

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İYONİK SIVIDA AMİN VE ESTER OLUŞUMU

ÖZLEM ÖZEROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
HAZİRAN 2009

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “İyonik Sıvıda Amin ve Ester Oluşumu” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Özlem Özeroğlu

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İYONİK SIVIDA AMİN VE ESTER OLUŞUMU

Özlem ÖZEROĞLU

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xx+131

2009

Danışman: Doç. Dr. Yetkin GÖK

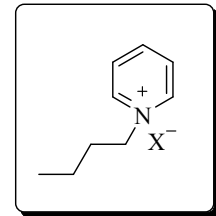
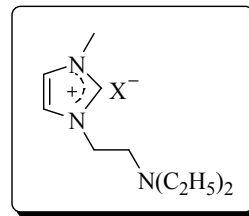
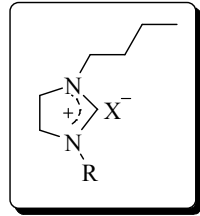
Ekonomik ve ekolojik problemlerden dolayı teknoloji ve sentez kimyasında alternatif çözümlere ihtiyaç vardır. İdeal çözümler düşük buhar basıncına, düşük toksisiteye, termal ve kimyasal kararlılığa ve tekrar kullanılabilirlik özelliklerine sahip olmalıdır. Ayrıca bu çözümler bir kimyasal tepkimenin yüksek verimde ve seçicilikte (yaklaşık % 100) olmasını sağlamaktadır. İyonik sıvılar sahip oldukları eşsiz (fiziksel ve kimyasal) özelliklerinden dolayı bu ihtiyaçları büyük ölçüde karşılamaktadır. Şimdiye kadar iyonik sıvılar karbonilasyon, eterifikasyon, aldehit ve ketonların indirgenmesi, çevrilme tepkimeleri, siklo katılma ve polimerizasyon gibi birçok organik tepkimelerde başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar.

N-Heterosiklik karbenler (NHC) ve bunlardan sentez edilen geçiş metal kompleksleri, organometalik kimyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler güçlü σ -donör ve zayıf π -akseptör özelliklerinden ve azot atomu üzerindeki süstitüentlerin sterik ve elektronik etkileri kontrol edilebildiğinden seçici ve etkin katalizörler olarak önemlidirler.

Bu çalışmada iyonik sıvı/NHC katalizör sistemlerinin esterleşme ve aminasyon tepkimeleri üzerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar altı başlık altında toplanabilir:

1) Tepkime ortamı olarak kullanılacak, farklı katyon, anyon ve yan zincir içeren iyonik sıvılar (**IL1-10**) sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.

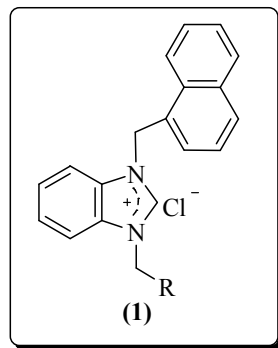


	R	X ⁻
IL1	CH ₃	Γ ⁻
IL2	CH ₃	PF ₆ ⁻
IL3	CH ₂ C ₆ H ₅	Cl ⁻
IL4	CH ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ H-4	HSO ₄ ⁻
IL5	(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	Cl ⁻
IL6	(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	BF ₄ ⁻

	X ⁻
IL7	Cl ⁻
IL8	BF ₄ ⁻

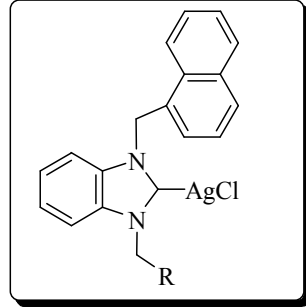
	X ⁻
IL9	Br ⁻
IL10	PF ₆ ⁻

2) *N*-naftalenometilbenzimidazol grubu içeren karben öncülleri (**1a-f**) sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



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

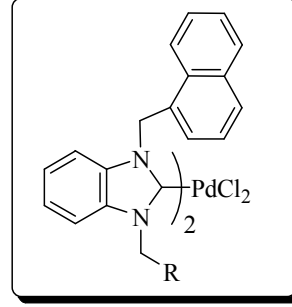
3) Sentez edilen bu karben öncülleri Ag_2CO_3 ile etkileştirilerek Ag-NHC kompleksleri (**2a-f**) ve Ag(I) komplekslerinden Pd-NHC kompleksleri (**3a-e**) sentezlenmiştir. Bu komplekslerin yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



(2)

R

- a C_6H_5
- b $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -4
- c $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -2
- d $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6
- e $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6
- f $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5

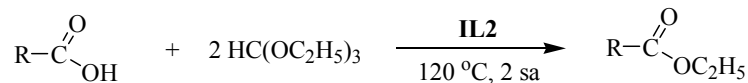
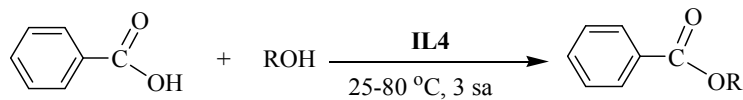
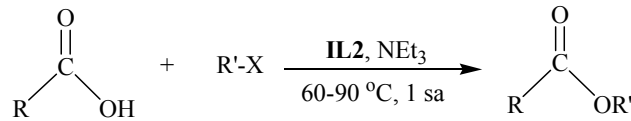


(3)

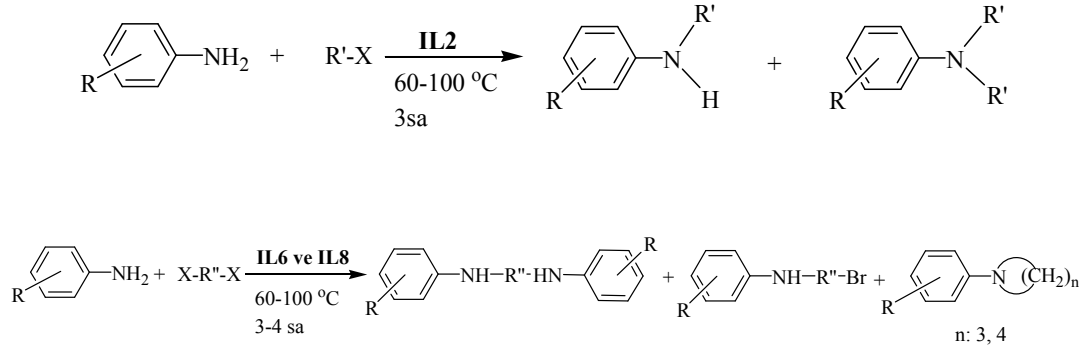
R

- a C_6H_5
- b $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -4
- c $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -2
- d $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6
- e $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5

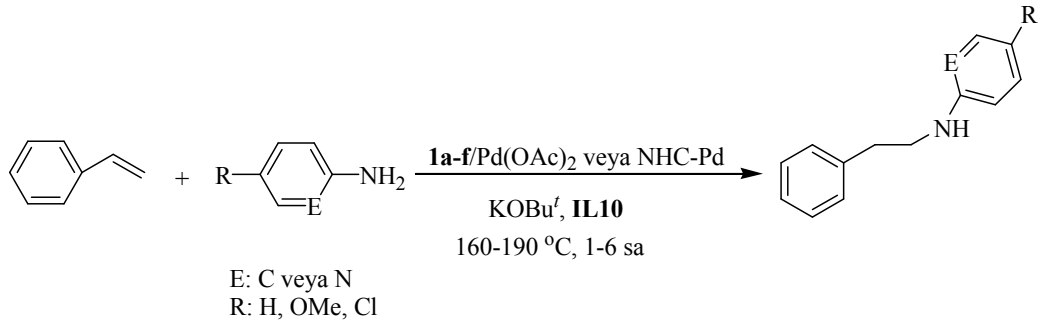
4) Hazırlanan iyonik sıvı tepkime ortamında karboksilik asitlerin esterleşme tepkimeleri incelenmiştir.



5) İyonik sıvı ortamında anilin ve türevlerinin alkilasyonları incelendi.



6) İyonik sıvı ortamında karben öncüleri (**1a-f**) ve NHC-Pd (**3a-e**) komplekslerinin aminasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri araştırılmıştır.



ANAHTAR KELİMELER: İyonik sıvı, *N*-heterosiklik karben, imidazolin, imidazol, benzimidazol, esterleşme, aminasyon.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

FORMATION OF AMINES AND ESTERS IN IONIC LIQUIDS

Özlem ÖZEROĞLU

Inönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

xx+131

2009

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yetkin GÖK

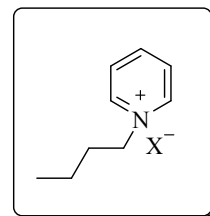
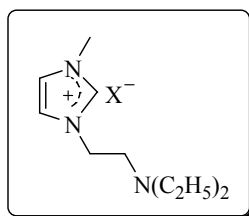
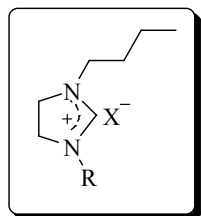
Alternative solvents are needed in technology and particularly in synthesis due to economical and ecological problems. An ideal solvent must possess some characteristics like low vapour pressure, low toxicity, being stable thermally and chemically and being reusable. Besides, it must ensure high yield as well as specificity (almost %100) in a chemical reaction. The Ionic liquids meet all these requirements in a large extent because of their unique physical and chemical properties. Ionic liquids have been used successfully in various organic reactions such as carbonylation, esterification, reduction of aldehyde and ketones, rearrangement reactions, cycloaddition and polymerisation reactions.

N-heterocyclic carbenes (NHCs) as well as transition metal complexes synthesised from NHCs are used extensively in organometallic chemistry. These compounds are very important specific and effective catalysts as they have strong σ -donor and π -acceptor properties and controllable steric and electronic effects of substituents on nitrogen atom.

In this study, catalytic activity of ionic liquids/NHCs on esterification and amination reactions was examined.

The study carried out and the results derived from could be collected under six headings:

1) Ionic liquids bearing different cations, anions and side chains to be used in the reactions (**IL1-10**) were synthesised. The structures of these compounds were identified with spectroscopic methods.

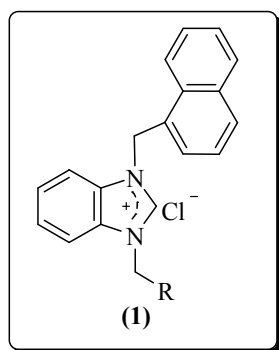


	R	X ⁻
IL1	CH ₃	Γ ⁻
IL2	CH ₃	PF ₆ ⁻
IL3	CH ₂ C ₆ H ₅	Cl ⁻
IL4	CH ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ H-4	HSO ₄ ⁻
IL5	(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	Cl ⁻
IL6	(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	BF ₄ ⁻

	X ⁻
IL7	Cl ⁻
IL8	BF ₄ ⁻

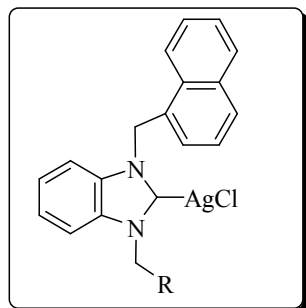
	X ⁻
IL9	Br ⁻
IL10	PF ₆ ⁻

2) The carbene precursors bearing N-naphtelenomethylbenzimidazole (**1a-f**) were synthesised and the structures were identified with spectroscopic and instrumental methods.



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

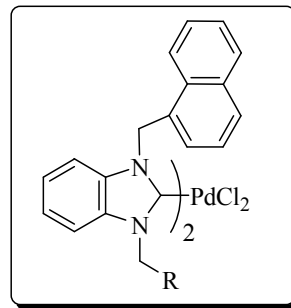
3) The synthesised carben precursors were reacted with Ag_2CO_3 and Ag-NHC complexes (**2a-f**) were obtained and Pd-NHC complexes (**3a-e**) were obtained upon interaction with Ag(I) . The structures of compounds were identified with spectroscopy.



(2)

R

- | | |
|----------|---|
| a | C_6H_5 |
| b | $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -4 |
| c | $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -2 |
| d | $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 |
| e | $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 |
| f | $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 |

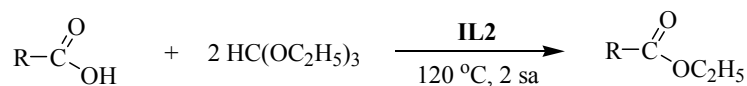
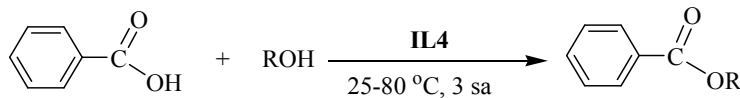
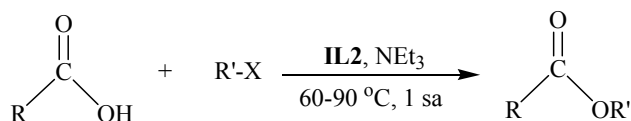


(3)

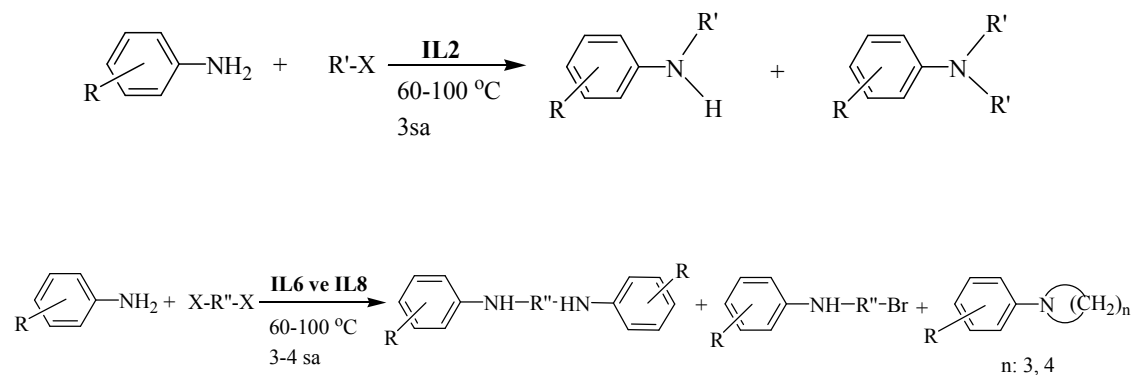
R

- | | |
|----------|---|
| a | C_6H_5 |
| b | $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -4 |
| c | $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -2 |
| d | $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 |
| e | $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 |

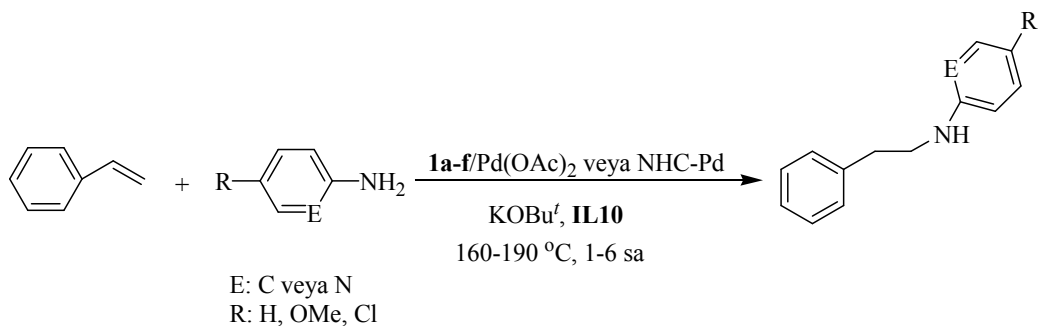
4) The esterification of carboxylic acids was examined in the prepared ionic liquids reaction mixture.



5) The alkylation of anilin and its derivatives was examined in ionic liquid media.



6). The catalytic activity of carbene precursors (**1a-f**) and NHC-Pd (**3a-e**) complexes on hydroamination reactions in ionic liquids mixture was examined .



KEY WORDS: Ionic liquids, *N*-heterocyclic carbene, imidazoline, imidazole, benzimidazole, esterification, amination.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansa başlayıp tanıma fırsatı bulduğum, beni bilimsel anlamda yetiştiren, tezimin başından sonuna kadar her türlü desteği gösteren Doç. Dr. Yetkin Gök hocama sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Sayın hocalarım ve çalışma arkadaşlarım Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarına, bilgi ve yardımlarını esirgemedikleri için teşekkürlerimi sunarım.

Bu zamana kadar beni destekleyen, bana ilk eğitimimi veren aileme ve her zaman yanımda olduğunu bildiğim Murat Çelikal'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde 107T419 nolu "İyonik Sıvı/Metal-*N*-Heterosiklik Karben Katalizli Aminasyon ve Esterleşme Tepkimeleri" proje ile finansal destek sunan, Tübitak'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
TEŞEKKÜR.....	x
İÇİNDEKİLER.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xviii
GRAFİKLER DİZİNİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xx
1. GİRİŞ ve KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1. İyonik Sıvıların Sentezi.....	5
1.1.1. Katyon sentezi.....	6
1.1.2. Anyon değişim tepkimeleri.....	8
1.2. İyonik Sıvıların Fiziksel Özellikleri.....	10
1.2.1. İletkenlik.....	10
1.2.2. Viskozite.....	10
1.2.3. Yoğunluk.....	11
1.2.4. Erime noktası.....	11
1.2.5. Termal kararlılık.....	14
1.3. İyonik Sıvıların Kullanım Alanları ve Kimyasal Uygulamaları.....	14
1.3.1. İyonik sıvıların kullanım alanları.....	14
1.3.2. İyonik sıvıların kimyasal uygulamaları.....	16
1.3.2.1. İyonik Sıvılar Kullanılarak Yapılan İsimli Organik Tepkimeler.....	17
1.3.2.1.1. Diels-Alder tepkimeleri.....	17
1.3.2.1.2. Friedel-Crafts tepkimeleri.....	18
1.3.2.1.3. Heck, Suzuki, Stille ve Negishi eşleşme tepkimeleri.....	18
1.3.2.2. İyonik Sıvılar Kullanılarak Yapılan Genel Organik Tepkimeler.....	20
1.3.2.2.1. Hidrojenasyon.....	20
1.3.2.2.2. Hidroformilasyon.....	21
1.3.2.2.3. Esterleşme.....	21
1.3.2.2.4. Aminasyon.....	25

1.4.	<i>N</i> -Heterosiklik Karben Kompleksleri ve Kullanım Alanları.....	33
1.4.1.	NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi.....	34
1.4.2	NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin ve Kullanım Alanları.....	35
1.4.2.1.	Aminasyon tepkimeleri.....	35
1.4.2.2.	Suzuki eşleşme tepkimeleri.....	37
1.4.2.3.	Stille tepkimeleri.....	37
1.4.2.4.	Heck tepkimeleri.....	38
1.4.2.5.	Au-NHC kompleksleri kullanılarak yapılan tepkimeler.....	38
1.5.	Çalışmanın Amacı.....	34
2.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
2.1.	<i>N</i> -Bütil Etilendiamin.....	42
2.2.	<i>N</i> -Bütilimidazolin.....	42
2.3.	1-Bütil-3-metilimidazolinyum iyodür, IL1	42
2.4.	1-Bütil-3-metilimidazolinyum hekzaflorofosfat, IL2	43
2.5.	1-Bütil-3-benzilimidazolinyum klorür, IL3	43
2.6.	1-Bütil-3-(4-sülfoksibenzil)imidazolinyum hidrojen sülfat, IL4	44
2.7.	1-Bütil-3-(2-dietilamino)etilimidazolinyum klorür, IL5	44
2.8.	1-Bütil-3-(2-dietilamino)etilimidazolinyum tetrafloroborat, IL6	45
2.9.	1-Metil-3-(2-dietilamino)etilimidazolinyum klorür, IL7	45
2.10.	1-Metil-3-(2-dietilamino)etilimidazolinyum tetrafloroborat, IL8	45
2.11.	<i>N</i> -Bütilpiridinyum bromür, IL9	46
2.12.	<i>N</i> -Bütilpiridinyum hekzaflorofosfat, IL10	46
2.13.	<i>N</i> -Naftalenometilbenzimidazol.....	46
2.14.	1-Naftalenometil-3-benzilbenzimidazolinyum klorür, 1a	47
2.15.	1-Naftalenometil-3-(<i>p</i> -metilbenzil)benzimidazolinyum klorür, 1b	47
2.16.	1-Naftalenometil-3-(<i>o</i> -metilbenzil)benzimidazolinyum klorür, 1c	48
2.17.	1-Naftalenometil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolinyum klorür, 1d	48
2.18.	1-Naftalenometil-3-(2,3,4,5,6-pentametil)benzimidazolinyum klorür, 1e	49
2.19.	1-Naftalenometil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolinyum klorür, 1f	49
2.20.	[1-Naftalenometil-3-benzilbenzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 2a	50
2.21.	[1-Naftalenometil-3-(<i>p</i> -metilbenzil)benzimidazol-2- iliden]klorogümüş(I), 2b	50

2.22.	[1-Naftalenometil-3-(<i>o</i> -metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 2c	51
2.23.	[1-Naftalenometil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 2d	51
2.24.	[1-Naftalenometil-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 2e	52
2.25.	[1-Naftalenometil-3-(3,4,6-trimetoksibenil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 2f	52
2.26.	Bis[1-naftalenometil-3-benzilbenzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 3a	53
2.27.	Bis[1-naftalenometil-3-(<i>p</i> -metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 3b	53
2.28.	Bis[1-naftalenometil-3-(<i>o</i> -metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 3c	54
2.29.	Bis[1-naftalenometil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 3d	54
2.30.	Bis[1-naftalenometil-3-(3,4,5-trimetoksibenil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 3e	55
2.31.	Esterifikasyon Tepkimeleri.....	55
2.31.1.	Karboksilik Asitlerin Alkil Halojenürler ile Esterifikasyonu.....	55
2.31.2.	Benzoik Asitin Alkolller ile Esterifikasyonu.....	56
2.31.3.	Karboksilik asitlerin trietil ortoformat ile esterifikasyonu.....	56
2.32.	Aminasyon Tepkimeleri.....	57
2.32.1.	Anilin ve Türevlerinin Alkil Halojenürler ile Alkilasyonu.....	57
2.32.2.	Anilin ve Türevlerinin Hidroaminasyonu.....	57
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR.....	58
3.1.	İmidazolin Çekirdeği İçeren İyonik Sıvıların Sentezi.....	59
3.2.	İmidazol Çekirdeği İçeren İyonik Sıvıların Sentezi.....	65
3.3.	Piridin Çekirdeği İçeren İyonik Sıvıların Sentezi.....	69
3.4.	1-Naftalenometil-3-alkilbenzimidazolyum Karben Öncüllerinin Sentezi.....	71
3.5.	Gümüş <i>N</i> -Heterosiklik Karben Komplekslerinin (NHC-Ag) Sentezi...	80
3.6.	Palladyum <i>N</i> -Heterosiklik Karben Komplekslerinin (NHC-Pd)	

	Sentezi.....	89
3.7.	İyonik sıvılar, Karben Öncüleri ve NHC-Pd Komplekslerinin Katalitik Aktiviteleri.....	97
3.7.1.	Esterleşme Tepkimeleri.....	97
3.7.2.	Aminasyon Tepkimeleri.....	105
3.7.2.1.	Anilin ve türevlerinin alkil halojenürler ile alkilasyonu.....	105
3.7.2.2.	Hidroaminasyon tepkimeleri	110
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	120
5.	KAYNAKLAR.....	122
	ÖZGEÇMİŞ.....	131

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Bazı iyonik sıvı katyonları ve anyonları.....	3
Şekil 1.2.	İyonik sıvının manyetik özelliği.....	4
Şekil 1.3.	İyonik sıvıların tarihi gelişimi.....	5
Şekil 1.4.	İyonik sıvıların kullanım alanları.....	15
Şekil 1.5.	Silika destekli iyonik sıvıda hidrojenasyon.....	20
Şekil 1.6.	Alümina iyonik sıvı/Pd-katalizör sistemi.....	30
Şekil 3.1.	IL3 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	61
Şekil 3.2.	IL4 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	62
Şekil 3.3.	IL6 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	63
Şekil 3.4.	IL7 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	66
Şekil 3.5.	IL8 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	67
Şekil 3.6.	IL10 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	70
Şekil 3.7.	1a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	72
Şekil 3.8.	1b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	73
Şekil 3.9.	1c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	74
Şekil 3.10.	1d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	76
Şekil 3.11.	1e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	77
Şekil 3.12.	1f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	78
Şekil 3.13.	2a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	81
Şekil 3.14.	2b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	82
Şekil 3.15.	2c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	83
Şekil 3.16.	2d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	85
Şekil 3.17.	2e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	86
Şekil 3.18.	2f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	87
Şekil 3.19.	3a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	90
Şekil 3.20.	3b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	91
Şekil 3.21.	3c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	93
Şekil 3.22.	3d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	94
Şekil 3.23.	3e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	95
Şekil 3.24.	6b bileşiğine ait ^1H NMR spektrumları.....	102
Şekil 3.25.	6i bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	102

Şekil 3.26.	6m bileşiğine ait ^1H NMR spektrumları.....	103
Şekil 3.27.	6r bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	104
Şekil 3.28.	12a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	109
Şekil 3.29.	12b bileşiğine ait ^1H NMR spektrumları.....	110
Şekil 3.30.	13a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	113
Şekil 3.31.	13b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	114
Şekil 3.32.	13c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	115
Şekil 3.33.	13d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	116

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	İyonik sıvıların hazırlanması.....	5
Şema 1.2.	Alkilimidazollerin sentezi.....	7
Şema 1.3.	a) IL anyonu, b) IL katyonunun immobilizasyonu, c) Desteklenmiş Sıvı faz.....	7
Şema 1.4.	AIBN üzerine radikalik tepkime ile IL'ların immobilizasyonu.....	8
Şema 1.5.	1-Alkil sübstitüyenli katyonlar içeren iyonik sıvıların sentezi.....	9
Şema 1.6.	Fonksiyonelli ve protik iyonik tuzlar.....	22
Şema 1.7.	Karbonil bileşiklerinin redüktif aminasyonu.....	25
Şema 1.8.	İyonik sıvıda asimetrik aminasyon.....	29
Şema 1.9.	Hidroaminasyon tepkimesinin mekanizması.....	30
Şema 1.10.	İyonik sıvı katalizörlüğünde amonyum tuzunun alkilasyonu.....	32
Şema 1.11.	Çeşitli NHC bileşikleri.....	34
Şema 1.12.	NHC-komplekslerinin sentezi.....	34
Şema 3.1.	Sentez edilen iyonik sıvılar, karben öncülleri ve NHC-Pd katalizörlüğünde esterleşme ve aminasyonun genel gösterimi.....	58
Şema 3.2.	İmidazolin çekirdeği içeren iyonik sıvıların sentezi.....	60
Şema 3.3.	İmidazol çekirdeği içeren iyonik sıvıların sentezi.....	65
Şema 3.4.	Piridin çekirdeği içeren iyonik sıvı sentezi.....	69
Şema 3.5.	1-Naftalenometil-3-alkilbenzimidazolium karben öncüllerinin sentezi.....	71
Şema 3.6.	IL2 , IL6 ve IL8 'de anilin türevlerinin alkilasyonu.....	105
Şema 3.7.	Hidroaminasyon tepkimesinde kullanılan karben öncülleri.....	111
Şema 3.8.	Hidroaminasyon tepkimesinde kullanılan NHC-Pd kompleksleri...	117

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Bazı alkil imidazolyum iyonik sıvılarının fiziksel özellikleri.....	11
Çizelge 1.2.	Na ⁺ ve [EMIM] ⁺ anyonlarının yarıçapları ve erime noktaları.....	12
Çizelge 1.3.	[EMIM]X tuzlarının erime noktaları.....	12
Çizelge 1.4.	Simetrik tetraalkilamonyum ve sodyum bromür tuzlarının erime noktaları.....	13
Çizelge 1.5.	Yük simetrisinin erime noktasına etkisi.....	13
Çizelge 1.6.	[RMIM][PF ₆]'daki alkil sübstitüyentinde dallanma ve erime noktaları.....	14
Çizelge 1.7.	Kimyasal uygulamaları.....	16
Çizelge 3.1.	IL3 bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	61
Çizelge 3.2.	IL4 bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	62
Çizelge 3.3.	IL6 bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	63
Çizelge 3.4.	IL7 bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	66
Çizelge 3.5.	IL8 bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	67
Çizelge 3.6.	IL10 bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	70
Çizelge 3.7.	1a bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	72
Çizelge 3.8.	1b bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	73
Çizelge 3.9.	1c bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	74
Çizelge 3.10.	1d bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	76
Çizelge 3.11.	1e bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	77
Çizelge 3.12.	1f bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	78
Çizelge 3.13.	2a bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	81
Çizelge 3.14.	2b bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	82
Çizelge 3.15.	2c bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	83
Çizelge 3.16.	2d bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	85
Çizelge 3.17.	2e bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	86
Çizelge 3.18.	2f bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	87
Çizelge 3.19.	3a bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	90
Çizelge 3.20.	3b bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	91
Çizelge 3.21.	3c bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	93
Çizelge 3.22.	3d bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	94

Çizelge 3.23.	3e bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	95
Çizelge 3.24.	IL2 iyonik sıvısında karboksilik asit türevlerinin alkil halojenürler ile esterifikasyonu.....	98
Çizelge 3.25.	IL4' de benzoik asitin esterleşmesi.....	98
Çizelge 3.26.	Karboksilik asit türevlerinin trietil ortoformat ile etil esterleşmesi	100
Çizelge 3.27.	6b bileşiğine ait ¹ H NMR verileri.....	102
Çizelge 3.28.	6i bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	102
Çizelge 3.29.	6m bileşiğine ait ¹ H NMR verileri.....	103
Çizelge 3.30.	6r bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	104
Çizelge 3.31.	IL2' de anilin ve türevlerinin alkilasyonu.....	106
Çizelge 3.32.	IL6 ve IL8' de anilin ve türevlerinin alkilasyonu.....	107
Çizelge 3.33.	12a bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	109
Çizelge 3.34.	12b bileşiğine ait ¹ H NMR verileri.....	110
Çizelge 3.35.	IL10/LHX(1a-f)/Pd(OAc)₂ sistemi ile hidroaminasyon.....	111
Çizelge 3.36.	13a bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	113
Çizelge 3.37.	13b bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	114
Çizelge 3.38.	13c bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	115
Çizelge 3.39.	13d bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	116
Çizelge 3.40.	IL10/NHC-Pd (3a-e) katalizörlüğünde hidroaminasyon.....	118

GRAFİKLER DİZİNİ

Grafik 3.1.	IL10/1a-f/Pd(OAc)₂ sisteminin hidroaminasyon sonuçları.....	119
Grafik 3.1.	IL10/3a-e /Pd-NHC sisteminin hidromaninasyon sonuçları.....	119

SİMGELER VE KISALTMALAR

IL	İyonik Sıvı
MIL	Manyeyik iyonik sıvı
NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
GC	Gaz Kromatografisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
IR	İnfrared Spektroskopisi
NEt ₃	Trietil amin
DMF	Dimetil formamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
AIBN	2,2-Azobisizobütironitril
KOBu ^t	Potasyum <i>ter</i> -butoksit
OMe	Metoksi
Ar	Aril
Ph	Fenil
Et	Etil
Me	Metil
ME	Moleküler Elek
e.n.	Erime noktası
<i>o</i> -	Orto
<i>p</i> -	Para

1. GİRİŞ ve KURAMSAL TEMELLER

Kimyasal madde ve malzemeler günlük yaşantımızın ayrılmaz parçası olduğu için, bunlar yüksek verimle, güvenilir ve çevreye zarar vermeyecek şekilde üretilmelidir. Başka bir deyişle, kimyacılar ekonomik ve ekolojik nedenlerle büyük bir baskı altındadır. Kimyasal tepkimeler yalnız seçici değil, aynı zamanda atom ekonomisini de kapsamalı tüm atomlar tepkime sonunda ürüne dönüşmelidir. Bu nedenlerden dolayı organik tepkimeler, katalitik yöntemler ve ayırma teknikleri için ‘Temiz Teknoloji’ye gereksinim duyulmaktadır. Kimyacılar açısından temiz teknolojinin geliştirilmesinde; i) etkin ve seçici yeni katalizör sistemlerinin ve ii) çevreye zararlı uçucu organik çözümlere alternatif çözümlerin oluşturulması önemlidir. İdeal çözümler düşük buhar basıncına, düşük toksisiteye, kimyasal ve fiziksel kararlılığa, seçiciliğe ve tekrar kullanılabilirlik gibi özelliklere sahip olmalıdır. Bu özelliklere sahip ideal çözümler yeşil çözümler olarak adlandırılmaktadır. Yeşil çözümler terimi, kimyasal madde üretiminde çözümlerin kullanımıyla sonuçlanan çevresel etkiyi minimize etme amacını ifade etmektedir [1]. Son yıllarda dört yeşil çözümler grubu üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır:

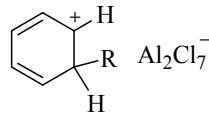
1. Daha iyi ESH (environmental, health and safety: kimyasalların potansiyel zararlarının belirlenmesi yöntemi) değerine sahip olan çözümler (çevreye zararlı çözümlerin kullanımının azaltılması ya da hiç kullanılmaması),
2. Biyo çözümler (örneğin, şeker içeriği bulunan atık maddelerin fermantasyonu ile elde edilen etil alkol),
3. Süperkritik akışkanlar (örneğin, polimer üretiminde süperkritik CO₂'nin kullanılması),
4. İyonik sıvılar (düşük buhar basıncına sahip olmaları) [1, 2].

Düşük erime noktasına sahip organik tuzlar iyonik sıvı olarak adlandırılır. İyonik sıvılar sadece iyonlar içeren sıvılardır. Deneysel olarak incelendiklerinde % 99.99 oranında iyon içerdikleri gözlenmiştir. İyonik sıvı terimi erimiş tuzları içerse de (örnek 800 santigrat derecede erimiş NaCl gibi), günümüzde daha çok erime sıcaklığı 100 °C'nin altındaki tuzlar için bu terim kullanılmaktadır. Genellikle oda sıcaklığında sıvı olan tuzlar da oda sıcaklığı iyonik sıvıları (RTIL) olarak tanımlanmaktadır [3].

İyonik sıvılar, sahip oldukları eşsiz özelliklerden (fiziksel, kimyasal ve biyolojik) dolayı endüstride ve uygulamalı bilimlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [4]. Bu özellikler:

- Hemen hemen hiç buhar basınçlarının olmaması çevresel salınımı minimize etmektedir (Çevre kirliliğinin önlemesi açısından önemlidir),
- Amaca uygun çözen dizaynı (İyonik sıvıların anyon, katyon ve katyona bağlı yan grupların değiştirilmesi bu tuzların fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedir),
- Organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin az olması (Ayırma teknolojisi ve bifazik sistemler için önemlidir),
- Mükemmel çözücü (İyonik sıvılar birçok organik ve anorganik maddeleri çok iyi çözmektedir),
- Termal kararlılık,
- Tekrar kullanılabilirlik.

Kimyacılar tarafından iyonik sıvıların ilk belgelenmiş gözlemi, Friedel Crafts alkilasyon tepkimesi esnasında oluşmuş “kırmızı yağ” (**I**) olarak adlandırılan yapıdır. Bu yapı, $AlCl_3$ katalizörlüğünde benzenin klorometan ile etkileşmesiyle oluşmaktadır. Fakat 19. yüzyılın ortalarında bu kırmızı yağın yapısı aydınlatılamamıştır. 1950’li yıllarda NMR spektroskopisinin geliştirilmesiyle bu yağın kararlı bir ara ürün olan heptaklorodialüminat tuzu olduğu anlaşılmıştır [3].

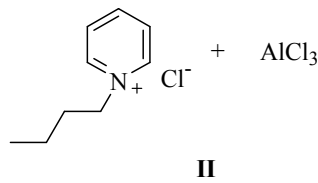


Gabriel tarafından 1888’de etanolamonyum nitrat [en (erime noktası): 52-55 °C] ve 1914 yılında nitrik asit ile etilaminin etkileştirilmesi sonucu etilamonyum nitrat elde edilmiştir ($CH_3CH_2NH_3^+NO_3^-$, en: 12 °C). Eğer bu iki bileşik bugün keşfedilseydi ilk iyonik sıvılar olarak adlandırılacaklardı [5].

Anorganik anyonlu kuaterner heterosiklik katyonlara (alkilpiridinyum ya da dialkilimidazolyum) sahip güncel iyonik sıvılar, geleneksel yüksek sıcaklıklarda eriyen tuzların devamı gibi düşünülebilir. Bu tuzlar, yüksek sıcaklıkta eriyen tuzlar (klorit ya

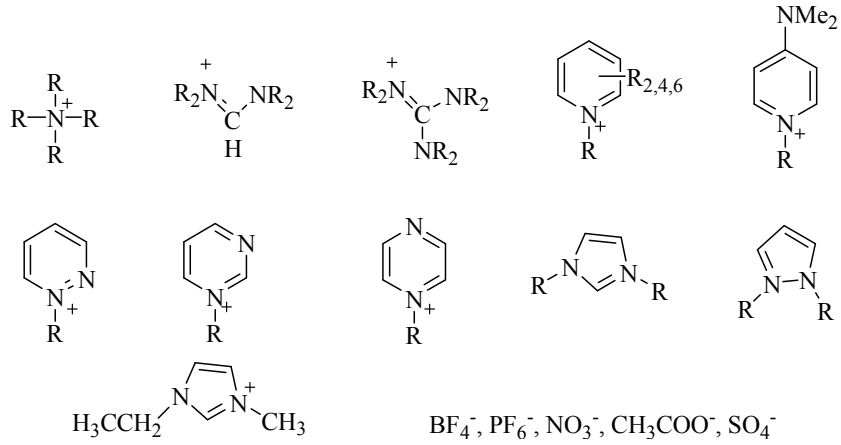
da LiCl-KCl) ve anorganik kloroalüminatları içeren mevcut tuzlar arasında geçiş oluşturur. Kloro alüminatlar, bir tuzun erime sıcaklığını değiştirebilen geçiş materyalleridir. Örneğin, NaCl-AlCl₃ karışımının erime noktası 107 °C'dir ve şimdiki iyonik sıvı tanımına çok yakındır [3].

Termal bataryalarda erimiş tuzlar (LiCl-KCl gibi tuzlar, en: 375-550 °C) elektrolit olarak kullanılır. Böyle yüksek sıcaklıklar, alette uyumsuzluklara ve batarya içinde problemlere sebep olmaktadır. Sıcaklıkla ilgili problemleri çözmek için 1960-1970'lerde Dr. King çok daha düşük erime sıcaklığı olan piridinyum klorür-alüminyum(II) klorür (**II**) sistemleri üzerinde çalışmıştır.



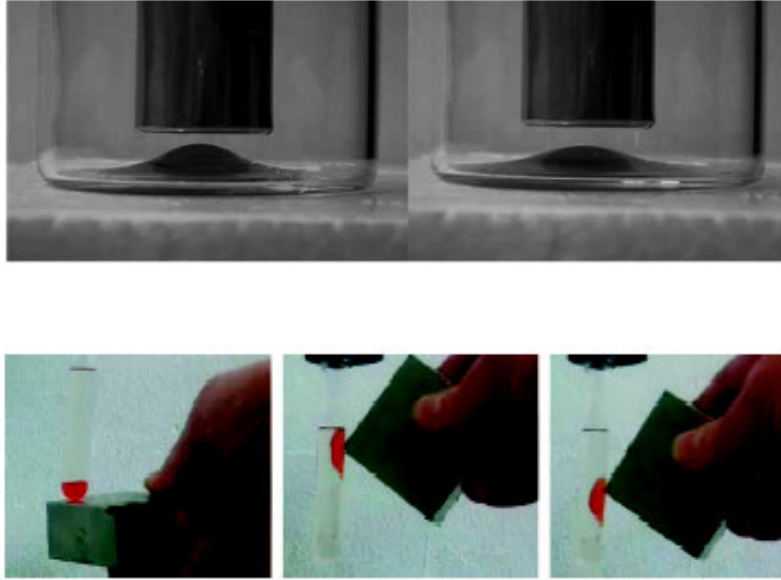
1970'lerin ortalarından itibaren bu tuzlar organik tepkimelerde çözügen olarak kullanılmaya başlanmıştır [3].

Piridinyum ve imidazolyum yapıları kloroalüminatlı iyonik sıvıların su ile reaktif olması gibi dezavantajları vardır. Bu tuzlar suyun etkisi ile korozif hidroklorik asit oluştururlar. Bu nedenle kloroalüminatlı iyonik sıvılarla çalışıldığında inert atmosfer gerekmektedir. 1990 yılından itibaren suya kararlı anyonlar içeren imidazolyum tuzları hazırlanmıştır (Şekil 1.1) [6].



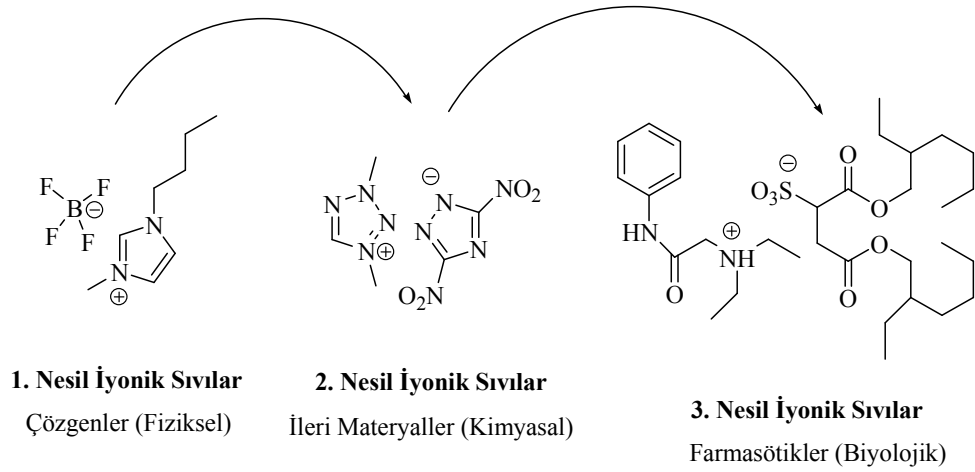
Şekil 1.1. Bazı iyonik sıvı katyonları ve anyonları.

Farklı anyonlar kullanıldığında iyonik sıvıların fiziksel ve kimyasal özellikleri de değişmektedir. Örneğin; FeCl_4^- anyonlu iyonik sıvıların ($[\text{RR}'\text{IM}]\text{FeCl}_4=\text{MIL}$) manyetik özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Bu sistemler büyük avantajlara sahiptir. Çünkü manyetik iyonik sıvı (MIL)'lar hem iyonik sıvıların genel özelliklerine hem de güçlü manyetik etkiye sahiptirler (Şekil 1.2) [4, 7].



Şekil 1.2. İyonik sıvının manyetik özelliği.

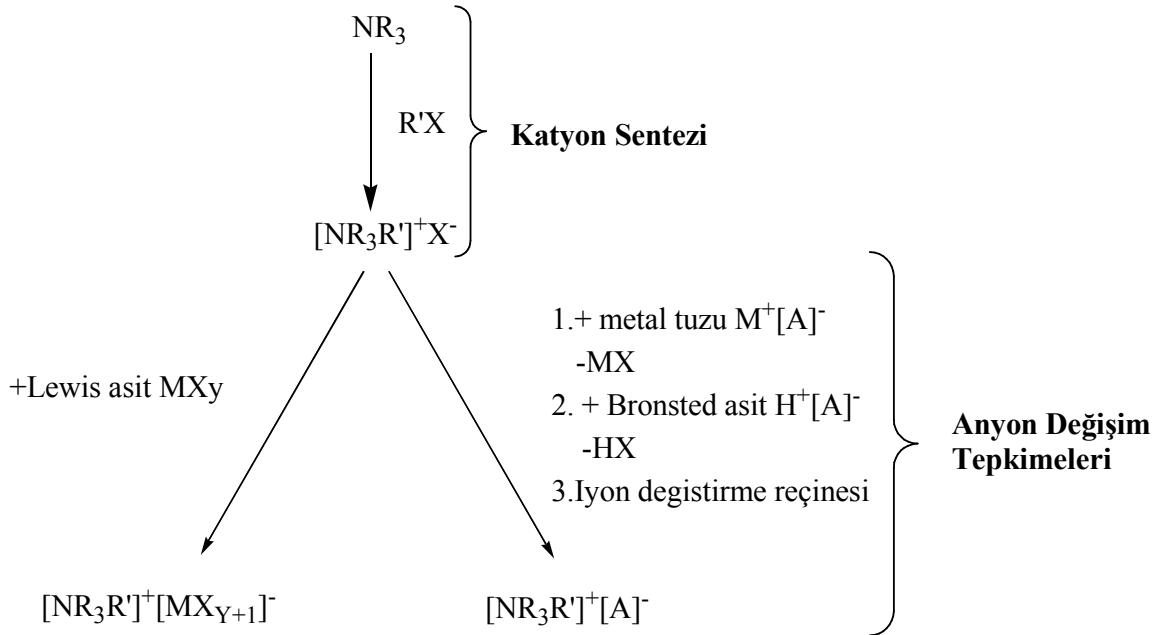
İyonik sıvıların tarihi gelişimini incelediğimizde; i) İyonik sıvılar keşfedildiği ilk yıllarda fiziksel özelliklerinden yararlanılarak çözügen olarak kullanılmışlardır (1. Nesil iyonik sıvılar). ii) 1. Nesil iyonik sıvılar geliştirilerek ileri materyaller olarak kullanılan seçimli fiziksel özelliklerinin yanında kimyasal özellikleri de bulunan iyonik sıvılar sentezlenmiştir (2. Nesil iyonik sıvılar). iii) Seçimli fiziksel ve kimyasal özellikleri ile birlikte biyolojik özellikleri bulunan iyonik sıvılar sentezlenmiştir (3. Nesil iyonik sıvılar) (Şekil 1.3) [8].



Şekil 1.3. İyonik sıvıların tarihi gelişimi.

1.1. İyonik Sıvıların Sentezi

İyonik sıvıların sentezi genellikle iki aşama içerir. Katyon sentezi ve istenen iyonik sıvının oluşması için anyon değişimi. Daha ucuz alkil halojenürler kullanılarak sentez edilen halojenür tuzları, anyon değişim tepkimesi ile istenen anyonlu iyonik sıvılar elde edilmektedir (Şema 1.1) [9, 10].



Şema 1.1. İyonik sıvıların hazırlanması.

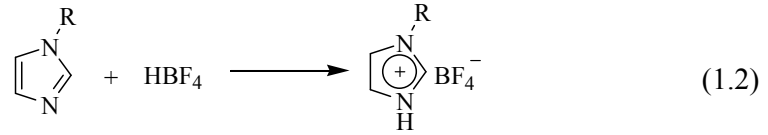
1.1.1. Katyon sentezi

İyonik sıvı katyonları, ya asitler ile protonlanarak (protonasyon veya nötralleşme metodu) ya da daha çok alkil halojenürler ile amin ve fosfinlerin kuaternizasyonu (alkilasyonu) ile sentezlenmektedir [11].

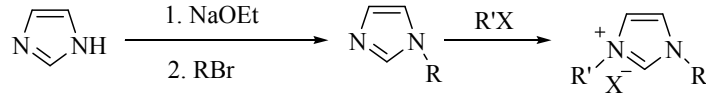
Etilamin sulu nitrik asitle etkileştirildiğinde etilamonyum nitrat iyonik sıvısı sentezlenmektedir (1.1). Aminin aşırısı ve su vakumda uzaklaştırılarak saflaştırma yapılmaktadır. Bu tür tuzların hazırlanmasında protonasyon yöntemi basit ve uygun bir yöntemdir. Fakat daha büyük molekül ağırlığına sahip aminler kullanıldığında, aminin fazlası vakumda uzaklaştırılmadığı için safsızlık oluşturur [5, 12].



Bu metot, düşük erime noktalı, uzun alkil zincirli 1-alkilimidazolyum klorür, tetrafloroborat ve nitrat tuzlarının sentezinde de kullanılmaktadır (1.2). Ancak, deprotonasyon ile bozunmaya uğradıklarından asidik hidrojen içeren bu tuzların kullanım alanları sınırlıdır [13].



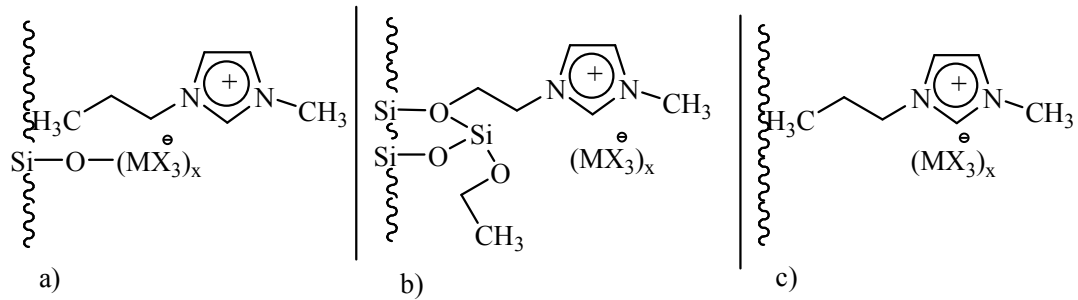
İyonik sıvıların hazırlanmasında kullanılan diğer bir genel yöntem aminlerin alkilasyonu yani kuaternizasyon tepkimesidir (Şema 1.2). Alkilasyon yöntemi kullanılarak iyonik sıvı sentezlemenin avantajları vardır. Sübstitüsyon tepkimeleri ılımlı koşullarda gerçekleşir. Amin istenen alkil halojenürle karıştırılır ve sonra ısıtılır. Genellikle 1-alkilimidazoller tercih edilen başlangıç materyalleridir. Çünkü bu madde, kolay elde edilebilir ve araştırmacılar için geniş katyon aralığı sunar. Aynı zamanda trialkilamin [14], 1-metilprolidin [15], 1,8-diazabisiklo[5,4,0]-7-andekan [16], izokinolin ve piridin gibi aminlerin ve fosfinlerin kuaternizasyonu ile iyonik sıvılar hazırlanabilir. Tepkime sıcaklığı kullanılan alkil halojenüre bağlıdır. Alkil halojenürün reaktivitesi, genellikle alkil zincirinin uzunluğunun artması ile azalırken halojenin Cl<Br<I sıralamasına göre artar [17].



Şema 1.2. Alkilimidazollerin sentezi.

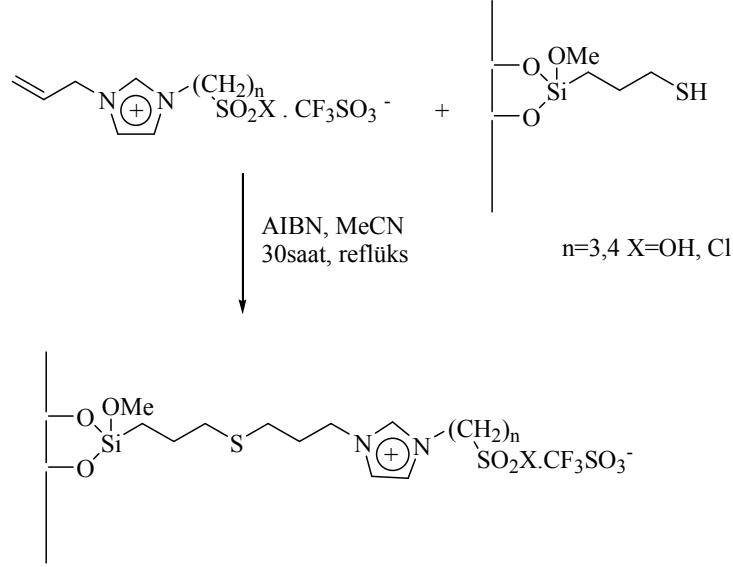
Metiltriflat, metiltosilat ve oktiltosilatlar ile 1-alkilimidazol, trialkilamin ve trifenilfosfinin doğrudan kuaternizasyonu ile da iyonik sıvılar hazırlanabilmektedir. Mükemmel ayrılma yeteneğine sahip triflat ve tosilat gibi anyonları içeren iyonik sıvılar ılımlı şartlar altında sentezlenmektedir. Bu tepkimelerin inert atmosfer altında yapılması önemlidir, çünkü alkil triflat ve tosilatlar hidrolize aşırı derecede duyarlıdır. Halojen anyonu içermemesi ve yan ürün oluşmaması bu yöntemin avantajıdır [18].

