

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİETİLASETAL FONKSİYONLU RUTENYUM-BENZİMİDAZOL-N-
HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİ VE ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşegül UÇAR

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

HAZİRAN 2024

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİETİLASETAL FONKSİYONLU RUTENYUM-BENZİMİDAZOL-N-
HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİ VE ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ayşegül UÇAR
(36203613014)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

HAZİRAN 2024

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

Dietilasetal Fonksiyonlu Rutenyum-Benzimidazol-*N*-Heterosiklik Karben
Kompleksleri ve Özellikleri

Tezi Hazırlayan: Ayşegül UÇAR
Yüksek Lisans Tezi

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında bilgi, tecrübe, yardım ve desteklerini esirgmeden beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın **Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ**'e,

Çalışma sürecinde bilgi ve yardımları ile bana destek olan hocalarım Sayın **Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR**, Sayın **Prof. Dr. Bülent ALICI**, Sayın **Doç. Dr. Emine Özge KARACA**, Sayın **Doç. Dr. Mitat AKKOÇ** ve Doktora Öğrencisi **Enes EVREN**'e,

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu tez çalışmasında da bana her türlü desteği veren canım aileme,

İnönü Üniversitesi Organometalik Kimya ve Kataliz Laboratuvarı çalışma ekibine,

Tezin uygulama aşamasında vermiş oldukları maddi destekten dolayı TÜBİTAK'a (**120R030 no'lu “Yeni Metal-NHC Komplekslerinin Sentezi, Katalitik ve Biyolojik Uygulamaları”** başlıklı proje),

teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Dietilasetal Fonksiyonlu Rutenyum-Benzimidazol-*N*-Heterosiklik Karben Kompleksleri ve Özellikleri” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ayşegül UÇAR



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ŞEMALAR DİZİNİ.....	x
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	xii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER	1
1.1 <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler (NHC)	3
1.1.1 <i>N</i> -Heterosiklik karbenlerin ilk sentezleri	5
1.2 Rutenyum- <i>N</i> -Heterosiklik Karben Kompleksleri	7
1.3 Rutenyum-NHC Komplekslerinin Sentez Yöntemleri	9
1.3.1 Azolyum tuzunun deprotonasyonu.....	9
1.3.2 Serbest karben ve metalin tepkimesi ile sentez.....	10
1.3.3 Elektronca zengin olefinlerin C=C çift bağının ayrılmasıyla sentezi	11
1.3.4 Gümüş-NHC kompleksleriyle transmetalasyon.....	11
1.3.5 Alkol/kloroform eliminasyonu ile sentezi.....	13
1.4 Rutenyum-NHC Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları.....	13
1.4.1 Amidasyon	13
1.4.2 Olefin metatezi	19
1.4.3 Hidrojenasyon	22
1.4.4 Dehidrojenasyon.....	23
1.4.5 Transfer hidrojenasyon.....	23
1.4.6 Furan oluşumu.....	24
1.4.7 Amin <i>N</i> -alkilasyonu	25
1.4.8 Tandem tepkimeleri.....	28
1.4.9 C-H aktivasyonu/Arilasyonu.....	29
1.4.10 Hidrosililasyon	30
1.5 Rutenyum-NHC Komplekslerinin Biyolojik Uygulamaları.....	31
1.6 Çalışmanın Amacı	33
2. MATERYAL VE YÖNTEM	35
2.1 Dietoksietil Sübstitüye 5,6-Dimetilbenzimidazol, 1 , Sentezi.....	36
2.2 Dietoksietil Sübstitüye 5,6-Dimetilbenzimidazolyum Tuzlarının Sentezi	36
2.2.1 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(benzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2a , sentezi	36
2.2.2 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2b , sentezi.....	37
2.2.3 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4- <i>tert</i> -bütilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum bromür, 2c , sentezi	37

2.2.4	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2d , sentezi.....	38
2.2.5	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2e , sentezi	38
2.2.6	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2f , sentezi.....	39
2.2.7	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2g , sentezi.....	39
2.2.8	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-izopropilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2h , sentezi.....	40
2.2.9	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum bromür, 2i , sentezi.....	40
2.2.10	1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-metoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2j , sentezi	41
2.3	Dietoksietil Sübstitüye-5,6-Dimetilbenzimidazol Ligandı Taşıyan Ru-Benzimidazol-2-iliden Komplekslerinin Sentezi.....	41
2.3.1	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden(<i>p</i> -simen)]rutenyum(II), 3a , sentezi	41
2.3.2	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 3b , sentezi	42
2.3.3	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 3c , sentezi	42
2.3.4	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 3d , sentezi.....	43
2.3.5	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 3e , sentezi.....	43
2.3.6	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 3f , sentezi.....	44
2.3.7	Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-izopropilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 3g , sentezi	44
2.4	Rutenyum-Benzimidazol-NHC Komplekslerinin Katalizörlüğünde Amidasyon Uygulamaları	45
2.4.1	Siklohegzil amin ve alkol türevlerinin amidasyonu.....	45
2.4.2	Benzil amin türevleri ve alkol türevlerinin amidasyonu	45
2.4.3	Piperidin ve alkol türevlerinin amidasyonu	45
2.4.4	Morfolin ve alkol türevlerinin amidasyonu.....	46
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR	47
3.1	Dietoksietil Sübstitüye 5,6-Dimetilbenzimidazolyum Tuzlarının Sentezi	48
3.2	Dietoksietil Sübstitüye-5,6-Dimetilbenzimidazol Ligandı Taşıyan Ru-Benzimidazol-2-iliden Komplekslerinin Sentezi.....	71
3.3	Rutenyum-Benzimidazol-NHC Komplekslerinin Katalizörlüğünde Amidasyon Uygulamaları	86
3.3.1	Siklohegzil amin ve alkol türevlerinin amidasyonu.....	87
3.3.2	Benzil amin türevleri ve alkol türevlerinin amidasyonu	95
3.3.3	Piperidin ve alkol türevlerinin amidasyonu	119
3.3.4	Morfolin ve alkol türevlerinin amidasyonu.....	122
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	124
KAYNAKLAR.....		128



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3. 1: 1 Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	49
Çizelge 3. 2: 2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	51
Çizelge 3. 3: 2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	53
Çizelge 3. 4: 2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	55
Çizelge 3. 5: 2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	57
Çizelge 3. 6: 2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	59
Çizelge 3. 7: 2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	61
Çizelge 3. 8: 2g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	63
Çizelge 3. 9: 2h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	65
Çizelge 3. 10: 2i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	67
Çizelge 3. 11: 2j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	69
Çizelge 3. 12: 3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	72
Çizelge 3. 13: 3b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	74
Çizelge 3. 14: 3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	76
Çizelge 3. 15: 3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	78
Çizelge 3. 16: 3e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	80
Çizelge 3. 17: 3f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	82
Çizelge 3. 18: 3g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	84
Çizelge 3. 19: Optimize etmek için uygulanan koşullar. ^a	86
Çizelge 3. 20: Siklohegzil amin ve alkol türevlerinin amidasyonu. ^a	87
Çizelge 3. 21 (devam): Siklohegzil amin ve alkol türevlerinin amidasyonu. ^a	88
Çizelge 3. 22: 4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	90
Çizelge 3. 23: 4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	91
Çizelge 3. 24: 4c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	92
Çizelge 3. 25: 4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	93
Çizelge 3. 26: 4e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	94
Çizelge 3. 27: Ru-NHC katalizörlüğünde benzil amin ve alkol türevlerinden amit oluşumu. ^a	95
Çizelge 3. 28 (devam): Ru-NHC katalizörlüğünde benzil amin ve alkol türevlerinden amit oluşumu. ^a	96
Çizelge 3. 29: 4f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	97
Çizelge 3. 30: 4g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	98
Çizelge 3. 31: 4h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	99
Çizelge 3. 32: 4i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	100
Çizelge 3. 33: 4j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	101
Çizelge 3. 34: Ru-NHC katalizörlüğünde 4-metilbenzil amin ve alkol türevlerinden amit oluşumu. ^a	102
Çizelge 3. 35: 4k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	104
Çizelge 3. 36: 4l Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	105
Çizelge 3. 37: 4m Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	106
Çizelge 3. 38: Ru-NHC katalizörlüğünde 4-(tert)-bütilbenzil amin ve alkol türevlerinden amit oluşumu. ^a	107
Çizelge 3. 39: 4n Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	109
Çizelge 3. 40: 4ö Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	110
Çizelge 3. 41: 4p Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	111
Çizelge 3. 42: 4r Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	112
Çizelge 3. 43: Ru-NHC katalizörlüğünde 4-florobenxil amin ve benzil alkol türevlerinden amit oluşumu. ^a	113
Çizelge 3. 44: 4s Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	114

Çizelge 3. 45: 4t Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.	115
Çizelge 3. 46: 4ü Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.	116
Çizelge 3. 47: 4v Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	117
Çizelge 3. 48: 4y Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	118
Çizelge 3. 49: Ru-NHC katalizörlüğünde piperidin ve alkol türevlerinden amit oluşumu.^a.	119
Çizelge 3. 50 (devam): Ru-NHC katalizörlüğünde piperidin ve alkol türevlerinden amit oluşumu.^a	120
Çizelge 3. 51: 4z Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	121
Çizelge 3. 52: Ru-NHC katalizörlüğünde morfolin ve alkol türevlerinden amit oluşumu.^a..	122



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1: Tipik karben örneği.	1
Şekil 1. 2: Singlet ve triplet karbende elektronların spin dizilimi.	1
Şekil 1. 3: Fischer ve Schrock tipi karben kompleksleri.	2
Şekil 1. 4: Grubbs katalizörleri.	3
Şekil 1. 5: Beş üyeli halkalardan oluşan karbenler.	3
Şekil 1. 6: HOMO ve LUMO orbitalleri.	4
Şekil 1. 7: Metal-karben komplekslerinin genel gösterimi.	4
Şekil 1. 8: Metal-NHC σ bağı.	5
Şekil 1. 9: Metal-NHC π bağı.	5
Şekil 1. 10: Sentezlenen ilk metal-NHC kompleksleri.	6
Şekil 1. 11: İmidazolin içeren Pt-NHC kompleksi.	6
Şekil 1. 12: Serbest NHC örnekleri.	7
Şekil 1. 13: Farklı ligandlarla sentezlenmiş Ru-NHC kompleksleri.	8
Şekil 1. 14: Ru-NHC çeşitleri.	8
Şekil 1. 15: İlaç molekülü, agrokimyasallar ve biyolojik moleküllerdeki amit bağları.	14
Şekil 1. 16: Rutenyum katalizli dehidrojenatif amit sentezi için atom-ekonomik dönüşümler.	14
Şekil 1. 17: Grubbs'ın rutenyum katalizörleri.	20
Şekil 1. 18: Çetinkaya'nın antimikrobiyal çalışmasında kullandığı rutenyum(II) kompleksleri.	31
Şekil 1. 19: Düşük toksik etkiye sahip rutenyum bileşiği.	31
Şekil 1. 20: Benzotriazol NHC ligandı içeren rutenyum kompleksi.	32
Şekil 1. 21: Düşük toksik etkiye sahip Ru-NHC kompleksleri.	32
Şekil 1. 22: N-Koordine rutenyum bileşiği.	33
Şekil 1. 23: Suda çözünebilen rutenyum-benzimidazol-NHC kompleksi.	33
Şekil 3. 1: 1 Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	49
Şekil 3. 2: 2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	51
Şekil 3. 3: 2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	53
Şekil 3. 4: 2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	55
Şekil 3. 5: 2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	57
Şekil 3. 6: 2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	59
Şekil 3. 7: 2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	61
Şekil 3. 8: 2g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	63
Şekil 3. 9: 2h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	65
Şekil 3. 10: 2i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	67
Şekil 3. 11: 2j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	69
Şekil 3. 12: 3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	72
Şekil 3. 13: 3b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	74
Şekil 3. 14: 3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	76
Şekil 3. 15: 3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	78
Şekil 3. 16: 3e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	80
Şekil 3. 17: 3f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	82
Şekil 3. 18: 3g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	84
Şekil 3. 19: Katalitikte kullanılan Ru-NHC katalizörü.	86
Şekil 3. 20: 4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	90
Şekil 3. 21: 4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	91
Şekil 3. 22: 4c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	92
Şekil 3. 23: 4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.	93

Şekil 3. 24: 4e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	94
Şekil 3. 25: 4f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	97
Şekil 3. 26: 4g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	98
Şekil 3. 27: 4h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	99
Şekil 3. 28: 4i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	100
Şekil 3. 29: 4j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	101
Şekil 3. 30: 4k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	104
Şekil 3. 31: 4l Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	105
Şekil 3. 32: 4m Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	106
Şekil 3. 33: 4n Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	109
Şekil 3. 34: 4ö Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	110
Şekil 3. 35: 4p Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	111
Şekil 3. 36: 4r Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	112
Şekil 3. 37: 4s Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	114
Şekil 3. 38: 4t Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	115
Şekil 3. 39: 4ü Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	116
Şekil 3. 40: 4v Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	117
Şekil 3. 41: 4y Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	118
Şekil 3. 42: 4z Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	121

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1. 1: NHC katalizörü ile <i>p</i> -floronitrobenzenin nükleofilik arilasyonu.....	3
Şema 1. 2: Elektronca zengin olefinin sentezi.....	6
Şema 1. 3: Adamantil sübstitüent içeren serbest karbenin sentezi.	7
Şema 1. 4: Grubbs'nın NHC içeren rutenyum katalizörünün sentezi.	7
Şema 1. 5: Ru-NHC için sentez yöntemleri.	9
Şema 1. 6: Benzimidazolyum tuzunun deprotonasyon ile rutenyum <i>N</i> -heterosiklik karben kompleksinin sentezi	10
Şema 1. 7: Benzimidazolyum tuzunun deprotonasyon ile Ru-NHC sentezi.....	10
Şema 1. 8: Bazık ortamda serbest NHC sentezi.	10
Şema 1. 9: Serbest NHC ligandı ile rutenyum NHC sentezi.	11
Şema 1. 10: Lappert yöntemi ile Ru-NHC sentezi.	11
Şema 1. 11: Rutenyum aren kompleksinin transmetalasyon ile sentezlenmesi.....	12
Şema 1. 12: Rutenyum(aren)(NHC) komplekslerinin transfer yöntemiyle in situ olarak sentezi.....	12
Şema 1. 13: Transmetalasyon yöntemi ile Ru-NHC sentezi.	13
Şema 1. 14: Azolyum tuzu ile Ru-NHC sentezlemenin alternatif yolları.	13
Şema 1. 15: Ester ara ürünlü alkol ve aminden amit oluşum tepkimesi.....	15
Şema 1. 16: Aldehit ara ürünlü, alkol ve aminden amit oluşumu.....	15
Şema 1. 17: Hidrojen ödünç alma ile diamin oluşumu.....	16
Şema 1. 18: 2-Feniletonal ve benzilaminin direk amidasyonu.....	16
Şema 1. 19: Fenil alkol'ün direk amidasyonu.	16
Şema 1. 20: Benzil alkol ve benzil amin ile bazsız ortamda direk amidasyon.....	17
Şema 1. 21: Diol ve aminin amidasyonu.	17
Şema 1. 22: Amin oluşumuna karşı seçici amit oluşumu.	18
Şema 1. 23: Fenil alkol ve fenil amin'in Ru-NHC ile <i>in situ</i> amidasyonu.....	18
Şema 1. 24: 4-florobenzil alkol ile benzil amin kullanılarak amit oluşumu.....	18
Şema 1. 25: XXVII Katalizörü varlığında metanol aktivasyonu yoluyla formamit oluşumu.	19
Şema 1. 26: XXVIII Kompleksinin katalizörlüğünde alkoller ve seconder aminlerden amit sentezi.....	19
Şema 1. 27: [A] Halka açma metatezi (ROMP), [B] Halka kapama metatezi (RCM), [C] Asitlik çapraz metatezi (ADMET).	20
Şema 1. 28: Siklookten'in halka açma metatezi.	21
Şema 1. 29: Halka kapama metatezi ile pirol sentezi.	21
Şema 1. 30: Olefinlerin Grubbs rutenyum katalizörü eşliğinde çapraz metatez tepkimesi.....	21
Şema 1. 31: Metil benzoatın atmosferik ortamda metil alkole indirgenmesi.	22
Şema 1. 32: Benzimidazol-Rutenyum katalizörü ile metil benzoatın hidrojenasyonu.....	22
Şema 1. 33: Etil benzoatın alkole indirgenmesi.	23
Şema 1. 34: Benzil alkol türevlerinin Ru-NHC katalizli dehidrojenasyonu.	23
Şema 1. 35: Ru-NHC katalizli transfer hidrojenasyon.	24
Şema 1. 36: Sikloheksanonun transfer hidrojenasyonu yoluyla indirgenmesi.....	24
Şema 1. 37: 2,3-Dimetil furana sentezi.	25
Şema 1. 38: Aminleri elektrofilik alkilasyonu.....	25
Şema 1. 39: Hidrojen transfer yöntemiyle aminlerin alkilasyonu.	26
Şema 1. 40: Ru-NHC katalizli anilin ve <i>p</i> -metilbenzil alkolün hidrojen ödünç alma stratejisi.	26
Şema 1. 41: Ru-NHC katalizli morfolinin alkolle <i>N</i> -alkilasyonu.	27
Şema 1. 42: Ru-NHC katalizli amin oluşumu.	27
Şema 1. 43: Ru-NHC katalizli pirolidinin alkolle <i>N</i> -alkilasyonunu.....	28

Şema 1. 44: Piridin-2-aminin furfuril alkol ile çözgensiz ortamda N-alkilasyonu.....	28
Şema 1. 45: Ru-NHC katalizörü ile enine çapraz metatez/siklopropanasyon.	29
Şema 1. 46: Klorobenzen türevlerinin Ru-NHC katalizörlü arilasyon tepkimesi.	29
Şema 1. 47: <i>N</i> -Koordine rutenyum-benzimidazol katalizörü ile tiyoeterin direk C-H arilasyonu.	30
Şema 1. 48: Oda koşullarında Ru-NHC katalizli arilasyon.	30
Şema 1. 49: Fenilasetilenin dimetilfenilsilan ile hidrosililasyon tepkimesi.	30
Şema 3. 1: Dietoksietil sübstitüye 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarının ve rutenyum metali içeren komplekslerinin sentezlenişinin genel gösterimi.....	47
Şema 3. 2: Sentezlenen 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları.	48
Şema 3. 3: Sentezlenen Ru-Benzimidazol-NHC kompleksleri.	71



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

NHC	: <i>N</i> -Heterosiklik Karben
DMF	: Dimetilformamid
THF	: Tetrahidrofuran
KOBu^t	: Potasyum Tersiyer Bütoksit
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
KOH	: Potasyum Hidroksit
NaH	: Sodyum Hidrür
Cs₂CO₃	: Sezyum Karbonat
DCM	: Diklorometan
Me	: Metil
OMe	: Metoksi
HOMO	: Dolu En Yüksek Enerjili Orbital
LUMO	: Boş En Düşük Enerjili Orbital
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	: İnfrared Spektroskopisi
GC	: Gaz Kromatografisi
ROMP	: Halka Açma Metatez Polimerizasyonu
RCM	: Halka Kapama Metatezi
ADMET	: Asitlik Dien Metatezi Polimerizasyonu
Ad	: Adamantil
R	: Alkil
Ph	: Fenil
Ar	: Aril
<i>tert</i>	: Tersiyer
<i>izo</i>	: İzopropil
<i>ezo</i>	: Elektronca zengin olefin
<i>p</i>-	: Para
<i>p</i>-simen	: (CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>
e.n.	: Erime noktası
σ	: Sigma
π	: Pi
s	: Singlet
d	: Dublet
t	: Triplet

qq	: Kuartetin Kuarteti
dd	: Dubletin dubleti
m	: Multiplet
hept	: Heptet
°C	: Santigrat derece



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DİETİLASETAL FONKSİYONLU RUTENYUM-BENZİMİDAZOL-*N*-HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİ VE ÖZELLİKLERİ

Ayşegül UÇAR

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xv + 138 sayfa

2024

Danışman: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

N-heterosiklik karbenler (NHC) farklı sayıda üyeli halkalardan oluşan nötral bileşiklerdir ve iyi birer σ donör oldukları için, komplekslerde 1968 yılından beri ligand olarak kullanılmaktadır. 2005 Yılı Nobel ödüllü Grubbs'ın sentezlediği rutenyum-NHC kompleksinin olefin metatezinde gösterdiği katalitik başarıdan dolayı son yıllarda organometalik kimyada çok sayıda Ru-NHC kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen her kompleks katalitik uygulamalarda yüksek dönüşümde ayırt edici seçicilikte ürün vermektedir.

Amit bağı tartışmasız kimyadaki en önemli bağlardan biridir. Enzimler gibi, proteinlerdeki peptid bağlarını oluşturarak yaşamın sürdürülmesinde gereklidir ve aynı zamanda farmasötik moleküller, zirai kimyasallar ve doğal ürünlerdeki en önemli fonksiyonel gruplardan biridir. Bu nedenle, hızlı ve yüksek verimli, yüksek atom ekonomili amidasyon yöntemleri sentez kimyacıları için zorunlu bir bilimsel arayış haline gelmiştir. Aslında, alkoller ve aminlerden doğrudan amidasyon tepkimeleri, daha çevreci amit oluşum tepkimelerinin geliştirilmesinde kilit bir rol oynar. Bu alanda karben komplekslerinin kullanımı sınırlı olduğundan yeni katalizörlerin geliştirilmesi önem taşımaktadır. Bu yüzden tez kapsamında,

- 1,3-dialkil-benzimidazolyum karben öncülleri sentezlenmiş, yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.
- Benzimidazolyum karben öncüllerinin bazik ortamda $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile etkileştirilmesiyle karşılık gelen NHC-Ru kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.
- Sentezlenen Ru-NHC komplekslerinin amit oluşum tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *N*-Heterosiklik karben, benzimidazol, rutenyum-karben kompleksi, amit oluşumu,

ABSTRACT

Master Thesis

DIETHYLACETAL FUNCTIONAL RUTHENIUM-BENZIMIDAZOL-*N*- HETEROCYCLIC CARBENE COMPLEXES AND PROPERTIES

Ayşegül UÇAR

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Chemistry

xv + 138 pages

2024

Supervisor: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

N-Heterocyclic carbenes (NHC) are neutral compounds consisting of rings with different numbers of members, and since they are good σ donors, they have been used as ligands in complexes since 1968. Grubbs, the 2005 Nobel Prize winner, successfully synthesized the ruthenium-NHC complex in olefin metathesis, leading to the synthesis of numerous Ru-NHC complexes in organometallic chemistry in recent years. Each synthesized complex produces products with distinctive selectivity at high conversion rates in catalytic applications.

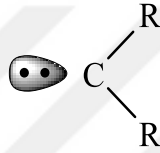
The amide bond is undeniably one of the most crucial bonds in the field of chemistry. It is crucial for supporting life as it forms the peptide bonds found in proteins like enzymes. Additionally, it is a prevalent component in pharmaceutical compounds, agrochemicals, and natural products. Therefore, synthetic chemists are currently facing the challenge of developing amide synthesis methods that are both fast and provide high yields, while also having a high atom economy. Undoubtedly, the direct amidation of alcohols and amines plays a crucial role in the advancement of more environmentally friendly direct amide production reactions. Since the use of carbene complexes is limited in this field, the development of new catalysts is important. Thus, within the context of the thesis

- 1,3-dialkylbenzimidazolium NHC precursors were prepared and their structure were elucidated by appropriate spectroscopic techniques.
- By interacting benzimidazolium carbene precursors with $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ in basic medium, the corresponding NHC-Ru complexes were synthesized and their structures were elucidated by appropriate spectroscopic methods.
- The catalytic activities of the synthesized Ru-NHC complexes in the amide formation reaction were investigated.

Keywords: *N*-Heterocyclic carbene, carbene precursors, ruthenium-carbene complexes, formation of amide.

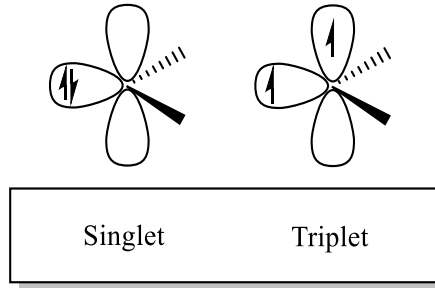
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Karben bileşikler kararsız yapıya sahip olmasında dolayı uzun süre kimyada ara ürün olarak kalmıştır [1]. 1964 Yılında Fischer'in karben ligandı kullanarak sentezlediği metal-karben kompleksi ile karben bileşikler ayrı olarak incelenmeye başladı [2]. Genel yapısı ile tipik bir karben ($:CR_2$), eşleşmemiş iki değerlik elektronuna sahip toplamda altı elektronlu karbon atomu ile disüstitüye, nötr organik bileşigidir (Şekil 1.1) [3].



Şekil 1. 1: Tipik karben örneği.

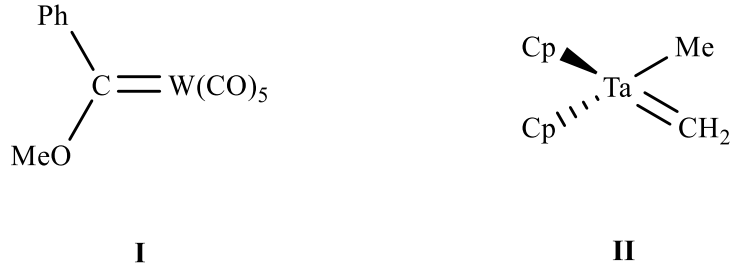
Elektronların orbitallerdeki spin dizilimine göre farklı elektronik özellikte singlet ve triplet karbenler vardır. Singlet karben, elektronların aynı orbitalde farklı spinli dizilimi ile lineer olmayan, elektrofilik ve sp^2 hibritli iken, triplet karben elektronların farklı orbitalde aynı spinli dizilimiyle lineer, nükleofilik ve sp hibritlidir (Şekil 1.2) [4].



Şekil 1. 2: Singlet ve triplet karbende elektronların spin dizilimi.

Karbenin elektronik veya nükleofilik olmasının nedeni, karben karbonunun bağlı olduğu süstitüentlerin gösterdiği elektron ilgisidir. Bu süstitüentlerinin azot, oksijen veya kükürt gibi heteroatomlar olması durumunda karbenin karbon merkezi elektronca fakir olur ve nükleofiller ile uygun koşullarda tepkime vermektedir. Bu tip karbenler literatürde Fischer tipi karben olarak bilinmektedir. 1964 Yılında Fischer'in sentezlediği metal-karben kompleksi **I**, elektrofilik karben karbon merkezine sahip singlet karben örneğidir [2]. Süstitüentlerin H ve alkil olması durumunda karbenin karbon merkezi elektronca zengin olur ve elektrofiller ile

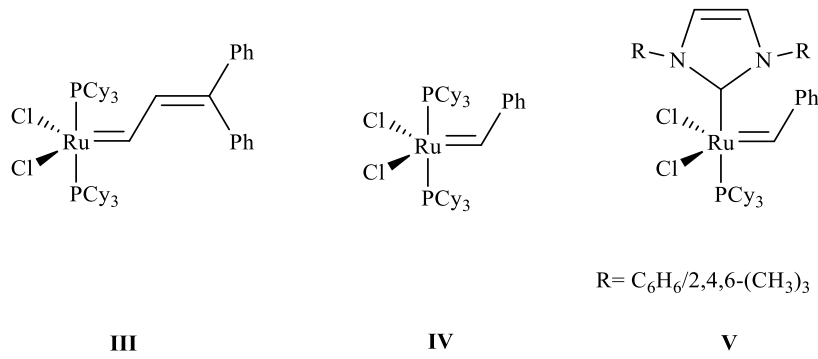
uygun koşullarda tepkime verir. Bu tip karbenler ise literatürde Schrock tipi karben olarak bilinmektedir. 1979 Yılında Schrock'un sentezlediği metal alkiliden kompleksi **II** ise nükleofilik karben karbon merkezine sahip triplet karben örneğidir (Şekil 1.3) [5].



Şekil 1. 3: Fischer ve Schrock tipi karben kompleksleri.

Günümüze kadar birçok karben türevi, komplekslerde metale bağlı ligand olarak kullanılmaktadır. Son bir asırda Ru, Pd, Rh, Ag ve diğer metallerden oluşan metal-karben kompleksleri sentezlenmiştir [6-10]. Bunlardan rutenyum metalinin organik sentezde artan bir kullanımı vardır. Organometalik, elektrokataliz, antitümör ilaç çalışmaları gibi birçok çalışma alanında çalışmaları bulunmaktadır [11-13]. Hatta rutenyum komplekslerinin antitümör çalışmalarının ilk verileri 1980'li yıllarda alınmaya başlanmıştır. Elde edilen sonuçlarda rutenyum komplekslerinin, *cis*platinin kanser tedavisindeki etkisinden daha farklı ve yeni antitümör özellikler sergilediği görülmüştür [14].

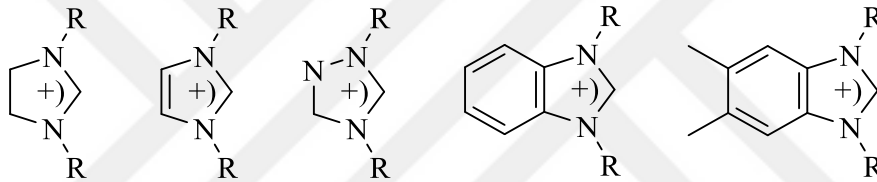
Organorutenyum bileşiklerinin bilinen en iyi katalizörü Grubbs'ın 1992 yılında sentezlediği rutenyum vinilalkiden kompleksidir (**III**) [15]. Bu kompleksin dikkat çeken yanı ROMP çalışmalarında yüksek katalitik aktivite sergilemesi ve hava, nem gibi çevre koşullarına karşı kararlı kalmasıdır. İlerleyen yıllarda bu kompleksin sınırlı substrat kullanımını genişletmek için farklı ligandlar ile rutenyum karben kompleksleri sentezlenmiştir. Grubbs'ın 1995 yılında sentezlediği rutenyum alkiliden kompleksinin **IV**, fosfin ligandlarından biri ile NHC ligandı yer değiştirilerek 1999 yılında NHC ligandı taşıyan rutenyum-NHC kompleksini sentezlenmiştir (**V**). Burada fosfin ve NHC ligandı benzer elektronik özelliklere sahip olsalar da fosfin grubunun yüksek sıcaklıkta kararsızlık göstermesi aktifliğini etkilemektedir. NHC ligandının ise hacimli yapısı, sahip olduğu sübstitüentlerin toleranslı yapısı, yüksek aktivite ve kararlılık özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklıkta RCM tepkimelerinde yüksek katalitik aktivite ve seçiciliğiyle dikkat çekmiştir (Şekil 1.4) [16,17].



Şekil 1. 4: Grubbs katalizörleri.

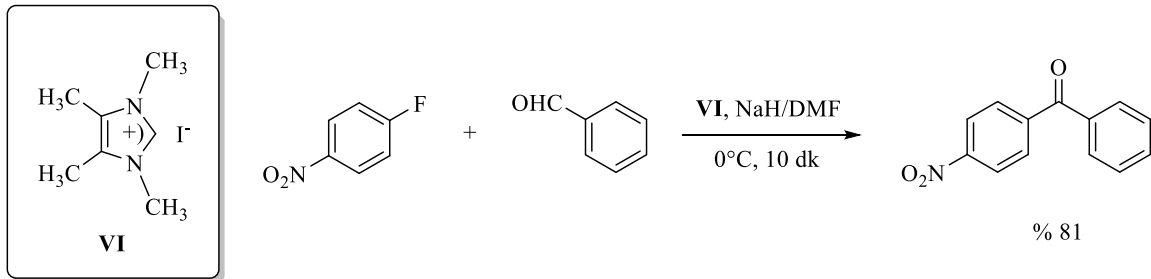
1.1 *N*-Heterosiklik Karbenler (NHC)

N-Heterosiklik karbenler, karben karbonunun azot atomuna bağlı olduğu siklik yapıdaki nötral bileşiklerdir ve günümüzde bilinen karben örneklerinin çoğu beş üyeli halkalardan oluşan imidazol ve triazollerden türetilmiştir (Şekil 1.5) [18].



Şekil 1. 5: Beş üyeli halkalardan oluşan karbenler.

Serbest NHC ligandının özellikle ılımlı koşullarda katalizör olarak etki ettiği kimyasal tepkime uygulamaları az da olsa vardır. Oksidatif esterifikasyon, nükleofilik arilasyon ve asimetrik tepkime gibi birçok katalitik uygulamada katalizör olarak kullanılan örnekleri son yıllarda artmaktadır (Şema 1.1) [19-22].

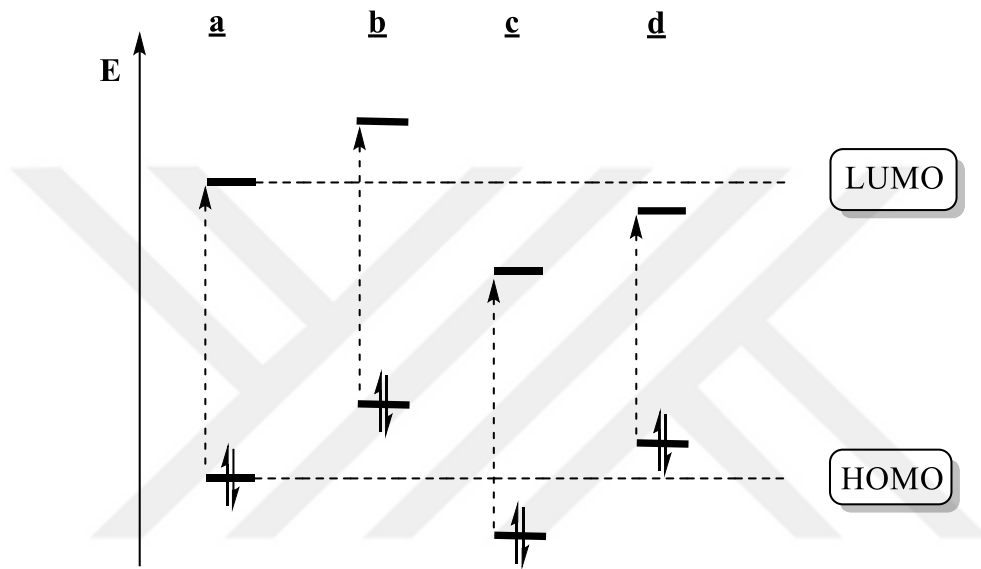


Şema 1. 1: NHC katalizörü ile *p*-floronitrobenzenin nükleofilik arilasyonu.

NHC ligandının elektronik yapısı içerdiği süstitüeyent türüne ve halka sayısına göre değişebilmektedir. Genel olarak *N* atomu içerdiği için karbon merkezinde elektrofilik bir merkez oluşmaktadır. Bu NHC ligandını iyi bir σ donör yapmaktadır. Bu durum ligandın HOMO ve LUMO orbitallerine bakarak açıklanabilir.

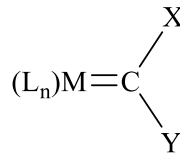
- HOMO enerjisi, molekülün dolu orbitalini temsil eder ve ne kadar yüksek enerjili olursa elektron verme isteği de o kadar kuvvetli olur.
- LUMO enerjisi, molekülün boş orbitalini temsil eder ve ne kadar düşük enerjili olursa elektron alma isteği de o kadar kuvvetli olur.

Şekil 1.6’da görüldüğü gibi dört farklı ligand özelliği ile karşılaşılmaktadır. Bunlardan **b** numaralı ligand, kuvvetli σ -donör, zayıf π -alıcı karaktere sahip olan NHC ligandır (Şekil 1.6) [23].



Şekil 1. 6: HOMO ve LUMO orbitalleri.

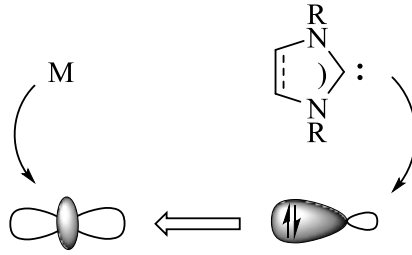
Karbenlerin geçiş metalleri ile yaptığı bağ sonucu oluşan komplekslere metal-karben kompleksleri denir (Şekil 1.7) [24].



M : Ru, Ag, Au, Pt vs.
 L_n : Cl, Br, CH_3 , Aril vs.
 X ve Y : S, O, N, H, Alkil, Aril vs.

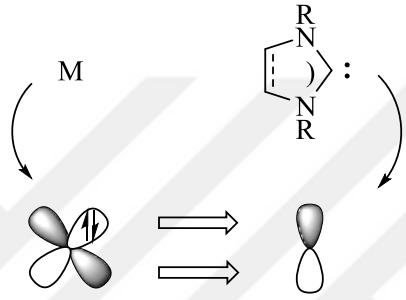
Şekil 1. 7: Metal-karben komplekslerinin genel gösterimi.

Serbest karben ligandı σ donörü olarak metal ile uygun simetride σ bağı yapıp koordine kovalent bağ oluşturur (Şekil 1.8) [25].



Şekil 1. 8: Metal-NHC σ bağı.

Metal atomunun üzerinde artan elektron yoğunluğundan dolayı d orbitalleri ile karbenin düzleme dik p orbitalleri arasında π bağı oluşturur. Oluşan σ ve π bağları birbirini destekleyerek kararlı bağ oluşturmaktadır (Şekil 1.9) [25].



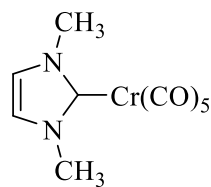
Şekil 1. 9: Metal-NHC π bağı.

Sert veya yumuşak metallerin NHC ligandı içeren kompleksleri sentezlenmiştir. Bu kompleksler, kuvvetli σ -alıcı, zayıf π -geri verici olan Fisher tipi karben komplekslerinin bir örneği gibi gözükmemektedir. Fakat yapılan çalışmalarda NHC ligandının Fischer tipi karben komplekslerine göre daha az reaktif olduğu anlaşılmıştır [26]. Genel olarak karben komplekslerindeki metal ve karbenin bağlanmasında etkili olan σ ve π bağlarının zayıf veya güçlü olmasıdır. NHC ligandı fosfin ligandı ile benzer elektronik özelliklere sahip olmasından dolayı birer fosfin taklitçisi olarak anılmasına rağmen, son araştırmalarda NHC ligandının fosfin ligandına göre daha iyi metale yaklaştığı fark edilmiştir [27].

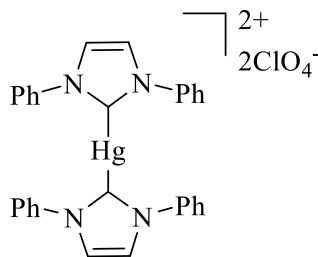
Dolayısıyla NHC ligandları, kararsız metal iyonlarını kararlı hale getirmesinden dolayı dikkat çekmektedir. Özellikle geçiş metalleriyle kuvvetli bağ kurması ve kolayca türetilmesinden dolayı birçok metal-NHC kompleksi sentezlenip katalitik özellikleri incelenmiştir [28].

1.1.1 N-Heterosiklik karbenlerin ilk sentezleri

1968 Yılında Öfele ve Wanzlick'in bağımsız olarak sentezlediği NHC ligandı içeren kompleksler **VII** ve **VIII** ile karben literatürüne ilk metal-NHC kompleksleri eklenmiş oldu (Şekil 1.10) [29,30].



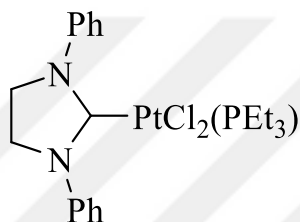
VII



VIII

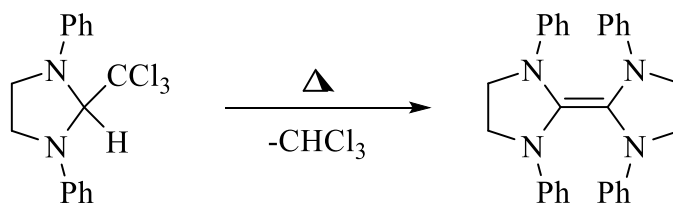
Şekil 1. 10: Sentezlenen ilk metal-NHC kompleksleri.

İlk doymuş NHC ligandı içeren metal-NHC kompleksini Lappert 1971 yılında elektronca zengin olefin kullanarak sentezlemiştir (Şekil 1.11) [31].



Şekil 1. 11: İmidazolin içeren Pt-NHC kompleksi.

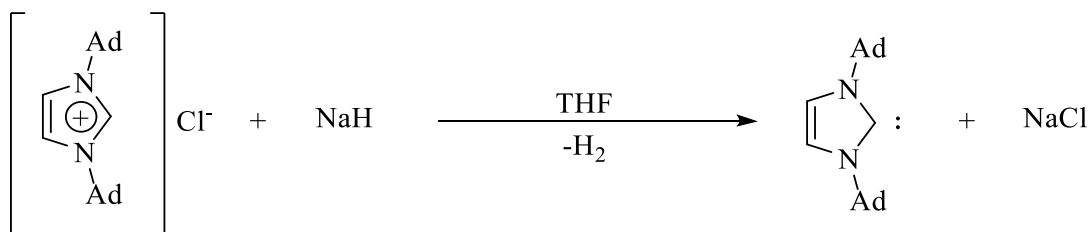
Şişede muhafaza edilemeyecek kadar hassas olan *N*-heterosiklik karbenler için ilk hedef serbest halde izole edebilmektir. Bu konuda Wanzlick'in 1960 yılındaki çalışması hacimsiz yapıdaki fenil bileşiği içeren NHC'lerin yüksek sıcaklıkta kloroform eliminasyon ile elektronca zengin olefin vereceğini göstermiştir (Şema 1.2) [32]. Bu durum daha hacimli gruplar ile çalışılması gerektiğine işaret etmekteydi.



R : Ph

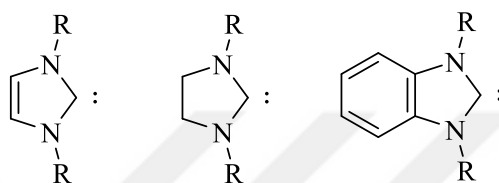
Şema 1. 2: Elektronca zengin olefinin sentezi.

1991 Yılında Arduengo hacimli yapıdaki 1,3-di-1-adamantilimidazol-2-iliden'i deprotonate ederek ilk serbest karbeni kristal yapıda izole etmeyi başarmıştır (Şema 1.3) [33].



Şema 1. 3: Adamantil sübstitüent içeren serbest karbenin sentezi.

Metale bağlı ligandlar homojen katalizde büyük etkiye sahiptir. NHC ligandı içeren metal karben komplekslerinin 1990'lı yılların ortasında Herrmann ve arkadaşlarının çalıştığı homojen kataliz çalışmaları ile kataliz kimyasında dikkat çekmeye başlamıştır (Şekil 1.12) [34].

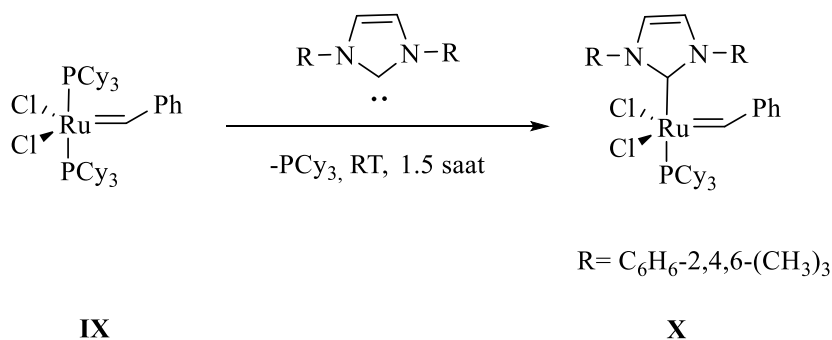


Şekil 1. 12: Serbest NHC örnekleri.

1.2 Rutenyum-N-Heterosiklik Karben Kompleksleri

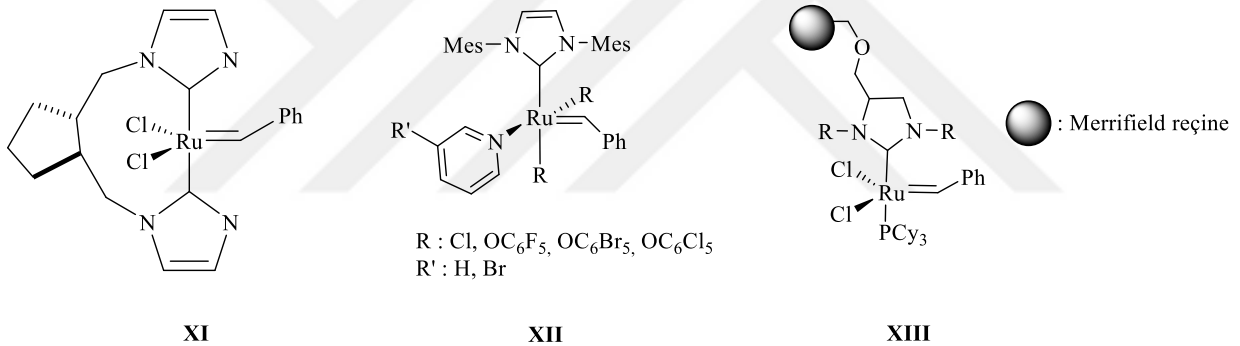
Rutenyum-NHC kompleksleri yapısında *N*-heterosiklik karben bulundurduğu için kararlı ve aktif yapıya sahiptirler [35]. *N*-Heterosiklik karbenlerin hacimli yapısı sterik etkiyi arttırmakta olup tepkimeleri hızlandırmaktadır. Bu kompleksleri farklı tepkime çeşitlerinde gösterdikleri katalitik etkileri nedeniyle son yıllarda oldukça fazla sentezlenip katalitik aktiviteleri araştırılmıştır [36].

Grubbs'ın 1992 yılında sentezlediği ilk rutenyum alkiliden kompleksi, **IX**, ile oldukça başarılı olefin metatez tepkimeleri gerçekleşmiştir [15]. Daha sonra bu kompleks kullanılarak yeni nesil rutenyum-NHC kompleksi **X** sentezlemiştir. Sentezlenen kompleks olefin metatez çalışmalarında oda sıcaklığında düşük katalitik aktifliğe sahip olsa da yüksek sıcaklıkta RCM tepkimelerinde yüksek katalitik aktivite ve seçiciliğiyle dikkat çekmiştir (Şema 1.4) [37].



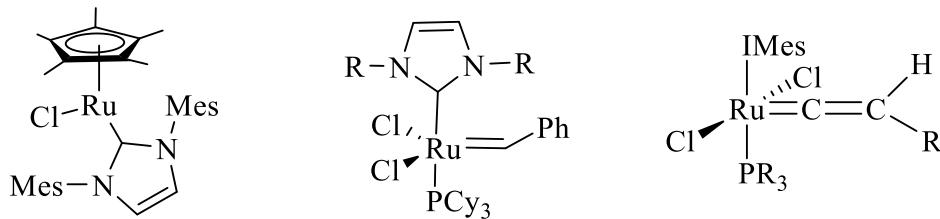
Şema 1. 4: Grubbs'nın NHC içeren rutenyum katalizörünün sentezi.

Bazı rutenyum-NHC kompleksleri havaya ve neme karşı hassas olabilirken, kiral yapıdaki Ru-NHC'ler yüksek seçicilik ve aktivite sergileyip havaya karşı hassas değildir [38]. Örneğin 2005 yılında Marshall ve arkadaşları kiral bidentat ligandlarının daha önce farklı geçiş metalleri ile yaptığı komplekslerin yüksek katalitik özelliklerinden dolayı, ilk dokuz üyeli kiral kelatlı bidentat imidazol-2-ilidenrutenyum(II) benziliden kompleksini, **XI**, sentezlemişlerdir [39]. 2006 Yılında başka bir çalışmada ise Conrad ve arkadaşları piridin ligandı içeren rutenyum-NHC kompleksini, **XII**, sentezlemişlerdir. Piridin ligandının kararsızlığı sayesinde kompleks halka kapama metatez tepkimelerinde yüksek verimlilik göstermiştir [40]. Rutenyum-NHC komplekslerinin homojen ve heterojen katalizör olarak kullanılan örneklerinden homojen katalizörleri genellikle polimerizasyon tepkimelerinde kullanılan saf yapıdaki katalizörlerdir. Heterojen katalizörleri ise yapısında çözünmeyen polimerler içermektedir. Örneğin 2000 yılında Schürer ve arkadaşları Merrifield reçine ile Grubbs'ın Ru-NHC kompleksini heterojen katalizör niteliğinde bir bileşik olarak **XIII** kompleksini sentezlemişlerdir (Şekil 1.13) [41].



Şekil 1. 13: Farklı ligandlarla sentezlenmiş Ru-NHC kompleksleri.

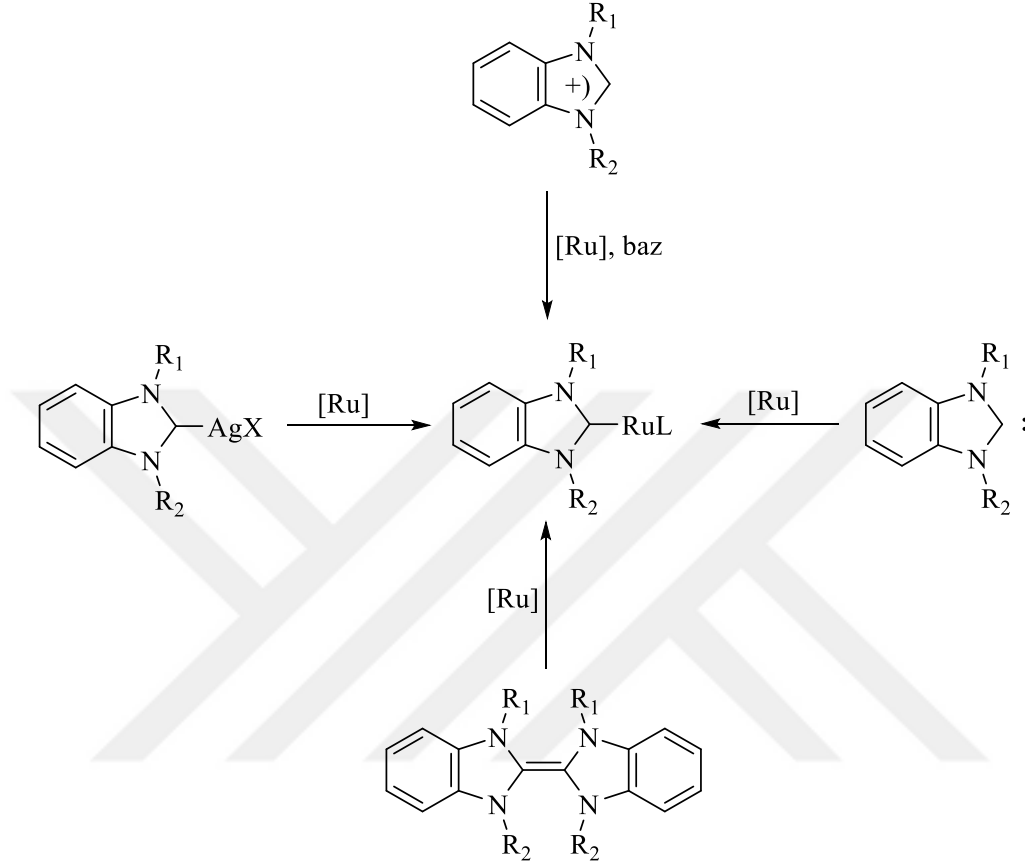
Genel olarak bakılırsa rutenyum metalinin bağ yaptığı NHC ligandlarının elektron vericiliğinin iyi olması metalin elektron azlığından dolayı oluşan gerginliğini azaltacaktır [42]. Karben bileşiklerinin çeşitliliğinden faydalanılarak günümüze kadar aren, alkil, vinil gibi farklı gruplar ile rutenyum-NHC kompleksleri sentezlenmiştir. Bu durum rutenyum-karben komplekslerine çeşitlilik katarak çalışma alanlarını genişletmiştir (Şekil 1.14) [43].



Şekil 1. 14: Ru-NHC çeşitleri.

1.3 Rutenyum-NHC Komplekslerinin Sentez Yöntemleri

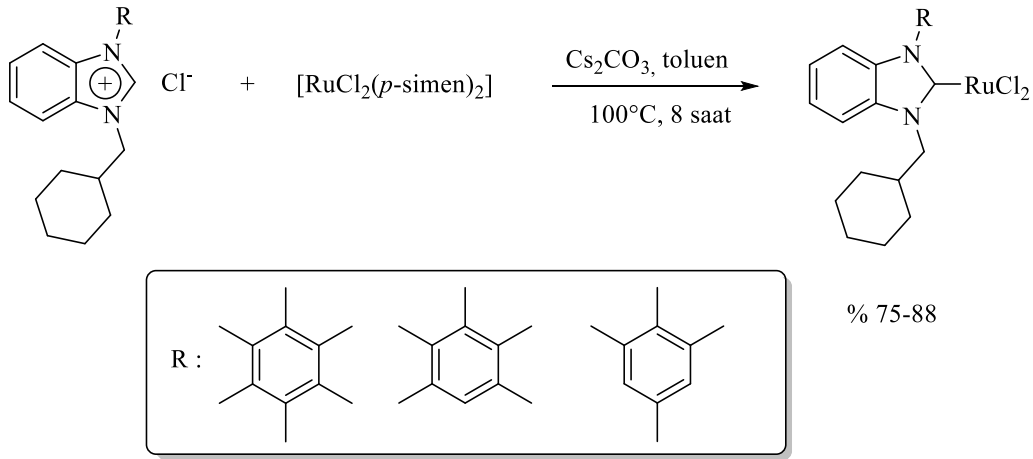
Rutenyum-NHC komplekslerinin sentezi için kolaylık sunan bazı alternatif yöntemler vardır (Şema 1.5).



Şema 1. 5: Ru-NHC için sentez yöntemleri.

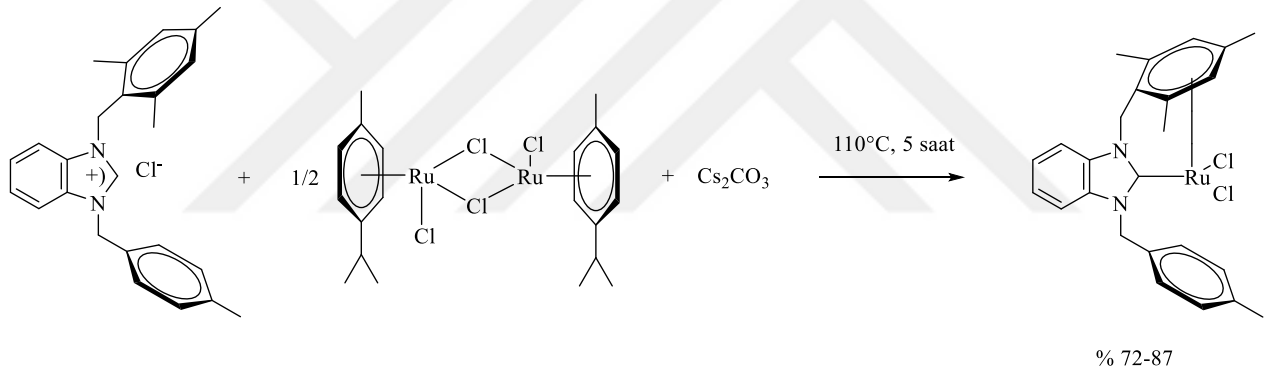
1.3.1 Azolyum tuzunun deprotonasyonu

Azolyum tuzlarının NaH, KOBu^t gibi güçlü bazlar veya NaOAc, Cs₂CO₃ gibi zayıf bazlar ile etkileşime girmesi sonucunda ortamdan H⁺ ayrılmaktadır. Bu durum sonucunda azolyum tuzu eşleşmemiş karben elektronları ile aynı tepkime ortamında *in situ* olarak metal ile etkileşime girmektedir. Bu yöntem serbest karben izole edilmeden, azolyum tuzunun metal ile etkileşimi sonucu kompleks sentezlenebileceğini göstermektedir. NHC ligandının sulu çözeltide havaya ve neme karşı hassas olmasından dolayı tepkime ortamında genellikle kurutulmuş çözgen kullanılmaktadır (Şema 1.6) [44].



Şema 1. 6: Benzimidazolyum tuzunun deprotonasyon ile rutenyum *N*-heterosiklik karben kompleksinin sentezi

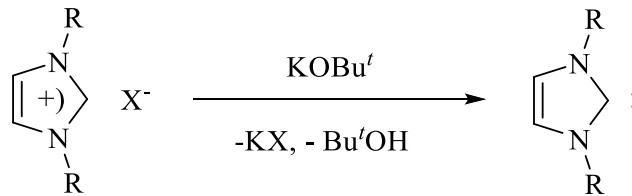
2010 Yılında Özdemir ve arkadaşları benzimidazolyum tuzu, $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})_2]$ bileşiğini ve zayıf baz olan Cs_2CO_3 aynı tepkime ortamında 110°C 'de etkileştirmiş ve rutenyum-NHC kompleksi elde etmiştir. (Şema 1.7) [45].



