

**İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AZOT ÜZERİNDE İŞLEVSEL GRUP TAŞIYAN  
TETRAAMİNOALKENLER ve BUNLARDAN TÜREYEN  
KARBEN KOMPLEKSLERİ**

**İsmail Özdemir**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**MALATYA**

**1995**

**İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AZOT ÜZERİNDE İŞLEVSEL GRUP TAŞIYAN  
TETRAAMİNOALKENLER ve BUNLARDAN TÜREYEN  
KARBEN KOMPLEKSLERİ**

**İsmail Özdemir**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

“ Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne”

İş bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan :

Prof.Dr. Bekir ÇETİNKAYA

Üye :

Prof.Dr. Engin ÇETİNKAYA

Üye :

Prof.Dr. Selahattin SERİN

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

...26./12../1995



Prof. Dr. Eşref Yüksel  
Enstitü Müdürü

## TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve çalışmalarını yapabilmem için büyük bir özveri ile bütün imkanlarını seferber eden, değerli bilgi ve önerileri ile çalışmalarına ışık tutan, desteği ile bana güç ve moral veren, çok büyük yardım ve ilgilerini gördüğüm tez danışman hocam **Prof.Dr. Bekir Çetinkaya**'ya teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Ayrıca çalışmam boyunca yakın desteğini ve ilgisini bir an bile eksiltmeyen, yerinde yaptığı uyarılar ile yol göstererek bana güç ve moral veren değerli hocam **Prof.Dr. Engin Çetinkaya**'ya sonsuz teşekkürlerimi arz ederim.

Laboratuvarında kısa bir süre için bana çalışma olanağı sağlayan **Prof.Dr. M.F. Lappert**'e teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Bu güne gelmemde büyük emekleri olan sevgili aileme, çalışmam sırasında gerek duyduğum her türlü yardımı büyük bir anlayış ve sabırla yapmış olan eşim Arş.Grv. İlknur Özdemir'e, her zaman yakın destek ve ilgisini esirgemeyen Arş.Grv.Dr. Bülent Alıcı, Yrd.Doç.Dr. Ahmet Mete, Yrd.Doç.Dr. Turgay Seçkin, Arş. Grv. İsmet Yılmaz, Arş.Grv. Yeter Gök ve laboratuvar arkadaşlarıma, ayrıca sıvı azot sağlayarak çalışmalarımıza destek olan 7. Ana Jet Üst komutanlığı ile Mayi Oksijen personeline ve SASA Üretim Hizmetleri Müdürlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

## KISALTMALAR

NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
HOMO	: Dolu en yüksek enerjili orbital
LUMO	: Boş en düşük enerjili orbital
L	: Ligant
Me	: Metil
Et	: Etil
Bu	: Bütil
Ph	: Fenil
Pr	: Propil
dppe	: Difenilfosfinoetan
COD	: 1,5-siklooktadien
DMF	: Dimetilformamit
THF	: Tetrahidrofuran
TMS	: Tetrametilsilan
TCNE	: Tetrasiyanoetilen
TDEA :	Tetraaminoetilen
bim	: Benzimidazol
eV	: Elektron volt
en	: Erime noktası (°C)
kn	: Kaynama noktası (°C)
<i>t</i>	: Tersiyer
<i>p</i>	: Para
<i>o</i>	: Orto
<i>d</i>	: Dublet
<i>m</i>	: Multiplet
<i>q</i>	: Kuartet
<i>s</i>	: Singlet
<i>t</i>	: Triplet
<i>qu</i>	: Kuintet

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	IV
1. GİRİŞ .....	1
1.1 Karben Komplekslerinin Sentezi. ....	2
1.1.1 Metal-karbon bağı bileşiklerin tepkimeleri. ....	4
1.1.2 Karben komplekslerinin tepkimeleri. ....	4
1.1.3 Organik öncüller.....	5
1.2 Elektronca Zengin Olefinler ve Bu Bileşiklerden Türeyen Karben Kompleksleri. ....	9
1.2.1 Elektronca zengin olefinlerin sentezi. ....	10
1.2.2 Elektronca zengin olefinlerin özellikleri. ....	12
1.3 Çalışmanın Amacı. ....	35
2. SONUÇLAR VE TARTIŞMASI.....	36
2.1 Azot Atomu Üzerinde İşlevsel Grubu Bulunan Tetraaminoalkenler.....	36
2.1.1 Köprülü tetraaminoalkenler. ....	37
2.1.2 Kuarterner bileşiklerin endotrisiklik alkenlere dönüştürülmesi. ....	48
2.1.3 N-Üzerinde işlevsel grubu bulunan ekzobisiklik tetraaminoalkenlerin sentezi. ....	54
2.2 N-Atomu Üzerinde İşlevsel Grup İçeren Tetraaminoalkenlerden Türeyen Karben Kompleksleri. ....	63
3. DENEYSEL BÖLÜM.....	87
3.1 1,2-bis(imidazolini)etan.....	88
3.2 1,3-bis(imidazolini)propan.. ....	88
3.3 1,2-bis(3-etilimidazolinyum)etan bromür.. ....	89
3.4 1,2-bis(3-alilimidazolinyum)etan bromür.. ....	89
3.5 1,3-bis(3-etilimidazolinyum)propan.. ....	90
3.6 1,2-bis(3-metilimidazolinyum)etan bromür.. ....	90
3.7 1,2-bis(3-alilimidazolinyum)etan bromür.. ....	91

3.8 1,2-bis(3-metilimidazolyum)etan bromürün NaOBu <sup>t</sup> ile etkileştirilmesi..	91
3.9 1,2-bis(3-alilimidazolyum)etan bromürün KOBu <sup>t</sup> ile etkileştirilmesi..	92
3.10 Bis(3-etilimidazolinilid-2-en)etan.....	93
3.11 Bis(3-alilimidazolinid-2-en)etan.....	94
3.12 Bis(3-etilimidazolinilid-2-en)propan.....	95
3.13 N-(2-metoksietil)etilendiamin.....	95
3.14 1-(2-metoksietil)imidazolin.....	96
3.15 1-Fenil-2-imidazolin.....	96
3.16 1-Fenil-3-alil-imidazolyum bromür.....	97
3.17 1-(2-metoksietil)-3-metilimidazolinyum iyodür.....	97
3.18 Bis(1-fenil-3-alil-imidazolinid-2-en).....	98
3.19 Bis[1-(2-metoksietil)-3-metilimidazolinid-2-en].....	98
3.20 1,2-bis(2-metoksietil)etilendiamin.....	99
3.21 Bis[1,3{di-(2-metoksietil)}imidazolinid-2-en].....	99
3.22 Bis(3-etilimidazolinilid-2-en)etanın [Ru(p-simen)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ile etkileştirilmesi...	100
3.23 Bis(3-etilimidazolinilid-2-en)etanın Ir(CO)Cl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ile etkileştirilmesi.....	101
3.24 Bis(3-etilimidazolinilid-2-en)etanın [RuCl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ile etkileştirilmesi.....	101
3.25 Bis(3-etilimidazolinilid-2-en)propanın [Ru(p-simen)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ile etkileştirilmesi..	102
3.26 Bis(1-fenil-3-alilimidazolinilid-2-en)'nin [Ru(p-simen)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ile etkileştirilmesi..	102
3.27 Bis(1-fenil-3-alilimidazolinilid-2-en)'nin [RhCl(COD)] <sub>2</sub> ile etkileştirilmesi..	103
3.28 Bis(1-fenil-3-alilimidazolinilid-2-en)'in [PtCl <sub>2</sub> (COD)] ile etkileştirilmesi..	103
3.29 Bis(1-fenil-3-alilimidazolinilid-2-en)'in [RuCl <sub>2</sub> (HMB)] <sub>2</sub> ile etkileştirilmesi..	104
3.30 Bis[1,3(di-2-metoksietil)imidazolinid-2-en]'in [RuCl <sub>2</sub> (p-simen)] <sub>2</sub> ile etkileştirilmesi.....	104
3.31 Bis[1,3(di-2-metoksietil)imidazolinid-2-en]'in [RuCl <sub>2</sub> (HMB)] <sub>2</sub> ile etkileştirilmesi.....	105
3.32 Bis[1,3(di-2-metoksietil)imidazolinid-2-en]'in [RhCl(COD)] <sub>2</sub> ile etkileştirilmesi.....	105
3.33 Üç mol Bis[1,3(di-2-metoksietil)imidazolinid-2-en]'in [RhCl(COD)] <sub>2</sub> ile etkileştirilmesi.....	106
3.34 Bis[1,3(di-2-metoksietil)imidazolinid-2-en]'in [RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] ile	

etkileştirilmesi.....	106
3.35 Bis[1-(2-metoksietil)-3-metilimidazolinid-2-en]'in $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]_2$ ile etkileştirilmesi.....	107
3.36 Bis[1-(2-metoksietil)-3-metilimidazolinid-2-en]'in $[\text{RuCl}_2(\text{HMB})]_2$ ile etkileştirilmesi.....	107
3.37 Bis[1-(2-metoksietil)-3-metilimidazolinid-2-en]'in $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ile etkileştirilmesi.....	108





Şekil 1.1	Elektronca zengin olefinler ve bunlara ilişkin simgeler.....	8
Şekil 1.2	Elektronca zengin olefinlere ait $\pi$ -moleküler orbital diyagramı.....	12
Şekil 2.1	1b bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	38
Şekil 2.2	2a'nın $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	40
Şekil 2.3	2b'ye ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	41
Şekil 2.4	2c'ye ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	42
Şekil 2.5	4a bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). ....	49
Şekil 2.6	4b bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). ....	50
Şekil 2.7	4c bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). ....	51
Şekil 2.8	4'b bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). ....	52
Şekil 2.9	7a bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). ....	56
Şekil 2.10	7b bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları. ....	57
Şekil 2.11	7c bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). ....	59
Şekil 2.12	9a bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	65
Şekil 2.13	9b bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	66
Şekil 2.14	10 bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	69
Şekil 2.15	11 bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	70
Şekil 2.16	12 bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	73
Şekil 2.17	13 bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları. ....	74
Şekil 2.18	14 bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	76
Şekil 2.19	15 bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	77
Şekil 2.20	16 kompleksinin X-ışını kırınımı sonucu bulunan yapısı.....	78
Şekil 2.21	17 bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	80
Şekil 2.22	18 bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	81
Şekil 2.23	19 bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR ve $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	83

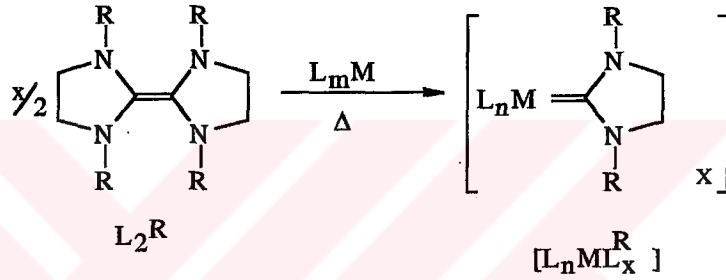
Şema 1.1 Karben komplekslerinin genel sentez yöntemleri. ....	3
Şema 1.2 Elektronca zengin olefinlerden türeyen krom kompleksleri. ....	16
Şema 1.3 Elektronca zengin olefinlerden türeyen molibden kompleksleri.....	17
Şema 1.4 Elektronca zengin olefinlerden türeyen tungusten kompleksleri. ....	18
Şema 1.5 Elektronca zengin olefinlerden türeyen mangan ve demir kompleksleri. ....	19
Şema 1.6 Elektronca zengin olefinlerden türeyen rutenyum kompleksleri .....	20
Şema 1.7 Elektronca zengin olefinlerden türeyen osmium ve kobalt.....	21
Şema 1.8 Elektronca zengin olefinlerden türeyen iridyum kompleksleri.....	21
Şema 1.9 Elektronca zengin olefinlerden türeyen rodyum kompleksleri.....	23
Şema 1.10 Elektronca zengin olefinlerden türeyen nikel kompleksleri.. ....	23
Şema 1.11 Elektronca zengin olefinlerden türeyen palladyum kompleksleri.....	24
Şema 1.12 Elektronca zengin olefinlerden türeyen altın ve platin kompleksleri.....	25
Şema 1.13 Pirimidin çekirdeği içeren karben kompleksleri. ....	26
Şema 1.14 Benzotiyazol ve benzimidazol çekirdeği içeren karben kompleksleri.....	26
Şema 1.15 Karben metal kompleksinin oluşumu için önerilen yol (M = Cr, Mo, W). ...	27
Şema 1.16 N,N''-bağlı elektronca zengin olefin metal ( M = Cr, Mo, W) komplekslerinin oluşum mekanizması.. ....	28
Şema 1.17 $[\text{RuCl}(\text{L}^{\text{R}})(\text{PPh}_3)_2]$ tipi komplekslerin sentezi. ....	29
Şema 1.18 N-İşlevsel karbenmolibden(0) XII ve XIII'nin sentezi. . ....	34
Şema 1.20 $\omega$ -difenilfosfino grubunu içeren tetraaminoalkenin, $\text{L}_2^{(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2}$ , sentezi.....	33
Şema 2.1 Köprülü tetraaminoalkenlerin hazırlanmasına ilişkin tepkimeler. ....	37
Şema 2.2 İşlevsel ruplu ekzobisiklik tetraaminoalkenlerin hazırlanışı.....	54
Şema 2.3 Köprülü olefinlerden 9 bileşiklerinin hazırlanması.....	64
Şema 2.4 İşlevsel 7a bileşiğinin $[\text{RuCl}_2\{\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}]_2$ ve $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ ile verdiği tepkimeler.....	68
Şema 2.5 7c olefininden türeyen rutenyum(II) ve rodyum(I) kompleksleri.....	72
Şema 2.6 7b bileşinin $[\text{RuCl}_2\{\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}]_2$ , $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$ ve $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ile verdiği tepkimeler. ....	79

<b>Çizelge 2.1</b>	1,2-bis(imidazolinil)propan, 1,2-bis(imidazolinilyum halojenür) etan ve propana ait fiziksel veriler. ....	44
<b>Çizelge 2.2</b>	1,2-bis(imidazolinil)propan 1,2-bis(imidazolinilyum halojenür) etan ve propana ait <sup>1</sup> H NMR verileri. ....	45
<b>Çizelge 2.3</b>	1,2-bis(imidazolinil)propan, 1,2-bis(imidazolinilyum halojenür) etan ve propana ait <sup>13</sup> C-{H} NMR verileri. ....	46
<b>Çizelge 2.4</b>	Yeni tetraaminoalkenlere (4 ve 7) ait fiziksel veriler. ....	60
<b>Çizelge 2.5</b>	Yeni tetraaminoalkenlere (4 ve 7) ait <sup>1</sup> H NMR verileri. ....	61
<b>Çizelge 2.6</b>	Yenitetraaminoalkenlere( 4 ve 7) ait <sup>13</sup> C NMR verileri. ....	62
<b>Çizelge 2.7</b>	Yeni karben komplekslerine ait fiziksel veriler. ....	84
<b>Çizelge 2.8</b>	Yeni karben komplekslerine ait kimyasal kayma değerleri. ....	85



## Özet

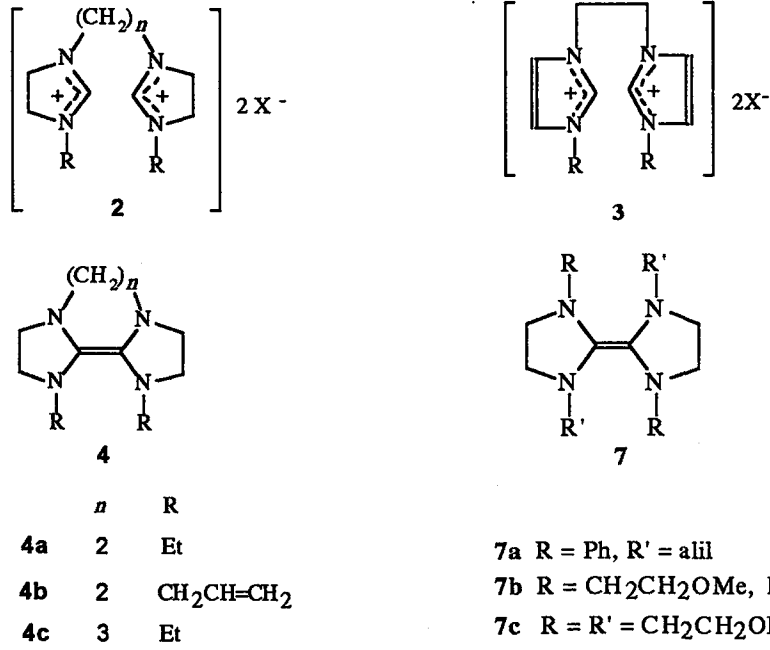
Metal karben kompleksleri,  $L_nM=CXY$ , üzerindeki çalışmalar yetmişli yıllarda çok hızlı bir gelişme göstermiştir. Çalışmalarda pek çok metal karben kompleksleri sentezlenmiş, özellikleri incelenmiş ve zayıf C=C bağı içeren  $L_2^R$  tipi (R = Me, Et,  $CH_2Ph$ , Ph) tetraaminoalkenlerin karben oluşturabilen önemli bir ligant kaynağı (prekürser) olduğu belirlenmiştir:



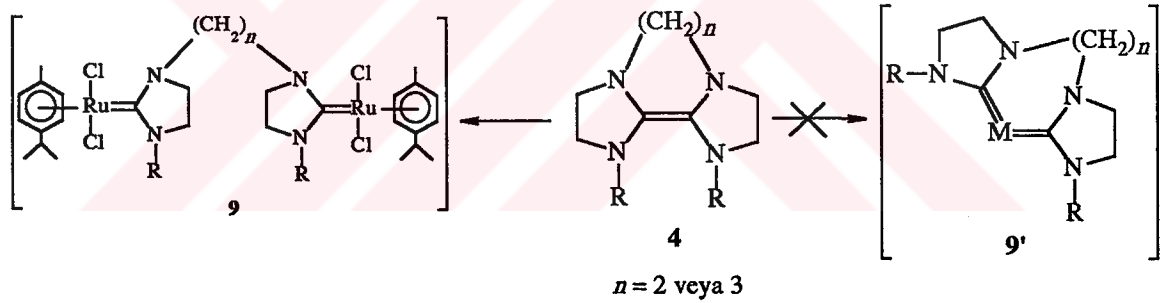
Bu çalışmanın amacı *N*-üzerinde R =  $CH_2CH_2OMe$  ve  $CH_2CH=CH_2$  işlevsel gruplarını içeren yeni tetraaminoalkenleri hazırlamak ve bunlardan türeyen karben komplekslerini karakterize etmektir. Tez üç bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde başka araştırmacılar tarafından karben kompleksleri  $[L_nM(L^R)_x]$  ve tetraaminoalkenler ( $L_2^R$ ) üzerinde yapılan çalışmalar özetlenmiştir. İkinci bölümde bulunan sonuçlar ve tartışması, üçüncü bölümde ise deneysel ayrıntı sunulmuştur.

Araştırmalarda önce “asetal” veya “tuz eliminasyon” yönteminden yararlanılarak toplam altı yeni olefin (**4a**, **4b**, **4c**, **7a**, **7b**, **7c**) sentez edilmiş, bunların fiziksel, kimyasal ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir. İmidazolinium tuzları ve dikuarternier tuzları (2) NaH veya  $KOBu^t$  ile kolayca köprülü tetraaminoalkenlere dönüştürken, bisimidazolyum tuzları (3) aynı koşullarda tepkime vermemektedir.

II



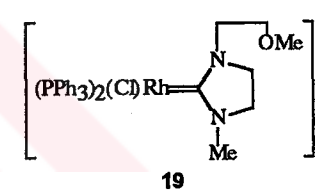
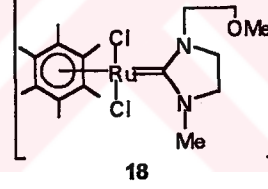
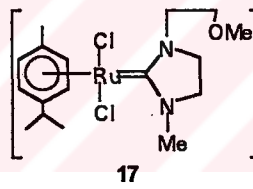
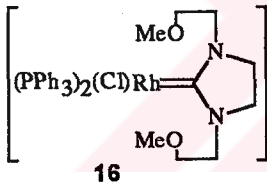
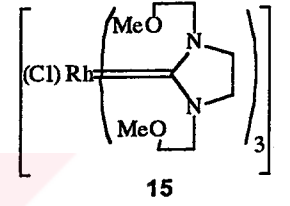
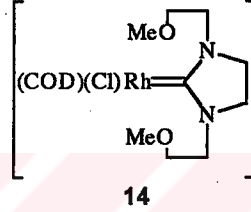
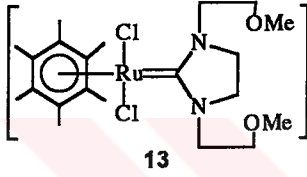
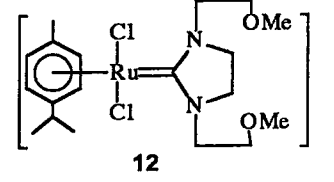
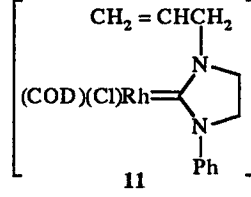
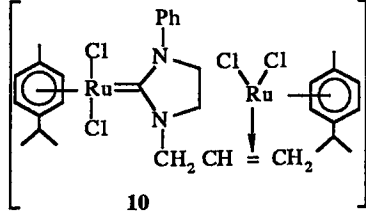
Köprülü tetraaminoalkenler (4) tepkimelerinde aynı metale bağlı bis(karben) (9') yerine iki metal arasında bis(karben)dimetal (9 *n* = 2 veya 3) oluşturmaktadır.



Azot üzerinde işlevsel grup içeren yeni tetraaminoalkenlerden (4b ve 7a) kolayca [1,3] sigmatropik çevrilmeye uğradığı için ancak 25 °C 'de tepkimelere sokulmuştur: 7a olefini metallere karşı iki farklı davranış sergilemektedir. (i) Alil grubunun başka bir metale koordinasyonu (10). (ii) Alil grubunun metallere koordinasyona katılmayışı (11). Kelat yapıdaki 1,5-sikloheptadienin uzaklaştırılması halinde alil grubunun da rodyuma koordine olabileceği sanılmaktadır.

### III

İşlevsel grup olarak 2-metoksietil grubu bulunduran elektronca zengin olefinler (7b ve 7c) ile 12-19 kompleksleri sentez edilmiş bunların yapıları elementel analiz ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

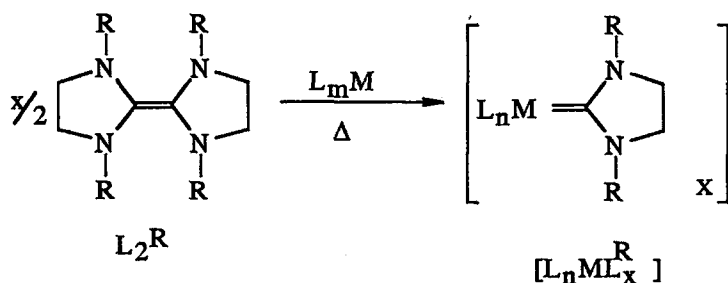


Karben komplekslerinin karakterizasyonunda  $\delta C_{\text{karb}}$  değerinin ayrı bir önemi vardır.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda iki yerine tek  $\delta C_{\text{karb}}$  sinyali gözlenmesi 15 bileşiğinin iyonik yapıda olabileceğini belirtmektedir. Bileşiğin higroskopik özellik taşıması söz konusu yapıyı doğrular niteliktedir.

Ayrıca bu çalışmada *cis*-bis(1-metil-3-fenilimidazolidin-2-iliden) sentez edilerek kristal yapısı aydınlatılmış ve elde edilen sonuçlar değerlendirilerek yayına hazırlanmıştır. Bu bileşiğin konu ile ilgisi dolaylı olduğundan hazırlanan makale taslağı ekte sunulmuştur.

## ABSTRACT

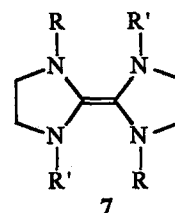
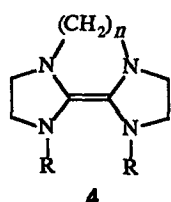
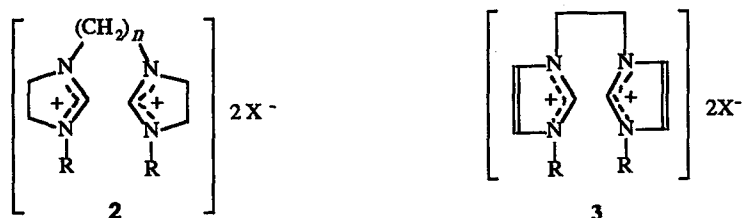
Studies on metal-carbene complexes,  $L_nM=CXY$ , increased rapidly in 70's. In those studies, most work were conducted on the synthesis of metal-carbene complexes, properties were investigated and weak C=C bond containing tetraaminoalkenes of the  $L_2^R$  type (Me, Et,  $CH_2Ph$ , Ph) were shown to be carbene ligand precursors.



The aim of this study is to prepare *N*-functionalized novel tetraaminoalkenes such as  $L_2^R$  ( $R = CH_2CH_2OMe$  and  $CH_2CH=CH_2$ ) and is to characterize carbene complexes derived from them.

This thesis consists of three sections. In the first section research which have been carried out by others on carbene complexes and tetraaminoalkenes were summarized. In the next section, results and discussion were presented. In third section, experimental details were given.

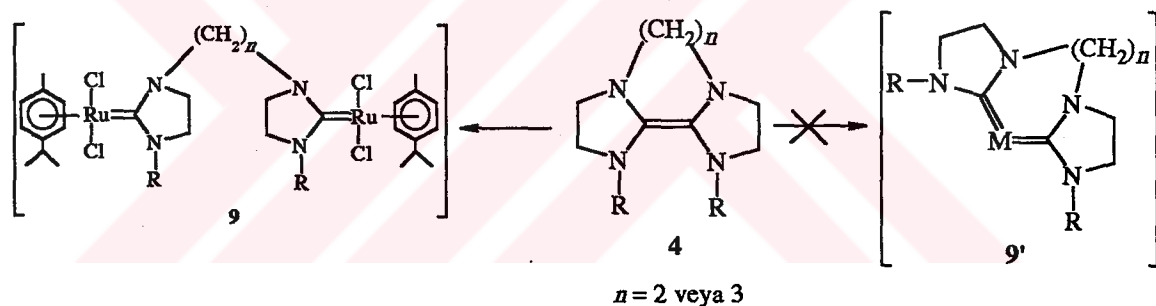
In this research six novel olefin (**4a**, **4b**, **4c**, **7a**, **7b**, **7c**) were synthesized via "acetal" or "salt elimination" methods and their physical, chemical and spectroscopic properties were investigated. The imidazolium salt and di-quaterner salt (**2**) were easily converted to bridged-tetraaminoalkenes by means of NaH or  $KOBu^t$ . Whereas, bisimidazolium salts (**3**) were inactive under the same condition.



	$n$	R
4a	2	Et
4b	2	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
4c	3	Et

7a	R = Ph, R' = allyl
7b	R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ , R' = Me
7c	R = R' = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$

The bridged-tetraaminoalkenes (4) yield bis(carbene)dimetal between two metals (9  $n = 2$ , or 3) instead of metal-bonded bis(carbene) (9').



Since functional groups on nitrogen in tetraaminoalkenes (4b or 7a) were very reactive and they can easily be converted into [1,3]-sigmatropic isomer, experiments were carried out only at 25 °C. Olefin 7a has showed two distinct bonding with metals.

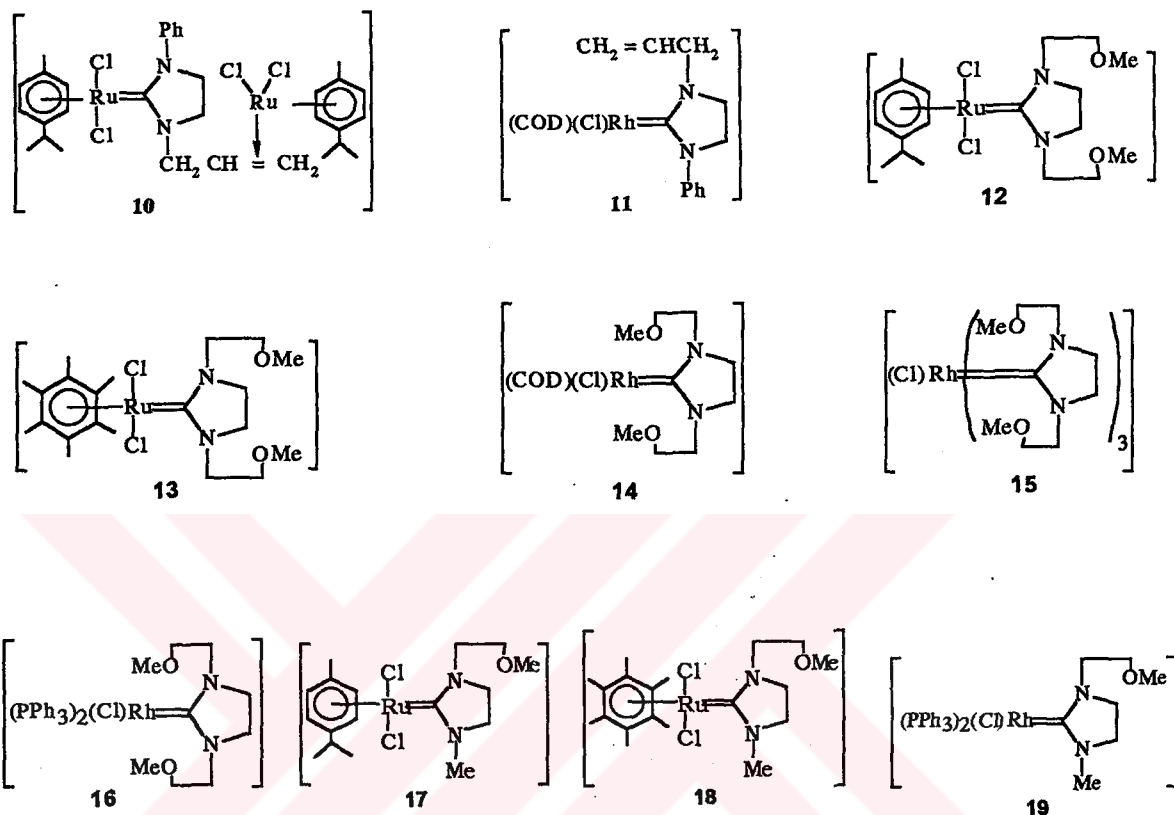
(i) Allyl coordination to the other metal atom (10). (ii) Allyl group was inactive toward coordination (11).

It was thought that allyl group would be coordinated to rhodium atom if chelated 1,5-cyclooctadiene was removed.



## VI

From 2-methoxyethyl functional groups containing electron rich olefins (**7b**, **7c**) carbene complexes (**12-19**) were synthesized and structural elucidation were completed by elemental analysis and spectroscopic methods.

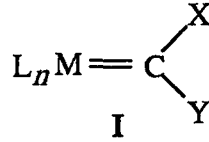


It is known that,  $\delta C_{\text{carb}}$  shows distinct advantage in the characterization of carbene complexes. In  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the compound **15** a single  $\delta C_{\text{carb}}$  signal was observed, instead of two signals indicating proved that compound **15** could be ionic in character. Hygroscopic nature of the compound is consistent with the proposed structure.

Moreover, in this study synthesis of *cis*-bis(1-methyl-3-phenylimidazolidine-2-ylidene) followed by structural elucidation by X-ray has been carried out. The results obtained were prepared for publication. Since this compound is indirectly related with subject of this thesis, the manuscript was presented as appendix.

# 1. GİRİŞ

Karben komplekslerinin, I, koordinasyon kimyasında geniş bir yeri vardır ve bu kompleksler birçok organik tepkimede rol alırlar: <sup>1-13</sup> Olefin dismütasyonu<sup>14</sup>, Fischer-Tropsch sentezi<sup>15</sup>, olefin siklopropanasyonu<sup>16</sup>, hidrosilasyon<sup>17</sup> ve furanizasyon<sup>18</sup> söz konusu organik tepkimelere örnek verilebilir. Karben komplekslerinin özellikle Fischer komplekslerinin organik sentezlerdeki uygulaması gün geçtikçe genişlemektedir.<sup>11</sup> Gram(+) bakterilere karşı bazı rodyum(I) ve rutenyum(II) karben komplekslerinin etkin ve seçimli antimikrobiyal özellik sergilediği saptanmıştır.<sup>19</sup>

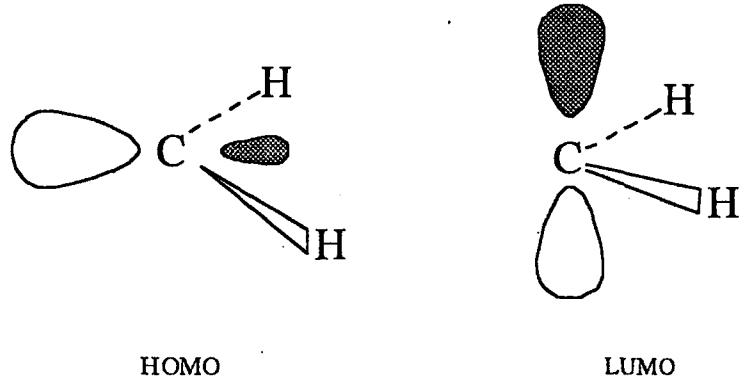


Burada  $L_n$  karben dışındaki tüm ligantaları, M geçiş metalini, X ve Y karben karbonundaki,  $C_\alpha$ , süstitüentleri göstermektedir.

IUPAC kurallarına göre metale çift bağlı karbon *alkiliden* olarak adlandırılır. Örneğin  $\text{CH}_2$  metiliden,  $\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  grubu metoksifenilmetiliden olmalıdır. Karben komplekslerine, karben karbonundaki süstitüentlere göre özel adlar verilmektedir:

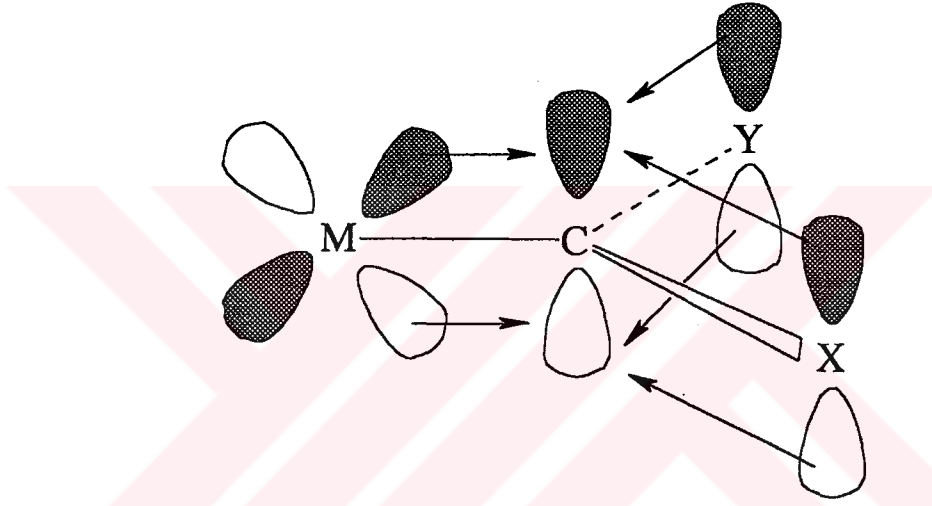
$X = Y = \text{H}$  ise böylesi bileşiklere Schrock kompleksleri veya primer karben kompleksleri;  $X = \text{H}$ ,  $Y = \text{O}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{S}$  gibi hetero atom ise sekonder karben;  $X = \text{alkil}$  veya aril,  $Y = \text{O}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{S}$  vs ise Fischer karben kompleksleri adını almaktadır.

Komplekslerde bağlanmayı anlayabilmek için önce singlet karbendeki (metilen) HOMO ve LUMO'ya bakmak gerekir.



Dolu en yüksek enerjili orbital (HOMO) iki elektronla doldurulmuş  $sp^2$  melezi iken, boş en düşük enerjili yörüngeç (LUMO) karbonun  $p_\pi$  orbitalidir. OR veya  $NR_2$  gibi elektronegatif bir grubun karben karbonuna bağlanması  $\sigma$ -bağı yolu ile elektron yoğunluğunu azaltır. Buna karşın hetero atom üzerindeki dolu  $p$ -orbitalleri LUMO üzerinden katkı yaparak karben karbonunun elektron yoğunluğunu ve LUMO'nun enerjisini artırır. Bu iki etki birbirini tamamlayıcıdır (sinerjik). Denge, süstitüentlerin niteliğine bağlıdır.

Metalin uygun simetrideki orbitalleri karben birimindeki orbitallerle etkileşerek  $\sigma$ - ve  $\pi$ - çoklu bağını oluşturur:

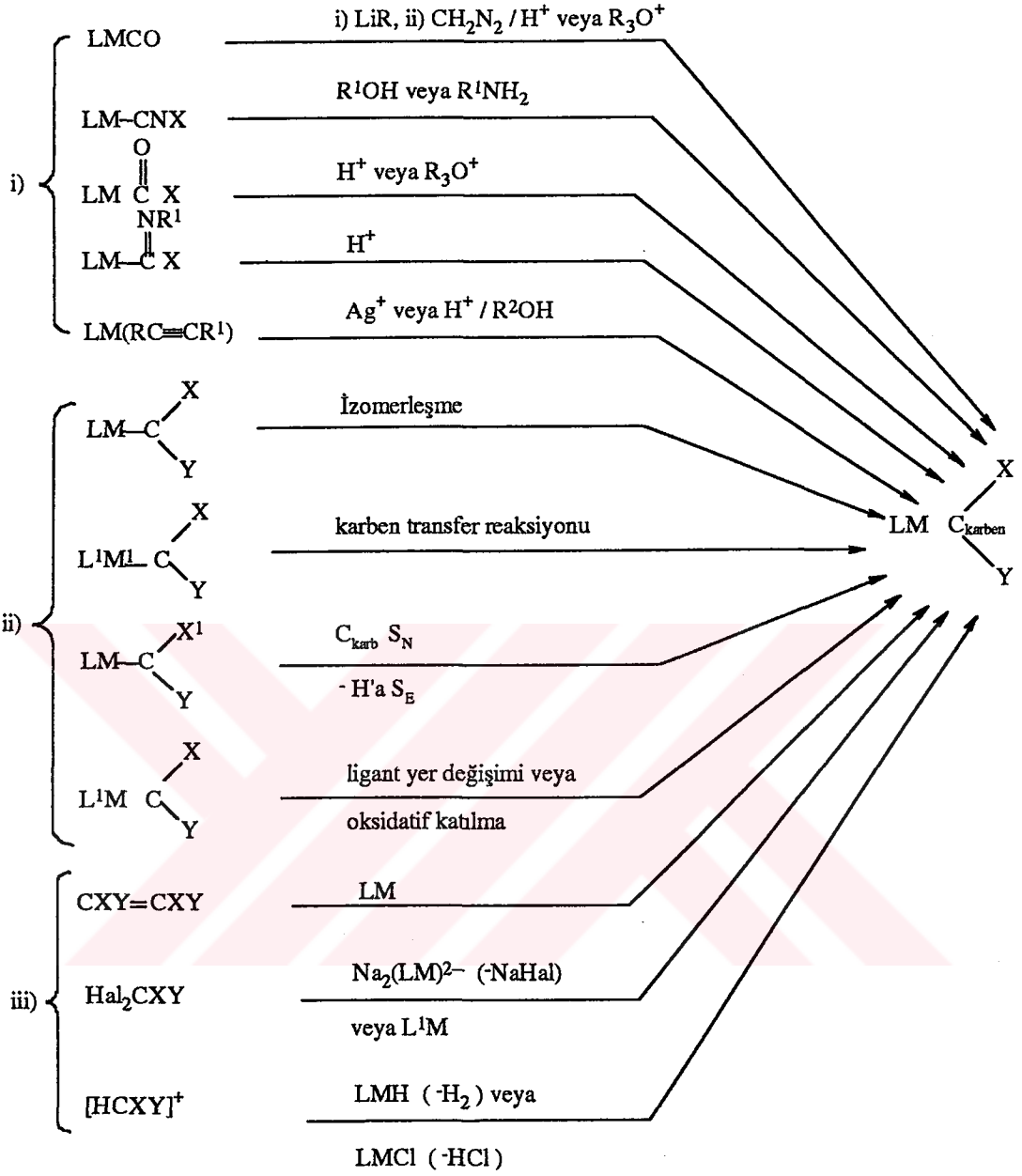


Metil, X ve Y arasında karben karbonunun ( $C_\alpha$ ) boş  $2p$ -orbitaliyle  $\pi$ -bağı yapmak üzere bir yarış vardır. Metal- karbon  $\pi$ -etkileşimi kuvvetli değilse  $M - C \pi^*$  orbitali düşük enerjilidir.  $C_\alpha$  üzerindeki yük genellikle negatiftir. Metal-karbon  $\pi$ -etkileşimi büyükse bu yük daha negatiftir. Dolayısı ile metal-karbon bağı  $M^{\delta+} - C^{\delta-}$  şeklinde kutuplaşmıştır ve  $C_\alpha$  karbonil karbonundan daha negatif yüklüdür.

### 1.1 Karben Komplekslerinin Sentezi.-

Kararlı ilk karben kompleksinin sentezinden (1964'de) bu yana yüzlerce karben kompleksi hazırlanmıştır. Günümüzde hemen hemen bütün geçiş metallerinin karben kompleksleri bilinmektedir.

Karben komplekslerinin sentezinde kullanılan belli başlı yöntemler şema 1.1'de özetlenmiştir.<sup>5</sup>

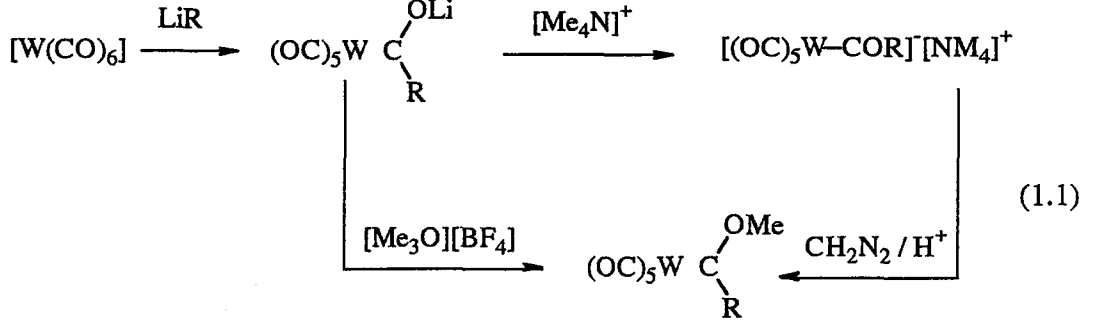


Şema 1.1 Karben komplekslerinin genel sentez yöntemleri.<sup>5</sup>

Yukarıdaki şemada görüldüğü gibi karben kompleksleri üç farklı yoldan elde edilmektedir. İlk beş reaksiyon metal-karbon bağlı başlangıç maddesi kullanılarak yapılan, sonraki dört reaksiyon mevcut karben kompleksleri üzerinde değişiklikler yapılarak oluşan karben komplekslerini, en sondaki üç reaksiyon ise başlangıç maddesi olarak organik öncüllerin kullanılmasıyla sentezlenen karben komplekslerini göstermektedir.

### 1.1.1 Metal-karbon bağılı bileşiklerin tepkimeleri.

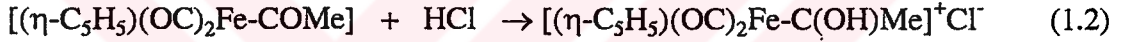
Metal karbonil yöntemi denklem (1.1)'de verilmiştir.



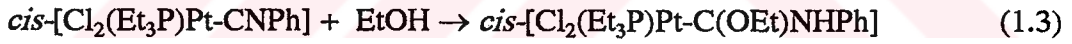
Tepkime R'nin  $\text{M-C}^{\delta+} \equiv \text{O}^{\delta-}$  grubuna nükleofilik saldırısı ile başlamaktadır.

Trialkiloksonyum tetraborat iyi bir alkilleyicidir.

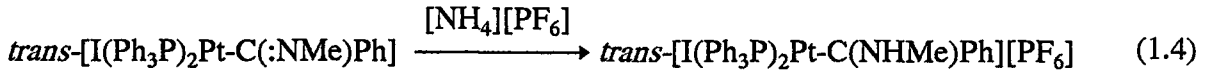
Nötral açıl bileşikleri de karben kompleksi vermektedir (1.2).



Koordine izonitriller; alkoller, pirimer aminler ve sodyum borhidrürle tepkimeye girerek karben komplekslerini oluştururlar. İlk örnek tepkime (1.3)'de gösterilmiştir.

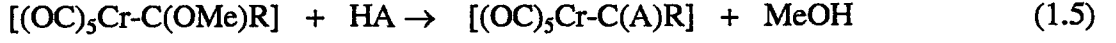


Nötral imidoil bileşiklerini karben komplekslerine dönüştürmek mümkündür (1.4).

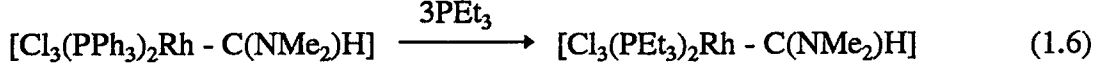


### 1.1.2 Karben komplekslerinin tepkimeleri.

Metale koordine olmuş karben ligantının tepkimeleri üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Bu kompleksler denklem (1.5) 'e göre amonyak, primer ve sekonder aminler ve tiyollerle tepkimeye girerek yeni karben kompleksleri oluştururlar. Bütün protonik bileşikler (HA) aynı davranışı göstermezler. Denklem (1.5)'de HA'nın karben kompleksleriyle olan reaksiyonunda önce MeO grubu protonlanır ve bunu nükleofilin koordinasyonu izler. Deprotonasyon ile  $\text{LM - C(NR}_2\text{)R}$  oluşur.

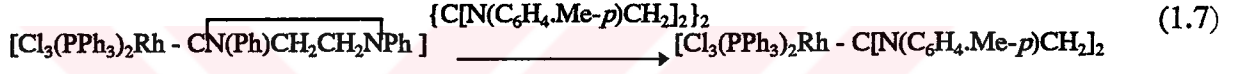


Geçiş metal karben komplekslerinde nötral veya anyonik ligantların yer değiştirme tepkimesi ile farklı karben kompleksleri sentezlenir (1.6).



Buna benzer reaksiyonlar Cr(0), Mo(0), W(0), Rh(I), Pd(II) ve Pt(II) bileşiklerinde de kullanılmıştır.

Rodyum(I) bileşiklerinde bir karben ligantının başka karben ligantı ile yer değiştirmesi mümkündür (1.7).

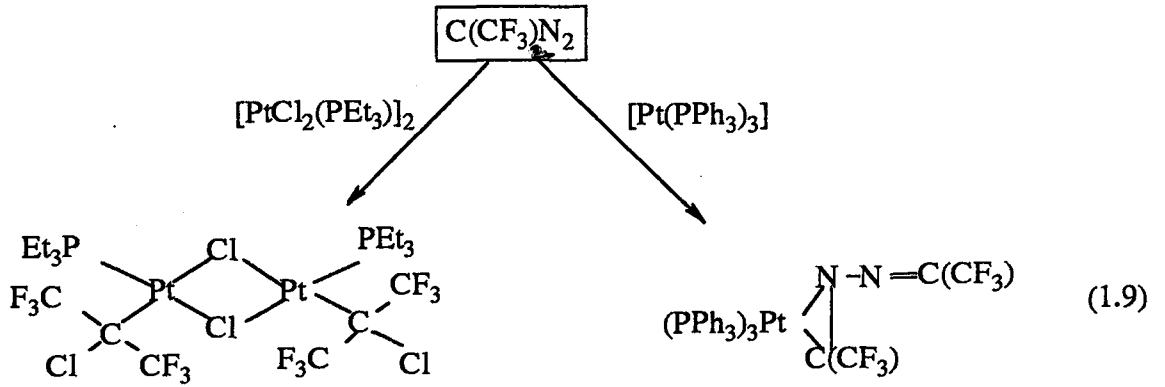


Bir metalden diğerine karben ligantının transferi ile de değişik karben kompleksleri sentezlenmektedir (1.8).