İyonik sıvılar, bifazik sistemler için uygun çözümlerdir. Heterojen sistemler katı maddenin filtrasyon/dekantasyon yoluyla basitçe ayrılmasını sağlar. Katı üzerine iyonik sıvılar desteklenerek bu sistemlerde kullanılabilirler. Şema 1.3'de katı üzerine iyonik sıvıların desteklenmesi gösterilmektedir. İyonik sıvının katı yüzeye immobilizasyonu üç farklı şekilde yapılabilir: i) IL anyonu, ii) IL kationunun immobilizasyonu ve iii) desteklenmiş sıvı faz. Tepkime, kullanılan iyonik sıvı ve katı destek yüzeyinin heterojenliği, hidrofobikliği/hidrofilikliği, yüzey alanı, gözenek büyüklüğü ve organik kationunun yan zincirinin uzunluğuna bağlı olarak ilerlemektedir [19].



Şema 1.3. a) IL anyonu, b) IL kationunun immobilizasyonu, c) Desteklenmiş Sıvı faz.

Bronsted asit iyonik sıvıları AIBN (2,2'-bisizobütironitril) katı yüzeyine radikalik bir tepkimeyle immobilize edilmektedir (Şema 1.4). Silikajel destekli ve sülfonik asit içeren iyonik sıvı katalizörleri, esterleşme ve nitratlama tepkimelerinde yüksek aktivite ve mükemmel geri dönüşebilirlik göstermişlerdir [20].



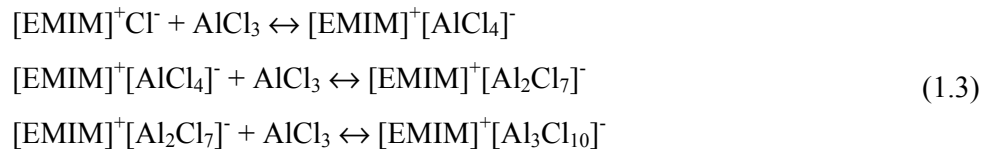
Şema 1.4. AIBN üzerine radikalik tepkime ile iyonik sıvıların immobilizasyonu.

1.1.2. Anyon değişim tepkimeleri

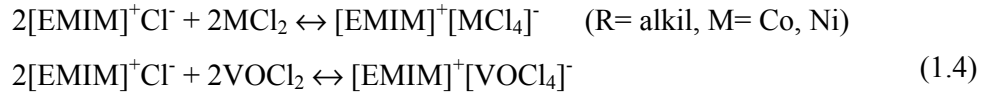
İyonik sıvıların anyon değişim tepkimeleri iki yöntemle yapılır i) Lewis asitleri ile halojenür tuzlarının doğrudan tepkimesi, ii) Anyon metatezi [21].

i) Lewis asitleri ile halojenür tuzlarının tepkimesi

İyonik sıvıların keşfedildiği ilk yıllarda, 2:1 oranındaki $AlCl_3$:1-bütülpiridin kombinasyonlarının oda sıcaklığında sıvı olduğu bulunmuştur. Daha sonra, $[RMIM]^+$ ve 1-alkilpiridinyum katyonu içeren, oda sıcaklığında sıvı olan kloroalüminat tuzlarının teknolojik önemi keşfedilmiş ve bu tür tuzlar üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır. Genelde, bir Lewis asidi (MX_n) ile kuaterner halojenür tuzu (Q^+X^-) etkileştirildiğinde Q^+X^- ve MX_n oranlarına bağlı olarak tepkime sonunda anyon oranı birden daha fazla oluşmaktadır. Bu davranış $[EMIM]Cl$ ve $AlCl_3$ arasındaki denge tepkimelerinde görülmektedir (1.3) [22].

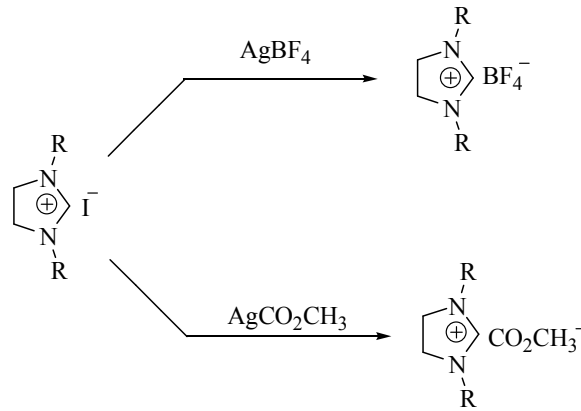


Lewis asit özelliği taşımayan diğer metal halojenürleri içeren iyonik sıvılarda benzer yöntemle hazırlanmaktadır (1.4) [19].



ii) Anyon metatezi

Havaya ve suya kararlı 1,3-dialkilimidazolyum katyonlu iyonik sıvılar ilk olarak 1992'de Wilkes ve Zaworotko tarafından sentezlenmiştir (2. nesil iyonik sıvılar) [23-24]. Bu sentez, gümüş tuzlarının (AgNO_3 , AgNO_2 , AgBF_4 , $\text{Ag}[\text{CO}_2\text{CH}_3]$ ve Ag_2SO_4) metanol veya sulu metanol çözeltisi ile $[\text{EMIM}]\text{I}$ arasında metatez tepkimesini içerir (Şema 1.4). Gümüş iyodürün metanoldeki çözünürlüğü çok düşük olduğu için tepkime sonunda filtrasyonla kolayca ayrılır. Tepkime çözgeninin uzaklaştırılması ile yüksek verimde ve saflıkta iyonik sıvılar elde edilir. Anyon metatez yöntemi, suyla karışabilir iyonik sıvıların sentezi için çok etkilidir, fakat gümüş tuzlarının nispeten yüksek maliyetleri nedeniyle bu yöntemin uygulanmasını sınırlamaktadır. Suda çözünmeyen $[\text{EMIM}][\text{PF}_6]$ gibi iyonik sıvılar, HPF_6 'ın sulu çözeltisi ile $[\text{RMIM}]\text{Cl}$ 'ün tepkimesinden hazırlanır. Oda sıcaklığında katı olan suda çözünmeyen $[\text{EMIM}]^+$ gibi tuzlar kritallendirme ile kolayca saflaştırılır. Ancak pratikte ürünün oda sıcaklığında sıvı olması istenir. Bu yüzden araştırmaların çoğu erime noktası düşük ve zincir uzunluğu dört veya daha büyük olan 1-alkil sübstitüyenli katyonlar içeren iyonik sıvılar üzerine yapılmaktadır [24].



Şema 1.5. 1-Alkil sübstitüyenli katyonlar içeren iyonik sıvıların sentezi.

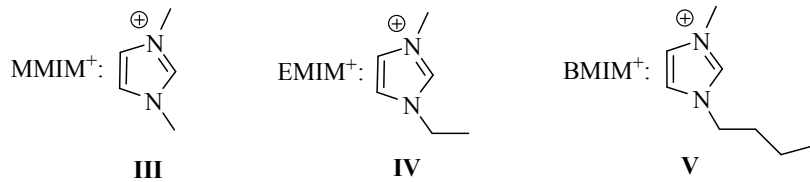
1.2. İyonik Sıvıların Fiziksel Özellikleri

1.2.1. İletkenlik

İyonik sıvılar, organik çözümler/elektrolit sistemleriyle karşılaştırıldıklarında iyi iyonik iletkenliğe sahiptir. 200⁰C’de 0.1 $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ iletkenlik gösterirler. Bununla birlikte oda sıcaklığındaki iletkenlikleri ise konsantre sulu elektrolitlerinkinden genellikle daha düşüktür. İyonik sıvılar, yalnızca iyonlardan meydana geldiklerinden iletkenliklerinin yüksek olması beklenir. Herhangi bir çözeltinin iletkenliği, sadece yük taşınımına değil aynı zamanda iyonların hareketliliğine de bağlıdır. Büyük iyonları içeren iyonik sıvılarda iyon hareketliliği azalır. Bu da iletkenliği azaltır. Ayrıca iyon çifti oluşumu ve iyon yığılması iletkenliğin azalmasına neden olur. İyonik sıvıların iletkenliği onların viskozitelerine bağlı olduğundan yüksek viskoziteli iyonik sıvılar, düşük iletkenlik gösterir. Sıcaklık arttıkça iyonik sıvıların viskoziteleri azaldığı için iletkenlikleri artar (Çizelge 1.1) [25, 26].

1.2.2. Viskozite

İyonik sıvılar genellikle moleküler çözümlerden daha viskozdur ve viskoziteleri oda sıcaklığında 10-500 mPa arasındadır. Viskozitede elektrostatik etkileşimler önemli rol oynar. İyonik sıvıların viskozitesi H-bağı ve Van der Waals kuvvetleri tarafından belirlenir. Katyonun alkil zinciri uzadıkça iyonik sıvıların viskoziteleri artar. Bu moleküler hareket için gerekli enerjide artmaya yol açan katyonlar arasındaki Van der Waals kuvvetinin daha güçlü olmasındandır. Anyonun H-bağı yapma yeteneği de viskoziteyi etkiler. BF_4^- , PF_6^- gibi florlu anyonlarda H-bağının oluşması nedeniyle viskoz iyonik sıvılar oluşur. Genellikle iyonik sıvıların sıcaklığı arttığı zaman viskoziteleri azalır (Çizelge 1.1) [25, 26].



Çizelge 1.1. Bazı alkil imidazolyum iyonik sıvılarının fiziksel özellikleri.

Katyon	Anyon	Sıcaklık(K)	İletkenlik(K), mS cm ⁻¹	Viskozite (ν), cP	Yoğunluk (ρ), g cm ⁻³
[MMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	293	8.4	44	1.559
[EMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	295	12	34	1.240
[EMIM] ⁺	[CF ₃ CO ₂] ⁻	293	9.6	35	1.285
[EMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	293	8.8	34	1.520
[BMIM] ⁺	[CF ₃ CO ₂] ⁻	293	3.2	73	1.209
[BMIM] ⁺	[C ₃ F ₇ CO ₂] ⁻	293	1.0	182	1.333

1.2.3. Yoğunluk

İyonik sıvıların yoğunluğu 1-1,6 g/cm³ arasındadır. Sudan daha yoğundur. Katyondaki alkil zincirinin uzunluğu arttıkça yoğunlukları azalırken anyon grupları büyüdükçe artar. İyonik sıvıların yoğunlukları sıcaklıkla da değişir. Örneğin; sıcaklıktaki 5K'lık değişiklikle [EMIM]Cl/AlCl₃'ün (50.0/50.0) yoğunluğunu %0.3 azaltır (Çizelge 1.1) [25, 26].

1.2.4. Erime noktası

İyonik sıvılar 100⁰C'nin altında erime noktasına sahip tuzlar olarak tanımlanır ve bu tuzların çoğu oda sıcaklığında sıvıdır. Anyon ve katyon grupları değiştiğinde iyonik sıvıların karakteristik özellikleri değişir. İyonik sıvıların yapıları onların sıvılaştırma aralıkları ve erime noktalarını etkiler. Yük, büyüklük, iyon yükünün dağılımı, iyonik sıvıların erime noktasını etkileyen esas sebeplerdir. Ayrıca iyonların kovalent bölgeleri, tuzların erime noktalarını etkilemektedir. Çünkü büyük iyonlar yük delokalizasyonuna izin verir ve yük yoğunluğunu azaltır [25-26].

İyonik sıvıların erime noktası anyon, katyon, katyondaki simetri ve yan zincirdeki alkil gruplarına bağlı olarak değişmektedir. Bunların etkileri aşağıda sıralanmıştır:

i) Anyon büyüklüğü

Anyon büyüklüğü arttıkça, iyonik sıvıların kristal kafesinde zayıf Coulombic etkileşimlerinden dolayı, tuzların erime noktası azalır (Çizelge 1.2).

Reed ve arkadaşları tarafından sentezlenen büyük, küresel, yük delokalizasyonlu karboran anyonlarını içeren iyonik sıvıların lityum ve amonyum tuzlarına göre daha düşük erime noktasına sahip oldukları görülmüştür [27]. Tetrafenilborat gibi büyük anyonlarda aromatik π - π etkileşiminden dolayı erime noktalarında artış gözlenmektedir [28]. Ayrıca büyük anyonlarda yük delokalizasyonu arttıkça erime noktası azalmaktadır (Çizelge 1.3) [29].

Çizelge 1.2. Na^+ ve $[\text{EMIM}]^+$ anyonlarının yarıçapları ve erime noktaları.

X^-	Yarıçap (Å^0)	E.N. NaX (^0C)	E.N. $[\text{EMIM}]\text{X}$ (^0C)
Cl^-	1.7	801	87
$[\text{BF}_4]^-$	2.2	384	6
$[\text{PF}_6]^-$	2.4	>200	60
$[\text{AlCl}_4]^-$	2.8	185	7

Çizelge 1.3. $[\text{EMIM}]\text{X}$ tuzlarının erime noktaları.

Anyon $[\text{X}]$	Erime Noktası (^0C)
Cl^-	87
Br^-	81
$[\text{BF}_4]^-$	15
$[\text{AlCl}_4]^-$	7
$[\text{PF}_6]^-$	62
$[\text{NO}_3]^-$	38
$[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$	45
$[\text{SO}_4].2\text{H}_2\text{O}^{2-}$	70
$[\text{N}(\text{CN})_2]^-$	-21

ii) Katyon büyüklüğü

Periyodik tabloda gruplardan aşağı inildikçe katyon büyüklüğü artar. Bu nedenle aynı anyonlu lityum tuzları, sodyum ve sezyum tuzlarından daha yüksek erime noktasına sahiptir.

İyonik sıvılardaki katyonların şekli ve büyüklüğü, tuzların erime noktasını belirlemede önemlidir. Basitçe büyük iyonlar, erime noktasını azaltma eğilimindedir. Büyük katyonlu tetraalkilamonyum ve fosfonyum tuzlarında, delokalizasyon vardır. Katyon yarıçapı büyük olan tuzlar, grup 1 analoglarından daha düşük erime noktası gösterir (Çizelge 1.4) [30].

Çizelge 1.4. Simetrik tetraalkilamonyum ve sodyum bromür tuzlarının erime noktaları.

Katyon	Erime noktası (⁰C)
NaBr	755
[NMe ₄]	>300
[NEt ₄]	284
[NBu ₄]	124-128
[NHex ₄]	99-100
[NOct ₄]	95-98

iii) Katyonun simetrisi

Organik tuzların erime noktası, iyonların simetrisi ile yakından ilişkilidir. İyonlardaki simetri arttıkça, kristal hücrelerinde iyon-iyon eşleşmesine izin vererek erime noktasının artmasına neden olur. Katyonların simetrisindeki azalma, katı faz kafesindeki iyonik yüklerin ideal paketleme şeklinin bozulmasına sebep olur. İmidazolyum gibi katyonlar en düşük simetriye, Na⁺ veya [NMe₄]⁺ gibi katyonlar en yüksek simetriye sahiptir. Ayrıca imidazolyum gibi katyonlar, yük delokalizasyonuna katılmayan alkil grupları da içerir (Çizelge 1.5) [31].

Çizelge 1.5. Yük simetrisinin erime noktasına etkisi.

Tuz	Erime Noktası (⁰C)
NaBr	755
Me ₄ NBr	>300
[EMIM]Br	81

iv) Yan zincirde dallanma

İyonik sıvı katyonuna bağlı alkil grubundaki dallanma arttıkça erime noktası artar. Çizelge 1.6'da, imidazolyum halkasının 3-pozisyonunda alkil grubundaki dallanma derecesi farklı olan iyonik sıvıların erime noktaları gösterilmektedir. [BMIM][PF₆], üç izomerik 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat tuzlarının erime noktaları ve entalpileri zincir dallanmasının derecesiyle artmaktadır. Benzer etkiler, iki izomerli 1-propil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat [PMIM][PF₆] tuzunda da gözlenmiştir (Çizelge 1.6) [32].

Çizelge 1.6. [RMIM][PF₆]'daki alkil sübtitüyentinde dallanma ve erime noktaları.

N (1)-sübtitüsyon	Erime Noktası (°C)
n-bütil	6.4
sec-bütil	83.3
tert-bütil	159.7
n-propil	40
İzopropil	102

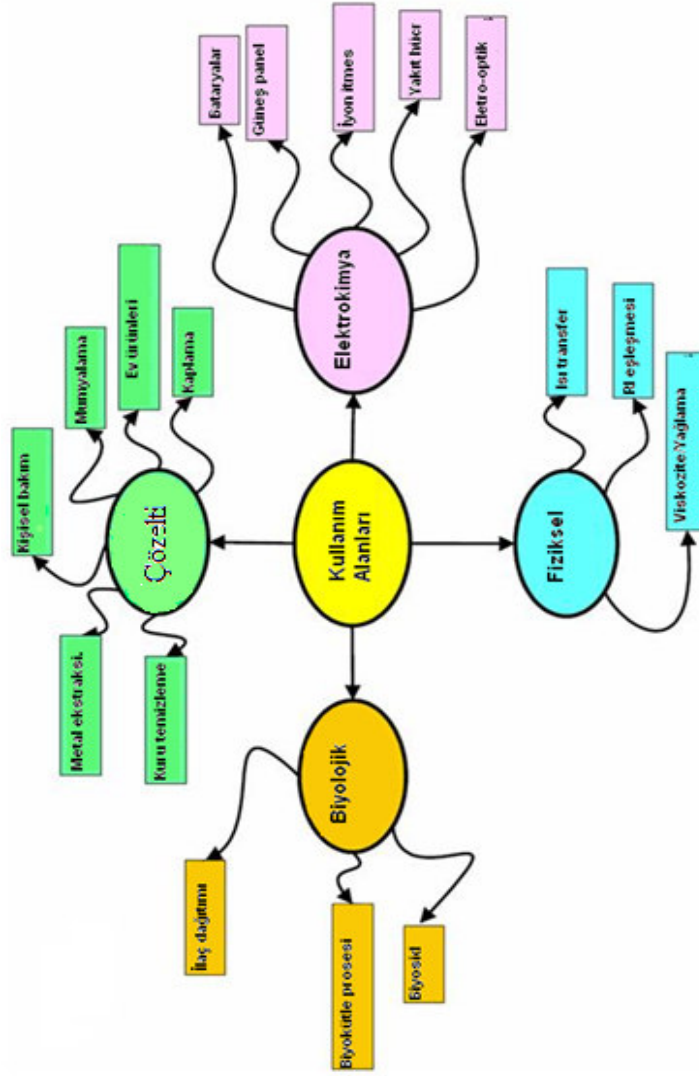
1.2.5. Termal kararlılık

İyonik sıvılar 450 °C'ye kadar termal kararlılık gösterir. İyonik sıvıların bu kararlılıkları sahip oldukları heteroatom-karbon ve heteroatom H-bağlarının gücünden kaynaklanmaktadır. İyonik sıvıların çoğu yüksek sıcaklıkları kısa bir süre tolere edilmektedir. Fakat yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kaldıklarında bozunmaları kaçınılmazdır [25, 26].

1.3. İyonik Sıvıların Kullanım Alanları ve Kimyasal Uygulamaları

1.3.1. İyonik sıvıların kullanım alanları

İyonik sıvılar çok popüler materyallerdir ve geniş çapta uygulama alanı bulmalarının nedeni sahip oldukları eşsiz özelliklerden kaynaklanmaktadır. Şekil 1.4'te iyonik sıvıların bazı kullanım alanları görülmektedir.



Şekil 1.4. İyonik sıvıların kullanım alanları.

Dönebilen Sıvı Ayna Yapımı: Gök bilimcileri “Ay gözlemevi” yapmayı ve burası içinde büyük bir teleskop yapmayı planlamaktadırlar. Dünyadaki sıvı aynalı teleskoplar civa ile yapılmaktadır. Ay’ın yüzeyinde civa ile çalışılmaz. Çünkü civa çok yoğun olduğu için onu uzaya göndermek çok pahalıya mal olur. Ayrıca, Ay’ın yüzeyindeki vakum nedeniyle de civa hemen buharlaşabilir. İyonik sıvıların uçuculukları hemen hemen sıfır olduğu için Ay yüzeyindeki vakumla bile buharlaşmazlar. İyonik sıvıların yoğunlukları civaninkinden çok küçüktür. Ayrıca çok düşük sıcaklıklarda bile sıvı hallerini koruyabilmektedirler. Uzay boşluğunda bile, katı gümüşle ince bir tabaka halinde kaplanmış bir sıvı ayna ne buharlaşır ne de paslanır [33].

1.3.2. İyonik sıvıların kimyasal uygulamaları

İyonik sıvılar sahip oldukları eşsiz özelliklerinden dolayı organik sentezlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çizelge 1.7'de iyonik sıvıların organik tepkimelerdeki uygulama alanları görülmektedir [34].

Çizelge 1.7. Kimyasal uygulamaları.

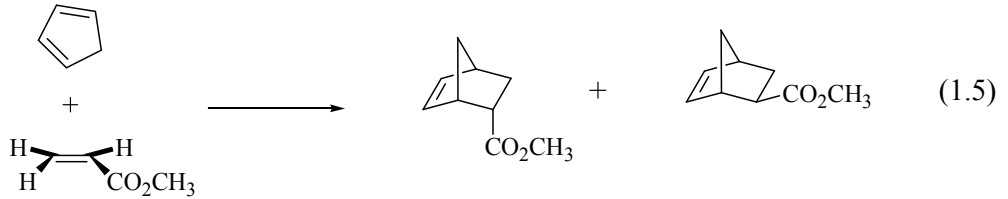
İsimli Organik Tepkimeler	
• Diels-Alders Tepkimeleri	• Wienreb Amitler
• Friedel-Crafts Tepkimeleri	• Negishi Çapraz-Eşleşme Tepkimeleri
• Heck Tepkimeleri	• Claisen Çevrilmesi
• Trost-Tsuji C-C Eşleşme Tepkimeleri	• Stille Eşleşme Tepkimeleri
• Suzuki Çapraz-Eşleşme Tepkimeleri	• Reformatsky Tepkimeleri
Genel Organik Tepkimeler	
• Hidrojenasyon	• Hidroformilasyon
• Dimerizasyon	• Stereoselektif Sentezler
• Proton Verme	• Eter Yarılması ve Epoksit Açılması
• İndirgemeli Karbonilasyon	• Heterosiklik Sentezler
• Polimer Sentezi	• Benzolizasyon
• Hidroesterleşme	• Arilasyon
• Allilasyon	
Fiziksel Organik Kimya	
• Elektron Transferi	• Analitik Kimya
• Organometalik Sentezler	• Dipolar Siklik Katılmalar
Anorganik Kimya	
• Oksit İyon Transferi	• Supramoleküler Sentezler
• Anorganik Bileşiklerin Sentezi	• Elektrokimya
Kataliz	
• Enzimatik Kataliz	• Homojen Kataliz
• İmmobilize Katalizörler	• Katalitik Kraming
• Tekrar Kullanılabilir Katalizörler	• Biyosensörler

1.3.2.1. İyonik Sıvılar Kullanılarak Yapılan İsimli Organik Tepkimeler

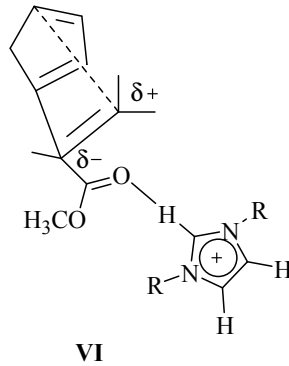
1.3.2.1.1. Diels-Alder tepkimeleri

İyonik sıvıların su gibi polar yapıya sahip olmaları Diels-Alder tepkimeleri için önemini artırmaktadır. İyonik sıvıda polar olmayan çözümlere göre tepkime hızının artması ve seçicilikleri, su da gerçekleşen tepkimeler kadar mükemmel olmamasına rağmen, neme duyarlı reaktiflerde kullanılması iyonik sıvıların avantajını artırmaktadır [26].

İyonik sıvıda ([EtNH₃][NO₃]), Diels-Alder tepkimesinin ilk örneği, siklopentadien ile metilakrilatın tepkimesidir. Bu tepkimede endo/ekso ürünlerinin oranı 0.46/0.83 olarak bulunmuştur (1.5) [35].

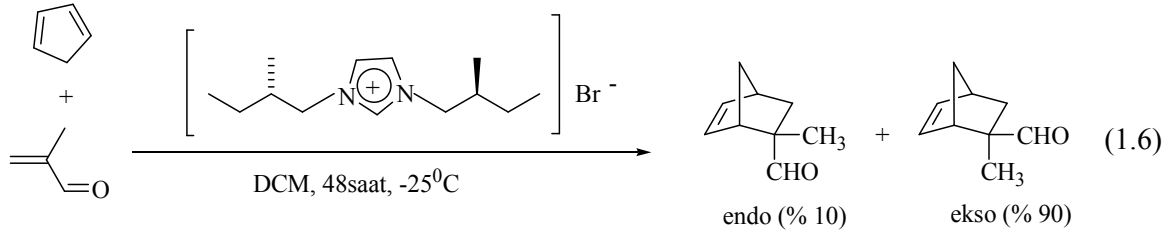


Diels-Alder tepkimesi kinetik kontrollü, ekso ve endo ürünü yarış halinde olan bir tepkimedir ve ekso üründen çok endo ürün oluşur. Çünkü endo katılma ekzo katılmadan daha polardır ve endo ürünün geçiş halinin çözümlerle hidrojen bağı oluşturması bu ürünün verimini artırır (VI) [36].



Howarth ve arkadaşları, kiral katyon içeren iyonik sıvı kullanarak krotonaldehit ile siklopentadien arasındaki Diels-Alder tepkimelerini incelemiştir. Bu tepkime

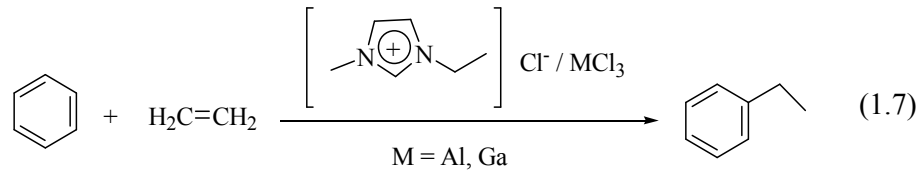
kiral katyonik iyonik sıvısının kullanıldığı ilk örnektir ve tepkime enantiyo seçici olup % 10 endo, % 90 ekso izomerlerinin karışımı elde edilmiştir [37].



1.3.2.1.2. Friedel-Crafts tepkimeleri

Friedel-Crafts tepkimeleri, güçlü Bronsted veya Lewis asit katalizli karbon-karbon bağ oluşumunu içerir. Bu tepkimelerle ilgili birkaç problem vardır. Friedel-Crafts alkilasyon tepkime ürünü, başlangıç maddesinden daha reaktif olduğu için, polialkilasyon tepkimeleri oluşur. Aynı zamanda izomerizasyon ve çevrilme tepkimeleri de olduğu için ürün karışımı ele geçer.

Kloroalüminat(III) veya klorogallat(III) iyonik sıvı katalizörlüğünde aromatik bileşiklerin alkilasyonu incelenmiştir (1.7). Amonyum, fosfonyum ve piridinyum katyonlu iyonik sıvılar da bu tür tepkimelerde kullanılmaktadır [38].

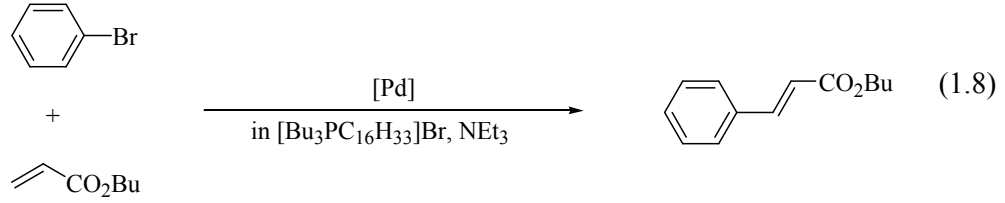


1.3.2.1.3. Heck, Suzuki, Stille ve Negishi eşleşme tepkimeleri

C-C eşleşme tepkimeleri kimyasal sentezlerde çok yönlülükleri nedeniyle önemlidir. Bununla birlikte, bu tepkimelerin; zorlayıcı şartlar, katalizör tüketiminin fazla olması, kararsız palladyum-katalizörlerinin kullanılması gibi dezavantajları vardır.

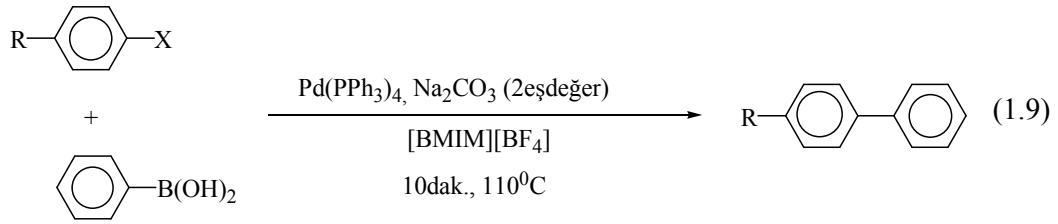
Tepkime ortamı olarak iyonik sıvılarda palladyum-katalizli Heck tepkimeleri, ilk olarak 1996'da Kaufmann ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Bütil akrilat ile brom benzenin tepkimesi, erimiş tetraalkil amonyum veya tetraalkilfosfonyum bromürde

fosfin ligandı kullanılmaksızın yüksek verimle bütül trans-sinamat elde edilmiştir (1.8) [39].



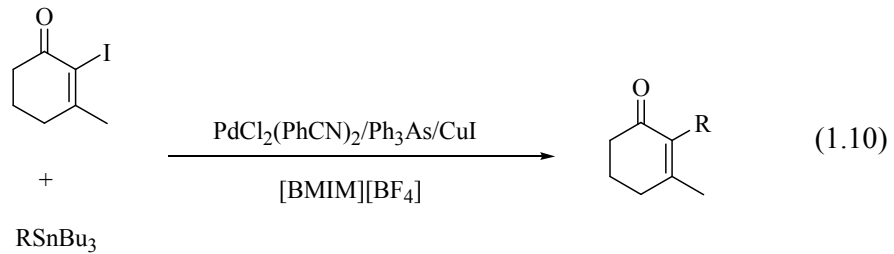
Düşük erime noktalı tuzlarda Heck tepkimeleri, Herrmann ve Böhm tarafından incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, iyonik sıvı uygulamalarının organik çözümlerden (DMF gibi) daha avantajlı olduğunu göstermişlerdir.

Suzuki çapraz eşleşme tepkimesi [BMIM][BF₄]'ta katalizör olarak Pd(PPh₃)₄ kullanılarak, Welton tarafından gerçekleştirilmiştir (1.9) [40].

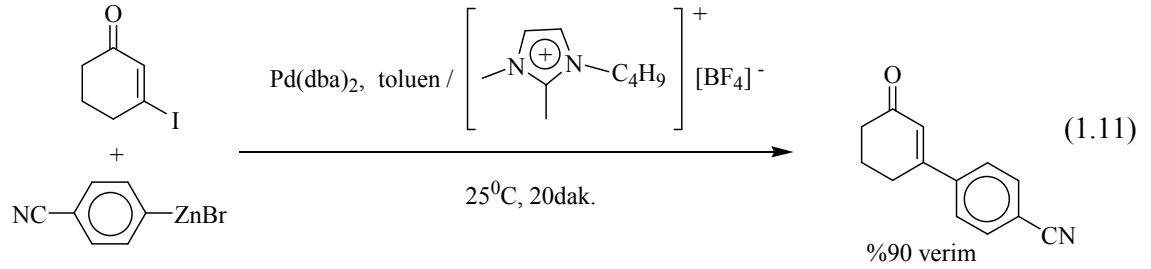


En iyi sonuçlar Pd-kompleksli iyonik sıvıda 110⁰C'de aril halojenürün ön ısıtmalı tepkimesinde elde edilmiştir. Arilboronik asit ve Na₂CO₃ tepkime başlatıldıktan sonra eklenmiştir. Bu tepkimede homo-eşleşmiş yan ürünü de oluşmuştur. Tepkime ortamı ve katalizörün üçüncü kullanımdan sonra bile aktivite gösterdiği görülmüştür.

PdCl₂(PhCN)₂/Ph₃As/CuI katalizli [BMIM][BF₄] iyonik sıvısında aril (veya vinil) kalaylar ile α-iyodonen arasındaki Stille eşleşme tepkimeleri Handy tarafından incelenmiştir (1.10). Tepkimelerin ılımlı şartlar altında gerçekleşmesi, iyi verimle ve katalizörün tekrar kullanılabilmesi (5 defa) önemlidir [41].



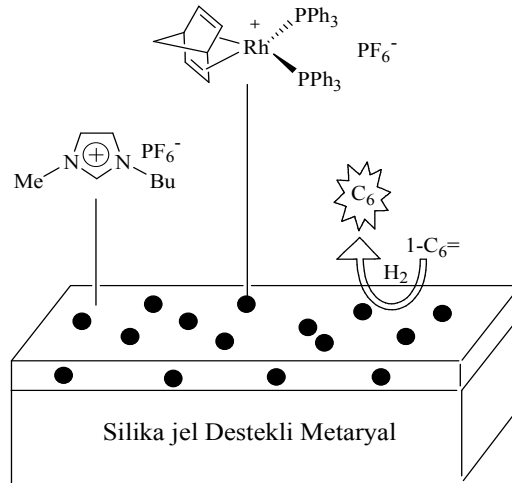
Knochol ve arkadaşları tarafından, [BMMIM][BF₄]'te aril iyodürlerin organoçinko bileşikleri arasındaki Pd-katalizli Negishi çapraz eşleşme tepkimeleri gerçekleştirilmiştir (1.11). Tepkime, dekantasyon ile katalizörden ürünün geri kazanılmasına kolayca izin veren iyonik sıvı/toluen bifazik sistemde yapılmıştır. İyonik katalizör fazının üçüncü kullanımdan sonra aktivitesini kaybettiği görülmüştür [42].



1.3.2.2. İyonik Sıvılar Kullanılarak Yapılan Genel Organik Tepkimeler

1.3.2.2.1. Hidrojenasyon

İyonik sıvılarda geçiş metal katalizli hidrojenasyon umut vericidir. Çoğu iyonik sıvılarda hidrojenin kullanılabilirliği ve çeşitli alkenlerin çözünürlüğü yüksektir. İyonik sıvı içinde hidrojenin hem çözünürlüğü nispeten hızlıdır hem de denge şartları altında sıvı içerisindeki gaz fazının transferi önemlidir. Sonuç olarak doymuş tepkime ürünleri ve iyonik sıvı arasına karışabilirlik büyüktür, bu olaylar bifazik prosedürde önemlidir [43-45].



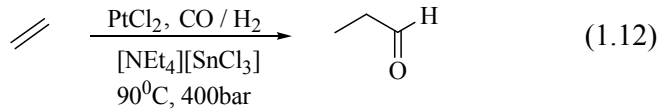
Şekil 1.5. Silika destekli iyonik sıvıda hidrojenasyon.

Mehnert ve arkadaşları silika destekli iyonik sıvı/rodyum katalizör sistemi kullanarak hidrojenasyon tepkimeleri gerçekleştirmiştir (Şekil 1.5) [46].

1.3.2.2.2. Hidroformilasyon

Hidroformilasyonda, bifazik kataliz, katalizörün geri kazanımı ve tekrar kullanılabilirliği açısından etkili bir metottur. Rodyum-katalizli hidroformilasyon tepkimelerinde genellikle katalizör fazı olarak su kullanılır. Yüksek olefinlerin sudaki çözünürlüğü düşük olması nedeniyle bu yöntem C2-C5 olefinleriyle sınırlanmıştır. Bununla birlikte yüksek olefinlerin hidroformilasyonu ticari öneme sahiptir. Alkenlerin iyonik sıvıdaki çözünürlüğü yüksek olduğu için hidroformilasyon tepkimelerinde iyonik sıvı kullanımı önem kazanmaktadır.

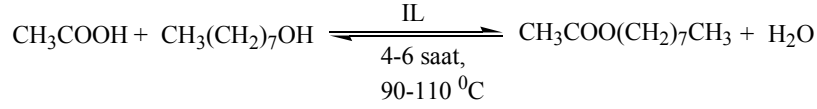
Homojen geçiş metal katalizinin iyonik sıvıdaki ilk uygulaması 1972'de Parshall tarafından çalışılan tetraetilamonyum triklorostannatta (en 78 °C) etenin PtCl₂ katalizli hidroformilasyondur (1.12) [47].



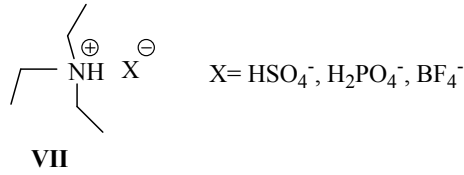
1.3.2.2.3. Esterleşme

Sentez kimyasında esterleşme en temel tepkimelerden biridir. Bu tepkime monomerler, plastikler, ilaç ve parfümeri gibi çeşitli ürünlerin endüstriyel sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır [48]. Endüstride sülfirik asit ve *p*-toluen sülfonik asit gibi homojen katalizörler kullanılarak esterler yaygın olarak sentezlenmektedir [49]. Ancak kullanılan homojen asitlerin nötrleştirilmesi sırasında yüksek miktarda atık tuz oluşması, korozif etkisi, yan tepkime ve ürünlerin izolasyonunun zor olması bu yöntemin dezavantajlarıdır. Bu dezavantajların giderilebilmesi için heterojen katalizör sistemleri geliştirilmiştir, örneğin; reçineler, desteklenmiş mineral asitleri ve zeolitler gibi farklı heterojen asit katalizörleri [50]. Ancak bu katalizörlerin korozif olmaları, yüksek maliyetleri ve kararsız doğaları nedeniyle üretim merkezlerinde kullanılmamaktadır. Günümüzde yeşil kimya yaklaşımı, tepkimelerde uçucu organik çözümlerin kullanımını minimuma indirmeyi amaçlamaktadır [51]. İyonik sıvılar yeşil tepkime ortamı (katalizör+çözgen) olarak ön plana çıkmışlardır. Tepkime ortamı olarak

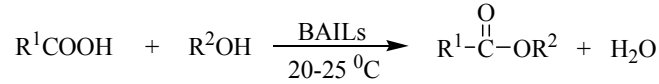
iyonik sıvıların kullanımı hem çözgen emisyonu hem de katalitik geri dönüşüm problemi için uygun çözümler sunmaktadır. Farklı anyonlu trietilamonyum tuzları (VII) kullanılarak uzun zincirli alkoller ile asetik asitin Fischer esterleşmesi gerçekleştirilmiştir (1.13) [52].



(1.13)



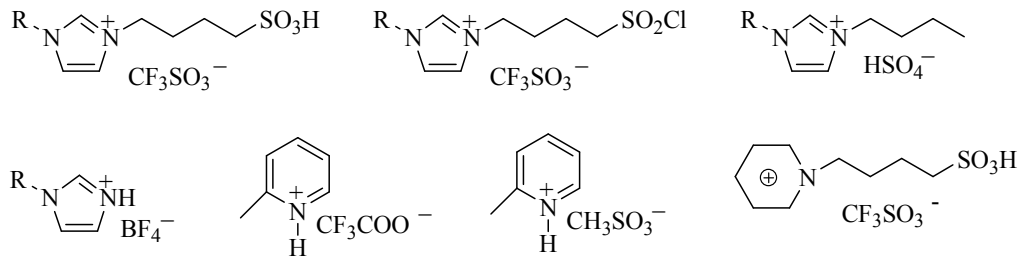
Fisher esterleşmesi, Bronsted asidik iyonik sıvılarda etanol (veya metanol) ile alifatik asitlerin oda sıcaklığında ve yüksek verimlerde gerçekleştiği görülmüştür (1.14) [53].



(1.14)

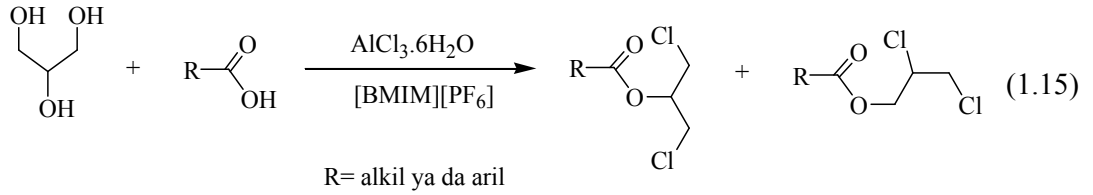


Alifatik asitler ile metanolün esterleşmesinde çeşitli SO₃H fonksiyonelli iyonik sıvıların (Şema 1.6) katalitik aktiviteleri incelemiştir. Bu iyonik sıvıların fonksiyonellenmemiş analoglarına göre çok daha yüksek katalitik aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir. Ayrıca kullanılan iyonik sıvı miktarı arttıkça verimin arttığını gözlemlenmiştir [54].

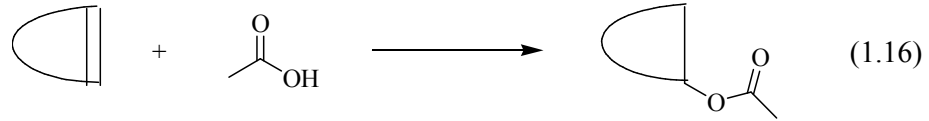


Şema 1.6. Fonksiyonelli ve protik iyonik tuzlar.

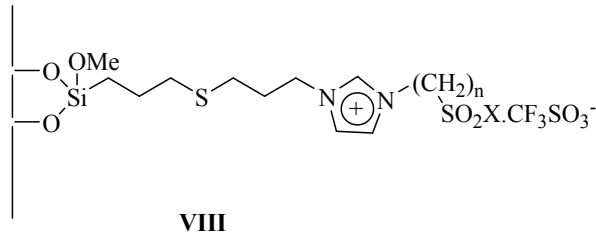
Gliserol ve karboksilik asitin esterleşme-sübstitüsyon tepkimesinde klor kaynağı olarak $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, çözügen olarak $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ kullanıldığında klorohidrin esteri oluşmuştur (1.15). Kullanılan karboksilik asite bağlı olarak farklı izomerlerin oluştuğu görülmüştür. Bu tepkimelerde kullanılan karboksilik asitin karbon sayısı azaldıkça esterleşme veriminin düştüğü gözlenmiştir [55].



SO_3H -fonksiyonlu ve protik iyonik sıvılarda asetik asit ile siklik olefinlerin esterleşme tepkimeleri incelenmiş, yüksek verimlerde ve seçicilikte ürün elde edilmiştir (1.16) [56].

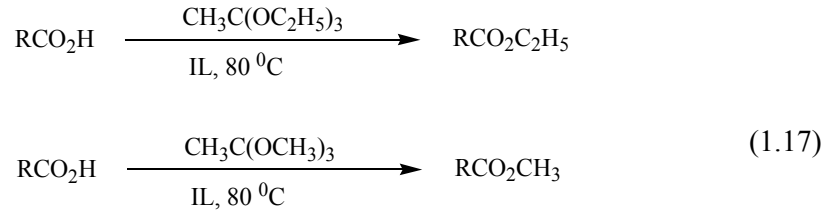


1-Alilimidazolyum içeren iyonik sıvılardan radikal zincir transfer tepkimesiyle kovalent bağlı immobilize iyonik sıvılar (**VIII**) hazırlanmıştır (Şema 1.4). Immobilize iyonik sıvılar kullanılarak esterleşme ve nitratasyon tepkimeleri incelenmiştir. Bu yöntem ürünlerin tepkime ortamından ayrılmasında ve heterojen asidik katalizörlerin tekrar kullanılabilmesinde büyük kolaylık sağlamaktadır [20].

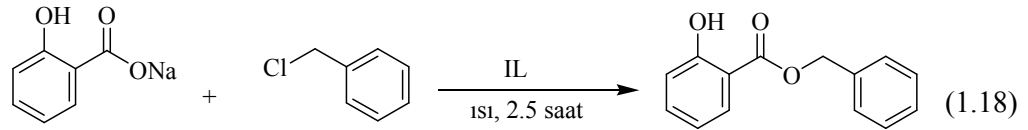


Karboksilik asit, fosfonik asit ve fosfinik asitlerin trietil ortoasetat ya da trimetil ortoasetat ile $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$, $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ ve $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ gibi iyonik sıvılarda nötral koşullar altında esterleşme tepkimesi incelenmiştir. Diğer çözügenlerle (toluen, DMF,

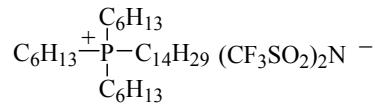
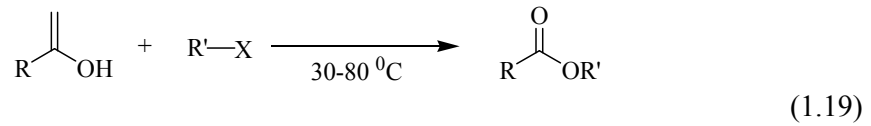
DMSO) karşılaştırıldıklarında iyonik sıvılarda tepkimelerin daha yüksek verimlerde gerçekleştiği görülmüştür (1.17) [57].



Benzil klorür ile sodyum salisilatın nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri, iyonik sıvı ortamında yapılmıştır (1.18) [58].

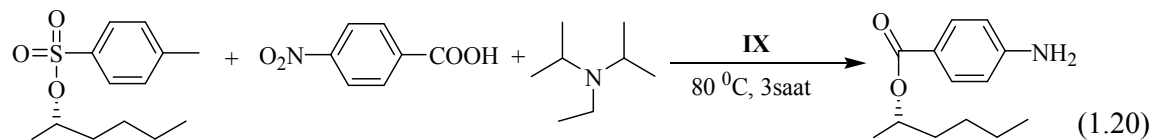


Diizopropiletil amin içeren (trihekzil)tetradesilfosfonyum bis-trilflamitfosfonyum tuzu iyonik sıvısında (IX) 1-bromooktan ile propanoik asit tepkimesi araştırılmıştır ve iyonik sıvıda yüksek verimlerde esterleşme gerçekleşmiştir (1.19).



IX

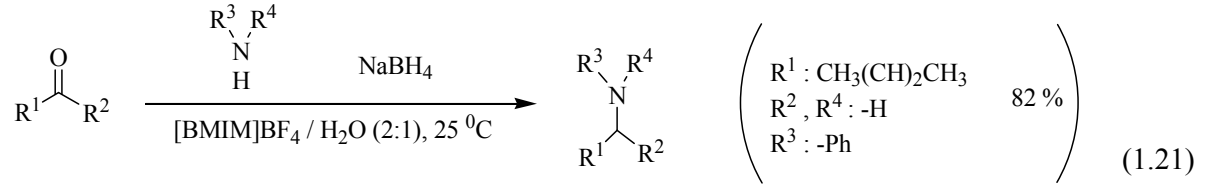
4-nitrobenzoik asit ile (2S)-hekzanolden türemiş tosilat kullanılarak alkilatif esterleşme tepkimeleri ılımlı koşullarda gerçekleştirilmiştir (1.20) [50].



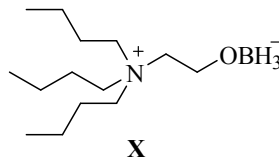
1.3.2.2.4. Aminasyon

Aminler boya, plastik, ilaç ve kimya sanayisinde endüstriyel ara ürün olarak değerlidir ve bu nedenle sentezleri önemlidir. Primer aminlerden sekonder aminlerin sentezi için i) indirgeme ile alkilasyon, ii) koruyucu grupların kullanılması, ve iii) doğrudan *N*-alkilasyon metotları kullanılmaktadır [59]. Bu metotlar kullanıldığında sekonder aminlerin yanında kauterner amonyum tuzları ve tersiyer aminler de oluşmaktadır. Aşırı alkilasyon bu metotların en önemli sakıncalarıdır. Aşırı alkilasyonu önlemek için en tipik yol *N*-kruyucu grupların kullanılmasıdır. Ancak istenilen dönüşümün yapılması uzun sentetik basamaklar gerektirdiğinden bu yöntemi de sınırlı kılmaktadır. Son yıllarda CsOH veya CsF kullanılarak sekonder amin sentezlenmektedir [60]. Bu yöntemlerde ürün verimi düşük ve aşırı alkilasyon önlenmeye çalışılmasına rağmen hala bu problem tam olarak yok edilememiştir [61]. Son yıllarda bu problemlerin giderilmesinde çözgen ve katalizör olarak iyonik sıvılar ön plana çıkmıştır.

İyonik sıvı/su sistemlerinde sodyum borhidrür ile aldehit ve ketonların redüktif aminasyonu gerçekleştirilmiştir (1.21) [62].

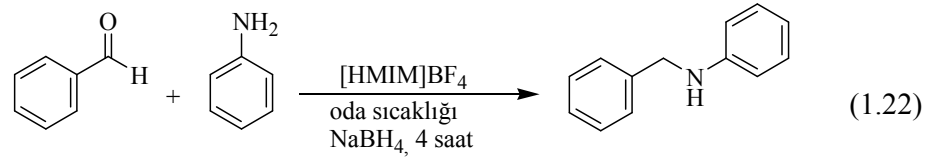


Redüktif aminasyon tepkimelerinde hidrojen kaynağı olarak NaBH₄ yerine Zn(BH₄)₂'de kullanılmaktadır. Aldehit ve ketonların (X) redüktif eliminasyonunda 2-(tribütülamonyum)etoksiborhidrür hem tepkime ortamı hem de hidrojen kaynağı olarak kullanılmış ve iyi verimlerde dönüşüm sağlanmıştır [63, 64].

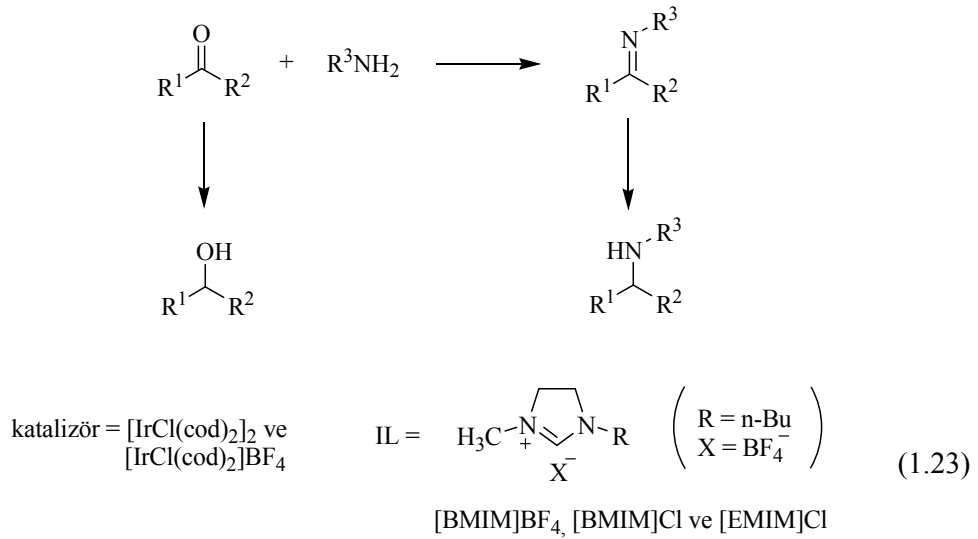


[HMIM][BF₄] (1-metilimidazolyum tetrafloroborat) Bronsted asidik iyonik sıvısında sodyum borhidrür kullanılarak karbonil bileşiklerinin redüktif aminasyonu incelenmiştir. İyonik sıvı hem çözgen hem de katalizör olarak rol oynamaktadır.