Şema 1. 7: Benzimidazolyum tuzunun deprotonasyon ile Ru-NHC sentezi.

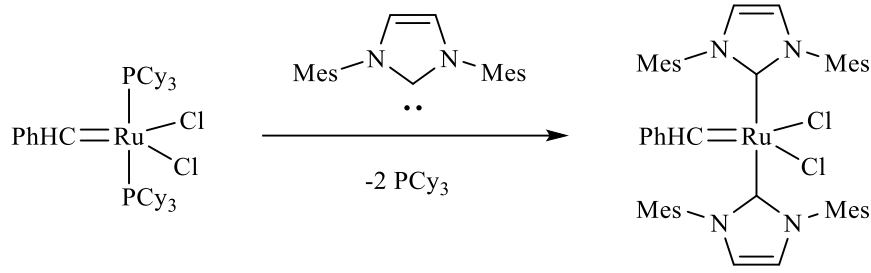
1.3.2 Serbest karben ve metalin tepkimesi ile sentez

Hacimli sübstitüent içeren azolyum tuzlarının baz aracılığıyla deprotonasyonu ile serbest karben sentezlenebilmektedir (Şema 1.8) [46].



Şema 1. 8: Bazık ortamda serbest NHC sentezi.

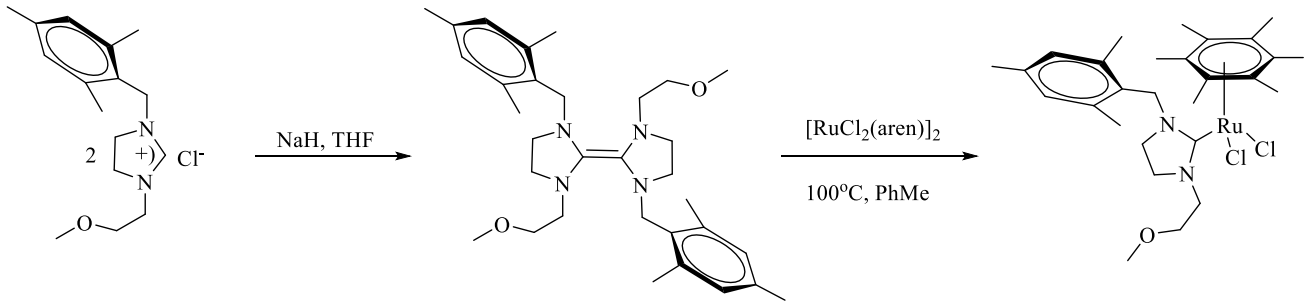
Bu yöntemin en büyük avantajı kalabalık tepkime ortamı olmadan yüksek verimle kompleks sentezleme olanağı sağlamasıdır. Sentezlenen serbest karben ile metal uygun tepkime koşullarında istenilen kompleksi vermektedir (Şema 1.9) [47].



Şema 1. 9: Serbest NHC ligandı ile rutenyum NHC sentezi.

1.3.3 Elektronca zengin olefinlerin C=C çift bağının ayrılmasıyla sentezi

1991 Yılına kadar karben komplekslerinin sentezi için karben öncüsü olarak diazo bileşiği veya elektronca zengin olefinler kullanılmıştır. Özellikle hacimsiz yapıdaki kararsız *N*-heterosiklik karben ligandlarından elde edilen elektronca zengin olefinlerin C=C bağının bölünmesiyle Ru-NHC kompleksleri sentezlenmektedir. Bu sentez yöntemini ilk kez Lappert uyguladığı için Lappert yöntemi adı verilmiştir. 2003 Yılında Çetinkaya ve arkadaşlarının sentezlediği rutenyum aren kompleksi Lappert yöntemine göre sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada ilk önce 4,5-dihidroimidazolyum tuzu NaH ile deprotona edilip %85 verimle elektronca zengin olefin sentezlenmiştir. Ardından sentezlenen elektronca zengin olefin 100°C 'de [RuCl₂(aren)]₂ ile tepkimeye girerek %78 verimle rutenyum aren kompleksi sentezlenmiştir (Şema 1.10) [48].



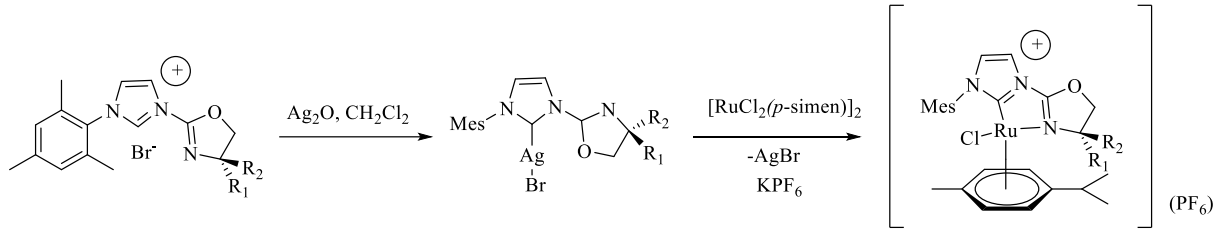
Şema 1. 10: Lappert yöntemi ile Ru-NHC sentezi.

1.3.4 Gümüş-NHC kompleksleriyle transmetalasyon

Transmetalasyon, organometalik bileşiklerde iki metal atomunun elektropozitiflik farkından dolayı meydana gelen metal değişim tepkimeleridir. 1998 Yılında Wang'ın gümüş transmetalasyonu uygulamasından sonra, son 25 yılda birçok kompleksin sentezinde kullanılmıştır [49]. Özellikle Ru, Au, Pt, Pd, Cu gibi kuvvetli elektropozitif metaller üzerinde çalışılmıştır. Bu tepkimenin verimli şekilde istenildiği gibi gerçekleşmesi için ana grup geçiş metalinin daha fazla elektropozitif olması gerekmektedir. Organometalik bileşiklerde

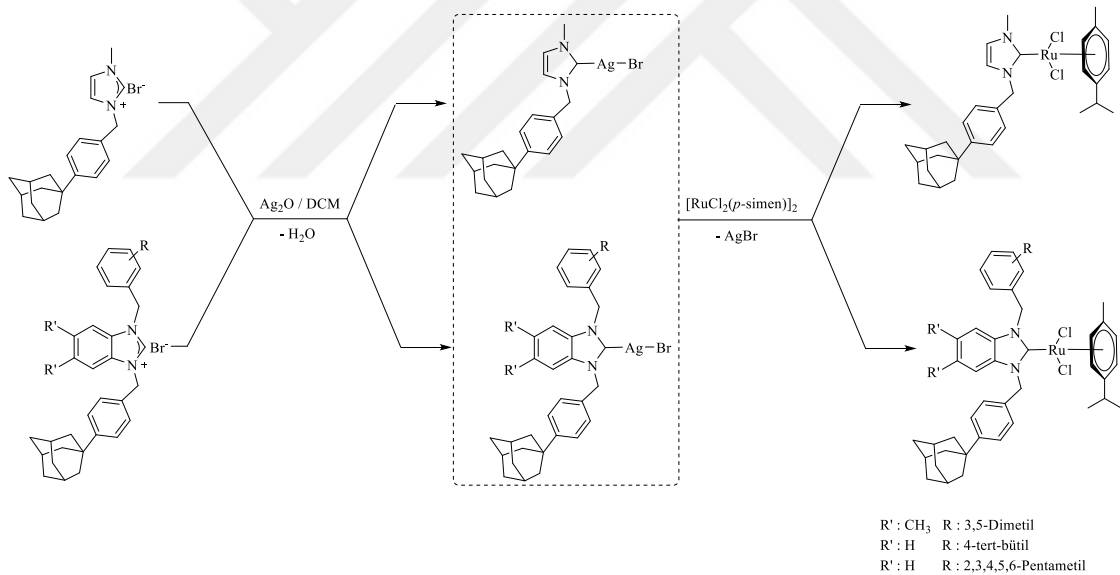
transmetalasyon yöntemi genelde gümüş metali üzerinden uygulanmakta olup genellikle oda koşullarında gerçekleşmektedir.

2006 Yılında Poyatos ve arkadaşları oksazolinil-NHC ligandı içeren rutenyum aren kompleksini transmetalasyon uygulayarak sentezlemişlerdir. Ag-NHC kompleksinin oda koşullarında $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile tepkimesi sonucunda oksazolinil-NHC ligandı taşıyan ilk rutenyum-NHC kompleksi sentezlenmiştir (Şema 1.11) [50].



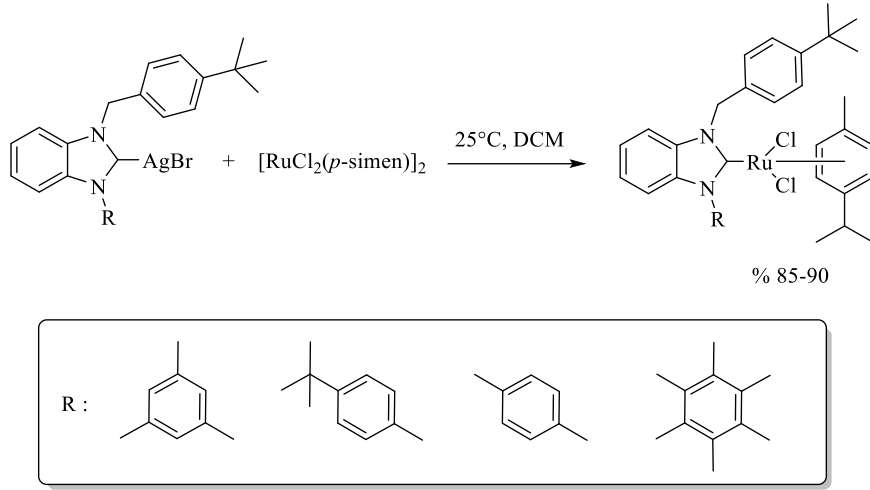
Şema 1. 11: Rutenyum aren kompleksinin transmetalasyon ile sentezlenmesi.

2021 Yılında Karaca ve arkadaşları gümüş transmetalasyonu yöntemini *in situ* tepkime ortamında rutenyum NHC kompleksi sentezlemişlerdir (Şema 1.12) [51].



Şema 1. 12: Rutenyum(aren)(NHC) komplekslerinin transfer yöntemiyle *in situ* olarak sentezi.

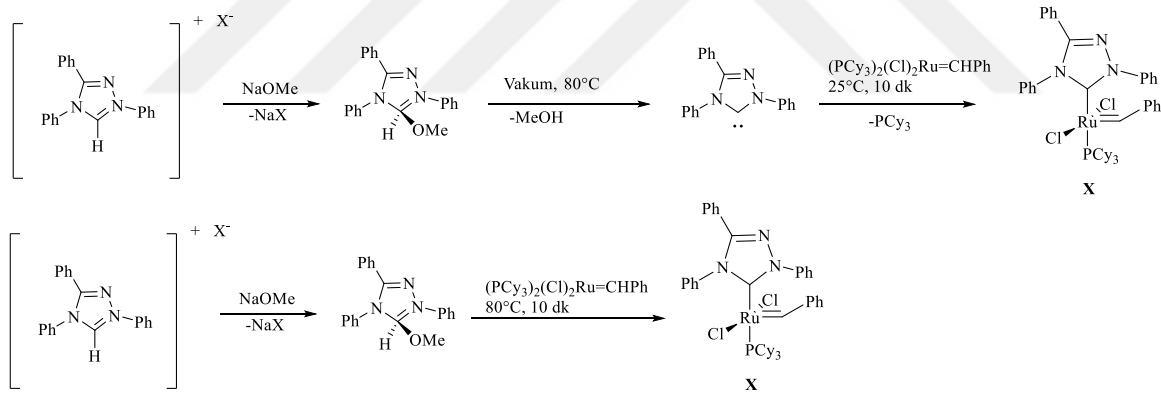
Başka bir çalışmada Hamdi ve arkadaşları rutenyum-NHC sentezlemek için gümüş-transmetalasyon tercih etmişlerdir. Hacimli süstitüyent içeren gümüş-NHC'nin oda koşulunda rutenyum metaliyle gerçekleşen tepkimesinden yüksek verimle Ru-NHC kompleksleri sentezlenmiştir (Şema 1.13) [52].



Şema 1. 13: Transmetalasyon yöntemi ile Ru-NHC sentezi.

1.3.5 Alkol/kloroform eliminasyonu ile sentezi

Serbest NHC ligandının izole edilip kullanılması oldukça zordur. Genelde NHC ligandlarını serbest halde izole etmek için kullanılabilecek alternatif yollar vardır. Bunlardan biri azolyum tuzunun alkol veya kloroform ile eliminasyonu sonucu elde edilen serbest karbenin Ru-NHC sentezinde kullanımı ile mümkündür (Şema 1.14) [46].



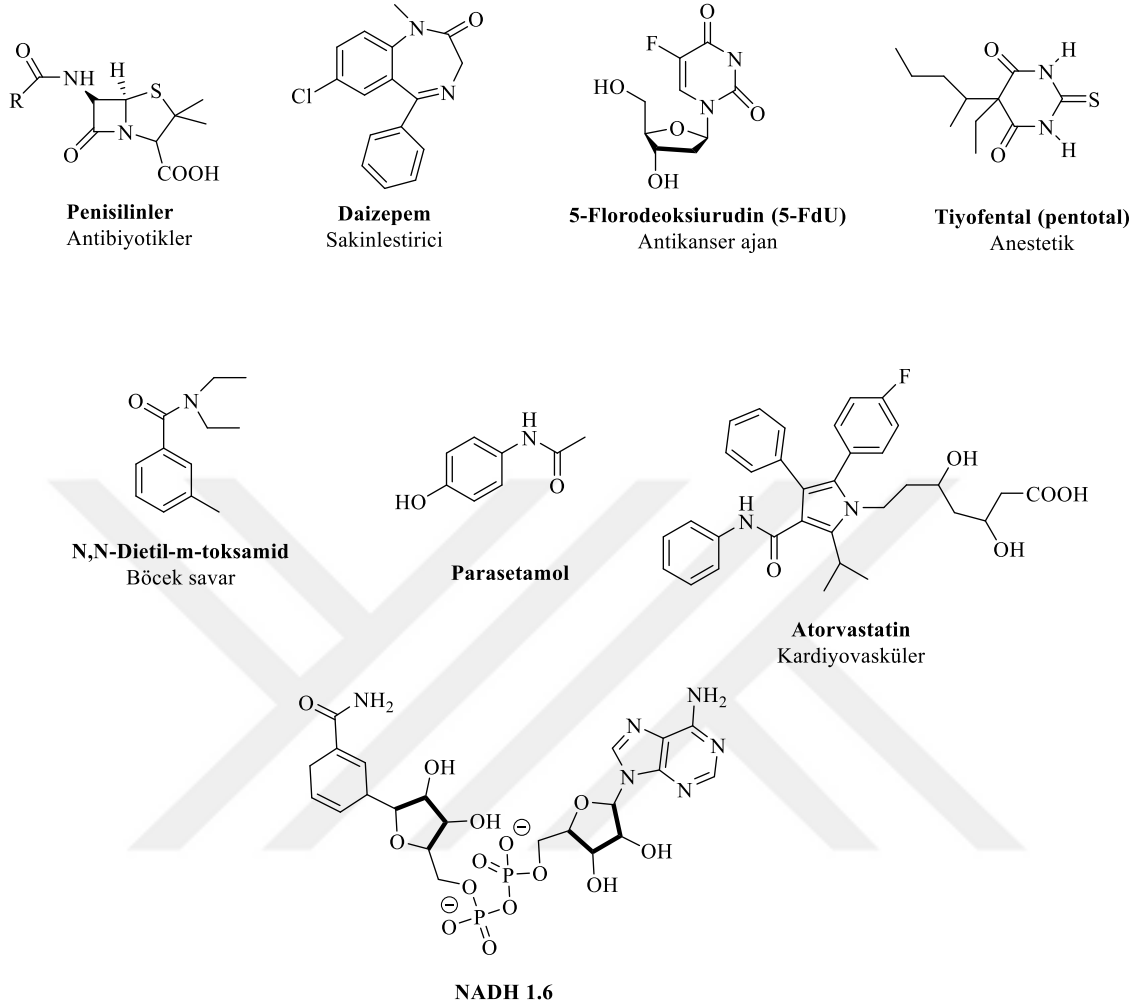
Şema 1. 14: Azolyum tuzu ile Ru-NHC sentezlemenin alternatif yolları.

1.4 Rutenyum-NHC Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları

1.4.1 Amidasyon

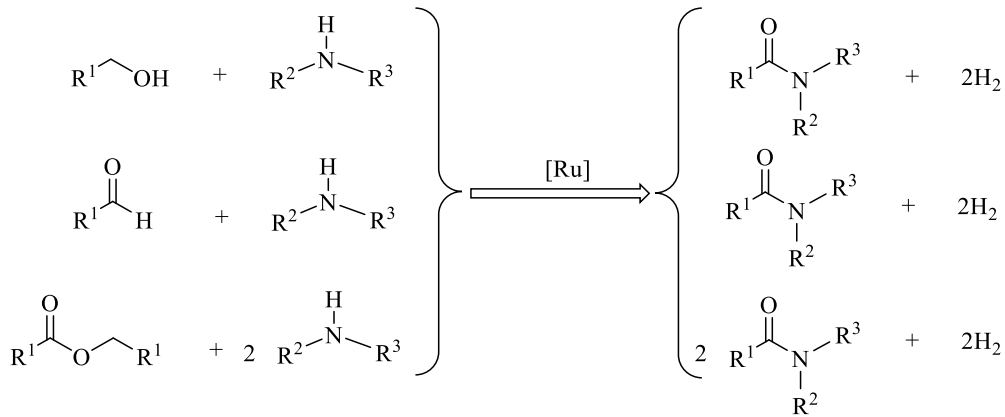
Amit bileşikleri birer fonksiyonel gruptur ve sahip olduğu bağ yapısı önemli bağlardan biri kabul edilebilir. Özellikle biyolojik yapıların hazırlanmasında kullanılır ve polimer, boya, parfüm, böcek ilacı ve tarım kimyasallarında bulunur. Çoğunlukla enzimatik kataliz, taşıma ve depolama (hemoglobin), bağışıklık koruması (antikorlar) ve mekanik destek (kolajen) gibi tüm biyolojik süreçlerde önemli bir rol oynayan peptitler ve proteinler oluşturmak için aminoasitleri

birbirine bağlar [53-57]. Aynı zamanda farmasötik moleküller, zirai kimyasallar ve doğal ürünlerdeki en önemli yapılardan biridir (Şekil 1.15).



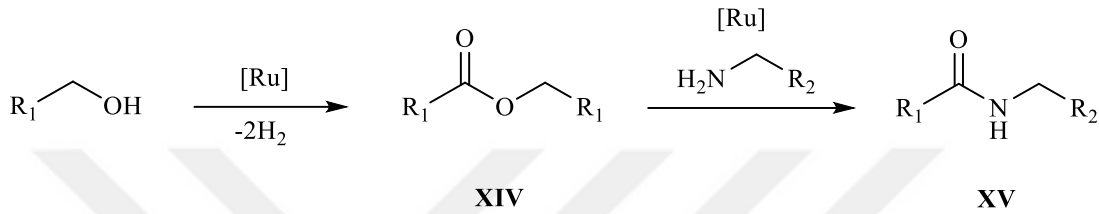
Şekil 1. 15: İlaç molekülü, agrokimyasallar ve biyolojik moleküllerdeki amit bağları.

Son zamanlarda, rutenyum katalizörlüğünde amit bağı oluşumu için birkaç atom-ekonomik ve çevre dostu yöntem geliştirilmiştir (Şekil 1.16) [58-64].



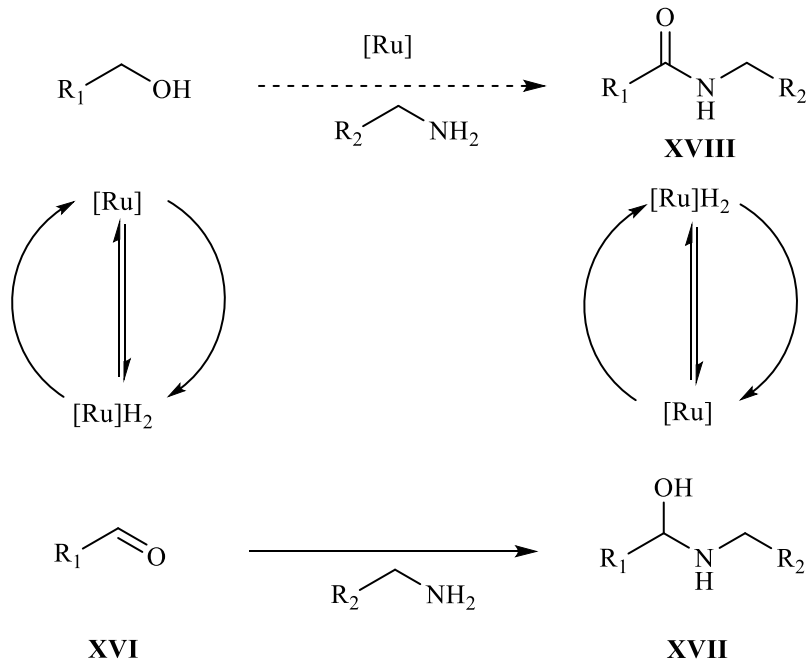
Şekil 1. 16: Rutenyum katalizli dehidrojenatif amit sentezi için atom-ekonomik dönüşümler.

Bu bileşikler için en ideal, çevre dostu sentez yöntemi alkol ve aminden organometalik katalizör aracılığıyla dehidrojen kopmasıyla direk sentezlenmesidir. Doğrudan alkollerden ve aminlerden rutenyumla katalize edilmiş amit oluşumu, sadece yan ürün olarak hidrojen gazını açığa çıkaran yüksek derecede atom-ekonomik bir dönüşümdür [65]. Diğer metallere kıyasla rutenyum kompleksleri bu uygulama için en aktif olandır. Dolayısıyla organorutenyum katalizli gerçekleşen uygulamada çeşitli ara ürünlerin oluşması mümkündür. Alkolden amin aracılığıyla amit oluşumu iki şekilde ilerleyebilir. Birinci olarak; alkolün dehidrojenatif birleşimiyle önce ester, **XIV**, ardından amin ile tepkimeye girmesiyle amit, **XV**, oluşumudur (Şema 1.15).



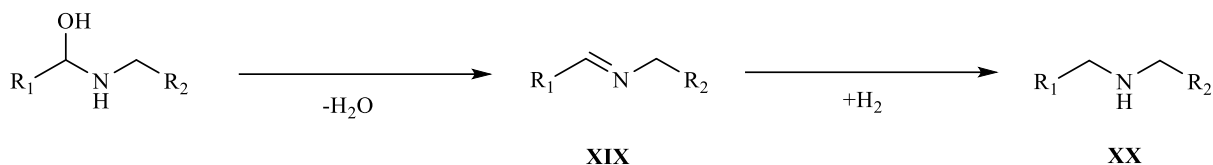
Şema 1. 15: Ester ara ürünlü alkol ve aminden amit oluşum tepkimesi.

İkinci olarak; alkolün dehidrojene olmasıyla yapı önce aldehit, **XVI**, veya rutenyuma kısmi bağlı olduğu düşünülen aldehit oluşturmaktadır. Ardından amin ile etkileşmesiyle hemiaminal, **XVII**, olarak ifade edilen kararsız bir bileşiği verdiği düşünülmektedir. Burada oluşan kararsız yapı eğer dehidrojene olursa amit, **XVIII**, oluşmaktadır (Şema 1.16) [66].



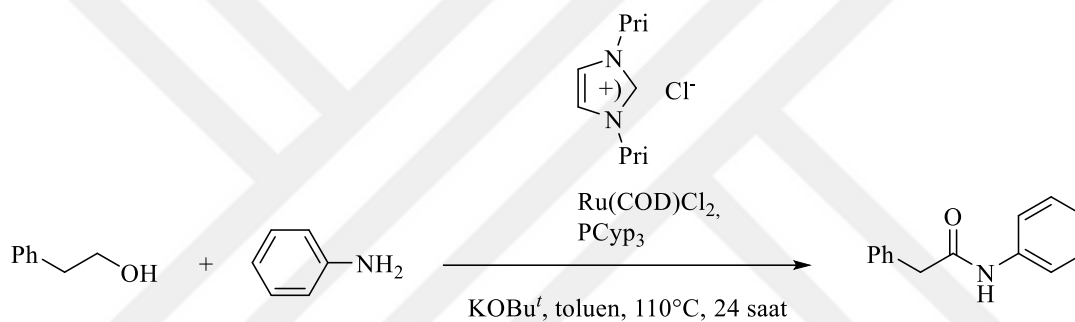
Şema 1. 16: Aldehit ara ürünlü, alkol ve aminden amit oluşumu.

Eğer hemiaminal bileşik dehidre edilirse imin, **XIX**, oluşmaktadır. İmin tekrar hidrojeni ödünç alırsa yapı diamine, **XX**, dönüşmektedir (Şema 1.17) [66].



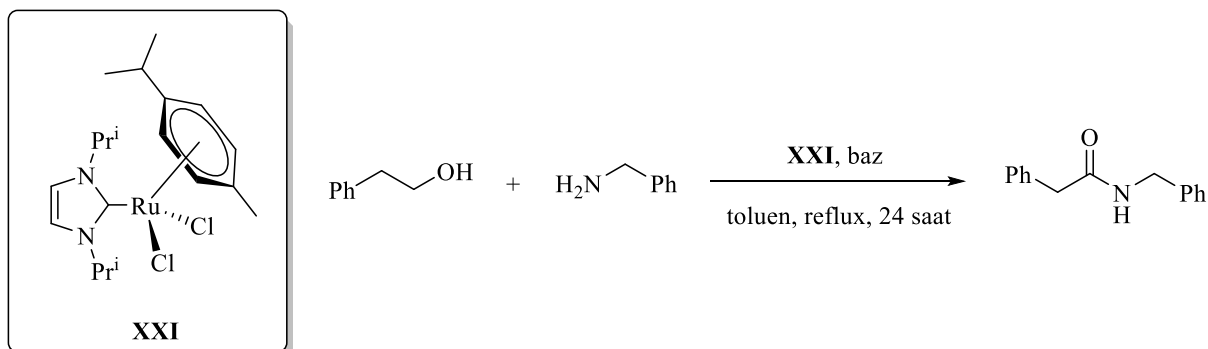
Şema 1. 17: Hidrojen ödünç alma ile diamin oluşumu.

Rutenyum katalizli direk amidasyon tepkimelerinde NHC ligandı ilk kez 2008 yılında Nordström ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır. Bu uygulama da NHC ligandının güçlü elektron verici özelliği metali iyi beslemektedir. Metalin üzerindeki elektron yoğunluğunun artması alkol dehidrojene olmasını kolaylaştırarak amit oluşumunu hızlandırmaktadır. Yapılan uygulamada imidazol tuzu ve rutenyum *in situ* şartlarda etkileştirilmiştir. Tepkimede amit % 15 verimle izole edilebilirken ürünün dönüşüm verimi % 98 olmuştur. Aynı uygulama fosfin içeren rutenyum katalizörü ile denenmiş fakat amit sentezlenememiştir (Şema 1.18) [67].



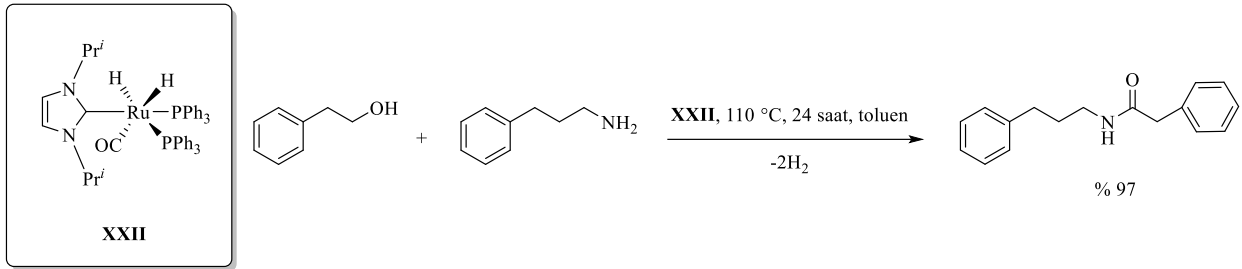
Şema 1. 18: 2-Feniletonal ve benzilaminin direk amidasyonu.

Amidasyon tepkimelerinde baz seçimi amit dönüşümünü etkilemektedir. 2010 Yılında Zhang ve arkadaşları aynı katalizör eşliğinde KOBu^t, K₂CO₃ ve NaH ile çalışmıştır. NaH ile yapılan çalışmada yüksek verimle ürün elde edilirken K₂CO₃ ile amit dönüşümü gerçekleşmemiştir (Şema 1.19) [68].



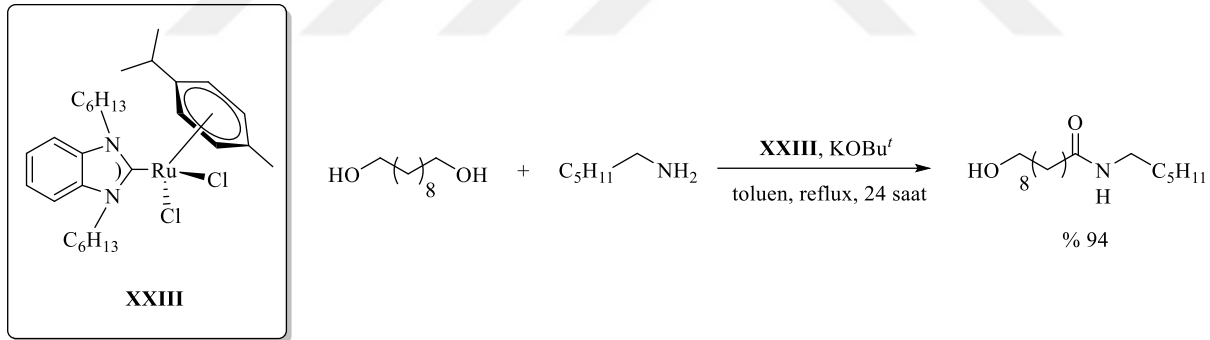
Şema 1. 19: Fenil alkol'ün direk amidasyonu.

2015 Yılında ise Kim ve arkadaşları benzil amin ve benzil alkol türevleri ile bazsız tepkime ortamında Ru-NHC katalizörünün katalitik aktivitesini test etmiştir. Yapılan çalışmada % 97 verimle benzil alkol amite dönüşmüştür (Şema 1.20) [69].



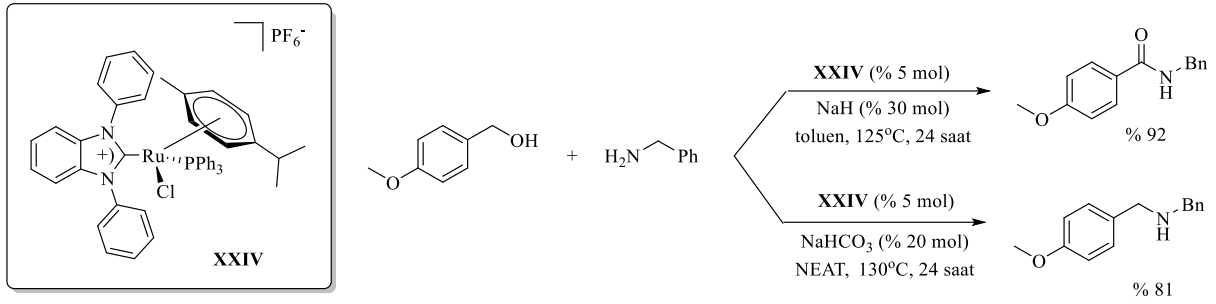
Şema 1. 20: Benzil alkol ve benzil amin ile bazsız ortamda direk amidasyon.

Rutenyum metale bağlı karben ligandlarının farklı elektronik özellikleri katalitik aktiviteyi etkilemektedir. 2013 Yılında Malineni ve arkadaşları imidazol ve benzimidazol ligandları içeren iki farklı rutenyum-NHC katalizörünün amidasyon uygulamasındaki katalitik aktivitesi farklılık gösterdiğini bildirmişlerdir. Benzimidazol *N*-Heterosiklik karben ligandının daha güçlü σ -donör ve daha zayıf bir π -alıcı olması metalin üzerindeki elektron yoğunluğunun artmasına neden olacaktır. Bu durum yüksek verimle amit sentezlenmesini sağlamaktadır (Şema 1.21) [70].



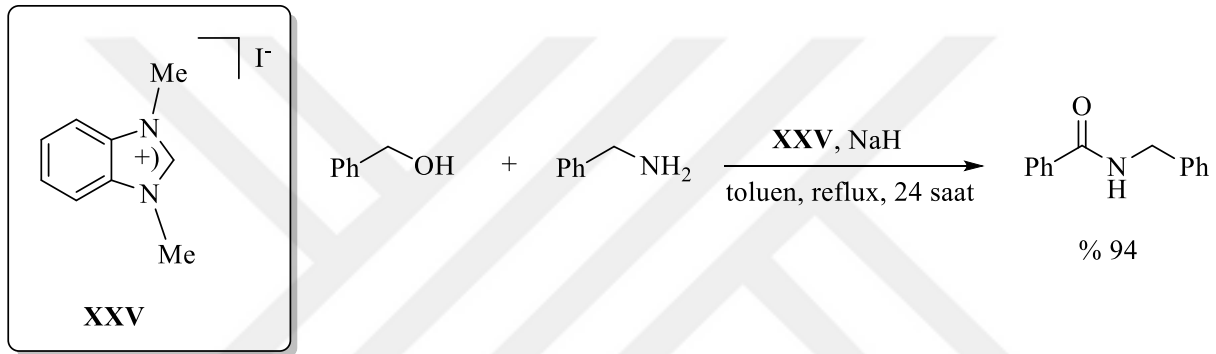
Şema 1. 21: Diol ve aminin amidasyonu.

Simetrik yapıdaki benzimidazol içeren rutenyum karben komplekslerinin çalışmaları son 10 yılda artmıştır. 2015 Yılında Xie ve Huynh simetrik yapıdaki benzimidazol-NHC ligandı içeren Ru katalizörü ile yüksek seçicilikte amit sentezlemiştir. Benzimidazoliliden kompleksi, XXIV, (% 5 mol) ve NaH'ün (% 30 mol) alkol ve aminlerden, amit oluşumunu katalizlediğini bildirmiştir. Özellikle, amin oluşumuna karşı amit oluşumunun seçiciliği baz ve çözücü seçimi ile ayarlanabilmiştir (Şema 1.22) [71].



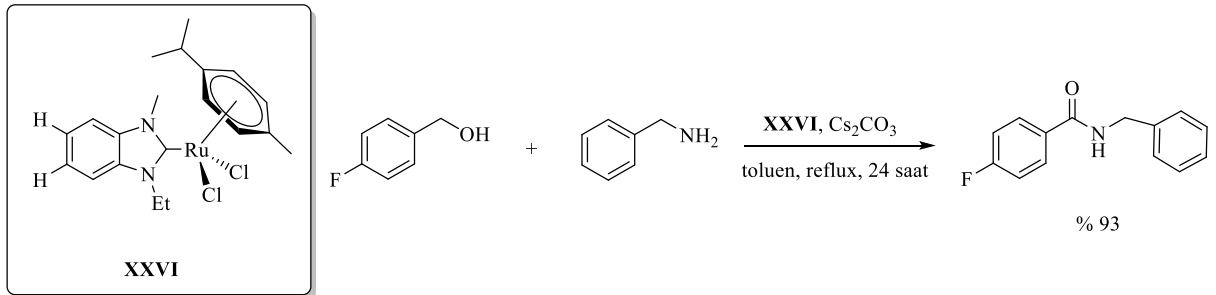
Şema 1. 22: Amin oluşumuna karşı seçici amit oluşumu.

In situ şartlarda oluşturulan Ru-NHC kompleksi kullanılarak yüksek seçicilikte amit sentezlenmektedir. 2018 Yılında Cheng ve arkadaşları simetrik yapıdaki benzimidazol ligandlarını bu amaçla kullanmıştır. (Şema 1.23) [72].



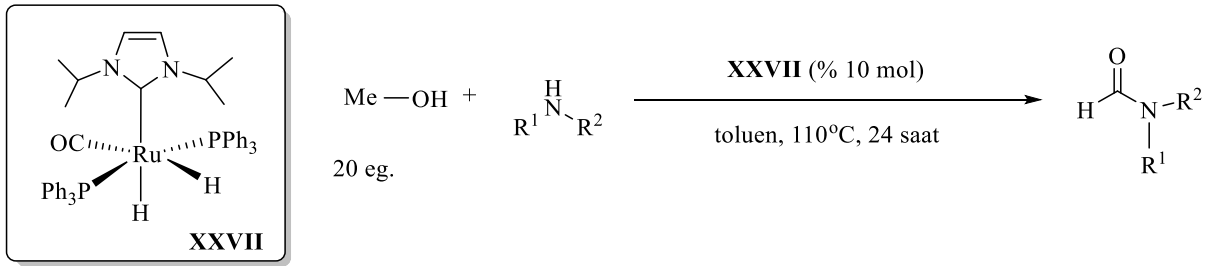
Şema 1. 23: Fenil alkol ve fenil aminin Ru-NHC ile *in situ* amidasyonu.

2021 Yılında Wang ve arkadaşları asimetrik benzimidazol-NHC-rutenyum katalizli amidasyon uygulamasında yüksek verimle amit sentezlemiştir (Şema 1.24) [73].



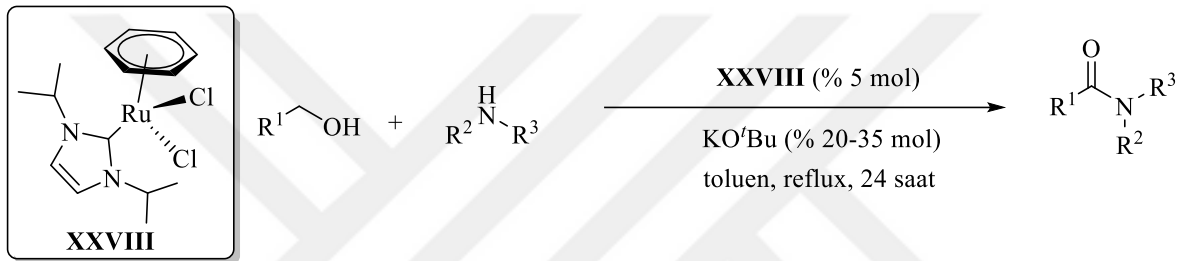
Şema 1. 24: 4-Florobenzil alkol ile benzil amin kullanılarak amit oluşumu.

Hong ve arkadaşları katalizör **XXVII**'in, bir hidrojen alıcısı veya baz promotörü olmadan metanol ve bir aminden formamit sentezini katalize edebileceğini belirtmiştir (Şema 1.25) [74,75].



Şema 1. 25: XXVII Katalizörü varlığında metanol aktivasyonu yoluyla formamit oluşumu.

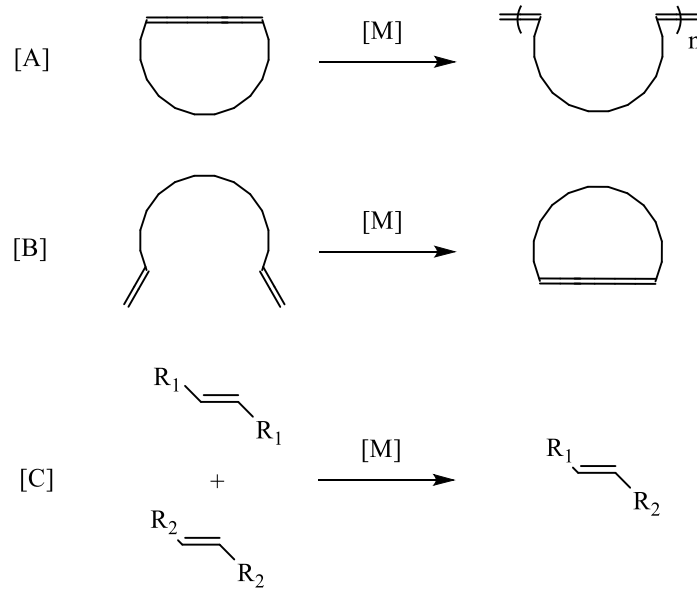
Yukarıda belirtilen katalitik sistemler birincil aminler için olağanüstü aktiviteler gösterse de ikincil aminlere yönelik sadece sınırlı aktivite gözlenmiştir. Bu zorluğun üstesinden gelmek için Hong ve çalışma arkadaşları, alkollerden ve ikincil aminlerden doğrudan amit sentezi için oldukça aktif bir öncül katalizör, **XXVIII**, geliştirmiştir (Şema 1.26) [56].



Şema 1. 26: XXVIII Kompleksinin katalizörlüğünde alkoller ve sekonder aminlerden amit sentezi.

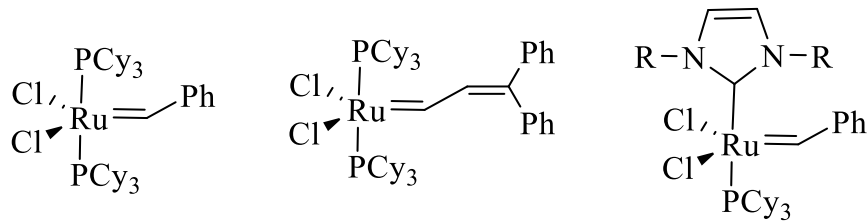
1.4.2 Olefin metatezi

Metatez kelimesinin anlamı yer değiştirmedir. Kimyada organik bileşik, metal veya halojenürlerin yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşen tepkimelerdir. Olefin metatezi ise C=C çift bağının metal-karben katalizli tepkimesinde var olan karbon iskeletinin yeniden düzenlenmesidir. Halka açma metatezi (ROMP), halka kapanma metatezi (RCM) ve asitlik çapraz metatezi (ADMET) birer olefin metatez örneğidir (Şema 1.27) [76].



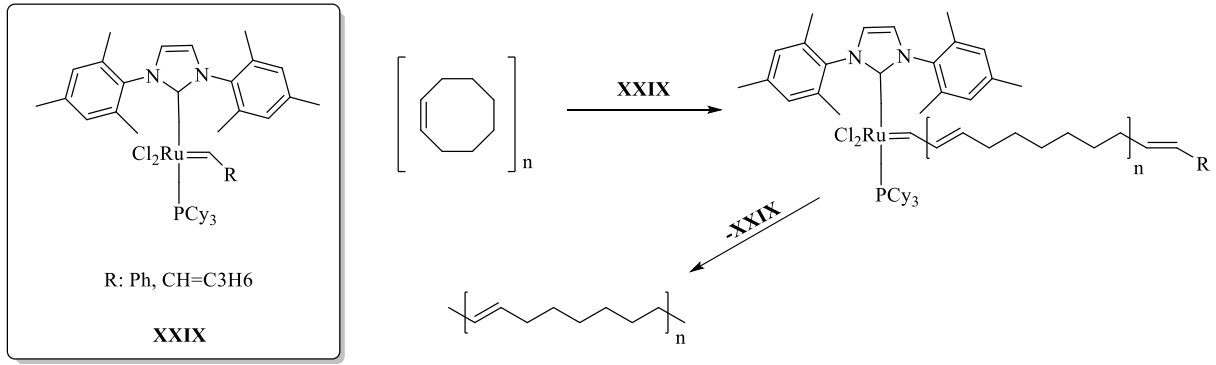
Şema 1. 27: [A] Halka açma metatezi (ROMP), [B] Halka kapama metatezi (RCM), [C] Asitlik çapraz metatezi (ADMET).

Endüstride propen, neoniksen, polinorborner gibi kimyasalların sentezinde organometalik katalizörlerin kullanılması enerji ve zaman tasarrufu sağlamaktadır. Katalizör seçiminde genelde homojen katalizörlerden olan organorutenyum katalizörler son 30 yılda diğer metal katalizörlerine göre daha çok tercih edilmektedir. Bunun sebebi Grubbs'ın 90'lı yıllarda sentezlediği rutenyum katalizörlerin olefin metatez tepkimesindeki katalitik olarak gösterdiği başarıdır (Şekil 1.17) [15-17].



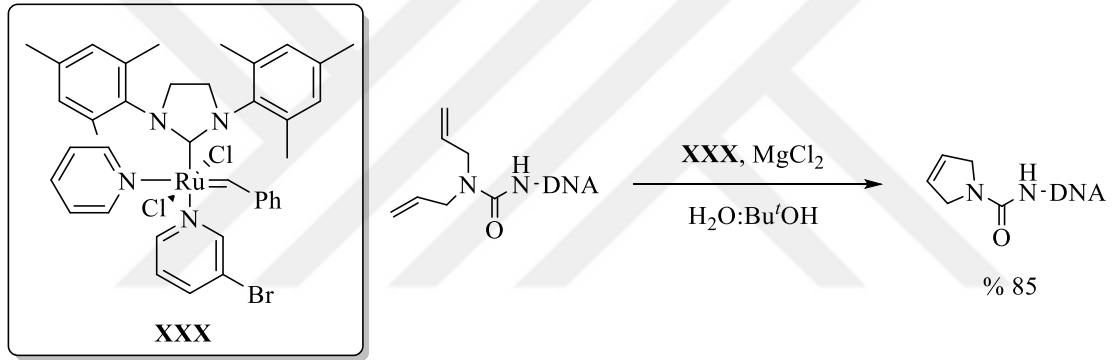
Şekil 1. 17: Grubbs'ın rutenyum katalizörleri.

Halka açılma metatezi için gerekli olan koşullar yüksek aktivite, fonksiyonel grup toleransı ve havaya karşı kararlılıktır. Rutenyum-NHC kompleksleri bu metatez uygulaması için gerekli önkoşulları diğer geçiş metallerine göre daha iyi sağlamaktadır. 2007 Yılında Colacino ve arkadaşları 2,4,6 trimetilbenzil içeren simetrik yapıdaki benzimidazol ligandı ile sentezlenen rutenyum katalizörü ile uygun koşullarda siklookten'in halka açma metatezini incelemişlerdir (Şema 1.28) [77].



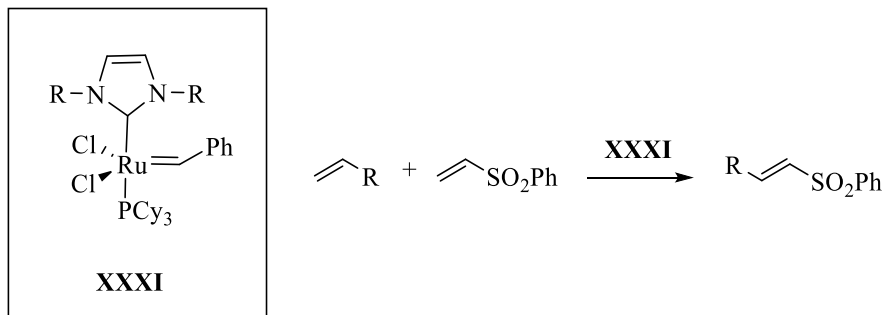
Şema 1. 28: Siklookten'in halka açma metatezi.

DNA halkasıyla birleşmiş bir bileşiğin azot atomuna bağlı alkil gruplarının halka kapama metateziyle pirole dönüştüğü görülmüştür. Bu uygulama 2017 yılında Lu ve arkadaşları tarafından piridine N-koordine rutenyum-NHC ile uygun tepkime koşullarında gerçekleştirilmiştir (Şema 1.29) [78].



Şema 1. 29: Halka kapama metatezi ile pirol sentezi.

2001 Yılında Grubbs'ın rutenyum katalizörü kullanılarak olefinlerin çapraz metatez tepkimesini 45 °C'de inert ortamda gerçekleştirilmiştir. Rutenyum-NHC katalizörü uyumlu fonksiyonel gruplara sahip olduğu ve olefinler ile tepkimeye girmedığı için tercih edilmiştir (Şema 1.30) [79].

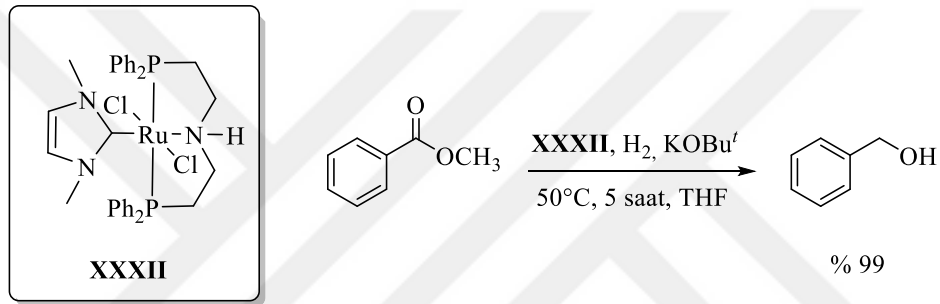


Şema 1. 30: Olefinlerin Grubbs rutenyum katalizörü eşliğinde çapraz metatez tepkimesi.

1.4.3 Hidrojenasyon

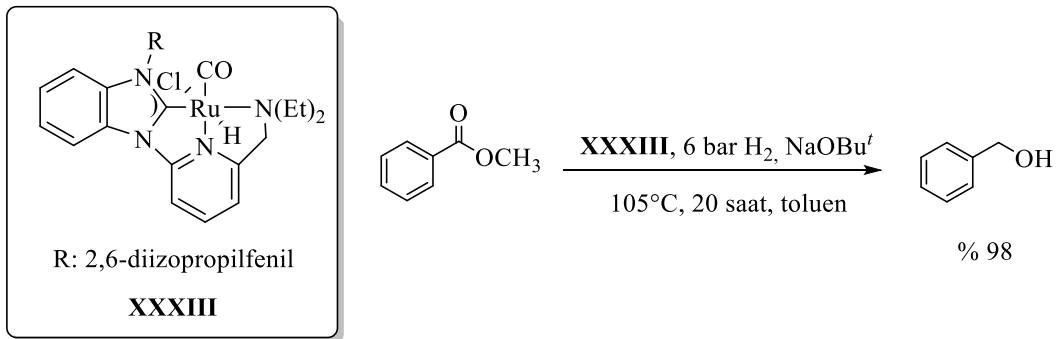
Hidrojenasyon tepkimeleri endüstride özellikle alkollerin sentezinde kullanılmaktadır. Tepkime çift bağa H^+ ilavesiyle gerçekleşen indirgenme sürecidir. Özellikle daha minimal sıcaklıkta ve kısa sürede sentezini uygulayabilmek için birçok katalitik çalışma yapılmıştır [80]. Organorutenyum katalizörlerinin esterlerin alkole indirgenmesinde aktif katalizör özelliği gösterdiği bazı örnekleri bulunmaktadır.

NHC Ligandı içeren kısaçap yapıdaki PNP-Ru katalizörü ile 2016 yılında Ogata ve arkadaşları ilk kez atmosferik ortamda esterlerin alkole indirgenmesini $50^\circ C$ gibi minimal bir sıcaklıkta gerçekleştirmiştir. NHC ligandının iyi σ -donör olmasından dolayı PNP-Ru bileşiğine ligand olarak tercih edilmiştir (Şema 1.31) [81].



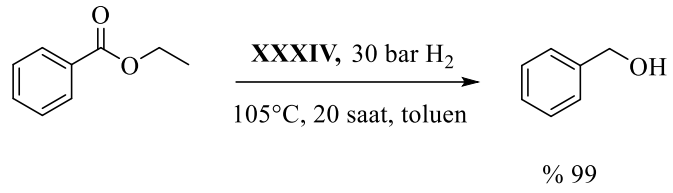
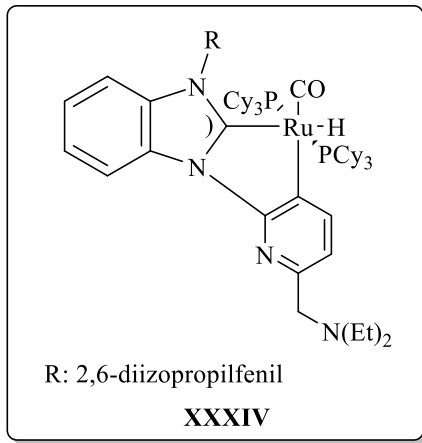
Şema 1. 31: Metil benzoatın atmosferik ortamda metil alkole indirgenmesi.

2018 Yılında Le ve arkadaşları aynı substrat kullanarak farklı tepkime sürecinde benzimidazol içeren piridin *N*-koordine bağlı rutenyum katalizörü ile benzer başarıyı elde edebilmiştir (Şema 1.32) [82].



Şema 1. 32: Benzimidazol-Rutenyum katalizörü ile metil benzoatın hidrojenasyonu.

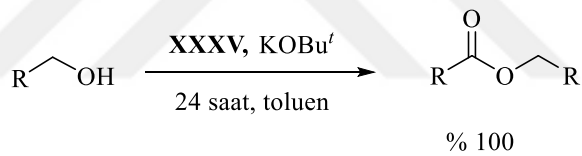
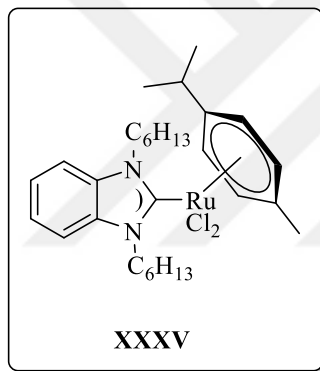
2019 Yılında Liu ve arkadaşları aynı katalizöre fosfin ligandının ilavesiyle bazsız ortamda etil benzoatın alkole indirgenmesi yüksek verimle gerçekleştirmiştir (Şema 1.33) [83].



Şema 1. 33: Etil benzoatın alkole indirgenmesi.

1.4.4 Dehidrojenasyon

2013 Yılında Malineni ve arkadaşları Ru-benzimidazol-NHC katalizörü ile n-bütanolün dehidrojenasyonunu reflux altında gerçekleştirmiştir (Şema 1.34) [70].

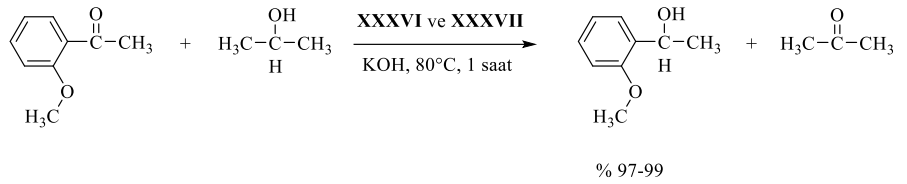
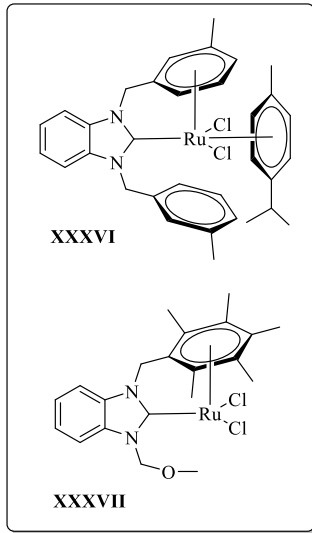


Şema 1. 34: Benzil alkol türevlerinin Ru-NHC katalizli dehidrojenasyonu.

1.4.5 Transfer hidrojenasyon

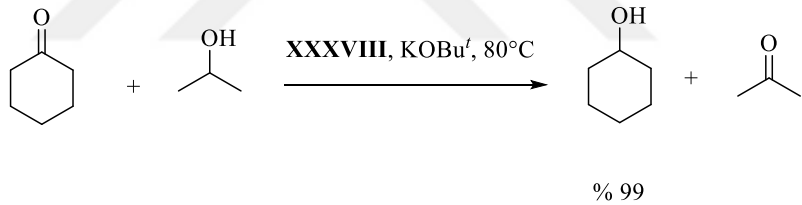
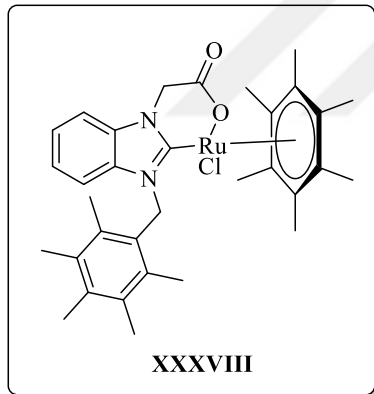
Transfer hidrojenasyon, organik bileşiklerin sentezinde kullanılan basit bir H⁺ iyon transferidir. Tepkime süreci toksik olmadan, daha ideal koşullarda yeşil kimyaya faydalı ilerlemektedir. Özellikle 2-propanol, formik asit ve siklopentanol gibi çözümlerin kullanılmasından dolayı daha pratik ve hızlı sonuçlar vermiştir. Organometalik katalizörlerden rutenyum-NHC kullanılarak yapılan ilk transfer hidrojenasyon örneğini Nolan bildirmiştir [84].

