

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR KARBEN KATALİZLİ TEPKİMLER

YASEMİN GÖKÇE

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2013

Tezin Başlığı : Demir Karben Katalizli Tepkimeler

Tezi Hazırlayan : Yasemin GÖKÇE

Sınav Tarihi : 01.07.2013

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek KİMYA Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Serpil DEMİR

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Demir Karben Katalizli Tepkimeler” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Yasemin GÖKÇE

Ailem'e

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DEMİR KARBEN KATALİZLİ TEPKİMELEER

Yasemin GÖKÇE

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

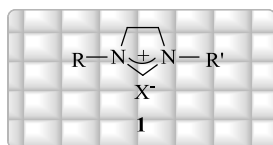
xix+97 sayfa
2013

Danışman: Doç. Dr. Serpil DEMİR

Organometalik kimyada önemli bir ligant sınıfını oluşturan *N*-heterosiklik karbenler (NHCs) fosfin ligantlarından daha iyi katalitik aktivite ve seçicilik göstermektedir. *N*-heterosiklik karbenlerin geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler homojen katalizlerde önemli bir yer tutar. Bu katalitik sistemler, çok büyük yarar sağlamasına rağmen bazı geçiş metalleri çok pahalı ve çoğu zaman toksik özelliğe sahiptir. Demir ise, düşük maliyeti, bolluğu ve düşük toksisite özellikleri ile katalizde diğer metallere ilginç bir alternatiftir. Son on yıl boyunca verimli bir katalizör olarak demirin kullanımı önemli ölçüde önem kazanmış ve verimli sonuçlar elde edilmiştir. Bu alandaki çabalar sadece organik kimyada demir katalizörünün geniş uygulama alanına yol açmamış, aynı zamanda organo-demir kimyasının hızlı gelişimine de katkı sağlamıştır. Son zamanlarda demir-NHC kompleksleri ucuz, çevre dostu ve etkili katalizör öncülleri gibi özelliklerinden dolayı büyük bir ilgi kazanmıştır. Bu nedenle çalışmamızda NHC öncülü olarak imidazolidinyum tuzları sentezlenmiş ve bunların demir kompleksleri hazırlanmıştır.

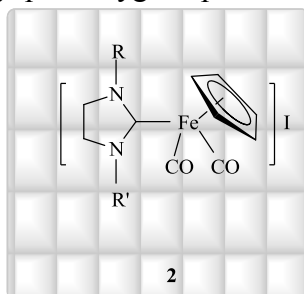
Yapılan çalışmalar üç başlıkta özetlenebilir:

1) *N*-süstitüye imidazolin bileşiklerinin farklı alkil halojenürlerle etkileşiminden 1,3-disüstitüye imidazolidinyum tuzları (**1a-1ö**) hazırlanmıştır. Bu bileşiklerin bir kısmı daha önce grubumuz tarafından sentezlenmiş yapılar olmasına rağmen bazıları ise yeni sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerin (**1a-1f**) yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



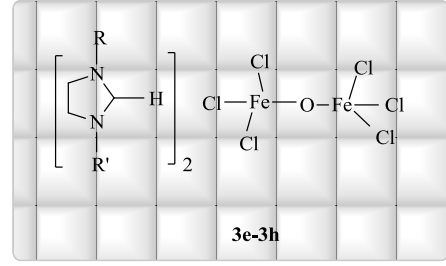
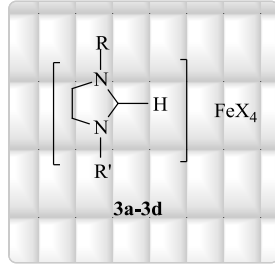
	R	R'		R	R'
1a	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4	CH ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃)-4	1i	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -3,5
1b	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃)-4	1j	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5
1c	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃)-4	1k	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5
1d	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ H ₅	1l	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5
1e	CH ₂ C ₆ H ₄ (C(CH ₃) ₃)-4	CH ₂ C ₆ H ₅	1m	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6
1f	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	1n	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH(C ₆ H ₅) ₂
1g	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₅	1o	CH ₂ CH ₂ OMe	CH(C ₆ H ₅) ₂
1h	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4	1ö	CH ₂ CH ₂ OMe	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6

2) İmidazolidinyum tuzlarının baz ile etkileşiminden elde edilen NHC ler Fe(CO)₂CpI kompleksi ile etkileştirilmiştir. Piano-stool yapısındaki Fe-NHC komplekslerinin (**2a-2l**) yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



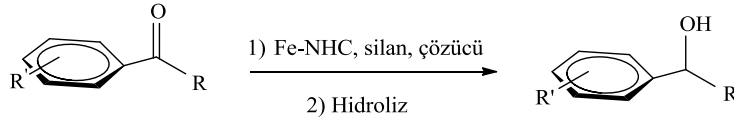
	R	R'		R	R'
2a	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₅	2g	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6
2b	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4	2h	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH(C ₆ H ₅) ₂
2c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -3,5	2i	CH ₂ CH ₂ OMe	CH(C ₆ H ₅) ₂
2d	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	2j	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6
2e	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	2k	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ H ₅
2f	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	2l	CH ₂ C ₆ H ₄ (C(CH ₃) ₃)-4	CH ₂ C ₆ H ₅

İmidazolidinyum tuzları FeBr₂ ve Fe(OAc)₂ ile etkileştirilerek literatürde henüz örneği bulunmayan imidazolidinyumferrat kompleksleri elde edilmiştir. Bu bileşiklerin yapıları X-ışını yöntemi ile aydınlatılmıştır.

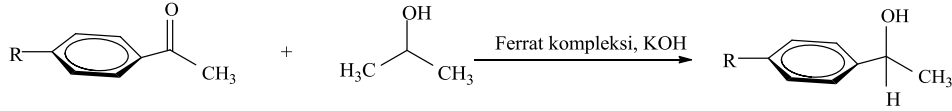


	R	R'		R	R'
3a	CH ₂ CH ₂ OMe	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	3e	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6
3b	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	3f	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6
3c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₄	3g	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5
3d	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	3h	CH ₂ CH ₂ OMe	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6

3) Sentezlenen demir komplekslerinin karbonil gruplarının indirgenmesi tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



R = H ve Me



ANAHTAR KELİMELER: *N*-Heterosiklik karben, demir, piano-stool demir kompleksi, ferrat kompleksleri, hidrosilasyon tepkimesi, hidrojen-transfer tepkimesi.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

THE REACTIONS WITH IRON CARBENE CATALYSIS

Yasemin GÖKÇE

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

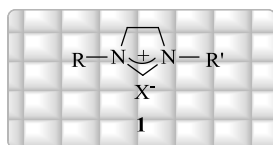
xix+ 97 pages
2013

Supervisor: Assoc. Prof. Serpil DEMİR

N-heterocyclic carbenes (NHCs) that make up an important class of ligand (NHC) the organometallic chemistry show better catalytic activity and selectivity from phosphine ligands. The complexes are formed *N*-heterocyclic carbene with transition metals occupy an important place the homogeneous catalysis. These catalytic systems, although transition metals are too large to benefit some transition metals have very expensive and often toxic features. If iron is interesting alternative other metals the catalysis due to low cost, abundance and low toxicity characteristics. Over the last decade the use of iron as a catalyst in an efficient significantly gained importance and effective results were obtained. Efforts in this area have not led to a broad application area only iron catalysts in organic chemistry, but also contributed to the rapid development of the chemistry of organo-iron. In recent times iron-NHC complexes have gained great interest, due to cheap, eco-friendly and effective as catalyst precursors the properties. Therefore, in the present study, imidazolidinium NHC precursor salts were synthesized and their iron complexes were prepared.

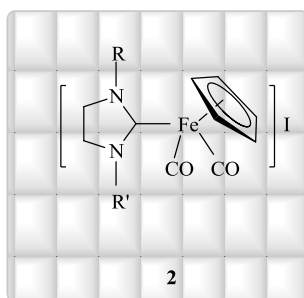
The studies summarized in main sections:

1) 1,3-Disubstituted imidazolidinium salts (**1a-1o**) were prepared from the interaction with different alkyl halides of *N*-substituted imidazoline compounds. Although some of these compounds previously synthesized by our group, some of these new synthesized. The structure of newly synthesized compounds (**1a-1f**, **1ö**) were elucidated by suitable spectroscopic methods.



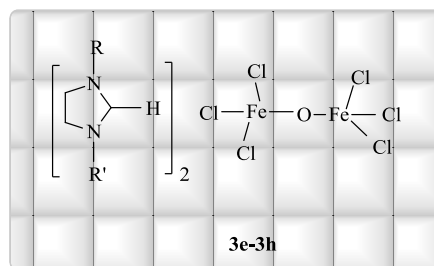
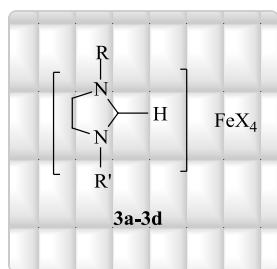
	R	R'		R	R'
1a	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4	CH ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃)-4	1i	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -3,5
1b	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃)-4	1j	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5
1c	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃)-4	1k	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5
1d	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ H ₅	1l	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5
1e	CH ₂ C ₆ H ₄ (C(CH ₃) ₃)-4	CH ₂ C ₆ H ₅	1m	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6
1f	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	1n	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH(C ₆ H ₅) ₂
1g	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₅	1o	CH ₂ CH ₂ OMe	CH(C ₆ H ₅) ₂
1h	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4	1ö	CH ₂ CH ₂ OMe	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6

2) NHCs obtained by the interaction with the base of imidazolidinium salts were reacted with Fe(CO)₂CpI complex. The structures of piano-stool Fe-NHC complexes (**2a-2l**) were elucidated by suitable spectroscopic methods



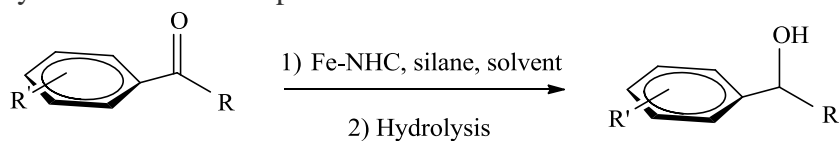
	R	R'		R	R'
2a	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₅	2g	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6
2b	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4	2h	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH(C ₆ H ₅) ₂
2c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -3,5	2i	CH ₂ CH ₂ OMe	CH(C ₆ H ₅) ₂
2d	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	2j	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6
2e	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	2k	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6	CH ₂ C ₆ H ₅
2f	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	2l	CH ₂ C ₆ H ₄ (C(CH ₃) ₃)-4	CH ₂ C ₆ H ₅

The imidazolidinium ferrate complexes yet not found the literature were obtained by reacting FeBr_2 and $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ complexes with imidazolidinium salts. The structures of their were elucidated by the X-ray method.

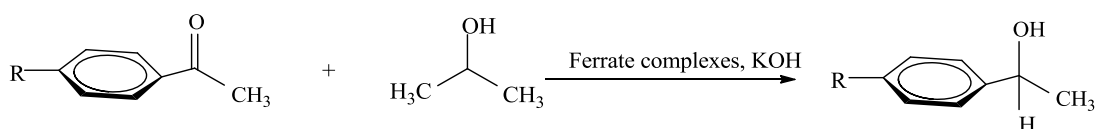


	R	R'		R	R'
3a	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	$\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$	3e	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$
3b	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$	3f	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$	$\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$
3c	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$	3g	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,4,5$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,4,5$
3d	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4-2,3,5,6$	$\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$	3h	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	$\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$

3) The catalytic activities that the reduction reaction of the carbonyl groups of the synthesized iron complexes were determined.



R = H and Me



KEYWORDS: *N*-heterocyclic carbene, iron, piano-stool iron complex, ferrate complexes, hydrosilation reaction, Hydrogen transfer reaction.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Serpil DEMİR'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım sayın Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR, Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ ve Prof. Dr. Bülent ALICI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında manevi desteklerini esirgemeyen Organik Kimya Anabilim Dalı ve Fizikokimya Anabilim Dalı lisansüstü öğrencilerine teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarına destek veren Anorganik Kimya Anabilim Dalı lisansüstü öğrencilerine de teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelene kadar hayatımda çok büyük emekleri olan, her konuda desteklerini arkamda hissettiğim ve beni başarıya teşvik eden değerli AİLEM'e özellikle CANIM ANNEM'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Arkadaşım hatta kardeşim olan Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Ezlam PEPELER'e teşekkürlerimi sunarım.

Sentezlenen bileşiklerin X-ışını ile yapılarının aydınlatılmasına katkı sağlayan Fransa Rennes Üniversitesindeki bilim insanlarına da teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde 2011/24 no'lu "Demir Karben Katalizli Tepkimeler" başlıklı proje ile finansal destek sunan, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine, 210T051 no'lu "Yeni N-Heterosiklik Karben Ligantları Taşıyan Demir Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri" başlıklı proje ile destek sunan TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	iii
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	viii
TEŞEKKÜR.....	xi
İÇİNDEKİLER.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvi
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1. <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler.....	1
1.1.1. NHC Öncüllerinin Genel Sentez Yönelimi.....	4
1.1.2. Siklik Öncüllerden Serbest <i>N</i> -heterosiklik Karben Sentezi.....	6
1.1.3. Metal NHC Komplekslerinin Uygulama Alanları.....	8
1.1.3.1. C-C Bağ Oluşum Tepkimeleri.....	10
1.1.3.2. Metatez Tepkimesi.....	11
1.1.3.3. Hidrosilasyon Tepkimesi.....	12
1.1.3.4. Hidrojen transfer tepkimesi.....	13
1.2. Demir-NHC Kompleksleri.....	13
1.2.1. Demir-NHC Komplekslerinin Temel Sentez Yöntemleri.....	14
1.2.2. Demir-NHC Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları.....	15
1.2.2.1. Polimerizasyon Tepkimeleri.....	16
1.2.2.2. Karbon- karbon Bağ Oluşumu.....	17
1.2.2.2.1. Siklizasyon Tepkimeleri.....	17
1.2.2.2.2. Alkinlerin Karbometalasyonu.....	18
1.2.2.2.3. Alilik Alkilasyon.....	19
1.2.2.3. Hidrosilasyon Tepkimeleri.....	19
1.2.2.4. Hidrojen-Transfer Tepkimesi.....	21
1.4. Çalışmanın Amacı.....	23
2. MATERYAL VE YÖNTEM	24
2.1. 1,3-Disübstitüye imidazolidinyum tuzlarının sentezi.....	24
2.1.1. 1-(4-Metilbenzil)-3-(4-metoksibenzil)imidazolidinyum klorür, 1a ...	25

2.1.2.	1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(4-metoksibenzil)imidazolidinyum klorür, 1b	25
2.1.3.	1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(4-metoksibenzil)imidazolidinyum klorür, 1c	26
2.1.4.	1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(benzil)imidazolidinyum klorür, 1d	26
2.1.5.	1-(4-Tersiyerbütülbencil)-3-(benzil)imidazolidinyum klorür, 1e	27
2.1.6.	1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolidinyum klorür, 1f	27
2.2.	Demir Komplekslerinin Sentezi.....	28
2.2.1.	İmidazolin-2-iliden-demir Komplekslerinin Sentezi.....	28
2.2.1.1.	Dikarbonil-[1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(benzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadenildemir(II) iyodür, 2a	28
2.2.1.2.	Dikarbonil-[1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadenildemir(II) iyodür, 2b	29
2.2.1.3.	Dikarbonil-[1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadenildemir(II) iyodür, 2c	29
2.2.1.4.	Dikarbonil-[1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolin-2-iliden]Siklopentadenildemir(II) iyodür, 2d	30
2.2.1.5.	Dikarbonil-[1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadenildemir(II) iyodür, 2e	30
2.2.1.6.	Dikarbonil-[1,3-bis(3,4,5-Trimetoksibenzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadenildemir(II) iyodür, 2f	31
2.2.1.7.	Dikarbonil-[1,3-bis(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür, 2g	31
2.2.1.8.	Dikarbonil-[1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(benzhidril)imidazolin-2-iliden] siklopentadienildemir(II) iyodür, 2h	32
2.2.1.9.	Dikarbonil-[1-(2-Metoksietil)-3-(benzhidril)imidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür, 2i	32

2.2.1.10.	Dikarbonil-[1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür, 2j	33
2.2.1.11.	Dikarbonil-[1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(benzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür, 2k	33
2.2.1.12.	Dikarbonil-[1-(4-Tersiyerbütülbencil)-3-(benzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür, 2l	34
2.2.2.	İmidazolidinyum ferrat komplekslerinin sentezi.....	34
2.2.2.1.	1,3-Disübstitüyeimidazolidinyumtetrabromoferrat komplekslerinin sentezi.....	34
2.2.2.1.1.	[1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(metoksietil)imidazolidinyum]tetrabromoferrat, 3a	34
2.2.2.1.2.	[1,3-bis(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)imidazolidinyum]diklorodibromoferrat, 3b	35
2.2.2.1.3.	[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(4-Metoksibenzil)imidazolidinyum]diklorodibromo ferrat, 3c	35
2.2.2.1.4.	[1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolidinyum]diklorodibromoferrat, 3d	36
2.2.2.2.	Bis[1,3-Disübstitüyeimidazolidinyum]- μ -oksobis(trikloroferrat) komplekslerinin sentezi.....	36
2.2.2.2.1.	Bis[1,3-Bis(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)imidazolidinyum] μ -oksobis(trikloroferrat), 3e	36
2.2.2.2.2.	Bis[1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)imidazolidinyum] μ -oksobis(trikloroferrat), 3f	37
2.2.2.2.3.	[1,3-Bis(3,4,5-Trimetoksibenzil)imidazolidinyum] μ -oksobis(trikloroferrat), 3g	38
2.2.2.2.4.	Bis[1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(metoksietilbenzil)imidazolidinyum] μ -oksobis(trikloroferrat), 3h ...	38
2.3.	Demir Kompleksleri ile Yapılan Katalitik Çalışmalar.....	39
2.3.1.	Fe-NHC Katalizli Hidrosilasyon Tepkimesi.....	39
2.3.2.	Ferrat kompleksleri katalizörlüğünde hidrojen transfer tepkimesi...	39
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	40
3.1.	Azolyum Tuzlarının Sentezi.....	41

3.2.	Demir Komplekslerinin Sentezi.....	53
3.2.1.	Piano-Stool Yapıdaki Demir-NHC Komplekslerinin Sentezi.....	53
3.2.2.	İmidazolidinyum-Ferrat Komplekslerinin Sentezi.....	78
3.2.2.1.	1,3-Disübstitüyeimidazolidinyumtetrabromoferrat Komplekslerinin Sentezi.....	78
3.3.	Fe-NHC Kompleks Katalizli Tepkimeler.....	81
3.3.1.	Hidrosilasyon tepkimesi.....	81
3.4.	Ferrat Kompleks Katalizli Tepkimeler.....	84
3.4.1.	Hidrojen-transfer Tepkimesi.....	84
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	86
5.	KAYNAKLAR.....	88
	ÖZGEÇMİŞ.....	97

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	NHC ligantları için olağan kısaltmalar.....	7
Şekil 1.2.	Metatezde kullanılan kompleksler.....	11
Şekil 3.1.	1a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	43
Şekil 3.2.	1b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	45
Şekil 3.3.	1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	47
Şekil 3.4.	1e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	49
Şekil 3.5.	1f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	51
Şekil 3.6.	2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	54
Şekil 3.7.	2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	56
Şekil 3.8.	2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	58
Şekil 3.9.	2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	60
Şekil 3.10.	2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	62
Şekil 3.11.	2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	64
Şekil 3.12.	2g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	66
Şekil 3.13.	2h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	68
Şekil 3.14.	2i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	70
Şekil 3.15.	2j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	72
Şekil 3.16.	2k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	74
Şekil 3.17.	2l Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	76
Şekil 3.18.	[1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)- 3(metoksietil)imidazolidinyum]tetrabromoferrat.....	78
Şekil 3.19.	3a Bileşiğe ait X- ışını yapısı.....	79
Şekil 3.20.	Oksijen köprülü 3e ve 3f kompleksleri.....	80
Şekil 3.21.	3e ve 3f Bileşiklerine ait X- ışını yapısı.....	80

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	Yaygın olarak kullanılan NHC ligantları.....	4
Şema 1.2.	Amin, glioksal ve formaldehitten imidazolyum tuzu sentezi.....	4
Şema 1.3.	N-aril ya da N-alkil imidazollerin alkilasyonu ile asimetric imidazolyum tuzlarının hazırlanması.....	5
Şema 1.4.	Disübstitüye imidazolidinyum tuzlarının sentezi	5
Şema 1.5.	Simetrik oksalamit ya da diazabütadienlerden simetrik ürünlerin hazırlanması	6
Şema 1.6.	Simetrik primidinyum tuzlarının sentezi.....	6
Şema 1.7	N-N'-dialkil benzimidazolyum tuzlarının sentezi.....	6
Şema 1.8.	Siklik öncüllerden NHC lerin oluşumu.....	7
Şema 1.9.	NHC komplekslerinin sentezi için temel sentetik yöntem.....	8
Şema 1.10.	C-C bağ oluşumuna ait genel tepkime.....	10
Şema 1.11.	Olefin metatezi.....	11
Şema 1.12.	Çetinkaya ve grubu tarafından belirtilen η^6 -aren- η^1 -karben yapısındaki rutenyum kompleksi ve metatezdeki uygulaması	12
Şema 1.13.	Benzimidazol Rh ve Ir kompleksleri.....	13
Şema 1.14.	Sikloentadien fonksiyonize NHC ligantını kullanarak bidentat demir-NHC komplekslerinin sentezi.....	15
Şema 1.15.	Sterik engelli ligantlar kullanılarak piano-stool yapılı nötral ve kationik demir komplekslerinin sentezi.....	15
Şema 1.16.	Epoksitlerin demir katalizli halka genişlemesi.....	17
Şema 1.17.	Triinlerin demir katalizli siklotrimerizasyonu.....	18
Şema 1.18.	[Bu ₄ N] [Fe(CO) ₃ (NO)]/L katalizlikarbon nükleofillerinin alilik alkilasyon tepkimesi.....	19
Şema 1.19.	Karbonil türevlerinin indirgenmesinde piano-stool demir komplekslerinin kullanımı.....	20
Şema 1.20.	2'-Asetonaftonun Fe-NHC katalizli hidrosilasyonu.....	21
Şema 1.21.	2'-Asetonaftonun Fe-NHC katalizli hidrojen transfer tepkimesi	21
Şema 1.22.	Siklopentadien içeren piano-stool yapılı demir NHC kompleksi ile hidrojen transfer tepkimesi.....	22
Şema 3.1.	İmidazolidinyum tuzundan sentezlenen demir kompleksleri ve katalitik uygulamaları.....	40

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	Sentezlenen imidazolidinyum tuzları.....	41
Çizelge 3.2.	1a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	43
Çizelge 3.3.	1b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	45
Çizelge 3.4.	1c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	47
Çizelge 3.5.	1e Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	49
Çizelge 3.6.	1ö Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	51
Çizelge 3.7.	2a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	54
Çizelge 3.8.	2b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	56
Çizelge 3.9.	2c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	58
Çizelge 3.10.	2d Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	60
Çizelge 3.11.	2e Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	62
Çizelge 3.12.	2f Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	64
Çizelge 3.13.	2g Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	66
Çizelge 3.14.	2h Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	68
Çizelge 3.15.	2i Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	70
Çizelge 3.16.	2j Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	72
Çizelge 3.17.	2k Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	74
Çizelge 3.18.	2l Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	76
Çizelge 3.19.	3e ve 3f Bileşiklerine ait seçilen bağ uzunlukları (Å)ve açıları (deg).....	81
Çizelge 3.20.	Asetofenon ve benzaldehitin hidrosilasyonu için optimizasyon koşulları.....	82
Çizelge 3.21.	2a-2c ve 2f-2h demir katalizörleri tarafından karbonil bileşiklerinin hidrosilasyonu.....	83
Çizelge 3.22.	3a ve 3b katalizörlüğünde hidrojen transfer tepkimesi.....	84

SİMGELER VE KISALTMALAR

NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
THF	Tetrahidrofur
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
<i>n</i> -Bü	<i>n</i> -Bütil
<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Propil
Me	Metil
Et	Etil
Ph	Fenil
Bz	Benzil
Ar	Aril
Mes	Mesitil
Bü ^t	<i>Ter</i> -bütil
KOBü ^t	Potasyum <i>ter</i> -bütoksit
kat	Katalizör
ROM	Halka Açılma Metatezi
RCM	Halka Kapanma Metatezi
ROMP	Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
ADMET	Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Infrared Spektroskopisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
GC	Gaz Kromatografisi
e.n	Erime noktası
<i>o</i> -	Orto
<i>p</i> -	Para
Cp	siklopentadien

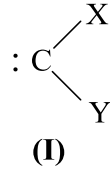
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Kimyasal simgesi “Fe” olan demir, latince “demir” anlamına gelen ferrum’ dan türetilmiştir. Dünyada metaller içerisinde en bol bulunanların ikincisi, elementler arasında ise dördüncü sıradadır. Nadiren saf halde bulunur, genellikle bileşikleri halindedir. Demirin bileşiklerindeki başlıca yükseltgenme basamağı +2 ve +3’dür. Kuru havada kararlıdır, ancak nemli havada kolayca oksitlenir. Elementel demir seyreltik mineral asitlerde ve organik asitlerde çözünür.

Son yıllarda demir; bolluğu, düşük maliyeti ve düşük toksisitesi nedeniyle diğer metallere oranla özellikle ilgi çekmektedir. Son on yıl boyunca verimli bir katalizör olarak demir kullanımı önemli ölçüde artmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Günümüzde ise diğer geçiş metalleri ile rekabet edebilecek konumdadır [1-7]. Son zamanlarda demir katalizli indirgeme ve eşleşme tepkimelerinde önemli atılımlar olmuştur. Özellikle hidrojenleme, hidrojen transfer ve hidrosilasyon ve çapraz eşleşme tepkimelerinde bunu görmek mümkündür [8-11].

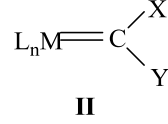
1.1. N-Heterosiklik Karbenler

Karbenler değerlik kabuğunda altı elektron bulunduran nötral türlerdir (I).

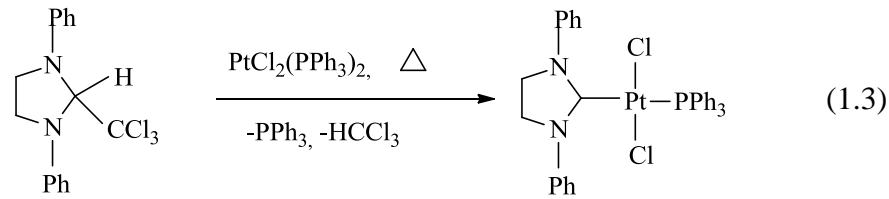
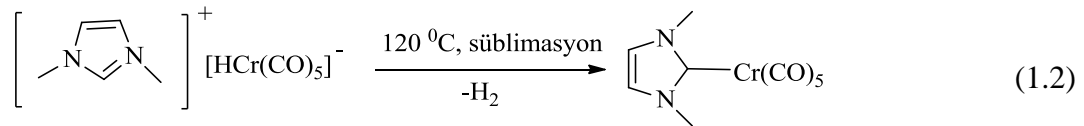
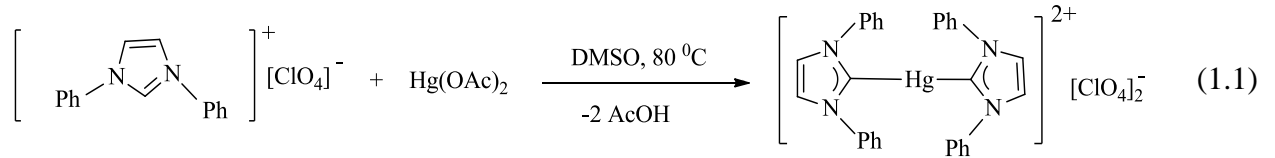


N-Heterosiklik karbenler (NHC) ise en azından bir α -amino süstitüenti içeren siklik karbenler olup organometalik kimyada yaygın olarak karşılaşılmaktadır. NHC’ler termal olarak kararlı, sağlam metal-ligant bağıyla elektronca zengin metal merkezi sağlamaları gibi nedenlerden dolayı koordinasyon kimyasında çok yönlü bir ligant sınıfı olarak ortaya çıkmıştır. NHC’ler periyodik tabloda hemen hemen her metale iki elektron verici mükemmel ligantlar olarak hareket edebilen kararlı singlet ligantlardır. Kendilerine özgü elektronik yapıları, kararlı yapılar olarak ortaya çıkmalarını sağlamaktadır. Karben karbonu üzerinde elektron konfigürasyonunu tamamlamak için boş p-orbitallerinin içine azot üzerindeki elektron çiftinden donör etkileşim gerçekleşir ve NHC nin kararlılığını sağlar. Azot atomları üzerinde bulunan

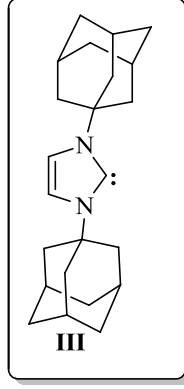
ortaklanmamış elektronlar π bağı yolu ile karben karbonuna iletilirken, metal atomu π -geri bağlanması ile metal-NHC bağının güçlenmesine katkıda bulunur. NHC lerin geçiş metal kompleksleri genel olarak **II** yapısı ile gösterilir ve hem koordinasyon kimyasında hem de organokatalizde potansiyel bir molekül grubunu oluşturmaktadır.



Bu bileşiklerle ilgili ilk çalışmalara 1960 larda Öfele ve Wanzlick birbirlerinden bağımsız olarak öncülük etmiştir (1.1 ve 1.2) [12, 13]. Daha sonra, NHC'ler metal kompleksleri sentezinde ligant olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu anlamda Lappert ve grubu tarafından önemli organometalik çalışmalar yapılmıştır (1.3) [14].



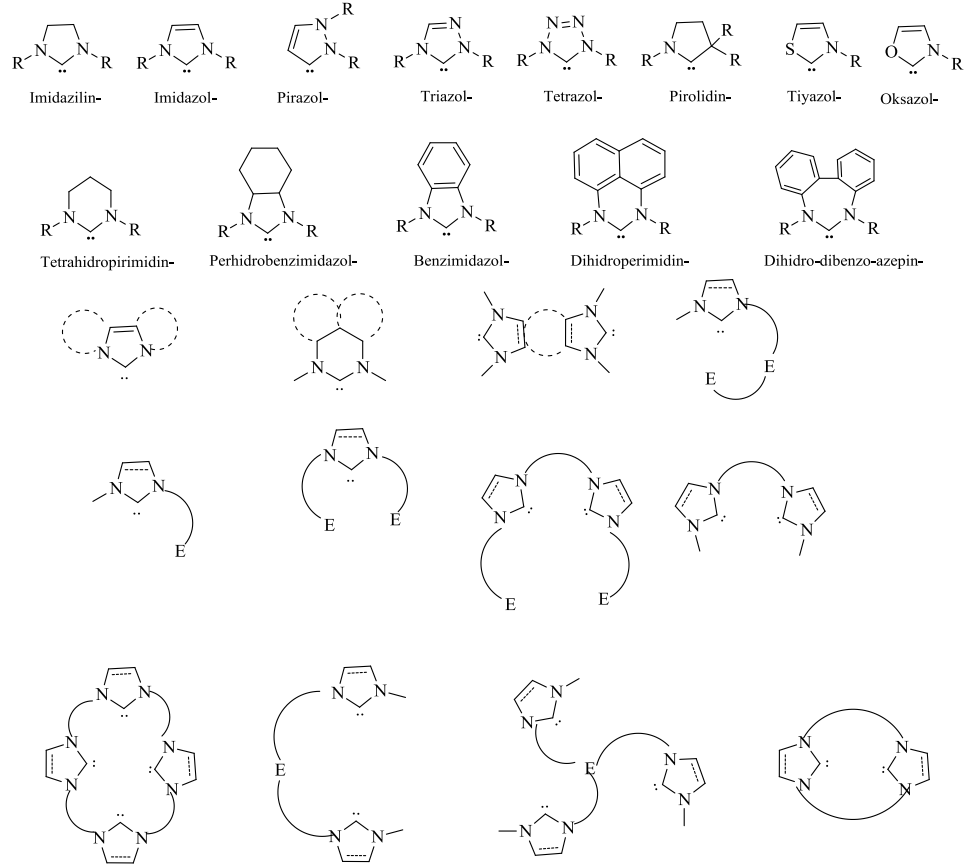
1991 yılında Arduengo ve arkadaşlarının kristal yapıları ilk serbest karbeni (**III**) izole etmeleri de bu alandaki gelişmelere ivme kazandırmıştır [15].



Serbest karbenin izolasyonunun ardından homojen katalizde umut verici bir ligant olarak rol alabilen NHC lerin özellikle Herrmann [16] , Grubbs [17] , Crabtree [18], Dixneuf ve Çetinkaya [19] tarafından kullanılması, bu ligant grubunu ilgi çekici hale getirmiştir.

Elektronik yapısı nedeni ile NHC güçlü σ -donör fakat zayıf π -akseptör ligantlardır. NHC ler genellikle fosfinlerden çok daha güçlü donör ligantlardır ve çoğu geçiş metallerine daha güçlü bağlanmaktadır. Bu iki özelliği onları çoğu katalitik tepkimelerde popüler ligantlar yapmaktadır. Çoğu NHC ligantları, koni şeklindeki fosfinler ile karşılaştırılınca düzlemsel ligantlardır. İmidazol halkasındaki hacimli süstitüentler NHC nin sterik hacmini önemli ölçüde artırabilir. Ayarlanabilir sterik özelliklerinin ve belirtilen yapısal ve elektronik özellikler bu ligant sınıfının komplekslerine eşsiz bir reaktivite sağlamaktadır [20-22]. Katalizde kullanılan en yaygın NHC'ler beş üyeli halka içeren imidazolin ve imidazolidin türleridir. NHC'lerle gelen bu başarı, daha çok güçlü NHC-metal bağlarına imkan vererek katalizörün bozunmasını önleyen güçlü σ -elektron sunma özelliğine bağlanır [23].

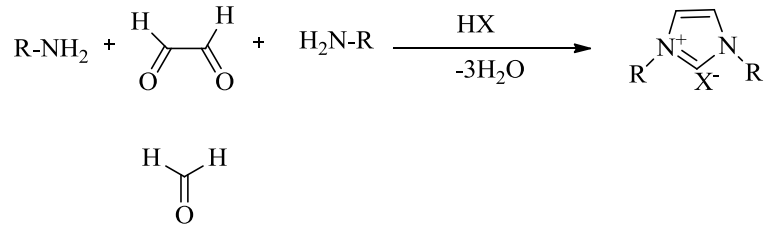
Yaygın olarak kullanılan NHC ligantları şema 1.1. de verilmektedir.



Şema 1.1. Yaygın olarak kullanılan NHC ligantları

1.1.1. NHC öncüllerinin genel sentez yöntemleri

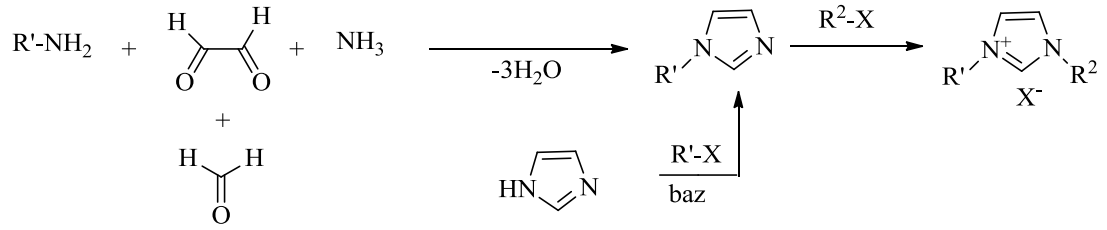
İmidazolyum tuzları güçlü bir asit varlığında karşılık gelen amin, gliksal ve formaldehit (ya da formaldehit türevi)' den kolaylıkla sentezlenebilir (Şema 1.2) [24-27].



R= alkil, aril

Şema 1.2. Amin, gliksal ve formaldehitten imidazolyum tuzu sentezi

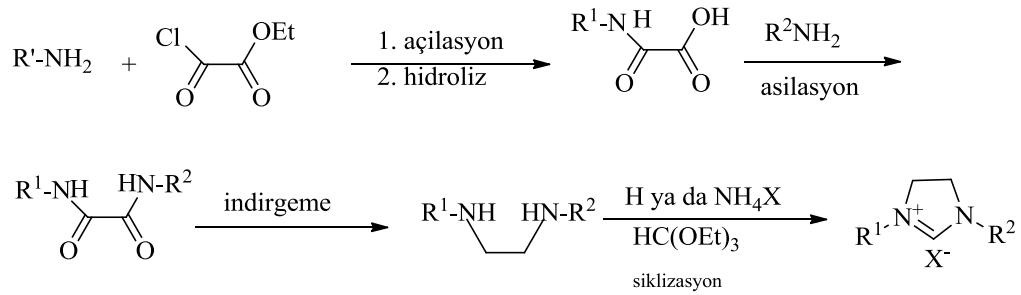
Bu yöntem, sadece simetrik olarak substitüe edilmiş N,N'-diaril ya da N,N'-dialkil imidazolyum tuzlarının sentezine imkan verir. Bununla birlikte, asimetrik imidazolyum tuzları, N-aril ya da N-alkil imidazollerin alkilasyonu ile de hazırlanabilir (Şema 1.3) [28, 29].