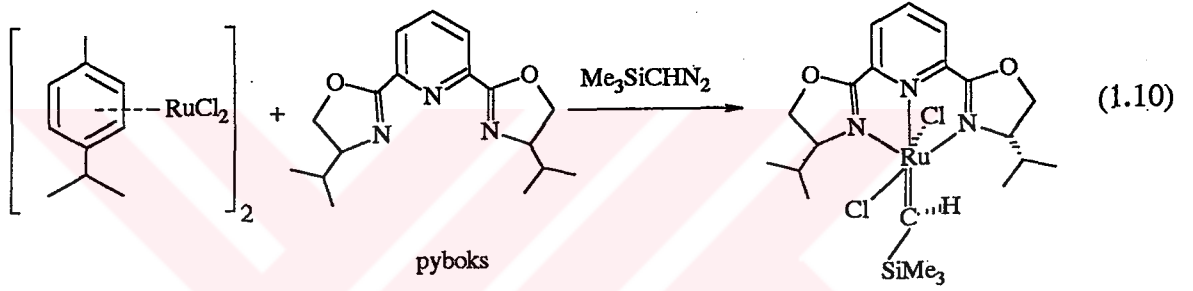


### 1.1.3- Organik öncüler.

Diazoalkanlar karben kaynağı olarak ilk akla gelen organik öncüllerdir. Çünkü diazoalkanlar kolayca N<sub>2</sub> kaybederek karbene dönüşürler; oluşan karben uygun bir tuzakla (metal bileşiği ile) yakalanabilir. Ancak, araştırmalarda bu varsayımın genellikle gerçektelemediği gözlemlenmiştir. Örneğin platin(0) ve platin(II) bileşikleri karben kompleksi vermez (1.9).<sup>21</sup>



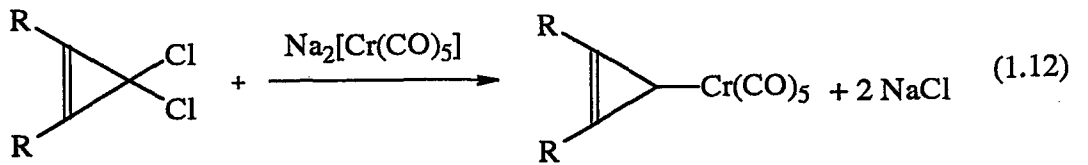
Buna karşın trimetilsilildiazometan ile  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ , pyboks karışımı etkileştirildiğinde trimetilsililkarben-rutenyum kompleksi elde edilmiştir (1.10):<sup>22</sup>



Oysa diazometan aynı koşullarda etilene dönüşerek rutenyuma koordine olmaktadır (1.11).

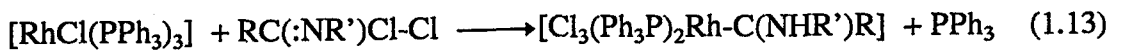


C-Cl bağı içeren *gem*-diklorürler, C-Cl bağı iyonik olduğu için, dianyonlarla etkileştiğinde karben kompleksi verir (1.12):

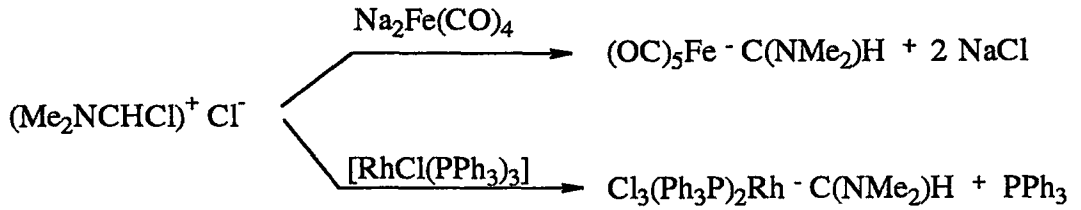


HCl varlığında imidoil klorürle etkileşen rodyum(I) bileşikleri yükseltgenerek

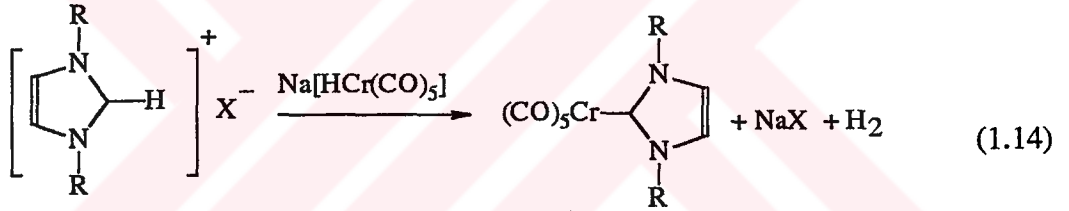
6-koordinasyonlu karben kompleksine dönüşürler.



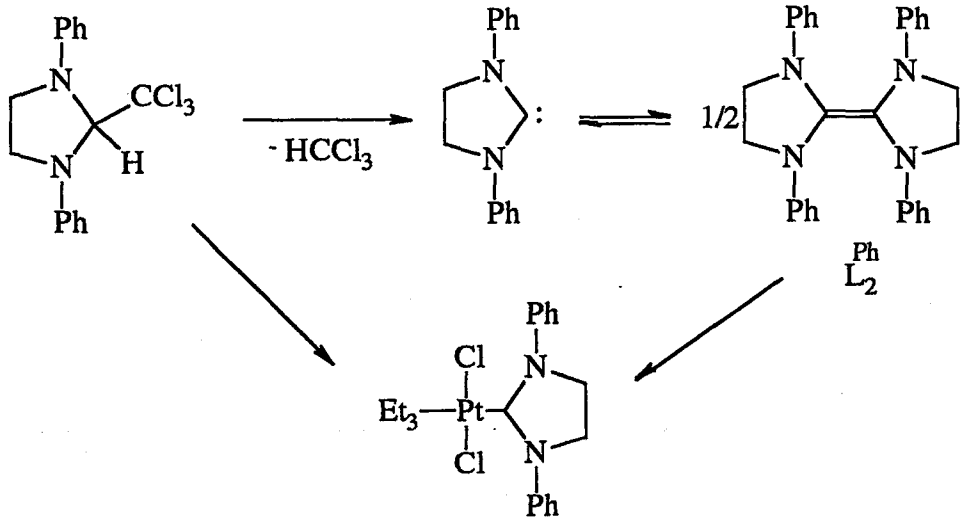
Bu tepkimede önce  $M-(C=NR')(R)$  olduğu ve buna HCl molekülünün katıldığı sanılmaktadır. Çünkü benzer şekilde (klorometilen)dimetilamonyum klorür kullanıldığında V(I), Cr(0), Mo(0), W(0), Mn(I), Re(I), Fe(0), Ru(II), Co(I), Ir(III), Pt(IV) ve Rh(III)'ün sekonder karben kompleksleri sentez edilmiştir. Bu komplekslerin kimileri dianyonlar kimileri de nötral metal bileşikleri yardımı ile hazırlanmıştır.



İkinci grup tepkimeler “üç-parçalı yükseltgen katılma” olarak tanımlanmaktadır. İmidazolyum tuzları krom(0), demir(0) ve civa(II) komplekslerini hazırlamaya yarar (1.14):

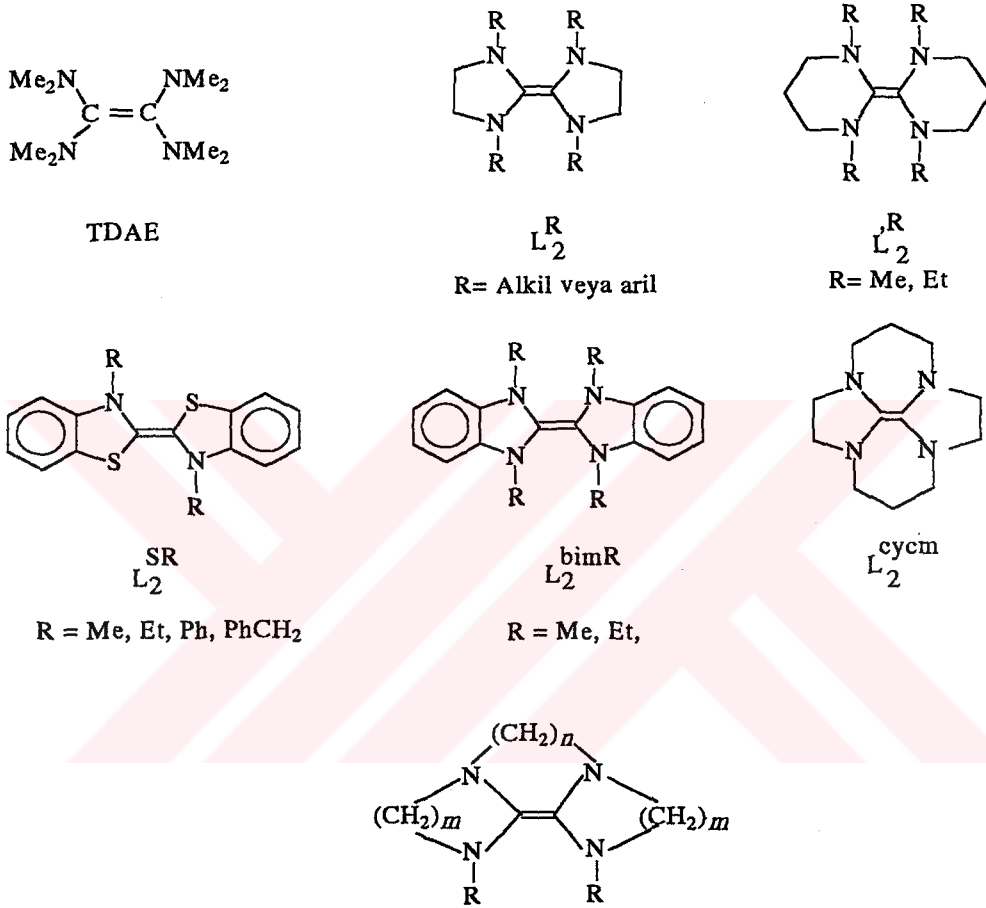


Karben üzerinden tetraaminoalkene dönüştüğü sanılan 1,3-difenil-2-triklorometil-imidazolidin karben öncülü olarak başarı ile kullanılmıştır. Ayrıca zayıf C=C bağının köprülü platin(II) bileşiği ile kolayca koptuğu gözlenmiştir.<sup>20</sup>





Bu gözlemden sonra farklı yapıda pek çok elektronca zengin olefin (şekil 1.1) sentezi ve metal bileşikleriyle etkileşimi incelenmiştir. Dolayısı ile organik öncülerin en önemli grubunu oluşturan elektronca zengin olefinlerle ve bu olefinlerden türeyen karben kompleksleriyle ilgili özet bilgi verilmesi gereği duyulmuştur.



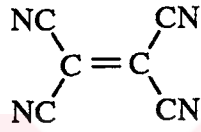
<u>m</u>	<u>n</u>	<u>Simgesi</u>
2	2	222R L <sub>2</sub>
2	3	232R L <sub>2</sub>
3	2	323R L <sub>2</sub>
3	3	333R L <sub>2</sub>

Şekil 1.1 Elektronca zengin olefinler ve bunlara ilişkin simgeler.

## 1.2 Elektronca Zengin Olefinler ve Bu Bileşiklerden Türeyen Karben Kompleksleri.-

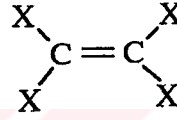
### Kompleksleri.-

Alkenlerdeki C = C bağının niteliğini bu karbonlara bağlı bulunan sübstitüentlerin (X) elektron çekici veya elektron verici olması çok etkiler. Örneğin elektron çekici CN grubu etilen molekülündeki dört hidrojen yerine bağlı ise (a; tetrasiyanoetilen = TCNE) çift bağ kuvvetli elektrofilik özellik gösterir. Buna karşın eğer etilen molekülünde X yerine NMe<sub>2</sub>, OMe, SR gibi elektron verici gruplar bağlı ise (b) çift bağ nükleofilik özellik sergiler. İkinci gruptaki olefinlere genel olarak "elektronca zengin olefinler (ezo)" denir.<sup>23-25</sup>



(a)

TCNE



(b)

X = NMe<sub>2</sub>, OMe, SR

Günümüze kadar farklı yapıda bir çok tetra sübstitüye olefin sentezlenmiştir (şekil 1.1). Sübstitüentlerin elektron verme yetenekleri NMe<sub>2</sub> > OMe > SR sırasına göre azalmaktadır. Tetraaminoetilenler (X = NR<sub>2</sub>), elektron verme yeteneği fazla olduğu için çok tepkindirler. Buna karşın tetramerkaptoetilenler (b; X = SR) zayıf nükleofilik özellik sergilemektedir. Hückel hesapları kükürteki elektron yoğunluğunun olefinik karbon atomundan daha fazla olduğunu göstermiştir. Bu sonuç elektrofilik saldırının olefinik karbon yerine kükürt atomu üzerinde gerçekleşeceğini göstermektedir. Dolayısı ile tetramerkaptoetilenler elektronca zengin olefinlerin tipik özelliklerini göstermemektedir. Örneğin; tetramerkaptoetilen derişik sülfürik asitte çözülüp ardından seyreltildiğinde molekül yapısı değişmeksizin geri kazanılmaktadır.<sup>26</sup>

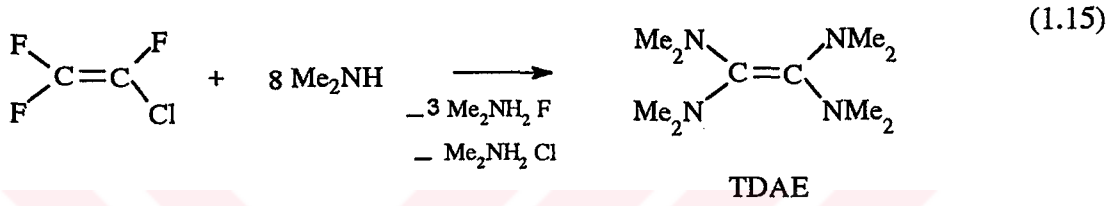
Bir benzotiyazol türevi olan L<sub>2</sub><sup>SR</sup> 1963 yılında sentez edilmiştir.<sup>27,28</sup> Oysa benzimidazol türevi L<sub>2</sub><sup>bimR</sup> 1994 yılında hazırlanmıştır<sup>29</sup>. Son zamanlarda pirimidin iskeleti içeren olefinler L<sub>2</sub><sup>R</sup> ve L<sub>2</sub><sup>323</sup> üzerinde ayrıntılı çalışmalar yapılmıştır.<sup>30</sup>

Elektronca zengin olefinler yalnız geçiş metal karben komplekslerinin sentezinde öncül olarak değil aynı zamanda, proton aktif bileşikler formilleyici,<sup>26,31</sup>

benzoin kondenzasyon katalizörü,<sup>32</sup> kuvvetli indirgen,<sup>33</sup> kemilüminesan,<sup>34</sup> fosfor merkezli bileşiklerde radikal oluşturucu,<sup>35</sup> keton ya da alkinlerin hidrosilasyon tepkimelerinde kullanılan rodyum(I) ve rutenyum(II) katalizörlerin sentezinde başlangıç maddesi<sup>17</sup> olarak kullanılmaktadır.

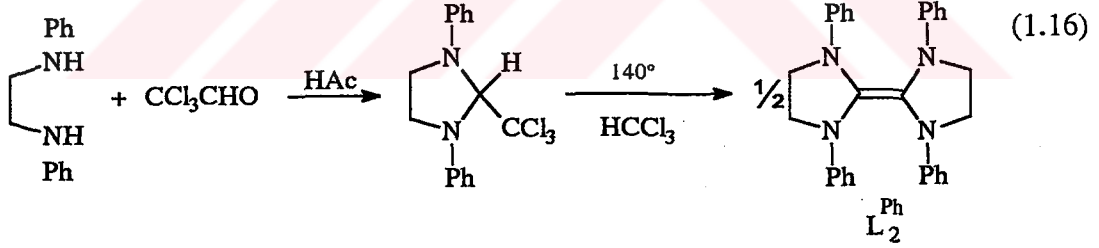
### 1.2.1 Elektronca zengin olefinlerin sentezi.

1950 yılında Pruett ve arkadaşları triflorokloroetilen ve dimetilaminden çıkarak ilk kez tetrakis(dimetilamino)etilen (TDAE)'i hazırlamışlardır (1.15).<sup>36</sup>

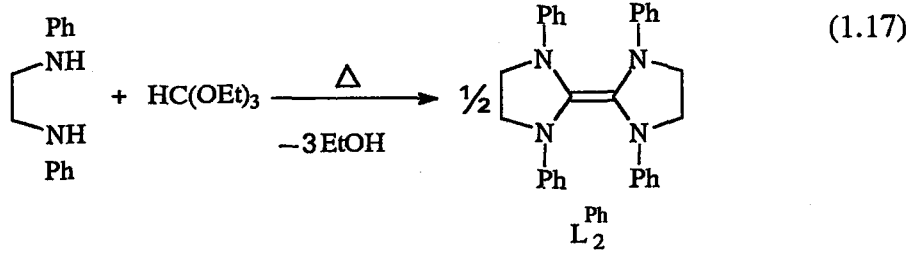


Fakat bu yöntem yalnız dimetilamin ve *N,N'*-dimetiletilediamin için başarılı sonuç vermektedir.

Elektronca zengin olefinlerle ilgili sistematik çalışmaların ilki 1960 yılında Wanzlick ve arkadaşları tarafından başlatılmıştır (1.16).<sup>37, 38</sup>



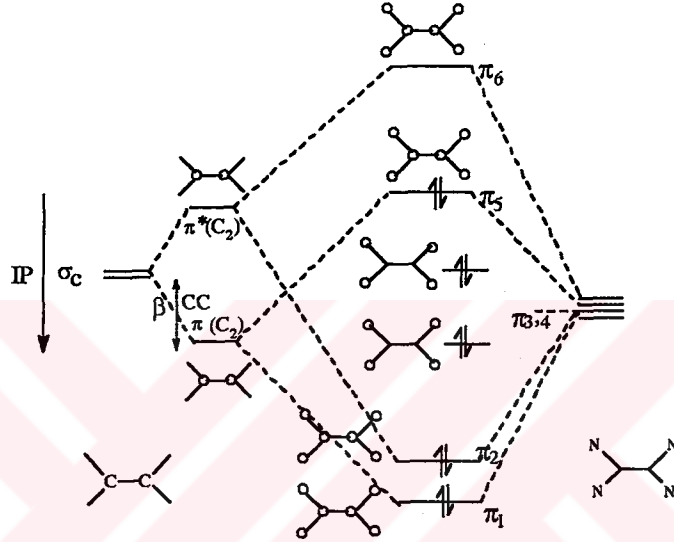
Aynı tetraaminoalken 1,2-difeniletilediamin ve trietil ortoformatın kondenzasyon tepkimesiyle de hazırlanmıştır (1.17).<sup>39</sup>



*N*-alkil sübstitüye elektronca zengin olefinlerin sentezi için daha genel yöntem Winberg ve arkadaşları tarafından verilmiştir.<sup>40</sup> Bu yöntemde *N,N'*-

### 1.2.2 Elektronca zengin olefinlerin özellikleri.

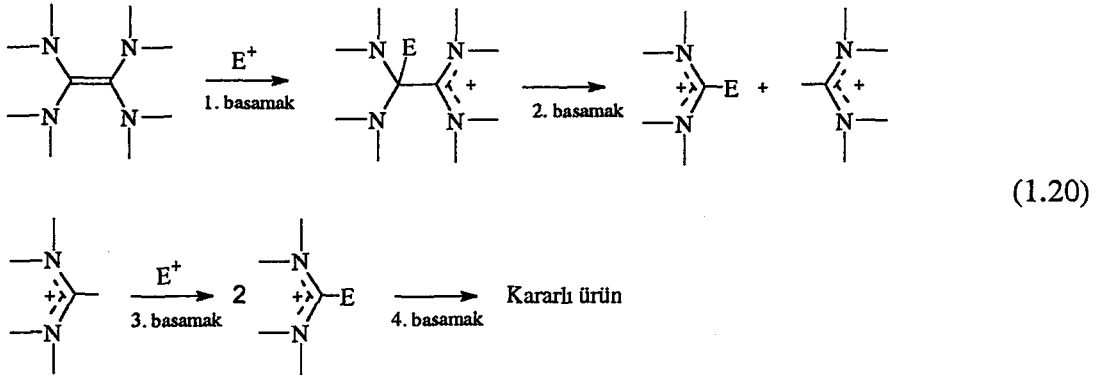
Elektronca zengin olefinler sınıfına giren tetraaminoetilenlerdeki karbon karbon çift bağının tepkinliği Hückel moleküler orbital teorisi ile açıklanabilir. TDAE veya  $L_2^R$  bileşiklerindeki altı  $\pi$ -moleküler orbitalin enerji diyagramı şekil 1.2 de görülmektedir.<sup>43</sup>



Şekil 1.2 Elektronca zengin olefinlere ait  $\pi$ -moleküler orbital diyagramı.

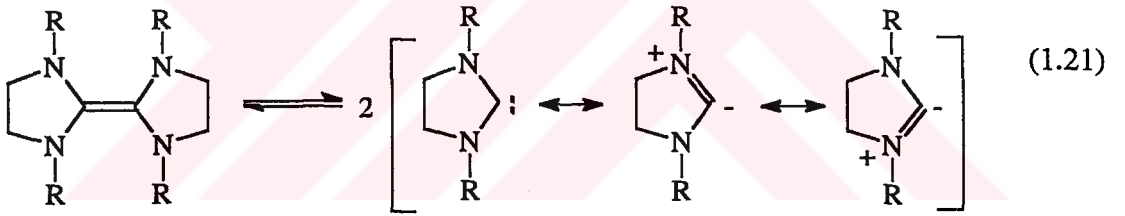
Diyagramdan görüldüğü gibi iki elektron yüksek enerjili karşı bağlayıcı orbitalde ( $\pi_3$ ) bulunmaktadır. Bu elektronlar kolayca molekülden uzaklaşabilirler. Gerçekten fotoelektron spektroskopisi [He(I) fotoelektron spektroskopisi] ile yapılan çalışmalarda bis(1,3-dimetilimidazolinilid-2-en)'in ( $L_2^{Me}$ ) birinci iyonlaşma enerjisi yaklaşık olarak 6,0 eV bulunmuştur.<sup>43</sup> Bu değer etilen molekülünün birinci iyonlaşma enerjisinden (10,5 eV) çok küçüktür ve sodyumun birinci iyonlaşma enerjisine (5,15 eV) yakındır. Bunun sonucu olarak tetraaminoetilenler oldukça tepkin bileşiklerdir ve tepkimelerini iki sınıfta incelemek mümkündür. Bunlar (i) C = C bağı üzerinde gerçekleşen  $\pi$  asit-baz tepkimeleri (ii) redoks tepkimeleridir.

Kuvvetli  $\pi$ -bazlarının bilinen tüm tepkimeleri  $\pi$ -elektron sistemine elektrofilik saldırı ile açıklanır. Elektrofiller C = C bağının bölünmesine yol açar. Bölünmeye yol açan tepkimeler için aşağıdaki mekanizma önerilmektedir (1.20).<sup>44</sup>

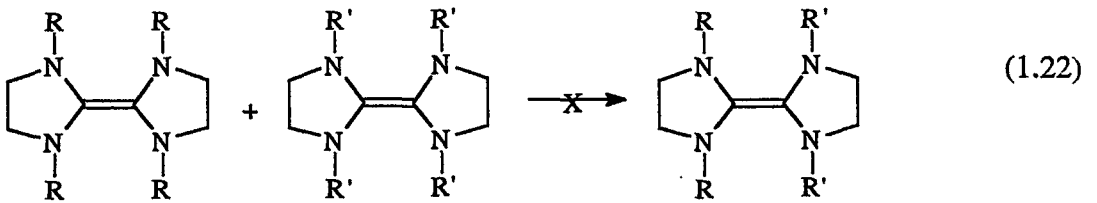


Burada  $E^+$  yüklü veya nötral bir elektrofili göstermektedir. (1.20) Tepkimesine ilişkin en basit örnek tetraaminoetilenlerin mineral asitlerle ( $E^+ = H^+$ ) formamidinyum tuzuna dönüşmesidir. Fakat bu mekanizma hidroksilik bileşiklere, aldehitlere, ketonlara ve nitro bileşiklerine de uygundur.

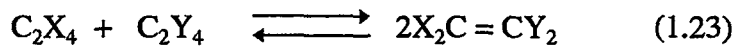
Önceleri tetraaminoetilenlerin  $\pi$  Asit-baz tepkimelerini açıklamak amacı ile tepkime mekanizmalarını yorumlarken, dissosiyasyona girdiği varsayılmıştır (1.21).<sup>44</sup>



Fakat daha sonra yapılan ve olumsuz sonuç veren çaprazlama deneyleri (1.22) bu olasılığı ortadan kaldırmıştır:

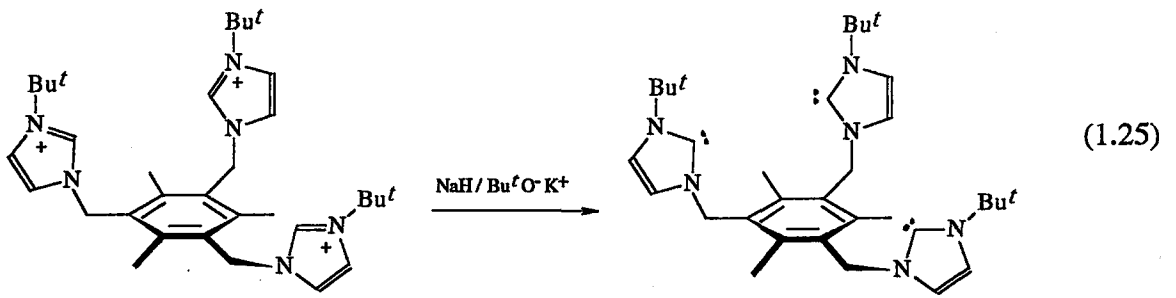
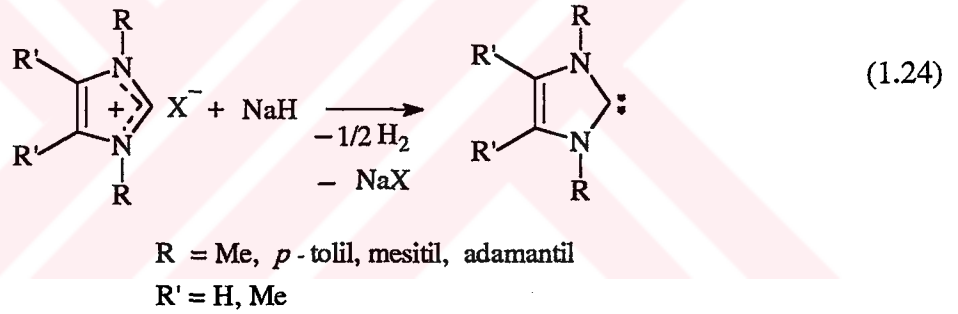


Bununla birlikte  $C_2X_4$  ve  $C_2Y_4$  gibi elektronca zengin olefinlerin dismutasyonu  $[RhClL(PPh_3)_2]$  ( $L = CO$  veya  $PPh_3$ ) kompleksinin mevcudiyetinde oluşur (1.23).



İki alkenin metilen grupları arasında gerçekleşen yer değişim tepkimelerine (1.23) olefin dismutasyonu veya metatesis denir. Olefin dismutasyonunda iki olefinin  $\pi$ - ve  $\sigma$ -bağları kırılarak tetrametilen-metal kompleksini oluşturmaktadır. Böylece simetrik olmayan alkenler, simetrik alkenlere dönüştürülür veya karşıtı gerçekleştirilir. Dismutasyon tepkimesi ilginç olduğu kadar endüstriyel açıdan da önemlidir. Çünkü bu yolla hazırlanan dallanmış alkenler yüksek oktanlı yakıtların üretiminde kullanılır. Dolayısıyla tepkime mekanizmasının karben kompleksleri ve metalosiklo-bütan üzerinde gerçekleştiği kanıtlanmıştır.<sup>45,46,47,48</sup>

Tetraaminoetilenler serbest karbene ayrışmaz. Fakat 1,3-disübstitüe-imidazolyum tuzlarıyla yapılan çalışmalar sonunda kararlı yapıda heterosiklik ve de tridentat karbenler elde edilmiştir (1.24), (1.25).<sup>49-53</sup>



Bu tür karbenlerin yapıları X-ışınlarıyla aydınlatılmış ve geçiş metalleri ile (Ni, Pt, Au, Ag, Cu, Sm, Eu) karben kompleksleri ve iyot alen, magnezyum, çinko ve germanyuma katılma ürünleri sentezlenerek özellikleri incelenmiştir.<sup>54-61</sup>

Tetraaminoalkenlerde C = C bağı çok tepkin olduğu için bir çok elektrofilyl veya elektrofilyl özelliği taşıyabilen bileşiklerle tepkimeleri incelenmiştir. Örneğin tetraaminoalkenler diğer 6A grubu elementleriyle de 2-on türevleri oluşturarak tepkimeye girmektedirler.<sup>62,63</sup> Bu tepkimeler C = C bağının kopmasına neden olur. Oluşan bileşikler nükleofilyl karbenlerin araya katılması “*insertion*” ürünü olarak görülebilir.

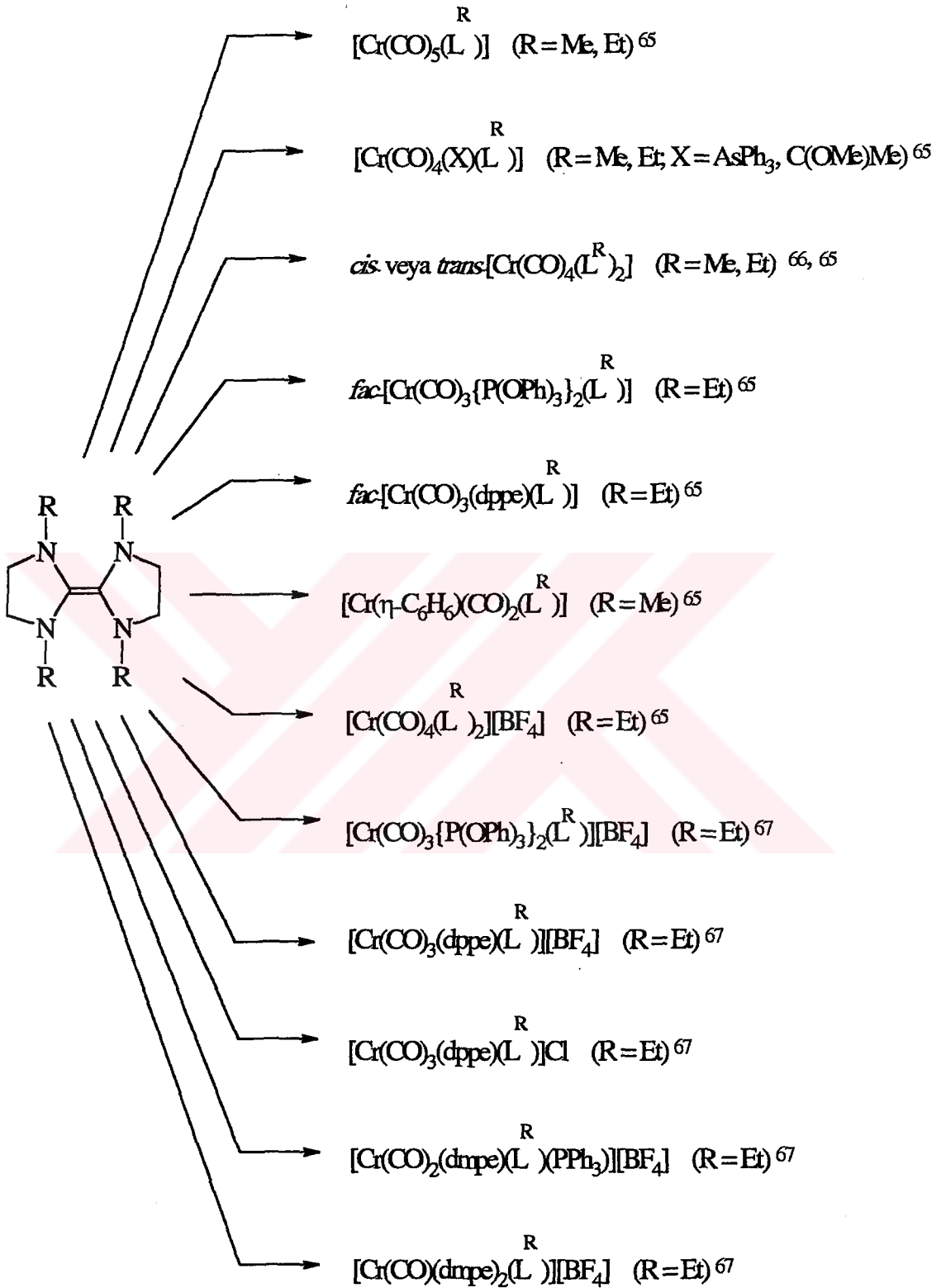
Tetraaminoalkenlerin tepkinliği elektrofilyl karakterdeki geçiş metali bileşikleriyle verdiği karben kompleksleriyle kendini açıkca göstermektedir. Elektronca zengin olefinler güçlü nükleofilyl olduklarından, {N veya C merkezli} baz gibi davranırlar .

Olefinlerden karben komplekslerinin sentezinde en sık baş vurulan yöntemler:

- (i) Dimerik dihalojeno köprülü bileşiklerde köprünün bölünmesi ve
- (ii) PPh<sub>3</sub>, olefin, CO, L<sup>R</sup> veya X<sup>-</sup> gibi ligantların yer değiştirmesi.

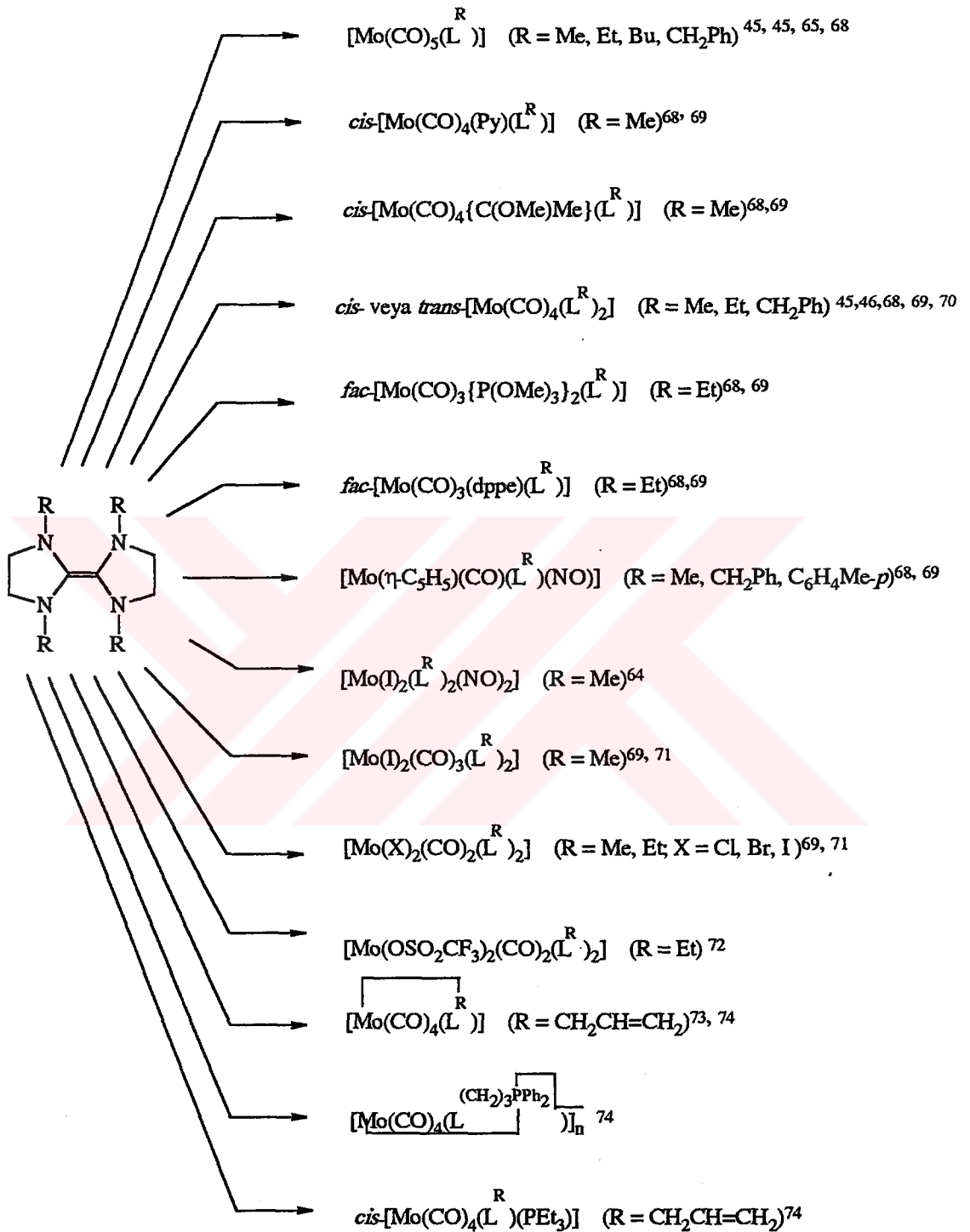
Tetra-alkilsübstitüye elektronca zengin olefinler, karben-metal kompleksi oluşturma açısından tetra-arilsübstitüye elektronca zengin olefinlerden daha tepkindirler.<sup>21, 64</sup>

Bugüne kadar L<sub>2</sub><sup>R</sup> tipi olefinlerden sentezlenen geçiş metal karben kompleksleri şema 1.2-1.14’de kaynakca ile birlikte gösterilmiştir.

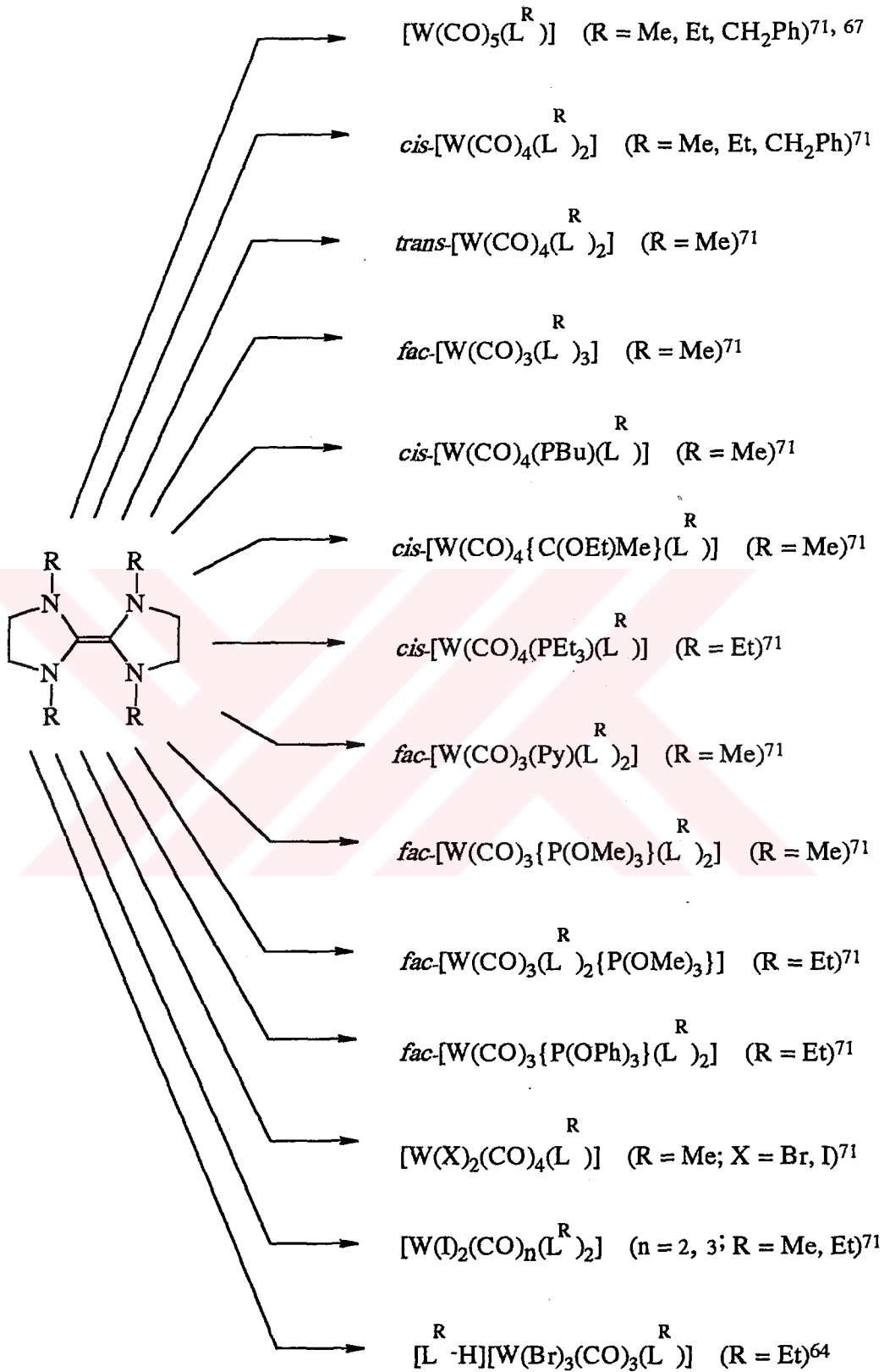


Şema 1.2 Elektronca zengin olefinlerden türeyen krom kompleksleri.





Şema 1.3 Elektronca zengin olefinlerden türeyen molibden kompleksleri.



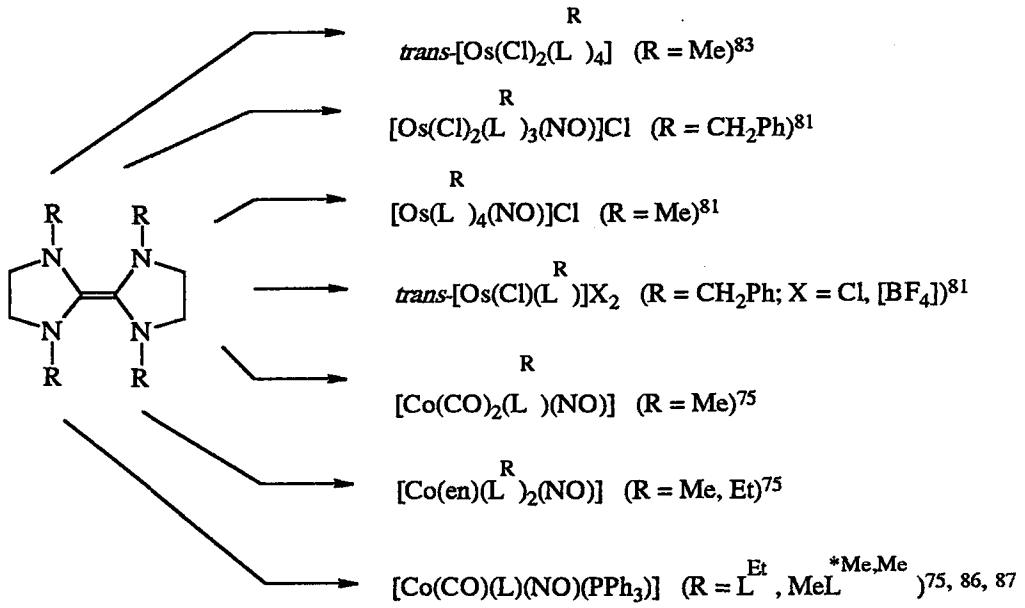
Şema 1.4 Elektronca zengin olefinlerden türeyen tungsten kompleksleri.



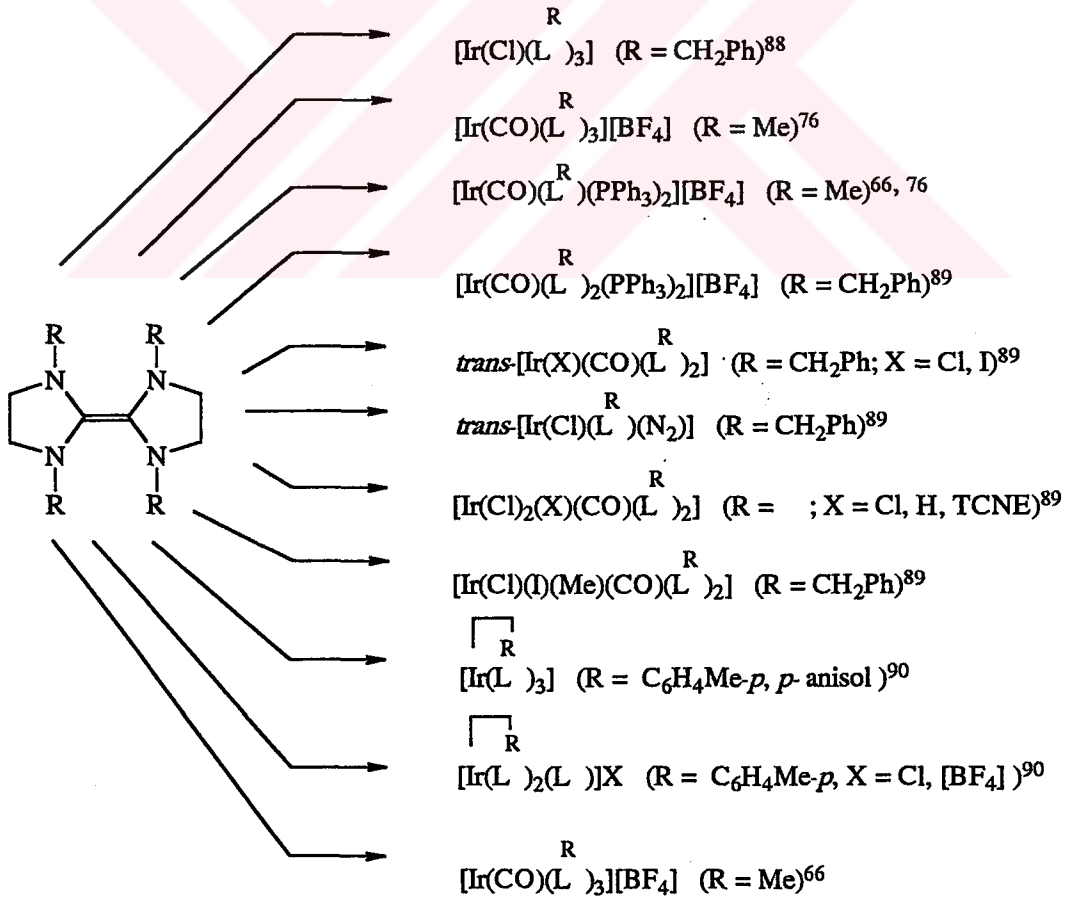


Şema 1.6 Elektronca zengin olefinlerden türeyen rutenyum kompleksleri.

