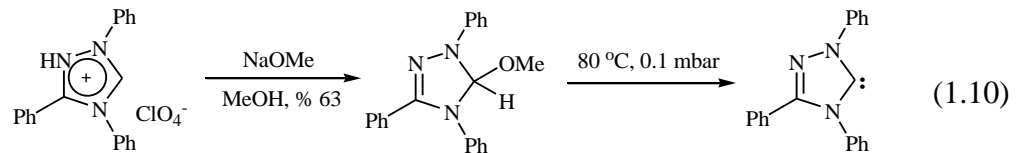
Bu bileşiğin olağanüstü kararlılığı klor atomlarının elektronegativitesi ile açıklandı. Klor atomları reaktiviteyi azaltarak karbeni havaya karşı kararlı kılmaktadır. Daha sonra Cole ve arkadaşları bu bileşiğin kararlı brom analogunu sentezledi [17].

Çok sonraları Herrmann ve arkadaşları N-heterosiklik karbenlerin sentezi için genel ve etkili bir yöntem geliştirdi. Bu yöntemde sıvı amonyak içerisinde NaH ve KH kullanarak azolyum tuzlarını hızlı bir şekilde karşılık gelen karbenlere dönüştürdüler (1.8) [18]. Bu yöntem ile kararlı biskarben ve triskarbeni sentezlediler (1.9) [19].

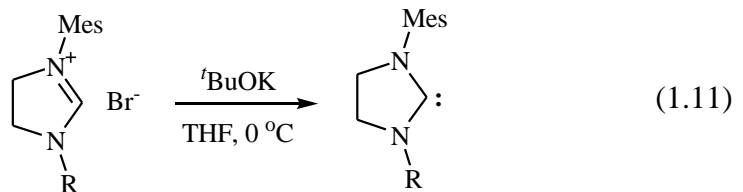




1995 Yılında Enders ve arkadaşları 5-etoksitriazolün termal bozunmasıyla kararlı triazol türevli karbeni (triazolidinleri) sentezledi (1.10) [20].



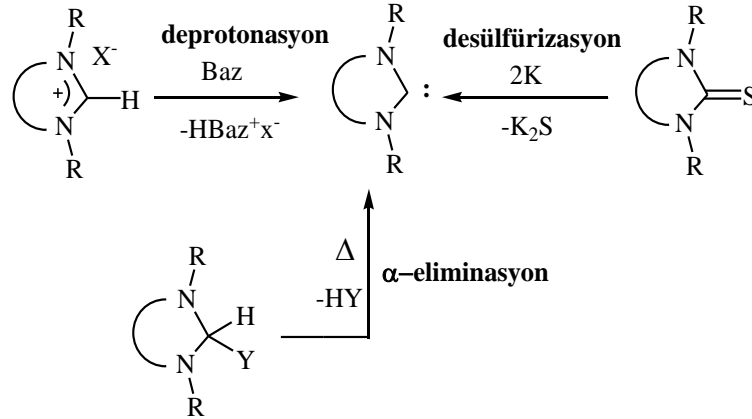
Fürstner ve arkadaşları azot atomu üzerinde alken ya da C-H asidik gruplar bulunduran kararlı doymuş N-heterosiklik karbenleri sentezlediler (1.11) [21].



### 1.3. N-Heterosiklik Karben Ligantları

İlk kararlı N-heterosiklik karbenlerin izole edilmesi ve bu bileşiklerin bir çok metal komplekslerinin hazırlanmasında ligant olarak kullanılması, N-heterosiklik karben ligantlarına olan ilgiyi artırmıştır. Heterosiklik halka büyüklüğünün, heterosiklik halka içindeki heteroatomların, heterosiklik halkadaki azot atomları ve heterosiklik halka üzerindeki sübstitüentlerin değiştirilmesiyle farklı N-heterosiklik karben ligantları hazırlanabilir. N-heterosiklik karbenler genellikle uygun NHC öncüllerinden üç farklı yöntem ile hazırlanır. Bunlar; (i) azolyum kationlarının (imidazolyum,

triazolyum, benzimidazolyum imidazolinium ve tiyozolyum tuzları) deprotonasyonu, (ii) imidazol-benzimidazol- ve imidazolin-2-tiyonların desülfürizasyonu, (iii) imidazolidinlerin  $\alpha$ -eliminasyonu. NHC'lerin büyük çoğunluğu birinci yöntem ile hazırlanır.



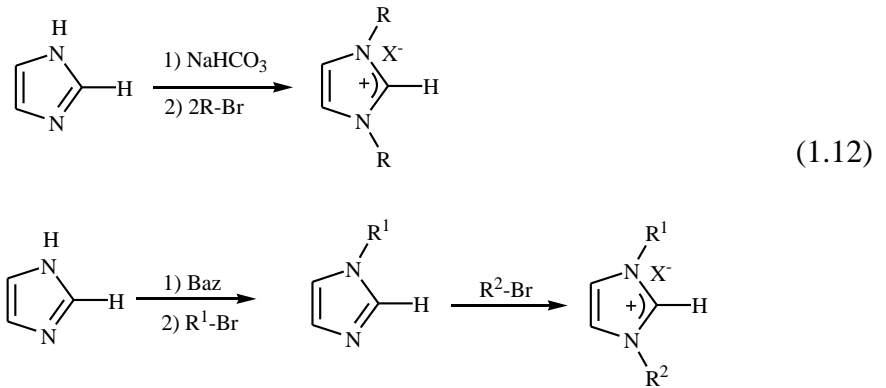
**Şema 1.1** Siklik öncüllerden NHC'lerin sentezlenmesi

## 1.4. NHC Öncüllerinin Sentezi

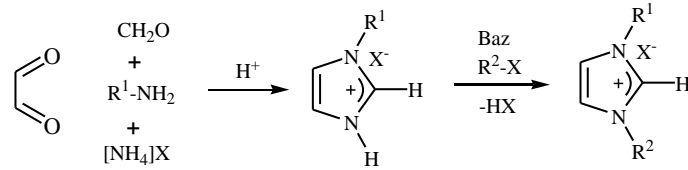
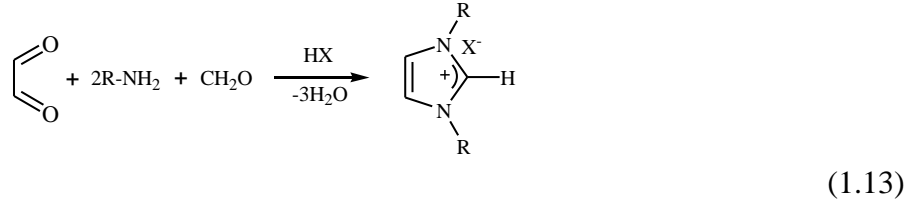
### 1.4.1. Azolyum tuzları

İmidazolyum tuzlarının kolay hazırlanmasından dolayı kararlı diaminokarbonlar üzerine yapılan çalışmaların çoğu imidazol-2-ilidenler ile ilgilidir.

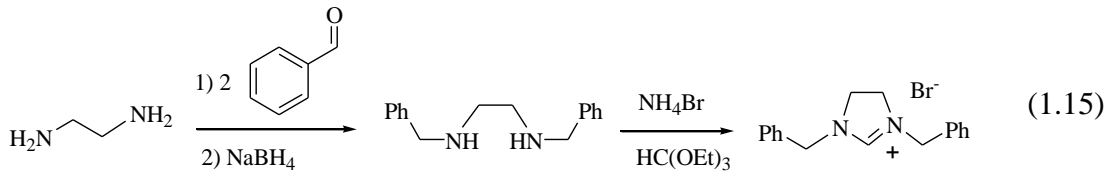
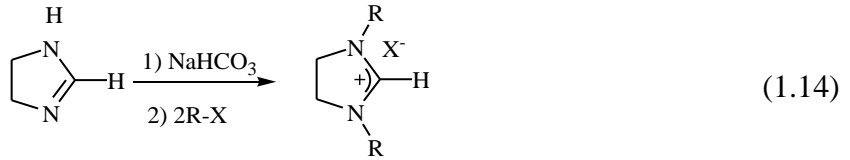
İmidazolyum tuzlarının hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan iki yöntem vardır. Bunlardan birincisi imidazoldeki azot atomlarının alkillenmesi (1.12) [22].



İkinci yöntem ise primer aminler, glioksal ve formaldehitin çok bileşenli reaksiyonudur (1.13) [23]. Her iki yöntemle simetrik ve simetrik olmayan imidazolyum tuzları sentezlenebilir.

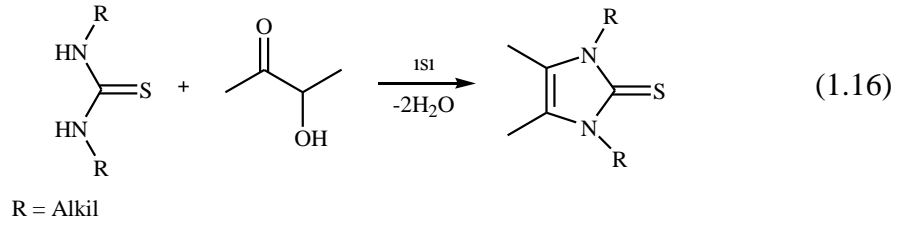


İmidazolyum tuzları dihidroimidazolün alkilasyonu veya amonyum klorür varlığında ortoesterler ile N',N'-dialkil- $\alpha,\beta$ -etilendiaminlerin siklizasyonu ile elde edilebilir [24-26]. Alkilasyon yöntemiyle hem simetrik hem de simetrik olmayan tuzlar elde edilirken (1.14) halka kapama yöntemi ile sadece simetrik imidazolyum tuzları elde edilir (1.15).

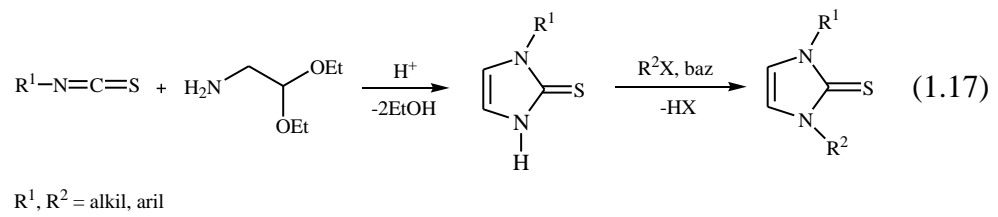


### 1.4.2. İmidazol-2-tiyonlar

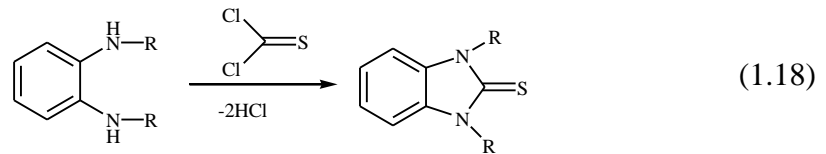
Simetrik süstitüye imidazol-2-tiyonlar ilk defa Kuhn ve Kratz tarafından uygun tiyoüre türevleri ile 3-hidroksi-2-bütanonun reaksiyonundan sentezlendi. Zorlayıcı reaksiyon şartlarının gerekli olmasına rağmen tek basamakta iyi verimlerle tetraalkilimidazol-2-tiyonlar sentezlenmiştir (1.16) [27].



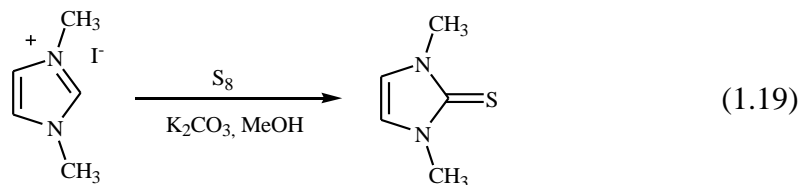
Asidik ortamda aril- veya alkil izosiyanatlar ile 2,2-dietoksietanamin reaksiyonuyla mono N-sübstitüye imidazol-2-tiyonlar oluşur. Bunların alkillenmesiyle simetrik olmayan imidazol-2-tiyonlar sentezlenir (1.17) [28].



Doymuş imidazolin-2-tiyonlar veya benzimidazol-2-tiyonlar ise alifatik yada aromatik 1,2-diamino bileşikleri ile tiyofosgenin etkileştirilmesiyle elde edilir (1.18) [29, 30].

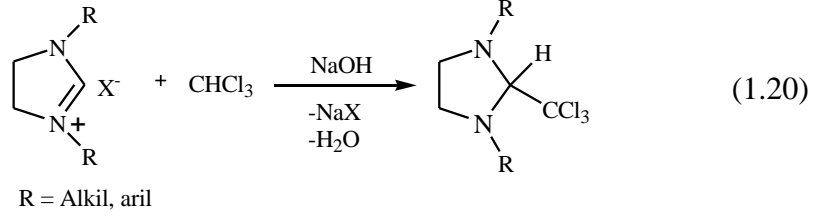


Ayrıca bazik ortamda imidazolyum halojenürlerin elemental kükürt ile reaksiyonuyla da imidazol-2-tiyonlar kolaylıkla elde edilir (1.19) [31].

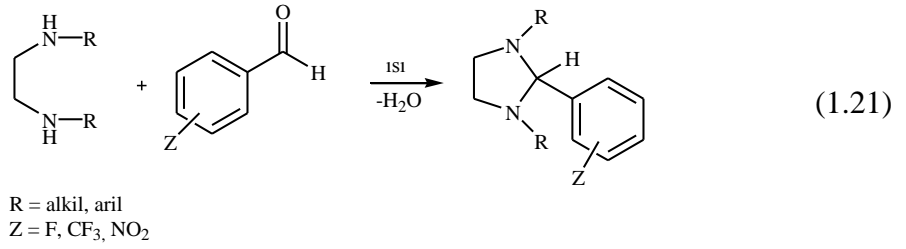


### 1.4.3. İmidazolidinler

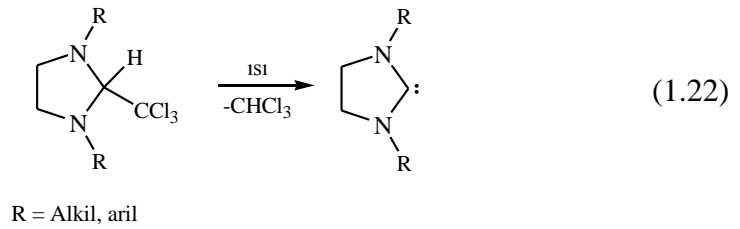
İmidazolinyum halojenürler bazik ortamda metanol, *ter*-bütanol ve kloroform ile etkileştirildiğinde 2-metoksi imidazolidin, 2-*ter*-bütoksiimidazolidin ve 2-triklorometilimidazolidine dönüşür (1.20) [32-34].



Ayrıca elektron çekici süstitüent taşıyan benzaldehitlerin uygun diaminler ile kondenzasyonu da imidazolidinler elde edilir (1.21) [35].



İmidazolidinler maskelenmiş karbenler gibi davranırlar. Kuvvetli bir baz gerekmeksizin termolizle imidazolidinilidenlere dönüşürler (1.22) [32-34].



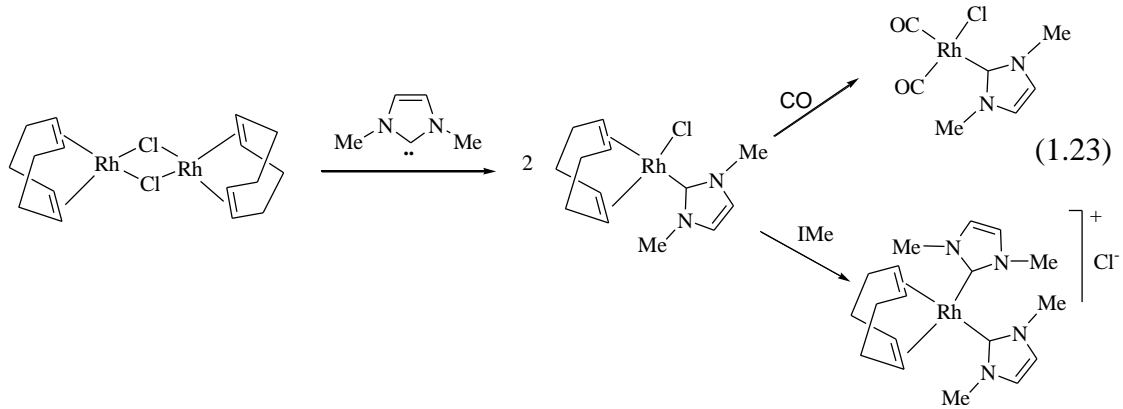
### 1.5. NHC-Metal Komplekslerinin Sentezi

İlk kararlı N-heterosiklik karben, 1991 yılında Arduengo ve arkadaşları tarafından izole edildi [14]. Ancak N-heterosiklik karbenlerin metal kompleksleri Öfele

ve Wanzlick'in birbirinden bağımsız olarak 1968 yılında yayınladıkları ilk çalışmalardan beri bilinmektedir. Öfele [8] ve Wanzlick [9] imidazolyum tuzlarından farklı yöntemlerle metal-karben komplekslerini sentezledikten sonra Lappert ve arkadaşları metal-NHC kompleksleri üzerine yaptıkları yoğun çalışmalar sonucunda elektronca zengin entetraaminlerden Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt ve Au' nın N-heterosiklik karben komplekslerini sentezlediler [36, 37]. Bu çalışmalardan sonra metal-NHC komplekslerinin sentezinde kullanılan birçok yöntem geliştirilmiştir.

### 1.5.1. Serbest karbenlerin koordinasyonu

1991 Yılında Arduengo ve arkadaşları ilk serbest N-heterosiklik karbeni izole ettikten sonra bu bileşiklerin geçiş metal komplekslerini sentezlediler [14]. Herrmann 1,3-dimetilimidazol-2-iliden ile  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]_2$  dimerini etkileştirerek  $\text{Rh}(\text{COD})(\text{NHC})\text{Cl}$  kompleksini sentezledi. Bu kompleksi bir eşdeğer karben ile etkileştirerek katyonik rodyum kompleksini hazırladı. Ayrıca  $\text{Rh}(\text{COD})(\text{NHC})\text{Cl}$  kompleksini CO ile etkileştirdiğinde COD ve CO yer değiştirerek karbonil kompleksini elde etti (1.23) [19].

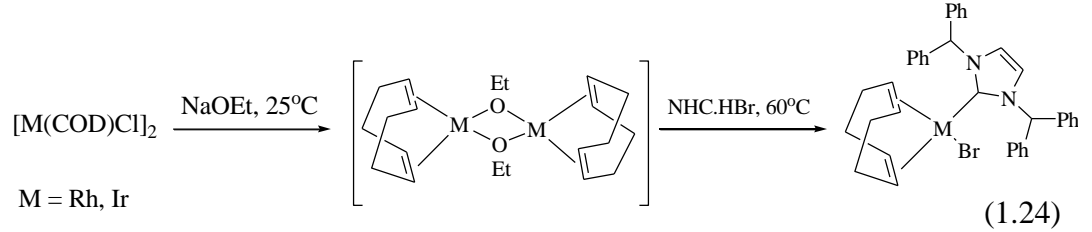


### 1.5.2. Azolyum tuzlarının in situ deprotonasyonu

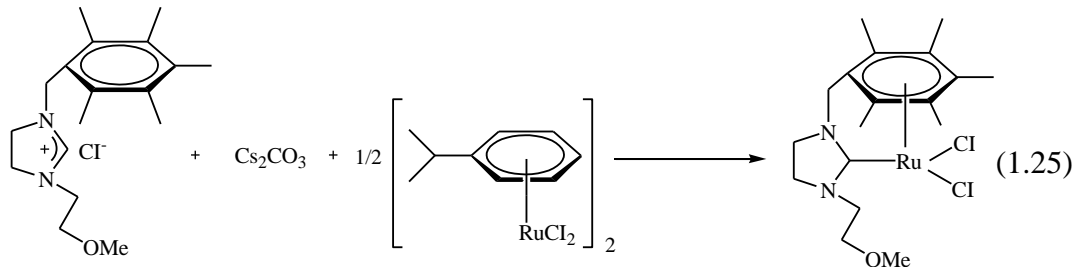
Azolyum tuzlarının in situ deprotonasyonunda N-heterosiklik karbenin izole edilmesinin gerekli olmayışı önemli bir avantajdır. N-heterosiklik karbenlerin büyük çoğunluğunun havaya ve neme karşı duyarlı oluşu bu yöntemin önemini artırmaktadır. Deprotonasyon bir baz ya da bazik ligant içeren metal kompleksleri kullanılarak yapılır.



Herrmann, 1,3-dimetilimidazolyum iyodürü  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  ve  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  ile etkileştirerek  $\text{PdI}(\text{NHC})_2$  ve  $\text{RhI}(\text{CO})_2(\text{NHC})$  komplekslerini sentezledi [19a, 38]. Yine Herrmann klor köprülü metal dimerlerini alkoksi köprülü dimerlerine dönüştürdükten sonra imidazolyum tuzları ile etkileştirerek metal-NHC komplekslerini hazırladı (1.24) [39].

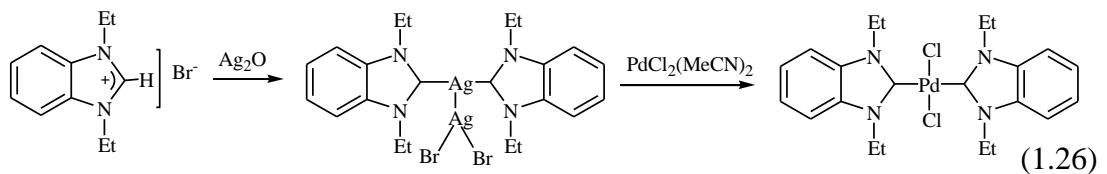


Özdemir ve arkadaşları ise imidazolyum tuzları ile  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ 'yi etkileştirerek Ru-NHC komplekslerini sentezlediler (1.25) [40].