R¹= alkil, aril; R²= alkil

Şema 1.3. N-aril ya da N-alkil imidazollerin alkilasyonu ile asimetrik imidazolyum tuzlarının hazırlanması

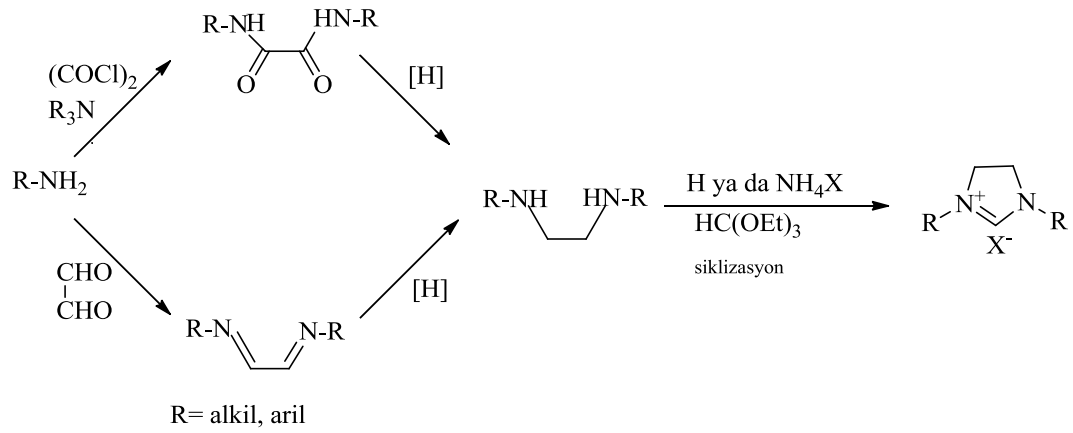
Şema 1.4’ de belirtilen yöntem ketalama ya da fonksiyonlu yan zincir içeren NHC öncüllerinin hazırlanması için yaygın olarak kullanılmakta olup pekçok 4,5-dihidroimidazolyum tuzları türevlerinin hazırlanması için özellikle uygun bir yöntemdir. Çünkü iki azot atomu üzerindeki süstitüentler birbirinden farklı olabilir [30, 31].



R¹, R²= alkil, aril

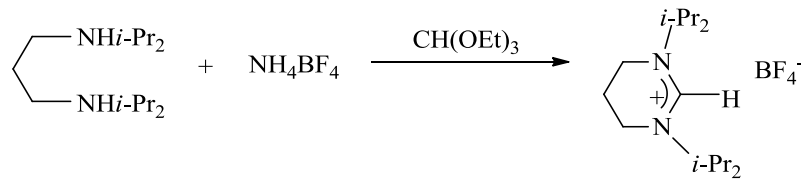
Şema 1.4. Disüstitüye imidazolidinyum tuzlarının sentezi

Simetrik oksalamit [32] ya da diazabütadienlerin kullanılması ile de [33] simetrik ürünlerin hazırlanması mümkün olmaktadır (Şema 1.5).



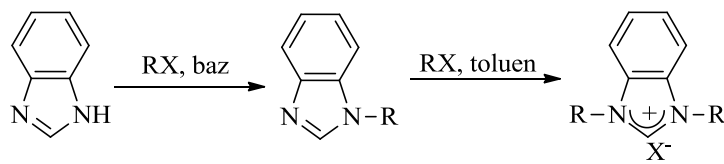
Şema 1.5. Simetrik oksalamit ya da diazabütadienlerden simetrik ürünlerin hazırlanması

Altı üyeli heterosiklik halka olan pirimidinyumun simetrik tuzu , uygun 1,3 diaminopropanın trietilortoformat ile tepkimesinden sentezlenmektedir (Şema 1.6) [34].



Şema 1.6. Simetrik pirimidinyum tuzlarının sentezi

Primer alkil grupları içeren benzimidazolün N-N'-dialkil benzimidazolyum tuzlarının sentezinde, alkil halojenürlerle ardışık alkilasyon yöntemi kullanılır. (Şema 1.7) [35].

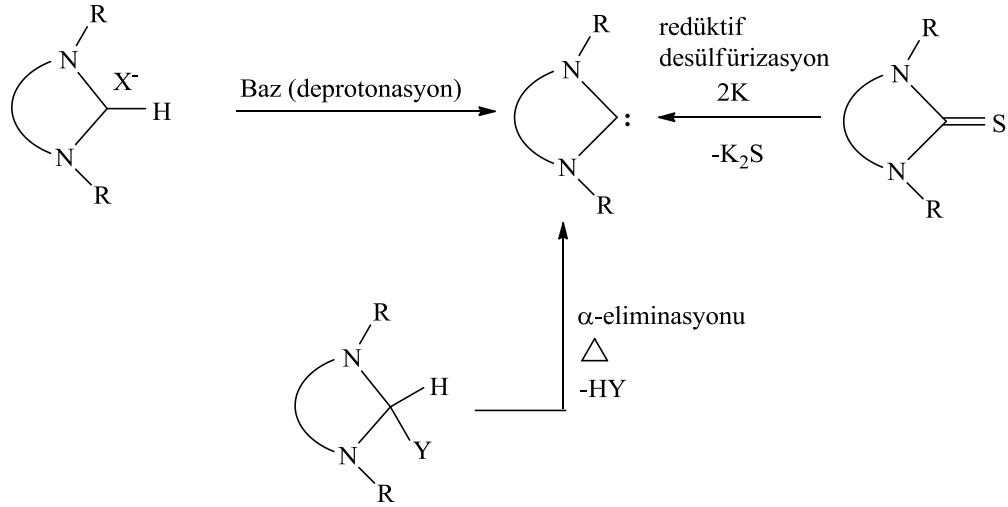


Şema 1.7. N-N'-Dialkil benzimidazolyum tuzlarının sentezi

1.1.2. Siklik öncüllerden serbest N-heterosiklik karbenlerin sentezi

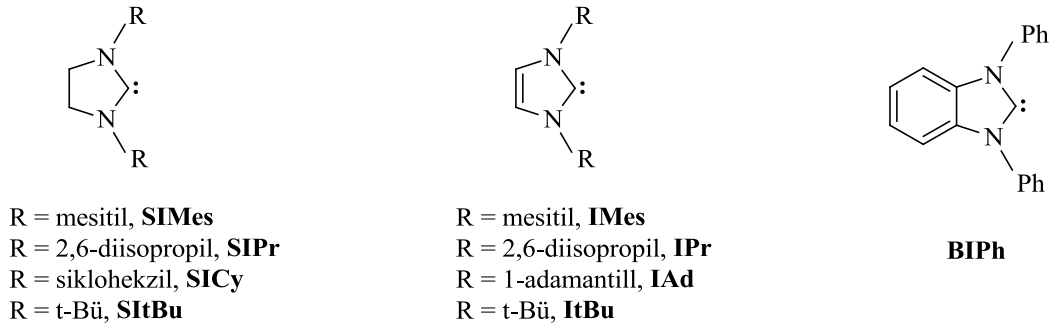
Farklı yapılarıdaki imidazolyum, imidazolinium ve benzimidazolyum gibi azolyum tuzlarının C2 konumunun deprotonlanması ile serbest N-heterosiklik karbenler sentezlenir. İlk çalışmada imidazolyum tuzunun deprotonlanması THF/DMSO da NaH ile yapılan tepkime sonucunda serbest NHC sentezlenmiştir [15]. Doymuş ve doymamış bazı NHC'lerin sentezine alternatif bir yöntem ise siklik tiyonların desülfürizasyonu tepkimesidir [36-37].

Grubbs ve çalışma grubu şema 1.8'e göre 2-alkoksiimidazolidinlerden alkolün elüminasyonu ile imidazolin-2-lidenleri sentezlemiştir [38].



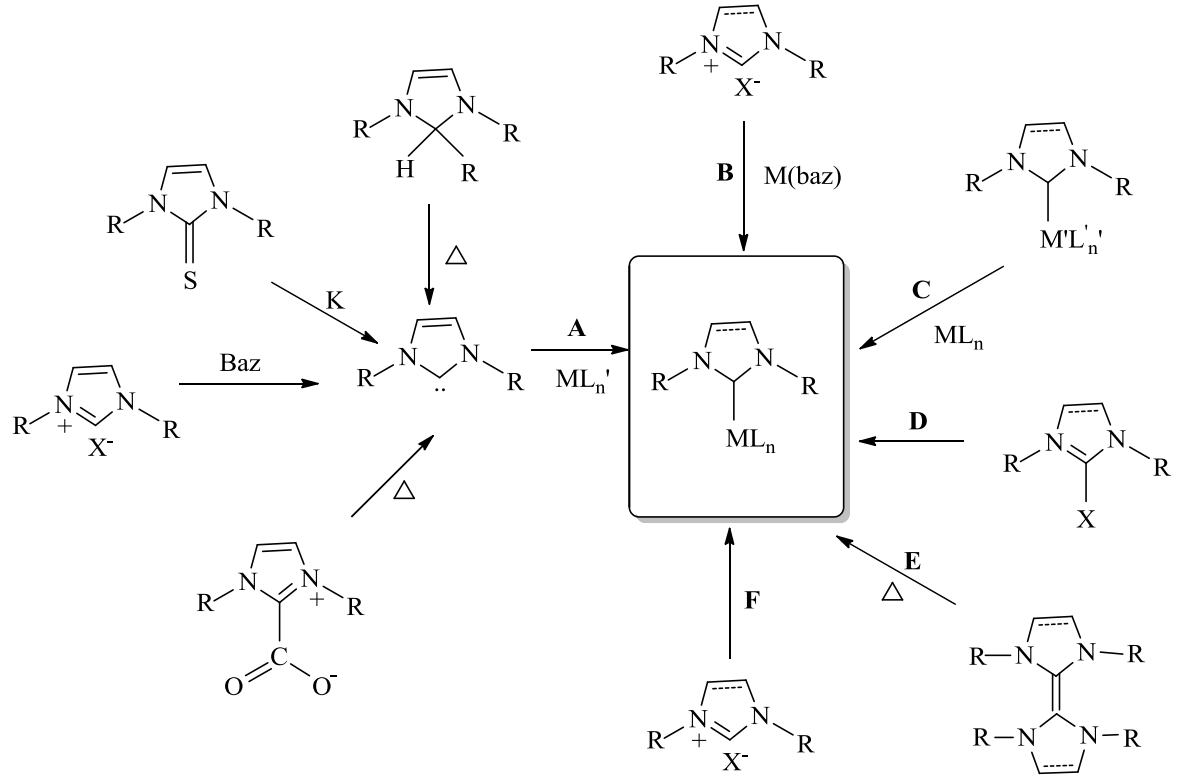
Şema 1.8. Siklik öncüllerden NHC lerin oluşumu

Hem kompleks yapılar olarak hem de kataliz kimyasında yaygın olarak kullanılan NHC ligantları literatürlerde kullanılan kısaltmaları ile birlikte şekil 1.1' de verilmektedir.



Şekil 1.1. NHC ligandlar için olağan kısaltmalar.

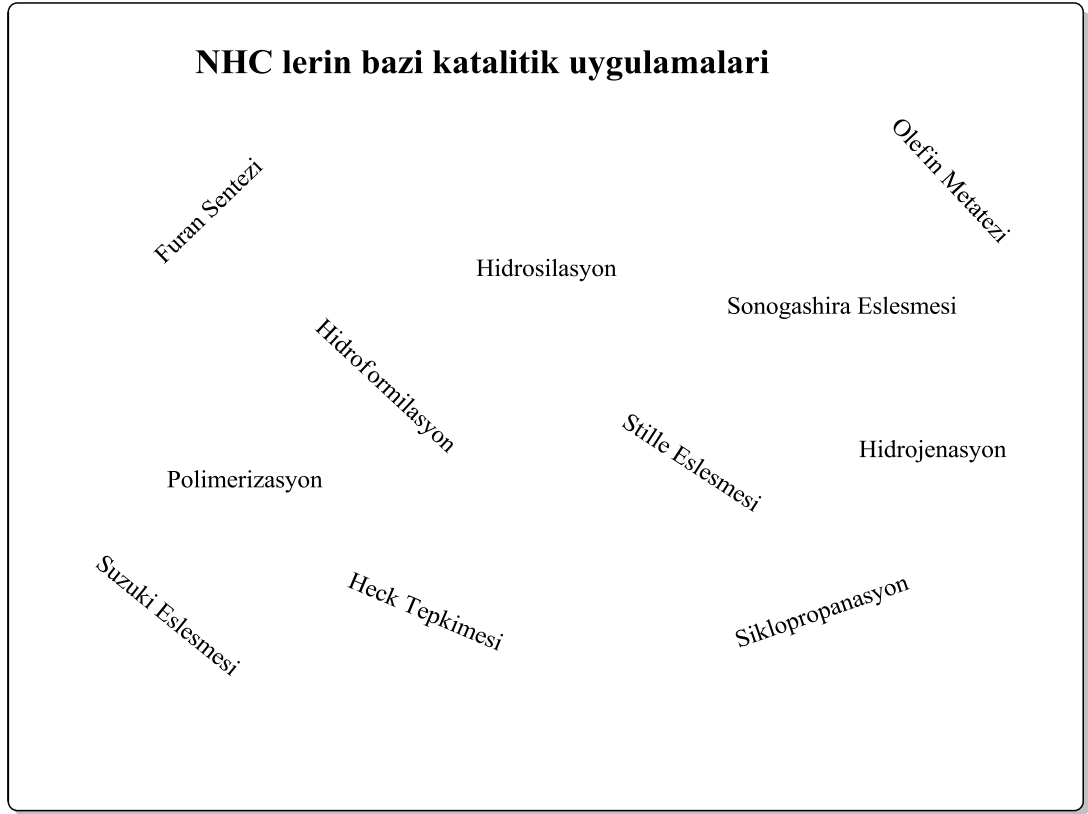
Homojen katalizde NHC'lerin en yaygın uygulama alanlarının belirlenmesinin ardından katalizör öncülü olarak NHC'lerin metal komplekslerinin sentezi için yöntemler geliştirilmiştir. Genel sentez yöntemi şema 1.9' de verilmektedir.



Şema 1.9. NHC komplekslerinin sentezi için temel sentetik yöntem Bu yöntemler sırasıyla; **A:** serbest karben, **B:** baz içeren kompleks, **C:** transmetalasyon, **D:** oksidatif katılma, **E:** C=C aktivasyonu, **F:** C-H bağ aktivasyonu şeklindedir.

1.1.3. Metal NHC komplekslerinin uygulama alanları:

Metal-NHC kompleksleri bir çoğu pratikte yararlı özellikle C-C [39] ve C-N çapraz bağlama tepkimeleri [40, 41], C-H bağ aktivasyonu ve endüstride önemli bir yeri olan metatez tepkimesi [42, 43] gibi organik dönüşümler için mükemmel katalitik aktivite sergilemektedir

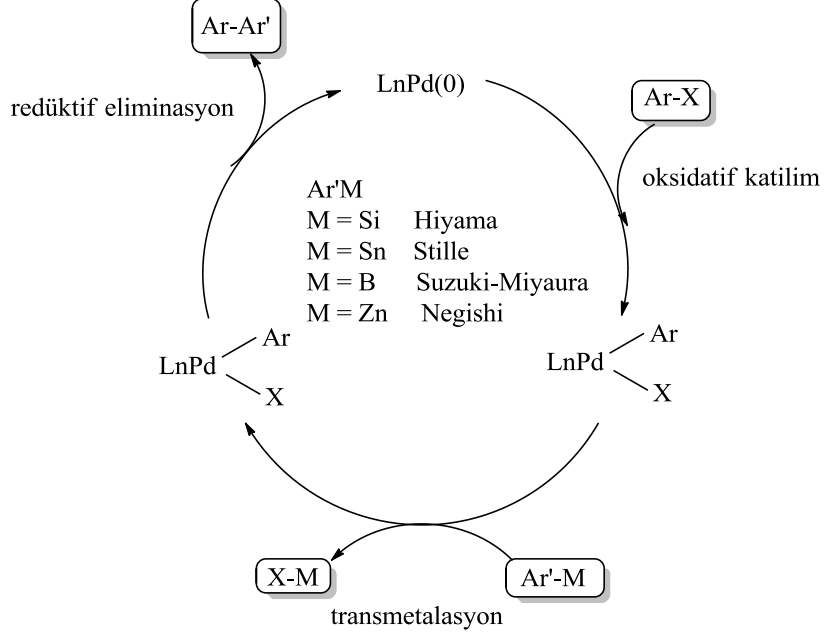


N-heterosiklik karbenlerin geçiş metalleriyle oluşturduğu kompleksler organometalik kimyada çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu bileşikler güçlü σ -donör, zayıf π -akseptör özelliklerinden dolayı fosfin ligantlarından daha iyi aktivite göstermektedir. Ayrıca metallerle oluşturdukları bağlar fosfinlerden daha kuvvetlidir. M-NHC bağının gösterdiği yüksek kararlılık katalitik reaksiyonlarda oldukça aktif rol oynamasına neden olmaktadır. Bunun yanı sıra M-NHC kompleksleri sıvı kristal malzemelerin üretiminde, polimer kimyasında, antikanser ve antimikrobiyal aktivitenin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

N-heterosiklik karbenler pek çok katalitik uygulamada ligant olarak kullanılır. Özellikle rodyum, iridyum, rutenyum, nikel, palladyum ve platin metallerinin NHC içeren kompleksleri; ketonların hidrosilasyonu, çapraz eşleşme ve C-H aktivasyonu gibi pekçok tepkimede katalizör olarak kullanılmıştır.

1.1.3.1. C-C bağ oluşum tepkimeleri

Çapraz eşleşme tepkimelerinde aktif olarak palladyum temelli katalizörler kullanılır. C-C bağ oluşumuna ait genel tepkime mekanizması Şema 1.10 'da verilmiştir.



Şema 1.10. C-C bağ oluşumuna ait genel tepkime

Çapraz eşleşme tepkimelerinin genel mekanizması incelendiğinde aktif katalizör olan tek ligantlı palladyum-NHC kompleksi ile katalitik çevrimin başladığı görülmektedir. Bir sonraki adımda Ar-X grubunun elektronca zengin metal merkezine oksidatif katılımı gerçekleşmektedir. Transmetalasyon basamağından sonra redüktif eliminasyon ile ürün ayrılarak aktif katalizör yeniden ele geçmektedir.

Katalitik çevrimden de anlaşıldığı üzere Ar'M grubunda metal olarak B kullanılırsa Suzuki eşleşmesi olarak bilinir. Suzuki eşleşmesi çapraz eşleşme reaksiyonlarında en fazla çalışılan türdür [44].

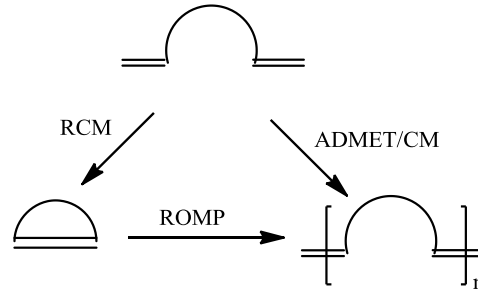
Negishi eşleşmesi, aril halojenürlerin alüminyum, magnezyum, çinko, zirkonyum gibi metaller içeren çeşitli organometalik bileşikler ile palladyum veya nikel katalizörlüğündeki eşleşme tepkimesidir [45]. Bu tepkimede daha çok organoçinko bileşikleri kullanılmaktadır.

Stille eşleşmesi, organokalay bileşikleri ile aril halojenürler arasındaki eşleşme tepkimesidir [46].

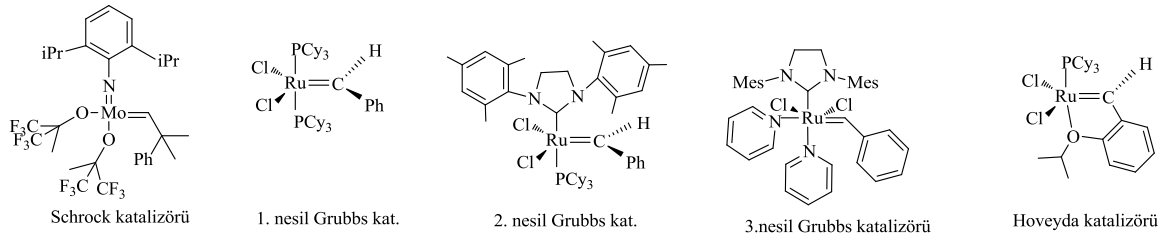
Hiyama eşleşmesi, aril veya vinil halojenürler ile organosilan bileşikleri arasındaki eşleşme reaksiyonudur. Organosilikon bileşikleri toksik olmadığından dolayı Hiyama eşleşmesi Stille eşleşmesine alternatif olarak da kullanılmaktadır [47].

1.1.3.2. Metatez tepkimesi

Metal katalizli olefin metatez tepkimeleri hem organik kimya hem de polimer kimyasında yaygın olarak kullanılan önemli bir proses olup metatez çalışmalarının büyük bir kısmı rutenyum, molibden ve tungsten komplekslerinin katalizörlüğünde yapılmıştır (Şema 1.11).

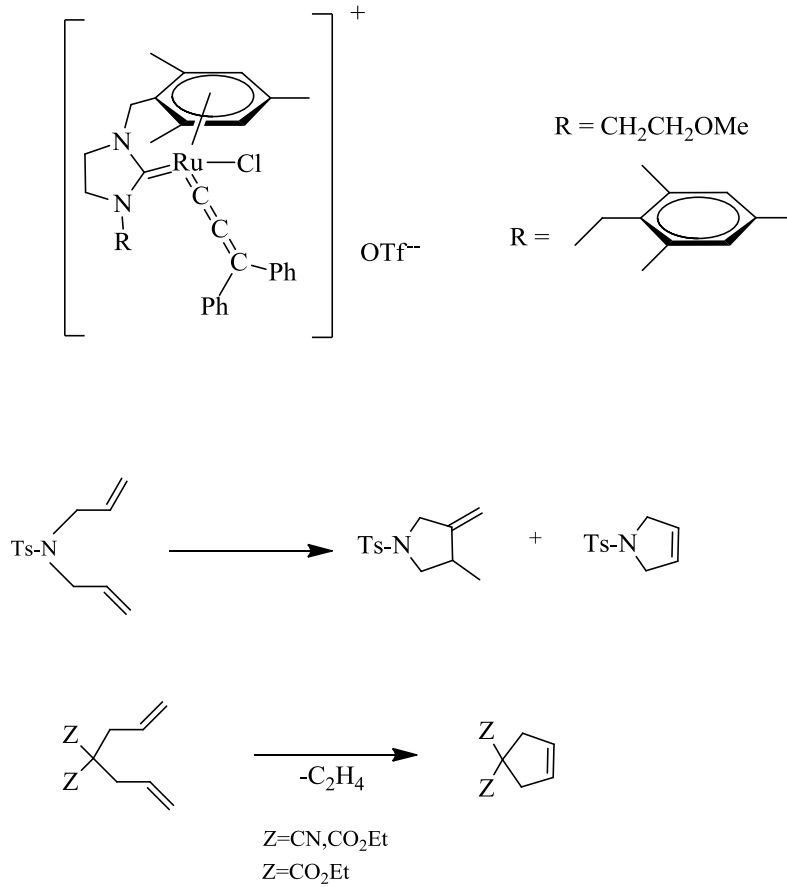


Şema 1.11. Olefin metatezi: RCM (halka kapanma metatezi), ROMP (halka açılma metatez polimerizasyonu), ADMET (asiklik dien metatezi), CM (çapraz metatez) Ru-NHC komplekslerinin yaygın olarak kullanıldığı önemli katalitik uygulamalardan biri olefin metatez tepkimesidir. Bu konuda ilk büyük atılım 1995 yılında Grubbs katalizörünün geliştirilmesiyle olmuştur [48]. Şekil 1.2’ de metatezde kullanılan komplekslerin yapıları verilmektedir.



Şekil 1.2. Metatezde kullanılan kompleksler

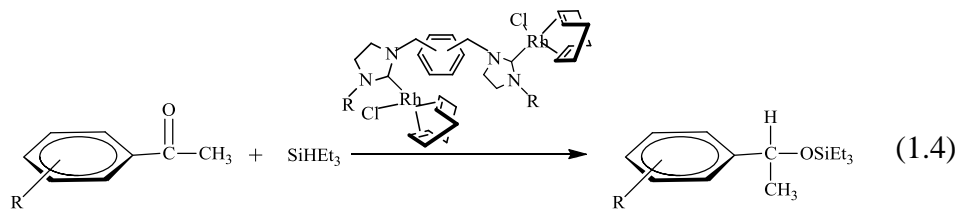
Çetinkaya ve grubu η^6 -aren- η^1 -karben yapısındaki ilk rutenyum-NHC-aliliden komplekslerinin sentezini belirterek, 1,6 dienlerin halka kapama tepkimelerinde seçici ve aktif katalizör olduklarını belirtmiştir (Şema 1.12) [49]



Şema 1.12. Çetinkaya ve grubu tarafından belirtilen η^6 -aren- η^1 -karben yapısındaki rutenyum kompleksi ve metatezdeki uygulaması

1.1.3.3. Hidrosilasyon tepkimesi

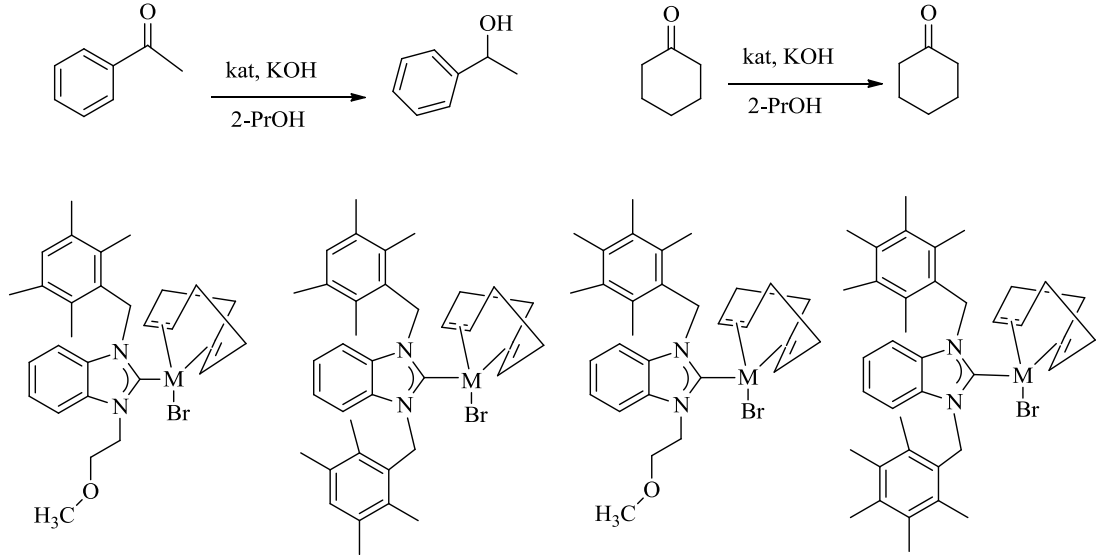
Alkenler, alkinler, aldehit ve ketonların hidrosilasyon tepkimeleri rodyum kompleksleri katalizörlüğünde yapılabilmektedir. İmidazolidin-2-iliden ligantları içeren rodyum(I) kompleksleri terminal olefinlere silanların katılmasıyla oluşan yüksek seçicilikteki yüksek katalitik etki sağlamıştır. Bu alanda Özdemir ve grubu bimetalik Rh-NHC komplekslerini kullanarak asetofenon türevlerinin hidrosilasyonunu gerçekleştirmişlerdir (1.4) [50].



Farklı fonksiyonel grup içeren ve yukarıda belirtilen sentez yöntemleri kullanılarak pek çok NHC kompleksleri Çetinkaya, Özdemir, Alıcı, Küçükbay, Gürbüz ve Gök tarafından yürütülmüş olan lisansüstü çalışmalarda başarı ile sentezlenmiş olup bazı tepkimelerde katalizör olarak kullanımları belirtilmiştir [51-78].

1.1.3.4. Hidrojen transfer tepkimesi

Çetinkaya ve arkadaşları benzimidazolyum tuzları ve $[M(OMe)(cod)]_2$ (M=Ir, Rh) kompleksinin etkileşiminden hazırlanan M-NHC komplekslerini transfer hidrojenasyon tepkimesinde kullanmışlardır. En yüksek aktiviteyi sterik hacmi en az olan unsimetrik N,N'-substitüye benzimidazol-2-iliden ligandlı iridyum kompleksi göstermiştir. Keton olarak asetofenon ve sikloheksanon kullanılmıştır (Şema1. 13) [79].



Sema 1.13. Benzimidazol Rh ve Ir kompleksleri

1.2. Demir-NHC Kompleksleri

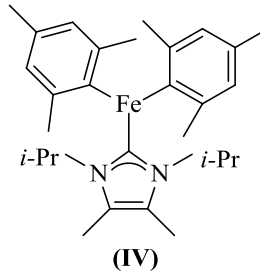
Demir tuzlarından ve moleküler yapıları demir bileşiklerinden farklı ligant içeren demir kompleksleri için ilginç ve önemli yöntemler belirtilmiştir. Ligantların kararlılığı, seçiciliği ve reaktivitesinin hassas olarak ayarlanabilmesinde iyi tanımlanmış kompleksleri keşfetmek için bu alan hızla gelişmektedir. Gerçekten de yüksek doğal bolluğuna bağlı olarak çevresel etki ve düşük maliyeti ile demir elementi; rutenyum, palladyum, rodyum gibi değerli geçiş metallerine alternatif olarak, katalitik süreçlerde özellikle son yıllarda ilgi çekmiştir. Demir katalizli

süreçler metal katalizli diğer tepkimelerle rekabet edecek duruma gelmiştir [80]. Son on yılda demir tuzları ve ligandlardan *insitu* üretilen katalizörler ve iyi karakterize edilen demir komplekslerinin kullanımı popüler hale gelmiştir.

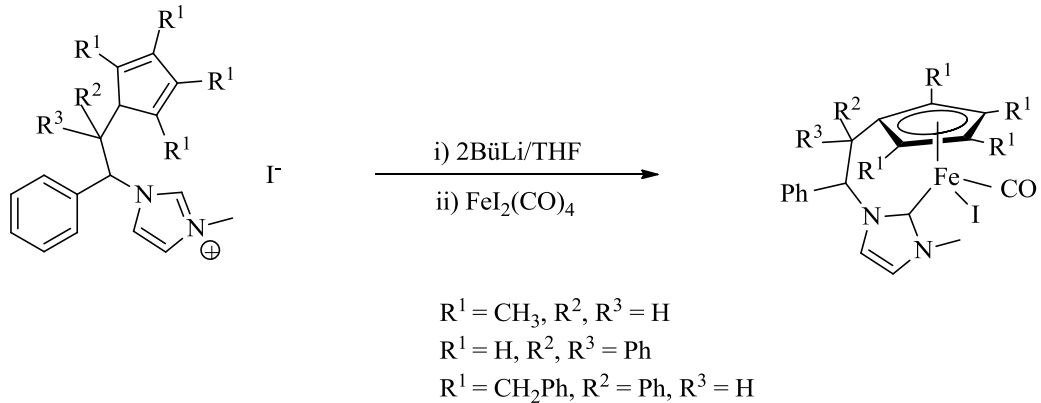
1.2.1. Demir-NHC komplekslerinin temel sentez yöntemleri

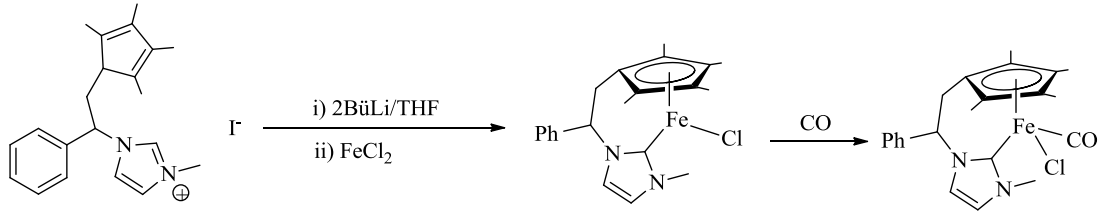
Monodentat NHC demir komplekslerinin sentezinde çoğunlukla IPr, IMes, SIPr, SIMes, IMe, I^tBu, SI^tBü ligantlarının kullanımı belirtilmiştir. Altı koordinasyonlu komplekslerin genel formülü $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NHC})_x\text{L}_{6-x}]$, piano-stool kompleksleri $[\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{NHC})\text{L}_2]^+$, ve beş koordinasyonlu kompleksler $[\text{Fe}^0(\text{NHC})_x\text{L}_{5-x}]$ ($x = 1$ ya da 2 , L: iki elektron verici ligantlar) şeklinde gösterilir. Formal değerlik elektron sayıları sırasıyla 18, 18 ve 16 'dır [81-83]. 4–8, 10 ve 13–15 gibi dört koordinasyonlu demir-NHC komplekslerinin sayısı daha azken [84] üç koordinasyonlu demir-NHC kompleksleri ise oldukça azdır.

İlk, üç koordinasyonlu pervaneye benzer $[(\text{I}^t\text{PrMe}_2)\text{Fe}(\text{Mes})_2]$ Fe-NHC kompleksleri (IV) Deng ve arkadaşları tarafından belirtilmiştir [85].



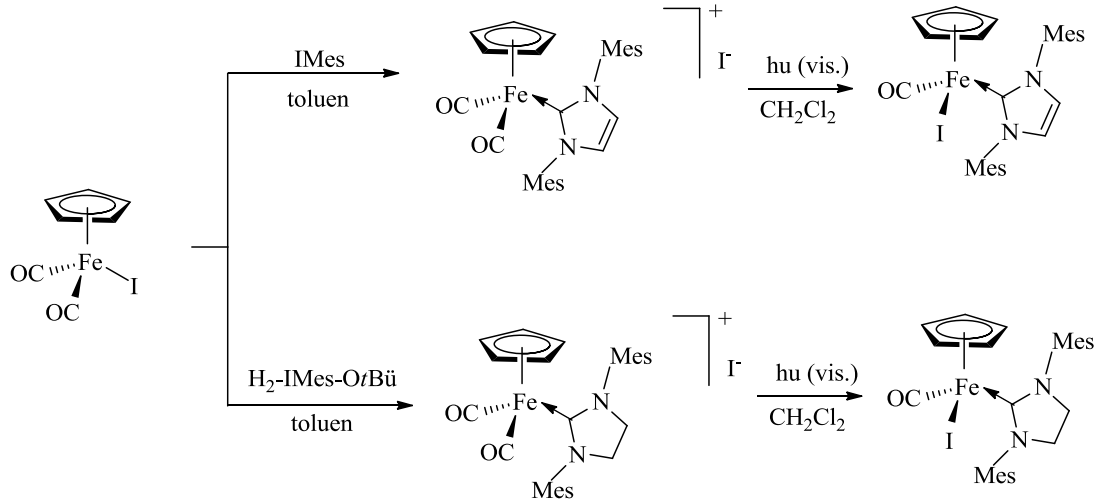
2010 yılında Royo ve grubu siklopentadien fonksiyonize NHC ligantını kullanarak bidentat demir-NHC komplekslerinin sentezini belirtmişlerdir (Şema 1.14) [86].





Şema 1.14. Siklopentadien fonksiyonize NHC ligantını kullanarak bidentat demir-NHC komplekslerinin sentezi

2003 yılında Guerchais ve grubu sterik engelli 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-iliden (IMes) ve 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)imidazolin-2-iliden (H₂-IMes), ligantlarını kullanarak ilk kez NHC ligantı içeren piano-stool yapıları demirin hem nötral hem de katyonik komplekslerinin sentezini belirtmişlerdir (Şema 1.15) [83].



Şema 1.15. Sterik engelli ligantlar kullanılarak piano-stool yapıları nötral ve katyonik demir komplekslerinin sentezi

1.2.2. Demir-NHC komplekslerinin katalitik uygulamaları

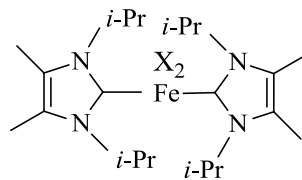
Bolluğu, ucuzluğu, toksik olmaması ve çevreye zararlı olmaması açısından demir, homojen katalizlerin kapsamlı çalışmalarında rağbet edilen bir metaldir [87]. Bu alandaki çabalar sadece organik kimyada demir katalizörünün geniş uygulama alanına yol açmamış, aynı zamanda organo-demir kimyasının hızlı gelişimine de katkıda bulunduğu son yıllarda çeşitli yeni demir komplekslerinin ortaya çıkması ile de kanıtlanmıştır [88, 89]. Klasik siklopentadienil, karbonil, fosfin ve trisprazolilborat merkezli demir komplekslerinde devam eden ilgiye ek olarak

piridindiimin, diimin, diketimin, ve *N*-heterosiklik karben, gibi yeni ligantların kullanılması koordinasyon kimyasında organo-demir kimyasını daha da zenginleştirmiştir [90-94].

Ağır yada nadir metallere elde edilen katalizörlerin toksisitesi ve fiyatları büyük ölçekli uygulamalarda sorun oluşturabilir. Bunun aksine demir dünyada en çok bulunan, ucuz ve çevre dostu olan bir metaldir. Demirin koordinasyon kimyası geçmiş yıllarda geliştirilmiş olmasına rağmen, son yıllarda diğer homojen katalizörlerle karşılaştırıldığında demir tercih edilecek konuma gelmiştir. Ancak, son birkaç yıldır katalizör olarak demir kullanımının artması ve verimli süreçlerin eldesi ile karbon-karbon bağ oluşumu, hidrosililasyon, oksidasyon, hatta hidrojenasyonda diğer metallere göre kullanımı artmaktadır. Demir-NHC katalizinin gelişmesi 2000 yılında Grubbs ve arkadaşları tarafından atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) katalizörü olarak bildirilen $[(i\text{-PrMe}_2)_2\text{Fe}(\text{halojen})_2]$ kompleksi ile başlamış olup günümüze kadar hızlı bir şekilde uygulamalarının arttığı görülmektedir [95, 96].