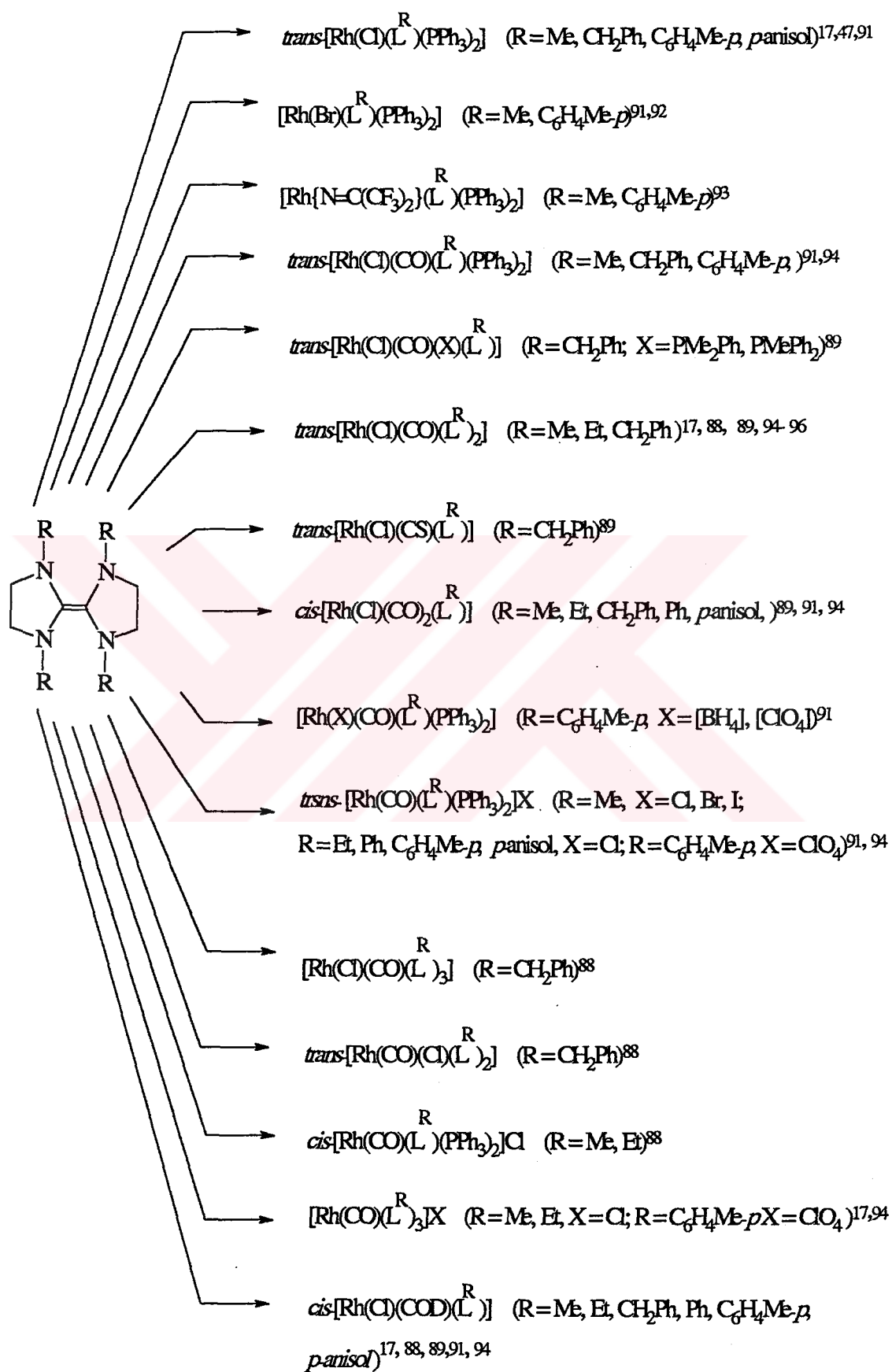
$\overline{\text{RuL}}^{\text{R}}$ , şema 1.17’de gösterilen bileşiklerin kısaltılmış şeklidir.

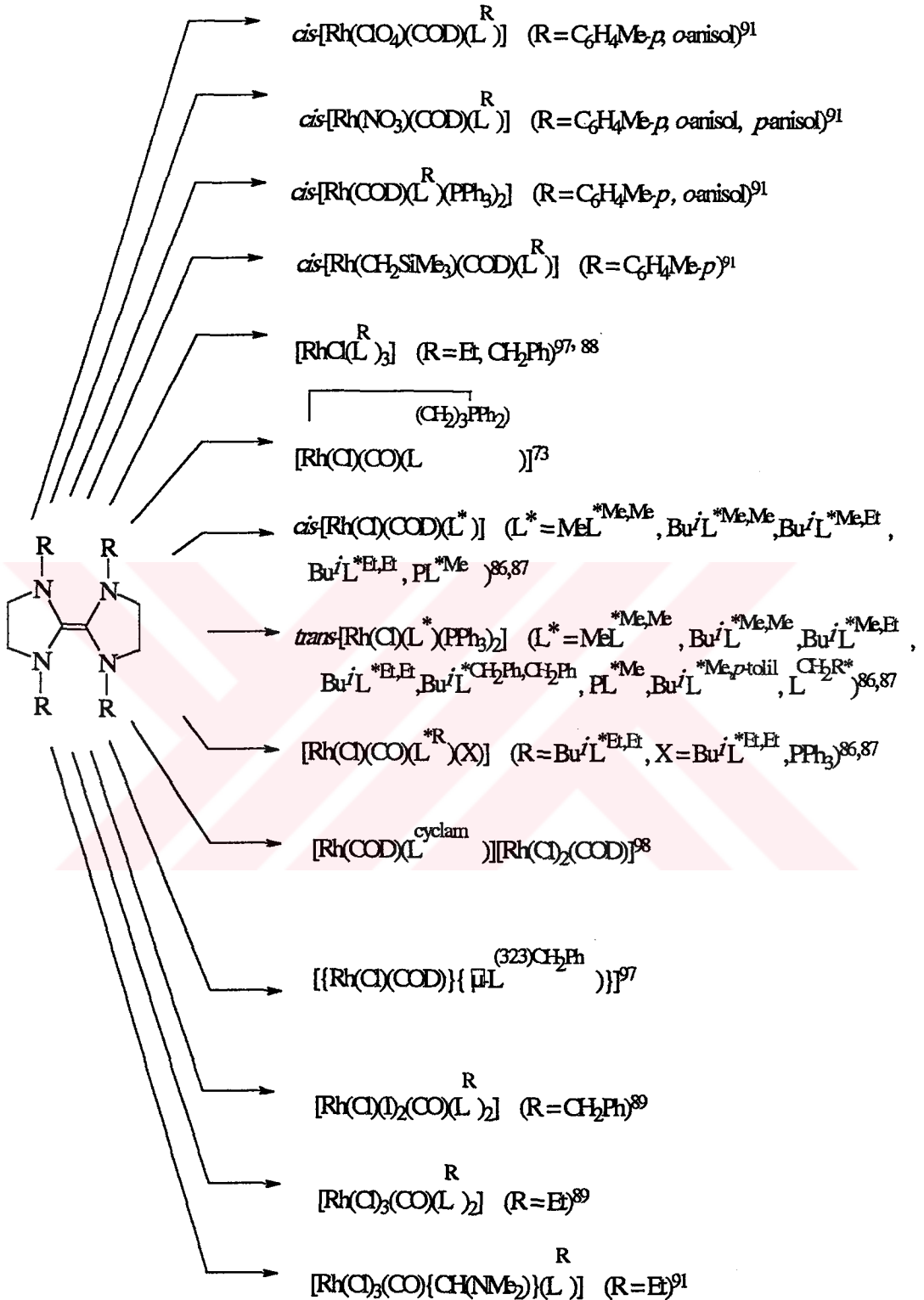


Şema 1.7 Elektronca zengin olefinlerden türeyen osmium ve kobalt kompleksleri.

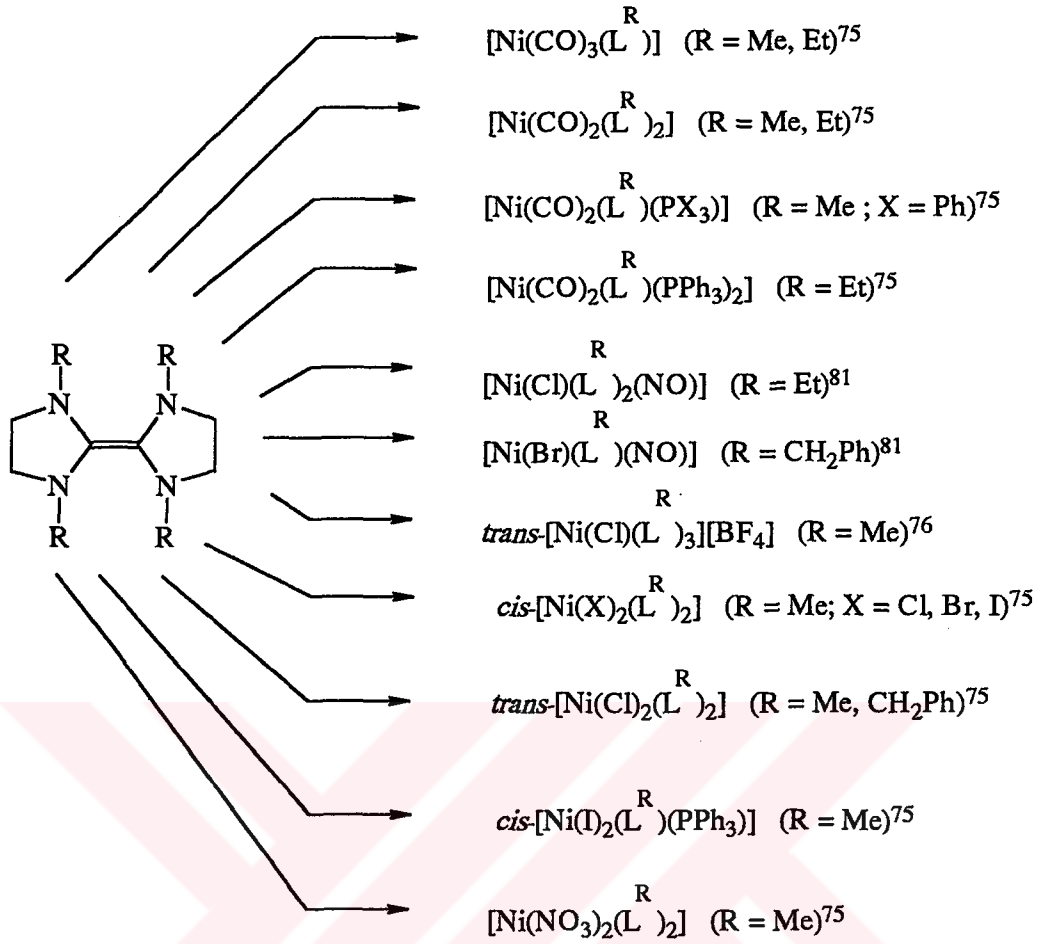


Şema 1.8 Elektronca zengin olefinlerden türeyen iridyum kompleksleri.

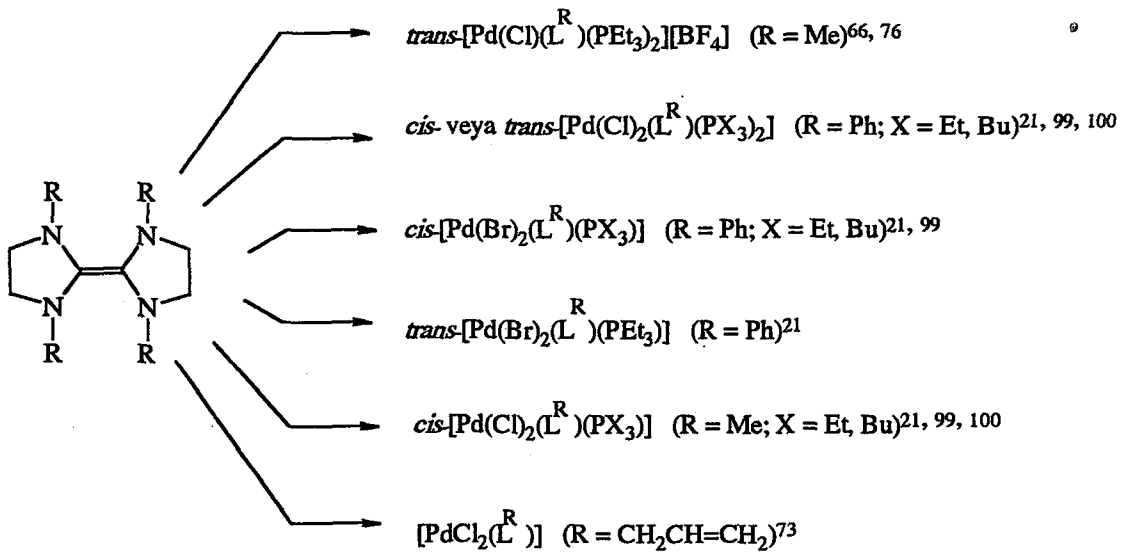




**Şema 1.9** Elektronca zengin olefinlerden türeyen rodyum kompleksleri. \* İşareti kiral merkezli elektronca zengin olefinlerden türeyen karbeni gösterir.

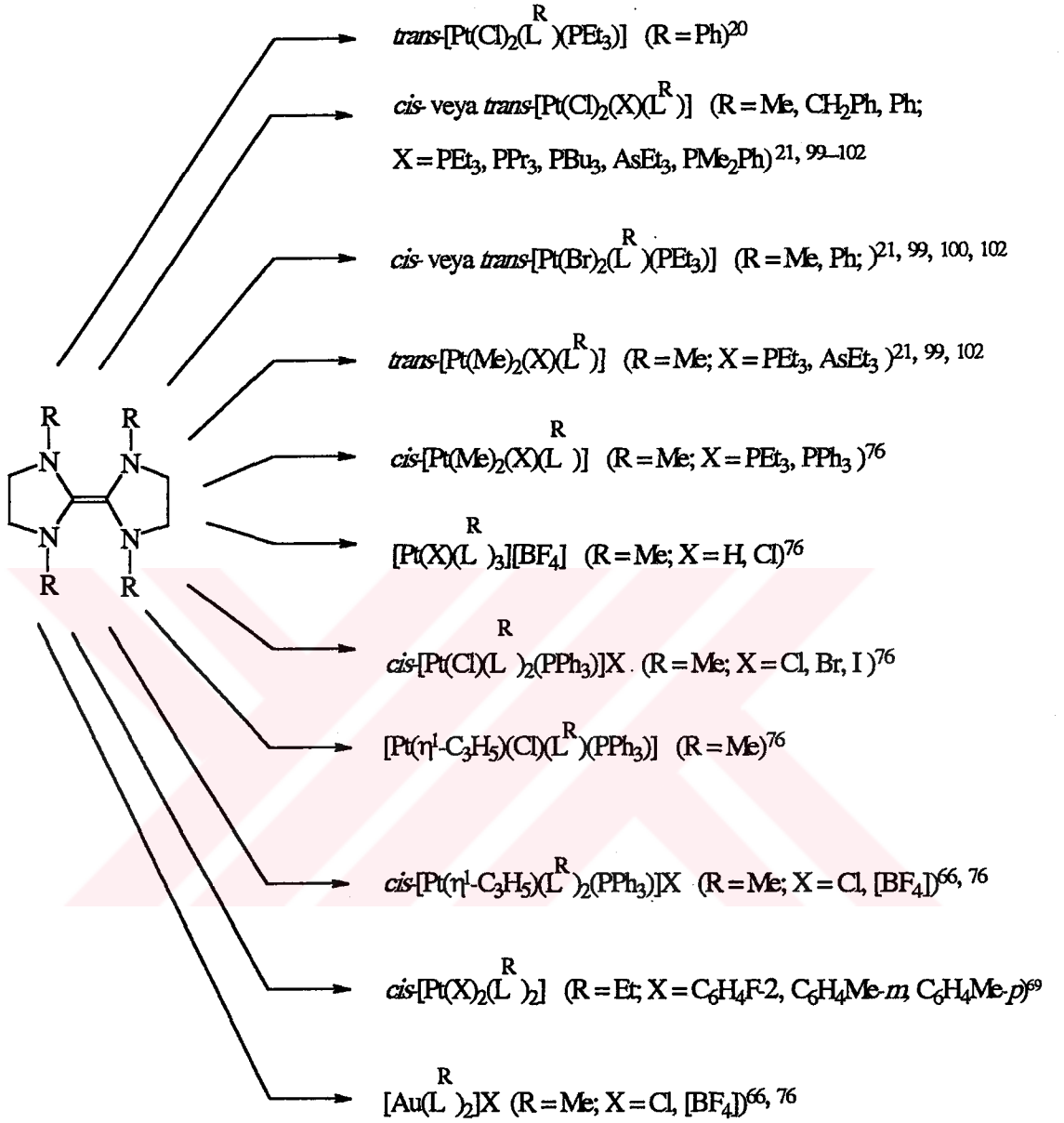


Şema 1.10 Elektronca zengin olefinlerden türeyen nikel kompleksleri.



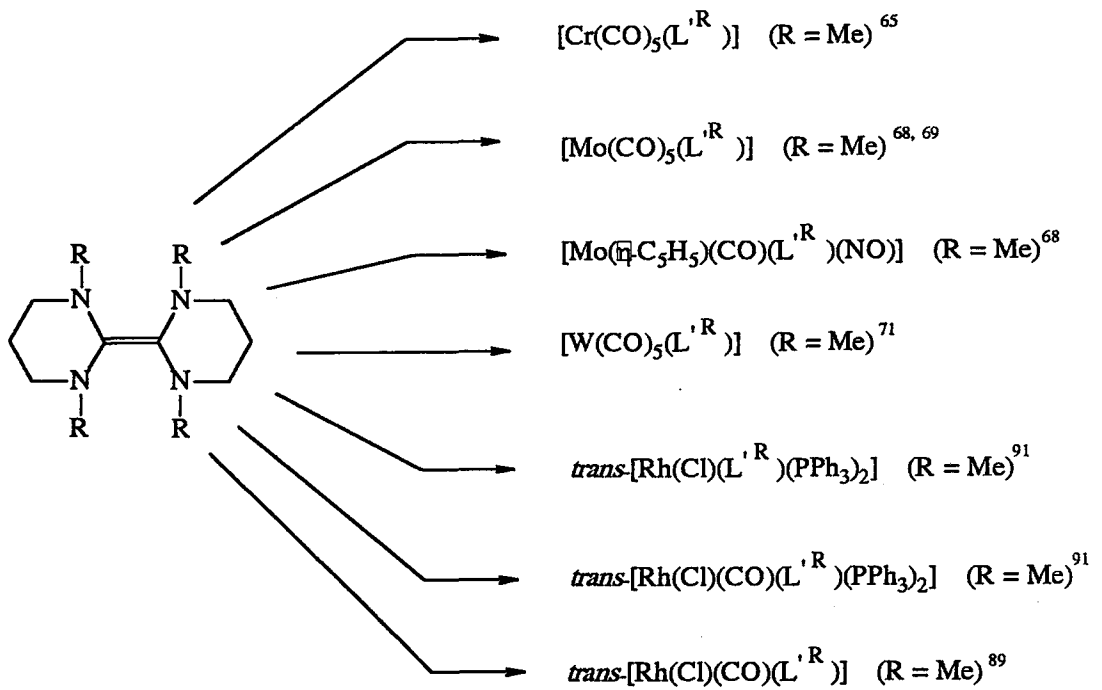
Şema 1.11 Elektronca zengin olefinlerden türeyen palladyum kompleksleri.



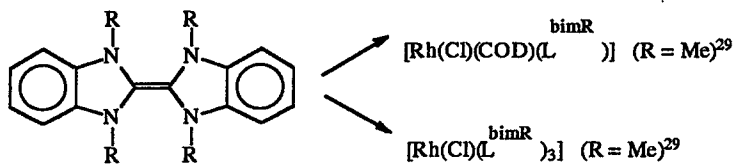
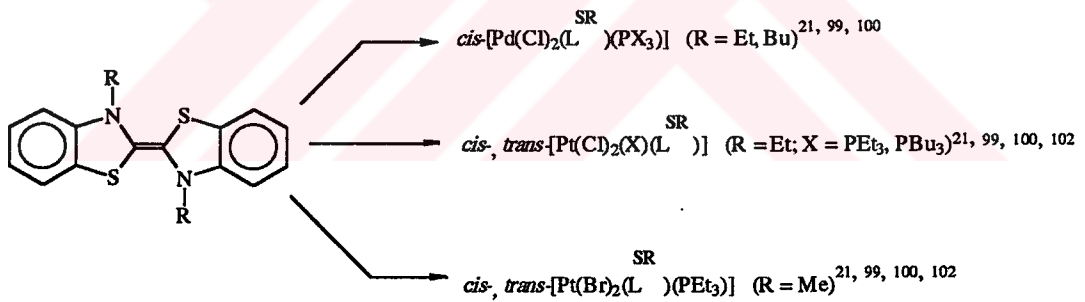


**Şema 1.12** Elektronca zengin olefinlerden türeyen altın ve platin kompleksleri.

Pirimidin, benzotiyazol ve benzimidazol çekirdeği içeren karben kompleksleri de sentezlenmiştir. Fakat bunlar üzerinde herhangi bir çalışma yapılmamıştır (şema 1.13 ve 1.14).

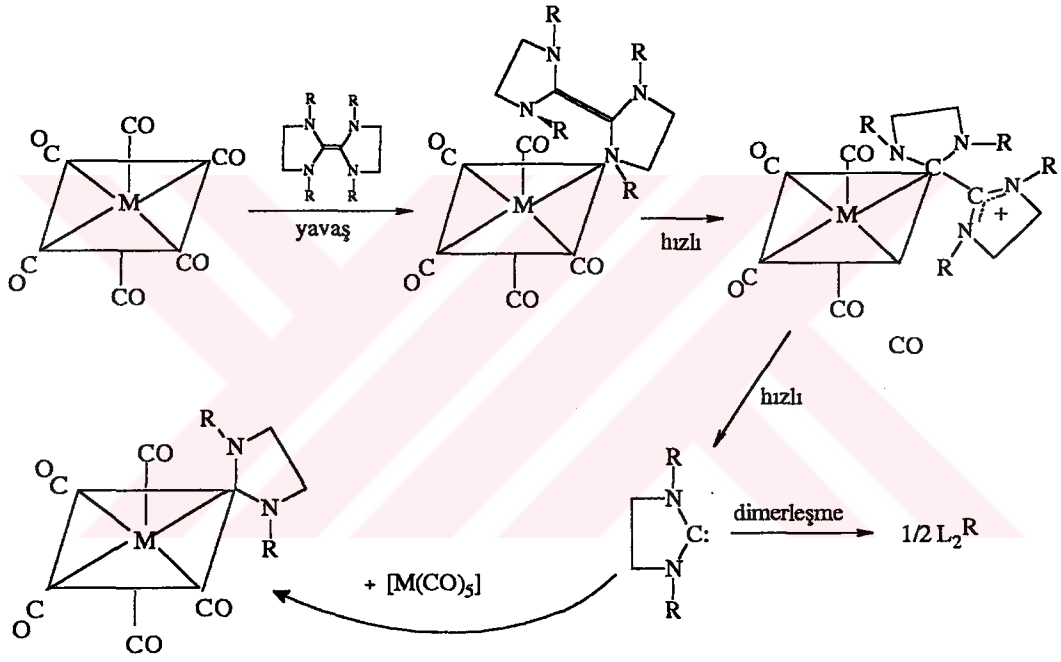


Şema 1.13 Pirimidin çekirdeği içeren karben kompleksleri.



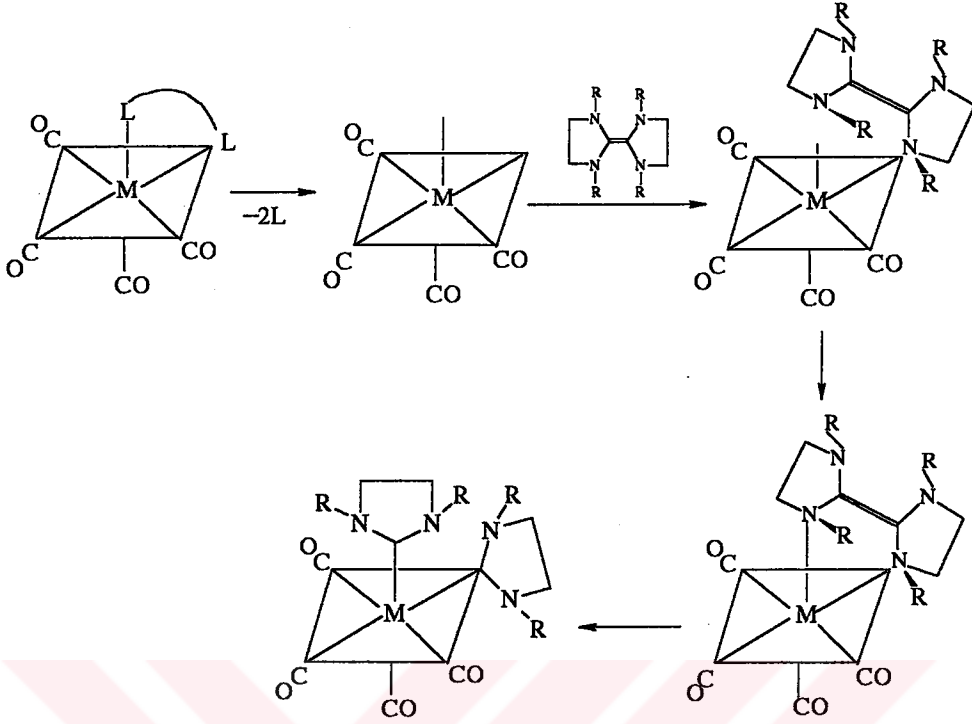
Şema 1.14 Benzotiyazol ve benzimidazol çekirdeği içeren karben kompleksleri.

Elektronca zengin olefinlerden karben kompleksinin oluşumu, olefinin kendiliğinden simetrik olarak bölünüp metale bağlanması ile olmaz. Önce metale azot üzerinden bağlanıp  $N$ -metal kompleksi oluşmakta, daha sonra çevrilme ile olefin karbonu metale bağlanmakta ve  $:L^R$  fragmenti uzaklaşarak karben metal kompleksi oluşmakta.  $:L^R$  ya dimerleşerek  $L_2^R$ 'yi veya başka metal  $[M(CO)_n]$  ( $n = 5$  veya  $6$ ) merkezlerini yakalayarak karben oluşturur. Karben komplekslerinin oluşumunda önerilen mekanizma aşağıdaki şemada gösterilmiştir.



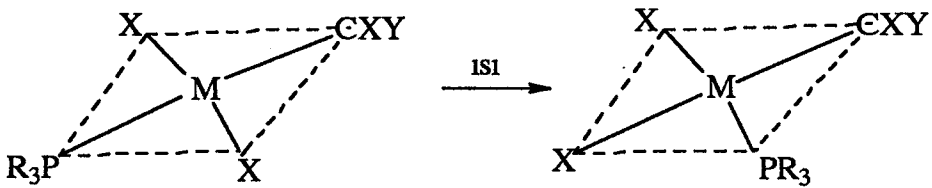
Şema 1.15 Karben metal kompleksinin oluşumu için önerilen yol ( $M = Cr, Mo, W$ ).

Yumuşak koşullarda  $N, N'$ -bağlı elektronca zengin olefin metal kompleksleri ( $M = Cr, Mo, W$ ) izole edilmiştir.<sup>65</sup> Bu kompleksler olefinlerin karbene dönüşmesinde ara basamağın varlığını işaret eder.



**Şema 1.16.**  $N,N'$ -bağlı elektronca zengin olefin metal ( $M = Cr, Mo, W$ ) komplekslerinin oluşum mekanizması.  $L-L = \text{Bisiklo}[2,2,1]\text{hepta-2,5-dien}$ .

$[\text{PtX}_2(\text{PR}_3)_2] / \text{L}_2^{\text{R}}$  tepkimesi sonucu *trans*-konformasyonlu Pt(II)karben kompleksleri ele geçer.<sup>20</sup> *trans*-Pt(II) ve Pd(II) kompleksleri ısıtılınca termodinamik olarak daha kararlı *cis*-izomerine dönüşürler. Karbenlerin *trans* etkisi karbonil ve izonitril gibi  $\pi$ -asitlerinden daha büyüktür.<sup>101</sup> Platin(II) ve palladyum(II)'nin karben komplekslerin polar çözücüler içinde *cis*-izomerine dönüştüğü tesbit edilmiştir.<sup>99</sup>



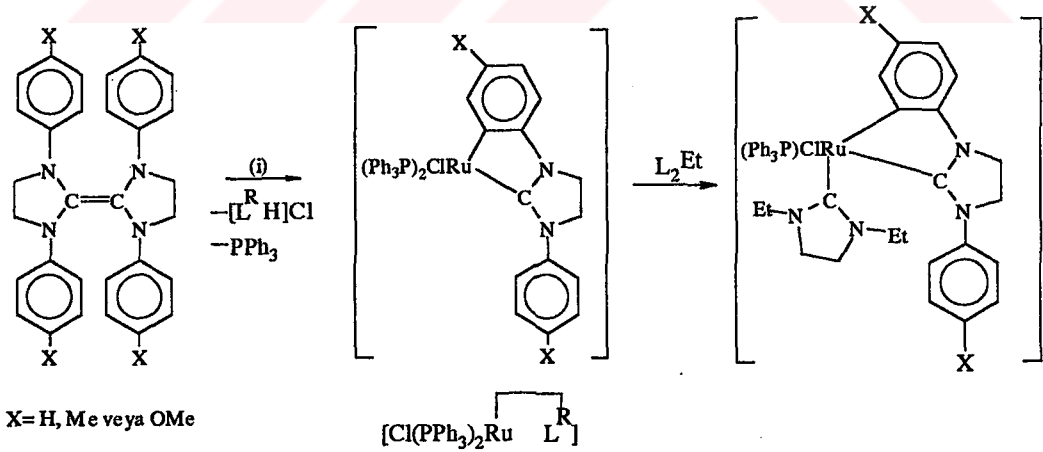
Kare-düzlem komplekslerin yer değiştirme tepkimelerinde sterik etki ve izomerleşme üzerinde çalışılmıştır.<sup>96</sup> Rodyum(I)-karben komplekslerinin sıcaklığa bağlı  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ve  $M-C$  bağının dönme parametreleri incelenmiştir.<sup>94</sup>

$\text{L}_2^{\text{R}}$  ve  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  etkileştirilmesinde  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}^{\text{R}}]$  ve *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{R}})_2]$

(L = Me, Et, CH<sub>2</sub>Ph) kompleksleri sentezlenmiştir. Fakat tris karben kararsızdır. Altı üyeli kelat olefin  $[=CN(Me)(CH_2)_3NMe]$ , (L<sub>2</sub><sup>R</sup>) benzer davranış gösterir fakat bunlar daha az reaktiftirler.<sup>68</sup>

Mo-C<sub>karben</sub> bağı nötral (PR<sub>3</sub>) veya anyonik (X<sup>-</sup>) ligantlarla bölünemez. Bu kararlılığın nedeni kuvvetli Mo - C σ-bağının yapıda bulunmasından kaynaklanmaktadır. M-C<sub>karben</sub> bağı biraz π- bağ karakterindedir: Nükleofilik karben ligantı zayıf π-akseptörü fakat iyi bir σ-dönördür. Bu yüzden koordinasyon küresinde yer değişim zordur.

$[RuCl_2(PPh_3)_3]$  elektronca zengin olefin ile ısıtıldığında  $[=CN(R)(CH_2CH_2NR)_2]$  (R' = Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4, veya C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-2) PPh<sub>3</sub> ve HCl ayrılarak beş koordinasyonlu karbenrutenyum(II) kompleksi oluşur ve bu kompleksde aril grubunun orto konumu metallenmiştir (şema 1.17). Bu kompleks 3-ruthena-1-aza-4,5-benzosiklopenten çekirdeği içermektedir.<sup>84,85</sup> Elektronca zengin olefin dehidrohalojenme reaktifidir.<sup>85</sup>



Şema 1.17  $[RuCl(L^R)(PPh_3)_2]$  tipi komplekslerin sentezi: i)  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ , ksilen, 140 °C.

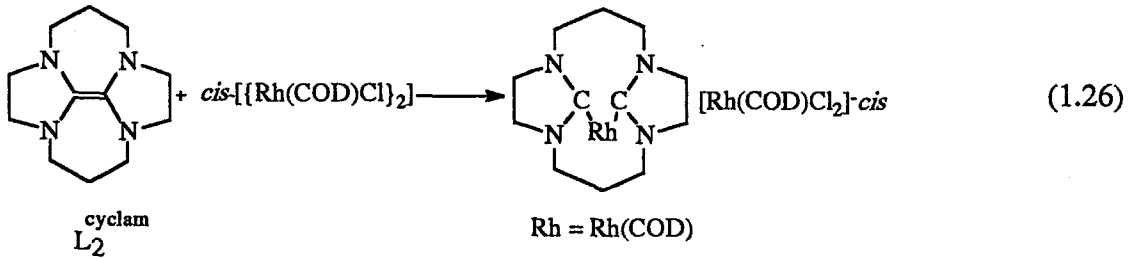
Beş koordinasyonlu Ru(II) komplekslerinde  $PR_3$  ( $R_3 = Et_3, Bu_3^n, Bu_2^nPh, Et_2Ph, Me_2Ph$ ) ile  $L_2^{Et}$  le yer değiştirmekte ve biskarben  $[RuCl(L^{R'})_2(L^{Et})(PPh_3)]$  oluşmaktadır. Fakat  $R = (C_6H_{11})$  ise bu değişim gözlenmemektedir. Küçük ligantlar ile örneğin CO,  $PF_3$ ,  $P(OMe)_3$  veya MeCN, altı koordinasyonlu kompleks oluşur.

$[RuCl_2(PPh_3)_3]$  ve  $L_2^R$  ( $R = Me, Et, CH_2Ph$ ) etkileşiminden tetrakarbenrutenyum(II) *trans*- $[RuCl_2(L^R)_4]$  oluşmuştur.<sup>82</sup> Olefinlerin reaktivitesi  $Et \geq Me > CH_2Ph$  şeklindedir.  $[RuCl_2(L^{Et})_4]$  Kompleksi diklormetanda bir  $L^{Et}$  kaybederek  $[RuCl_2(L^{Et})_3]$  kompleksine dönüşür. Oysa  $[RuCl_2(L^{Me})_4]$  kompleksi NaI ile  $L^{Me}$  kaybederek  $[RuCl_2(L^{Me})_3]$ 'e dönüşür, buna karşın benzil türevi kararlıdır.

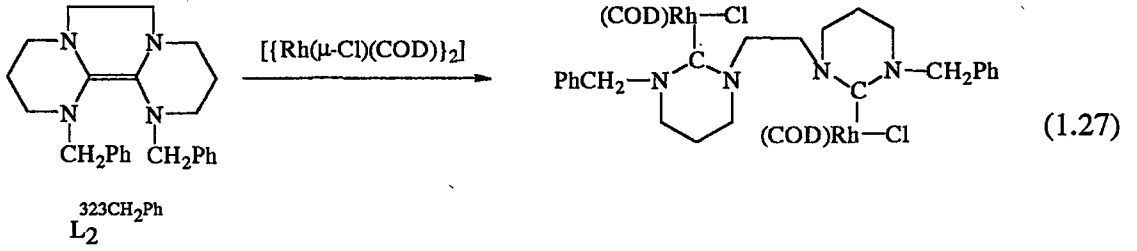
$[IrCl(COD)]_2 / \overline{(CN(C_6H_4Me-p)(CH_2)_2 N C_6H_4Me-p)_2}$  tepkimesinde de alkenin dehidrojenlenme rolü üstlendiği ve sonuçta homoleptik tris(organokelat)-iridyum kompleksleri oluştuğu gözlenmiştir.<sup>90</sup> Burada Ir(I)  $\rightarrow$  Ir(III)'e yükseltgenmiştir.

Kelat özelliğe sahip elektronca zengin olefinler sentezlenip, bunların rodyum(I) ile oluşturduğu kompleksler incelenmiştir.

1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan, asetal ile  $L_2^{cyclam}$  verir, oluşan bu olefin  $[RhCl(COD)]_2$  ile iyonik  $[Rh(COD)(L^{cyclam})][Rh(COD)Cl_2]$  komplekslerini vermektedir (1.26).<sup>98</sup>

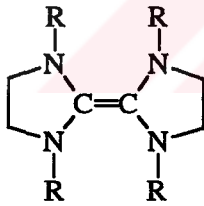


Başka bir çalışmada köprü özelliğine sahip  $L_2^{323R}$  sentezlenmiştir. Olefin  $[RhCl(COD)]_2$  ile ısıtıldığında C=C bağı kopmakta ve iki rodyum atomu arasında köprü görevi görmektedir (1.27).<sup>97</sup>

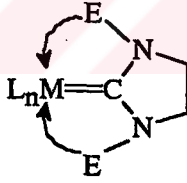


Kiral merkezli başlangıç maddelerinden çıkılarak birkaç optikçe aktif elektronca zengin olefin  $L_2^*$ , hazırlanmış ve bunların rodyum(I) ve kobalt(I) kompleksleri sentezlenip yapıları aydınlatılmıştır.<sup>86,87</sup>

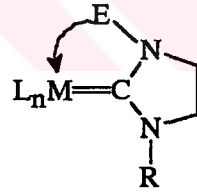
Tetra süstitüye tetraaminoalkenler **II** (R = alkil veya aril) çok ayrıntılı çalışılmıştır. Oysa azot atomu üzerinde işlevsel grup içeren yalnız üç tane elektronca zengin olefin sentezlenmiştir **II** ( $L_2^R$ ) { **IIa** ; R =  $CH_2CH_2CH=CHMe$ , **IIb**;  $CH(Me)CH=CH_2$ , **IIc**;  $(CH_2)_3PPh_3$  }<sup>73,74,103</sup> (**IIc**'de işlevsel atom ω-konumunda bulunmaktadır). **IIc** olefinin rodyum(I) ve molibden(0) karben kompleksleri hazırlanmıştır. Oluşan geçiş metali komplekslerinin genel yapısı **IIIa**, veya **IIIb** 'ye uymaktadır.<sup>73</sup>



II

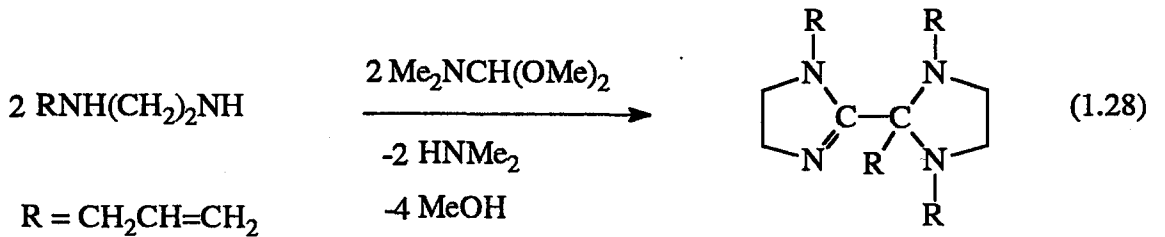


IIIa

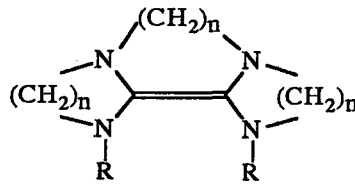


IIIb

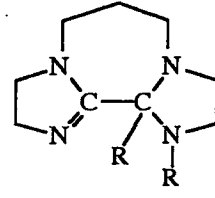
Eğer tetraaminoalkenin başlangıç aminindeki  $(RNH(CH_2)_2NHR)$  R grubu alil ise; (*N,N'*-dialil-1,2-diaminoetan) olefin yerine, izomeri olan çevrilme ürünü **IV** ele geçmektedir (1.28). Bu bileşikte kimyasal çevresi farklı üç değişik alil grubu vardır.



Olefin  $L_2^R$   $R = CH_2CH=CHMe$  ise, toluende 3 saat ısıtıldığında IV tipi bileşik oluşmakta,  $R = CH_2CH=CHMe$ ,  $R' = CH(Me)CH=CH_2$  ise [3,3] sigmatropik çevrilme olmaktadır. Benzer sigmatropik çevrilme  $L_2^R$  ( $R = CH_2Ph$ )<sup>62</sup> de ve endotrisiklik olefinlerde V de gözlenmiştir<sup>104</sup>. Bu çevrilme ürünleri, VI, kristolografik olarak karakterize edilmiştir.



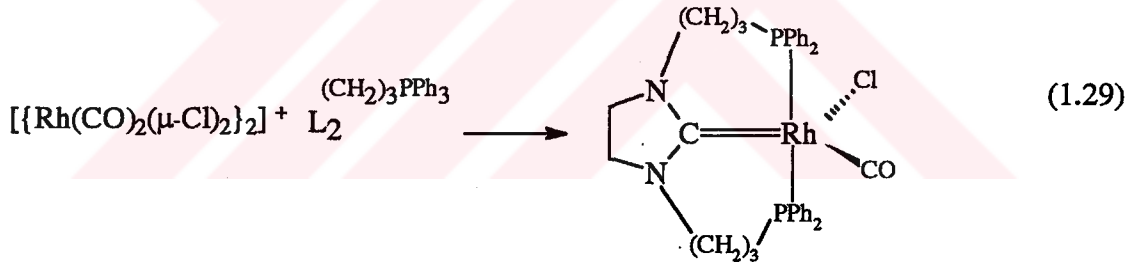
V



VI

İşlevsel grup içeren karben kompleksleri aşağıdaki yöntemlerle sentezlenmiştir:<sup>73</sup>

(i)  $N,N'$ -bis- $[\gamma$ -difenilfosfinoalkil]amino]karbenrodyum(I) kompleksi (1.29);

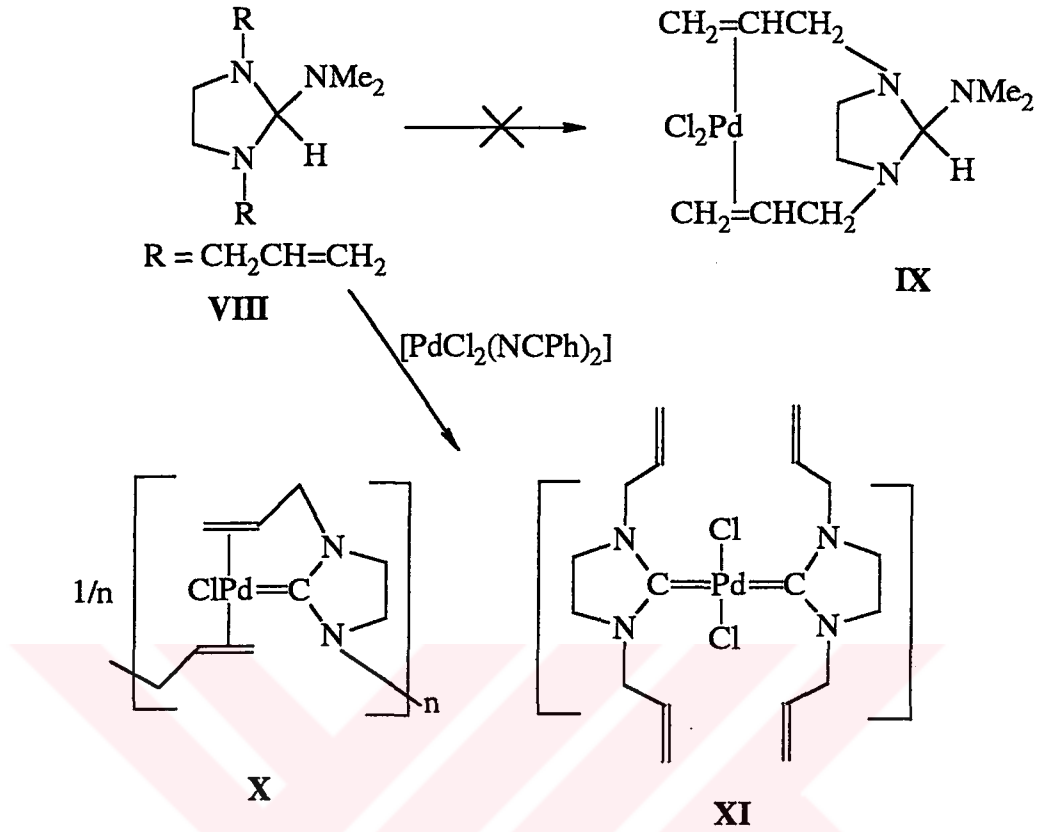


(1.29)

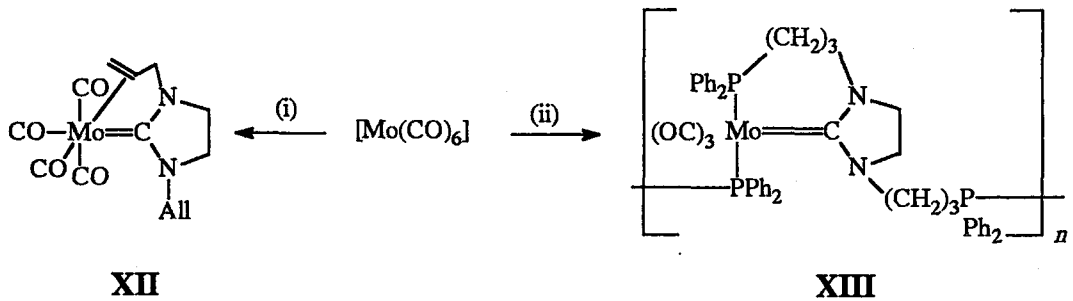
VII

VII kompleksi  $d^8$  yapısında fakat 5-koordinasyonludur. Kristal yapısı kesin değildir. (ii) alil sübstitüye olefin kararlı olmadığı için karben öncülü olarak VIII aminaından  $R = CH_2CH=CH_2$  yararlanma yoluna gidilmiş ve bu amina [PdCl<sub>2</sub>(NCPH)<sub>2</sub>] ile etkileştirilmiştir. Böylece alilik grubun metale bağlanması ile sigmatropik çevirmeyi engelleyebileceği düşünülmüştür. Fakat tepkimede beklenen IX yerine X (%79) ve XI (%21) formülleriyle gösterilen bir karışım elde edilmiştir. XI'ün yapısı X-1şını ile aydınlatılmıştır.





(iii) R = alil grubu içeren elektronca zengin olefin sentezlenemediğinden olefin yerine çıkış maddeleri, *N,N'*-dialil-1,2-diaminoetan, *N,N*-dimetilformamit dimetil asetal, kullanılarak tepkime ortamında  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  ile doğrudan **XII** kompleksi (%30) hazırlanabilmektedir. **XII** ve **XIII** karben komplekslerinin sentezi ve tepkime şartları şema 1.18'de verilmiştir.



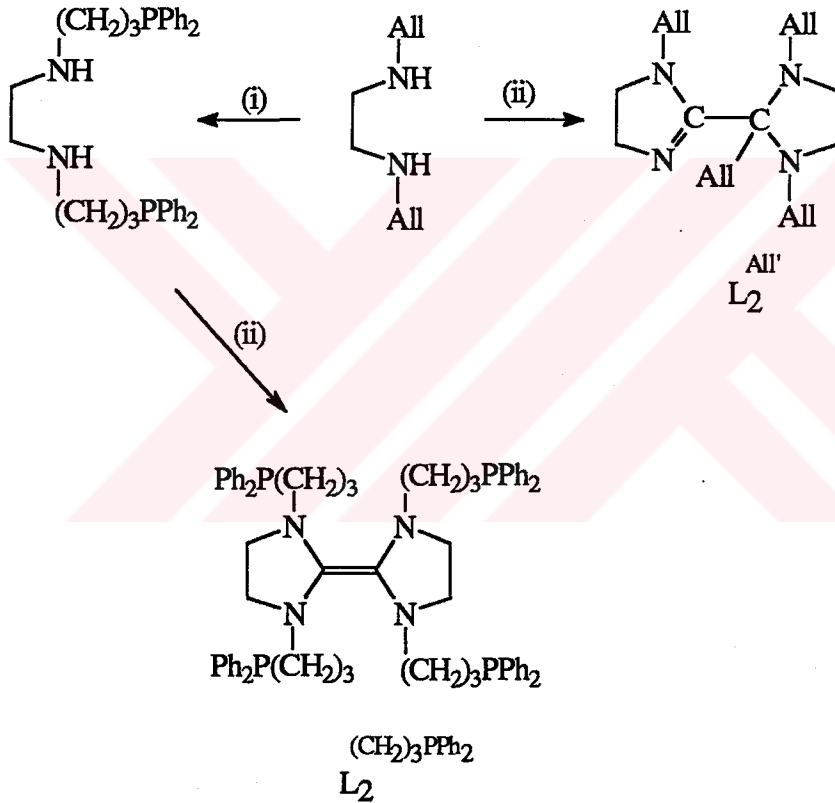
**Şema 1.18** *N*-işlevsel karbenmolibden(0) **XII** ve **XIII**'nin sentezi.

i) alilHN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHalil + CH(NMe<sub>2</sub>)(OMe)<sub>2</sub>, MeC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, 100 °C, 2s.;

ii) 1/2 L<sub>2</sub><sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub></sup>, PhMe, 110 °C, 2 s.