### 1.5.3. M-NHC Komplekslerinin transmetalasyonu

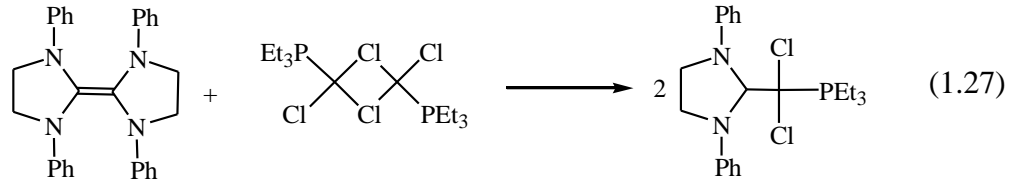
Geçiş metal karben komplekslerinin sentezinde kullanılan en önemli yöntemlerden birisi de karben transfer reaktiflerinin kullanılmasıdır. Bu yöntemde, karben transfer reaktifi olarak Ag-NHC ve Hg-NHC kompleksleri kullanılmaktadır. Cıvanın toksik oluşu Hg-NHC komplekslerinin kullanımını sınırlamaktadır. Karben transfer reaktifi olarak Ag-NHC komplekslerinin kullanımı zorlayıcı reaksiyon şartları gerektirmedikinden en fazla tercih edilen yöntemdir (1.26). Bu yöntem Au, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Ir ve Ru gibi birçok metale başarılı bir şekilde uygulanmıştır.



#### 1.5.4. Elektronca zengin olefinlerin (ezo) bölünmesi

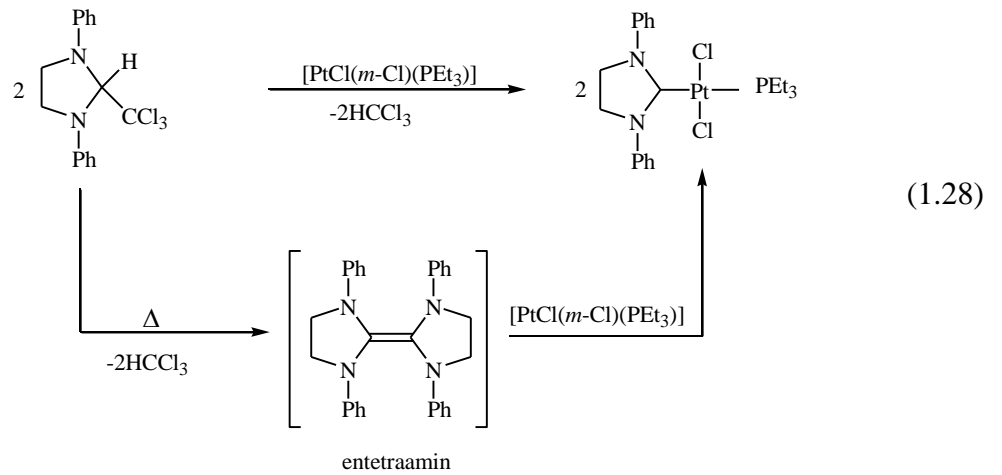
Nükleofilik özellik gösteren olefinlere elektronca zengin olefin (ezo) denir. Bu bileşikler, N,N-dimetilformamit dimetilasetalin sekonder diaminin kondenzasyonu veya imidazolinyum tuzlarının bir baz ile inert ortamda etkileştirilmesiyle elde edilir.

Lappert ve arkadaşları karben kaynağı olarak elektronca zengin olefinleri kullanarak bir çok metalin N-heterosiklik karben kompleksini sentezlediler (1.27) [37].

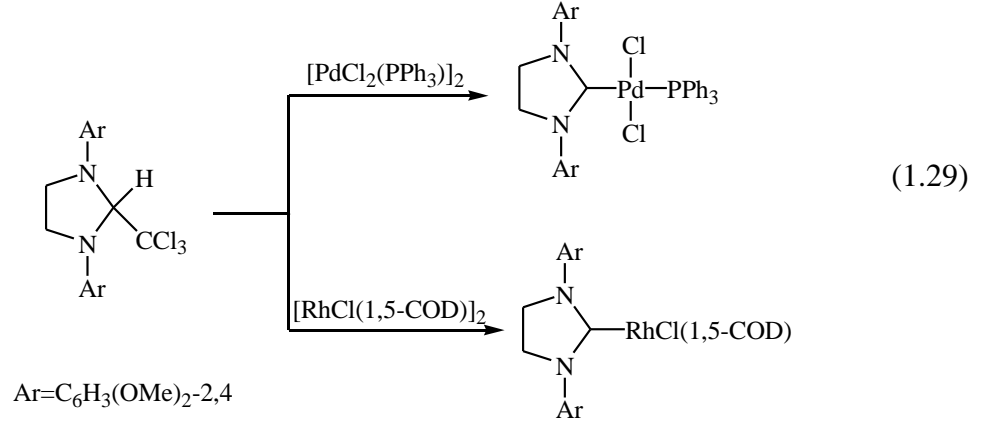


#### 1.5.5. İmidazolidinlerin C2 konumundan HX'in termal eliminasyonu

Geçiş metal öncülleri varlığında imidazolidinlerin ısıtılmasıyla NHC-metal kompleksleri sentezlenir. Bu yöntem çok fazla kullanılmamasına rağmen ürün verimleri yüksektir. Lappert ve arkadaşları 1,3-difenil-2-(triklorometil)imidazolidin ve  $[\text{PtCl}(m\text{-Cl})(\text{PEt}_3)]$  den Pt-NHC kompleksini sentezlediler (1.28) [41].



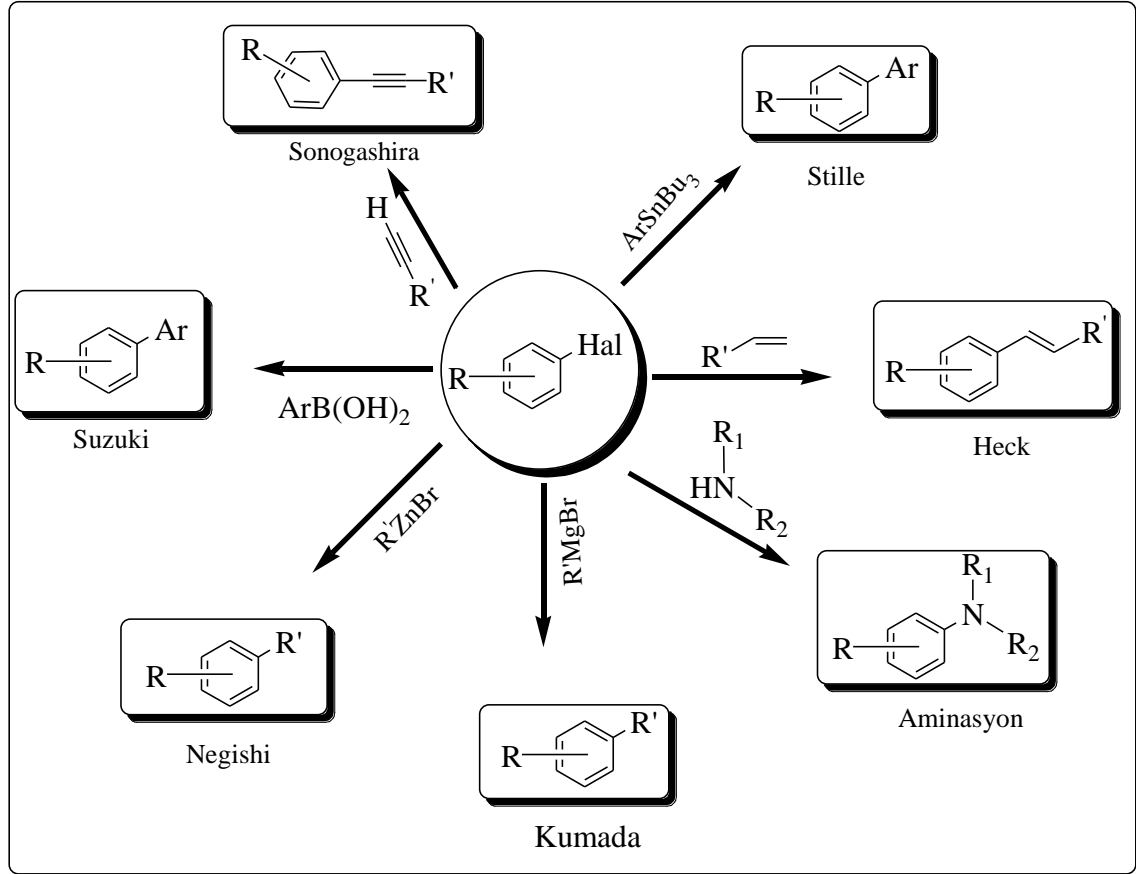
Günay ve arkadaşları  $\text{NHC}\cdot\text{CHCl}_3$  türevlerinin toluen içerisinde  $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de termal eliminasyonu ile Pd- ve Rh-NHC komplekslerini sentezlediler (1.29) [42].



### 1.6. Pd-NHC Katalizörlerinin Eşleşme Reaksiyonlarındaki Uygulamaları

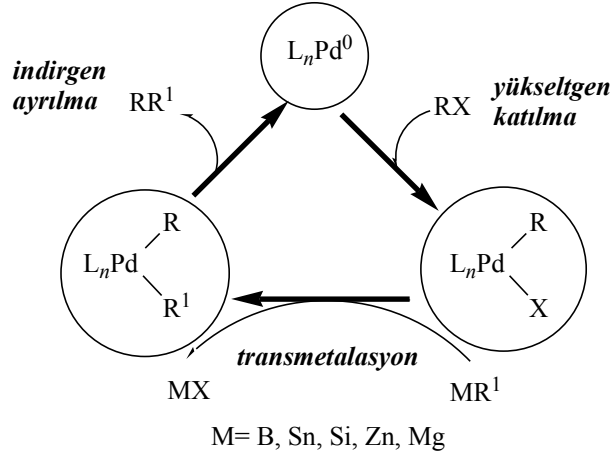
Metal bazlı çapraz eşleşme reaksiyonlarında bir elektrophil (bir organik halojenür veya pseudohalojenür) ile bir nükleofil (genelde organometalik türevi, amin veya alkol) arasında tekli bağ oluşur. Anorganik bir tuzun oluşumu bu reaksiyonların termodinamik olarak ilerlemesini sağlar. Birçok metal bu reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmıştır. Ancak en yüksek aktiviteyi bazı palladyum bileşikleri göstermiştir [43]. Palladyum katalizli reaksiyonlarda ligant olarak N-heterosiklik karbenlerin kullanımının avantajları şöyle sıralanabilir; (i) N-heterosiklik karbenlerin sigma bağı boyunca elektron aktarmaları sonucu palladyumun yükseltgen katılmaya yatkın olması. (ii) Fosfinlerle kıyaslandığında sterik olarak hacimli N-heterosiklik karbenlerin indirgen ayrılmayı daha kolay kılmaları. (iii) N-heterosiklik karben, palladyum ile kuvvetli bağ yaparak kompleksin bozunmasını engellemesi. Palladyum ile N-heterosiklik karbenlerin özel kompleksleşme yeteneklerinden dolayı çok sayıda kararlı ve kolay sentezlenebilen Pd-NHC kompleksleri sentezlenmiştir. Kolay sentezlenmeleri, yüksek katalitik aktivite sergilemeleri, ticari olarak kolaylıkla bulunabilmeleri, fiyatının uygun olmasından dolayı bu kompleksler akademi ve endüstride yaygın olarak kullanılmıştır [44-47].

C-C ve C-N çapraz eşleşme reaksiyonları organik kimyada olduğu gibi sanayide de oldukça önemlidir. Pd-NHC katalizli C-C bağ oluşum reaksiyonlarından bazıları Şema 1.2'de görülmektedir.



**Şema 1.2** Palladyum katalizli eşleşme reaksiyonları

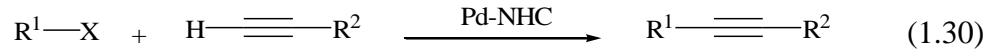
Palladyum katalizli eşleşme reaksiyonlarının genel mekanizması üç temel basamak üzerinden gerçekleşir (Şema 1.3) [48]. Birinci basamak yükseltgen katılmadır. Palladyum kompleksine aril veya alkil halojenürün yükseltgen katılması gerçekleşir. İkinci basamak transmetalasyondur. Palladyum üzerine B, Sn, Si, Zn, Mg gibi metallere bağlı organik grup göç eder. Üçüncü basamak ise indirgen ayrılmadır. İndirgen ayrılma sonucu eşleşme ürünü oluşur.



**Şema 1.3** Palladyum katalizli eşleşme reaksiyonlarının genel mekanizması

### 1.6.1. Sonogashira reaksiyonu

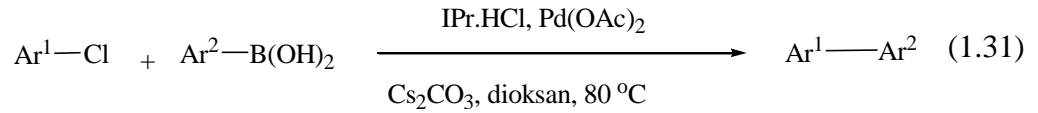
Sonogashira reaksiyonu aril halojenürler ile uç asetilenlerin eşleşme reaksiyonudur. Amin bazlarının varlığında bakır tuzlarının co-katalizör olarak kullanılması en yaygın kullanılan yöntemdir. İlk Pd-NHC katalizli Sonogashira reaksiyonu Caddick ve Cloke tarafından gerçekleştirilmiştir (1.30) [49].



### 1.6.2. Suzuki-Miyaura reaksiyonu

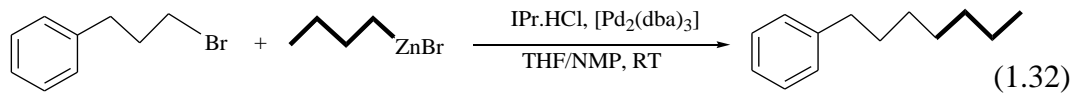
Miyaura, Yanagi ve Suzuki 1981 yılında tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörlüğünde ve bir baz varlığında fenilboronik asit ve aril bromürü benzen içerisinde etkileştirerek biarillerin sentezinde yeni bir yöntem geliştirdiler. Geliştirdikleri bu yöntem sayesinde iyi seçicilik ve yüksek verimlerle biaril bileşiklerini sentezlediler [50]. İleri ki yıllarda değişik metaller, çözenler, ligantlar ve mikrodalga veya ultrasonik-destekli reaksiyon teknolojileri kullanılarak Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında çok önemli iyileştirmeler sağlanmıştır [51-55]. Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunun önemli avantajları; ılıman reaksiyon şartları, başlangıç maddelerinin ucuz ve ticari olarak kolay bulunabilirliği, birçok fonksiyonel gruba karşı uygunluğu, sterik etkinin önemli olmaması, bor içeren yan ürünlerin kolay uzaklaştırılması, yeşil kimya için önemli olan suyun çözücü veya çözücü bileşeni olarak

kullanılmasıdır. Aril bromür, aril iyodür ve aktive edilmiş aril klorür ile aril boronik asitlerin eşleşmesinde birçok Pd-NHC kompleksi yüksek aktivite göstermiştir [56-61]. Çetinkaya ve grubu fenilboronik asit ile aril klorürler arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonlarını ılımlı şartlar altında katalizör olarak değişik Pd-NHC komplekslerini ve in situ olarak hazırlanan Pd-NHC komplekslerini kullanarak gerçekleştirdiler ve yüksek verimler ile biaril türevleri sentezlendiler (1.31) [62-70].

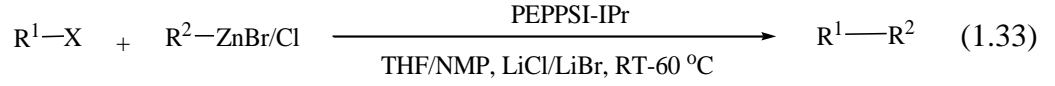


### 1.6.3. Negishi reaksiyonu

En esnek çapraz eşleşme reaksiyonu organoçinko, organoalüminyum veya organozirkonyum türevlerinin eşleşmesidir (Negishi reaksiyonu) [71]. Bu organometalik bileşikler, organomagnezyum analoglarıyla eşit aktivite sergilemesine karşın fonksiyonel gruplara karşı daha toleranslıdırlar. Hassas sübtütüentli biarillerin hazırlanmasında Negishi reaksiyonu en iyi seçimdir. 2005'e kadar sadece iki tane Pd-NHC bazlı Negishi reaksiyonu literatürde vardır. Ancak ikisi de başarısızlıkla sonuçlanmıştır [72, 73]. Zhou ve Fu primer alkil halojenür ile alkilçinko reaktiflerini IMes.HCl ve [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] ortamında, 70 °C'de ve stokiyometrik oranda N-metilimidazolin (organoçinko aktivatörü) ile etkileştirdiklerinde düşük verimde ürünler elde etmişlerdir. Organ ve arkadaşları IPr.HCl in bu reaksiyonda daha iyi aktivite sergilediğini gösterilmiştir (1.32).



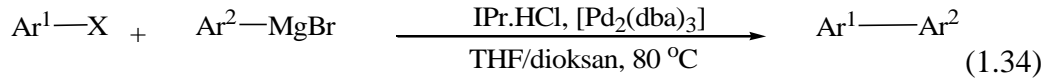
Negishi reaksiyonunun hızında ve substrat çeşitliliğinde PEPPSI-IPr katalizörü önemli gelişmelere sebep olmuştur. Bu katalizörün varlığında oda sıcaklığında uygun çözücü kullanımı ve LiCl veya LiBr ilavesi ile alkil veya aril halojenürler ve sülfonatların, alkilçinko bromür veya arilçinko halojenürler ile çapraz eşleşmeleri gerçekleştirilebilir (1.33) [74].



#### 1.6.4. Kumada-Tamao-Corriu (KTC) reaksiyonu

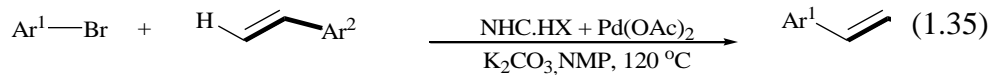
Organomagnezyum reaktiflerinin eşleşme (Kumada-Tamao-Corriu) reaksiyonlarındaki başlıca avantajı bu reaktiflerin magnezyum ve organohalojenürlerden kolayca hazırlanabilmeleridir. Bu yöntemde sınırlı sayıda substratın kullanılmasının yanında Grignard bileşiğinin kararlı, ucuz ve reaktif olması ve ayrıca magnezyumun toksik etki göstermemesi KTC reaksiyonunu en iyi alternatiflerden biri haline getirir [75].

Huang ve Nolan IPr.HCl ve [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>]'dan in situ olarak hazırladıkları Pd-NHC katalizörünü kullanarak yüksek verimlerle eşleşme ürünleri elde ettiler (1.34) [76].

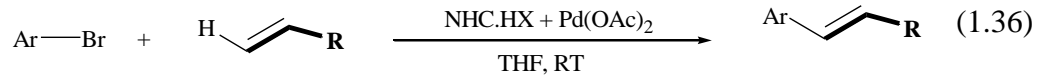


#### 1.6.5. Heck reaksiyonu

Heck ve Mizoroki aril yada vinil halojenürler ile alkenlerin palladyum katalizli eşleşme reaksiyonunu birbirlerinden bağımsız olarak gerçekleştirmişlerdir [77, 78]. Bu reaksiyona günümüzde Heck reaksiyonu denmektedir. Heck reaksiyonu karbon-karbon bağ oluşumu için çok önemli bir reaksiyonudur. Ayrıca bu reaksiyon birçok değerli bileşiğin sentezinde de kullanılmaktadır. Son yıllarda havaya karşı duyarlı ve toksik palladyum fosfin katalizörlerinin kullanımına alternatif olan palladyum komplekslerinin sentezine özel bir önem verilmektedir [79-82]. N-heterosiklik karbenler, Schiff bazları, aminler, piridinler, hidrokinolinler, hidrazonlar, tetrazoller ve N-fenilüre Heck ve Suzuki reaksiyonlarında ligant olarak kullanılmıştır [83-86]. Bunlar içerisinde fosfin ligantlarına alternatif olarak N-heterosiklik karbenlerin, palladyum katalizli eşleşme reaksiyonlarında kullanımına büyük önem verilmektedir (1.35).

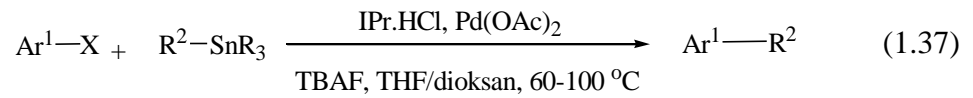


Hem metal-N-heterosiklik karben kompleksleri hemde metal/imidazolyum tuz sistemleri birçok eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. İlk olarak 1995 yılında Herrmann bromo- ve aktive edilmiş kloroaranlar ile *n*-bütil akrilatın Pd-NHC katalizli Heck reaksiyonu gerçekleştirmiştir [38]. Daha sonra birçok araştırma grubu N-heterosiklik karben komplekslerini kullanarak bu yöntemin gelişmesine katkıda bulunmuşlardır (1.36).