1.2.2.1. Polimerizasyon tepkimeleri

Demir, polimerizasyonda önemli rol oynamaktadır. Etilen gibi alkenlerin polimerizasyonu için genellikle demir katalizörleri yüksek aktivite göstermektedir. Bununla birlikte bu gibi katalizörlerin kısa ömürlü olmaları, düşük termal kararlılık ve stereo seçicilik gibi bazı önemli sakıncaları vardır. Bu konuya ufuk açan çalışma NHC-Fe katalizörleriyle 2000 yılında ilk kez Grubbs tarafından açıklanmıştır. Elektronca zengin $(\text{Me}^i\text{Pr})_2\text{FeX}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) yapısındaki NHC-Fe kompleksinin **V**, metil metakrilat ve stirenin ATRP polimerizasyonunda aktif olduğu belirtilmiştir [95].



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

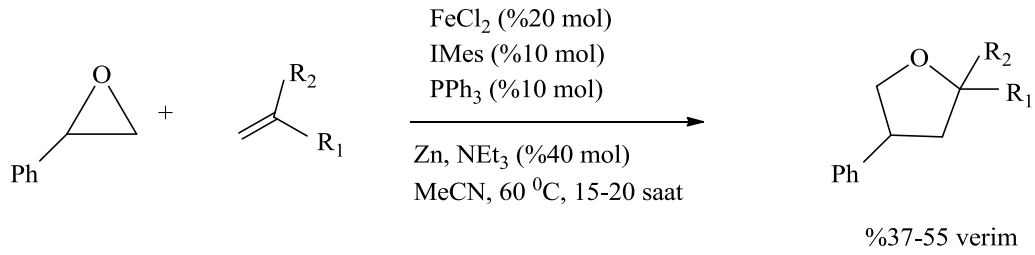
(V)

1.2.2.2. Karbon- karbon bağ oluşum tepkimeleri

1.2.2.2.1. Siklizasyon tepkimeleri

Modern sentezin ana hedeflerinden biri atomun korunumu ilkesinde etkili katalitik prosedürlerin gelişimidir [97]. Geçiş metal katalizli siklizasyon tepkimeleri basit lineer bileşiklerle mono-, bi- ya da polisiklik bileşiklerin sentezini içerir [98, 99].

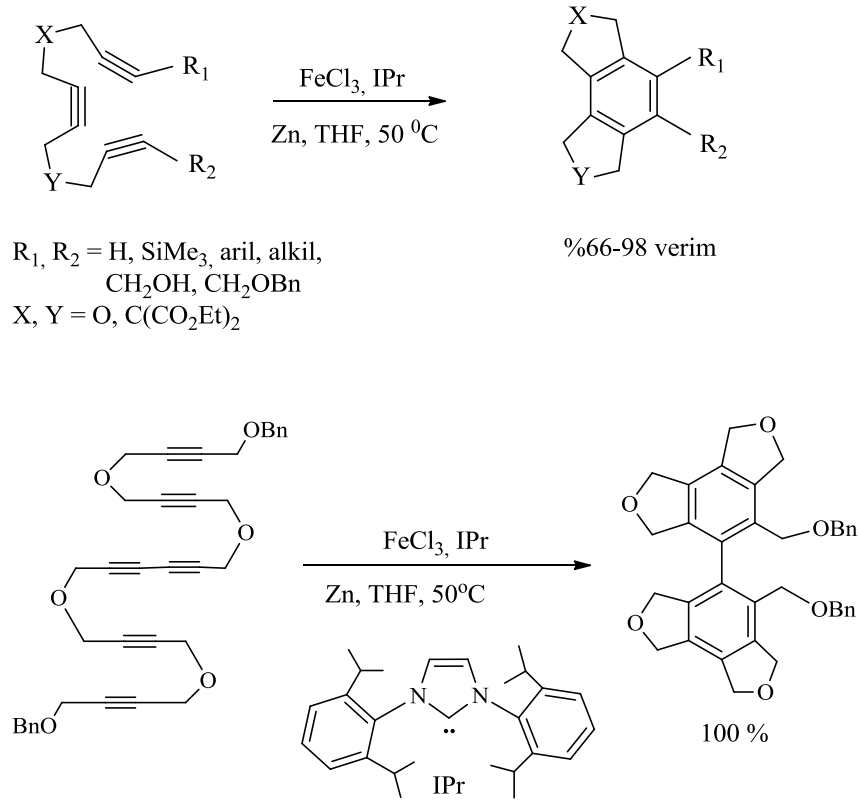
Demir merkezli katalitik sistemler ile siklizasyon tepkimelerinin etkin bir şekilde gerçekleştirildiği bilinmektedir [100]. Buna rağmen NHC-demir komplekslerinin ya da *insitu* tepkimelerin gerçekleştirildiği örnekler çok azdır. 2005 yılında Hilt ve arkadaşları fonksiyonel tetrahidrofuranın; dienler, akrilatlar, eninler ve stirenler gibi çeşitli alkenlerin epoksitlerle tepkimesi ile bir intramoleküler halka genişlemesi yoluyla sentezini belirtmişlerdir (şema 1.16) [101].



şema 1.16. Epoksitlerin demir katalizli halka genişlemesi

Bu dönüşüm indirgeyici ajan olarak çinko tozu ve bir baz olarak NEt₃ varlığında bir IMes ligant ve bir fosfinle kombine FeCl₂ tuzu üzerinden *insitu* olarak katalize edilmektedir.

2005-2006 döneminde Okamoto, triinlerin siklotrimerizasyonunda etkili bir demir katalizi önermiştir [102, 103]. Benzen türevleri FeCl₃, NHC ve Zn tozu varlığında triinin halkalaşmasıyla elde edilmiştir (şema 1.17).



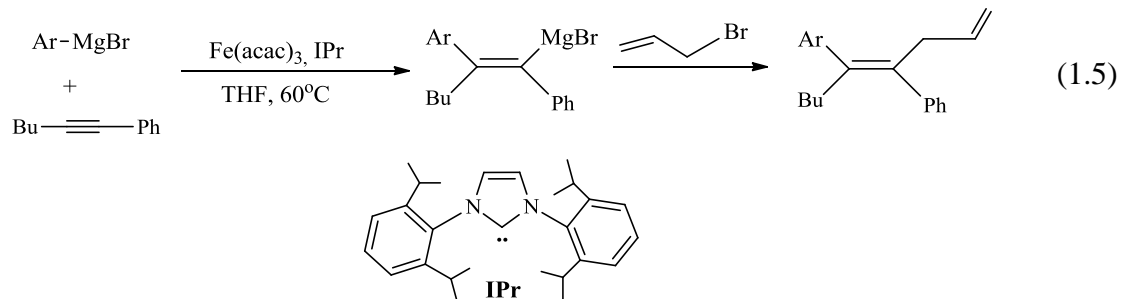
$R_1, R_2 = \text{H, SiMe}_3, \text{ aril, alkil, CH}_2\text{OH, CH}_2\text{OBn}$
 $X, Y = \text{O, C(CO}_2\text{Et)}_2$

%66-98 verim

Şema 1.17. Triinlerin demir katalizli siklotrimerizasyonu

1.2.2.2.2. Alkinlerin karbometalasyonu

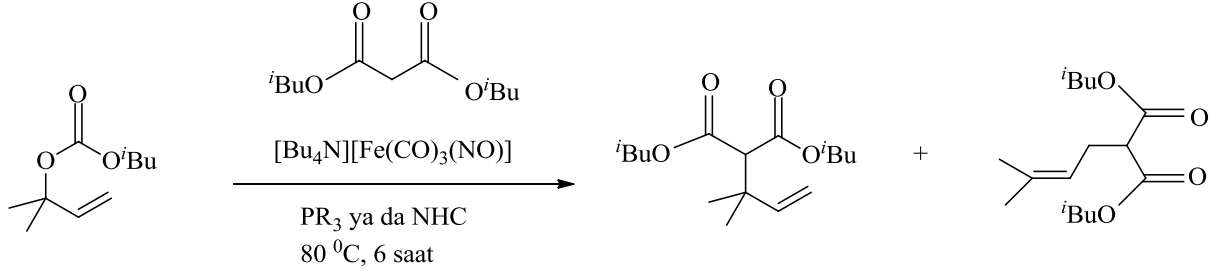
Shirakawa ve Hayashi $[\text{Fe}(\text{acac})_3]/\text{IPr}$ sistemiyle alkinlerin aril magnezyumla olan tepkimesini incelemiştir [104]. IPr bu dönüşümde hem yüksek verim hem de regioselektivite sağlamıştır. Bir çok iç arilalkinler karşılık gelen trisüstitüye alkenlere yüksek verim ve E/Z (9:1) oranıyla dönüştürülmüştür (1.5)



1.2.2.2.3. Alilik alkilasyon

Alilik substitüsyon organik kimyada temel bir tepkimedir [105]. Karbon nükleofillerin tepkimesi genellikle palladyum, rutenyum vb gibi bir geçiş metal tarafından katalizlenir. Katalizör olarak demir kullanılması da bu tür dönüşümlerde performans sağlamaktadır. İlk raporlar alilik substitüsyon tepkimeleri için aktif katalizörler olarak birkaç grup içerisinde demir karbonil komplekslerinin kullanımını içermektedir [106-108].

$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ karışımları tarafından katalizlenen simetrik olmayan karbon nükleofillerinin alilik alkilasyonlarının sonucu eklenen ligandın seçimine bağlıdır (Şema 1.18) [109].



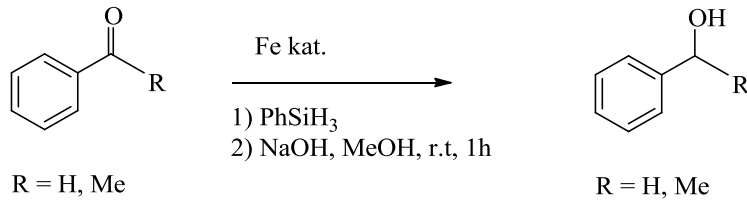
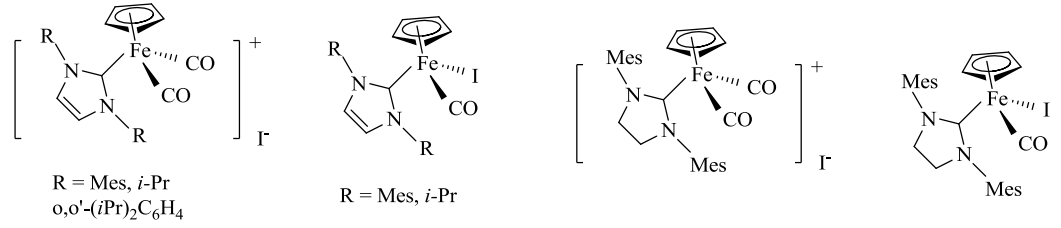
Şema 1.18. $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]/\text{L}$ katalizlikarbon nükleofillerinin alilik alkilasyon tepkimesi

1.2.2.3. Hidrosilasyon tepkimeleri

Demir kimyasındaki son çalışmalar karbonil gruplarının indirgenmesinde bu metalin verimli bir katalizör olduğunu göstermiştir [110]. Bununla birlikte, Fe-NHC kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar nispeten azdır. Son zamanlarda Darcel [111, 112] ve diğerleri [113-115] karbonil bileşiklerinin hidrosilasyon ve hidrojenasyonunda Fe(II)-NHC komplekslerinin kullanımını belirtmişlerdir.

Beller ve arkadaşları ucuz polimerik silan olan polimetilhidrosiloksan (PMHS) varlığında aldehit ve ketonların, elektronca zengin fosfin ligantları ve demir tuzlarının katalitik kombinasyonunu bildirmişlerdir [116]. Buna ek olarak Nikonov ve arkadaşları da aldehitlerin hidrosilasyonu için fosfin ligantlarını içeren piano-stool şeklinde tanımlanan demir komplekslerini kullanmışlardır [117]. Son zamanlarda Darcel ve arkadaşları hidroliz sonrasında yüksek verimlerde primer alkoller veren

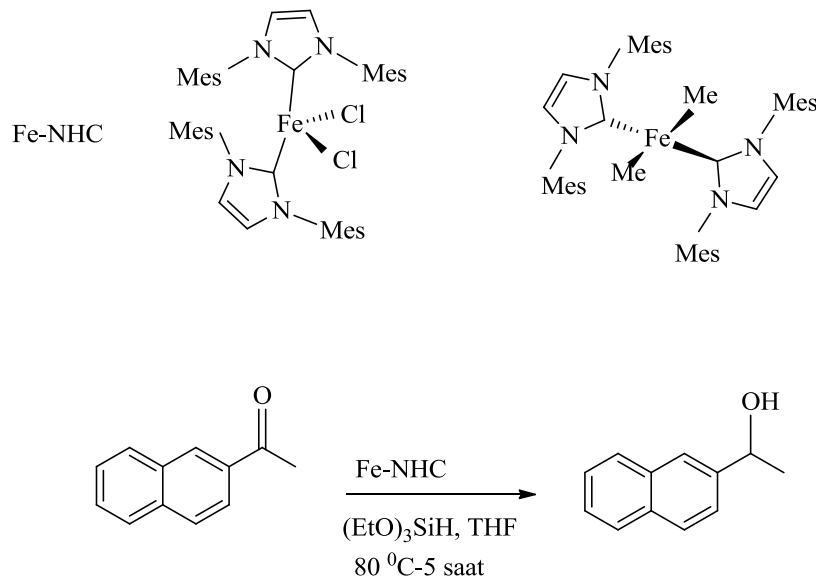
aldehitlerin hidrosilasyonunda Guerchais tarafından hazırlanan nötr piano-stool kompleksini [83] $[\text{Cp}(\text{IMe})\text{Fe}(\text{CO})(\text{I})]$ kullanarak iyi sonuçlar elde etmişlerdir (Şema 1.19) [111, 112].



Şema 1.19. Karbonil türevlerinin indirgenmesinde piano-stool demir komplekslerinin kullanımı

Katyonic $[\text{CpFe}(\text{NHC})(\text{CO})_2]\text{I}$ yapıdaki aktif katalizörler elde etmek için görünür ışığın aktivasyonu kullanılmıştır. Nötral $[\text{CpFe}(\text{NHC})(\text{CO})\text{I}]$ yapısı 30°C de herhangi bir etkinleştirme olmadan aktivite göstermektedir. İlginç bir şekilde, elektron verici gruplar tarafından süstitüye aseton türevleri için hidrosilasyon yapıldığında çözücü içermeyen koşullarda, foto ışınlama altında, önemli oranda hızlanma ve daha iyi aktiviteler gösterdiği gözlenmiştir. Çoğu durumda, THF ya da toluende ve daha düşük sıcaklıklarda (50°C , 70°C) tepkimeler diğer benzer tepkimelere göre daha yüksek verim ve dönüşümle devam etmektedir [118].

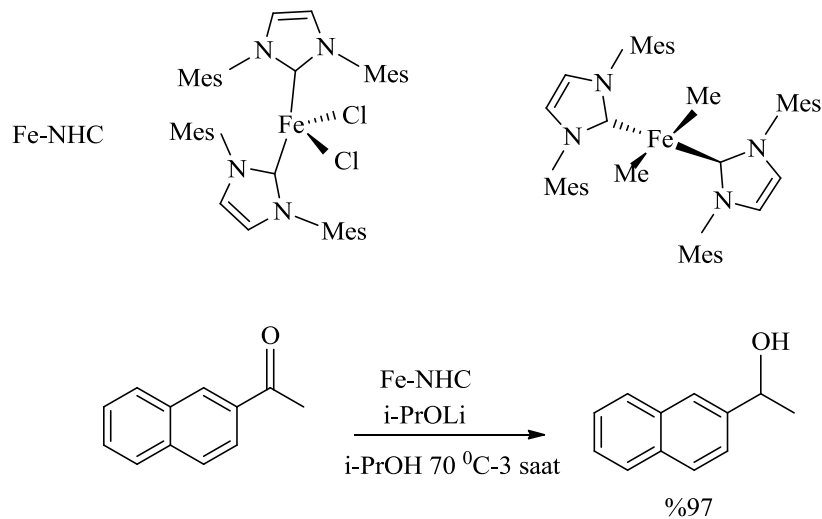
Bazı monodentat NHC ligantlarına sahip basit demir(II)kloro veya alkil komplekslerinin 2'-asetonaftonun hidrosilasyonundaki katalitik uygulamaları belirtilmiştir (Şema 1.20) [119].



Şema 1.20. 2'-Asetonaftonun Fe-NHC katalizli hidrosilasyonu

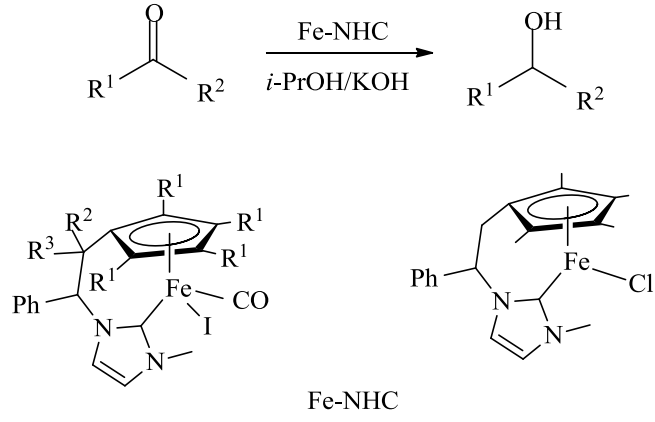
1.2.2.4. Hidrojen transfer tepkimesi

2012 yılında Glorius ve çalışma grubu tarafından belirtilen bir çalışma demirin monodentat yapıda bis-NHC ligandı ile oluşturduğu kompleksin 2'-asetonaftonun hidrojen transfer tepkimesindeki katalitik uygulamalarını içermektedir (Şema 1.21) [119].



Şema 1.21. 2'-Asetonaftonun Fe-NHC katalizli hidrojen transfer tepkimesi

2010 yılında yapılan bir çalışmada ise siklopentadien içeren piano-stool yapılı demir NHC kompleksleri kullanılarak katalitik transfer hidrojenasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir (Şema 1.22) [120].



Şema 1.22. Siklopentadien içeren piano-stool yapılı demir NHC kompleksi ile hidrojen transfer tepkimesi

1.4. Çalışmanın amacı

Organometalik katalizdeki gelişmeler son yıllarda artan bir ivme kazanmıştır. Önemli ve hacimli kimyasalların endüstriyel üretimi kadar organik sentez de kataliz ile önemli bir konuma gelmiştir. Organometalik katalizdeki çalışmaların çoğunluğu Pd, Ru, Rh ve Ir kompleks temelli metallerin kullanımıyla gerçekleştirilmiştir. Ekonomik duruma ek olarak bu metal komplekslerinin bazen göstermiş oldukları hassasiyet (çevre koşullarına karşı) ve toksisiteden dolayı kullanımı sınırlanmaktadır. Daha kolay elde edilebilen biyo uyumlu metallerle kataliz konusuna artan bir ilgi vardır. Bu anlamda demir kompleksli homojen kataliz oldukça cazip bir durum arz eder. Kataliz kimyasında gerekli organik dönüşümler olurken metal merkezi farklı oksidasyon basamaklarına sahip olur. Demir metalinin farklı değerliklere sahip olması da katalizdeki önemine işaret etmektedir. Son on yıl boyunca verimli bir katalizör olarak demirin kullanımı önemli ölçüde artmış ve önemli sonuçlar elde edilmiştir [1-7]. Bu haliyle demir; homojen katalizlerin kapsamlı çalışmalarında rağbet edilen bir metal haline gelmiştir ve şimdi kataliz için kullanılan diğer metallere ilginç bir alternatif olarak kullanılmaktadır [87]. Bu alandaki çabalar sadece organik kimyada demir katalizörünün geniş uygulama alanına yol açmamış [88], aynı zamanda organo-demir kimyasının hızlı gelişimine de yol açtığı, son yıllarda çeşitli yeni demir komplekslerinin sentezinin belirtilmesi ile kanıtlanmıştır. Klasik siklopentadienil-, karbonil-, fosfin- ve trisprazolilborat merkezli demir komplekslerinde devam eden ilgiye ek olarak piridindiimin, diimin, diketimin, ve *N*-heterosiklik karben gibi yeni ligantların kullanımı koordinasyon kimyasında organo-demir kimyasını daha da zenginleştirmiştir [90-93, 83]. NHC ligantının pek çok geçiş metal kompleksinin bilinmesine rağmen bu ligantın demir metali ile buluşması çok yakın zamanda olmuştur. Fe-NHC kompleksinin katalitik uygulamaları ise oldukça yeni bir zaman diliminde artan bir ivme kazanmıştır. Bu amaçla yeni NHC-Fe kompleksleri sentezlemek amaçlanmıştır. Farklı aktivite gösterebilecek karben öncülleri uygun demir bileşikleriyle etkileştirilerek elde edilen demir komplekslerinin karbonil bileşiklerinin indirgenmesi üzerine etkilerini incelemek hedeflenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen bazı bileşiklerin havanın nemine ve oksijene karşı hassas olmaları nedeniyle tüm deneyler inert atmosferde Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Çözücüler ve reaktifler, kullanılmadan önce kurutulup inert ortamda saflaştırıldı. Tepkimeler sırasında gerekli olan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken, bir kısmı da ticari olarak satın alındı.

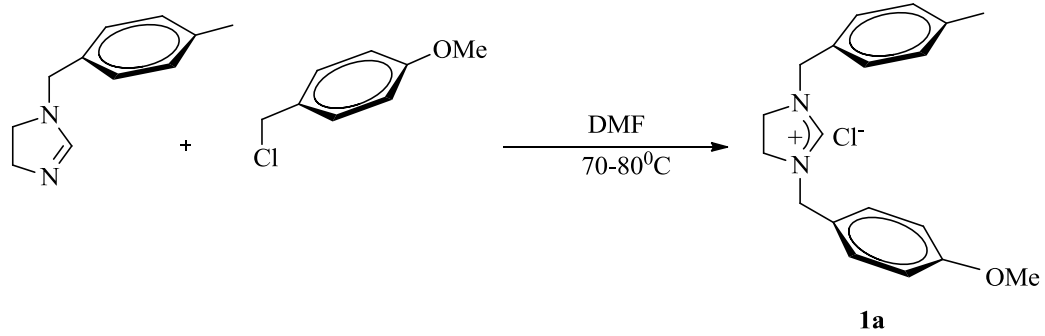
Ticari olarak satın alınan reaktif ve çözücüler; dietil eter, *n*-hekzan, diklorometan, etilasetat, etilalkol, aseton, toluen, *N,N*-dimetilformamit, *N,N*-dimetilformamitdimetilasetal, tetrahidrofuran, asetonitril, sodyum hidrür, potasyum hidroksit, 4-metilbenzil klorür, 3,5-dimetilbenzil bromür, 4-metoksibenzil klorür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 3,4,5-trimetoksibenzil klorür, metoksietil klorür, 4-tersiyerbütülbencil bromür, potasyumtersiyerbütoksit, gibi kimyasallar Aldrich ve Merck firmaları tarafından temin edildi.

Bütün bileşiklerin saflıkları spektroskopik olarak kontrol edildi. NMR spektrumları; Bruker AC 300 MHz, Bruker NMR'sinde İnönü Üniversitesinde alındı. Çözücü olarak DMSO ve CDCl₃ kullanıldı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazıyla belirlendi. Sentezlenen komplekslerin bir kısmının X-ışını analizleri Fransa'nın Rennes Üniversitesinde yaptırıldı. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System de HP-5 kolonu ile, GC-MS analizleri Shimadzu GCMS-QP2010 Plus da HP-5 kolonu kullanılarak yapıldı.

2.1. 1,3-Disübstitüye imidazolidinyum tuzlarının sentezi

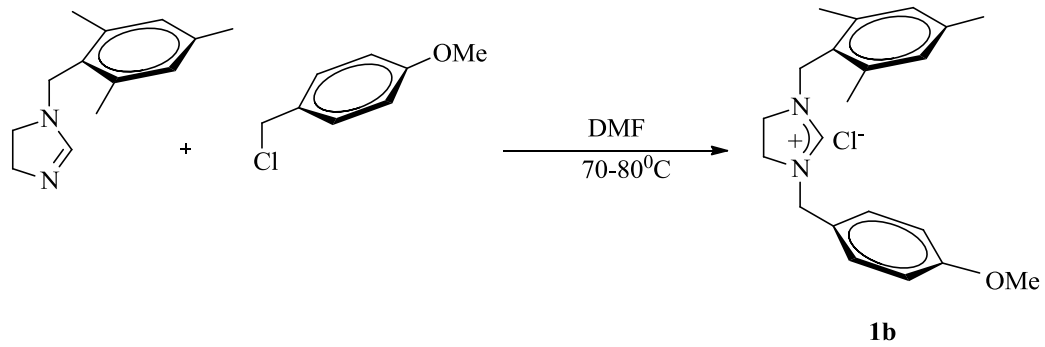
1,3-Disübstitüye imidazolidinyum tuzlarından **1g-1ö** bileşikleri grubumuz tarafından daha önce sentezlenmiş olup sentez ve karakterizasyon verileri **1g** ve **1j** [121], **1h** ve **1i** [122], **1l** [123], **1k**, **1m**, **1ö** [124], **1n**, **1o** [125] literatürlerinde yer almaktadır. Yeni sentezlenen bileşiklere ait veriler ise ilgili bölümlerde verilmiştir.

2.1.1. 1-(4-Metilbenzil)-3-(4-metoksibenzil)imidazolidinyum klorür,1a



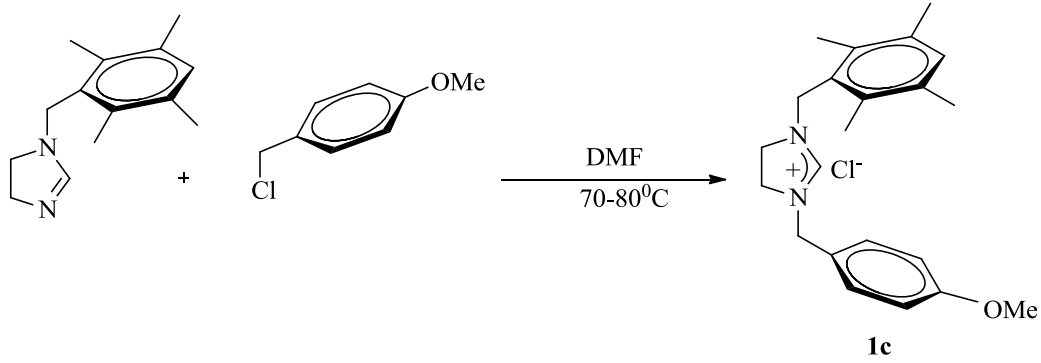
1-(4-metilbenzil)imidazolin (1,0 mol) ve 4-metoksibenzilchlorür (1,0 mol) DMF içerisinde çözülüp 70-80⁰C'de 48 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda kuru eter eklenerek süzüldü. Ham ürün alkol/eter karışımında kristallendirildi. Verim=%85 (2.8gr), e.n=178-179⁰C, $\nu_{(CN)}$ = 1608 cm⁻¹. % Element Analizi C₁₉H₂₃N₂OCl Hesaplanan: C, 68.97; H, 7.01; N, 8.47, bulunan= C, 68.95; H, 7.04; N, 8.45

2.1.2. 1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(4-metoksibenzil)imidazolidinyum klorür, 1b



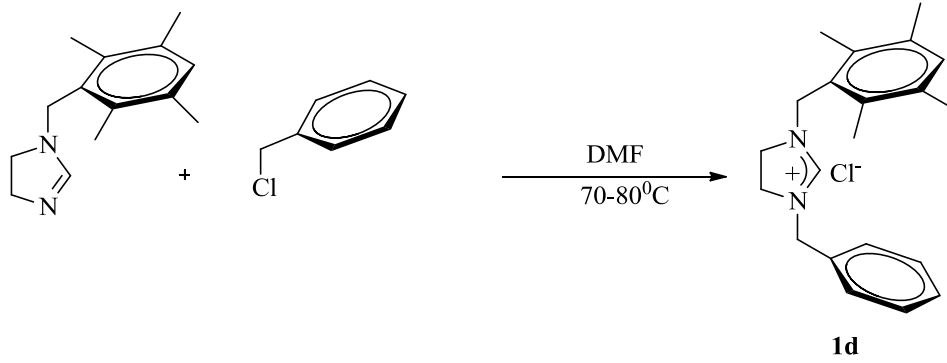
1-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin (1.0 mol) ve 4-metoksibenzilchlorür (1.0mol) DMF içerisinde 70-80⁰C'de 48 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda kuru eter eklenerek süzüldü. Ham ürün alkol/eter karışımında kristallendirildi. Verim= %74 (2.65 gr) , e.n= 203-205 ⁰C, $\nu_{(CN)}$ = 1604 cm⁻¹. % Element Analizi C₂₁H₂₇N₂OCl Hesaplanan: C,70.28 H, 7.58; N,7.81, bulunan: C,70.25; H, 7.60; N,7.85

2.1.3. 1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(4-metoksibenzil)imidazolidinyum klorür, 1c



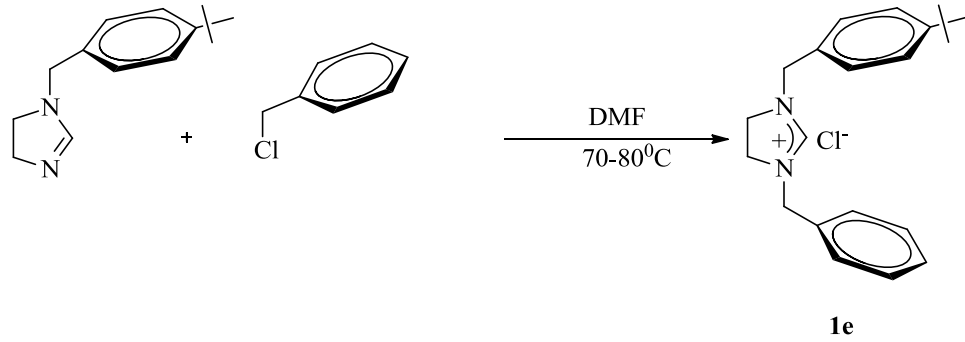
1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)imidazolin (1.0 mol) ve 4-metoksibenzil klorür (1.0 mol) DMF içerisinde 70-80⁰C’de 72 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda kuru eter eklenerek süzüldü. Ham ürün alkol/eter karışımında kristallendirildi. Verim= %78 (2.9 g) , e.n=220-221 ⁰C, $\nu_{(CN)}$ = 1621 cm⁻¹. % Element Analizi C₂₂H₂₉N₂OCl Hesaplanan: C, 70.85; H, 7.84; N,7.51, bulunan: C, 70.81; H, 7.86; N,7.53.

2.1.4. 1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(benzil)imidazolidinyum klorür, 1d



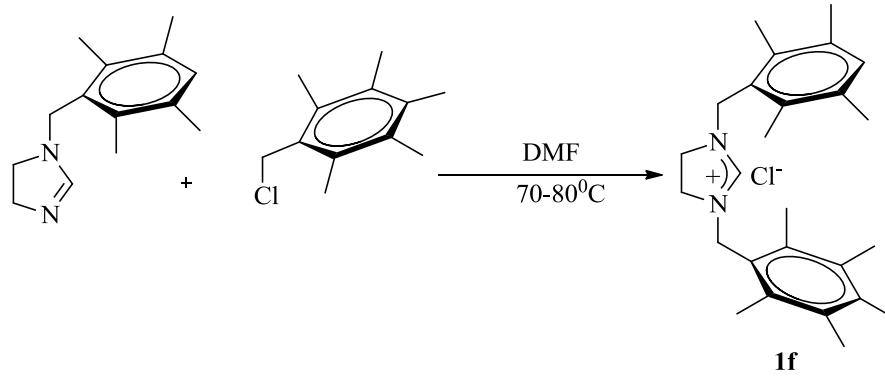
1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)imidazolin (1.0 mol) ve benzil klorür (1.0 mol) DMF içerisinde 70-80⁰C’de 72 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda kuru eter eklenerek süzüldü. Ham ürün alkol/eter karışımında kristallendirildi. Verim= %81 (2.78g) , e.n=168-169 ⁰C, $\nu_{(CN)}$ = 1602 cm⁻¹. % Element Analizi C₂₁H₂₇N₂Cl Hesaplanan: C, 73.56; H, 7.94; N,8.17, bulunan: C, 73.54; H, 7.97; N,8.13

2.1.5. 1-(4-Tersiyerbütülbencil)-3-(benzil)imidazolidinyum klorür, 1e



1-(4-Tersiyerbütülbencil)imidazolin (1.0 mol) ve benzilchlorür (1.0 mol) DMF içerisinde 70-80⁰C’de 72 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda kuru eter eklenerek süzöldü. Ham ürün alkol/eter karışımında kristallendirildi. Verim= %78 (2.66g) , e.n= 185-186 ⁰C, $\nu_{(CN)}$ = 1646 cm⁻¹. % Element Analizi C₂₁H₂₇N₂Cl Hesaplanan: C, 73.56; H, 7.94; N,8.17, bulunan: C, 73.58; H, 7.93; N,8.15

2.1.6. 1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolidinyum klorür, 1f



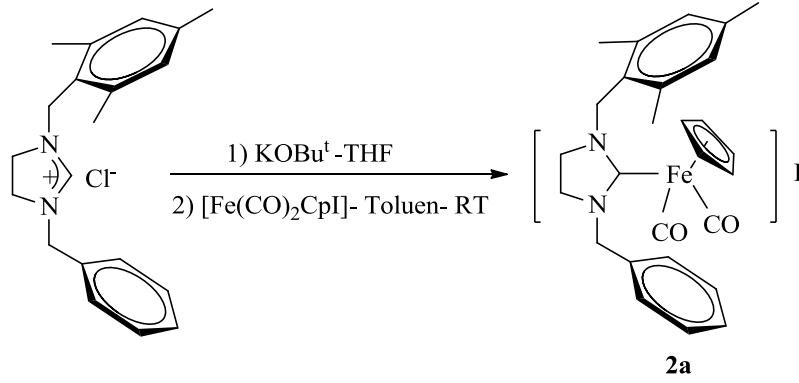
1-(2,3,4,6-Tetrametilbenzil)imidazolin (1.0 mol) ve 2,3,4,5,6-pentametilbenzilchlorür (1.0 mol) DMF içerisinde 70-80⁰C’de 72 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda kuru eter eklenerek süzöldü. Ham ürün alkol/eter karışımında kristallendirildi. Verim= %89 (3.68 g) , e.n=331-332 ⁰C, $\nu_{(CN)}$ = 1625 cm⁻¹. % Element Analizi C₂₆H₃₇N₂Cl: Hesaplanan: C, 75.61; H, 9.03; N, 6.78, bulunan: C, 75.63; H, 9.00; N, 6.75.

2.2. Demir Komplekslerinin Sentezi

2.2.1. İmidazolin-2-iliden-demir komplekslerinin sentezi

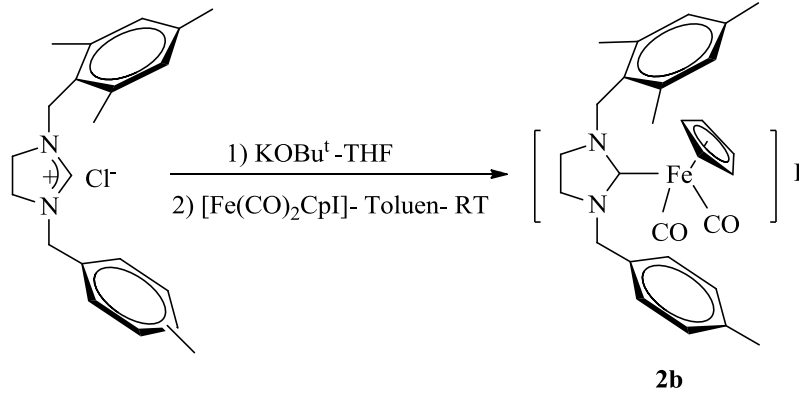
Farklı sübstitüent içeren 1,3-dialkilimidazolidinyum tuzları KOBU^t bazı ile etkileştirilerek deprotonasyon gerçekleştirilmiştir. Tepkime ortamında oluşan 1,3-dialkilimidazolin-2-iliden ile $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CpI}]$ kompleksi toluende oda sıcaklığında etkileştirilerek piano-stool yapıdaki Fe-NHC kompleksleri sentezlenmiştir.

2.2.1.1. Dikarbonil-[1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(benzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür, 2a



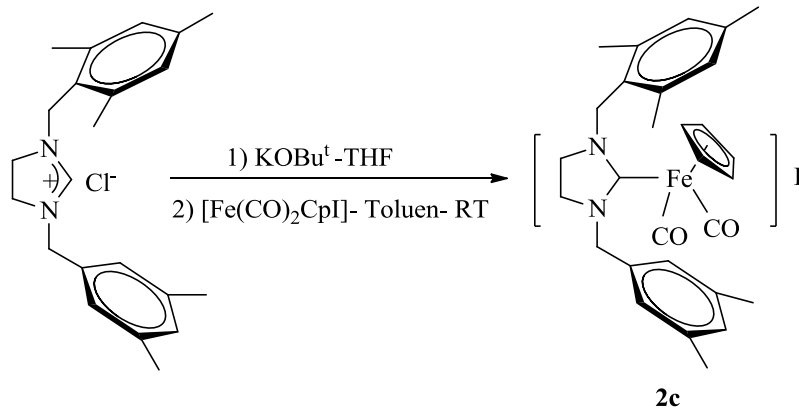
1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(benzil)imidazolidinyum tuzu (2.0 mmol) ve KOBU^t (2.60 mmol), THF (10 mL) içerisinde oda sıcaklığında 10 saat karıştırıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp üzerine toluen (30 mL) eklenerek süzüldü. Çözeltiye $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CpI}]$ (1.80 mmol) eklendi ve bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime sonunda toluenin tamamı vakumda uzaklaştırılarak elde edilen katı eterle yıkandı (3x15 mL). Yıkama sonrasında sarımsı renkte olan toz ürün vakumda kurutuldu. Verim: % 62 (0.37 g), bozunma sıcaklığı: 120 °C, $\nu_{(\text{CN})}$ = 1593 cm^{-1} , $\nu_{(\text{CO})}$ = 2034 ve 1987 cm^{-1} % Element Analizi $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{FeI}$: Hesaplanan: C, 54.39; H, 4.90; N, 4.70, bulunan: C, 54.35; H, 4.92; N, 4.66.