**XII**'in yapısı X-ışını ile aydınlatılmıştır: Alil gruplarından birisi metale koordine olurken diğeri serbesttir. Oysa palladyum kompleksinde **XI** alil grupları koordinasyona katılmamaktadır.

$L^{all}$  kelat liganttır ve **XII** kompleksinde ligant hem karben olarak, hemde  $\eta^2$ -alken bağı ile metale koordine olmaktadır. Dolayısıyla  $\omega$ -donor işlevsel olefinler, kelat veya köprü bidentat ligant olarak davranmaktadırlar. Polimerik **XIII** yapısında bir tane fosfor atomu kelat olarak molibdene bağlanmış, diğeri ise köprü konumundadır. İşlevsel olefin ve alil grubu içeren çevrilme ürünü şema 1.19 'da görüldüğü şekilde sentezlenmiştir:<sup>74</sup>



**Şema 1.19**  $\omega$ -difenilfosfino grubunu içeren tetraaminoalkenin,  $L_2^{(CH_2)_3PPh_2}$ , sentezi.

i)  $2 PPh_2H$ , AIBN (kat), hv, (350 nm), 17 s.,  $25^\circ C$ ; ii)  $CH(NMe_2)(OMe)_2$ ,

$MeC_6H_{11}$ , 3 s.,  $130^\circ C$  ve destilleme.

### 1.3 Çalışmanın Amacı.-

İlk kararlı karben kompleksi 1964 yılında sentez edilmiştir. Karben kompleksleriyle ilgili araştırmaların ne kadar kapsamlı olduğunu son yirmiüç yılda yayınlanan derlemelerin sayısı, 13 adet, açıkça göstermektedir. Bunun temelinde karben komplekslerinin organik tepkimelerde oynadığı rol gelmektedir. Fosfin komplekslerinin katalitik önemi ve karben karbonu ile fosfin fosforunun çapraz benzerliği de dikkate alındığında karben komplekslerinin oynadığı rol şaşırtıcı görünmemektedir. Ayrıca rodyum(I) ve rutenyum(II) karben komplekslerinin gram(+) bakterilere karşı seçimli antimikrobiyal özellik gösterdiği saptanmıştır.

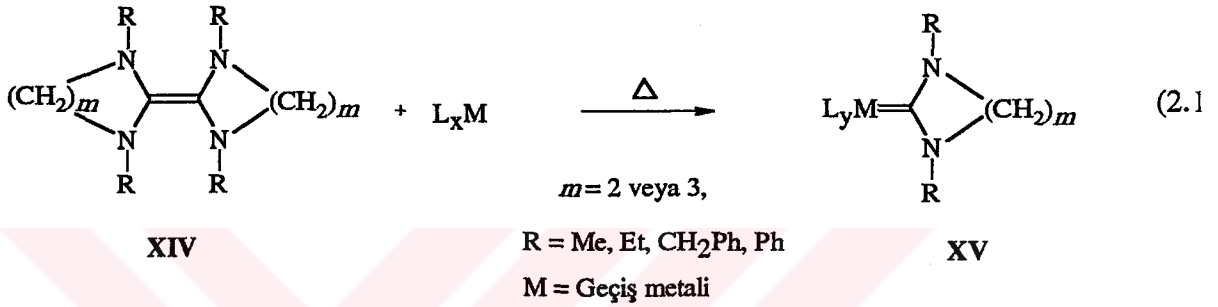
Elektronca zengin olefinlerin karben komplekslerinin sentezinde önemli bir yeri vardır. Bunun için olefinin (II) uygun bir metal bileşiği ile toluende ısıtılması yeterli olmaktadır (şema 1.2-1.14). Ancak bugüne kadar kullanılan elektronca zengin olefinler birkaç istisna\* dışında, işlevsel grup içermemektedir. Oysa kelat ligantların kararlı kompleksler verdiği; sert ve yumuşak atom içeren difonksiyonel ligantların oluşturduğu geçiş metal komplekslerinin daha etkin katalitik rol oynadığı bilinmektedir. Bu bilgiler ışığında *N*-süstitüye işlevsel grup içeren yeni olefinler hazırlamak ve bunlardan türeyen karben komplekslerini karakterize etmek bu çalışmanın temel amacını oluşturmaktadır.

---

\* *N*-üzerinde alil grubu içeren hiçbir elektronca zengin olefin sentezlenmemiştir. Çünkü, alil grubu sigmatropik çevrilmeye uğrayarak beklenen olefin yerine onun izomeri olan çevrilme ürününe dönüşmektedir.<sup>103, 105</sup> Bugüne kadar azot atomu üzerinde işlevsel grup içeren sadece üç olefin  $L_2^R$  { **IIa**;  $R = CH_2CH_2CH=CHMe$ , **IIb**;  $CH(Me)CH=CH_2$  ve **IIc**;  $(CH_2)_3PPh_3$  }, işlevsel grup içeren sadece dört karben-metal kompleksi **VII**, **XI**, **XII** ve **XIII** literatüre geçmiştir.<sup>73, 74, 103</sup>

## 2. SONUÇLAR VE TARTIŞMASI

Birinci bölümden de görüldüğü gibi **XIV** tipi elektronca zengin olefinler, özellikle imidazolidin iskeleti içeren ekzobisiklik olefinler,  $m = 2$ , karben komplekslerinin, **XV**, sentezinde çok kullanılan bileşiklerdir: Tetraaminoalkenin uygun bir metal kompleksiyle ( $L_xM$ ) ısıtılması yöntemin temelini oluşturur (2.1).



Fakat bugüne dek N-atomu üzerinde işlevsel grup içeren alkenler veya bunlardan türeyen karben kompleksleri üzerinde yeterince çalışılmamıştır. Söz konusu boşluğu doldurmak amacı ile bu araştırma gerçekleştirilmiştir. Bulunan sonuçlar iki başlık altında toplanmaktadır:

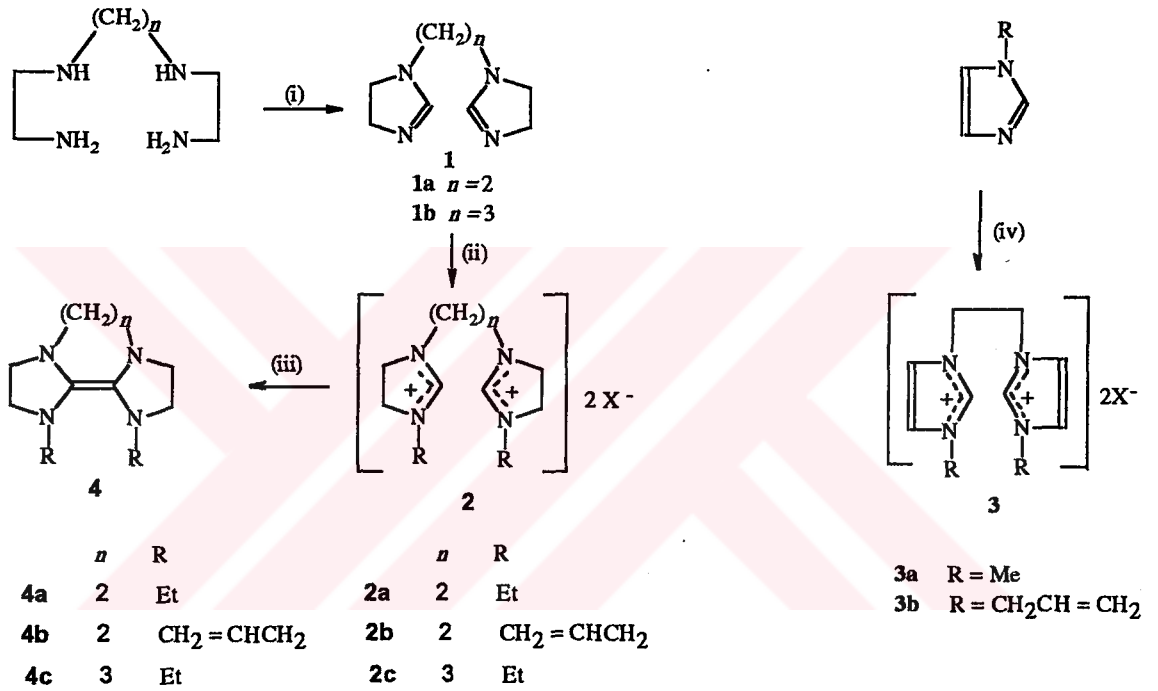
- (1) N-atomu üzerinde işlevsel grup taşıyan tetraaminoalkenlerin sentezi ve karakterizasyonu;
- (2) İşlevsel tetraaminoalkenlerden metal karben komplekslerinin sentezi.

### 2.1. Azot Atomu Üzerinde İşlevsel Grubu Bulunan Tetraaminoalkenler.-

N-süstitüye tetraaminoalkenler (**XIV**) “tuz” ya da “asetal” yöntemi ile hazırlanmıştır (Bölüm 1.2 ). Bu çalışmada incelenen ve işlevsel grubu bulunan tetraaminoalkenlerin ( $R = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) sentezi için her iki yöntem uygulanmıştır.

### 2.1.1. Köprülü tetraaminoalkenler.

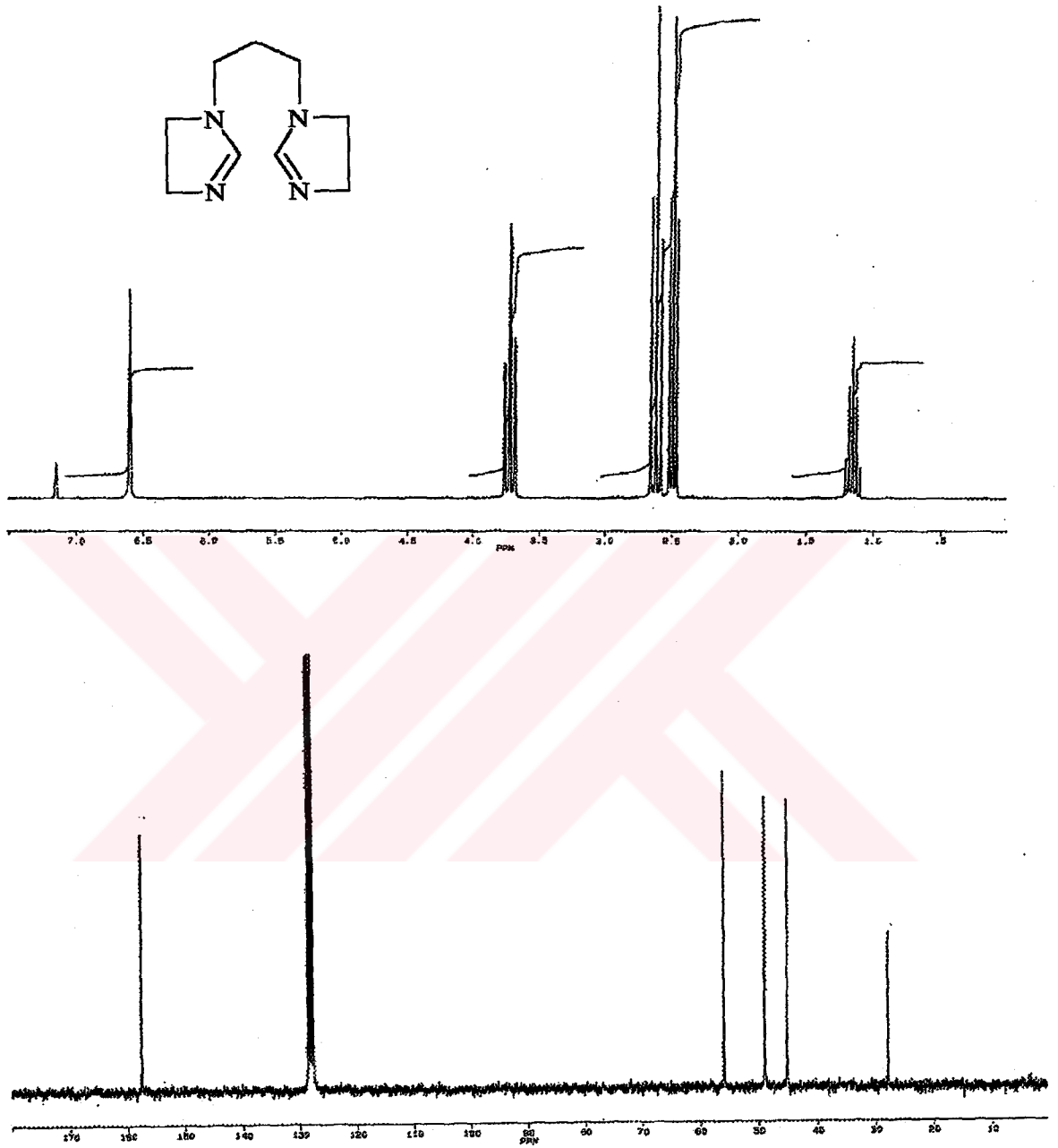
Köprülü tetraaminoalkenlerden türeyen geçiş metali karben komplekslerinin **kelat etkisi** nedeniyle tek dişli karben komplekslerinden daha farklı davranması beklenir. Bu düşünceyle tuz yöntemi uygulanarak etilen ve propilen köprülü ( $n = 2$  ve  $3$ ) alkenler sentez edilmiştir. Yeni bileşiklerin (1 - 4) sentezleri şema 2.1 'de görülen tepkimelerle gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilen yeni bileşiklerle ilgili fiziksel veriler çizelge 2.1-2.3 ve şekil 2.1-2.4'de görülmektedir.



**Şema 2.1** Köprülü tetraaminoalkenlerin hazırlanmasına ilişkin tepkimeler.

Şema 2.1 'de gösterilen bileşiklerden 1,2-bis(imidazolidinil)etan (**1a**) literatürden bilinmektedir.<sup>93</sup> Benzer şekilde, 1,3-bis(etilamino)propan ve *N,N*-dimetilformamit dimetiasetal etkileştirilerek 1,3-bis(imidazolidinil)propan (**1b**) elde edilmiştir. Yüksek verimle ele geçen ürün düşük sıcaklıkta ergiyen krem renkli bir katıdır.

**1b** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (şekil 2.1) imidazolin halka sisteminin



Şekil 2.1 1b bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

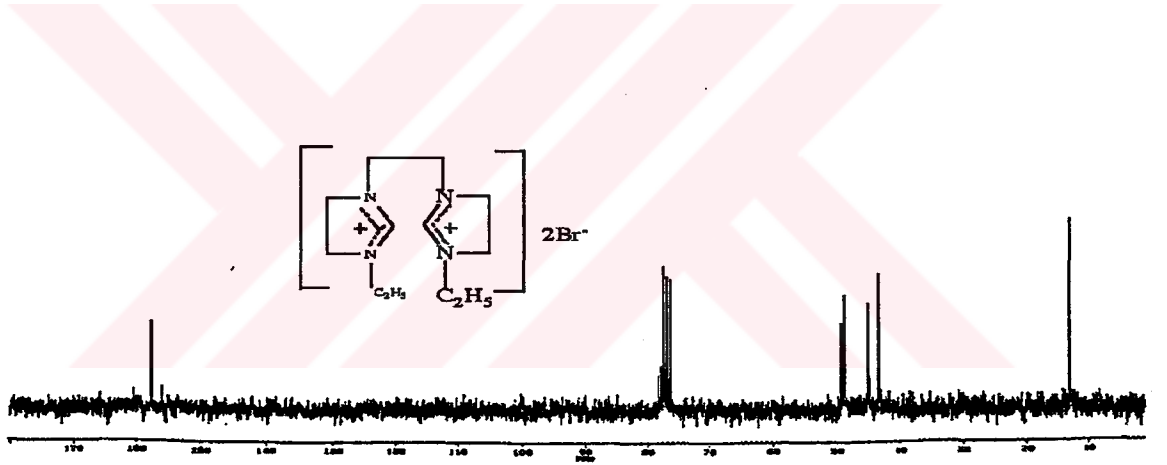
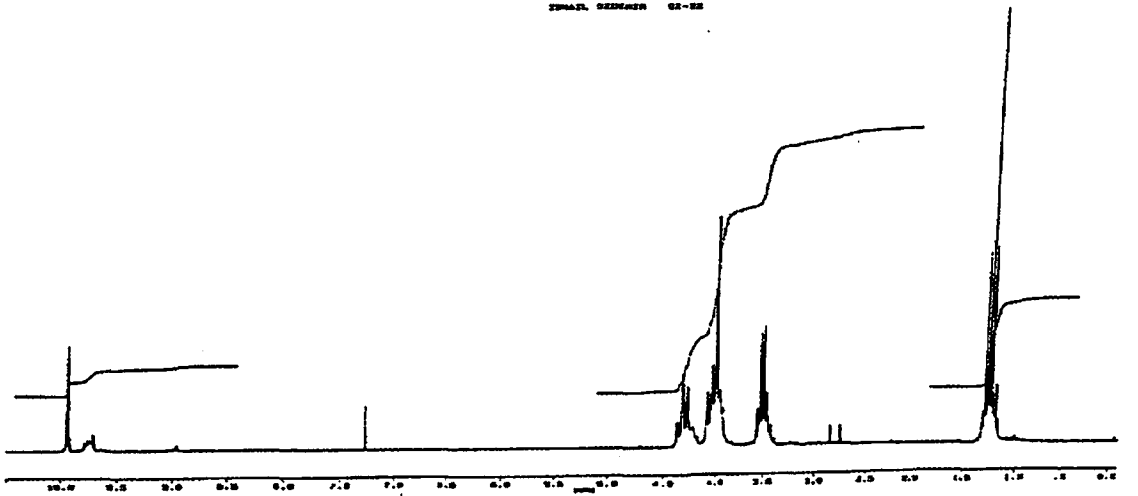
2-konumundaki hidrojene ait pik  $\delta = 6,59$  ppm'de singlet; halka sisteminin 4,5-CH<sub>2</sub> hidrojenleri  $\delta = 2,49$  ppm'de triplet ( $J = 6,95$  Hz),  $\delta = 2,61$  ppm'de triplet ( $J = 6,19$  Hz); köprü konumundaki CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> hidrojenleri  $\delta = 3,74$  ppm' de ( $J = 1,82$ ) sextet olarak, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> hidrojenleri  $\delta = 1,17$  ppm' de kuintet olarak görülmektedir.

<sup>13</sup>C-{H}NMR spektrumunda, 2-konumdaki karbon  $\delta = 157,39$  ppm'de; köprü CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> karbonu  $\delta = 27$  ppm; köprü CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> karbonları  $\delta = 57,87$  ppm'de; halkanın 4, 5-karbonları  $\delta = 45,07$ ;  $48,93$  ppm'de gelmektedir.

DMF' li ortamda 1,2 -bis(imidazolinil)etan EtBr ile etkileştirildiğinde 2a bileşiği ele geçmektedir. Krem renkli kristallerden oluşan 2a bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C-{H}NMR spektrumları şekil 2.2'de görülmektedir.

Halka sisteminin 2-konumundaki hidrojen  $\delta = 9,93$  ppm'de singlet; 4,5-konumundaki protonlar  $\delta = 4,09$  ve  $4,33$  ppm'de multipler; köprü konumundaki hidrojenler  $\delta = 4,00$  ppm' de singlet olarak gelmektedir. Etil grubu  $\delta = 1,28$  ppm' de (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) metil grubuna ait triplet ( $J = 7$  Hz),  $\delta = 3,53$  ppm' de (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) metilen grubuna ait kuartet ( $J = 7,3$  Hz) vermektedir. Halka sisteminin 2-konumundaki protonun düşük alana kayması ( $\delta = 9,93$  ppm) bu protonun asidik karakterinin arttığını göstermektedir.

<sup>13</sup>C NMR spektrumunda 2-konumundaki karbon  $\delta = 157,97$  ppm'de, diğer karbonlar ise;  $\delta = 49,14$ ;  $48,16$ ;  $44,98$ ;  $43,30$ ;  $12,91$  ppm'de gelmektedir.



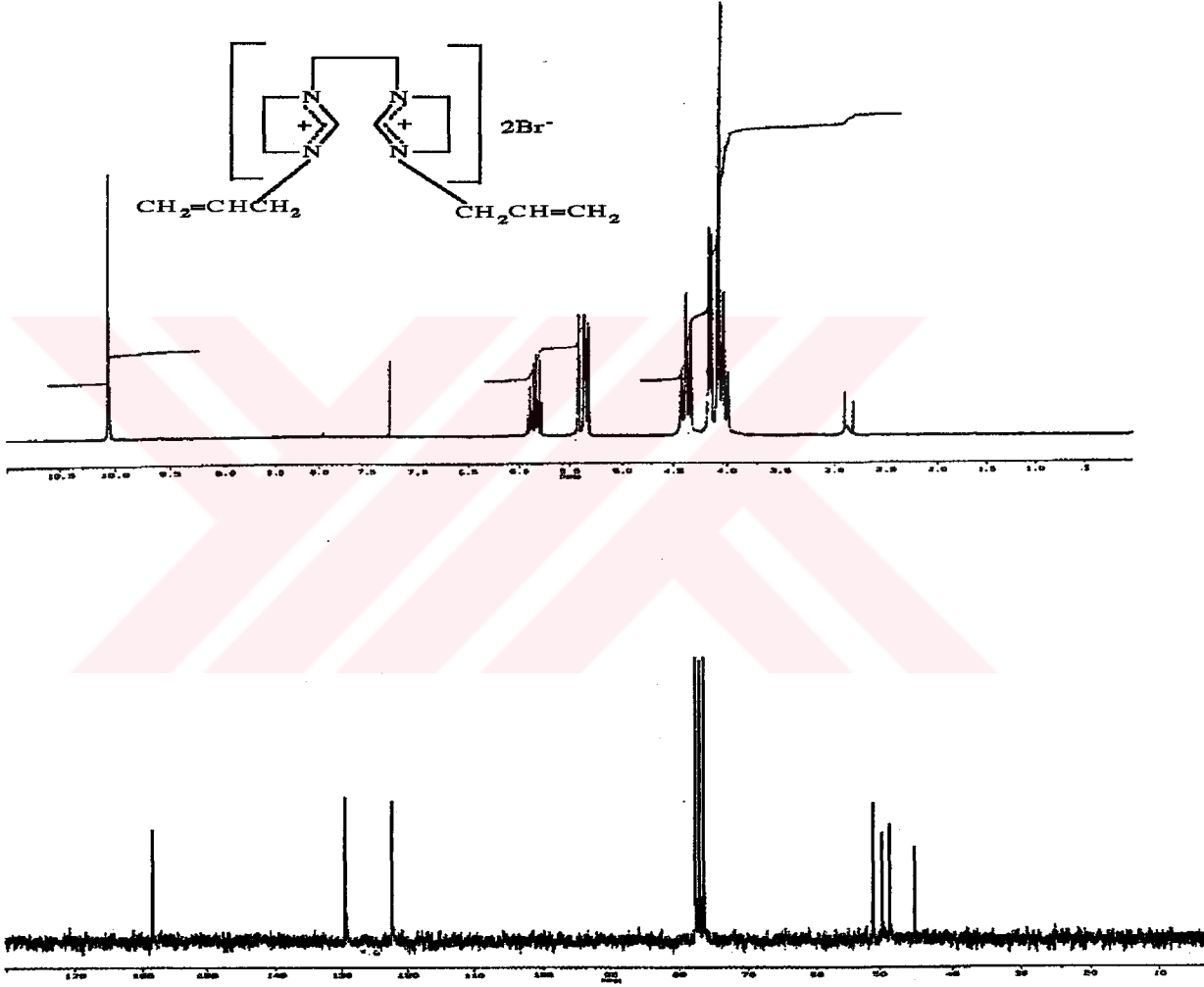
Şekil 2.2 2a'nın  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ).

DMF 'de 1,2- bis (imidazolinil)etan alil bromürle etkileştirildiğinde 2b bileşiğini vermektedir. 2b bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları şekil 2.3'de verilmiştir.  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda görüldüğü gibi karakteristik olan 2- konumundaki hidrojene ait pik  $\delta = 10,05$  ppm' de gelmektedir. İmidazolin halkasının 4,5- konumundaki hidrojenleri  $\delta = 4,38$  ve  $4,03$  ppm'de triplet ( $J = 3,6$  Hz) ;  $\delta = 4,08$  ppm'de singlet



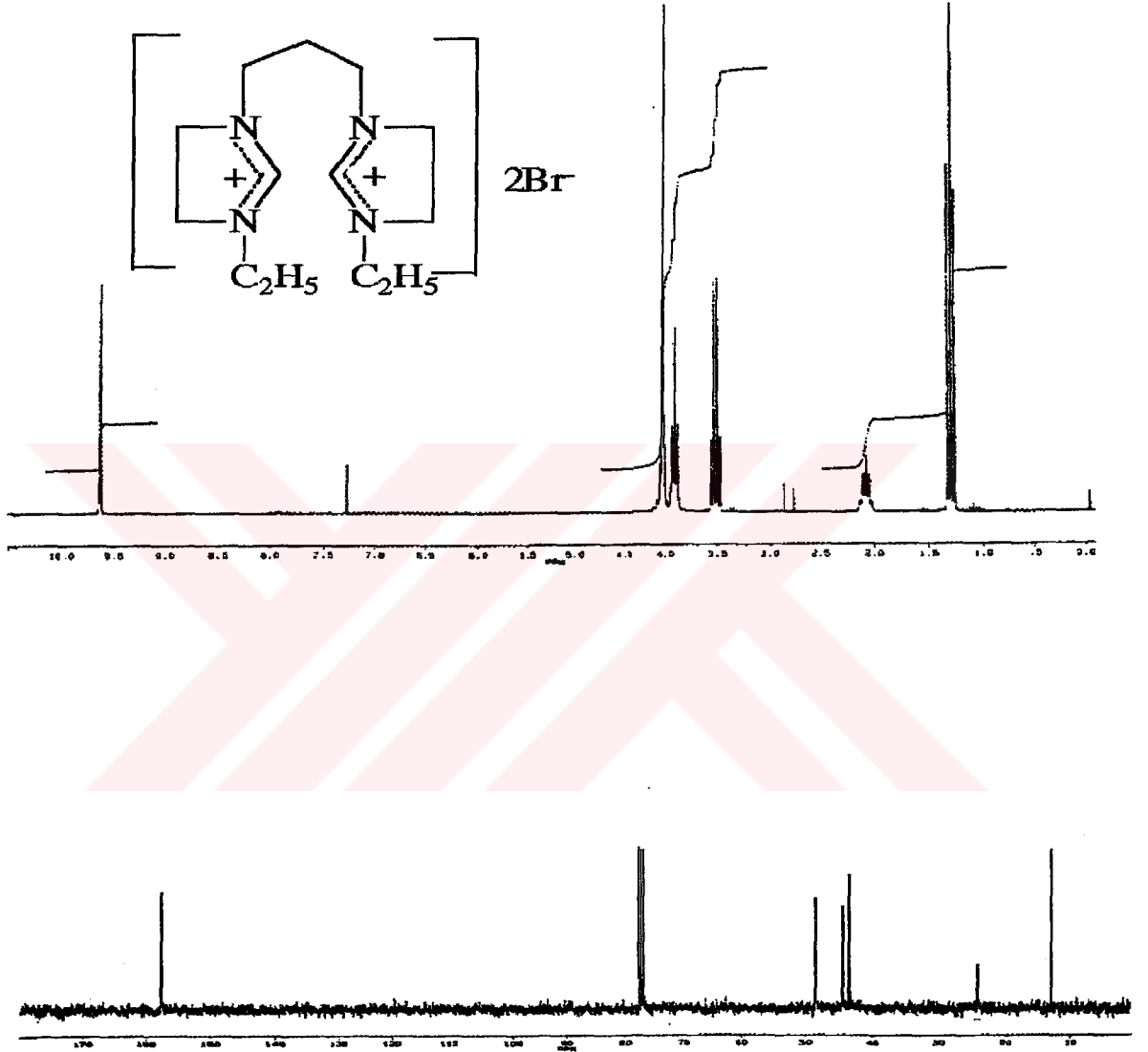
pik köprü (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) metilen gruplarına aittir. Alil grubuna ait pikler, (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) için  $\delta = 4,17$  ppm'de dublet ( $J=6,4$  Hz)  $\delta = 5,83$  ppm'de (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) multiyet,  $\delta = 5,37$  ppm'de (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) multiyet olarak gelmektedir.

<sup>13</sup>C NMR spektrumunda imidazol halkasının 2-konumundaki karbon,  $\delta = 158,66$  ppm'de, alil grubunun CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> karbonları  $\delta = 129,41$  ve  $122,21$  ppm'de; diğer karbonlar ise  $\delta = 40,84$  ;  $49,49$  ;  $48,46$  ve  $45,15$  ppm'de görülmektedir.



Şekil 2.3 2b'ye ait <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C-{H} spektrumları (CDCl<sub>3</sub>).

**2c'**'ye ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (şekil 2.4) 2-konumundaki hidrojen için  $\delta = 9,63$  ppm'de singlet ve imidazol halkasının 4,5- konumlarına ait hidrojenler  $\delta = 4,02$  ppm'de singlet pik vermektedir.



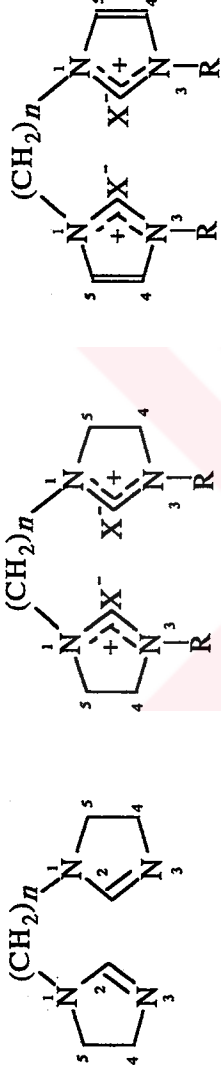
**Şekil 2.4** **2c'**'ye ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ).

Köprü konumundaki ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) protonları  $\delta = 3,90$  ppm'de triplet ( $J = 6,6$  Hz), ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C H}_2$ ) protonları  $\delta = 2,07$  ppm'de kuintet vermektedir. Etil grubuna ait metil ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ) hidrojenleri  $\delta = 1,28$  ppm'de ( $J = 7,3$  Hz) triplet,  $\delta = 3,95$  ppm'de ( $J = 7,3$  Hz) quartet olarak görülmektedir.

$^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumunda (şekil 2.4) imidazol halkasına ait 2-konumundaki karakteristik karbon  $\delta = 157,54$  ppm'de; diğer karbonlar ise  $\delta = 48,45$  ;  $48,21$ ;  $44,23$ ;  $43,32$ ;  $23,09$  ve  $12,75$  ppm'de gelmektedir.

İmidazolinlerin 2-konumundaki tek hidrojeni  $\delta = 6,5-7,0$  ppm'de gelirken, dikuarternler tuzlarında (2) bu değerler yapıdaki rezonansla asitlik karakterini önemli ölçüde artırmakta ve yaklaşık 3 ppm yüksek alana kayarak  $\delta = 9,63-10,05$  ppm arasında gelmektedir. Ancak köprü uzunluğu ( $n = 2$  veya 3) 2-konumundaki protonun asitliği üzerine önemli bir değişikliğe neden olmamaktadır.





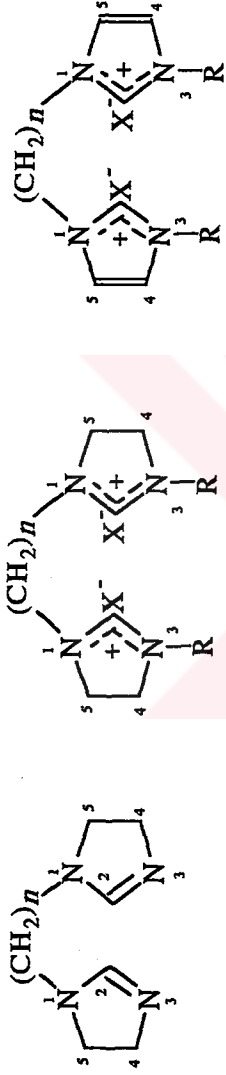
Çizelge 2.2. 1,2-bis(imidazolini)propan 1,2-bis(imidazolinilyum halojenür) etan ve propana ait  $^1\text{H}$  NMR verileri.\*

Bileşik No:	$n$	R	Halka		Diğerleri
			2-CH	4,5 $\text{CH}_2$	
1a♦	2	Me	6,45 (s)	3,68 (t, $J$ 9,3); 2,55(t, $J$ 9,3)	2,38 (s, köprü $\text{CH}_2$ )
1b	3	-	6,59 (s)	2,49(t, $J$ 6,9); 2,61 (t, $J$ 6,19)	3,74 (t, $J$ 1.8 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 1,17(qu, $J$ 6.9 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 4,00 (s, köprü $\text{CH}_2$ ); 1,28 (t, $J$ 7, $\text{CH}_3\text{CH}_2$ )
2a	2	Et	9,93 (s)	4,09 (m); 4,33 (m)	3,53 (q, $J$ 7,3 $\text{CH}_3\text{CH}_2$ )
2b	2	alil	10,05 (s)	4,03 (t, $J$ 3,5); 4,38 (t, $J$ 3,5)	5,37 (m, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$ ); 5,83 (m, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$ )
2c	3	Et	9,63 (s)	4,02 (s)	4,17 (d, $J$ 6,4 $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$ ); 4,08 (s, köprü $\text{CH}_2$ )
3a	2	Me	8,88 (s)	7,54 (d)	3,90 (t, $J$ 6,6 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 2,07 (qu $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 1,28 (t, $J$ 7,3 $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ) 3,95 (q, $J$ 7,3) $\text{CH}_3\text{CH}_2$ )
3b	2	alil	8,89 (s)	7,55 (d)	4,86 (s, köprü $\text{CH}_2$ ); 3,89 (s, $\text{CH}_3$ )
					4,73 (s, köprü $\text{CH}_2$ ); 5,53 (q, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$ )
					6,09 (m, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$ ); 4,84 (d, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$ )

\*  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz) spektrumdaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak,  $J$  değerleri Hz olarak verilmiştir. Kısaltmalar: s: singlet;

d: dublet; t: triplet; m: multipler; q: kuartet; qu: kuintet

♦ Kaynak 105.



Çizelge 2.3 1,2-bis(imidazolil)propan, 1,2-bis(imidazolilyum halojenür) etan ve propana ait  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR verileri.\*

Bileşik No:	n	R	Halka		Köprü	Diğerleri
			2-CH	4,5-CH <sub>2</sub>		
1a♦	2	Me	158,26	48,77; 55,56	46,49	-
1b	3	-	157,39	45,07; 48,93	27,00; 57,87	12,91 C H <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ; 43,30 CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>
2a	2	Et	157,97	49,14; 48,16	44,98	129,41 CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> ;
2b	2	alil	158,66	40,84; 49,49	48,46	122,21 CH <sub>2</sub> =CH-C H <sub>2</sub> ;
2c	3	Et	157,54	48,45; 48,21	44,23 ; 23,09	45,15 CH <sub>2</sub> =CH-C H <sub>2</sub>
3a	2	Me	139,42	127,44; 126,62	51,46	12,75 C H <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ; 43,32 CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>
3b	2	alil	138,1	132,77; 126,37	57,57	38,46 C H <sub>3</sub>
						125,17 CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> ;
						124,40 C H <sub>2</sub> =CH-C H <sub>2</sub> ;
						51,60 CH <sub>2</sub> =CH-C H <sub>2</sub> ;

\*  $^{13}\text{C}$  NMR (250 MHz) spektrumdaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir.

♦ Kaynak 105.

Arduengo ve arkadaşları imidazolyum tuzlarından türeyen karbenlerin kararlı olduğunu göstermiştir.<sup>49, 51-53</sup> Dolayısı ile köprülü imidazolinyum tuzlarının (2) köprülü imidazolyum tuzları (3) ile fiziksel ve kimyasal özellikleri yönünden karşılaştırılması ilginç bulunmaktadır. Bu nedenle 1-sübstitüye imidazol 1,2-dibromoetan ile etkileştirilerek 1,2- bis(3-alkilimidazolyum)etan 3 bileşikleri hazırlanmıştır.

Bu bileşiklerin de yapıları elementel analiz ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Karşılaştırma yapabilmek amacı ile 3 bileşiklerine ait fiziksel veriler çizelge 2.1, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR verileri çizelge 2.2 -2.3'de 2 bileşikleriyle birlikte verilmiştir.

3a bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumunda; 2-konumunda hidrojen  $\delta = 8,88$  ppm' de singlet; imidazol halkasına ait 4,5-konumundaki CH<sub>2</sub> hidrojenleri  $\delta = 7,54$  ppm' de dublet; köprü metilenleri  $\delta = 4,86$  ppm' de singlet ; metil grubu CH<sub>3</sub>  $\delta = 3,89$  ppm' de singlet olarak görülmektedir.

3a bileşiğine ait <sup>13</sup>C{H} NMR spektrumunda 2-konumundaki karbon  $\delta = 139,42$  ppm, 4,5-konumundaki C atomları  $\delta = 127,44$  ;  $126,62$  ppm' de, köprü karbonu  $\delta = 51,56$  ppm' de; metil karbonu  $\delta = 38,46$  ppm' de gelmektedir.

3b bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumunda imidazol halkasının 2-konumundaki hidrojen  $\delta = 8,89$  ppm' de singlet; 4,5-CH<sub>2</sub> hidrojenleri  $\delta = 7,55$  ppm' de dublet; köprü-CH<sub>2</sub> hidrojenleri  $\delta = 4,73$  ppm' de singlet vermektedir.

Alil grubunun  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$  hidrojenleri  $\delta = 5,53$  ppm'de kuartet;  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$  hidrojenleri  $\delta = 6,09$  ppm'de multiyet,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$   $\delta = 4,84$  ppm'de dublet olarak görülmektedir.

**3b** bileşiğinin  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  NMR spektrumunda, 2-konumundaki karbon,

$\delta = 138,81$  ppm'de; 4,5-konumundaki karbonlar  $\delta = 132,77$ ;  $126,37$  ppm'de; köprü karbonları  $\delta = 57,57$  ppm'de görülmektedir.  $\delta = 127,17$  ve  $124,40$  ppm'de

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$  karbonlarına ait;  $\delta = 51,60$  ppm'deki ise  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$  karbonuna aittir.

$^1\text{H}$  NMR verileri karşılaştırıldığında, 2-CH protonunun **2** bileşiklerinde daha asidik olduğu açıkça görülmektedir.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri de bu gözlemi doğrulamaktadır.

### *2. 1.2 Kuarterner bileşiklerin endotrisiklik alkenlere dönüştürülmesi.*

Kuru THF'de süspansiyon halindeki **2** bileşikleri % 25 fazla NaH ile etkileştirildi.

Ekleme sırasında  $\text{H}_2$  gazı çıkışı gözlemlendi. Tepkimenin tamamlanması için oda sıcaklığında 15 saat karıştırıldı, **4a** ve **4c** bileşikleri vakum altında damıtılarak

saflaştırıldı (şema 2.1). Elde edilen **4** bileşiklerine ait fiziksel veriler çizelge 2.4'de,  $^1\text{H}$

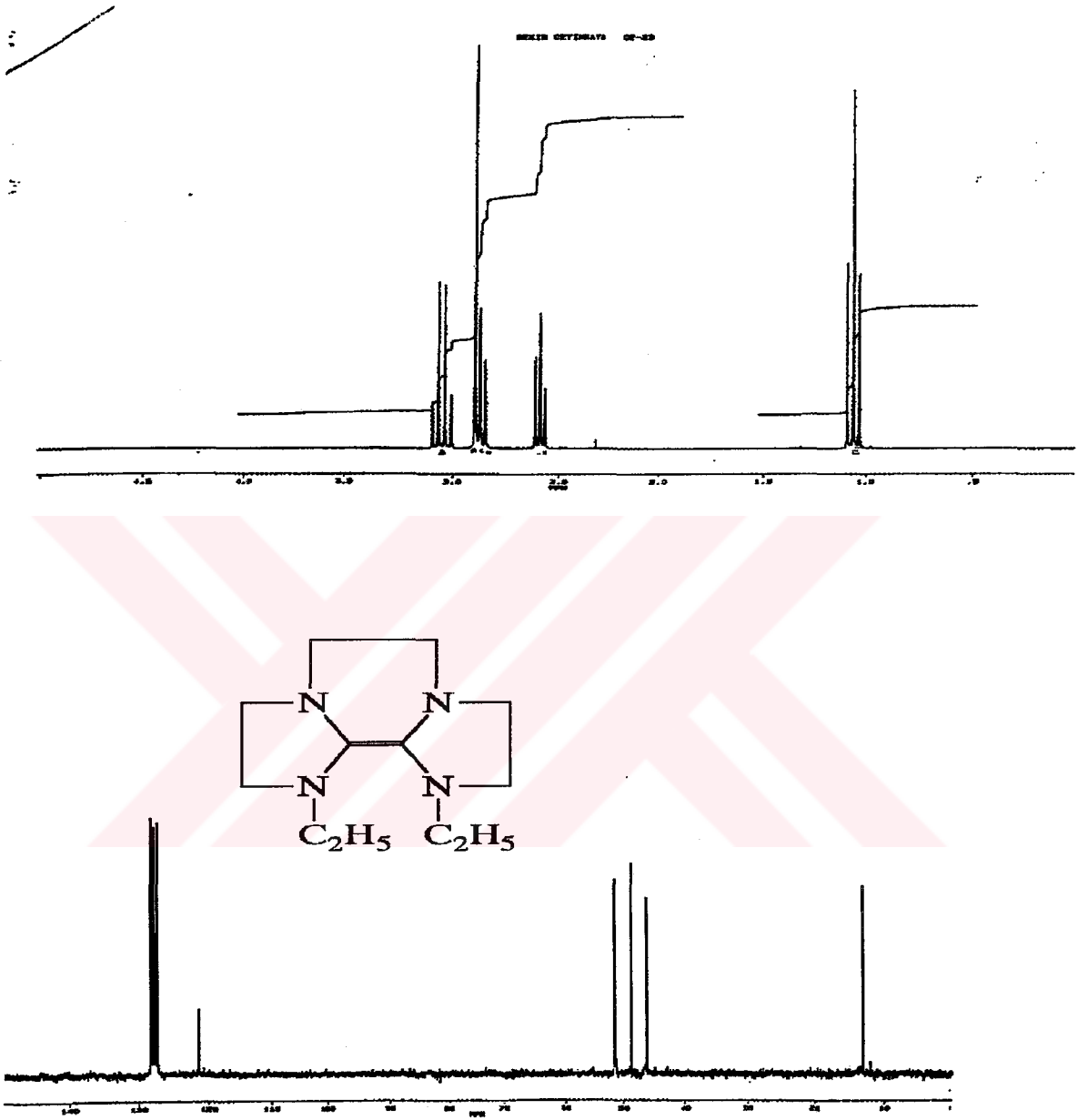
NMR ve  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR verileri ise çizelge 2. 5-6'da verilmiştir. Bileşik **4a**, **4b** ve **4c**'ye

ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları şekil 2.5-7'de görülmektedir. Kuarterner

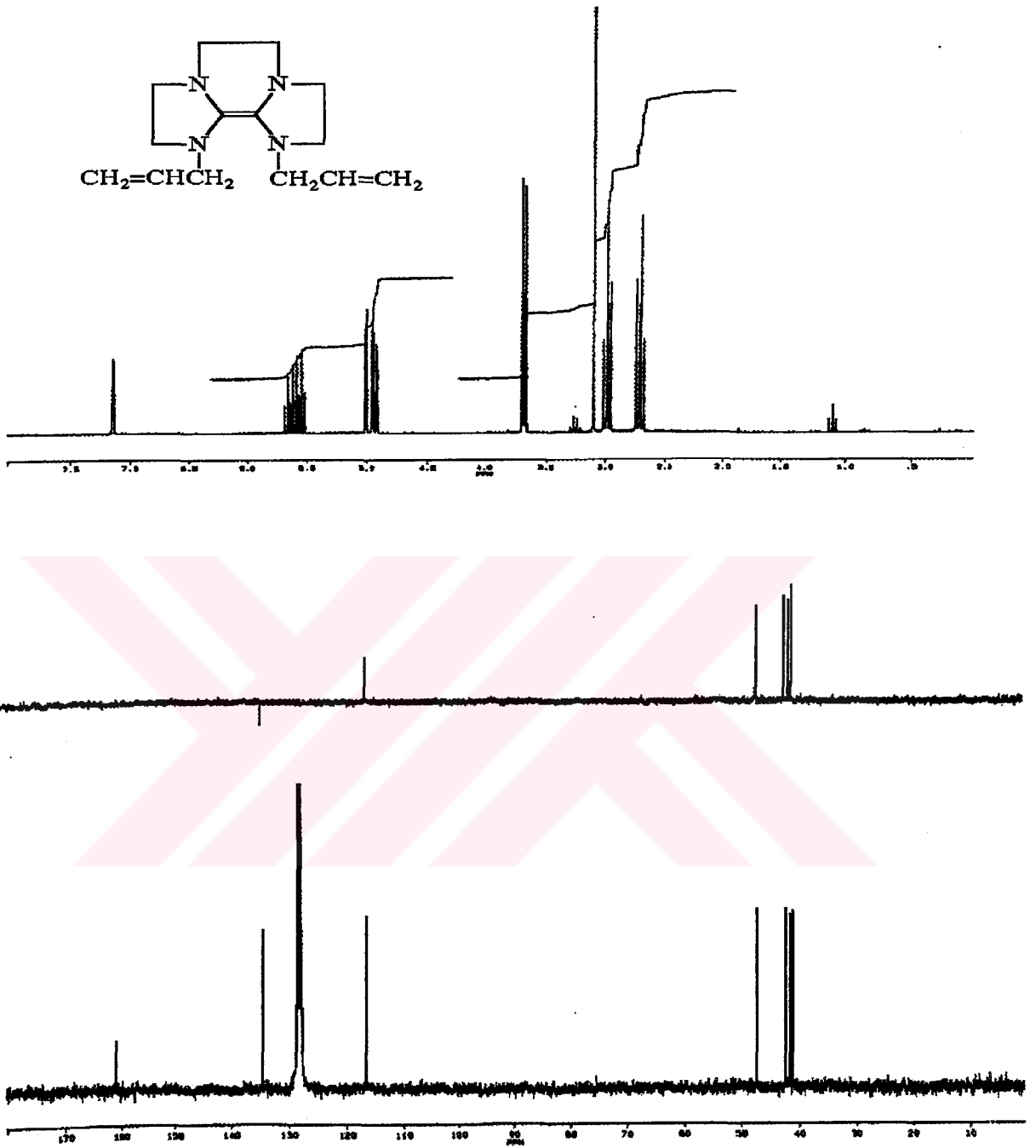
tuzlarının, 2-konumundaki asidik protonuna ait singlet pikin(  $\delta = 9,63-10,05$ )  $^1\text{H}$  NMR



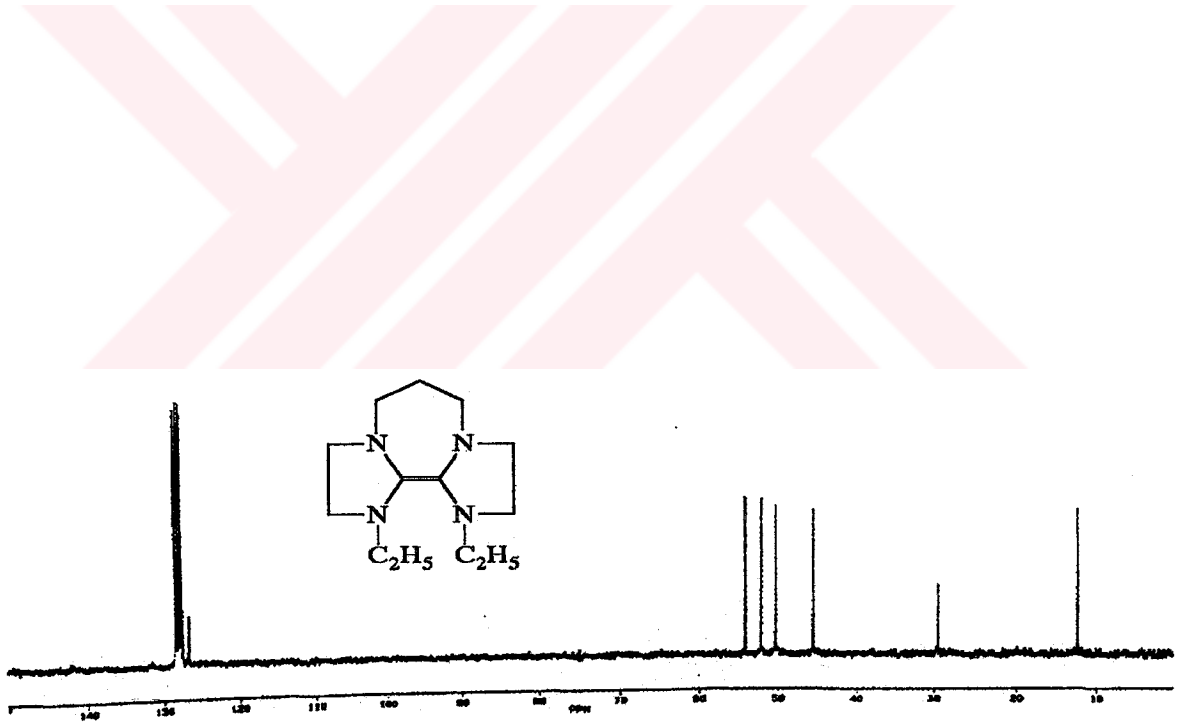
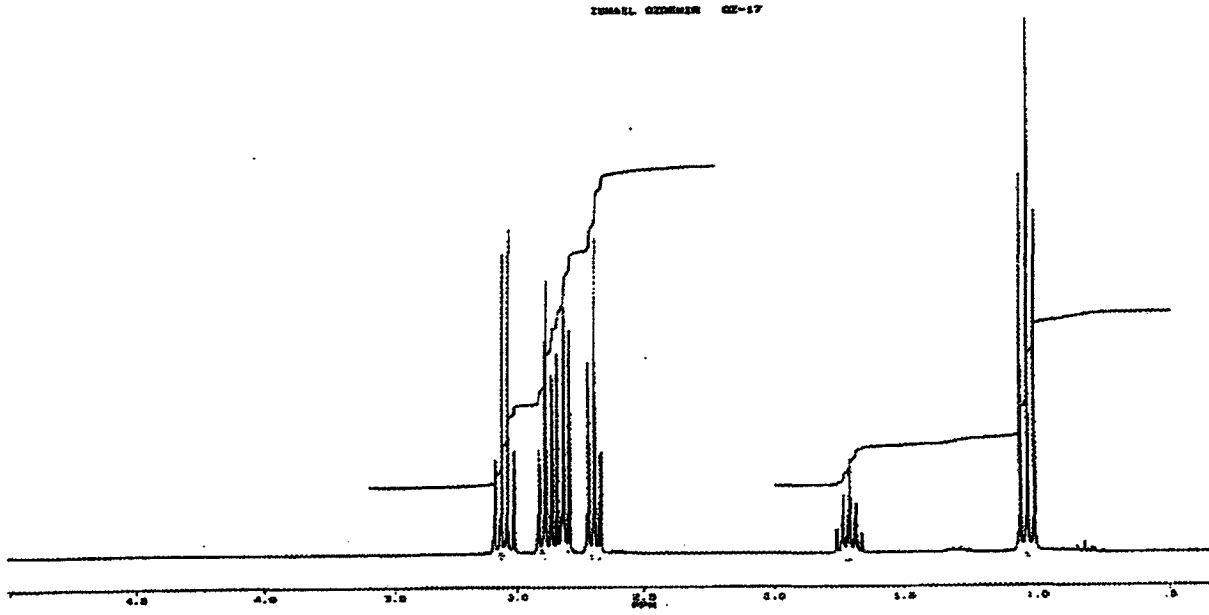
spektrumlarında kayıp olması yapıyı desteklemektedir (şekil 2.5-7).