Tepkimede yan ürün oluşmaksızın mükemmel verimlerde aldehit ve ketonların aminlere dönüşümleri gözlenmektedir (1.22) [65].

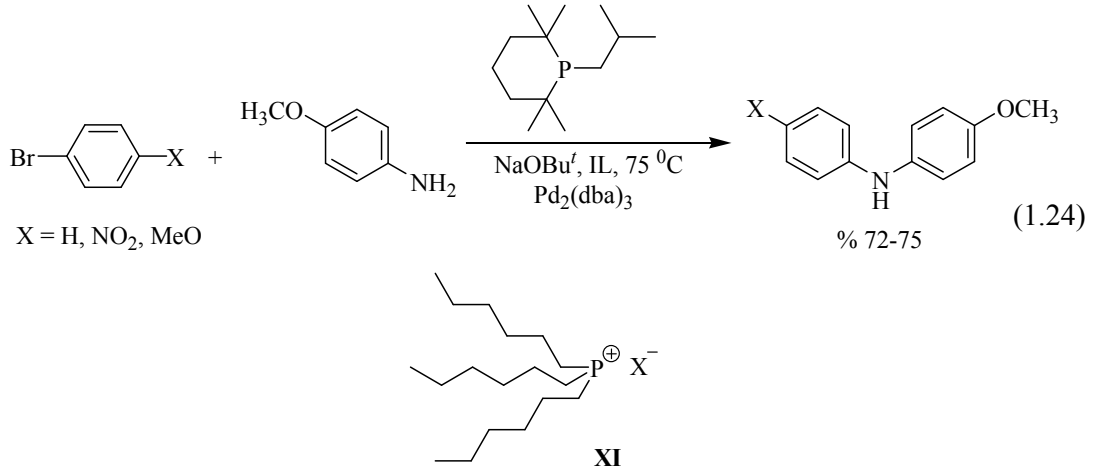


İridyum katalizörü kullanılarak da aminler ile karbonil bileşiklerinin redüktif aminasyonu çalışılmış ve iki ürün (alkol ve amin) karışımı elde edilmiştir (Şema 1.7). Herhangi bir başka katalizöre gerek duyulmadan katyonik iridyum katalizörü tepkime için yeterlidir. Diğer organik çözümlere göre iyonik sıvı [Bmim]BF₄'de daha yüksek verimlerde dönüşüm sağlanmıştır (1.23) [66].

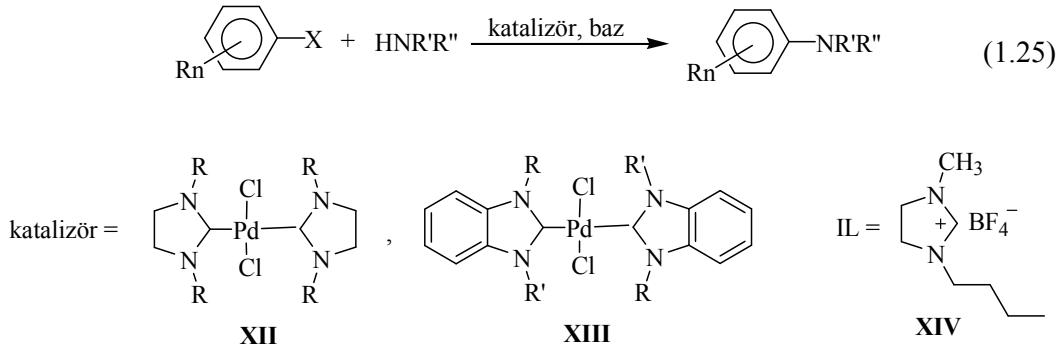


Şema 1.7. Karbonil bileşiklerinin redüktif aminasyonu.

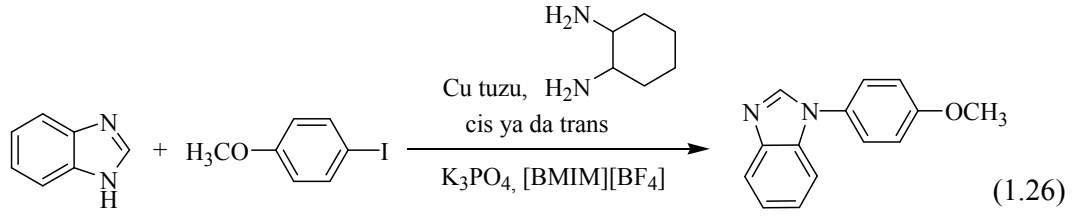
Aril bromürler ile anilin türevlerin Buchwald Hardwing aminasyon tepkimesi fosforyum iyonik sıvısında (XI) gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak çeşitli fosfin ligandları ve Pd(dba)₃ sistemi kullanılmıştır (1.24) [67, 68].



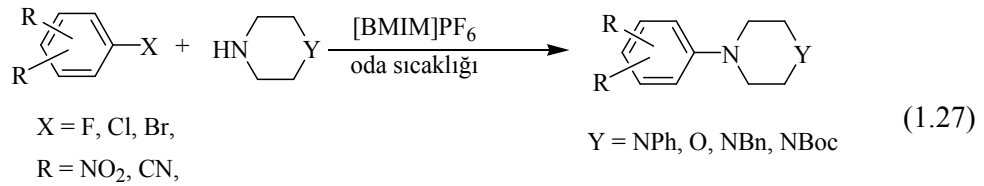
Pd-NHC (**XII**, **XIII**) katalizörlüğünde 1-metil-3-bütilimidazolinium tetrafloroborat (**XIV**) iyonik sıvısında aril halojenürlerin aminasyonu incelenmiştir (1.25) [69].



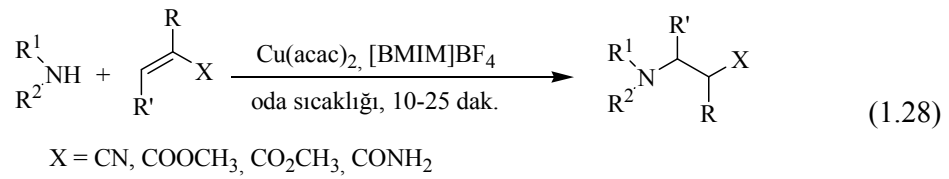
İmidazol, benzimidazol, primer ve sekonder alifatik aminler, anilin, primer ve sekonder amitler gibi azot içeren bileşikler ile aril iyodürlerin eşleşme tepkimeleri bakır katalizörlüğünde iyonik sıvı içerisinde gerçekleştirilmiştir. İyonik sıvı ve bakır katalizörün beşinci kullanımdan sonra aktivitesinde azalma görülmüştür. Farklı bakır tuzları (CuI, CuCl, CuBr, CuCl₂, CuSO₄ ve Cu(OAc)₂) ve farklı bazlar (K₃PO₄, K₂CO₃, Na₂CO₃, KOH, Et₃N, *t*-BuONa ve Cs₂CO₃) kullanıldığında tepkime veriminin değiştiği gözlenmiştir (1.26) [70].



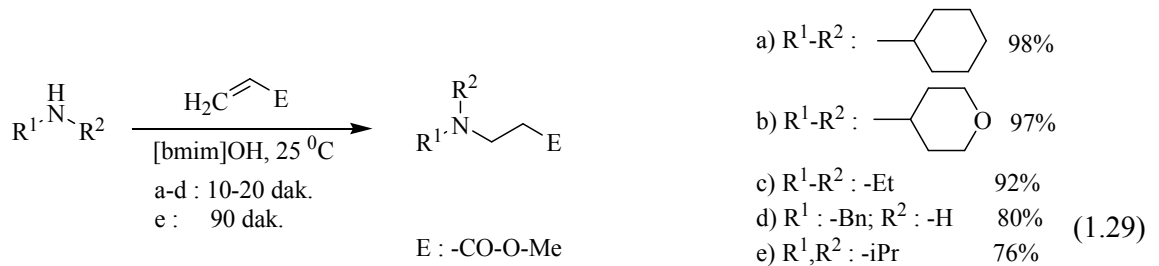
Aril halojenürlerle sekonder aminlerin nükleofilik sübstütüsyon tepkimesi ılımlı ve nötral koşullar altında oda sıcaklığında mükemmel verimlerle iyonik sıvı içerisinde gerçekleştirilmiştir (1.27) [71].



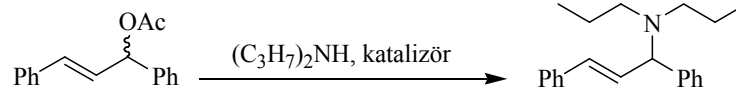
α,β -Doymamış karbonil bileşikleri ile aminlerin aza-Micheal tepkimeleri iyonik sıvı ortamında Cu-katalizörlüğünde incelenmiş ve mükemmel verimlerde β -amino karbonil bileşikleri elde edilmiştir (1.28) [72].



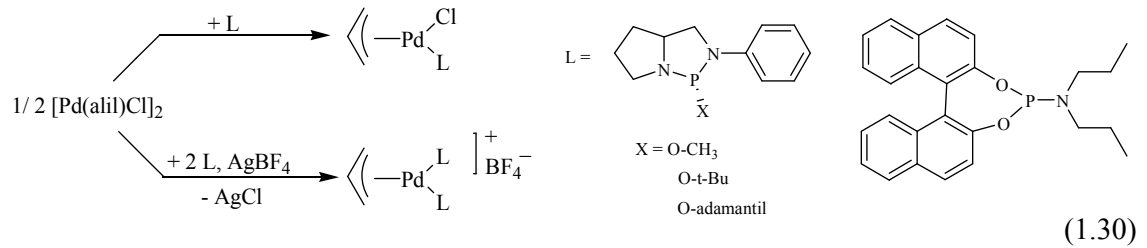
Hem katalizör hem de tepkime ortamı olarak kullanılan ([BMIM]OH) iyonik sıvısında Aza-Micheal katılma tepkimeleri basit ve hızlıca gerçekleştirilmiştir (1.29) [73].



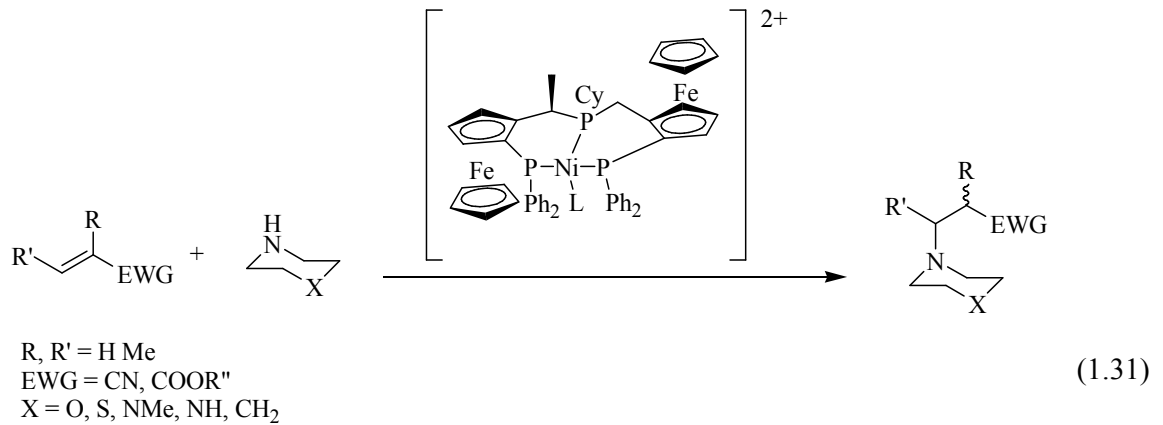
İyonik sıvı [BDMIM]BF₄ (1-bütül-2,3-dimetilimidazolyum tetraflorborat) içerisinde Pd-katalizli di-n-propilamin ile 1,3-difenil-2-propenil asetatın asimetrik aminasyonu gerçekleştirilmiştir (1.30) [74, 75].



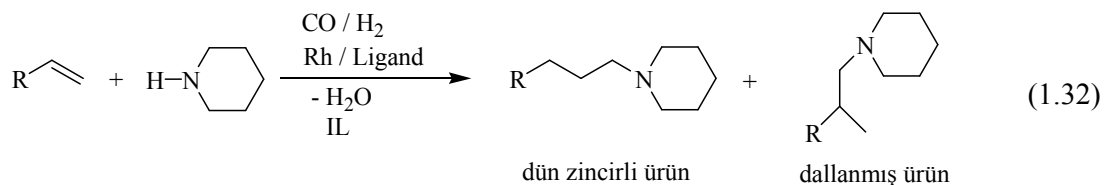
Şema1.8. İyonik sıvıda asimetrik aminasyon.



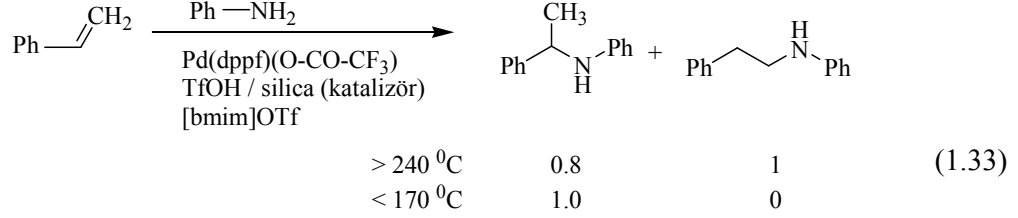
İmidazolyum ve pikolinyum yapıları iyonik sıvılar kullanılarak Ni-katalizörlüğünde, hem alifatik hem de aromatik aminlerin elektronca fakir olefinlere katılma tepkimeleri incelenmiştir (1.31) [76].



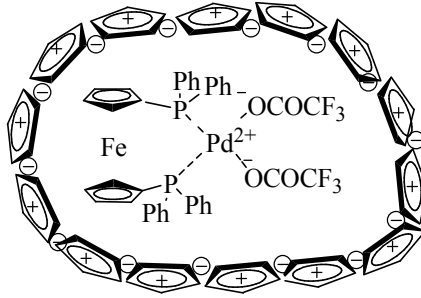
Piperidin ile n-alkenlerin hidroaminometilasyonu Rh-katalizörlüğünde iyonik sıvı ortamında gerçekleştirilmiştir (1.32) [77].



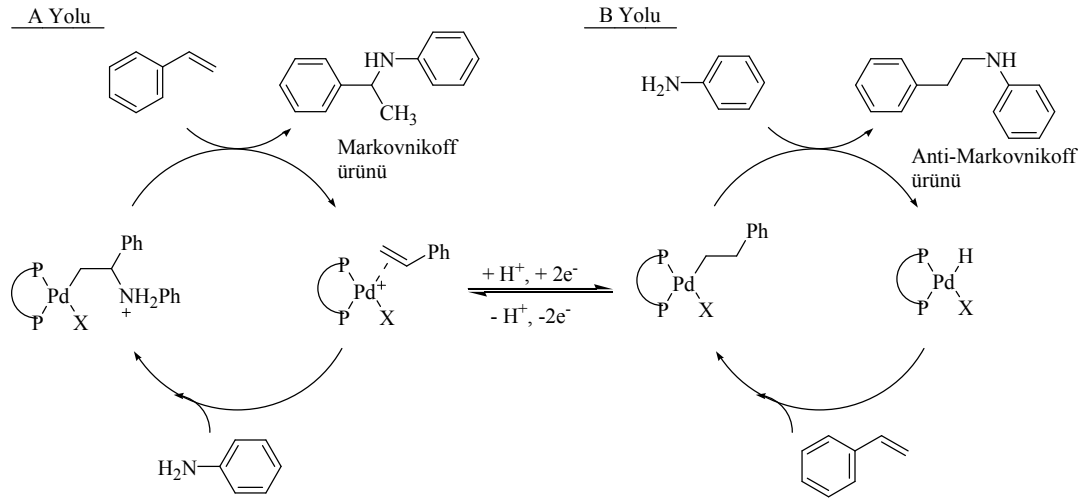
Silika destekli iyonik sıvı ve Pd-katalizörlüğünde stiren ile anilinın hidroaminasyon tepkimeleri incelenmiştir ve sıcaklığa bağlı olarak ürün karışımı (Markovnikof ve Anti-Markovnikof ürünü) elde edilmiştir (1.33) [78].



Stiren ile anilinın hidroaminasyonu alümina üzerine destekli imidazolyum tuzu, bifonksiyonel [Pd(DPPF)](CF₃CO₂)₂ ve CF₃SO₃H sistemleri kullanılarak da incelenmiştir. Bu tepkimenin sıcaklığa bağlı olarak iki farklı mekanizma üzerinde ilerlediği ve iki farklı ürünün oluştuğu görülmüştür. 240 °C’de Markovnikoff, 160 °C’de Anti-Markovnikoff ürününün oluştuğu görülmüştür [79].

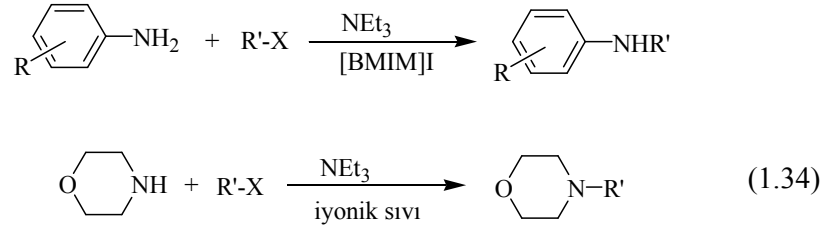


Şekil 1.6. Alümina iyonik sıvı/Pd-katalizör sistemi.

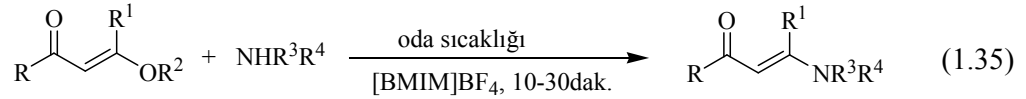


Şema 1.9. Hidroaminasyon tepkimesinin mekanizması.

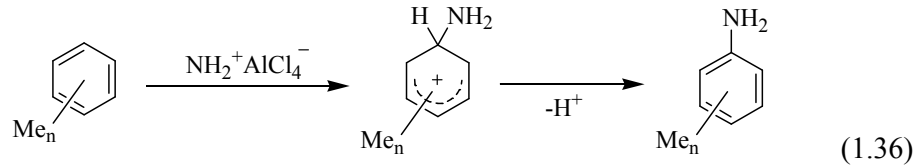
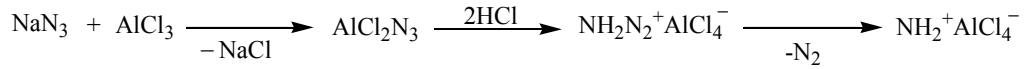
Trietilamin varlığında iyonik sıvı kullanılarak çeşitli alkil halojenürlerle amin türevlerindeki amino gruplarının seçici alkilasyonu gerçekleştirilmiştir. Tepkime mükemmel verimlerde ve ılımlı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada primer aminlerden sekonder aminler ve sekonder aminlerden tersiyer aminler elde edilmiştir (1.34) [80].



β -enaminonların sentezi iyonik sıvı katalizörlüğünde ve oda sıcaklığında incelenmiştir. Tepkimenin kısa zamanda ve iyi verimle gerçekleşmesi bu metodun avantajıdır (1.35) [81].

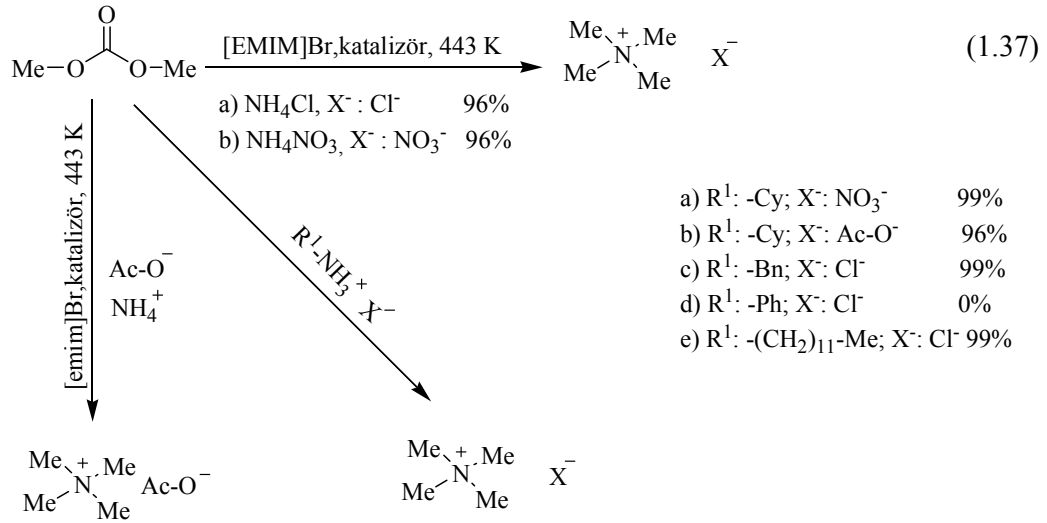


Arenlerin elektrofilik aminasyonu çözgen olarak iyonik sıvı kullanılarak çalışılmıştır. Bu amaç için en iyi sistemin $\text{NaN}_3\text{-AlCl}_3\text{-HCl}$ olduğu bulunmuştur (1.36) [82].



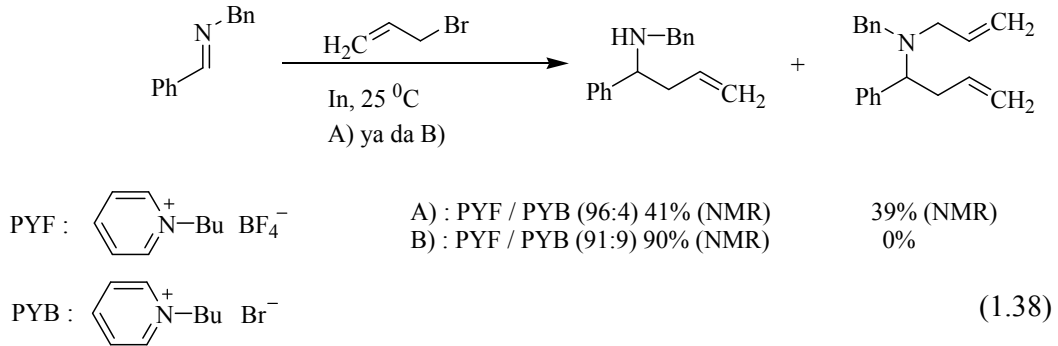
$\text{Me}_n = o\text{-ksilen, } m\text{-ksilen ve mezitilen}$

İmidazolyum yapıları iyonik sıvı katalizörlüğünde amonyum tuzunun alkilasyonu incelenmiştir (1.37) [83].



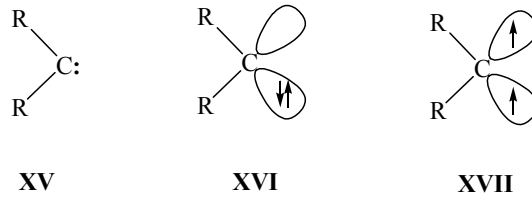
Şema 1.10. İyonik sıvı katalizörlüğünde amonyum tuzunun alkilasyonu.

Piridinyum esaslı iyonik sıvı ortamında ve indiyum katalizörlüğünde iminlerin alilasyon tepkimeleri incelenmiştir (1.38) [84].

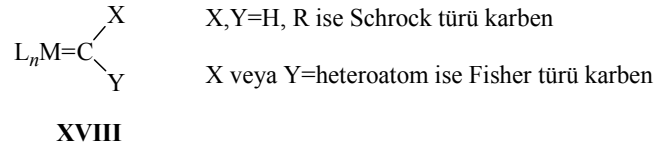


1.4. N-Heterosiklik Karben Kompleksleri ve Kullanım Alanları

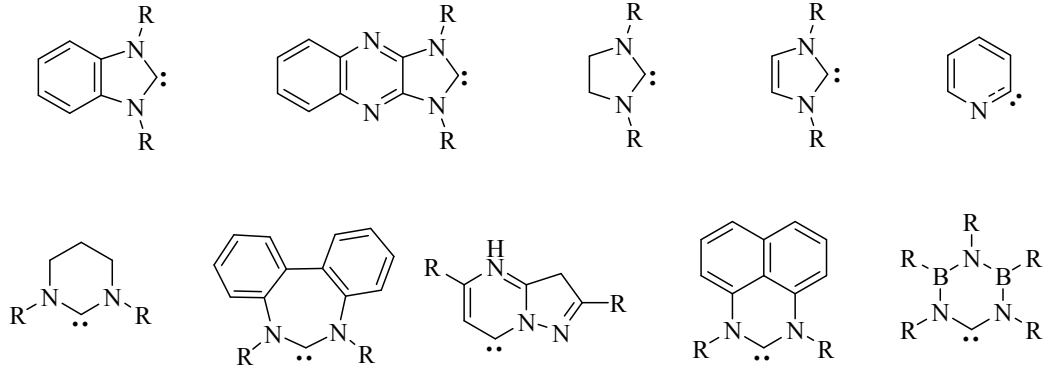
Karbenler, (XV) iki grubun bağlı olduğu, ortaklanmamış bir elektron çifti içeren ve oktedini tamamlamamış nötral karbon türleridir. Serbest karbenler elektron eksikliği olan türler olduklarından son derece reaktiftirler. Ortaklanmamış elektron çiftinin elektronları anti-paralel spinli ise aynı bir orbitalde çiftleşmiş olarak bulunmak zorundadırlar ve buna “singlet karben” (XVI) denir. Eğer elektronlar paralel spinli ise farklı orbitallerde bulunmak zorundadırlar; bu bir tür diradikaldir ve buna “triplet karben” (XVII) denir [85].



Karbenler geçiş metalleri ile çift bağ karakterine yakın bir bağ tipi ile bağlanabilirler. Bu şekilde oluşan komplekslere metal-karben kompleksleri veya alkiliden kompleksleri denir (XVIII) [86].



Son yıllarda NHC'ler (Şema 1.11) ve bunlardan sentez edilen geçiş metal kompleksleri, organometalik kimyada oldukça yaygın kullanılmaktadır. Bu bileşikler, güçlü σ -donör ve π -zayıf, π -akseptör özelliklerinden ve azot atomu üzerindeki süstitüentler ile sterik etkileri kontrol edilebildiğinden dolayı oldukça iyi katalitik aktivite ve seçicilik göstermektedirler. Günümüz şartlarında çevre dostu kimyaya olan gereksinim NHC ligandların ve bunlardan türeyen metal komplekslerinin önemini oldukça arttırmaktadır. (Bu bileşikler C-C eşleşme tepkimeleri, olefin metatezi, hidroformilasyon ve polimerizasyon tepkimelerini içeren değişik katalitik sistemlerde kullanılmaktadır) [87].

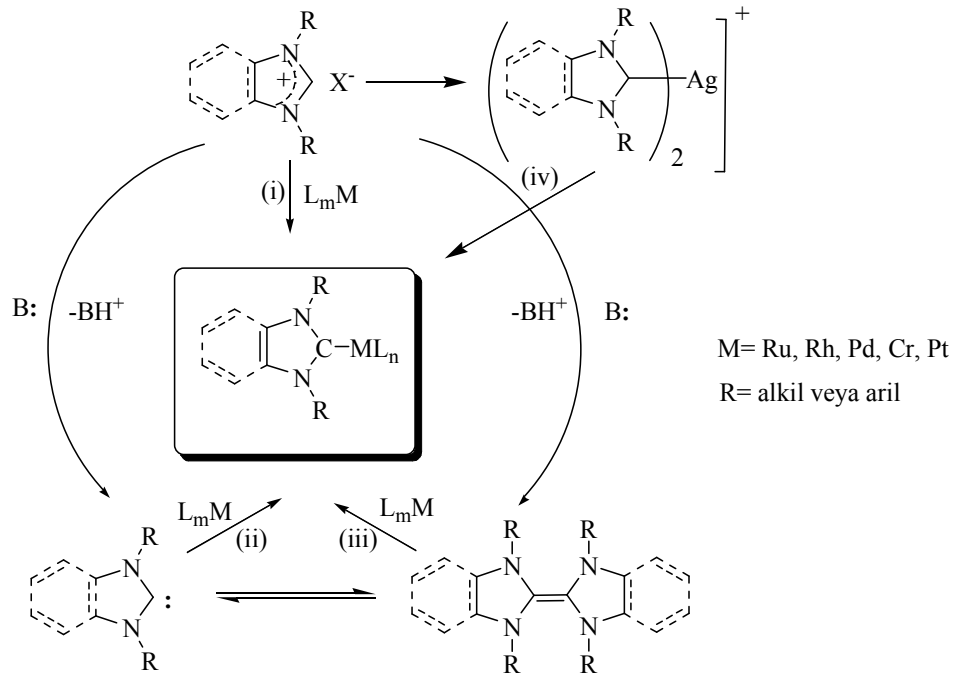


Şema 1.11. Çeşitli NHC bileşikleri.

1.4.1. NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi

M-NHC komplekslerinin sentezi temelde dört yönteme dayanır:

- i) Diazolyum tuzlarının deprotonasyonu [88],
- ii) Serbest NHC'lerin kompleksleşmesi [89-90],
- iii) Entetraaminlerin bölünmesi [91-93],
- iv) Transmetalasyon yöntemi [94].

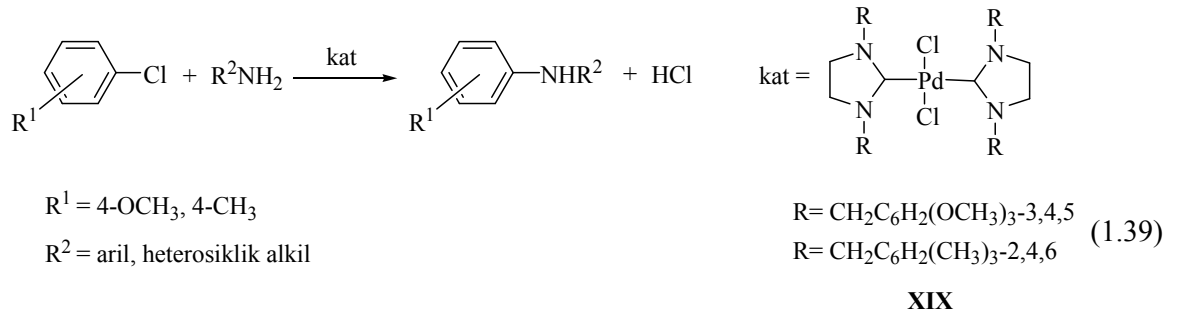


Şema1.12. NHC-komplekslerinin sentezi.

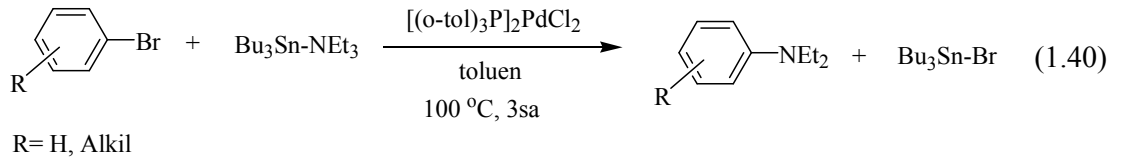
1.4.2. NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları

1.4.2.1. Aminasyon tepkimeleri

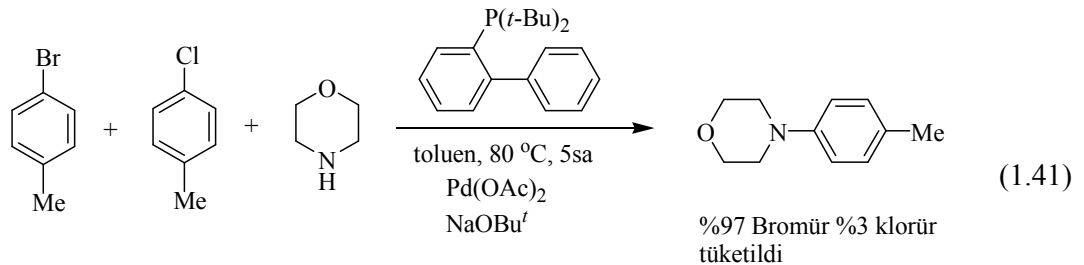
Primer aminler ile aril klorürlerin aminasyonunda Pd(II)-NHC komplekslerini (XIX) kullanarak KOBU^t varlığında yüksek verimler ile aminasyon ürünleri elde edilmiştir (1.39) [69].



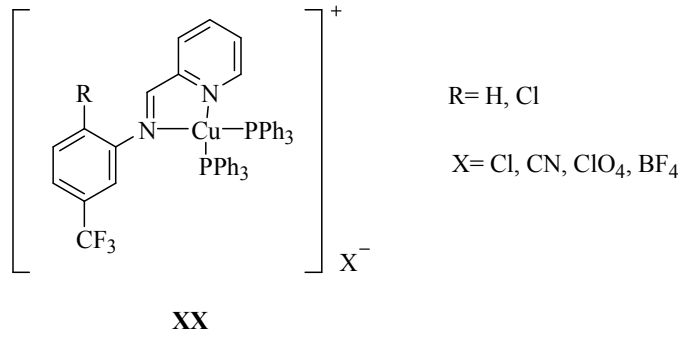
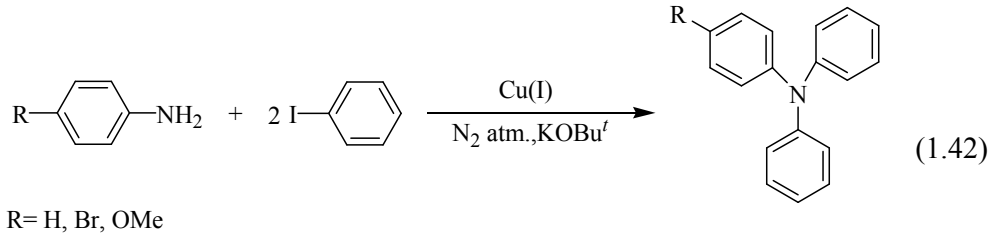
Katalitik miktarda paladyum katalizörü varlığında aril bromürler ile N,N-dietilamino-tribütiltinin tepkimesi sonucu N,N-dietilaminobenzen türevleri elde edilmiştir. Tepkime $\text{S}_{\text{N}}1$ üzerinden yürümüş ve farklı aminasyon ürünü oluşturulmuştur (1.40) [95].



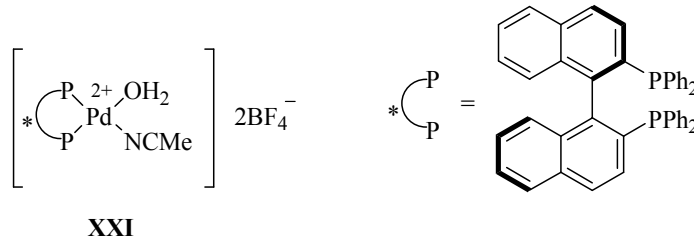
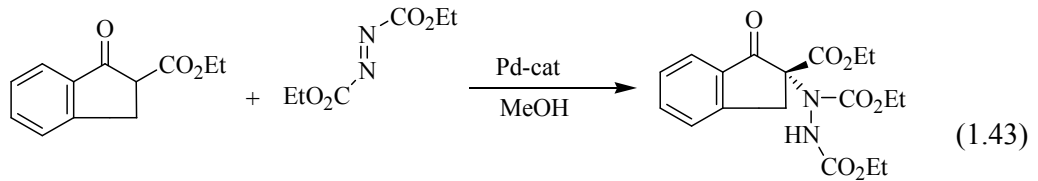
Aril halojenür ve triflatların katalitik aminasyonu etkin paladyum katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (1.41) [96].



Düşük sıcaklıklarda iyodobenzenin aminasyonunda Cu (I) katalizörünün (**XX**) aktivitesi çalışılmıştır (1.42) [97].

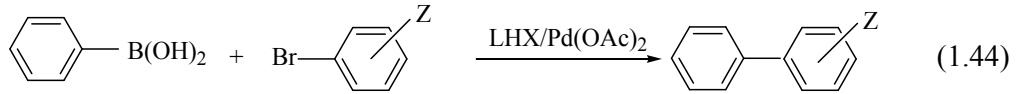


Palladyum kompleksi (**XXI**) varlığında, metil alkolde β-ketoesterlerin katalitik α-aminasyonu iyi verimler ile gerçekleştirilmiştir (1.43) [98].

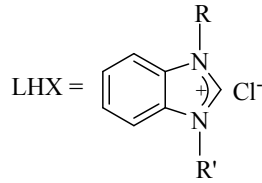


1.4.2.2. Suzuki eşleşme tepkimeleri

Benzimidazol [99] grubu içeren LHX (**XXII**)/ Pd(OAc)₂ katalitik sistemi kullanılarak aril klorürlerin Suzuki eşleşmesindeki katalitik aktiviteleri çalışılmış ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir (1.44).



Z = Me, OMe, Cl, CO₂Me, vb.

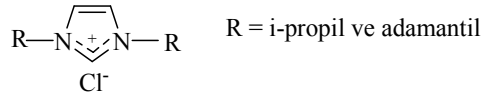


R = R' = CH₂CH₂OCH₃
R = R' = CH₂CH₂N(C₂H₅)₂
R = CH₂CH₂OCH₃, R' = CH₂CH₂N(C₂H₅)₂
R = CH₂CH₂OC₂H₅, R' = CH₂CH₂N(C₂H₅)₂

XXII

1.4.2.3. Stille tepkimeleri

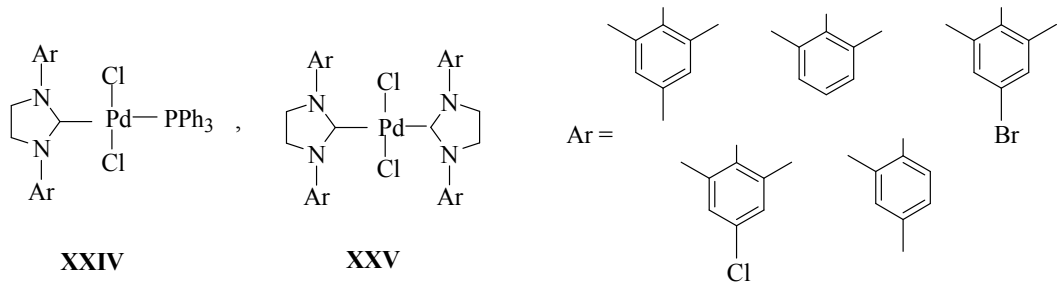
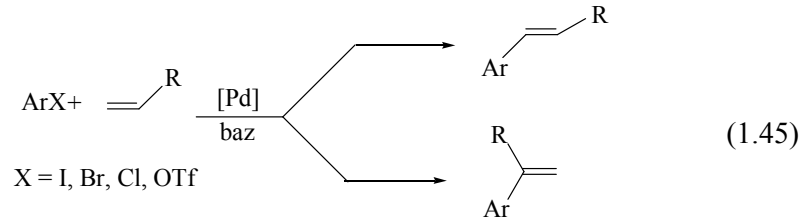
Son yıllarda, organik elektrofillerle organokalay bileşiklerinin Pd- katalizli eşleşmesi tepkimeleri Stille tarafından geliştirilmiştir. Ancak organokalayların düşük reaktivitesi ve yan tepkimeler bunların eşleşmelerinde dezavantajdır. Pd(OAc)₂/imidazolyum tuz (**XXIII**) katalitik sistemi kullanılarak aril kalaylar ile aril halojenürlerin eşleşmesi gerçekleştirilmiştir [100].



XXIII

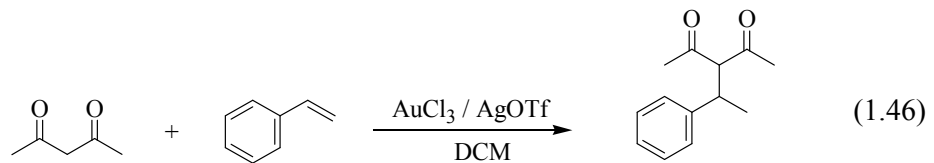
1.4.2.4. Heck tepkimeleri

Alkenler ile organik halojenürlerin, Pd komplekslerinin varlığında Heck tepkimesi gerçekleştirilmiştir (1.45) [101].

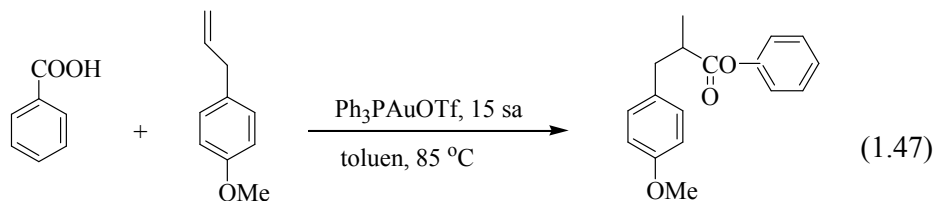


1.4.2.5. Au-NHC kompleksleri kullanılarak yapılan tepkimeler

Stirene pentan-2,4-dionun altın katalizli katılması yüksek verimlerde gerçekleştirilmiştir (1.46) [102].



Olefinlere karboksilik asitlerin altın katalizörü varlığında moleküller arası katılma %78 verimle gerçekleştirilmiştir (1.47) [103].



1.5. Çalışmanın Amacı

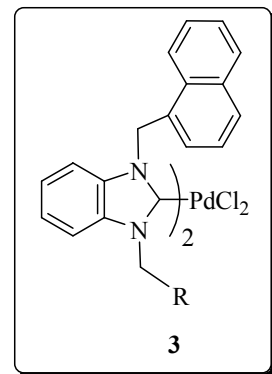
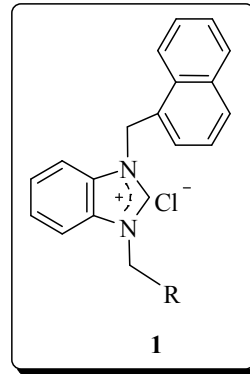
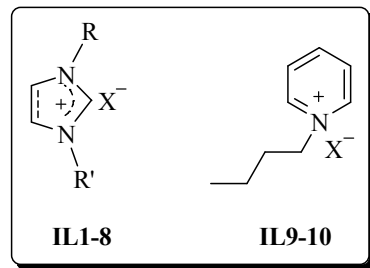
Çevre dostu proseslerin oluşturulmasında anahtar bileşenlerden biri çözen diğeri ise katalitik sistemlerdir. Bu nedenlerden dolayı çözenler ve katalizörlerle ilgili yoğun çalışmalar yapılmaktadır. İdeal çözenin düşük buhar basıncına, kimyasal ve fiziksel kararlılığa, kolay hazırlanabilmesi, tekrar kullanılabilmesi ve seçicilik gibi özelliklere sahip olması gerekir. Son yıllarda su, süperkritik akışkanlar ve iyonik sıvılar faydalı tepkime ortamı olarak ortaya çıkmışlardır [104]. Su bifazik endüstriyel metal katalizli tepkimelerde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [105, 106]. Bununla birlikte, organik maddelerin suda düşük çözünürlüğe sahip olmaları tepkime verimlerini düşürmektedir. Suyun daha önemli dezavantajı, protik çözen olduğu için katalitik tepkimelerde kullanılan organometalik kompleksler ile etkileşmesidir. Süperkritik akışkan ortamında ise geçiş metal komplekslerinin çözünürlüklerinin düşük olması ve tepkimelerin kritik şartlarda oluşturulmalarından dolayı bu çözenlerin kullanımını sınırlamaktadır [107]. Bir kimyasal tepkimede ürünlerin ve katalizörün ortamdaki kolay ayrılmasına ilaveten, tepkime ortamının ve katalizörün tekrar kullanılmasında çok önemlidir. İyonik sıvılar, organik ve anorganik bileşikler için çok iyi çözen oldukları halde bunların organik çözücülerdeki çözünürlükleri azdır [108]. Bu özelliklerinden dolayı ürünlerin ve katalizörün tepkime ortamından kolay ayrılmasını sağlaması diğer çözenlere karşı iyonik sıvılara üstünlük kazandırmaktadır.

Yeni çözen sınıfını oluşturan iyonik sıvılar düşük erime noktasına sahip organik tuzlardır. Düşük buhar basıncı, mükemmel çözücü özelliği (çok sayıda organik ve inorganik maddeler için), kolay hazırlanabilmesi, tekrar kullanılabilmesi ve termal kararlılığa sahip olmaları iyonik sıvıların, organik sentezlerde çevre dostu tepkime ortamı ve katalizör olarak ön plana çıkmasına neden olmaktadır [108]. Örneğin, Friedel-Crafts reaksiyonları, aren hidrojenasyonu, alkenlerin dimerizasyonu, aldehitlerin alilasyonu, Heck reaksiyonu ve Diels-Alder reaksiyonları için mükemmel tepkime ortamlarıdır [109]. İyonik sıvıların en ilginç avantajları ise, katyon, anyon ve katyona bağlı alkil gruplarının değiştirilmesiyle fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilebilmesidir. Literatür incelendiğinde genellikle imidazol esaslı iyonik sıvıların kullanıldığı görülürken imidazolidin esaslı iyonik sıvılarınla ilgili çok az çalışma olduğu görülmektedir. İmidazolidin halkaları imidazol halkasına göre elektronca daha zengindir. Bu nedenle, imidazolidin çekirdeği içeren iyonik sıvıların organik tepkimeler üzerine farklı etkiler oluşturabilecekleri düşünülmektedir.

Endüstride kullanılan katalizörler genellikle metal üzerinde fosfin ligandı (PR_3) taşır [110]. Fosfin ligantlı katalizörlerin seçicilik ve reaktiviteleri kontrol edilerek etkileri artırılmasına rağmen, yüksek sıcaklıklarda bu liganttaki P-C bağı koptuğundan ve hava oksijeniyle kolay oksitlendiklerinden katalizleme sırasında ligandın aşırısına gereksinim vardır. Bu gereksinim maliyet artışı ve çevre kirliliği anlamına gelir. Oysa, fosfin komplekslerine alternatif *N*-heterosiklik karbenler (NHC) [111] kuvvetli σ -donör özellikleriyle, yeni bir ligant grubunu oluşturmuştur. Metal-NHC kompleksleri, metal-karbon bağının kuvvetli olmasından dolayı, ısı, hava ve neme karşı daha dayanıklıdır [112]. Özellikle C-C, C-N ve C-O bağ oluşumunda metal-NHC komplekslerinin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır [113].

Klasik ester ve amin sentezinde genellikle DMF, DMA, HMPA, DMSO ve NMP gibi çözenler kullanılmaktadır. Ancak bu çözenler toksit, pahalı ve ürünün izolasyonu sırasında çözümden uzaklaştırılması zordur. Esterleşme ve aminasyon tepkimeleri primer alkil halojenürler ile başarılı olurken, sekonder ve tersiyer alkil halojenürler kullanıldığında HX ayrılarak alkenler oluşmaktadır. Bugüne kadar yapılan sentezlerde tepkime, zorlayıcı koşullarda ve ürün verimi de çok yüksek olmamaktadır. Ayrıca, aminasyon çalışmalarında aşırı alkilasyonun önüne geçilememiştir.

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı bu çalışmada, iyonik sıvılar (**IL1-IL10**), karben öncülleri (**1**) ve Pd-NHC kompleksleri (**3**) sentezlenip aminasyon/esterleşme tepkimelerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.



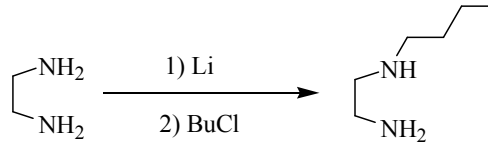
2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentez edilen maddelerin, havanın nemi ve oksijenine karşı hassas olmaları nedeniyle çalışmaların büyük bir kısmı inert atmosferde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla tepkimede kullanılan cam malzemeler tepkimeden önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldıktan sonra kuru argon gazı ile doldurulmuştur. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemlere göre inert ortamda kurutuldu ve saflaştırıldı [114].

Tepkimelerde kullandığımız reaktiflerin bazıları labarotuarda sentezlendi. Bazıları ise ticari olarak Aldrich, Merck ve Fluka firmalarından satın alındı. Ticari olarak satın alınan kimyasallar; *o*-fenilendiamin, lityum, *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal, bütil klorür, metil iyodür, amonyum hekzaflorofosfat, benzil klorür, 2-(dietilamino)etil klorür, sodyum tetrafloroborat, naftalenometil klorür, *p*-metil benzil klorür, *o*-metilbenzil klorür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, toluen, hekzan, dimetilformamit (DMF) ve dietil eter.

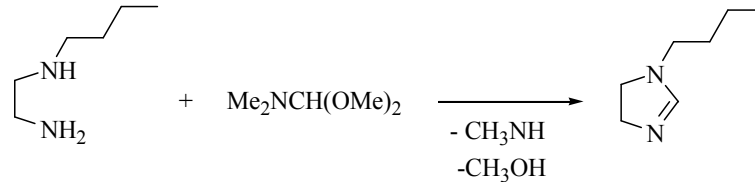
Elde edilen ürünlerin yapıları çeşitli spektroskopik cihazlar kullanılarak aydınlatıldı. NMR spektrumları İnönü Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında CDCl₃, DMSO ve D₂O çözücülerini kullanılarak Bruker Ultra Shield 300 MHz ve Varian 360 L 60MHz'de NMR Spektroskopisinde alındı. Pye Unicam spektroskopisinde KBr kullanılarak 400-4000 cm⁻¹ aralığında FT-IR Spektrumları alındı. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System de kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0.32 mm, kolon dolgu büyüklüğü 0.25 µm ve sıcaklık aralığı -60 °C'den 325 °C olan HP-5 kolonu ile, GC-MS analizleri Shimadzu GCMS-QP2010 Plus da HP-5 kolonu kullanılarak yapıldı. Element analizleri CHNS-932 LECO cihazında İnönü Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında yapıldı. Erime noktaları, elektrotermal erime noktası tayin cihazı ile belirlendi.