2.2.1.2. Dikarbonil-[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür, 2b



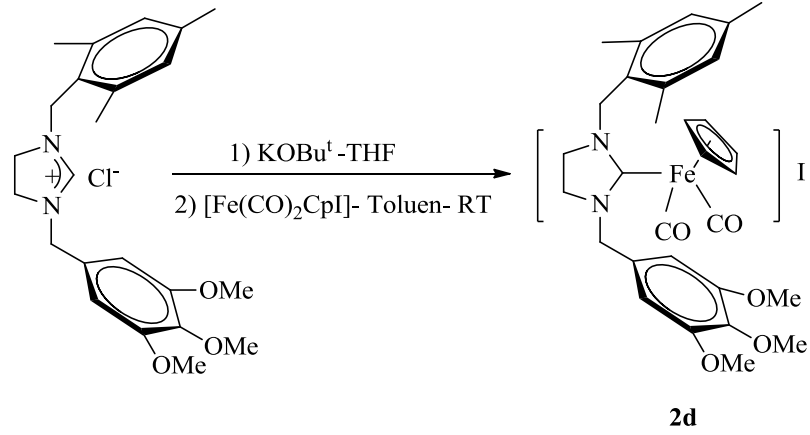
2b Kompleksi, 1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolidinyum tuzu kullanılarak **2a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 59 (0.36 g), bozunma sıcaklığı: 170 °C, $\nu_{\text{CN}}= 1493 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}}= 2034$ ve 1982 cm^{-1} % Element Analizi $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{FeI}$: Hesaplanan: C, 55.10; H, 5.12; N, 4.59, bulunan: C, 55.13; H, 5.17; N, 4.56.

2.2.1.3. Dikarbonil-[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür, 2c



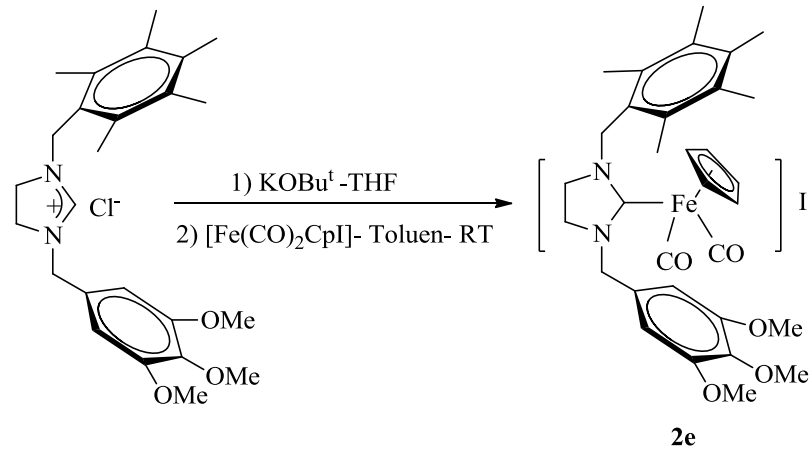
2c Kompleksi, 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolidinyum tuzu kullanılarak elde edilen bileşik **2a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 65 (0.40 g), bozunma sıcaklığı: 190 °C, $\nu_{\text{CN}}= 1498 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}}= 2036$ ve 1985 cm^{-1} % Element Analizi $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{FeI}$: Hesaplanan: C, 55.79; H, 5.33; N, 4.49, bulunan: C, 55.73; H, 5.38; N, 4.45.

2.2.1.4. Dikarbonil-[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolin-2-iliden]Siklopentadienildemir(II) iyodür, 2d



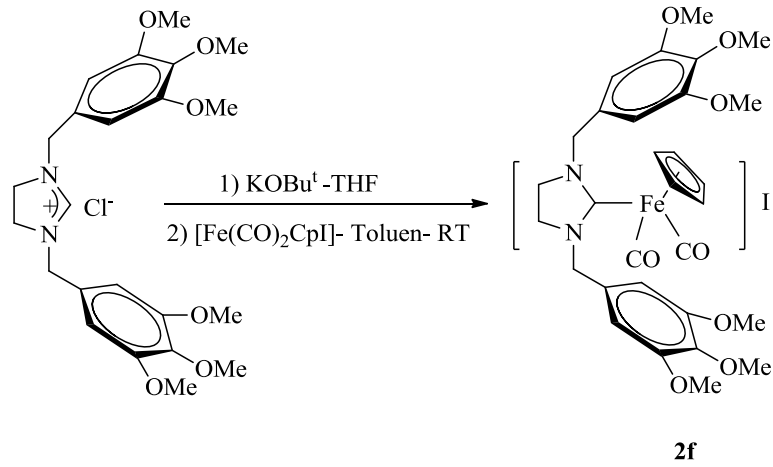
2d Kompleksi, 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolidinyum tuzu kullanılarak **2a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 62 (0.42 g), bozunma sıcaklığı: 189 °C, $\nu_{\text{CN}}= 1591 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}}= 2034$ ve 1988 cm^{-1} % Element Analizi $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_5\text{FeI}$: Hesaplanan: C, 52.50; H, 5.14; N, 4.08, bulunan: C, 52.55; H, 5.18; N, 4.11.

2.2.1.5. Dikarbonil-[1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür, 2e



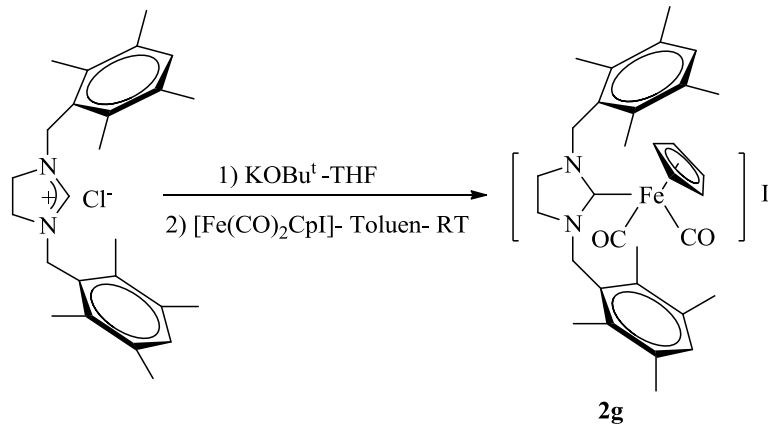
2e Kompleksi, 1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolidinyum tuzu kullanılarak **2a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 72 (0.51 g), bozunma sıcaklığı: 139 °C, $\nu_{\text{CN}}= 1592 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}}= 2036$ ve 1985 cm^{-1} % Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_5\text{FeI}$: Hesaplanan: C, 53.80; H, 5.50; N, 3.92, bulunan: C, 53.85; H, 5.52; N, 3.93.

2.2.1.6. Dikarbonil-[1,3-bis(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür, 2f



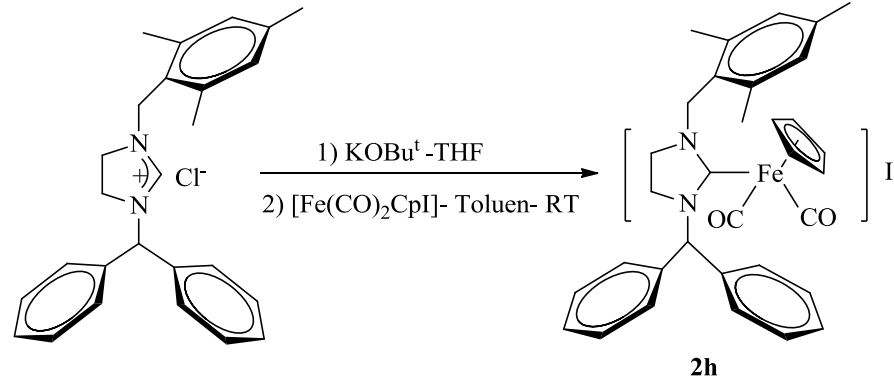
2f Kompleksi, 1,3-bis(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolidinyum tuzu kullanılarak **2a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi. Verim: % 67 (0.49 g), bozunma sıcaklığı: 230 °C, $\nu(\text{CN})= 1590 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO})= 2026$ ve 1977 cm^{-1} . % Element Analizi $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_8\text{FeI}$: Hesaplanan: C, 49.07; H, 4.80; N, 3.81, bulunan: C, 49.05; H, 4.78; N, 3.87.

2.2.1.7. Dikarbonil-[1,3-bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür, 2g



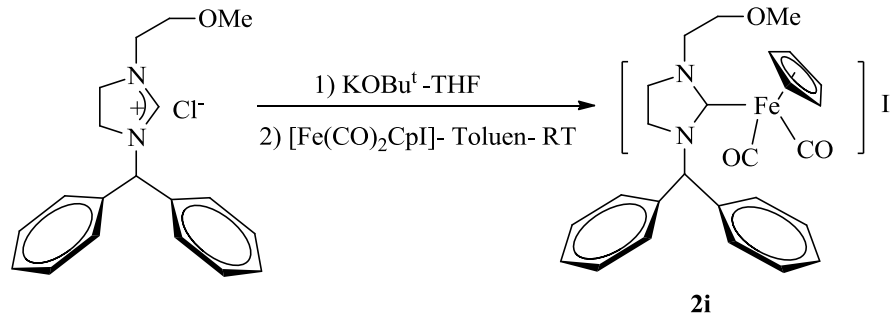
2g Kompleksi, 1,3-bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolidinyum tuzu kullanılarak **2a** bileşiğine benzer yöntemle ürün elde edildi. Verim: % 51 (0.34 g), bozunma sıcaklığı: 200 °C, $\nu(\text{CN})= 1426 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO})= 2036$ ve 1968 cm^{-1} . % Element analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_2\text{FeI}$: Hesaplanan: C, 57.67; H, 5.90; N, 4.20, bulunan: C, 57.65; H, 5.92; N, 4.17

2.2.1.8. Dikarbonil-[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(benzhidril)imidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür, 2h



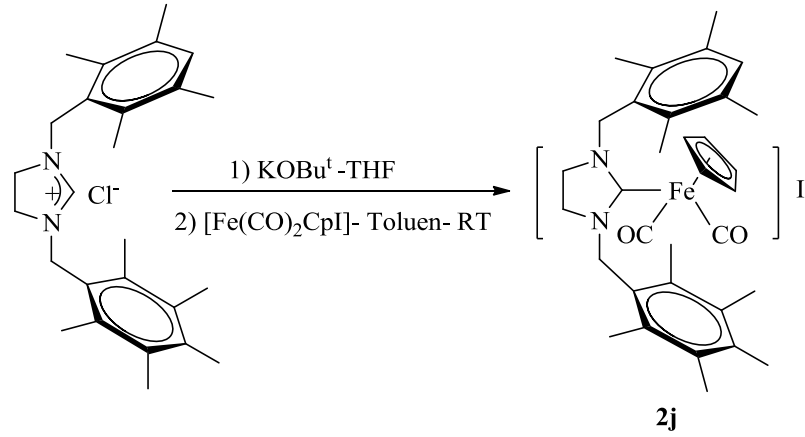
2h Kompleksi, 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(benzhidril)imidazolidinyum tuzu kullanılarak **2a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 62 (0.42 g), bozunma sıcaklığı: 220 °C, $\nu_{\text{CN}}=1417\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}}=2036\text{ cm}^{-1}$ ve 1964 cm^{-1} . % Element analizi $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{FeI}$: Hesaplanan: C, 58.95; H, 4.95; N, 4.17, bulunan: C, 58.91; H, 4.97; N, 4.21.

2.2.1.9. Dikarbonil-[1-(2-metoksietil)-3-(benzhidril)imidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür, 2i



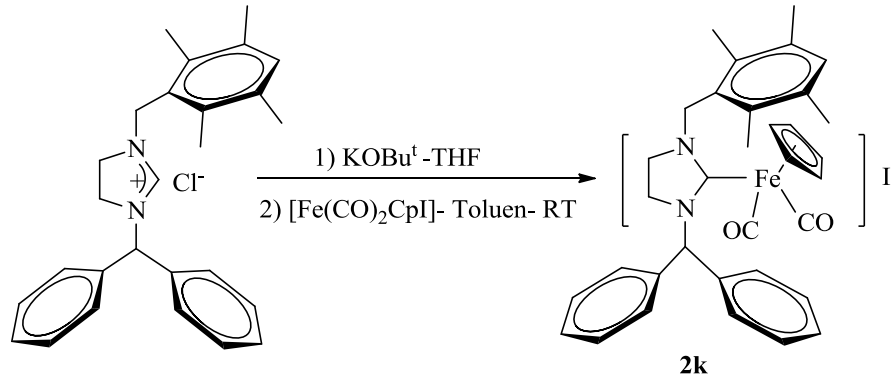
2i Kompleksi, 1-(2-metoksietil)-3-(benzhidril)imidazolidinyum tuzu kullanılarak **2a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 54 (0.32 g), % Element analizi $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{FeI}$: Hesaplanan: C, 52.20; H, 4.55; N, 4.68, bulunan: C, 52.24; H, 4.61; N, 4.71

2.2.1.10. Dikarbonil-[1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür, 2j



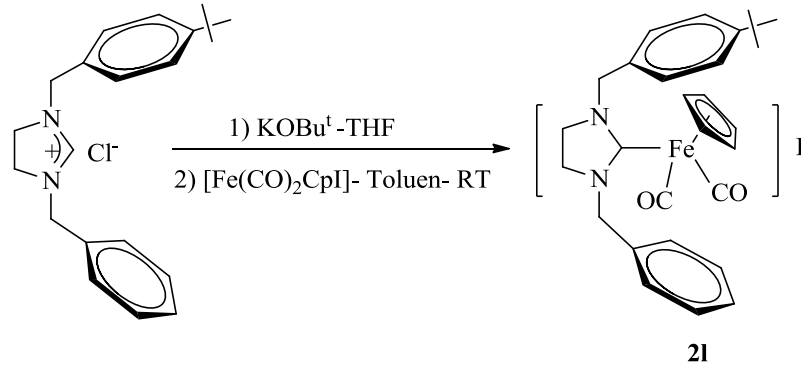
2j Kompleksi, 1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolidinyum tuzu kullanılarak **2a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 57 (0.39 g), bozunma sıcaklığı: 190 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1428 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(\text{CO})} = 2030$ ve 1980 cm^{-1} % Element analizi $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_2\text{FeI}$: Hesaplanan: C, 58.25; H, 6.07; N, 4.12, bulunan: C, 58.27; H, 6.03; N, 4.15.

2.2.1.11. Dikarbonil-[1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(benzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür, 2k



2k Kompleksi, 1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(benzil)imidazolidinyum tuzu kullanılarak **2a** bileşiğine benzer şekilde elde edildi. Verim: %, 62 (0.38 g), $\nu_{(\text{CN})} = 1435 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(\text{CO})} = 2038$ ve 2009 cm^{-1} , % Element analizi $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{FeI}$: Hesaplanan: C, 55.10; H, 5.12; N, 4.59, bulunan: C, 55.06; H, 5.15; N, 4.62.

2.2.1.12. Dikarbonil-[1-(4-tertiyerbütülbenzil)-3-(benzil)imidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür, 2I

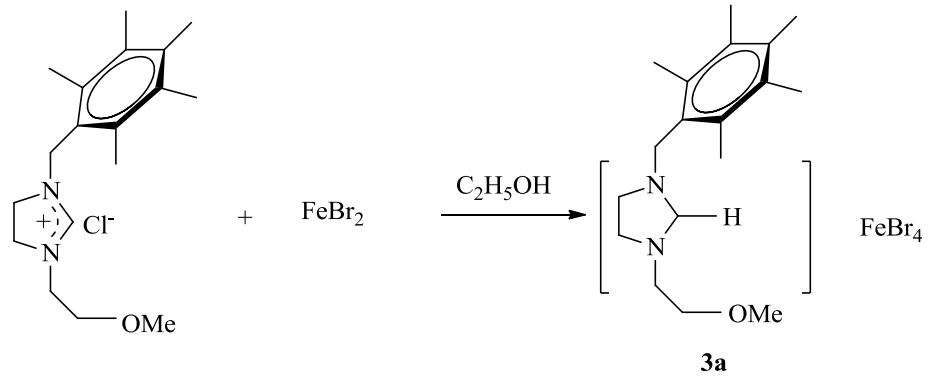


1-(4-Tersiyrbütlbenzil)-3-(benzil)imidazolidinyum tuzu kullanılarak 2a bileşğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 53 (0.32 g), % Element Analizi $C_{28}H_{31}N_2O_2FeI$: Hesaplanan: C, 55.10; H, 5.12; N, 4.59, bulunan: C, 55.13; H, 5.07; N, 4.64.

2.2.2. İmidazolidinyum ferrat komplekslerinin sentezi

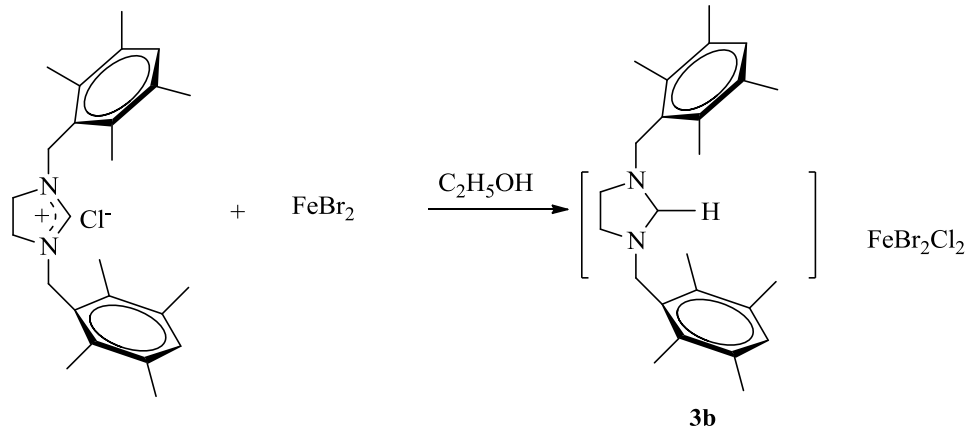
2.2.2.1. 1,3-Disübstitüeyimidazolidinyumtetrabromoferrat komplekslerinin sentezi

2.2.2.1.1. [1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(metoksietil)imidazolidinyum]tetrabromoferrat, 3a



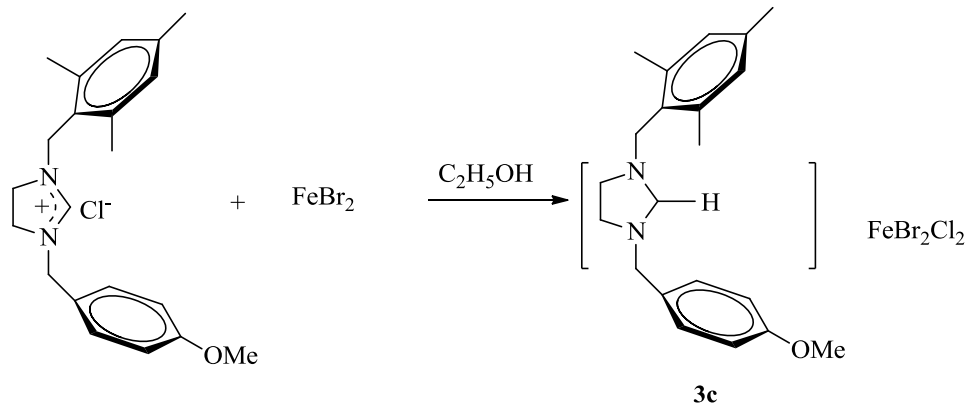
1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(metoksietilbenzil)imidazolidinyum tuzu (1.0 mol) $FeBr_2$ (1.0 mol) etil alkol içerisinde $70^\circ C$ 'de 48 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda alkol vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Ham ürün difüzyon yöntemi ile kloroform /eter çözücü karışımı içerisinde kristallendirildi. Verim=%87 (0.58g), $n_D^{20} = 1.23-1.25$, $\nu_{(CN)} = 1653 cm^{-1}$, % Element Analizi $C_{18}H_{29}N_2OFeBr_4$ = Hesaplanan: C: 32.52, H: 4.40, N: 4.21, bulunan C: 32.55, H: 4.31, N: 4.28

2.2.2.1.2.[1,3-Bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolidinyum]diklorodibromoferrat, 3b



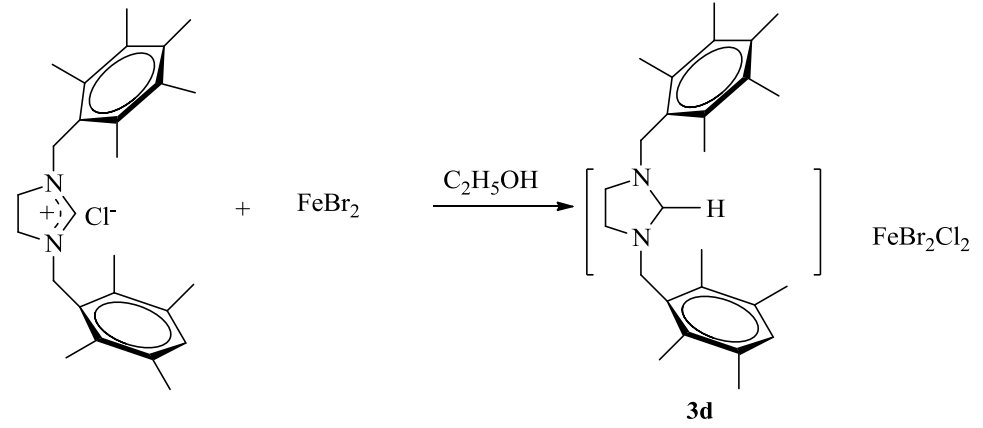
3b Kompleksi, 1,3-bis(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)imidazolidinyum tuzu kullanılarak **3a** bileşiğine benzer şekilde elde edilmiştir. Verim= %83 (0.54g), e.n= 166-171⁰C, $\nu_{(CN)}= 1667\text{cm}^{-1}$, % Element Analizi $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{FeBr}_2\text{Cl}_2$ Hesaplanan: C, 46.19; H, 5.43; N, 4.31, bulunan: C, 46.25; H, 5.51; N, 4.38

2.2.2.1.3.[1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(4-metoksibenzil)imidazolidinyum]diklorodibromo ferrat, 3c



3c Kompleksi için, 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(4-metoksibenzil)imidazolidinyum tuzu kullanılmış ve **3a** bileşiğine benzer işlemler gerçekleştirilerek elde edilmiştir. Verim=%84 (0.51)g, e.n=127-133⁰C, $\nu_{(CN)}= 1654\text{cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{FeBr}_2\text{Cl}_2$ Hesaplanan: C, 41.35; H, 4.46; N, 4.59, bulunan: C, 41.28; H, 4.51; N, 4.54

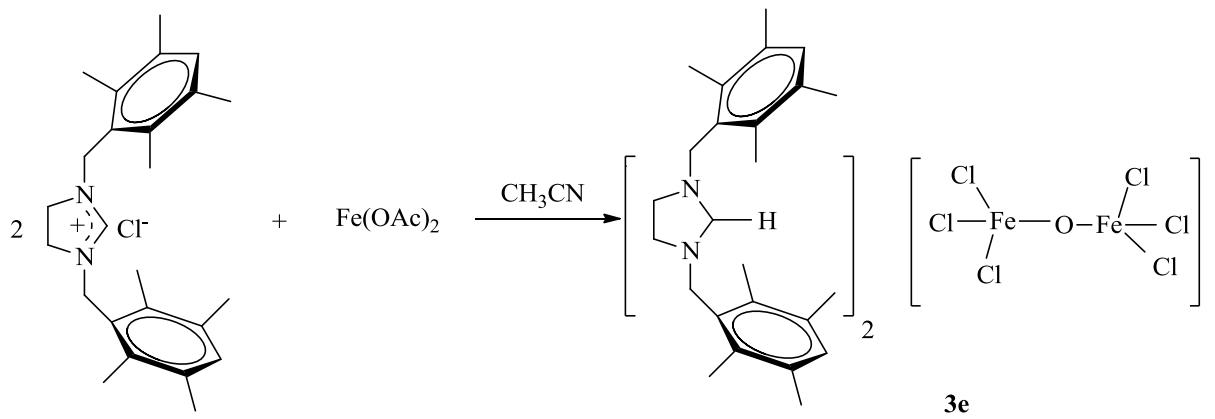
2.2.2.1.4.[1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolidinyum]diklorodibromoferrat, 3d



3d Kompleksi, 1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolidinyum tuzu kullanılarak **3a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi. Verim=% 71, e.n= 258-261⁰C , $\nu_{(CN)}$ = 1625 cm⁻¹. % Element Analizi C₂₆H₃₇N₂FeBr₂Cl₂ Hesaplanan: C, 47.02; H, 5.62; N, 4.22, bulunan: C, 47.08; H, 5.58; N,4.27

2.2.2.2. Bis[1,3-disübstitüeyimidazolidinyum]-μ-oksobis(trikloroferrat) komplekslerinin sentezi

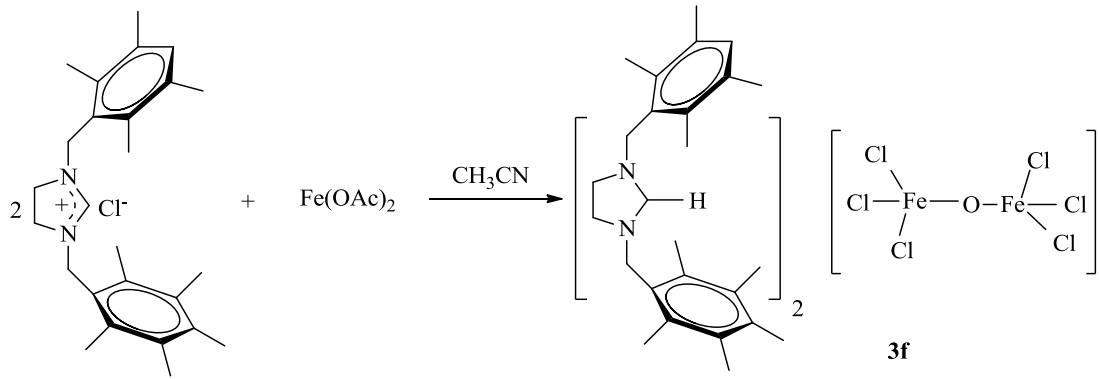
2.2.2.2.1.Bis[1,3-bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolidinyum]-μ-oksobis(trikloroferrat), 3e



1,3-Bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolidinyum tuzu (2.0 mol) ile Fe(OAc)₂ (1.0 mol) ile asetonitril içerisinde 70 ⁰C 'de 48 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda çözücü

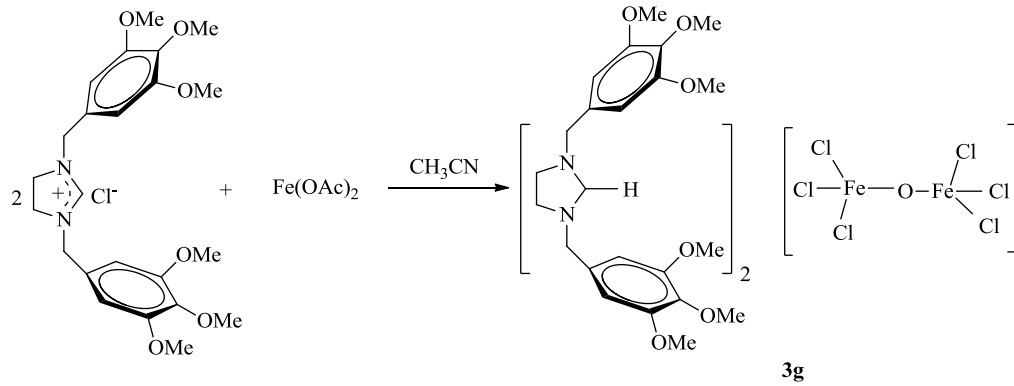
vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün eterle yıkanarak diklormetan/eter karışımında difüzyonda kristallendirildi. Verim:%79 (0.84g), e.n=298-299⁰C, $\nu_{(CN)}=1626\text{ cm}^{-1}$, % Element analizi $C_{50}H_{70}N_4Fe_2OCl_6$ Hesaplanan: C, 56.25; H, 6.61; N, 5.25, bulunan: C, 56.31; H, 6.67; N, 5.18

2.2.2.2.2.Bis[1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolidinyum]- μ -oksobis(trikloroferrat), 3f



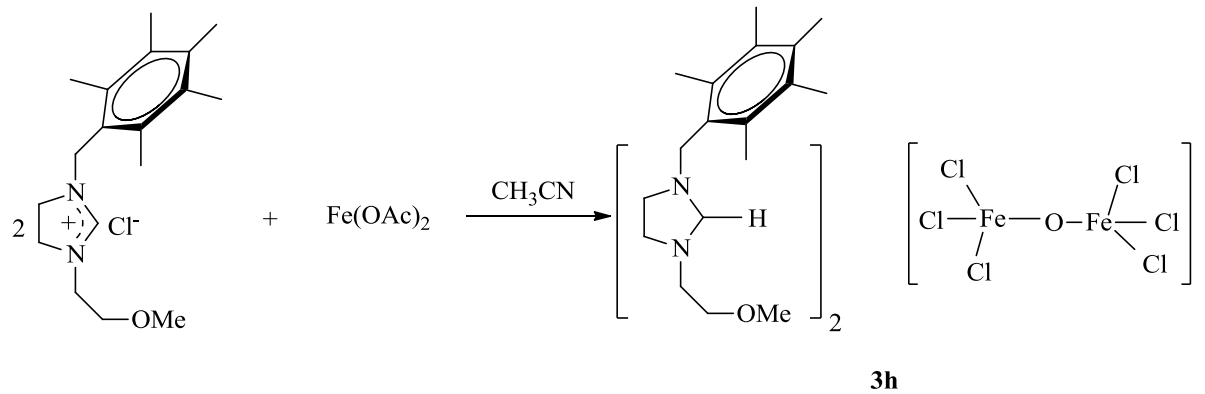
3f Kompleksi, 1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolidinyum tuzu kullanılarak **3e** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim= %63 (0.69g) , e.n=285-286, $\nu_{(CN)}=1625\text{ cm}^{-1}$, % Element Analizi $C_{52}H_{74}N_4Fe_2OCl_6$ Hesaplanan: C, 57.01; H, 6.81; N, 5.11, Bulunan: C, 57.13; H, 6.77; N, 5.20

2.2.2.2.3. Bis[1,3-bis(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolidinyum]- μ -oksobis(trikloroferrat), 3g



3g Kompleksi, 1,3-bis(3,4,5-trimetoksibenzil)imidazolidinyum tuzu kullanılarak **3e** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim=%83(0.84g), e.n=210-212⁰C, $\nu_{(CN)}$ =1664 cm⁻¹. % Element Analizi C₄₆H₆₂N₄O₁₃Fe₂Cl₆ Hesaplanan :C, 54.63; H, 6.18; N, 5.54, bulunan: C, 54.65; H, 6.12; N, 5.57

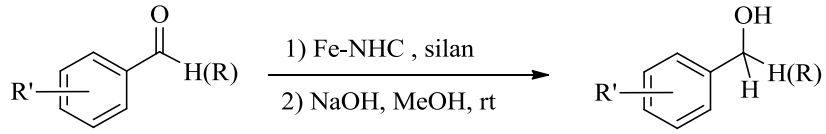
2.2.2.2.4. Bis[1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(metoksietilbenzil)imidazolidinyum]- μ -oksobis(trikloroferrat), 3h



3h Kompleksi, 1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(metoksietilbenzil)imidazolidinyum tuzu kullanılarak **3e** bileşiğine benzer şekilde elde edildi. Verim = % 77 (0.71g) e.n=130-133⁰C, $\nu_{(CN)}$ = 1653 cm⁻¹. %Element Analizi C₃₆H₅₈N₄Fe₂O₃Cl₆ Hesaplanan: C, 47.04; H, 6.36; N, 6.09, bulunan= C, 46.98; H, 6.31; N, 6.13

2.3. Demir kompleksleri ile yapılan katalitik çalışmalar

2.3.1. Fe-NHC katalizli hidrosilasyon tepkimesi



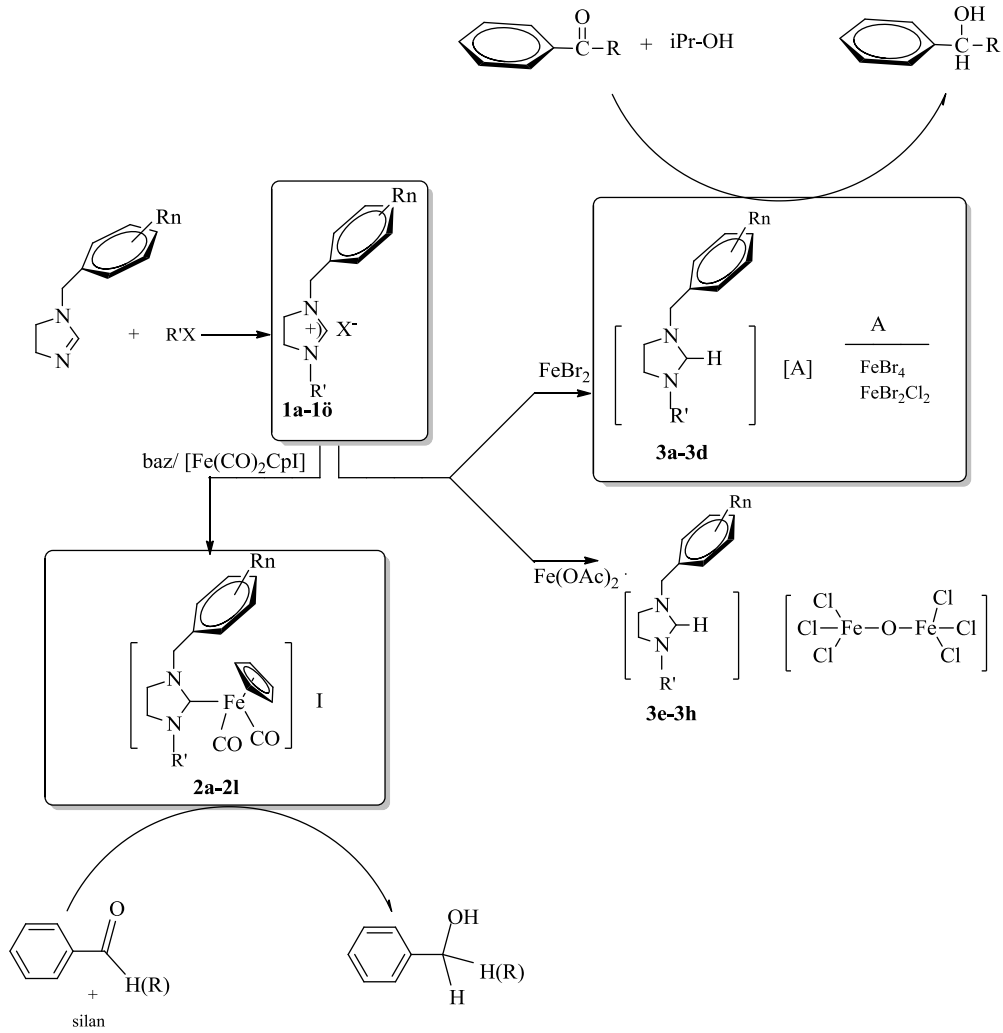
Hidrosilasyon tepkimesinde karbonil bileşikleri olarak benzaldehit ve asetofenon türevleri kullanıldı. 1.0 mmol karbonil bileşiği katalizör olarak Fe-NHC kompleksi (%1 mol) ve hirür kaynağı olarak farklı silanlardan 1.2 mmol alınarak 100⁰ C’de 1 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda 1ml MeOH eklenerek oda sıcaklığında 1/2 saat karıştırıldı. Daha sonra 2M, 10 mL NaOH eklenerek 1 saat oda sıcaklığında karıştırılarak bazik ortamda hidroliz gerçekleştirildi. Çözeltiyeye eter (10 mL) eklenerek ekstrakte edildi. Organik faz susuz MgSO₄ üzerinde bekletildi, süzüldü ve GS-MS analizi yapılarak ürüne dönüşüm oranları belirlendi.

2.3.2. Ferrat kompleksleri katalizörlüğünde hidrojen transfer tepkimesi

Argon atmosferinde asetofenon (0.38 mmol), KOH (0.19 mmol), ve katyonik demir kompleksi (0.0038 mmol) hidrojen kaynağı olarak kullanılan *i*-PrOH (10 mL) içerisinde 80⁰C ‘de 48 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda alkolün tamamı uzaklaştırıldı. EtOAc/ hekzan(1/5 mL) karışımı eklenerek kolon kromatografisinden sonra ürünün GC-MS ‘de analizi yapılarak yüzde dönüşüm belirlendi.

2. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

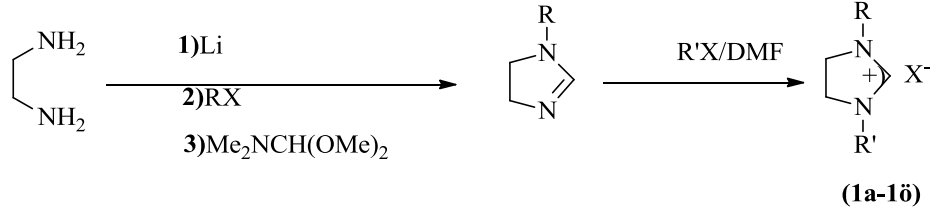
Bu bölümde NHC öncülleri olarak bazı imidazolidinyum tuzlarının sentezi, piano-stool yapıdaki Fe-NHC kompleksleri ve katyonik yapıdaki demir komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu ve bazı katalitik tepkimelerdeki uygulamaları hakkında bilgi verilmiştir. Bu amaçla toplam onbeş adet imidazolidinyum tuzu sentezlendi. Bu tuzlar uygun demir bileşikleri ile değişik tepkime koşullarında etkileştirilerek demir NHC ve katyonik demir kompleksleri hazırlandı. Literatürde daha önce belirtilmemiş olan bu yeni demir komplekslerin hidrosilasyon ve hidrojen transfer tepkimelerinde katalitik aktiviteleri incelendi (Şema 3.1)







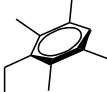

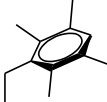





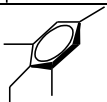

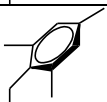

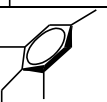
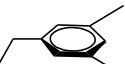
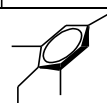
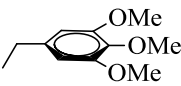
Şema 3.1. İmidazolidinyum tuzundan sentezlenen demir kompleksleri ve katalitik uygulamaları


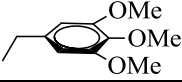
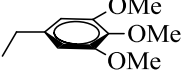
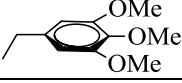

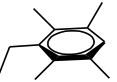

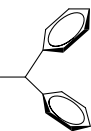
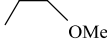
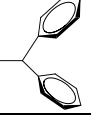
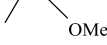
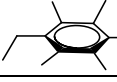
3.1. Azolyum Tuzlarının Sentezi

Sentezlenen imidazolidinyum tuzları aşağıda verilmiştir.

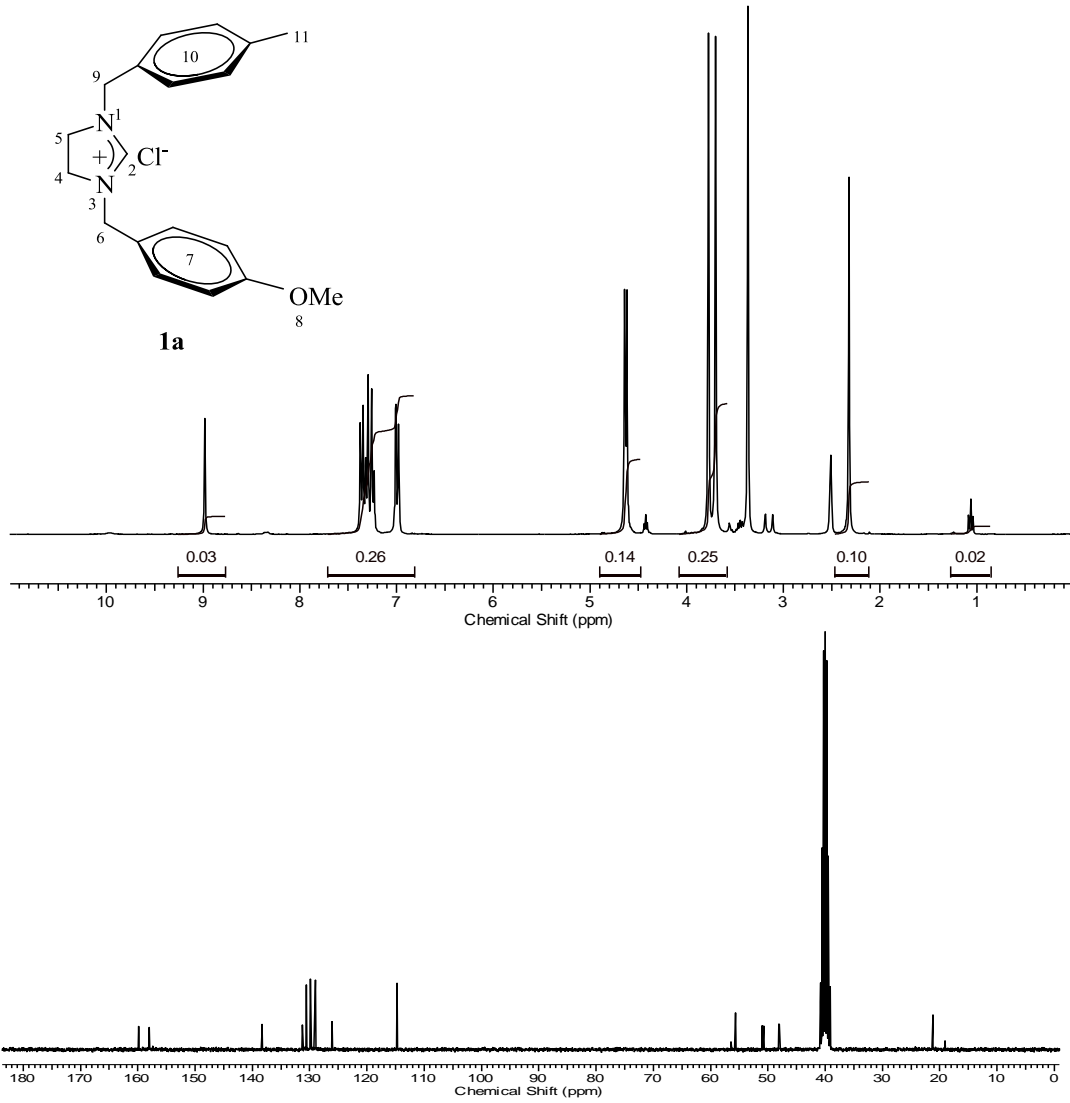


Çizelge 3.1. Sentezlenen imidazolidinyum tuzları

	R	R'	X	Kaynak
1a			Cl	
1b			Cl	
1c			Cl	
1d			Cl	
1e			Cl	
1f			Cl	
1g			Cl	121
1h			Cl	122
1i			Br	122
1j			Cl	121

1k			Cl	124
1l			Cl	123
1m			Cl	124
1n			Br	125
1o			Br	125
1ö			Cl	124

Yeni sentezlene imidazolidinyum tuzlarına ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri çizelge 3.2-3.5 'de verilmiştir.



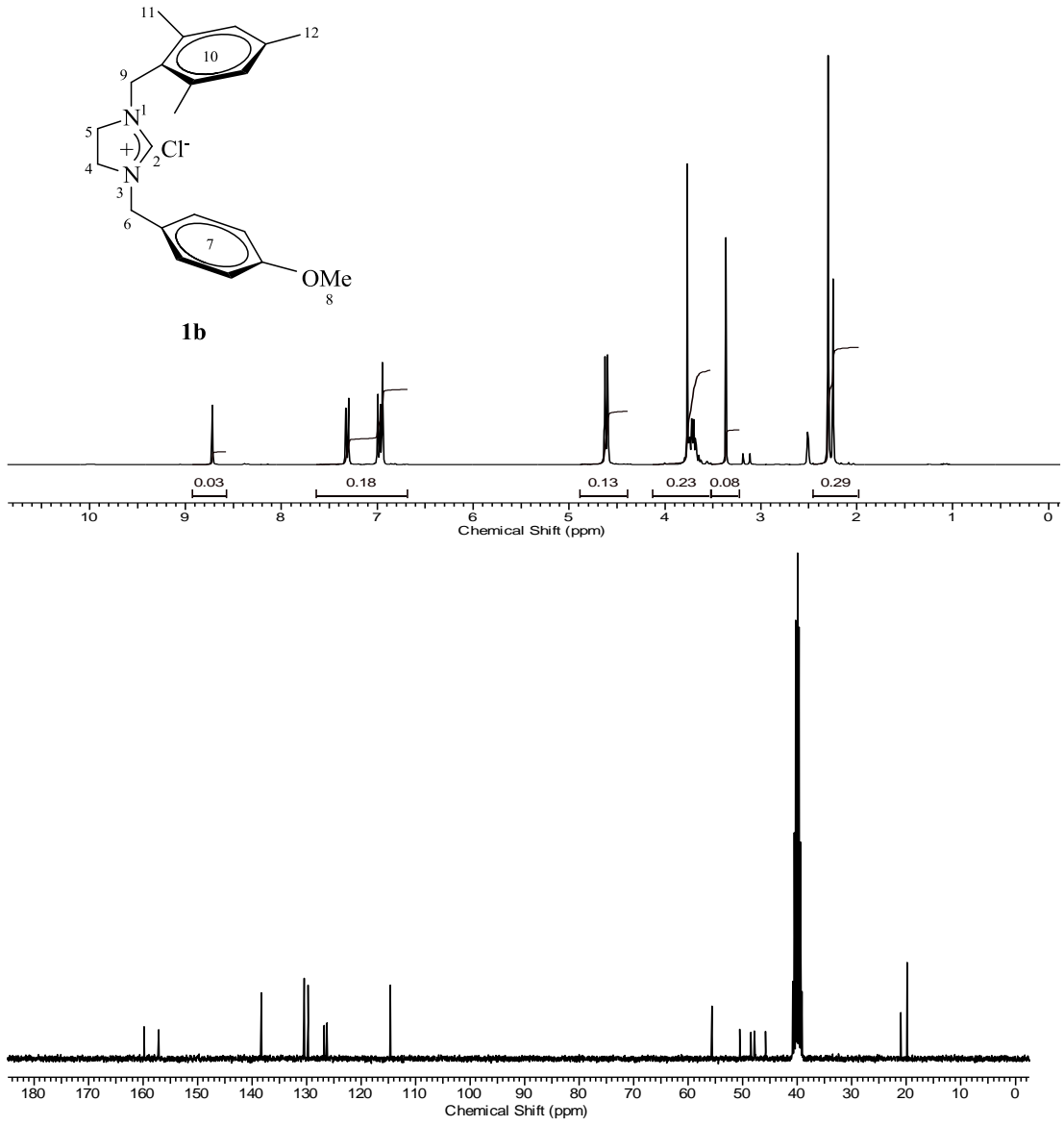
Şekil 3.1. 1a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.98 (1H, s)	-	158.0
4, 5	3.70 (4H, s)	-	48.0
6	4.64 (2H, s)	-	50.7
7	7.36 (2H,d) ve 6.99(2H, d)	8.7	114.7, 129.0, 138.4, 159.8
8	3.77 (3H, s)	-	55,6
9	4.62 (2H, s)	-	51.0
10	7.31(2H,d) ve 7.24(2H, d)	7.8	126.1, 129.9, 130.3, 131.3
11	2.32 (3H, s)	-	21.2

1a Bileşğine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde asidik karaktere sahip **CH** hidrojeninin $\delta = 8.98$ ppm'de singlet sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-metilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 2.32$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3.70$ ppm 'de singlet sinyal verirken, 4-metil grubuna ait benzilik hidrojenler $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 $\delta = 4.62$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. 4-metoksi benzil grubuna ait benzilik hidrojenler $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 $\delta = 4.64$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. 4-metoksibenzil grubuna ait aromatik hidrojenler $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 $\delta = 7.36$ ve 6.99 ppm'de beklenildiği gibi dublet ($J=8.7$ Hz) olarak 4-metilbenzil grubuna ait aromatik hidrojenler $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 'de yine beklenildiği gibi $\delta = 7.31$ ve 7.24 ppm 'de dublet ($J=7.8$ Hz) sinyal vermektedir.

1a Bileşğinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde **CH** karbonu $\delta = 158.0$ ppm 'de sinyal verirken 4-metoksibenzil grubuna ait metoksi karbonu $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 $\delta = 55.6$ ppm 'de gözlenmektedir. 4-metilbenzil grubuna ait metil karbonu $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 $\delta = 21.2$ ppm 'de gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 48.0$ ppm 'de ise özdeş sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4) ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonları sırası ile $\delta = 51.0$ ve 50.7 'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonları sırasıyla $\delta = 126.1, 129.9, 130.3, 131.3$ ve $\delta = 114.7, 129.0, 138.4, 159.8$ ppm'de sinyal vermektedir.



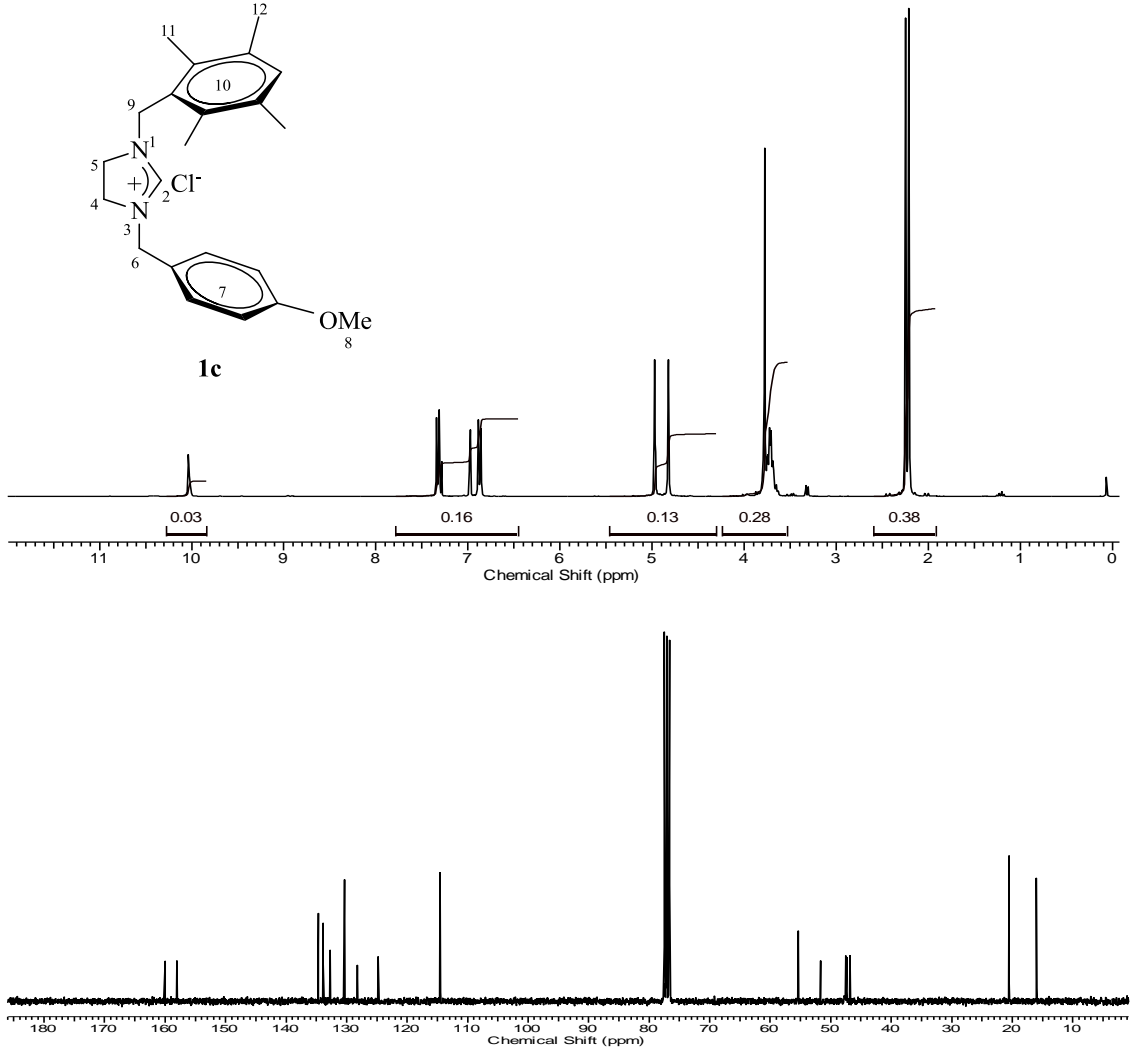
Şekil 3.2. **1b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.3. **1b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.72 (1H, s)	-	157.1
4,5	3.65 ve 3.74(4H, m)	-	45.8, 47.8
6	4.63 (2H, s)	-	50.6
7	6.98(2H,d) ve 7.30 (2H, d)	8.7	114.7, 126.8, 138.4, 159.8
8	3.76 (3H, s)	-	55.6
9	4.59(2H, s)	-	48.5
10	6.94(2H, s)	-	126.3, 129.7, 130.4, 138.3
11	2.29 (6H, s)	-	19.8
12	2.24 (3H, s)	-	21.0

1b Tuzuna ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde asidik karaktere sahip **CH** hidrojeninin $\delta = 8.72$ ppm'de singlet sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,4,6-trimetilmetilbenzil grubuna ait metil $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ hidrojenleri $\delta = 2.24$ ve 2.29 ppm 'de singlet sinyal vermektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3.74$ ve 3.65 ppm 'de multipler sinyal vermektedir. 2,4,6-trimetilmetilbenzil grubuna ait benzilik hidrojenler $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubuna ait benzilik hidrojenler $\delta = 4.59$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. 4-metoksi benzil grubuna ait benzilik hidrojenler $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ $\delta = 4.63$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. 4-metoksibenzil grubuna ait aromatik hidrojenler $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ beklenildiği gibi $\delta = 7.31$ ve 6.98 ppm'de dublet ($J=8.7$ Hz) olarak sinyal vermektedir. 2,4,6-trimetilbenzil grubuna ait aromatik hidrojenler $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ $\delta = 6.94$ ppm 'de singlet olarak sinyal vermektedir.

1b Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde **CH** karbonu $\delta = 157.1$ ppm 'de sinyal vermektedir. 4-metoksibenzil grubuna ait metoksi karbonu $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ $\delta = 55.6$ ppm 'de gözlenmektedir. 2,4,6-trimetilbenzil grubuna ait metil karbonları $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ $\delta = 19.8$ ve 21.0 ppm 'de gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonlar $\delta = 45.8$ ve 47.8 ppm 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ gruplarına ait benzilik karbonları sırası ile $\delta = 48.5$ ve 50.6 ppm 'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-4$ gruplarına ait aromatik halka karbonları sırasıyla $\delta = 126.3, 129.7, 130.4, 138.3$ ve $\delta = 114.7, 126.8, 138.4, 159.8$ ppm 'de sinyal vermektedir.



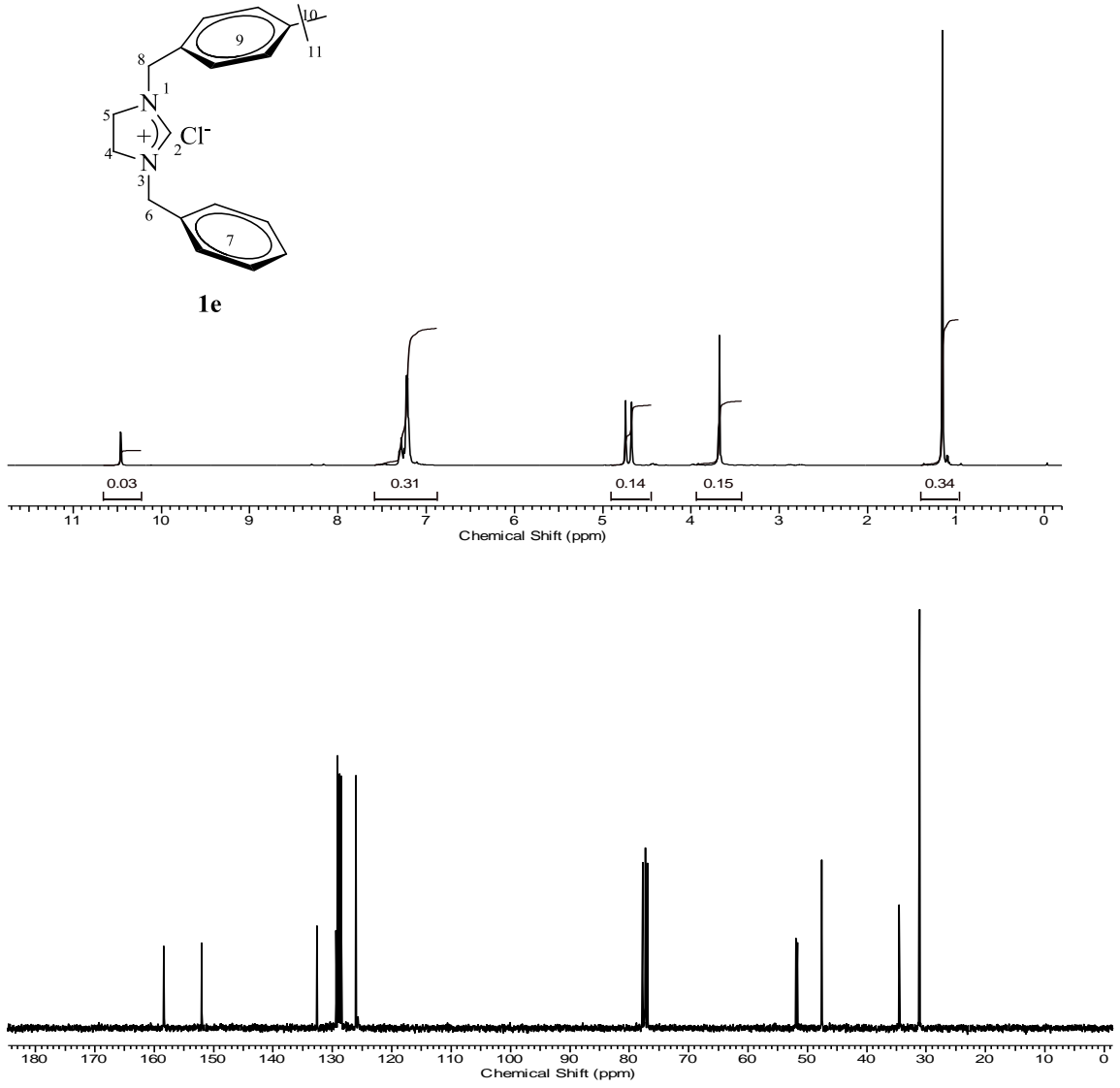
Şekil 3.3. 1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.4. 1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.03 (1H, s)	-	158.0
4,5	3.65 ve 3.75(4H, m)	-	46.8, 47.5
6	4.97 (2H, s)	-	51.7
7	6.87 ve 7.33 (4H, d)	8.7	114.5, 130.3, 134.7, 160.0
8	3.77 (3H, s)	-	55.3
9	4.82(2H, s)	-	47.3
10	6.97(1H, s)	-	124.7, 128.2, 132.7, 133.8
11	2.25(6H, s)	-	20.5
12	2.21(6H, s)	-	16.0

1c Tuzuna ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde asidik karaktere sahip **CH** hidrojeninin $\delta = 10.03$ ppm'de singlet sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 metil hidrojenleri $\delta = 2.21$ ve 2.25 ppm 'de singlet sinyal vermektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3.75$ ve 3.65 ppm 'de multipler sinyal vermektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait benzilik hidrojenler $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 $\delta = 4.73$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. 4-metoksi benzil grubuna ait benzilik hidrojenler $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 $\delta = 4.97$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. 4-metoksibenzil grubuna ait aromatik hidrojenler beklenildiği gibi $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 $\delta = 7.33$ ve 6.87 ppm'de dublet ($J=8.7$ Hz) olarak sinyal vermektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait aromatik hidrojen $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 $\delta = 6.97$ ppm 'de singlet olarak sinyal vermektedir.

1c Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde **CH** karbonu $\delta = 158.0$ ppm 'de sinyal vermektedir. 4-metoksibenzil grubuna ait metoksi karbonu $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 $\delta = 55.3$ ppm 'de gözlenmektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait metil karbonları $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 $\delta = 16.0$ ve 20.5 ppm 'de gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 46.8$ ve 47.5 ppm 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 gruplarının benzilik karbonları sırası ile $\delta = 47.3$ ve 51.7 ppm 'de sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 aromatik karbonları sırasıyla $\delta = 124.7, 128.2, 132.7, 133.8$ ve $\delta = 114.5, 130.3, 134.7, 160.0$ ppm 'de sinyal vermektedir.



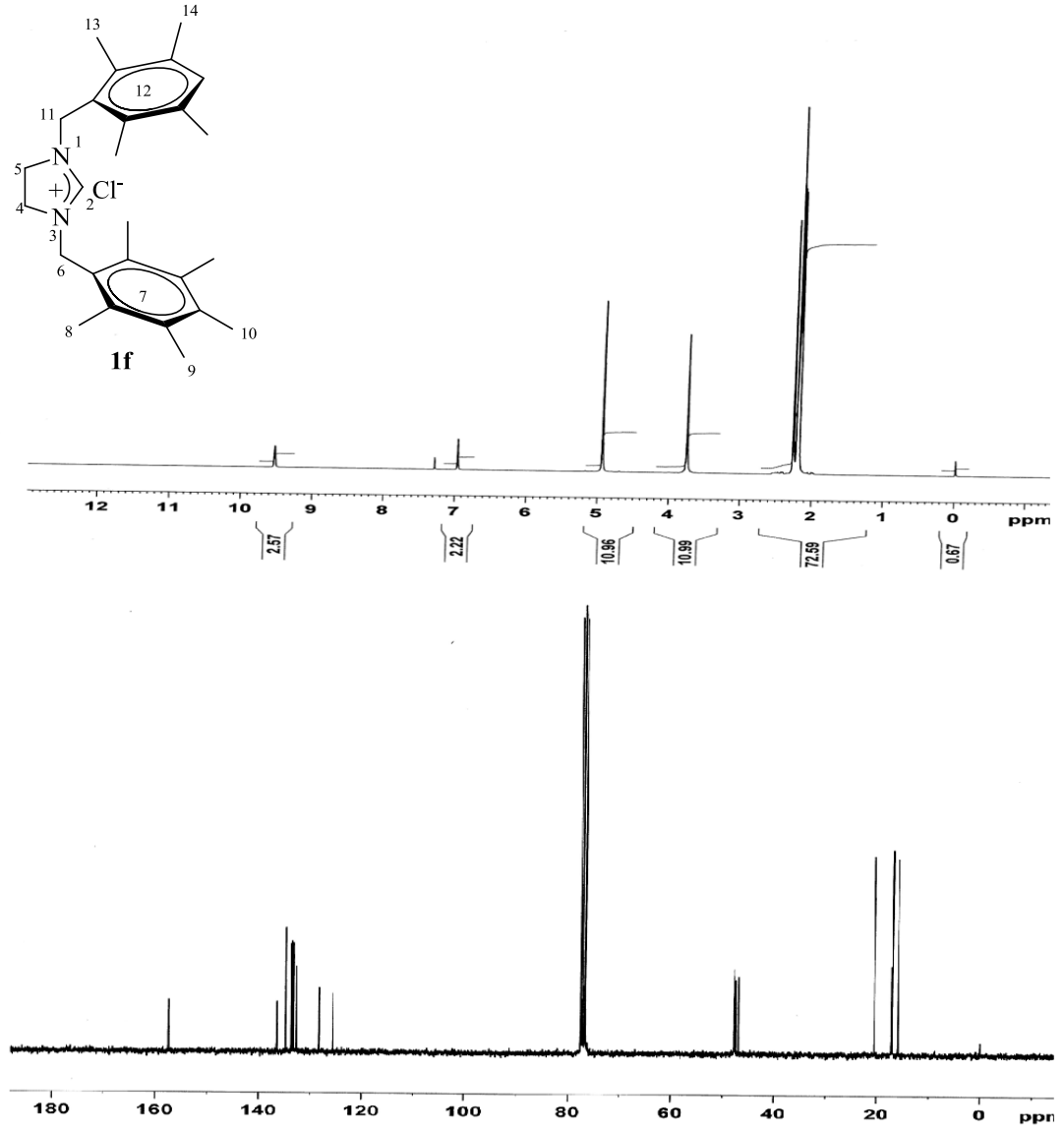
Şekil 3.4. 1e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.5. 1e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.49 (1H, s)	-	152.0
4,5	3.57(4H, s)	-	48.2
6	4.82 (2H, s)	-	52.1
7 ve 9	7.10- 7.39(9H, s)	-	157.1, 132.8, 129.8, 129.7, 129.5, 128.7, 126.7, 125.4
8	4.71(2H, s)	-	52.3
10	-	-	35.1
11	1.28(9H, s)	-	31.2

1e Tuzuna ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde asidik karaktere sahip **CH** hidrojeninin $\delta = 10.49$ ppm'de singlet sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-tertiyerbütülbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$ metil hidrojenleri $\delta = 1.28$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3.57$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. 4-tertiyerbütülbenzil grubuna ait benzilik hidrojenler $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 4.71$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. Benzil grubuna ait benzilik hidrojenler $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ $\delta = 4.82$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. Benzil grubuna $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ve 4-tertiyerbütülbenzil $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.11$ ve 7.39 ppm'de multipllet olarak sinyal vermektedir.

1e Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde **CH** karbonu $\delta = 152.0$ ppm 'de sinyal vermektedir. 4-tertiyerbütülbenzil grubuna ait ipso karbonu $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 35.1$ ppm 'de ve metil karbonları ise $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 31.2$ ppm 'de gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 48.2$ ppm 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ gruplarının benzilik karbonları sırası ile $\delta = 52.3$ ve 52.1 ppm 'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ aromatik karbonları sırasıyla $\delta = 157.1, 132.8, 129.8, 129.7, 129.5, 128.7, 126.7$ ve 125.4 ppm 'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.5. 1f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.6. 1f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.54 (1H, s)	-	157.5
4,5	3.76 (4H, s)	-	47.4 ve 46.9
6,11	4.94 (4H, s)	-	47.7
7,12	6.97(1H,s)	-	136.5, 134.7, 133.7, 133.6,133.3,132.7,128.3,125.6
8, 9, 10, 13, 14	2.27, 2.22, 2.20, 2.19(27H, s)	-	20.5, 17.2, 16.9,16.8,15.9

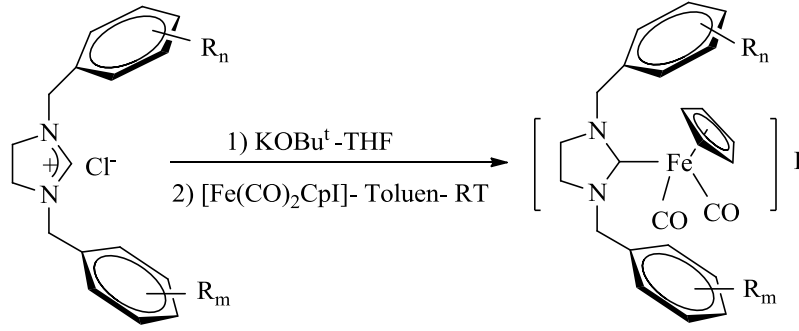
1f Tuzuna ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde asidik karaktere sahip **CH** hidrojeninin $\delta = 9.54$ ppm'de singlet sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ ve 2,3,4,5,6-pentametilbenzil $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ gruplarına ait metil hidrojenleri $\delta = 2.27, 2.22, 2.20, 2.19$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3.76$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil ve 2,3,4,5,6-pentametilbenzil gruplarına ait benzilik hidrojenler $\delta = 4.94$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait aromatik hidrojen $\delta = 6.97$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir.

1f Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde **CH** karbonu $\delta = 157.5$ ppm 'de sinyal vermektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ ve 2,3,4,5,6-pentametilbenzil $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ gruplarına ait metil karbonları $\delta = 20.5, 17.2, 16.9, 16.8, 15.9$ ppm 'de gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 46.9$ ve 47.4 ppm 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ gruplarının benzilik karbonları $\delta = 47.7$ ppm 'de sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ aromatik karbonları sırasıyla $\delta = 136.5, 134.7, 133.7, 133.6, 133.3, 132.7, 128.3, 125.6$ ppm 'de sinyal vermektedir.

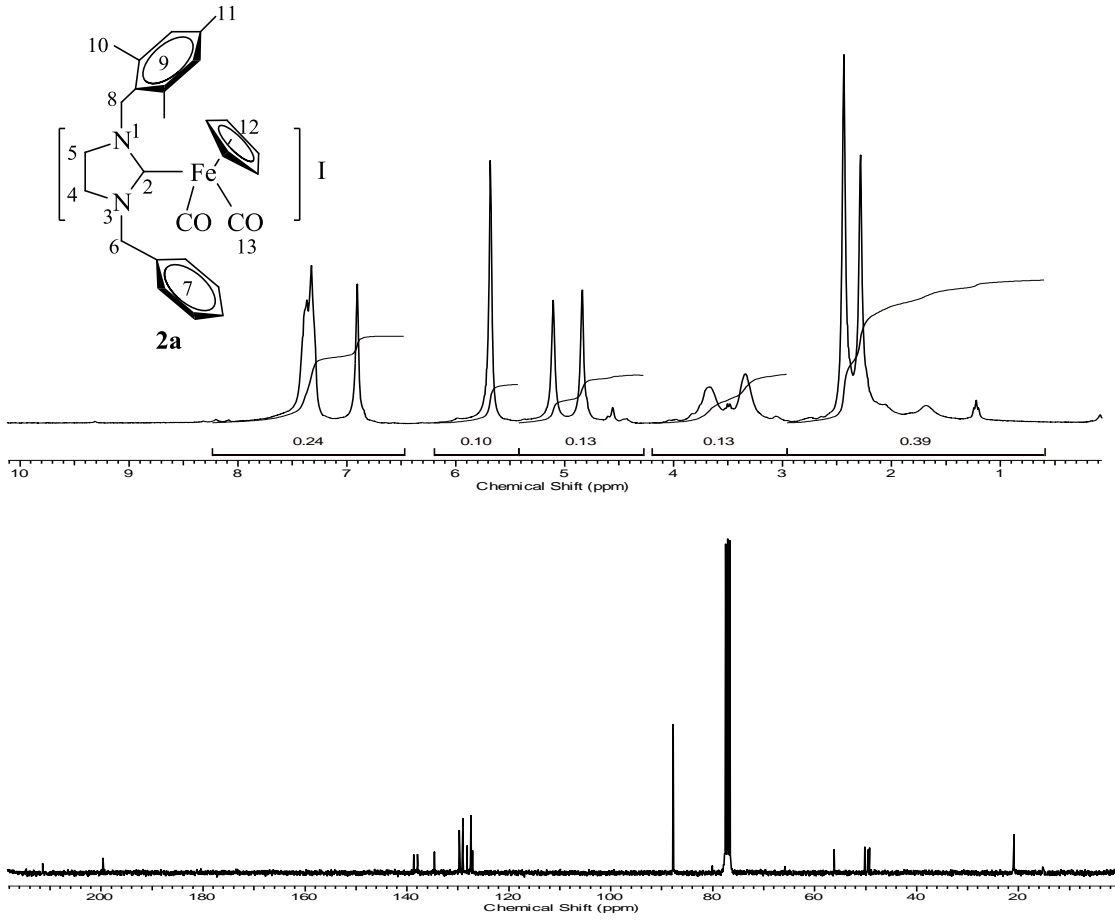
3.2. Demir Komplekslerinin Sentezi

3.2.1. Piano-stool yapıdaki demir-NHC komplekslerinin sentezi

Dikarbonil-[1,3-disübstitüyeimidazolin-2-iliden]siklopentadienildemir(II) iyodür komplekslerinin sentezi için 1,3-Disübstitüye imidazolidinyum tuzu ve KOBu^t , THF (10 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp üzerine toluen eklenerek süzüldü. Çözeltiye $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CpI}]$ eklendi ve bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime sonunda toluenin tamamı vakumda uzaklaştırılarak elde edilen katı eterle yıkandı. Yıkama sonrasında sarımsı renkte olan toz ürün vakumda kurutuldu.



Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak elde edilen yeni demir-NHC komplekslerine ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri çizelge 3.7-3.18 'de verilmiştir.