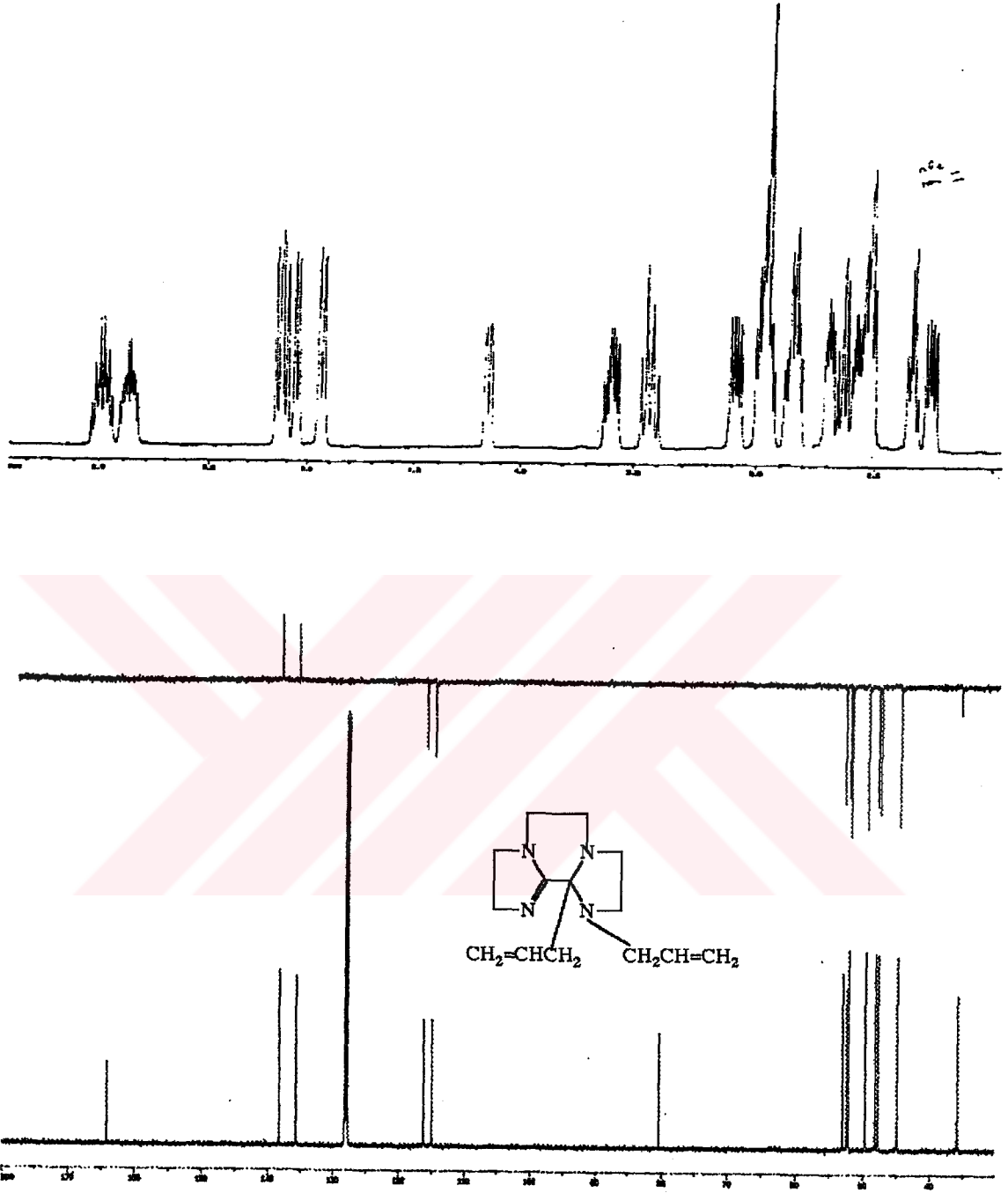
Şekil 2.5 4a bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).



Şekil 2.6 4b bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$ -{ $^1\text{H}$ } NMR spektrumları ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

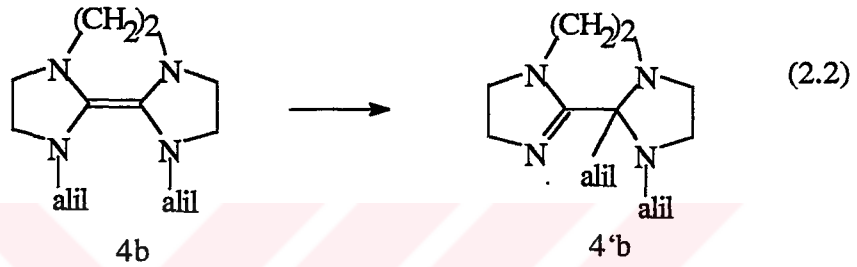


Şekil 2.7 4c bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).



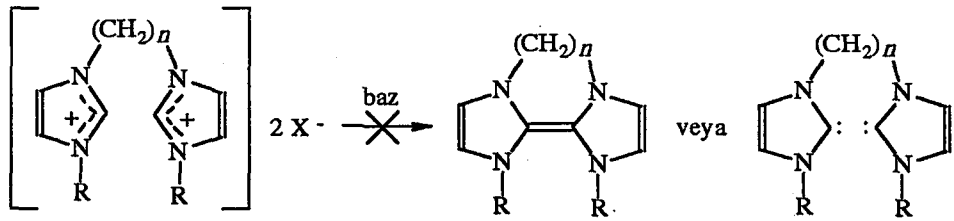
Şekil 2.8. 4'b bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

*N*-süstitüye alil ve benzil türevlerinde olduğu gibi,<sup>62,103</sup> **4b** bileşiği ısıtıldığı zaman kolayca [1,3]- sigmatropik çevrilmeye uğramaktadır (2.2). Dolayısı ile **4b** bileşiği ile çalışırken sıcaklığın yükselmemesi için özen gösterilmesi gerekmektedir. Değişik çözümlerde kristallendirilen **4b** bileşiğinin X-ışınları kırınımı için yeterli özelliği taşımadığı saptanmıştır.



Tetraaminoalken ve çevrilme ürününün <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları şekil 2.6 ve şekil 2.8'de verilmiştir. Çevrilme ürününde (**4'b**) kimyasal çevresi farklı iki alil grubu bulunmaktadır.

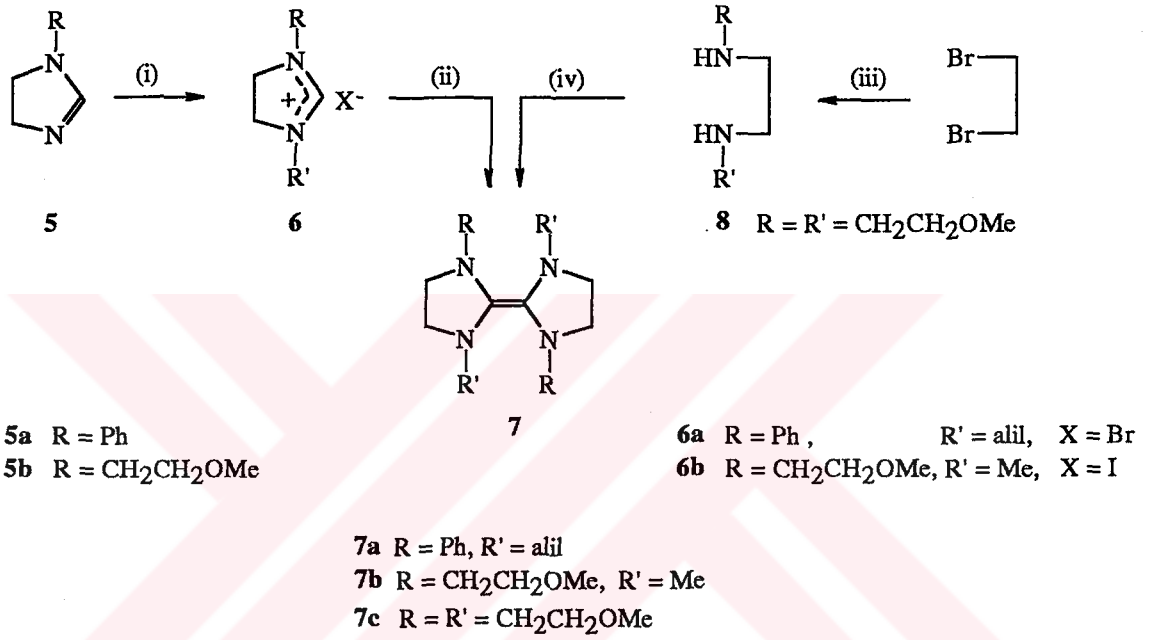
Bazlara karşı imidazolyum tuzları (**3**) imidazolinyum tuzlarından (**2**) farklı davranmıştır: NaH, KOBu<sup>t</sup> veya NaH / KOBu<sup>t</sup> karışımları beklenen olefinleri veya serbest karbenleri<sup>49,51-53</sup> vermemiştir.



Tepkenlerin karıştırılması ile kırmızı renk oluşmuş, fakat hiçbir ürün izole edilememiştir.

2. 1.3 N-Üzerinde işlevsel grubu bulunan ekzobisiklik tetraaminoalkenlerin sentezi.

İşlevsel grup içeren ekzobisiklik olefinler **7** hem tuz, hem de asetal yöntemleriyle hazırlanmıştır (şema 2.2). Elementel analiz ve spektroskopik yöntemle yapıları aydınlatılan yeni bileşiklere ait veriler şekil 2.9-2.11 ve çizelge 2.4-2.6'da görülmektedir.



**Şema 2.2** İşlevsel gruplu ekzobisiklik tetraaminoalkenlerin hazırlanışı: (i) R-X, DMF, 25 °C; (ii) THF, KOBu' veya NaH, 25 °C; (iii) EtOH, MeO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 25 °C, CH(OMe)<sub>2</sub> NMe<sub>2</sub>, 100-130 °C.

DMF çözeltisindeki 1-fenilimidazolin<sup>105</sup> (**5a**) alil bromür ile etkileştirildiğinde **6a**; THF içerisinde MeI ile etkileştirildiğinde 1-(2-metoksietil)imidazolin **6b** bileşiğini vermektedir.

**6a** bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumunda imidazolin halkasına ait 2-konumundaki hidrojen δ =10,56 ppm'de singlet olarak görülmektedir. 4,5-CH<sub>2</sub> hidrojenleri δ = 4,14

ve  $\delta = 4,48$  ppm'de triplet, alil grubunun  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$  protonları  $\delta = 4,51$  ppm'de dublet,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$  protonları  $\delta = 5,85$  ppm'de multipler,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$  protonları  $\delta = 5,33$  ppm'de kuartet vermektedir.

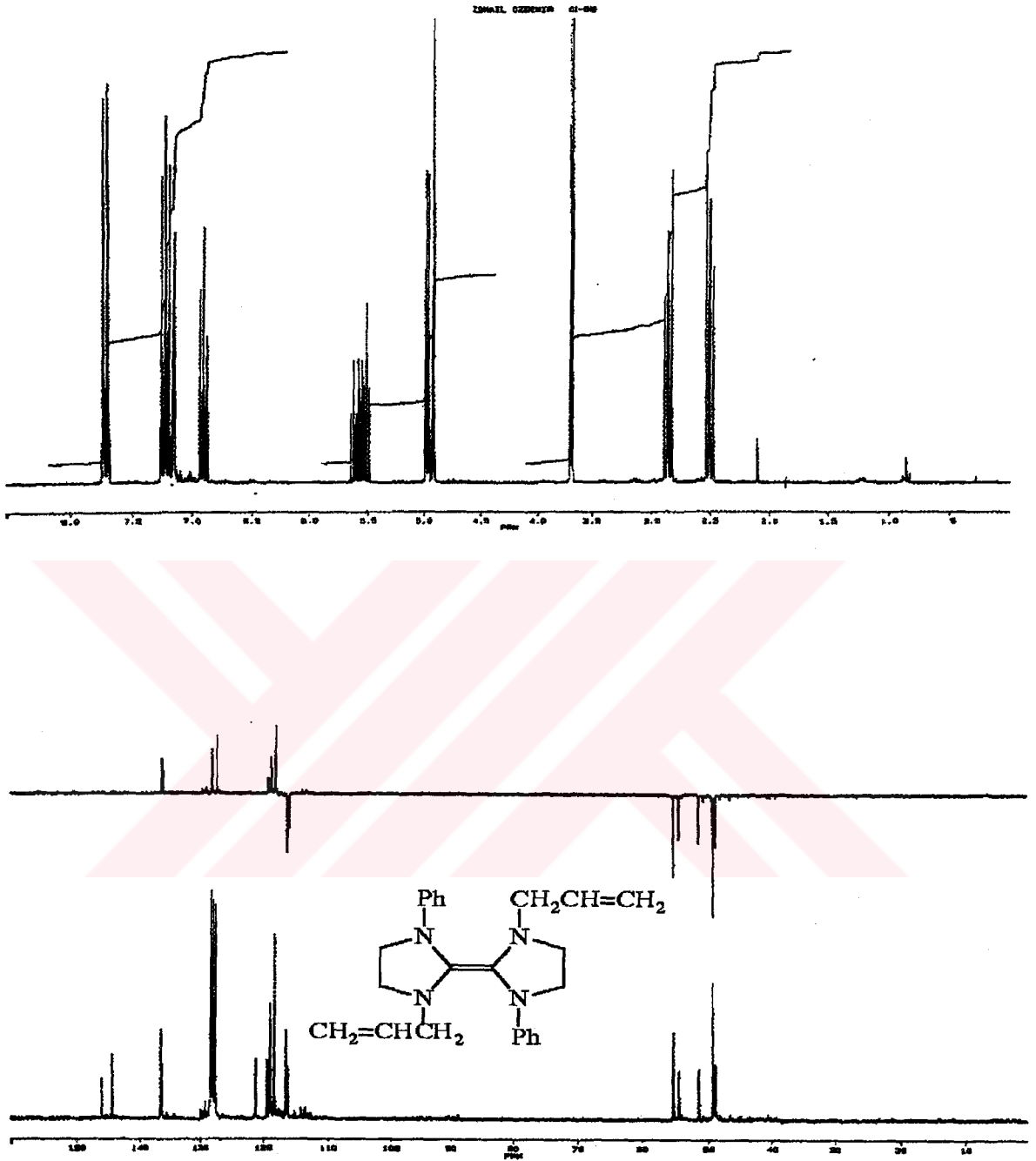
**6a** bileşiğine ait  $^{13}\text{C}$  {H} NMR spektrumunda 2-konumundaki karbon  $\delta = 154,61$  ppm'de, aromatik karbonlar  $\delta = 135,60$ ;  $129,81$ ;  $129,31$  ve  $126,61$  ppm'de; alil grubunun  $\text{CH}_2\text{CH}_2=\text{CH}_2$  karbonları  $\delta = 122,48$  ve  $117,56$  ppm'de gelmektedir.

1-fenil-3-alilimidazolinyum bromür (**6a**) bileşiğinin THF'daki süspansiyonu  $\text{NaOBU}^1$  ile etkileştirilerek bis(1-fenil-3-alilimidazolidin-2-iliden) (**7a**) sentezlenmiştir. THF içerisindeki 1-(2-metoksietil)-3-metilimidazolinil iyodür süspansiyonu  $\text{NaH}$  ile etkileştirilerek bis[1-(2-metoksietil)-3-metilimidazolidin-2-iliden]'i (**7b**) vermektedir.

**7a** ve **7b** bileşiklerine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  {H} NMR spektrumları şekil 2. 9 ve 2. 10'de görülmektedir.

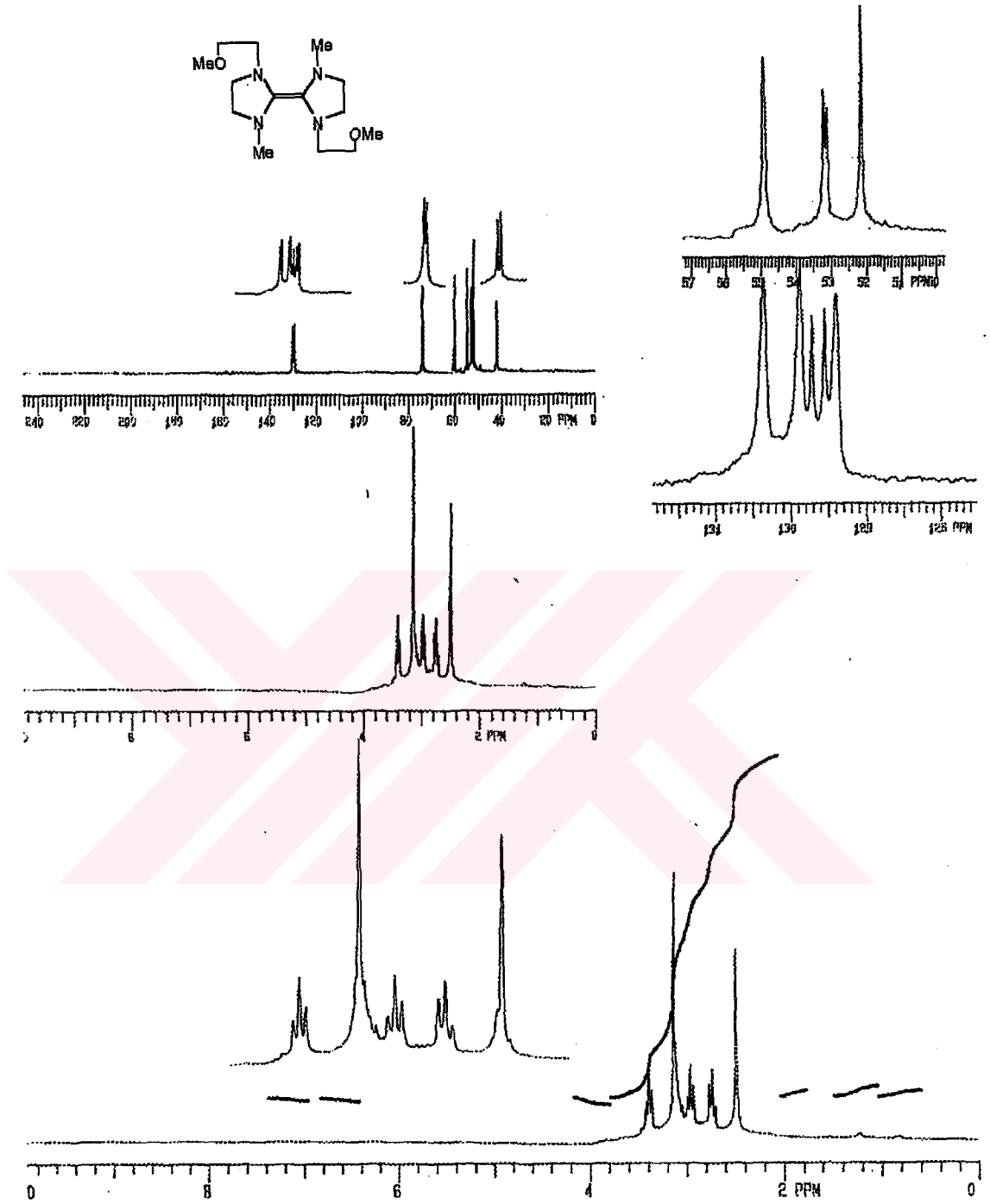
**7a** ve **7b** bileşiklerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (şekil 2.9-10) imidazolin halkasının 2-konumundaki protona ait sinyalin kaybolması bu yapıları desteklemektedir. **7a** bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda fenil grubuna ait hidrojenler  $\delta = 6,87-7,75$  ppm arasında multipler, imidazolin halkasının 4,5- $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta = 2,53$  ve  $\delta = 2,85$  ppm'de triplet; alil grubunun  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta = 3,70$  ppm'de dublet,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  protonu  $\delta = 5,58$  ppm'de multipler;  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  protonları  $\delta = 4,97$  ppm'de multipler vermektedir.

**7a**'nın  $^{13}\text{C}$ -{H}spektrumunda karben karbonu, muhtemelen çözeltide yapı *cis/trans* karışımı olduğundan  $\delta = 146,06$  ve  $144,40$  ppm'de görülmektedir. Aromatik karbonlar ve alil grubundaki  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  karbonları  $\delta = 136,50$ ;  $136,25$ ;  $121,14$ ;  $121,07$ ;  $119,40$ ;  $118,99$ ;  $118,87$ ;  $118,26$ ;  $116,25$  ppm; halkanın 4,5-karbonları ve alil grubunun  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  karbonu;  $\delta = 55,17$ ;  $54,37$ ;  $51,35$ ;  $49,24$  ve  $48,83$  ppm'de görülmektedir.



Şekil 2.9 7a bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).





Şekil 2.10 7b bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR spektrumları.

**7b** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde 4,5- $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta = 3,39$  ppm'de triplet; 1-konumundaki  $\text{CH}_3$  protonları  $\delta = 2,48$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  protonları  $\delta = 2,74$  ve  $2,96$  ppm'de triplet;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  protonları  $\delta = 3,12$  ppm'de singlet vermektedir.

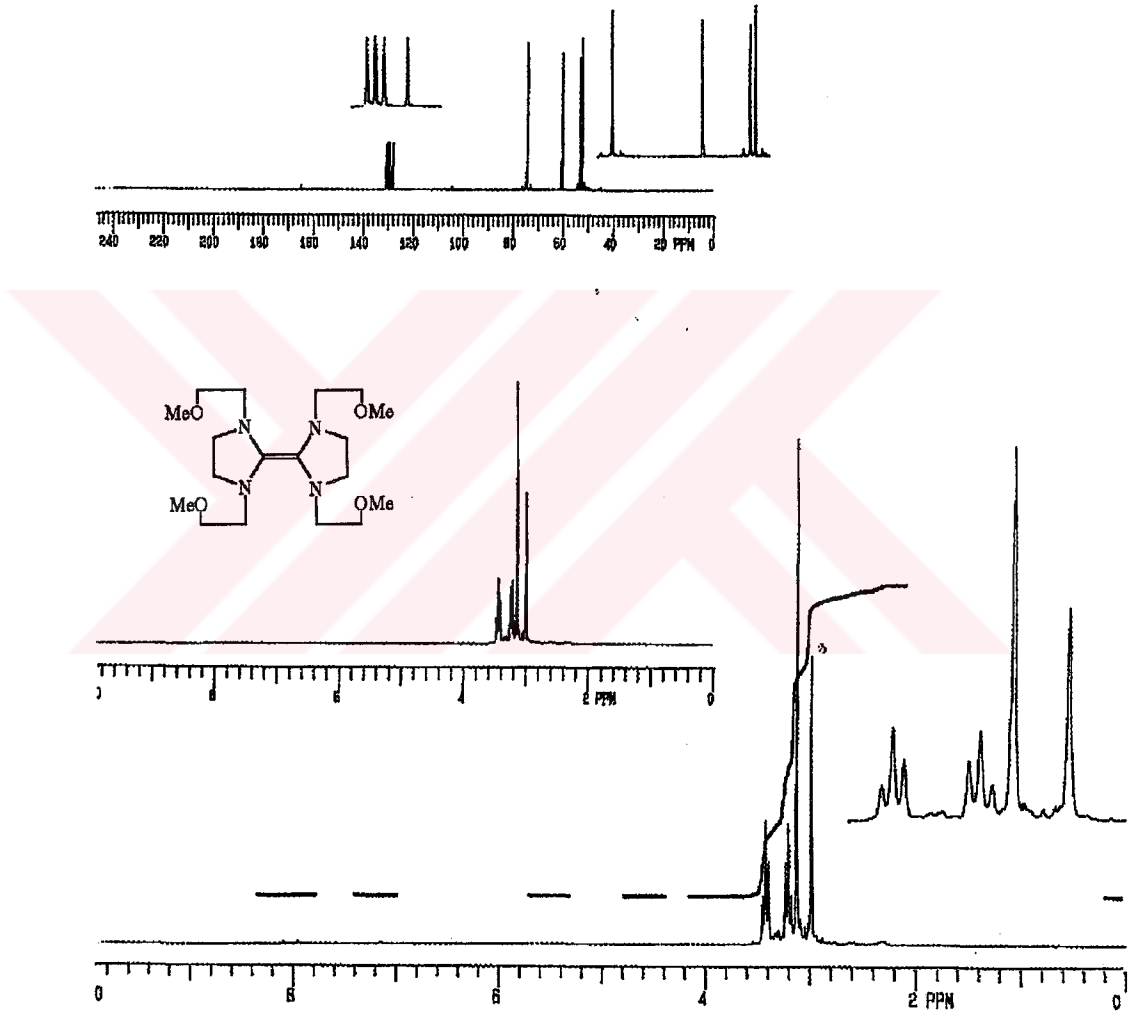
**7b**'nin  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  NMR spektrumu incelendiğinde karben karbonu ( $\text{C}=\text{C}$ )  $\delta = 130,30$  ppm'de 4,5- karbonları  $\delta = 74,00$  ppm'de,  $\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OCH}_3$  karbonu  $\delta = 60,38$  ppm'de  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  karbonları  $\delta = 54,93$  ve  $\delta = 53,21$  ppm'de; imidazol halkasının 1-konumundaki metil karbonu  $\delta = 42,35$  ppm'de gelmektedir.

Etilen bromürden çıkılarak hazırlanan 1,2-bis(2-metoksietil)etan, *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal ile tepkimeye girerek bis[1,3{di-(2-metoksietil)}imidazolinid-2-iliden] **7c**'yi vermektedir.

**7c** bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  NMR spektrumu şekil 2.11'de görülmektedir. **7c** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda imidazolin halkasının 4,5-konumundaki metilen özdeş oldukları için  $\delta = 2,98$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 3,12$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 3,21$  ve  $\delta = 3,42$  ppm'de triplet vermektedir.

**7c** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumunda karben karbonu ( $\text{C}=\text{C}$ )  $\delta = 128,15$  ppm'de, halkanın 4,5-karbonları  $\delta = 52,53$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  karbonları  $\delta = 52,28$ ;  $47,88$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  karbonu  $\delta = 46,61$  ppm'de gelmektedir.

**7b** ve **7c** hava oksijenine karşı çok duyarlı olduğundan elementel analiz yapılamamıştır. Fakat bu bileşiklerin türe türevleri hazırlanarak C, H, N analizleri ve spektroskopik özellikleri belirlenmiş, dolayısı ile karakterizasyonu tamamlanmıştır.<sup>106</sup>



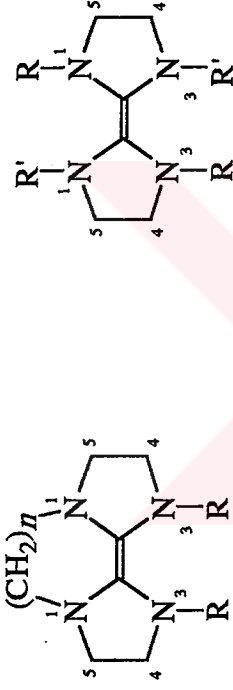
**Şekil 2.11** **7c** bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).



Çizelge 2.4 Yeni tetraminoalkenlere (4 ve 7) ait fiziksel veriler.

Bileşik No:	n	R	R'	k,n, (°C)*	e,n, (°C)	Verim (%)	C	H	N
4a	2	Et	-	80-84	36-37	75	64,33 (64,86)	9,96 (9,97)	25,02 (25,20)
4b	2	alil	-	-	73-75	30	60,15 (68,26)	8,12 (9,00)	19,04 (22,74)
4c	3	Et	-	90-95	30-31	67	65,26 (66,06)	10,23 (10,23)	23,70 (23,70)
7a	-	Ph	alil	-	68-69	55	71,38 (77,38)	6,97 (7,58)	13,73 (15,04)
7b	-	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	90-100	-	45	-	-	-
7c	-	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	130-145	-	56	-	-	-

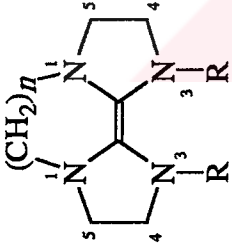
<sup>a</sup> Kaynama noktaları 0,01 mmHg'de verilmiştir.



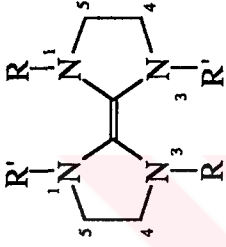
**Çizelge 2.5** Yeni tetraaminoalkenlere (4 ve 7) ait  $^1\text{H}$  NMR verileri.\*

Bileşik No:	$n$	R	R'	Halka 4,5- $\text{CH}_2$	Köprü $\text{CH}_2$	Diğerleri
4a	2	Et	-	2,59(t, J6,1); 2,87(t, J6,0)	2,89(s)	1,06(t, J7,1 $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 3,03(q, J7,1 $\text{CH}_3\text{CH}_2$ )
4b	2	alil	-	2,71(t, J7,6); 2,98(t, 7,6)	3,09(s)	5,00(m, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ); 5,54(m, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ); 3,68(d, J5,9 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ )
4c	3	Et	-	2,69(t, J6,2); 2,88(t, J6,2)	2,82(t, J 6,2); 1,71(qu, J,1)	1,03(t, $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 3,04(q, J7,2 $\text{CH}_3\text{CH}_2$ )
7a	-	Ph	alil	2,53(t, J6,2); 2,85(t, J6,3)	-	4,97(m, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ); 5,58(m) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ; 3,70(d, J6,1 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ); 6,87-7,75(m, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
7b	-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OMe}$	Me	3,39(t, J5,5)	-	2,48(s, $\text{CH}_3$ ); 2,74(t, J6,5 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) 2,96(t, J6,5 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ); 3,12(s; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ )
7c	-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OMe}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OMe}$	2,98(s)	-	3,21(t, J5,7 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ); 3,42(t, J5,7 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ); 3,12(s) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

\*  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz) spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak, J değerleri Hz olarak verilmektedir. Kısaltmalar: s: singlet; d: dublet; t: triplet; m: multipllet; q: kuartet; qu: kuintet



4



7

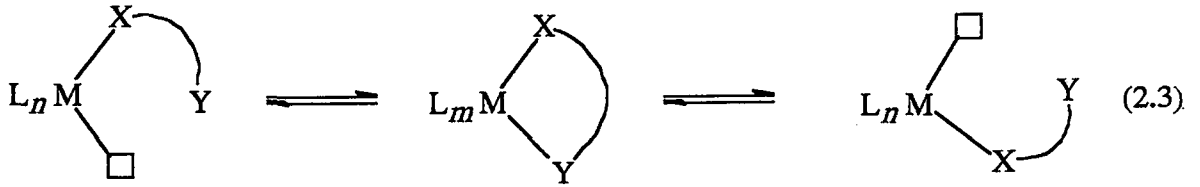
Çizelge 2.6 Yenitetraaminoalkenlere (4 ve 7) ait <sup>13</sup>C NMR verileri\*.

Bileşik No:	n	R	R'	C=C	Halka 4,5-CH <sub>2</sub>	Köprü CH <sub>2</sub>	Diğerleri
4a	2	Et	-	121,58	51,54; 51,39	48,94	13,05 C H <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ; 46,55 CH <sub>3</sub> C H <sub>2</sub>
4b	2	alil	-	160,78	41,48; 41,06	42,33	116,62 C H <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> ; 134,45 CH <sub>2</sub> =C H-CH <sub>2</sub> ; 47,29 CH <sub>2</sub> =CH-C H <sub>2</sub>
4c	3	Et	-	126,68	52,28; 45,61	29,56; 50,39	12,43 C H <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ; 54,31 CH <sub>3</sub> C H <sub>2</sub>
7a	-	Ph	alil	146,06 144,40	54,37; 51,35; 49,24; 48,83	-	118,26 C H <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> ; 136,50 CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> ; 55,17 CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> ; 136,25, 121,14, 121,07, 119,40, 118,99, 116,25 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
7b	-	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	130,36	74,00	-	42,35 C H <sub>3</sub> ; 53,21 C H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ; 54,93 CH <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ; 74,00 CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
7c	-	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	128,15	52,53	-	47,88 C H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ; 52,28 CH <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ; 46,61 CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>

\* <sup>13</sup>C NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir.

## 2.2 N-Atomu Üzerinde İşlevsel Grup İçeren Tetraaminoalkenlerden Türeyen Karben Kompleksleri.-

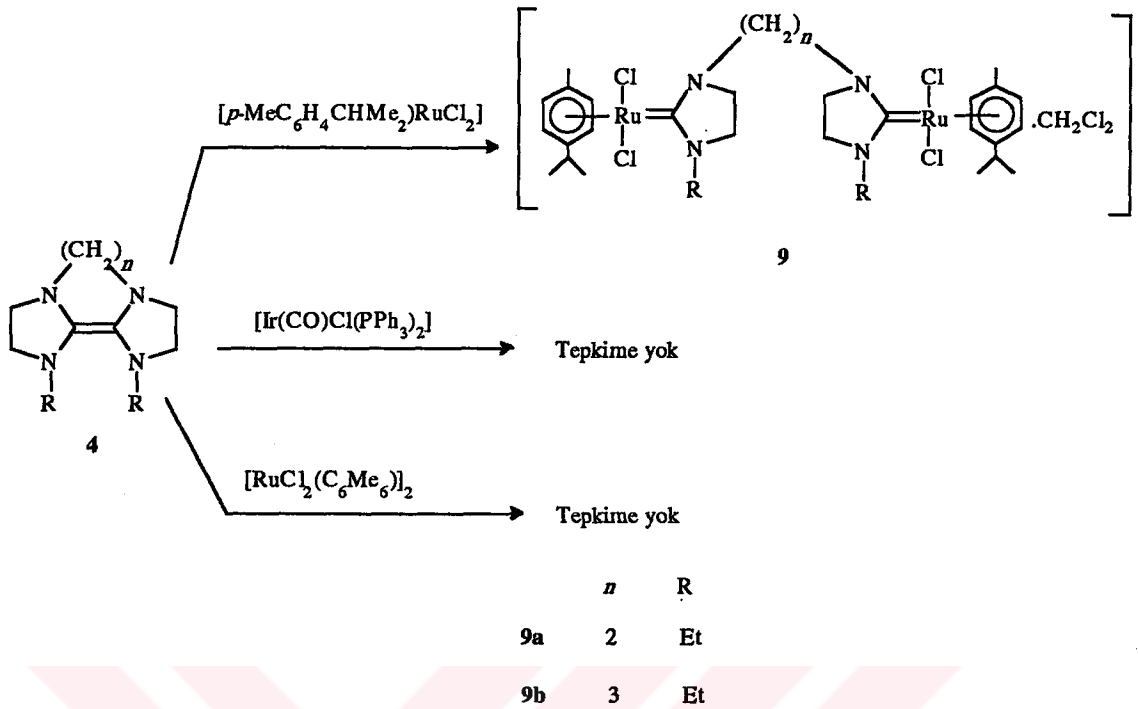
Sert (X) ve yumuşak (Y) sunucu atomu bulunan iki dişli ligantlar komplekslerin katalitik davranışlarını önemli ölçüde değiştirmektedir.<sup>107</sup> X-metal ve Y-metal bağlarının kuvvetine bağlı olarak (2.3) eşitliği yazılabilir.



Burada X<sup>Y</sup> iki-dişli ligandı, M metali,  $\square$  koordinasyon boşluğunu göstermektedir.

Kelat ağzının açılması diğer ligantlar veya çözünen moleküllerinin yardımı ile gerçekleşir. Katalitik olaylarda bu boşluk anahtar rolü oynar. Örneğin kelat P, O-ligantları etilenin oligomerizasyonunda<sup>108</sup> ve kodimerizasyonunda<sup>109</sup> çok etkili bulunmuştur. Kelat C, N-ligantlarını içeren nikel ve tungusten katalizörleri norbornen metatezinde başarı ile kullanılmıştır.<sup>110</sup> Bu bilgiler ışığında ileride katalitik testleri yapmak amacı ile 4 ve 7 olefinlerinden türeyen karben kompleksleri hazırlanmış ve bunların yapıları aydınlatılmıştır.

Etilen veya propilen köprülü tetraaminoalkenler (3)  $[(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CHMe}_2)\text{RuCl}_2]_2$  ile toluen ortamında etkileştirildiğinde 9a ve 9b bileşiklerini vermektedir. Aynı koşullarda  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$  ve Vaska bileşiği, *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  tepkimeye girmemektedir (şema 2.3).



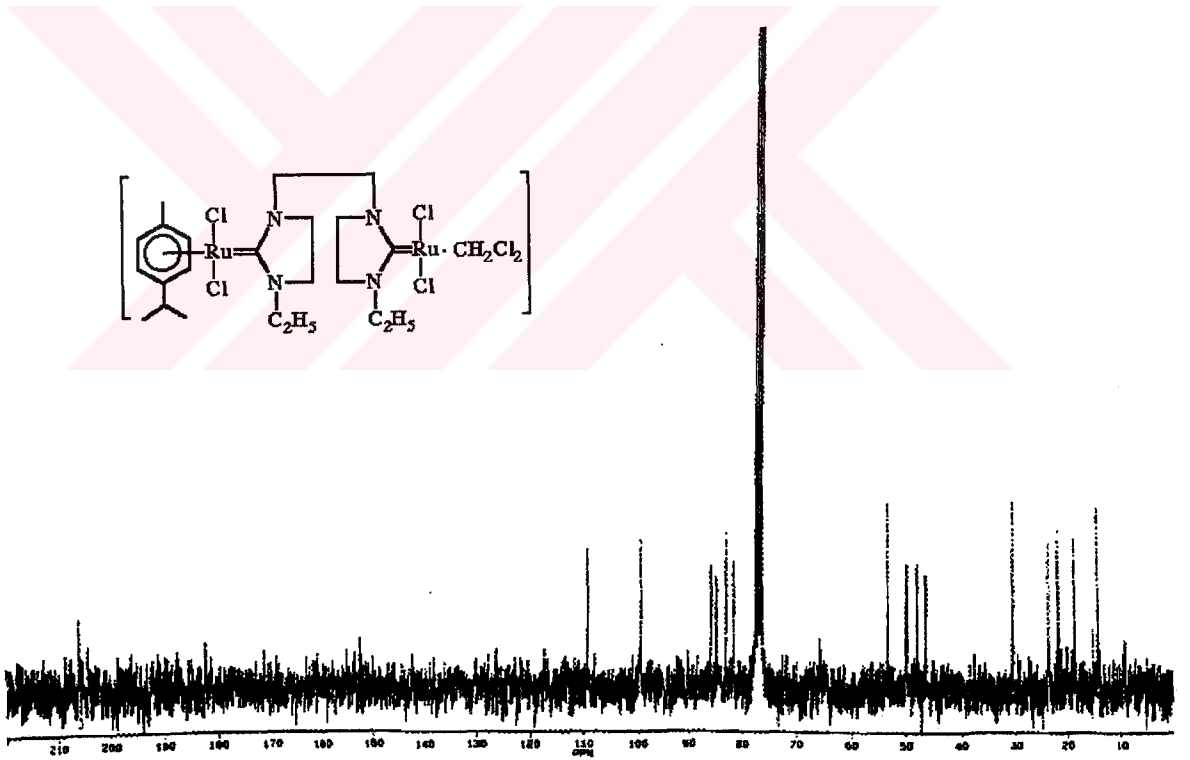
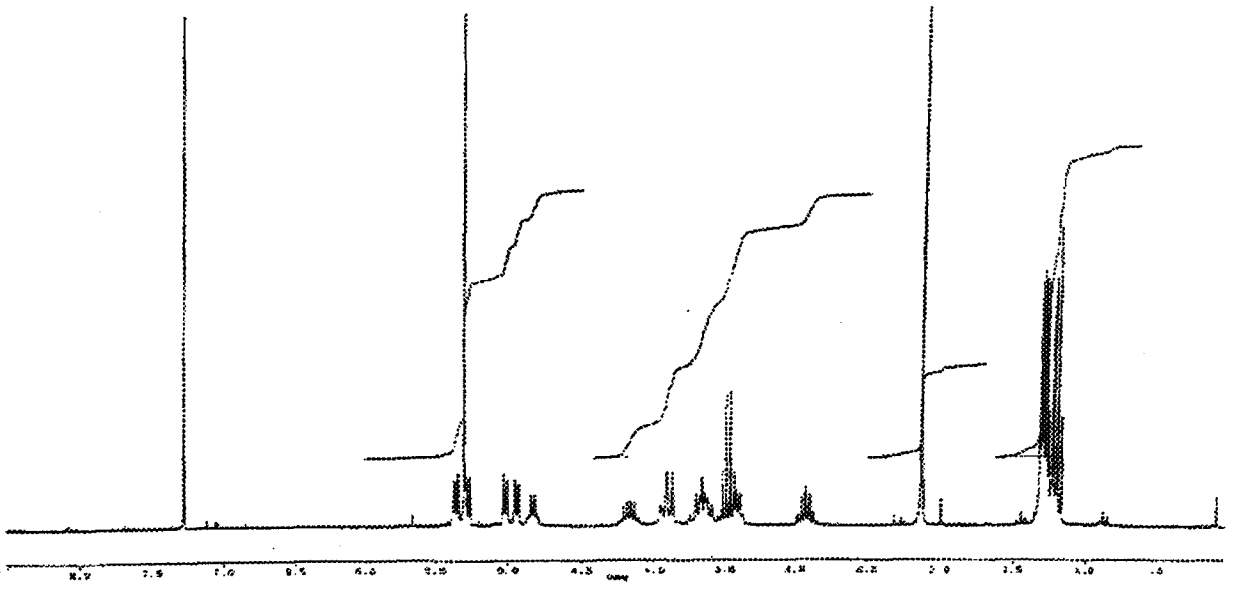
**Şema 2.3** Köprülü olefinlerden 9 bileşiklerinin hazırlanması.

9 Bileşikleri  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'de kristallendirildiğinde moleküle bir mol  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bağlanmaktadır. Bu bileşiklere ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumları şekil 2.12 ve 2.13'de görülmektedir. Benzer köprülü bis(karben)dimetal komplekslerine literatürde bir örnek verilmiştir.<sup>97</sup>

9a kompleksinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda imidazolin halkasının 4,5- $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta = 4,95$  ppm'de; köprü konumundaki hidrojenler  $\delta = 3,18$  ve  $\delta = 3,48$  ppm'de triplet ;  $p$ -simen grubunun  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri  $\delta = 2,13$  ppm'de singlet;  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojeni  $\delta = 2,95$  ppm'de multipler;  $p\text{-CH}_3\text{PhCH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri  $\delta = 1,25$  ppm'de dublet olarak görülmektedir (şekil 2.12).

Etil grubunun  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 1,21$  ppm'de triplet;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 3,26$  ppm'de kuartet olarak gelmektedir.