### 1.6.6. Stille reaksiyonu

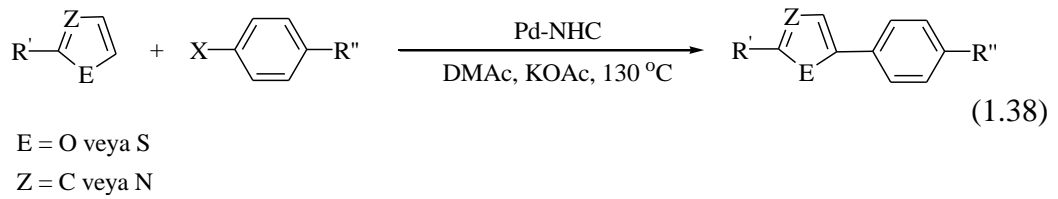
Stille reaksiyonu, aril halojenürler ile organokalay bileşiklerinin palladyum katalizli eşleşme reaksiyonudur [87]. Biarillerin sentezinde en çok kullanılan eşleşme reaksiyonlarından biridir. Ancak, bu reaksiyonun önemli dezavantajları organokalay bileşiklerinin toksik oluşu ve ürünlerden uzaklaştırılmasının zor olmasıdır. Aril bromürler ve aril kalayların Pd-NHC katalizli Stille eşleşmesini ilk olarak Herrmann gerçekleştirmiştir. Suzuki eşleşmesinin aksine *p*-bromoasetofenon ve feniltri-*n*-bütilkalayın eşleşmesi baz ve herhangi bir aktivatör kullanılmaksızın % 100 verim ile sonuçlanmıştır. Ancak bu katalitik sistem aril klorürlerin eşleşmesinde uygun değildir (1.37) [88, 89].





### 1.6.7. Heteroaromatik bileşiklerin arilasyonu

Tiyofenler, furanlar, piroller, tiyazoller veya oksazoller gibi heteroaromatiklerin arilasyonu bu bileşiklerin biyolojik ve fiziksel özellikleri nedeniyle organik sentezlerde önemli bir araştırma alanı olmuştur. Palladyum-katalizli Suzuki, Stille ya da Negishi çapraz eşleşmeleri bu tür arilasyon reaksiyonları için en önemli metodlar arasındadır [90]. Ancak bu metodların hepsinde organometalik reaktifler kullanılır ve yan ürün olarak metal tuzları oluşur. Organometalik reaktiflerin hazırlanış zorluğu ve fonksiyonel grup duyarlılığı bu yöntemlerin kullanımını sınırlamaktadır. 1990 yılında Ohta ve arkadaşları katalizör olarak %5 mol Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 'ı kullanarak tiyofenlerin, furanların ve tiyazollerin aril halojenürler ile arilasyonunu iyi verimlerle gerçekleştirmişlerdir [91]. Bu yöntem, mevcut bileşiklerin çeşitliliğini artırması, reaksiyonlardaki basamak sayısının ve yan ürün miktarını azaltması, düşük maliyet ve çevresel çekiciliği nedeniyle (hetero)aril sübstitüye heteroarenlerin hazırlanmasını cazip kılmaktadır. Benzimidazol-2-iliden ve imidazolin-2-iliden ligantlarının tiyofen, furan ve tiyazollerin palladyum katalizli arilasyonunda kullanımı ilk defa Doucet ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Doucet ve arkadaşları %1 mol Pd-NHC katalizörlüğünde 150 °C'de ve N,N-dimetilasetamid içerisinde sübstitüye tiyofen, tiyazol ve furanlar ile aril bromürleri etkileştirerek yüksek verimler ile karşılık gelen arilasyon ürünlerini elde ettiler (1.38) [92].

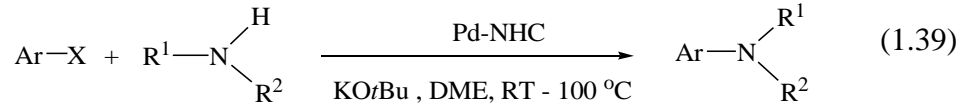


### 1.6.8. Buchwald-Hartwig aminasyonu

Palladyum katalizli C-heteroatom bağ oluşumunda kullanılan en önemli reaksiyonlarından biri Buchwald-Hartwig aminasyonudur. Buchwald-Hartwig aminasyonunda arilamin sentezi için aril klorürler ile primer veya sekonder aminler,

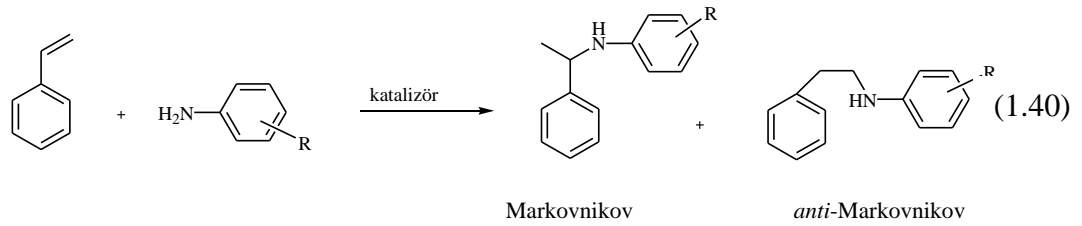
amidler, sülfonamidler, iminler, heterobileşikler ve amonyak eşleştirilir. Bu reaksiyon hem ekonomik açıdan hem de oluşan ürünlerin kullanımı açısından büyük endüstriyel öneme sahiptir. Buchwald-Hartwig reaksiyonu sadece Pd-NHC katalizörü ile gerçekleşen bir reaksiyondur. Bu durum kuramsal çalışmalarla da desteklenmektedir [93-96].

Buchwald-Hartwig aminasyonunda, imidazolyum tuzları ve bir palladyum kaynağı ile in situ olarak hazırlanan Pd-NHC kompleksleri en etkili katalizörlerdir. Hartwig, Nolan, Caddick ve Cloke, Trudell ve Beller aril aminasyonunu in situ olarak hazırlanan Pd-NHC komplekslerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir (1.39) [97-101].



### 1.6.9. Hidroaminasyon

Hidroaminasyon, bir aminin karbon-karbon çoklu bağlarına katılmasıyla yeni bir karbon-azot bağının oluştuğu reaksiyonlardır. Katılma Markovnikov veya *anti*-Markovnikov'a göre molekül içi veya moleküller arası olabilir (1.40).

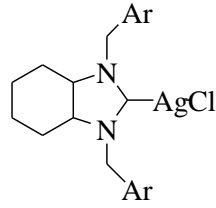


Baş grup metalleri, lantanitler ve geçiş metallerinin kompleksleri hidroaminasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır [102]. Aminler ilaç ve kimyasal materyallerin sentezinde kullanılan değerli bileşiklerdir ve bu nedenle sentezleri oldukça önemlidir. Alkenlerin hidroaminasyonu sekonder ve tersiyer aminlerin sentezinde kullanılan en kısa yoldur.

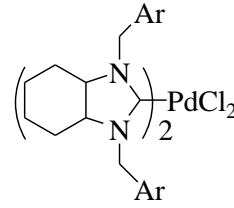
Pd-NHC kompleksleri bir çok organik dönüşümlerde yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Ancak hidroaminasyon reaksiyonlarındaki kullanımı sınırlıdır [103].

## 1.7. Çalışmanın Amacı

N-Heterosiklik karbenler organometalik kimyada yaygın olarak kullanılan nötral iki elektron sunucu ligantlardır. N-Heterosiklik karben ligantlarını içeren metal kompleksleri ilk defa Öfele ve Wanzlick tarafından 1968 yılında sentezlendi. Bu tür kompleksler 1970 li yıllarda Lappert tarafından geliştirildi ve ilk kararlı serbest N-heterosiklik karben 1991 yılında Arduengo tarafından izole edildi. Bu karbenlerin bir çok metal katalizli proseslerde ligant olarak kullanılmasıyla birlikte, son yıllarda N-heterosiklik karbenler ve bunların geçiş metal kompleksleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Özellikle rutenyum, rodyum, iridyum, palladyum, gümüş kompleksleri hazırlanmış ve C-C, C-N eşleşme reaksiyonları, olefin metatezi, hidrosilasyon, transfer hidrojenasyon ve furan sentezi gibi bir çok katalitik dönüşümlerde katalizör olarak kullanılmıştır. Literatür incelendiğinde, perhidrobenzimidazol-2-iliden ligantlı ilk çalışma Lappert tarafından 1983 yılında yapılan kiral perhidrobenzimidazol-2-iliden ligantlı rodyum komplekslerinin sentezidir [104]. Bu sentezden sonra bu tür ligantlı metal kompleksleri üzerine sadece birkaç çalışma yapılmıştır. Bundan dolayı bu çalışmada **1** ve **2** yapısındaki perhidrobenzimidazol-2-iliden ligantlı gümüş ve palladyum komplekslerinin sentezi ve palladyum komplekslerinin arilasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.



**1**



**2**

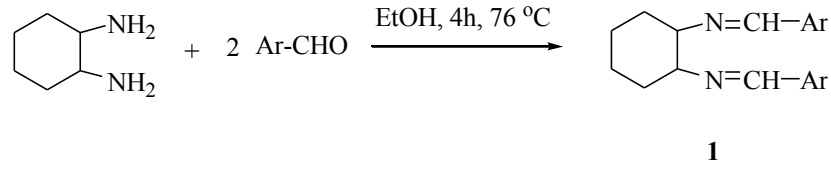
## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen bileşiklerin bazılarının havanın nemi ve oksijenine karşı duyarlı olmaları nedeniyle bütün deneyler inert atmosferde standart Schlenk tekniğine uygun şekilde yapılmıştır. Bundan dolayı tepkimede kullanılan cam malzemeler, deney öncesinde vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıp kuru argon gazı ile doldurulmuştur. Çözücü ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemlere göre inert ortamda kurutuldu ve saflaştırıldı [105].

Tepkimede kullanılan reaktifler piyasadan satın alındı. Piyasadan satın alınan reaktifler ve çözücüler: 1,2-diaminosikloheksan, *p*-etilbenzaldehit, 2,4-dimetilbenzaldehit, 3,4-dimetoksibenzenaldehyt, 4-*ter*-bütilbenzenaldehyt, 4-izopropilbenzenaldehyt, 2,4,6-trimetoksibenzenaldehyt, 2,3,4-trimetoksibenzenaldehyt, 2,4,5-trimetoksibenzenaldehyt, NaBH<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, trietil ortoformat, dietiler, etanol, metanol, diklormetan, heksan, toluen, Ag<sub>2</sub>O, PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>.

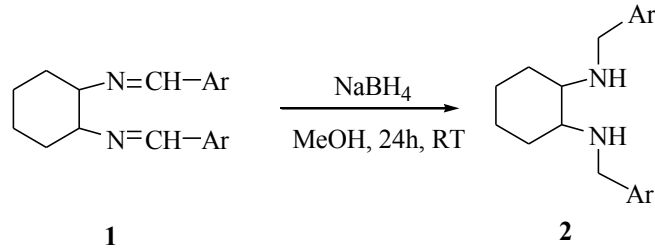
Bütün bileşiklerin <sup>1</sup>H (300 MHz) ve <sup>13</sup>C NMR (75 MHz) spektrumları Bruker marka spektrometre kullanılarak alındı. Çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> ve iç standart olarak TMS kullanıldı. IR spektrumları PERKİN ELMER (SPEKTRUM 100) FTIR spektrometre cihazında ATR ünitesi kullanılarak ölçüldü. Element analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Merkezinde yapıldı. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System de kolon uzunluğu 30 metre, kolon çapı 0.32 mm ve kolon dolgu büyüklüğü 0.25µm, sıcaklık aralığı 60 °C den 325 °C olan HP-5 kolonu ile yapıldı. Erime noktaları elektrotermal-9200 erime noktası tayin cihazı ile belirlendi.

## 2.1. Schiff Bazlarının Sentezi (1)



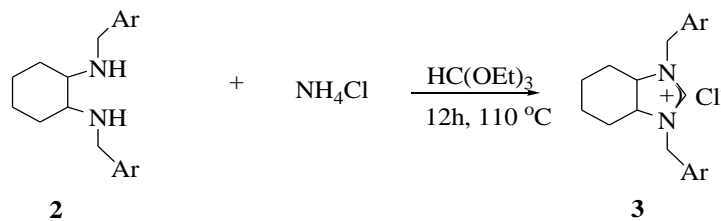
1,2-Diaminosikloheksan (15 mmol) ve aldehit (30 mmol) etanol (50 ml) içerisinde karıştırıldı. Karışım 4 saat kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etanol vakum altında tamamen uzaklaştırıldı ve kalıntı toluen/heksan karışımında kristallendirildi.

## 2.2. Aminlerin Sentezi (2)



Schiff bazı (12 mmol) MeOH (30 ml) içerisinde çözüldü, üzerine kısım kısım NaBH<sub>4</sub> (18 mmol) eklendi. Karışım bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra derişik HCl ile asitlendirildi. Asidik karışım, 1 N NaOH ilave edilerek bazikleştirildi. Karışım diklorometan (3 x 25 ml) ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutulduktan sonra süzöldü çözücü tamamen uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen yağimsı ürün vakum altında damıtılarak saflaştırıldı.

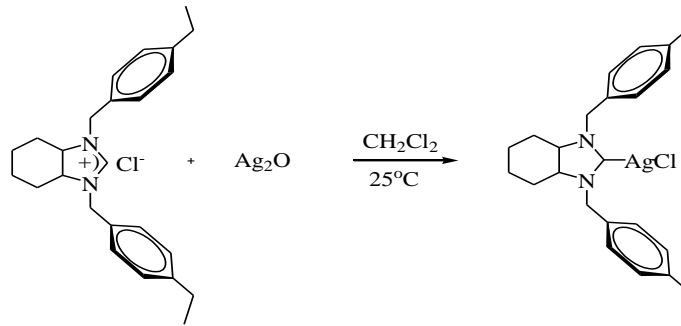
## 2.3. Perhidrobenzimidazolyum Tuzlarının Sentezi (3)



1,2-Bis(alkilamino)sikloheksan (7.80 mmol), NH<sub>4</sub>Cl (7.80 mmol) ve 30 ml trietil ortoformat karışımı 110 °C de etanol distilasyonu bitinceye kadar destilasyon düzeneğinde ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulup çöken renksiz katı süzüldü, dietil eter ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Ham ürün etanol/dietil eter karışımında kristallendirildi ve renksiz kristaller elde edildi.

## 2.4. Gümüş Komplekslerinin Sentezi (4)

### 2.4.1. Kloro[1,3-bis(4-etilbenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (4a)

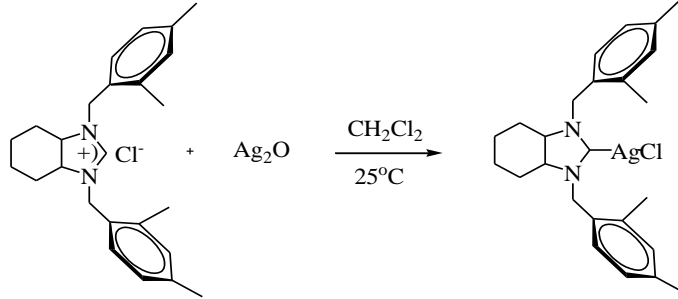


1,3-Bis(4-etilbenzil)perhidrobenzimidazolium klorür (0.43 g, 1.08 mmol) ve gümüş oksit (0.125 g, 0.54 mmol) diklorometan (25 ml) çözeltisine birkaç parça aktive edilmiş moleküler elek 4Å ilave edildi. Karışım karanlıkta ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım celite (selit) üzerinden süzüldü. Süzüntü hacmi 5 ml kalıncaya kadar deriştirildi ve üzerine hekzan ilave edilerek kristallendirildi. Beyaz kristaller elde edildi. Verim: 0.474 g, %87, en: 151-152 °C. Element Analizi: C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>AgClN<sub>2</sub> (504.5 g/mol); Hesaplanan: C, 59.46; H, 6.54; N, 5.55. Bulunan: C, 59.55; H, 6.62; N, 5.48.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.18-1.24 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.65-1.76 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 2.88-2.99 (m, 2H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.25 (t, 6H, *J* = 7.56 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-4), 2.65 (q, 4H, *J* = 7.42 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-4), 4.41, 4.62, 4.90 ve 5.08 (d, 4H, *J* = 15.0 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-4), 7.19 ve 7.25 (d, 8H, *J* = 7.4 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-4). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 23.85 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 28.52 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 53.32 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 15.47

(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-4), 16.69 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-4), 66.43 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-4), 127.49, 128.39, 132.23 ve 144.33 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-4).

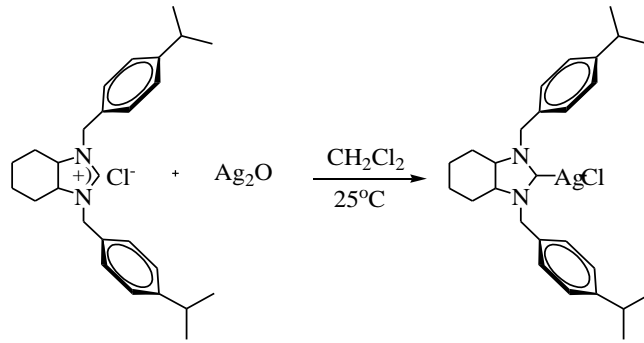
#### 2.4.2. Kloro[1,3-bis(2,4-dimetilbenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (4b)



**4b** Bileşiği, **4a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,3-Bis(2,4-dimetilbenzil)perhidrobenzimidazolyum klorür (0.43 g, 1.08 mmol) ve Ag<sub>2</sub>O (0.125 g, 0.54 mmol)'den elde edildi. Verim: 0.463 g, %85, en: 184-185 °C. Element Analizi: C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>AgClN<sub>2</sub> (504.5g/mol); Hesaplanan: C, 59.46; H, 6.54; N, 5.55. Bulunan: C,59.54; H, 6.59; N, 5.51.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.11-1.38 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.60-1.82 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 3.04-3.16 (m, 2H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 2.32 ve 2.33 (s, 12H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,4), 4.50, 4.72, 4.90 ve 5.02 (d, 4H, *J* = 15.1 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,4), 6.87-7.28 (m, 6H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,4). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 23.42 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 28.46 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 48.26 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 20.92 ve 21.02 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,4), 67.73 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,4), 126.94, 128.70, 130.24, 131.13, 135.63 ve 137.72 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,4).

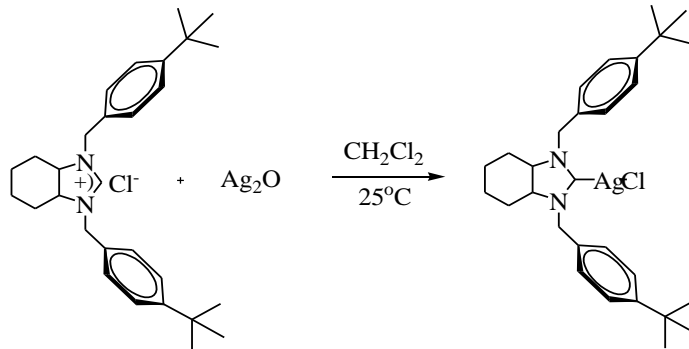
### 2.4.3. Kloro[1,3-bis(4-izopropilbenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (4c)



**4c** Bileşiği, **4a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,3-Bis(4-izopropilbenzil)perhidrobenzimidazolyum klorür (0.4 g, 0.94 mmol) ve  $\text{Ag}_2\text{O}$  (0.11 g, 0.47 mmol)'den elde edildi. Verim: 0.415 g, %83, en:  $158^\circ\text{C}$ . IR,  $\nu$ :  $1663\text{ cm}^{-1}$  (NCN). Element Analizi:  $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{AgClN}_2$  (532.5 g/mol); Hesaplanan: C, 60.84; H, 6.94; N, 5.25. Bulunan: C, 60.89; H, 6.97; N, 5.29.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.12-1.23 (m, 4H,  $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ ), 1.66-1.83 (m, 4H,  $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ ), 2.83-2.94 (m, 2H,  $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ ), 1.26 (d, 12H,  $J = 7.03\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-p}$ ), 3.12-3.22 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-p}$ ), 4.44, 4.61, 4.91 ve 5.07 (d, 4H,  $J = 15.0\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-p}$ ), 7.08 ve 7.36 (d, 8H,  $J = 8.1\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-p}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 23.86 ( $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ ), 28.06 ( $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ ), 50.28 ( $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ ), 23.95 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-p}$ ), 33.97 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-p}$ ), 66.42 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-p}$ ), 126.41, 128.02, 132.35 ve 147.58 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-p}$ ).

### 2.4.4. Kloro[1,3-bis(4-ter-bütilbenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (4d)

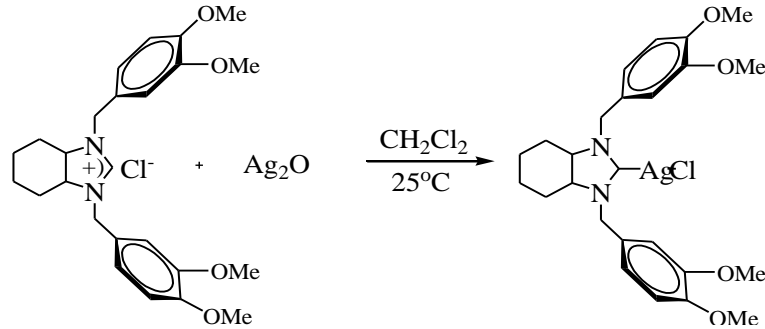




**4d** Bileşiği, **4a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,3-Bis(4-*ter*-bütılbenzil)perhidrobenzimidazolyum klorür (0.4 g, 0.88 mmol) ve Ag<sub>2</sub>O (0.10 g, 0.44 mmol)'den elde edildi. Verim: 0.448 g, %91, en: 202-204 °C. IR,  $\nu$ : 1645 cm<sup>-1</sup> (NCN). Element Analizi: C<sub>29</sub>H<sub>41</sub>AgClN<sub>2</sub> (560.5 g/mol); Hesaplanan: C, 62.08; H, 7.31; N, 4.99. Bulunan: C, 62.01; H, 7.37; N, 4.92.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.13-1.32 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.75-2.07 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 2.95-2.98 (m, 2H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.33 (s, 18H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3-p</sub>); 4.60 ve 4.91 (d, 4H, *J* = 15.0 Hz CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3-p</sub>), 7.24 ve 7.38 (d, 8H, *J* = 8.2 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3-p</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 23.84 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 28.04 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 53.08 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 31.32 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3-p</sub>); 34.60 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3-p</sub>); 66.42 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3-p</sub>); 125.83, 127.35, 132.00 ve 151.23 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3-p</sub>).