Rutenyum-NHC katalizörlerin birçoğu homojen katalizör niteliğinde olup bu uygulama sürecinde aktifliğini göstermiştir. 2010 Yılında Gürbüz ve arkadaşları farklı süstitüent içeren benzimidazol ligandı ile farklı rutenyum katalizörlerini ketonların transfer hidrojenasyonunda kullanmıştır (Şema 1.35) [45].



Şema 1. 35: Ru-NHC katalizli transfer hidrojenasyon.

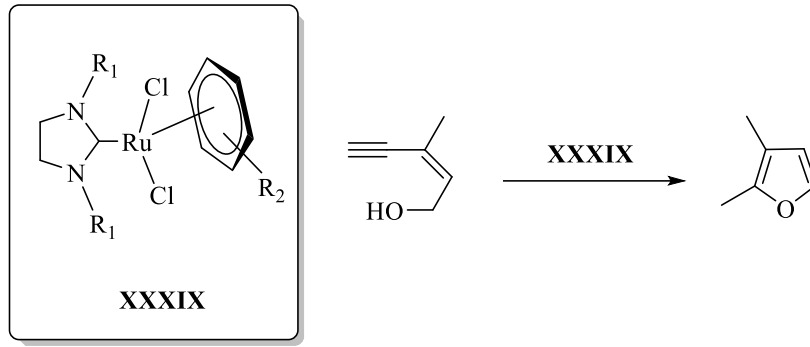
İki dişli kelat bağlanmaya sahip rutenyum-NHC komplekslerinin transfer hidrojenasyonunda aktif katalizörlerdir. 2018 Yılında Akkoç ve arkadaşları iki dişli Ru-NHC katalizörü ile uygun koşullarda sikloheksanonun transfer hidrojenasyonunun yüksek verimle tamamlandığını belirtmiştir (Şema 1.36) [85].



Şema 1. 36: Sikloheksanonun transfer hidrojenasyonu yoluyla indirgenmesi.

1.4.6 Furan oluşumu

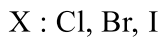
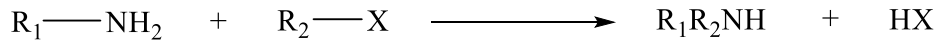
1997 Yılında Çetinkaya ve arkadaşları rutenyum aren katalizörü ile 2,3-dimetilfuranı sentezlemişlerdir. (Z)-3-Metil pen-2-en-4-in-1-ol bileşiğinin 2,3-dimetil furan'a dönüşmesi için rutenyum-NHC katalizörü tercih edilmiştir. Yapılan çalışmada uygun koşullarda yüksek verimle furan oluşumu tamamlanmıştır (Şema 1.37) [86].



Şema 1. 37: 2,3-Dimetilfuran sentezi.

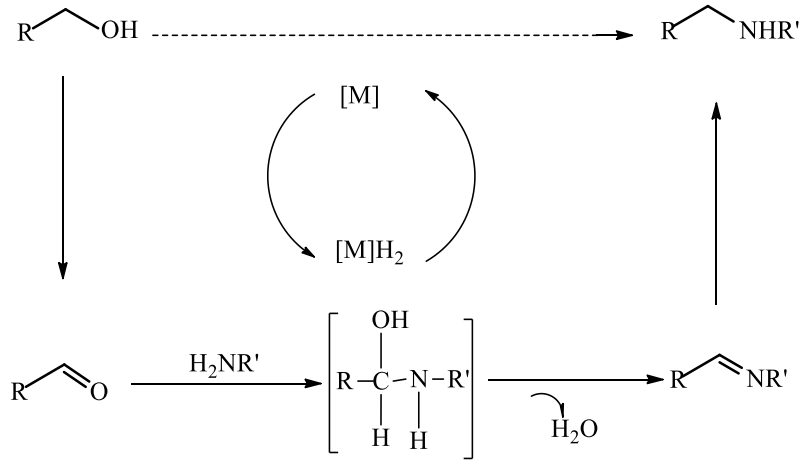
1.4.7 Amin *N*-alkilasyonu

Amin bileşikleri içerisinde azot atomu bulunduran son derece önemli kimyasallardır [87]. Özellikle ilaç, boya, malzeme kimyası ve organometalik bileşikler için ligand olarak tercih edilmektedir [88-90]. Dolayısıyla amin ve türevlerinin sentezi için birçok çalışma yapılmıştır. Bunlardan elektrofilik alkilasyon, aril/alkil halojenürlerin alkilasyonu ve indirgeyici aminasyon çalışmaları başarılı sonuçlar vermiştir. Özellikle elektrofilik alkilasyon amine elektrofilik yapıdaki alkil halojenür eklenmesiyle gerçekleşen ve ikincil/üçüncül amin elde edilmesiyle sonuçlanan klasik bir yöntemdir. Fakat bu uygulama çevreye zararlı olan amonyum tuzu, tersiyer amin veya alkilamonyum halojenür gibi atık tuz verdiği için artık tercih edilmemektedir (Şema 1.38) [91].



Şema 1. 38: Aminleri elektrofilik alkilasyonu.

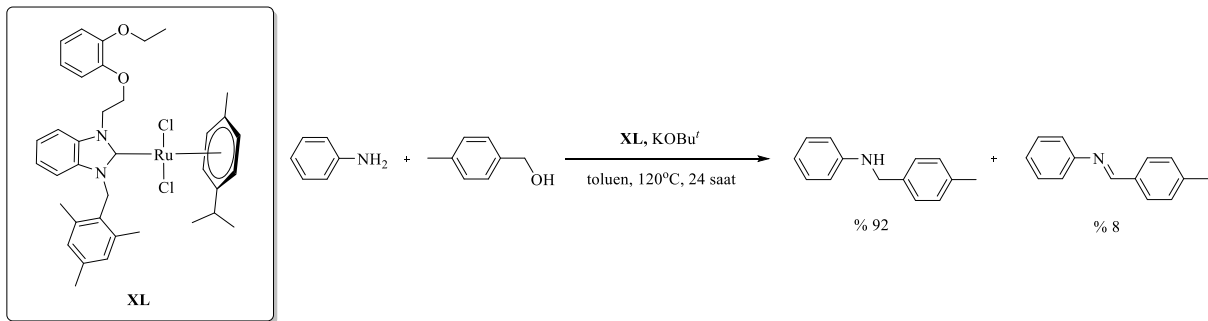
Amin *N*-alkilasyonu günümüzde alkollere birincil amin eklenerek ikincil veya üçüncül amin sentezlenişi şeklinde uygulanmaktadır. Bu süreçte çevreye zararlı yan ürün vermediği için tercih edilmektedir. Alkollerin zayıf elektrofilik karaktere sahip olmaları *N*-alkilasyon tepkimesinde alkol ve aminin direk etkileşmesini olanaksız kılmıştır. Dolayısıyla bu süreçte katalizör tercih edilmektedir. Geçiş metal katalizörlüğünde, alkoller yükseltgenerek karbonil bileşiğine dönüşür. Ardından, bu karbonil bileşiği amine katılarak yarı aminal kararsız bir bileşik oluşturur ve bu bileşikten su çıkarak imin oluşur. Geçiş-metal katalizörü, imini hidrojenasyon yoluyla indirgeyerek alkilamin bileşiğine dönüştürür. Tepkimede tek yan ürün sudur. (Şema 1.39) [92].



Şema 1. 39: Hidrojen transfer yöntemiyle aminlerin alkilasyonu.

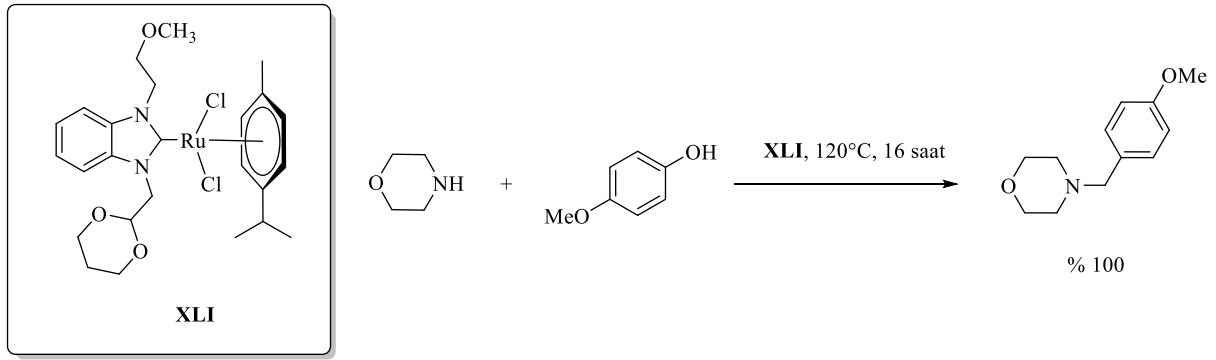
Hidrojen transfer yöntemi, alkollerin aminasyon tepkimelerinde uzun yıllardır kullanılan bir yöntemdir. 1932 Yılında heterojen nikel katalizörler ilk kez kullanılmıştır [93]. 1981 yılında Grigg ve ark. rodyum, iridyum ve rutenyum kökenli homojen katalizörleri aminasyon tepkimelerinde kullanmışlardır. Hem alkoller hem de aminler, hidrojen transferi yoluyla aminlerin alkilasyon tepkimelerinde elektrofil olarak kullanılmıştır. Bu yöntem, kolay bulunan ve zararlı olmayan başlangıç maddelerinden dolayı avantajlıdır [94]. Suyun ayrılması nedeniyle aminlerin alkollerle alkilasyonu termodinamik olarak uygun bir yöntemdir.

2018 Yılında Özdemir ve arkadaşları anilin ve *p*-metilbenzil alkolün hidrojen ödünç alma stratejisinde asimetrik yapıdaki hacimli benzimidazol ligandı içeren rutenyum aren katalizörünü kullanmıştır. Yapılan çalışmada anilinin tamamı dönüşüm sağlayıp yüksek seçicilikte *N*-(4-metilbenzil)anilin elde edilmiştir (Şema 1.40) [91].



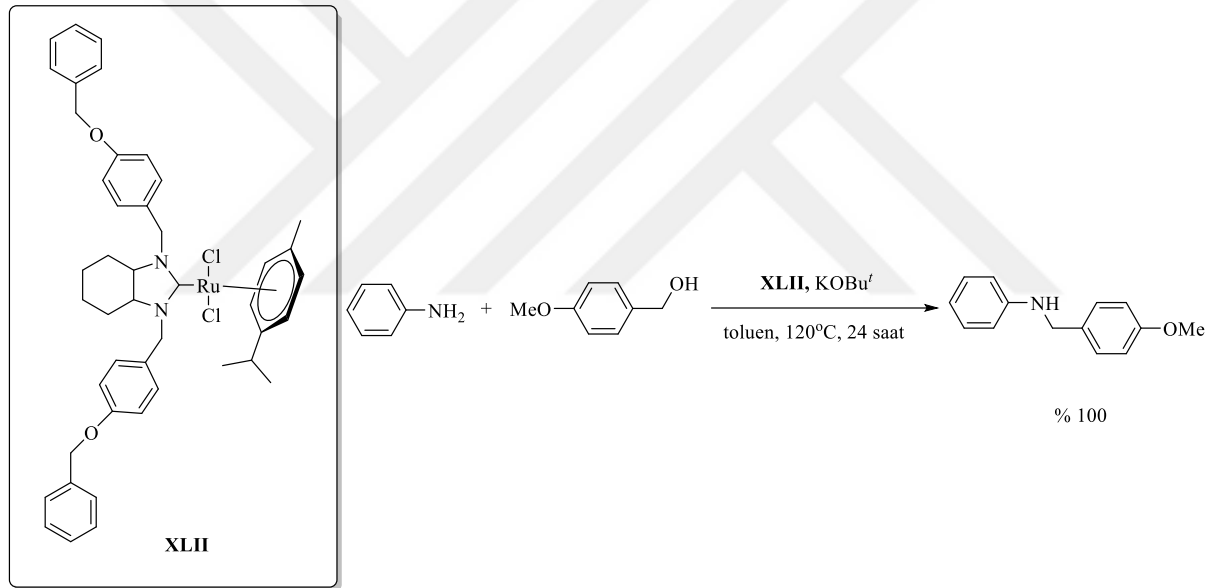
Şema 1. 40: Ru-NHC katalizli anilin ve *p*-metilbenzil alkolün hidrojen ödünç alma stratejisi.

Aminlerin siklik yapıdaki oksijen içeren örnekleri ile yapılan *N*-alkilasyon çalışmaları bulunmaktadır. 2018 Yılında Özdemir ve arkadaşları 2-metil-1,3-dioksan sübstitüye benzimidazol-rutenyum katalizörü ile, morfolin ve 4-metoksibenzil alkolün *N*-alkilasyonunu baz içermeyen koşullar altında gerçekleştirmiştir. Tepkime sonunda yüksek seçicilikte % 100 dönüşüm ile tek ürün oluşmuştur (Şema 1.41) [95].



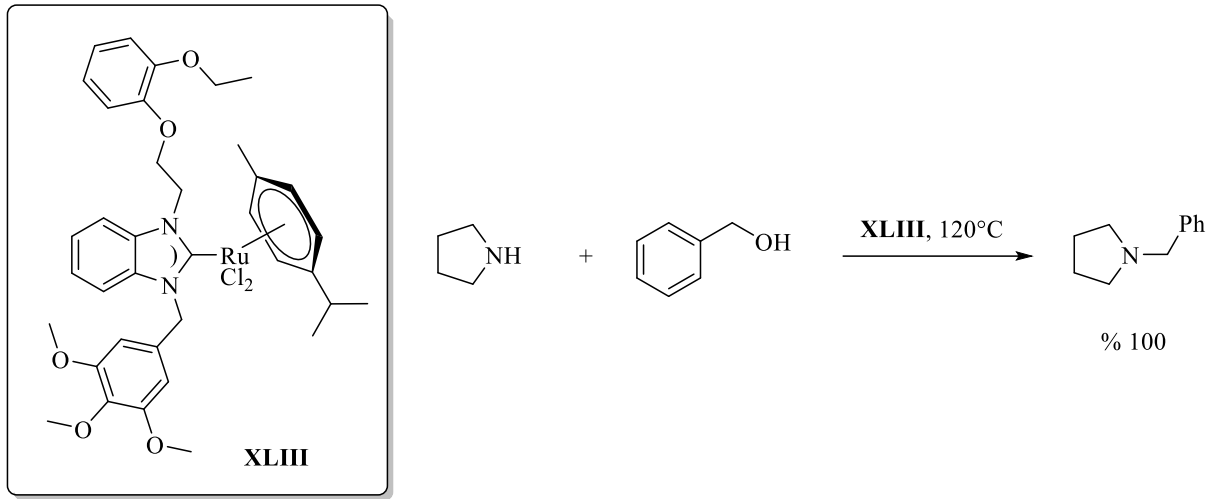
Şema 1. 41: Ru-NHC katalizli morfolinin alkolle *N*-alkilasyonu.

2019 Yılında ise Özdemir ve arkadaşları çözgen içermeyen koşullar altında anilin ve *p*-metoksibenzil alkolün hidrojen ödünç alma metodolojisi için, simetrik yapıdaki 1-benzoksi-4-metilbenzil süstitüye içeren benzimidazol-rutenyum aren katalizörünü kullanmıştır. Tepkime yüksek seçicilikte tek ürün vererek tamamlanmıştır (Şema 1.42) [96].



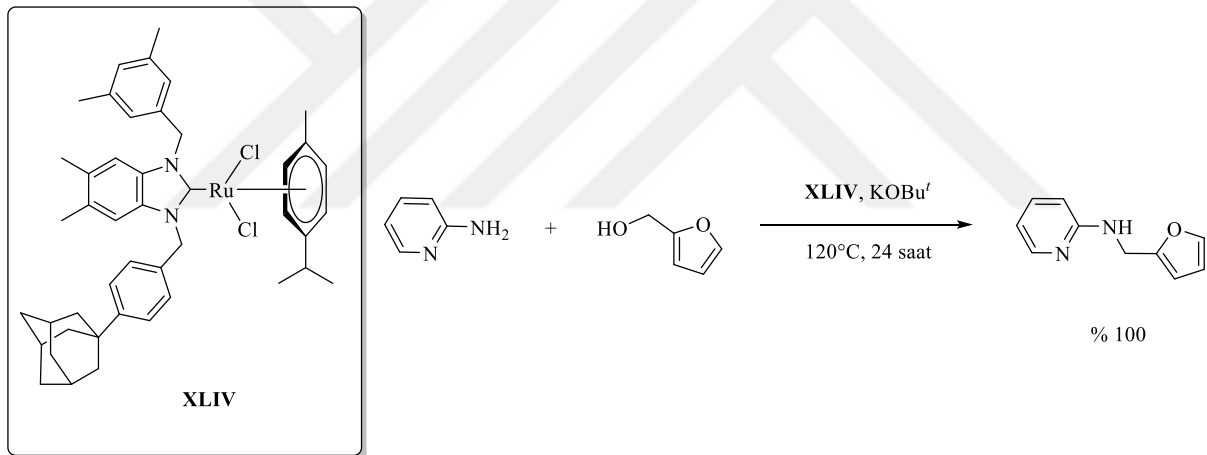
Şema 1. 42: Ru-NHC katalizli amin oluşumu.

Çözgen ve baz içermeyen tepkime ortamında 1,2-dietoksibenzen içeren asimetrik yapıdaki benzimidazol-rutenyum katalizörü ile pirolidinin alkollerle *N*-alkilasyonunu yüksek seçicilik ve verimle 2019 yılında Kaloğlu tarafından gerçekleştirilmiştir (Şema 1.43) [97].



Şema 1. 43: Ru-NHC katalizli pirolidinin alkolle *N*-alkilasyonunu.

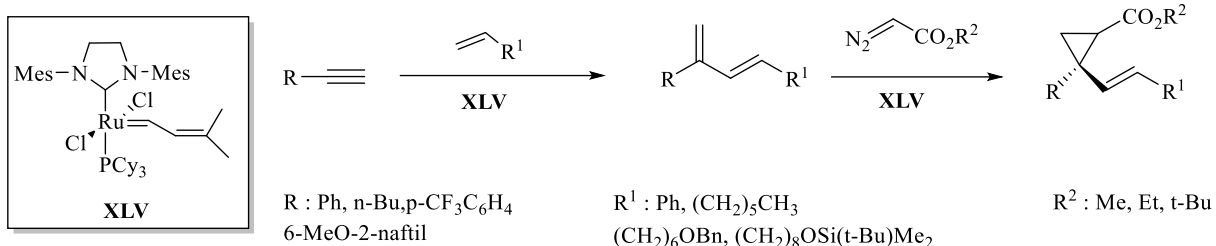
2021 Yılında Karaca ve arkadaşları piridin-2-aminin furfuril alkol ile çözümsüz ortamda 5,6-benzimidazol-rutenyum katalizörü eşliğinde *N*-alkilasyonunu gerçekleştirmiştir. Tepkime sonunda yüksek seçicilikte tek ürün elde edilmiştir (Şema 1.44) [51].



Şema 1. 44: Piridin-2-aminin furfuril alkol ile çözümsüz ortamda *N*-alkilasyonu.

1.4.8 Tandem tepkimeleri

Tandem tepkimesi, aynı tüp içerisinde birden fazla sıralı adımda gerçekleşen substrat dönüşüm tepkimesidir. 2008 Yılında Snapper ve arkadaşları üç bileşen ile tandem tepkimesini izleyerek vinil siklopropan sentezlemişlerdir. Rutenyum-NHC katalizörü kullanılarak enine çapraz metatez ve siklopropanasyon sırasına göre devam eden tepkimede ilk sırada alkin ve olefin arasında enine çapraz metatez ikinci sırada alkin ile dizaoester arasında siklopropanasyon tepkimesi gerçekleşmiştir. Tepkimelerin ikisinde de yüksek verimlilikte ürünler elde edilmiştir (Şema 1.45) [98].



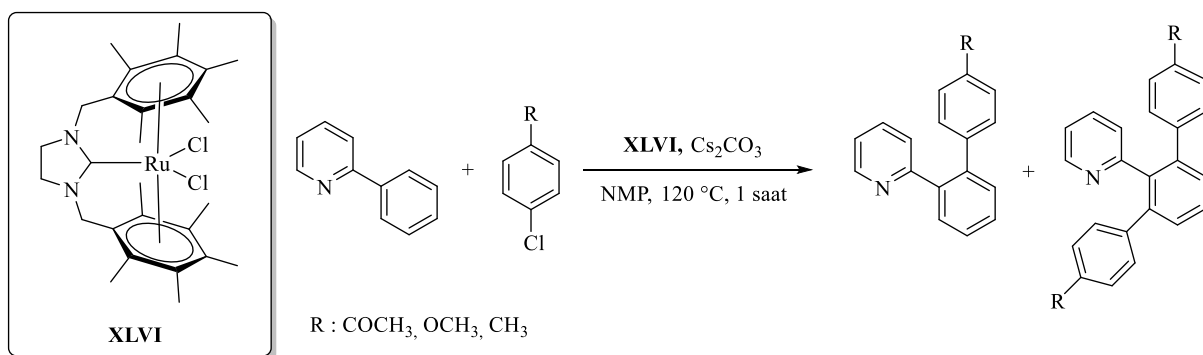
Şema 1. 45: Ru-NHC katalizörü ile enine çapraz metatez/siklopropanasyon.

1.4.9 C-H aktivasyonu/Arilasyonu

C-H Aktivasyonu C-H bağına başka bir heteroatom veya karbon gelmesiyle gerçekleşen tepkimelerdir. C-H Aktivasyonu ile C-X (X= heteroatom, karbon) bağı oluşmaktadır. C-H Aktivasyonu direk arilasyon tepkimesi olarakta adlandırılmaktadır. Direk arilasyon tepkimeleri endüstriyel öneme sahip aril bileşiklerinin sentezinde kullanılmaktadır. Son yıllarda rutenyum kompleksleri arilasyon tepkimelerinde oldukça başarılı sonuçlar vermiştir [99].

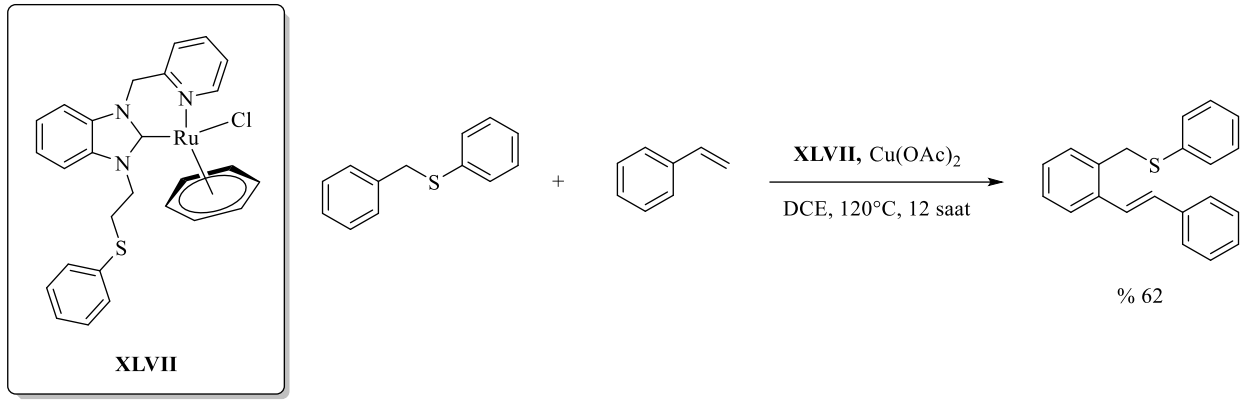
Arilasyon tepkimeleri genelde geleneksel eşleşme tepkimesi ile karşılaştırılmaktadır. Geleneksel eşleşme tepkimesi oldukça fazla tepkime basamağına sahip, pahalı kimyasal bileşik gerektiren ve çevre kirliliğine neden olan bir tepkimesidir. Direk arilasyon tepkimesi ise az tepkime süreci ve çevreye duyarlı çalışmaları nedeniyle dikkat çekmektedir [100].

2009 Yılında Özdemir ve arkadaşları rutenyum-NHC katalizli 2-fenilpiridin'in klorobenzen türevleri ile doğrudan arilasyonunu gerçekleştirmiştir. Klorobenzen türevlerinin az reaktivliğine rağmen Ru-NHC katalizörü eşliğinde piridin grubu ile arilasyon tepkimesi vermiştir (Şema 1.46) [101].



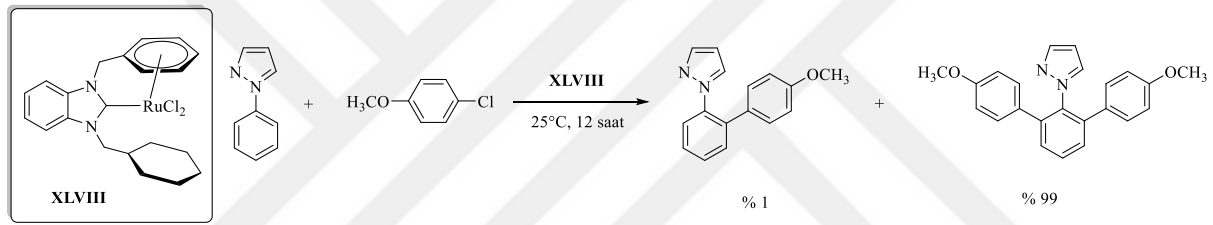
Şema 1. 46: Klorobenzen türevlerinin Ru-NHC katalizörlü arilasyon tepkimesi.

2021 Yılında Kumari ve arkadaşları piridin N-koordine rutenyum-benzimidazol katalizörü ile tiyoeterin direk C-H arilasyonunu gerçekleştirmiştir (Şema 1.47) [102].



Şema 1. 47: N-Koordine rutenyum-benzimidazol katalizörü ile tiyoeterin direk C-H arilasyonu.

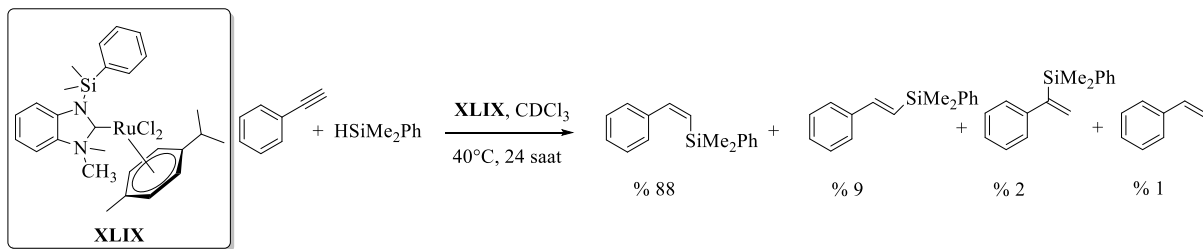
2022 Yılında Akkoç, rutenyum-benzimidazol-NHC katalizörü eşliğinde oda koşullarında 1-fenil-1 H-pirazolün, aril(hetero) klorür ile arilasyonu 12 saatte gerçekleştirmiştir. Tepkime ürünler arasında yüksek seçicilikle sonuçlanmıştır (Şema 1.48) [44].



Şema 1. 48: Oda koşullarında Ru-NHC katalizli arilasyon.

1.4.10 Hidrosililasyon

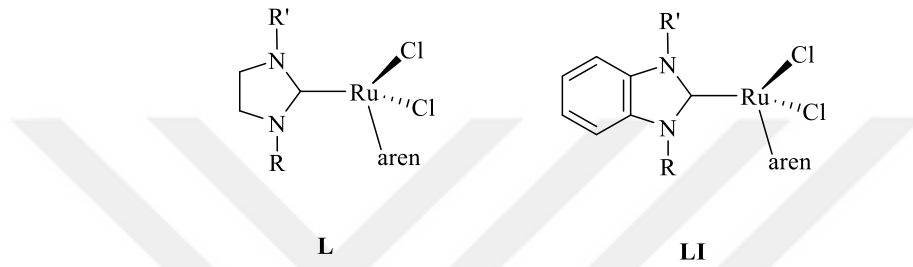
Hidrosililasyon tepkimelerinin rutenyum-NHC katalizli uygulamaları son yıllarda incelenmiştir. Silil sübstitiyent içeren benzimidazol liganlı Ru-NHC katalizörü kullanılarak hazırlanan alkin hidrosililasyonunda yüksek seçicilikte ürün verdiği tespit edilmiştir. Fenilasetilenin dimetilfenilsilan ile hidrosililasyon tepkimesi Ru-benzimidazol-NHC katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir (Şema 1.49) [103].



Şema 1. 49: Fenilasetilenin dimetilfenilsilan ile hidrosililasyon tepkimesi.

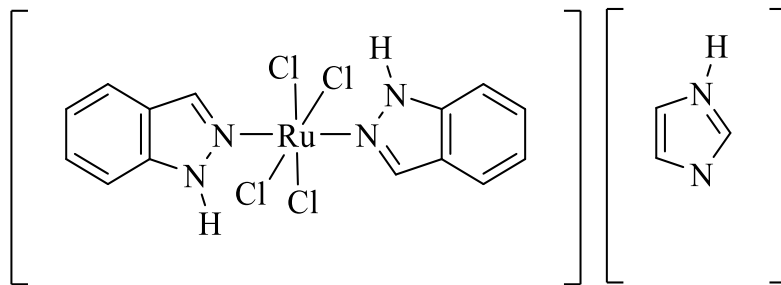
1.5 Rutenyum-NHC Komplekslerinin Biyolojik Uygulamaları

Rutenyum *N*-heterosiklik karbenlerinin katalitik çalışmaları olduğu kadar antimikrobiyal, antikanser gibi biyolojik çalışmaları da bulunmaktadır. Hatta bu tip komplekslerin ilk antimikrobiyal çalışması 1996 yılında Çetinkaya ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada sentezlenen rutenyum-karben komplekslerinin **L**, **LI** gram pozitif ve gram negatif olan *E. faecalis*, *S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *C. albicans* ve *C. tropicalis* bakterilerinin büyümesini engellemede etkili birer antimikrobiyal aktivite gösteren kompleks oldukları gözlenmiştir (Şekil 1.18) [104].



Şekil 1. 18: Çetinkaya'nın antimikrobiyal çalışmasında kullandığı rutenyum(II) kompleksleri.

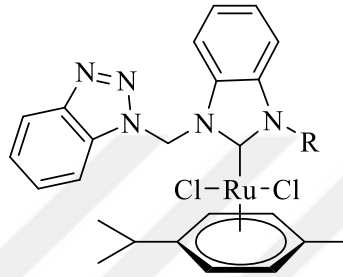
Biyolojik uygulamaların başında gelen antikanser çalışmalarında platin bazlı bileşiklere karşı direnç oluşmasının ardından farklı metaller ile çalışmalar incelenmeye başlamıştır. Bu süreçte rutenyum metalinin içerdiği komplekslerin diğer metallere göre daha düşük toksisiteye sahip olduğu gözlenmiştir. Metaloloilaçlarda metal merkezinin oksidasyon durumu, metal iyon boyutu ve elektronik konfigürasyonu önemli faktörlerdir. Dolayısıyla periyodik tabloda 5. ve 6.periyot geçiş metallerinin antikanser çalışmalarında kullanımı artmaktadır. 5. periyot metallerinin antikanser aktivitesi $Ru > Pd > Ag > Rh$ şeklindedir. 6. Periyotta ise Pt metali ön planda olmasına rağmen Ru ve Cu metallerinin kemoterapide gösterdiği iyi sonuçlardan dolayı yakın zamanda platinin yerine geçeceği düşünülmektedir (Şekil 1.19) [105].



Şekil 1. 19: Düşük toksik etkiye sahip rutenyum bileşiği.

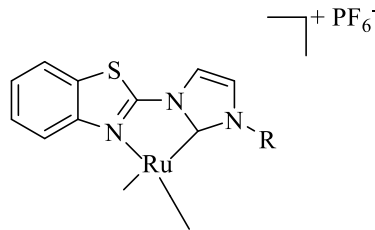
Rutenyum metali içeren ilaçların daha az yan etkiye sahip olması, benzimidazol ligandının metale kolay bağlanması ve tek başına sitotoksik aktiviteyi arttırması gibi etkenlerden dolayı son yıllarda Ru-NHC bileşiklerinin biyolojik uygulama çalışmaları artmıştır.

$\text{RuCl}(\text{NHC})\text{L}$ gibi mononükleer bileşikler antikanser çalışmalarında önemli bir yere sahiptir. Rutenyum-NHC kompleksinin antikanser etkisini incelemek için çalışma yapan bir grup benzotriazol NHC ligandı içeren rutenyum kompleksini sentezlemişlerdir. Rutenyum kompleksi diğer metal komplekslerine göre daha elverişli olup insan kolorektal kanserinin tedavi uygulamalarında oldukça iyi sonuçlar vermiştir (Şekil 1.20) [106].



Şekil 1. 20: Benzotriazol NHC ligandı içeren rutenyum kompleksi.

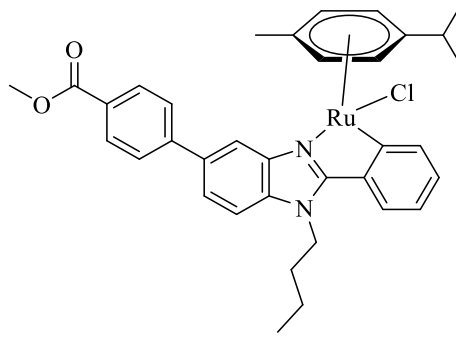
Kansere karşı tedavi çalışmalarında istenilen ilk durum toksik etkisi az olan ilaçlar üretebilmektir. 2020 Yılında Chen ve arkadaşları $\text{Ru}(\text{aren})(\text{NHC})$ bileşikleri içeren metaloilaç sentezlenip kanser hücrelerine etkisi araştırmıştır. Düşük toksik etkiye sahip bu yeni kompleksler kanser hastalarında ilaç tedavisinde kullanılabileceği belirtilmiştir (Şekil 1.21) [107].



R : metil
R : izopropil
R : butil
R : benzil
R : 2,3,4,5,6- pentametilbenzil

Şekil 1. 21: Düşük toksik etkiye sahip Ru-NHC kompleksleri.

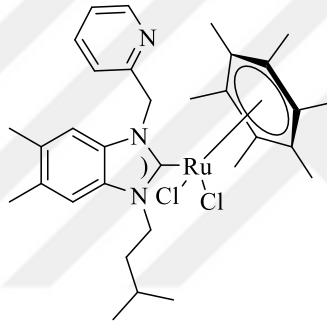
2023 Yılında Kumarasamy ve arkadaşları **XLII** kompleksinin HA22T hücresinde etkisini incelemiş, elde edilen sonuca göre benzimidazol içeren bu rutenyum kompleksinin antitümör aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 1.22) [108].



XLII

Şekil 1. 22: *N*-Koordine rutenyum bileşiği.

2018 Yılında ise Akkoç ve arkadaşları suda çözünebilen rutenyum-benzimidazol-NHC kompleksinin, **XLIII**, MCF-7 kanser hücresinde antiproliferatif aktiviteye sahip olduğu ve sitotoksik özellikte olduğunu rapor etmiştir (Şekil 1.23) [109].



XLIII

Şekil 1. 23: Suda çözünebilen rutenyum-benzimidazol-NHC kompleksi.

1.6 Çalışmanın Amacı

Günümüzde polimer, boya, parfüm, böcek ilacı ve tarım kimyasalları gibi endüstriyel ürünlerin hemen hemen çoğunda amit bağları bulunmaktadır. Amit bileşikler, peptit bağına sahip önemli fonksiyonel gruplardan biridir ve amin hariç diğer fonksiyonel gruplardan daha kuvvetli baz özelliği göstermektedir. Hem çevre dostu olan hem de az enerji ile kısa süreçte amit sentezini sağlamak için yapılan birçok sentez yönteminden en ideali amin ve alkolden katalizör varlığında direk amidasyonu ile mümkündür. Direk amidasyon tepkimelerinin katalitik uygulamaları son 15 yılda artış göstermiştir.

N-heterosiklik karbenler (NHC) farklı sayıda üyeli halkalardan oluşan nötral bileşiklerdir ve iyi birer σ donör oldukları için, komplekslerde 1968 yılından beri ligand olarak kullanılmaktadır. 2005 Yılı Nobel ödüllü kimyager Grubbs'ın sentezlediği rutenyum-NHC

kompleksinin olefin metatezinde gösterdiği katalitik başarıdan dolayı son yıllarda organometalik kimyada çok sayıda Ru-NHC kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen her kompleks katalitik uygulamalarda yüksek dönüşümde ayırt edici seçicilikte ürün vermektedir. *N*-Heterosiklik karben ligantlarının güçlü σ -donör özelliklere sahip olmaları, düşük toksiditeye sahip olmaları, metal merkezinden kolayca ayrılmamaları ve fosfin ligantlarına kıyasla daha kolay sentezlenebilmeleri, onları fosfin ligantlarına kıyasla daha avantajlı kılmaktadır.

Rutenyum komplekslerinin, amit oluşum tepkimelerinde etkili katalizörler olarak kullanılması son zamanlarda ilgi ile çalışılmaktadır. NHC Ligandlarının kararlılığı, NHC ligandlarını taşıyan metal komplekslerinin oksidatif ve termal kararlılığını artırır. Bu nedenle, tepkime ortamında oldukça aktif ve uzun ömürlü katalizörler oluşur. Bu özellikler kataliz tepkimeleri için çok önemlidir. Karbenlerdeki süstitüentler (R grupları) değiştirilerek hem istenilen sterik engel hem de metal koordinasyon küresinde arzulanan elektronik çevre oluşturulmakta, bunun sonucunda da kompleksler çok iyi katalitik aktivite sergilemektedir.

Amin ve alkol türevlerinden amit oluşum tepkimelerinde son birkaç yıl içinde çok az sayıda *N*-heterosiklik karben ligandı içeren katalizörlerler kullanılmıştır. Bu amaçla tez çalışmasında yeni benzimidazolyum ligantları ve bu ligantları içeren Ru-NHC kompleksleri sentezlenmiş ve amit oluşumundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

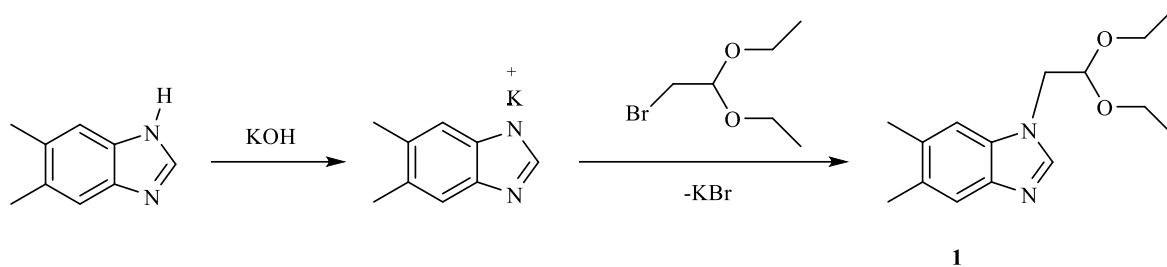
2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen bileşiklerin neme ve havaya karşı hassas olmalarından dolayı deneyler inert ortamda gerçekleştirildi ve tepkimelerde Schlenk tekniği kullanıldı. Tepkimede kullanılan cam malzemeler tepkime gerçekleşmeden önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırılıp ardından argon gazı ile dolduruldu. Çözücü ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı [110].

Tepkimelerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan kimyasallar; 5,6-dimetilbenzimidazol, bromoasetaldehidietilasetal, benzil klorür, 4-metilbenzil klorür, 4-(*tert*)-bütillbenzil bromür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 3,4,5-trimetoksibenzil klorür, 4-izopropilbenzil klorür, 3,5-dimetilbenzil bromür, 4-metoksibenzil klorür, siklohegzil amin, benzil amin, 4-metilbenzil amin, 4-(*tert*)-bütillbenzil amin, 4-florobenzil amin, piperidin, morfolin, benzil alkol, 4-metilbenzil alkol, 4-metoksibenzil alkol, 4-klorobenzil alkol, 4-hidroksibenzil alkol, furfuril alkol, 2-tiyofenmetanol, potasyum hidroksit, sezyum karbonat, potasyum-(*tert*)-bütoksit, etil alkol, diklorometan, dietil eter, hekzan, kloroform, etil asetat, pentan, toluen, *N,N*-dimetilformamit ve $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ bileşiği ise literatürde verilen yöntemlere göre sentezlendi [111].

Sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatmak için kullanılan analiz teknikleri; Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumları İnönü Üniversitesi Kataliz Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde Bruker Ultra Shield 400 MHz spektroskopisinde CDCl_3 çözücüsü ile iç standart için TMS kullanılarak alındı. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 spektrometresi kullanılarak $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alındı. Element analizleri CHNS-932 LECO cihazında İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde (İBTAM) yapıldı. Erime noktaları, elektrotermal erime noktası tayin cihazı Electrothermal-9200 ile belirlendi. Gaz kromatografisi analizleri, Shimadzu marka GC 2025 model gaz kromatografisi cihazında GC-FID sensör yardımıyla ve kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0,25 mm, kolon dolgu büyüklüğü $0,25\text{ }\mu\text{m}$ ve sıcaklık aralığı $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar olan RX-5ms tipi kolon ile yapıldı.

2.1 Dietoksietil Sübstitüye 5,6-Dimetilbenzimidazol, 1, Sentezi [112]



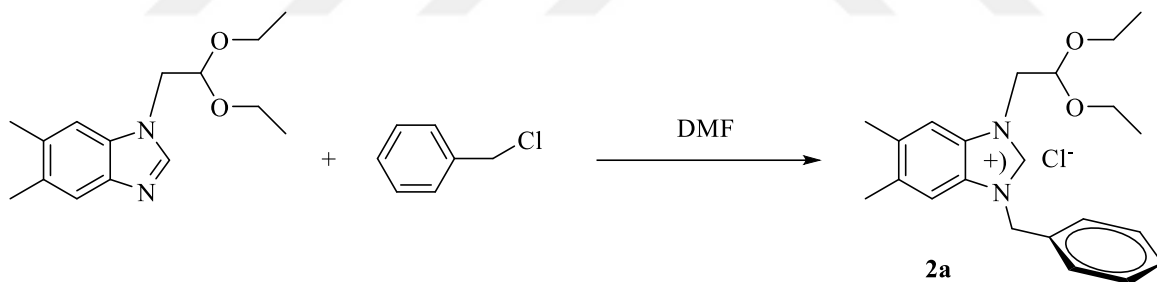
5,6-Dimetilbenzimidazol (5 gram / 34 mmol) ve KOH (3.8 g / 68 mmol) etanol (15 mL) içerisinde 50°C’de 2 saat karıştırıldı. Ardından çözeltiye bromoasetaldehitdietilasetal (5.8 g / 38 mmol) eklenerek bir gün karıştırıldı. Karışım 2 saat reflüks edildikten sonra oluşan KBr süzüldü, 1-(2,2-dietoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazol kristallendirilerek elde edildi.

Verim: % 85 (7.63 g); e.n.: 84-85 °C; FT-IR (ν_{CN}) = 1488 cm^{-1} .

2.2 Dietoksietil Sübstitüye 5,6-Dimetilbenzimidazolyum Tuzlarının Sentezi

2a-2g Benzimidazolyum tuzları literatüre göre sentezlendi [112].

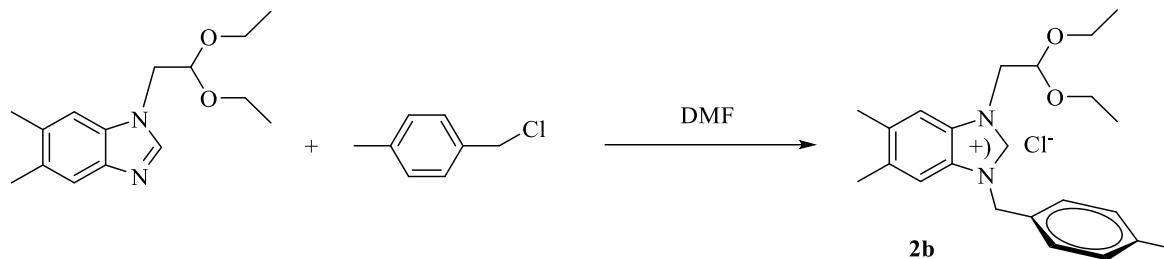
2.2.1 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(benzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2a, sentezi



Schlenk vakumda ısıtılıp içerisindeki hava, nem ve su buharı uzaklaştırıldıktan sonra argon gazı altında kurutulmuş DMF’de (10 mL) 1-(2,2-dietoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1.5 g / 5.7 mmol) çözündü. Rengi açık sarı olan çözeltiye benzil klorür (0.76 g / 6.0 mmol) eklendi ve inert ortamda 80 °C’de iki gün ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığında üzerine dietil eter (15 mL) eklenip süzüldü. Elde edilen ürün süzüldükten sonra diklorometan / dietil eter (1:3) karışımdan kristallendirildi. Kristaller dietil eter (2x10 mL) ile yıkanıp vakumda kurutuldu.

Verim: % 77 (1.71 g); e.n.: 192-193 °C; FT-IR (ν_{CN}) = 1561 cm^{-1} ; % Elemental Analiz ($\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{O}_2$): Hesaplanan = C, 67.94; H, 7.52; N, 7.20. Bulunan = C, 67.41; H, 7.21; N, 6.90.

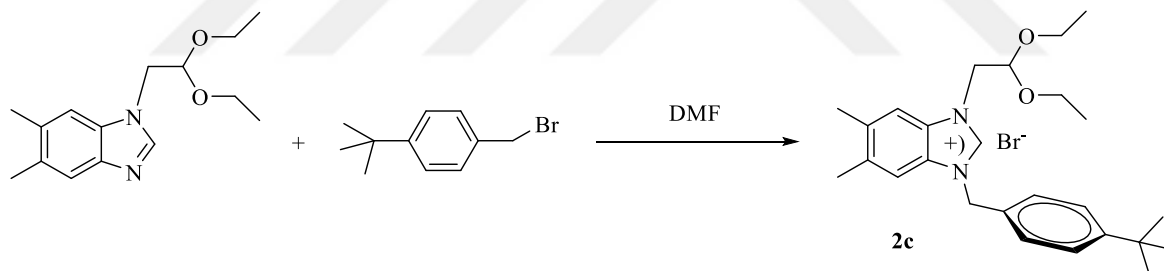
2.2.2 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2b, sentezi



2b Bileşiğı **2a** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2,2-dietoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1.5 g / 5.7 mmol) ile 4-metilbenzil klorür (0.84 g / 6.0 mmol) bileşiklerinin etkileştirilmesiyle sentezlendi.

Verim: % 82 (1.89 g); e.n.: 253-254 °C; FT-IR (ν_{CN}) = 1552 cm^{-1} ; % Elemental Analiz ($\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_2$): Hesaplanan = C, 68.56; H, 7.75; N, 6.95. Bulunan = C, 68.23; H, 6.76; N, 7.80.

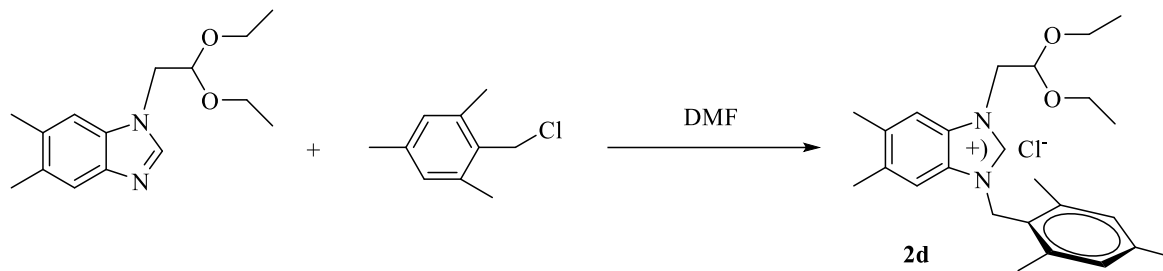
2.2.3 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-*tert*-bütilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum bromür, 2c, sentezi



2c Bileşiğı **2a** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2,2-dietoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1.5 g / 5.7 mmol) ile 4-(*tert*)-bütilbenzil bromür (1.36 g / 6.0 mmol) bileşiklerinin etkileştirilmesiyle sentezlendi.

Verim: % 51 (1.43 g); e.n.: 193-194 °C; FT-IR (ν_{CN}) = 1562 cm^{-1} ; % Elemental Analiz ($\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{BrN}_2\text{O}_2$): Hesaplanan = C, 63.80; H, 7.62; N, 5.72. Bulunan = C, 63.08; H, 7.91; N, 6.02.

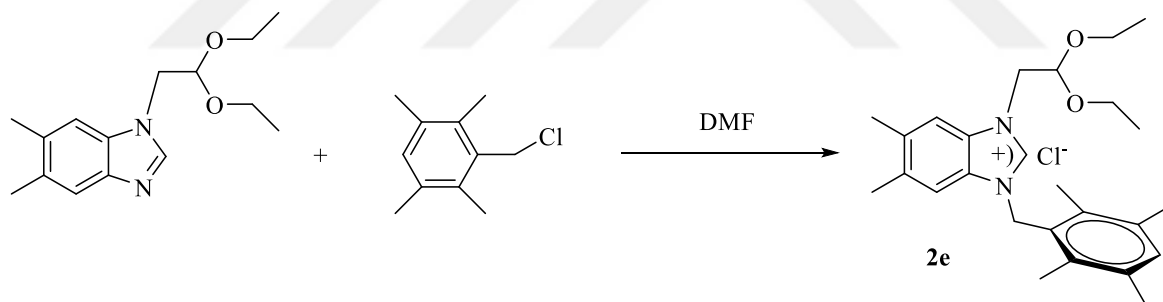
2.2.4 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2d, sentezi



2d Bileşiğı **2a** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2,2-dietoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1.5 g / 5.7 mmol) ile 2,4,6-trimetilbenzil klorür (1.0 g / 6.0 mmol) bileşiklerinin etkileştirilmesiyle sentezlendi.

Verim: % 41 (1.01 g); e.n.: 194-195 °C; FT-IR (ν_{CN}) = 1557 cm^{-1} ; % Elemental Analiz ($\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}_2$): Hesaplanan = C, 69.67; H, 8.19; N, 6.50. Bulunan = C, 69.02; H, 7.79; N, 6.79.

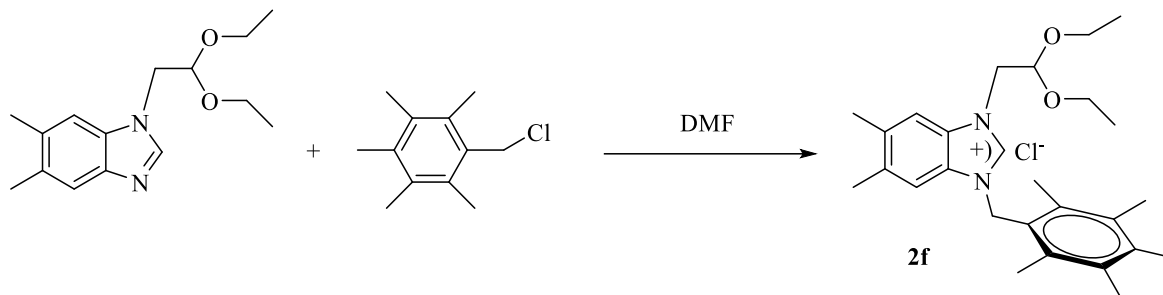
2.2.5 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2e, sentezi



2e Bileşiğı, **2a** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2,2-dietoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1.5 g / 5.7 mmol) ile 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür (1.1 g / 6.0 mmol) bileşiklerinin etkileştirilmesiyle sentezlendi.

Verim: % 81 (2.06 g); e.n.: 138-139 °C; FT-IR (ν_{CN}) = 1553 cm^{-1} ; % Elemental Analiz ($\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{O}_2$): Hesaplanan = C, 70.17; H, 8.38; N, 6.29. Bulunan = C, 69.09; H, 8.17; N, 6.45.

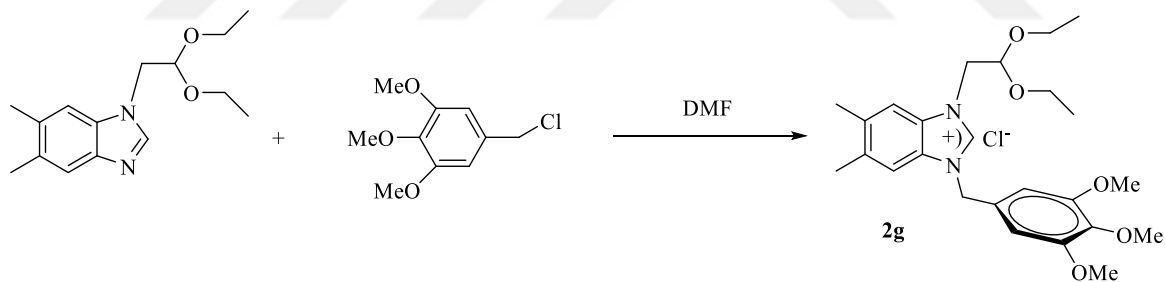
2.2.6 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2f, sentezi



2f Bileşiğı, **2a** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2,2-dietoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1.5 g / 5.7 mmol) ile 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür (1.2 g / 6.0 mmol) bileşiklerinin etkileştirilmesiyle sentezlendi.

Verim: % 65 (1.71 g); e.n.: 168-169 °C; FT-IR (ν_{CN}) = 1551 cm^{-1} ; % Elemental Analiz ($\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{ClN}_2\text{O}_2$): Hesaplanan = C, 70.64; H, 8.56; N, 6.10. Bulunan = C, 69.34; H, 8.77; N, 5.87.

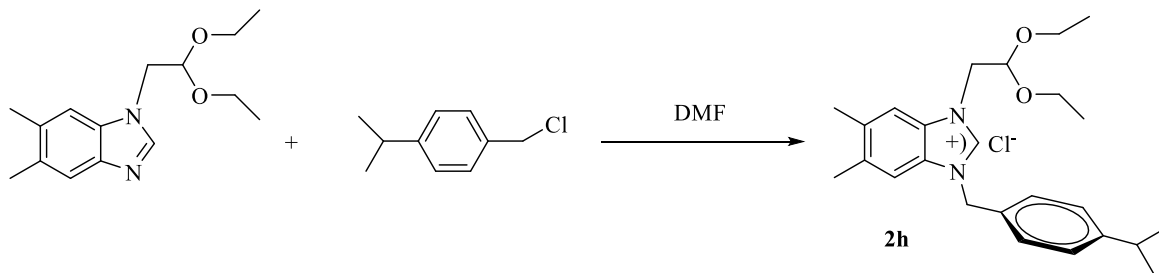
2.2.7 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2g, sentezi



2g Bileşiğı, **2a** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2,2-dietoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1.5 g / 5.7 mmol) ile 3,4,5-trimetoksibenzil klorür (1.3 g / 6.0 mmol) bileşiklerinin etkileştirilmesiyle sentezlendi.

Verim: % 55 (1.51 g); e.n.: 115-116 °C; FT-IR (ν_{CN}) = 1560 cm^{-1} ; % Elemental Analiz ($\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}_5$): Hesaplanan = C, 62.69; H, 7.37; N, 5.85. Bulunan = C, 61.03; H, 7.52; N, 5.84.

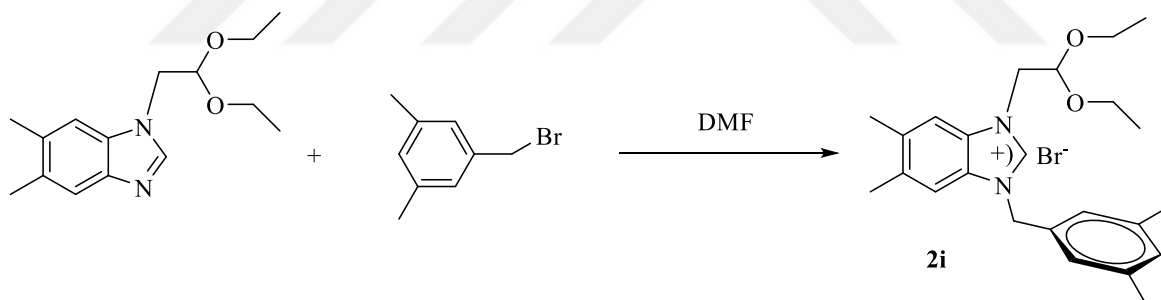
2.2.8 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-izopropilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2h, sentezi



2h Bileşiğı, **2a** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2,2-dietoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1.5 g / 5.7 mmol) ile 4-izopropilbenzil klorür (1.0 g / 6.0 mmol) bileşiklerinin etkileştirilmesiyle sentezlendi.

Verim: % 79 (1.95 g); e.n.: 181-182 °C; FT-IR (ν_{CN}) = 1517 cm^{-1} ; % Elemental Analiz ($\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}_2$): Hesaplanan = C, 69.97; H, 8.19; N, 6.50. Bulunan = C, 70.03; H, 7.95; N, 6.10.