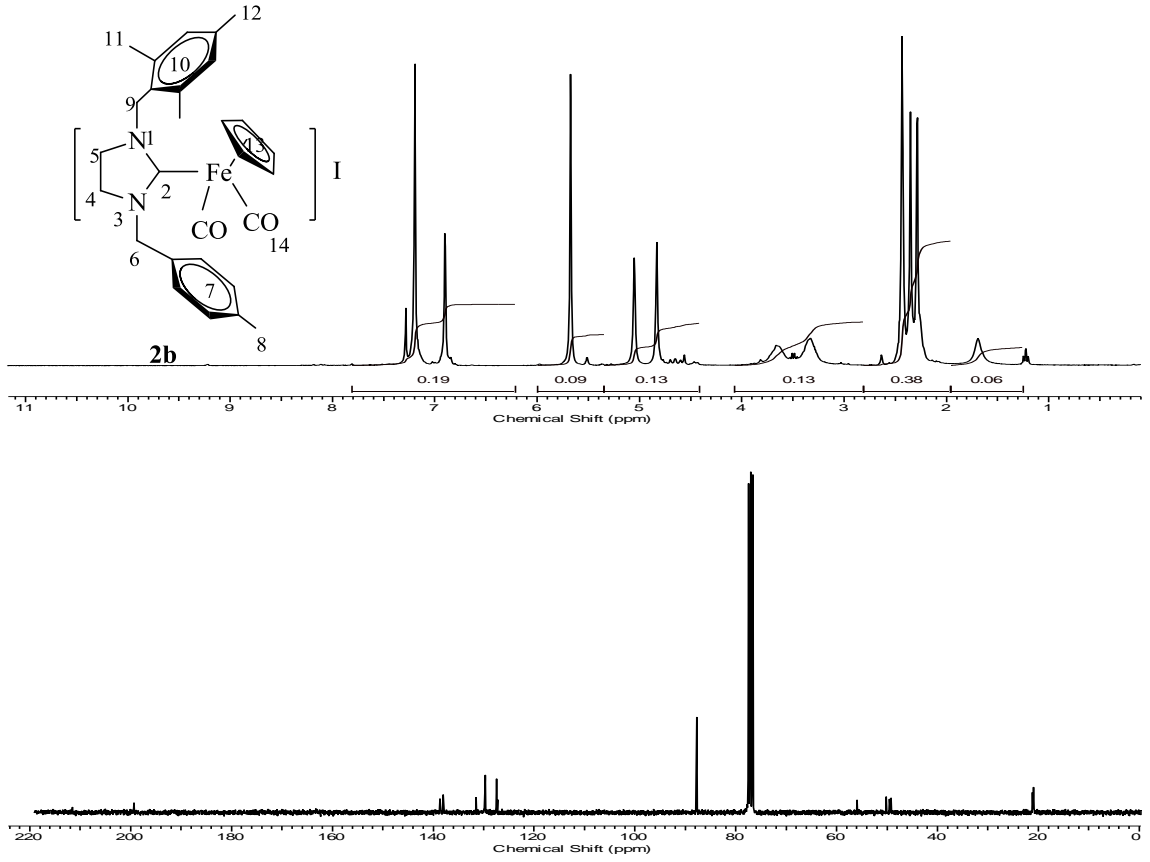
Şekil 3.6. 2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.7. 2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2		-	199.6
4,5	3.66-3.34 (4H, m)	-	49.6, 49.3
6	4.84 (2H, s)	-	56.2
7, 9	7.33-7.37 (5H, m), 6.90 (2H, s)	-	127.2, 127.5, 128.2, 129.0, 129.7, 134.6, 137.9, 138.7
8	5.10 (2H, s)	-	50.2
10,11	2.43 (6H,s), 2.23 (3H, s)	-	20.9
12	5.68 (5H, s)	-	87.8
13	-	-	211.4

2a Kompleksine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 metil hidrojenleri $\delta = 2.43$ ve 2.23 ppm'de ve benzilik hidrojenlerinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 $\delta = 5.10$ ppm 'de singlet sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenlerinin $\delta = 3.66$ ve 3.34 ppm 'de multipler sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait benzilik hidrojenler $\delta = 4.84$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasındaki (Cp) hidrojenler $\delta = 5.68$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 aromatik hidrojenler $\delta = 6.90$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. Benzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ aromatik hidrojenler $\delta = 7.33$ ve 7.37 ppm 'de multipler sinyal vermektedir.

2a Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubuna bağlı metil karbonlarının $\delta = 20.9$ ppm 'de tek bir sinyal verdiği gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 49.6$ ve 49.3 ppm 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubuna bağlı benzilik karbon $\delta = 50.2$ ppm 'de gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait benzilik karbon $\delta = 56.2$ ppm 'de sinyal vermiştir. Demire bağlı siklopentadien halkasının karbonları $\delta = 87.8$ ppm 'de tek pik olarak gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ gruplarına ait aromatik karbonlar $\delta = 127.2, 127.5, 128.2, 129.0, 129.7, 134.6, 137.9$ ve 138.7 ppm 'de sinyal vermektedir. Fe-NHC kompleksinin karben karbonu Fe- C_{karben} $\delta = 199.6$ ppm 'de sinyal verirken demire bağlı olan karbonil karbonları özdeş sinyal vererek $\delta = 211.4$ ppm 'de tek pik olarak gözlenmiştir.



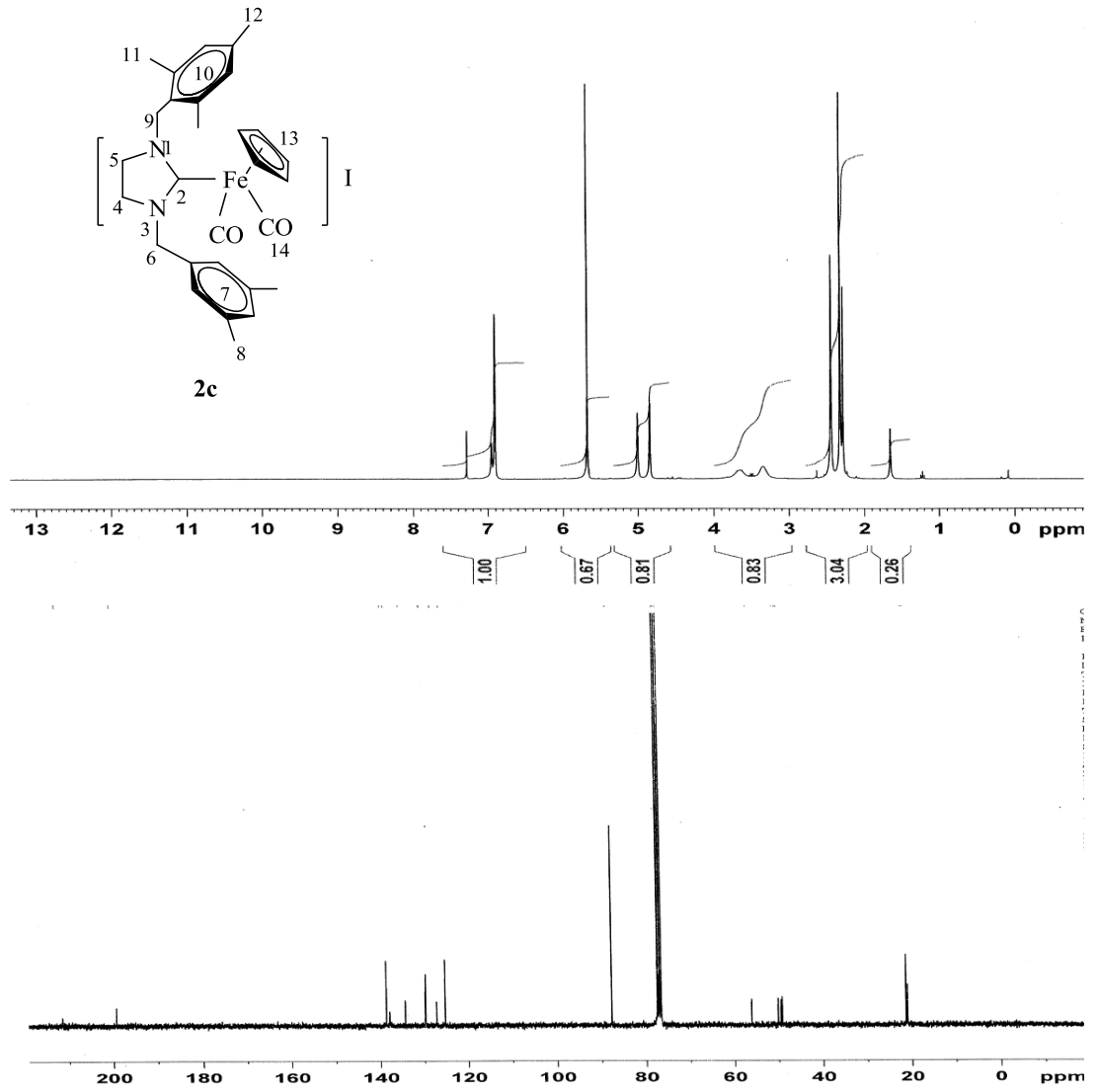
Şekil 3.7. **2b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.8. **2b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	199.4
4,5	3.66- 3.33 (4H, m)	-	49.5, 49.2
6	4.83 (2H, s)	-	55.9
7,10	7.19 (4H, s), 6.90 (2H, s)	-	138.6, 137.9, 131.4, 129.7, 129.6, 127.5, 127.2
8	2.35 (3H,s)	-	21.1
9	5.05 (2H, s)	-	50.1
11,12	2.43 (6H,s), 2.28 (3H, s)	-	20.9
13	5.67 (5H, s)	-	87.8
14	-	-	211.5

2b Kompleksine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubunun metil hidrojenlerinin $\delta = 2.43$ ve 2.28 ppm'de singlet sinyaller verdiği gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil hidrojenlerinin $\delta = 2.35$ ppm 'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenlerinin $\delta = 3.66$ ve 3.33 ppm 'de multipler sinyal verdiği gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 gruplarına ait benzilik hidrojenler sırasıyla $\delta = 4.83$ ve 5.05 ppm 'de singlet sinyaller vermektedir. Demire bağlı siklopentadien halkasındaki (Cp) hidrojenler $\delta = 5.67$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 aromatik hidrojenleri sırasıyla $\delta = 6.90$ ve 7.19 ppm 'de singlet sinyal vermektedir.

2b Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 gruplarına bağlı metil karbonlarının sırası ile $\delta = 20.9$ ve 21.1 ppm 'de sinyal verdikleri gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 49.5$ ve 49.2 ppm 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubunun benzilik karbonu $\delta = 50.2$ ppm 'de gözlenmiştir. 4-metilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 benzilik karbonu $\delta = 55.9$ ppm 'de sinyal vermiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasının karbonları $\delta = 87.8$ ppm 'de gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 gruplarına ait aromatik karbonların $\delta = 127.2, 127.5, 129.6, 129.7, 131.4, 137.9$ ve 138.6 ppm 'de sinyal verdiği gözlenmiştir. Fe-NHC kompleksinin karben karbonu $\text{Fe}-\text{C}_{\text{karben}}$ $\delta = 199.4$ ppm 'de sinyal verirken demire bağlı olan karbonil karbonları özdeş olarak $\delta = 211.5$ ppm 'de gözlenmiştir.



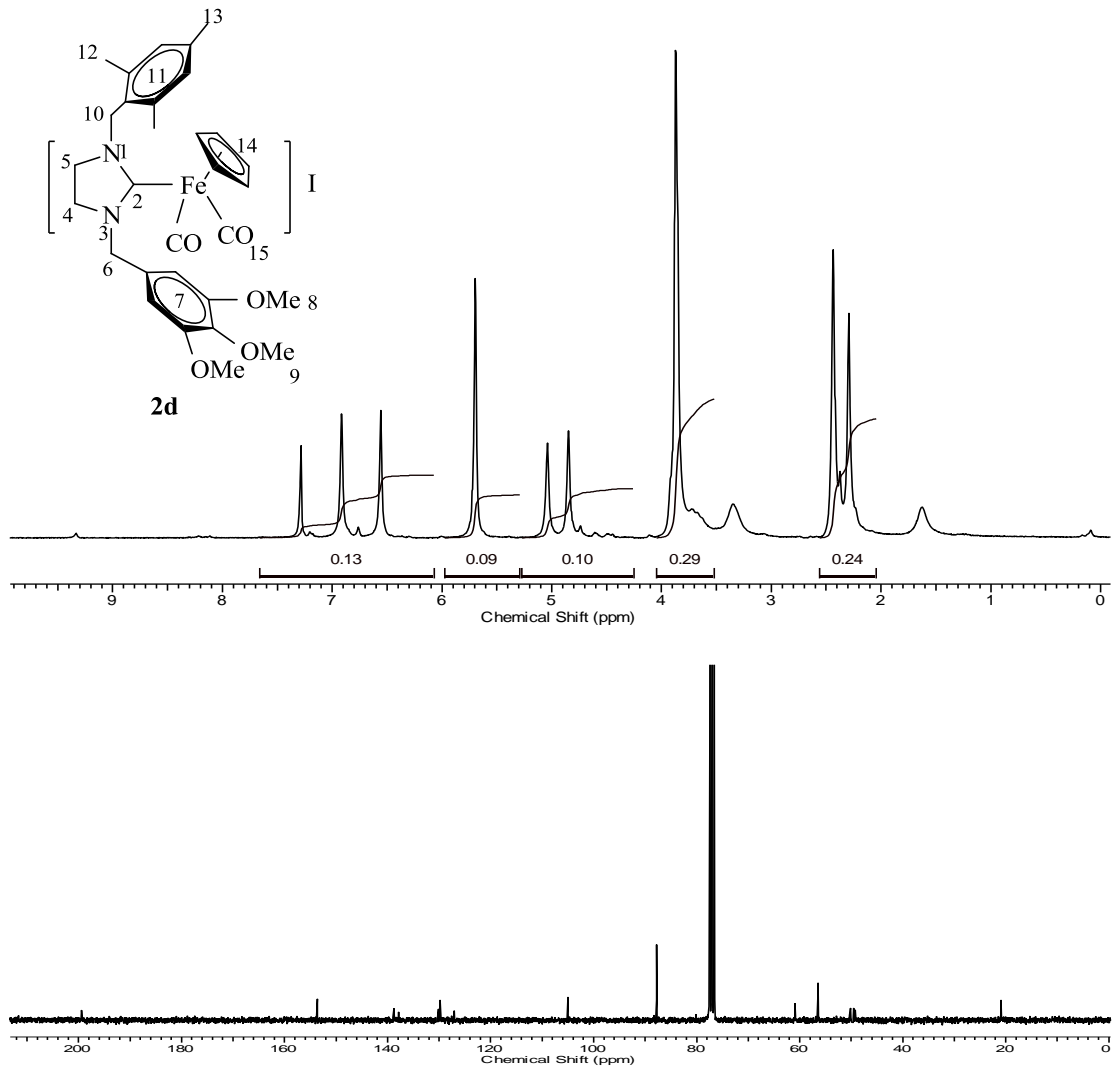
Şekil 3.8. 2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.9. 2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2		-	199.3
4,5	3.68- 3.35 (4H, m)	-	49.5, 49.2
6	4.84 (2H, s)	-	56.1
7,10	6.95 (1H, s), 6.90 (4H, s)	-	138.6, 137.9, 134.4, 129.8, 129.7, 127.2, 125.3
8	2.32 (6H,s)	-	21.3
9	5.00 (2H, s)	-	50.1
11, 12	2.44 (6H,s), 2.28 (3H, s)	-	20.9
13	5.67 (5H, s)	-	87.7
14			211.5

2c Kompleksine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubunun metil hidrojenleri $\delta = 2.44$ ve 2.28 ppm'de singlet sinyal vermiştir. 3,5-dimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 metil hidrojenlerinin $\delta = 2.32$ ppm 'de singlet sinyal verdiği görülmüştür. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenlerinin $\delta = 3.68$ ve 3.35 ppm 'de multiplet sinyal verdiği gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 gruplarına ait benzilik hidrojenler sırasıyla $\delta = 4.84$ ve 5.00 ppm 'de singlet sinyaller vermektedir. Piano-stool yapısındaki demire bağlı siklopentadien halkasındaki (Cp) hidrojenler $\delta = 5.67$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 ve aromatik hidrojenleri $\delta = 6.90$ ppm 'de singlet sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 grubuna ait aromatik hidrojen $\delta = 6.95$ ppm 'de singlet sinyal vermiştir.

2c Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 gruplarına bağlı metil karbonlarının sırası ile $\delta = 20.9$ ve 21.3 ppm 'de sinyal verdikleri gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 49.5$ ve 49.2 ppm 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubunun benzilik karbonu $\delta = 50.1$ ppm 'de gözlenmiştir. 3,5-dimetilbenzil $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 grubuna ait benzilik karbon $\delta = 56.1$ ppm 'de sinyal vermiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasının karbonları (Cp) $\delta = 87.7$ ppm 'de gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5 gruplarına ait aromatik karbonlar ise $\delta = 125.3, 127.2, 129.7, 129.8, 134.4, 137.9$ ve 138.6 ppm 'de sinyal vermiştir. Fe-NHC kompleksinin karben karbonu Fe- C_{karben} $\delta = 199.3$ ppm 'de sinyal verirken demire bağlı olan karbonil karbonları CO eşdeğer sinyaller vererek $\delta = 211.5$ ppm 'de gözlenmiştir.



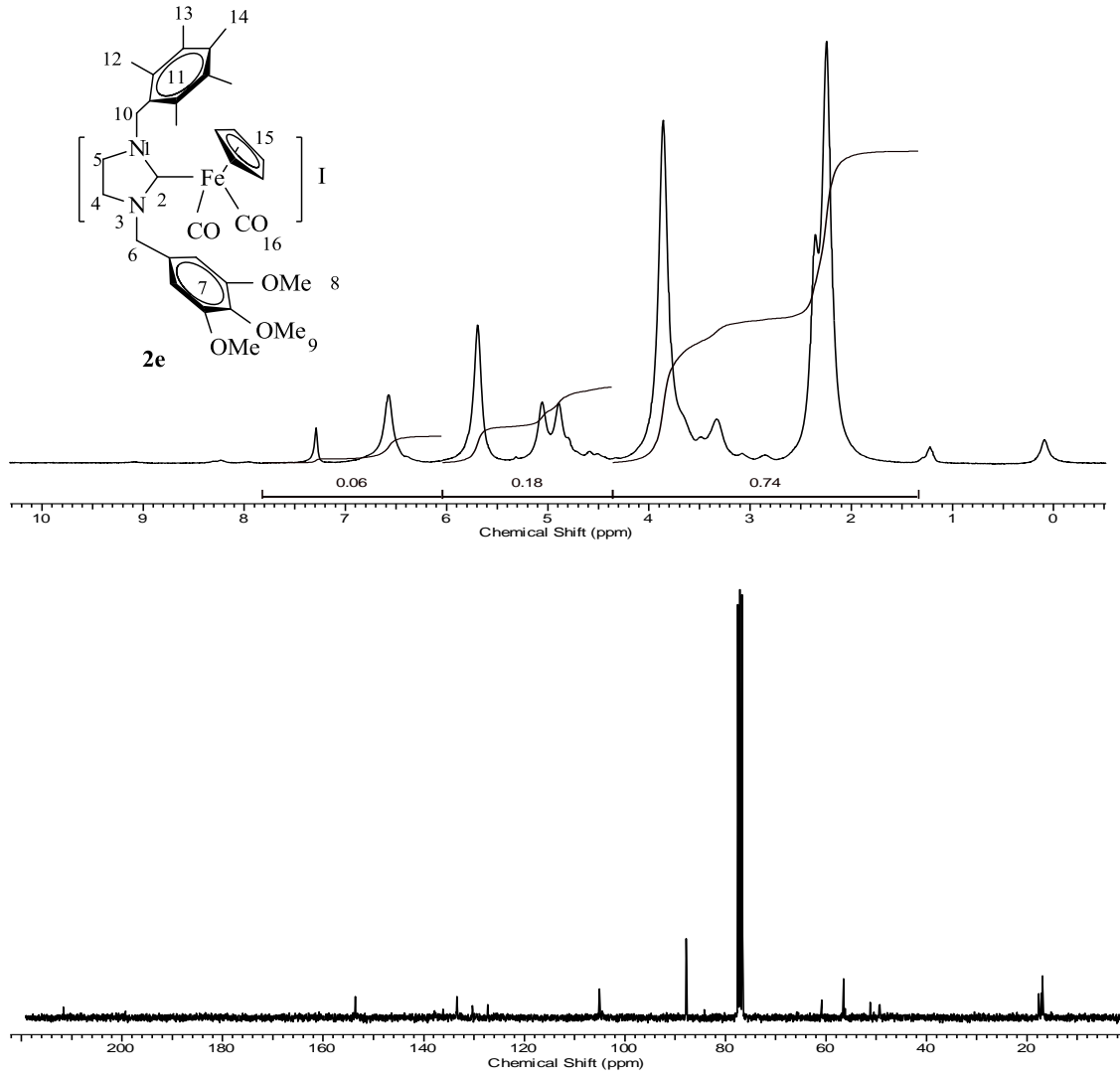
Şekil 3.9. 2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.10. 2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	199.4
4,5	3.87- 3.35 (4H, m)	-	49.5, 49.2
6	4.85 (2H, s)	-	56.5
7	6.55 (2H, s)	-	104.9, 129.8, 138.8, 153.7
8,9	3.87 (9H,s)	-	60.9
10	5.03 (2H, s)	-	50.2
11	6.91 (2H, s)	-	127.1, 130.2, 137.9
12	2.43 (6H,s), 2.29(3H, s)	-	20.9
14	5.69(5H, s)	-	87.8
15	-	-	211.5

2d Kompleksine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubunun metil hidrojenleri $\delta = 2.43$ ve 2.29 ppm'de singlet sinyaller verdiği gözlenmiştir. 3,4,5-trimetoksibenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2$ -3,4,5 metoksi hidrojenlerinin $\delta = 3.87$ ppm 'de singlet sinyal verdiği gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenlerinin $\delta = 3.87$ ve 3.35 ppm 'de multiplet sinyal verdiği gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2$ -3,4,5 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 gruplarına ait benzilik hidrojenler sırasıyla $\delta = 4.85$ ve 5.03 ppm 'de singlet sinyaller vermektedir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasındaki (Cp) hidrojenler $\delta = 5.69$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2$ -3,4,5 aromatik hidrojenleri sırası ile $\delta = 6.91$ ve 6.55 'de singlet sinyal vermiştir.

2d Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubuna bağlı metil karbonlarının $\delta = 20.9$ ppm 'de sinyal verdikleri gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 49.5$ ve 49.2 ppm 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubunun benzilik karbonu $\delta = 50.2$ ppm 'de gözlenmiştir. 3,4,5-trimetilbenzil $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2$ -3,4,5 grubuna ait benzilik karbon $\delta = 56.5$ ppm 'de sinyal vermiştir. 3,4,5-trimetilbenzil ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2$ -3,4,5 grubuna ait metoksi karbonu $\delta = 60.9$ ppm 'de sinyal vermiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasının karbonları Cp $\delta = 87.8$ ppm 'de gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2$ -3,4,5 aromatik halkalarına ait karbonların $\delta = 104.9, 127.1, 129.8, 130.2, 137.9, 138.8$ ve 153.7 ppm 'de sinyal verdiği gözlenmiştir. Piano-stool Fe-NHC kompleksinin karben karbonu Fe- C_{karben} $\delta = 199.4$ ppm 'de sinyal verdiği gözlenmiştir. Demire bağlı olan karbonil karbonları CO eşdeğer sinyaller vererek $\delta = 211.5$ ppm'de gözlenmiştir.



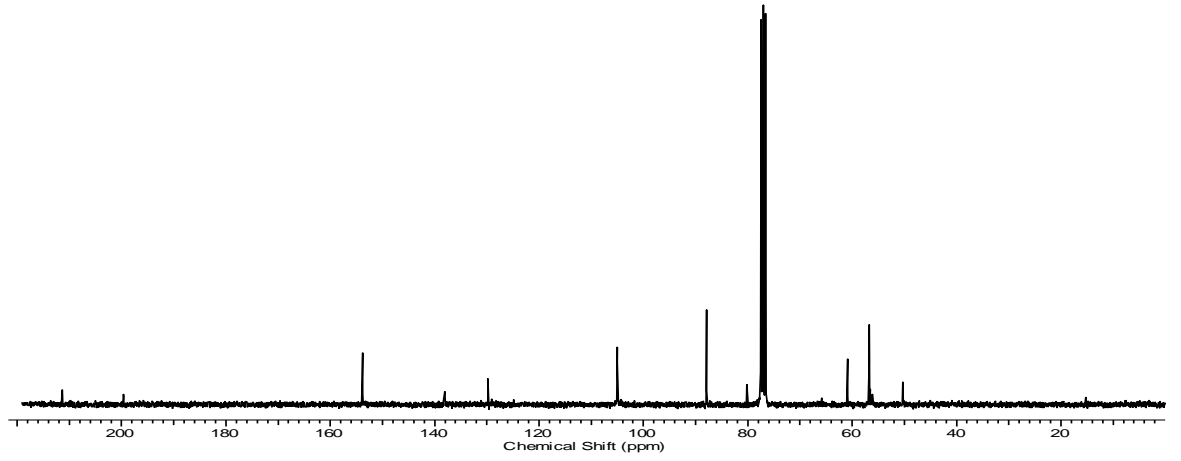
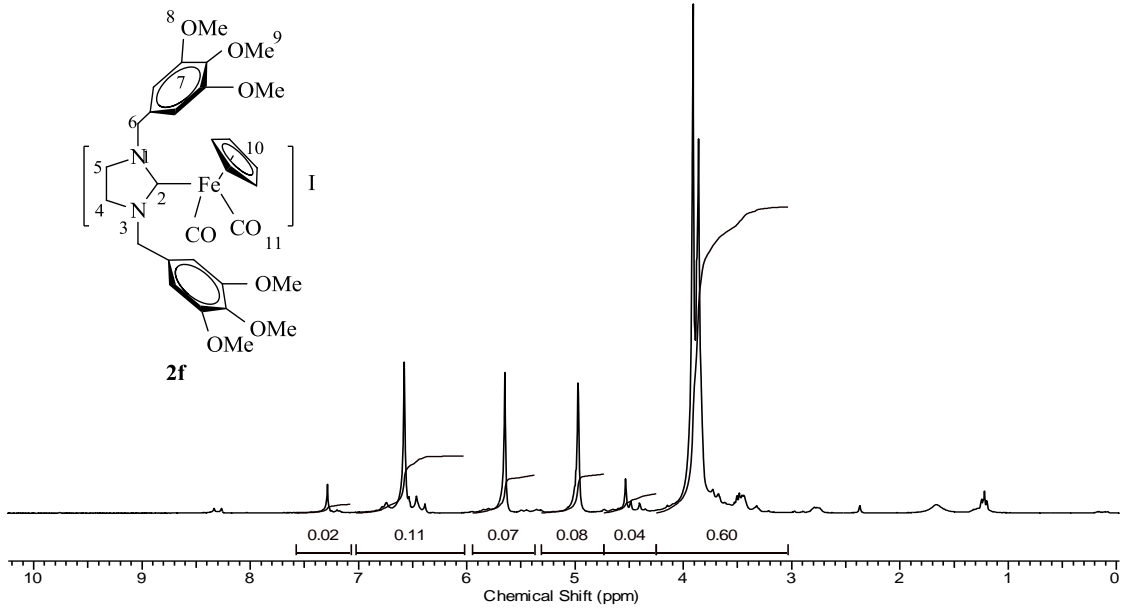
Şekil 3.10. 2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.11. 2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	199.7
4, 5	3.86-3.23 (4H, m)	-	49.4, 49.3
6	4.89 (2H, s)	-	56.5
7, 11	6.57 (2H, s)	-	105.1, 127.3, 130.3, 133.4, 133.5, 136.2, 153.6
8, 9	3.86 (9H, s)	-	60.8
10	5.05 (2H, s)	-	51.2
12, 13, 14	2.24, 2.35 (15H, s)	-	16.9, 17.2, 17.6
15	5.69 (5H, s)	-	87.8
16	-	-	211.6

2e Kompleksine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 grubunun metil hidrojenleri $\delta = 2.35$ ve 2.24 ppm'de singlet sinyaller verdiği gözlenmiştir. 3,4,5-trimetoksibenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{2-3,4,5}$ metoksi hidrojenleri $\delta = 3.86$ ppm 'de singlet sinyal vermiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenlerinin $\delta = 3.86$ ve 3.23 ppm 'de multiplet sinyal verdiği gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{2-3,4,5}$ grubuna ait benzilik hidrojenlerin $\delta = 4.89$ ppm 'de $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 grubuna ait benzilik hidrojenler ise $\delta = 5.05$ ppm 'de singlet sinyal vermiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasındaki (Cp) hidrojenler $\delta = 5.69$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{2-3,4,5}$ aromatik hidrojenleri $\delta = 6.57$ ppm 'de singlet sinyal vermiştir.

2e Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 grubuna bağlı metil karbonlarının $\delta = 16.9, 17.2$ ve 17.6 ppm 'de sinyal verdikleri gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 49.4$ ve 49.3 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 grubunun benzilik karbonu $\delta = 51.2$ ppm 'de gözlenmiştir. 3,4,5-trimetoksibenzil $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{2-3,4,5}$ grubuna ait benzilik karbon $\delta = 56.5$ ppm 'de sinyal vermiştir. 3,4,5-trimetoksibenzil ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{2-3,4,5}$ grubuna ait metoksi karbonu $\delta = 60.8$ ppm 'de sinyal vermiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasının karbonları (Cp) $\delta = 87.8$ ppm 'de gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{2-3,4,5}$ aromatik halkalarına ait karbonların $\delta = 105.1, 127.3, 130.3, 133.4, 133.5, 136.2$ ve 153.6 ppm 'de sinyal verdiği gözlenmiştir. Piano-stool Fe-NHC kompleksinin karben karbonu $\text{Fe-C}_{\text{karben}}$ $\delta = 199.7$ ppm 'de sinyal verirken demire bağlı olan karbonil karbonları CO eşdeğer sinyaller vererek $\delta = 211.6$ ppm'de gözlenmiştir.



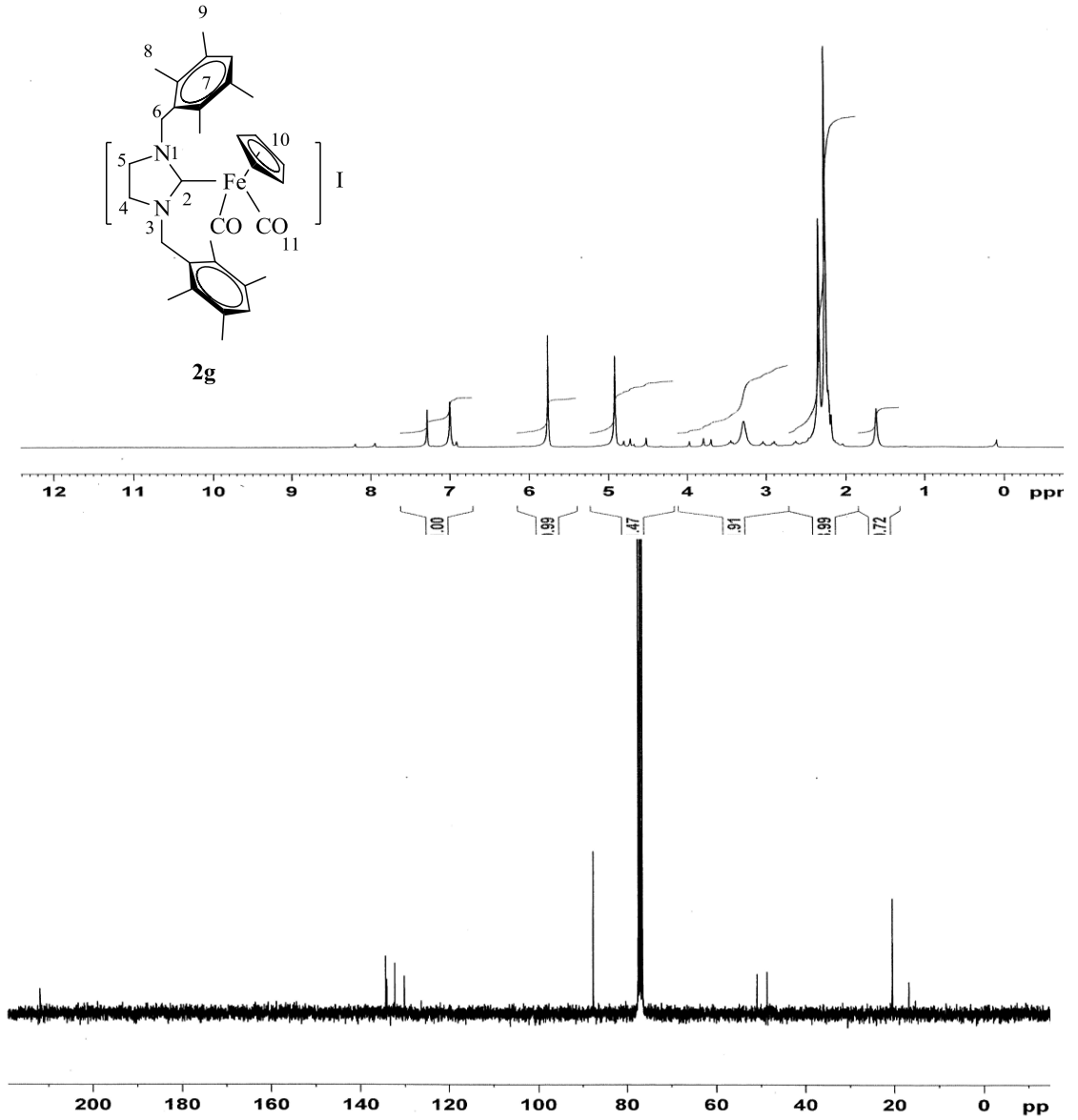
Şekil 3.11. 2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.12. 2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	199.7
4,5	3.91 (4H, s)	-	50.2
6	4.97 (4H, s)	-	56.8
7	6.58 (4H, s)	-	104.9, 129.8, 138.1, 153.8
8,9	3.86 (18H, s)	-	60.9
10	5.64 (5H, s)	-	87.9
11	-	-	211.4

2f Kompleksine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde simetrik halde bağlı olan $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{2-3,4,5}$ gruplarının metoksi hidrojenlerinin $\delta = 3.86$ ppm'de singlet sinyaller verdiği gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenlerinin $\delta = 3.91$ ppm 'de singlet sinyal verdiği gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{2-3,4,5}$ grubuna ait benzilik hidrojenlerin $\delta = 4.97$ ppm 'de singlet sinyal verdiği gözlenmiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasındaki (Cp) hidrojenler $\delta = 5.64$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{2-3,4,5}$ aromatik hidrojenleri $\delta = 6.58$ ppm 'de singlet sinyal vermiştir.

2f Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde imidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 50.2$ 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{2-3,4,5}$ grubunun benzilik karbonu $\delta = 56.8$ ppm 'de gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{2-3,4,5}$ grubuna ait metoksi karbonları $\delta = 60.9$ ppm 'de sinyal vermiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasının karbonları (Cp) $\delta = 87.9$ ppm 'de gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{2-3,4,5}$ aromatik halkalarına ait karbonların $\delta = 104.9, 129.8, 138.1$ ve 153.8 ppm 'de sinyal vermiştir. Piano-stool Fe-NHC kompleksinin karben karbonu $\text{Fe}-\text{C}_{\text{karben}}$ $\delta = 199.7$ ppm 'de sinyal verirken demire bağlı olan karbonil karbonları CO eşdeğer sinyaller vererek $\delta = 211.4$ ppm 'de gözlenmiştir.



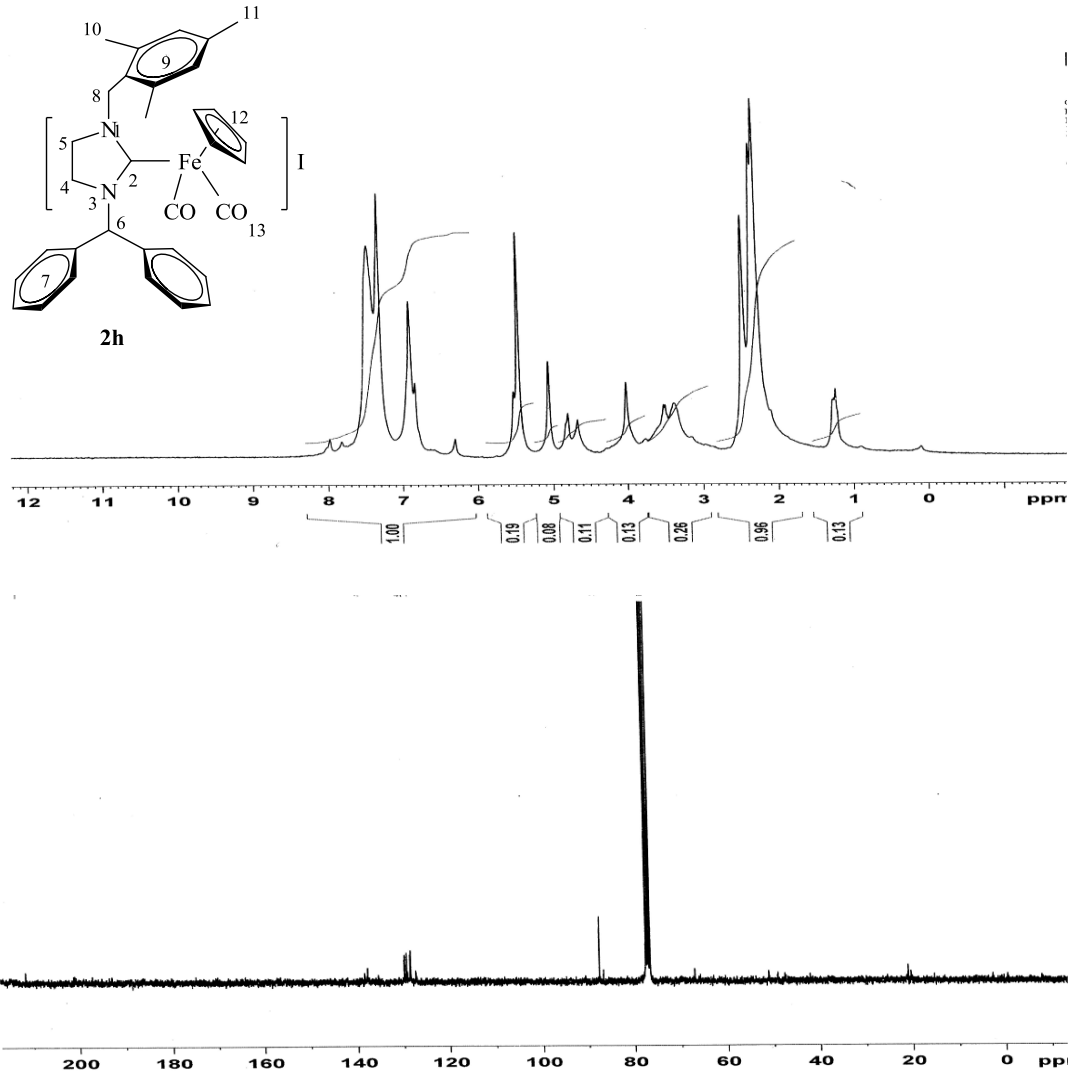
Şekil 3.12. 2g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.13. 2g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	199.3
4, 5	3.28 (4H,s)	-	48.7
6	4.91 (4H,s)	-	50.9
7	6.99 (2H,s)	-	130.2, 132.4, 134.1, 134.4
8, 9	2.25, 2.33 (24H,s)	-	16.7, 20.5
10	5.76 (5H,s)	-	87.7
11	-	-	211.9

2g Kompleksine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde simetrik halde bağlı olan $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ gruplarının metil hidrojenlerinin $\delta = 2.25$ ve 2.33 ppm'de singlet sinyaller verdiği gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenlerinin $\delta = 3.28$ ppm 'de singlet sinyal verdiği gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait benzilik hidrojenlerin $\delta = 4.91$ ppm 'de singlet sinyal verdiği gözlenmiştir. . Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasındaki (Cp) hidrojenler $\delta = 5.76$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ aromatik hidrojenleri $\delta = 6.99$ ppm 'de singlet sinyal vermiştir.