#### 2.4.5. Kloro[1,3-bis(3,4-dimetoksibenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (**4e**)

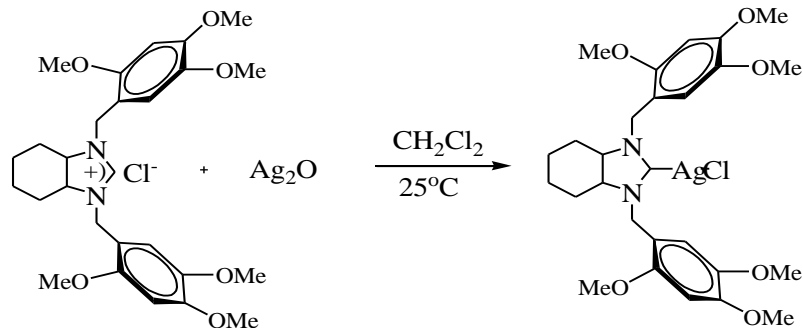


**4e** Bileşiği, **4a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolyum klorür (0.95 g, 2.06 mmol) ve Ag<sub>2</sub>O (0.24 g, 1.03 mmol)'den elde edildi. Verim: 0.96 g, %82, en: 186-187 °C. Element Analizi: C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>AgClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (568.5g/mol); Hesaplanan: C, 52.77; H, 5.80; N,4.92. Bulunan: C,52.82; H, 5.74; N, 4.92.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.08-1.28 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.72-2.08 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 2.90-2.93 (m, 2H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 3.88 ve 3.89 (s, 12H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2-3,4</sub>), 4.57 ve 4.85 (d, 4H, *J* = 15.0 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2-3,4</sub>), 6.82-6.88 (m, 6H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2-3,4</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 23.89 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 28.19 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 53.35

(NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 55.92 ve 56.19 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,4), 66.41 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,4), 110.90, 111.22, 120.23, 127.55, 148.99 ve 149.31 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,4).

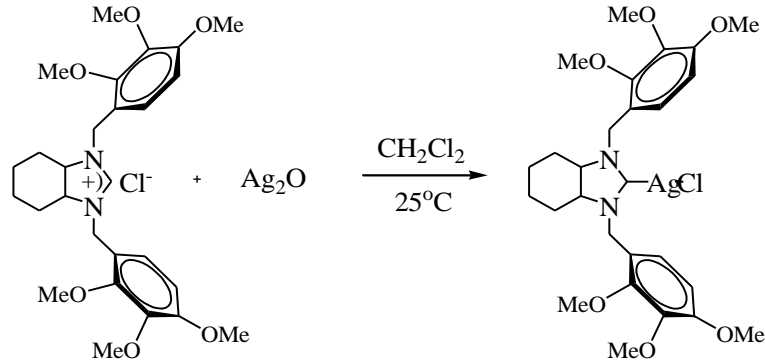
#### 2.4.6. Kloro[1,3-bis(2,4,5-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (4f)



**4f** Bileşiği, **4a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,3-Bis(2,4,5-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolyum klorür (0.73 g, 1.40 mmol) ve Ag<sub>2</sub>O (0.162 g, 0.7 mmol)'den elde edildi. Verim: 0.712 g, %81, en: 173-175 °C. Element Analizi C<sub>27</sub>H<sub>37</sub>AgClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (628.5g/mol); Hesaplanan: C, 51.55; H, 5.88; N,4.45. Bulunan: C, 51.59; H, 5.84; N, 4.48.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.33-1.48 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.69-1.81 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 3.57-3.62 (m, 2H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 3.81, 3.88 ve 3.90 (s, 18H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,4,5), 4.50 ve 4.82 (d, 4H, *J* = 14.7 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,4,5), 6.49 ve 6.84 (s, 4H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,4,5). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 23.28 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 28.50 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 44.35 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 56.22, 56.69 ve 56.96 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,4,5), 58.84 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,4,5), 97.40, 113.76, 115.11, 143.06, 149.77 ve 151.96 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,4,5).

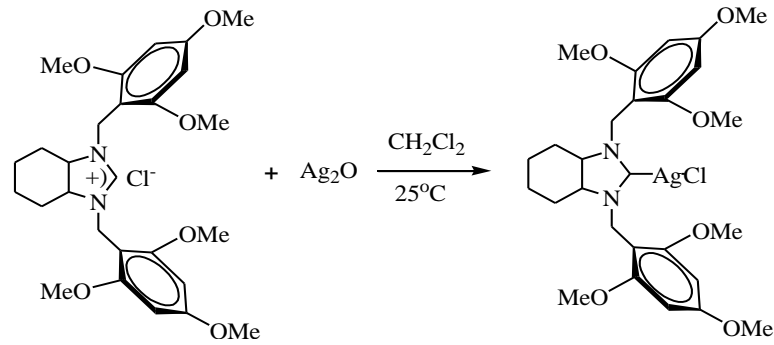
**2.4.7. Kloro[1,3-bis(2,3,4-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I)  
(4g)**



**4g** Bileşiği, **4a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,3-Bis(2,3,4-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazolyum klorür (0.646 g, 1.24 mmol) ve Ag<sub>2</sub>O (0.143 g, 0.62 mmol)'den elde edildi. Verim: 0.615 g, %79, en: 160-162 °C. Element Analizi: C<sub>27</sub>H<sub>37</sub>AgClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (628.5g/mol); Hesaplanan: C, 51.55; H, 5.88; N,4.45. Bulunan: C, 51.58; H,4.84; N,4.48.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.15-1.36 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.40-1.78 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 3.80-3.84 (m, 2H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 3.86, 3.87 ve 3.90 (s, 18H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,3,4), 4.42 ve 4.93 (d, 4H, *J* = 15.0 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,3,4), 6.62-6.67 ve 6.96-7.02 (m, 4H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,3,4). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 24.06 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 28.33 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 45.65 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 56.03, 58.79 ve 60.81 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,3,4), 67.05 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,3,4), 107.27, 121.24, 123.80, 142.15, 151.99 ve 153.87 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,3,4).

#### 2.4.8. Kloro[1,3-bis(2,4,6-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (4h)

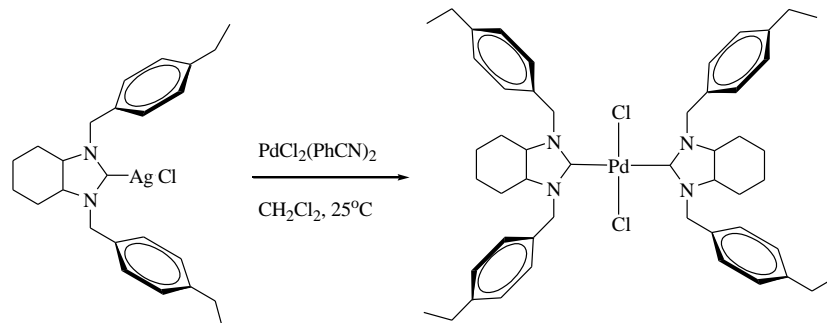


**4h** Bileşiği, **4a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,3-Bis(2,4,6-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) klorür (0.74 g, 1.42 mmol) ve Ag<sub>2</sub>O (0.164 g, 0.71 mmol)'den elde edildi. Verim: 0.687 g, %77, en: 180-182 °C. Element Analizi: C<sub>27</sub>H<sub>37</sub>AgClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (628.5g/mol); Hesaplanan: C, 51.55; H, 5.88; N,4.45. Bulunan: C, 51.50; H, 5.83; N, 4.49.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.34-1.49 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.69-1.85 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 3.57-3.69 (m, 2H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 3.80 ve 3.82 (s, 18H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3-2,4,6</sub>), 4.35, 4.46, 4.75 ve 4.90 (d, 4H, *J* = 14.5 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3-2,4,6</sub>), 6.08 ve 6.12 (s, 4H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3-2,4,6</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 22.10 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 24.69 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 40.96 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 55.47 ve 55.97 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3-2,4,6</sub>), 59.28 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3-2,4,6</sub>), 90.27, 101.68, 105.12, 159.63, 159.77 ve 161.21 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3-2,4,6</sub>).

### 2.5. Palladyum Komplekslerinin Sentezi (5)

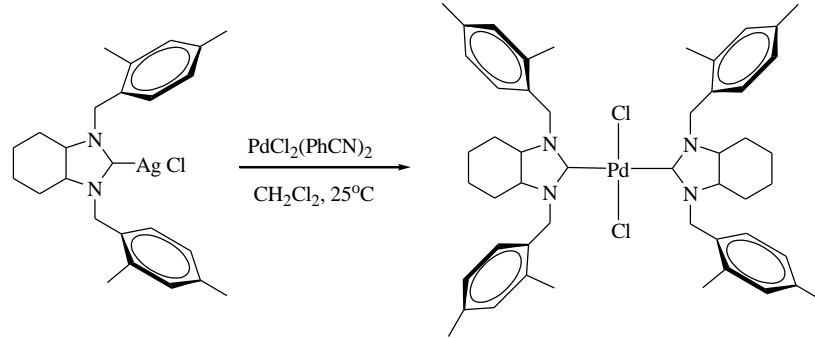
#### 2.5.1. Bis[1,3-bis(4-etilbenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II) (5a)



Kloro[1,3-bis(4-etilbenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (0.413 g, 0.82 mmol) ve PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>'in (0.157 g, 0.41 mmol) diklorometandaki (25 ml) çözeltisi karanlıkta ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım celite üzerinden süzüldü ve çözücü vakum altında tamamen uzaklaştırıldı. Kalıntı diklorometan : hekzan (1 : 2) içerisinde kristallendirildi. Verim: 0.313 g, %85, en: 255 °C. IR,  $\nu$ : 1514.66 cm<sup>-1</sup> (NCN). Element Analizi: C<sub>50</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>PdCl<sub>2</sub> (899 g/mol); Hesaplanan: C, 66.74; H, 7.34; N, 6.22. Bulunan: C, 66.89; H, 7.17; N, 6.21.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.98-1.16 (m, 8H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.58-1.86 (m, 8H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 2.88-2.90 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.21 (t, 12H, *J* = 7.8 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-4), 2.61 (q, 8H, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-4), 4.96, 5.08, 5.41 ve 5.54 (d, 8H, *J* = 15.3 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-4), 7.07 ve 7.48 (d, 16H, *J* = 7.8 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-4). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 23.97 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 28.51 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 51.90 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 15.47 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-4), 18.90 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-4), 66.33 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-4), 127.79, 128.48, 133.69 ve 143.10 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-4), 203.88 (C<sub>karben</sub>).

## 2.5.2. Bis[1,3-bis(2,4-dimetilbenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum (II) (5b)

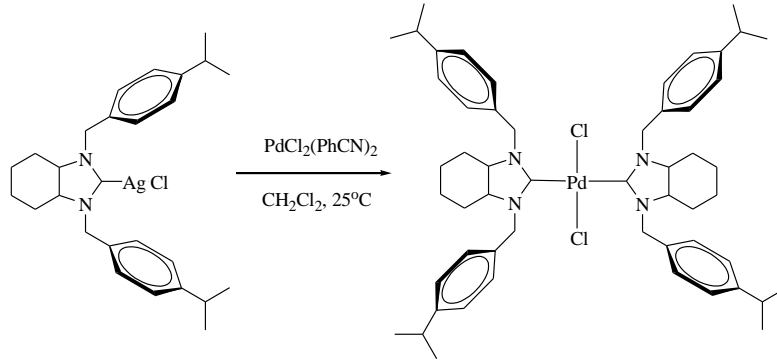


**5b** Bileşiği, **5a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde kloro[1,3-bis(2,4-dimetilbenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (0.423 g, 0.84 mmol) ve PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> (0.16 g, 0.42 mmol)'den elde edildi. Verim: 0.317 g, %84, en: 290-292 °C. IR,  $\nu$ : 1497.96 cm<sup>-1</sup> (NCN). Element Analizi: C<sub>50</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>PdCl<sub>2</sub> (899g/mol); Hesaplanan: C, 66.74; H, 7.34; N, 6.22. Bulunan: C, 66.87; H, 7.18; N, 6.25%.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.97-1.28 (m, 8H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.55-1.64 (m, 8H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 3.40-3.41 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 2.08 ve

2.27 (s, 24H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2-2,4</sub>), 4.83, 4.95, 5.13 ve 5.21 (d, 8H, *J* = 16.2 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2-2,4</sub>), 6.8 (s, 4H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2-2,4</sub>), 6.97 ve 7.45 (d, 8H, *J* = 7.5 Hz ve, *J* = 7.8 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2-2,4</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 23.98 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 28.23 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 48.73 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 19.30 ve 20.99 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2-2,4</sub>), 67.47 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2-2,4</sub>), 126.60, 128.30, 130.58, 131.65, 135.08 ve 136.13 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2-2,4</sub>), 205.22 (C<sub>karben</sub>).

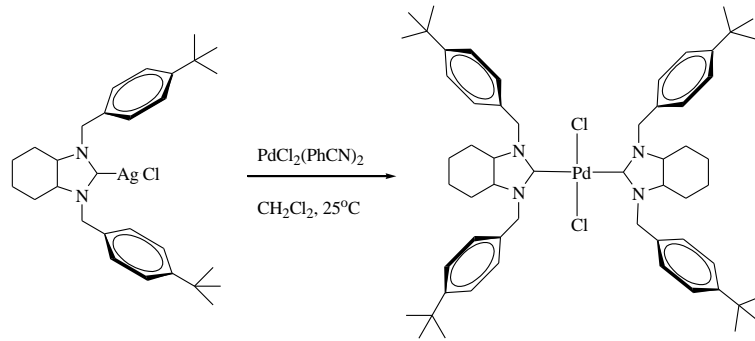
### 2.5.3. Bis[1,3-bis(4-izopropilbenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum (II) (5c)



**5c** Bileşiği, **5a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde kloro[1,3-bis(4-izopropilbenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (0.394 g, 0.74 mmol) ve PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> (0.141 g, 0.37 mmol)'den elde edildi. Verim: 0.286 g, %81, en: 268-270 °C. IR, ν: 1511 cm<sup>-1</sup> (NCN). Element Analizi: C<sub>54</sub>H<sub>74</sub>N<sub>4</sub>PdCl<sub>2</sub> (955 g/mol); Hesaplanan: C, 67.85; H, 7.74; N, 5.86. Bulunan: C, 67.93; H, 7.71; N, 5.81.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.99-1.02 (m, 8H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.59-1.61 ve 1.84-1.88 (m, 8H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 2.83-2.85 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.22 (d, 24H, *J* = 6.92 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2-p</sub>), 2.87-2.92 (m, 4H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2-p</sub>), 4.94, 5.03, 5.45 ve 5.57 (d, 8H, *J* = 15.3 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2-p</sub>), 7.01 ve 7.52 (d, 16H, *J* = 8.1 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2-p</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 23.99 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 28.12 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 51.92 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 33.73 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2-p</sub>), 23.97 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2-p</sub>), 66.27 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2-p</sub>), 126.35, 128.54, 133.60, 147.73 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2-p</sub>), 203.72 (C<sub>karben</sub>).

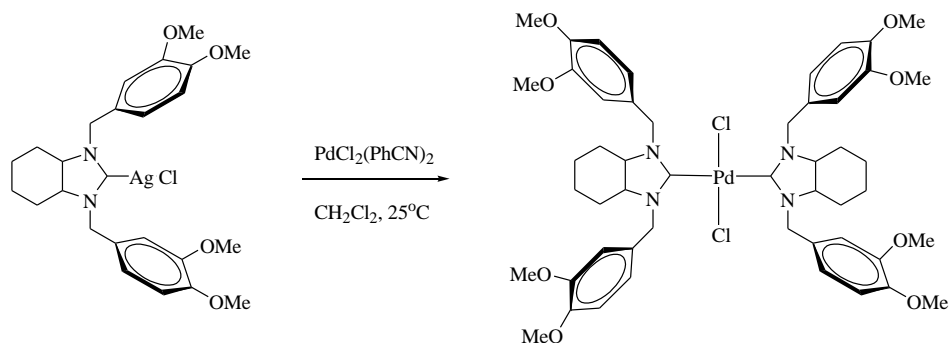
**2.5.4. Bis[1,3-bis(4-*ter*-butilbenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]dikloro palladyum(II) (5d)**



**5d** Bileşiği, **5a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde kloro[1,3-bis(4-*ter*-butilbenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (0.414 g, 0.74 mmol) ve PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> (0.141 g, 0.37 mmol)'den elde edildi. Verim: 0.332 g, %89, en: 297-298 °C. IR,  $\nu$ : 1514 cm<sup>-1</sup> (NCN). Element Analizi: C<sub>58</sub>H<sub>82</sub>N<sub>4</sub>PdCl<sub>2</sub> (1011g/mol); Hesaplanan: C, 68.84; H, 8.11; N, 5.53. Bulunan: C, 68.90; H, 8.18; N, 5.59.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.99-1.15 (m, 8H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.59-1.61 ve 1.84-1.87 (m, 8H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 2.87-2.88 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.27 (s, 36H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3-p</sub>); 4.95, 4.99 ve 5.49, 5.54 (d, 8H, *J* = 15.3 Hz ve *J* = 15.3 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3-p</sub>), 7.26, 7.27 ve 7.50, 7.54 (d, 16H, *J* = 8.4 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3-p</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 23.99 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 28.12 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 51.92 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 31.39 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3-p</sub>), 34.44 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3-p</sub>); 66.41 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3-p</sub>), 125.20, 128.16, 133.28 ve 149.95 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3-p</sub>), 203.79 (C<sub>karben</sub>).

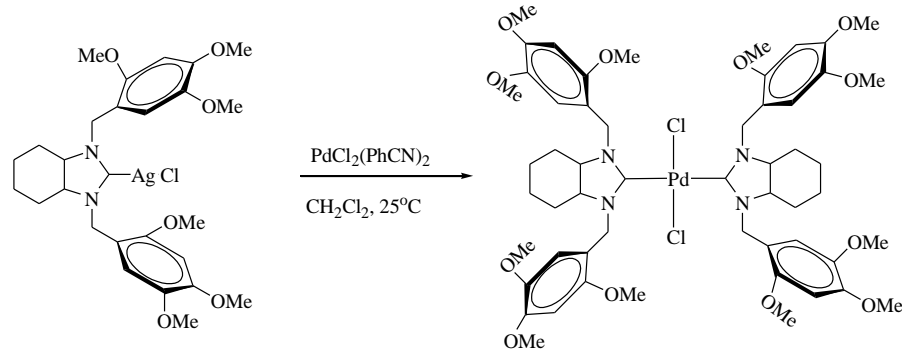
**2.5.5. Bis[1,3-bis(3,4-dimetoksibenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]dikloro palladyum(II) (5e)**



**5e** Bileşiği, **5a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde kloro[1,3-bis(3,4-dimetoksibenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (0.488 g, 0.86 mmol) ve PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> (0.164 g, 0.43 mmol)'den elde edildi. Verim: 0.348 g, %79, en: 249-250 °C. IR,  $\nu$ : 1513.60 cm<sup>-1</sup> (NCN). Element Analizi: C<sub>50</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>PdCl<sub>2</sub> (1027g/mol); Hesaplanan: C, 58.42; H, 6.42; N, 5.45. Bulunan: C, 58.55; H, 6.27; N, 5.49.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.98-1.26 (m, 8H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.59-1.90 (m, 8H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 2.82-2.88 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 3.84 ve 3.87 (s, 24H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2-3,4</sub>), 4.87, 5.02, 5.44 ve 5.65 (d, 8H, *J* = 15.0 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2-3,4</sub>), 6.65-6.92 ve 7.28-7.43 (m, 12H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2-3,4</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 23.96 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 28.16 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 51.96 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 55.74 ve 56.55 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2-3,4</sub>), 66.17 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2-3,4</sub>), 110.41, 111.47, 120.29, 128.94, 148.35 ve 149.28 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2-3,4</sub>), 203.33 (C<sub>karben</sub>).

#### 2.5.6. Bis[1,3-bis(2,4,5-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden] dikloropalladyum(II) (**5f**)



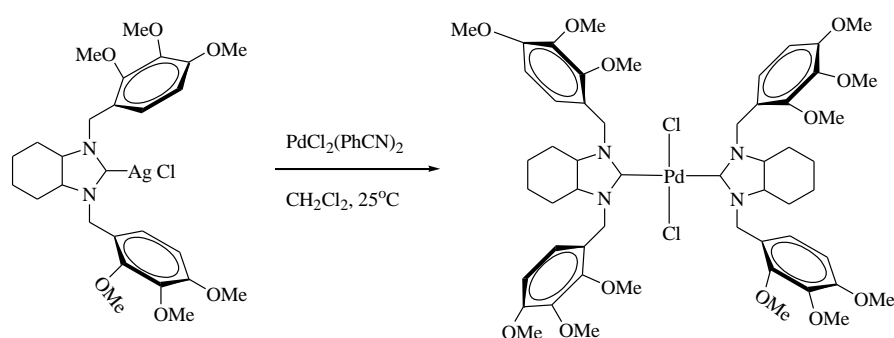
**5f** Bileşiği, **5a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde kloro[1,3-bis(2,4,5-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (0.452 g, 0.72 mmol) ve PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> (0.137 g, 0.36 mmol)'den elde edildi. Verim: 0.309 g, %75, en: 258-260 °C. IR,  $\nu$ : 1511.44 cm<sup>-1</sup> (NCN). Element Analizi: C<sub>54</sub>H<sub>74</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>PdCl<sub>2</sub> (1147g/mol); Hesaplanan: C, 56.49; H, 6.45; N, 4.88. Bulunan: C, 56.59; H, 6.31; N, 4.92%.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.98-1.16 (m, 8H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.26-1.85 (m, 8H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 3.45-3.46 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 3.72, 3.84 ve 3.85 (s, 36H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3-2,4,5</sub>), 5.03 ve 5.53 (d, 8H, *J* = 15.3 Hz,



$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-2,4,5}$ , 6.39 ve 7.55 (s, 8H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-2,4,5}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 23.66 ( $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ ), 28.03 ( $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ ), 43.93 ( $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ ), 56.03, 56.64 ve 56.85 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-2,4,5}$ ), 58.60 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-2,4,5}$ ), 97.14, 113.87, 117.02, 143.53, 148.51 ve 150.67 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-2,4,5}$ ), 204.12 ( $\text{C}_{\text{karben}}$ ).