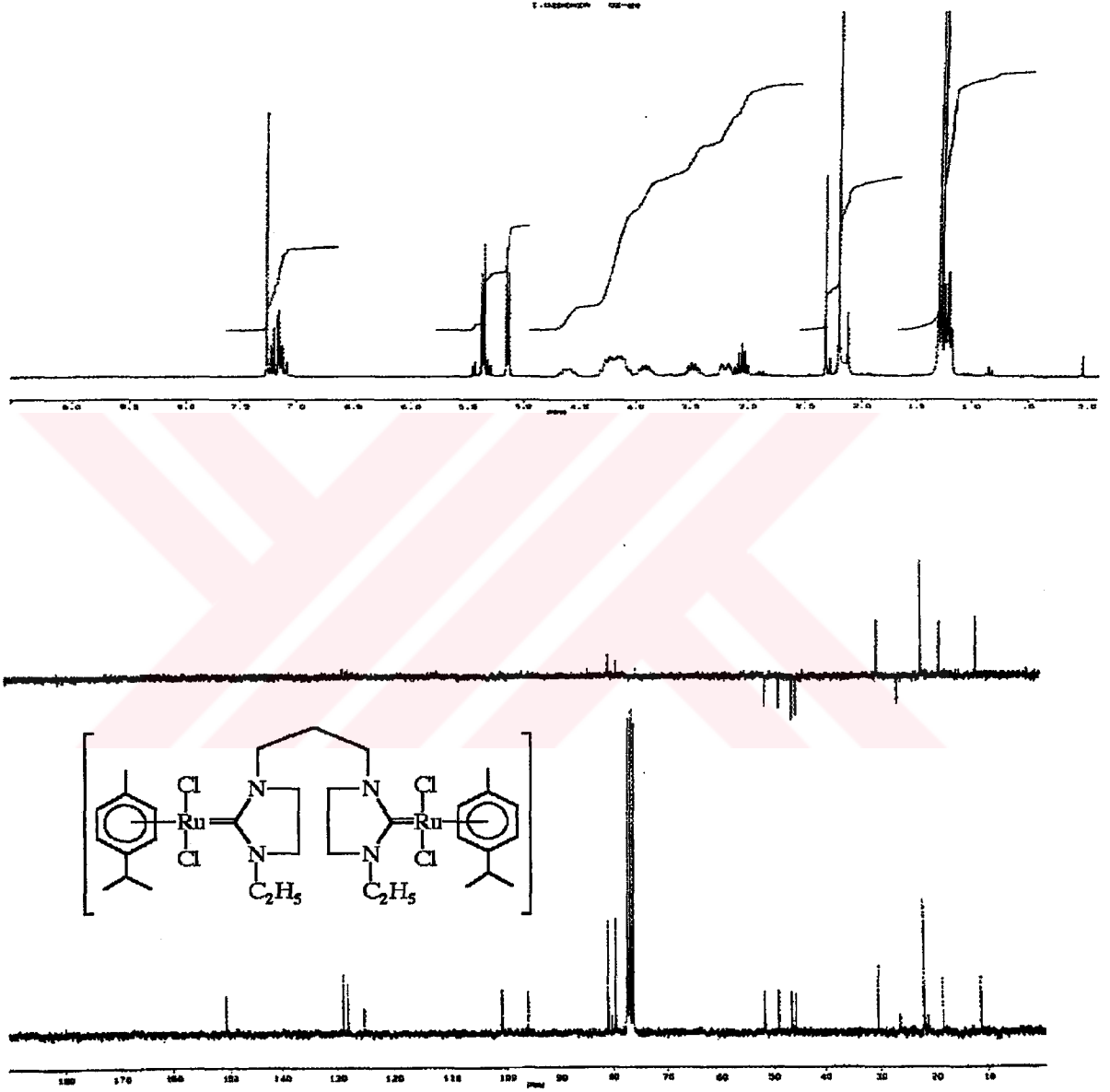




Şekil 2.12 9a bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ).

**9a** bileşiğinin  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumunda rutenyum-karben ( $\text{Ru}=\text{C}$ ) karbonu  $\delta = 205,92$ ; köprü karbonları  $\delta = 49,91$ ;  $50,20$  ppm'de; aromatik karbonlar

$\delta = 109,32$ ;  $99,71$ ;  $86,11$ ;  $85,13$ ;  $83,22$ ;  $81,85$  ppm'de diğerleri  $\delta = 53,40$ ;  $48,09$ ;  $30,64$ ;  $23,44$ ;  $21,67$ ;  $18,66$  ppm'de gelmektedir.



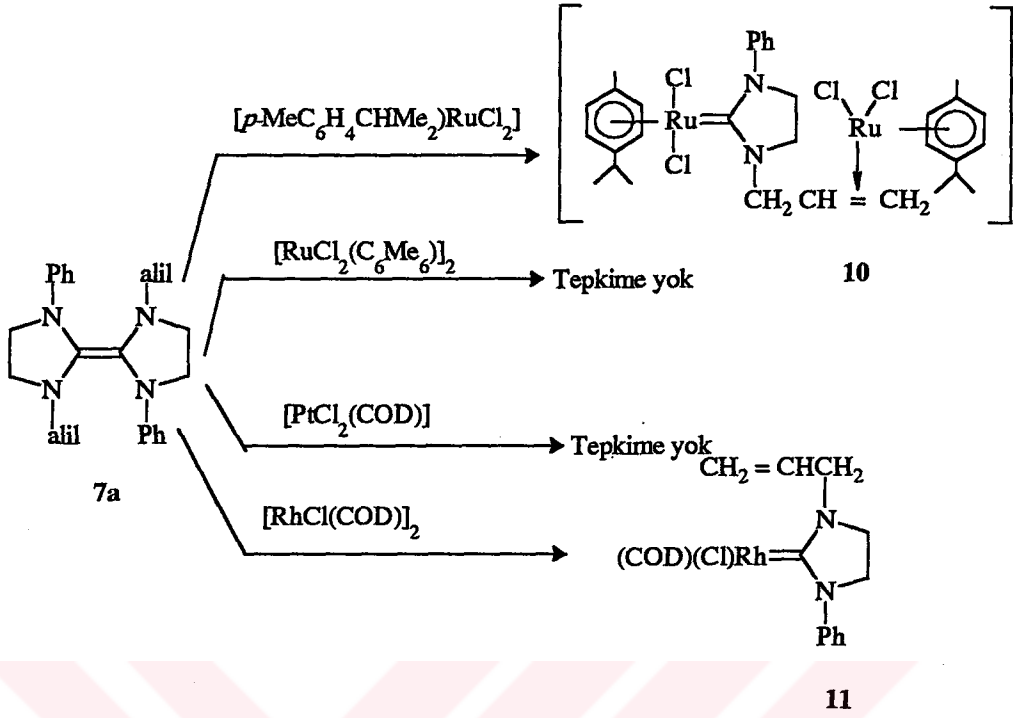
**Şekil 2.13** **9b** bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ).

**9b** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde imidazolin halka sisteminin 4,5- $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta = 2,32$  ppm'de singlet; köprü hidrojenleri  $\delta = 3,48$  ppm'de kuartet;  $\delta = 4,10$  ppm'de triplet; etil grubunun  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 3,90$  ppm'de kuartet;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 1,20$  ppm'de triplet; aromatik hidrojenler  $\delta = 5,14-5,43$  ppm'de multipler; *p*-simen grubunun *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri  $\delta = 2,21$  ppm'de singlet; *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojeni  $\delta = 3,05$  ppm'de multipler; *p*- $\text{CH}_3\text{PhCH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri  $\delta = 1,28$  ppm'de dublet olarak görülmektedir.

**9b** kompleksinin köprü karbonları  $\delta = 45,94; 46,71; 51; 55$  ppm'de ; etil grubunun karbonları  $\delta = 11,31; 49,25$  ppm'de; diğer karbon atomları ise  $\delta = 18,71; 12,09; 30,52; 79,64; 80,42; 81,28$  ppm'de gelmektedir.

Bis(1-fenil-3-alilimidazolinid-2-en) (**7a**) bileşiği  $[\text{RuCl}_2\{p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}]$  ile etkileştirildiğinde **10** kompleksini;  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  ile  $25^\circ\text{C}$  'de etkileştirildiğinde **11** kompleksini vermektedir (şema 2.4).

Buna karşın, aynı koşullarda  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$  ve  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  tepkime vermemektedir. Yapılan çalışmalar sonunda *N*-üzerinde işlevsel grup olarak alil bulunduran tetraaminoalkenler metallere karşı değişik özellik sergilemektedir (örneğin, **10** ve **11** bileşiklerinde görüldüğü gibi). Rodyum kompleksindeki (**11**) alil grubu ile palladyum kompleksindeki (**XI**) alil grubunun metale koordine olmayışı dikkat çekicidir. *N*-alil tetraaminoalken (**7a**) sıcaklığa karşı duyarlı olduğundan, bu tepkimelerde ısıtma yoluna gidilmemiştir. Bu nedenle  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$  ve  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  bileşiklerinin etkileşmediği sanılmaktadır.

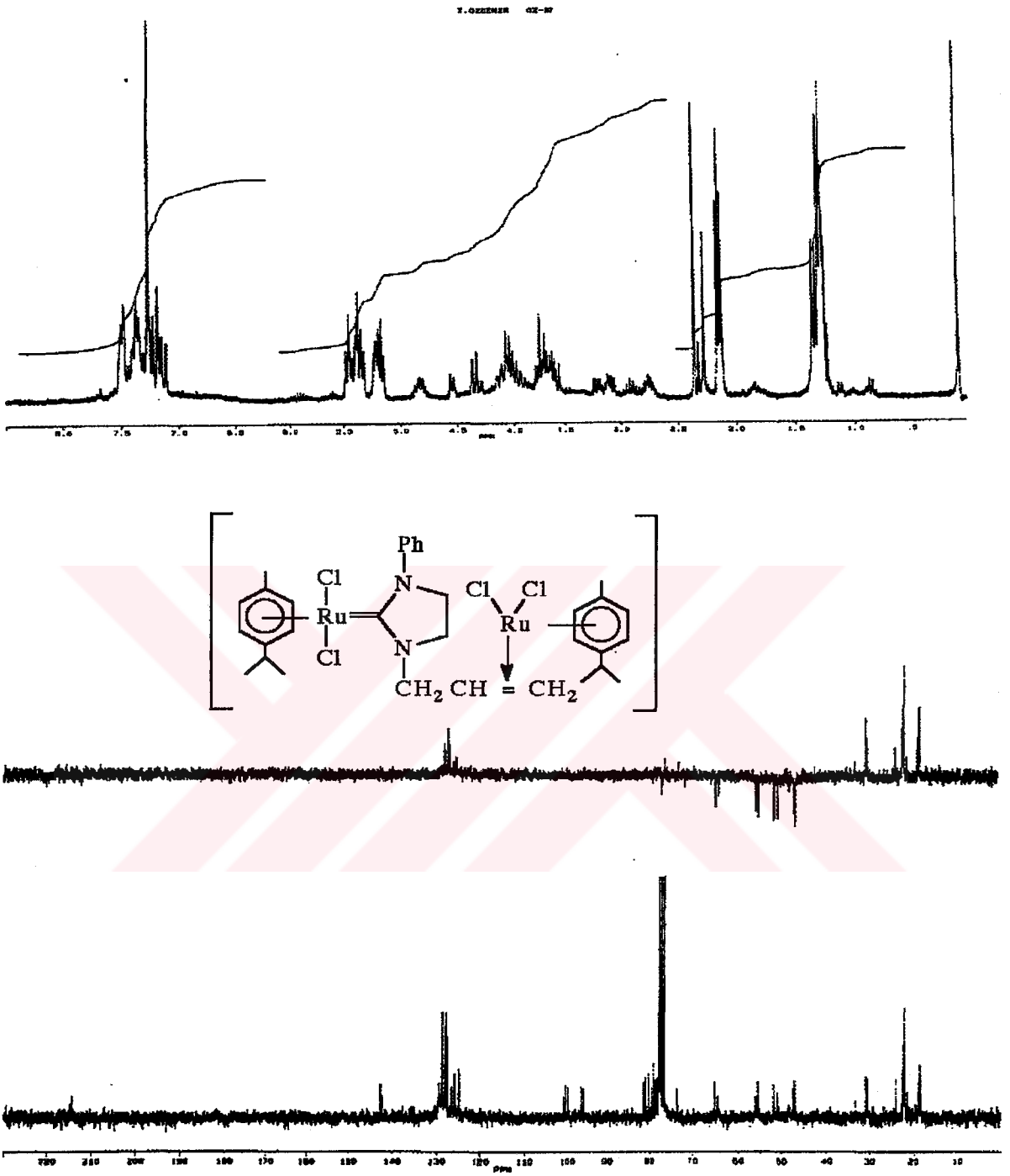


**Şema 2.4** İşlevsel 7a bileşiğinin  $[\text{RuCl}_2\{p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}]_2$  ve  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  ile verdiği tepkimeler.

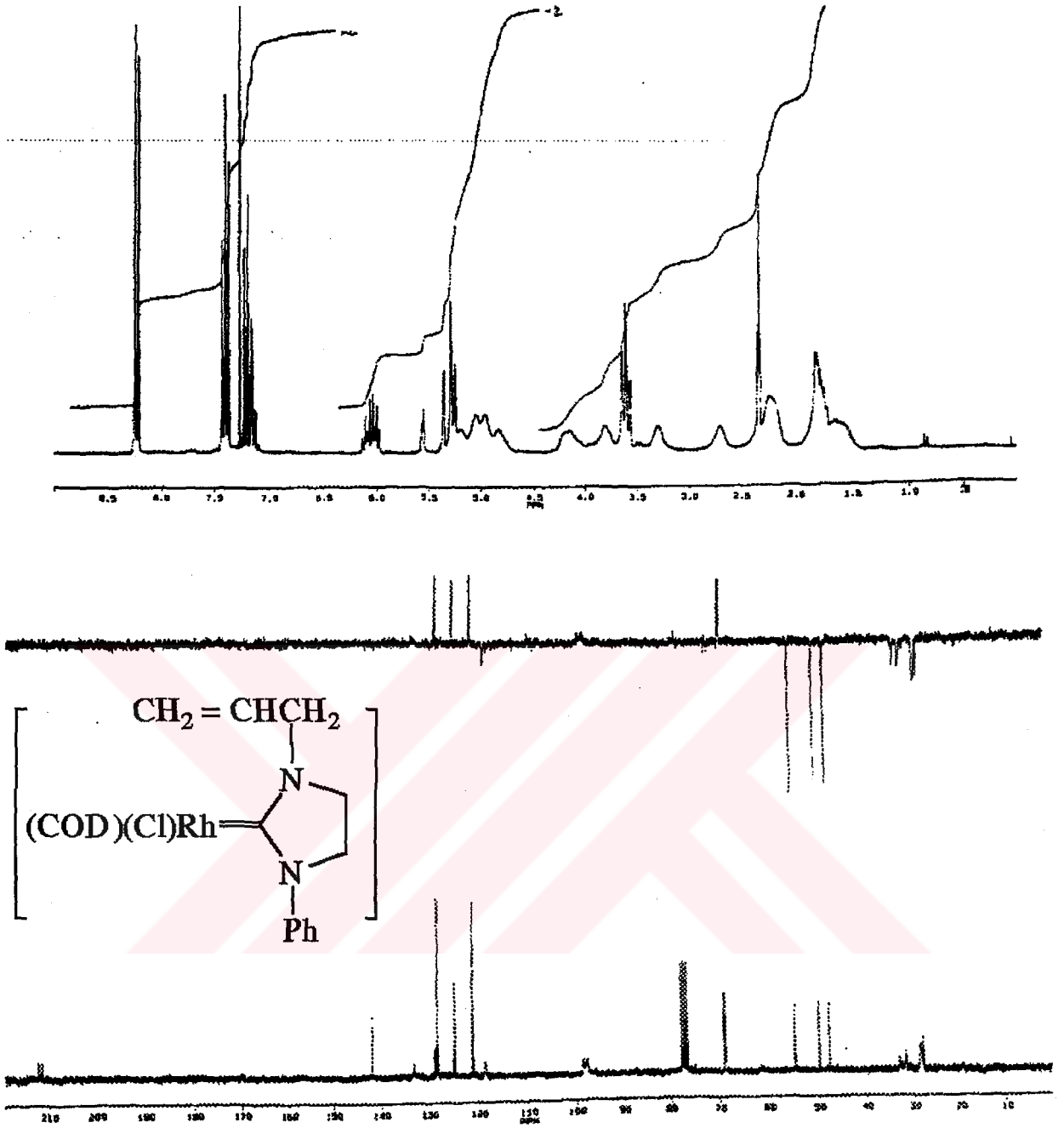
10 ve 11 bileşiklerine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumları şekil 2.14 ve 2.15’de verilmiştir.

10 bileşiğine ait  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumunda rutenyum-karben ( $\text{Ru} = \text{C}$ ) karbonu  $\delta = 214,22$  ppm’de görülmektedir.

11 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda  $\text{C}_6\text{H}_5$  hidrojenleri  $\delta = 7,12\text{-}8,26$  ppm ‘de  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$  hidrojeni  $\delta = 6,04$  ppm’de multipler; 1,5-siklooktadiene ait  $\text{CH}=\text{CH}$  hidrojenleri  $\delta = 5,29$  ve  $\delta = 3,60$  ppm’de;  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta = 1,82$  ve  $\delta = 2,22$  ppm’de gelmektedir.



Şekil 2.14 10 bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ).



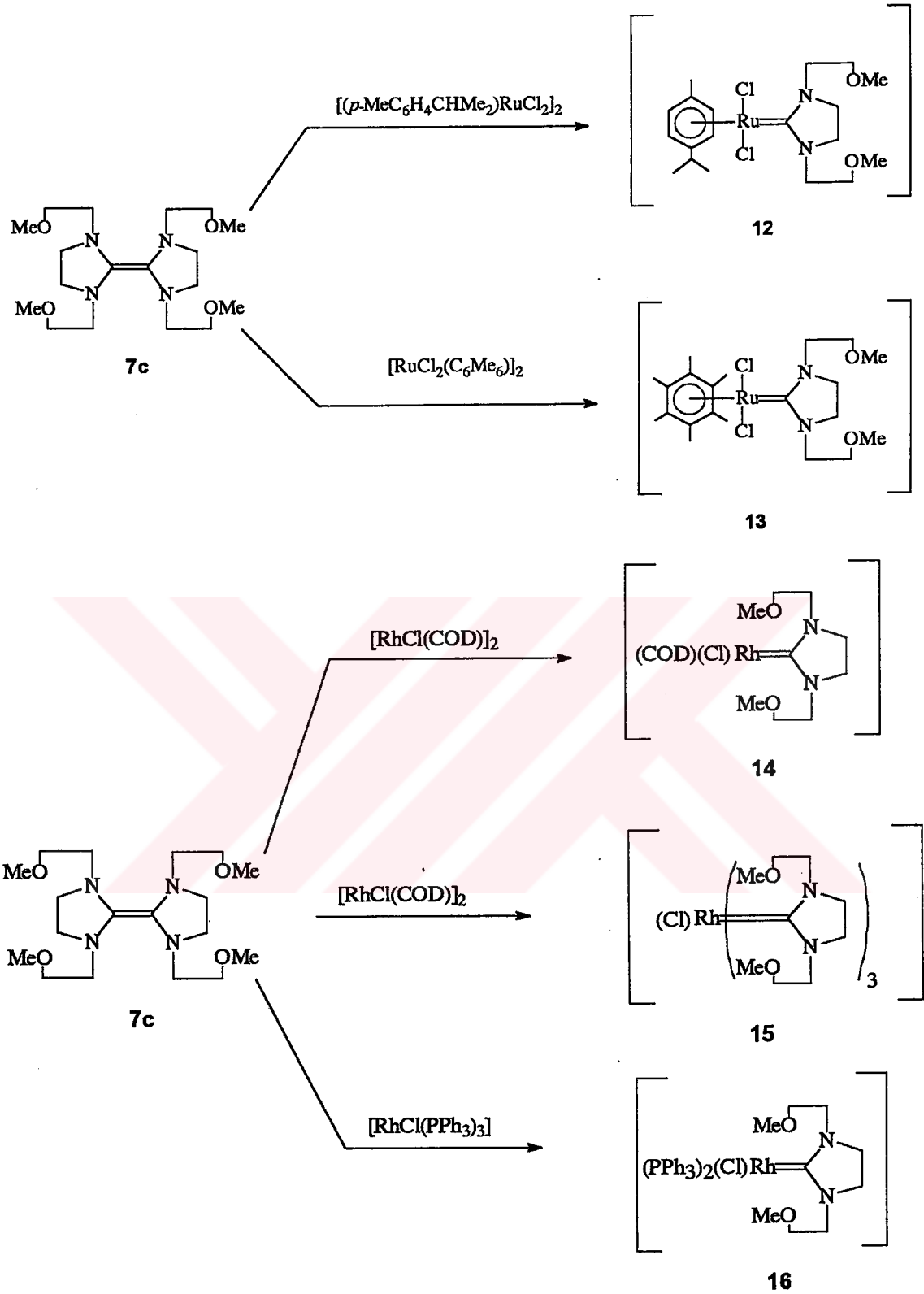
Şekil 2.15 11 bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ).

11 kompleksinin  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumunda rodyum-karben ( $\text{Rh}=\text{C}$ ) karbonu  $\delta = 211,96$  ppm  $J(^{13}\text{C}\{-^{103}\text{Rh}\}) = 47$  Hz dublet olarak gelmektedir.  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$  grubuna ait karbonlar  $\delta = 125,13; 118,59; 52,00$  ppm'de; aromatik karbonlar  $\delta = 141,72; 128,28; 124,84; 121,21$  ppm'de; diğer karbon atomları ise  $\delta = 47,60; 49,80; 27,87; 31,65; 69,91; 98,80$  ppm'de görülmektedir.

Bis[1,3-{di(2-metoksietil)imidazolinid-2-en}] (7c) bileşiği,  $[\text{RuCl}_2\{p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}]_2$  ile toluenin kaynama sıcaklığında etkileştirildiğinde 12 kompleksini; aynı şartlarda  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$  ile 13 kompleksini,  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  ile 14, 3 mol 7c bileşiği  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  ile 15 kompleksini,  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  ile etkileştiğinde 16 kompleksini vermektedir (şema 2.5). Bu komplekslerin  $^1\text{NMR}$  ve  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumları şekil 2.16-2.19'da verilmiştir.

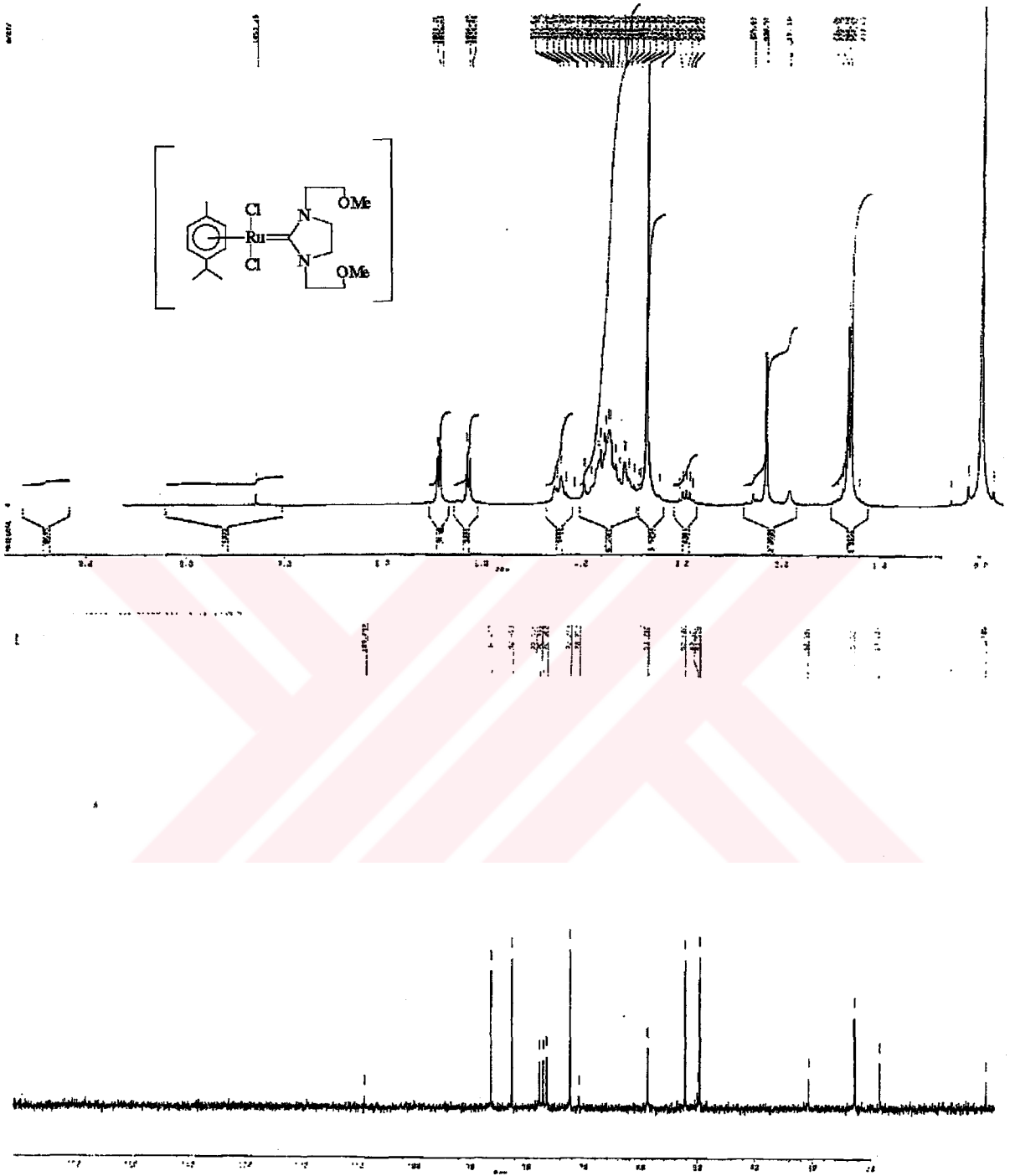
12 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri  $\delta = 5,42$  ve  $\delta = 5,14$  ppm'de dublet ( $J = 5,83$  Hz);  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri  $\delta = 1,28$  ppm'de dublet ( $J = 6,8$  Hz);  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri  $\delta = 2,15$  ppm'de singlet;  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojeni  $\delta = 2,95$  ppm'de multipler;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 3,34$  ppm'de singlet olarak görülmektedir.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojenleri ve imidazolin halkasının 4,5- $\text{CH}_2$  hidrojenlerinin kimyasal çevreleri birbirinden farklı oldukları için diğer komşu hidrojenlerle etkileşerek  $\delta = 3,46\text{-}4,25$  ppm arasında kompleks multipler vermektedir. Oysa 7c bileşiğinde ve tiyoüretüründe 4,5- $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\text{A}_2\text{X}_2$  tipi etkileşime girmektedir.<sup>106</sup>

12 bileşiğinin  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumu aromatik karbonlar  $\delta = 106,68; 86,21; 82,45$  ppm'de; diğer karbonlar ise  $\delta = 72,23; 58,71; 52,10; 49,52; 30,54; 22,57; 16,29$  ppm'de gelmektedir.

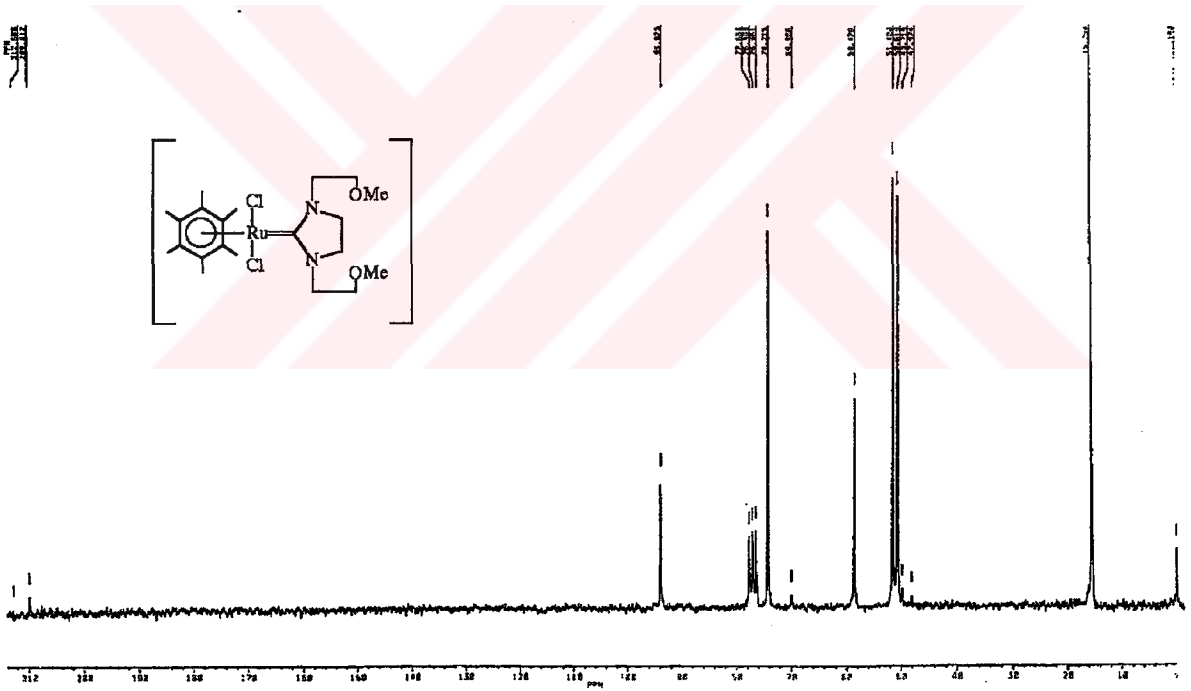
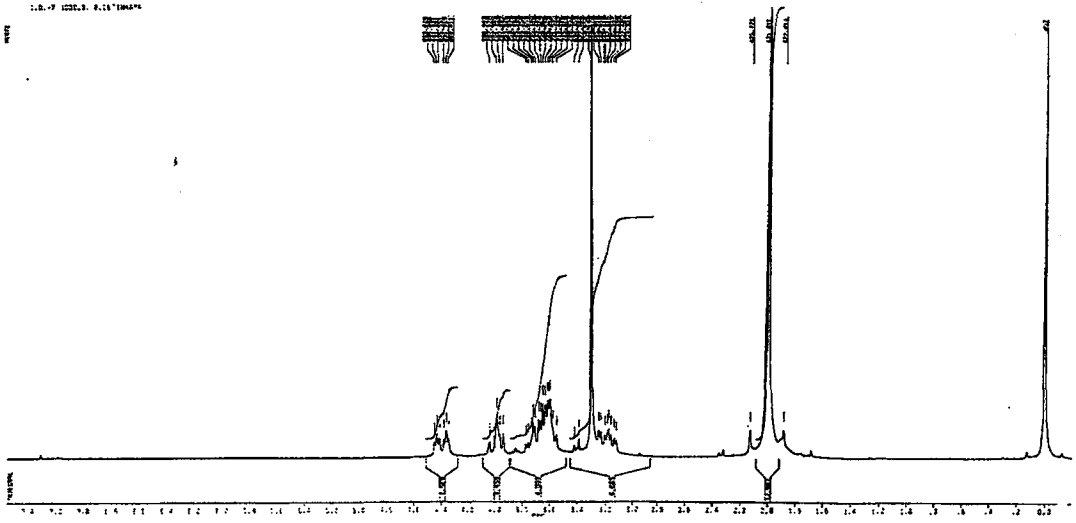


Şema 2.5 **7c** olefininden türeyen rutenyum(II) ve rodyum(I) kompleksleri.





Şekil 2.16 12 bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ).



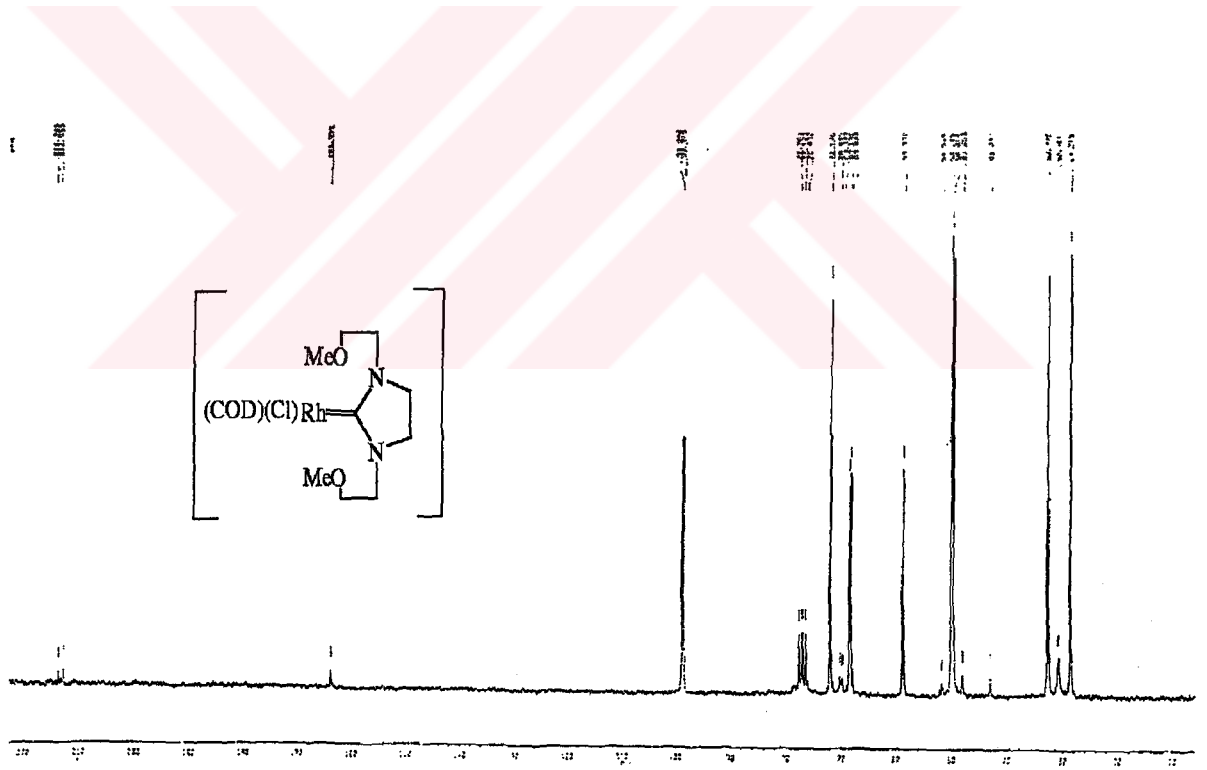
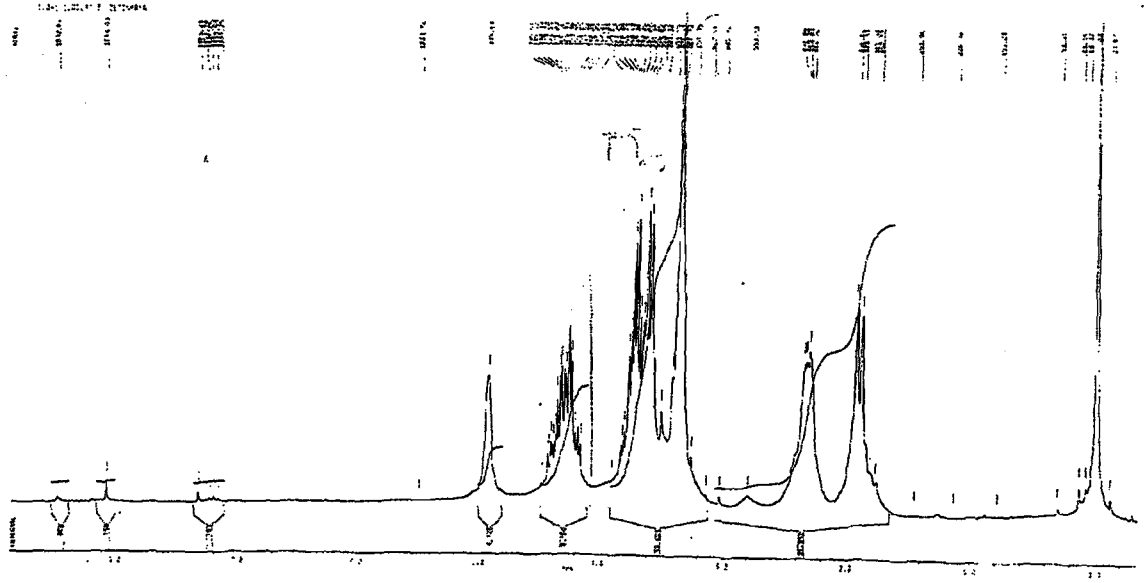
Şekil 2.17 13 bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumları.

13 kompleksinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$  hidrojenleri  $\delta = 2,00$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 3,29$  ppm'de singlet; diğer hidrojenler  $\delta = 3,11-4,42$  ppm arasında kompleks multipllet olarak gelmektedirler.

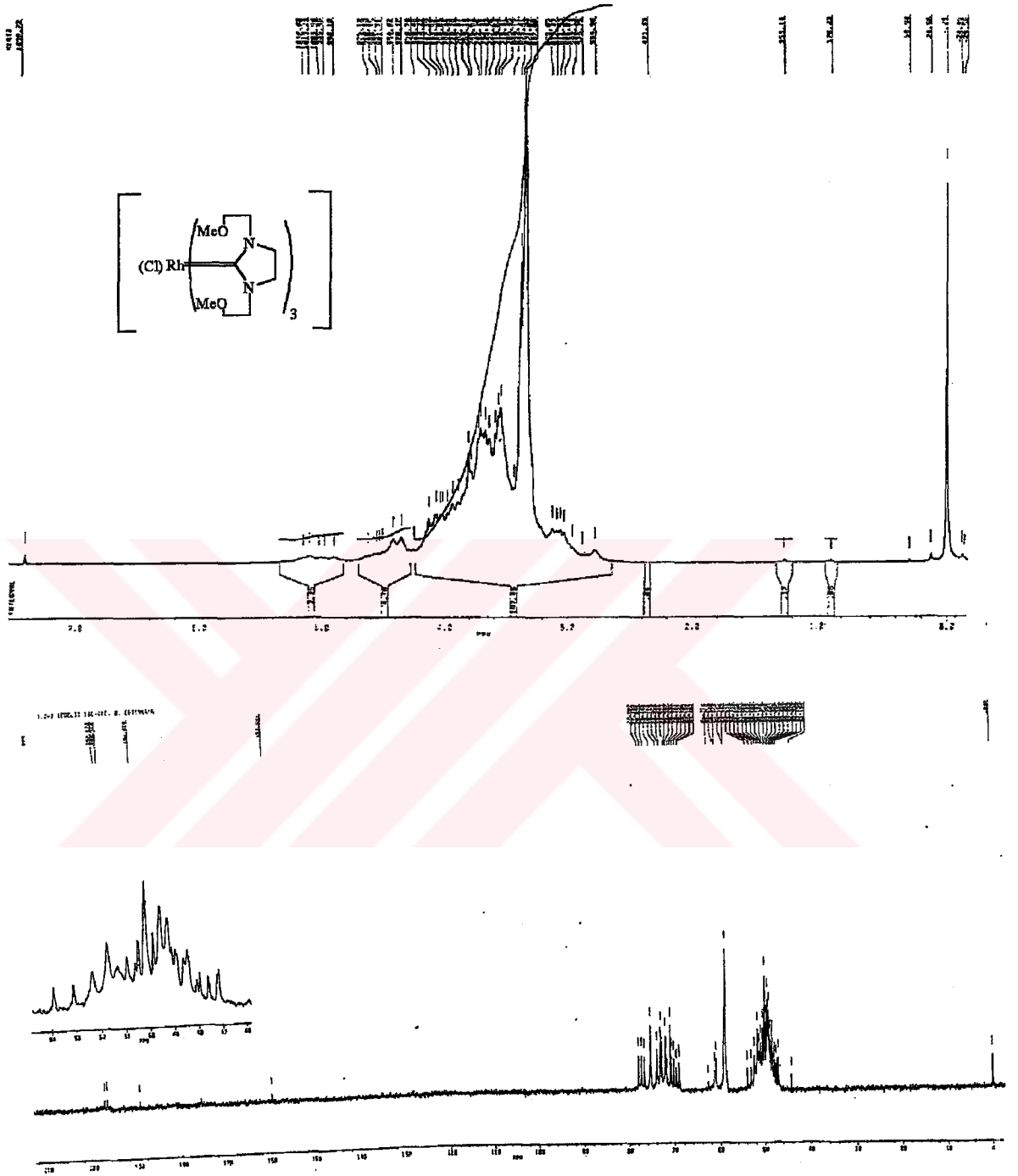
$^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumunda 13 bileşiğine ait rutenyum-karben ( $\text{Ru} = \text{C}$ ) karbonu  $\delta = 209,81$  ppm'de gelmektedir. Diğer karbonlar  $\delta = 93,87; 74,21; 58,47; 51,42; 50,61, 15,28$  ppm'de gelmektedir.

14 kompleksinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (şekil 2.18) görüldüğü gibi 1,5-siklooktadiene ait  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta = 1,93 - 2,31$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 3,38$  ppm'de; diğer hidrojenler  $\delta = 3,13 - 4,92$  ppm arasında görülmektedir.

Bu bileşiğe ait  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumunda rodyum-karben ( $\text{Rh} = \text{C}$ ) karbonu  $\delta = 213,32$  ppm'de  $J(^{13}\text{C}\text{-}^{103}\text{Rh}) = 47$  Hz, dublet; 1,5-siklooktadiene ait  $\text{CH} = \text{CH}$  karbonları  $\delta = 98,87$  ve  $68,54$  ppm'de rodyumla etkileştiğinden dolayı dublet olarak gelmektedir.  $\text{CH}_2$  karbonları  $\delta = 32,77; 28,71$  ppm'de; imidazolin halkasının 4,5-konumundaki karbonlar ise  $\delta = 8,88$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  karbonları  $\delta = 50,23; 50,01$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  karbonu  $\delta = 72,17$  ppm'de görülmektedir.



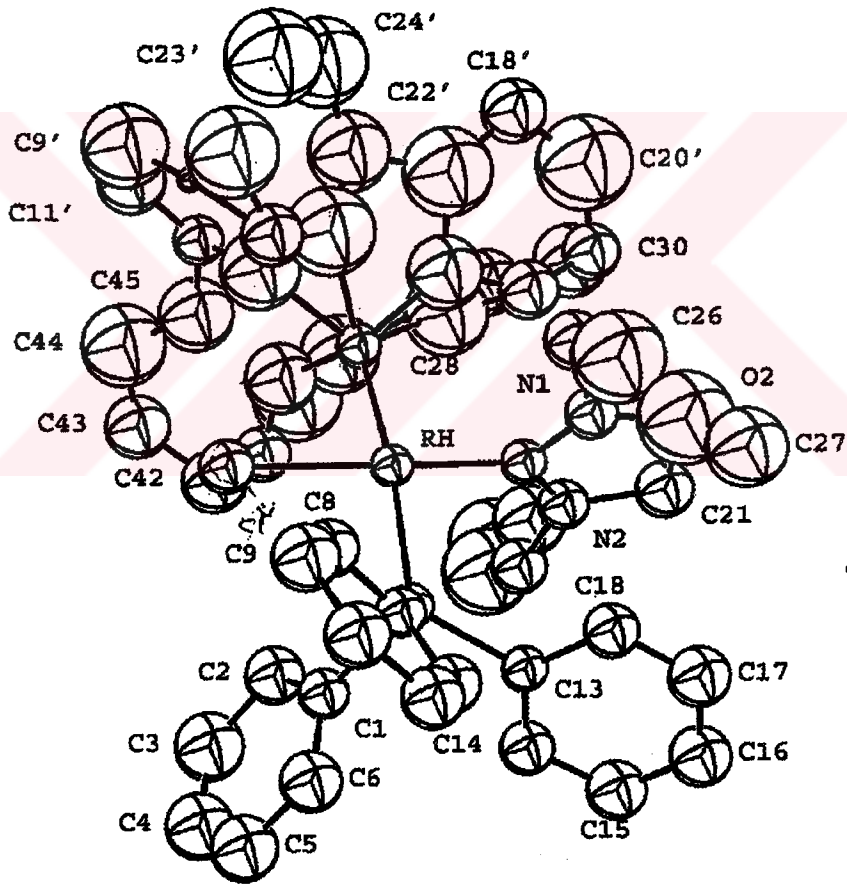
Şekil 2.18 14 bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ).



Şekil 2.19 15 bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ).

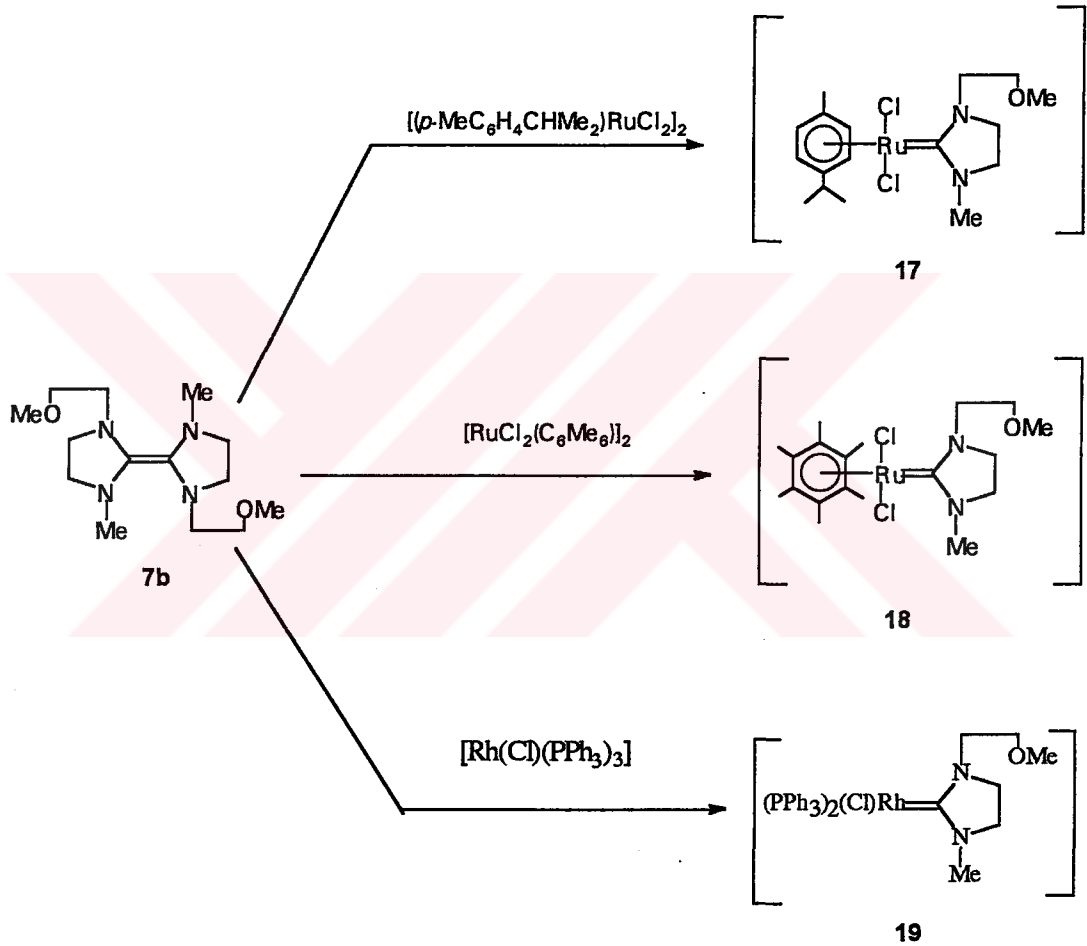
15 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -{H} NMR spektrumunda rodyum-karben ( $\text{Rh} = \text{C}$ ) karbonu  $\delta = 196,86$  ppm'de dublet olarak gelmektedir. Bu değer  $[\text{Rh}(\text{L}^{\text{bimMe}})_3]\text{Cl}$  ile uyumlu olduğu halde  $[\text{RhCl}(\text{L}^{\text{CH}_2\text{Ph}})_3]$  ile uyumlu değildir: *N*-benzil türevi tris karbenlerde iki tür ( $\text{Rh}=\text{C}$ ) dubleti vardır. *Trans* karbenler için  $J = 42,5$  Hz, Cl atomuna *trans* konumdaki  $\text{C}_{\text{karben}}$  için  $J(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C}) = 64,7$  Hz'dir.

$^{31}\text{P}$  NMR spektrumundan 16 kompleksinde  $\text{PPh}_3$  gruplarının birbirine *trans* konumda olduğu anlaşılmaktadır [ $J(^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh}) = 157$  Hz]. Bu değer literatürle [ $J(^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh}) = 163,6$  Hz] uyum içerisindedir.<sup>91</sup> 16 bileşiğinin yapısı X-ışını ile de aydınlatılmıştır (şekil 2.20).



Şekil 2.20 16 kompleksinin X-ışını kırınımı sonucu bulunan yapısı.