2g Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait metil karbonları $\delta = 16.7, 20.5$ ppm 'de sinyal vermiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 48.7$ 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ gruplarının benzilik karbonları $\delta = 50.9$ ppm 'de gözlenmiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasının karbonları (Cp) $\delta = 87.7$ ppm 'de gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ aromatik halkalarına ait karbonların $\delta = 130.2, 132.4, 134.1, \text{ ve } 134.4$ ppm 'de sinyal verdiği gözlenmiştir. Piano-stool Fe-NHC kompleksinin karben karbonu $\text{Fe-C}_{\text{karben}}$ $\delta = 199.3$ ppm 'de sinyal verirken demire bağlı olan karbonil karbonları CO eşdeğer sinyaller vererek $\delta = 211.9$ ppm 'de gözlenmiştir.



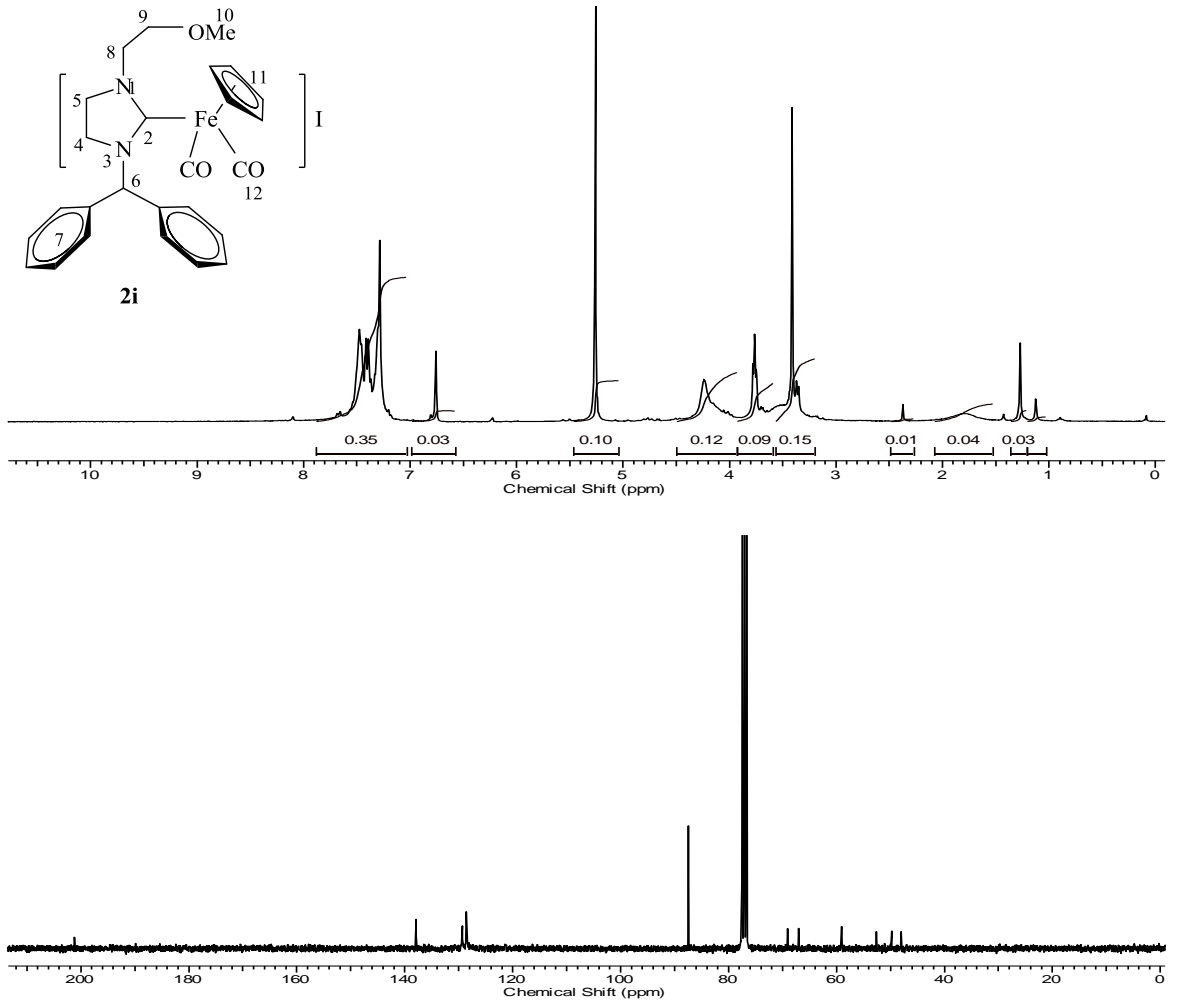
Şekil 3.13. 2h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.14. 2h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	199.7
4, 5	3.51-3.37 (4H, m)	-	49.1
6	6.82 (1H, s)	-	67.1
7,9	7.43-7.29 (10H, m), 6.89 (2H,s)	-	138.5, 137.8, 129.8, 129.4, 129.1, 128.6, 128.5, 127.3
8	5.05 (2H, s)	-	51.1
10, 11	2.45 (3H, s), 2.28 (6H,s)	-	20.9, 20.3
12	5.44 (5H,s)	-	87.6
13	-	-	211.6

2h Kompleksine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubunun metil hidrojenlerinin $\delta = 2.28$ ve 2.45 ppm'de singlet sinyaller verdiği gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenlerinin $\delta = 3.51$ ve 3.37 ppm 'de multipler sinyal verdiği gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubuna ait benzik hidrojenlerin $\delta = 5.05$ ppm 'de singlet sinyal verdiği gözlenmiştir. . Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasındaki (Cp) hidrojenler $\delta = 5.44$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ aromatik hidrojenleri $\delta = 6.89$ ppm 'de singlet sinyal vermiştir. $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ grubuna ait hidrojen $\delta = 6.82$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.29-7.43$ ppm 'de multipler sinyaller olarak gözlenmiştir.

2h Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubuna ait metil karbonları $\delta = 20.9, 20.3$ ppm 'de sinyal vermiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 49.1$ ppm 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubunun benzik karbonu $\delta = 51.1$ ppm 'de gözlenmiştir. $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ grubuna ait karbon $\delta = 67.1$ ppm 'de gözlenmiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasının karbonları Cp $\delta = 87.6$ ppm 'de gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aromatik halkalarına ait karbonların $\delta = 127.3, 128.5, 128.6, 129.1, 129.4, 129.8, 137.8$ ve 138.5 ppm 'de sinyal verdiği gözlenmiştir. Piano-stool Fe-NHC kompleksinin karben karbonu Fe- C_{karben} $\delta = 199.7$ ppm 'de sinyal verirken demire bağlı olan karbonil karbonları CO eşdeğer sinyaller vererek $\delta = 211.6$ ppm 'de gözlenmiştir.



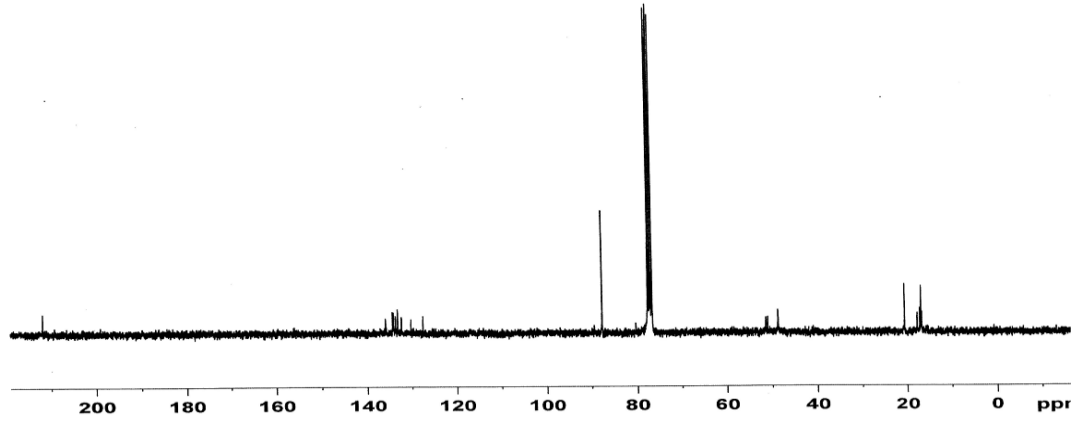
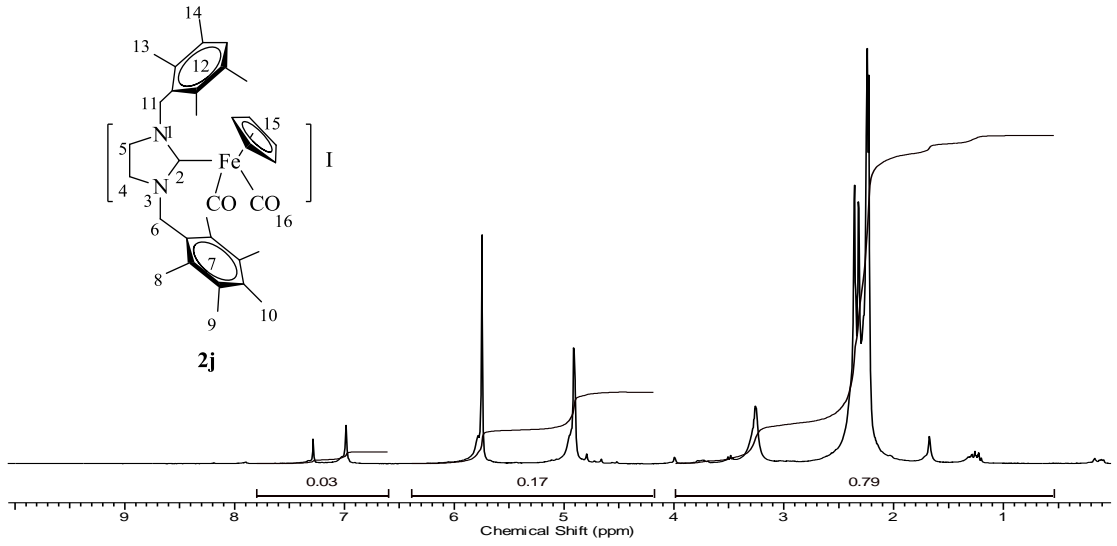
Şekil 3.14. 2i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.15. 2i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	201.1
4	3.89-3.98 (2H,m)	-	48.0
5	3.35- 3.54 (2H,m)	-	49.8
6	6.76 (1H, s)	-	67.1
7	7.13- 7.68 (10H, m)	-	128.6, 129.3, 137.9
8	4.01- 4.05 (2H, m)	-	52.7
9	3.76 (2H,t)	4.8	69.0
10	3.41 (3H,s)	-	59.1
11	5.26 (5H,s)	-	87.4
12	-	-	211.6

2i Kompleksine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenlerinin $\delta = 3.35\text{-}3.54$ ve $3.89\text{-}3.98$ ppm 'de multipler sinyal verdiği gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ grubuna ait metoksi hidrojenlerinin $\delta = 3.41$ ppm 'de singlet sinyal verdiği gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ grubunun hidrojenleri $\delta = 3.76$ ppm 'de triplet sinyal vermektedir ($J = 4.8$ Hz). $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ grubunun hidrojenleri $\delta = 4.01\text{-}4.05$ ppm 'de multipler sinyal vermiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasındaki (Cp) hidrojenler $\delta = 5.26$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ yapısı tek hidrojen $\delta = 6.76$ ppm 'de singlet sinyal vermiştir. $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ grubunun aromatik hidrojenleri için ise $\delta = 7.13\text{-}7.68$ ppm 'de multipler sinyal gözlenmiştir.

2i Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde imidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 49.8$ ve 48.0 ppm 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ve $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ karbonları sırasıyla $\delta = 52.7$ ve 69.0 ppm 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ grubunda karbon $\delta = 59.1$ ppm 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ grubundaki karbon atomu $\delta = 67.1$ ppm 'de gözlenmiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasının karbonları Cp $\delta = 87.4$ ppm 'de gözlenmiştir. $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aromatik halkalarına ait karbonların $\delta = 128.6, 129.3,$ ve 137.9 ppm 'de sinyal verdiği gözlenmiştir. Piano-stool Fe-NHC kompleksinin karben karbonu $\text{Fe-C}_{\text{karben}}$ $\delta = 201.1$ ppm 'de sinyal verirken demire bağlı olan karbonil karbonları CO eşdeğer sinyaller vererek $\delta = 211.7$ ppm 'de gözlenmiştir.



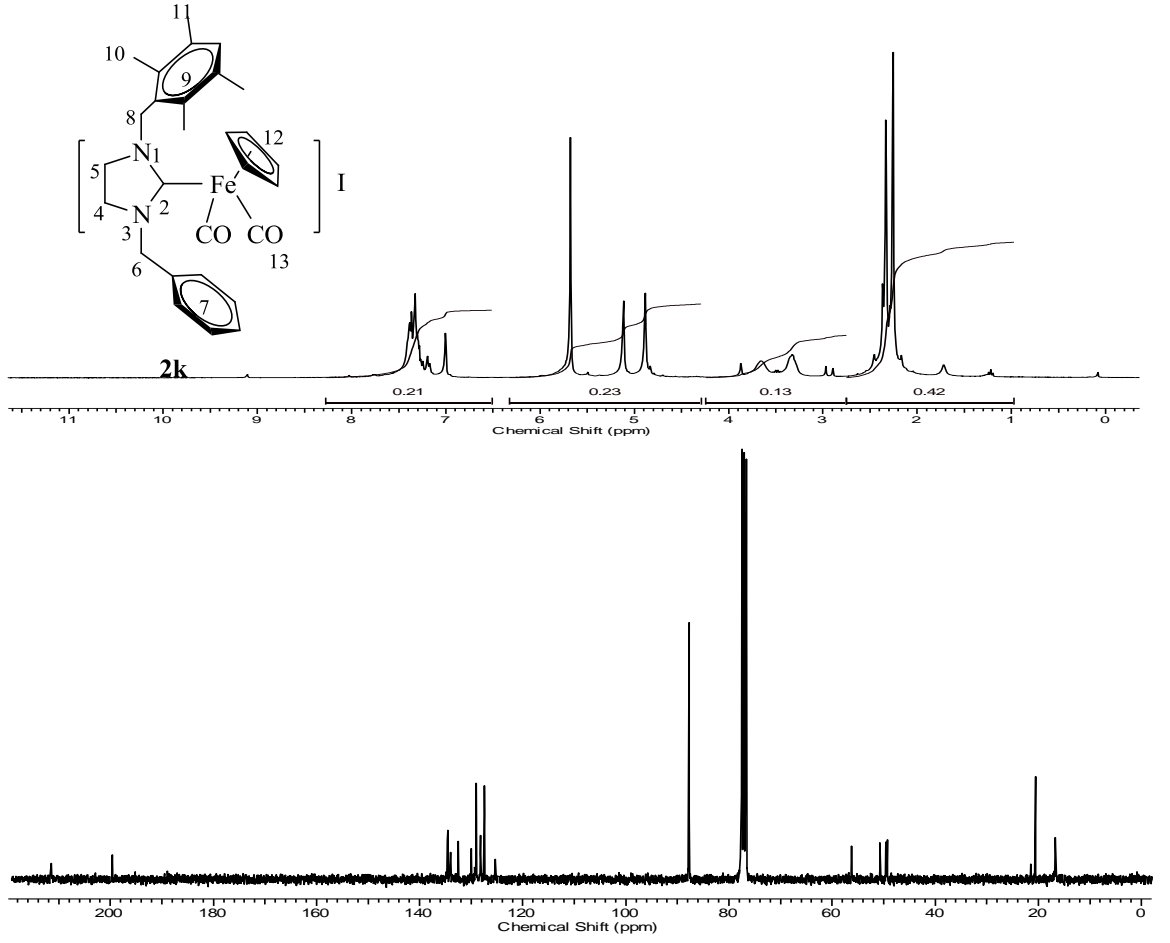
Şekil 3.15. 2j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.16. 2j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	199.3
4, 5	3.26 (4H,s)	-	49.1, 48.5
6	4.91 (4H, s)	-	51.3
7,12	6.98 (1H,s)	-	135.9, 134.4, 134.1, 133.6, 133.2, 132.4, 130.2, 127.5
8, 9, 10, 13, 14	2.23, 2.24, 2.27, 2.31, 2.35 (27H,s)	-	16.1, 16.9, 17.1,17.6, 20.5
11	4.91 (4H,s)	-	50.9
15	5.75 (5H,s)	-	87.6
16	-	-	211.8

2j Kompleksine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ metil hidrojenlerinin $\delta = 2.23, 2.24, 2.27, 2.31$ ve 2.35 ppm'de singlet sinyaller verdiği gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenlerinin $\delta = 3.26$ ppm 'de singlet sinyal verdiği gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ gruplarına ait benzilik hidrojenlerin $\delta = 4.91$ ppm 'de singlet sinyal verdiği gözlenmiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasındaki (Cp) hidrojenler $\delta = 5.75$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ aromatik hidrojen ise $\delta = 6.98$ ppm 'de singlet sinyal vermiştir.

2j Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ gruplarına ait metil karbonları $\delta = 16.1, 16.9, 17.1, 17.6$ ve 20.5 ppm 'de sinyal verdiği belirlenmiştir İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 49.1$ ve 48.5 ppm 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ gruplarının benzilik karbonları sırasıyla $\delta = 50.9$ ve 51.3 ppm 'de gözlenmiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasının karbonları Cp $\delta = 87.6$ ppm 'de gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ aromatik halkalarına ait karbonların $\delta = 127.5, 130.2, 132.4, 133.2, 133.6, 134.1, 134.4$ ve 135.9 ppm 'de sinyal verdiği gözlenmiştir. Piano-stool Fe-NHC kompleksinin karben karbonu Fe- C_{karben} $\delta = 199.3$ ppm 'de sinyal verirken, demire bağlı olan karbonil karbonları CO eşdeğer sinyaller vererek $\delta = 211.8$ ppm 'de gözlenmiştir.



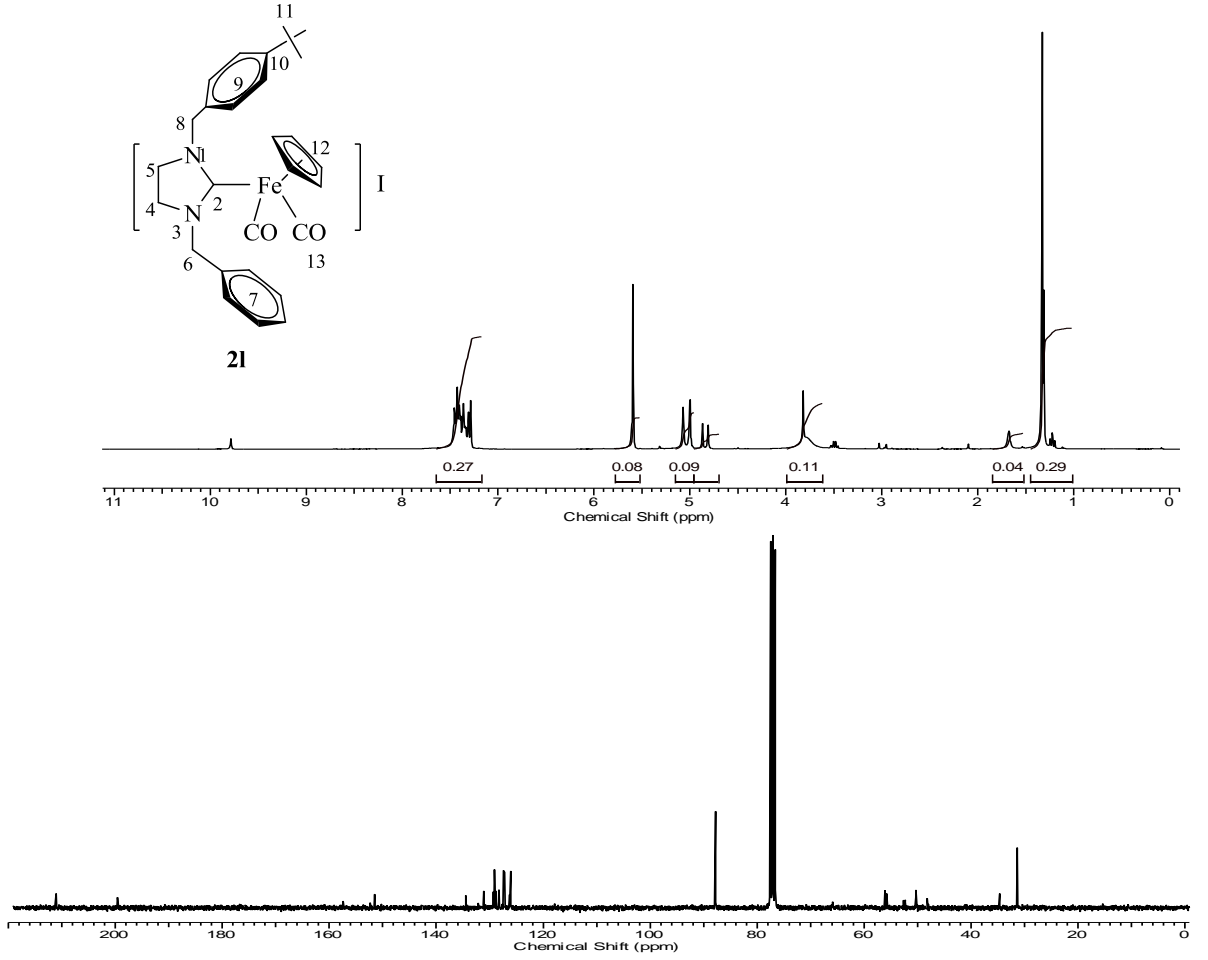
Şekil 3.16. 2k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.17. 2k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	199.7
4, 5	3.65-3.32 (4H,m)	-	49.5, 49.3
6	4.88 (2H, s)	-	56.2
7, 9	7.17- 7.39 (5H,m), 7.00 (1H,s)	-	125.3, 127.5, 128.2, 129.0, 130.0, 132.5, 134.0, 134.5, 134.6
8	5.11 (2H, s)	-	50.7
10, 11	2.25, 2.33 (12H,s)	-	16.7, 20.5
12	5.67 (5H,s)	-	87.7
13	-	-	211.4

2k Kompleksine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 grubunun metil hidrojenlerinin $\delta = 2.25$, ve 2.33 ppm'de singlet sinyaller verdiği gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenlerinin $\delta = 3.32$ ve 3.65 ppm 'de multipler sinyaller verdiği gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait benzilic hidrojenlerin $\delta = 4.88$ ppm 'de singlet sinyal verdiği gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 grubunun benzilic hidrojenleri ise $\delta = 5.11$ ppm 'de singlet sinyal vermiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasındaki (Cp) hidrojenler $\delta = 5.67$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 aromatik hidrojenleri $\delta = 7.00$ ppm 'de singlet sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.17$ - 7.39 ppm 'de multipler sinyaller vermektedir.

2k Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 grubunun metil karbonlarına ait sinyaller $\delta = 16.7$ ve 20.5 ppm 'de belirlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 49.3$ ve 49.5 ppm 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ gruplarının benzilic karbonları sırasıyla $\delta = 50.7$ ve 56.2 ppm 'de gözlenmiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasının karbonları Cp $\delta = 87.7$ ppm 'de gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ aromatik halkalarına ait karbonların $\delta = 125.3$, 127.5 , 128.2 , 129.0 , 130.0 , 132.5 , 134.0 , 134.5 ve 134.6 ppm 'de sinyal verdiği gözlenmiştir. Piano-stool Fe-NHC kompleksinin karben karbonu $\text{Fe}-\text{C}_{\text{karben}}$ $\delta = 199.7$ ppm 'de sinyal verirken demire bağlı olan karbonil karbonları CO eşdeğer sinyaller vererek $\delta = 211.4$ ppm 'de gözlenmiştir.



Şekil 3.17. 21 Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.18. 21 Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	199.6
4, 5	3.82 (4H,m)	-	50.2
6	4.99 (2H, s)	-	56.1
7,9	7.28, 7.45 (9H,m)	-	126.1, 127.2, 127.3, 128.3, 128.8, 129.1, 131.1, 134.4, 151.5
8	5.07 (2H, s)	-	55.8
10	-	-	34.6
11	1.33 (9H, s)	-	31.3
12	5.59 (5H,s)	-	87.8
13	-	-	211.1

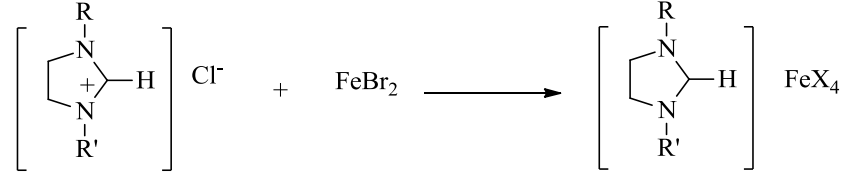
21 Kompleksine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{-4}$ grubunun metil hidrojenlerinin $\delta = 1.33$ ppm'de singlet sinyaller verdiği gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenlerinin $\delta = 3.82$ ppm 'de multipler sinyaller verdiği gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{-4}$ gruplarına ait benzik hidrojenler sırasıyla $\delta = 4.99$ ve 5.07 ppm 'de singlet sinyaller verdiği gözlenmiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasındaki (Cp) hidrojenler $\delta = 5.59$ ppm 'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{-4}$ gruplarına ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.28\text{-}7.44$ ppm 'de multipler sinyal vermiştir.

21 Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{-4}$ grubunun metil karbonlarına ait sinyaller $\delta = 31.3$ ppm 'de belirlenmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{-4}$ grubuna ait karbon $\delta = 34.6$ ppm 'de belirlenmiştir. İmidazol halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 50.2$ ppm 'de sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{-4}$ grubunun benzik karbonu $\delta = 55.8$ ppm 'de gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubunun benzik karbonu $\delta = 56.1$ ppm 'de belirlenmiştir. Piano-stool halkasındaki demire bağlı siklopentadien halkasının karbonları (Cp) $\delta = 87.8$ ppm 'de gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{-4}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ aromatik halkalarına ait karbonların $\delta = 126.1, 127.2, 127.3, 128.3, 128.8, 129.1, 131.1, 134.4$ ve 151.5 ppm 'de sinyal verdiği gözlenmiştir. Piano-stool Fe-NHC kompleksinin karben karbonu $\text{Fe-C}_{\text{karben}}$ $\delta = 199.6$ ppm 'de sinyal vermiştir. Demire bağlı olan karbonil karbonları CO eşdeğer sinyaller vererek $\delta = 211.1$ ppm 'de gözlenmiştir.

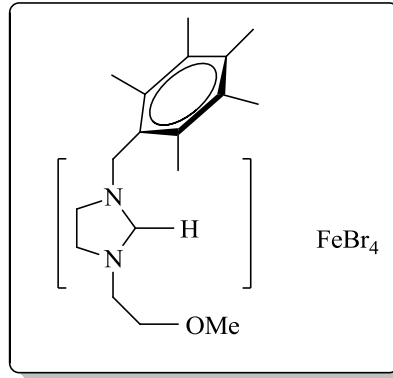
Sentezlenen tüm piano-stool yapısındaki Fe-NHC komplekslerine ait NMR verileri literatürle uyumludur [83].

3.2.2. İmidazolidinyum-ferrat Komplekslerinin Sentezi

3.2.2.1. 1,3-Disübstitüeyimidazolidinyumtetrabromoferrat komplekslerinin sentezi

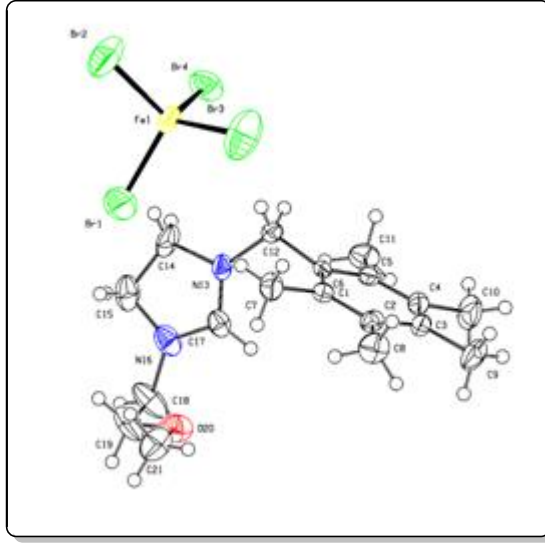


1,3-Disübstitüye imidazolidinyum tuzları kullanılarak FeBr_2 ile etkileştirilerek beklenen $(\text{NHC})_2\text{Fe}(\text{X})_2$ türü bileşikler yerine NMR de aktif olmayan paramanyetik özellikte olan literatürde örnekleri belirtilmemiş ferrat komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi. Bu tür bileşiklerin karakterizasyonunda NMR ölçümlerinin alınamamış olması yapının aydınlatılması için özellikle X-ışını yönteminin kullanılmasını gerekli kılmıştır. Bu amaçla sentezlenen bu bileşiklerin X-ışını analizine uygun kristalleri elde etmek için çalışmalar yapılmış olup uygun kristaller **3a** bileşiği için başarıyla elde edilmiştir (Şekil 3.18). Bileşiğe ait X-ışını yapısı şekil 3.19 da verilmiştir.



3a

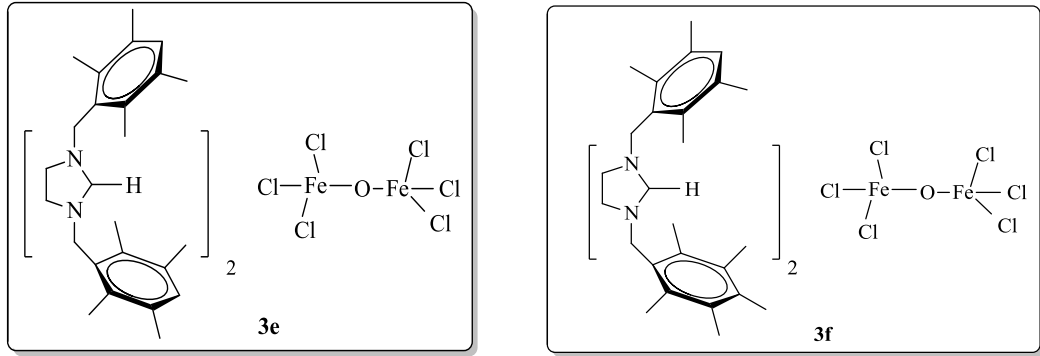
Şekil-3.18.[1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(metoksietil)imidazolidinyum] tetrabromoferrat



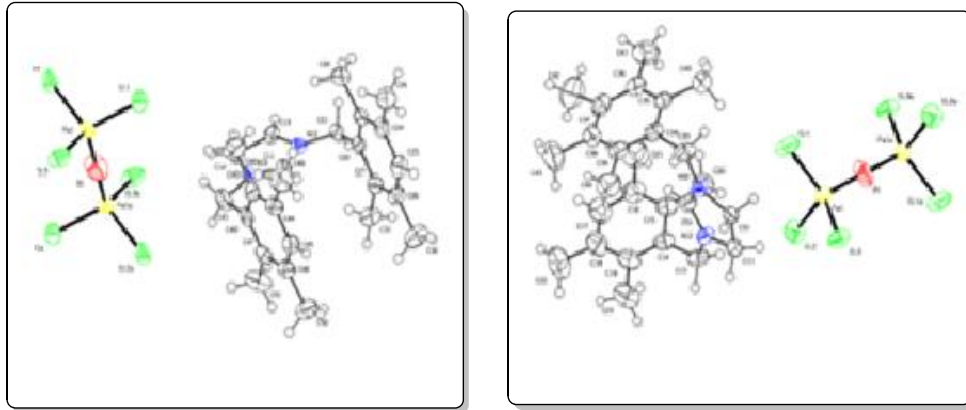
Şekil 3.19. 3a bileşiğe ait X- ışını yapısı

3a Bileşiğinin X-ışını sonuçlarından elde edilen veriler göre seçilen bağ uzunlukları (Å) ve açıları (deg): Fe(1)- Br(1) = 2.3192(18), Fe(1)-Br(2) = 2.2960(18), Br(4)-Fe(1) = 2.3079(16), Br(3)-Fe(1) = 2.2760(19); Br(3)- Fe(1)- Br(2) = 109.14(8), Br(3)-Fe(1)- Br(4) = 107.90(7), Br(2)-Fe(1)- Br(4) = 112.84(7), Br(3)- Fe(1)- Br(1) = 111.39(8), Br(2)-Fe(1)-Br(1) = 108.08(7), Br(4)-Fe(1)-Br(1) = 107.53(7) şeklinde verilmekte olup bu tür bileşiklere literatürde henüz rastlanmamaktadır.

Yukarıda belirtilen çalışma istenilen yapıda Fe-NHC kompleksinin elde edilememiş olması üzerine bir sonraki çalışmada demir tuzu olarak Fe(OAc)₂ kullanılarak imidazolidinyum tuzu ile etkileştirilmiştir. Ancak ürün olarak yine karben kompleksi yerine literatürde örneği bulunmayan oksijen köprülü katyonik demir(III) bileşiği elde edilmiştir. Kompleksin manyetik özelliğinden dolayı yapısal karakterizasyonda NMR sonucu yeterli bilgi vermediğinden X-ışınına uygun kristal elde edilerek bileşiklerin yapısı aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşikler içerisinde **3e** ve **3f** bileşikleri için X-ışını analizi için uygun kristaller elde edilmiş olup açık yapıları şekil 3.20 ve X-ışını yapıları şekil 3.21’de verilmiştir.



Şekil 3.20. Oksijen köprülü **3e** ve **3f** kompleksleri



Şekil 3.21. **3e** ve **3f** bileşiklerine ait X- ışını yapısı

Bu bileşiklerin X-ışını analizinden elde edilen verilere göre seçilen bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 3.19’ de verilmiştir.

Çizelge 3.19. **3e** ve **3f** bileşiklerine ait seçilen bağ uzunlukları (Å)ve açıları (deg)

	3e	3f
Fe(1)-O(1)	1.7444(6)	1.7411(5)
Fe(1) – Cl(1)	2.2217(13)	2.2133(11)
Fe(1) – Cl(2)	2.2326(14)	2.2165(11)
Fe(1) – Cl(3)	2.2211(14)	2.2279(11)
O(1) – Fe(1a)	1.7444(6)	1.7411(5)

O(1)- Fe(1)- Cl(1)	107.08(5)	111.01(4)
O(1)- Fe(1)- Cl(2)	111.15(5)	107.35(4)
Cl(1)- Fe(1)- Cl(2)	108.91(5)	111.08(5)
O(1)- Fe(1)- Cl(3)	110.90(5)	110.81(4)
Cl(1)- Fe(1) – Cl(3)	111.04(6)	107.49(4)
Cl(2)- Fe(1) – Cl(3)	107.76(5)	109.11(4)
Fe(1a) – O(1)- Fe(1)	180	180.00(3)

X-ışını verilerinden görüldüğü üzere kompleksin oksijen köprülü ferrat kısmında köprü konumu doğrusal yapıdadır. Belirtilen yapıda bir demir kompleksine literatürde henüz rastlanmamıştır.

3.3. Fe-NHC Kompleks Katalizli Tepkimeler

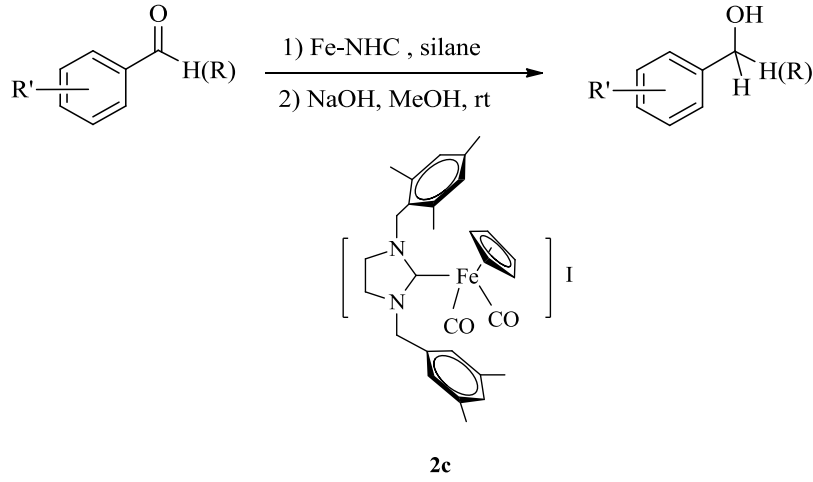
3.3.1. Hidrosilasyon tepkimesi

Ketonların indirgenerek karşılık gelen sekonder alkollere dönüşümünde, stokiometrik hidrür bileşikleri ya da indirgeme bileşiği olarak formik asit/2-propanol(H-transfer tepkimesi için) veya hidrojen molekülü (hidrojenasyon için) ve katalizör kullanımı gerekmektedir. Karbonil grubunun indirgenmesinde yukarıdaki yöntemlere kuvvetli bir alternatif ise hidrosilasyon ve ardından oluşan silil eterin hidrolizini içeren iki basamaklı katalitik bir prosestir.

Yeni [Fe(Cp)(CO)₂(NHC)]I yapılı katyonik komplekslerinin (**2a-2c** ve **2f-2h**) aldehit ve ketonların hidrosilasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi (Çizelge 3.20).