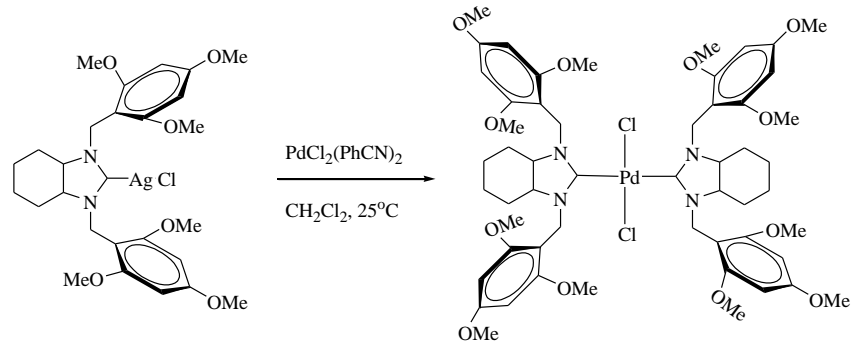
### 2.5.7. Bis[1,3-bis(2,3,4-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]dikloro palladyum(II) (5g)



**5g** Bileşiği, **5a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde kloro[1,3-bis(2,3,4-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (0.465 g, 0.74 mmol) ve  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  (0.141 g, 0.37 mmol)'den elde edildi. Verim: 0.309 g, %73, en: 224-225  $^\circ\text{C}$ . IR,  $\nu$ : 1495.63  $\text{cm}^{-1}$  (NCN). Element Analizi:  $\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{PdCl}_2$  (1147g/mol); Hesaplanan: C, 56.49; H, 6.45; N, 4.88. Bulunan: C, 56.60; H, 6.33; N, 4.91.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.89-1.13 (m, 8H,  $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ ), 1.27-1.66 (m, 8H,  $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ ), 3.50-3.55 (m, 4H,  $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ ), 3.79, 3.81 ve 3.82 (s, 36H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-2,3,4}$ ), 4.87 ve 5.65 (d, 8H,  $J = 15.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-2,3,4}$ ), 6.59-6.66 ve 7.65-7.70 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-2,3,4}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 24.04 ( $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ ), 27.94 ( $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ ), 44.63 ( $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}$ ), 55.80, 58.70 ve 60.75 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-2,3,4}$ ), 66.81 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-2,3,4}$ ), 107.64, 122.74, 125.00, 141.59, 151.36 ve 152.72 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-2,3,4}$ ), 204.84 ( $\text{C}_{\text{karben}}$ ).

### 2.5.8. Bis[1,3-bis(2,4,6-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]dikloro palladyum(II) (5h)



**5h** Bileşiği, **5a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde kloro[1,3-bis(2,4,6-trimetoksibenzil)perhidrobenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (0.477 g, 0.76 mmol) ve PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> (0.145 g, 0.38 mmol)'den elde edildi. Verim: 0.305g, %70, en: 247-249 °C. IR,  $\nu$ : 1498 cm<sup>-1</sup> (NCN). Element Analizi: C<sub>54</sub>H<sub>74</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>PdCl<sub>2</sub> (1147g/mol); Hesaplanan: 56.49; H, 6.45; N, 4.88. Bulunan: C, 56.40; H, 6.49; N, 8.81.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.84-1.16 (m, 8H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1.34-1.63 ve 1.71-1.84 (m, 8H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 3.31-3.42 (m, 4H, NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 3.80 ve 3.83 (s, 36H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,4,6), 4.49, 4.84, 5.42, ve 5.60 (d, 8H, *J* = 14.1 Hz, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,4,6), 6.04 ve 6.11 (s, 8H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,4,6). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 22.44 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 24.24 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 38.46 (NCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 55.43 ve 55.96 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,4,6), 59.69 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,4,6), 89.90, 101.90, 106.92, 159.68, 160.39 ve 162.21 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,4,6), 200.53 (C<sub>karben</sub>).

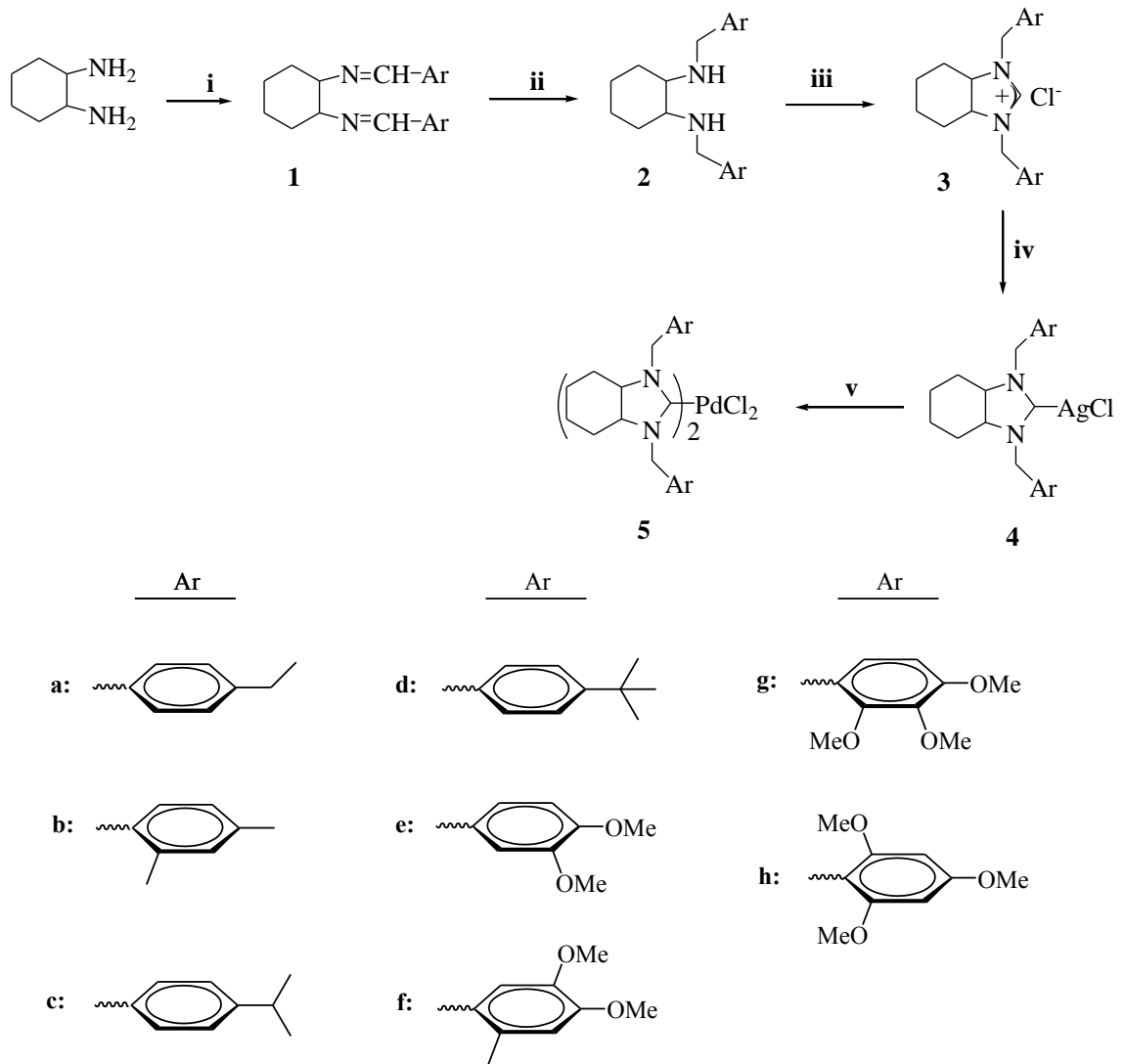
### 2.6. Direk C5 Arilasyonun Genel Yöntemi

Argon gazı altında heteroaromatik bileşik (2 mmol), aril halojenür (1 mmol), palladyum kompleksleri (0.005 mmol), KOAc (1 mmol) ve dimetilasetamit (2 mL) bir Şilenk içerisinde karıştırıldı ve Şilenk 130 °C'ye kadar ısıtılmış yağ banyosuna konulduktan sonra reaksiyon karışımı 1 saat ısıtıldı. Karışım, ürün verimi ve aril bromür dönüşümünü belirlemek için gaz kromatografisi ile analiz edildi. Çözücü, vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün silika jel kolonda dietileter / pentanla (1 : 3) ile saflaştırıldı.

### 3. SONUÇ VE TARTIŞMA

#### 3.1. Sentez ve Karakterizasyon

Bu çalışmada, palladyum komplekslerinin sentezi beş basamakta gerçekleştirildi. Bunlar; (i) Schiff bazlarının sentezi, (ii) Diaminlerin sentezi, (iii) Perhidrobenzimidazolyum tuzlarının sentezi, (iv) Gümüş komplekslerinin sentezi, (v) Palladyum komplekslerinin sentezi.



Reaktifler ve Koşullar. (i) EtOH, 4h, 76°C; (ii) MeOH, NaBH<sub>4</sub>, 24h, 25°C; (iii) HC(OEt)<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, 12h, 110°C; (iv) Ag<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C; (v) PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C.

Şema 3.1 Palladyum komplekslerinin sentezi

Schiff bazları 1,2-diaminosikloheksan ile değişik aromatik aldehitlerin etanol içerisinde etkileştirilmesi sonucu kolaylıkla ve yüksek verimlerle renksiz katılar olarak elde edildi. İkinci aşamada Schiff bazları oda sıcaklığında metanol içerisinde sodyum borhidrür ile etkileştirilerek indirgendi. Elde edilen diaminler vakum altında damıtılarak saflaştırıldı. 1,3-Dialkilperhidrobenzimidazolyum klorür tuzları diaminlerin amonyum klorür ile trietil ortoformat içerisinde 130 °C de ısıtılmaları sonucu iyi verimler ile sentezlendi [106]. Sentezlenen tuzlar, gümüş oksit ile diklorometan içerisinde oda sıcaklığında ve karanlıkta etkileştirilerek iyi verimler ile Ag(I)-NHC kompleksleri sentezlendi. Gümüş komplekslerinin diklorometan, dimetilsülfoksit gibi çözücülerde çözüdüğü, katı halde kararlı ancak ışığa karşı duyarlı olduğu görüldü. Bu nedenle, gümüş kompleksleri izole edildikten sonra alüminyum folyo ile sarılarak güneş ışığından korundu. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik veriler ve element analizi kullanılarak aydınlatıldı (materyal ve metot).

Ag(I)-NHC komplekslerinin **4a-h** oluşumu, perhidrobenzimidazolyum klorür tuzlarının, <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 10.37-10.96 ppm aralığındaki C2 protonlarına ait piklerin ve <sup>13</sup>C NMR spektrumunda 162.10-162.44 ppm aralığındaki C2 karbonlarına ait piklerin kaybolmasıyla kanıtlanmıştır. Ayrıca Ag(I)-NHC komplekslerinin karben karbonuna ait sinyalleri gözlenmedi. Ag(I)-NHC komplekslerinin **4a-h** <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında benzilik hidrojenler **4a** bileşğinde 4.41, 4.62, 4.90 ve 5.08 ppm, **4b** bileşğinde 4.50, 4.72, 4.90 ve 5.02 ppm, **4c** bileşğinde 4.44, 4.61, 4.91 ve 5.07 ppm, **4d** bileşğinde 4.60 ve 4.91 ppm, **4e** bileşğinde 4.57 ve 4.85 ppm, **4f** bileşğinde 4.50 ve 4.82 ppm, **4g** bileşğinde 4.42 ve 4.93 ppm ve **4h** bileşğinde 4.35, 4.46, 4.75 ve 4.90 ppm de dublet; aromatik hidrojenler **4a** bileşğinde 7.19 ve 7.25 ppm de dublet, **4b** bileşğinde 6.87-7.28 ppm de multipler, **4c** bileşğinde 7.08 ve 7.36 ppm de dublet, **4d** bileşğinde 7.24 ve 7.38 ppm de dublet, **4e** bileşğinde 6.82-6.88 ppm de multipler, **4f** bileşğinde 6.49 ve 6.84 ppm de singlet, **4g** bileşğinde 6.62-6.67 ve 6.96-7.02 ppm de multipler, **4h** bileşğinde 6.08 ve 6.12 ppm de singlet olarak gelmektedir. Aromatik halka üzerindeki substitüentler incelendiğinde, **4a** bileşğinde *para*-konumdaki etil (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) grubunun metil hidrojenleri 1.25 ppm de tripler, metilen hidrojenleri 2.65 ppm de quartet, **4b** bileşğinde 2,4-CH<sub>3</sub> grubunun hidrojenleri 2.32 ve 2.33 ppm de singlet, **4c** bileşğinde izopropil (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*) grubunun metil hidrojenleri 1.26 ppm de dublet, metin hidrojenleri 3.12-3.22 ppm de multipler, **4d** bileşğinde *ter*-bütil (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-*p*)

grubunun metil hidrojenleri 1.33 ppm de singlet, **4e** bileşiğinde metoksi (-O(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,4) gruplarının metil hidrojenleri 3.88 ve 3.89 ppm de singlet, **4f** bileşiğinde metoksi (-O(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,4,5) gruplarının metil hidrojenleri 3.81, 3.88 ve 3.90 ppm de singlet, **4g** bileşiğinde metoksi (-O(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,3,4) gruplarının metil hidrojenleri 3.86, 3.87 ve 3.90 ppm de singlet, **4h** bileşiğinde metoksi (-O(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,4,6) gruplarının metil hidrojenleri 3.80 ve 3.82 ppm de singlet olarak gelmektedir. Ag(I)-NHC komplekslerinin **4a-h** <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarında benzilik karbon, **4a** bileşiğinde 66.43 ppm, **4b** bileşiğinde 67.73 ppm, **4c** bileşiğinde 66.42 ppm, **4d** bileşiğinde 66.42 ppm, **4e** bileşiğinde 66.41 ppm, **4f** bileşiğinde 58.84 ppm, **4g** bileşiğinde 67.05 ppm ve **4h** bileşiğinde 59.28 ppm de; aromatik karbonlar, **4a** bileşiğinde 127.49, 128.39, 132.23 ve 144.33 ppm, **4b** bileşiğinde 126.94, 128.70, 130.24, 131.13, 135.63 ve 137.72 ppm, **4c** bileşiğinde 126.41, 128.02, 132.35 ve 147.58 ppm, **4d** bileşiğinde 125.83, 127.35, 132.00 ve 151.23 ppm, **4e** bileşiğinde 110.90, 111.22, 120.23, 127.55, 148.99 ve 149.31 ppm, **4f** bileşiğinde 97.40, 113.76, 115.11, 143.06, 149.77 ve 151.96 ppm, **4g** bileşiğinde 107.27, 121.24, 123.80, 142.15, 151.99 ve 153.87 ppm ve **4h** bileşiğinde 90.27, 101.68, 105.12, 159.63, 159.77 ve 161.21 ppm de gelmektedir. Aromatik halka üzerindeki süstitüentler incelendiğinde, **4a** bileşiğinde etil grubunun metil karbonu 15.47 ppm, metilen karbonu 16.69 ppm de, **4b** bileşiğinde metil gruplarının karbonları 20.92 ve 21.02 ppm de, **4c** bileşiğinde izopropil grubunun metil karbonu 23.95 ppm de, metin karbonu 33.97 ppm de, **4d** bileşiğinde *ter*-bütil grubunun metil karbonu 31.32 ppm de, tersiyel karbonu 34.60 ppm de, **4e** bileşiğinde metoksi grubunun karbonları 55.92 ve 56.19 ppm de, **4f** bileşiğinde metoksi grubunun karbonları 56.22, 56.69 ve 56.96 ppm de, **4g** bileşiğinde metoksi grubunun karbonları 56.03, 58.79 ve 60.81 ppm de, **4h** bileşiğinde metoksi grubunun karbonları 55.47 ve 55.97 ppm de gelmektedir.

Literatürde Pd(II)-NHC komplekslerinin sentezinde kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemlerden biri, bir gümüş(I)-NHC kompleksini sentezlemek ve daha sonra gümüşe bağlı karben ligantını palladyuma transfer etmektir. Bu yöntem, rutenyum, rodyum, iridyum, altın ve nikel gibi bir çok metale başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Pd(II)-NHC **5a-h** kompleksleri, oda sıcaklığında diklorometan içerisinde PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> ile bir karben transfer reaktifi olan gümüş(I)-NHC komplekslerinin etkileştirilmesiyle elde edildi. Bu kompleksler, hem çözelti hem de katı halde hava, ışık ve neme karşı kararlıdır ve klor içeren çözücülerde çözünürler. Sentezlenen yeni

komplekslerin yapıları,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, IR spektroskopisi ve elemental analiz gibi teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır. Komplekslerin NMR analizi, N-heterosiklik karben ligantlarının gümüş komplekslerden palladyum merkezine aktarıldığını göstermektedir.

Pd(II)-NHC komplekslerinin **5a-h**  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarında benzilik hidrojenler, **5a** bileşiğinde 4.96, 5.08, 5.41 ve 5.54 ppm, **5b** bileşiğinde 4.83, 4.95, 5.13 ve 5.21 ppm, **5c** bileşiğinde 4.94, 5.03, 5.45 ve 5.57 ppm, **5d** bileşiğinde 4.95, 4.99 ve 5.49, 5.54 ppm, **5e** bileşiğinde 4.87, 5.02, 5.44 ve 5.65 ppm, **5f** bileşiğinde 5.03 ve 5.53 ppm, **5g** bileşiğinde 4.87 ve 5.65 ppm ve **5h** bileşiğinde 4.49, 4.84, 5.42, ve 5.60 ppm de dublet olarak gelmektedir. Aromatik hidrojenler, **5a** bileşiğinde 7.07 ve 7.48 ppm de dublet, **5b** bileşiğinde 6.97 ve 7.45 ppm de dublet ve 6.8 ppm de singlet, **5c** bileşiğinde 7.01 ve 7.52 ppm de dublet, **5d** bileşiğinde 7.26, 7.27 ve 7.50, 7.54 ppm de dublet, **5e** bileşiğinde 6.65-6.92 ve 7.28-7.43 ppm de multipler, **5f** bileşiğinde 6.39 ve 7.55 ppm de singlet, **5g** bileşiğinde 6.59-6.66 ve 7.65-7.70 ppm de multipler ve **5h** bileşiğinde 6.04 ve 6.11 ppm de singlet olarak gelmektedir. Aromatik halka üzerindeki substitüentler incelendiğinde, **5a** bileşiğinde *para*-konumdaki etil ( $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) grubunun metil hidrojenleri 1.21 ppm de triplet, metilen hidrojenleri 2.61 ppm de quartet, **5b** bileşiğinde 2,4- $\text{CH}_3$  grubunun hidrojenleri 2.08 ve 2.27 ppm de singlet, **5c** bileşiğinde izopropil ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -*p*) grubunun metil hidrojenleri 1.22 ppm de dublet, metin hidrojenleri 2.87-2.92 ppm de multipler, **5d** bileşiğinde *ter*-bütil ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -*p*) grubunun metil hidrojenleri 1.27 ppm de singlet, **5e** bileşiğinde metoksi ( $-\text{O}(\text{CH}_3)_2$ -3,4) gruplarının metil hidrojenleri 3.84 ve 3.87 ppm de singlet, **5f** bileşiğinde metoksi ( $-\text{O}(\text{CH}_3)_3$ -2,4,5) gruplarının metil hidrojenleri 3.72, 3.84 ve 3.85 ppm de singlet, **5g** bileşiğinde metoksi ( $-\text{O}(\text{CH}_3)_3$ -2,3,4) gruplarının metil hidrojenleri 3.79, 3.81 ve 3.82 ppm de singlet, **5h** bileşiğinde metoksi ( $-\text{O}(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6) gruplarının metil hidrojenleri 3.80 ve 3.83 ppm de singlet olarak gelmektedir. Pd(II)-NHC komplekslerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında karakteristik C-2 (karben) karbon piki, **5a** bileşiğinde 203.88 ppm, **5b** bileşiğinde 205.22 ppm, **5c** bileşiğinde 203.72 ppm, **5d** bileşiğinde 203.79 ppm, **5e** bileşiğinde 203.33 ppm, **5f** bileşiğinde 204.12 ppm, **5g** bileşiğinde 204.84 ppm ve **5h** bileşiğinde 200.53 ppm de; benzilik karbonlar, **5a** bileşiğinde 66.33 ppm, **5b** bileşiğinde 67.47 ppm, **5c** bileşiğinde 66.27 ppm, **5d** bileşiğinde 66.41 ppm, **5e** bileşiğinde 66.17 ppm, **5f** bileşiğinde 58.60 ppm, **5g** bileşiğinde 66.81 ppm, **5h**