2.1. *N*-Bütül Etilendiamin



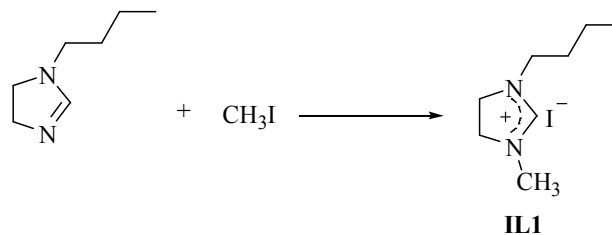
Etilendiaminin (35 mL; 31.5 g; 525 mmol) aşırısına metalik lityum (2 g; 288 mmol) ilave edildi ve kum banyosunda 110-120 °C'ye kadar ısıtıldı. Bir müddet sonra şiddetli gaz çıkışıyla birlikte çözeltinin rengi lacivert oldu. Gaz çıkışı bittikten ve çözeltinin rengi beyazlaştıktan sonra bütül klorür (30 mL; 26.7 g; 288 mmol) damla damla ilava edildi. Bütül klorür ilavesi bittikten sonra toluen (30 mL) katılarak birkaç saat karıştırıldı. Tepkime sonucunda oluşan lityum klorür süzülerek toluen ve başlangıç amininin fazlası damıtılarak uzaklaştırıldı. Geride kalan yağimsı madde vakum altında damıtıldı. Verim: 28.4 g; % 85.

2.2. *N*-Bütülimidazolin



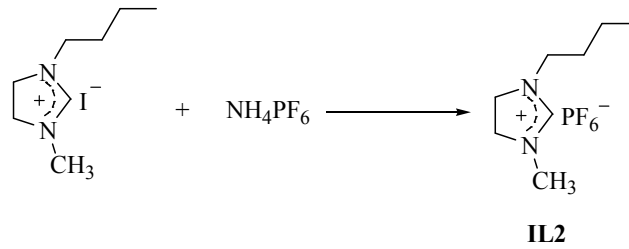
N-bütiletilendiamin'e (28.4 g; 244 mmol) *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (30.8 g; 257 mmol) eklendi. Önce su banyosu sıcaklığında 6 saat, sonra 100-120 °C'de MeOH ve HNMe₂'nin uzaklaşması için 1 saat ısıtıldı. Geride kalan sarı yağimsı kısım vakumda damıtıldı. Verim: 27.8 g; % 90.

2.3. 1-Bütül-3-metilimidazolinyum iyodür, IL1



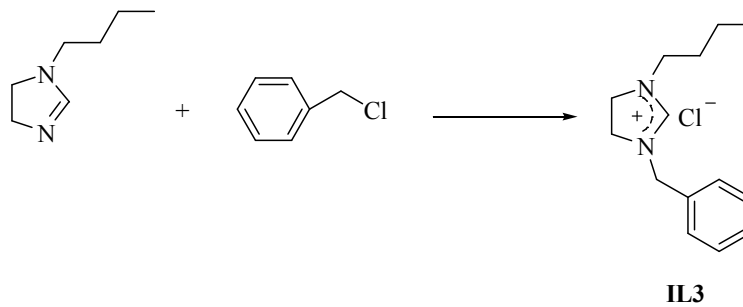
N-bütilimidazoline (6.0 g; 48 mmol), 20 mL kurutulmuş toluen eklendi. Metil iyodür (2.96 mL; 6.76 g; 48 mmol) buz banyosu içinde soğutulan çözeltiye yavaşça eklendi ve bir gece karıştırıldıktan sonra faz ayrımı olduğu görüldü. Üstteki toluen fazı ayrılarak, alttaki faz dietil eter ile (3x10 mL) yıkandı. Kalan viskoz sıvı vakum altında kurutuldu. Verim: 11.74 g; % 92.

2.4. 1-Bütil-3-metilimidazolinyum hekzaflorofosfat, IL2



1-bütil-3-metilimidazolinyum iyodür (11.74 g; 44 mmol) ile amonyum hekzaflorofosfat (7.14 g; 44 mmol), 30 mL su içerisinde 2 saat karıştırıldı. Ürün diklormetan (3x20 mL) ile organik faza alındı. Organik faz magnezyum sülfat üzerinden kurutuldu ve diklormetan vakumda uzaklaştırıldı. Verim: 12.0 g; % 96.

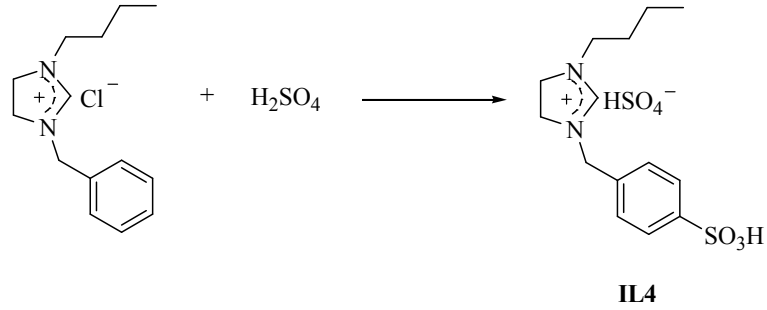
2.5. 1-Bütil-3-benzilimidazolinyum klorür, IL3



N-bütilimidazolinin (6.0 g; 48 mmol) toluen (20 mL) içerisindeki çözeltisine benzil klorür (5.51 mL; 6.02 g; 48 mmol) yavaşça eklendi ve karışım 1 gece oda sıcaklığında, 80-90 °C'de 1 saat karıştırıldı. Dietil eter (15 mL) eklendiğinde çöken beyaz kristaller filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandı (3x15 mL), vakumda kurutuldu.

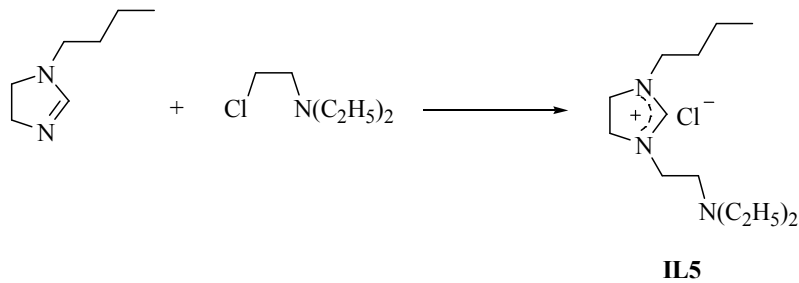
Verim: 11.1 g; % 92. % Element analizi: Bulunan C₁₄H₂₀N₂Cl: C: 66.78; H: 8.03; N: 11.12. Hesaplanan: C: 66.79; H: 8.01; N: 11.13.

2.6. 1-Bütil-3-(4-sülfoksibenzil)imidazolinyum hidrojen sülfat, IL4



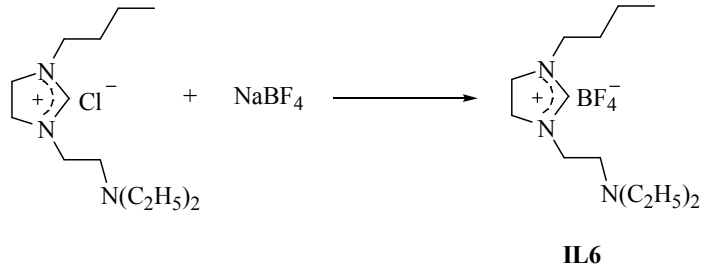
Tuz buz banyosunda soğutulan 1-bütil-3-benzilimidazolinyum klorür (11.10 g; 44 mmol) üzerine damla damla H₂SO₄ (12.94 g; 132 mmol) ilave edildi. Daha sonra 65-75 °C'de 4 saat ısıtıldı. Karışım 50-60 °C'de 3 saat vakumlandı. Ham ürün, metil alkol/etilasetat (95/5) ile silika kolondan yürütülerek saflaştırıldı. Çözgen uzaklaştırıldı ve ürün dietil eterle yıkandı. Verim: 13.83 g; % 80.

2.7. 1-Bütil-3-(2-dietilamino)etilimidazolinyum klorür, IL5



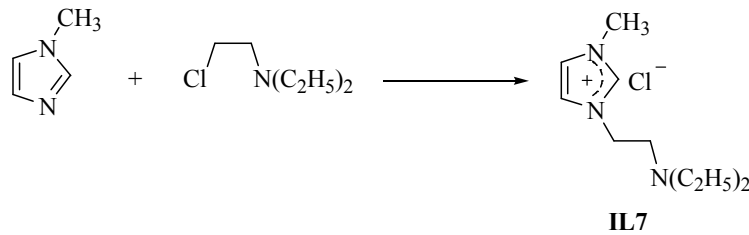
N-Bütylimidazolinin (6.0 g; 48 mmol) DMF (10 mL) içersindeki çözeltisine 2-(diethylamino)etil klorür (6.45 g; 48 mmol) eklendi ve karışım 50 °C'de 18 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda DMF vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün dietil eter (3x10 mL) ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: 11.21 g; % 90

2.8. 1-Bütil-3-(2-dietilamino)etilimidazolinyum tetrafloroborat, **IL6**



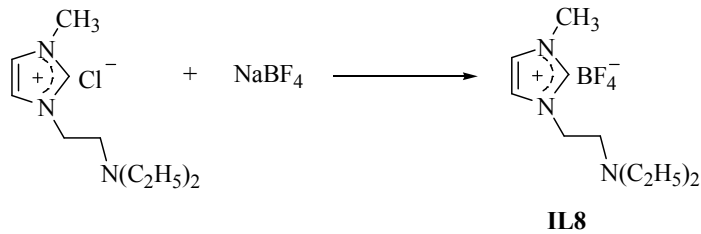
IL6 bileşiği, 1-bütil-3-(2-dietilamino)etilimidazolinyum klorür (11.21 g; 43 mmol) ve sodyum tetrafloroborat (4.67 g; 43 mmol) etkileştirilerek **IL2**'ye benzer şekilde sentezlendi. Verim: 12.98 g; % 97.

2.9. 1-Metil-3-(2-dietilamino)etilimidazolinyum klorür, **IL7**



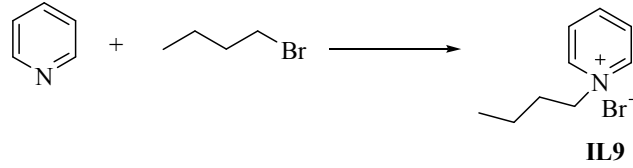
IL7 bileşiği, 1-metilimidazolün (5 g; 6 mmol) toluen (20 mL) içerisindeki çözeltisine 2-(dietilamino)etil klorür (8.26 g; 6 mmol) eklenerek **IL5**'e benzer olarak sentezlendi. Verim: 12.2 g; % 92.

2.10. 1-Metil-3-(2-dietilamino)etilimidazolinyum tetrafloroborat, **IL8**



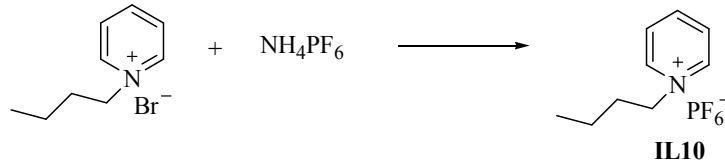
IL8 bileşiği, 1-metil-3-(2-dietilamino)etilimidazolyum klorür (12.20 g; 6 mmol) ve sodyum tetrafloroborat (6.11 g; 56.10 mmol)'dan **IL2**'ye benzer şekilde sentezlendi. Verim: 14.0 g; % 93.

2.11. *N*-Bütülpiridinyum bromür, **IL9**



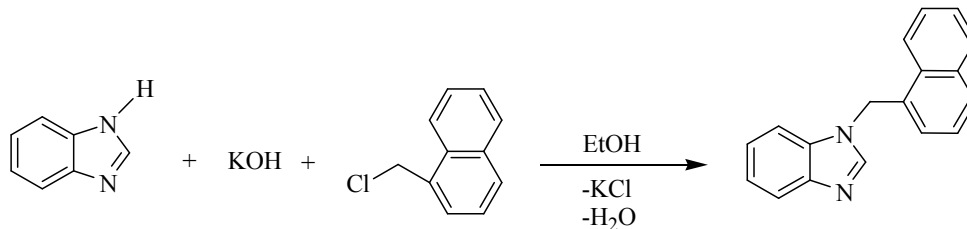
Piridin (3 g; 37 mmol) 10 mL toluende çözüldü ve üzerine bütül bromür (5.22 g; 37 mmol) ilave edildi. Tepkime karışımı 4 saat 110 °C'de ısıtıldı. Oluşan *N*-bütülpiridinyum bromür filtreden süzüldü ve dietil eter ile yıkanarak, vakumda kurutuldu. Verim: 8 g; % 98. % Element analizi: Bulunan C₉H₁₄NBr: C: 50.04; H: 6.55; N: 6.46. Hesaplanan: C: 50.02; H: 6.53; N: 6.48.

2.12. *N*-Bütülpiridinyum hekzaflorofosfat, **IL10**



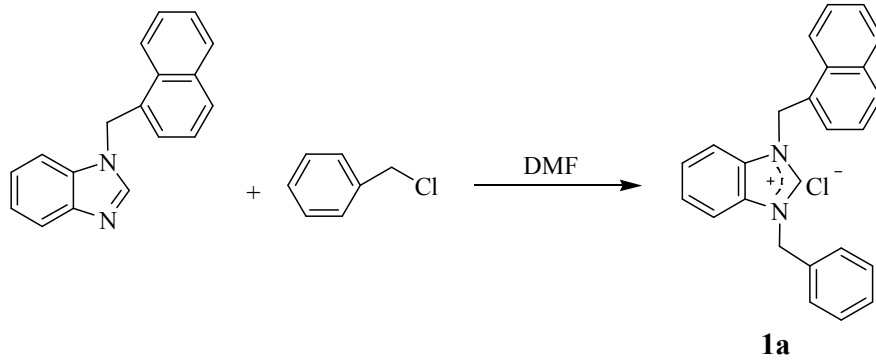
IL10 bileşiği *N*-bütülpiridinyum bromür (8 g; 37 mmol) ve amonyum hekzaflorofosfat (6.06 g; 37 mmol)'tan **IL2**'ye benzer şekilde sentezlendi. Verim: 10.35 g; % 99. % Element analizi: Bulunan C₉H₁₄NPF₆: C: 38.45; H: 5.03; N: 4.97. Hesaplanan: C: 38.44; H: 5.02; N: 4.98.

2.13. *N*-Naftalenometilbenzimidazol



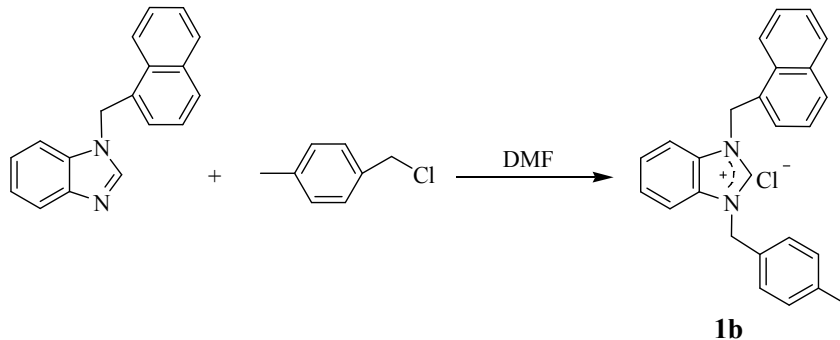
Benzimidazol (10 g; 84.74 mmol) ve potasyum hidroksit (4.80 g; 85.71 mmol) etil alkolde (60 mL) çözüldü. Tepkime karışımı bir saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 1-(klorometil)naftalen (14.98 g; 84.80 mmol) eklendi ve 6 saat reflux edildi. Daha sonra tepkime karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş olarak oluşan potasyum klorür süzüldü ve çözgen damıtılarak uzaklaştırıldı. Ürün vakumda damıtıldı. Verim: 19.78 g; % 90, e.n: 92-93 °C.

2.14. 1-Naftalenometil-3-benzilbenzimidazolyum klorür, 1a



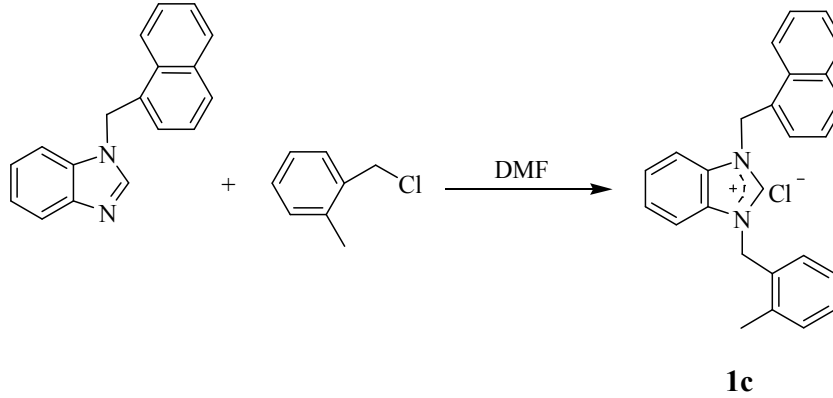
N-Naftalenometilbenzimidazolün (1.69 g; 6.55 mmol) 5 mL DMF içindeki çözeltilisine benzil klorür (0.83 g; 6.56 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 saat ve 50 °C'de 18 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımı üzerine dietil eter (15 mL) ilave edilerek oluşan tuz çöktürüldü ve filtreden süzülerek vakumda kurutuldu. 1-naftalenometil-3-benzilbenzimidazolyum klorür, **1a**, etil alkol-dietil eter (1:2) karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim: 2.40 g; % 95, e.n: 142-143 °C. $\nu_{(\text{CN})}$ = 1561.54 cm⁻¹. % Element analizi: Bulunan C₂₅H₂₁N₂Cl: C: 78.02; H: 5.51; N: 7.28. Hesaplanan: C: 78.01; H: 5.50; N: 7.28.

2.15. 1-Naftalenometil-3-(*p*-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1b



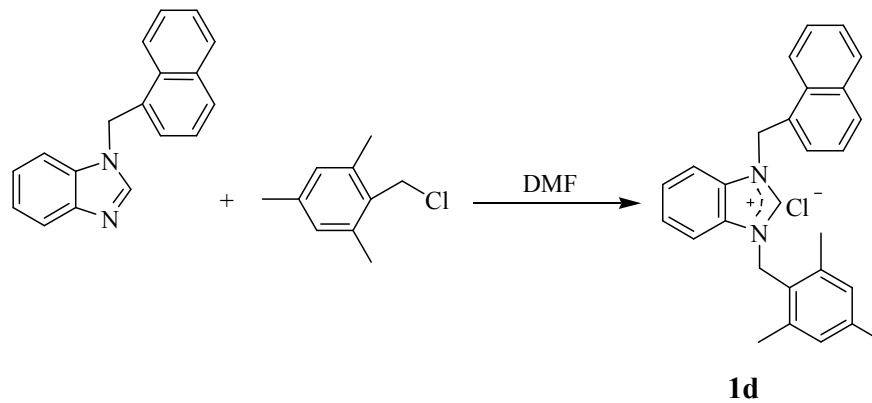
1b bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle *N*-naftalenometilbenzimidazol (1.12 g; 4.36 mmol) ve *p*-metilbenzil klorürden (0.62 g; 4.40 mmol) sentezlendi. Verim: 1.55 g; % 91, e.n: 175-176 °C. $\nu_{(CN)} = 1561.54 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi: Bulunan $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}$: C: 78.27; H: 5.80; N: 7.01. Hesaplanan: C: 78.28; H: 5.81; N: 7.02.

2.16. 1-Naftalenometil-3-(*o*-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, **1c**



1c bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle *N*-naftalenometilbenzimidazol (1.65 g; 6.39 mmol) ve *o*-metilbenzil klorürden (0.90 g; 6.40 mmol) sentezlendi. Verim: 2.15 g; % 84, e.n: 120-121 °C. $\nu_{(CN)} = 1561.54 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi: Bulunan $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}$: C: 78.28; H: 5.82; N: 7.03. Hesaplanan: C: 78.28; H: 5.81; N: 7.02.

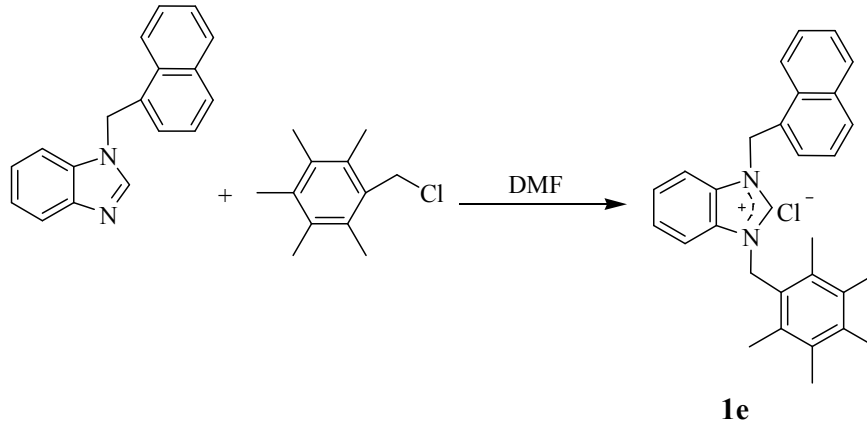
2.17. 1-Naftalenometil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, **1d**



1d bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle *N*-naftalenometilbenzimidazol (0.90 g; 3.48 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorürden (0.60 g; 3.56 mmol) sentezlendi. Verim:

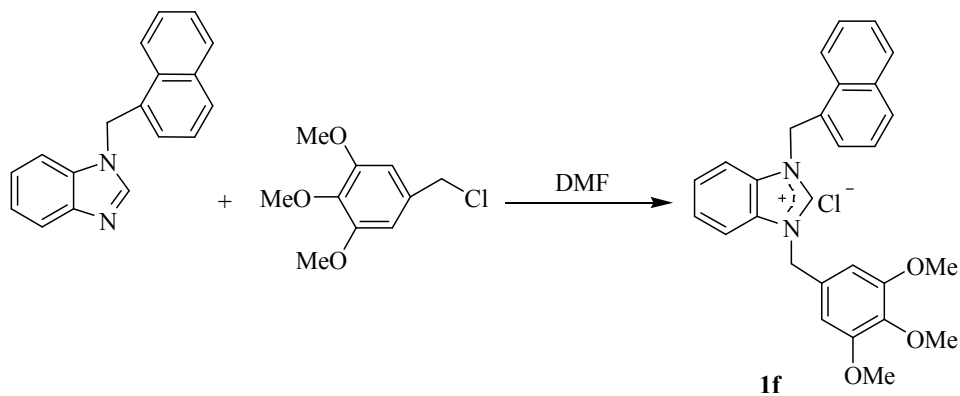
1.30 g; % 88, e.n: 205-206 °C. $\nu_{\text{CN}}= 1569.23 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi: Bulunan $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Cl}$: C: 78.75; H: 6.37; N: 6.57. Hesaplanan: C: 78.76; H: 6.37; N: 6.56.

2.18. 1-Naftalenometil-3-(2,3,4,5,6-pentametil)benzimidazolyum klorür, 1e



1e bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle *N*-naftalenometilbenzimidazol (0.90 g; 3.48 mmol) ve 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorürden (0.68 g; 3.46 mmol) sentezlendi. Verim: 1.24 g; % 78, e.n: 165-166 °C $\nu_{\text{CN}}= 1561.54 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi: Bulunan $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{Cl}$: C: 79.18; H: 6.87; N: 6.17. Hesaplanan: C: 79.19; H: 6.87; N: 6.16.

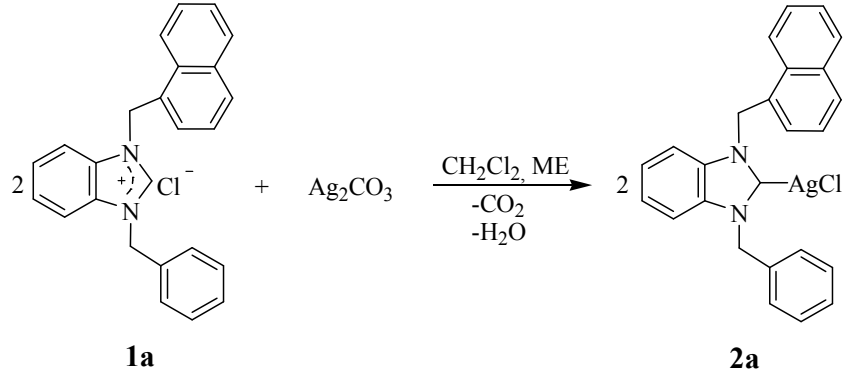
2.19. 1-Naftalenometil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 1f



1f bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle *N*-naftalenometilbenzimidazol (1.02 g; 3.95 mmol) ve 3,4,5-trimetoksibenzil klorürden (0.84 g; 3.96 mmol) sentezlendi.

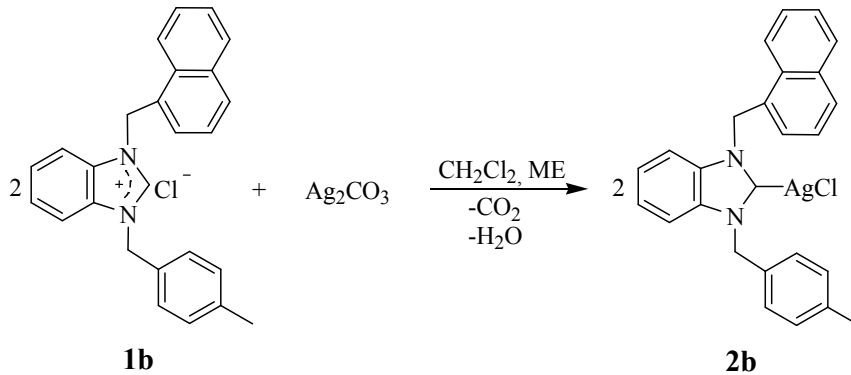
Verim: 1.72 g; % 92, e.n: 224-225 °C. $\nu_{(\text{CN})} = 1592.31 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi: Bulunan $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$: C: 70.81; H: 5.72; N: 5.90. Hesaplanan: C: 70.80; H: 5.73; N: 5.90.

2.20. [1-Naftalenometil-3-benzilbenzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 2a



1-Naftalenometil-3-benzilbenzimidazolyum klorür, (0.40 g; 1.04 mmol), gümüş karbonat (0.14 g; 0.51 mmol) ve moleküler elek (ME) (2-4 tane) kurutulmuş diklormetanda (15 mL) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzüldü. **2a** ürünü diklormetan-hekzan karışımında kristallendirildi. Verim: 0.47 g; % 92, e.n: 93-94 °C. $\nu_{(\text{CN})} = 1607.69 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi: Bulunan $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{AgCl}$: C: 61.05; H: 4.10; N: 5.71. Hesaplanan: C: 61.06; H: 4.10; N: 5.70.

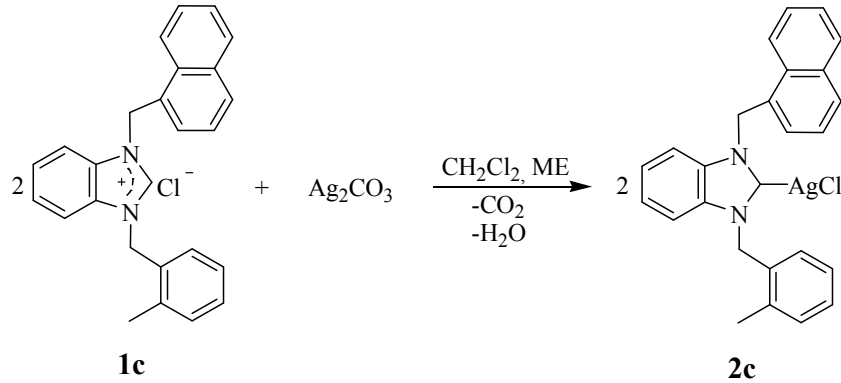
2.21. [1-Naftalenometil-3-(*p*-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 2b



2b bileşiği, **2a** bileşiğine benzer yöntemle 1-naftalenometil-3-(*p*-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (0.40 g; 1.00 mmol) ve gümüş karbonattan (0.13 g; 0.47 mmol) sentezlendi. Verim: 0.37 g; % 74, e.n: 175-176 °C. $\nu_{(\text{CN})} = 1607.39 \text{ cm}^{-1}$. %

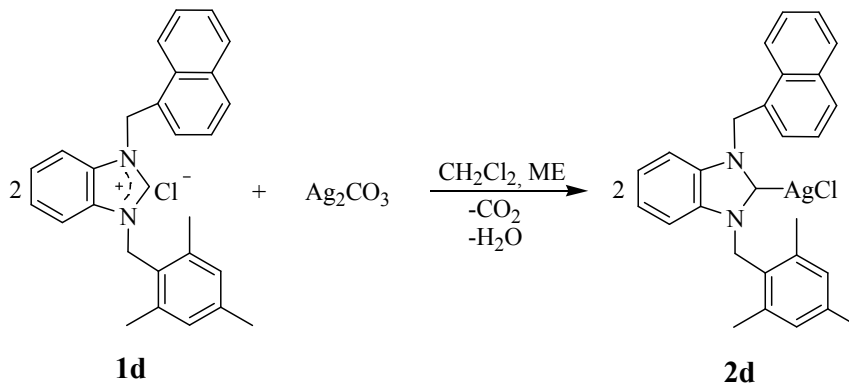
Element analizi: Bulunan C₂₆H₂₂N₂AgCl: C: 61.74; H: 4.37; N: 5.53. Hesaplanan: C: 61.74; H: 4.38; N: 5.54.

2.22. [1-Naftalenometil-3-(*o*-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 2c



2c bileşiği, **2a** bileşiğine benzer yöntemle 1-naftalenometil-3-(*o*-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (0.40 g; 1.00 mmol) ve gümüş karbonattan (0.13 g; 0.47 mmol) sentezlendi. Verim: 0.38 g; % 76, e.n: 118-119 °C. ν_{CN} = 1607.69 cm⁻¹. % Element analizi: Bulunan C₂₆H₂₂N₂AgCl: C: 61.75; H: 4.38; N: 5.55. Hesaplanan: C: 61.74; H: 4.38; N: 5.54.

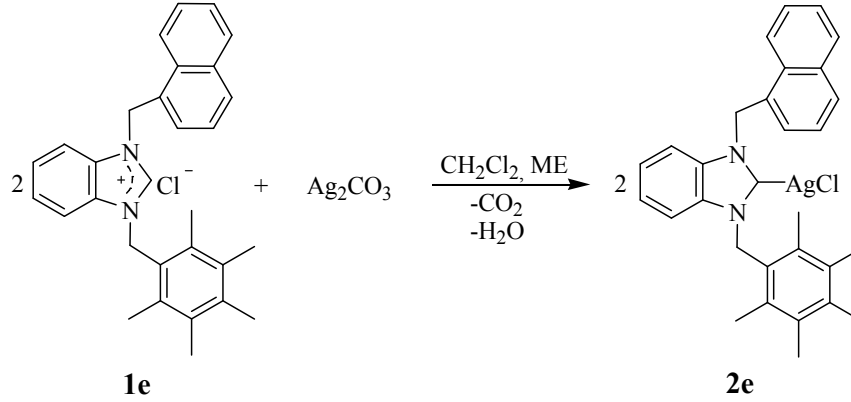
2.23. [1-Naftalenometil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 2d



2d bileşiği **2a** bileşiğine benzer yöntemle 1-naftalenometil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (0.31 g; 0.73 mmol) ve gümüş karbonattan (0.10

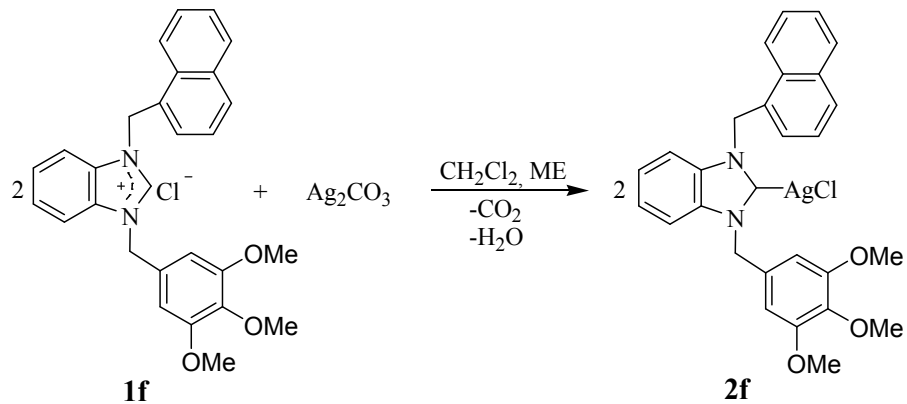
g; 0.36 mmol) sentezlendi. Verim: 0.34 g; % 89, e.n: 149-150 °C. $\nu_{(\text{CN})} = 1615.38 \text{ cm}^{-1}$.
 % Element analizi: Bulunan $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{AgCl}$: C: 63.01; H: 4.91; N: 5.25. Hesaplanan: C: 63.00; H: 4.91; N: 5.25.

2.24. [1-Naftalenometil-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]kloro gümüş(I), 2e



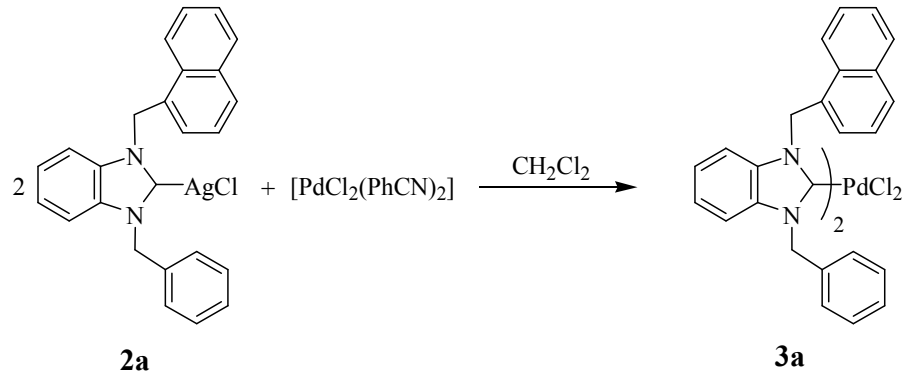
2e bileşiği, **2a** bileşiğine benzer yöntemle 1-naftalenometil-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür (0.40 g; 0.88 mmol) ve gümüş karbonattan (0.12 g; 0.43 mmol) sentezlendi. Verim: 0.26 g; % 53, e.n: 260-262 °C. $\nu_{(\text{CN})} = 1653.87 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi: Bulunan $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{AgCl}$: C: 64.14; H: 5.37; N: 4.98. Hesaplanan: C: 64.13; H: 5.38; N: 4.99.

2.25. [1-Naftalenometil-3-(3,4,6-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]kloro gümüş(I), 2f



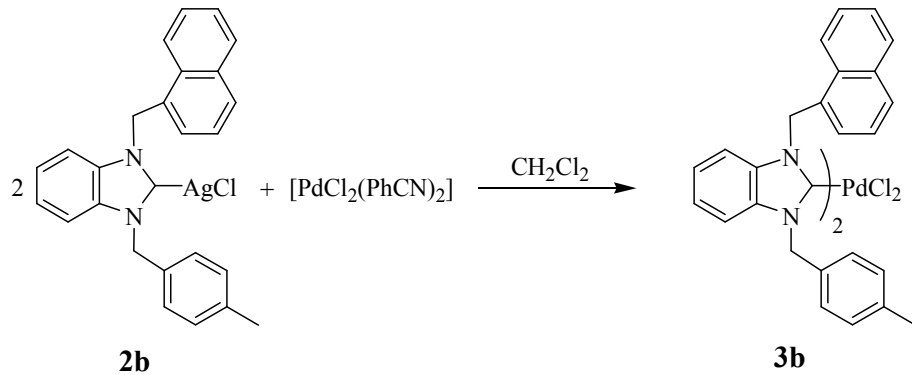
2f bileşiği, **2a** bileşiğine benzer yöntemle 1-naftalenometil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür (0.34 g; 0.75 mmol) ve gümüş karbonattan (0.10 g; 0.36 mmol) sentezlendi. Verim: 0.33 g; % 73, e.n: 180-182 °C. $\nu_{\text{CN}}=1600.00 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi: Bulunan $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{AgCl}$: C: 57.80; H: 4.50; N: 4.82. Hesaplanan: C: 57.80; H: 4.50; N: 4.81.

2.26. Bis[1-naftalenometil-3-benzilbenzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), **3a**



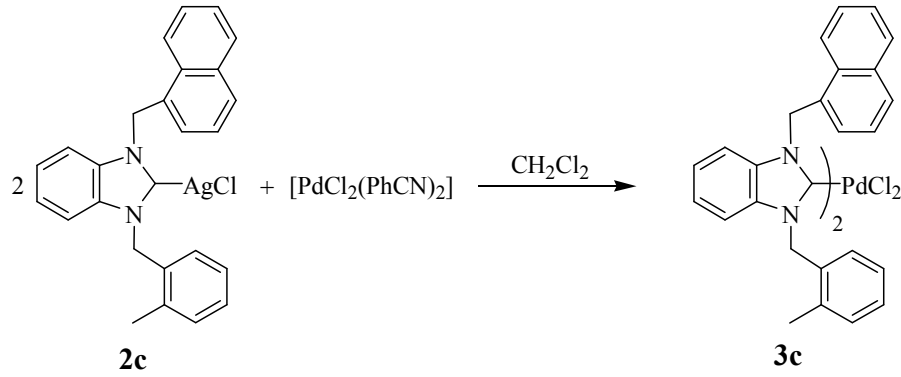
[1-Naftalenometil-3-benzilbenzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I) (0.31 g; 0.62 mmol) ve $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ (0.12 g; 0.31 mmol) diklormetanda (15 mL) üç gün karıştırıldı. Oluşan gümüş klorür selit üzerinden süzülerek uzaklaştırıldı. Çözgenin yarısı vakumda çekildi ve hekzan ilave edilerek **3a** bileşiği kristallendirildi. Verim: 0.20 g; % 77, en: 204-205 °C. $\nu_{\text{CN}}=1607.69 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi: Bulunan $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{PdCl}_2$: C: 68.68; H: 4.62; N: 6.42. Hesaplanan: C: 68.69; H: 4.61; N: 6.41.

2.27. Bis[1-naftalenometil-3-(*p*-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]dikloro palladyum(II), **3b**



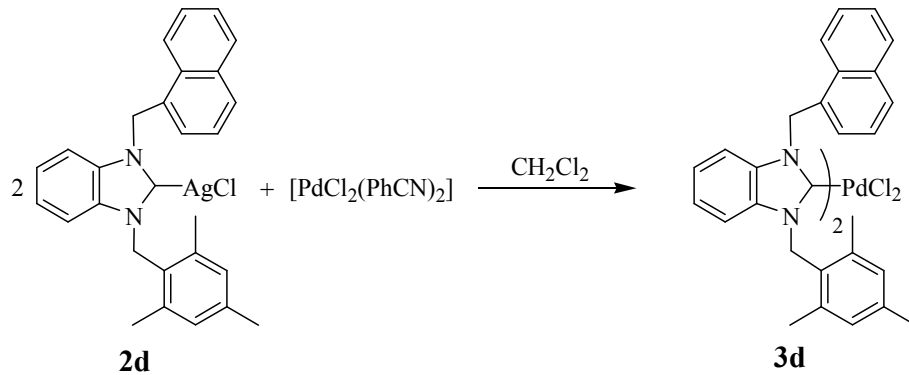
3b bileşiği, **3a** bileşiğine benzer yöntemle [1-naftalenometil-3-(*p*-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I) (0.33 g; 0.64 mmol) ve $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ (0.12 g; 0.32 mmol) kompleksinden sentezlendi. Verim: 0.21 g; % 75, e.n: 260-261 °C. $\nu_{(\text{CN})} = 1607.69 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi: Bulunan $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{PdCl}_2$: C: 69.24; H: 4.93; N: 6.20. Hesaplanan: C: 69.22; H: 4.92; N: 6.21.

2.28. Bis[1-naftalenometil-3-(*o*-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]dikloro palladyum(II), 3c



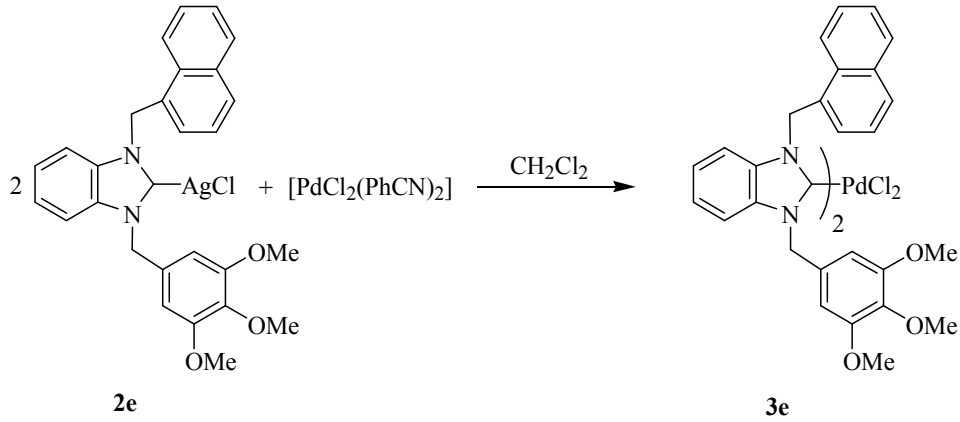
3c bileşiği, **3a** bileşiğine benzer yöntemle [1-naftalenometil-3-(*o*-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I) (0.27 g; 0.52 mmol) ve $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ 'den (0.10 g; 0.26 mmol) kompleksinden sentezlendi. Verim: 0.18 g; % 78, e.n: 253-254 °C. $\nu_{(\text{CN})} = 1607.69 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi: Bulunan $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{PdCl}_2$: C: 69.22; H: 4.91; N: 6.22. Hesaplanan: C: 69.22; H: 4.92; N: 6.21.

2.29. Bis[1-naftalenometil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]dikloro palladyum(II), 3d



3d bileşiği, **3a** bileşiğine benzer yöntemle [1-naftalenometil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüşi(I) (0.42 g; 0.78 mmol) ve $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ (0.15 g; 0.39 mmol) kompleksinden sentezlendi. Verim: 0.28 g; % 76, e.n: 270-271 °C. $\nu_{(\text{CN})} = 1607.79 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi: Bulunan $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{PdCl}_2$: C: 70.19; H: 5.49; N: 5.85. Hesaplanan: C: 70.18; H: 5.47; N: 5.85.

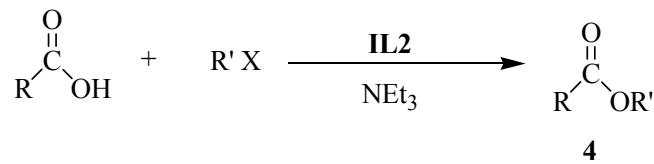
2.30. Bis[1-naftalenometil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]dikloro palladyum(II), **3e**



3e bileşiği, **3a** bileşiğine benzer yöntemle [1-naftalenometil-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüşi(I) (0.26 g; 0.44 mmol) ve $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ (0.08 g; 0.22 mmol) kompleksinden sentezlendi. Verim: 0.19 g; % 83, e.n: 265-266 °C. $\nu_{(\text{CN})} = 1600.00 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi: Bulunan $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_6\text{PdCl}_2$: C: 63.79; H: 4.96; N: 5.31. Hesaplanan: C: 63.79; H: 4.97; N: 5.31.

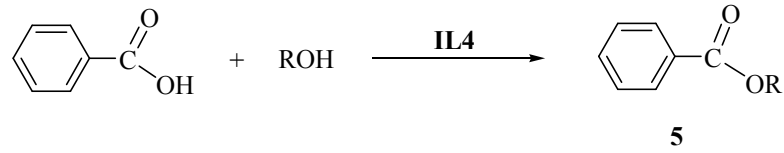
2.31. Esterleşme Tepkimeleri

2.31.1. Karboksilik Asitlerin Alkil Halojenürler ile Esterleşme



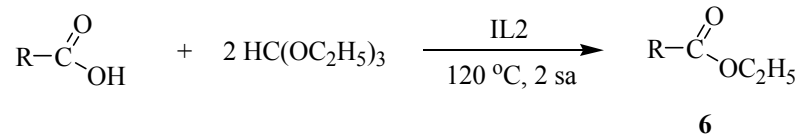
Karboksilik asit (1.00 mmol), alkil halojenür (1.00 mmol) ve trietilamin (1.00 mmol) **IL2**'de (1 mL) 1 saat 60-90 °C'de karıştırıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Tepkime sonunda ürün etilasetat ile ekstrakte edildi (3x5 mL) ve çözügen uzaklaştırıldı. Ham ürün etil asetat/hekzan (1/5) karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve yapı analizi, NMR, GC ve GC-MS ile yapıldı.

2.31.2. Benzoik Asitin Alkoller ile Esterleşmesi



Benzoik asit (1 mmol), alkol (1.05 mmol) ve **IL4** (1 mL) katalitik Schlenkte 25-90 °C'de 2-4 saat ısıtıldı. Daha sonra tepkime oda sıcaklığına soğutuldu. Tepkime sonununda ürün, etilasetat ile ekstrakte edilerek (3x5 mL), çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün etil asetat/hekzan (1/5) karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve yapı analizi, NMR, GC ve GC-MS ile yapıldı.

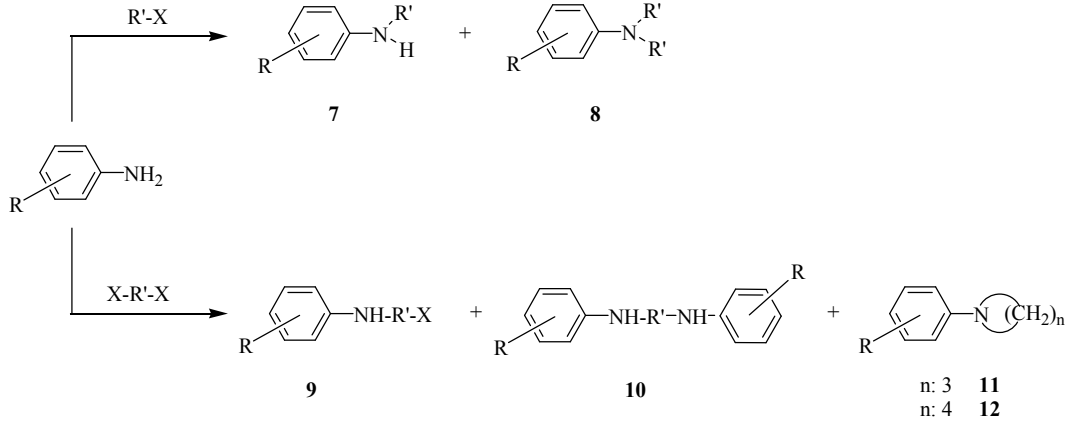
2.31.3. Karboksilik Asitlerin Trietilorto format ile Esterleşmesi



Karboksilik asit (1.00 mmol), trietilorto format (2 mmol) ve **IL2** (1 mL) katalitik Schlenkte 120 °C'de 2 saat ısıtıldı. 2 saat sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Ürün, etilasetat ile ekstrakte edildi (3x5 mL) ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün etil asetat/hekzan (1/5) karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve yapı analizi, NMR, GC ve GC-MS ile yapıldı.

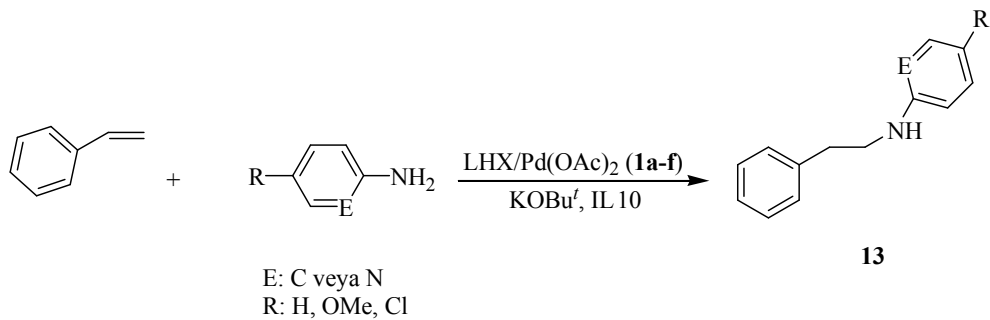
2.33. Aminasyon Tepkimeleri

2.33.1. Anilin ve Türevlerinin Alkil Halojenürler ile Alkilyonu



Anilin (1.00 mmol) ve alkil halojenür (1.00 mmol) **IL6** ve **IL8** (1 mL) içerisinde 60-100 °C'de 3-5 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve % 5'lik NaHCO₃ ile nötrleştirildi. Ürün etilasetat ile ekstrakte edildi (3x5 mL), organik faz MgSO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün, etil asetat/hekzan (1/5) karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve yapı analizi, NMR, GC ve GC-MS ile yapıldı.

2.33.2. Anilin ve Türevlerinin Hidroaminasyonu

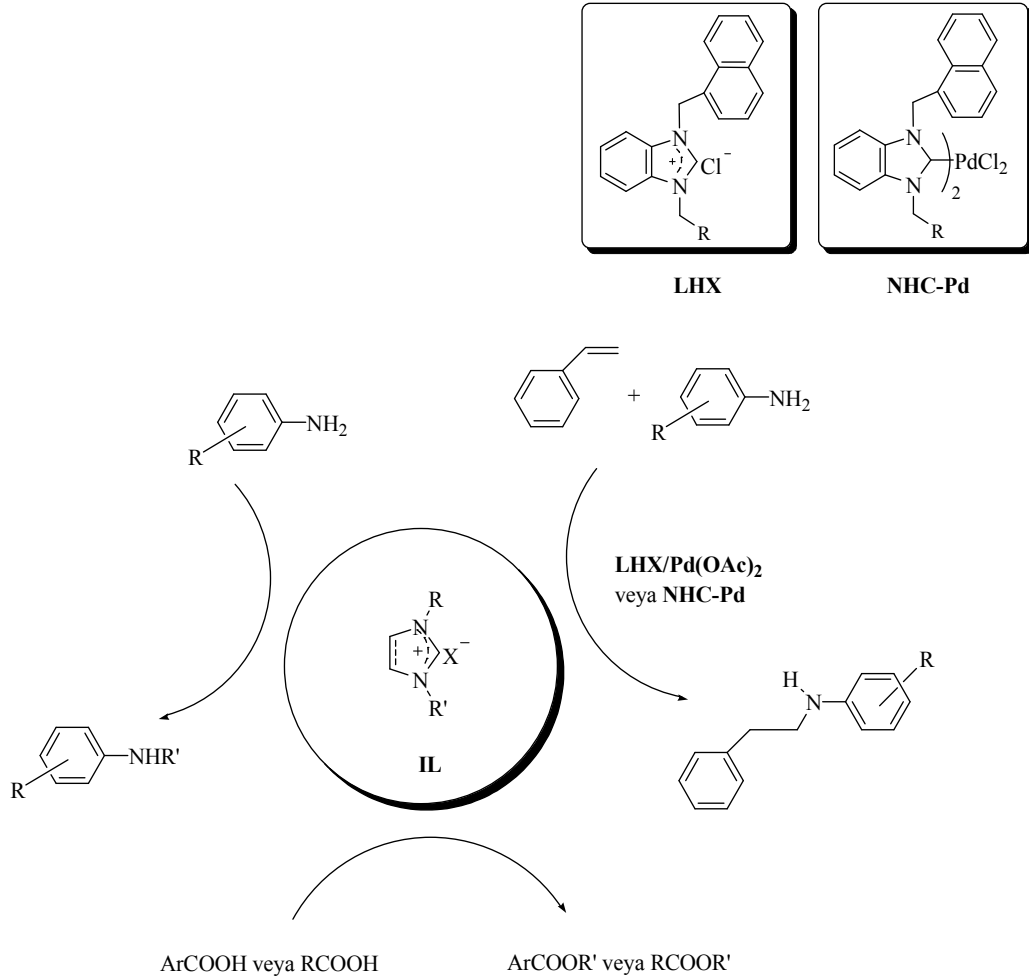


Anilin (1.00 mmol), stiren (1.10 mmol), KOBu' (1.10 mmol) ve Pd-karben (veya **1a-f**/Pd(OAc)₂) katalizörü (% 1 mol) **IL10**'de (1 mL) 160-190 °C'de 1-4 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve etilasetat ile ekstrakte edildi. Ham ürün etil asetat/hekzan (1/5) karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve yapı analizi, NMR, GC ve GC-MS ile yapıldı.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR

Organik kimyanın önemli bir amacı, daha az hammadde ve enerjinin kullanıldığı, yenilenebilir kaynakların kullanımını artıran ve tehlikeli kimyasalların kullanımını azaltan veya ortadan kaldıran çevre dostu işlemlerin geliştirilmesidir. Bunun için uygun çözen ve katalizörlere gereksinim duyulmaktadır. Son yıllarda, çevre dostu çözen olarak bilinen iyonik sıvılar (IL) ve etkin *N*-heterosiklik karben (NHC) ligantlı katalizörler organik sentezlerde ilgi odağı olmaktadır.