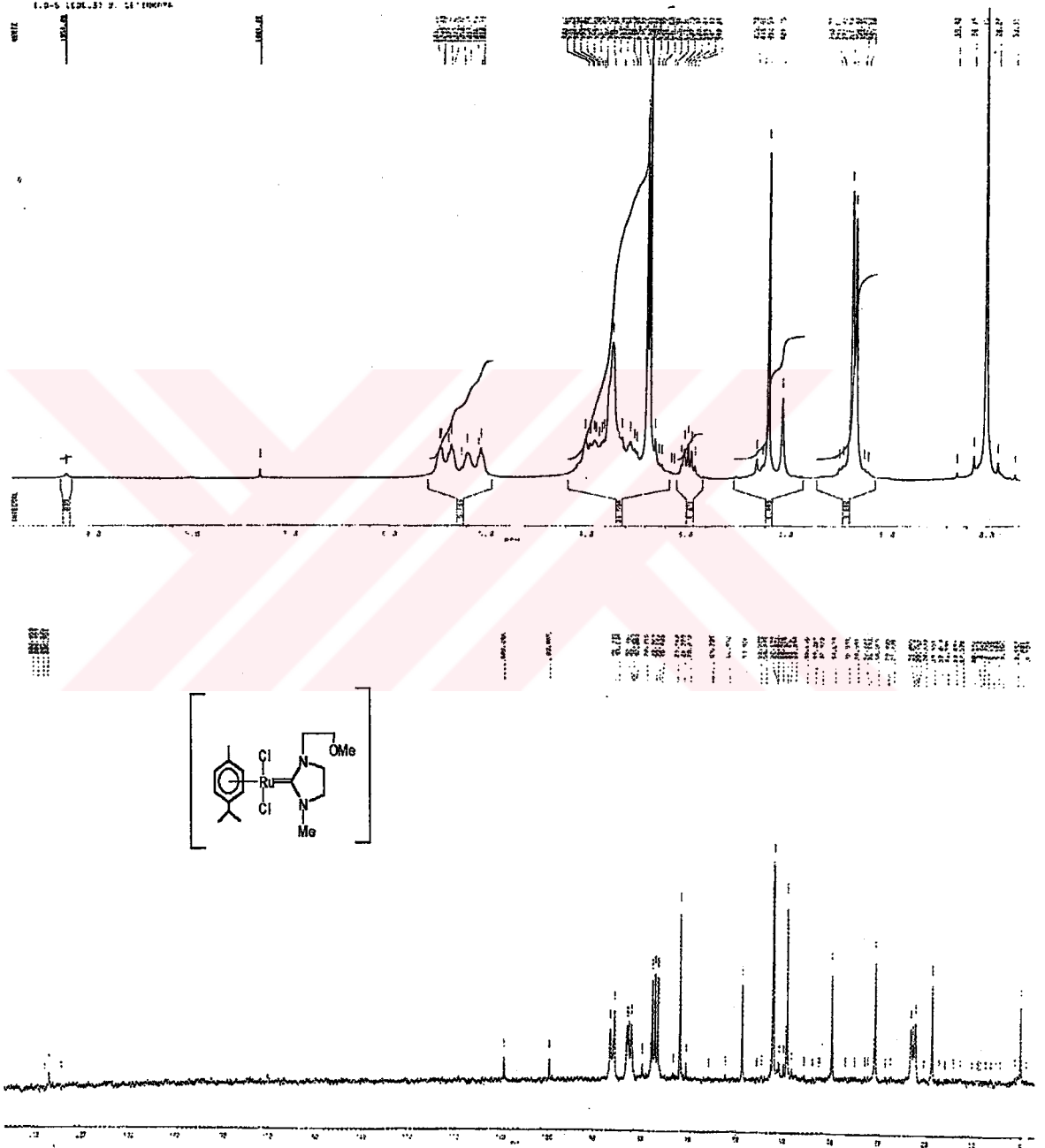
Bis[1-(2-metoksietil)-3-metilimidazolinid-2-en] (**7b**) bileşiği  $[\text{RuCl}_2\{\textit{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}]_2$  ile toluen sıcaklığında ısıtıldığında **17** kompleksini, aynı şartlarda  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]$  ile **18**'i,  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  ile **19** kompleksini vermektedir (şema 2.6). Bu bileşiklere ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}\text{-}\{\text{H}\}$  NMR spektrumları şekil 2.21-23'de verilmiştir.



Şema 2.6 **7b** bileşinin  $[\text{RuCl}_2\{\textit{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}]_2$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]$  ve  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  ile verdiği tepkimeler.

**17** kompleksinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda  $\textit{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri  $\delta = 5,46$  ve  $\delta = 5,04$  ppm'de dublet ( $J = 5,5$  Hz);  $\textit{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri

$\delta = 1,32$  ppm'de dublet ( $J = 6,8$  Hz);  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri  $\delta = 2,16$  ppm'de singlet;  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojeni  $\delta = 2,96$  ppm'de multipler olarak görülmektedir.



Şekil 2.21 17 bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ).





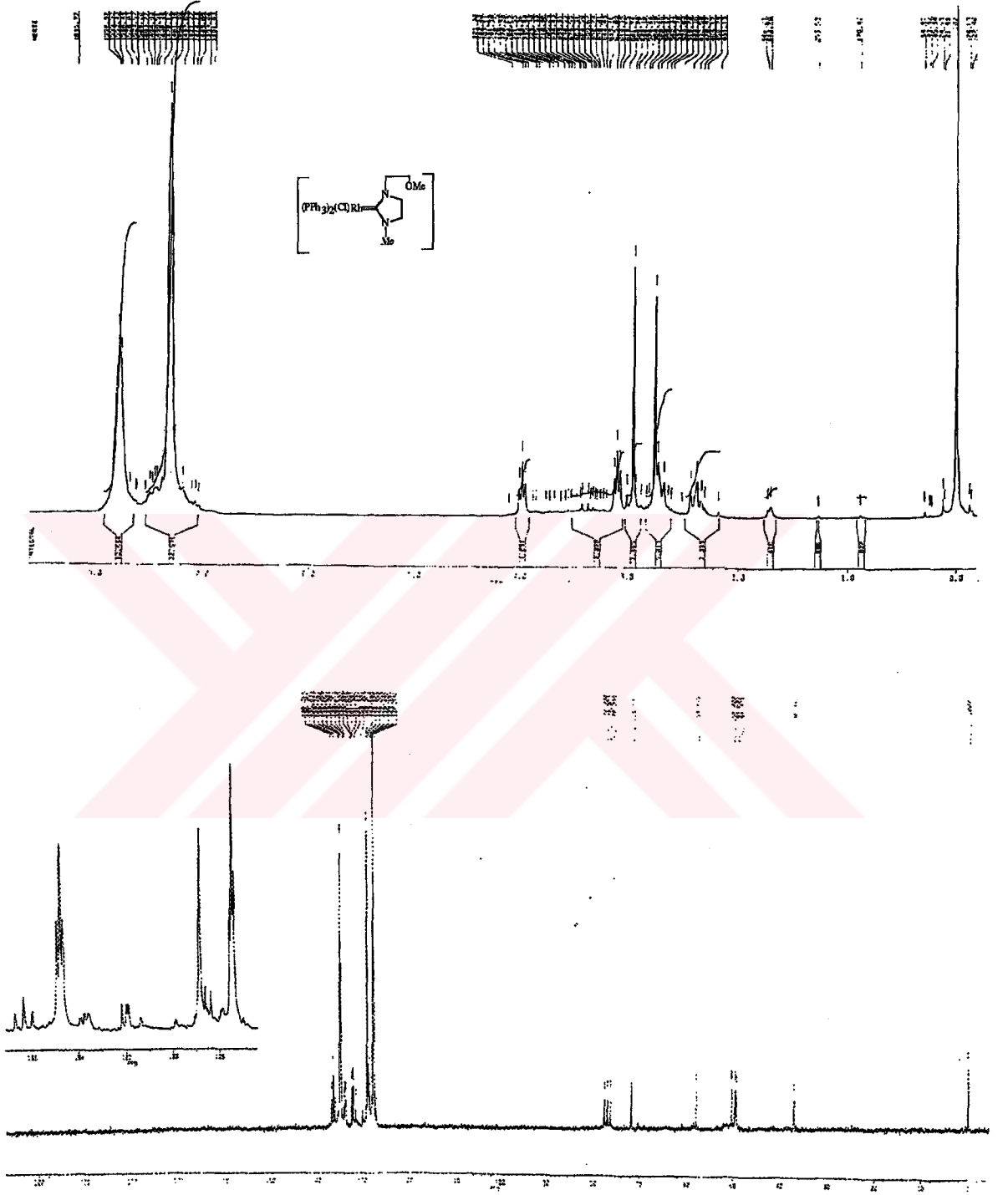
17 kompleksinin  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumunda rutenyum-karben ( $\text{Ru} = \text{C}$ ) karbonu  $\delta = 206,75$  ppm'de; diğer karbonlar  $\delta = 109,24; 99,46; 86,44; 85,63; 82,84; 82,00; 73,16; 62,35; 52,02; 49,86; 39,67; 32,15; 23,06; 22,15; 18,55$  ppm'de görülmektedir.

18 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$  hidrojenleri  $\delta = 2,01$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 3,29$  ppm'de singlet; imidazolin halkasının 1-konumundaki  $\text{CH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 3,23$  ppm'de singlet; imidazolin halkasının 4,5-konumundaki hidrojenler ve  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojenleri ise eşdeğer olmadığından birbirleriyle etkileşerek  $\delta = 3,11-4,43$  ppm arasında kompleks multiplet olarak gelmektedirler.

$^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumunda 18 bileşiğinin rutenyum-karben ( $\text{Ru}=\text{C}$ ) karbonu  $\delta = 209,64$  ppm'de gelmektedir. Diğer karbonlar ise  $\delta = 93,84; 74,18; 52,28; 51,42; 50,36; 39,12; 15,28$  ppm'de gelmektedir.

19 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  hidrojenleri  $\delta = 6,90 - 7,77$  ppm arasında;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 3,09$  ve  $3,98$  ppm'de triplet ( $J = 5,5$  Hz);  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 3,09$  ppm'de singlet; imidazolin halkasının 1-konumundaki  $\text{CH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 2,74$  ppm'de singlet; 4,5- $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta = 2,35$  ppm'de triplet;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 2,71$  ppm'de gelmektedir.

19 kompleksinin  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumunda  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  karbonları  $\delta = 136,72; 134,92; 133,76; 129,90; 127,85$  ppm'de; imidazolin halkasının 1-konumundaki  $\text{CH}_3$  karbonu  $\delta = 36,99$  ppm;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  karbonları  $\delta = 71,69; 58,12; 50,40$  ppm; 4,5- $\text{CH}_2$  karbonları  $\delta = 49,60; 49,37$  ppm'de görülmektedir (şekil 2.23).



**Şekil 2.23** 19 bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$  NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ).

Yeni karben komplekslerine ait fiziksel veriler çizelge 2.7'de verilmiştir.

**Çizelge 2.7.** Yeni karbon komplekslerine ait fiziksel veriler.

Bileşik No:	Renk	e.n. (°C)	Verim (%)	Element Analizi		
				C	H	N
9a	Kırmızı-Kaverengi	228-230	58	43,38 (43,09)	5,77 (6,55)	6,27 (6,09)
9b	Turuncu	185-187	84	47,00 (46,49)	5,92 (6,13)	5,45 (6,83)
10	Turuncu	124-127	75	47,32 (48,36)	4,99 (4,79)	5,02 (3,53)
11	Sarı	149-151	59	56,33 (55,50)	6,06 (6,05)	6,18 (6,47)
12	Turuncu	160-161	69	44,47 (46,34)	6,11 (6,50)	6,39 (5,69)
13	Sarı-turuncu	209-209,5	80	48,37 (48,46)	6,48 (6,92)	5,60 (5,38)
14	Sarı	186-187*	82	42,30 (45,5)	5,72 (6,25)	6,65 (6,25)
15	Turuncu-Sarı	211-212	82	46,90 (47,89)	6,85 (6,72)	6,23 (5,88)
16	Sarı	79-79,5	78	44,05 (47,16)	6,64 (6,93)	5,85 (6,47)
17	Turuncu	119-119,5	80	46,40 (46,51)	7,95 (7,75)	11,92 (12,06)
18	Turuncu	244-245	75	63,67 (63,52)	5,65 (5,45)	3,29 (3,44)
19	Turuncu	165-166	68	64,13 (63,75)	5,34 (5,26)	3,48 (3,89)

\* Bozunarak erimektedir.

$^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda karben karbonuna ait kimyasal kayma  $\delta(\text{C}_{\text{karb}})$  çok düşük alanda gözleendiği için bu değerler karben kompleksleri için karakteristiktir. Dolayısı ile yeni bileşiklerde bu değerlerin gözlenmesi karben komplekslerinin varlığını kanıtlar (çizelge 2.8).

**Çizelge 2.8** Yeni karben komplekslerinde kimyasal kayma değerleri.

<u>Kompleks No:</u>	<u><math>\delta(\text{C}_{\text{karb}})</math> ppm</u>
9a	205,9
10	214,2
11	211,9
13	209,8
14	213,3
15	196,9
17	206,7
18	209,6

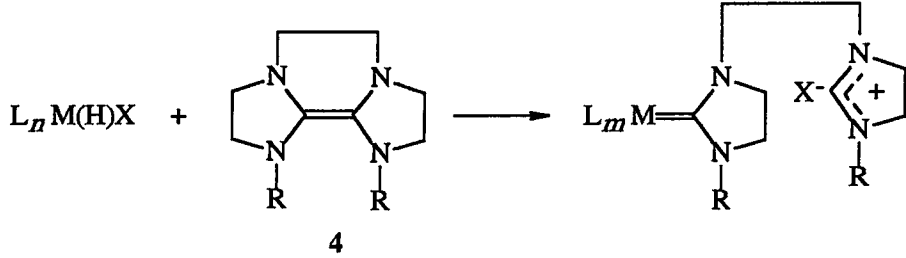
Çizelgedeki bu değerler literatürdeki değerlerle uyum içerisindedir.

Bu çalışmada ikisi etilen ve propilen köprülü, birisi etilen köprülü ve *N*-alil sübstituye, üçü *N*-sübstituye altı yeni tetraaminoalken sentez edilmiştir. Bütün bileşikler, basit tetraaminoalkenler gibi çok tepkindir. Hava oksijeni ile kemilüminasan özellikler sergilemektedir. Oysa azot üzerinde benzil grubu taşıyan 4 tipi olefinlerin daha kararlı olduğu bilinmektedir.

Yeni alkenler elektrofilik nitelikteki rutenyum(II), rodyum(I) bileşikleriyle ısıtıldığında karben kaynağı olarak görev yapmaktadır. Buna karşın platin(II) bileşikleri daha zorlayıcı koşullar gerektirmekte veya inert davranmaktadır. Yeni metal kompleksleriyle ilgili olarak göze çarpan özellikler şöyle sıralanabilir:

(i) Kelat yapılı 4a ve 4c beklendiği şekilde biskarben oluşturmamaktadır. Bunun yerine iki metali birbirine bağlayan bis(karben) dimetal türevleri ele geçmektedir. Böylesi bileşiklere daha önce literatürde tek örnek verilmiştir.<sup>98</sup> Uygun metal

kompleksleri ile 4 tipi bileşiklerin hem karben hem de indirgen veya hidrohalojenür uzaklaştırıcısı rolünde olabileceği sanılmaktadır:



(ii) Kolayca [1,3]-sigmatropik çevrilmeye uğrayan 7a bileşiği karben kompleksi elde edilmesine çok elverişli değildir. Fakat bir rutenyum(II) ve bir rodyum(I) bileşiği (10 ve 11) karakterize edilmiştir. 7a 'ya karşı dimerik rodyum ve rutenyum bileşiklerinin davranışı farklıdır: 10 Bileşiğinde birinci rutenyum atomu karben oluştururken ikinci rutenyum atomu alilin alken grubuna koordine olmaktadır. 11 Bileşiğinde ise rodyuma koordine olmamaktadır. İki-dişli siklooktadienin uzaklaştırılması halinde veya katalitik tepkimelerde serbest alilin metale koordine olabileceği sanılmaktadır.

Eksobisiklik tetraaminoalkenlerden 7b ve 7c elektrofilik metal bileşikleriyle beklenen tepkimeleri vermektedir. Ancak 7c bileşiğinden türeyen karben komplekslerinde imidazol halkasının 4,5-konumu özdeşliğini kaybetmiştir. Bunun nedeni tam olarak anlaşılamamıştır. Eksobisiklik olefinlerden (7) türeyen 11-19 bileşikleri çalışmanın amacına ulaşmasını sağlamıştır. Bu bileşiklerin katalitik davranışları üzerindeki araştırmalar ilerisi için planlanmıştır.

### 3.DENEYSEL BÖLÜM

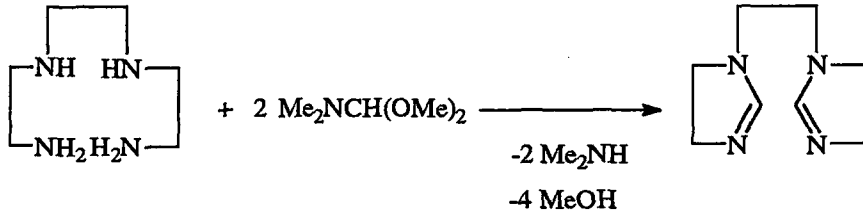
Bütün deneyler, elde edilen bileşiklerin havanın nemi ve oksijenine karşı hasas davranmaları nedeniyle, inert atmosferde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla tepkime kullanılan cam kaplar, tepkimeden önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırılıp daha sonra kuru argon gazı ile doldurulmuştur. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutuldu ve inert ortamda saflaştırıldı.<sup>111</sup>

Tepkimeler sırasında kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlendi, bir kısmı ise piyasadan satın alındı. Piyasadan satın alınan reaktifler ve çözücüler: *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal, 1,3-diaminopropan, 1,2-dibromoetan, trietilentetraamin, etil bromür, alil bromür, 1-alilimidazol, 1-metilimidazol, *N*-feniletilen-diamin, etilendiamin, 2-metoksietil klorür, 2-metoksietilamin, sodyum hidrür, KOBu<sup>t</sup>, toluen, hekzan, tetrahidrofuran, dimetilformamit, diklormetan, kloroform, dietil eter ve etil alkol Aldrich ve Merck firmalarında, 5-izopropil-2-metil-1,3-sikloheksadien ( $\alpha$ -phellandrene) Fluka firmasında, RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O Johnson-Matthey Co.Ltd.'den temin edilmiştir. [PtCl<sub>2</sub>(COD)], [RhCl(COD)]<sub>2</sub>, [RuCl<sub>2</sub>(*p*-MePhCH(Me)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ve [RuCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] literatürlerde verilen yöntemlere göre sentezlendi.<sup>112, 113</sup>

Bütün bileşiklerin saflıkları spektroskopik olarak kontrol edildi. NMR spektrumları; Bruker Cryospec WM 360 MHz, Bruker AC 250 MHz, Bruker AMX 500 MHz, ve Bruker 80 MHz NMR'sinde alındı. Çözücü olarak CDCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, D<sub>2</sub>O iç standart olarak TMS kullanıldı. Element analizleri TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve

Endüstriyel Araştırma Merkezi ve Medac Ltd. Brunel Üniversitesi Kimya bölümünde yapıldı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazında tesbit edildi.

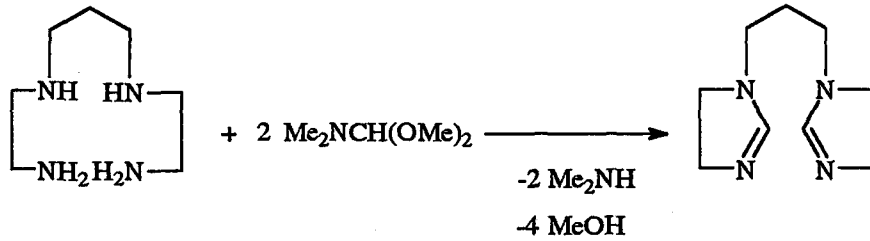
### 3.1- 1,2-bis(imidazolinil)etan.-



İmidazolin sentezi literatürde belirtilen yöntemle göre sentezlendi.<sup>114</sup>

İnert ortamda amin (300 mmol), asetal (660 mmol) ile su banyosunda yaklaşık 96 °C'da 3 saat ısıtıldı. Bu sıcaklıkta metanol ve dimetilamin ortamda uzaklaştırıldı. Daha sonra 1 saat 120 °C'de ısıtılarak ortamdaki asetalin fazlası ile geri kalan kısımdaki bütün uçucular vakumda uzaklaştırılıp damıtıldı (160 °C /0,01 mmHg) ve açık sarı renkli katı elde edildi. Bu ürün 30 mL toluen ve 15 mL heksanda kristallendirilerek krem renkli kristaller elde edildi. Verim %82

### 3.2- 1,3-bis(imidazolinil)propan.-



1

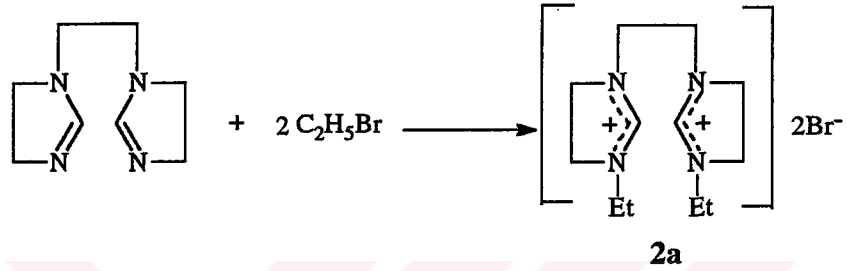
Amin (20 g) ve asetal (30 mL, 35 g, 293,7 mmol) su banyosunda 2½ saat ısıtıldı ve ısıtma esnasında dimetil amin ve metanol ortamdan uzaklaştırıldı. Tepkime esnasında



renk sarıdan kırmızıya döndü. Uçucular vakumda uzaklaştırılarak ürün vakumda damıtıldı (130 °C/ 0,01 mmHg). Elde edilen kirli krem renkli katı, 15 mL toluen ve 20 mL hekzan karışımında kristallendirilerek beyaz renkli kristaller elde edildi.

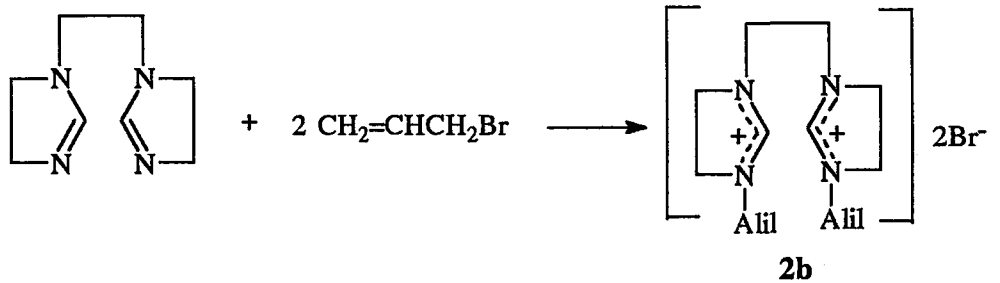
Verim %75, en:39-40°C

### 3.3- 1,2-bis(3-etilimidazolinyum)etan bromür.-



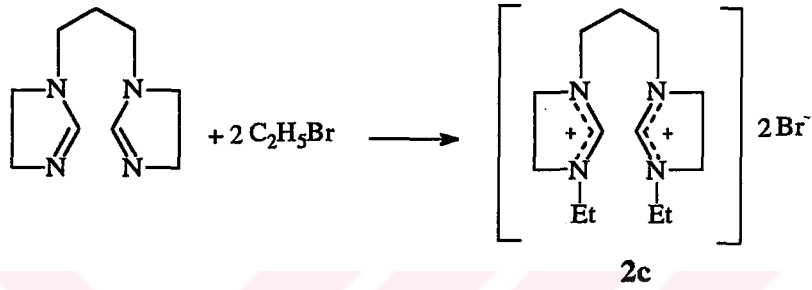
1,2bis(imidazolinil)etana (5,6 g, 33,7 mmol) 20 mL DMF eklendi. Buna EtBr (8,6 mL, 12,5 g, 115, 0 mmol) damla damla ilave edildiğinde ekzotermik tepkime başladı. Tepkime kabı soğutularak oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra 5 mL Et<sub>2</sub>O ilave edilerek beyaz kristaller ayrıldı. Oluşan ürün süzülüp eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim %81, en:121-122 °C

### 3.4- 1,2-bis(3-alilimidazolinyum)etan bromür.-



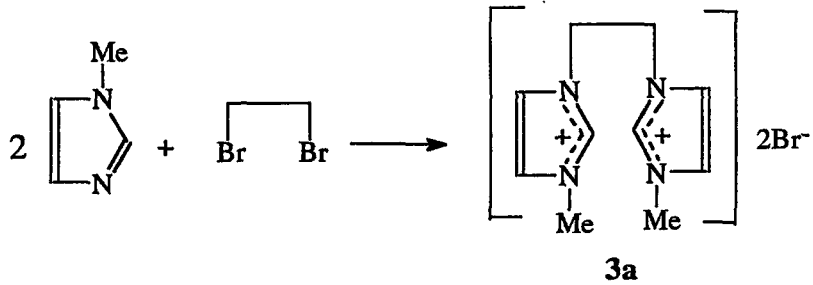
1,2-bis(imidazolinil)etana (5,05 g, 30,4 mmol ) 20 mLDMF eklenip buna damla damla alil bromür (6 mL, 8,4 g, 69,4 mmol ) ilave edildiğinde ekzotermik tepkime gözlemlendi ve tepkime kabı soğutularak oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Daha sonra 5 mL Et<sub>2</sub>O ilave edilip hızlıca çalkalandı sarı kristaller çözeltide ayrılmaya başladı, bu kristaller süzülerek eterle (2x20 mL) yıkandı. Verim %95, en:129-130 °C

3.5- 1,3-bis(3-etilimidazolinyum)propan.-



1,3-bis(imidazolinil)propan (5,5 g, 30,5 mmol) 15 mL DMF’de çözülüp üzerine etil bromür (6 mL, 8,4 g, 69,4 mmol ) yavaş yavaş eklendi. Ekleme esnasında ekzotermik bir tepkimenin olduğu gözlemlendi. Oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldıktan sonra 30 mL Et<sub>2</sub>O eklenip çöken renksiz kristaller süzülerek eterle (2x15 mL) yıkandı vakumda kurutuldu. Oluşan tuz havada nem kapmaktadır. Verim %92, en:80-81 °C

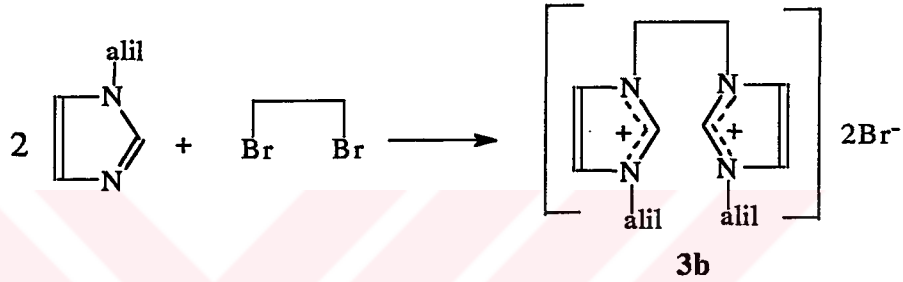
3.6- 1,2-bis(3-metilimidazolinyum)etan bromür.-



DMF (15 mL) içerisindeki 1-metilimidazola (5,12 g, 62,5 mmol) eklenip

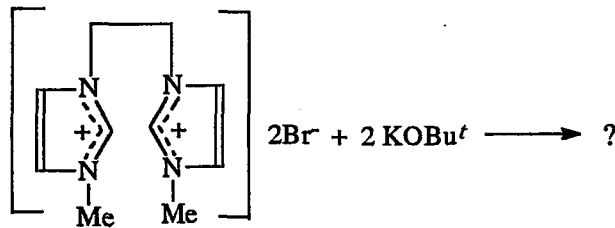
1,2-dibromoetan (3 mL, 6,5 g, 34,5 mmol) ilave edilerek oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Daha sonra yağ banyosunda 120-125 °C'de 50 dakika ısıtıldı . Isıtma esnasında krem renkli kristaller çöktü. 30 mL Et<sub>2</sub>O ilave edilip süzüldü ve kristaller 20 mL eterle yıkanarak vakumda kurutuldu. Oluşan ürün 35 mL EtOH'da yeniden kristallendirildi, krem renkli kristaller süzülerek eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim %76, e.n:116-117 °C

**3.7- 1,2-bis(3-alilimidazolyum)etan bromür.-**



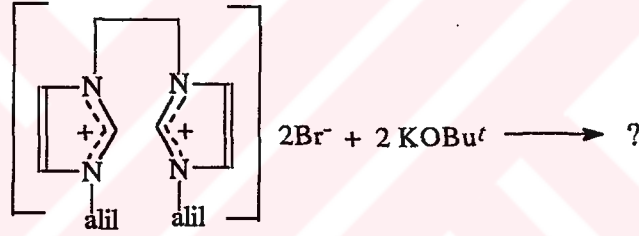
Alilimidazole (5 g, 46, 2 mmol) 15 mL DMF ve 1,2-dibromoetan (2,3 mL, 4,9 g, 26,5 mmol) ilave edilerek yağ banyosunda 130 °C'de 40 dakik ısıtıldı. Renk başlangıçta açık sarı iken ısıtma ile birlikte biraz koyulaştı. Soğutularak 2 mL Et<sub>2</sub>O ilave edildi ve beyaz kristaller çöktü; 20 mL Et<sub>2</sub>O daha ilave edilerek süzüldü. Filtrede toplanan kristaller Et<sub>2</sub>O (2x10 mL) ile yıkandı vakumda kurutuldu. Verim %55, e.n:173-175 °C

**3.8- 1,2-bis(3-metilimidazolyum)etan bromürün NaOBu<sup>t</sup> ile etkileştirilmesi.-**



20 mL THF içerisindeki tuzun (5,09 g, 18, 8 mmol ) süspansiyonuna damlatma hunisi ile NaOBu<sup>f</sup> (85 mL 0,225 M ) yavaş yavaş eklendiğinde renk sarardı ve zamanla (yaklaşık 40 dakika sonra) turuncu oldu. 20 saat oda sıcaklığında karıştırıldığında ise çözeltinin rengi kırmızı oldu. Daha sonra su banyosunda 1 ½ saat ısıtıldı ve renk koyu kırmızı oldu. THF vakumda uzaklaştırılarak 50 mL toluen eklendi ve süzüldü. Süzüntüdeki toluen tamamen vakumda uzaklaştırılıp 0,01 mmHg' da damıtılmaya çalışıldı. Yağ banyosu sıcaklığı 220 °C'ye kadar yükselmesine rağmen hiç ürün geçmedi. Koyu kırmızı madde kabın yüzeyine bulaştı ve erimedi, muhtemelen polimerleşti.

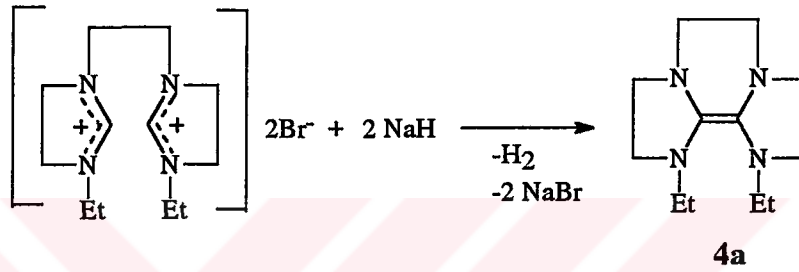
### 3.9- 1,2-bis(3-alilimidazolyum)etan bromürün KOBu<sup>f</sup> ile etkileştirilmesi.-



Tuzun (4 g; 9,9 mmol) 40 mL THF'deki süspansiyonuna KOBu<sup>f</sup> (2,5 g; 20, 4 mmol ) azar azar ilave edildiğinde renk sarardı. Tepkime kabı buz banyosu ile soğutularak KOBu<sup>f</sup> eklemeye devam edildi, zamanla renk menekşe oldu. Oda sıcaklığında 14 saat karıştırıldı ve çözeltinin rengi koyu kırmızı oldu. THF vakumda tamamen uzaklaştırılarak 40 mL pentan ilave edildi ve süzüldü. Süzüntü vakumda yaklaşık 5 mL kalana kadar deriştirildi, yağimsı koyu kırmızı bir madde oluştu. Hekzan vakumda tamamen uzaklaştırılarak 10 mL toluende yağimsı madde çözüldü ve 5 mL pentan ilave edilerek soğutucuya kondu. Az miktarda kahverengimsi madde çöktü ve

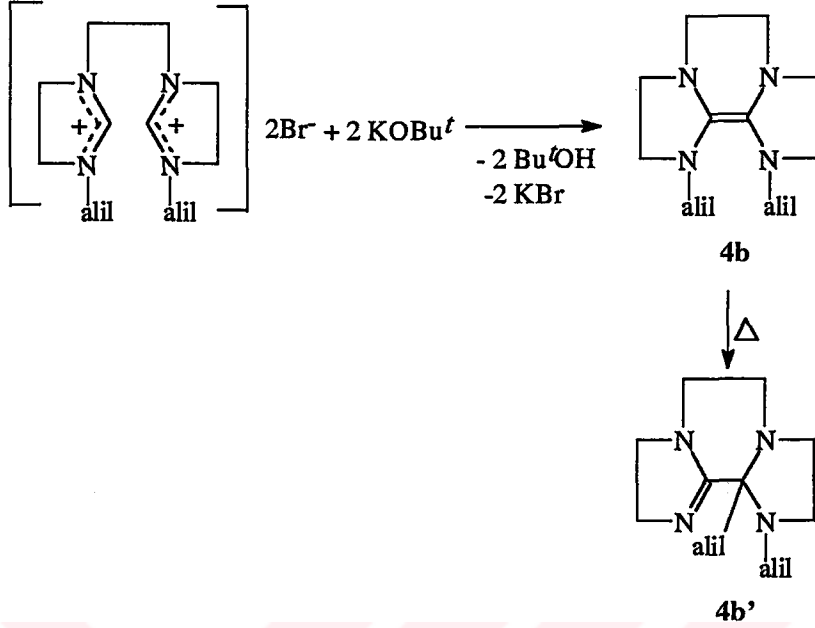
karakterize edilemedi. Filtrede kalan katıya 20 mL toluen ilave edildi ve süzöldü. Koyu kırmızı süzöntü yaklaşık 10 mL kalana kadar deriştirilerek 10 mL hekzan ilave edildi. Çöken koyu kırmızı yağimsı madde dekante edilerek 10 mL THF'de çözüldü ve 3,5 mL hekzan ilave edilerek soğutucuya konu; az miktarda küçük tanecikli kahverengimsi katılar çöktü. Bu katı karakterize edilemedi.

### 3.10- Bis(3-etilimidazolinilid-2-en)etan.-



Tuza (9,83 g; 25,5 mmol) 45 mL THF eklendi. Oluşan bu süspansiyona, parafinden arındırılmış NaH (1,5 g; 62,5 mmol) yavaş yavaş eklendi. NaH eklenir eklenmez H<sub>2</sub> gazı ortamdan uzaklaşarak tepkimenin başladığı gözlemlendi. Tepkime oda sıcaklığında 15 saat karıştırıldı (30 dakika sonra çözeltinin rengi açık sarı oldu). Daha sonra su banyosunda 90 dakika ısıtılarak, oda sıcaklığına soğutuldu. Vakumda THF tamamen uzaklaştırılıp 30 mL pentan ilave edildi ve süzöldü. Filtrede kalan tuz 25 mL toluenle yıkanarak, toluen ve pentan süzöntüleri birleştirildi. Pentan ve toluen vakumda uzaklaştırılarak ürün damıtıldı (80-84 °C /0,01 mmHg). Soğuyunca krem renkli kristaller oluştu. Verim %75, e.n: 36-37°C

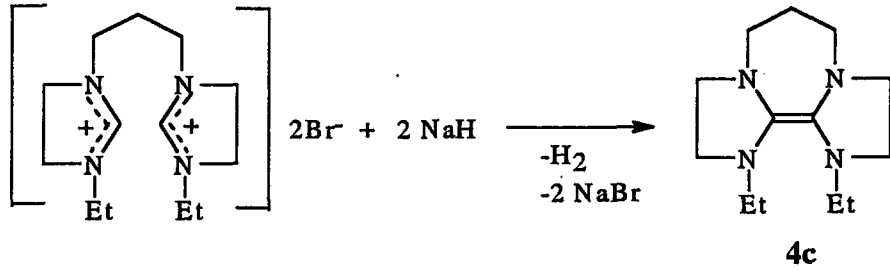
3.11- Bis(3-alilimidazolinid-2-en)etan.-



Tuza (9,37 g; 22,9 mmol) 50 mL THF ve yavaş yavaş  $\text{KOBu}^t$  (7 g; 62,3 mmol) eklendi.  $\text{KOBu}^t$ 'nin düştüğü yerde çözelti hafifçe kırmızı bir renk aldı. Oda sıcaklığında 7 saat karıştırıldı. Vakumda THF uzaklaştırılarak, 30 mL pentan ilave edildi ve süzüldü. Açık sarı renkli süzüntü yaklaşık 5 mL pentan kalana kadar deriştirildi  $-25^\circ\text{C}$ 'deki soğutucuya kondu ve 7 gün bekletildi, kristallenmenin olmadığı gözlemlendi. Daha sonra tepkime ürünü vakumda ( $94-95^\circ\text{C}$  /0,01 mmHg) damıtıldı ve çevrilme ürünü elde edildi. Verim %53.

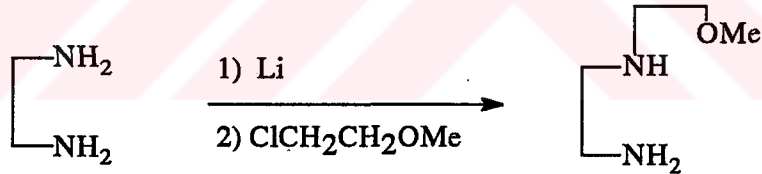
Tuza (1,6 g; 3,9 mmol) 20 mL  $\text{Bu}^t\text{OH}$  ilave edildi, buna oda sıcaklığında  $\text{KOBu}^t$  (1 g; 8,9 mmol) yavaş yavaş ilave edilerek oda sıcaklığında 10 saat karıştırıldı. Vakumda  $\text{Bu}^t\text{OH}$  tamamen uzaklaştırılıp 15 mL pentan ilave edildiğinde,  $-25^\circ\text{C}$ 'de 17 gün sonra krem renkli kristaller oluştu. Çözgen dekante edilerek kristaller 7 mL  $\text{Et}_2\text{O}$ 'da çözüldü ve 5 mL pentan ilave edildi. Tekrar  $-25^\circ\text{C}$ 'deki soğutucuda krem renkli kristaller ayrıldı. Oluşan kristaller dekante edilerek vakumda kurutuldu. Verim %30, e.n:  $73-75^\circ\text{C}$

### 3.12 Bis(3-etilimidazolinilid-2-en)propan.-



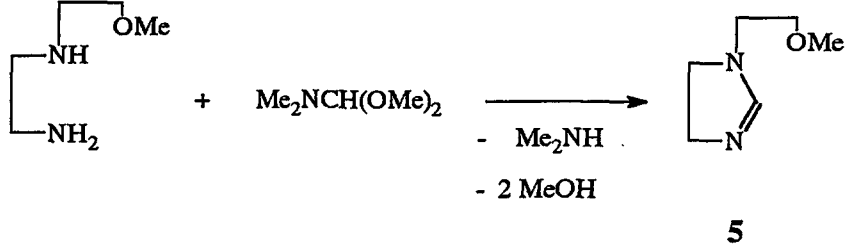
Tuza (10,5 g; 26,4 mmol) 50 mL THF ilave edildi. Oluşan süspansiyona parafinden arındırılmış NaH (1,6 g; 66,6 mmol) yavaş yavaş eklendi ve H<sub>2</sub> gazı çıkışı gözlemlendi. Tepkime oda sıcaklığında 20 saat karıştırıldı. Daha sonra 3 saat su banyosunda ısıtıldı. THF vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Geride kalan sarımsı yağ şeklinde katının üzerine 30 mL pentan ilave edilerek süzülde. Vakumda pentan tamamen uzaklaştırılarak ürün (90-95 °C /0,01 mmHg'de) damıtıldı. Ürün oda sıcaklığında açık sarı renkli viskoz bir sıvı ve kuvvetli kemilüminesans özellik göstermektedir. -25 °C'de krem renkli kristaller oluştu. Verim %67

### 2. 13 N-(2-metoksietil)etilendiamin.-



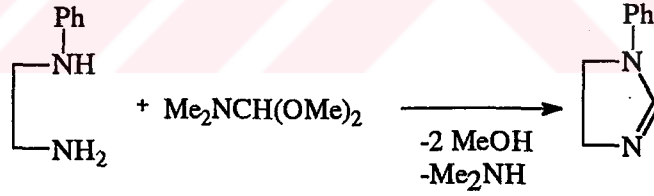
Tetrahidrofuran içerisindeki (30 mL) etilendiamine (32 mL; 28,8 g; 480 mmol) Li (1,13 g; 162,8 mmol) ilave edildiğinde şiddetli gaz çıkışı gözlemlendi ve beyaz tuz oluştu. Gaz çıkışı bittikten sonra damlatma hunisi ile buz banyosunda 2-metoksietil klorür (15 mL; 15,5; 164,0 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığına geldikten sonra 2 saat ısıtılıp soğutulularak, üzerine heksan (40 mL) eklendi. Soğuduktan sonra süzülde uçucular vakumda uzaklaştırıldı ve ürün damıtıldı (40-42 °C / 0,01 mmHg). Verim % 50.

3. 14- 1-(2-metoksietil)imidazolin.-



N-(2-metoksietil)etilendiamin (8,5 g; 72,0 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (11 mL; 9,89 g; 83,0 mmol) su banyosu sıcaklığında 6 saat , 100 °C'de 1 saat ısıtılarak ortamdaki MeOH ve HNMe<sub>2</sub>'nin uzaklaşmasına müsade edildi. Uçucular vakumda uzaklaştırılarak geride kalan sarı yağimsı kısım vakumda damıtıldı (51-52 °C/ 0,01 mmHg). Verim %85,46

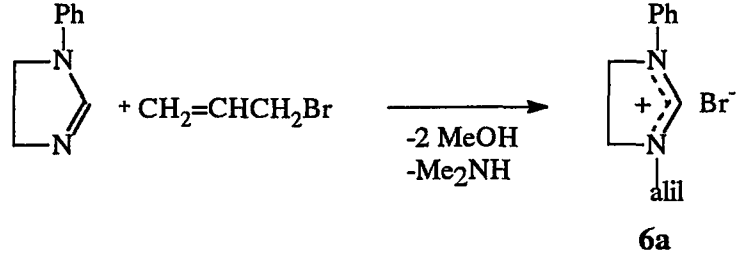
3. 15- 1-Fenil-2-imidazolin.-



N-feniletildiamin (25 g; 183,5 mmol) ve asetal (30 mL; 26,91 g; 225 mmol) karışımı su banyosunda damıtma düzeneği kullanılarak ısıtıldı. Tepkime ortamından metanol ve dimetilamin uzaklaştı. Toplam 2½ saat 96- 120 °C 'de ısıtılarak, uçucular vakumda uzaklaştırıldı ürün damıtıldı (100-110 °C /0,01 mmHg). 1-Fenilimidazolin açık sarı bir viskoz sıvı olarak geçti ve daha sonra katılaştı. Verim %95.

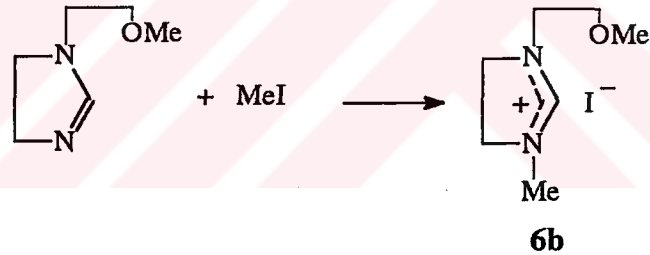


3.16- 1-Fenil-3-alil-imidazolyum bromür.-



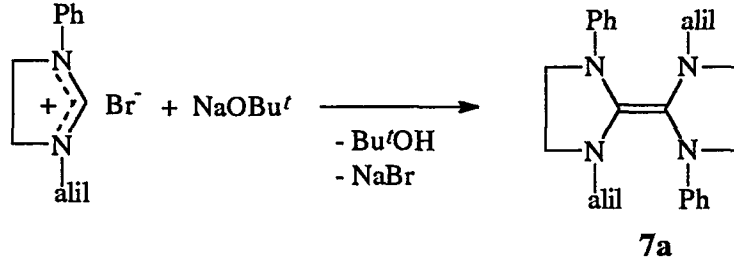
15 mL DMF içerisindeki 1-fenilimidazoline (6,19 g; 42,4 mmol) yavaş yavaş alil bromür (4,2 mL; 5,9 mmol; 48,5 mmol) eklendiğinde ekzotermik bir tepkime oldu, tepkime kabı soğutuldu. 10 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve 2 mL Et<sub>2</sub>O ilave edildiğinde hemen beyaz kristaller çöktü, 25 mL Et<sub>2</sub>O daha ilave edilip süzüldü. 20 mL Et<sub>2</sub>O ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim %96, e.n: 175-176 °C

3.17- 1-(2-metoksietil)-3-metilimidazolinyum iyodür.-



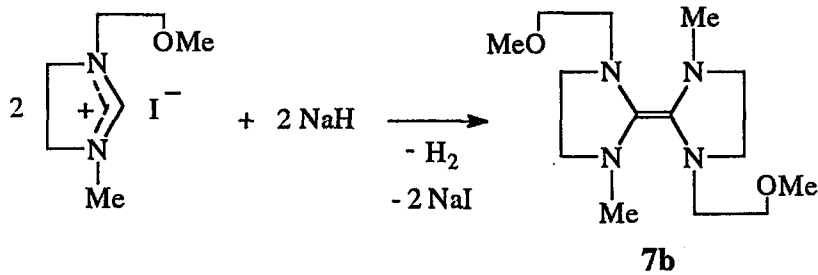
1-(2-metoksietil)imidazoline (5,2 g; 40,6 mmol) THF (25 mL ) ilave edildi. Buna yavaş yavaş MeI (6,92 g; 48,7 mmol) eklendiğinde, hafifçe ısınma gözlemlendi ve buz banyosunda soğutuldu. Sonra yağlaştığı gözlemlendi ve 2 saat oda sıcaklığında karıştırılarak 1 saat kaynatıldı. Soğuduktan sonra THF uzaklaştırıldı. Krem renkli yağimsı ürün hekzanla yıkanarak vakumda kurutuldu. Verim % 77,6

3.18- Bis(1-fenil-3-alil-imidazolinid-2-en).-



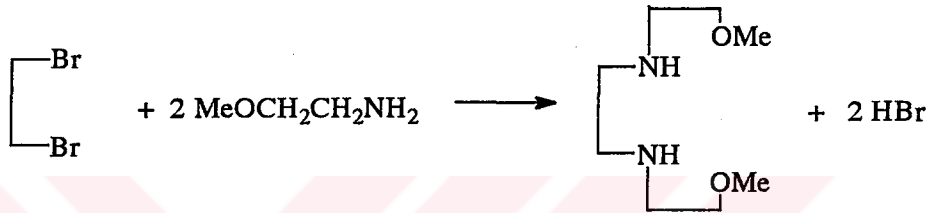
15 mL THF'deki 1-fenil-3-alilimidazolinium bromürün (3,3 g; 12,3 mmol) süspansiyonuna basınç dengeli damlatma hunisi ile NaOBu<sup>t</sup> (42,2 mL 0,3 M ) çözeltisi 1 saat içerisinde yavaş yavaş eklendi. Oda sıcaklığında toplam 9½ saat karıştırıldı, tepkime sonunda açık sarı bir çözelti oluştu. THF vakumda tamamen uzaklaştırıldı ve 40 mL pentan ilave edilerek süzüldü. Berrak açık sarı renkli olarak geçen çözelti vakumda yaklaşık 6-7 mL kalana kadar deriştirilerek -25 °C'deki soğutucuda bir gece bekletildiğinde açık sarı renkli kristaller oluştu. Oluşan kristaller dekante edilerek vakumda kurutuldu (çözelti şiddetli kemilüminesans özellik gösterdi) . Ürün 5 mL Et<sub>2</sub>O'de çözümlenerek 7 mL pentan ilave edildi ve yeniden kristallendirildi. Çöken kristaller dekante edilerek soğuk pentanla yıkandı, vakumda kurutuldu. Verim %55, e.n.:64-65 °C

3.19- Bis[1-(2-metoksietil)-3-metilimidazolinid-2-en]\*.-



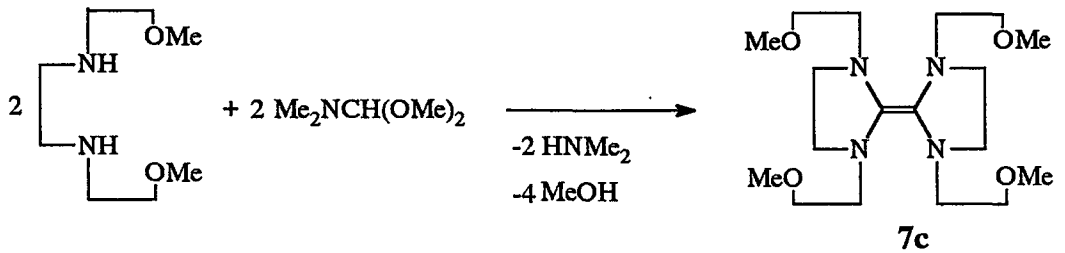
Tetrahidrofuran (30 mL) içerisindeki 1-(2-metoksietil)imidazolinil iyodür (9 g; 33,3 mmol) süspansiyonuna NaH (1,2 g; 50 mmol) yavaş yavaş ilave edildi ve şiddetli gaz çıkışı gözlemlendi. 18 saat oda sıcaklığında karıştırıldı, sonra su banyosunda 3 saat kaynatılarak süzüldü. THF vakumda uzaklaştırılarak açık sarı renkli ürün damıtıldı (90-100 °C/ 0,15 mmHg). Verim % 45,2.