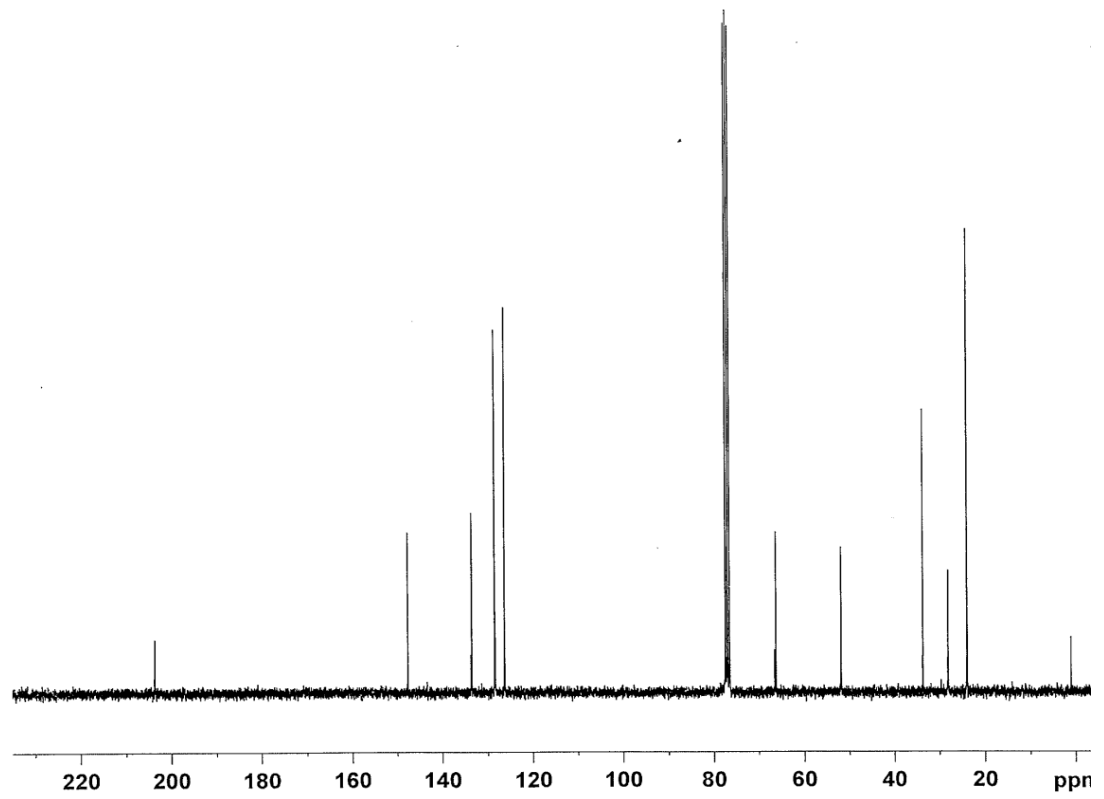
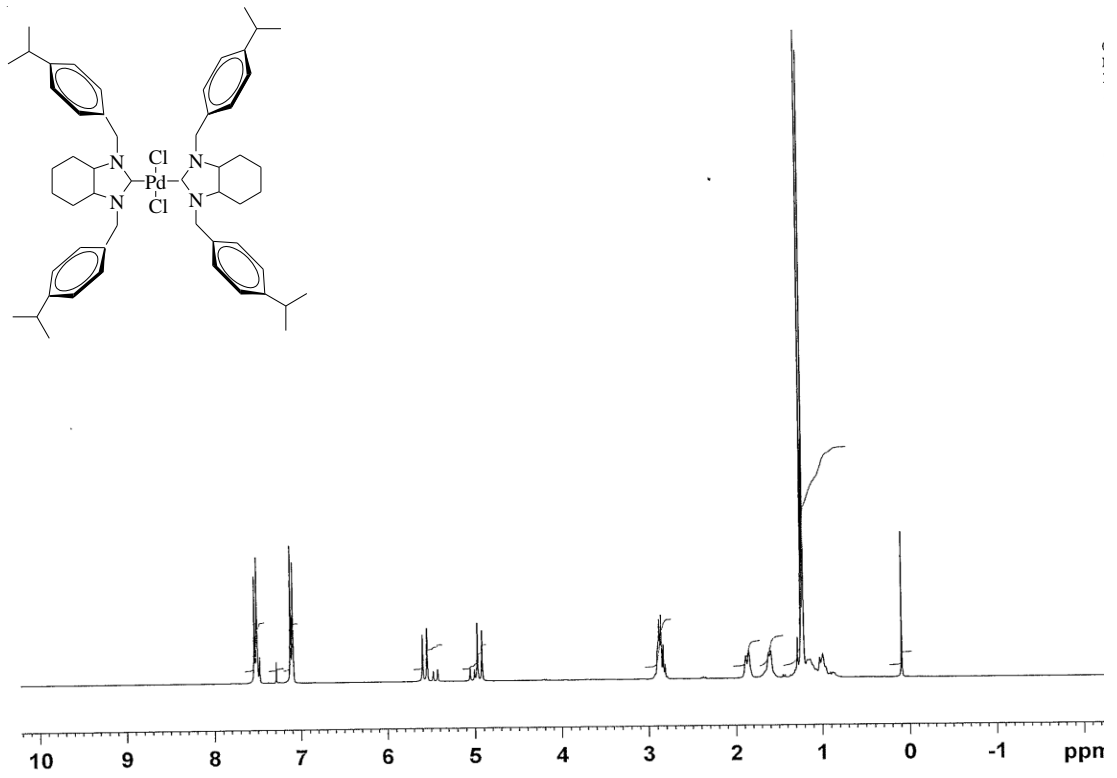
bileşiginde 59.69 ppm de; aromatik karbonlar, **5a** bileşiginde 127.79, 128.48, 133.69, 143.10 ppm, **5b** bileşiginde 126.60, 128.30, 130.58, 131.65, 135.08 ve 136.13 ppm, **5c** bileşiginde 126.35, 128.54, 133.60, 147.73 ppm, **5d** bileşiginde 125.20, 128.16, 133.28, 149.95 ppm, **5e** bileşiginde 110.41, 111.47, 120.29, 128.94, 148.35 ve 149.28 ppm, **5f** bileşiginde 97.14, 113.87, 117.02, 143.53, 148.51 ve 150.67 ppm, **5g** bileşiginde 107.64, 122.74, 125.00, 141.59, 151.36 ve 152.72 ppm, **5h** bileşiginde 89.90, 101.90, 106.92, 159.68, 160.39 ve 162.21 ppm de gelmektedir.

Aromatik halka üzerindeki sübstitüentler incelendiğinde, **5a** bileşiginde etil grubunun metil karbonu 15.47 ppm, metilen karbonu 18.90 ppm de, **5b** bileşiginde metil gruplarının karbonları 19.30 ve 20.99 ppm de, **5c** bileşiginde izopropil grubunun metil karbonu 23.97 ppm de, metin karbonu 33.73 ppm de, **5d** bileşiginde *ter*-bütil grubunun metil karbonu 31.39 ppm de, tersiyel karbonu 34.44 ppm de, **5e** bileşiginde metoksi grubunun karbonları 55.74 ve 56.55 ppm de, **5f** bileşiginde metoksi grubunun karbonları 56.03, 56.64 ve 56.85 ppm de, **5g** bileşiginde metoksi grubunun karbonları 55.80, 58.70 ve 60.75 ppm de, **5h** bileşiginde metoksi grubunun karbonları 55.43 ve 55.96 ppm de gelmektedir. Palladyum komplekslerinin IR spektrumlarında C=N gerilme titreşimleri 1512-1655 cm<sup>-1</sup> aralığında gelmektedir. Palladyum komplekslerinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarında 200.53-204.84 ppm civarında karben karbonuna ait piklerin gözlenmesi palladyum komplekslerinin oluştuğunu göstermektedir. Bütün bu veriler gümüş ve palladyum komplekslerinin yapılarını doğrulamakta ve ayrıca literatürdeki verilerle uyum içerisindedir.

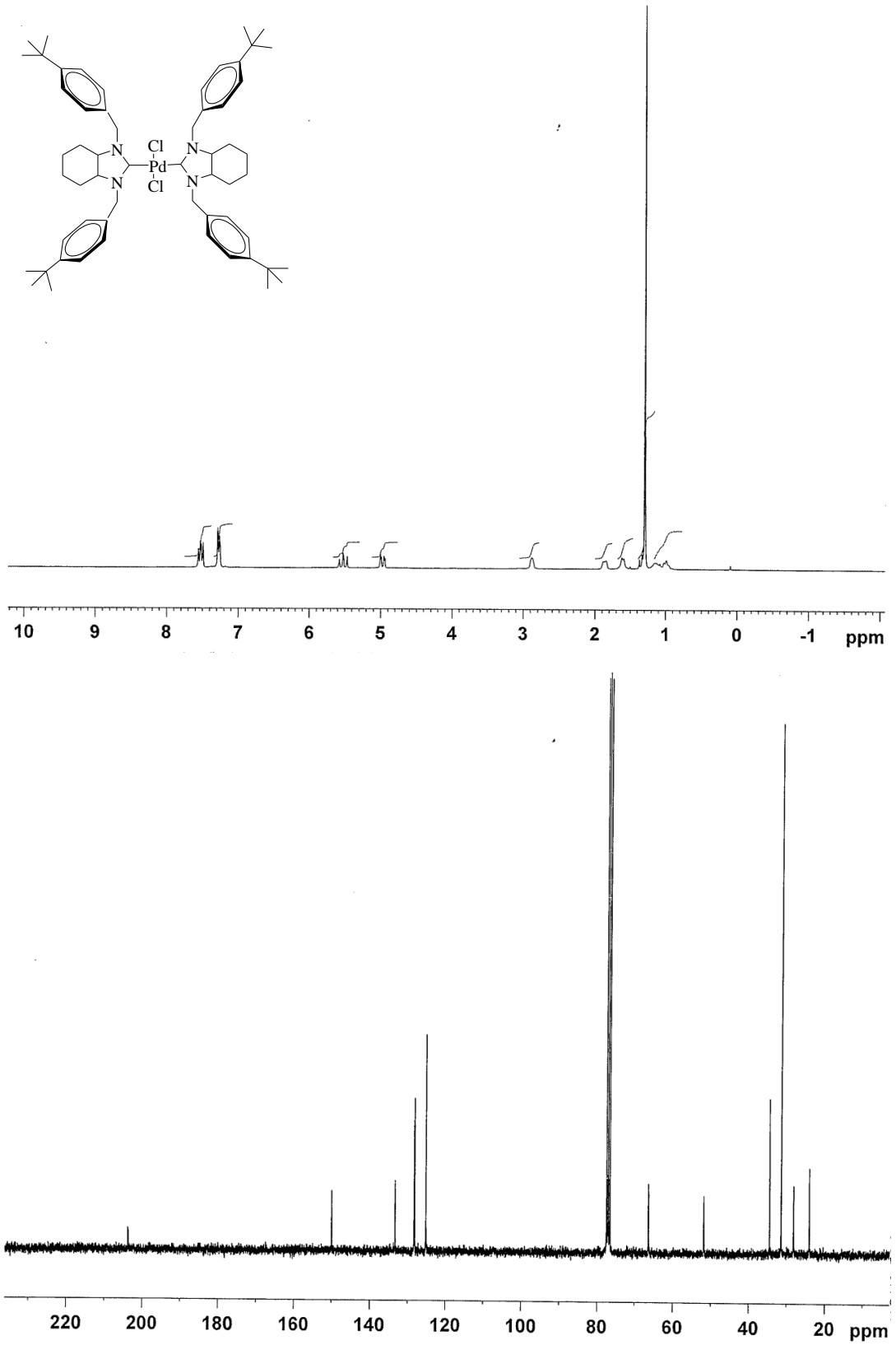




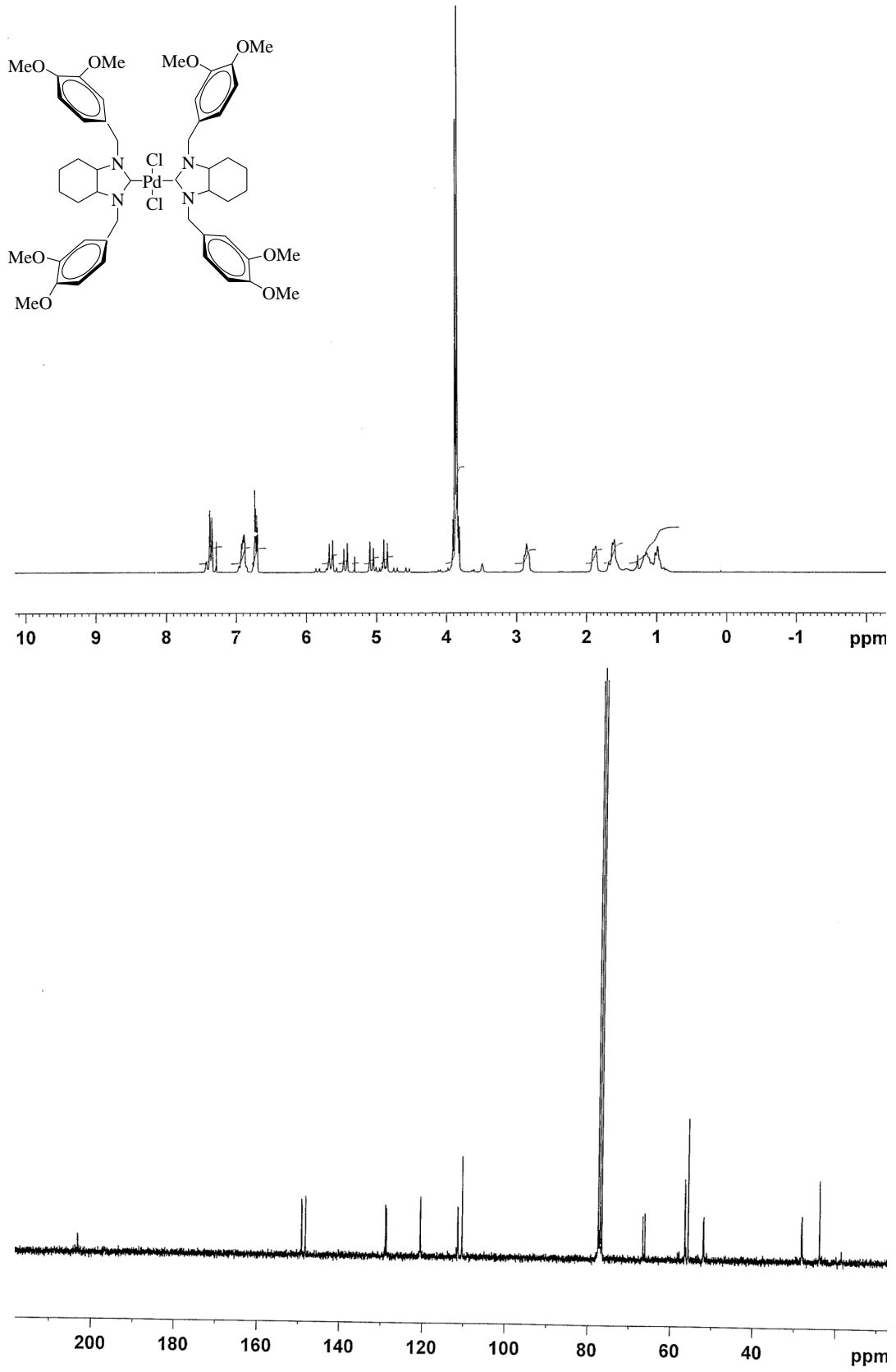




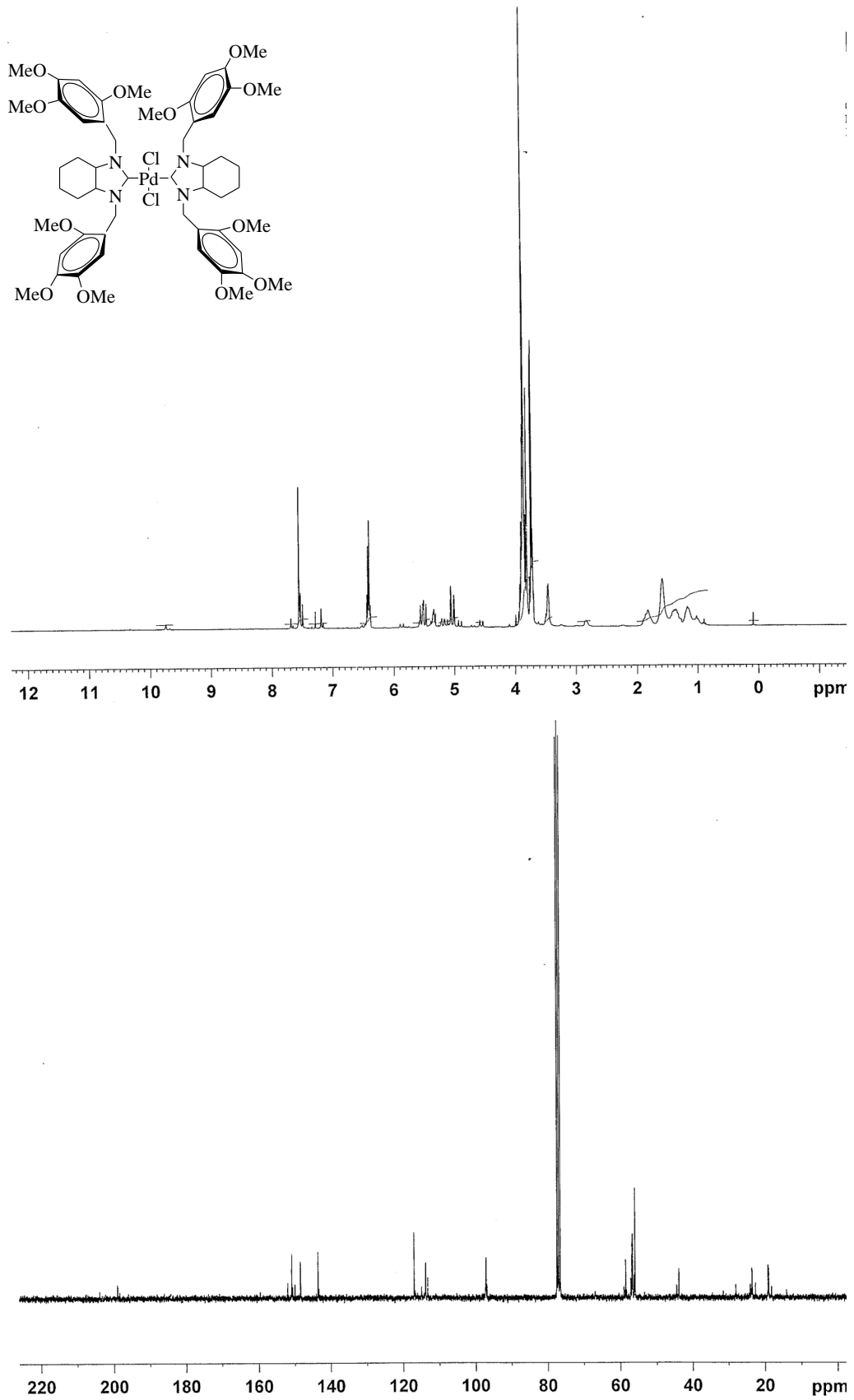
Şekil 3.3. 5c Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları



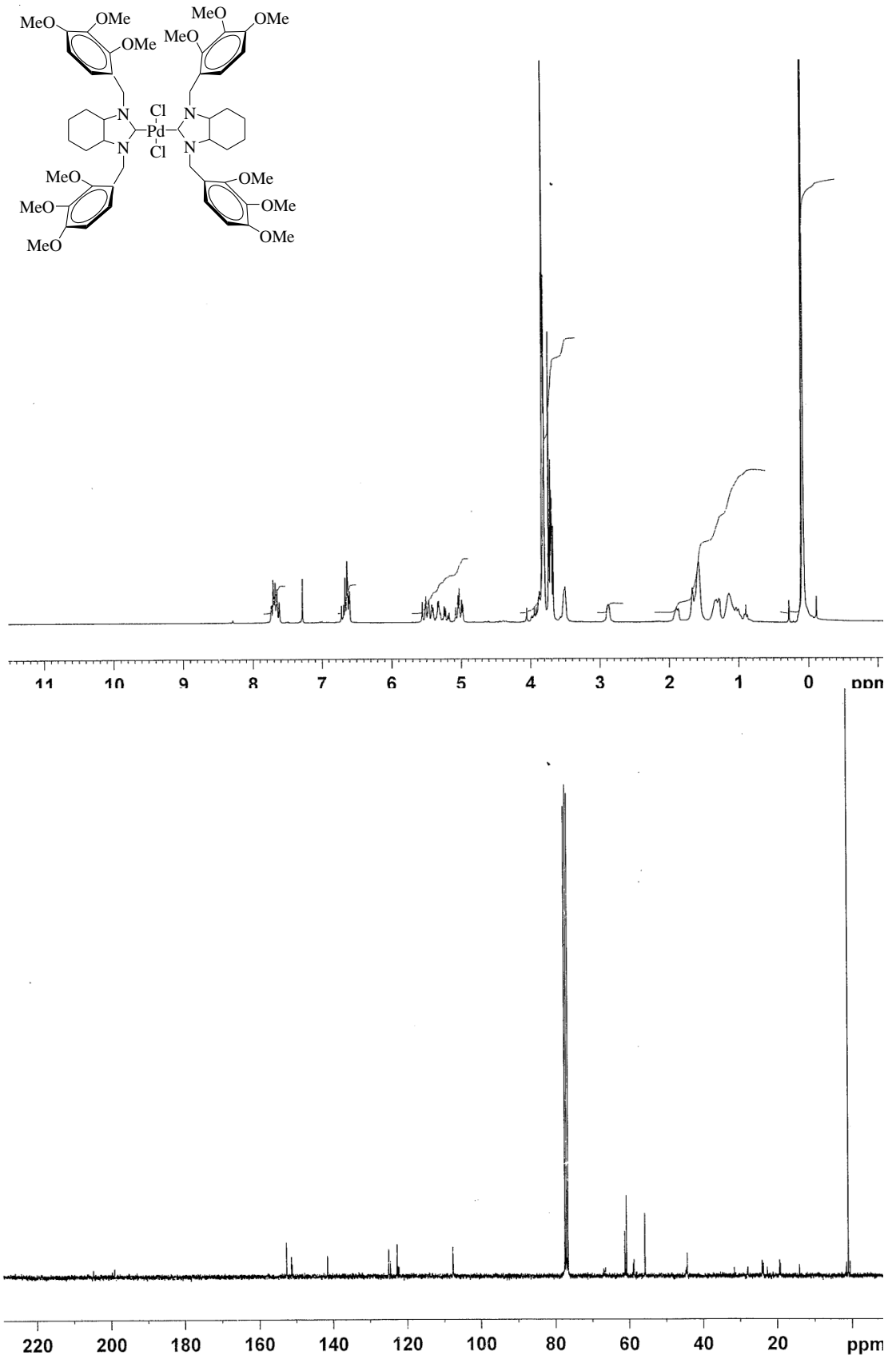
Şekil 3.4. 5d Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları



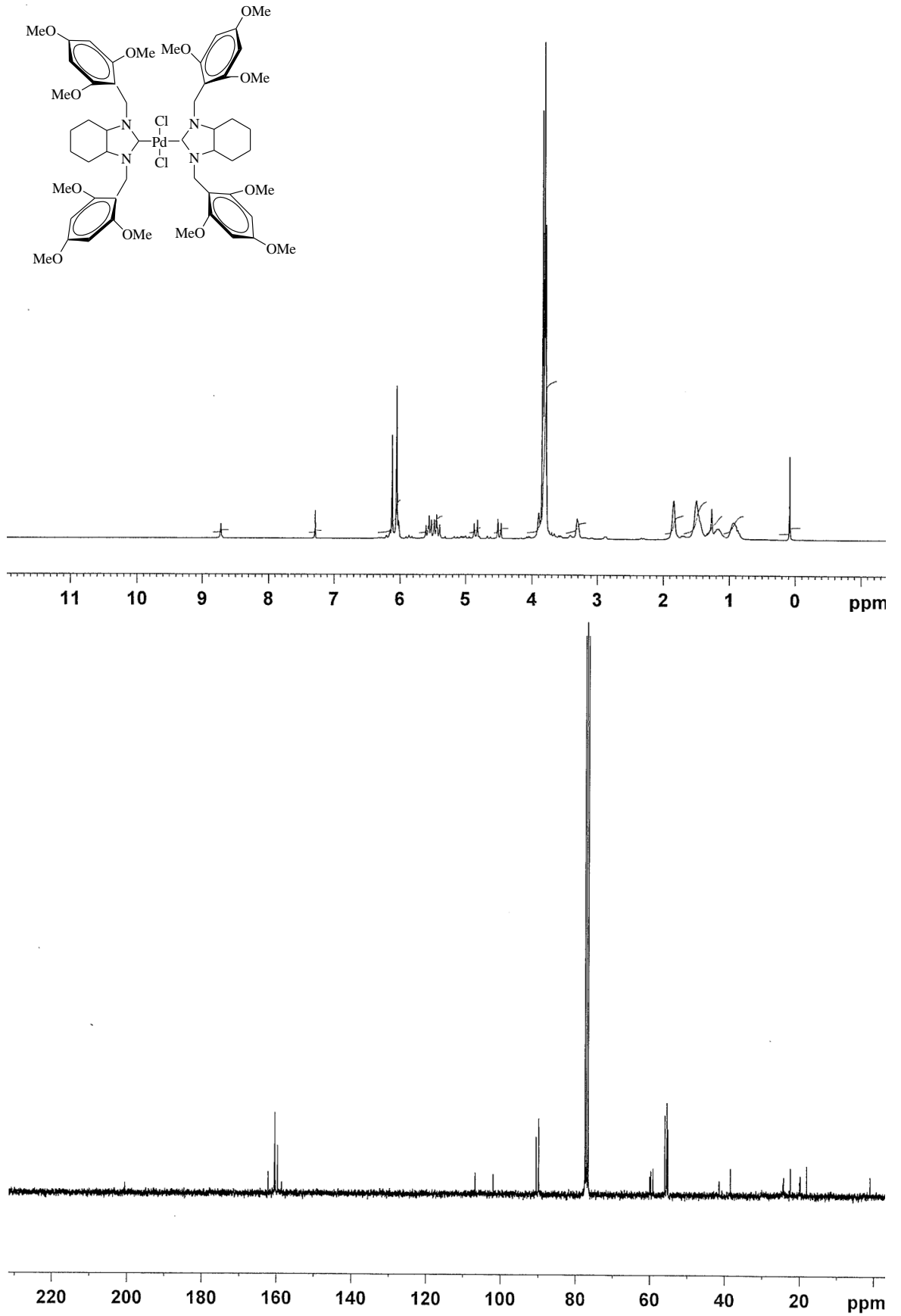
Şekil 3.5. 5e Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları



Şekil 3.6. **5f** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları



Şekil 3.7. 5g Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

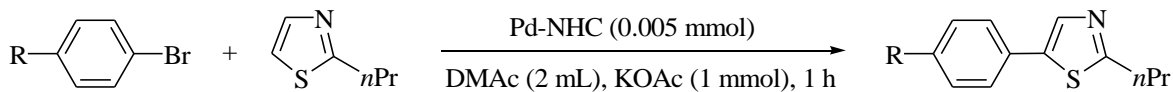


Şekil 3.8. **5h** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

### 3.2. Katalitik Çalışmalar: Aril bromürler ile tiyazol, tiyofen ve furanın direk C5 arilasyonu

Palladyum katalizli tiyazol, tiyofen ve furanın direk arilasyonunda benzimidazol-2-iliden veya imidazolin-2-iliden ligantlarının kullanımı ilk olarak Doucet tarafından gerçekleştirilmiştir. Onlar argon altında 150 °C de N,N-dimetilasetamit içerisinde ve %1 mol Pd-NHC komplekslerinin katalizörlüğünde tiyazol, tiyofen veya furanı aril bromürlerle 20 h etkileştirdiklerinde yüksek verimlerle uygun arilasyon ürünlerini sentezlediler. Bu çalışmada, katalitik deneyler daha az katalizör kullanılarak daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürede yapıldı. Önceki sonuçlara dayanarak bu çalışmada baz olarak potasyum asetat (KOAc) ve çözücü olarak N,N-dimetilasetamit (DMAc) seçildi. Katalitik deneyler, palladyum(II)-NHC (**5c**, **5d**, **5h**) katalizörlüğünde 130 °C’de 1saat’lik sürede gerçekleştirildi. Bu reaksiyon koşullarında, 2-*n*-butilfuran, 2-*n*-butiltiyofen ve 2-*n*-propiltiyazol *para* konumunda elektron çekici veya elektron sağlayıcı grupları olan dört aril bromürle etkileştirildi. Sonuçlar Tablo 3.1, 3.2 ve 3.3’de verilmiştir. Katalizör olarak palladyum(II)-NHC kompleksleri kullanılmadığında, bu reaksiyon şartları altında 2-*n*-butilfuran, 2-*n*-butiltiofen ve 2-*n*-propiltiyazol ile 4-bromoasetofenon arasındaki reaksiyonlarda ancak %1 verimle ürünler elde edildi. Arilasyon reaksiyonları regioselektiftir. Her türlü koşulda sadece C5 arilli ürünler oluştu. 3- veya 4- arilli ürünler reaksiyon karışımının GC analizinde gözlenmedi. İlk olarak, direkt C5 arilasyon reaksiyonlarında katalizör olarak bu yeni paladyum(II)-NHC (**5c**, **5d**, **5h**) kompleksleri kullanarak 4-bromoasetofenon, 4-metoksibromobenzen, 4-metilbromobenzen ve bromobenzen ile 2-*n*-propiltiyazolün reaksiyonları incelendi ve yüksek verimde arilasyon ürünleri elde edildi (Tablo 3.1). Aromatik halka üzerinde metoksi veya metil gibi elektron sağlayıcı grupları olan aril bromürler ile 2-*n*-propiltiyazol arasında mükemmel yakın verimlerle arilli ürünlerin elde edildiği reaksiyonlar gerçekleşti. Ancak, aromatik halka üzerinde elektron çekici grubu olan 4-bromoasetofenon ve süstitüent bulundurmeyen bromobenzen kullanıldığında arilasyon reaksiyonları nispeten düşük verimlerle gerçekleşti. Bütün aril bromürler içerisinde en iyi dönüşümler (%93-99) **5h** bileşiği kullanılarak gerçekleştirildi.

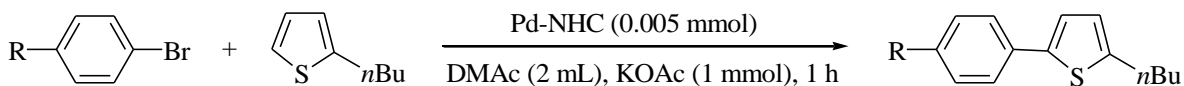


**Tablo 3.1.** 2-*n*-Propiltiyazol ile aril bromürlerin C5 arilasyonu<sup>a,b,c</sup>

No	Aril bromür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm (%)
1		<b>5c</b>		89
2		<b>5d</b>		87
3		<b>5h</b>		94
4		<b>5c</b>		98
5		<b>5d</b>		95
6		<b>5h</b>		99
7		<b>5c</b>		97
8		<b>5d</b>		92
9		<b>5h</b>		99
10		<b>5c</b>		94
11		<b>5d</b>		90
12		<b>5h</b>		97

<sup>a</sup>Tepkime şartları: 2 mmol 2-*n*-propiltiyazol, 1 mmol aril bromür, 0.005 mmol Pd-NHC (**5c**, **d**, **h**), 1 mmol KOAc, 2 ml N,N-dimetilasetamit, 130 °C, 1saat. <sup>b</sup>Ürünlerin saflıkları GC ile kontrol edildi. <sup>c</sup>Verimler aril bromürlere göre hesaplandı.

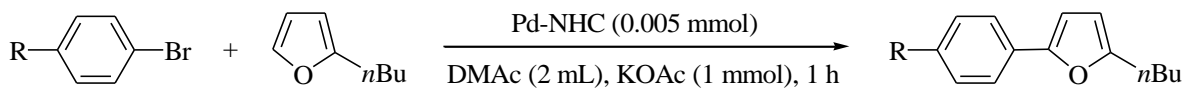
Daha sonra benzer reaksiyon koşullarında aynı aril halojenürler kullanarak 2-*n*-butiltiyofenin reaktivitesi incelendi (Tablo 3.2). 2-*n*-propiltiyazolde olduğu gibi elektron sağlayıcı grubu olan aril bromürlerin 2-*n*-butiltiyofen ile eşleşme reaksiyonlarında yüksek verimler elde edildi. 2-*n*-Butiltiyofen için yüksek dönüşümler **5c**, **5d** ve **5h** bileşiklerinin katalizörlüğünde elektronca zengin 4-bromoanisol ve 4-metilbromobenzenin kullanımıyla elde edildi.

**Tablo 3.2.** 2-*n*-Bütilyofen ile aril bromürlerin C5 arilasyonu<sup>a,b,c</sup>

No	Aril bromür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm (%)
1		<b>5c</b>		89
2		<b>5d</b>		86
3		<b>5h</b>		92
4		<b>5c</b>		97
5		<b>5d</b>		94
6		<b>5h</b>		98
7		<b>5c</b>		98
8		<b>5d</b>		91
9		<b>5h</b>		96
10		<b>5c</b>		92
11		<b>5d</b>		89
12		<b>5h</b>		95

<sup>a</sup>Tepkime şartları: 2 mmol 2-*n*-bütilyofen, 1 mmol aril bromür, 0.005 mmol Pd-NHC (**5c**, **d**, **h**), 1 mmol KOAc, 2 ml N,N-dimetilasetamid, 130 °C, 1saat. <sup>b</sup>Ürünlerin saflıkları GC ile kontrol edildi. <sup>c</sup>Verimler aril bromürlere göre hesaplandı.

Son olarak, direk arilasyon reaksiyonlarında 2-*n*-propiltiyazol ve 2-*n*-butilyofen yerine 2-*n*-butilfuran kullanıldı. Reaksiyonlar 4-süstitüye aril bromürler ve 2-*n*-butilfuran kullanılarak 130 °C de yapıldı ve yüksek verimlerle 5-aril-2-*n*-butilfuranlar elde edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.3'te sunuldu. Sadece % 0.5 mol katalizör kullanılarak bütün aril bromürler C5 arilli ürünlere dönüştürüldü. 2-*n*-butilyofen veya 2-*n*-propiltiyazolün direk arilasyonu ile karşılaştırıldığında 2-*n*-butilfuran için yüksek verimler elektronca fakir 4-bromoasetofenon kullanılarak elde edildi. Test edilen kompleksler arasında metoksilli NHC içeren kompleks **5h** diğerlerine göre daha iyi katalitik aktivite gösterdi.

**Tablo 3.3.** 2-*n*-Bütilfuran ile aril bromürlerin C5 arilasyonu<sup>a,b,c</sup>

No	Aril bromür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm (%)
1		<b>5c</b>		96
2		<b>5d</b>		93
3		<b>5h</b>		98
4		<b>5c</b>		93
5		<b>5d</b>		89
6		<b>5h</b>		96
7		<b>5c</b>		92
8		<b>5d</b>		87
9		<b>5h</b>		94
10		<b>5c</b>		93
11		<b>5d</b>		88
12		<b>5h</b>		95

<sup>a</sup>Tepkime şartları: 2 mmol 2-*n*-bütilfuran, 1 mmol aril bromür, 0.005 mmol Pd-NHC (**5c**, **d**, **h**), 1 mmol KOAc, 2 ml N,N-dimetilasetamid, 130 °C, 1saat. <sup>b</sup>Ürünlerin saflıkları GC ile kontrol edildi. <sup>c</sup>Verimler aril bromürlere göre hesaplandı.

### 3.3. Sonuç

Sonuç olarak, perhidrobenzimidazol-2-iliden liganlı karben komplekslerini sentezlemek amacıyla yapılan bu çalışmada; perhidrobenzimidazolyum klorür tuzları gümüş oksit ile diklorometan içerisinde ve karanlıkta etkileştirilerek Ag(I)-NHC kompleksleri hazırlandı. Bu gümüş kompleksleri diklorometan içerisinde PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> ile etkileştirilerek Pd(II)-NHC kompleksleri iyi verimler ile sentezlendi. Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ve elemental analiz ile aydınlatıldı. Palladyum(II)-NHC komplekslerinden **5c**, **5d** ve **5h** bileşiklerinin tiyazol, tiyofen ve furan türevlerinin direk C5 arilasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelendi. Bu palladyum(II)-NHC kompleksleri tiyazol, tiyofen ve furan türevlerinin direkt C5 arilasyonunda mükemmel katalitik aktivite gösterdiler. Aktiviteleri incelenen bu kompleksler arasında, aromatik halka üzerinde metoksi grupları bulunduran kompleks alkil grubu bulunduran komplekslerden daha iyi aktivite gösterdi. Önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında bu çalışmada, katalitik deneyler daha az katalizör kullanılarak daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürede yapıldı. Arilasyon reaksiyonları regioselektiftir. Heteroaril bileşiklerinin 3-, 4-ve 5- konumlarının açık olmasına rağmen sadece C5 arilli ürünler oluştu. 3- veya 4-arilli ürünler reaksiyon karışımının GC analizinde gözlenmedi.

## KAYNAKLAR

1. Kirmse, W., (1971). Carbene Chemistry, Academic Pres, Newyork.
2. Bourissou, D. , Guerret, O., Gabbai, F.P. , Bertrand, G., (2000). Stable Carbenes, Chemical Reviews, 100: 39-92.
3. Schuster, G.B., (1987). Structure and Reactivity of Carbenes having Aryl Substituents, Advances in Physical Organic Chemistry, 22: 311–361.
4. Hoffmann, R., Zeiss, G.D., Van Dine, G.W., (1968). The Electronic Structure of Methylenes, Journal of the American Chemical Society, 90: 1485–1499.
5. Bauschlicher Jr, C.W., Schaefer III, H.F., Bagus, P.S., (1977). Structure and Energetics of Simple Carbenes Methylene, Fluoromethylene, Chloromethylene, Bromomethylene, Difluoromethylene, and Dichloromethylene, Journal of the American Chemical Society, 99: 7106–7110.
6. Baird, N.C., Taylor, K.F., (1978). Multiplicity of the Ground State and Magnitude of the T1-S0 Gap in Substituted Carbenes, Journal of the American Chemical Society, 100: 1333-1338.
7. De Fremont, P., Marion, N., Nolan, S.P., (2009). Carbenes: Synthesis, Properties, and Organometallic Chemistry, Coordination Chemistry Reviews, 253: 862-892.
8. Öfele, K., (1968). 1,3-Dimethyl-4-İmidazolinylden-(2)-Pentacarbonylchrom Ein Neuer Übergangsmetall-Carben-Komplex, Journal of Organometallic Chemistry, 12: 42-43.
9. Wanzlick, H.W., Schönherr, H.J., (1968). Direct Synthesis of a Mercury Salt Carbene Complex, Angewandte Chemie International Edition, 7: 141-142.
10. Lappert, M.F., Doyle, M. J., (1974). Activation Parameters for Rotation About an M-Ccarb Bond From Temperature Dependent <sup>1</sup>H N.M.R. Spectra of Rh1 Carbene Complexes, Journal of the Chemical Society, 1: 679-680.
11. Wanzlick, H.W., (1962). Nucleophilic Carbene Chemistry, Angewandte Chemie International Edition, 74: 129-134.
12. Wanzlick, H.W., Schonherr, H.J., (1970). Chemie nucleophiler Carbene, XVIII<sup>1)</sup> 1.3.4.5-Tetraphenyl-Imidazoliumperchlorat, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 731: 176–179.

13. Igau, A., Grützmacher, H., Baceiredo, A., Bertrand, G., (1988). Analogous  $\alpha,\alpha'$ -bis-carbenoid, Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable  $\lambda^3$ -phosphino carbene- $\lambda^5$ -phosphaacetylene, *Journal of the American Chemical Society*, 110: 6463–6466.
14. Arduengo III, A.J., Harlow, R.L., Kline, M., (1991). A Stable Crystalline Carbene, *Journal of the American Chemical Society*, 113: 361-363.
15. Arduengo III, A.J., Dias, H.V.R., Harlow, R.L., Kline, M., (1992). Electronic Stabilization of Nucleophilic Carbenes, *Journal of the American Chemical Society*, 114: 5530-5534.
16. Arduengo III, A.J., Davidson, F., Dias, H.V.R., Goerlich, J.R., Khasnis, D., Marshall, W.J., Prakasha, T.K., (1997). An Air Stable Carbene and Mixed Carbene “Dimers”, *Journal of the American Chemical Society*, 119 (52): 12742–12749.
17. Cole, M.L., Jones, C., Junk, P.C., (2002). Studies of the Reactivity of *N*-Heterocyclic Carbenes with Halogen and Halide Sources, *New Journal of Chemistry*, 26: 1296-1303.
18. Herrmann, W.A., Köcher, C., Artus, G.R.J., Gooßen, L.J., (1996). Heterocyclic Carbenes: A High-Yielding Synthesis of Novel, Functionalized *N*-Heterocyclic Carbenes in Liquid Ammonia, *Chemistry - A European Journal*, 2: 1627–1636.
19. Herrmann, W.A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C., Artus, G.R.J., (1996). *N*-Heterocyclic Carbenes: Generation under Mild Conditions and Formation of Group 8–10 Transition Metal Complexes Relevant to Catalysis, *Chemistry - A European Journal*, 2: 772–780.
20. Enders, D., Breuer, K., Raabe, G., Runsink, J., Teles, J.H., Melder, J.P., Ebel, K., Brode, S., (1995). Preparation, Structure and Reactivity of 1,3,4-Triphenyl-4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-Ylidene, A New Stable Carbene. *Angewandte Chemie International Edition*, 34: 1021-1023.
21. Fürstner, A., Krause, H., Ackermann, L., Lehmann, C.W., (2001). *N*-Heterocyclic Carbenes Can Coexist with Alkenes and C–H Acidic Sites, *Chemical Communications*, 2240-2241.