Birinci bölümde iyonik sıvılar, *N*-heterosiklik karbenler ve metal komplekslerinin özellikleri, sentezi ve katalitik tepkimelerdeki kullanım alanları anlatıldı. Bu çalışmada tez konusuna uygun olarak IL/NHC-karben katalizör sistemlerinin esterleşme ve aminasyon tepkimeleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.



Şema 3.1. Ester ve amin sentezlerinde genel gösterim.

Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar beş başlık altında toplanabilir:

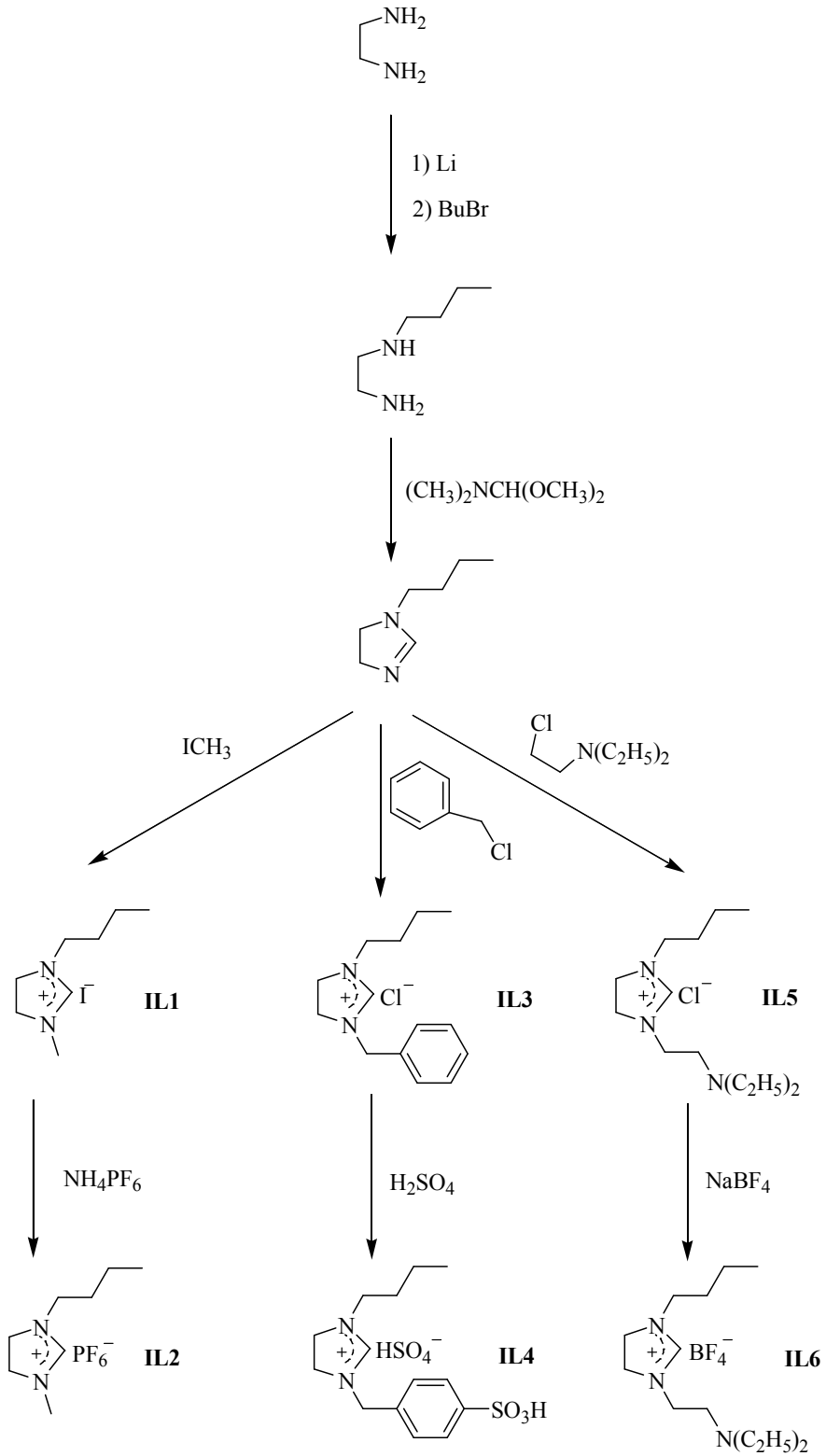
- i) Tepkime ortamı olarak kullanılacak, farklı katyon, anyon ve yan zincir içeren iyonik sıvıların sentezi,
- ii) *N*-naftalenometilbenzimidazol grubu içeren karben öncüllerinin sentezi,
- iii) Sentezlenen bu karben öncüllerinden NHC-metal komplekslerinin hazırlanması,
- iv) IL ortamında esterleşme ve aminasyon tepkimelerinin incelenmesi,
- v) IL ortamında karben öncüleri ve NHC-Pd komplekslerinin hidroaminasyon tepkimelerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi.

3.1. İmidazolin Çekirdeği İçeren İyonik Sıvıların Sentezi

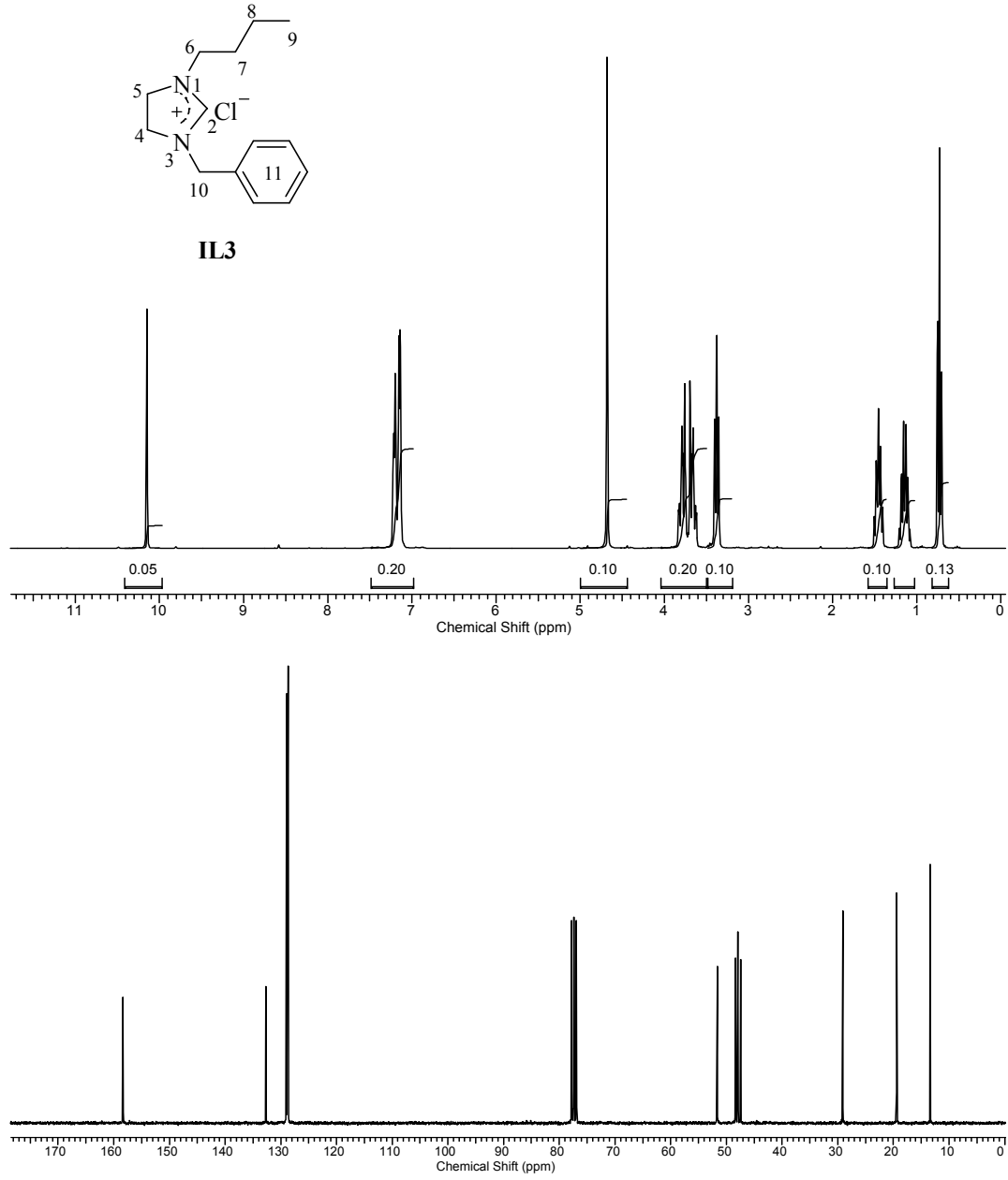
Literatür incelendiğinde, imidazolin çekirdeği içeren iyonik sıvılara göre imidazol esaslı iyonik sıvılar üzerinde daha fazla çalışıldığı görülmektedir. İmidazolin halkası imidazol halkasına göre daha fazla elektron yoğunluğuna sahip olduğu için imidazolin katyonu içeren iyonik sıvıların organik tepkimeler üzerine farklı etkileri olacağı düşünülmüştür. Bu nedenle imidazolin çekirdeği içeren iyonik sıvılar sentezlenerek esterleşme ve aminasyon tepkimeleri üzerine etkileri incelendi.

Etilendiaminin lityum ve bütül bromürle tepkimesi sonucunda elde edilen *N*-bütiletildiamin, *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal ile etkileştirilerek *N*-bütül imidazolin sentezlendi. Oluşan ürün farklı alkil halojenürler ile etkileştirilerek imidazolinyum tuzları (**IL1**, **IL2**, **IL3**, **IL4**, **IL5** ve **IL6**) sentezlendi (Şema 3.2). Sentezlenen bu imidazolinyum tuzlarına ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.1-3.3'de ve bu spektrumlara ait NMR verileri Çizelge 3.1-3.3'de sunulmuştur. Sentez edilen **IL3** ve **IL4** iyonik sıvıları yeni olup diğerleri literatüre göre sentezlenmiştir [10, 69, 84].

Elde edilen **IL2** ve **IL6** anilin ve türevlerinin alkil halojenürlerle alkilasyonunda, **IL4** ise benzoik asitin çeşitli alkoller ile esterleşmesinde tepkime ortamı olarak kullanıldı.



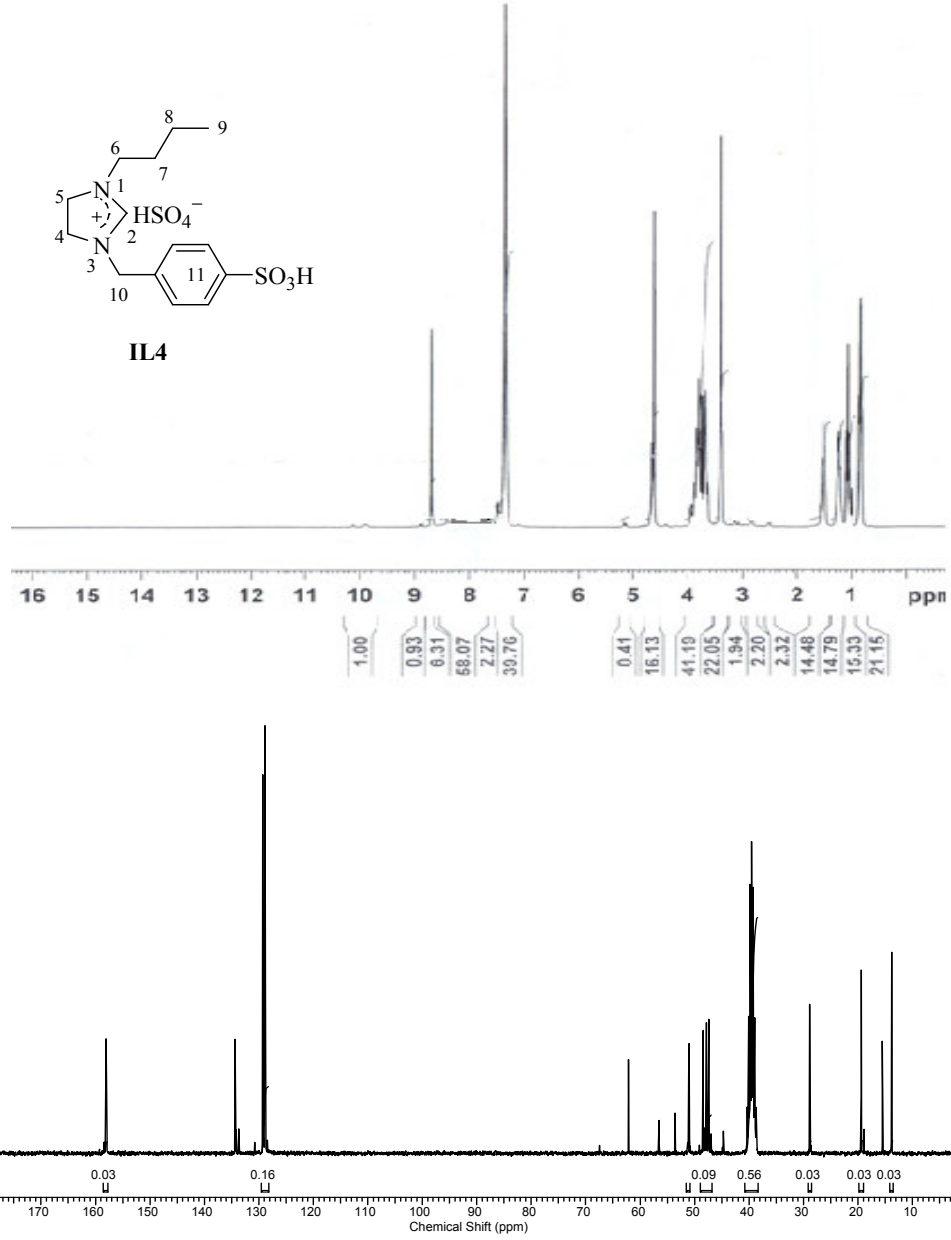
Şema 3.2. İmidazolin çekirdeği içeren iyonik sıvıların sentezi.



Şekil 3.1. IL3 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.1. IL3 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

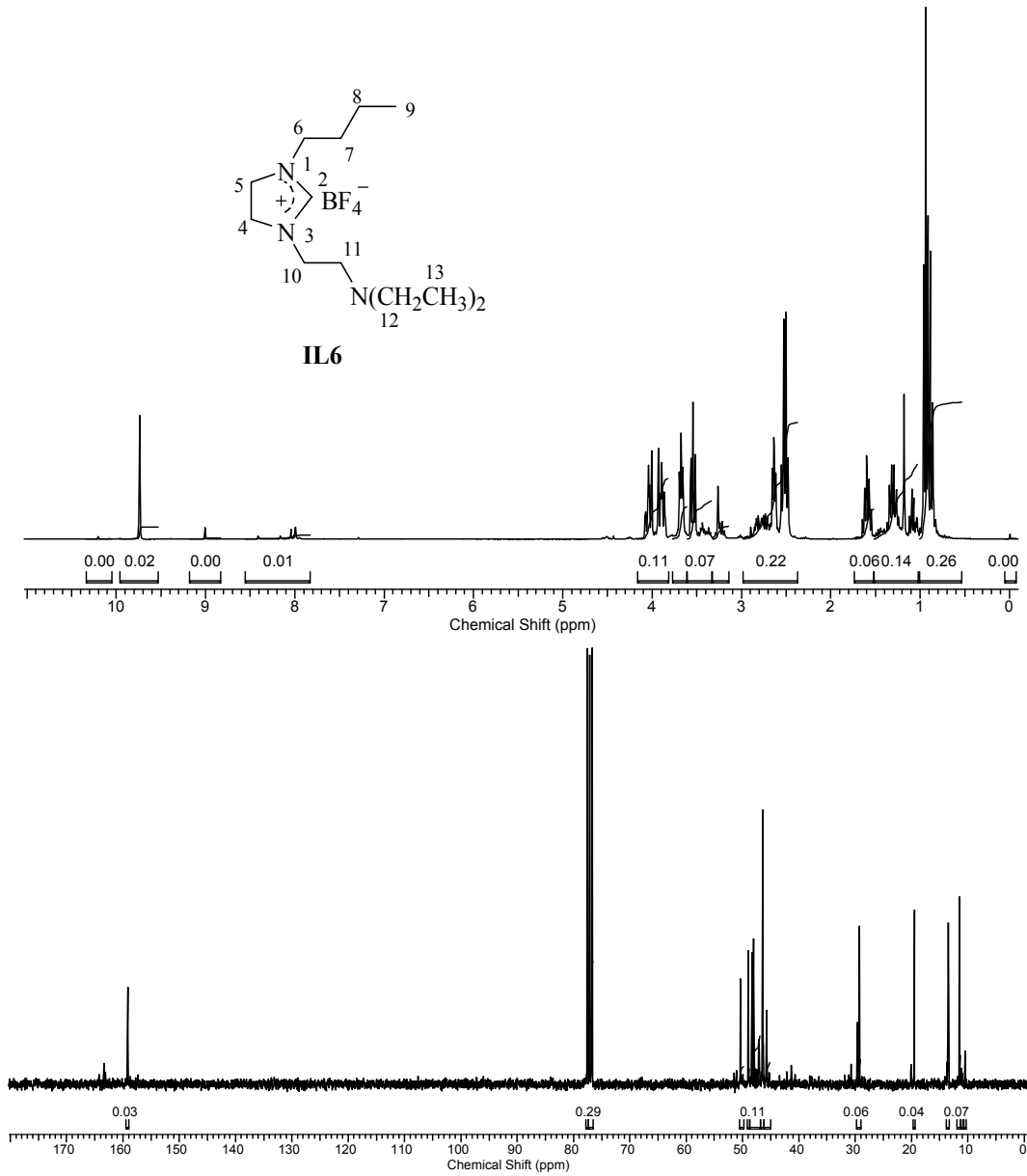
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.15 (s, 1H)	-	158.4
4,5	3.66 ve 3.79 (m, 4H)	-	47.5, 48.4
6	3.38 (t, 2H)	7.5	51.6
7	1.46 (p, 2H)	7.5	29.1
8	1.14 (heks., 2H)	7.2	19.4
9	0.73 (t, 3H)	7.2	13.4
10	4.68 (s, 2H)	-	51.7
11	7.09-7.22 (m, 5H)	-	128.7, 128.8, 130.0, 132.7



Şekil 3.2. IL4 bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.2. IL4 bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	10.15 (s, 1H)	-	158.1
4,5	3.64 ve 3.80 (m, 4H)	-	47.8, 48.5
6	3.39 (t, 2H)	7.5	51.2
7	1.52 (p, 2H)	7.5	28.8
8	1.22 (heks., 2H)	7.2	19.4
9	0.85 (t, 3H)	7.2	13.8
10	4.63 (s, 2H)	-	62.1
11	7.36 (m, 4H)	-	128.8, 128.9, 129.1, 134.4



Şekil 3.3. IL6 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.3. IL6 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.74 (s, 1H)	-	163.4
4,5	3.93 ve 4.01 (m, 4H)	-	47.8, 48.3
6	3.54 (t, 2H)	7.2	50.4
7	1.59 (p, 2H)	7.5	29.2
8	1.24 (heks., 2H)	7.5	19.5
9	0.94 (t, 3H)	7.2	13.5
10, 11	2.63 ve 3.69 (t, 4H)	5.5	46.2, 49.0
12	2.52 (kuvart., 4H)	7.2	29.6
13	0.88 (t, 6H)	7.3	11.5

IL3 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.1) ^2CH ye bağlı asidik hidrojen $\delta= 10.15$ ppm'de singlet; $^6\text{CH}_2^7\text{CH}_2^8\text{CH}_2^9\text{CH}_3$ grubuna ait metilen ve metil hidrojenleri sırasıyla, $\delta= 3.38$ ppm'de triplet, $\delta= 1.46$ ppm'de pentet, $\delta= 1.14$ ppm'de hekstet ve $\delta= 0.73$ ppm'de triplet; $^{4,5}\text{CH}_2$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 3.66$ ve 3.79 ppm'de multipler; $^{10}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait benzilik hidrojenler $\delta= 4.68$ ppm'de singlet ve $\text{CH}_2^{11}\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta= 7.09-7.22$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

IL3 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.1) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 158.4$ ppm'de; $^6\text{CH}_2^7\text{CH}_2^8\text{CH}_2^9\text{CH}_3$ grubuna ait metilen ve metil karbonları sırasıyla, $\delta= 51.6, 29.1, 19.4$ ve $\delta=13.4$ ppm'de; $^{4,5}\text{CH}_2$ grubuna ait metilen karbonları $\delta= 47.5$ ve 48.4 ppm'de; $^{10}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait benzilik karbon $\delta= 51.7$ ppm'de ve $\text{CH}_2^{11}\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta= 128.7, 128.8, 130.0$ ve 132.7 ppm'de sinyal vermektedir.

IL4 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.2) ^2CH ye bağlı asidik hidrojen $\delta= 10.15$ ppm'de singlet; $^6\text{CH}_2^7\text{CH}_2^8\text{CH}_2^9\text{CH}_3$ grubuna ait metilen ve metil hidrojenleri sırasıyla, $\delta= 3.39$ ppm'de triplet, $\delta= 1.52$ ppm'de pentet, $\delta= 1.22$ ppm'de hekstet ve $\delta= 0.85$ ppm'de triplet; $^{4,5}\text{CH}_2$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 3.64$ ve 3.80 ppm'de multipler; $^{10}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ grubuna ait benzilik hidrojenler $\delta= 4.63$ ppm'de singlet ve $\text{CH}_2^{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta= 7.36$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

IL4 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.2) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 158.1$ ppm'de; $^6\text{CH}_2^7\text{CH}_2^8\text{CH}_2^9\text{CH}_3$ grubuna ait metilen ve metil karbonları sırasıyla, $\delta= 51.2, 28.8, 19.4$ ve 13.8 ppm'de; $^{4,5}\text{CH}_2$ grubuna ait metilen karbonları $\delta= 47.8$ ve 48.5 ppm'de; $^{10}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ grubuna ait benzilik karbon $\delta= 62.1$ ppm'de ve $\text{CH}_2^{11}\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta= 128.8, 128.9, 129.1$ ve 134.4 ppm'de sinyal vermektedir.

IL6 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.3) ^2CH ye bağlı asidik hidrojen $\delta= 9.74$ ppm'de singlet; $^6\text{CH}_2^7\text{CH}_2^8\text{CH}_2^9\text{CH}_3$ grubuna ait metilen ve metil hidrojenleri sırasıyla, $\delta= 3.54$ ppm'de triplet, $\delta= 1.59$ ppm'de pentet, $\delta= 1.24$ ppm'de hekstet ve $\delta= 0.94$ ppm'de triplet; $^{4,5}\text{CH}_2$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 3.93$ ve 4.01 ppm'de

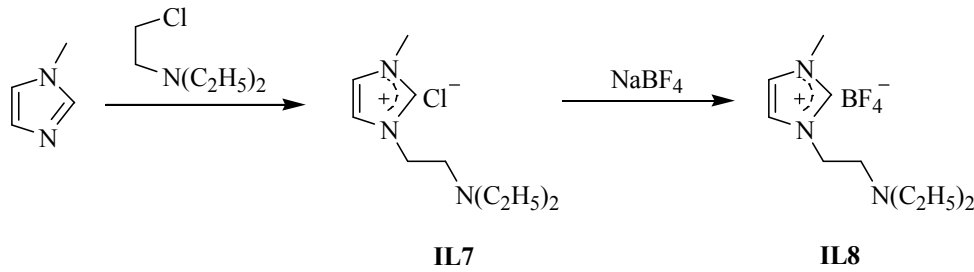
multiplet; $^{10}\text{CH}_2^{11}\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 2.63$ ve 3.69 ppm'de triplet ve $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(^{12}\text{CH}_2^{13}\text{CH}_3)_2$ grubuna ait metilen ve metil hidrojenleri sırasıyla, $\delta= 2.52$ ppm'de kvartet, $\delta= 0.88$ ppm'de triplet olarak sinyal vermektedir.

IL6 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.3) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 163.4$ ppm'de; $^6\text{CH}_2^7\text{CH}_2^8\text{CH}_2^9\text{CH}_3$ grubuna ait metilen ve metil karbonları sırasıyla, $\delta= 50.4, 29.2, 19.5$ ve 13.5 ppm'de; $^{4,5}\text{CH}_2$ grubuna ait metilen karbonları $\delta= 47.8$ ve 48.3 ppm'de; $^{10}\text{CH}_2^{11}\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ grubuna ait metilen karbonları $\delta= 46.2$ ve 49.0 ppm'de ve $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(^{12}\text{CH}_2^{13}\text{CH}_3)_2$ grubuna ait metilen ve metil karbonları sırasıyla, $\delta= 29.6$ ve 11.5 ppm olarak sinyal vermektedir.

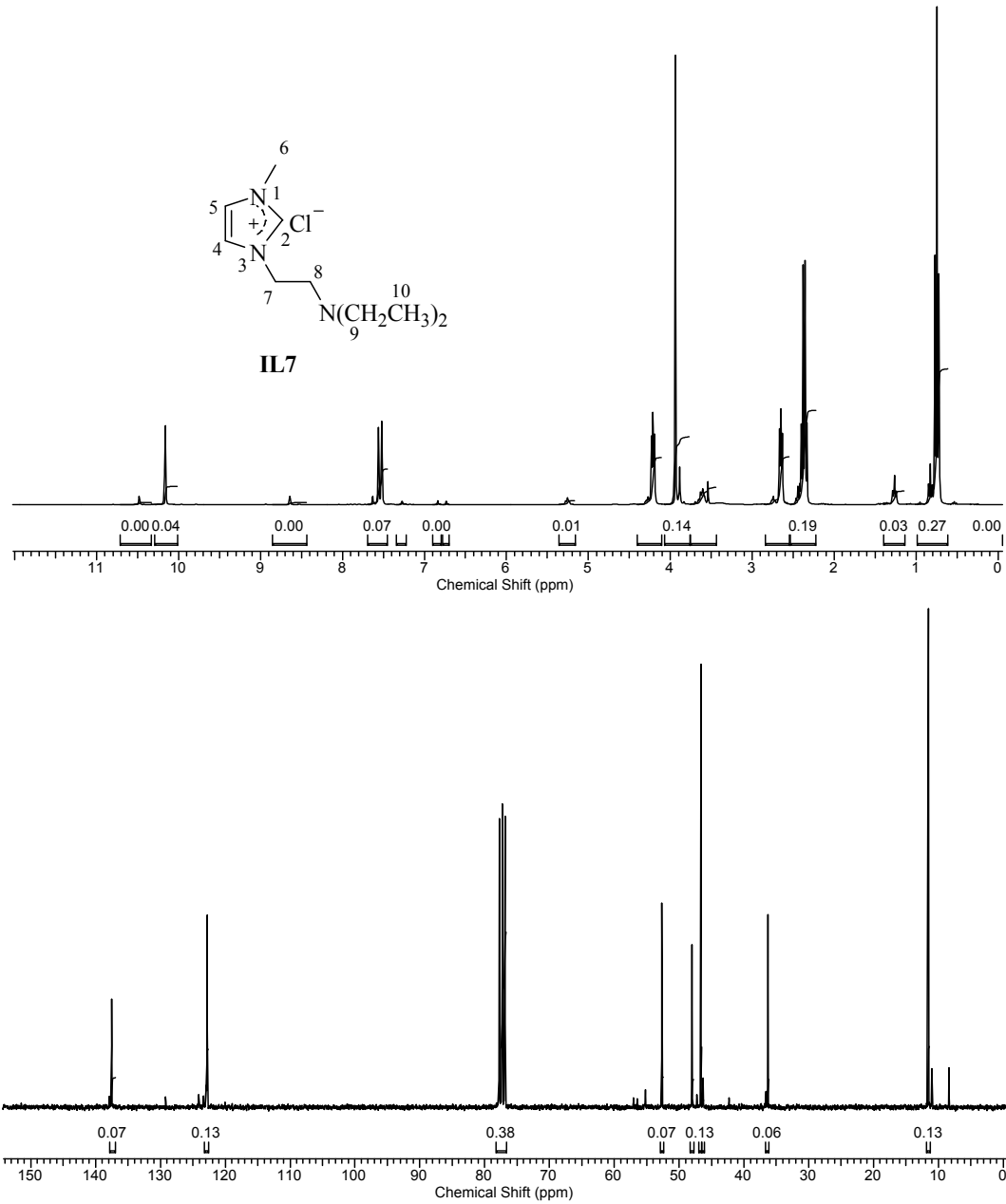
IL4, **IL5** ve **IL6** tuzlarının ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri literatür ile uyum içindedir.

3.2. İmidazol Çekirdeği İçeren İyonik Sıvıların Sentezi

İmidazol çekirdeği içeren iyonik sıvılar (**IL7** ve **IL8**) *N*-metilimidazol ile 2-(*N,N*-dietilamino) etil klorürden sentezlendi (Şema 3.3). Elde edilen **IL8** anilin ve türevlerinin alkil halojenürlerle alkilasyonunda tepkime ortamı olarak kullanıldı. Sentezlenen bu imidazolyum tuzlarına ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.4-3.5'de ve bu spektrumlara ait NMR verileri Çizelge 3.4-3.5'de sunulmuştur.



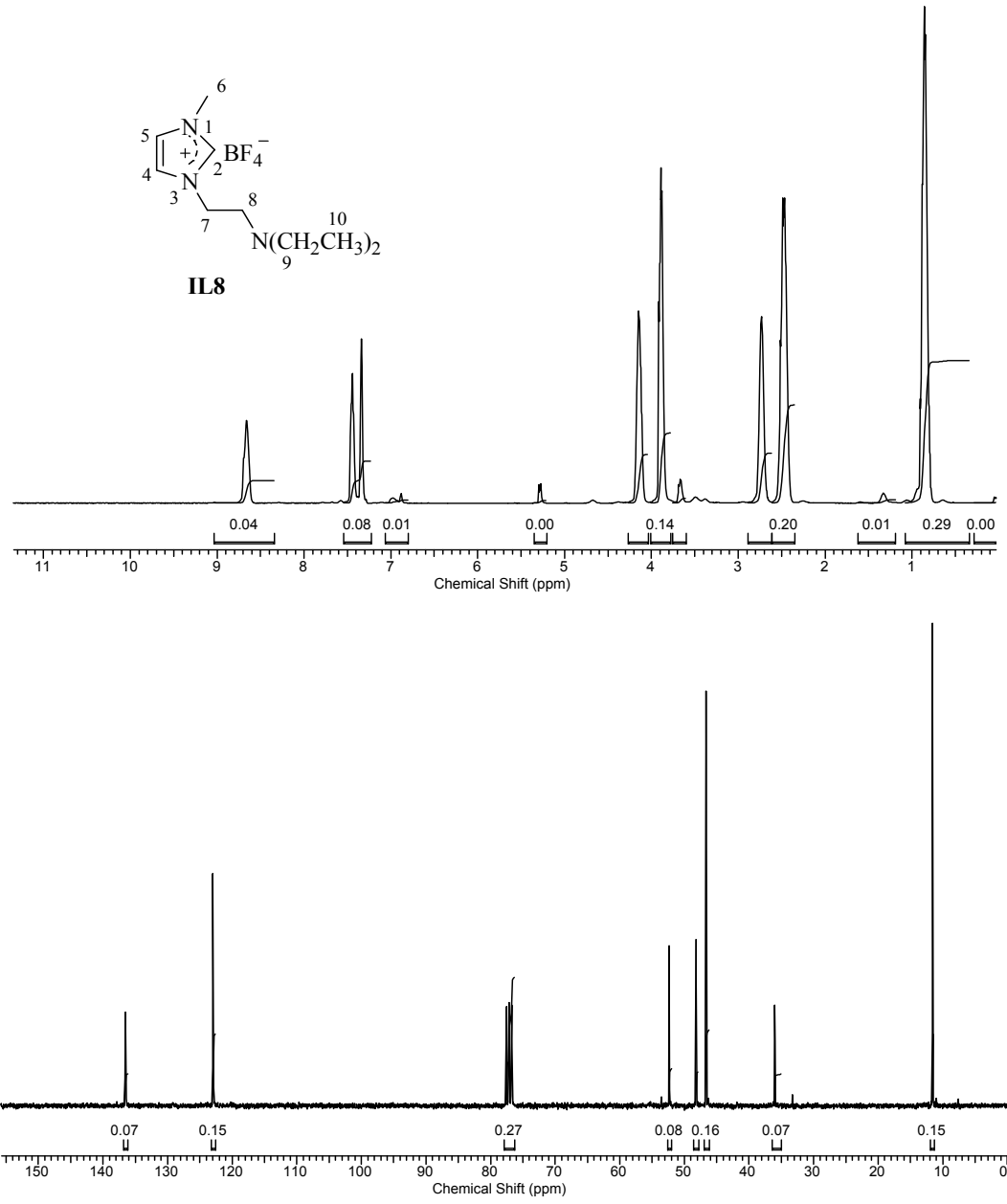
Şema 3.3. İmidazol çekirdeği içeren iyonik sıvıların sentezi.



Şekil 3.4. IL7 bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.4. IL7 bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	10.16 (s, 1H)	-	137.5
4,5	7.52 ve 7.56 (s, 2H)	-	122.8, 122.9
6	3.94 (s, 3H)	-	52.6
7,8	4.21 ve 2.65 (t, 4H)	6.0	36.3, 48.0
9	2.36 (kuart., 4H)	7.1	46.6
10	0.74 (t, 6H)	7.1	11.6



Şekil 3.5. IL8 bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.5. IL8 bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	8.66 (s, 1H)	136.5
4,5	7.33 ve 7.34 (s, 2H)	122.9, 123.0
6	3.84 (s, 3H)	52.3
7,8	4.14 ve 2.74 (m, 4H)	36.0, 48.1
9	2.48 (m, 4H)	46.7
10	0.86 (m, 6H)	11.6

IL7 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.4) ^2CH ye bağlı asidik hidrojen $\delta= 10.16$ ppm'de singlet; $^6\text{CH}_3$ grubuna ait metil hidrojeni, $\delta= 3.94$ ppm'de singlet; $^{4,5}\text{CH}_2$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 7.52$ ve 7.56 ppm'de singlet; $^7\text{CH}_2^8\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 4.21$ ve 2.65 ppm'de triplet ve $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(^9\text{CH}_2^{10}\text{CH}_3)_2$ grubuna ait metilen ve metil hidrojenleri sırasıyla, $\delta= 2.36$ ppm'de kuvartet, $\delta= 0.74$ ppm'de triplet olarak sinyal vermektedir.

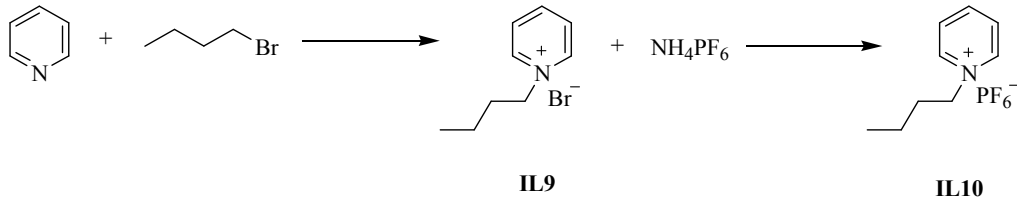
IL7 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.4) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 137.5$ ppm'de; $^6\text{CH}_3$ grubuna ait metil karbonu, $\delta= 52.6$ ppm'de; $^{4,5}\text{CH}_2$ grubuna ait metilen karbonları $\delta= 122.8$ ve 122.9 ppm'de; $^7\text{CH}_2^8\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ grubuna ait metilen karbonları $\delta= 36.3$ ve 48.0 ppm'de ve $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(^9\text{CH}_2^{10}\text{CH}_3)_2$ grubuna ait metilen ve metil karbonları sırasıyla, $\delta= 46.6$ ve 11.6 ppm olarak sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

IL8 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.5) ^2CH ye bağlı asidik hidrojen $\delta= 8.66$ ppm'de singlet; $^6\text{CH}_3$ grubuna ait metil hidrojeni $\delta= 3.84$ ppm'de singlet; $^{4,5}\text{CH}=\text{CH}$ grubuna ait olefinik hidrojenleri $\delta= 7.33$ ve 7.34 ppm'de singlet; $^7\text{CH}_2^8\text{CH}_2\text{N}(^9\text{CH}_2^{10}\text{CH}_3)_2$ grubuna ait metilen ve metil hidrojenleri sırasıyla, $\delta= 4.14$, 2.74 , 2.48 ve 0.86 ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

IL8 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.5) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 136.5$ ppm'de; $^6\text{CH}_3$ grubuna ait metil karbonu, $\delta= 52.3$ ppm'de; $^{4,5}\text{CH}=\text{CH}$ grubuna ait olefinik karbonlar $\delta= 122.9$ ve 123.0 ppm'de; $^7\text{CH}_2^8\text{CH}_2\text{N}(^9\text{CH}_2^{10}\text{CH}_3)_2$ grubuna ait metilen ve metil karbonları sırasıyla, $\delta= 36.0$, 48.1 , 46.7 ve 11.6 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

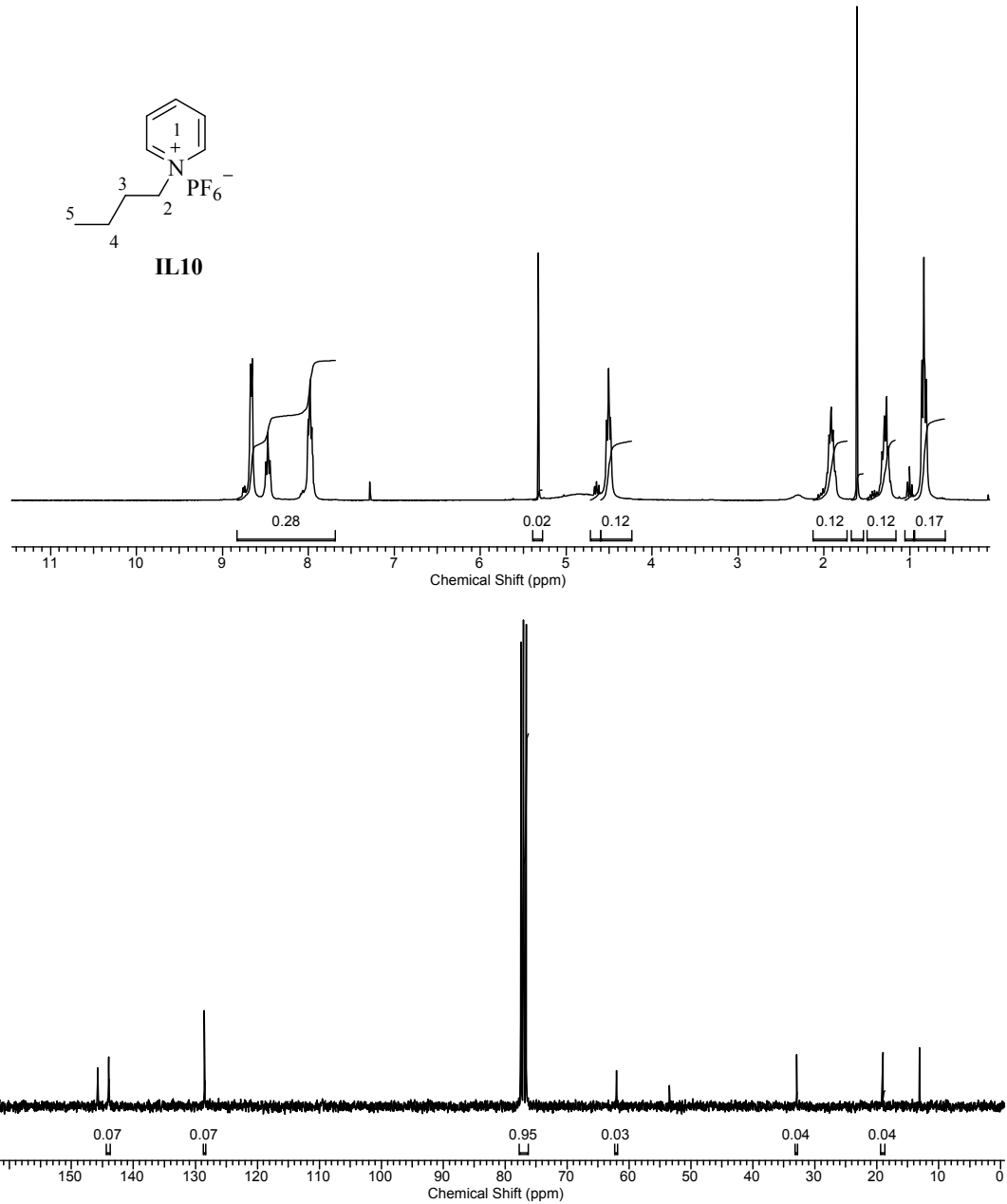
3.3. Piridin Çekirdeği İçeren İyonik Sıvıların Sentezi

İmidazolin ve imidazol çekirdeği içeren iyonik sıvılar asidik hidrojen içermektedir. Asidik hidrojen içeren iyonik sıvılar kuvvetli bazlar ile etkileştirildiğinde deprotonasyona uğrayarak olefin oluşturmaktadır. Bundan dolayı kuvvetli baz kullanımının gerekli olduğu tepkimelerde asidik hidrojen içermeyen iyonik sıvılar tepkime ortamı olarak tercih edilmektedir.



Şema 3.4. Piridin çekirdeği içeren iyonik sıvı sentezi.

Piridin çekirdeği içeren iyonik sıvılar (IL9 ve IL10) lüteratüre göre piridin ve bütıl bromürden sentezlendi (Şema 3.4). Bu tuzlara ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.6’de ve bu spektrumlara ait NMR verileri Çizelge 3.6’de verilmiştir. Elde edilen IL10 anilin ve türevlerinin hidroaminasyon tepkimesinde çözen olarak kullanıldı.



Şekil 3.6. IL10 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.6. IL10 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
1	7.84 (t, 2H)	7.2	128.0, 144.0, 145.7
	8.47 (t, 1H)	7.2	
	8.66 (d, 2H)	7.2	
2	4.51 (t, 2H)	7.2	62.0
3	1.92 (pent., 2H)	7.2	32.0
4	1.27 (heks., 2H)	7.2	19.0
5	0.84 (t, 3H)	7.2	13.1

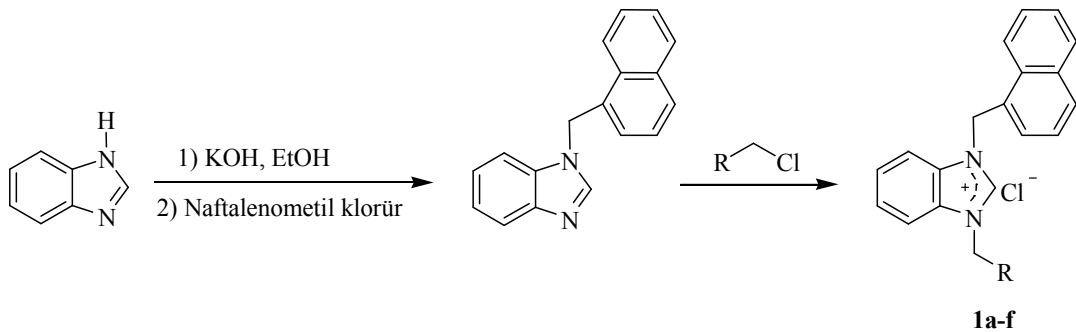
IL10 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.6) $^2\text{CH}^3\text{CH}_2^4\text{CH}_2^5\text{CH}_3$ 'ye bağlı metilen ve metil hidrojenleri sırasıyla $\delta= 4.51$ ppm'de triplet, $\delta= 1.92$ ppm'de pentet, $\delta= 1.27$ ppm'de hekstet, $\delta= 0.84$ ppm'de triplet; piridin halkasına ait hidrojenler sırasıyla, $\delta= 7.84$ ppm'de triplet, $\delta= 8.47$ ppm'de triplet, $\delta= 8.66$ ppm'de dublet olarak sinyal vermektedir.

IL10 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.6) $^2\text{CH}^3\text{CH}_2^4\text{CH}_2^5\text{CH}_3$ 'ye bağlı metilen ve metil karbonları sırasıyla $\delta= 62.0, 32.0, 19.0$ ve 13.1 ppm'de; piridin halkasına ait karbonlar sırasıyla, $\delta= 128.0, 144.0$ ve 145.7 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

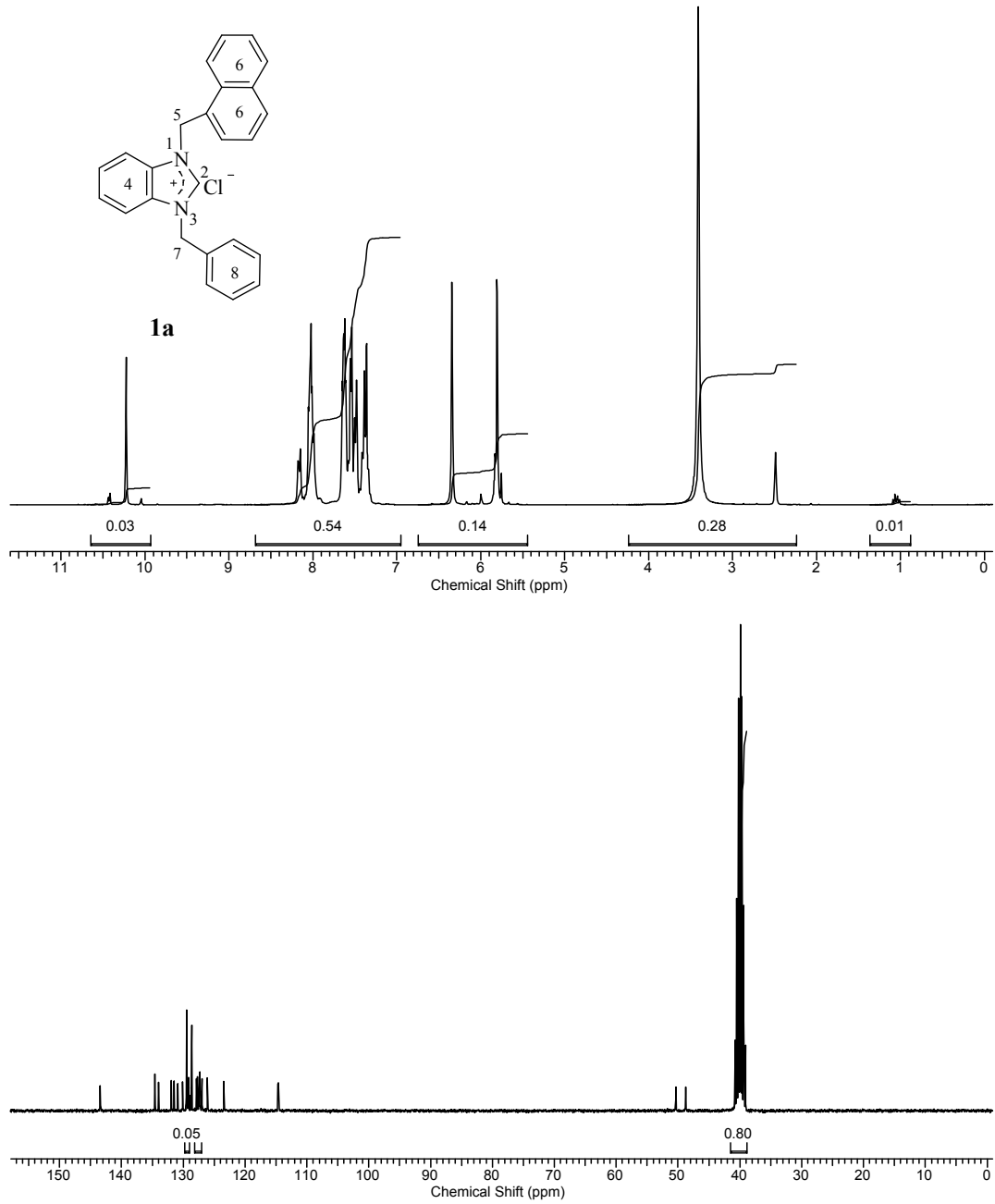
3.4. 1-Naftalenometil-3-alkilbenzimidazolyum Karben Öncüllerinin Sentezi, 1a-f

Diazonyum tuzları karben öncülleri olarak ve in situ olarak katalitik aktivite göstermektedir. Bu çalışmada da 1-Naftalenometilbenzimidazol tuzları hem karben öncülü hem de hidroaminasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi.

1-Naftalenometilbenzimidazol çeşitli alkil halojenürler ile etkileştirilerek 1-naftalenometil-3-alkilbenzimidazolyum klorür (**1a-f**) sentezlendi (Şema 3.5). Sentez edilen benzimidazolyum tuzlarına ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.7-3.12'de ve bu spektrumlara ait NMR verileri Çizelge 3.7-3.12'de verilmiştir.