Hidrosilasyon tepkimesi optimizasyonu için karbonil bileşikleri olarak benzaldehit ve asetofenon kullanıldı. Katalizör olarak **2c** (%1mol) kullanıldığında hidrür kaynağı olarak (1.2 eşdeğer) farklı silanlar incelendi ve 100 °C ‘de 1 saatte fenilsilanın tam bir dönüşümü ile iyi aktivite gösterdiği saptandı. Aynı şartlarda aynı katalizörün düşük miktarı ile (%0.5 mol) çalışınca da tam dönüşümün gerçekleştiği belirlendi. Tepkime daha sonra PMHS ve TMDS dahil olmak üzere çeşitli silanlar ile de yapıldı ve sadece fenilsilan ile iyi bir dönüşüm elde edildi. Özellikle katyonik kompleks **2c**’nin katalitik aktivitesi toluen, THF gibi çözücülerde ve çözücü olmaksızın gerçekleştirilen koşullarda da iyi bir aktivite gösterdi (Çizelge 3.20).

Çizelge 3.20.Asetofenon ve benzaldehitin hidrosilasyonu için optimizasyon koşulları

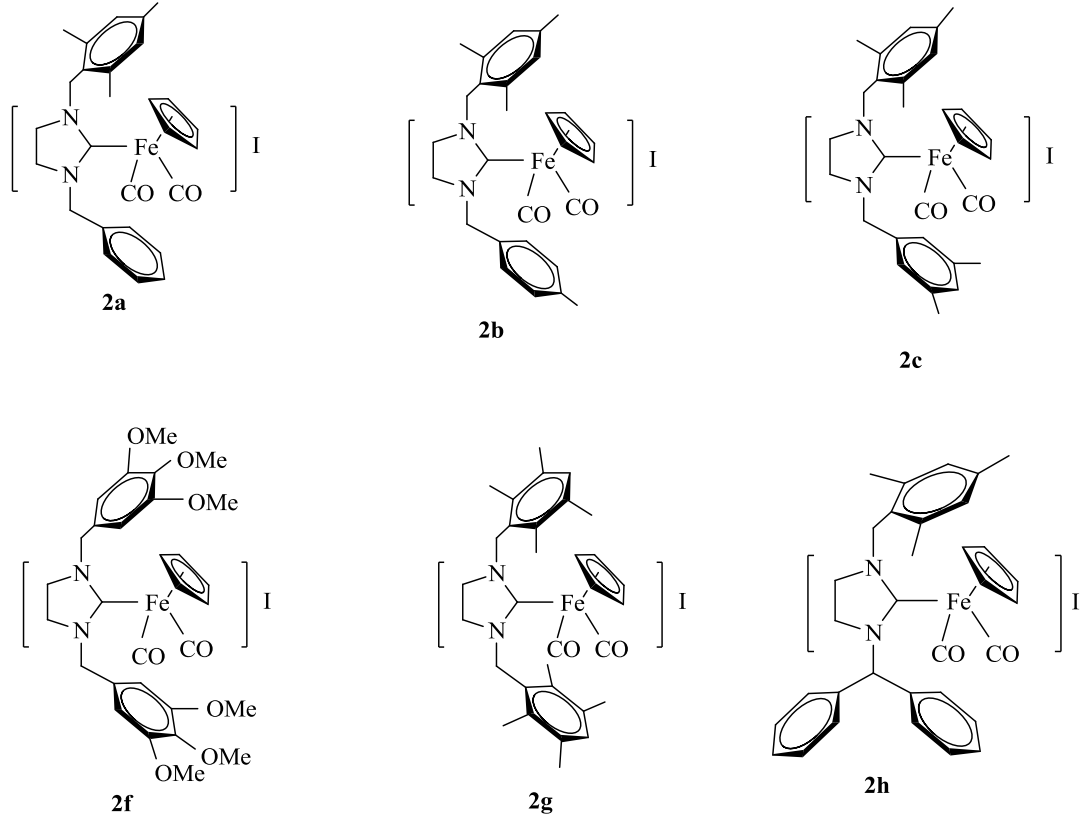


Deney No	Karbonil Bileşiği	2c (% mol)	Silan	Zaman (saat)	Sıcaklık (°C)	Dönüşüm (%)
1	Benzaldehit	1	Ph ₃ SiH	6	100	-
2		1	Ph ₂ SiH ₂	6	100	-
3		1	(MeO) ₂ PhSiH	6	100	-
4		1	PhSiH ₃	1	100	> 97
5		0.5	PhSiH ₃	1	100	> 97
6	Asetofenon	1	PhSiH ₃	24	50	66
7		1	PhSiH ₃	4	100	86

Tepkime koşulları: Karbonil bileşikleri (1.0 mmol), Fe-NHC kompleksi (%0.5mol-%1 mol), silan (1.2 mmol) 50 °C-100 °C 1-24 saat. Bazik hidroliz koşulları (Metanol/NaOH). % verim GS-MS ile belirlendi. Verim hesabında karbonil bileşiği esas alındı.

Daha sonra bu optimize koşullar altında farklı NHC- ligantları demir-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri incelendi. Sonuçlar çizelge 3.21 de verilmiştir.

Çizelge 3.21. 2a-2c ve 2f-2h demir katalizörleri tarafından karbonil bileşiklerinin hidrosilasyonu



Karbonil bileşikleri	Verim (%)					
	2a	2b	2c	2f	2g	2h
C ₆ H ₅ -CHO	85 (1 h)	80 (1 h)	94 (1 h)	80 (1 h)	89 (1 h)	90 (1 h)
<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄ -CHO	88 (1 h)	70 (1 h)	85 (1 h)	71 (1 h)	79 (1 h)	72 (1 h)
2,5-(OMe) ₂ -C ₆ H ₃ -CHO	98 (5')	75 (5')	> 98 (5')	97 (5')	96 (5')	78 (5')
3,4,5-(OMe) ₃ -C ₆ H ₂ -CHO	90 (30')	81 (30')	>98 (30')	>98 (30')	98 (30')	>98 (30')
<i>p</i> -(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄ -CHO	>98 (30')	96 (30')	98 (30')	86 (30')	95 (30')	93 (30')
C ₆ H ₅ -COCH ₃	75 (4 h)	81 (4 h)	86 (4 h)	65 (4 h)	71 (4 h)	68 (4 h)
<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ -COCH ₃	89 (2 h)	87 (2 h)	96 (2 h)	73 (2 h)	71 (2 h)	84 (2 h)

Tepkime koşulları: Karbonil bileşikleri (1.0 mmol), Fe-NHC kompleksi (%1 mol), silan (1.2 mmol) 100 °C 5 dak-4 saat. Bazik hidroliz koşulları (Metanol/NaOH). % verim GC ve GS-MS ile belirlendi. Verim hesabında karbonil bileşiği esas alındı.

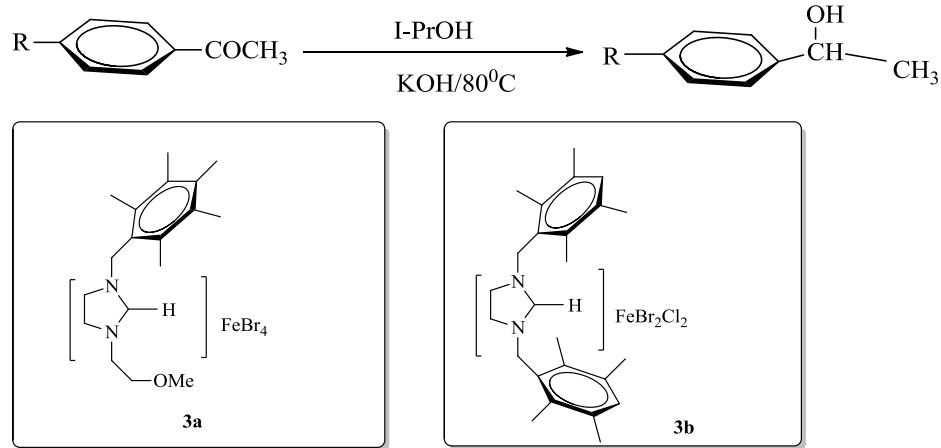
Yeni sentezlenen Fe-NHC komplekslerinin özellikle 2,5-(OMe)₂-C₆H₃-CHO aldehiti ile fenil silanın tepkimesini 5 dakika gibi kısa bir sürede iyi verimlerle (%75-98) katalizlediği gözlenmiştir. Yine *p*-(CH₃)₃C-C₆H₄-CHO aldehitin fenil silan ile 30 dakika içerisinde indirgenerek karşılık gelen alkole dönüşümü %86-98 oranlarda gerçekleşmiştir. Diğer aldehitler için de yine yüksek verimlerle indirgenme ürününün oluşumu gözlenmiştir.

3.4. Ferrat Kompleks Katalizli Tepkimeler

3.4.1. Hidrojen-transfer tepkimesi

Argon atmosferinde asetofenon, KOH ve katyonik demir kompleksi, hidrojen kaynağı olarak kullanılan *i*-PrOH (10 mL) içerisinde 80 °C 'de 48 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda alkolün tamamı uzaklaştırıldı. EtOAc/ hekzan(1/5 mL) karışımı eklenerek kolon kromatografisinden sonra ürünün GC-MS 'de analizi yapılarak yüzde dönüşüm belirlendi. Dönüşümler çizelge 3.22 'de verilmiştir.

Çizelge 3.22. **3a** ve **3b** katalizörlüğünde hidrojen transfer tepkimesi



Deney No	R	Katalizör	Süre (saat)	Verim(%)
1	-	3 a	1	20
2	-	3 a	5	20
3	-	3 a	15	15
4	-	3 a	48	20
5	Cl	3 a	24	45
6	Br	3 a	30	40
7	-	3 b	15	10

8	Br	3 b	15	25
9	-	3 b	48	15
10	MeO	3 b	48	15

Tepkime koşulları: Asetofenon türevleri (0.38 mmol), KOH (0.19 mmol), kat. (0.0038 mmol), *i*-PrOH (10 mL), 80 °C 1-48 saat. % verim GC ve GS-MS ile belirlendi.

Çizelge 3.22'den görüldüğü gibi **3a** ve **3b** ferrat kompleksleri ketonların hidrojen transfer tepkimesinde iyi bir aktivite göstermemiştir.

3. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yenilenemeyen doğal kaynaklardaki azalma ve özellikle fosil yakıtlardaki azalma küresel bir sorun olacaktır. Bununla birlikte, kimya sanayinde katalitik süreçlerde kullanılan değerli geçiş metallerinin çoğu oldukça pahalı, sınırlı miktarlarda ve çoğunlukla toksiktir. Bu nedenle yeni katalizör sistemlerinin keşfinde artık sadece yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizörler olmamalı, aynı zamanda dünyada bol bulunan katalizörler gibi materyaller tercih edilmelidir düşüncesi hakim olmuştur. Bu kapsamda demir; bolluğu, düşük maliyeti ve düşük toksisite özelliğiyle kıymetli geçiş metallerine oranla özellikle ilgi çekmektedir. Son on yıl boyunca verimli bir katalizör olarak demir kullanımı önemli ölçüde artmış ve homojen katalizlerin kapsamlı çalışmalarında rağbet edilen, diğer geçiş metalleri ile rekabet edebilecek duruma gelmiştir.

Homojen katalizde Fe-NHC komplekslerinin potansiyel uygulamaları nedeniyle demir kimyasında NHC karbenlerin kullanımı oldukça dikkat çekmiştir. Ancak demir temelli katalizörlerin hızlı gelişimine rağmen NHC ligantları içeren organometalik demir komplekslerinin katalitik uygulamaları nadirdir. C-C bağ oluşum reaksiyonları, siklizasyon, polimerizasyon, aren borilasyonu ve hidrosilasyon gibi dikkate değer istisnalar vardır. NHC içeren homojen demir katalizörlerinin ilk kullanımı Grubbs ve arkadaşları tarafından 2000 yılında bildirilmiştir. Bununla birlikte son zamanlarda redüksiyon alanında önemli atılımlar olmuş ve özellikle hidrojenleme, hidrojen transfer ve hidrosilasyon tepkimelerinde bunu görmek mümkündür.

Bu amaçla tez kapsamında:

- a) Yeni imidazolidinyum (**1a-1f**) tuzları sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.
- b) İmidazolidinyum tuzları kullanılarak yeni demir-NHC (**2a-2l**) kompleksleri ve katyonik yapıları demir bileşikleri (**3a-3h**) sentezlenerek yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Katyonik demir komplekslerinden **3a**, **3e** ve **3f** bileşiklerinin yapıları X-ışını yöntemi kullanılarak aydınlatıldı.

c) Sentezlenen demir komplekslerinin (**2a-2c** ve **2f-2h**) hidrosilasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri çalışıldı. **3a** ve **3b** bileşiğinin ise hidrojen transfer tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelendi.

Ayrıca;

- Tez çalışmaları sırasında sentezi gerçekleştirilemeyen piano-stool yapısındaki Fe-NHC kompleksleri hazırlanacaktır.
- Katyonik demir komplekslerinin çapraz eşleşme tepkimelerindeki katalitik özellikleri incelenecektir.
- Sentezlenen imidazolidinyum tuzları ile demir tuzlarının *insitu* katalitik aktivitelerinin değişik tepkimeler için katalizör olarak kullanımlarının araştırılması da planlanmıştır.

4. KAYNAKLAR

- [1] C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, L. Zani, *Iron-Catalyzed Reactions in Organic Synthesis*, **Chem. Rev.** 104 (2004) 6217-6254.
- [2] B. Plietker (Ed.), *Iron Catalysis in Organic Chemistry*, **Wiley VCH Verlag**, Weinheim, 2008.
- [3] S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Sustainable Metal Catalysis with Iron: From Rust to a Rising Star?* **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47 (2008) 3317-3321.
- [4] A. Correa, O. Garcia Mancheño, C. Bolm, *Iron-catalysed carbon–heteroatom and heteroatom–heteroatom bond forming processes*, **Chem. Soc. Rev.**, 37 (2008) 1108-1117.
- [5] B.D. Sherry, A. Fürstner, *The Promise and Challenge of Iron-Catalyzed Cross Coupling*, **Acc. Chem. Res.**, 41 (2008) 1500-1511.
- [6] W.M. Czaplik, M. Mayer, J. Cvengros, A. Jacobi Von Wangelin, *Coming of Age: Sustainable Iron-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, **ChemSusChem.**, 2 (2009) 396-417
- [7] C.-L. Sun, B.-J. Li, Z.-J. Shi, *Direct C–H Transformation via Iron Catalysis*, **Chem. Rev.**, 111 (2011) 1293-1314.
- [8] R.H. Morris, *Asymmetric hydrogenation, transfer hydrogenation and hydrosilylation of ketones catalyzed by iron complexes*, **Chem. Soc. Rev.** 38 (2009) 2282-2291
- [9] M. Zhang, A. Zhang, *Iron-catalyzed hydrosilylation reactions*, **Appl. Organometal. Chem.** 24 (2010) 751-832.
- [10] K. Junge, K. Schorder, M. Beller, *Homogeneous catalysis using iron complexes: recent developments in selective reductions*, **Chem. Commun.**, 47 (2011) 4849-4859.
- [11] A. Fürstner, A. Leitner, M. Me'ndez, H. Krause, *Iron-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, **J. Am. Chem. Soc.**, 124 (2002) 13856-13863.
- [12] K. Öfele, *1,3-Dimethyl-4-imidazolidinyliden-(2)-pentacarbonylchromein neuer übergangsmetall-carben-kompleks*, **J. Organomet. Chem.**, 12 (1968) 42-44.
- [13] H. Wanzlick, H. Schönherry, *Passivation of Raney Nickel by Nitriles- Hydrogenation in Acid Solution*, **Angew. Chem.**, 80 (1968) 141-142.
- [14] D. J. Cardin, B. Çetinkaya, M. F. Lappert, L. J. M. Muir, K. W. Muir, *An electron rich olefin as a source of coordinated carbene; synthesis of trans PtCl₂[C(NPhCH₂)₂]Pet₃*, **Chem. Commun.**, 8 (1971) 400-401.
- [15] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *A stable crystalline carbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361-363.
- [16] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, J. Artus, *Chelating N-heterocyclic carbene ligands in palladium-catalyzed heck-type reactions*, **Angew. Chem.**, 107 (1995) 2602-2605.

- [17] G.C. Vougioukalakis, R.H. Grubbs, *Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts*, **Chem. Rev.**, 110 (3) (2010) 1746–1787.
- [18] E. Peris, R. H. Crabtree, *Recent homogeneous catalytic applications of chelate and pincer N-heterocyclic carbenes*, **Coord. Chem. Rev.**, 248 (2004) 2239-2246
- [19] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, P. H. Dixneuf; *Synthesis and catalytic properties of N-functionalized carbene complexes of rhodium(I) and ruthenium(II)*, **J. Organomet. Chem.**, 534 (1997) 153-158.
- [20] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Understanding the M(NHC) (NHC = N-heterocyclic carbene) bond*, **Coord. Chem. Rev.**, 253 (2009) 687–703.
- [21] D. G. Gusev, *Electronic and Steric Parameters of 76 N-Heterocyclic Carbenes in Ni(CO)₃(NHC)*, **Organometallics**, 28 (2009) 6458–6461.
- [22] H. Clavier, S. P. Nolan, *Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry*, **Chem. Commun.**, (2010) 841–861.
- [23] T. Hatakeyama, M. J Nakamura, *Iron-Catalyzed Selective Biaryl Coupling: Remarkable Suppression of Homocoupling by the Fluoride Anion*, **J. Am. Chem. Soc.**, 129 (2007) 9844-9845.
- [24] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Interaction of Bulky N-Heterocyclic Carbene Ligand with Rh(I) and Ir(I). Double C-H Activation and Isolation of BARE 14-Electron Rh(III) and Ir(III) Complexes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 127 (2005) 3516 – 3526.
- [25] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Goossen, J. Lukas, G. R. J. Artus, *Heterocyclic Carbenes: A High-Yielding Synthesis of Novel, Functionalized N-Heterocyclic Carbenes in Liquid Ammonia* **Chem. Eur. J.**, 2 (1996) 1627 – 1636.
- [26] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Imidazolylidenes, imidazolinyliidenes and imidazolidines* **Tetrahedron**, 55 (1999) 14523 – 14534.
- [27] K. S. Coleman, S. Turberville, S. I. Pascu, M. L. H. Green, *Synthesis of a new bidentate ferrocenyl N-heterocyclic carbene ligand precursor and the palladium (II) complex trans-[PdCl₂(C[^]fc[^]C)], where (C[^]fc[^]C) = 1,1'-di-tert-butyl-3,3'-(1,1'-dimethyleneferrocenyl)-diimidazol-2-ylidene*, **J.Organomet. Chem.**, 690 (2005) 653 – 658.
- [28] H. M. Lee, P. L. Chiu, J. Y. Zeng, *A convenient synthesis of phosphine-functionalized N-heterocyclic carbene ligand precursors, structural characterization of their palladium complexes and catalytic application in Suzuki coupling reaction*, **Inorg. Chim. Acta.**, 357 (2004) 4313 – 4321.
- [29] C. Bolm, M. Kesselgruber, G. Raabe, *The First Planar-Chiral Stable Carbene and Its Metal Complexes*, **Organometallics**, 21 (2002) 707 – 710.

- [30] C. J. OVBrien, E. A. B. Kantchev, G. A. Chass, N. Hadei, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, D. H. Setiadi, T.-H. Tang, D.-C. Fang, *Towards the rational design of palladium-N-heterocyclic carbene catalysts by a combined experimental and computational approach*, **Tetrahedron**, 61 (2005) 9723 – 9735.
- [31] A.W.Waltman, R. H. Grubbs, *A New Class of Chelating N-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Complexes with Palladium*, **Organometallics**, 23 (2004) 3105 – 3107.
- [32] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T.E. Wilhelm, M. Scholl, T. L. Choi, S.D. , Michael W. Day, and Robert H. Grubbs, *Synthesis and Activity of Ruthenium Alkylidene Complexes Coordinated with Phosphine and N-Heterocyclic Carbene Ligands*, **J. Am. Chem. Soc.** 125 (2003) 2546–2558.
- [33] G. A. Grasa, M.S. Viciu, J. Huang, and S.P. Nolan, *Amination Reactions of Aryl Halides with Nitrogen-Containing Reagents Mediated by Palladium/Imidazolium Salt Systems*, 66 (2001) 7729–7737.
- [34] R.W. Alder, M.E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C.P. Butts, E. Linehan, J.M. Oliva, A.G. Orpen, M.J. Quayle, *Complexation of stable carbenes with alkali metals*, **Chem. Commun.** (1999) 241-242.
- [35] Y.Gök, N. Gürbüz, İ. Özdemir, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Benzimidazolin-2-ylidene–palladium-catalysed coupling reactions of aryl halides*, **Appl. Organometal. Chem.** (19) (2005) 870–874
- [36] K. Norbert, K. Thomas, *Synthesis of Imidazol-2-ylidenes by Reduction of Imidazole-2(3H)-thiones*, **Synthesis**, (1993) 561-562.
- [37] M.K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Steric Stabilization of Nucleophilic Carbenes*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 36 (1997) 2607–2609
- [38] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands*, **Org. Lett.**, 1 (1999) 953-956.
- [39] C. W. K. Gstottmayr, V. P. M Böhn, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *A Defined N-Heterocyclic Carbene Complex for the Palladium-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling of Aryl Chlorides at Ambient Temperatures*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 41 (2002) 1363–1365.
- [40] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J. F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Rational Development of Practical Catalysts for Aromatic Carbon–Nitrogen Bond Formation*, **Acc. Chem. Res.** 31 (1998) 805–818.
- [41] J. C. Antilla, S. L. Buchwald, *Copper-Catalyzed Coupling of Arylboronic Acids and Amines*, **Org. Lett.** 3 (2001) 2077–2079.
- [42] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, C. Gourlaouen, F. Maseras, C. Bruneau, ve P.H. Dixneuf, *Direct arylation of arene C-H bonds by cooperative action of NHCarbene-ruthenium(II) catalyst and carbonate via proton abstraction mechanism*, **J. Am. Chem. Soc.**, 130 (2008) 1156-1157.

- [43] A.M. Maj, L. Delaude, A. Demonceau, A.F. Noels, *Synthesis of N-heterocyclic carbene precursors bearing biphenyl units and their use in ruthenium-catalyzed ring-opening metathesis polymerization*, **J. Organomet. Chem.** 692 (2007) 3048–3056.
- [44] H. Türkmen, R. Can, B. Çetinkaya, *Aqueous-phase Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions catalyzed by Pd-NHC complexes*, **Dalton Trans.**, 35 (2009) 7039-7044.
- [45] E. Negishi, Q. Hu, Z. Huang, M. Qian, G. Wang, *Palladium-Catalyzed Alkenylation by the Negishi Coupling*, **Aldrichimica Acta**, 38 (2005) 71-87.
- [46] P. Espinet, A.M. Echavarren, *The Mechanisms of the Stille Reaction*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 43 (2004) 4704 – 4734.
- [47] T. Hiyama, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, (Eds.: Diederich, F., Stang P. J.), Wiley-VCH, New York, Chap. 10, (1998).
- [48] P. Schwab, M.B. France, J.W. Ziller, R.H. Grubbs, *A series of well-defined metathesis catalysis-synthesis of $[RuCl_2(=CHR')(PR_3)_2]$ and its reactions*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 34 (1995) 2039-2041.
- [49] B. Çetinkaya, S. Demir, İ. Özdemir, L. Toupet, D. Sémeril, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *η^6 -mesityl, η^1 -imidazolinylidene-carbene-ruthenium(II) complexes: catalytic activity of their allenylidene derivatives in alkene metathesis and cycloisomerisation reactions*, **Chem. Eur. J.**, 9 (10) (2003) 2323-2330 .
- [50] İ. Özdemir, S. Demir, O. Şahin, O. Büyükgüngör, “Synthesis of novel rhodium-xylyl linked N-heterocyclic carbene complexes as hydrosilylation catalysts”, **Appl. Organomet. Chem.**, 22 (2008) 59-66,
- [51] H. Küçükbay, *Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993.
- [52] İ. Özdemir, *Azot Üzerinde İşlevsel Grup Taşıyan Tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [53] B. Alıcı, *Primidin Çekirdeği İçeren tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [54] N. Gürbüz, *Geçiş Metal Karben Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [55] B. Binbaşıoğlu, *P-sübstitüye Benzil Grubu İçeren tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998.
- [56] Y. Gök, *İşlevsel tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999.

- [57] M. Yiğit, *Kiral Merkezli entetraaminlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [58] N. Gürbüz, *Polimer Destekli Karben Kompleksleri ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [59] S. Demir, *Hacimli Benzil Grubu İçeren diaminokarben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [60] S. Yaşar, *İşlevsel Grup İçeren diaminokarben Kompleksleri ve özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004.
- [61] K. Karaaslan, *1-sübstitüye ve 1,3-disübstitüye Perimidinlerin Sentezi ve Tepkimeleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003.
- [62] Y. Arıkan, *İyonik Sıvı Katalizörlüğünde bazı organik Tepkimeler ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [63] B. Yiğit, *Bazık Fonksiyonlu N-heterosiklik Karben Kompleksleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [64] E. Orhan, *Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [65] M. Güven, *Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2000.
- [66] S. Çelik, *Heterosiklik Sübstitüye bisbenzimidazolidin Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2006.
- [67] S. Demir, *Kelat Yapılı N-heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007.
- [68] S. Yaşar, *Karbon-halojenür Bağlarının N-heterosiklik Karben Katalizörleri ile Aktivasyonu*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [69] Ö. Doğan, *N-heterosiklik Karben Katalizli C-H Aktivasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [70] E. Özge Özcan, *Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [71] Ö. Özeroğlu, *İyonik Sıvıda Amin ve Ester Oluşumu*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [72] M. Akkoç, *N-heterosiklik Karben Katalizörlüğünde Esterifikasyon*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [73] N. Temelli, *Gümüş ve Altın N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2010.
- [74] M. Kaloğlu, *N-heterosiklik Karben Katalizli Aminasyon*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2011.

- [75] G. Onar, *Mikrodalga yardımıyla fonksiyonel grup içeren sübstitüye aromatik diazol bileşiklerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2011.
- [76] A. Aktaş, *(1.3-dialkilimidazolin-2-iliden)-gümüş ve rutenyum Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2012.
- [77] Y. Sarı, *(1.3-dialkilbenzimidazol-2-iliden)-gümüş ve paladyum Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri* Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2012.
- [78] S. Akkoç, *N-Heterosiklik Tuzların Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2012.
- [79] H. Türkmen, T. Pape, F.E. Hahn, B. Cetinkaya, *Efficient Transfer Hydrogenation Using Iridium and Rhodium Complexes of Benzannulated N-*
- [80] B. Plietker, in: *Iron Catalysis in Organic Chemistry*, (Ed.: B. Plietker), Wiley-VCH, Weinheim, 2008;
- [81] A. A. Danopoulos, J. A. Wright and W. Motherwell, *Molecular N₂ complexes of iron stabilised by N-heterocyclic 'pincer' dicarbene ligands*, **Chem. Commun.**, (2005) 784.
- [82] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. A. Thomas, A. J. Thorne, A. J. Carty and N.J. Taylor, *Carbene complexes: XX. Electron-rich carbeneiron(0) trigonal bipyramidal carbonyls and their germanium(II) and tin(II) analogues [Fe(CO)₃(L)(L')] (L = CN(Me)(CH₂)₂NMe, L' = PEt₃, 3 CO's equatorial; or L = M(OAr)₂ (equatorial: M = Ge OR Sn, Ar = C₆H₂Bu^t_{2-2,6-Me-4}), L' = CO)*, **J. Organomet. Chem.**, 315 (1986) 27-30
- [83] P. Buchgraber, L. Toupet, V. Guerschais, *Syntheses, Properties, and X-ray Crystal Structures of Piano-Stool Iron Complexes Bearing an N-Heterocyclic Carbene Ligand*, **Organometallics**, 22 (2003) 5144-5147.
- [84] Walawalkar, H. W. Roesky, D. Vidovic, J. Magull, K. Samwer and B. Sass, *Polyhedral Ferrous and Ferric Siloxanes*, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 43 (2004) 3832-3835.
- [85] L. Xiang, J. Xiao and L. Deng, *Synthesis, Structure, and Reactivity of Organo-Iron(II) Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligation*, **Organometallics**, 30 (2011) 2018-2025.
- [86] V. V. K. M. Kandepi, J. M. S. Cardoso, E. B. Peris, Royo, *Iron(II) Complexes Bearing Chelating Cyclopentadienyl-N-Heterocyclic Carbene Ligands as Catalysts for Hydrosilylation and Hydrogen Transfer Reactions*, **Organometallics** 29 (2010) 2777-2782.
- [87] M. Beller, C. Bolm, Eds. *Transition Metals for Organic Synthesis*, 2nd ed. **Wiley-VCH: Weinheim**, (2004).

- [88] B. Plietker, Ed. *Iron Catalysis in Organic Chemistry*; **Wiley-VCH: Weinheim**, (2008).
- [89] R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos, Eds. *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; **Elsevier: Oxford**, Vol. 6.(2006).
- [90] M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, P. J. J. Chirik, *Bis(imino)pyridine Iron(II) Alkyl Cations for Olefin Polymerization*, **J. Am. Chem. Soc.**, 127 (2005) 9660–9661.
- [91] J. Scott, S. Gambarotta, I. Korobkov, P. H. M. Budzelaar, *Reduction of (Diiminopyridine)iron: Evidence for a Noncationic Polymerization Pathway?*, **Organometallics**, 24 (2005) 6298–6300
- [92] S. C. Bart, E. J. Hawrelak, A. K. Schmisser, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Synthesis, Reactivity, and Solid State Structures of Four-Coordinate Iron(II) and Manganese(II) Alkyl Complexes*, **Organometallics**, 23 (2004) 237–246.
- [93] J. M. Smith, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *Three-Coordinate, 12-Electron Organometallic Complexes of Iron(II) Supported by a Bulky β -Diketiminato Ligand: Synthesis and Insertion of CO To Give Square-Pyramidal Complexes*, **Organometallics**, 21 (2002) 4808–4814.
- [94] A. Fürstner, *From Oblivion into the Limelight: Iron (Domino) Catalysis*, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 48 (2009) 1364–1367.
- [95] J. Louie, R. H. Grubbs, *Highly active iron imidazolylidene catalysts for atom transfer radical polymerization*, **Chem. Commun.** (2000) 1479–1480.
- [96] D. Bezier, J.-B. Sortais, C. Darcel, *N-Heterocyclic Carbene Ligands and Iron: An Effective Association for Catalysis*, **Adv. Synth. Catal.**, 355 (2013) 19 – 33.
- [97] B. M. Trost, *Atom Economy—A Challenge for Organic Synthesis: Homogeneous Catalysis Leads the Way*, **Angew. Chem.**, 107 (1995) 285–307.
- [98] M. Lautens, W. Klute, W. Tam, *Transition Metal-Mediated Cycloaddition Reactions*, **Chem. Rev.**, 96 (1996) 49–92.
- [99] I. Ojima, M. Tzamarioudaki, Z. Li, R. J. Donovan, *Transition Metal-Catalyzed Carbocyclizations in Organic Synthesis*, **Chem. Rev.**, 96 (1996) 635–662.
- [100] A. Fürstner, R. Martin, K. Majima, *Cycloisomerization of Enynes Catalyzed by Iron(0)–Ate Complexes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 127 (2005) 12236–12237.
- [101] G. Hilt, P. Bolze, I. Kieltch, *An iron-catalysed chemo- and regioselective tetrahydrofuran synthesis*, **Chem. Commun.**, (2005) 1996–1998.
- [102] N. Saino, D. Kogure, S. Okamoto, *Intramolecular Cyclotrimerization of Triynes Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene–CoCl₂/Zn or –FeCl₃/Zn*, **Org. Lett.**, 7 (2005) 3065–3067.

- [103] N. Saino, D. Kogure, K. Kase, S. Okamoto, *Iron-catalyzed intramolecular cyclootrimerization of triynes to annulated benzenes*, **J. Organomet. Chem.**, 691 (2006) 3129–3136.
- [104] T. Yamagami, R. Shintani, E. Shirakawa, T. Hayashi, *Iron-Catalyzed Arylmagnesiation of Aryl(alkyl)acetylenes in the Presence of an N-Heterocyclic Carbene Ligand*, **Org. Lett.**, 9 (2007) 1045–1048.
- [105] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Asymmetric Transition Metal-Catalyzed Allylic Alkylations*, **Chem. Rev.**, 96 (1996) 395–422.
- [106] S. J. Ladoulis, K. M. Nicholas, *Iron-catalyzed allylic alkylation*, **J. Organomet. Chem.**, 285 (1985) C13–C16.
- [107] Y. Xu, B. Zhou, *The regio- and stereoselectivity of Bu₄N[Fe(CO)₃NO]-catalyzed allylic alkylation*, **J. Org. Chem.**, 52 (1987) 974–977.
- [108] B. Kermack, M. P. T. Sjögren, *Iron-Catalyzed Nucleophilic Substitution of Allylic Acetate*, **Adv. Synth. Catal.**, 349 (2007) 2641–2646.
- [109] B. Plietker, *A Highly Regioselective Salt-Free Iron-Catalyzed Allylic Alkylation*, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 45 (2006) 1469–1473.
- [110] J. Yang, T. D. Tilley, *Efficient Hydrosilylation of Carbonyl Compounds with the Simple Amide Catalyst [Fe{N(SiMe₃)₂}₂]*, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 49 (2010) 10186–10188.
- [111] F. Jiang, D. Bézier, J.-B. Sortais, C. Darcel, *N-Heterocyclic Carbene Piano-Stool Iron Complexes as Efficient Catalysts for Hydrosilylation of Carbonyl Derivatives*, **Adv. Synth. Catal.**, 353 (2011) 239–241.
- [112] D. Bézier, F. Jiang, T. Roisnel, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Cyclopentadienyl–NHC Iron Complexes for Solvent-Free Catalytic Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2012) 1333–1335.
- [113] T. Hashimoto, S. Urban, R. Hoshino, Y. Ohki, K. Tatsumi, F. Glorius, *Synthesis of Bis(N-heterocyclic carbene) Complexes of Iron(II) and Their Application in Hydrosilylation and Transfer Hydrogenation*, **Organometallics**, 31 (2012) 4474–4479.
- [114] E. Buitrago, L. Zani, H. Adolfsson, *Selective hydrosilylation of ketones catalyzed by in situ generated iron NHC complexes*, **Appl. Organomet. Chem.**, 25 (2011) 748–752.
- [115] E. Buitrago, F. Tinnis, H. Adolfsson, *Efficient and Selective Hydrosilylation of Carbonyl Compounds Catalyzed by Iron Acetate and N-Hydroxyethylimidazolium Salts*, **Adv. Synth. Catal.**, 354 (2012) 217–219.
- [116] N. Shaikh, K. Junge, S. Enthaler, M. Beller, *Iron-Catalyzed Enantioselective Hydrosilylation of Ketones*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47 (2008) 2497–2501.

- [117] D. V. Gutsulyak, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, S. F. Vyboishchikov, G. I. Nikonov, *Cp*(Prⁱ₂MeP)FeH₂SiR₃: *Nonclassical Iron Silyl Dihydride*, **J. Am. Chem. Soc.**, 130 (2008) 3732-3733.
- [118] J. Zheng, L. C. Misal Castro, T. Roisnel, C. Darcel, J.-B. Sortais, *Iron piano-stool phosphine complexes for catalytic hydrosilylation reaction*, **Inorg. Chim. Acta.**, 380 (2012) 301–307.
- [119] T. Hashimoto, S. Urban, R. Hoshino, Y. Ohki, K. Tsumi, F. Glorius, *Synthesis of Bis(N-heterocyclic carbene) Complexes of Iron(II) and Their Application in Hydrosilylation and Transfer Hydrosilylation and Transfer Hydrogenation*, **Organometallics**, 31 (2012) 4474-4479.
- [120] V. V. Krishna Mohan Kandepi, Jo~ao M. S. Cardoso, Eduardo Peris, Beatriz Royo, **Organometallics**, 29 (2010) 2777–2782.
- [121] İ. Özdemir, S. Demir, S. Yaşar, B. Çetinkaya, *Palladium-catalysed Suzuki reaction of aryl chlorides in aqueous media using 1,3-dialkylimidazolidin-2-ylidene ligands* **Appl. Organometal. Chem.**, 19 (2005) 55-58.
- [122] S. Yasar, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, J.L. Renaud, C. Bruneau, *Benzylic Imidazolidinium, 3,4,5,6-Tetrahydropyrimidinium and Benzimidazolium Salts: Applications in Ruthenium-Catalyzed Allylic Substitution Reactions*, **Eur. J. Org. Chem.**, (2008) 2142-2149.
- [123] N. Gürbüz, İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Improved palladium-catalyzed coupling reaction of aryl halides using saturated N-heterocarbene ligands*, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 209 (2004) 23-28.
- [124] S. Demir, İ. Özdemir, B.Çetinkaya, *Synthesis and catalytic properties of novel ruthenium N-heterocyclic-carbene complexes*, **J. Organomet. Chem.**, 694 (2009) 4025-4031.
- [125] Ö.Doğan, N. Gürbüz, İ.Özdemir, B. Çetinkaya, *New functionalized N-heterocyclic carbene ligands for arylation of benzaldehydes*, **J. Heterocycle Chem.**, 46 (2009) 186-190.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Yasemin GÖKÇE

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya-1980

Adres: Tefvik Temelli Caddesi Beyaz Apartmanı Kat:3 Daire: 5 - Malatya

E-Posta: ysmgokce@gmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Mesleki Deneyim ve Ödüller:-

Yayın Listesi:

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

* Demir, S., **Gökçe, Y.**, Kaloğlu, N., Sortais, J.-B., Darcel, C., and Özdemir, İ.,
Synthesis of new iron-NHC complexes as catalysts for hydrosilylation reactions,
Appl. Organomet. Chem. Baskıda.