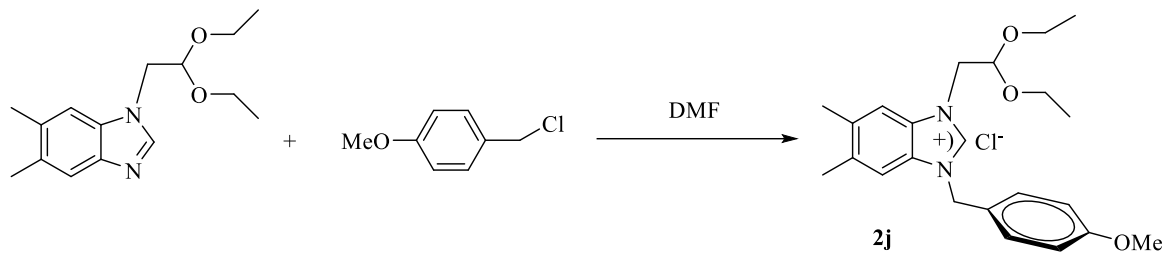
2.2.9 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum bromür, 2i, sentezi



2i Bileşiğı, **2a** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2,2-dietoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1.5 g / 5.7 mmol) ile 3,5-dimetilbenzil bromür (1.2 g / 6.0 mmol) bileşiklerinin etkileştirilmesiyle sentezlendi.

Verim: % 68 (1.79 g); e.n.: 169-170 °C; FT-IR (ν_{CN}) = 1558 cm^{-1} ; % Elemental Analiz ($\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{BrN}_2\text{O}_2$): Hesaplanan = C, 62.47; H, 7.21; N, 6.07. Bulunan = C, 62.67; H, 7.45; N, 6.14.

2.2.10 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-metoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2j, sentezi

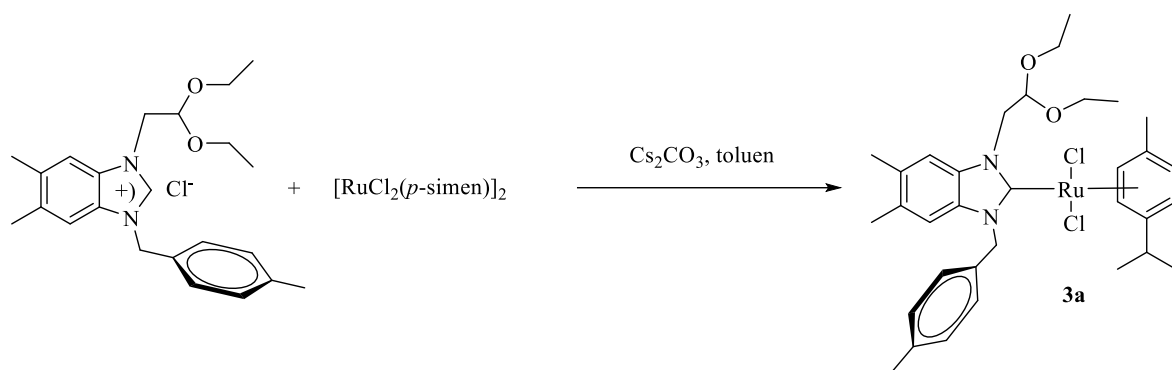


2j Bileşiğı, **2a** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2,2-dietoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1.5 g / 5.7 mmol) ile 4-metoksibenzil klorür (0.94 g / 6.0 mmol) bileşiklerinin etkileştirilmesiyle sentezlendi.

Verim: % 80 (1.92 g); e.n.: 117-118 °C; FT-IR (ν_{CN}) = 1562 cm^{-1} ; % Elemental Analiz ($\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$): Hesaplanan = C, 63.22; H, 7.61; N, 6.41. Bulunan = C, 63.96; H, 7.13; N, 6.61.

2.3 Dietoksietil Sübstitüye-5,6-Dimetilbenzimidazol Ligandı Taşıyan Ru-Benzimidazol-2-iliden Komplekslerinin Sentezi

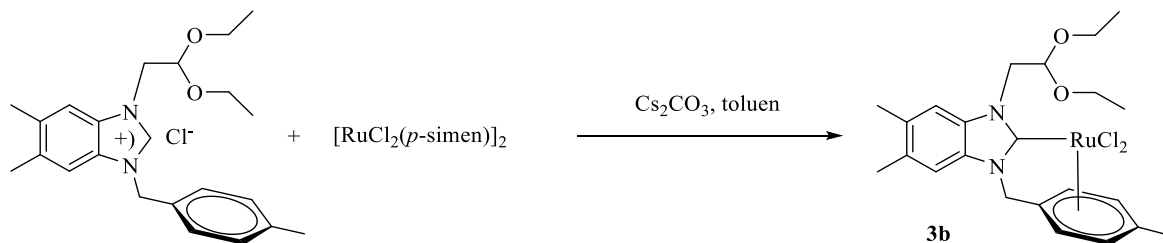
2.3.1 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden(*p*-simen)]rutenyum(II), 3a, sentezi



Schlenk vakumda ısıtılıp içerisindeki hava ve nem uzaklaştırıldıktan sonra argon gazı altında 1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür (0.44 g / 1.10 mmol), Cs_2CO_3 (0.36 g / 1.10 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.31 g / 0.50 mmol) üzerine kurutulmuş toluen (20 mL) eklenip 5 saat reflux edildi. Tepkime karışımı sıcakken süzüldü ve çözelti yaklaşık 10 mL kalana kadar vakumda deriştirildi. Ardından üzerine kuru hekzan (15 mL) eklendi. Çöken ürün kurutulmuş diklorometan/dietileter (1:3) çözgen karışımında kristallendirildi.

Verim: % 62 (0.47 g); e.n.: 129-130 °C; FT-IR (ν_{CN}) = 1383 cm^{-1} ; % Elemental Analiz ($\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}$): Hesaplanan = C, 58.92; H, 6.59; N, 4.16. Bulunan = C, 58.23; H, 7.16; N, 6.90.

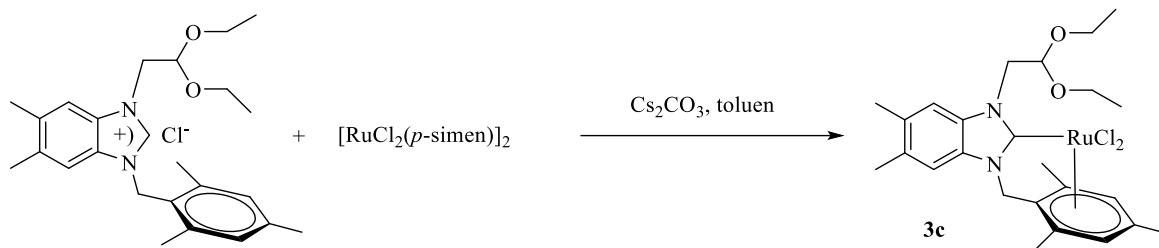
2.3.2 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 3b, sentezi



Schlenk vakumda ısıtılıp içerisindeki hava ve nem uzaklaştırıldıktan sonra argon gazı altında 1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür (0.44 g / 1.10 mmol), Cs_2CO_3 (0.36 g / 1.10 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.31 g / 0.50 mmol) üzerine kurutulmuş toluen (20 mL) eklenip 10 saat reflux edildi. Tepkime karışımı sıcakken süzüldü ve çözelti yaklaşık 10 mL kalana kadar vakumda deriştirildi. Ardından üzerine kuru hekzan (15 mL) eklendi. Çöken ürün kurutulmuş diklorometan/dietileter (1:3) çözgen karışımında kristallendirildi.

Verim: % 71 (0.42 g); e.n.: 248 °C (bozunma sıcaklığı); FT-IR (ν_{CN}) = 1401 cm^{-1} ; % Elemental Analiz ($\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}$): Hesaplanan = C, 51.21; H, 5.62; N, 5.20. Bulunan = C, 52.23; H, 5.76; N, 4.98.

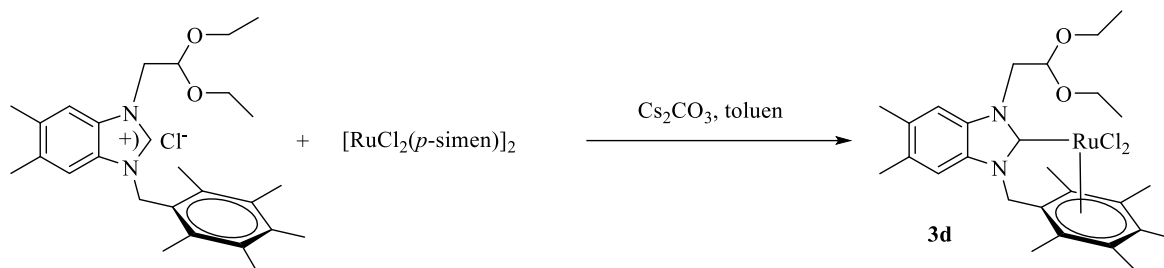
2.3.3 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 3c, sentezi



3c Bileşiği **3b** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür (0.47 g / 1.10 mmol), Cs_2CO_3 (0.36 g / 1.10 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.31 g / 0.50 mmol) etkileşimiyle sentezlendi.

Verim: % 64 (0.40 g); e.n.: 179-180 °C; FT-IR (ν_{CN}) = 1401 cm^{-1} ; % Elemental Analiz ($\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuCl}_2 \times 0.5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2\text{O}$): Hesaplanan = C, 50.29; H, 5.79; N, 4.60. Bulunan = C, 50.93; H, 5.67; N, 4.57.

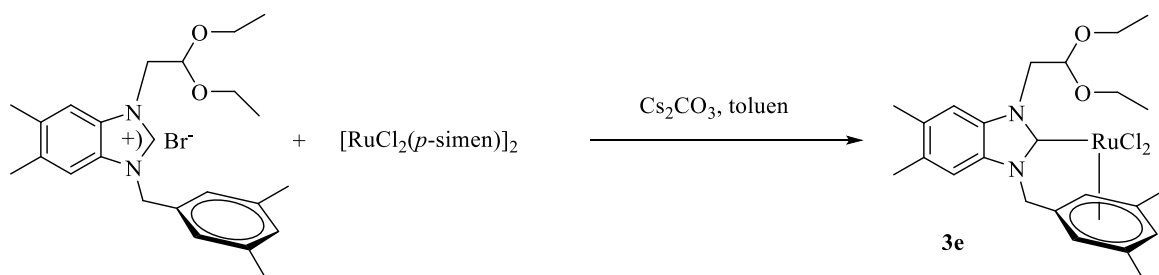
2.3.4 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 3d, sentezi



3d Bileşiği **3b** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2,2-dietoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür (0.51 g / 1.10 mmol), Cs_2CO_3 (0.36 g / 1.10 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.31 g / 0.50 mmol) etkileşimiyle sentezlendi.

Verim: % 69 (0.46 g); e.n.: 252-253 °C; FT-IR (ν_{CN}) = 1402 cm^{-1} ; % Elemental Analiz ($\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru} \times 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$): Hesaplanan = C, 51.85; H, 6.17; N, 4.40. Bulunan = C, 51.57; H, 6.29; N, 4.27.

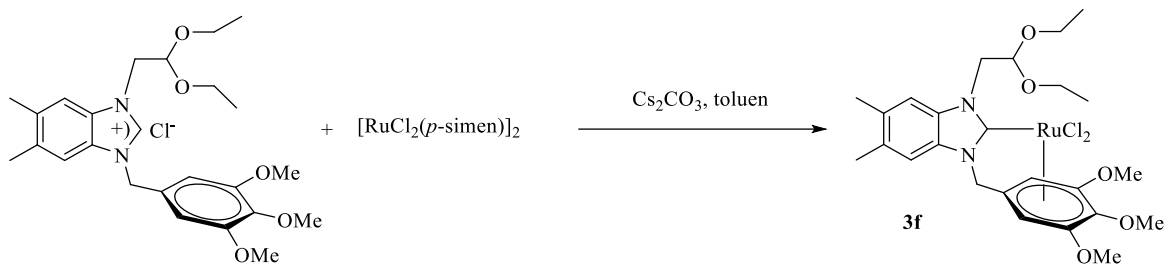
2.3.5 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 3e, sentezi



3e Bileşiği **3b** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum bromür (0.51 g / 1.10 mmol), Cs_2CO_3 (0.36 g / 1.10 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.31 g / 0.50 mmol) etkileşimiyle sentezlendi.

Verim: % 61 (0.37 g); e.n.: 249-250 °C; FT-IR (ν_{CN}) = 1396 cm^{-1} ; % Elemental Analiz ($\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}$, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{BrClN}_2\text{O}_2\text{Ru}$ ve $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}$ karışımı): Hesaplanan = C, 48.98; H, 5.92; N, 4.57. Bulunan = C, 48.03; H, 5.12; N, 4.16.

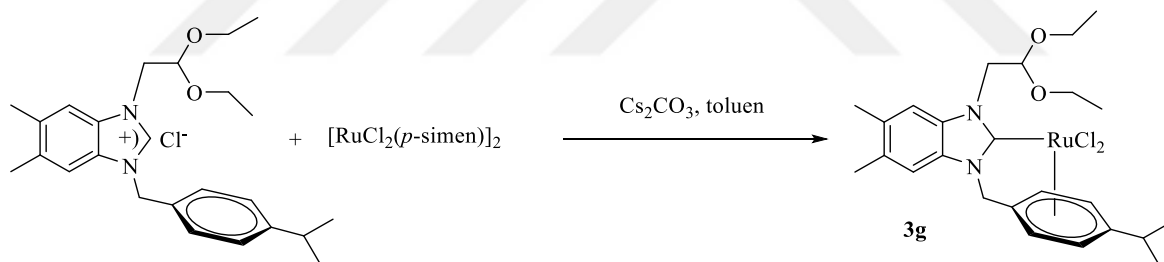
2.3.6 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 3f, sentezi



3f Bileşiğı **3b** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2,2-dietoksietil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür (0.53 g / 1.10 mmol), Cs₂CO₃ (0.36 g / 1.10 mmol) ve [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.31 g / 0.50 mmol) etkileşimiyle sentezlendi.

Verim: % 69 (0.47 g); e.n.: 246 °C (bozunma sıcaklığı); FT-IR (ν_{CN}) = 1396 cm⁻¹; % Elemental Analiz (C₂₅H₃₅Cl₂N₂O₅Ru): Hesaplanan = C, 48.86; H, 5.58; N, 4.56. Bulunan = C, 48.03; H, 5.12; N, 4.16.

2.3.7 Dikloro-[1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-izopropilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden]rutenyum(II), 3g, sentezi



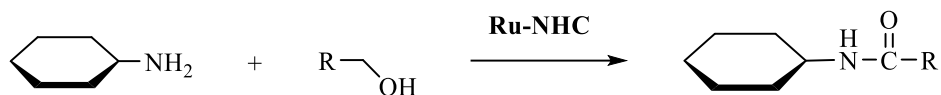
3g Bileşiğı **3b** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-izopropilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür (0.47 g / 1.10 mmol), Cs₂CO₃ (0.36 g / 1.10 mmol) ve [RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.31 g / 0.50 mmol) etkileşimiyle sentezlendi.

Verim: % 64 (0.37 g); e.n.: 277 °C (bozunma sıcaklığı); FT-IR (ν_{CN}) = 1403 cm⁻¹; % Elemental Analiz (C₂₅H₃₄Cl₂N₂O₂Ru): Hesaplanan = C, 53.00; H, 6.05; N, 4.94. Bulunan = C, 53.73; H, 6.95; N, 4.10.

2.4 Rutenyum-Benzimidazol-NHC Komplekslerinin Katalizörlüğünde Amidasyon Tepkimesindeki Uygulamaları

Hazırlanan benzimidazoliden rutenyum kompleksleri (**3a-3g**) amin türevleri ile alkol türevlerinin amidasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanılmıştır.

2.4.1 Siklohegzil amin ve alkol türevlerinin amidasyonu



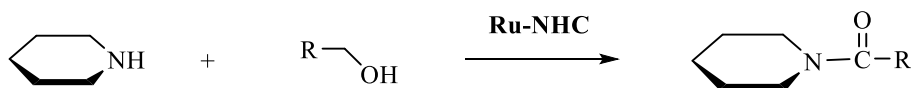
Siklohegzil amin (0.55 mmol), alkol türevleri (0.5 mmol), KOBu^t (0.075 mmol), Ru-NHC (0.025 mmol), toluen (2 mL) havası ve nemi vakumda ısıtılarak uzaklaştırılan schlenk içerisine eklenip 130 °C'de 24 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda karışım silika üzerinde süzüldü. Ürün dönüşümü ve verimi GC ile belirlendi.

2.4.2 Benzil amin türevleri ve alkol türevlerinin amidasyonu



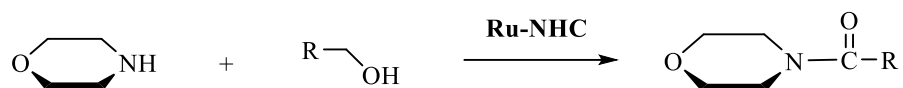
Benzil amin türevleri (0.55 mmol), alkol türevleri (0.5 mmol), KOBu^t (0.075 mmol), Ru-NHC (0.025 mmol), toluen (2 mL) havası ve nemi vakumda ısıtılarak uzaklaştırılan schlenk içerisine eklenip 130 °C'de 24 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda karışım silika üzerinde süzüldü. Ürün dönüşümü ve verimi ile belirlendi.

2.4.3 Piperidin ve alkol türevlerinin amidasyonu



Piperidin (0.55 mmol), alkol türevleri (0.5 mmol), KOBu^t (0.075 mmol), Ru-NHC (0.025 mmol), toluen (2 mL) havası ve nemi vakumda ısıtılarak uzaklaştırılan schlenk içerisine eklenip 130 °C'de 24 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda karışım silika üzerinde süzüldü. Ürün dönüşümü ve verimi GC ile belirlendi.

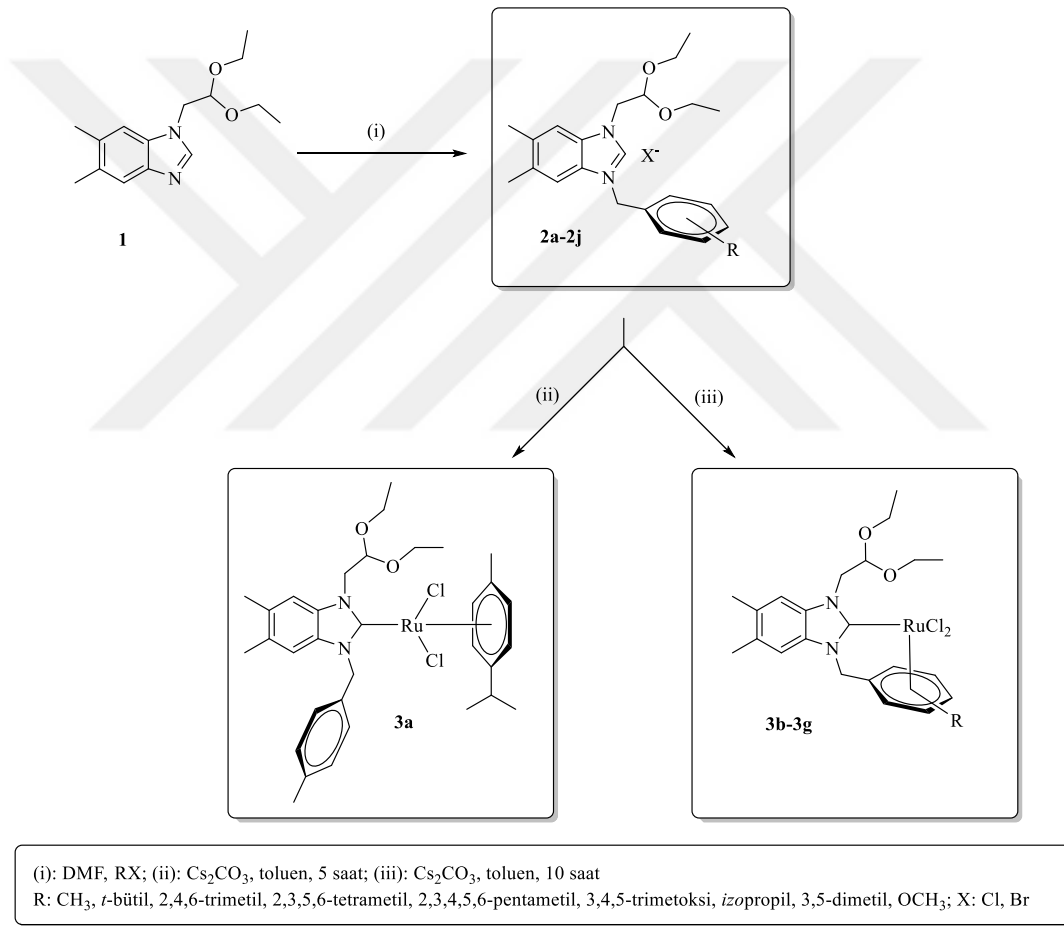
2.4.4 Morfolin ve alkol türevlerinin amidasyonu



Morfolin (0.55 mmol), alkol türevleri (0.5 mmol), KO^tBu (0.075 mmol), Ru-NHC (0.025 mmol), toluen (2 mL) havası ve nemi vakumda ısıtılarak uzaklaştırılan schlenk içerisine eklenip 130 °C’de 24 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda karışım silika üzerinde süzüldü. Ürün dönüşümü ve verimi GC ile belirlendi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR

Bu tezin birinci bölümünde *N*-Heterosiklik karbenler, metal-NHC komplekslerinin özellikleri, rutenyum-NHC komplekslerinin sentez yöntemleri ve günümüze kadar yapılan katalitik / biyolojik uygulamaları hakkında bilgi verilmiştir. Bu tez çalışmasında ise yeni tip rutenyum-benzimidazol-NHC komplekleri sentezlenip karakteristik yapıları ve amidasyon uygulamasındaki katalizör aktifliği test edildi (Şema 3.1).



Şema 3. 1: Dietoksietil süstitüye 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarının ve rutenyum metali içeren komplekslerinin sentezlenişinin genel gösterimi.

Bu tez kapsamındaki çalışmalar üç başlıkta özetlenebilir:

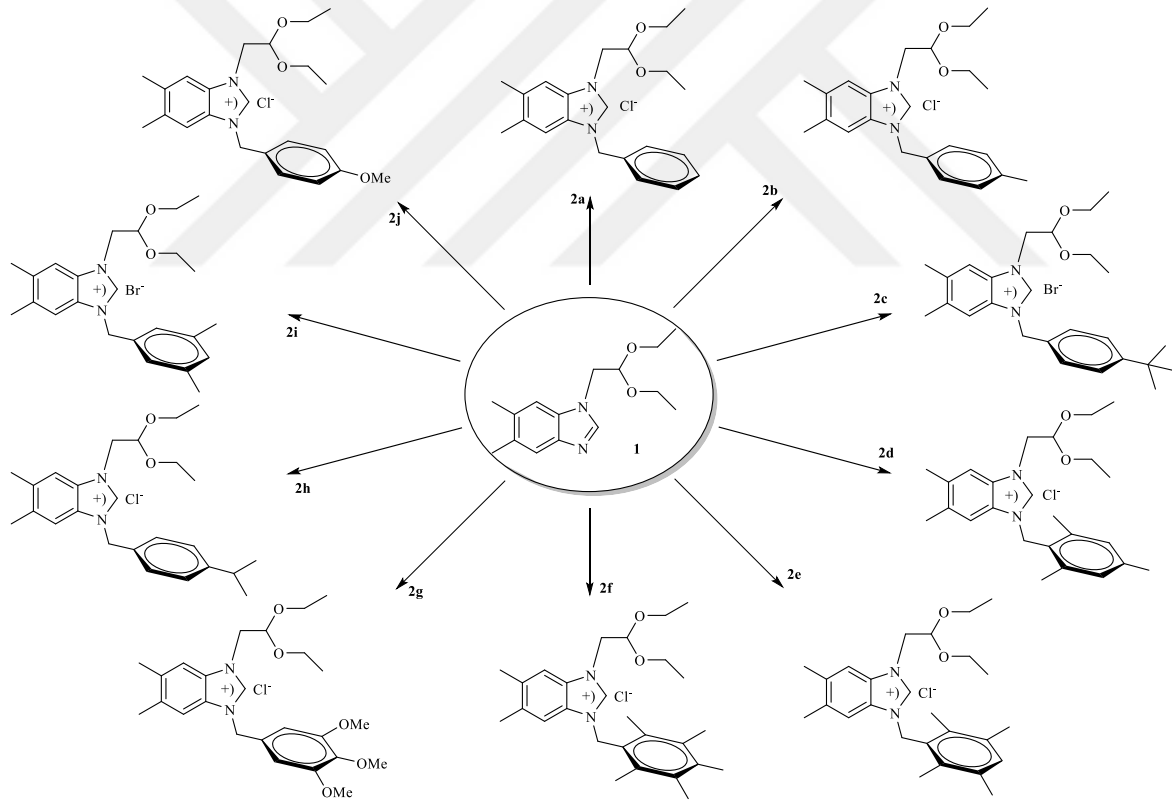
- Azot üzerinden 2,2-dietoksietil grup içeren 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarının sentezi gerçekleştirildi ve yapıların karakterizasyonu spektroskopik yöntemlerle yapıldı.

ii) 2,2-Dietoksietil sübstitüe-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarından rutenyum-NHC komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

iii) Sentezlenen Ru-benzimidazoliliden komplekslerinin amin ve alkol türevlerinden amit oluşumundaki katalitik aktivitesi test edildi.

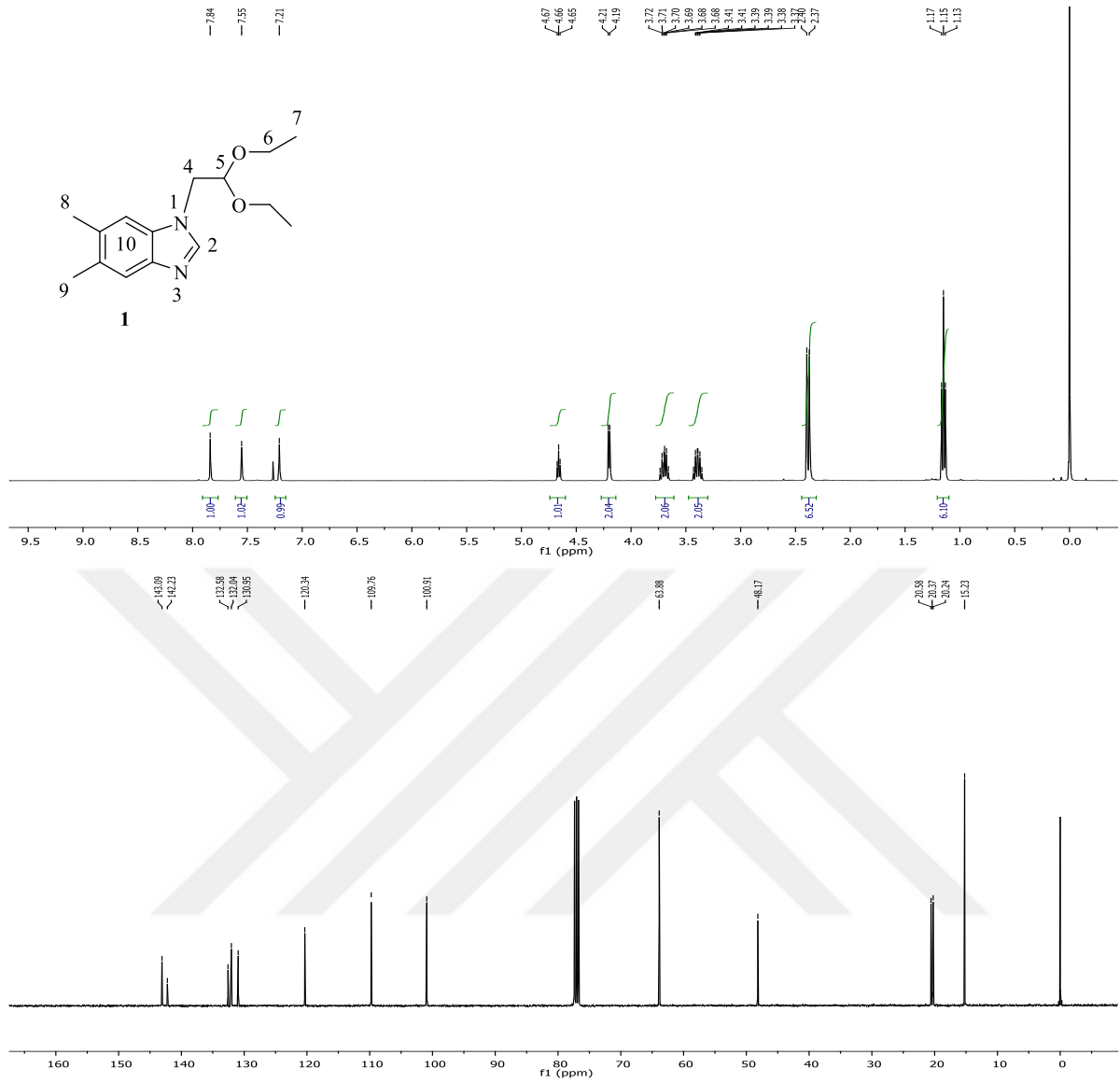
3.1 Dietoksietil Sübstitüe 5,6-Dimetilbenzimidazolyum Tuzlarının Sentezi

N-Alkil benzimidazol sentezi için 5,6-dimetilbenzimidazol, KOH ile etanol içeren ortamda karıştıktan sonra çözeltiye bromoasetaldehidietilasetal eklenerek tepkime başlatıldı. Tepkime sonrası oluşan KBr süzüldü ve ürün (1) kristallendirilerek elde edildi. Elde edilen ürünün DMF içindeki çözeltisine birbirinden farklı alkil halojenürler eklenerek benzimidazolyum tuzları (2a-2j) sentezlendi (Şema 3.2).



Şema 3. 2: Sentezlenen 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları.

Sentezlenen benzimidazolyum tuzlarına ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.1-3.11'de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri Çizelge 3.1-3.11'de sunulmuştur.



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

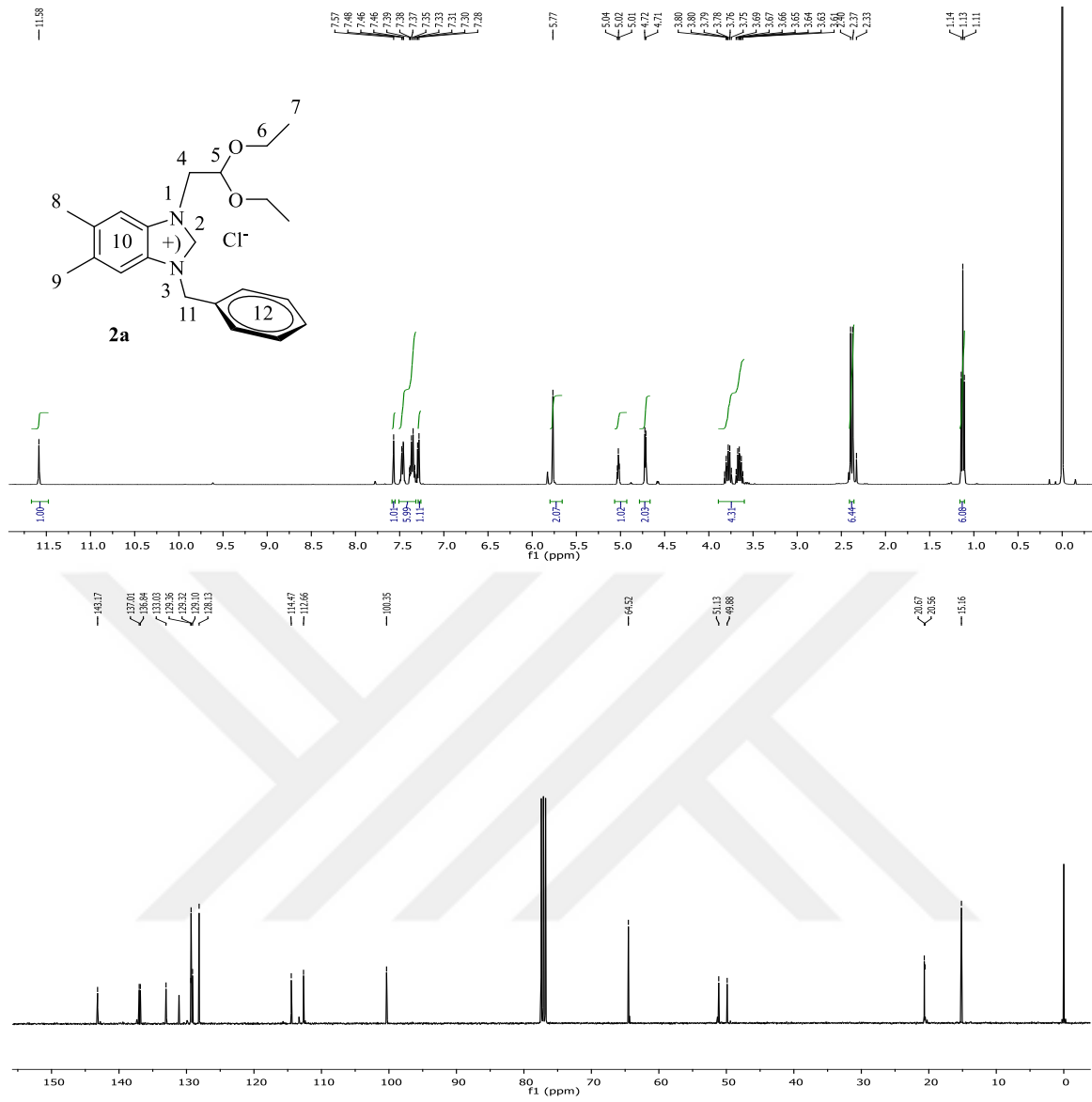
Çizelge 3. 1: 1 Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	7.84 (s, 1H)	143.1	-
4	4.20 (d, 2H)	49.2	6,8
5	4.67 (t, 1H)	100.9	6.8
6	3.39 ve 3.69 (qq, 4H)	63.9	6.8
7	1.15 (t, 6H)	15.2	6.8
8,9	2.37 ve 2.40 (s, 6H)	20.2 ve 20.6	-
10	7.21 ve 7.55 (s, 2H)	109.8, 120.3, 131.0, 132.0, 132.6 ve 142.2	-

1 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 7.84$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.15$ ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.39$ ve 3.69 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.67$ ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.20$ ppm'de dublet ($J = 6.8$ Hz) olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.37$ ve 2.40 ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 7.21$ ve 7.55 ppm'de singlet olarak sinyal gözlenmektedir.

1 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 143.1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 63.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.9$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 49.2$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.2$ ve 20.6 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 109.8, 120.3, 131.0, 132.0, 132.6$ ve 142.2 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [112-114].



Şekil 3. 2: 2a Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3. 2: 2a Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.58 (s, 1H)	144.5	-
4	4.72 (d, 2H)	52.1	4.4
5	5.02 (t, 1H)	100.4	4.4
6	3.65 ve 3.78 (qq, 4H)	64.5	6.8
7	1.13 (t, 6H)	15.2	6.8
8,9	2.37 ve 2.40 (s, 6H)	20.6 ve 20.7	-
10	7.28 ve 7.57 (s, 2H)	112.7, 114.5, 133.0, 136.4, 136.8 ve 137.1	-
11	5.77 (s, 2H)	49.8	-
12	7.30 ve 7.48 (s, 5H)	128.1, 128.2, 129.1, 129.3, 129.4 ve 131.1	-

2a Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.58$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.13$ ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.65$ ve 3.78 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.02$ ppm'de triplet ($J = 4.4$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.72$ ppm'de dublet ($J = 4.4$ Hz) olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.37$ ve 2.40 ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.28$ ve 7.57 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye benzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ hidrojenleri 5.77 ppm'de singlet ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ hidrojenleri $\delta = 7.30$ ve 7.48 ppm'de singlet olarak sinyal gözlenmektedir.

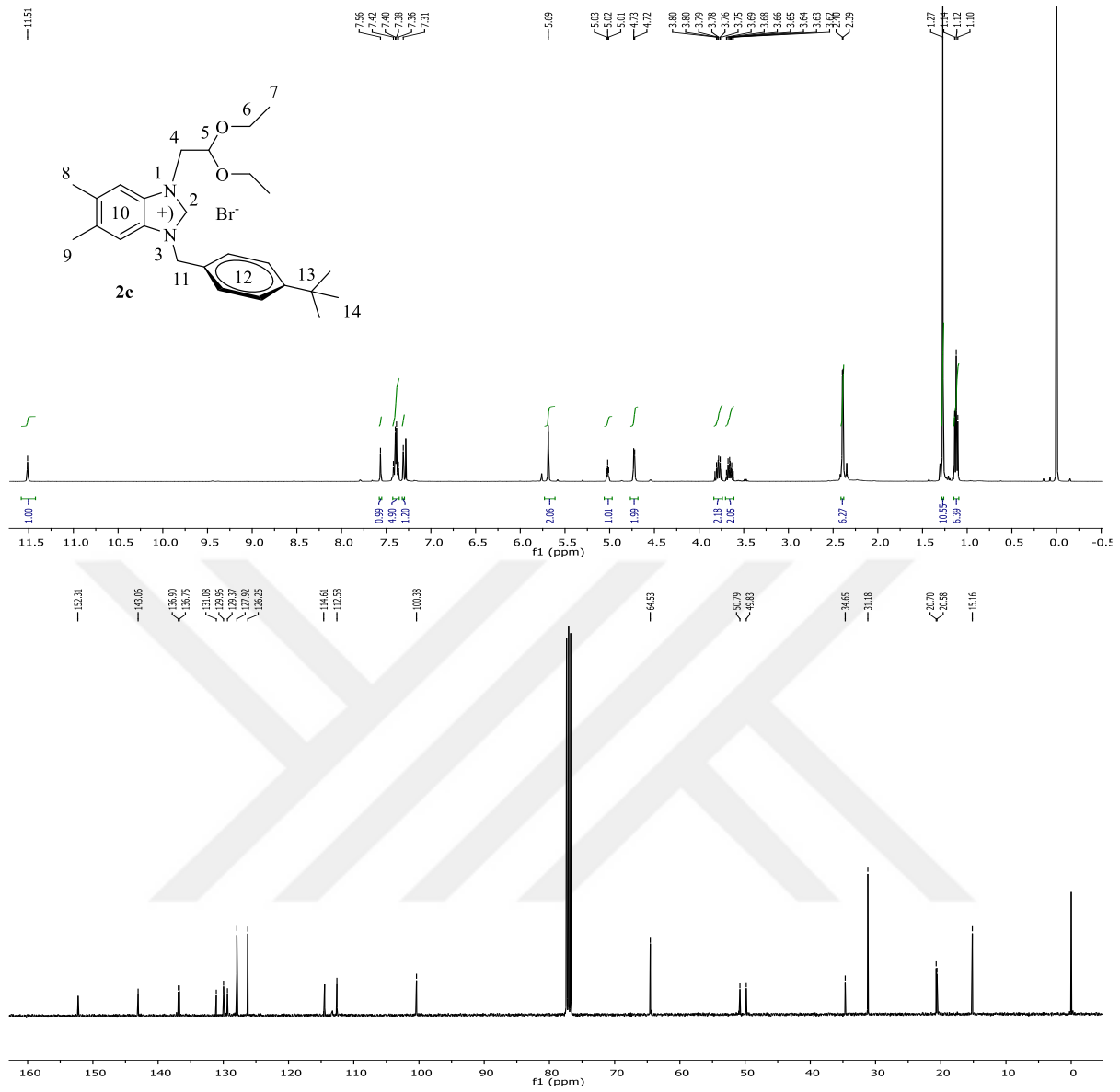
2a Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 144.5$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 64.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.4$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 52.1$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.6$ ve 20.7 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 112.7, 114.5, 133.0, 136.4, 136.8$ ve 137.1 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye benzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ karbonu $\delta = 49.8$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ karbonları $\delta = 128.1, 128.2, 129.1, 129.3, 129.4$ ve 131.1 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [112-114].

2b Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.54$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.13$ ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.67$ ve 3.79 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.03$ ppm'de triplet ($J = 4.4$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.73$ ppm'de dublet ($J = 4.4$ Hz) olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.37$ ve 2.40 ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.29$ ve 7.56 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 4-metilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 5.70$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 7.16$ ve 7.35 ppm'de dublet ($J = 8.0$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 2.33$ ppm'de singlet olarak sinyal gözlenmektedir.

2b Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 143.1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 64.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.5$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 51.2$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.6$ ve 20.7 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 112.6, 114.5, 131.1, 132.8, 136.9$ ve 139.3 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 4-metilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonu $\delta = 49.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonları $\delta = 125.0, 128.6, 129.1, 129.4, 129.9$ ve 136.8 ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonu $\delta = 21.4$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [112-114].



Şekil 3. 4: 2c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

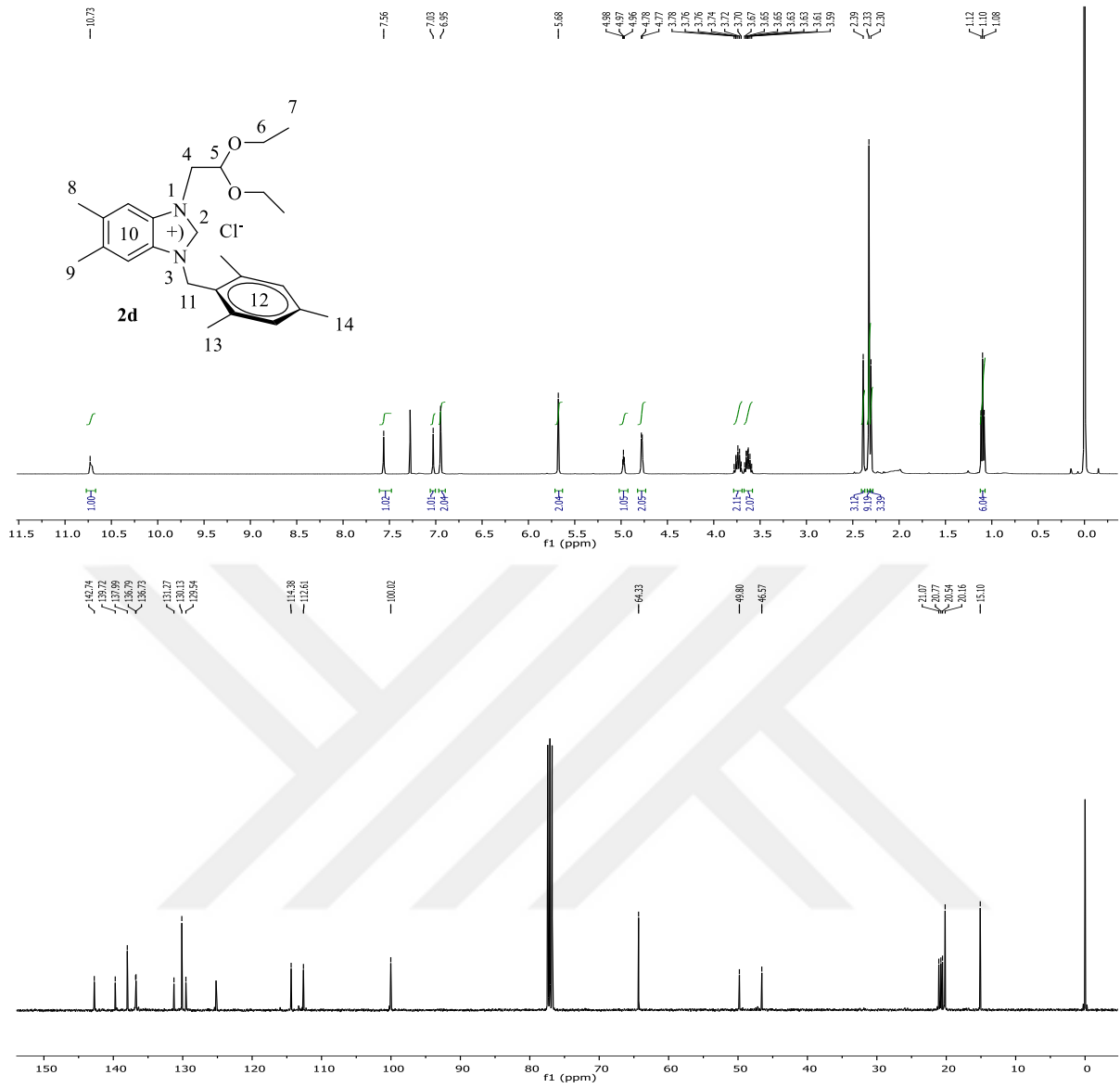
Çizelge 3. 4: 2c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.51 (s, 1H)	143.1	-
4	4.71 (d, 2H)	50.8	4.4
5	5.02 (t, 1H)	100.4	4.4
6	3.66 ve 3.78 (qq, 4H)	64.5	6.8
7	1.12 (t, 6H)	15.2	6.8
8,9	2.39 ve 2.40 (s, 6H)	20.6 ve 20.7	-
10	7.31 ve 7.56 (s, 2H)	112.6, 114.5, 130.0, 131.1, 136.6 ve 136.7	-
11	5.69 (s, 2H)	49.8	-
12	7.37 ve 7.41 (d, 4H)	126.2, 127.9, 129.4 ve 152.2	8.4
13	-	34.7	-
14	1.27 (s, 9H)	31.2	-

2c Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.51$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.12$ ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.66$ ve 3.78 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.02$ ppm'de triplet ($J = 4.4$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise $\delta = 4.71$ ppm'de dublet ($J = 4.4$ Hz) olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.39$ ve 2.40 ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.31$ ve 7.56 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 4-(*tert*)-bütilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 5.69$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 7.37$ ve 7.41 ppm'de dublet ($J = 8.4$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 1.27$ ppm'de singlet olarak sinyal gözlenmektedir.

2c Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 143.1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 64.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.4$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 50.8$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.6$ ve 20.7 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 112.6, 114.5, 130.0, 131.1, 136.6$ ve 136.7 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 4-(*tert*)-bütilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ karbonu $\delta = 49.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ karbonları $\delta = 126.2, 127.9, 129.4$ ve 152.2 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ karbonu $\delta = 34.7$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ karbonları $\delta = 31.2$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [112-114].



Şekil 3. 5: 2d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

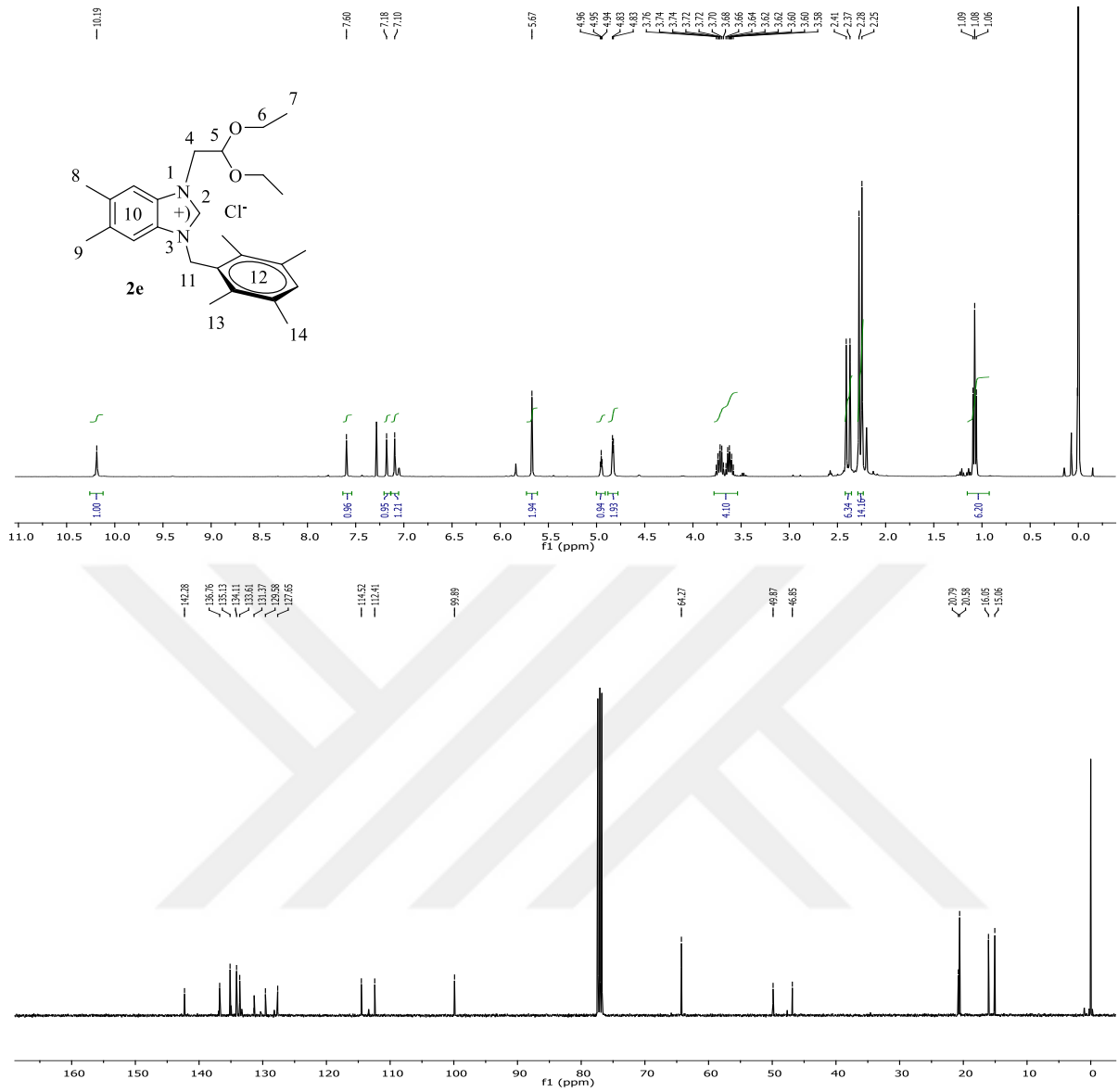
Çizelge 3. 5: 2d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.73 (s, 1H)	142.7	-
4	4.78 (d, 2H)	49.8	4.4
5	4.97 (t, 1H)	100.0	4.4
6	3.63 ve 3.74 (qq, 4H)	64.3	7.2
7	1.10 (t, 6H)	15.1	7.2
8,9	2.33 ve 2.39 (s, 6H)	20.6 ve 20.7	-
10	7.03 ve 7.57 (s, 2H)	112.6, 130.9, 131.3, 136.7 ve 136.8	-
11	5.68 (s, 2H)	46.6	-
12	6.95 (s, 2H)	129.5, 130.1, 137.9 ve 139.7	-
13	2.30 (s, 6H)	20.2	-
14	2.33 (s, 3H)	21.1	-

2d Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 10.73$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.10$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.63$ ve 3.74 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.97$ ppm'de triplet ($J = 4.4$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.78$ ppm'de dublet ($J = 4.4$ Hz) olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.33$ ve 2.39 ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.03$ ve 7.57 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 2,4,6-trimetilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$ hidrojenleri $\delta = 5.68$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$ hidrojenleri $\delta = 6.95$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,6$ hidrojenleri $\delta = 2.30$ ppm'de singlet ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-4$ hidrojenleri $\delta = 2.33$ ppm'de singlet olarak sinyal gözlenmektedir.

2d Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 142.7$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 64.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.0$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 49.8$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.6$ ve 20.7 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 112.6, 130.9, 131.3, 136.7$ ve 136.8 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 2,4,6-trimetilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$ karbonu $\delta = 46.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$ karbonları $\delta = 129.5, 130.1, 137.9$ ve 139.7 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,6$ karbonları $\delta = 20.2$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-4$ karbonu $\delta = 21.1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [112-114].



Şekil 3. 6: 2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3. 6: 2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.19 (s, 1H)	142.3	-
4	4.83 (d, 2H)	49.9	3.6
5	4.95 (t, 1H)	99.9	3.6
6	3.62 ve 3.77 (qq, 4H)	64.3	6.8
7	1.08 (t, 6H)	15.1	6.8
8,9	2.37 ve 2.41 (s, 6H)	20.6 ve 20.8	-
10	7.18 ve 7.60 (s, 2H)	112.4, 114.5, 127.7, 131.4 ve 135.1	-
11	5.67 (s, 2H)	46.9	-
12	7.10 (s, 1H)	129.6, 133.6, 134.1 ve 136.8	-
13	2.25 (s, 6H)	16.1	-
14	2.28 (s, 6H)	20.6	-

2e Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 10.19$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.08$ ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.62$ ve 3.77 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.95$ ppm'de triplet ($J = 3.6$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.83$ ppm'de dublet ($J = 3.6$ Hz) olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.37$ ve 2.41 ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.18$ ve 7.60 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$ hidrojenleri $\delta = 5.67$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$ hidrojeni $\delta = 7.10$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,6$ hidrojenleri $\delta = 2.25$ ppm'de singlet ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-3,5$ hidrojenleri $\delta = 2.28$ ppm'de singlet olarak sinyal gözlenmektedir.

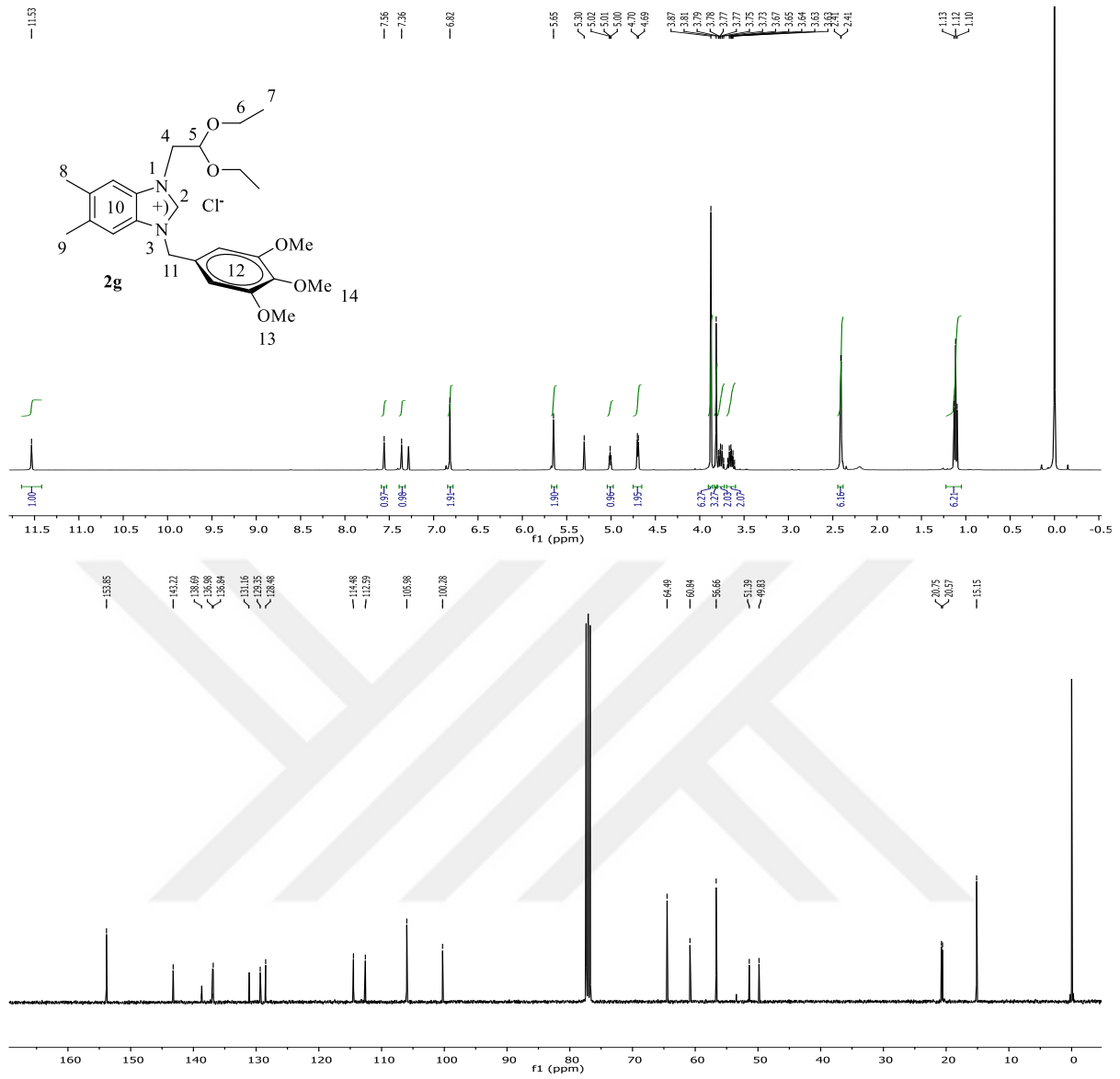
2e Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 142.3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 64.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 99.9$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 49.9$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.6$ ve 20.8 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 112.4, 114.5, 127.7, 131.4$ ve 135.1 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$ karbonu $\delta = 46.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$ karbonları $\delta = 129.6, 133.6, 134.1$ ve 136.8 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,6$ karbonları $\delta = 16.1$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-3,5$ karbonları $\delta = 20.6$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [112-114].