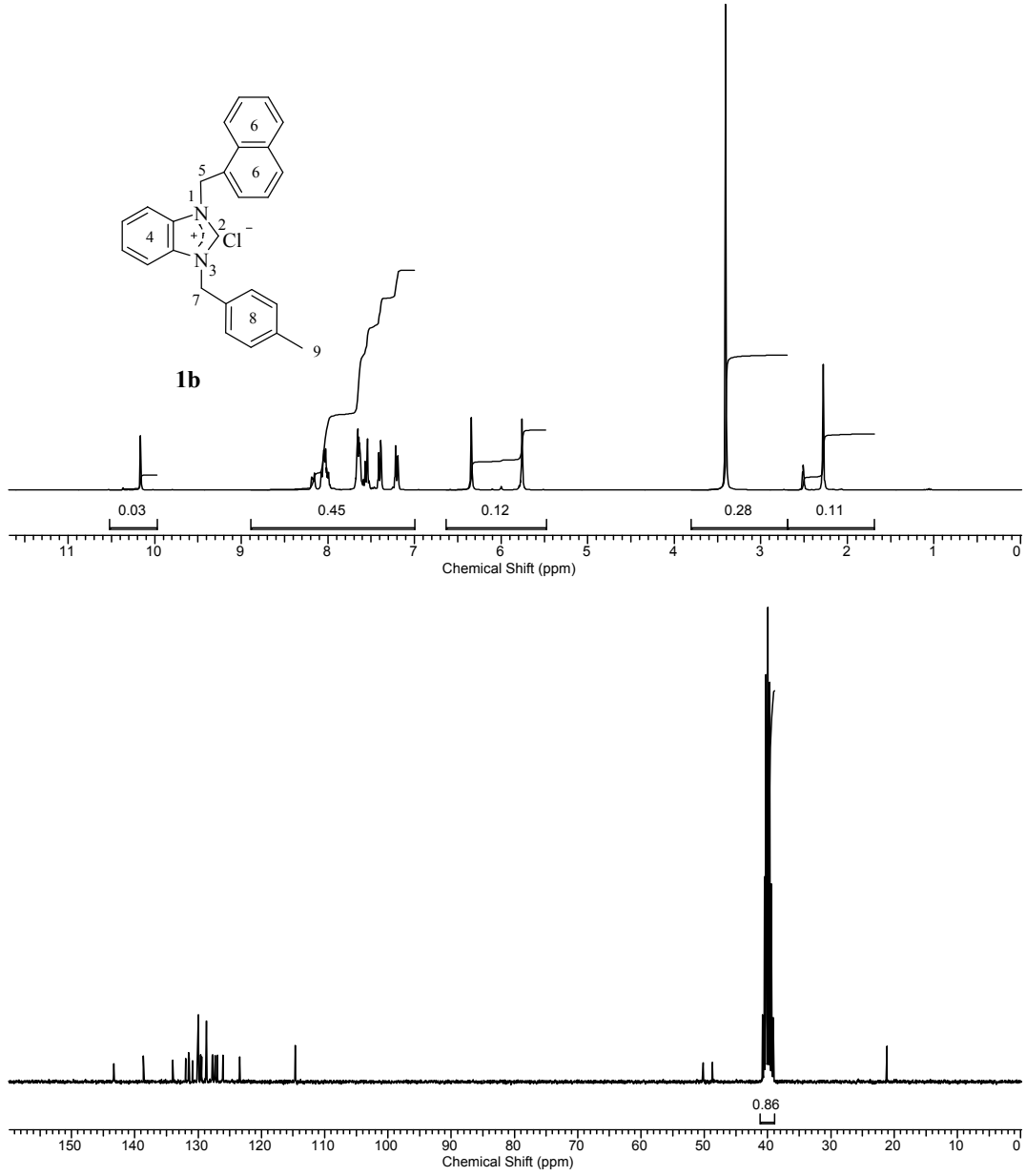
Şema 3.5. 1-Naftalenometil-3-alkilbenzimidazolyum karben öncüllerinin sentezi.



Şekil 3.7. 1a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

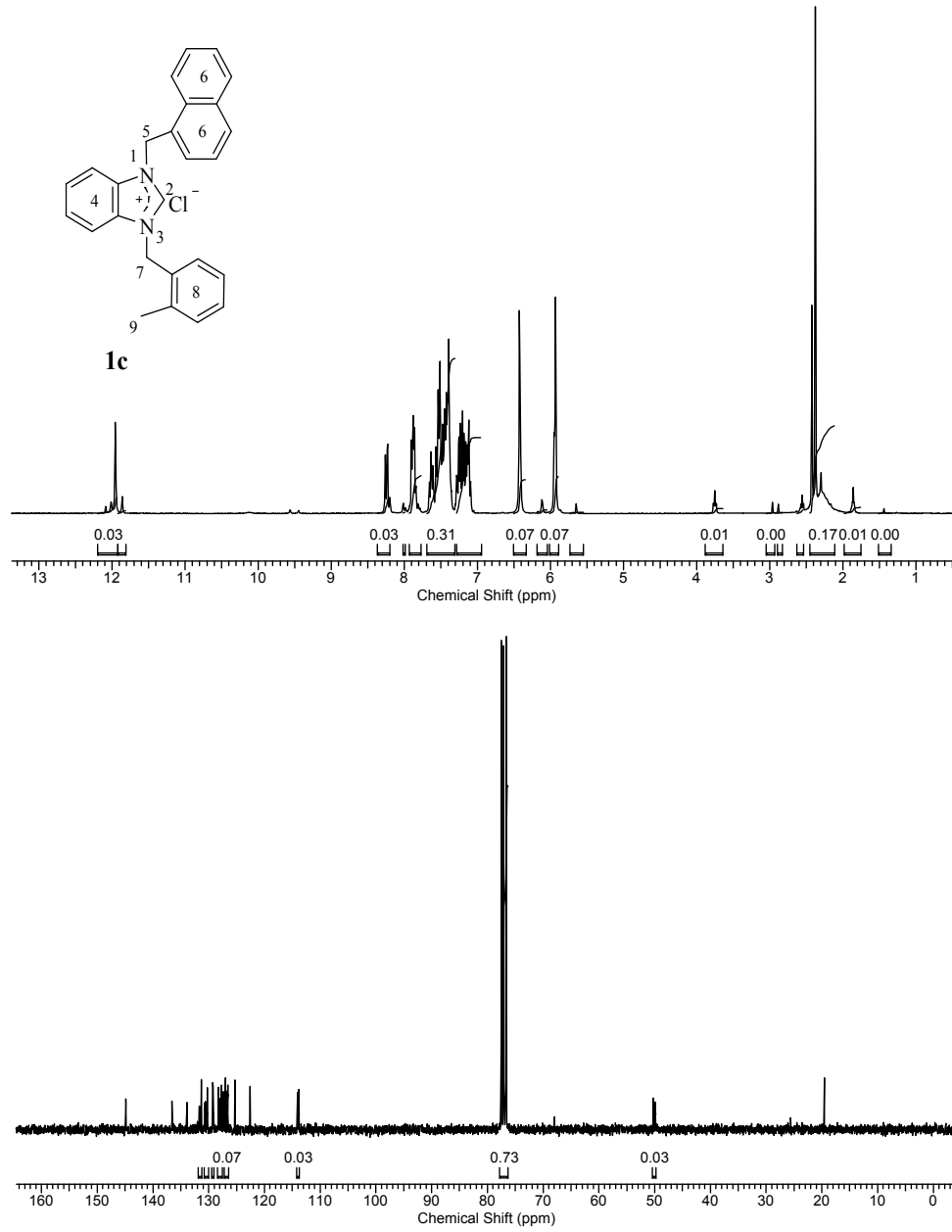
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.20 (s, 1H)	143.4
4, 6, 8	7.36-8.19(m, 16H)	114.6, 114.7, 123.5, 126.1, 126.9, 127.3, 127.8, 128.1, 128.7, 128.8, 129.2, 129.4, 129.5, 130.1, 130.9, 131.5, 131.9, 133.9, 134.6
5	6.35 (s, 2H)	50.4
7	5.82 (s, 3H)	48.8



Şekil 3.8. **1b** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.17 (s, 1H)	143.3
4, 6, 8	7.17-8.19 (m, 15H)	114.7, 123.5, 127.0, 127.3, 127.7, 127.8, 128.7, 129.5, 129.6, 130.0, 130.1, 131.4, 131.5, 132.0, 134.0, 138.6
5	6.35 (s, 2H)	50.2
7	5.78 (s, 2H)	48.7
9	2.28 (s, 3H)	21.2



Şekil 3.9. 1c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	11.95 (s, 1H)	144.8
5	6.42 (s, 2H)	50.3
4, 6, 8	7.18 ve 8.49 (m, 15H)	113.8, 114.1, 122.6, 125.3, 126.6, 127.0, 127.1, 127.3, 127.4, 127.7, 128.0, 128.2, 129.2, 129.3, 130.2, 130.5, 130.6, 131.3, 131.6, 131.7, 133.9, 136.6
7	5.93 (s, 2H)	49.9
9	2.33 (s, 3H)	19.6

1a Bileşiminin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.7) ^2CH ye bağlı asidik hidrojen $\delta = 11.95$ ppm'de singlet; $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojeni $\delta = 6.35$ ppm'de singlet; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait metilen hidrojeni $\delta = 5.82$ ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta = 7.36-8.19$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

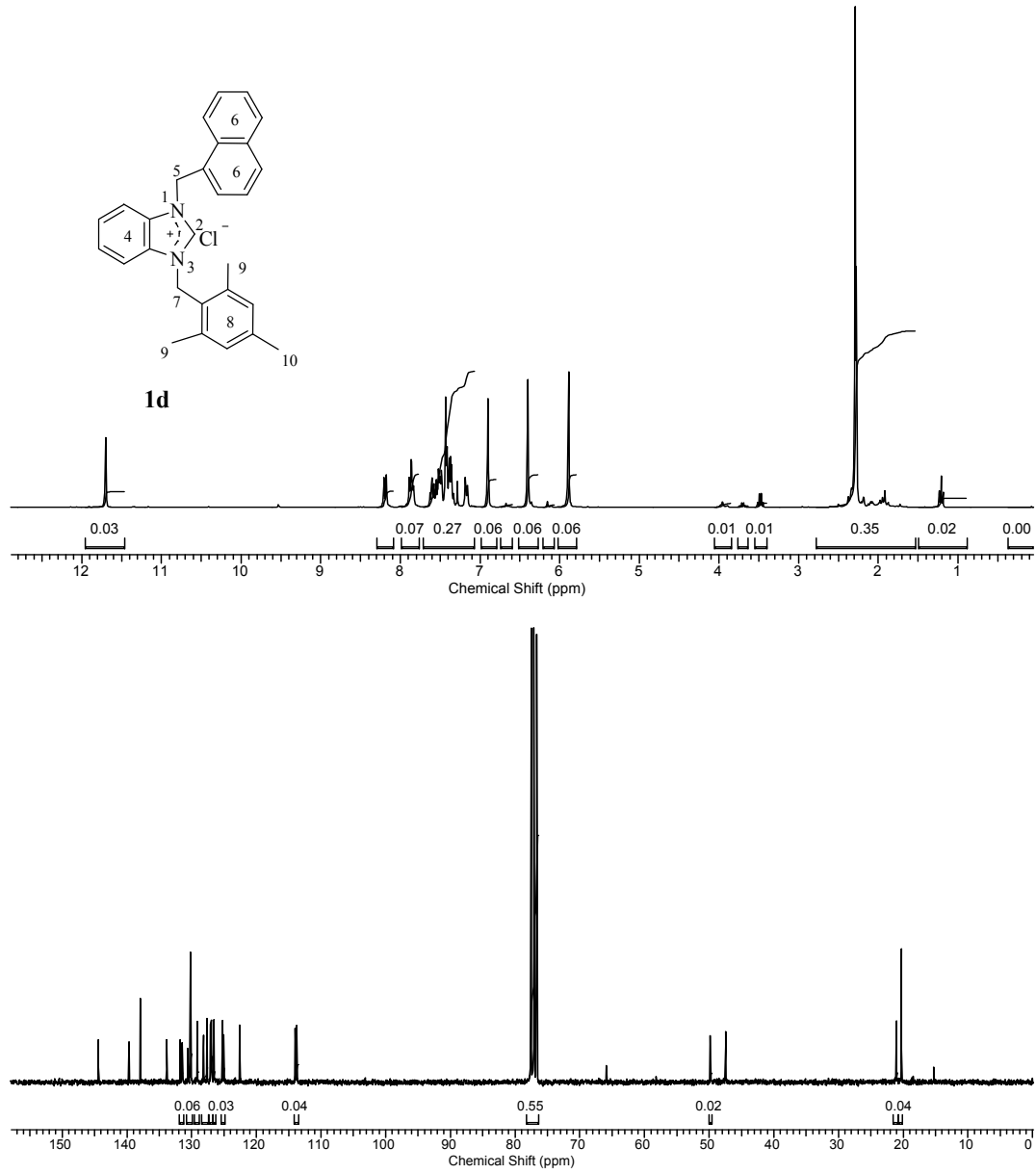
1a Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.7) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 143.4$ ppm'de; $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta = 50.4$ ppm'de; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait metilen karbonu $\delta = 48.8$ ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta = 114.6, 114.7, 123.5, 126.1, 126.9, 127.3, 127.8, 128.1, 128.7, 128.8, 129.2, 129.4, 129.5, 130.1, 130.9, 131.5, 131.9, 133.9$ ve 134.6 ppm olarak sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

1b Bileşiminin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.8) ^2CH ye bağlı asidik hidrojen $\delta = 10.17$ ppm'de singlet; $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta = 6.35$ ppm'de singlet; *p*- $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta = 5.78$ ppm'de singlet; *p*- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4^9\text{CH}_3$ grubuna ait metil hidrojenleri $\delta = 2.28$ ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta = 7.17-8.19$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

1b Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.8) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 143.3$ ppm'de; $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta = 50.2$ ppm'de; *p*- $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metilen karbonu $\delta = 48.7$ ppm'de; *p*- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4^9\text{CH}_3$ grubuna ait metil karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta = 114.7, 123.5, 127.0, 127.3, 127.7, 127.8, 128.7, 129.5, 129.6, 130.0, 130.1, 131.4, 131.5, 132.0, 134.0$ ve 138.6 ppm olarak sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

1c Bileşiminin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.9) ^2CH ye bağlı asidik hidrojen $\delta = 10.96$ ppm'de singlet; $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojeni $\delta = 6.42$ ppm'de singlet; *o*- $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metilen hidrojeni $\delta = 5.93$ ppm'de singlet; *o*- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4^9\text{CH}_3$ grubuna ait metil hidrojenleri $\delta = 2.33$ ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta = 7.18-8.49$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

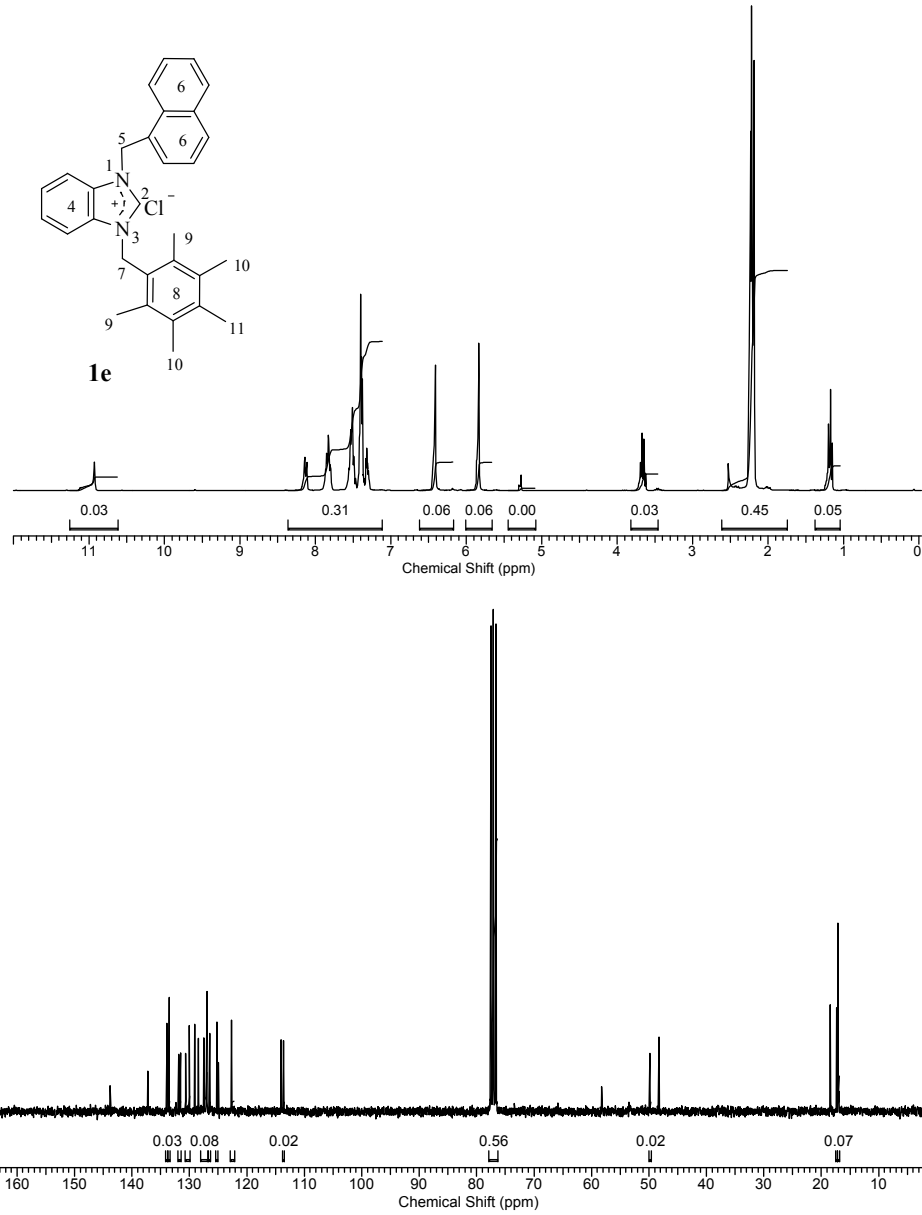
1c Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.9) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 144.8$ ppm'de; $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta = 50.3$ ppm'de; *o*- $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metilen karbonu $\delta = 49.9$ ppm'de; *o*- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4^9\text{CH}_3$ grubuna ait metil karbonu $\delta = 19.6$ ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta = 113.8, 114.1, 122.6, 125.3, 126.6, 127.0, 127.1, 127.3, 127.4, 127.7, 128.0, 128.2, 129.2, 129.3, 130.2, 130.5, 130.6, 131.3, 131.6, 131.7, 133.9$ ve 136.6 ppm olarak sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.



Şekil 3.10. 1d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

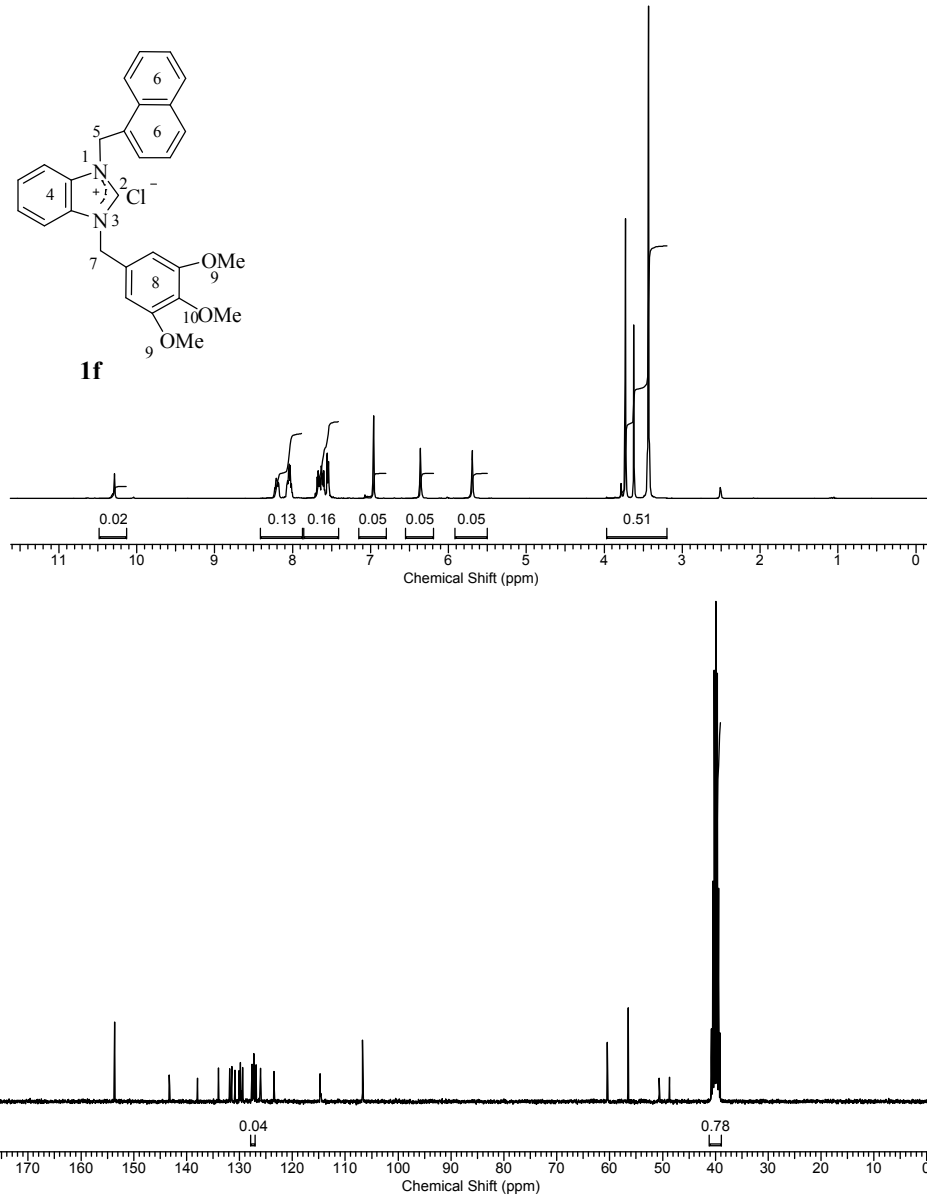
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	11.70 (s, 1H)	144.4
5	6.35 (s, 2H)	49.8
4, 6, 8	7.28-8.21 (m, 13H)	113.7, 113.9, 122.6, 125.1, 125.2, 126.5, 126.9, 127.0, 127.1, 127.6, 128.1, 129.1, 130.1, 130.2, 130.6, 131.4, 131.7, 133.8, 137.9, 139.6
7	5.88 (s, 2H)	47.5
9	2.21 (s, 6H)	20.3
10	2.22 (s, 3H)	21.1



Şekil 3.11. 1e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.93 (s, 1H)	143.8
4, 6, 8	7.28-8.14 (m, 11H)	113.6, 114.0, 122.6, 124.9, 125.2, 126.5, 126.9, 127.0, 127.5, 128.4, 129.1, 129.9, 130.6, 131.5, 131.9, 133.5, 133.8, 133.9, 137.3
5	6.41 (s, 2H)	49.8
7	5.83 (s, 2H)	48.3
9	2.21 (s, 6H)	17.1
10	2.18 (s, 6H)	16.9
11	2.23 (s, 3H)	18.4



Şekil 3.12. 1f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.29 (s, 1H)	153.6
4, 6, 8	7.52-8.23(m, 13H)	106.7, 114.6, 114.7, 123.5, 126.0, 126.9, 127.3, 127.6, 127.7, 129.4, 129.7, 129.8, 130.1, 130.9, 131.5, 131.9, 132.0, 133.9, 138.0, 143.3
5	6.36 (s, 2H)	50.6
7	5.69 (s, 2H)	48.7
9	3.73 (s, 6H)	60.4
10	3.62 (s, 3H)	56.5

1d Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.10) ^2CH ye bağlı asidik hidrojen $\delta = 11.70$ ppm'de singlet; $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta = 6.35$ ppm'de singlet; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta = 5.88$ ppm'de singlet; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2^{9,10}(\text{CH}_3)_3$ grubuna ait metil hidrojenleri sırasıyla $\delta = 2.21$ ve 2.22 ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta = 7.28-8.21$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

1d Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.10) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 144.4$ ppm'de; $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta = 49.8$ ppm'de; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ grubuna ait metilen karbonu $\delta = 47.5$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2^{9,10}(\text{CH}_3)_3$ grubuna ait metil karbonları $\delta = 20.3$ ve 21.1 ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta = 113.7, 113.9, 122.6, 125.1, 125.2, 126.5, 126.9, 127.0, 127.1, 127.6, 128.1, 129.1, 130.1, 130.2, 130.6, 131.4, 131.7, 133.8, 137.9$ ve 139.6 ppm olarak sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

1e Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.11) ^2CH ye bağlı asidik hidrojen $\delta = 10.93$ ppm'de singlet; $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojeni $\delta = 6.41$ ppm'de singlet; $^7\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ grubuna ait metilen hidrojeni $\delta = 5.83$ ppm'de singlet; $\text{CH}_2\text{C}_6^9(\text{CH}_3)_2^{10}(\text{CH}_3)_2^{11}(\text{CH}_3)$ grubuna ait metil hidrojenleri sırasıyla $\delta = 2.21$ ppm, 2.18 ppm ve 2.23 ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta = 7.28-8.14$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

1e Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.11) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 143.8$ ppm'de; $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta = 49.8$ ppm'de; $^7\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ grubuna ait metilen karbonu $\delta = 48.3$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6^9(\text{CH}_3)_2^{10}(\text{CH}_3)_2^{11}(\text{CH}_3)$ grubuna ait metil karbonları sırasıyla $\delta = 17.1, 16.9$ ve 18.4 ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta = 113.6, 114.0, 122.6, 124.9, 125.2, 126.5, 126.9, 127.0, 127.5, 128.4, 129.1, 129.9, 130.6, 131.5, 131.9, 133.5, 133.8, 133.9$ ve 137.3 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

1f Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.12) ^2CH ye bağlı asidik hidrojen $\delta = 10.29$ ppm'de singlet; $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojeni $\delta = 6.36$ ppm'de singlet; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta = 5.69$ ppm'de singlet; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2^{9,10}(\text{OCH}_3)_3$ grubuna ait metoksi hidrojenleri $\delta = 3.73$ ve 3.62 ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta = 7.52-8.23$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

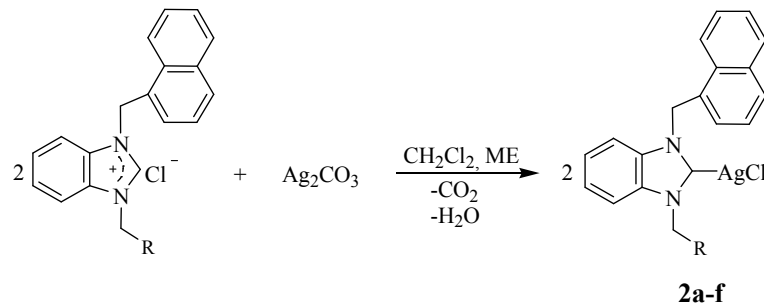
1f Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.12) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 153.6$ ppm'de; $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta =$

50.6 ppm'de; ${}^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ grubuna ait metilen karbonu $\delta = 48.7$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2^{9,10}(\text{OCH}_3)_3$ grubuna ait metoksi karbonları $\delta = 60.4$ ve 56.5 ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta = 106.7, 114.6, 114.7, 123.5, 126.0, 126.9, 127.3, 127.6, 127.7, 129.4, 129.7, 129.8, 130.1, 130.9, 131.5, 131.9, 132.0, 133.9, 138.0$ ve 143.3 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

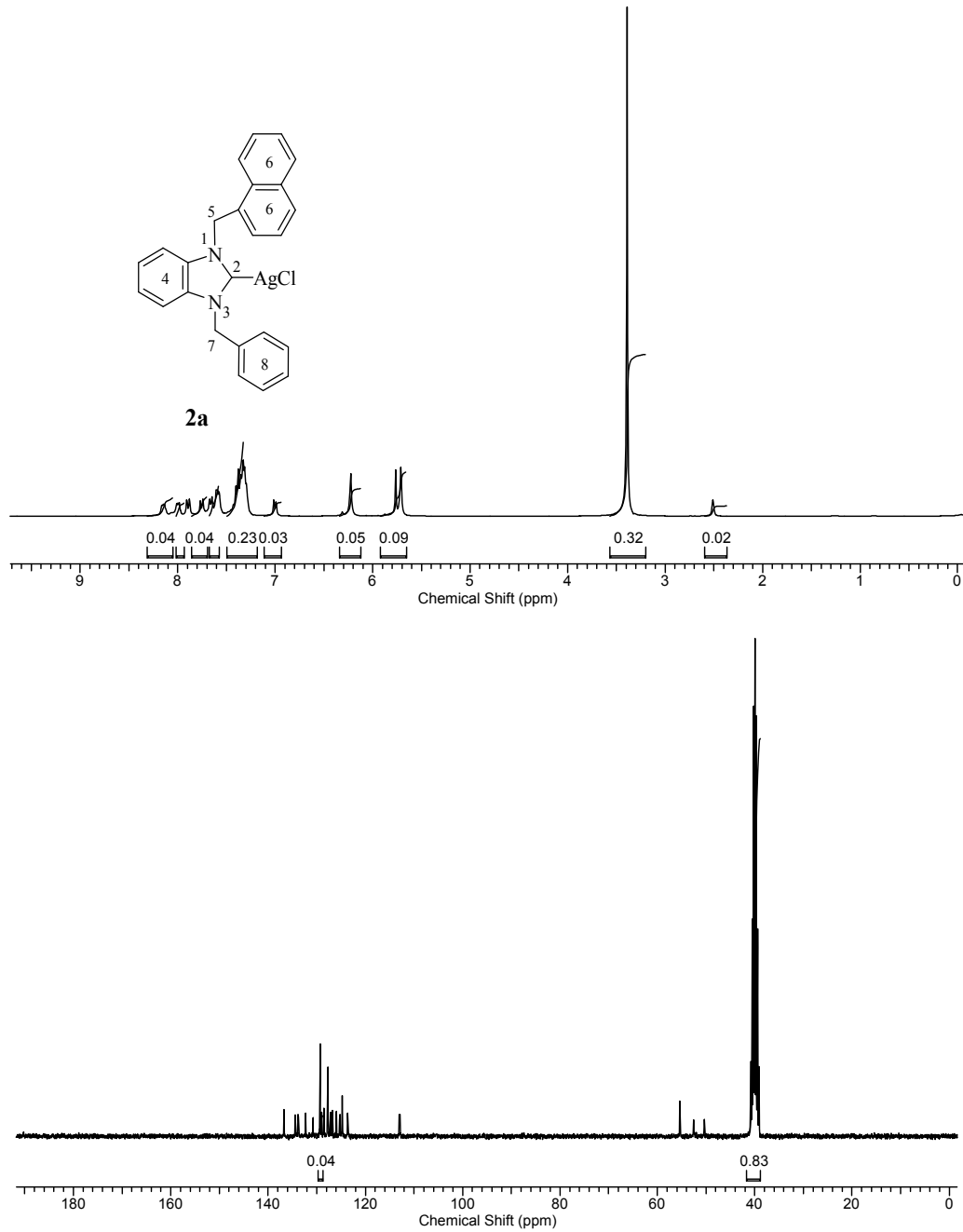
1-Naftalenometil-3-alkilbenzimidazolyum tuzlarının (**1a-f**) ${}^1\text{H}$ NMR spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde bu bileşiklere ait asidik hidrojenlerin kimyasal kayma değerlerinin *N*-atomu üzerindeki alkil grubunun sterik ve elektron verme özelliği arttıkça aşağı alana kaydığı gözlenmiştir. ${}^{13}\text{C}$ NMR spektrumları karşılaştırıldığında, azot atomu üzerindeki alkil grubunun sterik etkisinden çok elektronik etki ve hidrojen bağı etkileşiminden dolayı **1e** bileşiğinin ${}^2\text{C}$ 'nuna ait kimyasal kayma değerinin daha fazla düşük alana kaydığı görülmektedir.

3.5. Gümüş *N*-Heterosiklik Karben Komplekslerinin (NHC-Ag) Sentezi, **2a-f**

İlk gümüş-NHC kompleksleri, gümüş tuzları ile serbest karbenlerin etkileştirilmesinden elde edilmiştir. Daha sonraki yıllarda Ag-NHC'ler diazolyum tuzlarının çeşitli gümüş bileşiklerinden [$\text{Ag}(\text{OAc})_2, \text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}_2\text{CO}_3$ gibi] hazırlanmıştır. Ag-NHC komplekslerini iki önemli kullanım alanı vardır: i) 18. yüzyıldan beri iyonik gümüş bileşikleri antimikrobiyal belirteç olarak kullanılmaktadır. ii) Gümüş karbenler kullanılarak transmetalasyon tepkimesi ile çeşitli geçiş metal kompleksleri sentezlenmektedir [$\text{Au}(\text{I}), \text{Cu}(\text{I}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II}), \text{Rh}(\text{I}), \text{Rh}(\text{III}), \text{Ir}(\text{I}), \text{Ir}(\text{III}), \text{Ru}(\text{II}), \text{Ru}(\text{III})$ ve $\text{Ru}(\text{IV})$ gibi] [94].



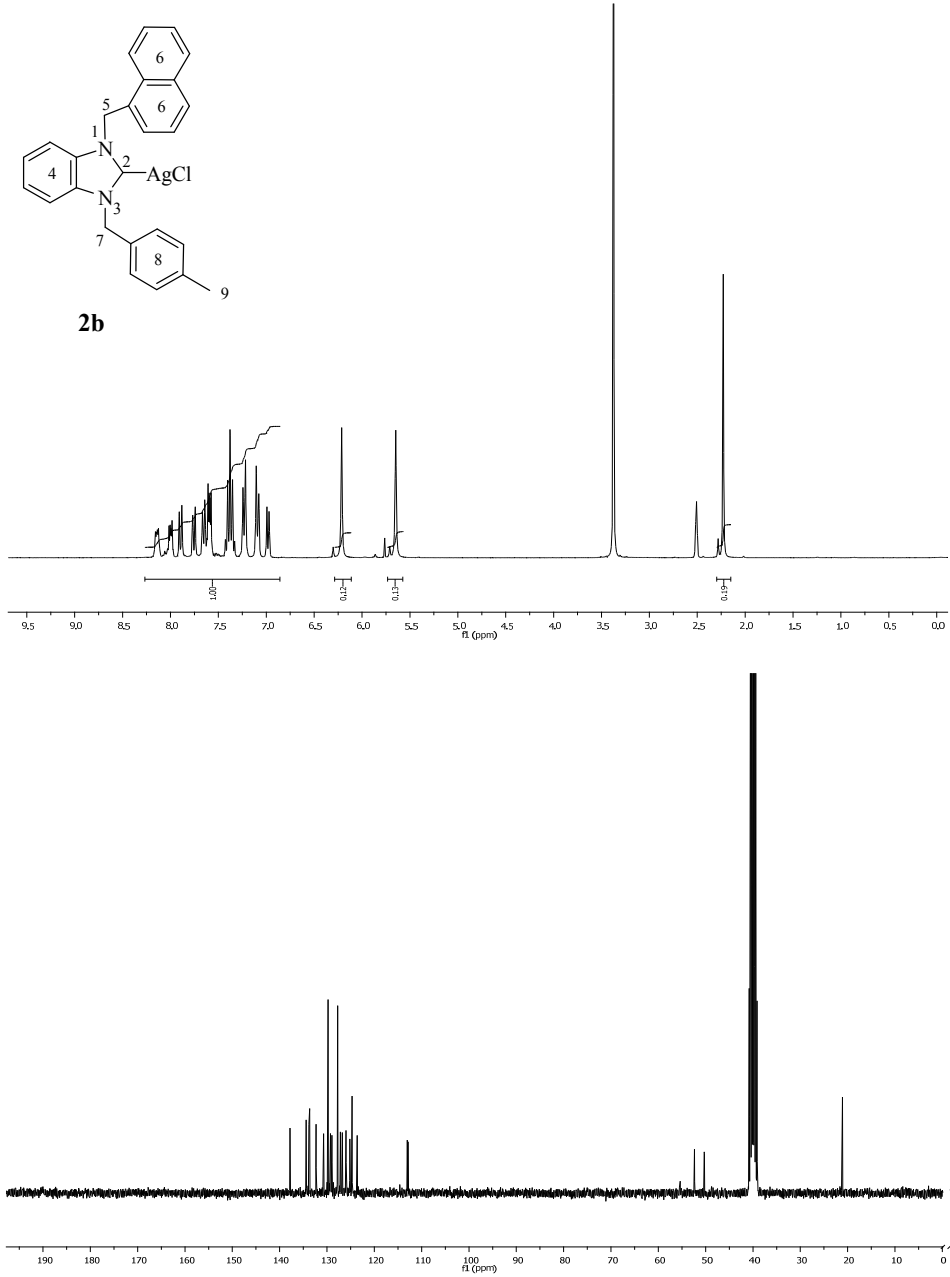
1-Naftalenometil-3-alkilbenzimidazolyum tuzlarından yararlanılarak Ag(I) NHC kompleksleri (**2a-f**) sentezlendi. Bu çalışmada Ag-NHC'leri NHC-Pd komplekslerini sentezinde kullanıldı. Sentezlenen gümüş komplekslerine ait ${}^1\text{H}$ ve ${}^{13}\text{C}$ NMR spektrumları Şekil 3.13-3.18'de ve bu spektrumlara ait NMR verileri Çizelge 3.13-3.18'de verilmiştir.



Şekil 3.13. 2a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.13. 2a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

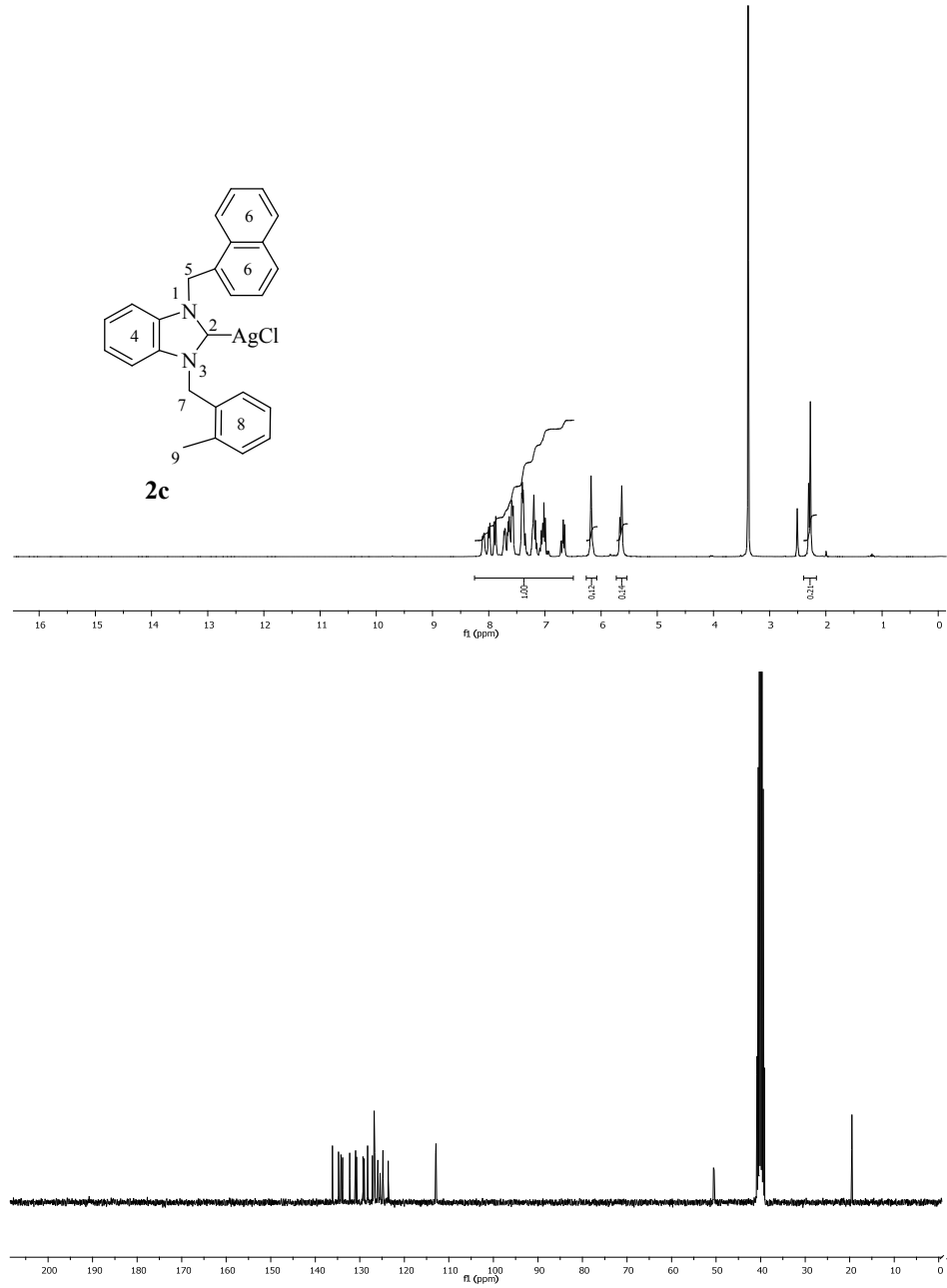
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
4, 6, 8	6.99-8.16 (m, 16H)	112.9, 113.0, 123.6, 124.8, 125.9, 126.7, 127.2, 127.7, 127.8, 128.5, 128.9, 129.2, 129.5, 130.7, 132.1, 133.7, 133.8, 134.4, 136.7
5	6.22 (s, 2H)	50.6
7	5.71 (s, 2H)	50.3



Şekil 3.14. **2b** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.14. **2b** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
4, 6, 8	6.95-8.18 (m, 15H)	112.8, 113.0, 123.6, 124.7, 125.2, 125.9, 126.8, 127.2, 127.7, 128.7, 128.9, 129.2, 129.8, 129.9, 130.7, 132.3, 133.6, 133.7, 133.8, 134.4, 137.8
5	6.21 (s, 2H)	52.4
7	5.65 (s, 2H)	50.3
9	2.23 (s, 3H)	21.1



Şekil 3.15. 2c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.15. 2c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
4, 6, 8	6.64-8.11 (m, 15H)	112.9, 113.0, 123.6, 124.8, 125.4, 125.9, 126.6, 126.7, 126.8, 127.1, 128.3, 129.0, 129.2, 130.7, 130.9, 132.3, 133.8, 134.1, 134.2, 134.8, 136.1
5	6.18 (s, 2H)	50.6
7	5.63 (s, 2H)	50.4
9	2.27 (s, 2H)	19.5

2a Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.13) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 6.22$ ppm'de singlet; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait metilen hidrojeni $\delta= 5.71$ ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta= 6.99-8.16$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir.

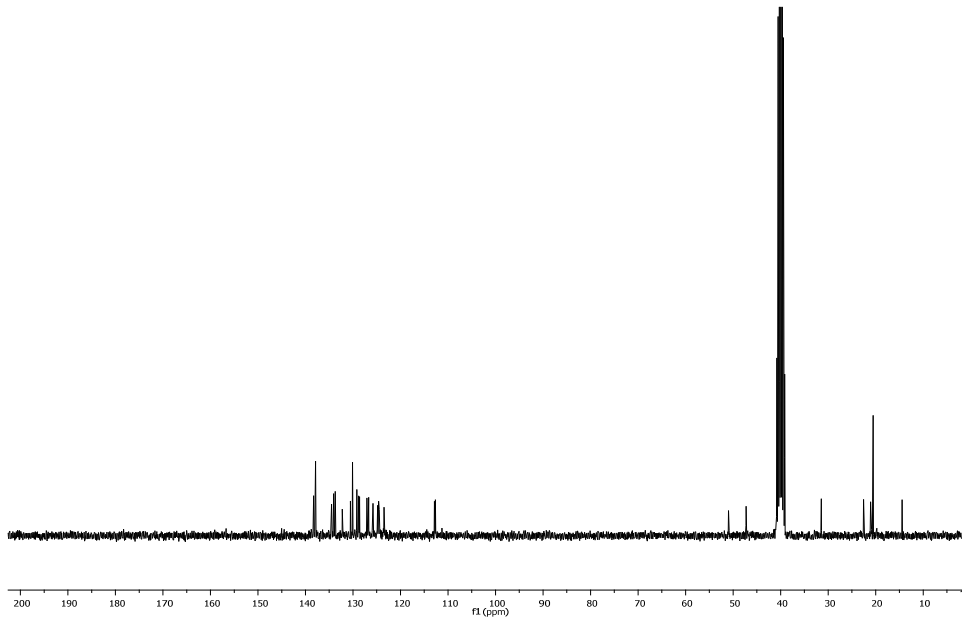
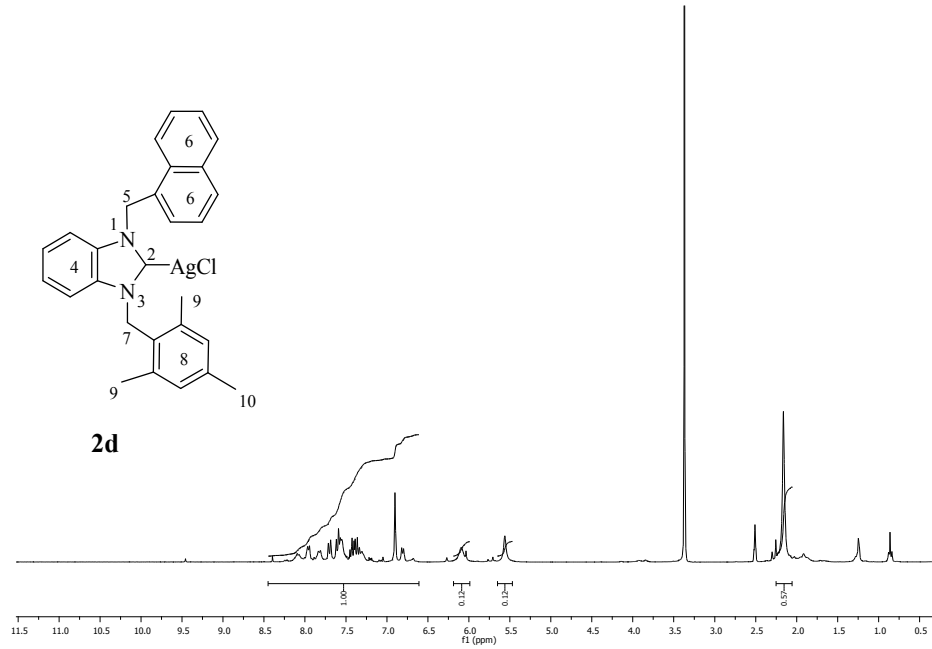
2a Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.13) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta= 50.6$ ppm'de; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait metilen karbonu $\delta= 50.3$ ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta= 112.9, 113.0, 123.6, 124.8, 125.9, 126.7, 127.2, 127.7, 127.8, 128.5, 128.9, 129.2, 129.5, 130.7, 132.1, 133.7, 133.8, 134.4$ ve 136.7 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

2b Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.14) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 6.21$ ppm'de singlet; $p\text{-}^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 5.65$ ppm'de singlet; $p\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metil hidrojenleri $\delta= 2.23$ ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta= 6.95-8.18$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir.

2b Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.14) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta= 52.4$ ppm'de; $p\text{-}^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metilen karbonu $\delta= 50.3$ ppm'de; $p\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metil karbonu $\delta= 21.1$ ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta= 112.8, 113.0, 123.6, 124.7, 125.2, 125.9, 126.8, 127.2, 127.7, 128.7, 128.9, 129.2, 129.8, 129.9, 130.7, 132.3, 133.6, 133.7, 133.8, 134.4$ ve 137.8 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

2c Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.15) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojeni $\delta= 6.18$ ppm'de singlet; $o\text{-}^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metilen hidrojeni $\delta= 5.63$ ppm'de singlet; $o\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metil hidrojenleri $\delta= 2.27$ ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta= 6.64-8.11$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir.

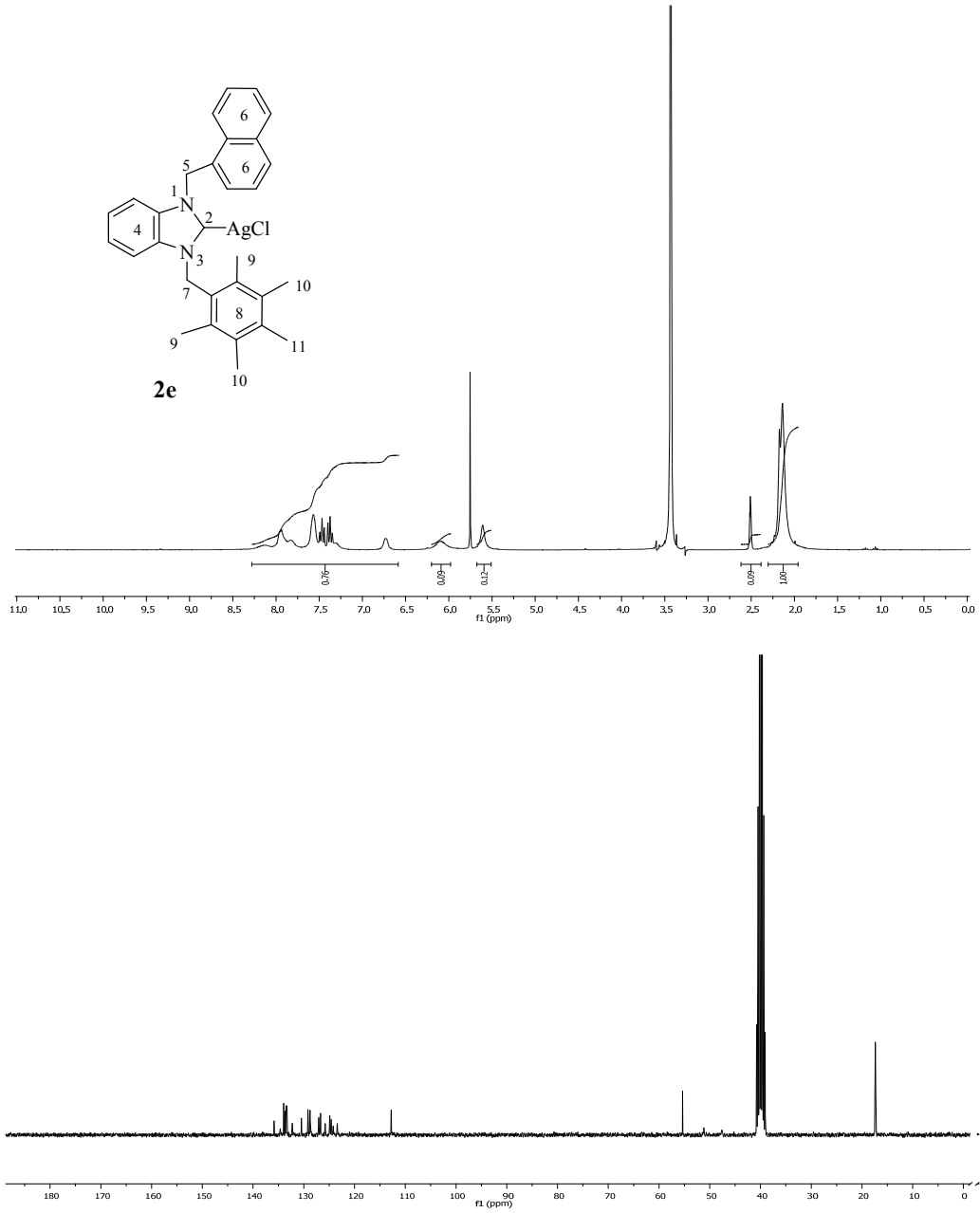
2c Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.15) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta= 50.6$ ppm'de; $o\text{-}^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metilen karbonu $\delta= 50.4$ ppm'de; $o\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metil karbonu $\delta= 19.5$ ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta= 112.9, 113.0, 123.6, 124.8, 125.4, 125.9, 126.6, 126.7, 126.8, 127.1, 128.3, 129.0, 129.2, 130.7, 130.9, 132.3, 133.8, 134.1, 134.2, 134.8$ ve 136.1 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.