22. Fournari, P., de Cointet, P., Laviron, E., (1968). Heterocycles Synthesis and Physiocochemical Studies of 1- and 1,2-Substituted Imidazoles, *Bulletin de la Société chimique de France*, 2438–2446.
23. Böhm, V.P.W., Weskamp, T., Gstöttmayr, C.W.K., Herrmann, W.A., (2000). This Method Proves to be Unsatisfactory with Functionalized Arylmagnesium Compounds, *Angewandte Chemie International Edition*, 39: 1602–1604.
24. Saba, S., Brescia, A.M., Kaloustian, M.K., (1991). One-Pot Synthesis of Cyclic Amidinium Tetrafluoroborates and Hexafluorophosphates; The Simplest Models of N<sub>5</sub>, N<sub>100</sub> Methenyltetrahydrofolate Coenzyme, *Tetrahedron Letters*, 32: 5031-5034.
25. Arduengo, A.J., Krafczyk, R., Schmutzler, R., Craig, H.A., Goerlich J.R., Marshall, W.J., Unverzagt, M., (1999). Imidazolylidenes, Imidazolinyliidenes and Imidazolidenes, *Tetrahedron*, 55: 14523-14534.
26. Paczal, A., Benyei, A.C., Kotschy, A., (2006). New Sulfoxide and Amide Complexes of Methyltin Cations, *Journal of Organometallic Chemistry*, 71: 59-69.
27. Kuhn, N., Kratz, T., (1993). Synthesis of Imidazol-2-Ylidenes by Reduction of Imidazole-2(3H)-Thiones, *Synthesis*, 561–562.
28. Matsuda, K., Yanagisawa, I., Isomura, Y., Mase, T., Shibanuma, T., (1997). One-Pot Preparation of 1-Substituted Imidazole-2-Thione from Isothiocyanate and Amino Acetal, *Synthetic Communications*, 27(20): 3565-3571.
29. Herrmann, W.A., (2002). N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis, *Angewandte Chemie International Edition*, 41: 1290-1309.
30. Hahn, F.E, Wittenbecher, L., Boese, R., Bläser, D., (1999). N,N'-Bis(2,2-dimethylpropyl)Benzimidazolin-2-Ylidene: A Stable Nucleophilic Carbene Derived from Benzimidazole, *Chemistry - A European Journal*, 5: 1931–1935.
31. Benac, B.L., Burgess, E.M., Arduengo III., A.J., (1986). 1,3-Dimethylimidazole-2-Thione [2H-Imidazole-2-Thione, 1,3-Dihydro-1,3-Dimethyl-], *Organic Syntheses*, 64: 92.
32. Scholl, M., Ding, S., Lee, C.W., Grubbs, R.H., (1999). Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with

- 1,3-Dimesityl-4,5-Dihydroimidazol-2-Ylidene Ligands, *Organic Letters*, 1: 953–956.
33. Trnka, T.M., Morgan, J.P., Sanford, M.S., Wilhelm, T.E., Scholl, M., Choi, T.L., Ding, S., Day, M.W., Grubbs, R.H., (2003). Synthesis and Activity of Ruthenium Alkylidene Complexes Coordinated with Phosphine and N-Heterocyclic Carbene Ligands, *Journal of the American Chemical Society*, 125: 2546-2558.
34. Çetinkaya, B., Çetinkaya, E., Chamizo, J.A., Hitchcock, P.B., Jasim, H.A., Küçükbay, H., Lappert, M.F., (1998). Synthesis and Structures of 1,3,1',3'-Tetrabenzyl-2,2'-Biimidazolidinylidenes (electron-rich alkenes), Their Amino Intermediates and Their Degradation Products, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 2047-2054.
35. Nyce, G.W., Csihony, S., Waymouth, R.W., Hedrick, J.L., (2004). A General and Versatile Approach to Thermally Generated N-Heterocyclic Carbenes, *Chemistry - A European Journal*, 10: 4073–4079.
36. Cardin, D.J., Doyle, M.J., Lappert, M.F., (1972). Rhodium(I)-Catalysed Dismutation of Electron-Rich Olefins: Rhodium(I) Carbene Complexes as Intermediates, *Journal Of The Chemical Society, Chemical Communications*, 927-928.
37. Lappert, M.F., (1988). The Coordination Chemistry of Electron-Rich Alkenes(enetetramines), *Journal of Organometallic Chemistry*, 358: 185-213.
38. Herrmann, W.A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C., Artus, G.R.J., (1995). Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes-A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis, *Angewandte Chemie International Edition England*, 34: 2371-2374.
39. Köcher, C., Herrmann, W.A., (1997). Heterocyclic Carbenes. One-Pot Synthesis of Rhodium and Iridium Carbene Complexes, *Journal of Organometallic Chemistry*, 532: 261-265.
40. Demir, S., Özdemir, İ., Çetinkaya, B.,(2009). Synthesis and Catalytic Properties of Novel Ruthenium N-Heterocyclic Carbene Complexes, *Journal of Organometallic Chemistry*, 694: 4025-4031.
41. Cardin, D.J., Çetinkaya, B., Çetinkaya, E., Lappert, M.F., (1973). Carbene Complexes. Part I. Electron-Rich Olefins as A Source of Carbene Complexes of



- Platinum(II) and Palladium(II) and Some Experiments with  $(\text{CF}_3)_2\text{CN}_2$ , *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 514-522.
42. Günay, M.E., Aygün, M., Kartal, A., Çetinkaya, B., Kendi, E., (2006). Rh(I) and Pd(II) Complexes of Methoxy Functionalized Heterocyclic Carbene: Synthesis and Characterization, *Crystal Research and Technology*, 41(6): 615-621.
  43. Negishi, E., (2002). *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley, New York.
  44. Perry, M.C., Burgess K., (2003). Asymmetry, Chiral N-Heterocyclic Carbene-Transition Metal Complexes in Asymmetric Catalysis, *Tetrahedron*, 14: 951-961.
  45. Viciu, M.S., Kissling, R.M., Stevens, E.D., Nolan, S.P., (2002). Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Palladacycle Complexes, *Organic Letters*, 4: 2229-2231.
  46. Luh, T.Y, Leung, M.K., Wong, K.T, (2000). Transition Metal-Catalyzed Activation of Aliphatic C-X Bonds in Carbon-Carbon Bond Formation, *Chemical Reviews*, 100: 3187-3204.
  47. Culkin, D.A., Hartwing J.F., (2004). Carbon-Carbon Bond- Forming Reductive Elimination from Arylpalladium Complexes Containing Functionalized Alkyl Groups. Influence of Ligand Steric and Electronic Properties on Structure, Stability, and Reactivity, *Organometallics*, 23: 3398-3416.
  48. Littke, A.F., Fu, G.C., (2002). Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Chlorides, *Angewandte Chemie International Edition*, 41: 4176-4211.
  49. Caddick, S., Cloke, F.G.N., Clentsmith, G.K.B, Hitchcock, P.B., McKerrecher, D., Titcomb, L.R., Williams, M.R.V, (2001). An Improved Synthesis of Bis(1,3-di-N-tert-Butylimidazol-2-Ylidene)Palladium(0) Complexes and its Use in C-C and C-N Coupling Complexes, *Journal of Organometallic Chemistry*, 617-618: 635-639.
  50. Miyaura, N., Yanagi, T., Suzuki, A., (1981). The Palladium – Catalyzed Cross Coupling Reactions of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presenece of Bases, *Synthetic Communications*, 11: 513-519.
  51. Gruber, M., Chouzier, S., Koehler, K., Djakovitch, L., (2004). Palladium on Activated Carbon: a Valuable Heterogeneous Catalyst for One-Pot Multi-Step Synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 265:161-169.

52. Bai, L., Xian, J., Zhang, Y., (2003). Rapid Microwave-Promoted Suzuki Cross Coupling Reaction in Water, *Green Chemistry*, 5: 615-617.
53. Blettner, C.G., König, W.A., Stenzel, W., Schotten, T., (1999). Microwave Assisted Aqueous Suzuki Cross-Coupling Reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 64: 3885-3890.
54. Chanthavong, F., Leadbeater, N.E., (2006). The Application of Organic Bases in Microwave-Promoted Suzuki Coupling Reactions, *Tetrahedron Letters*, 47: 1909-1912.
55. Arvela, R.K., Leadbeater, N.E., Mack, T.C., Kormos, C.M., (2006). Microwave-Promoted Suzuki Coupling Reactions with Organotrifluoroborates in Water Using Ultra-Low Catalyst, *Tetrahedron Letters*, 47: 217-220.
56. Magill, A.M., McGuinness, D.S., Cavell, K.J., Britovsek, G.J.P., Gibson, V.C., White, A.J.P., Williams, D.J., White, A.H., Skelton, B.W., (2001). Palladium(II) Complexes Containing Mono-, Bi- and Tridentate Carbene Ligands. Synthesis, Characterisation and Application as Catalysts in C-C Coupling Reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 617-618: 546-560.
57. Kremzow, D., Seidel, G., Lehmann, C.W. and Fürstner, A., (2005). Diaminocarbene- and Fischer-Carbene Complexes of Palladium and Nickel by Oxidative Insertion: Preparation, Structure, and Catalytic Activity, *Chemistry - A European Journal*, 11: 1833-1853.
58. Dastgir, S., Coleman, K.S., Cowley, A.R., Green, M.L.H., (2006). A Stable Crystalline Imino-N-Heterocyclic Carbene Ligand and Its Corresponding Palladium(II) and Rhodium(I) Complexes, *Organometallics*, 25: 300-306.
59. Metallinos, C., Barrett, B.F., Chaytor, J.L., Heska, M.E.A., (2004). A Benzimidazole-Based N-Heterocyclic Carbene Derived from 1, 10-Phenanthroline, *Organic Letters*, 6: 3641-3644.
60. Palencia, H., Garcia-Jimenez, F., Takacs, J.M., (2004). Suzuki-Miyaura Coupling with High Turnover Number Using an N-Acyl-N-Heterocyclic Carbene Palladacycle Precursor, *Tetrahedron Letters*, 45: 3849-3853.
61. Baker, M.V., Skelton, B.W., White, A.H., Williams, C.C., (2001). Palladium Carbene Complexes Derived from Imidazolium -Linked-Ortho-Cyclophanes, *Dalton Transaction, Journal of the Chemical Society*, 111-120.

62. Yiğit, B., (2012). The Synthesis and Catalytic Properties of Imidazolium Salts and Their Palladium(II) Complexes, *Transition Metal Chemistry*, 37: 183-188.
63. Özdemir, İ., Gök, Y., Gürbüz, N., Çetinkaya, B., (2007). Benzimidazolylidene Carbene Ligated Palladium Catalysis of the Heck Reaction in Aqueous Media, *Turkish Journal of Chemistry*, 31: 397-402.
64. Yigit, B., Yiğit, M., Özdemir, İ., Çetinkaya, E., (2010). The Synthesis of Some Benzimidazolium Salts and Use as Carbene Precursors in the Heck and Suzuki Reactions, *Heterocycles*, 81: 943-953.
65. Yigit, B., Yiğit, M., Özdemir, İ., Çetinkaya, E., (2011). The Synthesis of Novel Palladium(II) Carbene Complexes, Azolium Salts and Their Catalytic Properties, *Heterocycles*, 83: 299-309.
66. Yaşar, S., Özdemir, İ., Çetinkaya, B., (2008). Heck and Suzuki Reactions of Aryl Halides Catalyzed by 1,3-Dialkylimidazolium/Palladium, *Chinese Journal of Catalysis*, 29: 185-190.
67. Türkmen, H., Çetinkaya, B., (2006). 1,3-Diarylimidazolidin-2-Ylidene (NHC) complexes of Pd(II): Electronic Effects on Cross-Coupling Reactions and Thermal Decompositions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 691: 3749-3759.
68. Özdemir, İ., Demir, S., Yaşar, S., Çetinkaya, B., (2005). Palladium-Catalysed Suzuki Reaction of Aryl Chlorides in Aqueous Media Using 1,3-Dialkylimidazolidin-2 Ylidene Ligands, *Applied Organometallic Chemistry*, 19: 55-58.
69. Özdemir, İ., Demir, S., Şahin, O., Büyükgüngör O., Çetinkaya, B., (2010). Palladium N-heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties in Amination, *Journal of Organometallic Chemistry*, 695: 1555-1560.
70. Gürbüz, N., Özdemir, İ., Demir S., Çetinkaya, B., (2004). Improved Palladium Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Halides Using Saturated N-heterocarbene Ligands, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 209: 23-28.
71. Negishi, E., Zeng, X., Tan, Z., Qian, M., Huang Z., (2004). in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Vol 2, 2nd, ed. (Eds: A.de Meijere, F. Diederich ). Wiley VCH , Weinheim., 815-889.

72. Iyer, S., Jayanthi A., (2003). Saturated N-Heterocyclic Carbene Oxime and Amine Palladacycle Catalysis of The Mizoroki-Heck and the Suzuki Reactions, *Synlett*, 8: 1125-1128.
73. Zhou, J., Fu, G.C., (2003). Palladium-Catalyzed Negishi Cross-Coupling Reactions of Unactivated Alkyl Iodides, Bromides, Chlorides, and Tosylates, *Journal of the American Chemical Society*, 125, 12527-12530.
74. Hadei, N., Kantchev, E.A.B., Brien, C.J.O., Organ, M.G., (2005). The First Negishi Cross-Coupling Reaction of Two Alkyl Centers Utilizing a Pd-N-Heterocyclic Carbene (NHC) Catalyst, *Organic Letters*, 7: 3805-3807.
75. Knochel, P., Sapountzis, I., Gommermann, N., (2004). in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Vol 2, 2nd, ed.(eds : A.de Meijere , F. Diederich ). Wiley VCH, Weinheim, 671-698.
76. Huang, J., Nolan, S.P., (1999). Efficient Cross-Coupling of Aryl Chlorides with Aryl Grignard Reagents (Kumada Reaction) Mediated by a Palladium/Imidazolium Chloride System, *Journal of the American Chemical Society*, 121: 9889-9890.
77. Heck, R.F., Nolley, J.P.J., (1972). Palladium Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions With Aryl, Benzyl, and Styryl Halides, *Organic Chemistry*, 37: 2320-2322.
78. Mizoroki, T., Mori, K., Ozaki, A., (1971). Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium, *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 44: 581.
79. Littke, A.F., Fu, G.C., (1999). Heck Reactions in The Presence of P(t-Bu)<sub>3</sub>: Expanded Scope and Milder Reaction Conditions for The Coupling of Aryl Chlorides, *Journal of Organometallic Chemistry*, 64: 10-11.
80. Moore, L.R., Shaughnessy, K.H., (2004). Efficient Aqueous-Phase Heck and Suzuki Couplings of Aryl Bromides Using Tri (4,6-Dimethyl-3-Sulfonatophenyl) Phosphine Trisodium Salt, *Organic Letters*, 6: 225-228.
81. Ehrentraut, A., Zapf, A., Beller, M., (2000). A New Efficient Palladium Catalyst for Heck Reactions of Deactivated Aryl Chlorides, *Synlett*, 1589-1592.
82. Sabounchei, S.J., Ahmedi, M., Panahimehr, M., Bagherjeri, F.A., Nasri, Z., (2014). Phosphine Mono- and Bis-Ylide Palladacycles as Homogeneous Molecular Precatalysts: Simple and Efficient Protocol Greatly Facilitate Suzuki and Heck Coupling Reactions, *Journal of Molecular Catalysis A Chemistry*, 383: 249-259.

83. Herrmann, W.A., Reisinger, C.P., Spiegler, M., (1998). Chelating N-Heterocyclic Carbene Ligands in Palladium-Catalyzed Heck–Type Reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 557: 93-98.
84. Han, Y., Huynh, H.W., Koh, L.L., (2007). Pd(II) Complexes of a Sterically Bulky, Benzannulated N-Heterocyclic Carbene and Their Catalytic Activities in the Mizoroki-Heck Reaction, *Journal of Organometallic Chemistry*, 692: 3606-3613.
85. Yang, W.H., Lee, C.S., Pal, S., Chen, Y.N., Hwang, W.S., Lin, I.J.B., Wang, J.C., (2008). Novel Ag(I). Pd(II). Ni(II) Complexes of N,N'-bis-(2,2-diethoxyethyl) Imidazole-2-Ylidene: Synthesis, Structures, and Their Catalytic Activity Towards Heck Reaction, *Journal of Organometallic Chemistry*, 693: 3729-3740.
86. Lee, C.S., Lai, Y.B., Lin, W.J., Zhuang, R.R., Hwang, W.S., (2013). Pd(II) Complexes with Mono- and Bis-Chelate Carbene Ligands Tagged with Pyridinium Cation: Synthesis, Structures, and Their Catalytic Activities Toward Heck Reaction, *Journal of Organometallic Chemistry*, 724: 235-243.
87. Espinet, P., Echavaren, A.M., (2004). The Mechanisms of the Stille Reaction, *Angewandte Chemie International Edition*, 43: 4704-4731.
88. Weskamp, T., Bohm, V.P.W., Herrmann, W.A., (1999). Combining N-Heterocyclic Carbenes and Phosphines: Improved Palladium(II) Catalysts for Aryl Coupling Reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 585: 348-352.
89. Herrmann, W.A., Bohm, V.P.W., Gstottmayr, C.W.K., Grosche, M., Reisinger, C.P., Weskamp, T., (2001). Synthesis, Structure and Catalytic Application of Palladium(II) Complexes Bearing N-Heterocyclic Carbenes and Phosphines, *Journal of Organometallic Chemistry*, 617-618: 616-628.
90. Li, J.J., Gribble, G.W., (2000). *Palladium in Heterocyclic Chemistry*, Pergamon, Amsterdam.
91. Ohta, A., Akita, Y., Ohkuwa, T., Chiba, M., Fukunaga, R., Miyafuji, A., Nakata, T., Tani, N., Aoyagi, Y., (1990). Palladium-Catalyzed Arylation of Furan, Thiophene, Benzo[*b*]furan and Benzo[*b*]thiophene, *Heterocycles*, 31(11): 1951-1958.
92. Özdemir, İ., Gök, Y., Özeroğlu, Ö., Kaloğlu, M., Doucet, H., Bruneau, C., (2010). N-Heterocyclic Carbenes: Useful Ligands for the Palladium-Catalyzed Direct C5

- Arylation of Heteroaromatics with Arylbromides or Electron-Deficient Aryl Chlorides, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1798-1805.
93. Shen, Q., Hartwig, J.F., (2006). Palladium-Catalyzed Coupling of Ammonia and Lithium Amide with Aryl Halides, *Journal of the American Chemical Society*, 128: 10028-10029.
  94. Schlummer, B., Scholz, U., (2004). Palladium-Catalyzed C-N and C-O Coupling—A Practical Guide from An Industrial Vantage Point, *Advanced Synthesis And Catalysis*, 346: 1599-1626.
  95. Green, J.C., Herbert, B.J., Lonsdale, R., (2005). Oxidative Addition of Aryl Chlorides to Palladium N-Heterocyclic Carbene Complexes and Their Role in Catalytic Arylamination, *Journal of Organometallic Chemistry*, 690: 6054-6067.
  96. McGuinness, D.S., Cavell, K.J., Skelton, B.W., White A.H., (1999). Zerovalent Palladium and Nickel Complexes of Heterocyclic Carbenes: Oxidative Addition of Organic Halides, Carbon–Carbon Coupling Processes, and the Heck Reaction, *Organometallics*, 18: 1596-1605.
  97. Stauffer, S.R., Lee, S.W., Stambuli, J.P., Hauck, S.I., Hartwig, J.F., (2000). High Turnover Number and Rapid, Room-Temperature Amination of Chloroarenes Using Saturated Carbene Ligands, *Organic Letters*, 2: 1423-1426.
  98. Huang, J., Grasa, G., Nolan, S.P., (1999). General and Efficient Catalytic Amination of Aryl Chlorides Using a Palladium/Bulky Nucleophilic Carbene System, *Organic Letters*, 1(8): 1307-1309.
  99. Lerma, I.C., Cawley, M.J., Cloke, F.G.N., Arentsen, K., Scott, J.S., Pearson, S.E., Hayler, J., Caddick, S., (2005). Studies on Pd/Imidazolium Salt Protocols for Aminations of Aryl Bromides and Iodides Using Lithium Hexamethyldisilazide (LHMDS), *Journal of Organometallic*, 690: 5841-5848.
  100. Cheng, J., Trudell, M.L., (2001). Synthesis of N-Heteroaryl-7 Azabicyclo Heptane Derivatives Via Palladium-Bisimidazol-2-Ylidene Complex Catalyzed Amination Reactions, *Organic Letters*, 3: 1371-1374.
  101. Frisch, A.C., Zapf, A., Briel, O., Kayser, B., Shaikh, N., Beller, M., (2004). Comparison of Palladium Carbene and Palladium Phosphine Catalysts for Catalytic, *Journal of Molecular Catalysis*, 214: 231-239.

102. Seayad, J., Tillack, A., Hartung, C.G., Beller, M., (2002). Base-Catalyzed Hydroamination of Olefins: An Environmentally Friendly Route to Amines, *Advanced Synthesis And Catalysis*, 344: 795-813.
103. Field, L.D., Messerle, B.A, Vuong, K.Q, Turner, P., (2005). Intramolecular Hydroamination with Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes Containing a Phosphine–N-Heterocyclic Carbene Ligand, *Organometallics*, 24 (17): 4241-4250.
104. Coleman, A.W., Hitchcock, P.B., Lappert, M.F., Maskell, R.K., Müller, J.H., (1983). Routes to Optically Active Electron-Rich Olefins(L\*<sub>2</sub>) and Some Drived Carbenometal Complexes; X-Ray Structures of [Co(CO)(L\*)(NO)(PPh<sub>3</sub>)] and cis-[Rh(Cl)(COD)(L'\*)], *Journal of Organometallic Chemistry*, 250: C9-C14.
105. Perrin, D.D., Armerago, W.F.F., Perrin, D.R., (1980). *Purification of Laboratory Chemicals*, 2.baskı, Pergamon Press Ltd.
106. Yiğit, M., Bayam, G., Yiğit, B., Özdemir, İ., (2013). Synthesis of 1,3-Dialkylperhydrobenzimidazolium Salts and Their Catalytic Properties in Heck Reactions, *Heterocycles*, 87(4): 897-908.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Zeynep Dağdeviren

Doğum Yeri : Çelikhan

Doğum Tarihi : 15.05.1975

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Malatya Lisesi (1989-1992)

Lisans : Dokuz Eylül Üniversitesi Buca Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Eğitimi (1993-1997)

Yüksek Lisans : Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Alaşehir İlköğretim Okulu 1997-2001

Küçük Hasancık İlköğretim Okulu 2001-2009

Mustafa Yücel Özbilgin İlköğretim Okulu 2009-2014

Cengiz Topel Ortaokulu 2014-halen

Yayımları (SCI ve diğer)

**Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler (SCI)**

1. Yiğit B., Yiğit M., **Dağdeviren Z.**, Özdemir İ. “Synthesis of silver(I) and palladium(II) N-heterocyclic carbene complexes and their use as catalysts for the direct C5 arylation of heteroaromatic compounds” *Transition Metal Chemistry*, 2016, in press.