2f Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 9.90$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.06$ ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.61$ ve 3.72 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.95$ ppm'de triplet ($J = 3.6$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.83$ ppm'de dublet ($J = 4.0$ Hz) olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.39$ ve 2.42 ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.27$ ve 7.61 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı sübstitüye 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$ hidrojenleri $\delta = 5.65$ ppm'de singlet ve $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$ hidrojenleri $\delta = 2.26$ ve 2.29 ppm'de singlet olarak sinyal gözlenmektedir.

2f Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 141.9$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 64.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 99.9$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 49.9$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.6$ ve 20.8 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 112.4, 114.5, 124.9, 129.6, 136.8$ ve 136.9 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı sübstitüye 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$ karbonu $\delta = 47.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$ karbonları $\delta = 131.4, 133.6, 133.9$ ve 137.4 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,6$ karbonları $\delta = 17.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-3,5$ karbonları $\delta = 17.1$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-4$ karbonu $\delta = 17.3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [112-114].



Şekil 3. 8: 2g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

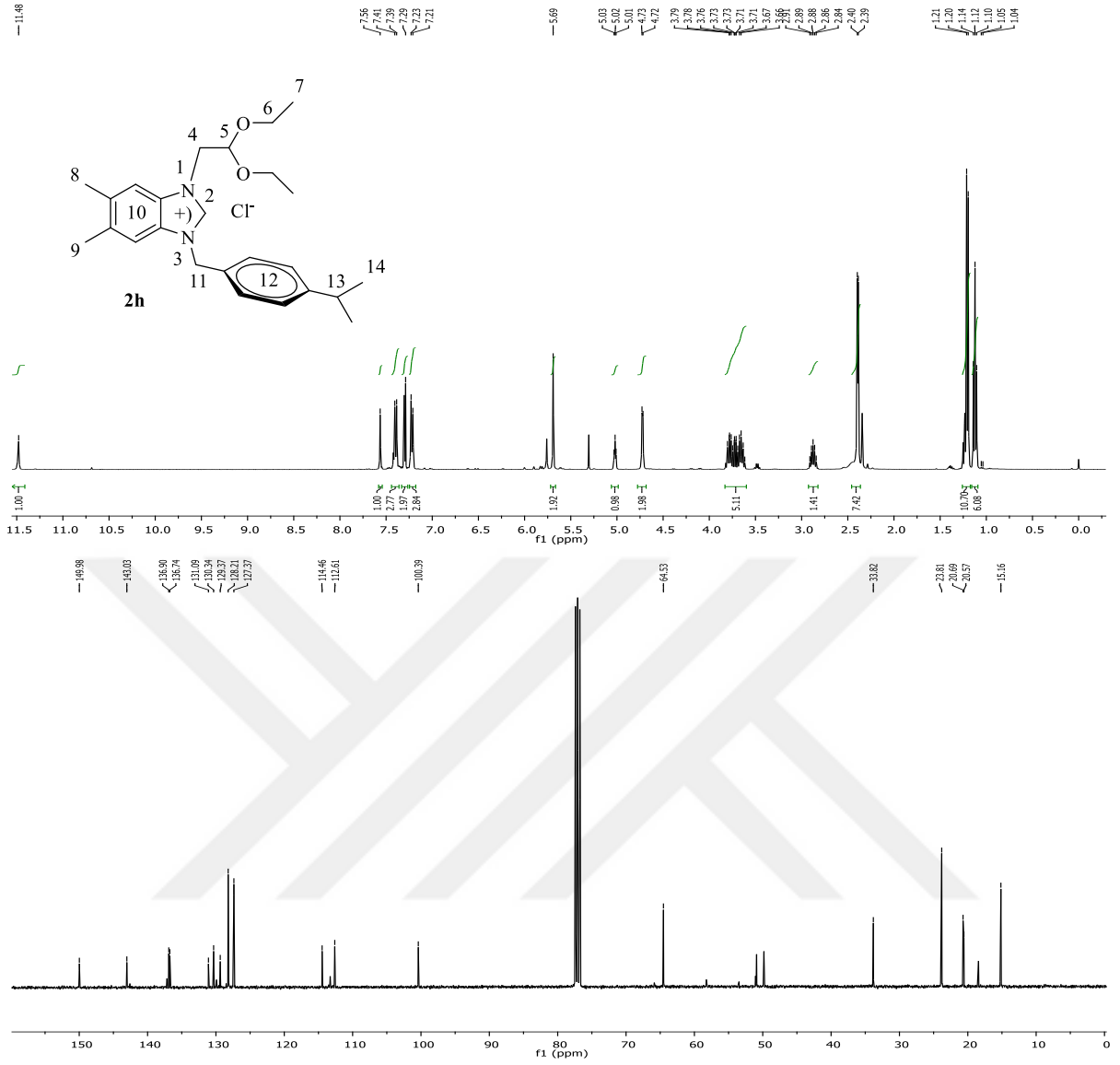
Çizelge 3. 8: 2g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.53 (s, 1H)	143.2	-
4	4.69 (d, 2H)	51.4	4.4
5	5.01 (t, 1H)	100.2	4.4
6	3.65 ve 3.77 (qq, 4H)	64.5	6.4
7	1.12 (t, 6H)	15.2	6.4
8,9	2.40 ve 2.41 (s, 6H)	20.6 ve 20.8	-
10	7.36 ve 7.56 (s, 2H)	112.6, 114.5, 128.5, 129.4, 130.8 ve 136.8	-
11	5.65 (s, 2H)	49.8	-
12	6.82 (s, 2H)	106.0, 131.2, 138.7 ve 153.9	-
13	3.87 (s, 6H)	60.8	-
14	3.81 (s, 3H)	56.7	-

2g Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.53$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.12$ ppm'de triplet ($J = 6.4$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.65$ ve 3.77 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.4$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.01$ ppm'de triplet ($J = 4.4$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.69$ ppm'de dublet ($J = 4.4$ Hz) olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.40$ ve 2.41 ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.36$ ve 7.56 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 3,4,5-trimetoksibenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,4,5$ hidrojenleri $\delta = 5.65$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,4,5$ hidrojenleri $\delta = 6.82$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,5$ hidrojenleri $\delta = 3.87$ ppm'de singlet ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-4$ hidrojenleri $\delta = 3.81$ ppm'de singlet olarak sinyal gözlenmektedir.

2g Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 143.2$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 64.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.2$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 51.4$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.6$ ve 20.8 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 112.6, 114.5, 128.5, 129.4, 130.8$ ve 136.8 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 3,4,5-trimetoksibenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,4,5$ karbonu $\delta = 49.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,4,5$ karbonları $\delta = 106.0, 131.2, 138.7$ ve 153.9 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,5$ karbonları $\delta = 60.8$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-4$ karbonu $\delta = 56.7$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [112-114].



Şekil 3. 9: 2h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

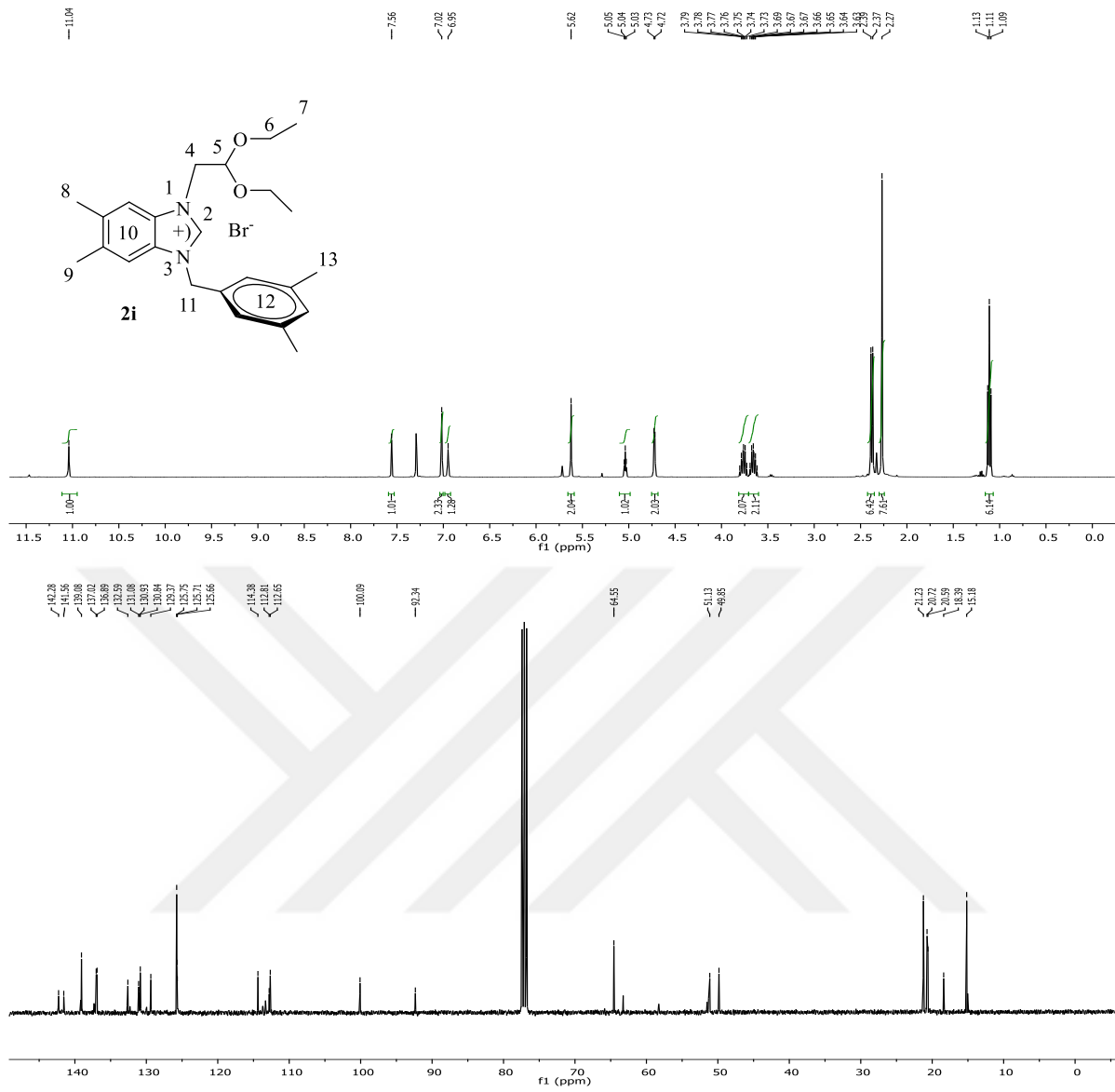
Çizelge 3. 9: 2h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.48 (s, 1H)	143.0	-
4	4.72 (d, 2H)	50.9	4.4
5	5.02 (t, 1H)	100.4	4.4
6	3.66 ve 3.79 (qq, 4H)	64.5	6.8
7	1.12 (t, 6H)	15.2	6.8
8,9	2.39 ve 2.40 (s, 6H)	20.6 ve 20.7	-
10	7.30 ve 7.56 (s, 2H)	112.6, 114.5, 130.9, 131.1 ve 136.7	-
11	5.69 (s, 2H)	49.8	-
12	7.22 ve 7.40 (d, 4H)	127.4, 128.2, 129.9, 130.4 ve 149.9	8.0
13	2.88 (hept., 1H)	33.8	6.8
14	1.20 (d, 6H)	22.8	6.8

2h Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.48$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.12$ ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.66$ ve 3.79 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.02$ ppm'de triplet ($J = 4.4$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.72$ ppm'de dublet ($J = 4.4$ Hz) olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.39$ ve 2.40 ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.30$ ve 7.56 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 4-izopropilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 5.69$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.22$ ve 7.40 ppm'de dublet ($J = 8.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 2.88$ ppm'de heptet ($J = 6.8$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.20$ ppm'de dublet ($J = 6.8$ Hz) olarak sinyal gözlenmektedir.

2h Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 143.0$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 64.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.4$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 50.9$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.6$ ve 20.7 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 112.6, 114.5, 130.9, 131.1$ ve 136.7 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 4-izopropilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 49.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 127.4, 128.2, 129.9, 130.4$ ve 149.9 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 33.8$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 22.8$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [112-114].



Şekil 3. 10: 2i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

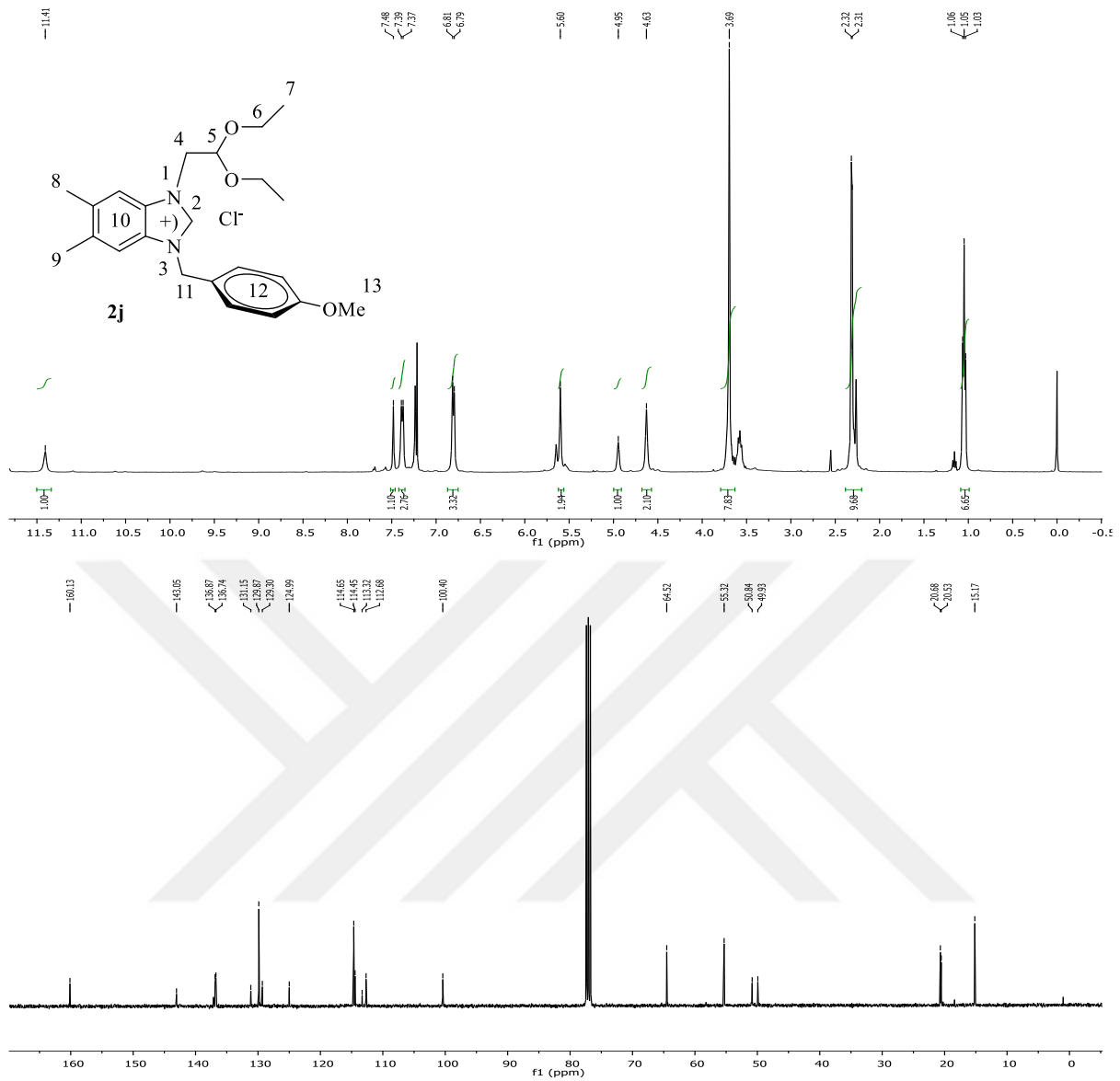
Çizelge 3. 10: 2i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.04 (s, 1H)	142.3	-
4	4.72 (d, 2H)	51.1	4.4
5	5.04 (t, 1H)	100.1	4.4
6	3.66 ve 3.76 (qq, 4H)	64.6	6.8
7	1.11 (t, 6H)	15.2	6.8
8,9	2.37 ve 2.39 (s, 6H)	20.6 ve 20.7	-
10	7.29 ve 7.56 (s, 2H)	111.4, 114.4, 130.8, 131.1, 136.9 ve 141.1	-
11	5.62 (s, 2H)	49.9	-
12	6.96 ve 7.02 (s, 3H)	125.7, 125.8, 129.4, 130.9, 132.3 ve 139.1	-
13	2.27 (s, 6H)	21.2	-

2i Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.04$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.11$ ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.66$ ve 3.76 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.04$ ppm'de triplet ($J = 4.4$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.72$ ppm'de dublet ($J = 4.4$ Hz) olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.37$ ve 2.39 ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.29$ ve 7.56 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 3,5-dimetilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 5.62$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 6.96$ ve 7.02 ppm'de singlet ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ hidrojenleri $\delta = 2.27$ ppm'de singlet olarak sinyal gözlenmektedir.

2i Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 142.3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 64.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.1$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 51.1$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.6$ ve 20.7 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 111.4, 114.4, 130.8, 131.1, 136.9$ ve 141.1 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 3,5-dimetilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ karbonu $\delta = 49.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ karbonları $\delta = 125.7, 125.8, 129.4, 130.9, 132.3$ ve 139.1 ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$ karbonları $\delta = 21.2$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [112-114].



Şekil 3. 11: 2j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3. 11: 2j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.41 (s, 1H)	143.1	-
4	4.63 (s, 2H)	50.8	-
5	4.96 (s, 1H)	100.4	-
6	3.58 ve 3.69 (m, 4H)	64.5	-
7	1.03 (t, 6H)	15.2	7.2
8,9	2.31 ve 2.32 (s, 6H)	20.5 ve 20.7	-
10	7.24 ve 7.48 (s, 2H)	112.7, 114.7, 129.8, 136.7 ve 136.9	-
11	5.60 (s, 2H)	52.2	-
12	6.80 ve 7.38 (d, 4H)	114.6, 124.9, 129.3, 131.1 ve 160.1	7.6
13	3.69 (s, 3H)	55.3	-

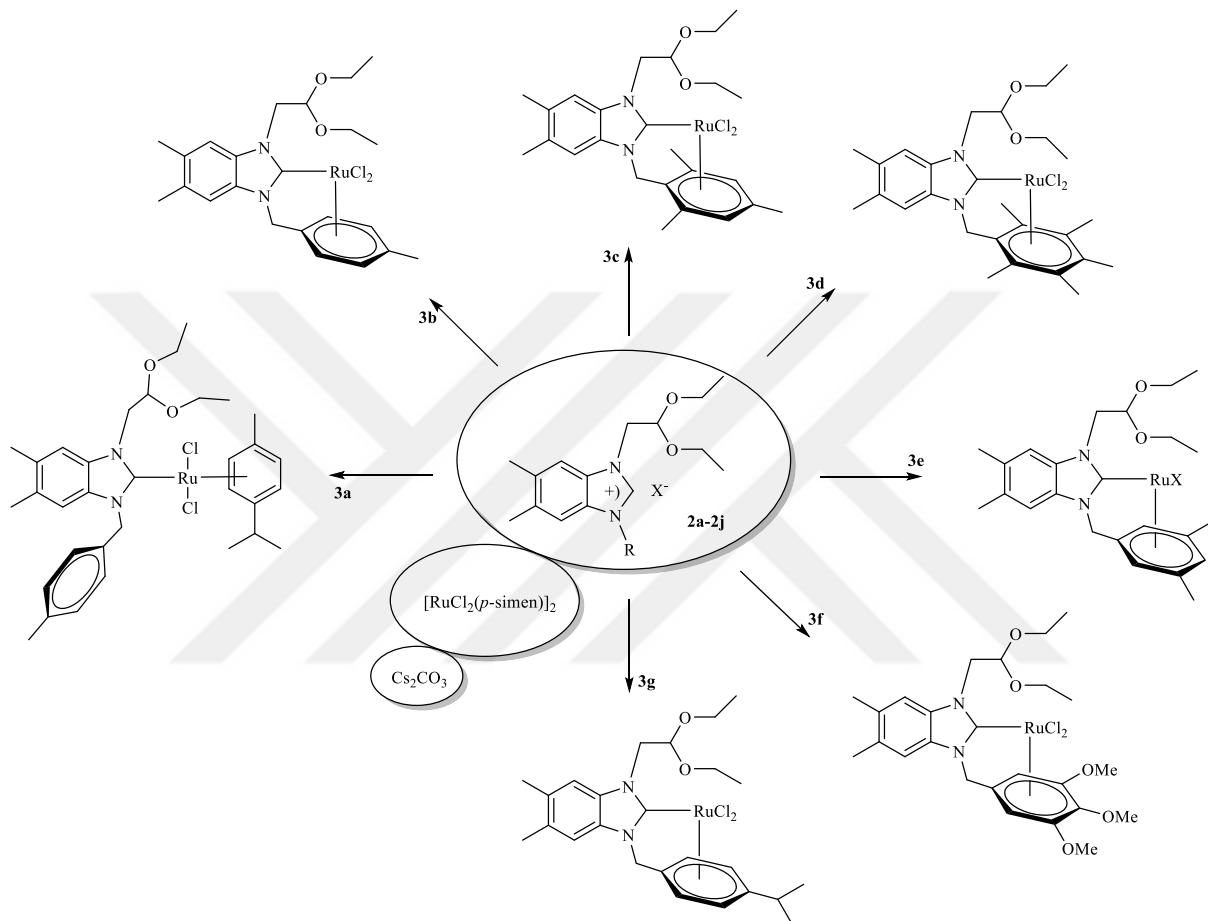
2j Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.41$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.03$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.58$ ve 3.69 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.96$ ppm'de singlet ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.63$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.31$ ve 2.31 ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.24$ ve 7.48 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 4-metoksibenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 5.60$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 6.80$ ve 7.38 ppm'de dublet ($J = 7.6$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 3.69$ ppm'de singlet olarak sinyal gözlenmektedir.

2j Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 143.1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 64.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.4$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 50.8$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.5$ ve 20.7 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 112.7, 114.7, 129.8, 136.7$ ve 136.9 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 4-metoksibenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ karbonu $\delta = 52.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ karbonları $\delta = 114.6, 124.9, 129.3, 131.1$ ve 160.1 ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ karbonu $\delta = 55.3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [112-114].

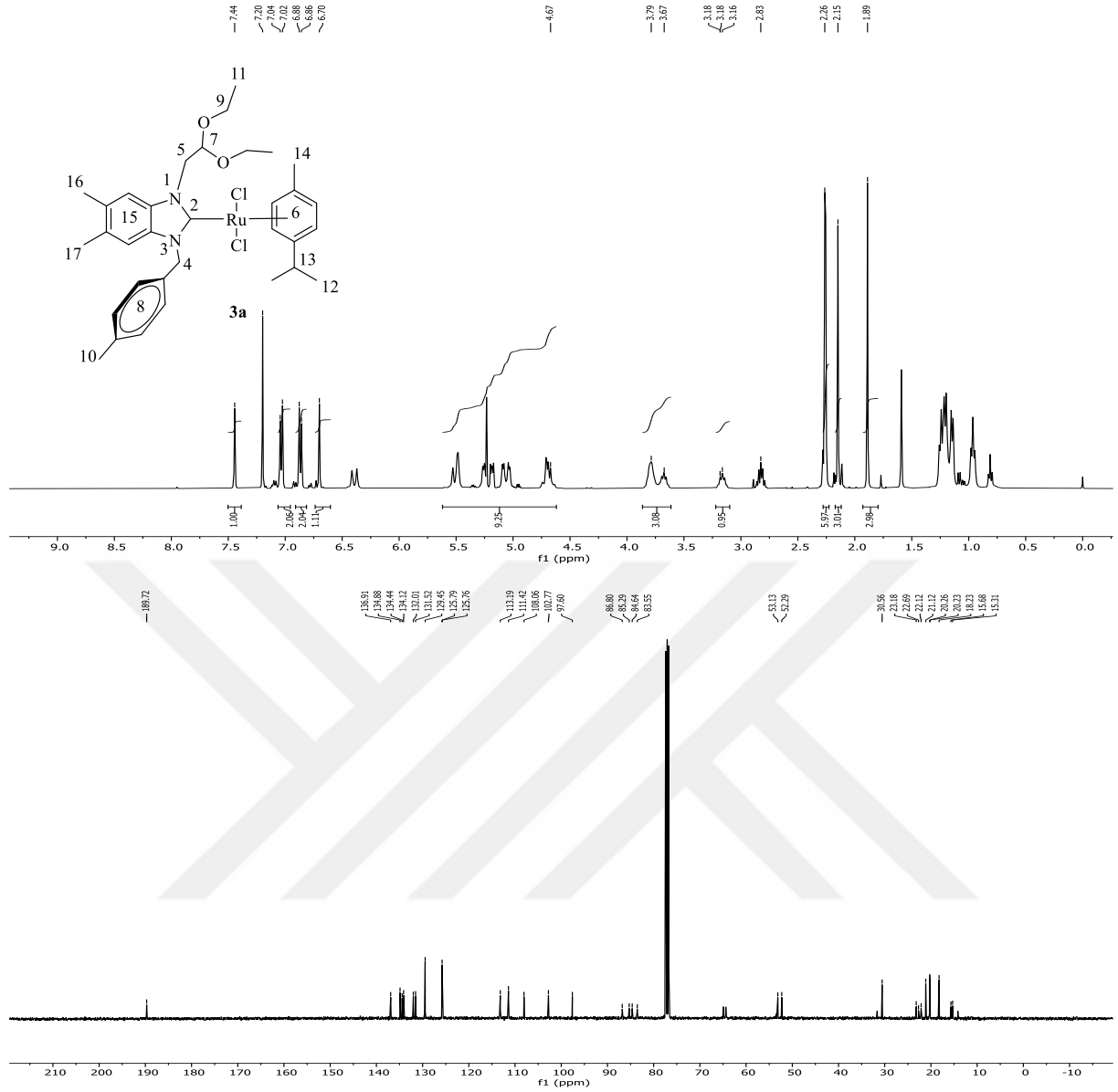
3.2 Dietoksietil Sübstitüye-5,6-Dimetilbenzimidazol Ligandı Taşıyan Ru-Benzimidazol-2-iliden Komplekslerinin Sentezi

Benzimidazolyum halojenür tuzları (**2a-2j**), Cs_2CO_3 ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ bileşiğinin kuru tolüen içerisinde etkileşimi sonucunda Ru-benzimidazol-NHC kompleksleri (**3a-3g**) sentezlendi (Şema 3.3).



Şema 3. 3: Sentezlenen Ru-Benzimidazol-NHC kompleksleri.

Sentezlenen Ru-Benzimidazol-NHC komplekslerine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.12-3.18’de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri Çizelge 3.12-3.18’de sunulmuştur.



Şekil 3. 12: 3a Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

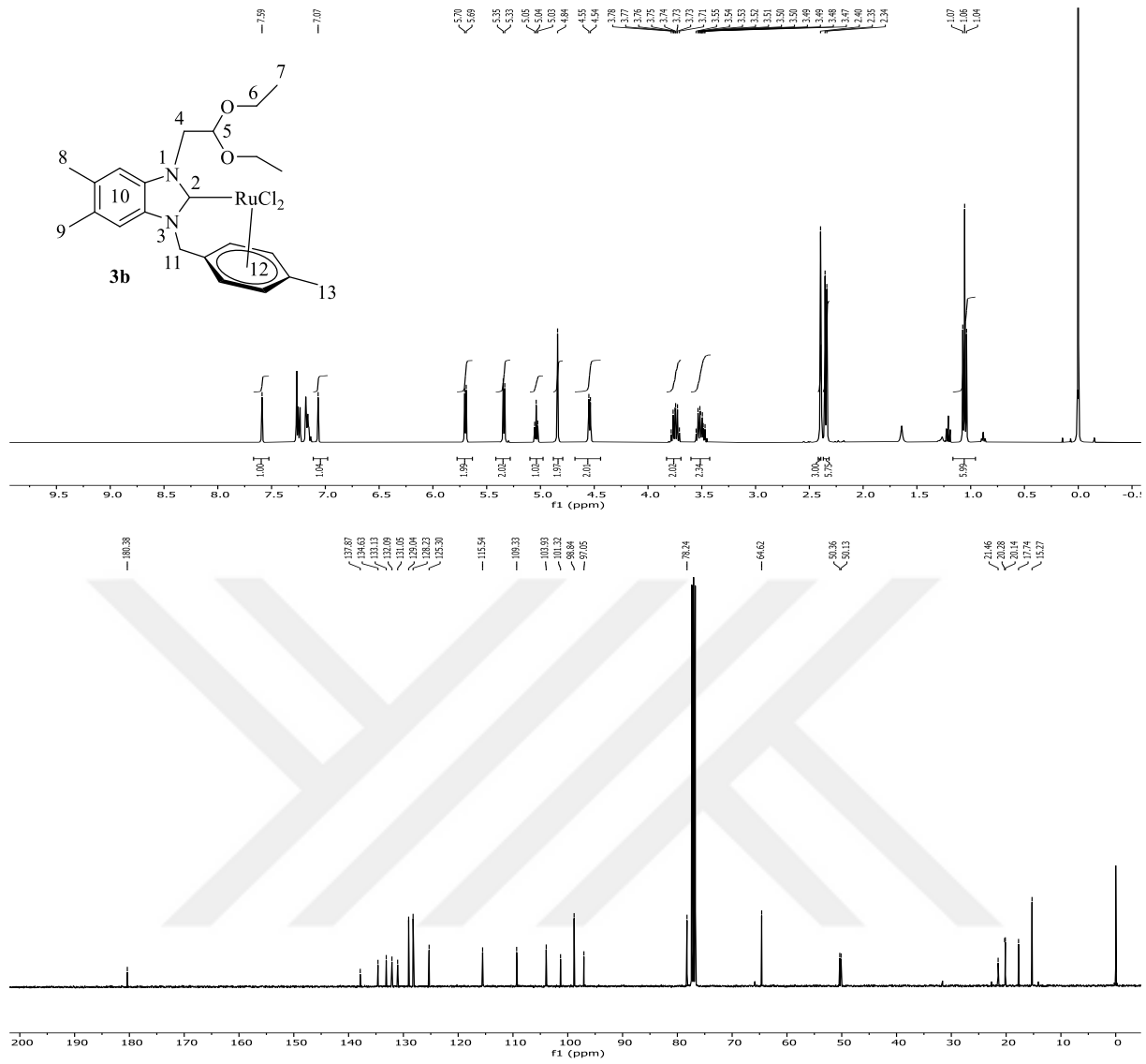
Çizelge 3. 12: 3a Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	189.7	-
4, 5, 6, 7	4.67 ve 5.53 (m, 9H)	52.3; 53.1; 83.4, 84.6, 85.3, 86.8, 97.6; 102.3	-
8	6.87 ve 7.03 (d, 4H)	125.8, 132.0, 134.1 ve 136.9	8.0
9	3.68, 3.83 ve 3.79 (m, 4H)	64.4 ve 64.9	-
10	2.15 (s, 3H)	21.1	-
11, 12	0.95 ve 1.25 (m, 12H)	15.3, 15.7; 18.2	-
13	3.16 (hept., 1H)	30.6	7.2
14	1.89 (s, 3H)	23.2	-
15	6.70 ve 7.04 (s, 2H)	108.1, 111.4, 113.2, 131.5 ve 134.9	-
16, 17	2.25 ve 2.26 (s, 6H)	20.2 ve 20.6	-

3a Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12), 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri, azota süstitüye bağlı 4-metilbenzil grubunun $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri ve *p*-simen'in $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)$ hidrojenleri $\delta = 4.67$ ve 5.53 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. Süstitüye 4-metilbenzil grubunun $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 6.87$ ve 7.03 ppm'de dublet ($J = 8.0$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 2.15$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.68$, 3.83 ve 3.79 ppm'de multipler iken $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ile *p*-simen'e ait $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)$ hidrojenleri $\delta = 0.95$ ve 1.25 ppm'de multipler, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)$ hidrojeni $\delta = 3.16$ ppm'de heptet ($J = 7.2$ Hz) ve $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)$ hidrojenleri $\delta = 1.89$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N-5,6-(CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.25$ ve 2.26 ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N-5,6-(CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 6.70$ ve 7.04 ppm'de singlet olarak sinyal gözlenmektedir.

3a Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12), rutenyum metalinin bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 189.7$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 15.3$ ve 15.7 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 64.4$ ve 64.9 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 102.3$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 53.1$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N-5,6-(CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.2$ ve 20.6 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N-5,6-(CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 108.1$, 111.4 , 113.2 , 131.5 ve 134.9 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 4-metilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 52.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 125.8$, 132.0 , 134.1 ve 136.9 ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 21.1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Rutenyuma bağlı *p*-simen grubuna ait $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)$ metil karbonu $\delta = 23.2$ ppm'de, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)$ aromatik karbonları $\delta = 83.4$, 84.6 , 85.3 , 86.8 ve 97.6 ppm'de, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)$ karbonu $\delta = 30.6$ ppm'de ve $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)$ karbonları $\delta = 18.2$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [114-116].



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

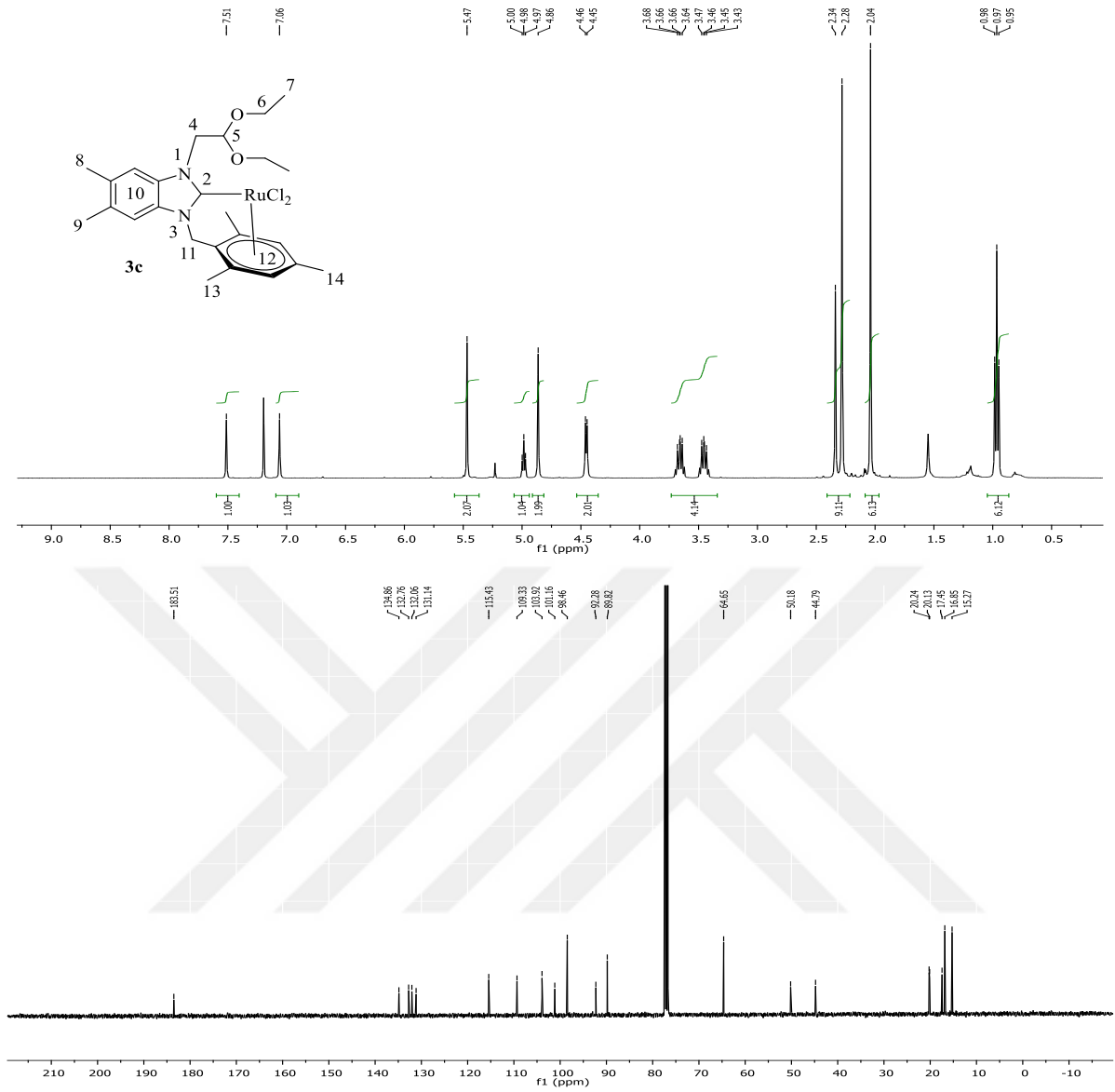
Çizelge 3. 13: 3b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	180.4	-
4	4.54 (d, 2H)	50.4	5.6
5	5.04 (t, 1H)	103.9	4.4
6	3.52 ve 3.73 (qq, 4H)	64.6	5.6
7	1.04 (t, 6H)	15.3	6.8
8,9	2.34 ve 2.40 (s, 6H)	20.1 ve 20.2	-
10	7.07 ve 7.59 (s, 2H)	109.3, 113.5, 125.3, 128.2, 129.0 ve 137.9	-
11	4.84 (s, 2H)	50.1	-
12	5.34 ve 5.69 (d, 4H)	78.2, 97.1, 98.8 ve 101.3	6.0
13	2.33 (s, 3H)	21.3	-

3b Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13), 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.04$ ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.52$ ve 3.73 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 5.6$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.04$ ppm'de triplet ($J = 4.4$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.54$ ppm'de dublet ($J = 5.6$ Hz) olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.34$ ve 2.40 ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.07$ ve 7.59 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 4-metilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 4.84$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 5.34$ ve 5.69 ppm'de dublet ($J = 6.0$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 2.33$ ppm'de singlet olarak sinyal gözlenmektedir.

3b Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13), rutenyum metalinin bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 180.4$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 64.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 103.9$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 50.4$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.1$ ve 20.2 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 109.3, 113.5, 125.3, 128.2, 129.0$ ve 137.9 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 4-metilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonu $\delta = 50.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonları $\delta = 78.2, 97.1, 98.8$ ve 101.3 ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonu $\delta = 21.3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [114-117].



Şekil 3. 14: 3c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

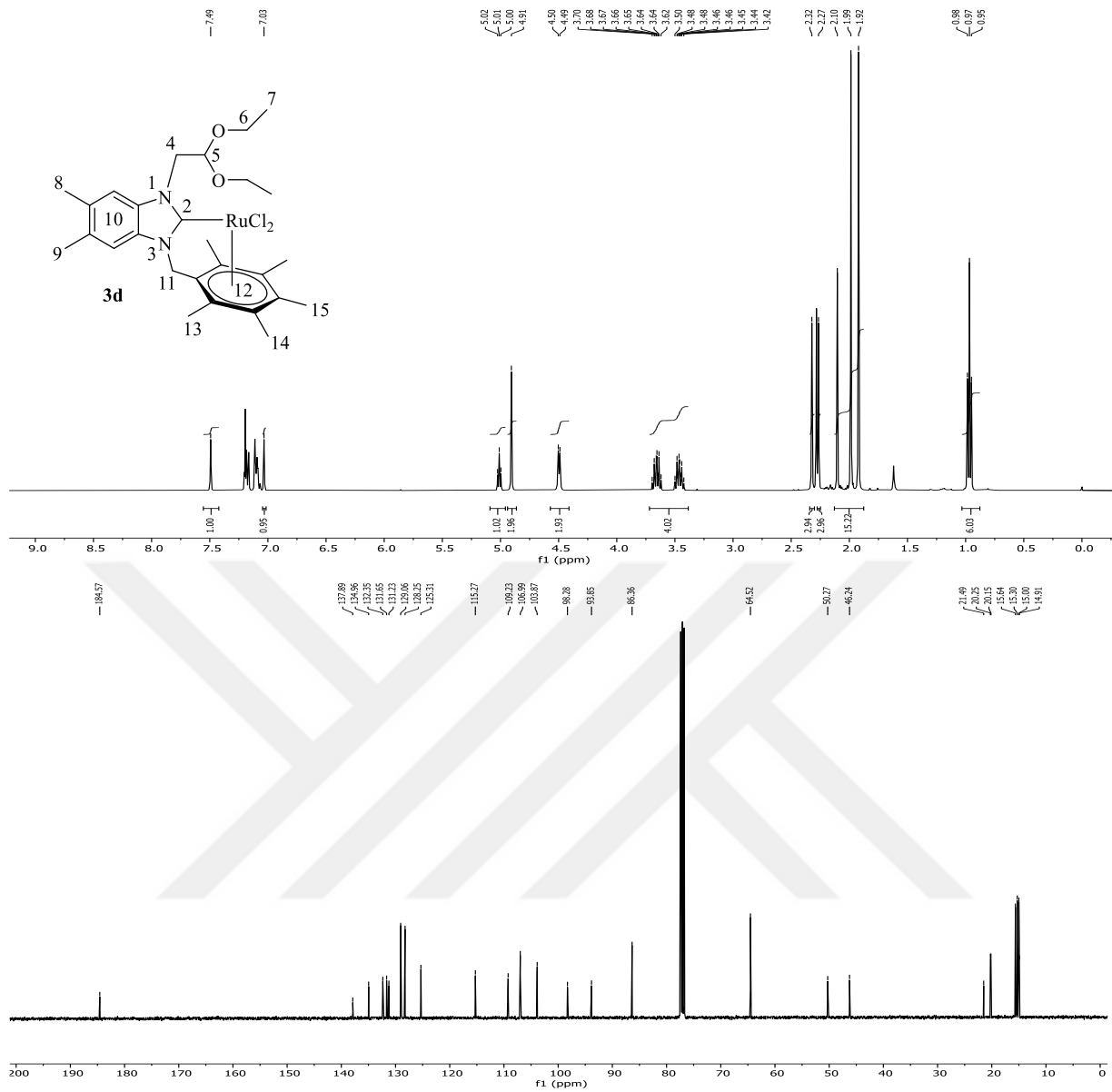
Çizelge 3. 14: 3c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	183.1	-
4	4.65 (d, 2H)	50.2	5.6
5	4.98 (t, 1H)	101.2	5.6
6	3.45 ve 3.66 (qq, 4H)	67.7	7.2
7	0.97 (t, 6H)	15.3	7.2
8,9	2.04 (s, 6H)	20.1 ve 20.2	-
10	7.06 ve 7.51 (s, 2H)	109.3, 115.4, 131.1, 132.1, 132.8 ve 134.9	-
11	4.85 (s, 2H)	44.8	-
12	5.47 (s, 2H)	89.8, 92.3, 98.5 ve 103.9	-
13	2.28 (s, 6H)	15.6	-
14	2.34 (s, 3H)	17.5	-

3c Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14), 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 0.97$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.45$ ve 3.66 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 7.2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.98$ ppm'de triplet ($J = 5.6$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.65$ ppm'de dublet ($J = 5.6$ Hz) olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.04$ ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.06$ ve 7.51 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 2,4,6-trimetilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$ hidrojenleri $\delta = 4.85$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$ hidrojenleri $\delta = 5.47$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,6$ hidrojenleri $\delta = 2.28$ ppm'de singlet ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-4$ hidrojenleri $\delta = 2.34$ ppm'de singlet olarak sinyal gözlenmektedir.

3c Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14), rutenyum metalinin bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 183.1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 67.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 101.2$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 50.2$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.1$ ve 20.2 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 109.3, 115.4, 131.1, 132.1, 132.8$ ve 134.9 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 2,4,6-trimetilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$ karbonu $\delta = 44.8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$ karbonları $\delta = 89.8, 92.3, 98.5$ ve 103.9 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,6$ karbonları $\delta = 15.6$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-4$ karbonu $\delta = 17.5$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [114-117].



Şekil 3. 15: 3d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

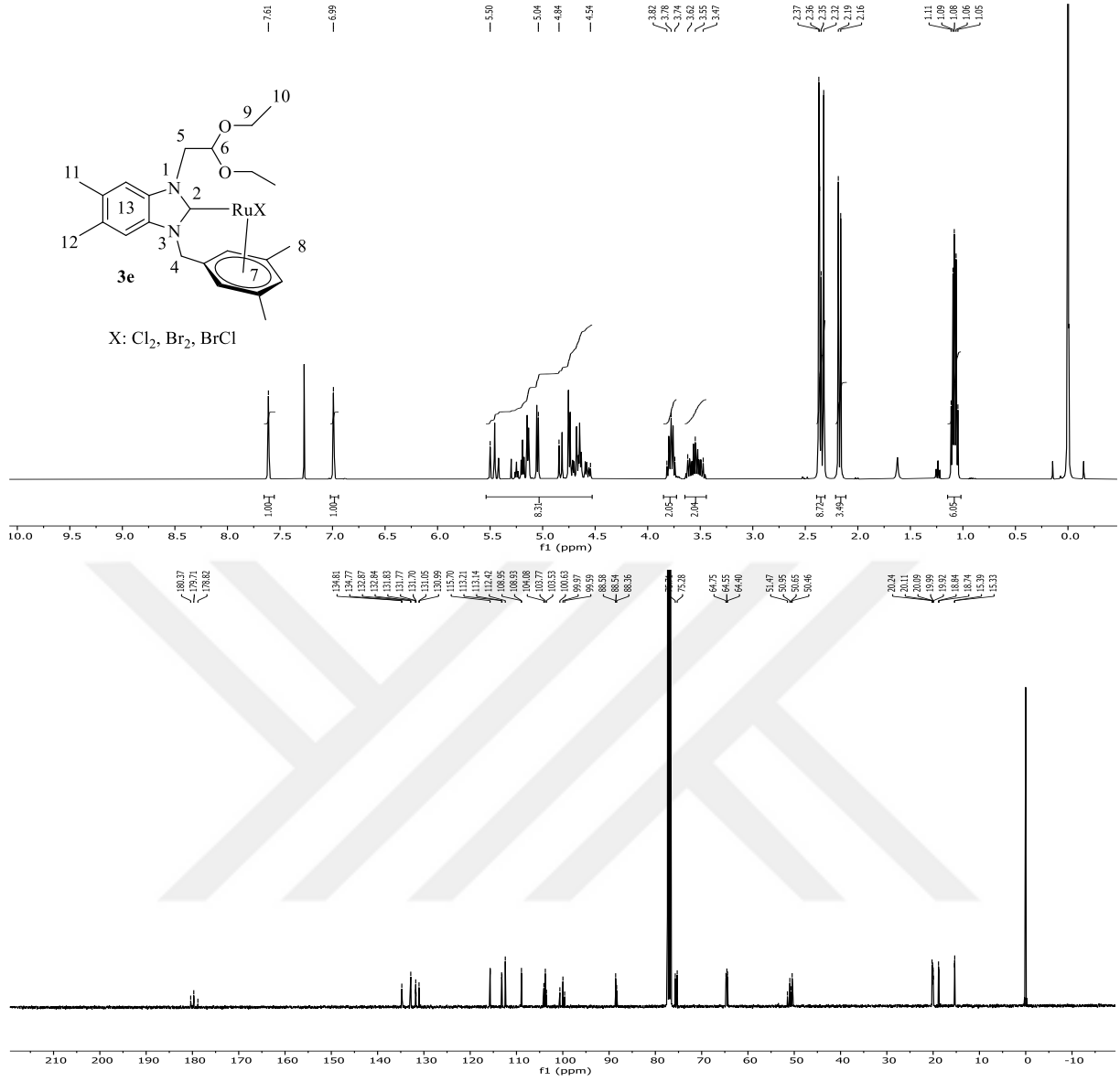
Çizelge 3. 15: 3d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	184.6	-
4	4.49 (d, 2H)	50.3	5.6
5	5.01 (t, 1H)	104.0	5.6
6	3.46 ve 3.65 (qq, 4H)	64.5	6.8
7	0.97 (t, 6H)	15.3	6.8
8,9	2.27 ve 2.32 (s, 6H)	20.2 ve 20.3	-
10	7.03 ve 7.49 (s, 2H)	109.2, 115.3, 125.3, 131.2, 132.4 ve 135.0	-
11	4.91 (s, 2H)	46.2	-
12	-	86.4, 93.9, 98.3 ve 107.0	-
13, 14, 15	1.91 ve 1.99 (s, 15H)	14.9; 15.0; 15.6	-

3d Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15), 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 0.97$ ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.46$ ve 3.65 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.01$ ppm'de triplet ($J = 5.6$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.49$ ppm'de dublet ($J = 5.6$ Hz) olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.27$ ve 2.32 ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.03$ ve 7.49 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$ hidrojenleri $\delta = 4.91$ ppm'de singlet ve $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$ hidrojenleri $\delta = 1.91$ ve 1.99 ppm'de singlet olarak sinyal gözlenmektedir.

3d Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15), rutenyum metalinin bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 184.6$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 64.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 104.0$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 50.3$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.2$ ve 20.3 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 109.2, 115.3, 125.3, 131.2, 132.4$ ve 135.0 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$ karbonu $\delta = 46.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$ karbonları $\delta = 86.4, 93.9, 98.3$ ve 107.0 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,6$ karbonları $\delta = 14.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-3,5$ karbonları $\delta = 15.0$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-4$ karbonu $\delta = 15.6$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [114-117].



Şekil 3. 16: **3e** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

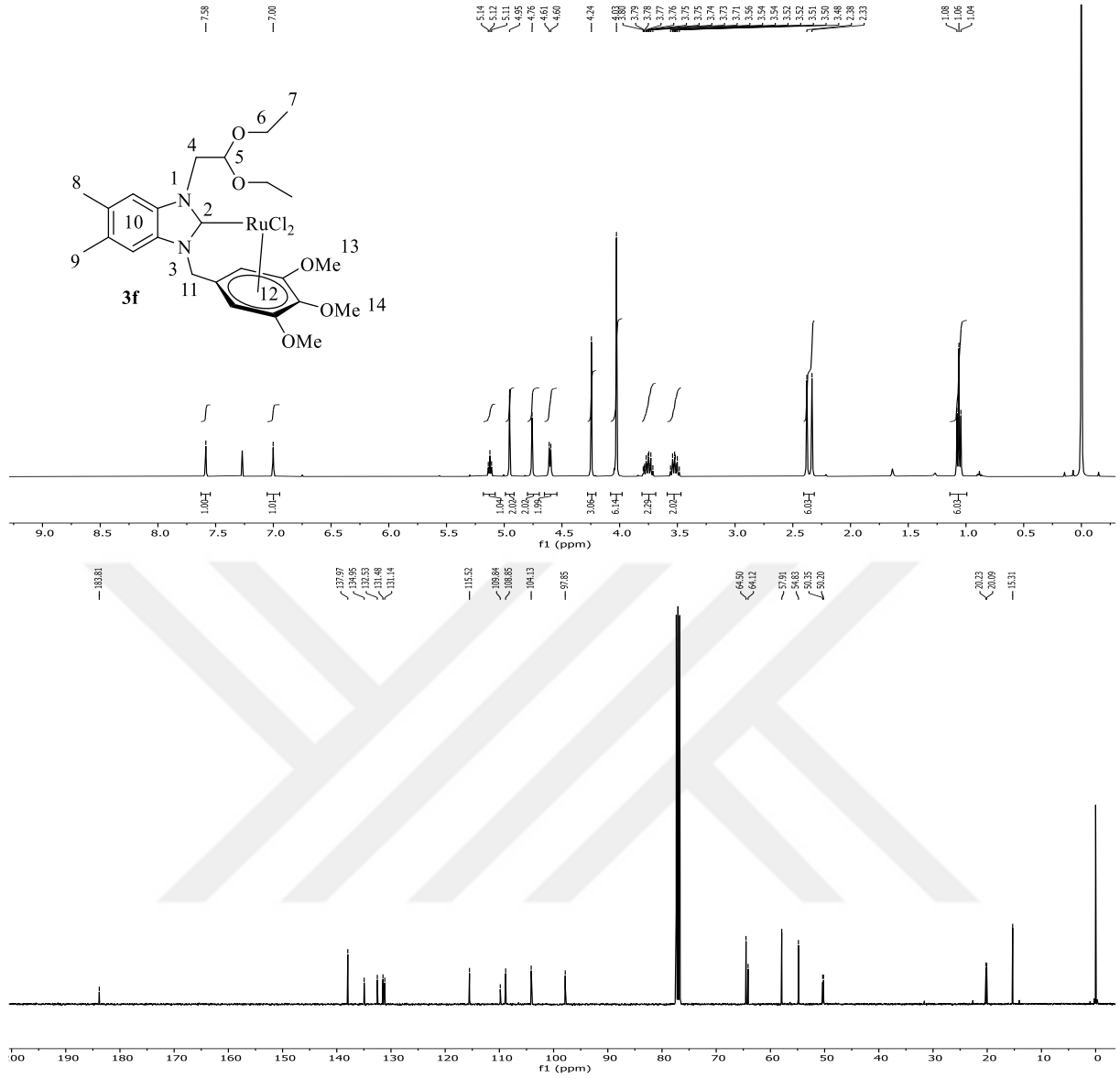
Çizelge 3. 16: **3e** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	178.8, 179.7 ve 180.4 50.5, 50.6, 51.0; 51.5;	-
4, 5, 6, 7	4.54 ve 5.50 (m, 8H)	100.0; 75.3, 75.7, 88.4, 88.5, 88.6, 99.6, 100.6, 104.1, 108.9 ve 109.0	-
8	2.19 ve 2.16 (s, 6H)	18.7, 18.8, 19.9 ve 20.0	-
9	3.55 ve 3.78 (m, 4H)	64.4, 64.5 ve 64.8	-
10	1.07 ve 1.08 (t, 6H)	15.3 ve 15.4	6.8
11, 12	2.32 ve 2.37 (s, 6H)	20.1 ve 20.2	-
13	6.99 ve 7.61 (s, 2H)	112.4, 113.1, 113.2, 115.7, 131.0, 131.1, 131.7, 131.8, 132.8, 132.9 ve 134.8	-

3e Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16), 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.07$ ve 1.08 ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.55$ ve 3.78 ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri, 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı sübstitüye 3,5-dimetilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 hidrojenleri, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 aromatik hidrojenleri $\delta = 4.54$ ve 5.50 ppm'de multiplet ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 hidrojenleri $\delta = 2.19$ ve 2.16 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.32$ ve 2.37 ppm'de singlet ve $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 6.99$ ve 7.61 ppm'de singlet olarak sinyal gözlenmektedir.

3e Bileşiğinin sentezinde kullanılan başlangıç maddesinde bromür tuzu olduğundan ürün farklı halojenler içermektedir. Dolayısıyla ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16), rutenyum metalinin bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun 3 farklı yerde $\delta = 178.8$, 179.7 ve 180.4 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.3$ ve 15.4 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 64.4$, 64.5 ve 64.8 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 100.0$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 51.5$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.1$ ve 20.2 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 112.4$, 113.1 , 113.2 , 115.7 , 131.0 , 131.1 , 131.7 , 131.8 , 132.8 , 132.9 ve 134.8 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı sübstitüye 3,5-dimetilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 karbonu $\delta = 50.5$, 50.6 , 51.0 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 karbonları $\delta = 75.3$, 75.7 , 88.4 , 88.5 , 88.6 , 99.6 , 100.6 , 104.1 , 108.9 ve 109.0 ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 karbonları $\delta = 18.7$, 18.8 , 19.9 ve 20.0 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Ru- C_{karben} piklerinin üç tane ve diğer piklerin sayılarının beklenenden fazla olması ürünün karışım halinde olduğunu göstermektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [114-117].