Şekil 3.16. 2d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.16. 2d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

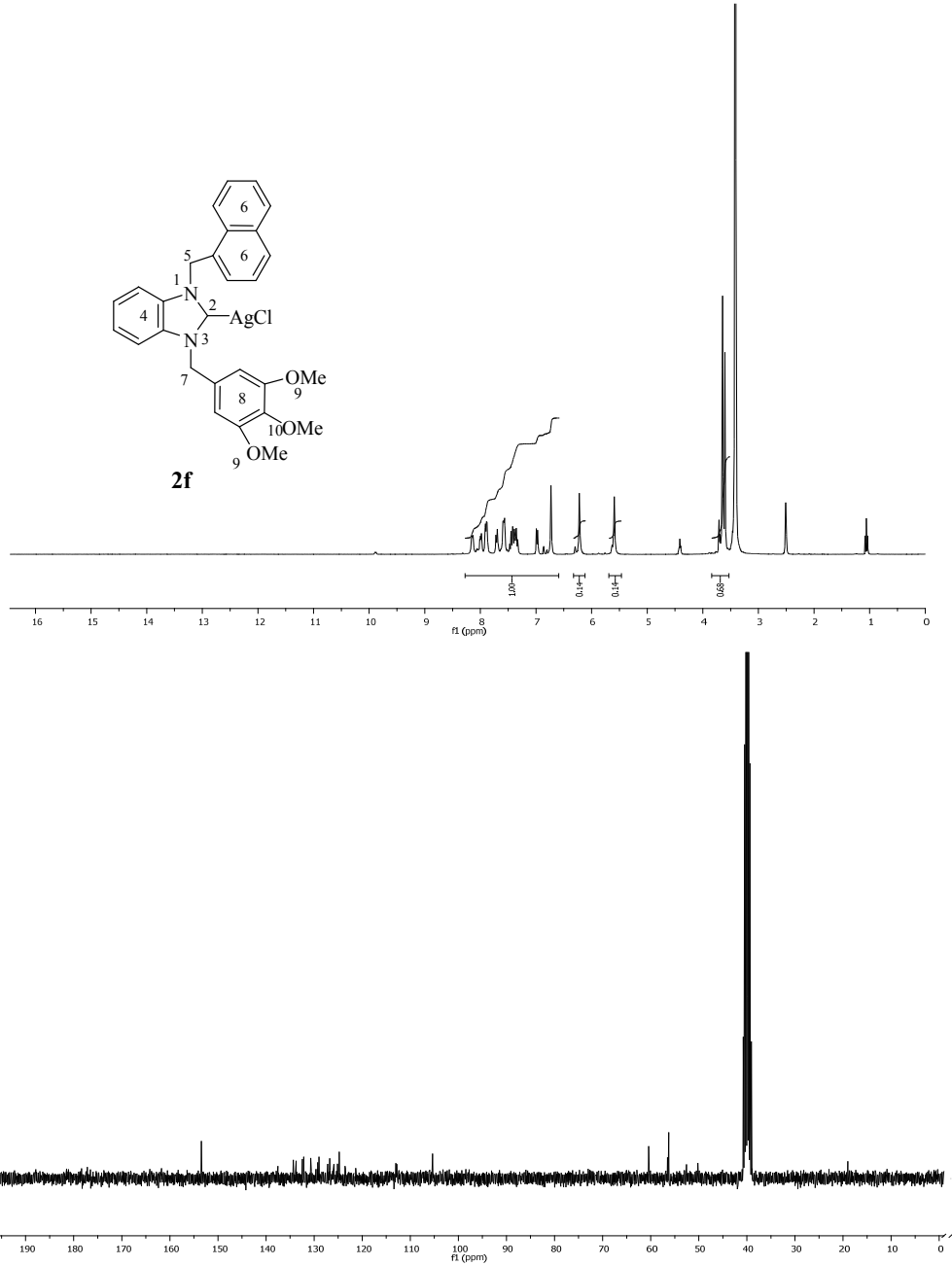
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
4, 6, 8	6.75-8.25 (m, 13H)	112.6, 112.9, 123.4, 124.4, 124.6, 124.8, 125.9, 126.7, 127.0, 128.6, 128.8, 129.2, 130.1, 130.5, 132.2, 133.7, 134.1, 134.5, 137.9, 138.3
5	6.09 (s, 2H)	50.9
7	5.56 (s, 2H)	47.3
9, 10	2.16 (s, 9H)	20.5



Şekil 3.17. **2e** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.17. **2e** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
4, 6, 8	6.73-8.20 (m, 11H)	112.6, 112.8, 123.4, 124.2, 124.6, 124.9, 125.8, 126.7, 127.1, 128.6, 129.2, 130.5, 132.3, 133.3, 133.5, 133.7, 134.0, 134.6, 135.9
5	6.09 (s, 2H)	51.1
7	5.75 (s, 2H)	47.6
9, 10, 11	2.14 ve 2.17 (s, 15H)	17.3, 17.4 ve 17.5



Şekil 3.18. 2f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.18. 2f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
4, 6, 8	6.96-8.15 (m, 13H)	105.4, 112.9, 124.8, 126.8, 128.9, 129.2, 130.7, 132.2, 132.5, 133.8, 134.3, 153.5
5	6.22 (s, 2H)	56.5
7	5.59 (s, 2H)	50.2
9	3.65 (s, 6H)	60.4
10	3.60 (s, 3H)	56.3

2d Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.16) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 6.09$ ppm'de singlet; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 5.56$ ppm'de singlet; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2^{9,10}(\text{CH}_3)_3$ grubuna ait metil hidrojenleri $\delta= 2.16$ ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta= 6.75\text{-}8.25$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

2d Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.16) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta= 50.9$ ppm'de; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ grubuna ait metilen karbonu $\delta= 47.3$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2^{9,10}(\text{CH}_3)_3$ grubuna ait metil karbonları $\delta= 20.5$ ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta= 112.6, 112.9, 123.4, 124.4, 124.6, 124.8, 125.9, 126.7, 127.0, 128.6, 128.8, 129.2, 130.1, 130.5, 132.2, 133.7, 134.1, 134.5, 137.9$ ve 138.3 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

2e Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.17) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojeni $\delta= 6.09$ ppm'de singlet; $^7\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ grubuna ait metilen hidrojeni $\delta= 5.75$ ppm'de singlet; $\text{CH}_2\text{C}_6^9(\text{CH}_3)_2^{10}(\text{CH}_3)_2^{11}(\text{CH}_3)$ grubuna ait metil hidrojenleri sırasıyla $\delta= 2.14$ ve 2.17 ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta= 6.73\text{-}8.20$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

2e Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.17) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta= 51.1$ ppm'de; $^7\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ grubuna ait metilen karbonu $\delta= 47.6$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6^9(\text{CH}_3)_2^{10}(\text{CH}_3)_2^{11}(\text{CH}_3)$ grubuna ait metil karbonları sırasıyla $\delta= 17.3, 17.4$ ve 17.5 ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta= 112.6, 112.8, 123.4, 124.2, 124.6, 124.9, 125.8, 126.7, 127.1, 128.6, 129.2, 130.5, 132.3, 133.3, 133.5, 133.7, 134.0, 134.6$ ve 135.9 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

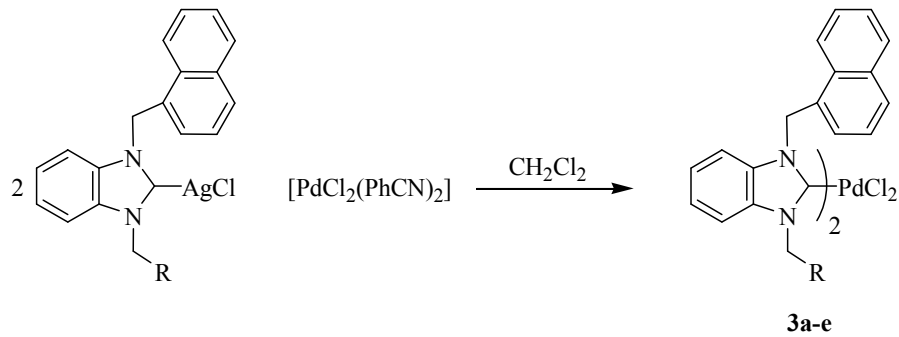
2f Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.18) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojeni $\delta= 6.22$ ppm'de singlet; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 5.59$ ppm'de singlet; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2^{9,10}(\text{OCH}_3)_3$ grubuna ait metoksi hidrojenleri $\delta= 3.60$ ve 3.65 ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta= 6.96\text{-}8.15$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

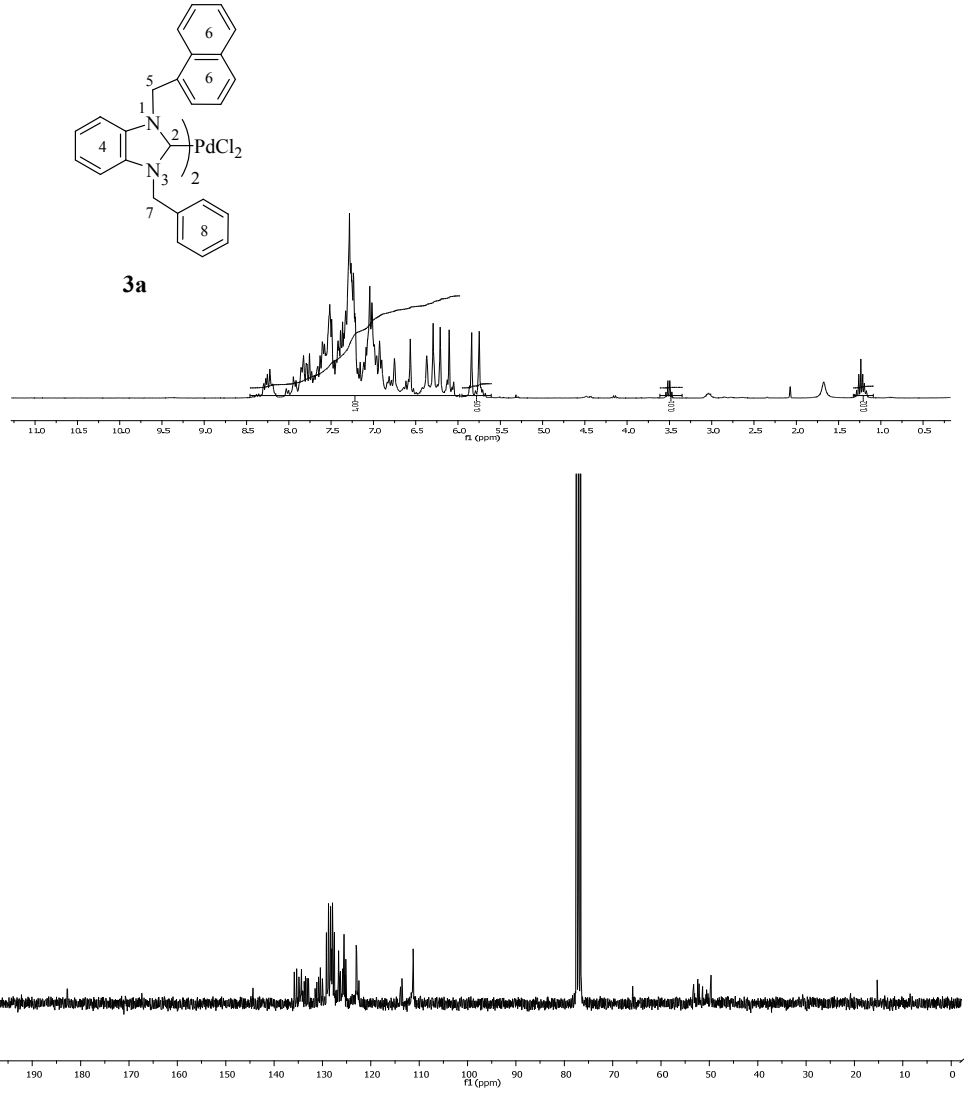
2f Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.18) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta= 56.5$ ppm'de; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ grubuna ait metilen karbonu $\delta= 50.2$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2^{9,10}(\text{OCH}_3)_3$ grubuna ait metoksi karbonları $\delta= 56.3$ ve 60.4 ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta= 105.4, 112.9, 124.8, 126.8, 128.9, 129.2, 130.7, 132.2, 132.5, 133.8, 134.3$ ve 153.5 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

Gümüş(I) bileşiklerinin ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, benzimidazolyum tuzlarında (**1a-f**) bulunan asidik hidrojene ait piklerinin bulunmaması yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Gümüş-NHC komplekslerinin ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde karben karbonuna ait pik gözlenmemiştir.

3.6 Palladyum *N*-Heterosiklik Karben Komplekslerinin (NHC-Pd) Sentezi, **3a-e**

Ag(I)-NHC komplekslerinden yararlanılarak Pd-NHC kompleksleri (**3a-e**) elde edildi. Sentez edilen Pd-NHC kompleksleri hidroaminasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanıldı. Bu palladyum komplekslerine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.19-3.23'de ve bu spektrumlara ait NMR verileri Çizelge 3.19-3.23'de verilmiştir.

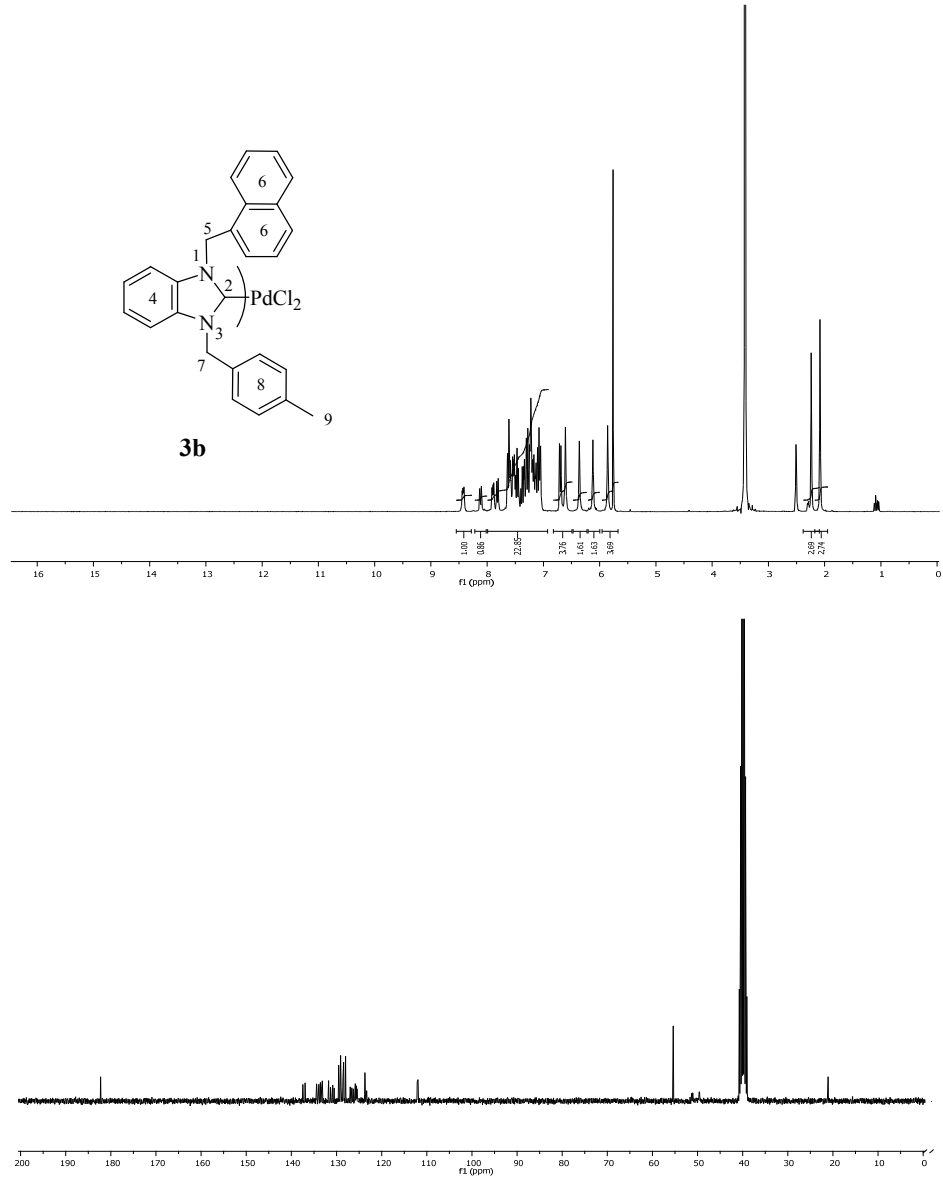




Şekil 3.19. 3a bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.19. 3a bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	-	182.7 ve 182.8
4, 6, 8	6.37-8.45 (m, 16H)	111.1, 111.2, 113.5, 113.8, 122.5, 122.8, 123.0, 125.2, 125.3, 125.5, 125.8, 126.3, 126.4, 126.5, 127.2, 127.5, 127.7, 127.8, 127.9, 128.1, 128.3, 128.4, 128.7, 128.8, 128.9, 129.2, 130.0, 130.3, 130.4, 130.8, 131.2, 131.3, 131.5, 132.8, 133.2, 133.5, 133.8, 134.3, 134.9, 135.3, 135.8, 144.4
5	6.10 ve 6.21 (s, 2H)	52.4 ve 53.2
7	5.75 ve 5.84 (s, 2H)	49.6 ve 51.4



Şekil 3.20. **3b** bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.20. **3b** bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri.

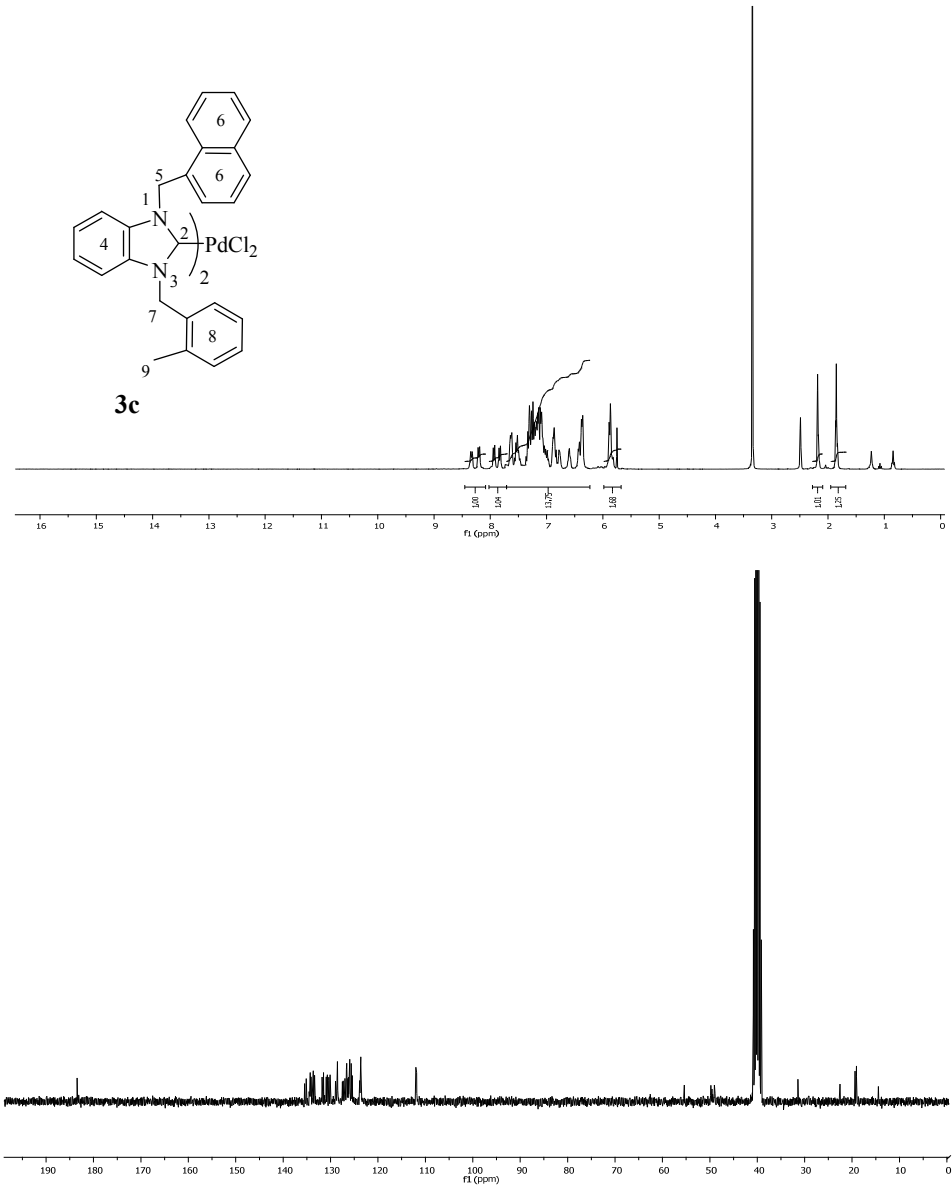
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	-	182.3
4, 6, 8	6.66-8.44 (m, 15H)	111.9, 112.1, 123.3, 123.7, 125.3, 125.4, 125.6, 125.8, 126.3, 126.6, 126.9, 127.9, 128.4, 128.6, 128.9, 129.1, 129.5, 130.5, 130.8, 131.3, 131.8, 133.1, 133.3, 133.5, 133.6, 133.9, 134.0, 134.4, 134.5, 136.9, 137.5
5	6.36 ve 6.61 (s, 2H)	51.1 ve 51.3
7	5.85 ve 6.12 (s, 3H)	49.6 ve 49.7
9	2.08 ve 2.24 (s, 3H)	21.1 ve 21.2

3a Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.19) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 6.10$ ve 6.21 ppm'de singlet; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 5.75$ ve 5.84 ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta=6.37$ - 8.45 ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

3a Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.19) palladyumun bağlı olduğu ^2C karben karbonu $\delta= 182.7$ ve 182.8 ppm'de gözlenmiştir. $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta= 52.4$ ve 53.2 ppm'de; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait metilen karbonu $\delta= 49.6$ ve 51.4 ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta= 111.1, 111.2, 113.5, 113.8, 122.5, 122.8, 123.0, 125.2, 125.3, 125.5, 125.8, 126.3, 126.4, 126.5, 127.2, 127.5, 127.7, 127.8, 127.9, 128.1, 128.3, 128.4, 128.7, 128.8, 128.9, 129.2, 130.0, 130.3, 130.4, 130.8, 131.2, 131.3, 131.5, 132.8, 133.2, 133.5, 133.8, 134.3, 134.9, 135.3, 135.8$ ve 144.4 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

3b Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.20) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 6.36$ ve 6.61 ppm'de singlet; $p\text{-}^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 5.85$ ve 6.12 ppm'de singlet; $p\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metil hidrojenleri $\delta= 2.08$ ve 2.24 ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta= 6.66$ - 8.44 ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

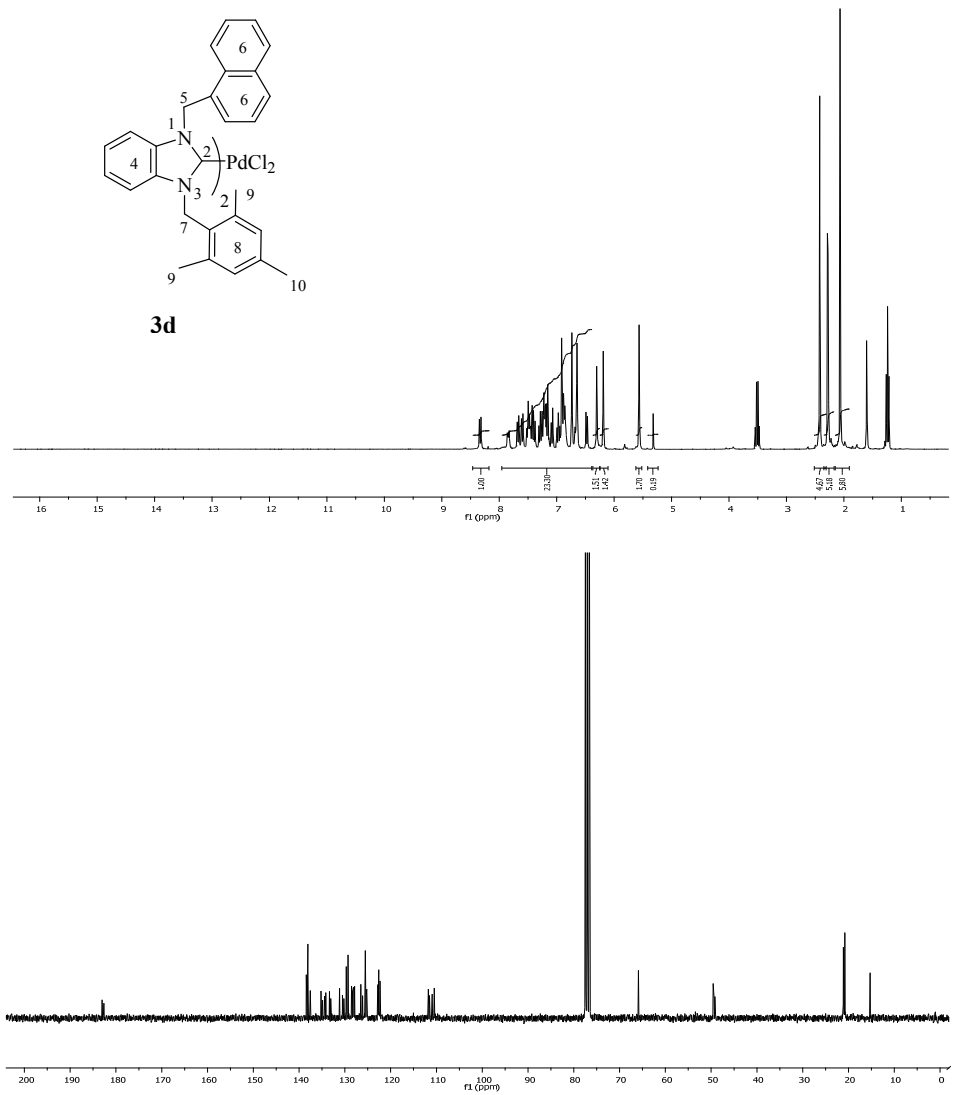
3b Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.20) palladyumun bağlı olduğu ^2C karben karbonu $\delta= 182.3$ ppm'de gözlenmiştir. $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta= 51.1$ ve 51.3 ppm'de; $p\text{-}^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metilen karbonu $\delta= 49.6$ ve 49.7 ppm'de; $p\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metil karbonu $\delta= 21.1$ ve 21.2 ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta= 111.9, 112.1, 123.3, 123.7, 125.3, 125.4, 125.6, 125.8, 126.3, 126.6, 126.9, 127.9, 128.4, 128.6, 128.9, 129.1, 129.5, 130.5, 130.8, 131.3, 131.8, 133.1, 133.3, 133.5, 133.6, 133.9, 134.0, 134.4, 134.5, 136.9$ ve 137.5 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.



Şekil 3.21. 3c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.21. 3c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

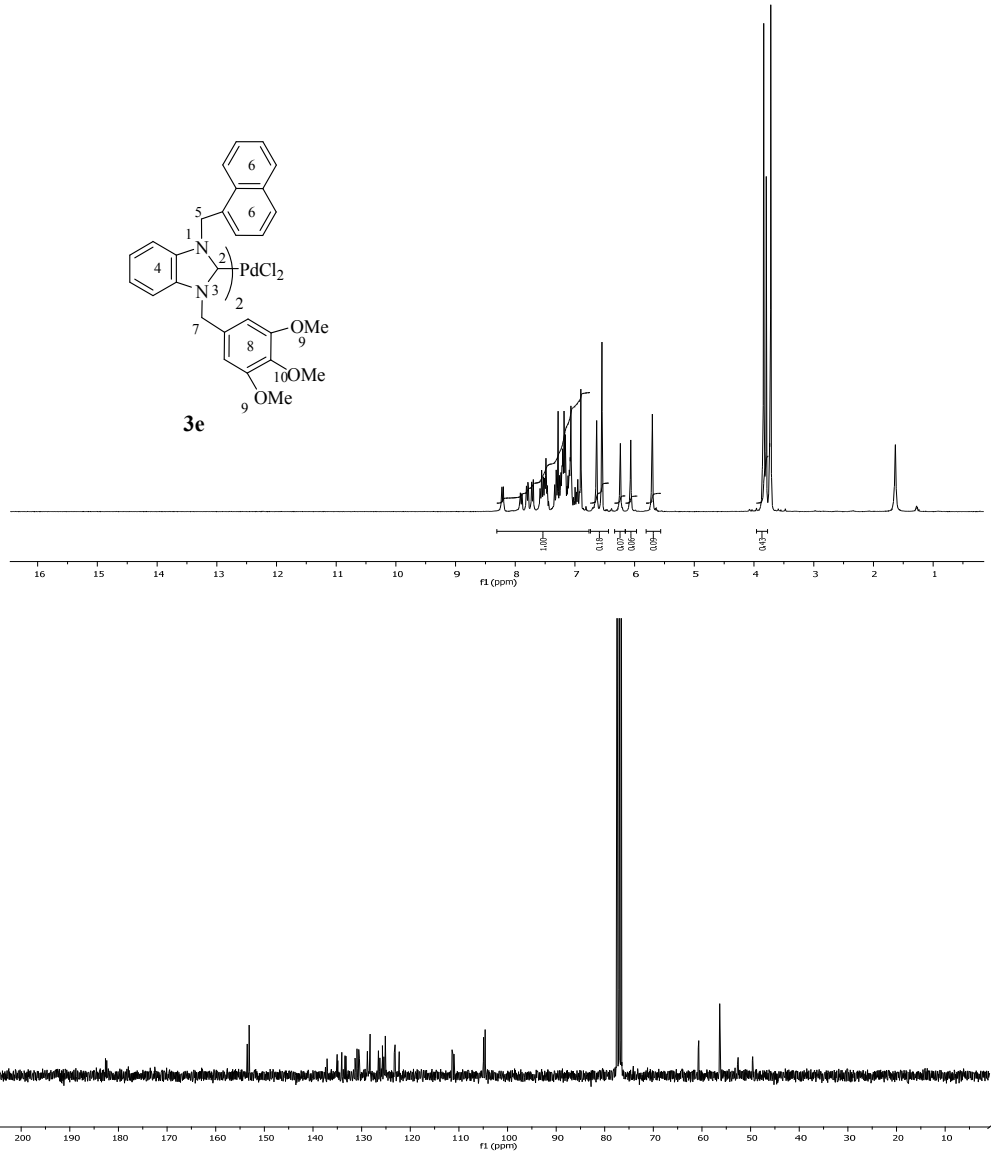
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	183.3 ve 183.4
4, 6, 8	6.42-8.35 (m, 15H)	111.9, 112.0, 123.6, 123.8, 125.4, 125.6, 125.9, 126.1, 126.2, 126.4, 126.6, 126.7, 126.9, 127.3, 127.5, 128.5, 128.6, 128.9, 130.1, 130.4, 130.7, 130.9, 131.5, 131.8, 133.4, 133.6, 134.0, 134.1, 134.2, 134.3, 134.4, 134.5, 135.1, 135.5
5	6.35 ve 6.38 (s, 2H)	55.3
7	5.86 ve 5.88 (s, 2H)	49.6 ve 49.8
9	1.85 ve 2.18 (s, 3H)	19.1 ve 19.4



Şekil 3.22. 3d bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.22. 3d bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	-	182.6 ve 183.0
4, 6, 8	6.42-8.35 (m, 11H)	110.5, 110.9, 111.5, 111.7, 122.3, 122.6, 122.8, 125.1, 125.2, 125.3, 125.5, 125.6, 126.1, 126.5, 127.8, 127.9, 128.1, 138.3, 128.5, 129.3, 129.7, 130.1, 130.4, 130.5, 131.1, 133.1, 133.4, 134.2, 134.4, 134.9, 135.2, 137.6, 138.1, 138.4
5	6.30 ve 6.64 (s, 2H)	49.5 ve 65.8
7	5.56 ve 6.19 (s, 2H)	49.2 ve 49.4
9, 10	2.06, 2.27, 2.28 ve 2.20 (s, 9H)	20.8, 20.9, 21.0 ve 21.1



Şekil 3.23. 3e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.23. 3e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	182.4 ve 182.9
4, 6, 8	6.90-8.22 (m, 13H)	104.0, 104.9, 111.0, 111.2, 111.4, 122.3, 122.4, 123.1, 123.3, 125.1, 125.3, 125.4, 125.5, 125.6, 126.3, 126.5, 128.3, 128.8, 130.3, 130.4, 130.5, 130.9, 131.3, 133.2, 133.4, 134.1, 134.9, 135.1, 137.1, 153.1, 153.5
5	6.23 ve 6.54 (s, 2H)	52.6
7	5.70 ve 6.06 (s, 2H)	49.6
9, 10	3.72, 3.79, 3.83 ve 3.84 (s, 9H)	56.3, 56.4, 60.6 ve 60.8

3c Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.21) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojeni $\delta= 6.35$ ve 6.38 ppm'de singlet; $o\text{-}^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metilen hidrojeni $\delta= 5.86$ ve 5.88 ppm'de singlet; $o\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{}^9\text{CH}_3$ grubuna ait metil hidrojenleri $\delta= 1.85$ ve 2.18 ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta= 6.42\text{-}8.35$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

3c Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.21) palladyumun bağlı olduğu ^2C karben karbonu $\delta= 183.3$ ve 183.4 ppm'de gözlenmiştir. $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta= 55.3$ ppm'de; $o\text{-}^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubuna ait metilen karbonu $\delta= 49.6$ ve 49.8 ppm'de; $o\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{}^9\text{CH}_3$ grubuna ait metil karbonu $\delta= 19.1$ ve 19.4 ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta= 111.9, 112.0, 123.6, 123.8, 125.4, 125.6, 125.9, 126.1, 126.2, 126.4, 126.6, 126.7, 126.9, 127.3, 127.5, 128.5, 128.6, 128.9, 130.1, 130.4, 130.7, 130.9, 131.5, 131.8, 133.4, 133.6, 134.0, 134.1, 134.2, 134.3, 134.4, 134.5, 135.1$ ve 135.5 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

3d Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.22) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 6.30$ ve 6.64 ppm'de singlet; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 5.56$ ve 6.19 ppm'de singlet; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{}^{9,10}(\text{CH}_3)_3$ grubuna ait metil hidrojenleri $\delta=2.06, 2.27, 2.28$ ve 2.20 ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta= 6.42\text{-}8.35$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

3d Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.22) palladyumun bağlı olduğu ^2C karben karbonu $\delta= 182.6$ ve 183.0 ppm'de gözlenmiştir. $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta= 49.5$ ve 65.8 ppm'de; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ grubuna ait metilen karbonu $\delta= 49.2$ ve 49.4 ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{}^{9,10}(\text{CH}_3)_2$ grubuna ait metil karbonları $\delta= 20.8, 20.9, 21.0$ ve 21.1 ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta= 110.5, 110.9, 111.5, 111.7, 122.3, 122.6, 122.8, 125.1, 125.2, 125.3, 125.5, 125.6, 126.1, 126.5, 127.8, 127.9, 128.1, 138.3, 128.5, 129.3, 129.7, 130.1, 130.4, 130.5, 131.1, 133.1, 133.4, 134.2, 134.4, 134.9, 135.2, 137.6, 138.1$ ve 138.4 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

3e Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.23) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen hidrojeni $\delta= 6.23$ ve 6.54 ppm'de singlet; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ grubuna ait metilen hidrojenleri $\delta= 5.70$ ve 6.06 ppm'de singlet; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{}^{9,10}(\text{OCH}_3)_3$ grubuna ait metoksi hidrojenleri $\delta= 3.72, 3.79, 3.83$ ve 3.84 ppm'de singlet; aromatik gruplara ait hidrojenler $\delta= 6.90\text{-}8.22$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

3e Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.23) $^5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ grubuna ait metilen karbonu, $\delta = 52.6$ ppm'de; $^7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ grubuna ait metilen karbonu $\delta = 49.6$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2^{9,10}(\text{OCH}_3)_3$ grubuna ait metoksi karbonları $\delta = 56.3, 56.4, 60.6$ ve 60.8 ppm'de; aromatik gruplara ait karbonlar, $\delta = 104.0, 104.9, 111.0, 111.2, 111.4, 122.3, 122.4, 123.1, 123.3, 125.1, 125.3, 125.4, 125.5, 125.6, 126.3, 126.5, 128.3, 128.8, 130.3, 130.4, 130.5, 130.9, 131.3, 133.2, 133.4, 134.1, 134.9, 135.1, 137.1, 153.1$ ve 153.5 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

3a-e komplekslerinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde her pikten ikişer tane olması bu komplekslerin *cis*- ve *trans*- izomer karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

3.7 İyonik Sıvılar, Karben Öncüleri ve NHC-Pd Komplekslerinin Katalitik Aktiviteleri

Katalitik çalışmalarda esterleşme ve aminasyon tepkimeleri incelendi. Bu tepkimelerde çözgen olarak hazırlanan iyonik sıvılar kullanıldı. Ayrıca hidroaminasyon tepkimelerinde karben öncülerinin (**2a-f**) ve NHC-Pd (**3a-e**) komplekslerinin katalitik aktiviteleri incelendi.

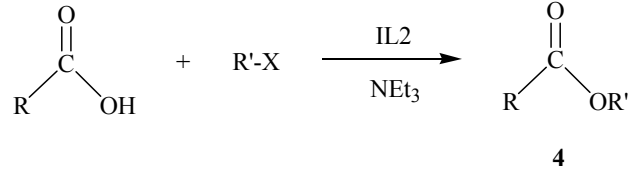
3.7.1 Esterleşme Tepkimeleri

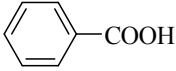
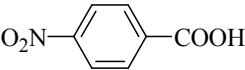
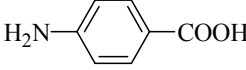
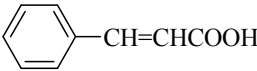
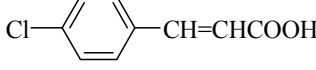
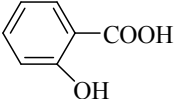
Üç farklı reaktif kullanılarak karboksilik asitlerin esterleşme tepkimeleri gerçekleştirildi.

i) Karboksilik asitlerin alkil halojenürler ile esterleşmesi

IL1 ve **IL2** tepkime ortamında, alifatik ve aromatik asitlerin primer/sekonder alkil halojenürler ile ester oluşum tepkimeleri incelendi. Tepkime karboksilik asit (1 mmol), alkil halojenür (1 mmol), trietilamin (1 mmol) ve iyonik sıvı (1 mL) içerisinde 1 saat, $60-90$ °C'de gerçekleştirildi. Tepkime sonunda ürünler, kolon kromatografisi ile saflaştırılıp analizleri GC, GC-MS ve NMR kullanılarak yapıldı. Çizelge 3.24'de elde edilen sonuçlar gösterilmektedir. Bu tepkimede **IL1** ve **IL2** kullanıldığında benzer sonuçlar elde edildi. **IL2**'nin viskozitesi **IL1**'den daha az olduğu için tepkimelerde **IL2** tercih edildi.

Çizelge 3.24. IL2’de karboksilik asit türevlerinin alkil halojenürler ile esterleşmesi^a.



Giriş	RCO ₂ H	R'-X	Verim (%) ^b
1		BuBr	98
2		C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	99
3		2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ CH ₂ Cl	99
4		(CH ₃) ₂ CHBr	99 ^c
5		BrCH ₂ CH ₂ CH ₂ Br	98
6		BrCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Br	99
7		BuBr	99
8		C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	99
9		2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ CH ₂ Cl	94
10		(CH ₃) ₂ CHBr	99 ^c
11		BuBr	88
12		(CH ₃) ₂ CHBr	97 ^c
13		BuBr	99
14		C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	99
15		2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ CH ₂ Cl	99
16		(CH ₃) ₂ CHBr	99 ^c
17		BuBr	99
18		C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	99
19		(CH ₃) ₂ CHBr	98 ^c
20	HO ₂ C(CH ₂) ₂ CO ₂ H	BuBr	99 ^d
21	HO ₂ C(CHOH) ₂ CO ₂ H	BuBr	99 ^d
22	HOCH ₂ CO ₂ H	BuBr	87
23		BuBr	99

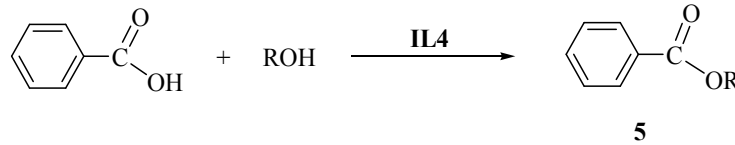
Tepkime şartları: ^a60-90 °C, IL2 ve 1saat. ^bÜrünlerin saflıkları ve verimleri GC ile kontrol edildi. ^c60 °C’de. ^dDialkilasyon; 2 saat.

Çizelge 3.24’de görüldüğü gibi bütün durumlarda mükemmel verim ve seçicilikte esterleşme gerçekleşmiştir. Sekonder alkil halojenürler kullanıldığında eliminasyon ürünü (olefin) saptanmamıştır. Aromatik, alifatik ve α,β -doymamış asitlerin alkil halojenürler ile esterleşmesinde aromatik halka üzerindeki grubun önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. İkinci bir fonksiyonel hidroksil grubunun alkillenmediği tespit edilmiştir. Sonuç olarak esterleşme tepkimeleri için bu iyonik sıvıların (**IL1** ve **IL2**) iyi bir tepkime ortamı ve katalitik etkisinin olduğu görülmüştür.

ii) Benzoik asitin alkoller ile esterleşmesi

IL4 tepkime ortamında, benzoik asitin alkoller ile esterleşmesi incelendi. Çizelge 3.25’de elde edilen sonuçlar verilmiştir. Tepkime, benzoik asit (1 mmol), alkol (1.05 mmol) ve **IL4** (1 mL) karışımı 3saat, 25-80 °C’de gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonunda ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırılıp analizleri GC, GC-MS ve NMR kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 3.25. **IL4**’de benzoik asitin esterleşmesi^a.



Giriş	C ₆ H ₅ COOH	R-OH	Verim (%) ^b
1	C ₆ H ₅ COOH	CH ₃ OH	96
2	C ₆ H ₅ COOH	C ₂ H ₅ OH	97
3	C ₆ H ₅ COOH	C ₄ H ₉ OH	90
4	C ₆ H ₅ COOH	C ₃ H ₇ OH	86
5	C ₆ H ₅ COOH	1-C ₄ H ₉ OH	85
6	C ₆ H ₅ COOH	2-C ₅ H ₁₁ OH	83
7	C ₆ H ₅ COOH	sec- C ₄ H ₉ OH	85

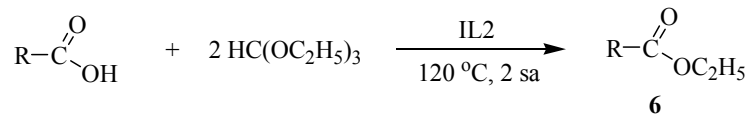
Tepkime şartları: ^a3 saat 25-80 °C’de ısıtılarak gerçekleştirildi. ^bÜrünlerin saflıkları ve verimleri GC ile kontrol edildi.

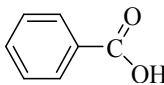
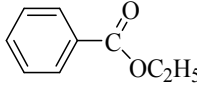
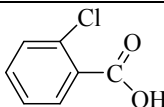
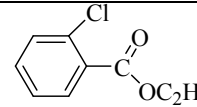
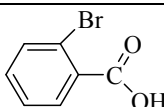
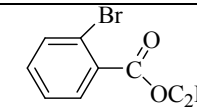
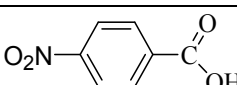
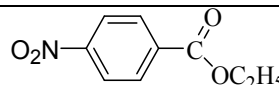
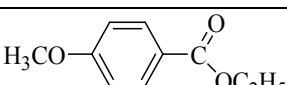
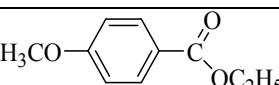
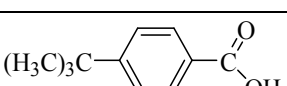
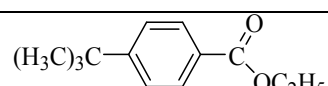
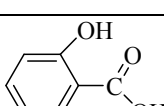
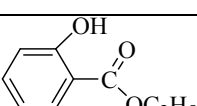
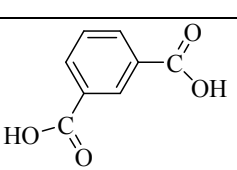
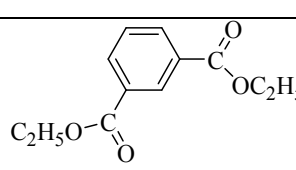
Çizelge 3.25’de görüldüğü gibi bütün durumlarda iyi verimler ile esterleşme gerçekleşmiştir. Alkoldeki karbon zinciri uzadıkça tepkimenin daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştiği gözlenmiştir.

iii) Karboksilik asitlerin trietilorto format ile esterleşmesi

IL2 tepkime ortamında trietilorto format kullanılarak çeşitli karboksilik asit türevlerinin etil esterleşmesi gerçekleştirildi. Tepkime karboksilik asit (1 mmol), trietilorto format (2 mmol) ve **IL2** (1 mL) içerisinde 2 saat, 120 °C'de gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonunda ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırılıp analizleri GC, GC-MS ve NMR kullanılarak yapılmıştır. Çizelge 3.26'da elde edilen sonuçlar gösterilmektedir.

Çizelge 3.26. Karboksilik asit türevlerinin trietilorto format ile etil esterleşmesi.

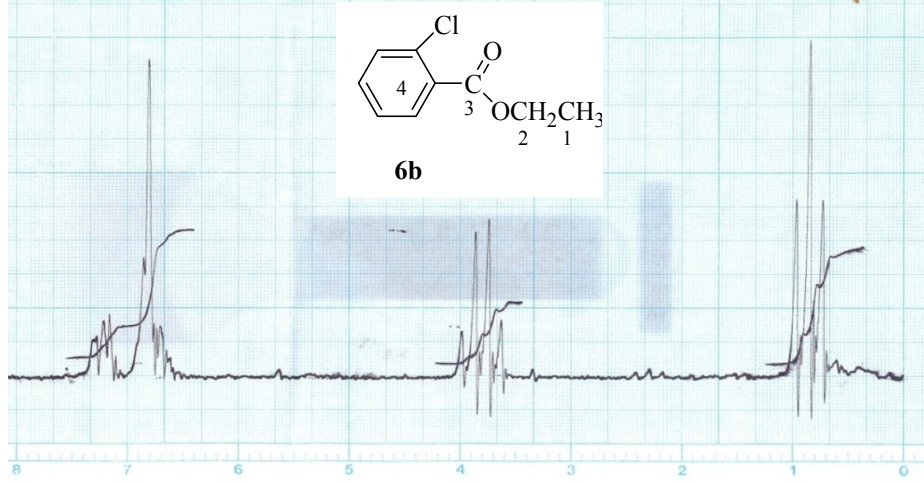


Giriş	Karboksilik asit	Ürün	Verim ^{a,b} (%)
1		(6a) 	92
2		(6b) 	99
3		(6c) 	99
4		(6d) 	99
5		(6e) 	98
6		(6f) 	96
7		(6g) 	97
8		(6h) 	97

9		(6i)	99
10		(6i)	83
11		(6k)	98
12		(6l)	99
13		(6m)	96
14		(6n)	73
15		(6p)	80
16		(6r)	98 ^c

Tepkime şartları: ^a120 °C, 2 sa, **IL2**. ^bÜrünlerin saflıkları ve verimleri GC ile kontrol edildi. ^c2-etoksi-4,5-dietoksikarbonil-1,3-dioksol ürünü oluştu.

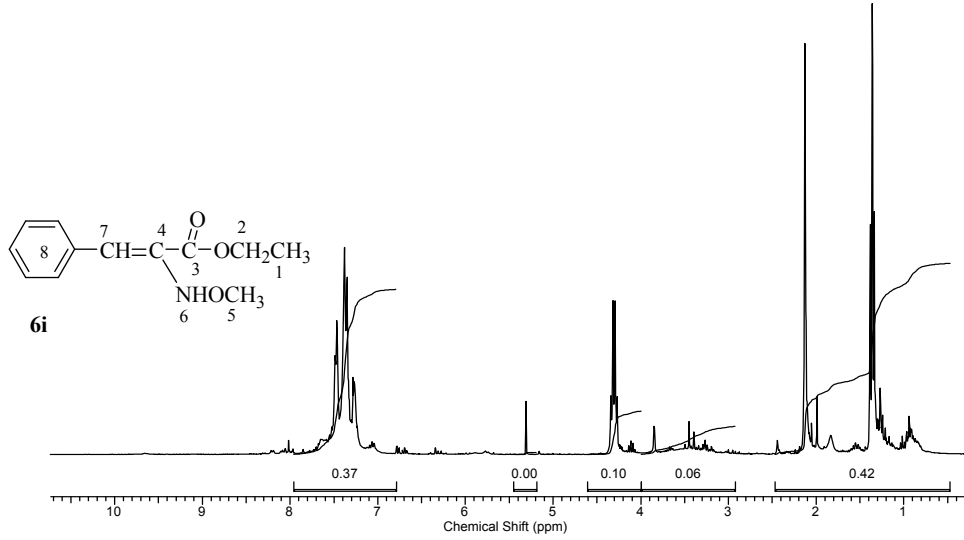
Etil esterleşmesi tepkimeleri **IL2** ortamında nötral koşullarda gerçekleştirildi. Çizelge 3.26 incelendiğinde etil ester oluşum verimlerinin %73-99 arasında olduğu görülmektedir. Hem aromatik ve hem de alifatik asitlerde esterleşme yüksek verimlerde gerçekleşmiştir. Tartarik asitin etil esterleşmesinde ester oluşumu ile birlikte halkalaşma tepkimesi sonucunda 2-etoksi-4,5-dietoksikarbonil-1,3-dioksol ürününün oluştuğu görülmüştür (Çizelge 3.26'de, giriş 16, **6r** ürünü). **6b** ve **6i** bileşiklerinin ¹H NMR ve **6m** ve **6r** bileşiklerinin ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.24-3.27'de ve spektrum verileri Çizelge 3.27-3.30'de verilmiştir.



Şekil 3.24. **6b** bileşiğine ait ^1H NMR spektrumları.

Çizelge 3.27. **6b** bileşiğine ait ^1H NMR verileri.