### 3.20- 1,2-bis(2-metoksietil)etilendiamin.-



1,2-dibrometan (15 g; 79,8 mmol) ve 2-metoksietilamin (39,97 g; 532,2 mmol) etanol (50 mL) içerisinde 8 saat kaynatıldı edildi. Oda sıcaklığına soğutularak öğütülmüş KOH (22g) ile nötrleştirildi. Oluşan tuz süzüldü, süzüntü su banyosunda damıtılarak etanol ve aminin fazlası uzaklaştırıldı. Ürün vakumda damıtıldı (70-80 °C / 0,01 mmHg). Verim % 87,6.

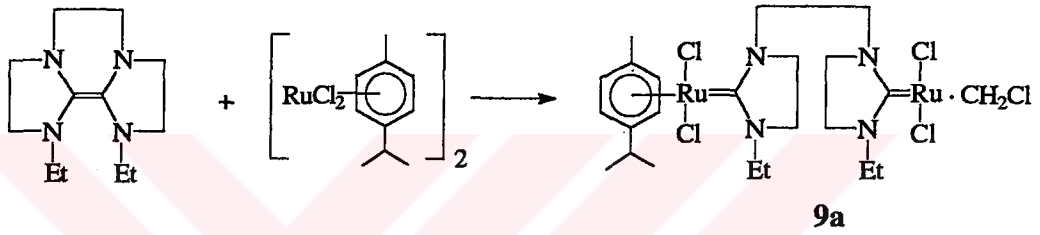
### 3.21- Bis[1,3{di-(2-metoksietil)}imidazolinid-2-en] \*.-



\* 7b ve 7c bileşikleri Y.Gök ile birlikte ortaklaşa çalışılmıştır.

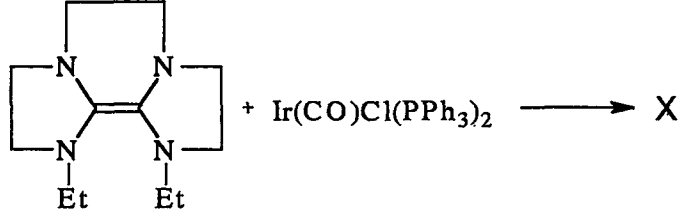
1,2-bis(2-metoksietil)etan (11,2 g; 63,6 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetil asetal (9,3 mL; 70 mmol) karışımı su banyosunda 4 saat ısıtıldı. Bu sırada tepkime ortamındaki MeOH ve Me<sub>2</sub>NH uzaklaştırıldı. Daha sonra yağ banyosunda (125-140 °C) 1½ saat ısıtıldı. Uçucular vakumda uzaklaştırılarak açık sarı, viskoz, elektronca zengin olefin damıtıldı (130-145 °C/ mmHg). Verim % 56.

3.22- *Bis(3-etilimidazolinilid-2-en)etanın [Ru(p-simen)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ile etkileştirilmesi.-*



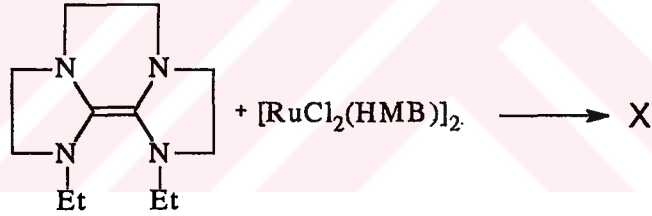
Elektronca zengin olefin (0,2 g; 0,9 mmol) ve [Ru(*p*-simen)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0,27 g; 0,44 mmol)' 10 mL toluen ilave edildi. Başlangıçtaki turuncu süspansiyon 10 dakika sonra koyu kırmızı renk aldı. 30 dakika sonra kabın yüzeyine kahverengi katıların yapıştığı gözlemlendi, toplam 1½ saat kaynatıldı. Çözgen vakumda yaklaşık 5 mL kalana kadar deriştirildi ve üzerine 10 mL hekzan ilave edilerek çöken katı süzüldü ve 10 mL hekzanla yıkandı. Ele geçen ürün 6 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'de çözümlenerek 4 mL Et<sub>2</sub>O ilave edildi ve -25 °C'de 3 gün bekletildi. Oluşan kırmızı-kahverengi kristaller süzülerek 10 mL Et<sub>2</sub>O ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim %58; e.n: 228-230 °C

3.23- Bis(3-etilimidazolinilid-2-en)etanın  $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$  ile etkileştirilmesi.-



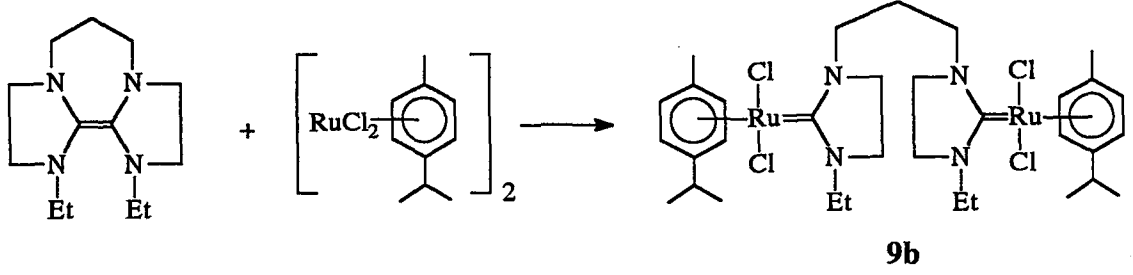
Elektronca zengin olefin (0,2 g; 0,9 mmol) ve  $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$  (0,7 g; 0,9 mmol)'a 15 mL toluen eklenerek 2 saat kaynatıldı. Soğutulduğunda sarımsı kübik kristaller oluştu, IR spektrumundan  $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 'nin tetraaminoetan ile tepkimeye girmediği saptandı.

3.24- Bis(3-etilimidazolinilid-2-en)etanın  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$  ile etkileştirilmesi.-



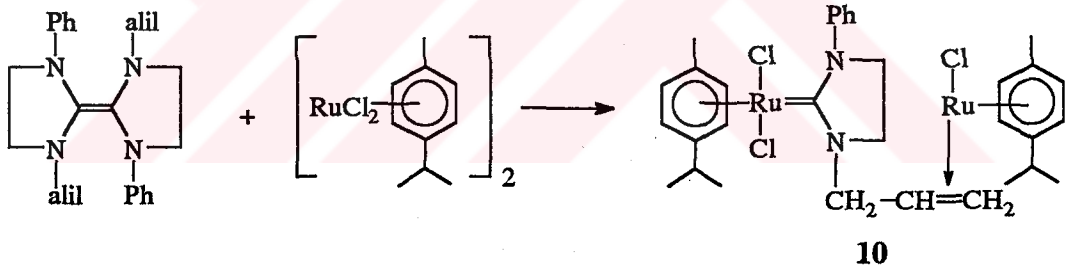
Elektronca zengin olefin (0,35 g; 1,57 mmol) ve  $[\text{RuCl}_2(\text{HMB})_2]$  (0,45 g; 0,67 mmol)'e ( $\text{C}_6\text{Me}_6 = \text{HMB} = \text{hekzametilbenzen}$ ) 20 mL toluen ilave edilip oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldığında gözlenebilen bir değişme olmadı. Daha sonra 5 saat kaynatıldı, soğutulduğunda kiremit kırmızısı katılar elde edildi.  $^1\text{H-NMR}$  sonucunda  $[\text{RuCl}_2(\text{HMB})_2]$ 'nin tetraaminoetan ile tepkimeye girmediği görüldü.

3.25- *Bis(3-etilimidazolinilid-2-en)propanın*  $[Ru(p\text{-simen})Cl_2]_2$  ile etkileştirilmesi.-



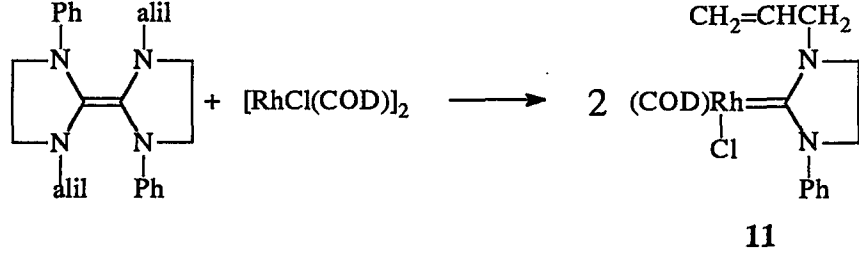
Elektronca zengin olefin (0,6 g; 2,5 mmol) ve  $[Ru(p\text{-simen})Cl_2]_2$  (0,67 g; 1,09 mmol) 'e 20 mL toluen ilave edilerek 60-65 °C'de iki saat ısıtıldı. Çözelti kaynamaya başladıktan yaklaşık 30 dakika sonra renk koyu kırmızıya döndü ve bir miktar katı tepkime ortamında kaldı. Süzüldü, oluşan turuncu-sarı renkli , küçük tanecikli katı ürün pentanla (2x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu. Verim %84, e.n:185-187 °C

3.26 *Bis(1-fenil-3-alilimidazolinilid-2-en)'nin*  $[Ru(p\text{-simen})Cl_2]_2$  ile etkileştirilmesi.-



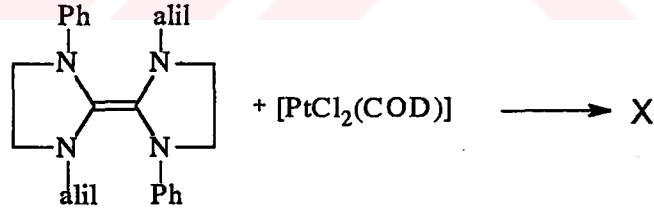
Olefin (0,28; 0,75 mmol ) ve  $[Ru(p\text{-simen})Cl_2]_2$  (0,41 g; 0,66 mmol ) 'e 20 mL toluen eklenerek 6 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözügen vakumda yaklaşık 10 mL kalana kadar deriştirilerek üzerine 30 mL pentan ilave edildi. Çöken katı süzüldü ve 15 mL pentanla yıkanarak vakumda kurutuldu. Verim %75, e.n: 124-127 °C

3.27- Bis(1-fenil-3-alilimidazolinilid-2-en)'nin  $[RhCl(COD)]_2$  ile etkileştirilmesi.-



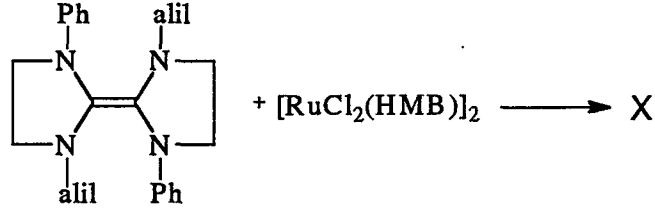
Elektronca zengin olefine (0,3 g; 0,80 mmol) 15 mL toluen ve  $[RhCl(COD)]_2$  (0,38 g; 0,77 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında karıştırmaya başlandıktan 10 dakika sonra berrak turuncu renkli bir çözelti elde edildi. Toplam 7 gün karıştırmaya bırakıldı. Çözgen, vakumda yaklaşık 10 mL kalana kadar deriştirildi ve  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki soğutucuda 2 gün kaldıktan sonra sarı küçük kristaller çöktü. Çöken kristaller süzülerek 15 mL pentanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim %59, e.n:  $149\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$

3.28- Bis(1-fenil-3-alilimidazolinilid-2-en)'in  $[PtCl_2(COD)]$  ile etkileştirilmesi.-



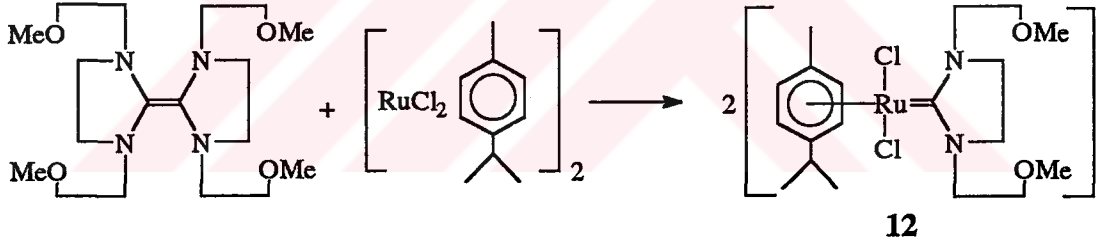
Elektronca zengin olefin (0,25 g; 0,67 mmol) ve  $[PtCl_2(COD)]$ 'a (0,25 g; 0,66 mmol) 15 mL toluen ilave edildi. Oda sıcaklığında 8 gün karıştırıldı. Buna 15 mL pentan eklenip süzüldü. Filtredeki katı 10 mL pentanla yıkanarak vakumda kurutuldu.  $^1\text{H-NMR}$  sonucunda  $[PtCl_2(COD)]$ 'nun ezo ile tepkimeye girmediği görüldü.

3.29 *Bis(1-fenil-3-alilimidazolinilid-2-en)'in [RuCl<sub>2</sub>(HMB)]<sub>2</sub> ile etkileştirilmesi.-*



Elektronca zengin olefin (0,25 g, 0,67 mmol) ve  $[\text{RuCl}_2(\text{HMB})]_2$  (0,45 g; 0,67 mmol) 'e 15 mL toluen eklendi. Oda sıcaklığında 6 gün karıştırılarak vakumda toluen yaklaşık 10 mL kalana kadar deriştirildi. 10 mL pentan ilave edilerek süzöldü ve filtredeki katı 20 mL pentanla yıkandı. Bu ürününün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda başlangıçta kullanılan  $[\text{RuCl}_2(\text{HMB})]_2$  'nin olduğu saptandı.

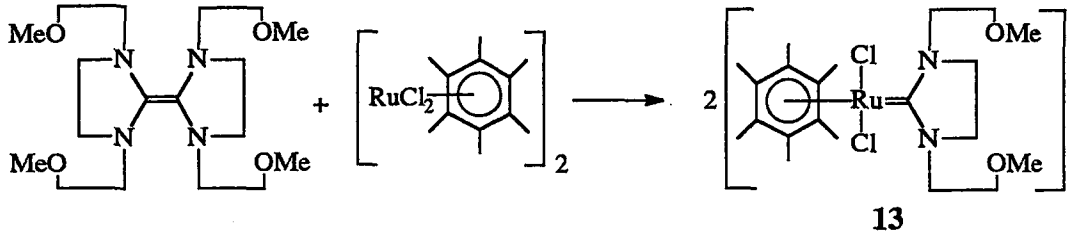
3.30 *Bis[1,3(di-2-metoksietil)imidazolinid-2-en]'in [RuCl<sub>2</sub>(p-simen)]<sub>2</sub> ile etkileştirilmesi.-*



Olefin (0,6 g; 1,6 mmol) toluende çözülererek,  $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]_2$  (0,658g; 1,1 mmol) ilave edildi. Su banyosu sıcaklığında 15 dakika sonra  $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]_2$  tamamen çözüldü. Toplam iki saat ısıtıldı ve 7 mL hekzan ilave edildi. Çöken turuncu kristaller süzölerek hekzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim % 69, e.n. 160-161°C.

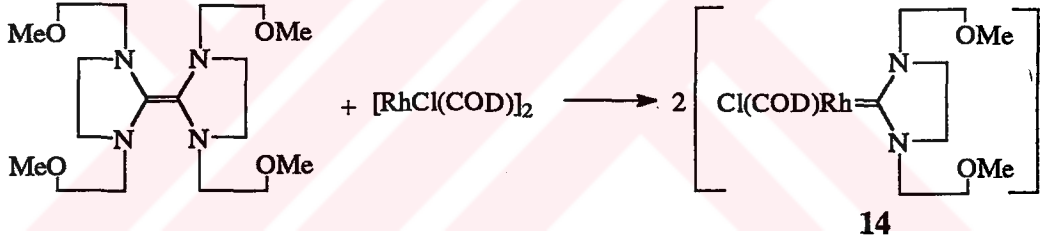


3.31 *Bis[1,3(di-2-metoksietil)imidazolinid-2-en]'in  $[RuCl_2(HMB)]_2$  ile etkileştirilmesi.-*



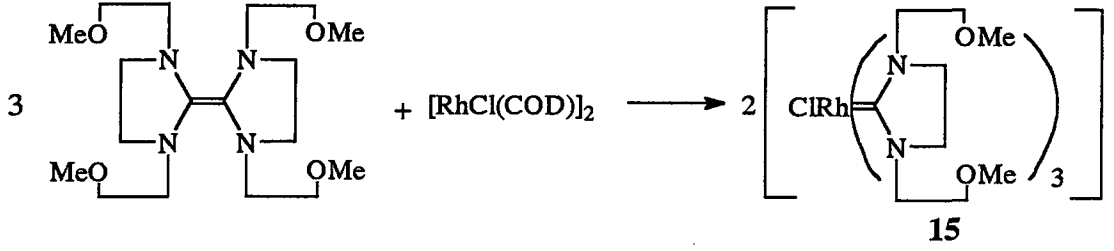
Olefin (0,415 g, 1,11 mmol) 15 mL toluende çözülerek,  $[RuCl_2(HMB)]_2$  (0,618g, 0,94 mmol) ilave edildi. Su banyosu sıcaklığında 15 dakika sonra berrak koyu-kırmızı çözelti oluştu. Toplam 1½ ısıtıldı ve sıcak sıcak süzüldü. Çöken turuncu kristaller süzülerek hekzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim % 80, e.n. 209-209,5 °C.

3.32 *Bis[1,3(di-2-metoksietil)imidazolinid-2-en]'in  $[RhCl(COD)]_2$  ile etkileştirilmesi.-*



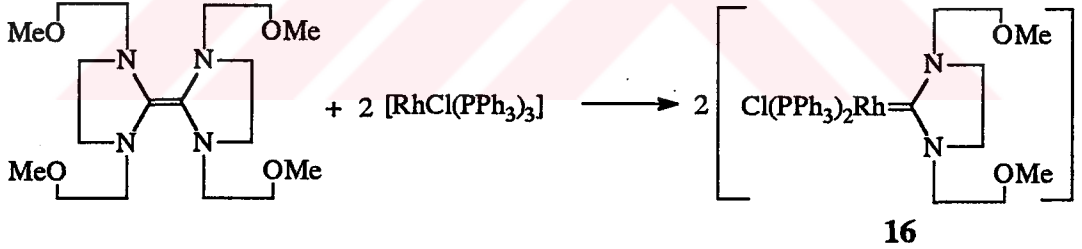
Olefin (0,25 g; 0,67 mmol ) 15 mL toluende çözülerek,  $[RhCl(COD)]_2$  (0,33 g, 0,66 mmol ) ilave edildi ve turuncu renkli bir çözelti elde edildi. Su banyosunda 96 °C'de 15 dakika sonra renk sarardı. Daha sonra toluen sıcaklığında 1 saat kaynatıldıktan sonra soğutuldu. Çözelti bulanık olduğundan süzülerek çok az miktardaki siyahımsı katı uzaklaştırıldı. Süzüntü vakumda yaklaşık 5 mL'ye kadar deriştirilerek sıcak sıcak 3 mL hekzan ilave edildi ve -15 °C'ye kondu. Oluşan sarı kristaller süzülerek hekzanla yıkandı. Verim % 82, e.n. 79-79,5°C.

3.33 Üç mol Bis[1,3(di-2-metoksietil)imidazolinid-2-en]'in  $[RhCl(COD)]_2$  ile etkileştirilmesi.-



Toluen içerisinde olefin (0,7 g; 1,88 mmol) çözülerek üzerine  $[RhCl(COD)]_2$  (0,25 g; 0,51 mmol) ilave edildi ve toluen sıcaklığında 2½ saat kaynatıldı. Soğutulularak yaklaşık 6 mL toluen kalana kadar vakumda deriştirildi ve sıcak sıcak 9 mL hekzan ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece bekletildi. Ayrılan turuncu-sarı kristaller süzülerek hekzanla yıkandı vakumda kurutuldu. Tekrar 5 mL toluen / 11 mL hekzanda kristallendirildi. Verim % 82, e.n. 119-119,5 °C.

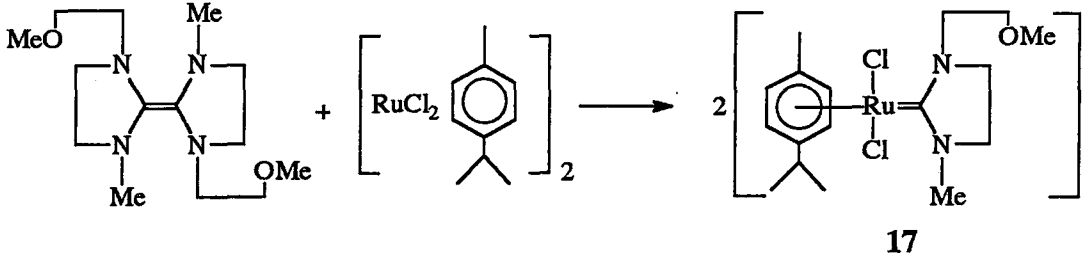
3.34 Bis[1,3(di-2-metoksietil)imidazolinid-2-en]'in  $[RhCl(PPh_3)_3]$  ile etkileştirilmesi.-



Olefin (0,37 g; 0,99 mmol) 15 mL toluende çözülerek,  $[RhCl(PPh_3)_3]$  (0,626 g; 0,67 mmol) ilave edildi. Su banyosu sıcaklığında 25 dakika sonra berrak turuncu bir çözelti oluştu. Bir saat su banyosu sıcaklığında ısıtıldıktan sonra 2 saat toluen sıcaklığında kaynatıldı. Soğuduktan sonra 10 mL toluen kalana kadar deriştirildi ve 10

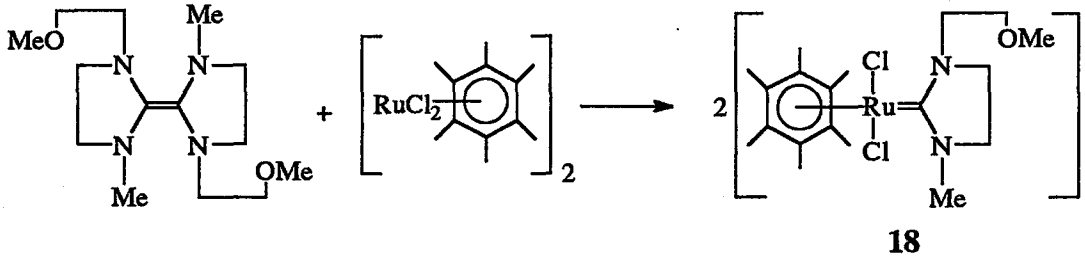
mL hekzan ilave edildi. Çöken sarı kristaller süzülerek hekzanla yıkandı. Verim % 78, e.n. 244-245 °C, ürün havada kararlı.

**3.35 Bis[1-(2-metoksietil)-3-metilimidazolinid-2-en]'in  $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$  ile etkileştirilmesi.-**



Olefin (0,39 g; 1,37 mmol) 15 mL toluende çözülerek,  $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$  (0,64 g; 1,04 mmol) ilave edildi ve su banyosunda 2 saat ısıtıldı. 15 mL hekzan ilave edilerek turuncu katı süzüldü, hekzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim % 80, e.n. 186-187 °C (bozunarak eridi).

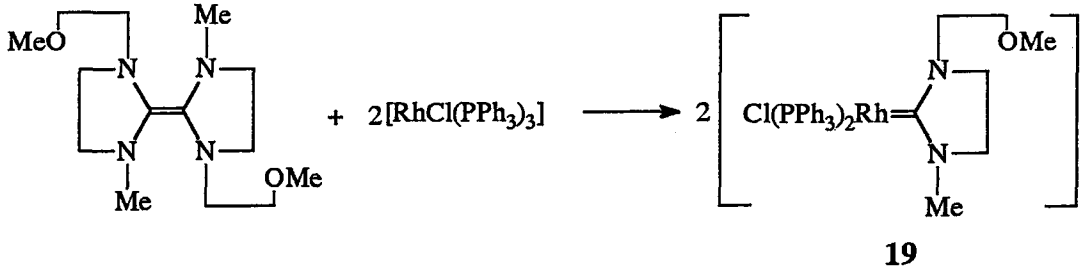
**3.36 Bis[1-(2-metoksietil)-3-metilimidazolinid-2-en]'in  $[RuCl_2(HMB)]_2$  ile etkileştirilmesi.-**



Olefin (0,368 g; 1,29 mmol) 15 mL toluende çözülüp,  $[RuCl_2(HMB)]_2$  (0,7g; 1,04 mmol) ilave edildi. Su banyosu sıcaklığında 15 dakika sonra koyu-kırmızı çözelti

oluşturdu, 40 dakika sonra turuncu ürün çöktü. Toplam 1 saat ısıtıldı, süzülerek hekzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim %75, e.n. 211-212 °C.

3.37 Bis[1-(2-metoksietil)-3-metylimidazolinid-2-en]'in  $[RhCl(PPh_3)_3]$  ile etkileştirilmesi.-



Olefin (0,65 g; 2, mmol) 15 mL toluende çözülerek üzerine,  $[RhCl(PPh_3)_3]$  (0,35 g; 0,37 mmol) ilave edildi. Su banyosu sıcaklığında ısıtılınca berrak çözelti elde edildi. Toluene sıcaklığında 2 saat kaynatıldı. Oluşan az miktardaki siyah pelte süzüldü. Süzüntü 10 mL'ye kadar deriştirilerek 7 mL hekzan ilave edildi. Turuncu kristaller süzülerek hekzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim % 68, e.n. 165-166 °C (bozunarak eridi).

## KAYNAKLAR

- 1 E.O. Fischer, *Pure Appl. Chem.*, 1970, **24**, 407.
- 2 D.J.Cardin, B.Çetinkaya, M.F.Lappert, *Chem.Rev.*, 1972, 545.
- 3 E.O. Fischer, *Pure Appl. Chem.*, 1972, **30**, 353.
- 4 F.A. Cotton, C.M. Lukehart, *Prog. Inorg. Chem.*, 1972, **16**, 487.
- 5 D.J.Cardin, B.Çetinkaya, M.J. Doyle, M.F.Lappert, *Chem. Soc. Rev.*, 1973, **2**, 99.
- 6 E.O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.*, 1976, **14**, 1.
- 7 R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **12**, 98.
- 8 F.J. Brown, *Prog. Inorg. Chem.*, 1980, **27**, 1.
- 9 R.R. Schrock, *Science*, 1983, **219**, 13.
- 10 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss,  
*Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, 1983.
- 11 K.H. Dötz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**, 587.
- 12 M.A. Gallop, W.R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.*, 1986, **25**, 121.
- 13 M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, 1988, **358**, 185.
- 14 G.C. Fu, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 380.
- 15 E.L. Muetterties, J. Stain, *Chem. Rev.*, 1979, **79**, 479.
- 16 A.W. Stumpf, E. Saive, A.Demonceau, A.F. Noels, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*,  
1995, 1127.
- 17 M.F.Lappert, R.K.Maskell, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **264**, 217.
- 18 B. Çetinkaya, H. Küçükbay, P.D. Dixneuf, Yayınlanmamış çalışma.
- 19 B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, H. Küçükbay, R. Durmaz, *Arzneim Forsh*, 1995  
(yayına kabul edildi).

- 20 D.J.Cardin, B.Çetinkaya, M.F.Lappert, J.M.Muir, K.W.Muir *Chem.Commun.*, 1971, 400.
- 21 D.J. Cardin, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, M.F. Lappert, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1973, 514.
- 22 S.B.Park, H.Nishiyama, Y.Itoh, K.Itoh, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 1994, 1315.
- 23 R.W. Hoffmann *Angew. Chem. İnt. Ed. Engl.*, 1968, 7, 754.
- 24 N. Wiberg, *Angew. Chem. İnt. Ed. Engl.*, 1968, 7, 766;
- 25 E. Çetinkaya, *Doğa Türk Kimya Dergisi*, 1988, 12, 1.
- 26 J. Hocker, R. Merten, *Angew. Chem. İnt. Ed. Engl.*, 1972, 11, 964.
- 27 H.W. Wanzlick, H.J. Kleiner, I. Lansch, *Liebigs Ann. Chem.*, 1967, 708, 155.
- 28 H.W. Wanzlick, H.J. Kleiner, *Angew. Chem. İnt. Ed. Engl.*, 1963, 75, 1204.
- 29 E.Çetinkaya, P.B.Hitchcock, H.A.Jasim, H.Küçükbay, M.F.Lappert, *J.Organomet. Chem.*, 1994, 481, 89.
- 30 B. Alıcı, "Pirimidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi ve Özellikleri", *Doktora Tezi, İnönü Üniv., Malatya*, 1995.
- 31 H.W. Wanzlick, A.Ahrens, *Chem.Ber.*, 1964, 97, 2447.
- 32 M.F. Lappert, R.K. Maskell , *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 580.
- 33 D.M. Lemal, A.R. Lovald, K.I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 86, 2518.
- 34 F.Roeterdink, J.W.Scheeren, W.H. Laarhoven, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 2307.
- 35 B.Çetinkaya, A.Hudson, M.F.Lappert, H.Goldwhite, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 1982, 609.
- 36 R.L.Pruett, J.T. Barr,K.E.Rapp, L.T.Bahner, J.D.Gibson, R.H.Lafferty, *J.Am.Chem.Soc.*, 1950, 72, 3646.

- 37 H.W. Wanzlick, W. Schikora, *Angew. Chem.*, 1960, **72**, 494.
- 38 H.W. Wanzlick, E.Schikora, *Chem.Ber.*, 1961, **94**, 2389.
- 39 H.W. Wanzlick, B. Lachmann, E. Schikora, *Chem. Ber.*, 1965, **98**, 3170.
- 40 H.E. Winberg, J.E. Carnahan, D.D. Coffman, M.Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 2055.
- 41 M.D. Lemal, K.I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 1761.
- 42 E. Çetinkaya, P.B. Hitchcock, H.A. Jasim, M.F. Lappert, K. Syropoulos, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1*, 1992, 561.
- 43 B.Çetinkaya,G.H. King, S.S. Krishnamurthy, M.F.Lappert, J.P.Pedley, *Chem.Comm.*, 1971, 1370.
- 44 D.M. Lemal, A.R. Lovald, K.I. Kawano; *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **86**, 2815.
- 45 B. Çetinkaya, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P.L. Pye, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 1975, 683.
- 46 B.Çetinkaya, P.B.Hitchcock, M.F.Pye, M.F.Lappert, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*,1979, 434.
- 47 D.J. Cardin, M.J. Doyle, M.F. Lappert, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 1972, 927.
- 48 B. Çetinkaya, "Kavramlarla Anorganik Kimya", *İnönü Üniv. Basımevi*, 1993.
- 49 A.J.Arduengo (III), R.L.Harlow, M.Kline, *J.Am.Chem.Soc.* 1991, **113**, 361.
- 50 A.J.Arduengo (III), M.Kline, J.C.Calabrese F.Davidson, *J.Am.Chem.Soc.*, 1991, **113**, 9704.
- 51 D.A. Dixon, A.J.Arduengo (III), *J. Phys. Chem.*, 1191, **95**, 4180.
- 52 A.J.Arduengo (III), H.V.R. Dias, R.L.Harlow, M.Kline, *J.Am.Chem.Soc.* 1992, **114**, 5530.

- 53 H.V.R. Dias, W. Jin, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 1365.
- 54 A.J.Arduengo (III), S.F.Gamper, J.C.Calabrese F.Davidson, *J.Am.Chem.Soc.*, 1994, **116**, 4391.
- 55 A.J.Arduengo (III), H.V.R. Dias, J.C.Calabrese F.Davidson, *Organometallics*, 1993, **12**, 3405.
- 56 A.J.Arduengo (III), M. Tamm, S.J. McLain, J.C.Calabrese F.Davidson, W.J. Marshall, , *J.Am.Chem.Soc.*, 1994, **116**, 7927.
- 57 N. Kuhn, T.Kratz, G. Henkel, *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.*, 1993, 1778.
- 58 A.J.Arduengo (III), M. Tamm, S.J. McLain, J.C.Calabrese *J.Am.Chem.Soc.*, 1994, **116**, 3625.
- 59 J.Arduengo (III), H.V.R. Dias, J.C.Calabrese F.Davidson, Calabrese *J.Am.Chem.Soc.*, 1992, **114**, 9724.
- 60 J.Arduengo (III), H.V.R. Dias, J.C.Calabrese F.Davidson, R.L.Harlow, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **462**, 13.
- 61 J.Arduengo (III), H.V.R. Dias, J.C.Calabrese F.Davidson, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1541.
- 62 E. Çetinkaya " Bis(1,3-dibenzilimidazolinilid-2-en)'in Oluşumu ve Özelliklerinin İncelenmesi" *Doçentlik Tezi*, Malatya, 1983.
- 63 M.F. Lappert, T.R. Martin, *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.*, 1980, 635.
- 64 M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **100**, 139.
- 65 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P.L. Pye, *J.Chem.Soc.Dalton*, 1972, 2160.
- 66 B.Çetinkaya, P.Dixneuf, M.F.Lappert, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 1973, 206.
- 67 M.F. Lappert, R.W. McCabe, J.J. McQuitty, P.L. Pye, P.I. Riley, , *J.Chem.Soc. Dalton*, 1980, 90.



- 68 M.F. Lappert, P.L. Pye, G.M. McLaughlin, *J.Chem.Soc.Dalton*, 1977, 1272.
- 69 M.F. Lappert, P.L. Pye, *J. Less Commun Metals*, 1977, **54**, 191.
- 70 M.F. Lappert, P.L. Pye, A.J. Rogers, G.M. McLaughlin; *J.Chem.Soc. Dalton*, 1981, 701.
- 71 M.F. Lappert, P.L. Pye, *J.Chem.Soc. Dalton*, 1977, 1283.
- 72 D.M. Anderson, G.S. Bristow, P.B. Hitchcock, H.A. Jasim, M.F. Lappert, B.W. Skelton, *J.Chem.Soc.Dalton.Trans*, 1987, 2843.
- 73 J.A. Chamizo, M.F. Lappert, *Adv. Metal Carbene Chem.*, 1989, 47.
- 74 J.A. Chamizo, P.B. Hitchcock, H.A. Jasim, M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **451**, 89.
- 75 M.F. Lappert, P.L. Pye, *J.Chem.Soc. Dalton*, 1977, 2172.
- 76 B.Çetinkaya, P.Dixneuf, M.F.Lappert, *J.Chem.Soc., Dalton*, 1974, 1827.
- 77 M.F. Lappert, J.J. MacQuitty, P.L.Pye, *J.Chem.Soc. Dalton*, 1981, 1583.
- 78 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, S.A. Thomas, A.J. Thorne, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **315**, 27.
- 79 M.F. Lappert, J.J. macQuitty, P.L. Pye, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 1977, 411.
- 80 A.J. Carty, N.J. Taylor, W.F. Smith, M.F. Lappert, P.L. Pye, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 1978, 1017.
- 81 M.F. Lappert, P.L. Pye, *J.Chem.Soc.Dalton*, 1978, 837.
- 82 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P.L. Pye, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 1976, 44.
- 83 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P.L. Pye, *J.Chem.Soc. Dalton*, 1978, 826.
- 84 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P.L. Pye, S. Thomas, *J.Chem.Soc.Dalton*, 1979, 1929.
- 85 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P.L. Pye, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 1977, 196.

- 86 A.W. Coleman, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.K. Maskell, J.H. Müller,  
*J. Organomet. Chem.*, 1983, **250**, C9.
- 87 A.W. Coleman, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.K. Maskell, J.H. Müller,  
*J. Organomet. Chem.*, 1985, **296**, 173.
- 88 B. Çetinkaya, P.B. Hitchcock, H.A. Jasim, M.F. Lappert, *Adv. Metal Carbene  
Chem.*, 1989, 59.
- 89 D.B. Shaw, "Some Aspects of Transition-Metal Chemistry of Electron Rich  
Olefins", *Doktora tezi, Sussex*, 1977.
- 90 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P. Terreros, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **239**,  
C26.
- 91 M.J. Doyle, M.F. Lappert, P.L. Pye, P. Terreros, *J.Chem.Soc.Dalton.Trans*, 1984,  
2355.
- 92 M.J. Doyle, "Some Studies on Carbene Complexes of Rhodium(I)", *Doktora tezi,  
Sussex*, 1974.
- 93 M.J. Doyle, M.F. Lappert, G.M. McLaughlin, J. McMeeking, *J.Chem.Soc.Dalton*,  
1974, 1494.
- 94 M.J. Doyle, M.F. Lappert, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 1974, 679.
- 95 A.J. Hartshorn, M.F. Lappert, K. turner, *J.Chem.Soc.Dalton*, 1978, 348.
- 96 D.J. Cardin, M.J.Doyle, M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **65**, C13.
- 97 B. Çetinkaya, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, D.B. Shaw, K. Spyropoulos, N.J.W.  
Warhurst, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **459**, 311.
- 98 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P. Terreros, K.P. Wainwright, , *J.Chem.Soc.,  
Chem.Commun.*, 1980, 1180.

- 99 B.Çetinkaya, E.Çetinkaya, M.F.Lappert, *J.Chem.Soc.Dalton.Trans*, 1973, 906.
- 100 D.J. Cardin, B. Çetinkaya, M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **72**, 139.
- 101 D.J.Cardin, B.Çetinkaya, E. Çetinkaya, M.F.Lappert, J.M.Muir, K.W.Muir, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **44**, C59.
- 102 D.J. Cardin, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, M.F. Lappert, *J.Chem.Soc.Dalton.Trans*, 1973, 1982.
- 103 J.A. Chamizo, M.F. Lappert, *J.Org. Chem.*, 1989, **54**, 4684.
- 104 K.Spyropoulos "Endocyclic Elektron-Rich Olefins: Their Preparation, Chracterisation and Some Reactions" *Doktora Tezi, Sussex*, 1985.
- 105 J.E. Baldwin, J.A. Walker, *J.Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 596.
- 106 E. Çetinkaya, Y.Gök, Yayınlanmamış çalışma.
- 107 A. Bader, E.Linder, *Coor.Chem.Rev.*, 1991, **108**, 27; P.Braunstein, Y.Chauvin, J.Nähring, Y.Dusausoy, D.Bayeul, A.Tripicchio, F.Ugozzoli, *J.Chem.Soc. Dalton*, 1995, 851.
- 108 W.Keim, *Angew. Chem. İnt. Ed. Engl.*, 1990, **29**, 235.
- 109 G.J.P.Britovsek, W.Keim, S.Mecking, D.Sainz, T.Wagner, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1993, 1632.
- 110 P.A.Schaaf, R.A.T.M.Abbenhuis, D.M.Grove, W.J.J.Smeets, A.L.Speak, G.Koten, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1993, 504.
- 111 D.D. Perrin, W.F. Armarego, D.R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals" Second Ed. *Pergamon Press*, 1986.
- 112 *Inorganic Syntheses*, 1970, **12**, 48.
- 113 M.A. Bennett, T.N. Huang, T.W. Matheson, A.K. Smith, *Inorganic Syntheses*, 1982, **21**, 74.
- 114 E. Çetinkaya, M.F. Lappert, *VI. Kimya ve Kimya Müh. Semp.*, 1989, 140.

Ek

**Structural Characterization of A *cis*-Tetraaminoalkene;  
*cis*-Bis(1-methyl-3-phenylimidazoldine-2-ylidene)**

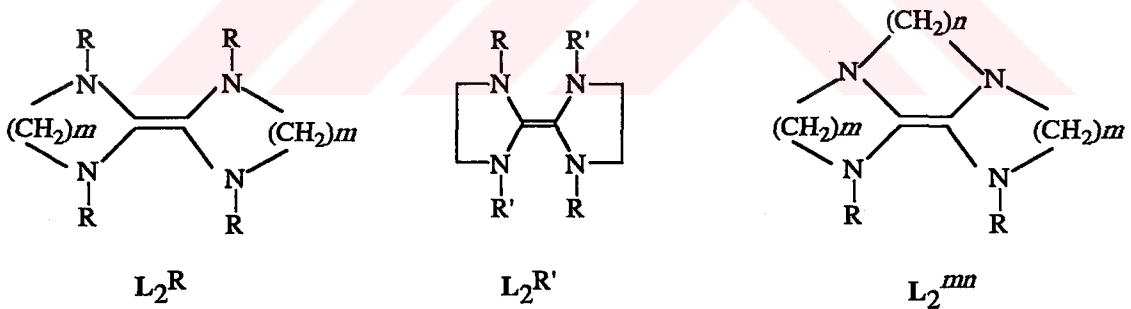
Bekir Çetinkaya and İsmail Özdemir

İ.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Malatya, Türkiye

Dinçer Ülkü and. M.Nawaz Tahir

H.Ü. Mühendislik Fakültesi, Ankara, Türkiye

Olefins ( $L_2^R$ ) with four electron-donating substituents, referred e.r.o.s,<sup>1</sup> are powerful reducing agents<sup>2</sup> and they are well-known precursors in the synthesis of carbene-transition metal complexes.<sup>3</sup> The general preparative route adopted for  $L_2^R$  involves the reactions of bis(dialkylamino)alkane,  $HN(R)(CH_2)_m(R)NH$  with,  $Me_2NCH(OMe)_2$  in an inert atmosphere.<sup>4</sup> Less symmetrical and bridged e.r.o.s, such as  $L_2^{R'}$  and  $L_2^{mn}$ , respectively, can be synthesized by means of the salt elimination method.<sup>5</sup>

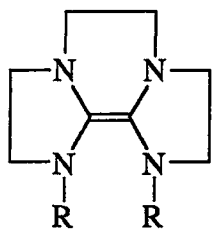


Although symmetrical olefins have been studied extensively very little is known about the unsymmetrical olefins  $L_2^{R'}$ . In this paper we describe synthesis, crystal and molecular structure of  $L_2^{R'}$ , derived from 1-methyl-3-phenyl-2-imidazolium iodide. This represents first X-ray structural information on *cis*-tetraaminoalkene.

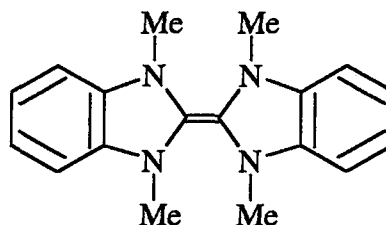
The starting material,  $(PhNCH_2CH_2N(Me)CH)I$  was synthesized according to the literature procedure<sup>5</sup> and converted into the product by NaH in THF. The resulting

compound is air-sensitive colourless crystalline solid. Crystals suitable for X-ray determination were obtained by cooling an PhMe / hexane solution of the title compound.

Prior to this work only symmetrical  $L_2^R$ ,  $L_2^{mn}$  ( $m = 2$ ,  $R = \text{Ph}$  or  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), ( $m = 2$ ,  $n = 2$ ,  $R = \text{CH}_2\text{Ph}$  or  $m = 3$ ,  $n = 3$ ,  $R = \text{CH}_2\text{Ph}$ ) and  $L_2^b$  had been crystallographically characterized.<sup>6-9</sup>



$L_2^{mn}$



$L_2^b$

X-ray structural data on tetraaminoalkenes showed that the nitrogens are pyramidal rather than planar (in contrast to the situation for  $L_2^{\text{Ph}}$ ), Figure 1.

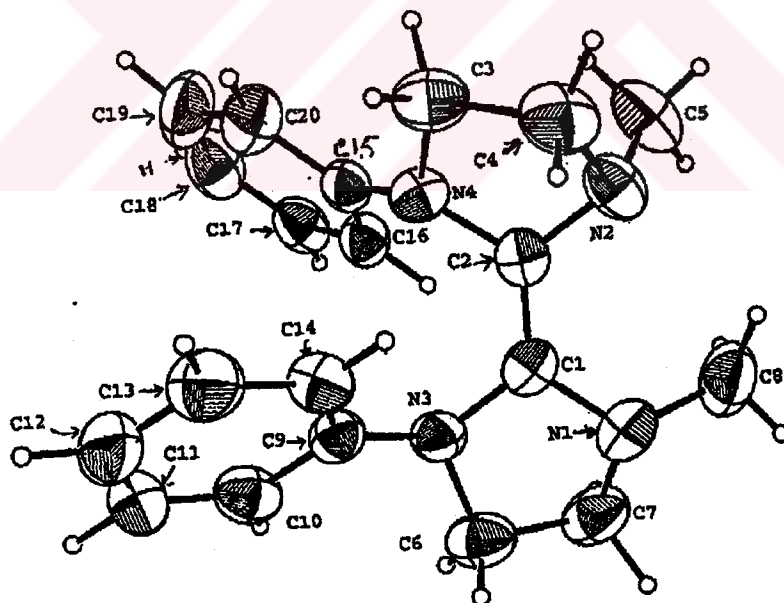


Figure 1 X-Ray structure and atom labelling for  $L_2^{\text{Ph}}$ .

- 1 R.W. Hoffmann, *Angew.Chem. Internat. Edit.*, 1968, **7**, 754;  
J.Hocker and R. Merten, *Ibid*, 1972, **11**, 964.
- 2 B. Çetinkaya, G.H. King, S.S. Krishnamurthy, M.F. Lappert, and J.B. Pedly, *Chem. Commun*, 1971, 1370.
- 3 B. Çetinkaya, D.Phil. Thesis, University of Sussex, 1971;  
M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, 1988, **358**, 185.
- 4 W.H. Winberg, J.E. Carnahan, D.D. Coffmann and M. Brown, *J.Am.Chem. Soc.*, 1965, **87**, 2055.
- 5 E. Çetinkaya, M.F. Lappert, *VI. Kimya ve Kimya Müh. Semp.*, 1989,140.
- 6 E. Çetinkaya, P.B. Hitchcock, H.A. Jasim, M.F. Lappert, and K. Spyropoulos, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1992, 561.
- 7 B. Hitchcock, *J.Chem. Soc., dalton Trans.*, 1979, 1314.
- 8 E. Çetinkaya, P.B. Hitchcock, H. Küçükbay, M.F. Lappert, and S. Al-Judid, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **481**, 89.
- 9 B. Alıcı, E. Çetinkaya, D. Ülkü, N. Tahir to be published.

## Özgeçmiş

5.5.1965 tarihinde Malatya'nın Hekimhan ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Malatya'da tamamladı. 1983 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde eğitim yapmaya hak kazandı. 1987 yılında bu fakülteden Kimyager ünvanı ile mezun oldu. Mezun olduğu yıl aynı üniversitede Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. 1989 yılında Yüksek lisansını tamamlayarak Anorganik Kimya Anabilim Dalında Bilim Uzmanı ünvanı aldı. 1989 yılında İ.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında Doktora sınavını kazandı. 1994 yılında dört ay süre ile doktora çalışmasının bir kısmını yapmak üzere Prof.Dr. M.F. Lappert'in laboratuvarında araştırma yaptı. 1988 yılından beri İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışan İsmail Özdemir evli ve bir çocuk babasıdır.