Şekil 3. 17: 3f Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

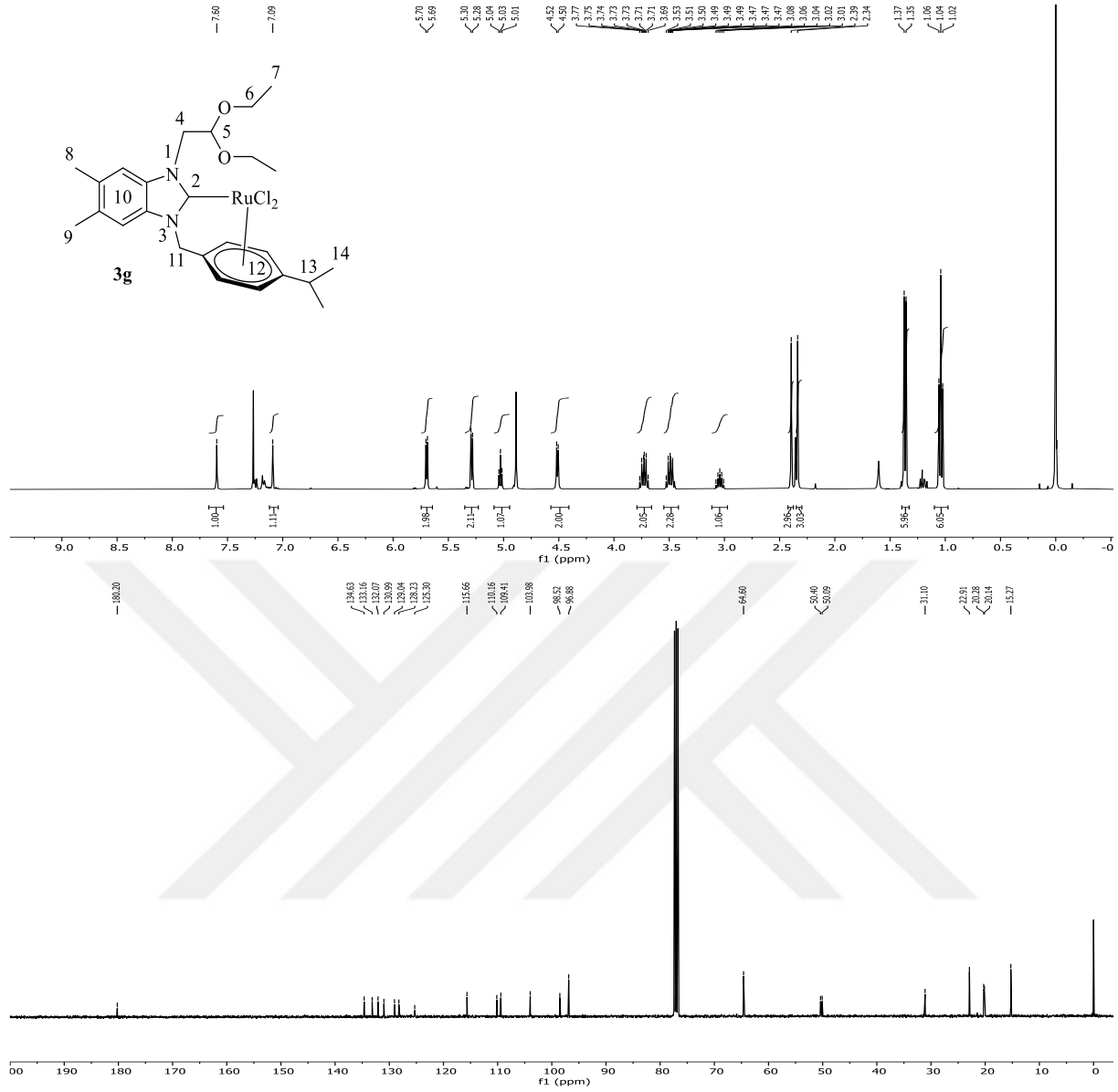
Çizelge 3. 17: 3f Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	183.8	-
4	4.69 (d, 2H)	50.4	5.6
5	4.60 (t, 1H)	104.1	5.6
6	3.52 ve 3.75 (qq, 4H)	64.5	6.8
7	1.06 (t, 6H)	15.3	6.8
8,9	2.33 ve 2.48 (s, 6H)	20.1 ve 20.2	-
10	7.00 ve 7.58 (s, 2H)	115.5, 131.1, 131.5 ve 134.9	-
11	4.76 (s 2H)	50.2	-
12	4.95 (s 2H)	97.9, 108.9, 109.8 ve 138.0	-
13	4.03 (s, 6H)	60.8	-
14	4.24 (s, 3H)	56.7	-

3f Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17), 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.06$ ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.52$ ve 3.75 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.60$ ppm'de triplet ($J = 5.6$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.69$ ppm'de dublet ($J = 5.6$ Hz) olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.33$ ve 2.48 ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.00$ ve 7.58 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 3,4,5-trimetoksibenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,4,5$ hidrojenleri $\delta = 4.76$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,4,5$ hidrojenleri $\delta = 4.95$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,5$ hidrojenleri $\delta = 4.03$ ppm'de singlet ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-4$ hidrojenleri $\delta = 4.24$ ppm'de singlet olarak sinyal gözlenmektedir.

3f Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17), rutenyum metalinin bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 183.8$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 64.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 104.1$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 50.4$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.1$ ve 20.2 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 115.5, 131.1, 131.5$ ve 134.9 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı süstitüye 3,4,5-trimetoksibenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,4,5$ karbonu $\delta = 50.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,4,5$ karbonları $\delta = 97.9, 108.9, 109.8$ ve 138.0 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,5$ karbonları $\delta = 60.8$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-4$ karbonu $\delta = 56.7$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [114-117].



Şekil 3. 18: **3g** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3. 18: **3g** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	108.2	-
4	4.51 (d, 2H)	50.4	5.6
5	5.03 (t, 1H)	104.0	5.6
6	3.49 ve 3.73 (qq, 4H)	64.6	5.6
7	1.04 (t, 6H)	15.3	6.8
8,9	2.34 ve 2.39 (s, 6H)	20.1 ve 20.3	-
10	7.09 ve 7.60 (s, 2H)	125.3, 128.3, 129.0, 131.0, 132.1, 132.2 ve 134.6	-
11	4.89 (s, 2H)	50.1	-
12	5.29 ve 5.69 (d, 4H)	96.9, 98.5, 109.4 ve 110.2	6.0
13	3.04 (hept., 1H)	31.1	6.8
14	1.36 (d, 6H)	22.9	6.8

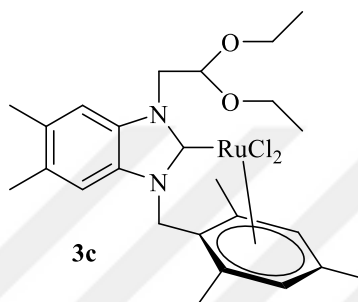
3g Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.18), 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.04$ ppm'de triplet ($J = 6.8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.49$ ve 3.73 ppm'de kuartetin kuarteti ($J = 5.6$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 5.03$ ppm'de triplet ($J = 5.6$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.51$ ppm'de dublet ($J = 5.6$ Hz) olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.34$ ve 2.39 ppm'de singlet ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.09$ ve 7.60 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı sübstitüye 4-izopropilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 4.89$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 5.29$ ve 5.69 ppm'de dublet ($J = 6.0$ Hz), $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 3.04$ ppm'de heptet ($J = 6.8$ Hz) ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 4 hidrojenleri $\delta = 1.36$ ppm'de dublet ($J = 6.8$ Hz) olarak sinyal gözlenmektedir.

3g Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.18), rutenyum metalinin bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 108.2$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 64.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 104.0$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 50.4$ ppm'de sinyal vermektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki metil gruplarına ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.1$ ve 20.3 ppm'de ve benzilik grubuna ait $\text{NC}_6\text{H}_2\text{N}-5,6-(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 125.3, 128.3, 129.0, 131.0, 132.1, 132.2$ ve 134.6 ppm'de gözlenmektedir. 5,6-Dimetilbenzimidazoldeki azota bağlı sübstitüye 4-izopropilbenzil grubundaki $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 50.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 96.9, 98.5, 109.4$ ve 110.2 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 31.1$ ppm'de ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 22.9$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir.

Bulunan sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [114-117].

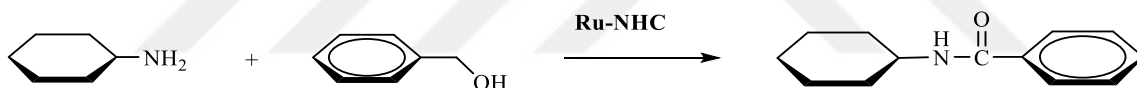
3.3 Rutenyum-Benzimidazol-NHC Komplekslerinin Katalizörlüğünde Amidasyon Uygulamaları

Sentezlenen benzimidazoliden rutenyum kompleksleri (**3a-3g**) amin türevlerinin alkol türevleriyle etkileştirilmesiyle gerçekleşen amidasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Tepkime koşullunu optimize etmek için amin türevi (0.55 mmol), benzil alkol türevleri (0.5 mmol), baz, Ru-NHC (Şekil 3.19) ve toluen (2 mL) schlenk içinde 130 °C’de 15-24 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda silikada süzülen ürün GC ile belirlendi. Çizelge 3.19’da tepkimeye ait şartlar ve alkol türevlerine göre belirlenen dönüşüm ve verimler (%) sunulmuştur.



Şekil 3. 19: Katalitikte kullanılan Ru-NHC katalizörü.

Çizelge 3. 19: Optimize etmek için uygulanan koşullar.^a



Deney No	Baz	Süre (saat)	Dönüşüm (%)	Ürün (%)
1	KOH	15	57	41
2	KOH	24	75	59
3	KOBu ^t	15	69	62
4	KOBu^t	24	100	100
5	Cs ₂ CO ₃	24	100	20
6	K ₂ CO ₃	24	100	22
7	KOBu ^t	24	100	48 ^b
8	KOBu ^t	24	100	59 ^c
9	KOBu ^t	24	100	47 ^d
10	KOBu ^t	24	-	- ^e

^aTepkime şartları: 0.55 mmol amin, 0.50 mmol alkol, 0.075 mmol KOBu^t, 0.025 mmol Ru-NHC, 2 mL toluen, 24 saat 130°C. ^b0.038 mmol KOBu^t. ^c1.5 mmol KOBu^t. ^d130°C. ^eRu-NHC kullanılmadı.

Çizelge 3.19 incelendiğinde kullanılan bazlardan en iyisinin KOBu^t olduğu ve baz içermeyen koşulda ürün veriminin azaldığı görülmektedir. Ru-NHC kullanılmadan gerçekleşen tepkimede ise ürün dönüşümünün gerçekleşmediği görülmektedir. Dolayısıyla elde edilen sonuçlardan yola çıkarak amin (0.55 mmol), alkol (0.50 mmol), KOBu^t (0.075 mmol), Ru-NHC (**3a-3g**) (0.025 mmol), toluen (2 mL), 130°C ve 24 saat optimal koşul olarak belirlenmiştir.

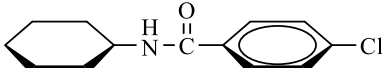
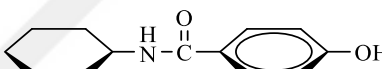
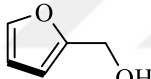
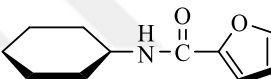
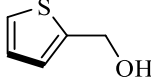
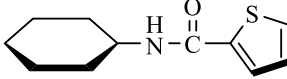
3.3.1 Siklohegzil amin ve alkol türevlerinin amidasyonu

Tepkime optimal koşullarda gerçekleşip tepkime sonunda silikada süzülen ürün GC ile belirlendi. Çizelge 3.20-3.21’de tepkimeye ait şartlar, alkol türevlerine göre belirlenen dönüşüm ve verimler (%) sunulmuştur.

Çizelge 3. 20: Siklohegzil amin ve alkol türevlerinin amidasyonu.^a

Deney No	Alkol	Ru-NHC	Dönüşüm (%)	Verim (%)	Amit
1		3a	100	75	
2		3b	100	92	
3		3c	100	100	
4		3d	100	100	
5		3e	100	73	
6		3f	100	90	
7		3g	100	90	
8		3a	100	100	
9		3b	100	100	
10		3c	100	100	
11		3d	100	100	
12		3e	100	97	
13		3f	100	96	
14		3g	100	99	
15		3a	100	70	
16		3b	100	82	
17		3c	100	100	

Çizelge 3. 21 (devam): Siklohegzil amin ve alkol türevlerinin amidasyonu.^a

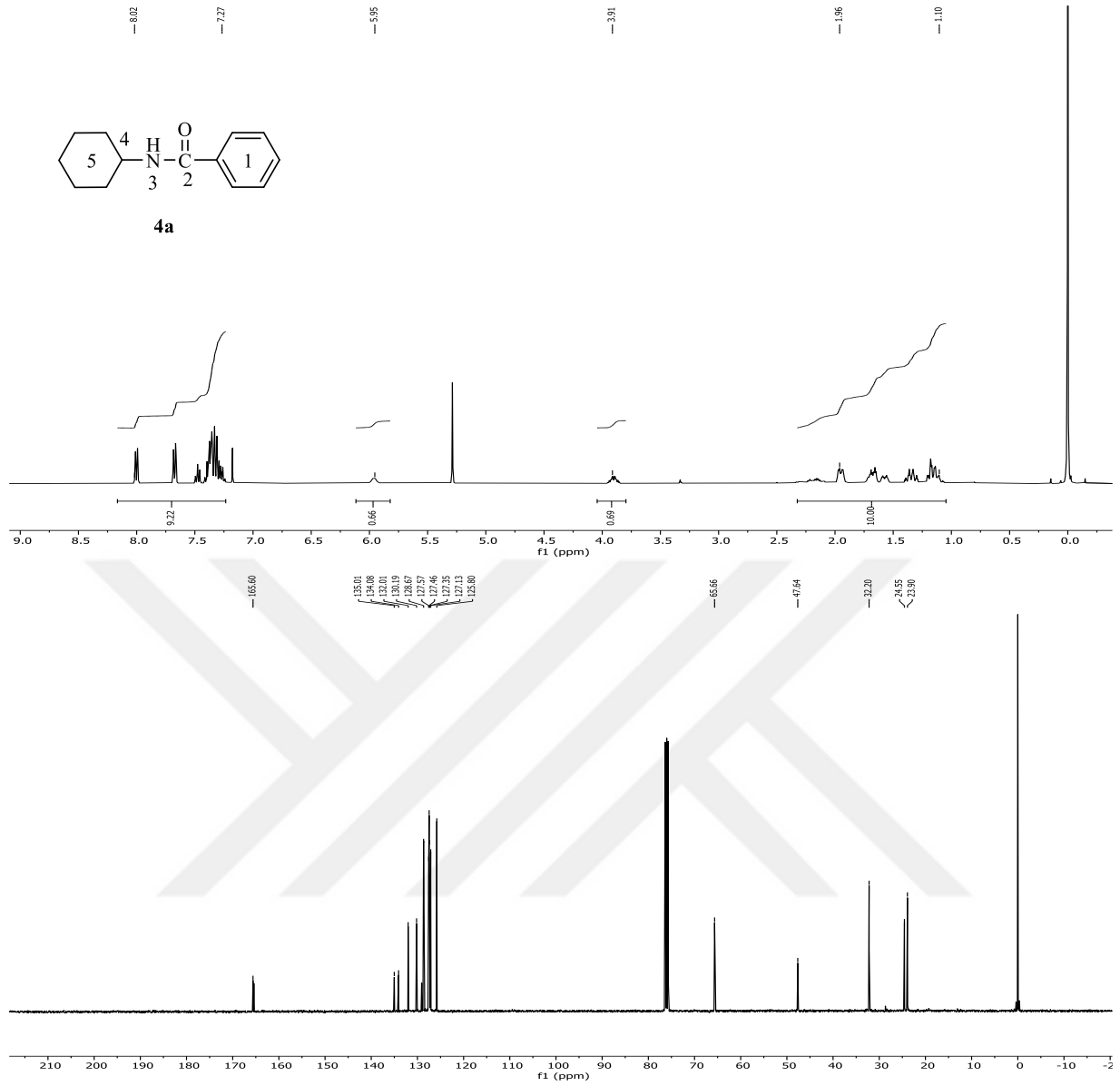
18		3d	100	100	
19		3e	100	89	
20		3f	100	97	
21		3g	100	90	
22		3a	100	61	
23		3b	100	75	
24		3c	100	90	
25		3d	100	60	
26		3e	100	71	
27		3f	100	73	
28		3b	91	78	
29		3c	97	95	
30		3e	96	98	
31		3a	100	100	
32		3b	100	94	
33		3c	100	100	
34		3d	100	100	
35		3e	100	100	
36		3f	100	100	
37		3g	100	100	
38		3a	100	100	
39		3c	100	100	
40		3d	100	100	
41		3e	100	100	
42		3f	100	100	

^aTepkime şartları: 0.55 mmol siklohegzil amin, 0.50 mmol alkol türevi, 0.075 mmol KOBu^t, 0.025 mmol Ru-NHC, 2 mL tolue, 24 saat 130°C.

Katalitik sonuçları incelendiğinde, Ru-NHC katalizörlerinin benzer dönüşüm ve verimlerde yüksek seçicilikte amit oluşumunu katalizlediği görülmektedir. Alkol türevlerinin çeşitliliği dikkate alarak Çizelge 3.20-3.21'e bakılacak olursa;

- Benzil alkol türevlerinden 4-metil grubu içeren benzil alkolün daha yüksek sonuçlarda amit oluşturduğu (Çizelge 3.20; Deney no: 8-14),
- Benzil alkol türevlerinden 4-hidroksibenzil alkolün toluende çözünürlüğünün iyi olmasından dolayı dönüşümün düşük olduğu (Çizelge 3.21; Deney no: 28-30),
- Furfuril alkol ve 2-tiyofenmetanolün benzer dönüşümlerde olduğu (Çizelge 3.20; Deney no: 31-42),
- Katalizörlerden *p*-simen içeren **3a** katalizörünün *p*-simen içermeyen **3b** katalizörüne göre daha az aktif olduğu (Çizelge 3.20; Deney no: 1-2),
- Genel olarak kompleks **3c**'nin diğer komplekslere göre daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir.

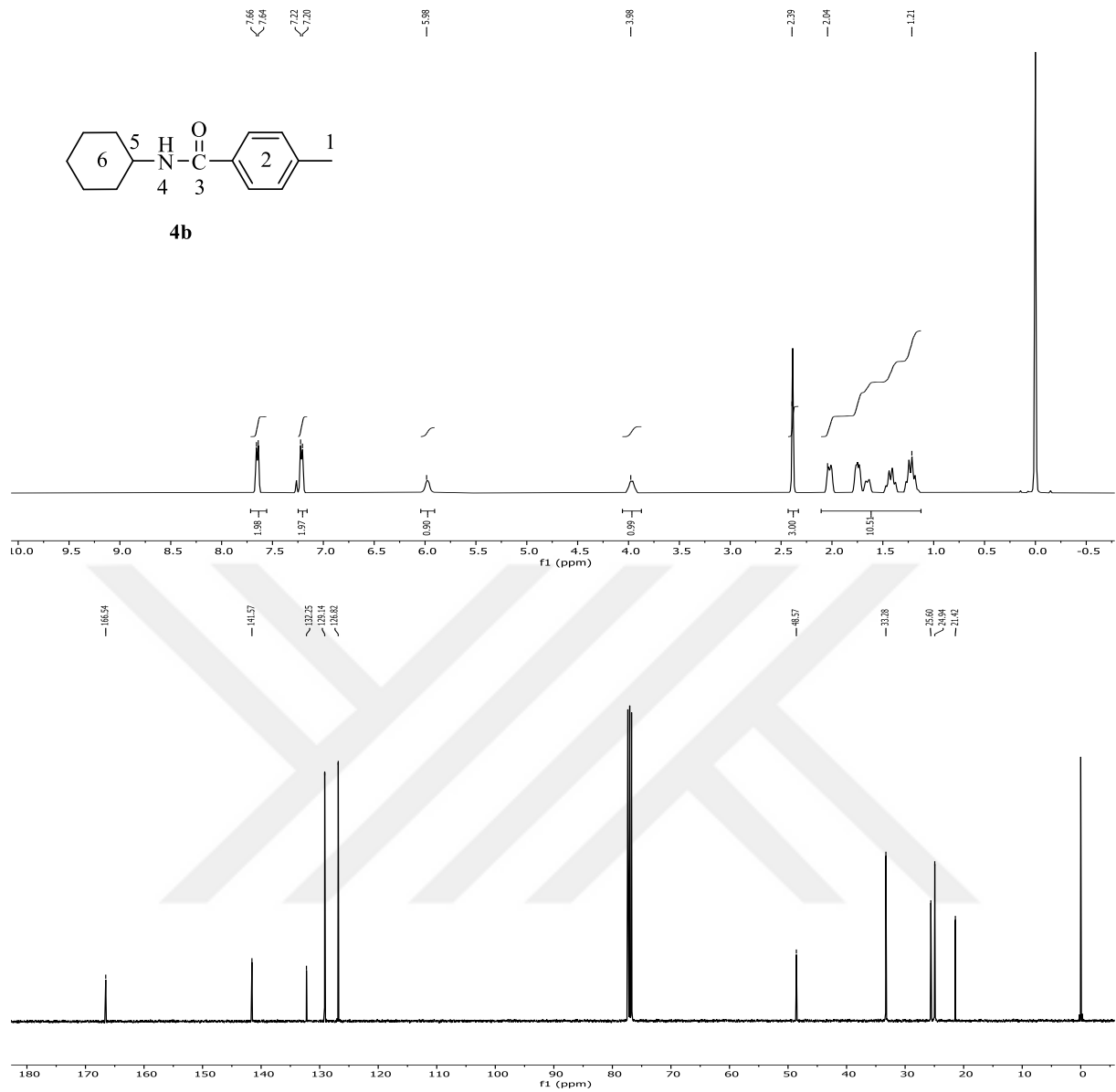
İzole edilen katalitik ürünlere (**4a-4b-4c-4d-4e**) ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.20-3.24'de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri Çizelge 3.22-3.26'da sunulmuştur.



Şekil 3. 20: 4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3. 22: 4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

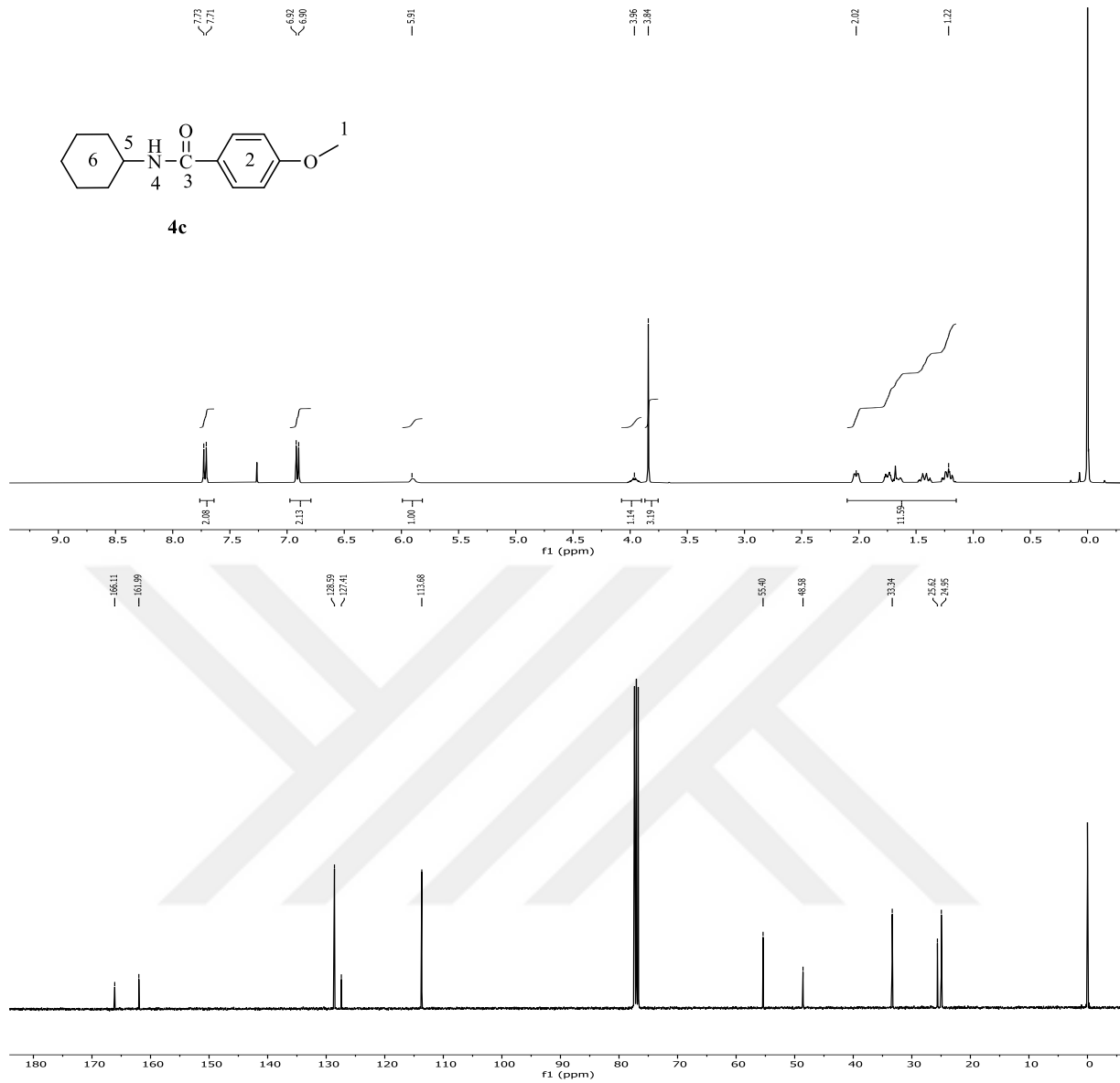
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	7.27 ve 8.02 (m, 8H)	125.8, 127.4, 127.5, 128.7, 130.2 ve 135.0	-
2	-	165.6	-
3	5.95 (ys, 1H)	-	-
4	3.90 (m, 1H)	47.6	-
5	1.10 - 1.96 (m, 10H)	23.9, 24.6 ve 33.2	-



Şekil 3. 21: 4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3. 23: 4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

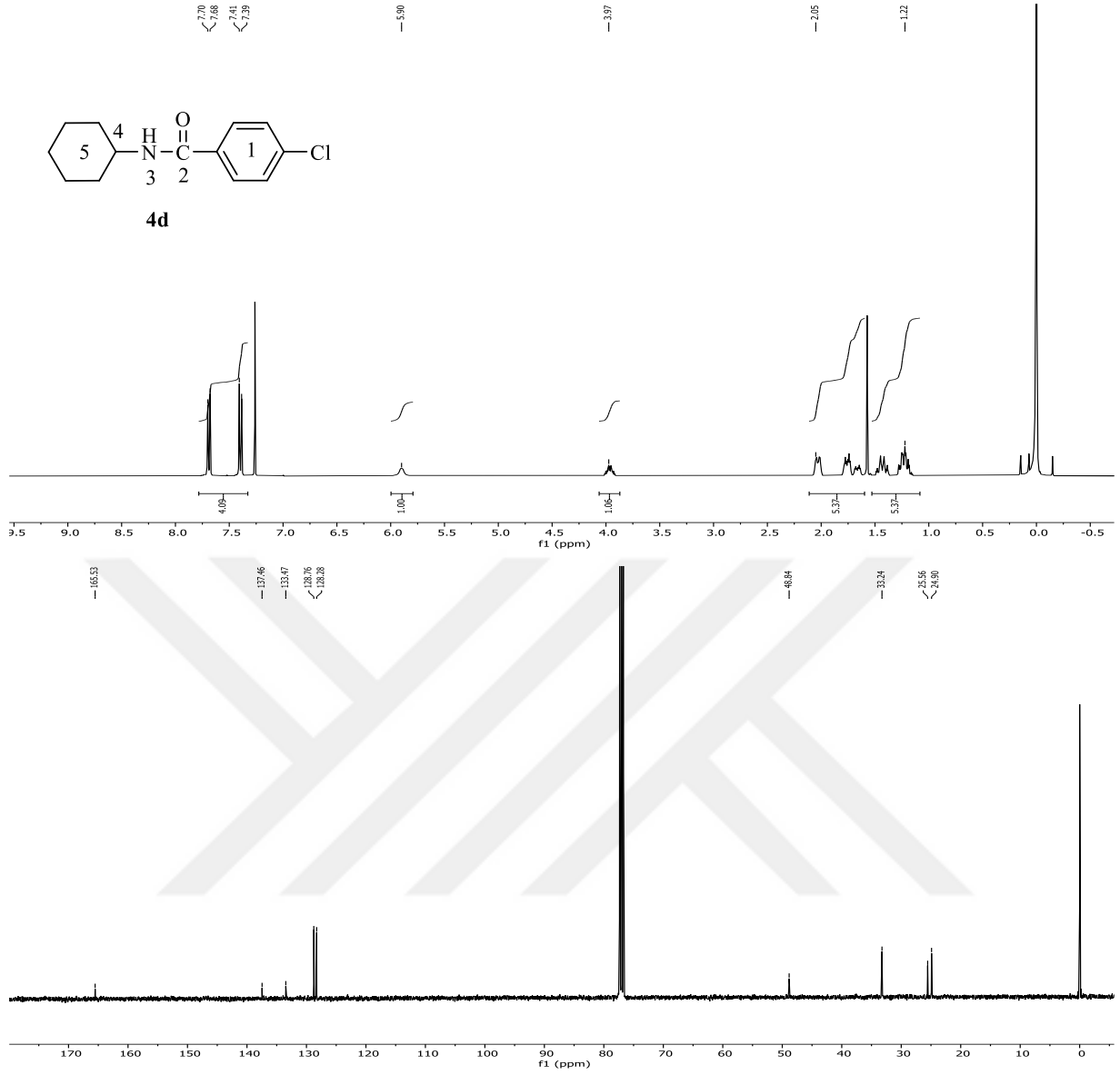
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	2.39 (s, 3H)	21.4	-
2	7.21 ve 7.65 (d, 4H)	126.8, 129.1, 132.3 ve 141.6	4.4
3	-	166.5	-
4	5.98 (ys, 1H)	-	-
5	3.96 (m, 1H)	48.6	-
6	1.21 - 2.04 (m, 10H)	24.9, 25.6 ve 32.3	-



Şekil 3. 22: 4c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3. 24: 4c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

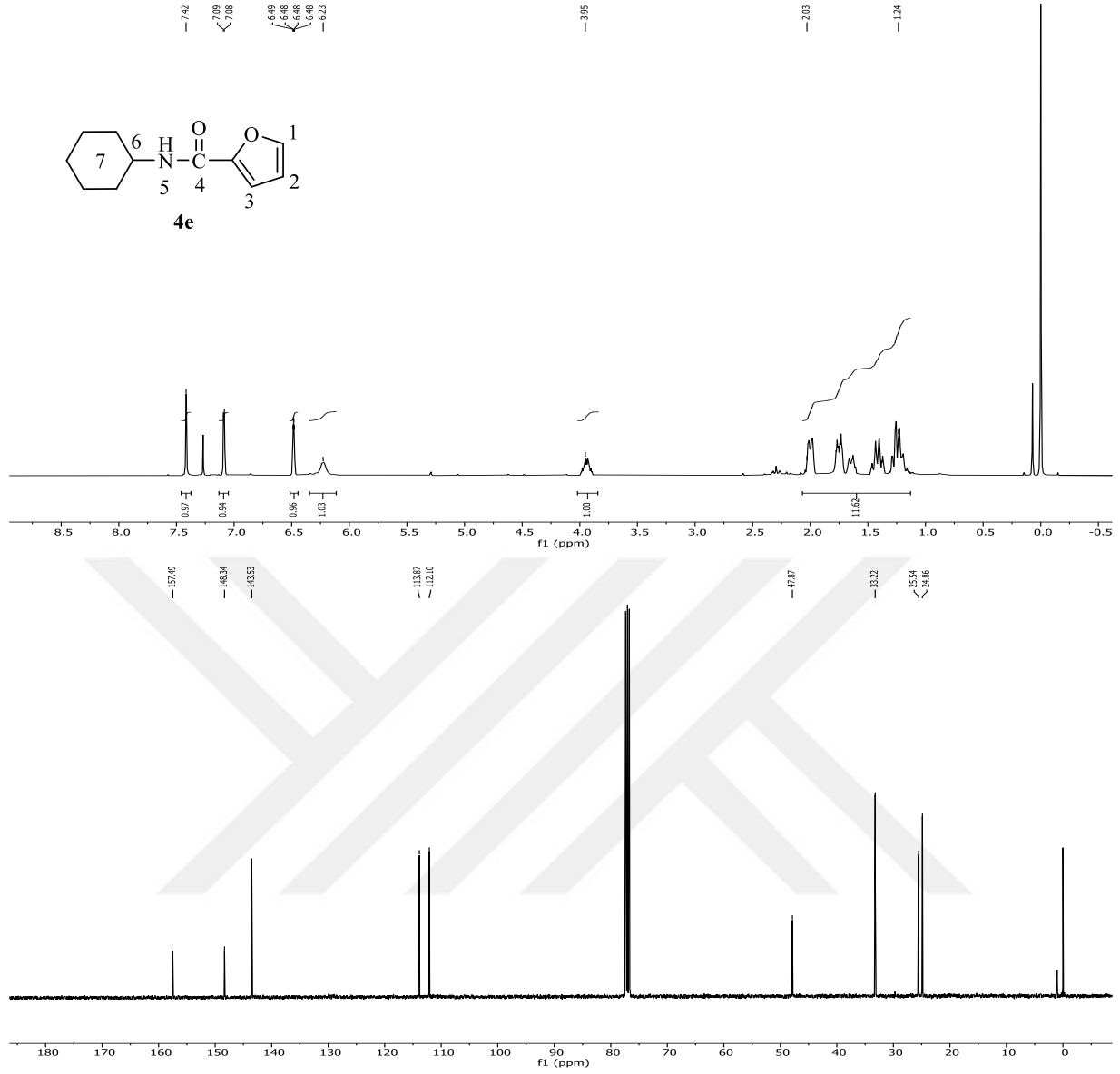
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	3.84 (s, 3H)	55.4	-
2	6.91 ve 7.72 (d, 4H)	113.7, 127.4, 128.6 ve 162.0	8.8
3	-	166.1	-
4	5.91 (ys, 1H)	-	-
5	3.96 (m, 1H)	48.6	-
6	1.22 -2.02 (m, 10H)	25.0, 25.6 ve 33.3	-



Şekil 3. 23: 4d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3. 25: 4d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	7.40 ve 7.69 (d, 4H)	128.3, 128.8, 133.5 ve 137.5	8.8
2	-	166.5	-
3	5.90 (ys, 1H)	-	-
4	3.97 (m, 1H)	48.8	-
5	1.22 - 2.05 (m, 10H)	24.9, 25.6 ve 33.2	-



Şekil 3. 24: **4e** Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

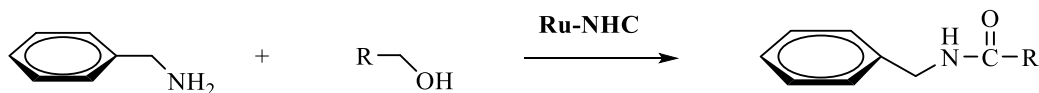
Çizelge 3. 26: **4e** Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

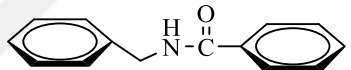
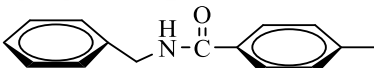
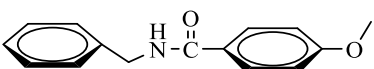
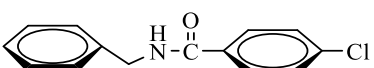
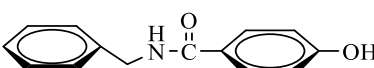
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	<i>J</i> (Hz)
1	7.42 (s, 1H)	-	-
2	6.48 (dd, 1H)	112.1, 113.9, 143.5 ve 148.5	1.8
3	7.09 (d, 1H)	-	3.4
4	-	157.5	-
5	6.23 (ys, 1H)	-	-
6	3.95 (m, 1H)	47.9	-
7	1.24 - 2.03 (m, 10H)	24.9, 25.5, 33.2	-

3.3.2 Benzil amin türevleri ve alkol türevlerinin amidasyonu

Tepkime optimal koşullarda gerçekleşip tepkime sonunda silikada süzülen ürün GC ile belirlendi. Çizelge 3.27-3.43'de tepkimeye ait şartlar, alkol türevlerine göre belirlenen dönüşüm ve verimler (%) sunulmuştur.

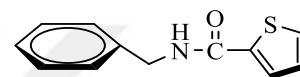
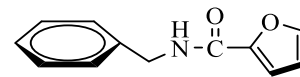
Çizelge 3. 27: Ru-NHC katalizörlüğünde benzil amin ve alkol türevlerinden amit oluşumu.^a



Deney No	Alkol	Ru-NHC	Dönüşüm (%)	Verim (%)	Amit
1		3a	100	71	
2		3b	100	83	
3		3c	100	100	
4		3d	100	100	
5		3e	100	73	
6		3f	100	34	
7		3g	100	76	
8		3a	100	87	
9		3b	100	91	
10		3c	100	89	
11		3d	100	95	
12		3e	100	87	
13		3f	100	85	
14		3a	100	46	
15		3b	100	84	
16		3c	100	79	
17		3d	100	100	
18		3e	100	40	
19		3f	100	48	
20		3a	100	58	
21		3b	100	41	
22		3c	100	100	
23		3d	100	57	
24		3e	100	61	
26		3f	100	60	
27		3b	100	100	
28		3c	100	100	
29		3d	100	100	

Çizelge 3. 28 (devam): Ru-NHC katalizörlüğünde benzil amin ve alkol türevlerinden amit oluşumu.^a

30		3e	100	100
31		3f	100	100
32		3g	100	100
33		3a	100	60
34		3b	100	72
35		3c	100	81
36		3d	100	89
37		3e	100	85
38		3f	100	69
39		3g	100	75
40		3a	100	27
41		3c	100	61
42		3d	100	54
43		3e	100	54

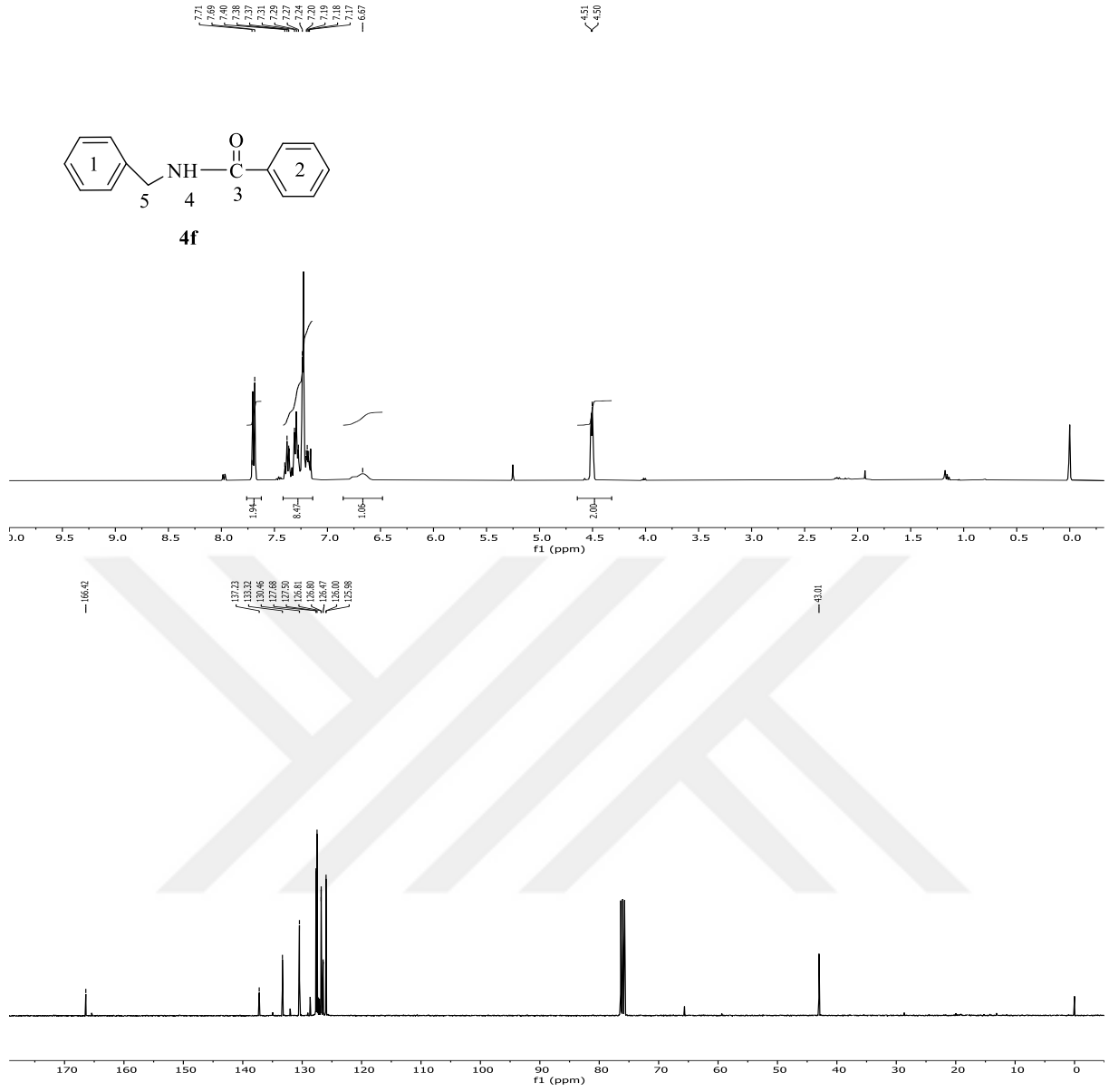


^aTepkime şartları: 0.55 mmol benzil amin, 0.50 mmol alkol türevi, 0.075 mmol KOBu^t, 0.025 mmol Ru-NHC, 2 mL toluen, 24 saat 130°C.

Katalitik sonuçları incelendiğinde, Ru-NHC katalizörlüğünde benzer dönüşüm ve verimlerde yüksek seçicilikte amit sentezlendiği görülmektedir. Alkol türevlerinin çeşitliliği dikkate alınarak Çizelge 3.27-3.28'e bakılacak olursa;

- Benzil alkol türevlerinden 4-hidroksibenzil alkolün toluende çözünürlüğünün iyi olmamasına rağmen dönüşümünün yüksek olduğu (Çizelge 3.27-3.28; Deney no: 27-32),
- Furfuril alkolün, 2-tiyofenmetanole göre yüksek dönüşümlerde olduğu (Çizelge 3.28; Deney no: 33-43),
- Katalizörlerden *p*-simen içeren **3a** kompleksinin, *p*-simen içermeyen **3b** katalizörüne göre daha az aktif olduğu (Çizelge 3.27; Deney no: 1-2),
- Genel olarak kompleks **3d**'nin, diğer komplekslere göre daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir.

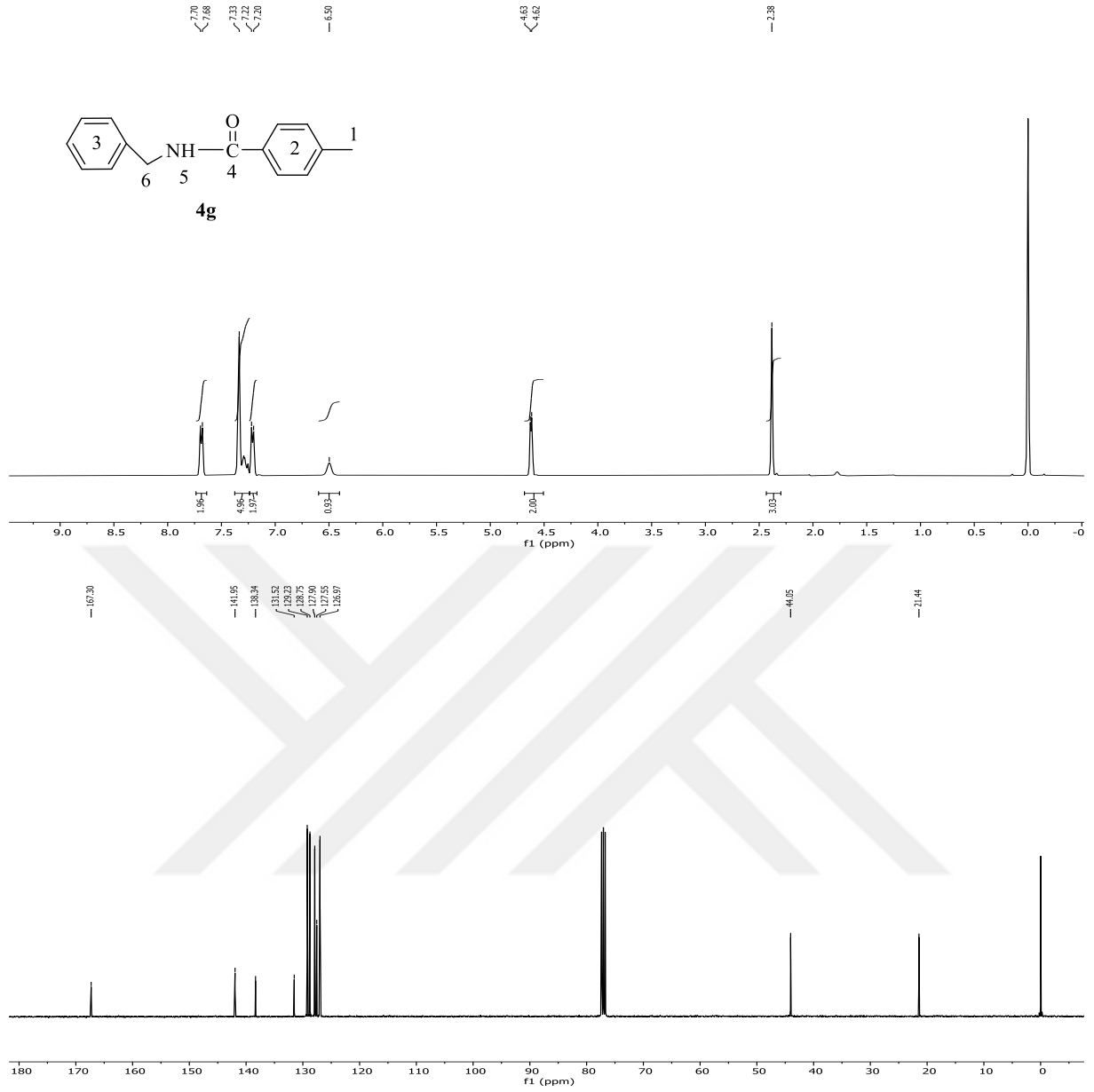
Tepkimeler sonucunda izole edilen ürünlere (**4f-4g-4h-4i-4j**) ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.25-3.29'da, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri Çizelge 3.29-3.33'de sunulmuştur.



Şekil 3. 25: 4f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3. 29: 4f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

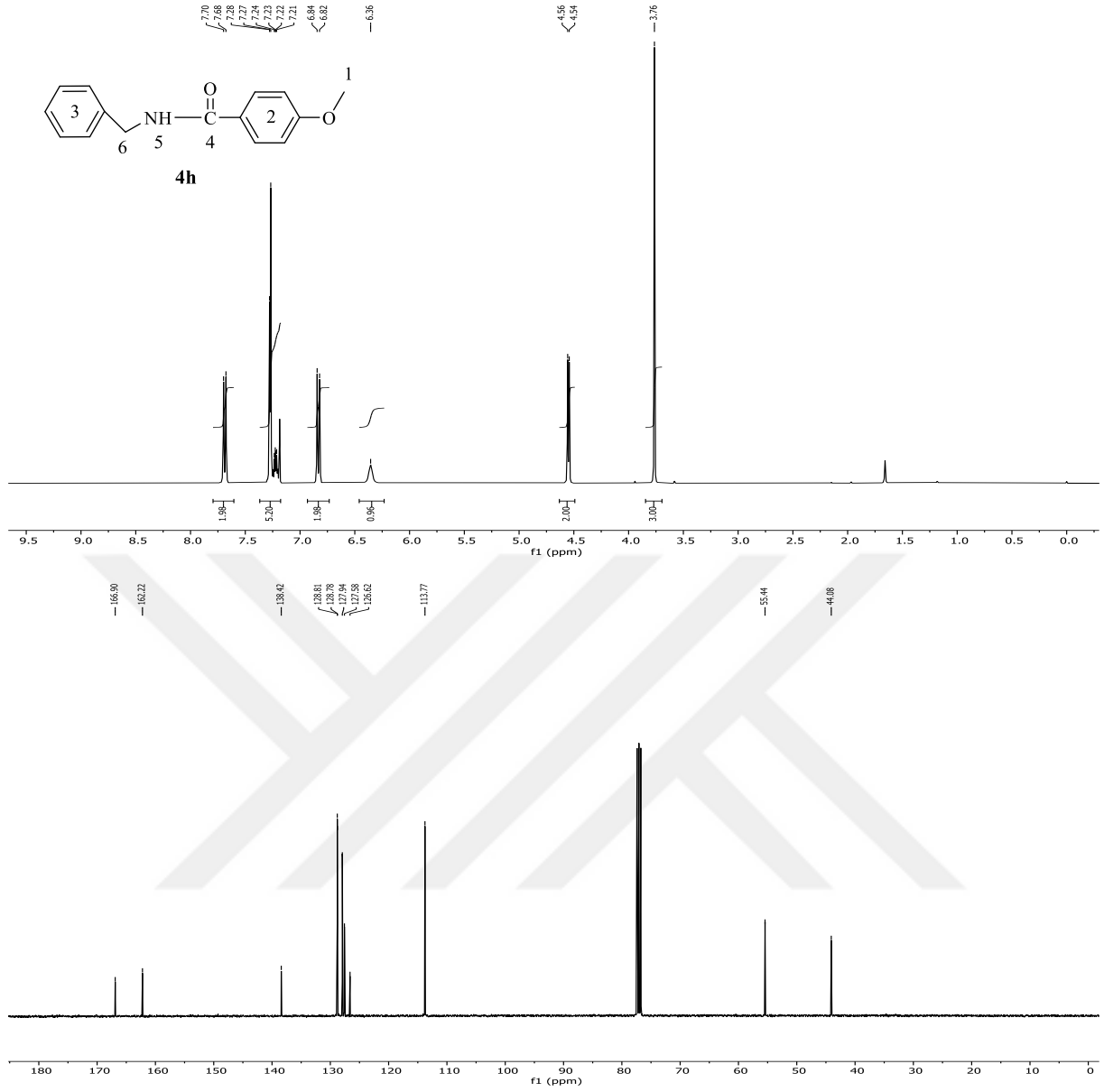
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1,2	7.17 ve 7.40 (m, 8H)	125.0, 126.5, 126.8, 127.5,	-
	7.70 (d, 2H)	127.7, 130.5, 133.3 ve 137.2	4.0
3	-	166.4	-
4	6.67 (ys, 1H)	-	-
5	4.50 (d, 2H)	43.0	4.0



Şekil 3. 26: **4g** Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3. 30: **4g** Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

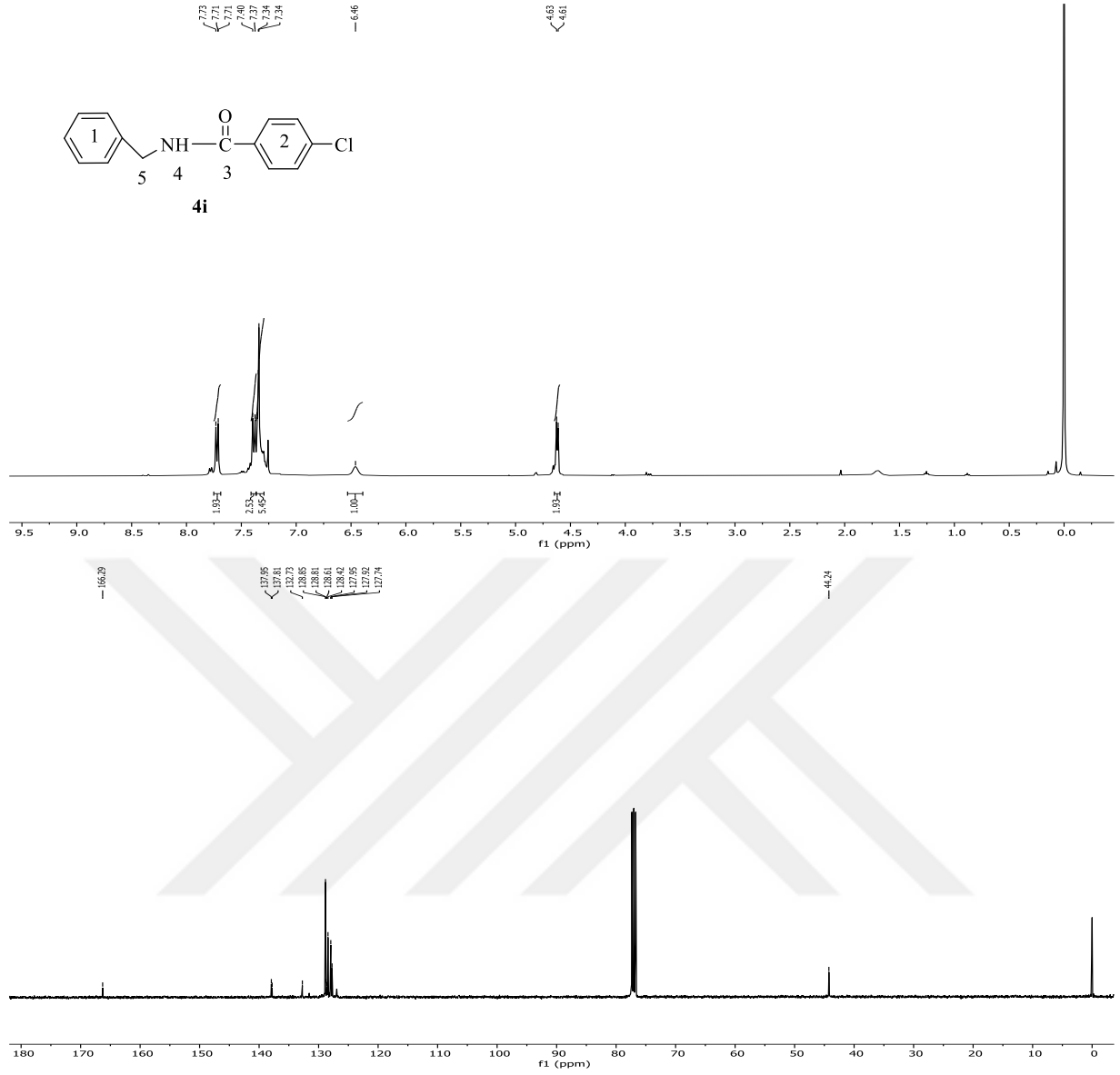
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	<i>J</i> (Hz)
1	2.38 (s, 3H)	21.4	-
2	7.21 ve 7.69 (d, 4H)	126.9, 127.9, 128.9, 129.2,	8.0
3	7.33 (s, 5H)	131.5, 138.3 ve 141.9	-
4	-	167.3	-
5	6.50 (ys, 1H)	-	-
6	4.62 (d, 2H)	44.1	5.6



Şekil 3. 27: 4h Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3. 31: 4h Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

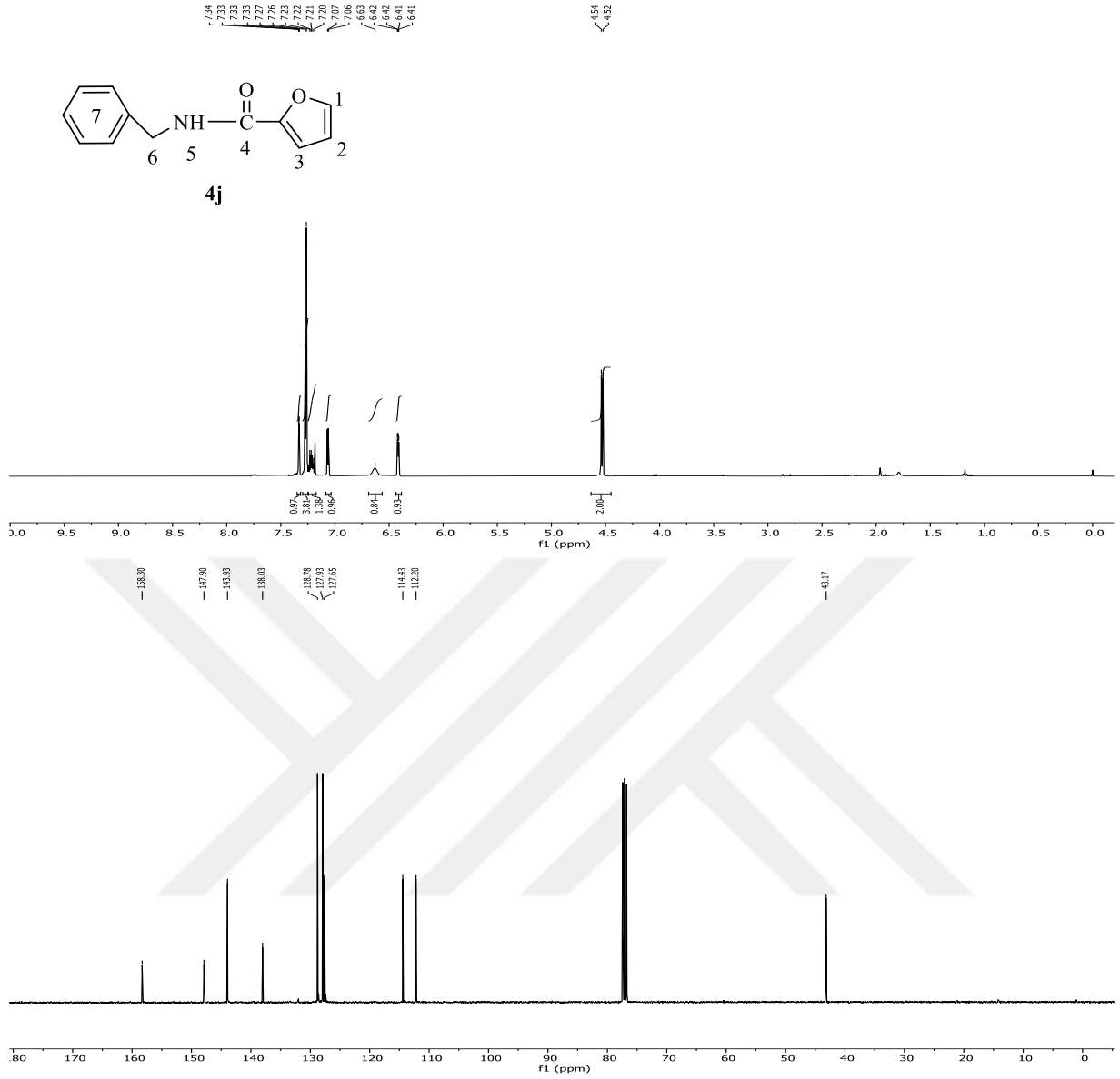
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	3.76 (s, 3H)	55.4	-
2	6.83 ve 7.69 (d, 4H)	113.8, 126.6, 127.6, 127.9,	8.8
3	7.21-7.28 (m, 5H)	128.8, 138.4 ve 166.2	-
4	-	166.9	-
5	6.36 (ys, 1H)	-	-
6	4.55 (d, 2H)	44.1	5.6



Şekil 3. 28: **4i** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3. 32: **4i** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	7.34 (s, 5H)	127.7, 127.9, 128.4, 128.6,	-
2	7.38 ve 7.72 (d, 4H)	128.8, 128.9, 132.7, 137.8 ve 137.9	8.4
3	-	166.3	
4	6.46 (ys, 1H)	-	
5	4.62 (d, 2H)	44.2	5.6

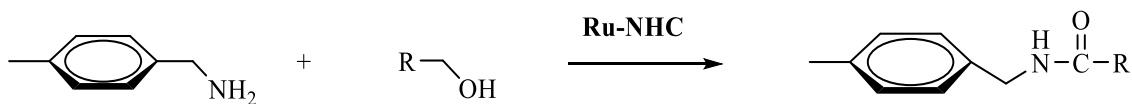


Şekil 3. 29: **4j** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3. 33: **4j** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	7.33 (dd, 1H)		1.8
2	6.41 (dd, 1H)	112.2, 114.4, 143.9 ve 147.9	1.8
3	7.21 (m, 1H)		-
4	-	158.3	-
5	6.63 (ys, 1H)	-	-
6	4.53 (d, 2H)	43.2	6.0
7	7.26 ve 7.27 (m, 5H)	127.7, 127.9, 128.8 ve 138.1	-

Çizelge 3. 34: Ru-NHC katalizörlüğünde 4-metilbenzil amin ve alkol türevlerinden amit oluşumu^a



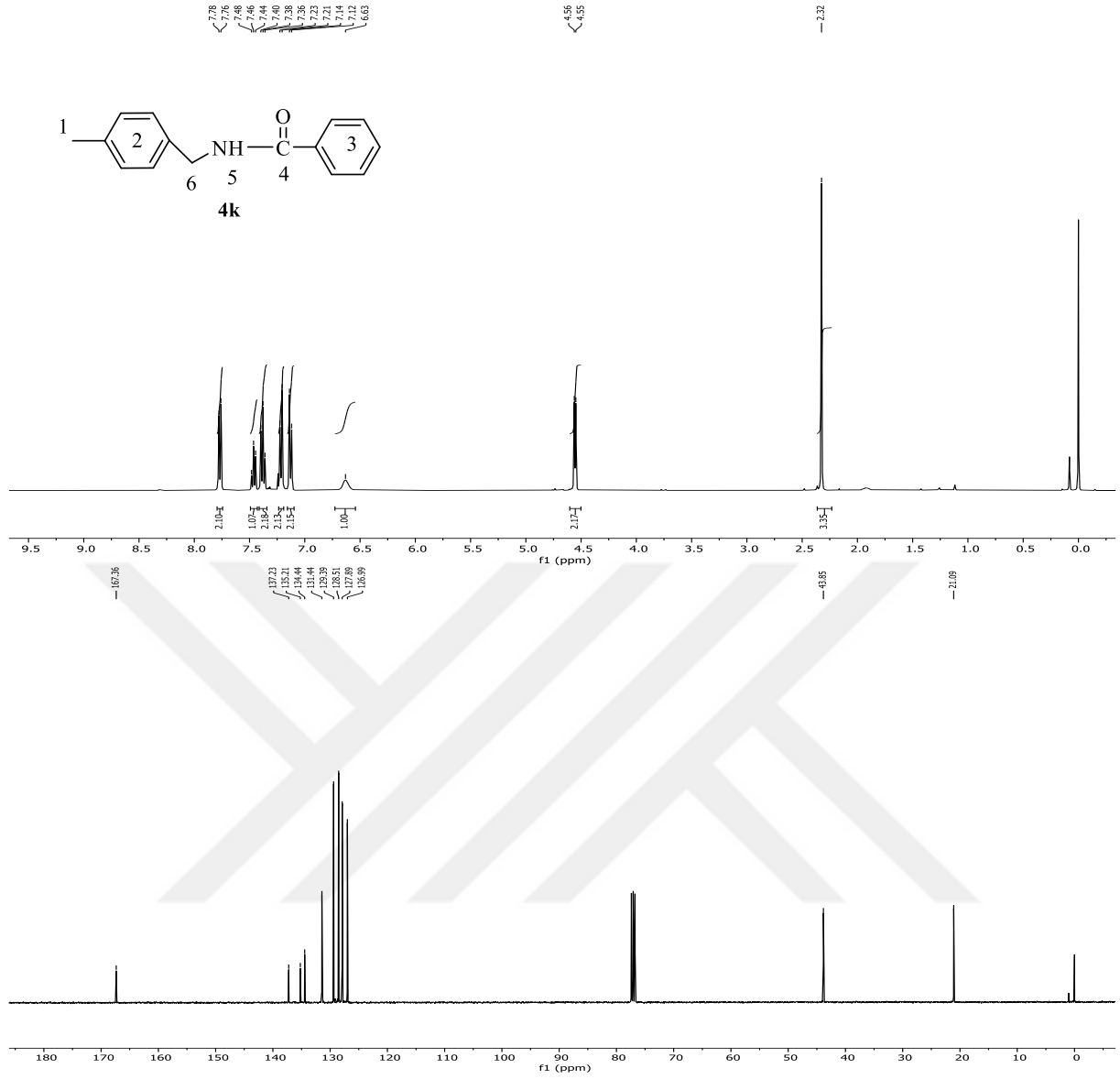
Deney No	Alkol	Ru-NHC	Dönüşüm (%)	Verim (%)	Amit
1		3a	76	100	
2		3b	100	100	
3		3c	100	100	
4		3f	100	87	
5		3a	94	62	
6		3b	98	69	
7		3c	100	89	
8		3d	95	85	
9		3e	90	83	
10		3a	100	46	
11		3b	100	59	
12		3c	100	73	
13		3d	100	85	
14		3f	94	21	
15		3g	100	50	
16		3a	100	61	
17		3c	100	58	
18		3f	100	30	
19		3g	100	65	
20		3c	100	100	
21		3d	100	100	
22		3e	100	100	
23		3f	100	94	
24		3g	100	100	
25		3a	100	100	
26		3b	100	100	
27		3c	100	91	
28		3d	100	62	
29		3e	100	91	
30		3f	100	91	
31		3g	100	85	
32		3a	100	24	
33		3c	100	73	
34		3e	100	89	

^aTepkime şartları: 0.55 mmol 4-metilbenzil amin, 0.50 mmol alkol türevi, 0.075 mmol KOBu^t, 0.025 mmol Ru-NHC, 2 mL tolüen, 24 saat 130°C.

Katalitik sonuçları incelendiğinde, Ru-NHC katalizörlerinin benzer dönüşüm ve verimlerde yüksek seçicilikte amit oluşumunu katalizlediği görülmektedir. Alkol türevlerinin çeşitliliği dikkate alınarak Çizelge 3.34 incelenecek olursa;

- Benzil alkolün diğer alkol türevlerine göre daha yüksek dönüşümlere sahip olduğu (Çizelge 3.34; Deney no: 1-4),
- Benzil alkol türevlerinden 4 metilbenzil alkol'ün 4-metoksibenzil alkole göre daha yüksek verimde olduğu (Çizelge 3.34; Deney no: 6,11),
- Benzil alkol türevlerinden 4-klorobenxil alkol kullanıldığında ürün dönüşümünün azaldığı (Çizelge 3.34; Deney no:16-19),
- Benzil alkol türevlerinden 4-hidroksibenxil alkolün toluende çözünürlüğünün iyi olmamasına rağmen dönüşümünün yüksek olduğu (Çizelge 3.34; Deney no: 27-32),
- Furfuril alkolün 2-tiyofenmetanole göre yüksek verimlerde olduğu (Çizelge 3.34; Deney no: 25-34),
- Katalizörlerden *p*-simen içeren **3a** ve *p*-simen içermeyen **3b** katalizörünün aynı düzeyde aktif olduğu (Çizelge 3.34; Deney no: 1-2),
- Genel olarak kompleks **3c**'nin diğer komplekslere göre daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir.

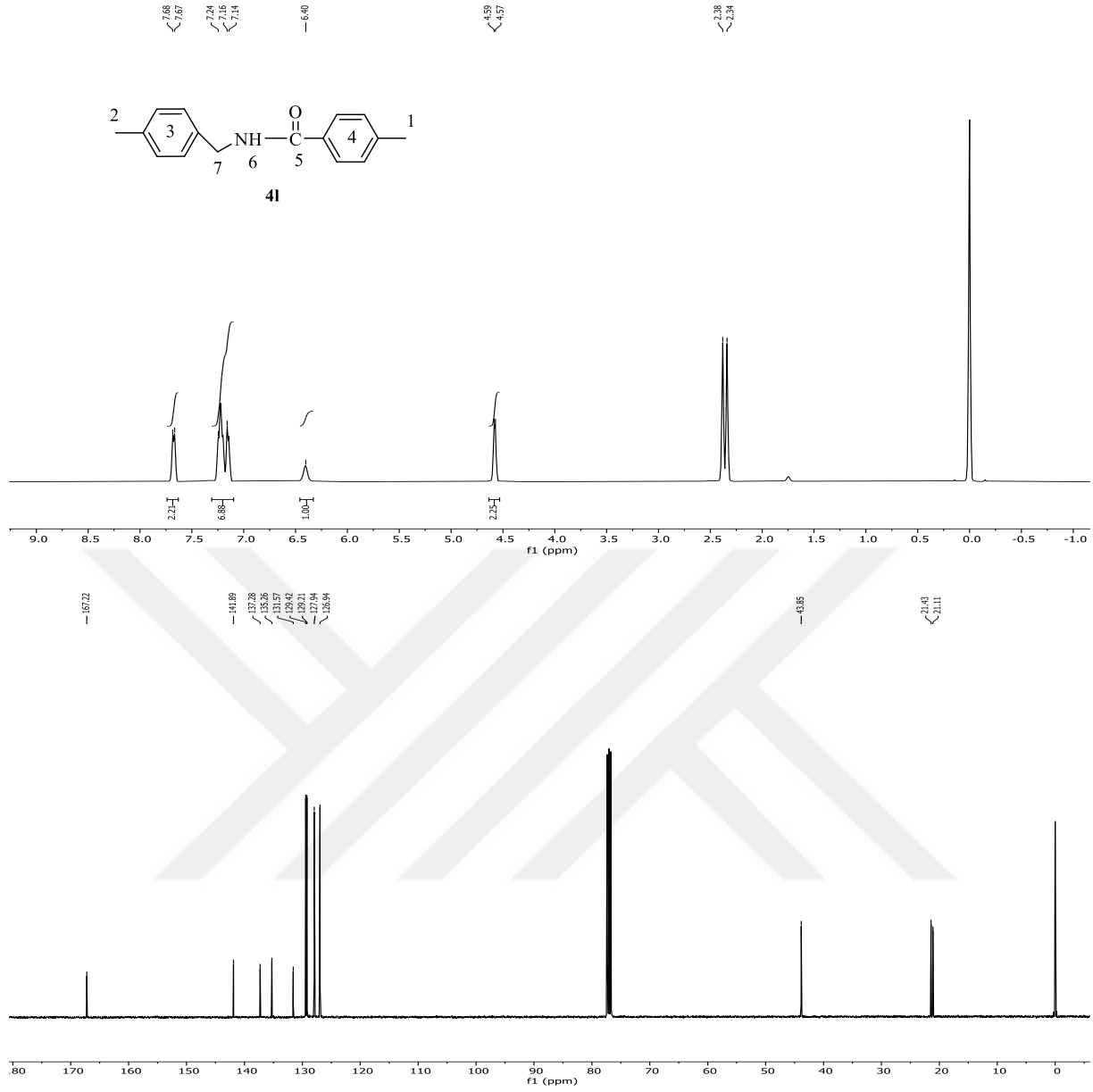
Tepkime sonunda izole edilen katalitik ürünlerine (**4k-4l-4m**) ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.30-3.32'de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri Çizelge 3.35-3.37'de sunulmuştur.



Şekil 3. 30: **4k** Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3. 35: **4k** Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

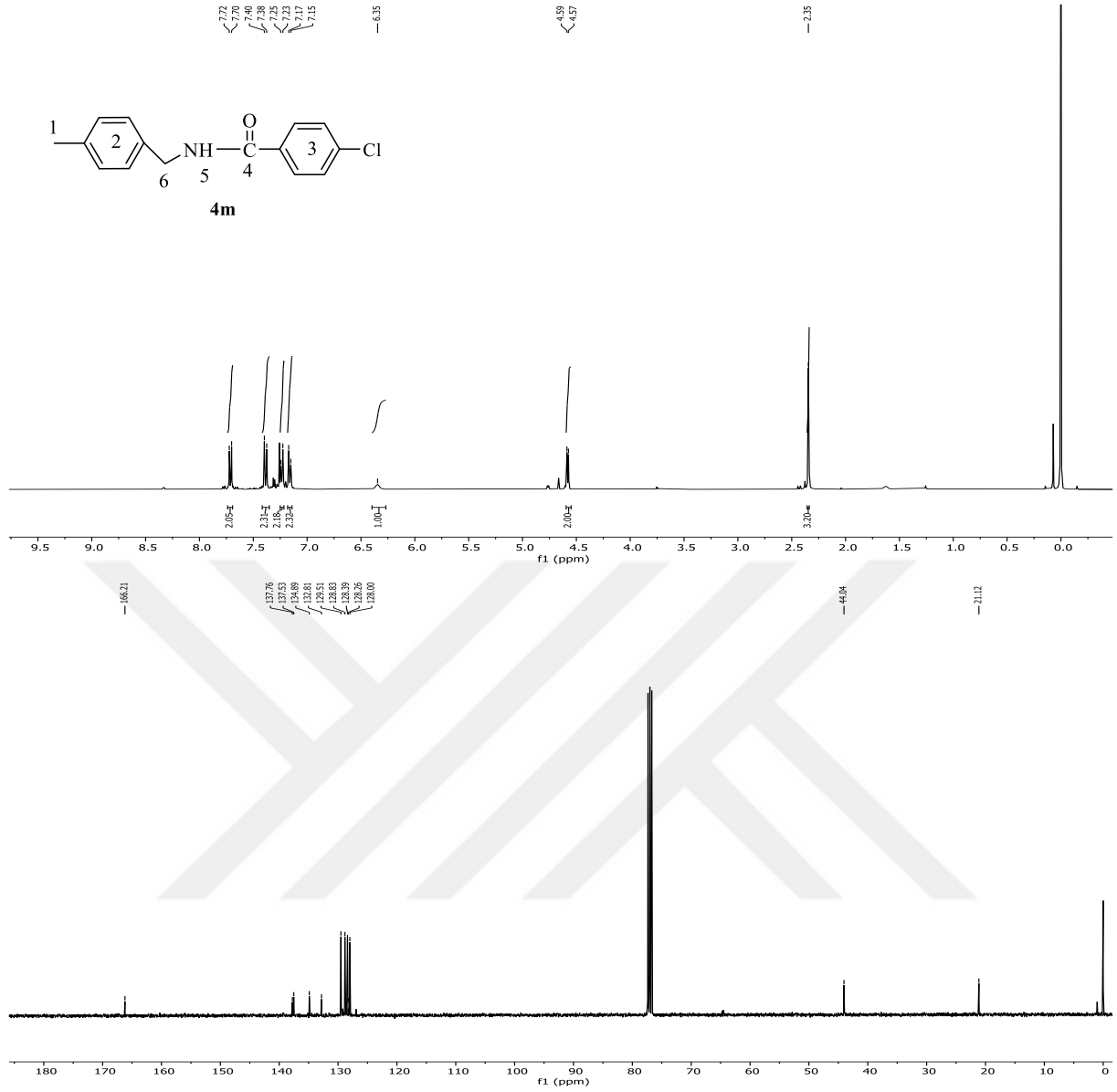
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	2.32 (s, 3H)	21.1	-
2	7.13 ve 7.22 (d, 4H)	127.0, 128.5, 128.9, 129.4,	8.0
3	7.46 (t, 1H), 7.38 (t, 2H), 7.77 (d, 2H)	131.4, 134.4, 135.2 ve 137.2	7.2
4	-	167.4	-
5	6.63 (ys, 1H)	-	-
6	4.55 (d, 2H)	43.9	5.6



Şekil 3. 31: 4I Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3. 36: 4I Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1, 2	2.34 ve 2.38 (s, 6H)	21.1 ve 21.4	-
3	7.15 ve 7.68 (d, 4H)	126.9, 127.9, 129.2, 129.4,	4.0
4	7.24 (m, 4H)	131.6, 135.3, 137.3 ve 141.9	-
5	-	167.2	-
6	6.40 (ys, 1H)	-	-
7	4.58 (d, 2H)	43.9	5.2

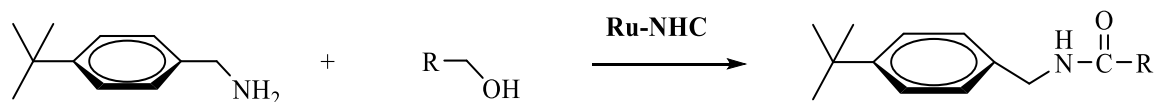


Şekil 3. 32: 4m Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3. 37: 4m Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	2.35 (s, 3H)	21.1	-
2	7.16 ve 7.24 (d, 4H)	128.0, 128.3, 128.4, 129.5,	8.0
3	7.38 ve 7.71 (d, 4H)	132.8, 134.9, 137.5 ve 137.8	8.8
4	-	166.2	-
5	6.35 (ys, 1H)	-	-
6	4.58 (d, 2H)	44.0	5.6

Çizelge 3. 38: Ru-NHC katalizörlüğünde 4-(*tert*)-bütilbenzil amin ve alkol türevlerinden amit oluşumu.^a



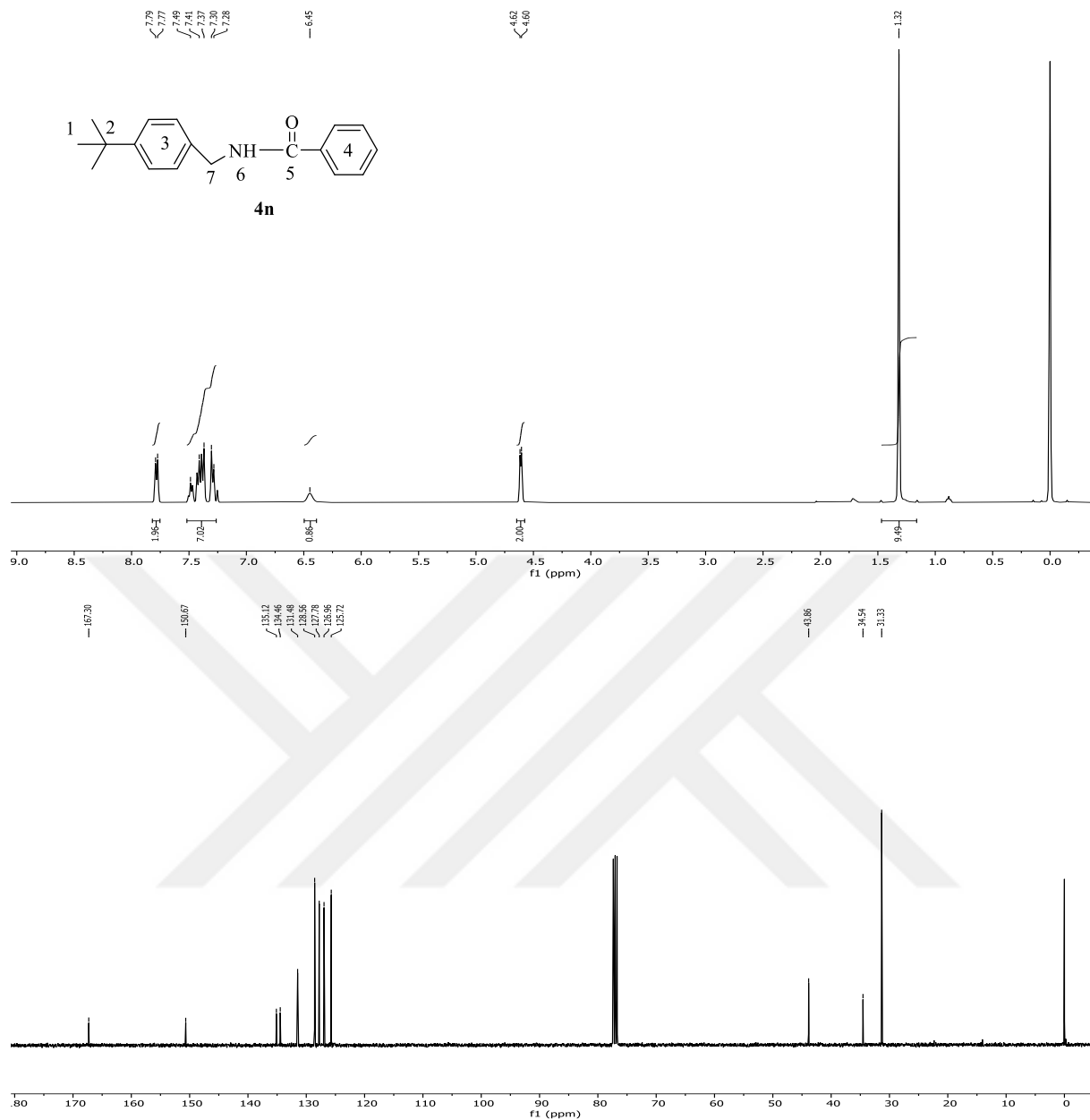
Deney No	Alkol	Ru-NHC	Dönüşüm (%)	Verim (%)	Amit
1		3c	100	41	
2		3e	100	54	
3		3f	100	44	
4		3g	100	52	
5		3c	100	100	
6		3f	100	92	
7		3g	100	100	
8		3c	100	100	
9		3e	100	100	
10		3f	100	100	
11		3g	100	96	
12		3c	100	100	
13		3f	93	100	
14		3g	100	73	
15		3c	100	78	
16		3g	100	100	
17		3b	100	100	
18		3c	100	100	
19		3d	100	100	
20		3e	100	100	
21		3f	100	100	
22		3g	100	100	
23		3c	100	7	
24		3f	100	18	
25		3g	100	17	

^aTepkime şartları: 0.55 mmol 4-(*tert*)-bütilbenzil amin, 0.50 mmol alkol türevi, 0.075 mmol KOBu^t, 0.025 mmol Ru-NHC, 2 mL tolüen, 24 saat 130°C.

Katalitik sonuçları incelendiğinde, Ru-NHC katalizörlerinin benzer dönüşüm ve verimlerde yüksek seçicilikte amit oluştuğu gözlemlendi. Alkol türevlerinin çeşitliliğine göre Çizelge 3.38 incelendiğinde;

- Benzil alkol türevlerinden 4-metoksibenzil alkol'ün diğer benzil alkol türevlerine göre daha yüksek verimde olduğu (Çizelge 3.38; Deney no: 8-11),
- Furfuril alkol'ün 2-tiyofenmetanol'e göre yüksek verimlerde olduğu (Çizelge 3.38; Deney no: 17-25),
- Katalizörlerden *p*-simen içeren 3a katalizörünün *p*-simen içermeyen 3b katalizörüne göre daha az aktif olduğu (Çizelge 3.38; Deney no: 1-2),
- Genel olarak kompleks **3e** ve **3f** komplekslerinin diğer komplekslere göre daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir.

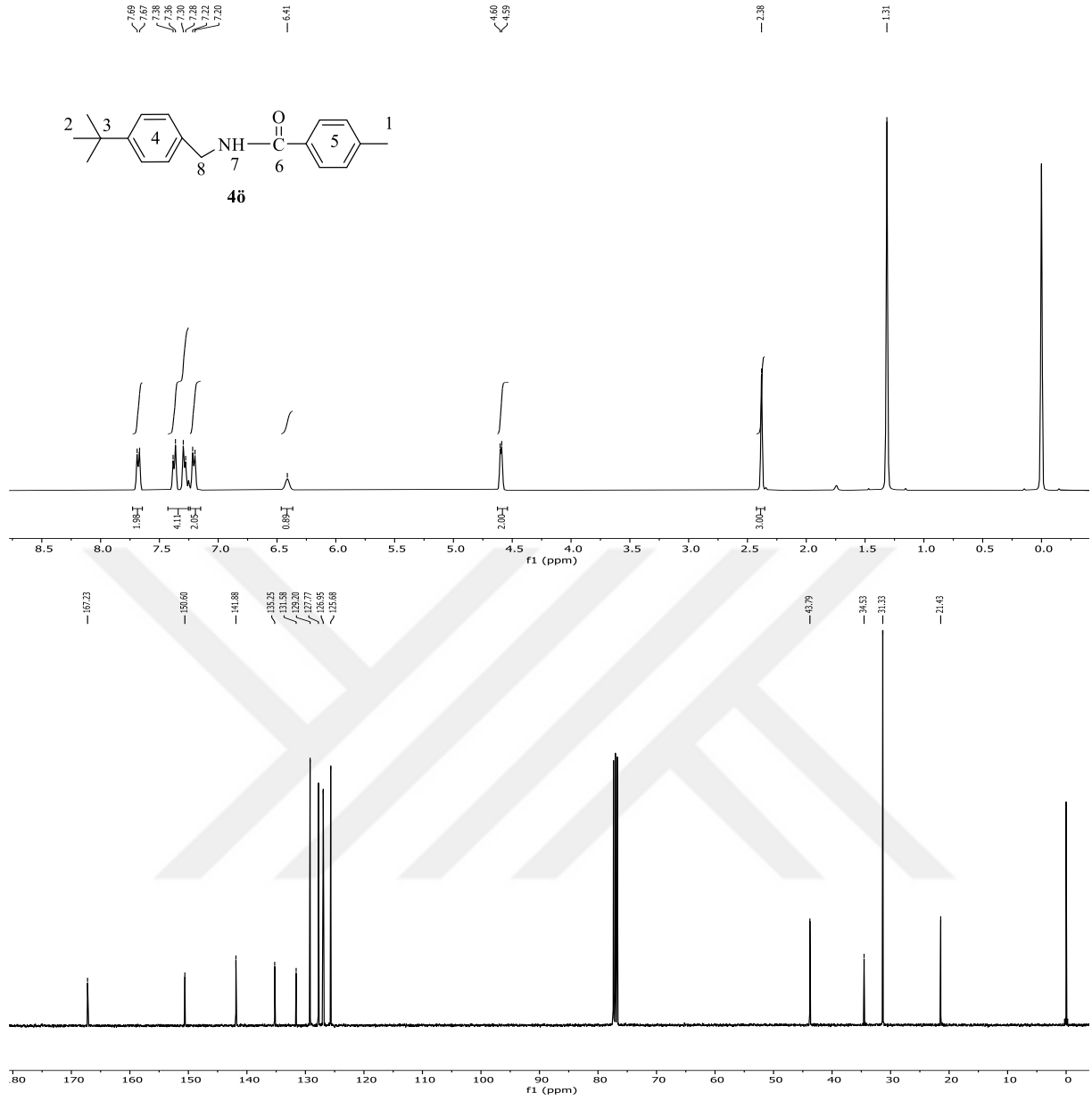
Elde edilen katalitik ürünlerine (**4n-4ö-4p-4r**) ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.33-3.36'da, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri Çizelge 3.39-3.42'de sunulmuştur.



Şekil 3. 33: 4n Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3. 39: 4n Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

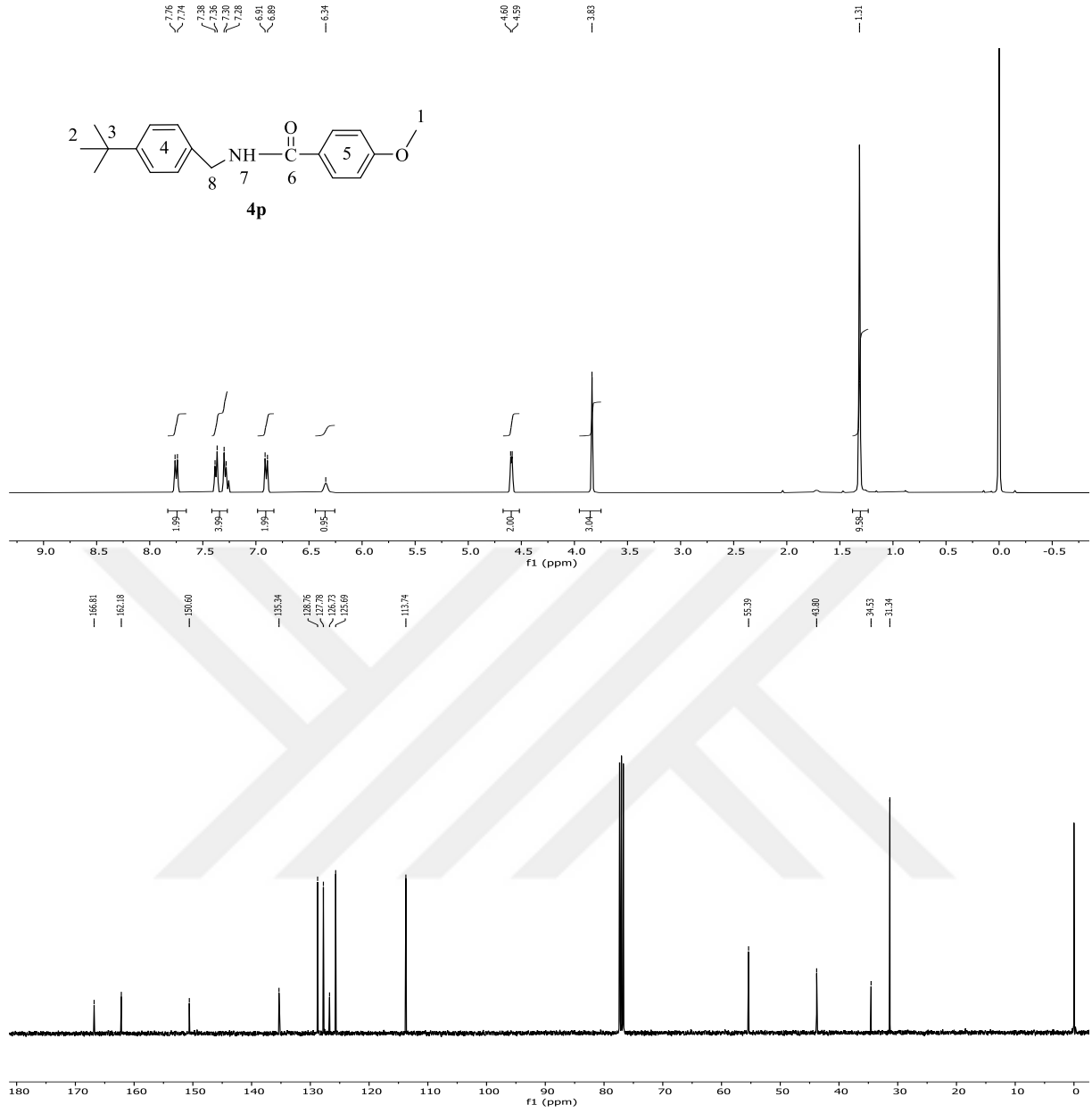
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	1.32 (s, 9H)	31.3	-
2	-	34.5	-
3	7.29 ve 7.38 (d, 4H)	125.7, 127.0, 127.8, 128.6,	6.8
4	7.41-7.49 (m, 3H) 7.78 (d, 2H)	131.5, 134.5, 135.1 ve 150.6	- 8.0
5	-	167.3	-
6	6.45 (ys, 1H)	-	-
7	4.61 (d, 2H)	43.9	5.6



Şekil 3. 34: 4ö Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3. 40: 4ö Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

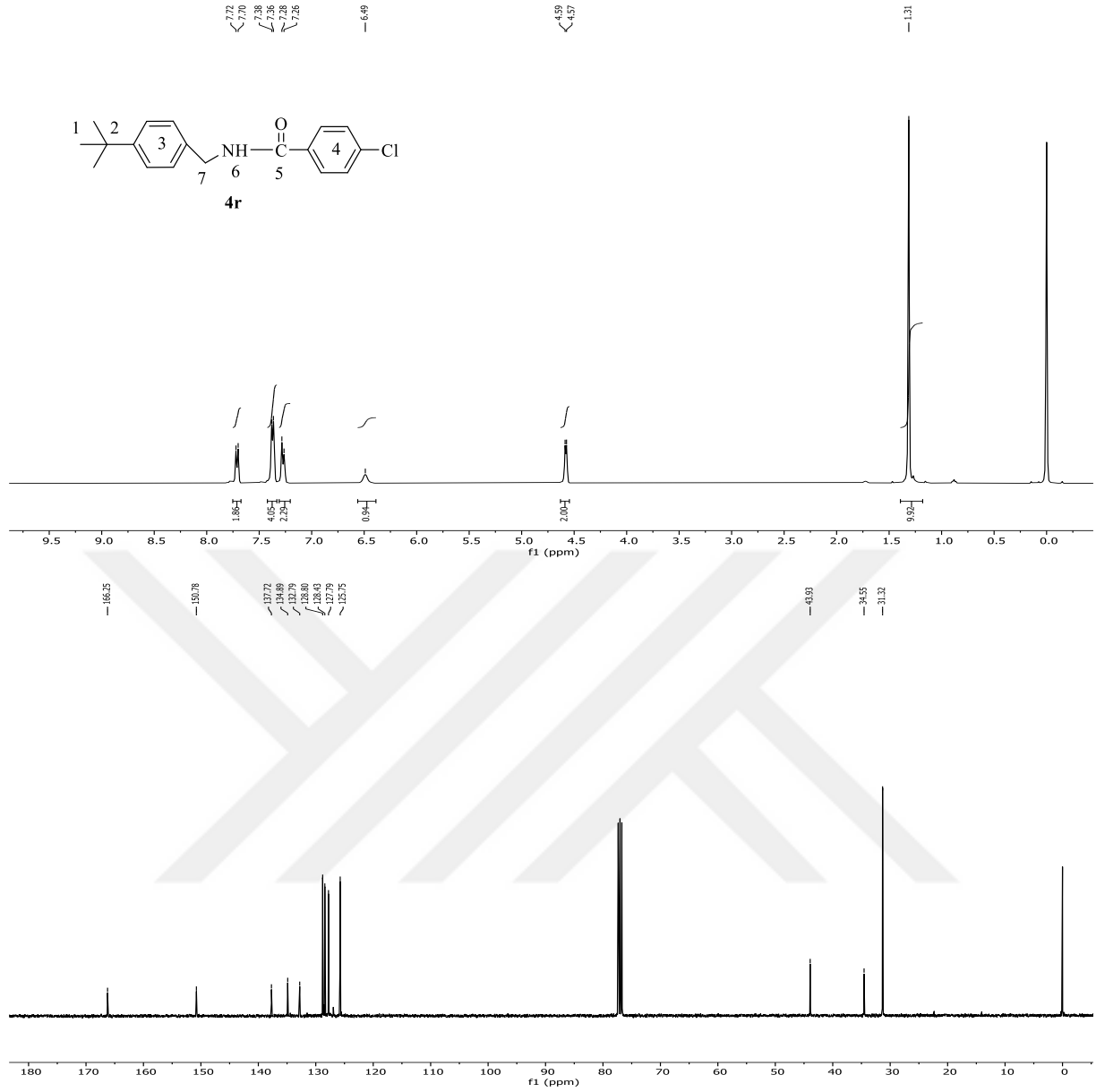
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	2.38 (s, 3H)	21.4	-
2	1.31 (s, 9H)	31.3	-
3	-	34.5	-
4	7.29 ve 7.37 (d, 4H)	125.7, 127.0, 127.8, 129.2,	8.4
5	7.21 ve 7.68 (d, 4H)	131.6, 135.3, 141.8 ve 150.6	8.0
6	-	167.2	-
7	6.41 (ys, 1H)	-	-
8	4.60 (d, 2H)	43.3	5.6



Şekil 3. 35: 4p Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3. 41: 4p Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	3.83 (s, 3H)	55.4	-
2	1.31 (s, 9H)	31.3	-
3	-	34.5	-
4	7.29 ve 7.37 (d, 4H)	113.7, 125.7, 126.5, 127.8,	8.4
5	6.90 ve 7.75 (d, 4H)	128.8, 135.3, 150.6 ve 162.2	8.8
6	-	166.8	-
7	6.34 (ys, 1H)	-	-
8	4.60 (d, 2H)	43.8	4.0



Şekil 3. 36: 4r Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3. 42: 4r Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	1.31 (s, 9H)	31.3	-
2	-	34.6	-
3	7.27 ve 7.71 (d, 4H)	125.6, 127.8, 128.7, 128.8,	8.8
4	7.37 (d, 4H)	132.8, 134.9, 137.7 ve 150.8	6.4
5	-	166.3	-
6	6.34 (ys, 1H)	-	-
7	4.58 (d, 2H)	43.9	5.6

Çizelge 3. 43: Ru-NHC katalizörlüğünde 4-florobenzil amin ve benzil alkol türevlerinden amit oluşumu.^a



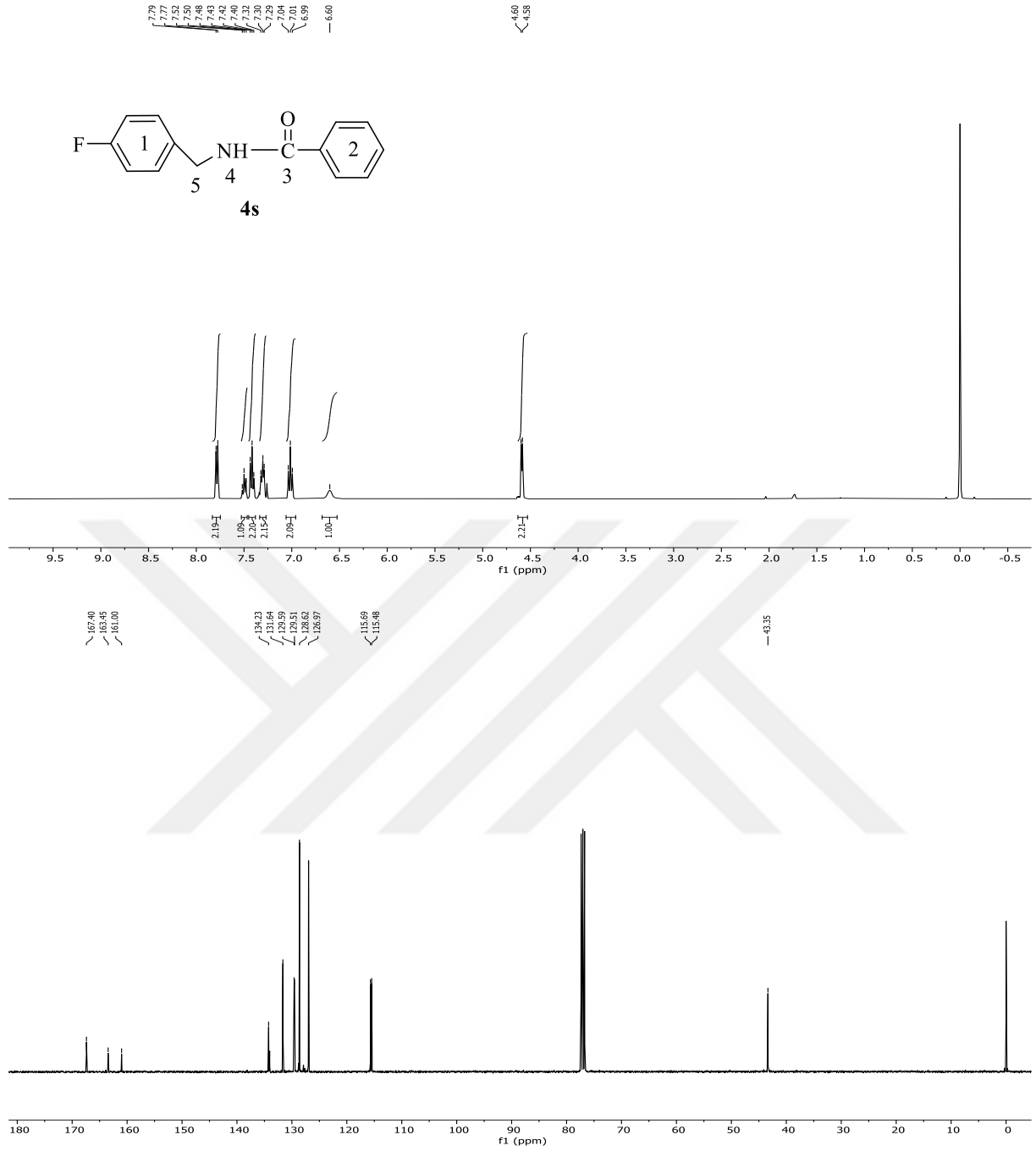
Deney No	Alkol	Ru-NHC	Dönüşüm (%)	Verim (%)	Amit
1		3a	100	92	
2		3c	100	100	
3		3a	98	78	
4		3c	100	89	
5		3a	92	73	
6		3a	100	91	
7		3c	100	100	
8		3a	100	51	
9		3c	100	94	

^aTepkime şartları: 0.55 mmol 4-florobenzil amin, 0.50 mmol alkol türevi, 0.075 mmol KOBu^t, 0.025 mmol Ru-NHC, 2 mL tolue, 24 saat 130°C.

Katalitik sonuçları incelendiğinde, Ru-NHC katalizörlerinin benzer dönüşüm ve verimlerde yüksek seçicilikte amit oluşumun karalizlediği görülmektedir. Alkol türevlerinin çeşitliliğini dikkate alınarak Çizelge 3.43 incelenecek olursa;

- Benzil alkolün diğer alkol türevlerine göre daha yüksek verimde olduğu (Çizelge 3.43; Deney no: 1-2),
- Furfuril alkolün, 2-tiyofenmetanole göre yüksek verimlerde olduğu (Çizelge 3.43; Deney no: 8-9) görülmektedir.

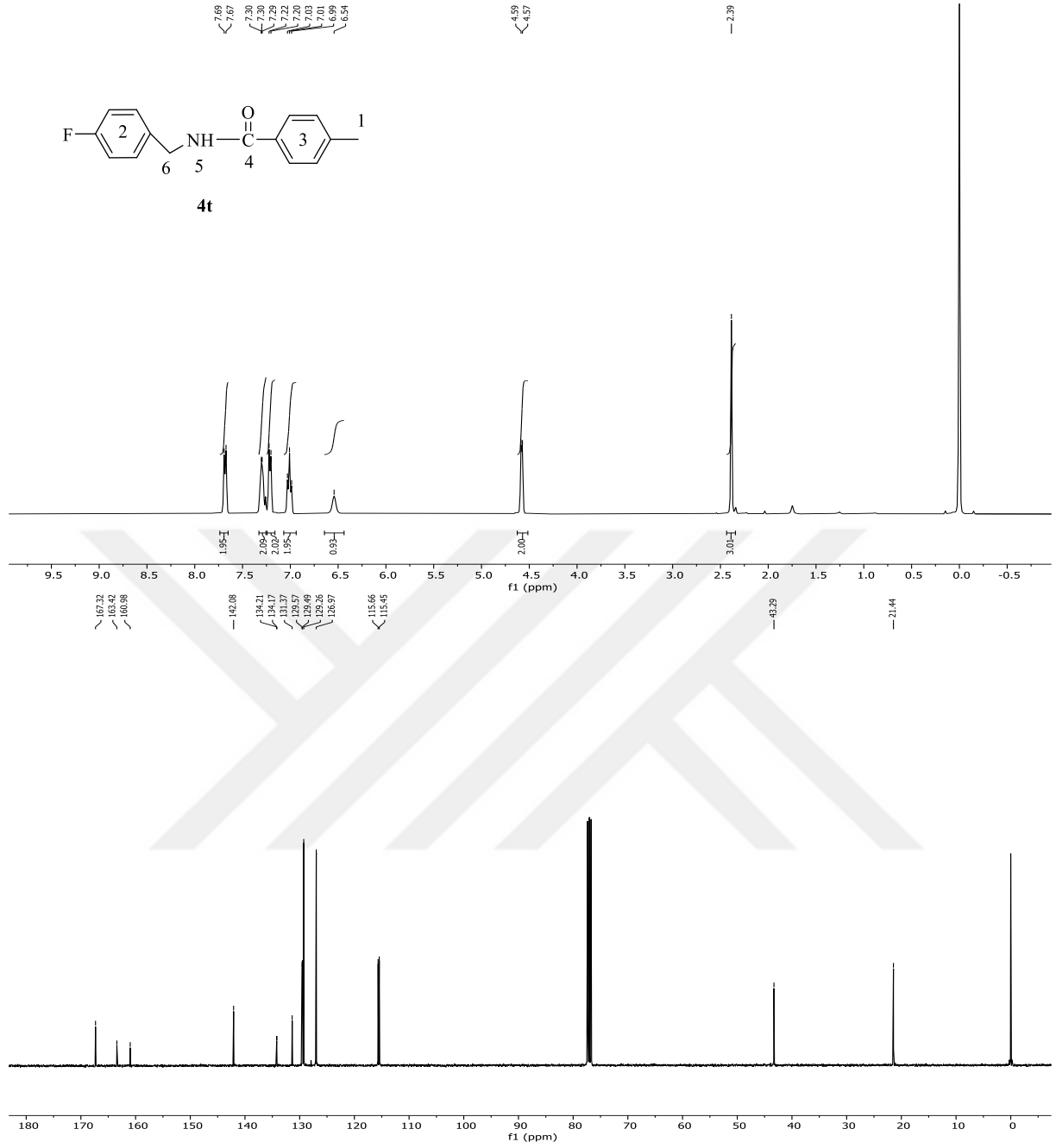
İzole edilen katalitik ürünlere (4s-4t-4ü-4v-4y) ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.37-3.41'de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri Çizelge 3.44-3.48'de sunulmuştur.



Şekil 3. 37: 4s Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3. 44: 4s Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

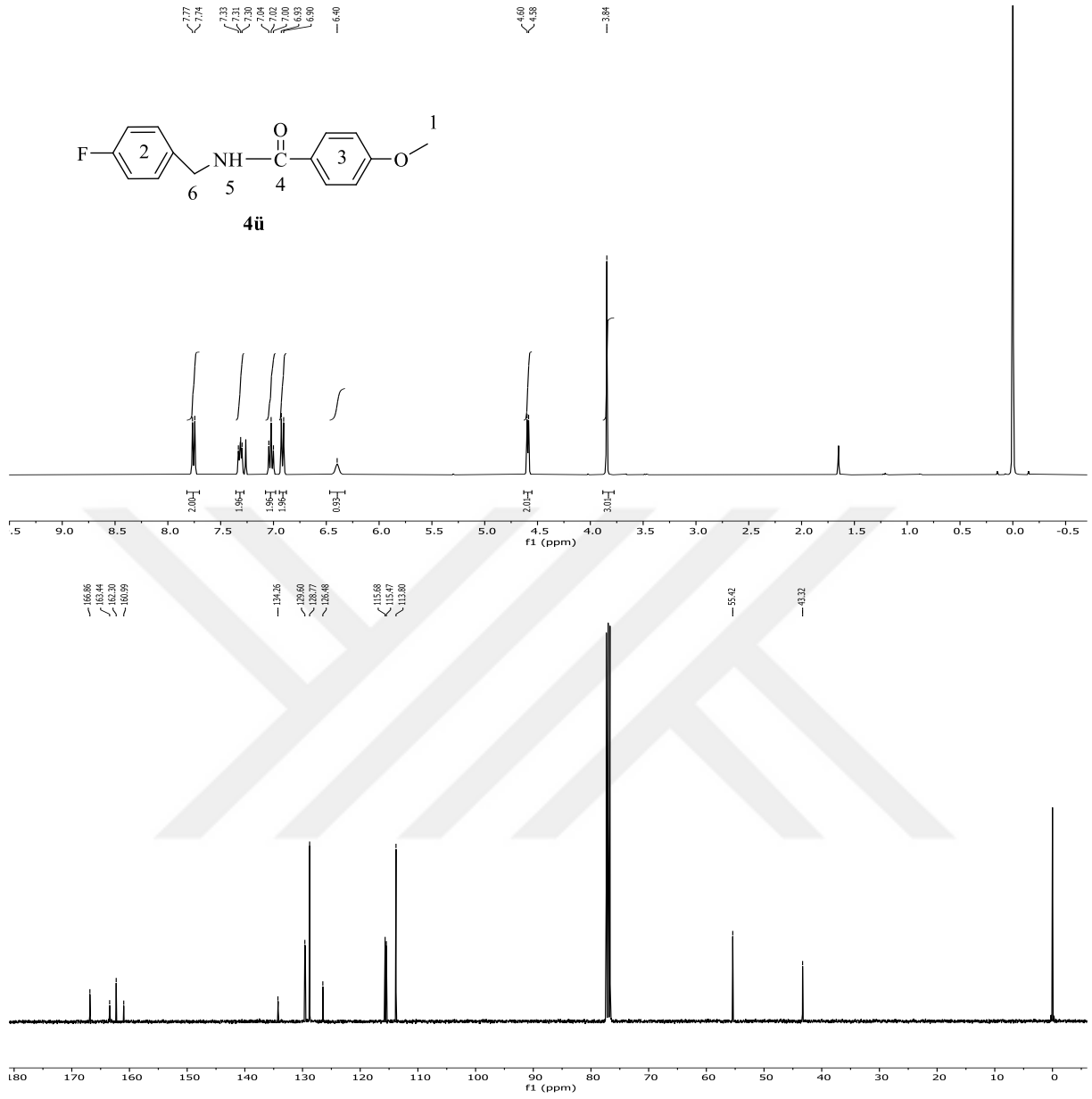
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	7.01 ve 7.30 (t, 4H)		8.8
	7.38 (t, 2H)		7.2
2	7.42 (d, 2H)	115.5, 126.9, 128.6, 129.5,	7.2
	7.50 (t, 1H)	129.6, 131.6, 134.2 ve 161.0	7.2
	7.78 (d, 2H)		7.2
3	-	167.4	-
4	6.60 (ys, 1H)	-	-
5	4.59 (d, 2H)	43.4	6.0



Şekil 3. 38: 4t Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3. 45: 4t Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

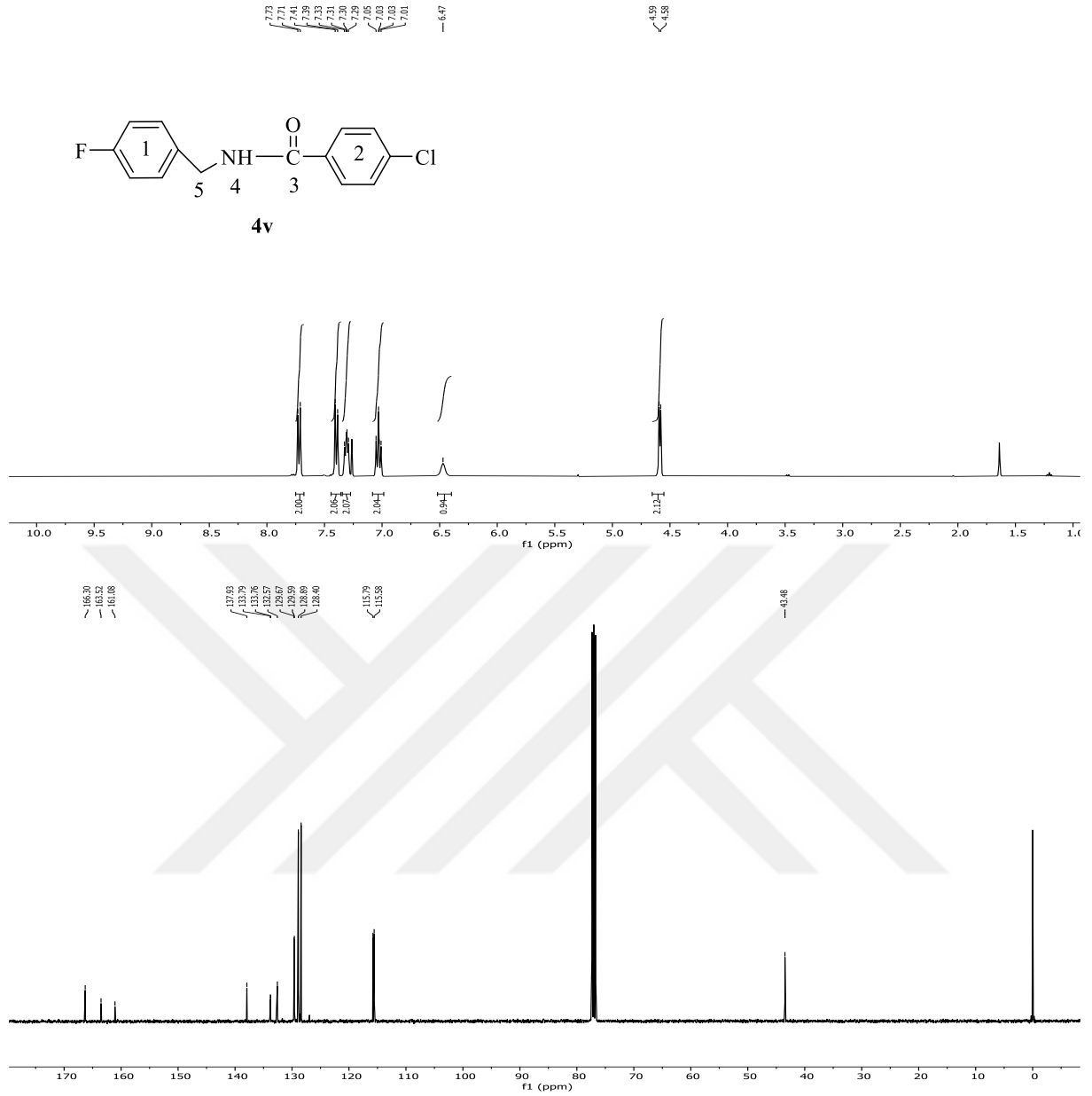
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	2.39 (s, 3H)	21.4	-
2	7.09 (t, 2H)	115.5, 115.6, 126.9, 129.3,	6.0
3	7.30 (m, 2H)	129.5, 131.4, 134.2, 142.1,	-
4	7.21 ve 7.68 (d, 4H)	160.9 ve 163.4	7.6
5	-	167.3	-
6	6.54 (ys, 1H)	-	-
6	4.58 (d, 2H)	43.3	5.6



Şekil 3. 39: 4ü Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3. 46: 4ü Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

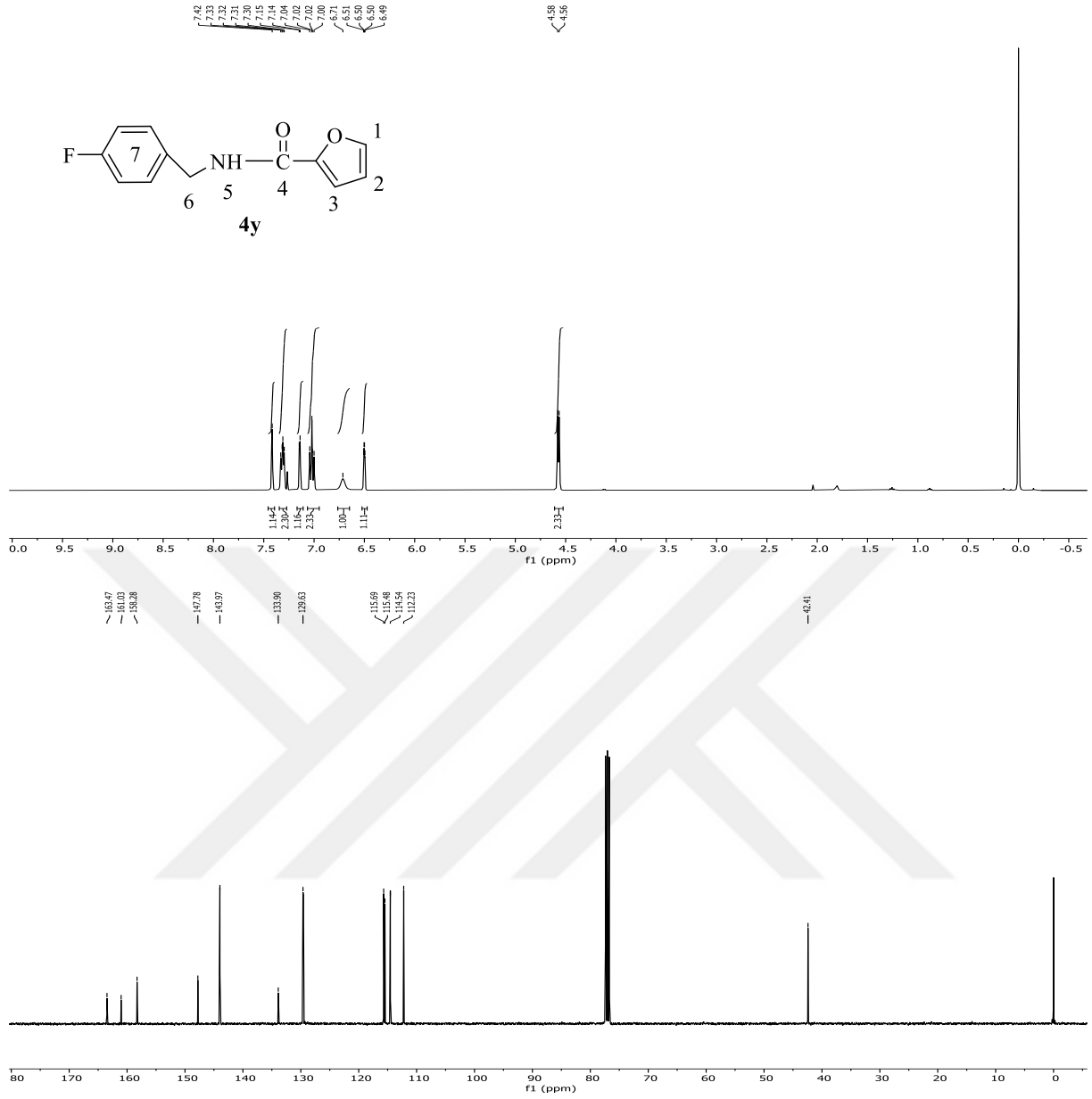
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	3.84 (s, 3H)	55.4	-
2	7.02 ve 7.31 (t, 4H)	113.8, 115.5, 115.7, 126.5,	8.8
3	6.91 ve 7.76 (d, 4H)	128.7, 134.2, 162.3 ve 163.4	8.8
4	-	166.9	-
5	6.40 (ys, 1H)	-	-
6	4.59 (d, 2H)	43.3	5.6



Şekil 3. 40: 4v Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

Çizelge 3. 47: 4v Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	7.02 ve 7.31 (t, 4H)	115.6, 128.4, 129.6, 129.7,	8.8
2	7.42-7.70 (d, 4H)	132.6, 133.7, 133.8, 137.9,	8.6
		161.1 ve 163.5	
3	-	166.3	-
4	6.47 (ys, 1H)	-	-
5	4.58 (d, 2H)	43.5	5.8



Şekil 3. 41: 4y Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları.

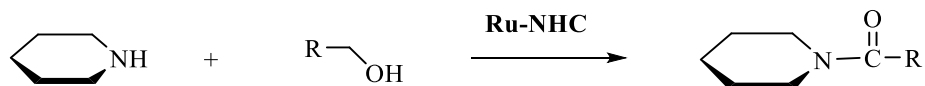
Çizelge 3. 48: 4y Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

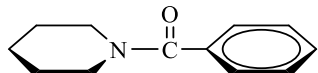
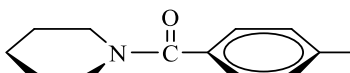
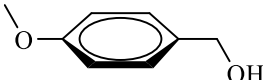
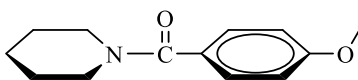
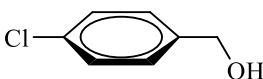
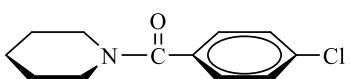
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	7.42 (s, 1H)	-	-
2	6.50 (dd, 1H)	112.2, 114.5, 143.9 ve 147.8	1.7
3	7.14 (dd, 1H)	-	1.9
4	-	158.3	-
5	6.71 (ys, 1H)	-	-
6	4.57 (d, 2H)	42.4	6.0
7	7.02 ve 7.31 (t, 4H)	115.6, 115.7, 129.6, 133.9, 161.0 ve 163.5	8.0

3.3.3 Piperidin ve alkol türevlerinin amidasyonu

Tepkime optimal koşullarda gerçekleşip tepkime sonunda silikada süzülen ürün GC ile belirlendi. Çizelge 3.49-3.50’de tepkimeye ait şartlar, alkol türevlerine göre belirlenen dönüşüm ve verimler (%) sunulmuştur.

Çizelge 3. 49: Ru-NHC katalizörlüğünde piperidin ve alkol türevlerinden amit oluşumu.^a



Deney No	Alkol	Ru-NHC	Dönüşüm (%)	Verim (%)	Amit
1		3a	100	89	
2		3b	100	93	
3		3c	96	86	
4		3d	100	100	
5		3e	100	100	
6		3f	100	100	
7		3g	100	98	
8		3a	100	76	
9		3b	100	88	
10		3c	100	60	
11		3d	100	89	
12		3e	100	100	
13		3a	100	76	
14		3c	100	100	
15		3d	100	100	
16		3e	100	100	
17		3f	100	100	
18		3a	100	87	
19		3b	100	100	
20		3c	100	100	
21		3d	100	100	
22		3e	100	100	
23		3f	100	100	
24		3g	100	100	

Çizelge 3. 50 (devam): Ru-NHC katalizörlüğünde piperidin ve alkol türevlerinden amit oluşumu.^a

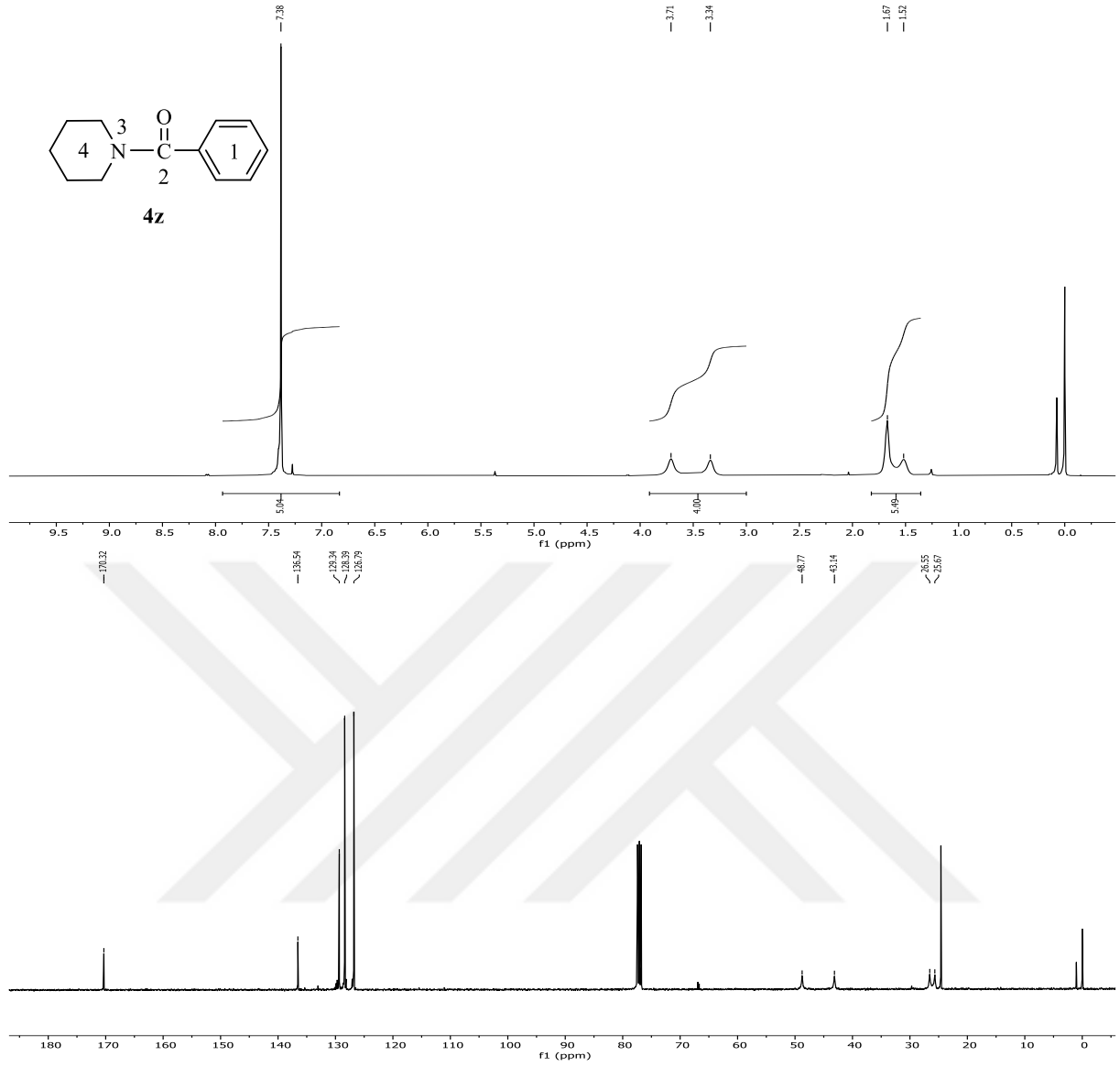
25		3a	100	100	
26		3g	100	85	
27		3a	100	100	
28		3b	100	100	
29		3c	100	100	
30		3d	100	99	
31		3e	100	92	
32		3f	100	98	
33		3g	100	88	
34		3a	72	72	
35		3c	78	100	

^aTepkime şartları: 0.55 mmol piperidin, 0.50 mmol alkol türevi, 0.075 mmol KOBu^t, 0.025 mmol Ru-NHC, 2 mL toluen, 24 saat 130°C.

Katalitik sonuçları incelendiğinde, Ru-NHC katalizörlerinin benzer dönüşüm ve verimlerde yüksek seçicilikte amit oluşumunu katalizlediği görülmektedir. Alkol türevlerinin çeşitliliği dikkate alınarak Çizelge 3.49-3.50 incelendiğinde;

- Benzil alkol türevlerinden 4-metoksibenzil alkolün diğer benzil alkol türevlerine göre daha yüksek verimde amit oluşturduğu (Çizelge 3.49; Deney no: 13-17),
- Furfuril alkol ve 2-tiyofenmetanolün verimlerinin daha yüksek olduğu (Çizelge 3.50; Deney no: 27-35),
- Katalizörlerden *p*-simen içeren **3a** katalizörünün, *p*-simen içermeyen **3b** katalizörüne göre daha az aktif olduğu (Çizelge 3.49; Deney no: 1-2),
- Genel olarak kompleks **3c**, **3d** ve **3e** komplekslerinin diğer komplekslere göre daha iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir.

İzole edilen katalitik ürüne (**4z**) ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.42’de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri Çizelge 3.51’de sunulmuştur.



Şekil 3. 42: 4z Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Çizelge 3. 51: 4z Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	7.38 (m, 5H)	126.8, 128.4, 129.3 ve 136.5	-
2	-	170.3	-
3	3.34 ve 3.71 (ys, 4H)	25.7, 26.6, 43.1 ve 48.8	-
4	1.52 ve 1.67 (ys, 6H)		-

3.3.4 Morfolin ve alkol türevlerinin amidasyonu

Tepkime optimal koşullarda gerçekleşip tepkime sonunda silikada süzülen ürün GC ile belirlendi. Çizelge 3.52’de tepkimeye ait şartlar, alkol türevlerine göre belirlenen dönüşüm ve verimler (%) sunulmuştur.

Çizelge 3. 52: Ru-NHC katalizörlüğünde morfolin ve alkol türevlerinden amit oluşumu.^a

Deney No	Alkol	Ru-NHC	Dönüşüm (%)	Verim (%)	Amit
1		3a	100	68	
2		3b	100	80	
3		3c	100	100	
4		3d	93	100	
5		3e	100	100	
6		3f	100	100	
7		3g	100	63	
8		3a	100	59	
9		3b	100	65	
10		3c	90	62	
11		3d	90	100	
12		3a	100	100	
13		3c	100	100	
14		3d	100	100	
15		3e	100	100	
16		3f	100	100	
17		3g	100	100	
18		3a	100	80	
19		3b	100	100	
20		3c	100	100	
21		3d	100	100	
22		3e	100	100	
23		3f	100	100	
24		3a	100	100	
25		3b	100	100	
26		3c	100	100	
27		3d	100	85	
28		3e	100	100	
29		3f	100	100	

^aTepkime şartları: 0.55 mmol morfolin, 0.50 mmol alkol türevi, 0.075 mmol KOBu^t, 0.025 mmol Ru-NHC, 2 mL toluen, 24 saat 130°C.

Katalitik sonuçları incelendiğinde, Ru-NHC katalizörlerinin benzer dönüşüm ve verimlerde yüksek seçicilikte amit oluşumunu katalizlediği görülmektedir. Alkol türevlerinin çeşitliliğine göre Çizelge 3.52 incelendiğinde;

- Benzil alkol türevlerinden 4-metoksibenzil alkolün diğer benzil alkol türevlerine göre daha yüksek verim amit oluşumu sağladığı (Çizelge 3.52; Deney no: 12-17),
- Furfuril alkol ve 2-tiyofenmetanolün yüksek verimlerde olduğu (Çizelge 3.52; Deney no: 27-35),
- Katalizörlerden *p*-simen içeren **3a** katalizörünün, *p*-simen içermeyen **3b** katalizörüne göre daha az aktif olduğu (Çizelge 3.52; Deney no: 1-2),
- Genel olarak kompleks **3d** kompleksinin diğer komplekslere göre daha iyi sonuçlara sahip olduğu gözükmemektedir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Endüstrinin hızlı gelişimi, hayatımıza birçok fayda sağlamasına rağmen, doğaya ve çevreye verdiği kirliliğin boyutu her geçen gün artmaktadır. Günümüzde kimyasal süreçlerde uygulanabilir, ekonomik, çevre dostu ve yüksek verimli yöntemlerin geliştirilmesi araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. Sonuç olarak, özellikle organometalik kimyanın gelişmesiyle birlikte Yeşil Kimyaya katkıda bulunacak yeni katalitik sistemlerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu nedenle, kaynakların daha etkin bir şekilde kullanılması için yeni katalizörlerin tasarlanması ve geliştirilmesi çok önemlidir. Günümüzde organometalik kimyada yapılan araştırmaların çoğu, katalizörlerin tasarlanması ve yeni katalitik sistemlerin oluşturulması üzerine odaklanmaktadır.

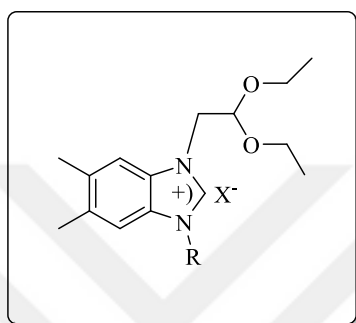
Nükleofilik karbenler kullanılarak son zamanlarda bir dizi doymuş ve doymamış kararlı *N*-heterosiklik karben kompleksi geliştirilmiştir. 1995 Yılından beri yapılan çalışmalar, bazı *N*-heterosiklik karben komplekslerinin C=C, C-C, C-N ve C-O bağ oluşum tepkimelerinde katalizör görevi oynadığını göstermiştir. Özel ve nitelikli kimyasalların üretiminde kullanılan homojen katalizörlerin önemi giderek artmaktadır. NHC'ler, güçlü σ -donör ve zayıf π -akseptör özellikleri nedeniyle, koordine olduğu metal ile güçlü bir etkileşime girerek kolayca metal merkezinden dissosiyasyon olmazlar. Bu nedenle, benzerleri olan fosfin ligandlarına göre NHC ligandları daha aktif ve kararlıdır. Ru-NHC kompleksleri, metatez, hidrojenasyon, furan oluşumu, transfer hidrojenasyonu ve C-H bağ aktivasyonu dahil olmak üzere çok sayıda tepkimede katalizör görevi görmektedir.

Amit işlevselliği, özellikle karboksamid (-CONR-) bağı, doğal moleküllerde çok bulunur. Çoğunlukla enzimatik kataliz, taşıma ve depolama (hemoglobin), bağışıklık koruması (antikorlar) ve mekanik destek (kolajen) gibi tüm biyolojik süreçlerde önemli bir rol oynayan peptitler ve proteinler oluşturmak için aminoasitleri birbirine bağlar. Aynı zamanda farmasötik moleküller, zirai kimyasallar ve doğal ürünlerdeki en önemli yapılardan biridir. Amit oluşumu için mevcut yöntemler oldukça geneldir, ancak aynı zamanda pahalıdır. Amit sentezi için daha çevre dostu bir yöntem, aminlerin iki dihidrojen molekülünün ayrıldığı alkollerle doğrudan amidasyonudur. Gerçekten de, herhangi bir stokiyometrik ve yüksek moleküler ağırlıklı reaktif kullanmadan alkollerden ve aminlerden doğrudan amidasyon yöntemleri, daha çevre dostu amit oluşum tepkimelerinin geliştirilmesinin anahtar kısmıdır. Son zamanlarda, rutenyum kataliziyle

amit bağı oluşumu için birkaç atom-ekonomik ve çevre dostu yöntem geliştirilmiştir. Amit oluşum tepkimelerinde Ru-NHC komplekslerinin uygulamalarının sınırlı sayıda olduğu bilinmektedir.

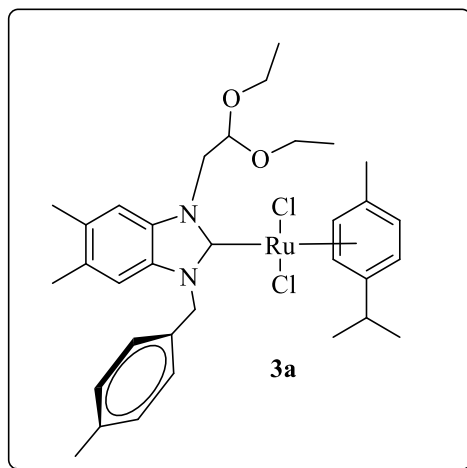
Bu amaçla tez kapsamında yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. 10 Adet yeni benzimidazolyum tuzu (**2a-2j**) sentezlenerek yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

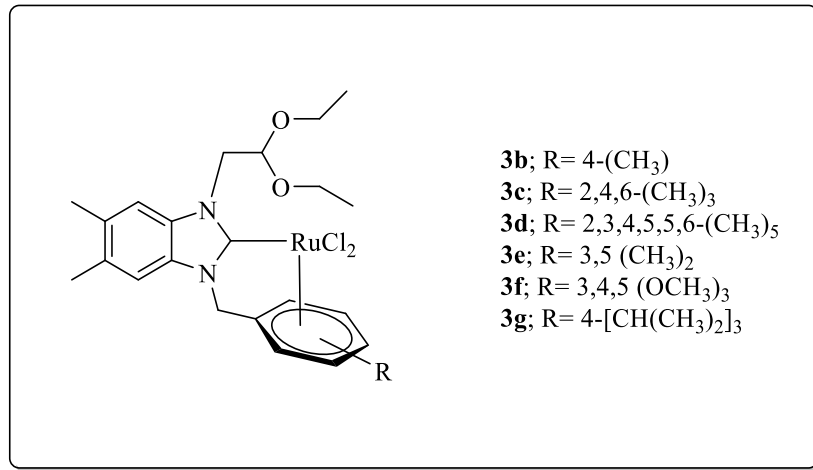


- 2a**; X=Cl, R= CH₂C₆H₅
2b; X=Cl, R= CH₂C₆H₄(CH₃)-4
2c; X=Br, R= CH₂C₆H₄[C(CH₃)₃]
2d; X=Cl, R= CH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,3,5,6
2e; X=Cl, R= CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6
2f; X=Cl, R= CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6
2g; X=Cl, R= CH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5
2h; X=Cl, R= CH₂C₆H₄[CH(CH₃)₂]
2i; X=Br, R= CH₂C₆H₃(CH₃)₂-3,5
2j; X=Cl, R= CH₂C₆H₄(OCH₃)-4

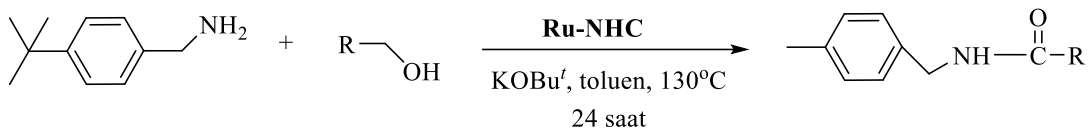
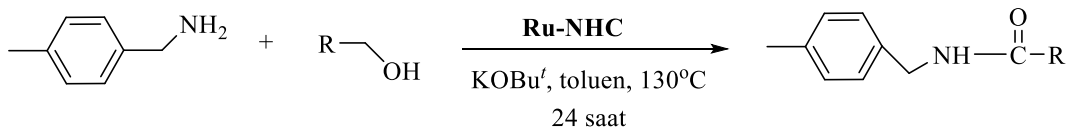
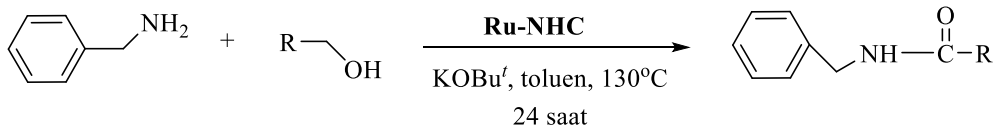
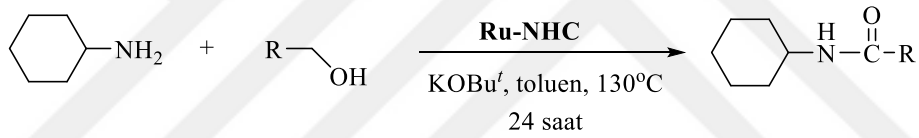
2. Sentezlenen ve yapısal karakterizasyonları yapılan benzimidazolyum tuzları, toluen içerisinde [RuCl₂(*p*-simen)]₂ ile etkileştirilerek yeni Ru-NHC kompleksleri hazırlandı. Yeni hazırlanan komplekslerden 1 tanesi *p*-simen grubu içermektedir (**3a**).

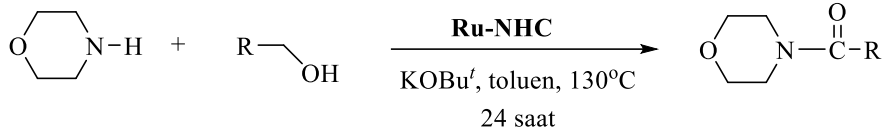
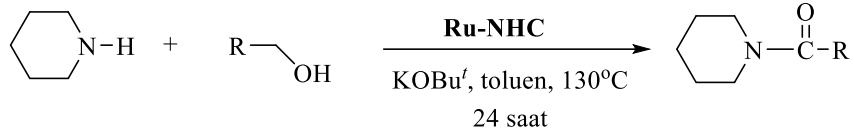
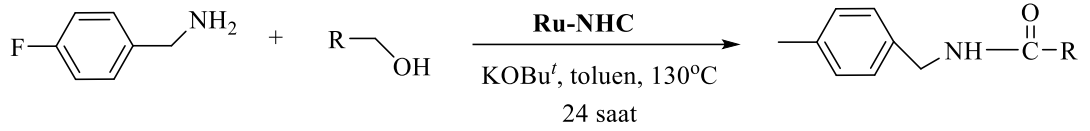


Diğer 6 adet Ru-NHC kompleksleri (**3b-3g**) ise kelat yapıda elde edildi.

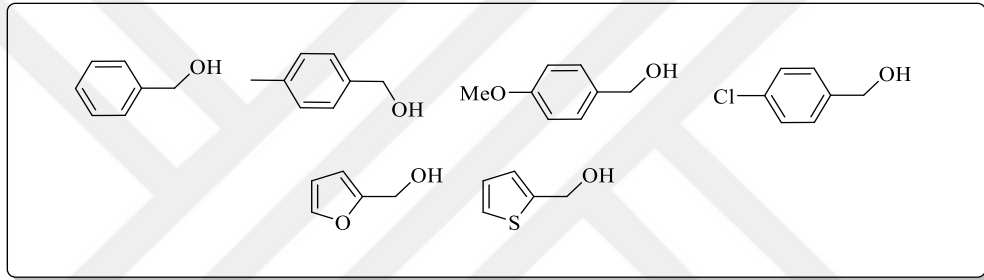


3. Hazırlanan benzimidazoliden rutenyum kompleksleri amin türevlerinin alkol türevleriyle etkileştirilmesiyle gerçekleşen amidasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı. Ru-NHC kompleksleri katalizörlüğünde gerçekleştirilen tepkimeler aşağıdaki gibidir:





Tepkimelerde kullanılan alkol türevleri:



Tepkimelerde elde edilen sonuçlar incelendiğinde komplekslerin benzer aktivite gösterdiği görüldü. Alkol olarak 4-hidroksibenzil alkol ve 2-tiyofenmetanol kullanıldığında dönüşüm ve verim değerlerinin düştüğü gözlemlendi.

Elde edilen sonuçlardan yola çıkarak aşağıdaki öneriler yapılabilir:

- ✓ Sentezlenen benzimidazolyum tuzları Pd ve Pt metalleri ile etkileştirilerek yeni kompleksler hazırlanabilir.
- ✓ Hazırlanacak olan bu yeni metal-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri incelenebilir.
- ✓ Amidasyon tepkimesinde yan ürün olarak H₂ gazı oluşması ileri de biyokütleden hidrojen sentezlenerek yakıt konusunda başka projelere fikir kaynağı oluşturabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Flammang, R., Nguyen, M. T., Bouchoux, G. ve Gerbaux, P.** (2000). Characterization of ionized carbenes in the gas phase, *International journal of mass spectrometry*, 202(1-3), A8-A25.
- [2] **Fischer, E. O. ve Maasböl, A.** (1964). On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 3(8), 580-581.
- [3] **De Fremont, P., Marion, N. ve Nolan, S. P.** (2009). Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry, *Coordination Chemistry Reviews*, 253(7-8), 862-892.
- [4] **Evren, E.** (2019). *Heteroaromatik bileşiklerin arilasyonu* (Yüksek Lisans tezi), İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [5] **Schrock, R. R.** (1979). Alkylidene complexes of niobium and tantalum, *Accounts of Chemical Research*, 12(3), 98-104.
- [6] **Jawhari, A. H., Amri, N., Mukhrish, Y. E., Gatri, R., Özdemir, I., Gürbüz, N., Mansour, L., Koko, W. S. ve Hamdi, N.** (2023). Novel ruthenium (II) N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, characterization, and evaluation of their biological activities, *Main Group Metal Chemistry*, 46(1), 20230008.
- [7] **Yiğit, B., Taslimi, P., Celepci, D. B., Taskin-Tok, T., Yiğit, M., Aygün, M., Özdemir, İ. ve Gülçin, İ.** (2023). Novel PEPPSI-type N-heterocyclic carbene palladium (II) complexes: Synthesis, characterization, in silico studies and enzyme inhibitory properties against some metabolic enzymes, *Inorganica Chimica Acta*, 544, 121239.
- [8] **Zouaghi, M. O., Amri, N., Hassen, S., Arfaoui, Y., Özdemir, N., Özdemir, I. ve Hamdi, N.** (2023). Biological determination, molecular docking and Hirshfeld surface analysis of rhodium (I)-N-heterocyclic carbene complex: Synthesis, crystal structure, DFT calculations, optical and non linear optical properties, *Inorganica Chimica Acta*, 551, 121459.
- [9] **Hayat, K., Shkeel, M., Iqbal, M. A., Khalid, M., Quah, C. K., Wong, Q. A., Rehman, A. U., Ahamed, M. B. K., Farooq, U. ve Hameed, S.** (2023). Inhibition of cell proliferation by azolium salts and silver (I)-N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, spectral and X-ray crystallographic characterizations, *Inorganica Chimica Acta*, 557, 121694.
- [10] **Karaca, E. Ö., Çiftçi, O., Özdemir, İ., Yakali, G., Aygün, M., Gürbüz, N. ve Özdemir, İ.** (2019). Platinum (II) N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, characterization and cytotoxic properties, *Applied Organometallic Chemistry*, 33(7), e4851.
- [11] **Dindar, S., Kharat, A. N. ve Abbasi, A.** (2022). Green and chemo selective amine methylation using methanol by an organometallic ruthenium complex, *Journal of Organometallic Chemistry*, 957, 122155.
- [12] **Walden, A. G. ve Miller, A. J.** (2015). Rapid water oxidation electrocatalysis by a ruthenium complex of the tripodal ligand tris (2-pyridyl) phosphine oxide, *Chemical Science*, 6(4), 2405-2410.

- [13] Peng, X., Tang, Q., Zhu, H., Bai, L., Zhao, H. ve Chen, Y. (2023). Study on antitumor activity of three ruthenium arene complexes in vitro, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 247, 112310.
- [14] Keppler, B. K., Henn, M., Juhl, U. M., Berger, M. R., Niebl, R. ve Wagner, F. E. (1989). New Ruthenium Complexes for the Treatment of Cancer, *Progress in Clinical Biochemistry and Medicine*, 10, 41-69.
- [15] Nguyen, S. T., Johnson, L. K., Grubbs, R. H. ve Ziller, J. W. (1992). Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a group VIII carbene complex in protic media, *Journal of the American Chemical Society*, 114(10), 3974-3975.
- [16] Wu, Z., Nguyen, S. T., Grubbs, R. H. ve Ziller, J. W. (1995). Reactions of ruthenium carbenes of the type $(PPh_3)_2(X)2Ru:CH-CH:CPh_2$ ($X=Cl$ and CF_3COO) with strained acyclic olefins and functionalized olefins, *Journal of the American Chemical Society*, 117(20), 5503-5511.
- [17] Scholl, M., Ding, S., Lee, C. W. ve 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(6), 953-956.
- [18] Despagnet-Ayoub, E. ve Grubbs, R. H. (2004). A stable four-membered N-heterocyclic carbene, *Journal of the American Chemical Society*, 126(33), 10198-10199.
- [19] Maji, B., Vedachalan, S., Ge, X., Cai, S. ve Liu, X. W. (2011). N-heterocyclic carbene-mediated oxidative esterification of aldehydes: Ester formation and mechanistic studies, *The Journal of Organic Chemistry*, 76(9), 3016-3023.
- [20] Suzuki, Y., Ota, S., Fukuta, Y., Ueda, Y. ve Sato, M. (2008). N-Heterocyclic carbene-catalyzed nucleophilic arylation of fluorobenzenes, *The Journal of Organic Chemistry*, 73(6), 2420-2423.
- [21] Yan, J., Sun, R., Shi, K., Li, K., Yang, L. ve Zhong, G. (2018). N-heterocyclic carbene-catalyzed asymmetric benzoin reaction in water, *The Journal of organic chemistry*, 83(14), 7547-7552.
- [22] Enders, D., Niemeier, O. ve Henseler, A. (2007). Organocatalysis by N-heterocyclic carbenes, *Chemical Reviews*, 107(12), 5606-5655.
- [23] Huynh, H. V. (2018). Electronic properties of N-heterocyclic carbenes and their experimental determination, *Chemical reviews*, 118(19), 9457-9492.
- [24] Gürbüz, N. (2002). *Polimer destekli karben kompleksleri ve özellikleri* (Doktora tezi), İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [25] Kühl, O. (2010). *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*. Institute for Biochemistry, Ernst-Moritz-Arndt University of Greifswald, Germany.
- [26] Crudden, C. M. ve Allen, D. P. (2004). Stability and reactivity of N-heterocyclic carbene complexes, *Coordination chemistry reviews*, 248(21-24), 2247-2273.
- [27] Crabtree, R. H. (2013). Abnormal, mesoionic and remote N-heterocyclic carbene complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 257 (3-4), 755-766.
- [28] Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P. ve Bertrand, G. (2000). Stable carbenes, *Chemical Reviews*, 100(1), 39-92.

- [29] **Öfele, K.** (1968). 1,3-dimethyl-4-imidazolylidene-(2)-pentacarbonyl chromium a new transition metal carbene complex, *Organometallic Chemistry*, 12, 42-43.
- [30] **Wanzlick, H. W. ve Schönherr, H. J.** (1968). Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 7(2), 141-142.
- [31] **Cardin, D. J., Cetinkaya, B., Lappert, M. F., Manojlović-Muir, L. ve Muir, K. W.** (1971). An electron-rich olefin as a source of co-ordinated carbene; synthesis of trans-PtCl₂ [C (NPhCH₂)₂] PEt₃, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, (8), 400-401.
- [32] **Wanzlick, H. W. ve Schikora, E.** (1960). Ein neuer Zugang zur Carben-Chemie, *Angewandte Chemie*, 72(14), 494-494.
- [33] **Arduengo III, A. J., Harlow, R. L. ve Kline, M.** (1991). A stable crystalline carbene, *Journal of the American Chemical society*, 113(1), 361-363.
- [34] **Herrmann, W. A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C. ve Artus, G. R.** (1995). Metal complexes of N-heterocyclic carbenes—a new structural principle for catalysts in homogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(21), 2371-2374.
- [35] **Connon, S. J. ve Blechert, S.** (2002). A solid-supported phosphine-free ruthenium alkylidene for olefin metathesis in methanol and water, *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 12(14), 1873-1876.
- [36] **Opstal, T ve Verpoort, F.** (2002). Atom transfer radical addition and enol-ester synthesis catalyzed by Ru-vinylidene complexes, *Tetrahedron Letters*, 43 (50), 9259-9263.
- [37] **Scholl, M., Trnka, T. M., Morgan, J. P. ve Grubbs, R. H.** (1999). Increased ring closing metathesis activity of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with imidazolin-2-ylidene ligands, *Tetrahedron Letters*, 40(12), 2247-2250.
- [38] **Drozdak, R., Allaert, B., Ledoux, N., Dragutan, I., Dragutan, V. ve Verpoort, F.** (2005). Ruthenium complexes bearing bidentate Schiff base ligands as efficient catalysts for organic and polymer syntheses, *Coordination Chemistry Reviews*, 249(24), 3055-3074.
- [39] **Marshall, C., Ward, M. F. ve Harrison, W. T.** (2005). Synthesis of chiral chelating N-heterocyclic carbene complexes of ruthenium, *Journal of organometallic chemistry*, 690(17), 3970-3975.
- [40] **Conrad, J. C., Camm, K. D. ve Fogg, D. E.** (2006). Ru-aryloxide metathesis catalysts with enhanced lability: Assessing the efficiency and homogeneity of initiation via ring-opening metathesis polymerization studies, *Inorganica chimica acta*, 359(6), 1967-1973.
- [41] **Schürer, S. C., Gessler, S., Buschmann, N. ve Blechert, S.** (2000). Synthesis and Application of a Permanently Immobilized Olefin-Metathesis Catalyst, *Angewandte Chemie International Edition*, 39(21), 3898-3901.
- [42] **Lord, R. L., Wang, H., Vieweger, M. ve Baik, M. H.** (2006). What difference one double bond makes: Electronic structure of saturated and unsaturated n-heterocyclic carbene ligands in Grubbs 2nd generation-type catalysts, *Journal of organometallic chemistry*, 691(24-25), 5505-5512.

- [43] **Dragutan, V., Dragutan, I., Delaude, L. ve Demonceau, A.** (2007). NHC–Ru complexes—Friendly catalytic tools for manifold chemical transformations, *Coordination chemistry reviews*, 251(5-6), 765-794.
- [44] **Akkoç, M.** (2022). Benzimidazole-based N–heterocyclic carbene Ruthenium(II) complexes: Synthesis and C–H bond activation properties, *Journal of Molecular Structure*, 1270, 133999.
- [45] **Gürbüz, N., Yaşar, S., Özcan, E. Ö., Özdemir, İ. ve Çetinkaya, B.** (2010). Transfer Hydrogenation of Ketones by Ruthenium Complexes Bearing Benzimidazol-2-ylidene Ligands, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010 (19), 3051-3059.
- [46] **Özcan, E. Ö.** (2009). *Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi* (Yüksek Lisans tezi), İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [47] **Jazzar, R.** (2003). *Small molecule activation by ruthenium phosphine and n-heterocyclic carbene complexes* (PhD Thesis), University of Bath, United Kingdom.
- [48] **Çetinkaya, B., Demir, S., Özdemir, I., Toupet, L., Sémeril, D., Bruneau, C. ve Dixneuf, P. H.** (2003). η^6 -Mesityl, η^1 -Imidazolinylidene–Carbene–Ruthenium (II) Complexes: Catalytic Activity of their Allenylidene Derivatives in Alkene Metathesis and Cycloisomerisation Reactions, *Chemistry–A European Journal*, 9(10), 2323-2330.
- [49] **Wang, H. M. ve Lin, I. J.** (1998). Facile Synthesis of Silver (I)-Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents, *Organometallics*, 17 (5), 972-975.
- [50] **Poyatos, M., Maisse-François, A., Bellemin-Laponnaz, S., Peris, E. ve Gade, L. H.** (2006). Synthesis and structural chemistry of arene-ruthenium half-sandwich complexes bearing an oxazolinyl–carbene ligand, *Journal of organometallic chemistry*, 691(12), 2713-2720.
- [51] **Karaca, E. Ö., Dehimat, Z. I., Yaşar, S., Gürbüz, N., Tebbani, D., Cetinkaya B. ve Özdemir, İ.** (2021). Ru (II)-NHC catalysed N-Alkylation of amines with alcohols under solvent-free conditions, *Inorganica Chimica Acta*, 520, 120294.
- [52] **Hamdi, N., Mansour, L., Al-Tamimi, J., Al-Hazmy, S. M., Gurbuz, N. ve Özdemir, I.** (2022). Synthesis and Investigation of Antimicrobial, Antioxidant, Enzymatic Inhibitory, and Antiproliferative Activities of Ruthenium (II) Complexes Bearing Benzimidazole-Based N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1-25.
- [53] **Al-Zoubi, R. M., Marion, O. ve Hall, D. G.** (2008). Direct and Waste-Free Amidations and Cycloadditions by Organocatalytic Activation of Carboxylic Acids at Room Temperature, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 2876-2879.
- [54] **Nirmala, M. ve Viswanathamurthi, P.** (2016). Design and Synthesis of Ruthenium (II) OCO Pincre Type NHC Complexes and Their Catalytic Role Towards The Synthesis of Amides, *Journal of Chemical Science*, 128, 9-21.
- [55] **Yamaguchi, K., Kobayashi, H., Wang, Y., Oishi, T., Ogasawara, Y. ve Mizuno, N.** (2013). Green oxidative synthesis of primary amides from primary alcohols or aldehydes catalyzed by a cryptomelane-type manganese oxide-based octahedral molecular sieve, OMS-2. *Catalysis Science & Technology*, 3(2), 318-327.
- [56] **Chen, C. ve Hong, S. H.** (2011). Oxidative amide synthesis directly from alcohols with amines, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 9 (), 20-26.

- [57] **Carey, J. S., Laffan, D., Thomson, C. ve Williams, M. T.** (2006). Analysis of the reactions used for the preparation of drug candidate molecules, *Organic & biomolecular chemistry*, 4(12), 2337-2347.
- [58] **Chen, C., Verpoort, F. ve Wu, Q.** (2016). Atom-economic dehydrogenative amide synthesis via ruthenium catalysis, *RSC advances*, 6(60), 55599-55607.
- [59] **Chen, C., Zhang, Y. ve Hong, S. H.** (2011). N-heterocyclic carbene based ruthenium-catalyzed direct amide synthesis from alcohols and secondary amines: Involvement of esters, *The Journal of Organic Chemistry*, 76(24), 10005-10010.
- [60] **Naota, T. ve Murahashi, S. I.** (1991). Ruthenium-catalyzed transformations of amino alcohols to lactams, *Synlett*, 1991(10), 693-694.
- [61] **Gunanathan, C. ve Milstein, D.** (2013). Applications of acceptorless dehydrogenation and related transformations in chemical synthesis, *Science*, 341(6143), 1229712.
- [62] **Gunanathan, C. ve Milstein, D.** (2014). Bond Activation and Catalysis by Ruthenium Pincer Complexes, *Chemical Reviews*, 114(24), 12024-12087.
- [63] **Kang, B., Fu, Z. ve Hong, S. H.** (2013). Ruthenium-catalyzed redox-neutral and single-step amide synthesis from alcohol and nitrile with complete atom economy, *Journal of the American Chemical Society*, 135(32), 11704-11707.
- [64] **Allen, C. L. ve Williams, J. M. J.** (2011). Metal-catalysed approaches to amide bond formation, *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3405-3415.
- [65] **Gunanathan, C., Ben-David, Y. ve Milstein, D.** (2007). Direct synthesis of amides from alcohols and amines with liberation of H₂, *Science*, 317(5839), 790-792.
- [66] **Watson, A. J., Maxwell, A. C. ve Williams, J. M.** (2009). Ruthenium-catalyzed oxidation of alcohols into amides, *Organic Letters*, 11(12), 2667-2670.
- [67] **Nordstrøm, L. U., Vogt, H. ve Madsen, R.** (2008). Amide synthesis from alcohols and amines by the extrusion of dihydrogen, *Journal of the American Chemical Society*, 130(52), 17672-17673.
- [68] **Zhang, Y., Chen, C., Ghosh, S. C., Li, Y. ve Hong, S. H.** (2010). Well-defined N-heterocyclic carbene based ruthenium catalysts for direct amide synthesis from alcohols and amines, *Organometallics*, 29(6), 1374-1378.
- [69] **Kim, K., Kang, B. ve Hong, S. H.** (2015). N-Heterocyclic carbene-based well-defined ruthenium hydride complexes for direct amide synthesis from alcohols and amines under base-free conditions, *Tetrahedron*, 71(26-27), 4565-4569.
- [70] **Malineni, J., Merkens, C., Keul, H. ve Möller, M.** (2013). An efficient N-heterocyclic carbene based ruthenium-catalyst: Application towards the synthesis of esters and amides, *Catalysis Communications*, 40, 80-83.
- [71] **Xie, X. ve Huynh, H. V.** (2015). Tunable dehydrogenative amidation versus amination using a single ruthenium-NHC catalyst, *ACS Catalysis*, 5(7), 4143-4151.
- [72] **Cheng, H., Xiong, M. Q., Cheng, C. X., Wang, H. J., Lu, Q., Liu, H. F., Yao, F. B., Chen, C. ve Verpoort, F.** (2018). In situ generated ruthenium catalyst systems bearing diverse N-heterocyclic carbene precursors for atom-economic amide synthesis from alcohols and amines, *Chemistry-An Asian Journal*, 13(4), 440-448.

- [73] Wang, W. Q., Wang, Z. Q., Sang, W., Zhang, R., Cheng, H., Chen, C. ve Peng, D. Y. (2021). Dehydrogenative amide synthesis from alcohols and amines utilizing N-heterocyclic carbene-based ruthenium complexes as efficient catalysts: The influence of catalyst loadings, ancillary and added ligands, *Polyhedron*, 195, 114979.
- [74] Kim, S. H. ve Hong, S. H. (2016). Ruthenium-Catalyzed Urea Synthesis Using Methanol as the C1 Source, *Organic Letters*, 18(2), 212–215.
- [75] Kang, B. ve Hong, S. H. (2015). Hydrogen acceptor- and base-free N-formylation of nitriles and amines using methanol as C₁ Source, *Advanced Synthesis and Catalysis*, 357(4), 834-840.
- [76] Chang, S. ve Grubbs, R. H. (1998). Recent Advances in Olefin Metathesis and Its Application in Organic Synthesis, *Tetrahedron*, 54(18), 4413-4450.
- [77] Colacino, E., Martinez, J. ve Lamaty, F. (2007). Preparation of NHC–ruthenium complexes and their catalytic activity in metathesis reaction, *Coordination Chemistry Reviews*, 251(5-6), 726-764.
- [78] Lu, X., Fan, L., Phelps, C. B., Davie, C. P. ve Donahue, C. P. (2017). Ruthenium promoted on-DNA ring-closing metathesis and cross-metathesis, *Bioconjugate Chemistry*, 28(6), 1625-1629.
- [79] Grela, K. ve Bieniek, M. (2001). Highly selective cross-metathesis with phenyl vinyl sulphone using the ‘second generation’ Grubbs’ catalyst, *Tetrahedron Letters*, 42(36), 6425-6428.
- [80] Wan, K. Y., Sung, M. M., Lough, A. J. ve Morris, R. H. (2017). Half-sandwich ruthenium catalyst bearing an enantiopure primary amine tethered to an N-heterocyclic carbene for ketone hydrogenation, *ACS Catalysis*, 7(10), 6827-6842.
- [81] Ogata, O., Nakayama, Y., Nara, H., Fujiwhara, M. ve Kayaki, Y. (2016). Atmospheric Hydrogenation of Esters Catalyzed by PNP-Ruthenium Complexes with an N-Heterocyclic Carbene Ligand, *Organic letters*, 18(15), 3894-3897.
- [82] Le, L., Liu, J., He, T., Kim, D., Lindley, E. J., Cervarich, T. N., Malek, J. C., Pham, J., Buck, M. R. ve Chianese, A. R. (2018). Structure–function relationship in ester hydrogenation catalyzed by ruthenium CNN-pincer complexes, *Organometallics*, 37(19), 3286-3297.
- [83] Le, L., Liu, J., He, T., Malek, J. C., Cervarich, T. N., Buttner, J. C., Pham, J., Keith, J. M. ve Chianese, A. R. (2019). Unexpected CNN-to-CC Ligand Rearrangement in Pincer–Ruthenium Precatalysts Leads to a Base-Free Catalyst for Ester Hydrogenation, *Organometallics*, 38(17), 3311-3321.
- [84] Hillier, A. C., Lee, H. M., Stevens, E. D. ve Nolan, S. P. (2001). Cationic iridium complexes bearing imidazol-2-ylidene ligands as transfer hydrogenation catalysts, *Organometallics*, 20(20), 4246-4252.
- [85] Akkoç, M., Öz, E., Demirel, S., Dorcet, V., Roisnel, T., Bayri, A., Bruneau, C., Altin, S., Yaşar, S. ve Özdemir, İ. (2018). Investigation of potential hybrid capacitor property of chelated N-Heterocyclic carbene Ruthenium (II) complex, *Journal of Organometallic Chemistry*, 866, 214-222.
- [86] Çetinkaya, B., Özdemir, I., Bruneau, C. ve Dixneuf, P. H. (1997). Ruthenium-carbene catalysts for the synthesis of 2, 3-dimethylfuran. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 118(1), L1-L4.

- [87] **Poste, A. E., Grung, M. ve Wright, R. F.** (2014). Amines and amine-related compounds in surface waters: A review of sources, concentrations and aquatic toxicity, *Science of the total environment*, 481, 274-279.
- [88] **Wang, X., Yang, H., Zhou, B., Wang, X. ve Xie, Y.** (2015). Effect of oxidation on amine-based pharmaceutical degradation and N-Nitrosodimethylamine formation, *Water Research*, 87, 403-411.
- [89] **Weiss, K. D.** (1997). Paint and coatings: A mature industry in transition, *Progress in polymer science*, 22(2), 203-245.
- [90] **Schumann, H., Freitag, S., Girgsdies, F., Hemling, H. ve Kociok-Köhn, G.** (1998). Homoleptic organometallic compounds of zinc, cadmium, and mercury, Intramolecularly stabilized by amine ligands, *European journal of inorganic chemistry*, 1998(2), 245-252.
- [91] **Kaloğlu, M., Gürbüz, N., Sémeril, D. ve Özdemir, İ.** (2018). Ruthenium (II)-(p-cymene)-N-Heterocyclic Carbene Complexes for the N-Alkylation of Amine Using the Green Hydrogen Borrowing Methodology. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018(10), 1236-1243.
- [92] **Edwards, M. G. ve Williams, J. M. J.** (2002). Catalytic Electronic Activation: Indirect “Wittig” Reaction of Alcohols, *Angewandte Chemie*, 114(24), 4934-4937.
- [93] **Mitchell, J. A.** (1932). Heterogeneous catalysis, *Journal of Chemical Education*, 9(2), 262-271.
- [94] **Bähn, S., Imm, S., Neubert, L., Zhang, M., Neumann, H. ve Beller, M.** (2011). The catalytic amination of alcohols, *ChemCatChem*, 3(12), 1853-1864.
- [95] **Ulu, Ö. D., Gürbüz, N. ve Özdemir, İ.** (2018). Alkylation of cyclic amines with alcohols catalyzed by Ru (II) complexes bearing N-Heterocyclic carbenes, *Tetrahedron*, 74(6), 645-651.
- [96] **Yiğit, M., Karaca, E. Ö., Yiğit, B., Gürbüz, N. ve Özdemir, İ.** (2019). Ruthenium (II)-NHC-catalyzed (NHC= perhydrobenzimidazol-2-ylidene) alkylation of amines using the hydrogen borrowing methodology under solvent-free conditions, *Transition Metal Chemistry*, 44, 565-573.
- [97] **Kaloğlu, M.** (2019). Half-sandwich ruthenium-carbene catalysts: Synthesis, characterization, and catalytic application in the N-alkylation of amines with alcohols, *Inorganica Chimica Acta*, 498, 119163.
- [98] **Murelli, R. P., Catalan, S., Gannon, M. P. ve Snapper, M. L.** (2008). Ruthenium-catalyzed tandem enyne-cross metathesis–cyclopropanation: Three-component access to vinyl cyclopropanes, *Tetrahedron Letters*, 49(40), 5714-5717.
- [99] **Nunewar, S., Kumar, S., Talakola, S., Nanduri, S. ve Kanchupalli, V.** (2021). Co (III), Rh (III) & Ir (III)-Catalyzed Direct C–H Alkylation/Alkenylation/Arylation with Carbene Precursors, *Chemistry–An Asian Journal*, 16(5), 443-459.
- [100] **Çiçek, M.** (2022). *Bazı Yeni N-Alkil Benzimidazol Türevlerinin Rutenyum Ve Palladyum Kompleksleri: Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi* (Doktora tezi), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

- [101] **Demir, S., Özdemir, I. ve Cetinkaya, B.** (2009). Synthesis and catalytic properties of novel ruthenium N-heterocyclic-carbene complexes, *Journal of organometallic chemistry*, 694(25), 4025-4031.
- [102] **Kumari, S., Sharma, C., Srivastava, A. K., Satrawala, N., Sharma, K. N. ve Joshi, R. K.** (2021). Half-Sandwich (η^6 -Benzene) Ruthenium (II) Complex of Picolyl Functionalized N-Heterocyclic Carbene as an Efficient Catalyst for Thioether Directed C–H Alkenylation of Arenes, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021(35), 3648-3653.
- [103] **Mumcu, A., Karataş, M. O., Özdemir, N., Erdoğan, A. ve Küçükbaş, H.** (2023). Ruthenium, rhodium and iridium complexes of a silyl-substituted N-heterocyclic carbene ligand and their catalytic performance in hydrosilylation of terminal alkynes, *Journal of Organometallic Chemistry*, 997, 122791.
- [104] **Çetinkaya, B., Çetinkaya, E., Küçükbaş, H. ve Durmaz, R.** (1996). Antimicrobial activity of carbene complexes of rhodium (I) and ruthenium (II), *Arzneimittelforschung*, 46(8), 821-823.
- [105] **Suárez-Moreno, G. V., Hernández-Romero, D., García-Barradas, Ó., Vázquez-Vera, Ó., Rosete-Luna, S., Cruz-Cruz, C. A., López-Monteon, A., Carrillo-Ahumada, J., Morales-Morales, D. ve Colorado-Peralta, R.** (2022). Second and third-row transition metal compounds containing benzimidazole ligands: An overview of their anticancer and antitumour activity, *Coordination Chemistry Reviews*, 472, 214790.
- [106] **Onar, G., Gürses, C., Karataş, M. O., Balcıoğlu, S., Akbay, N., Özdemir, N., Ateş, B. ve Alici, B.** (2019). Palladium (II) and ruthenium (II) complexes of benzotriazole functionalized N-heterocyclic carbenes: Cytotoxicity, antimicrobial, and DNA interaction studies, *Journal of Organometallic Chemistry*, 886, 48-56.
- [107] **Chen, C., Xu, C., Li, T., Lu, S., Luo, F. ve Wang, H.** (2020). Novel NHC-coordinated ruthenium (II) arene complexes achieve synergistic efficacy as safe and effective anticancer therapeutics, *European journal of medicinal chemistry*, 203, 112605.
- [108] **Kumarasamy, K., Devendhiran, T., Asokan, S. M., Mahendran, R., Lin, M. C., Chien, W. J., Ramasamy, S. K. ve Huang, C. Y.** (2023). Synthesis and structural characterization of C, N-benzimidazole based ruthenium (II) complex with in vitro anticancer activity, *Inorganic Chemistry Communications*, 152, 110662.
- [109] **Akkoç, M., Balcıoğlu, S., Gürses, C., Tok, T. T., Ateş, B. ve Yaşar, S.** (2018). Protonated water-soluble N-heterocyclic carbene ruthenium (II) complexes: Synthesis, cytotoxic and DNA binding properties and molecular docking study, *Journal of Organometallic Chemistry*, 869, 67-74.
- [110] **Perrin, D. D., Armarego, W. L. ve Perrin, D. R.** (1980). Purification of laboratory chemicals. Pergamon Press Ltd., Sec., Ed.
- [111] **Bennett, M. A., Huang, T. N., Matheson, T. W., Smith, A. K., Ittel, S. ve Nickerson, W.** (1982). (η^6 -Hexamethylbenzene) ruthenium complexes, *Inorganic Syntheses*, 21, 74-78.
- [112] **Karci, H.** (2022). *Gümüş-Benzimidazol-2-İliden Kompleksleri ve Biyolojik Özellikleri* (Doktora tezi), İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [113] **Karci, H., DüNDAR, M., Nawaz, Z., Özdemir, İ., Gürbüz, N., Koç, A., Özdemir, İ., Mansour, L. ve Hamdi, N.** (2024). Sythesis, characterisation, anticancer and

antimicrobial activity of Ag-N-heterocyclic carbene complexes containing benzimidazole derivatives, *Inorganica Chimica Acta*, 565, 121992.

- [114] **Şahin, Z.** (2014). *Metal Katalizli Sübstitüye Amin Sentezi* (Yüksek Lisans tezi), İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [115] **Al Nasr, I. S., Koko, W. S., Khan, T. A., Gürbüz, N., Özdemir, İ. ve Hamdi, N.** (2023). Evaluation of ruthenium (II) *N*-heterocyclic carbene complexes as enzymatic inhibitory agents with antioxidant, antimicrobial, antiparasitical and antiproliferative activity, *Molecules*, 28(3), 1359.
- [116] **Amri, N., Mukhrish, Y. E., Gatri, R., Gürbüz, N., Özdemir, I., Dridi, K. ve Hamdi, N.** (2023). From Synthesis to Biological Impact of Ru (II) Complexes: Preparation, Characterization, Antimicrobial, Antioxidant scavenging and Enzymatic inhibitory activities. *Egyptian Journal of Chemistry*, 66(5), 203-214.
- [117] **Şahin, Z., Gürbüz, N., Özdemir, I., Şahin, O., Büyükgüngör, O., Achard, M. ve Bruneau, C.** (2015). *N*-Alkylation and *N, C*-dialkylation of amines with alcohols in the presence of ruthenium catalysts with chelating *N*-heterocyclic carbene ligands, *Organometallics*, 34(11), 2296-2304.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ayşegül UÇAR

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2020, Fırat Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Öğretmenliği.

MESLEKİ DENEYİM:

- 02.2021-02.2023, TÜBİTAK 1001-120R030 No'lu Proje Bursiyeri, Malatya.

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN ÇALIŞMALAR

(Bildiriler)

- **Uçar, A., Gürbüz, N., Özdemir, İ.** (2022). Yeni Tip Rutenyum N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi, *34.Ulusal Kimya Kongresi*, Yalova, PS-149.
- **Evren, E., Uçar, A., Gürbüz, N., Özdemir, İ.** (2023). Amide Formation by Ru(II)-NHC Catalyzed, *19th Asian Chemical Congress, İstanbul*, PS-085.
- **Uçar, A., Gürbüz, N., Özdemir, İ.** (2024). Benimidazol Bazlı Pd-PEPPSI Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi, *IX Anorganik Kimya Kongresi*, Ankara, PS-097 .