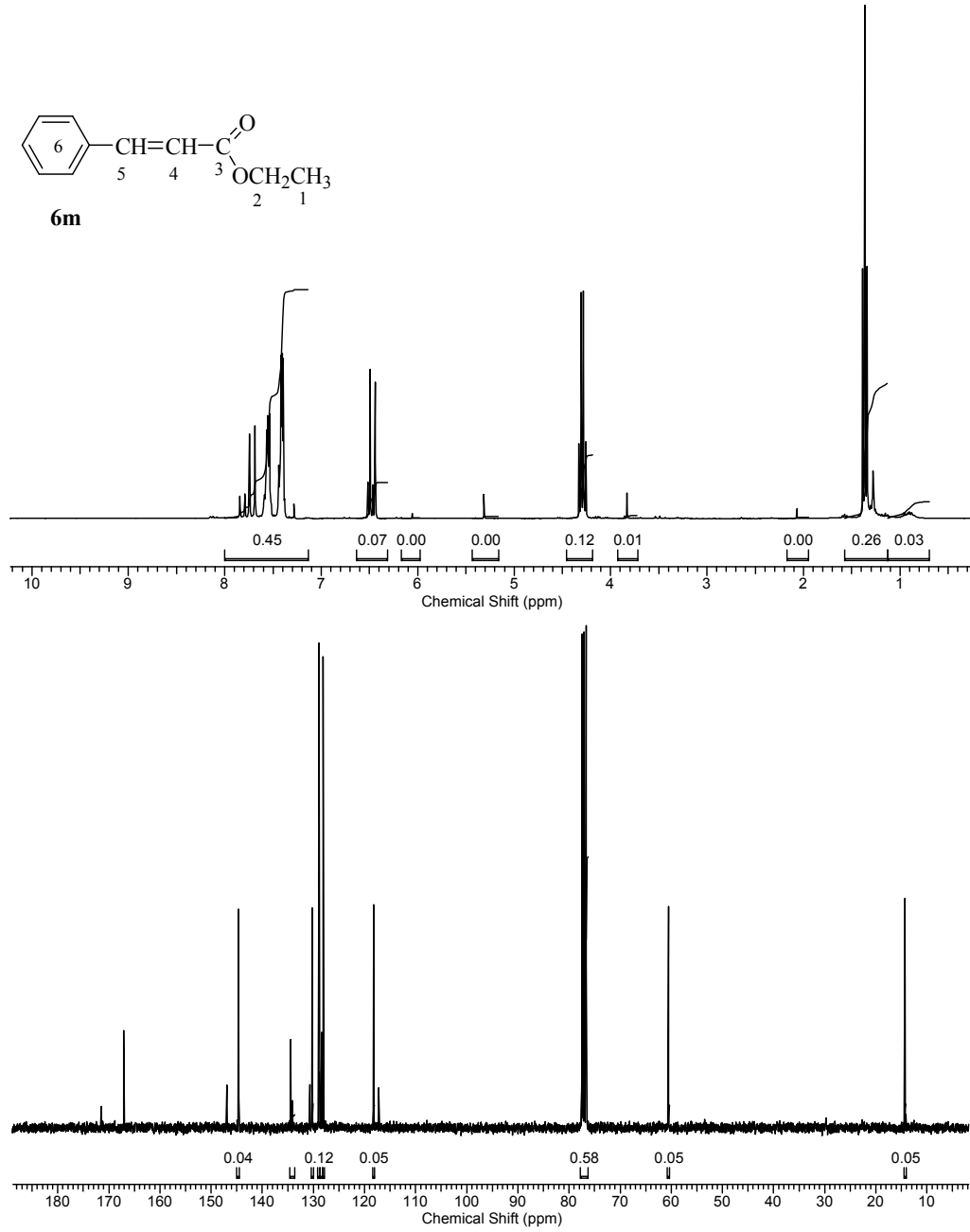
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	δ : 0.89 (t, 3H)	7.2
2	3.78 (kuvar., 2H)	7.2
4	6.72-7.43 (m, 4H).	-



Şekil 3.25. **6i** bileşiğine ait ^1H NMR spektrumları.

Çizelge 3.28. **6i** bileşiğine ait ^1H NMR verileri.

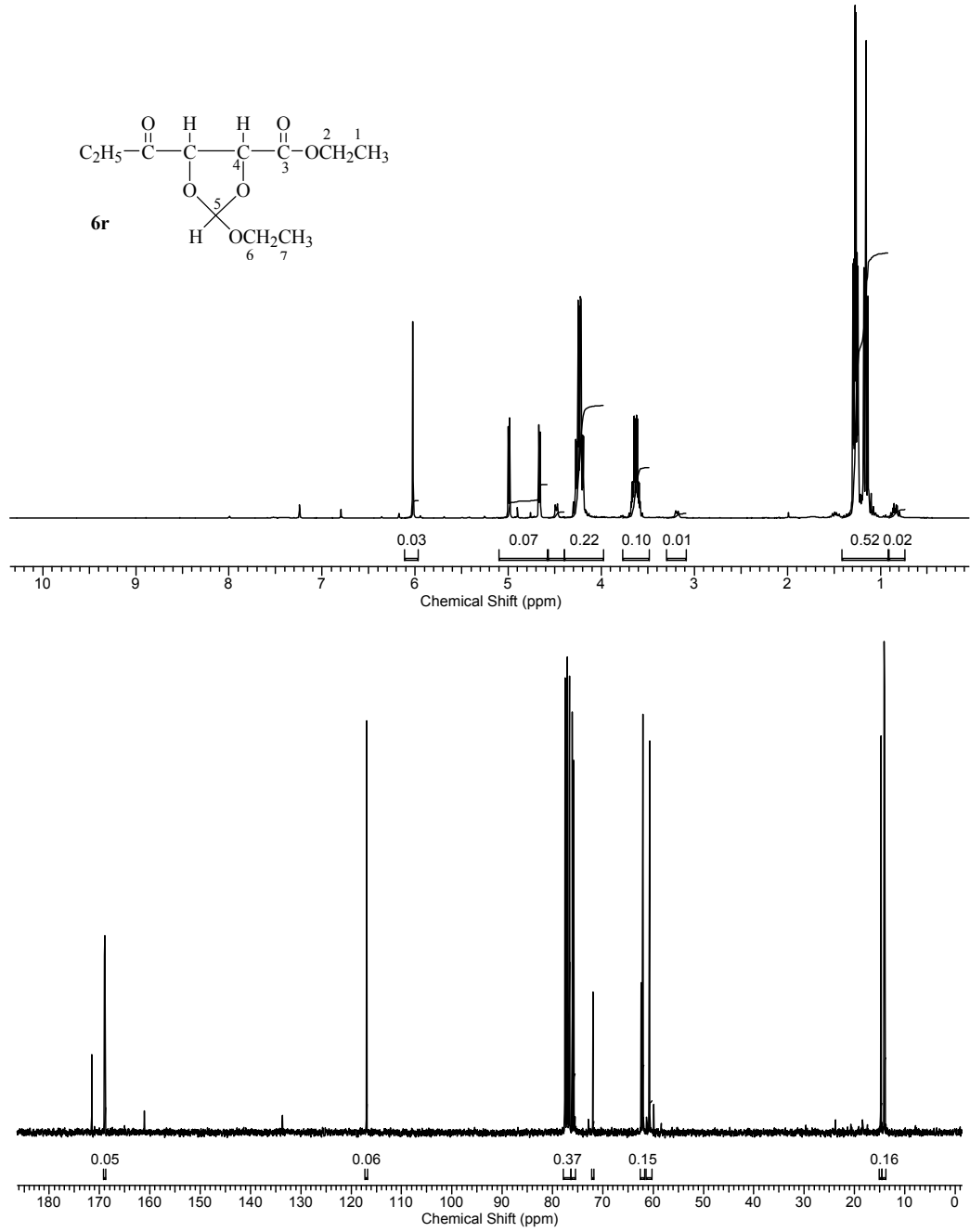
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	1.36 (t, 3H)	7.2
2	4.30 (kuar., 2H)	7.2
5	2.13 (s, 3H)	-
6	1.83 (s, 1H)	-
7, 8	7.04-7.61 (m, 5H)	-



Şekil 3.26. 6m bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.29. 6m bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
1	1.36 (t, 3H)	7.2	14.3
2	4.29 (kuar., 2H)	7.2	60.5
3	-	-	167.1
4	6.46 (d, 2H)	15.9	118.3
5	7.72 (d, 2H)	15.9	144.6
6	7.38-7.63 (m, 5H)	-	128.1, 128.9, 130.2, 134.5



Şekil 3.27. 6r bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.30. 6r bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

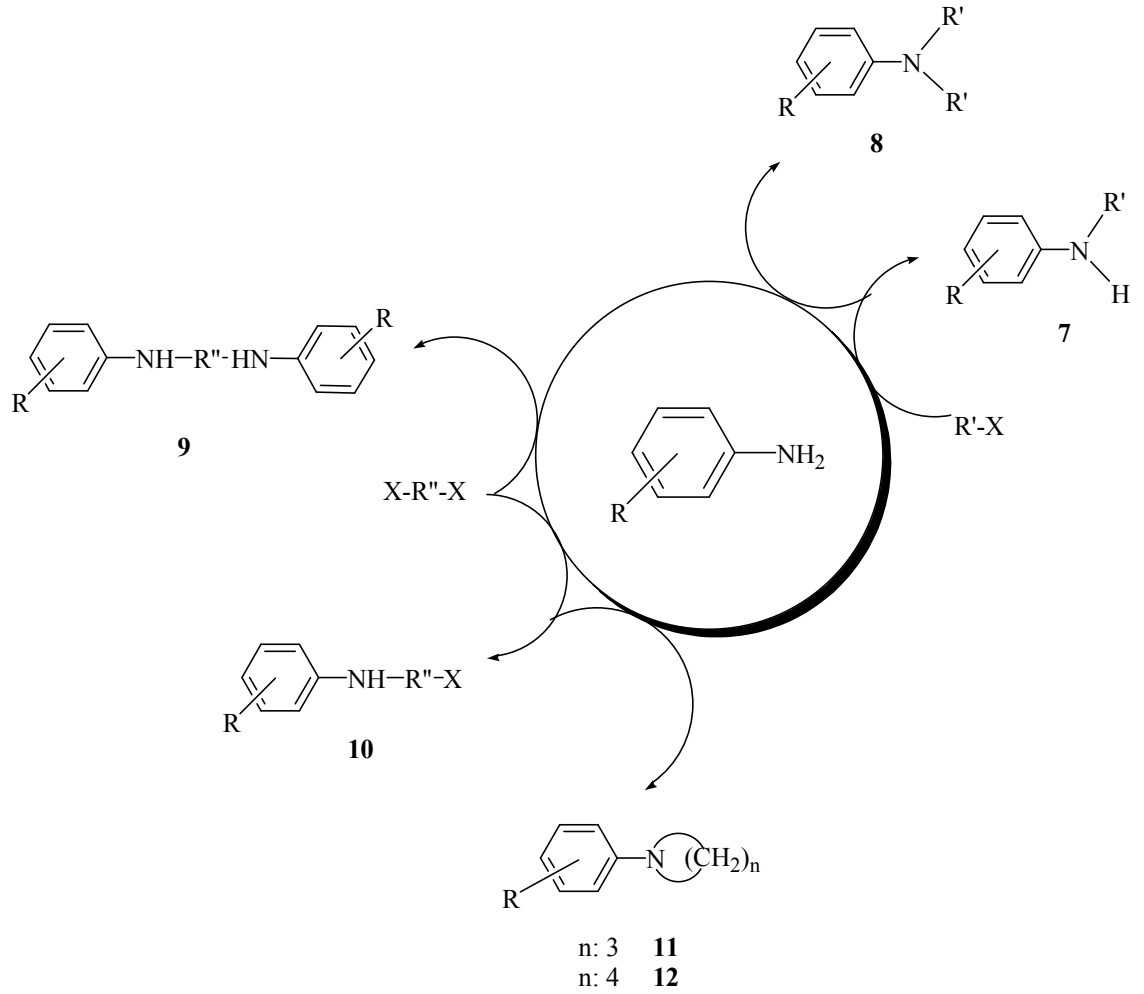
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
1	1.24-1.29 (m, 6H)	-	14.06, 14.7, 62.1, 62.3
2	4.15-4.30 (m, 4H)	-	168.9, 169.0
4	4.66 ve 4.99 (d, 2H)	4.2	75.7, 76.1
5	6.02 (s, 1H)	-	116.9
6	3.56-3.70 (m, 2H)	-	60.7
7	1.15 (t, 3H)	7	14.05

3.7.2. Aminasyon Tepkimeleri

Anilin ve türevlerinin alkilasyon ve hidroaminasyon tepkimeleri incelendi.

3.7.2.1. Anilin ve türevlerinin alkil halojenürler ile alkilasyonu

Asidik hidrojen içeren **IL2**, **IL6** ve **IL8** tepkime ortamında çeşitli anilin türevlerinin alkil halojenürler ile alkilasyonları incelendi (Çizelge 3.31, Şema 3.6). İki farklı tepkime ortamında alkilasyon gerçekleştirildi.

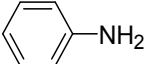
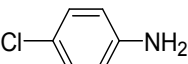

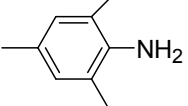


Şema 3.6. **IL2**, **IL6** ve **IL8**'de anilin türevlerinin alkilasyonu.

Tepkime, anilin (1.00 mmol) ve alkil halojenür (1.00 mmol) **IL2**, **IL6** veya **IL8** içerisinde 60-100 °C'de 3-5 saat gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonunda ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırılıp analizleri GC, GC-MS ve NMR kullanılarak yapılmıştır.

i) IL2'de alkilasyon:

Çizelge 3.31. IL2'de anilin ve türevlerinin alkilasyonu.

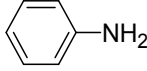
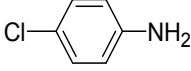
Giriş	1	R'-X/X-R''-X	Dönü.(%)	Verim ^{a,b} (%)	
1		BuBr	99	55(8)	44(7)
2		(CH ₃) ₂ CHBr	81	81(8)	-
3		BzCl	99	67(8)	32(7)
4		Br(CH ₂) ₃ Br	58	54(12)	4(9)
5		Br(CH ₂) ₄ Br (10a)	93	93 (12)	-
6		MeI	25	25 (8)	-
7		EtBr	71	39 (8)	32 (7)
8		BuBr	98	70(8)	28 (7)
9		(CH ₃) ₂ CHBr	96	96(8)	-
10		BzCl	93	93(8)	-
11		Br(CH ₂) ₃ Br	96	81 (10)	14 (11)
12		Br(CH ₂) ₄ Br (10b)	95	95 (12)	-
13		BuBr	99	00(8)	-
14		BzCl	86	38(8)	48(7)
15		(CH ₃) ₂ CHBr	100	100 (8)	-
16		Br(CH ₂) ₃ Br	52	52(11)	-
17		Br(CH ₂) ₄ Br	94	94(12)	-
18		BuBr	65	60(8)	5 (7)
19		(CH ₃) ₂ CHBr	22	22 (8)	-
20		BzCl	97	73 (8)	24 (7)

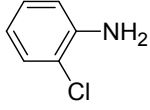
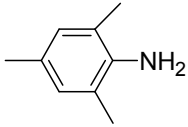
Tepkime şartları: ^a60-100 °C, 3-5 sa, **IL2**. ^bÜrünlerin saflıkları ve verimleri GC ile kontrol edildi.

Çizelge 3.31’de görüldüğü gibi elektron çekici süstitüent içeren anilin türevleri ve sterik engelli alkil halojenürler kullanıldığında tepkime seçiciliği biraz daha fazla olduğu görülmektedir. Sterik engelli anilin türevlerinde ise tepkime veriminin azaldığı gözlenmiştir.

ii) IL6 ve IL8’de alkilasyon:

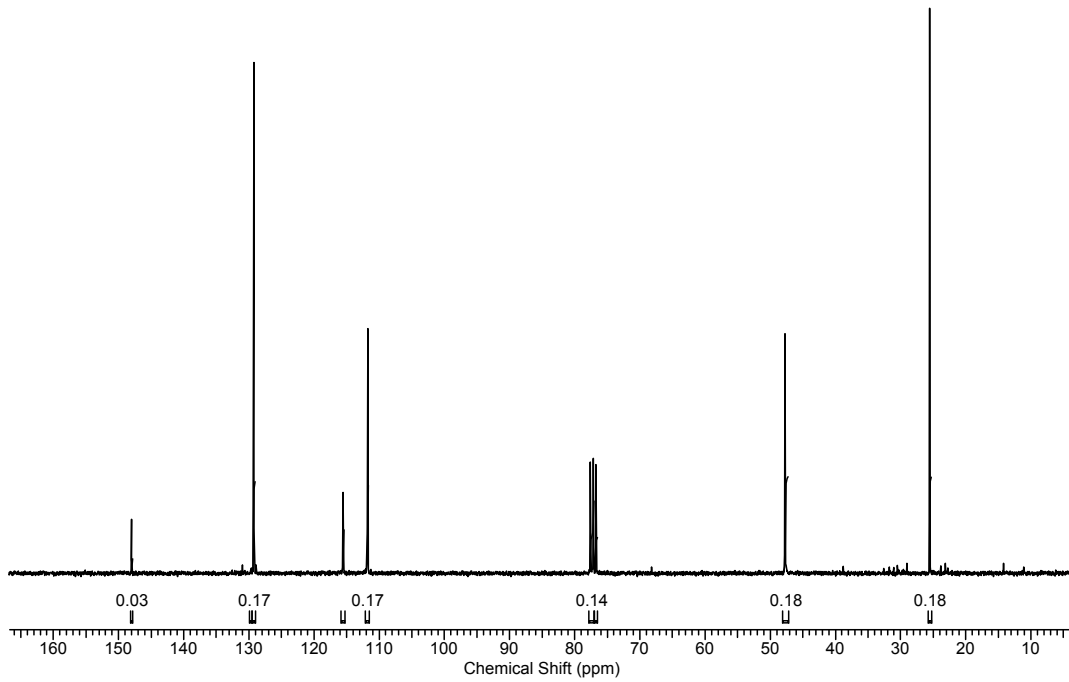
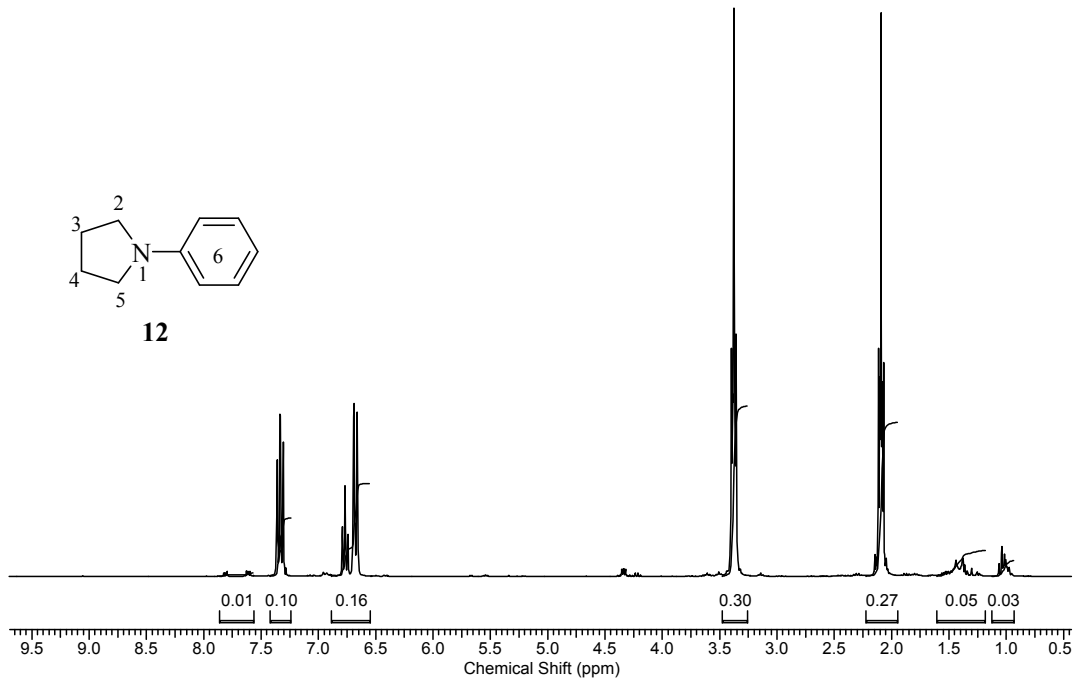
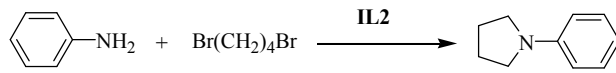
Çizelge 3.32. IL6 ve IL8’de anilin ve türevlerinin alkilasyonu.

Giriş	Amin	R-X	IL	Verim ^{a,b} (%)	
1		BuBr	IL8	59(7)	38(8)
2		BuBr	IL6	73(7)	26(8)
3		(CH ₃) ₂ CHBr	IL8	76(7)	-
4		(CH ₃) ₂ CHBr	IL6	84(7)	-
5		BzCl	IL8	66(7)	32(8)
6		BzCl	IL6	65(7)	34(8)
7		Br(CH ₂) ₃ Br	IL8	98(10)	-
8		Br(CH ₂) ₃ Br	IL6	81(9)	11(10)
9		Br(CH ₂) ₄ Br	IL8	85(12)	-
10		Br(CH ₂) ₄ Br	IL6	90(10)	-
11		BuBr	IL8	69(7)	10(8)
12		BuBr	IL6	64(7)	14(8)
13		(CH ₃) ₂ CHBr	IL8	63(7)	-
14		(CH ₃) ₂ CHBr	IL6	69(7)	-
15		BzCl	IL8	93(7)	-
16		BzCl	IL6	94(7)	-
17		Br(CH ₂) ₃ Br	IL8	87(11)	- ^c
18		Br(CH ₂) ₃ Br	IL6	80(11)	- ^c
19		Br(CH ₂) ₄ Br	IL8	89(12)	- ^c
20		Br(CH ₂) ₄ Br	IL6	96(12)	2(9)
21		BuBr	IL8	64(7)	4(8)
22		BuBr	IL6	78(7)	14(8)

					
25		BuBr	IL8	57(7)	11(8)
26		BuBr	IL6	47(7)	5(8)
27		(CH ₃) ₂ CHBr	IL8	20(7)	-
28		(CH ₃) ₂ CHBr	IL6	30(7)	-

Tepkime şartları: ^a60-100 °C, 2-4 sa, **IL6** ve **IL8**. ^bÜrünlerin saflıkları ve verimleri GC ile kontrol edildi.

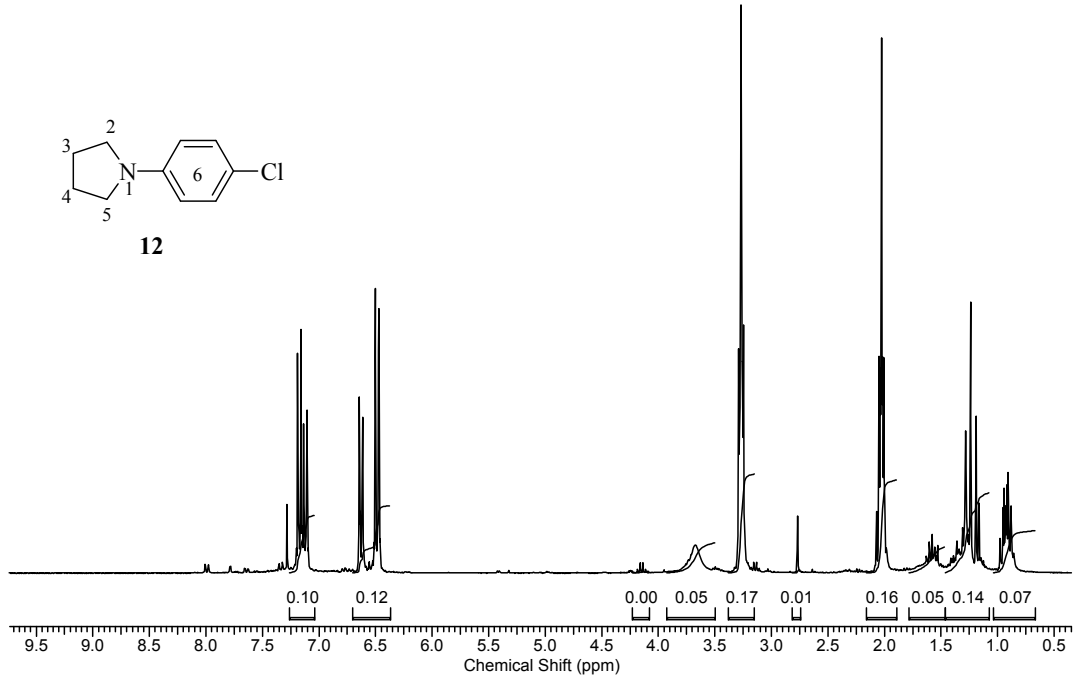
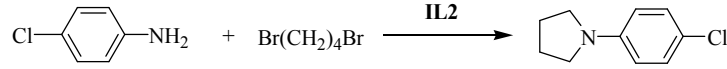
Alkilasyon tepkimesinde kullanılan **IL6** ve **IL8** karşılaştırıldıklarında, **IL6** ortamında tepkime veriminin biraz daha yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 3.32). Ayrıca anilin ve 1,3-dibromopropan (veya 1,4-dibromobütan) tepkimesinde 3 farklı ürün (**10,11** ve **12**) oluşmaktadır (Çizelge 3.32 ve Giriş). Halkalaşma ürününe (**12a** ve **12b**) ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3. 28-3.29'de ve spektrum verileri Çizelge 3.33-3.34'de verilmiştir.



Şekil 3.28. 12 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.33. 12 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2, 5	2.09 (m, 4H)	25.5
3, 4	3.37 (m, 4H)	47.70
6	6.66-7.37 (m, 5H)	111.8, 115.5, 129.2, 148.0



Şekil 3.29. 12 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumları.

Çizelge 3.34. 12 bileşiğine ait ^1H NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)
2, 5	1.97 (m, 4H)
3, 4	3.40 (m, 4H)
6	6.48-7.33 (m, 4H)

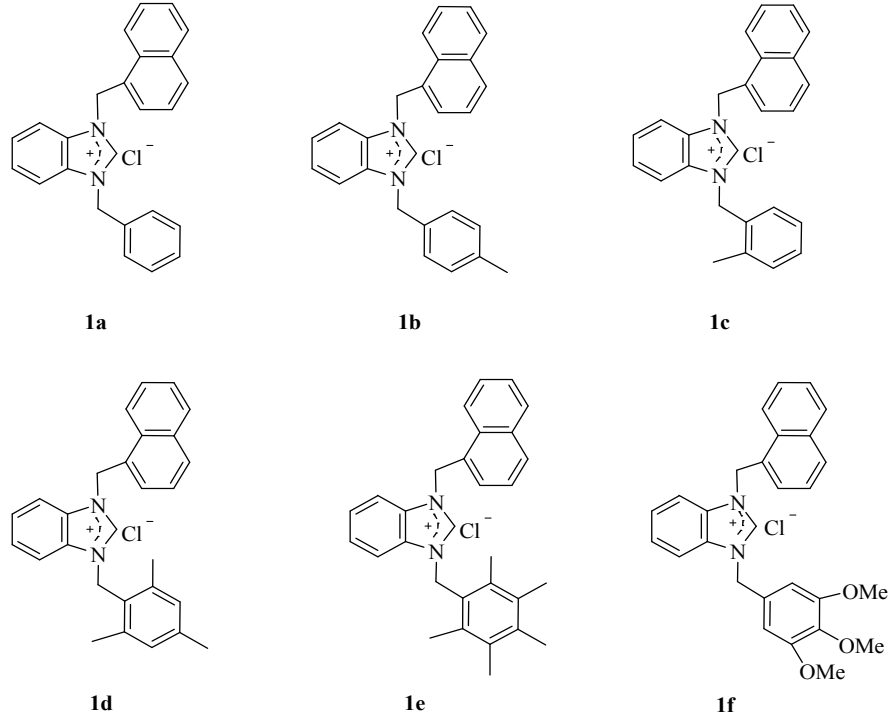
3.7.2.2. Hidroaminasyon tepkimeleri

İki farklı katalitik sistem kullanılarak hidroaminasyon tepkimeleri gerçekleştirildi.

i) IL10/LHX(1a-f)/Pd(OAc)₂ sistemi ile hidroaminasyon

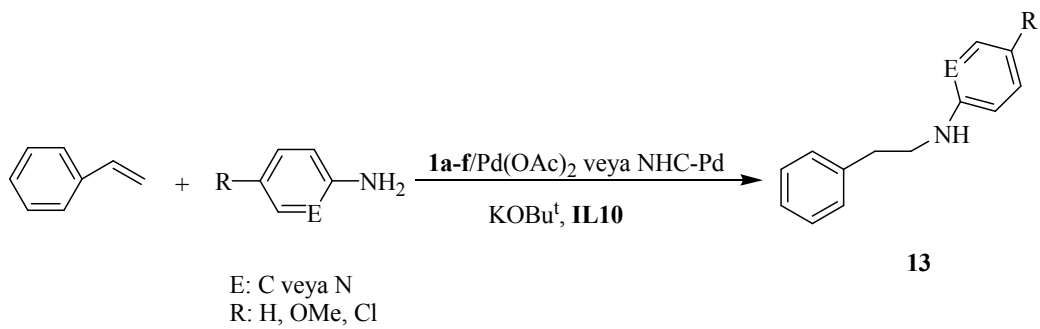
IL10/LHX(1a-f)/Pd(OAc)₂ sistemi kullanılarak (in-situ) hidroaminasyon tepkimeleri gerçekleştirildi ve (1a-f) bileşiklerinin (Şema 3.7) katalitik aktiviteleri incelendi. Tepkime, anilin (1 mmol), stiren (1.10 mmol), KOBu^t (1.10 mmol) ve IL10/LHX/Pd(OAc)₂ (% 1.5 mol), 1-4 saat ve 160-190 °C'de gerçekleştirildi. Tepkime

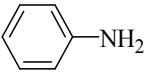
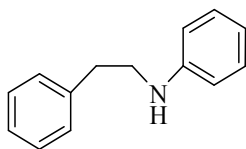
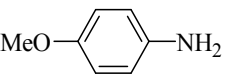
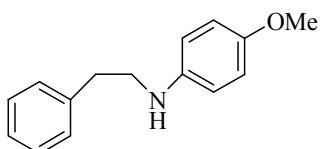
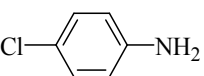
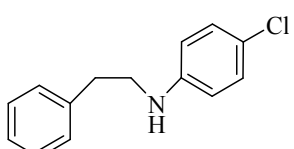
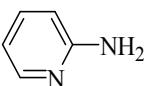
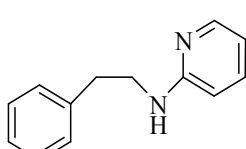
sonunda ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırılıp analizleri GC, GC-MS ve NMR kullanılarak yapılmıştır. Hidroaminasyon ürünlerine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.30-3.33’de ve spektrum verileri Çizelge 3.36-3.39’de sunulmuştur.



Şema 3.7. Hidroaminasyon tepkimesinde kullanılan karben öncülleri (**1a-f**).

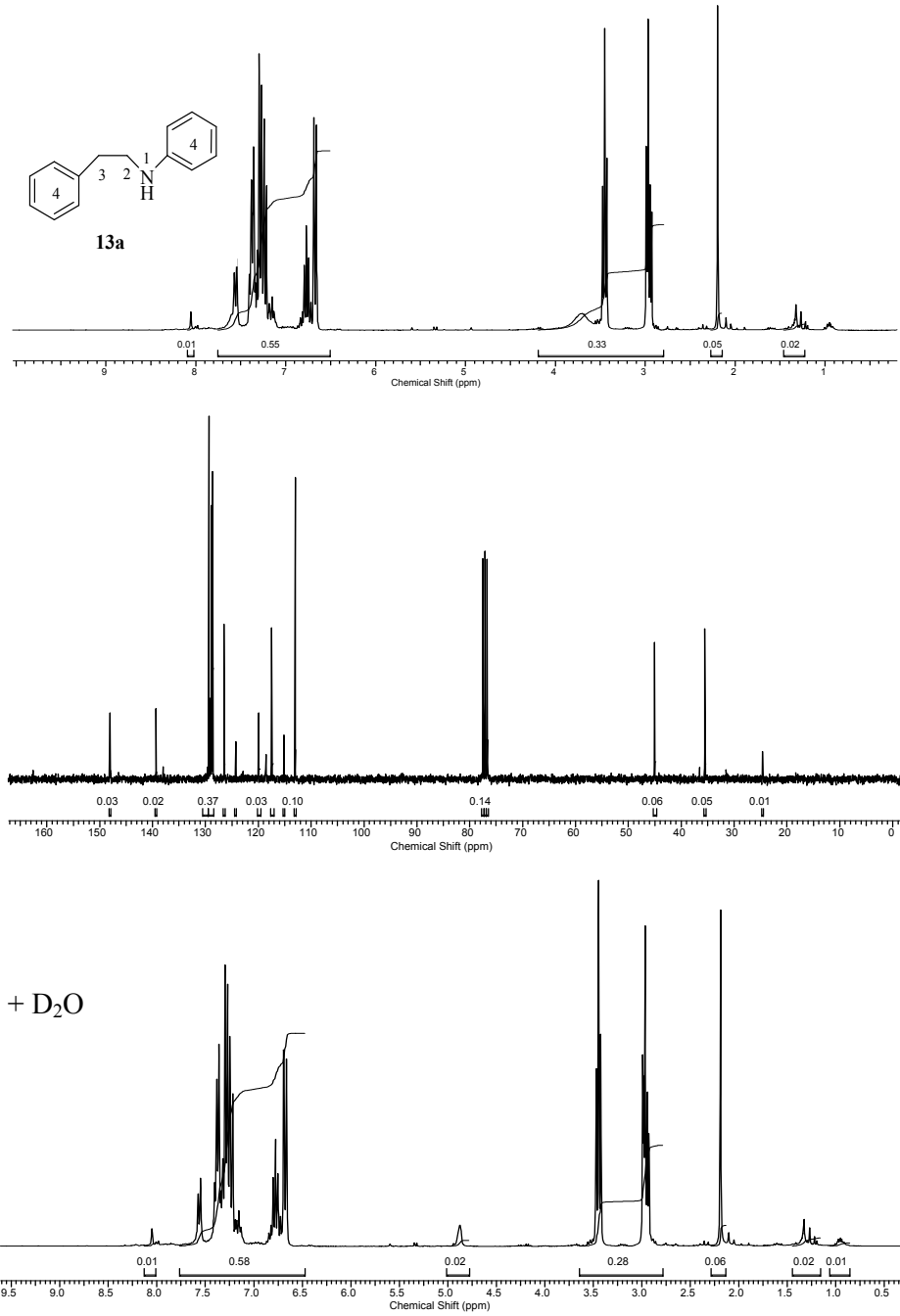
Çizelge 3.35. **IL10/LHX(1a-f)/Pd(OAc)₂** sistemi ile hidroaminasyon.



Giriş	ArNH ₂	Ürün	LHX	Verim ^{a,b} (%)
1		 13a	1a	94
2			1b	89
3			1c	92
4			1d	85
5			1e	90
6			1f	93
7		 13b	1a	81
8			1b	79
9			1c	83
10			1d	86
11			1e	82
12			1f	85
13		 13c	1a	97
14			1b	86
15			1c	93
16			1d	89
17			1e	87
18			1f	95
19		 13d	1a	90
20			1b	92
21			1c	90
22			1d	88
23			1e	94
24			1f	95

Tepkime şartları: ^a160-190 °C, 1-4 sa, **IL10**. ^bÜrünlerin saflıkları ve verimleri GC ile kontrol edildi.

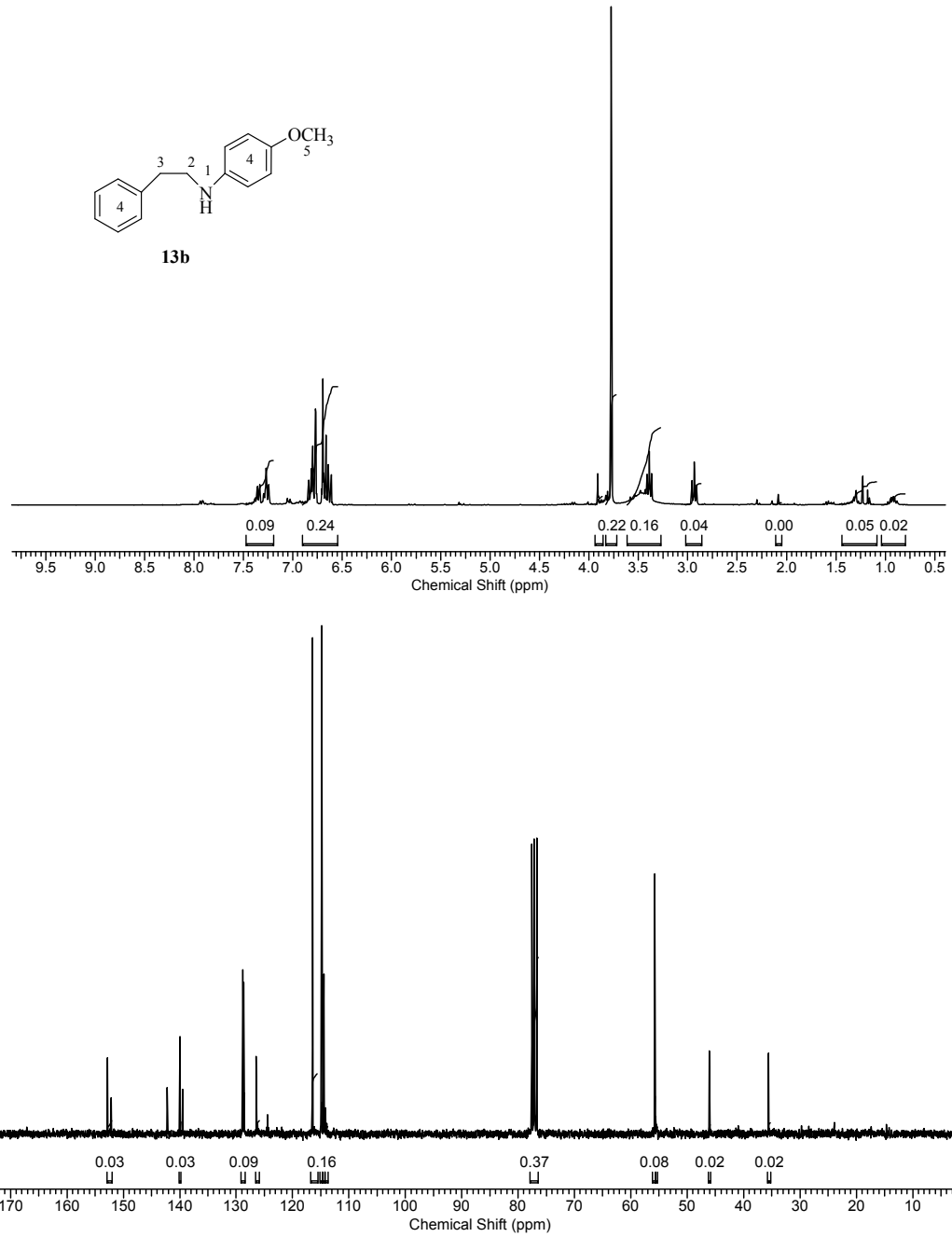
IL10/1a-f/Pd(OAc)₂ katalizörlüğünde; anilin, 4-metoksianilin, 4-kloroanilin ve 2-aminopiridin ile stirenin tepkimesi sonucunda anti-Markownikoff ürünü elde edilmiştir. Çizelge 3.35 incelendiğinde amin oluşumunda tepkime verimleri % 79-97 arasında olduğu görülmektedir. Katalizör sistemlerinin aktiviteleri birbirine çok yakın olmakla birlikte **1a** ve **1f**'nin biraz daha aktif olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.30. 13a bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.36. 13a bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri.

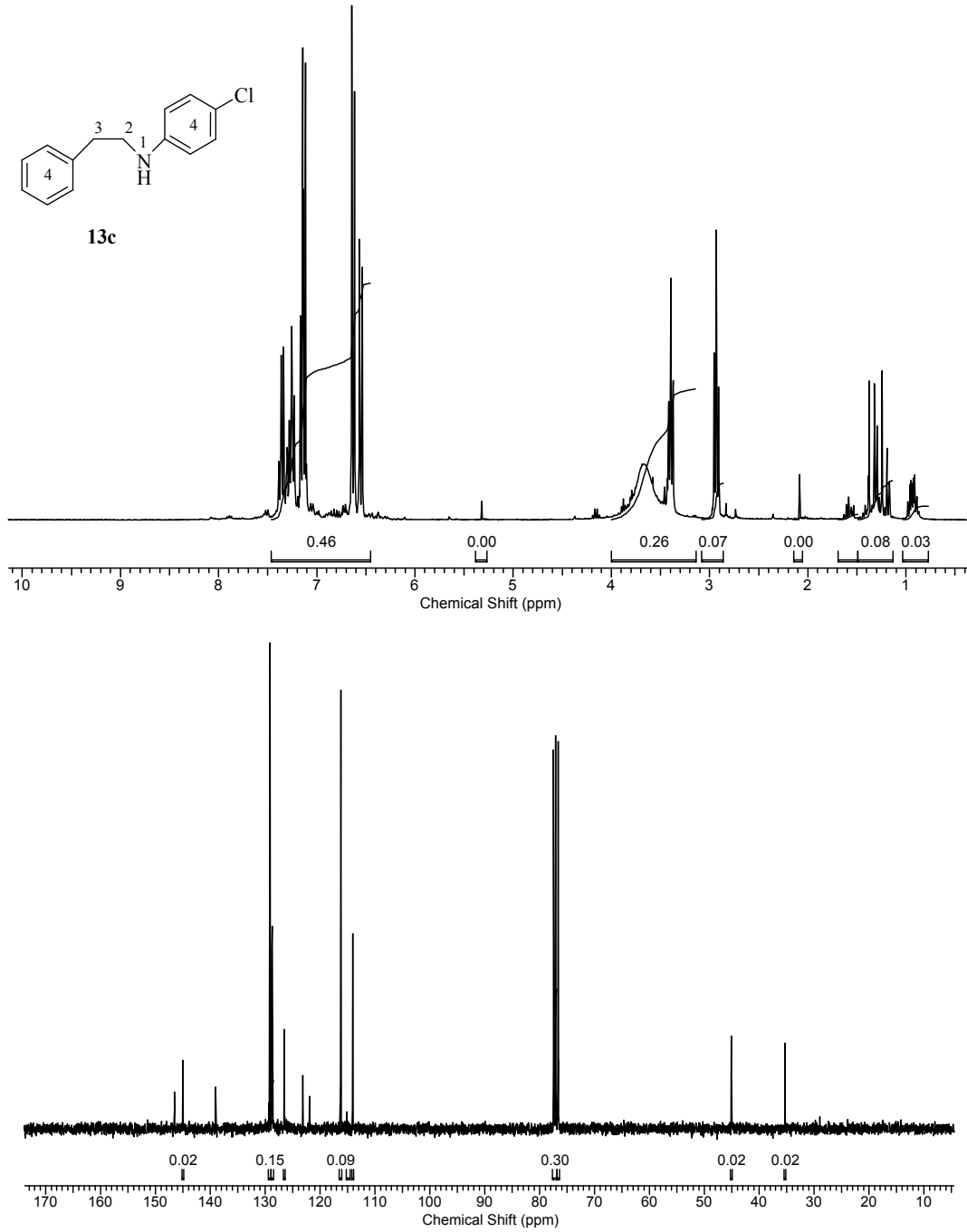
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
1	3.70 (s, 1H)	-	-
2	3.45 (t, 2H)	7	45.1
3	2.96 (t, 2H)	7	35.5
4	6.65-7.60 (m, 10H)	-	113.0, 117.5, 126.5, 128.7, 128.8, 129.3, 129.5, 139.4, 148.1



Şekil 3.31. **13b** bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.37. **13b** bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri.

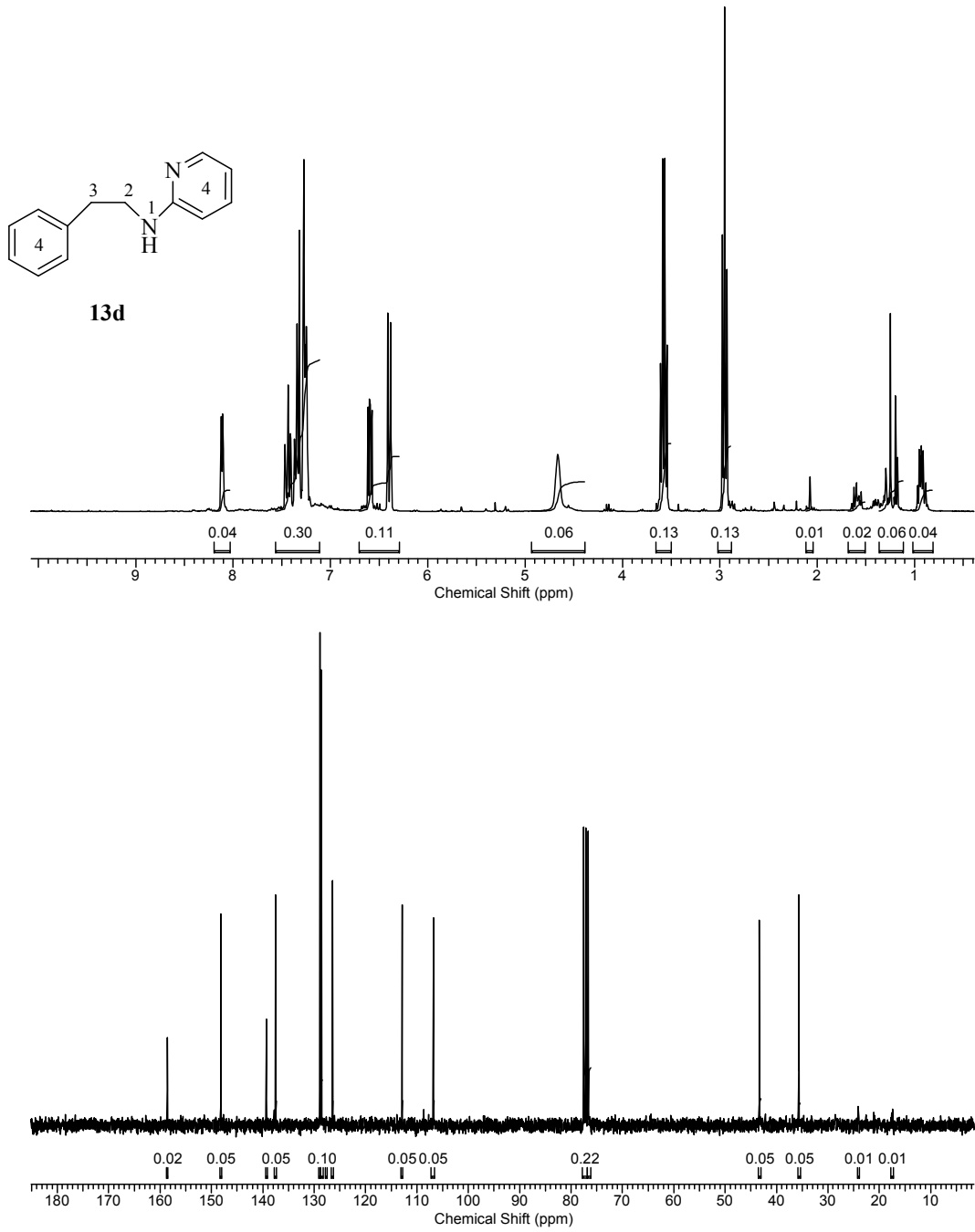
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
1	3.91 (s, 1H)	-	-
2	3.39 (t, 2H)	6.9	45.9
3	2.93 (t, 2H)	6.9	35.5
4	6.61-7.38 (m, 9H)	-	113.9, 114.2, 114.8, 116.5, 126.4, 128.6, 139.9 ve 152.8
5	3.77 (s, 3H)	-	55.7



Şekil 3.32. 13c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.38. 13c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
1	3.66 (s, 1H)	-	-
2	3.37 (t, 2H)	6.9	45.1
3	2.93 (t, 2H)	6.9	35.3
4	6.54-7.49 (m, 9H)		114.1, 116.3, 123.1, 126.6, 128.7, 128.8, 129.1 ve 144.9



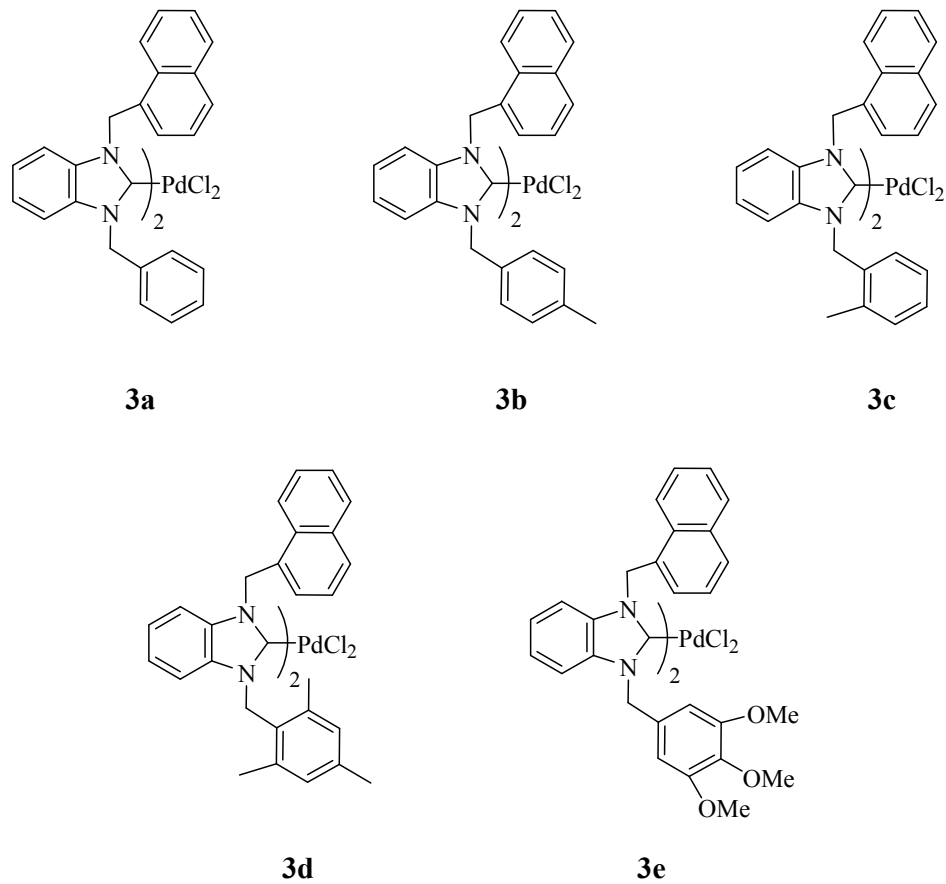
Şekil 3.33. 13d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.39. 13d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
1	4.66 (s, 1H)	-	-
2	3.57 (kvar., 2H)	6.9	43.4
3	2.95 (t, 2H)	6.9	35.7
4	6.38-8.13 (m, 9H)	-	106.8, 112.9, 126.5, 128.5, 128.8, 137.5, 137.8, 139.3, 148.2 ve 158.6

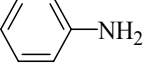
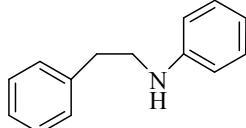
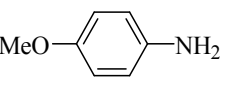
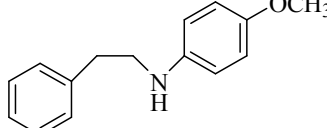
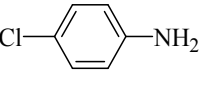
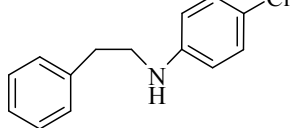
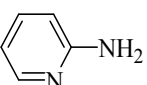
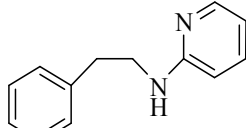
ii) IL10/NHC-Pd(3a-e) sistemi ile hidroaminasyon

IL10/NHC-Pd (3a-e) sistemi kullanılarak hidroaminasyon tepkimeleri gerçekleştirildi ve (3a-e) bileşiklerinin katalitik aktiviteleri incelendi. Tepkime, anilin (1 mmol), stiren (1.10 mmol), KOBu^t (1.10 mmol) ve NHC-Pd (% 1 mol), 2-6 saat ve 160-190 °C'de gerçekleştirildi. Tepkime sonunda ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırılıp analizleri GC, GC-MS ve NMR kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen ürünlere ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.30-3.33'de ve spektrum verileri Çizelge 3.36-3.39'de sunulmuştur.



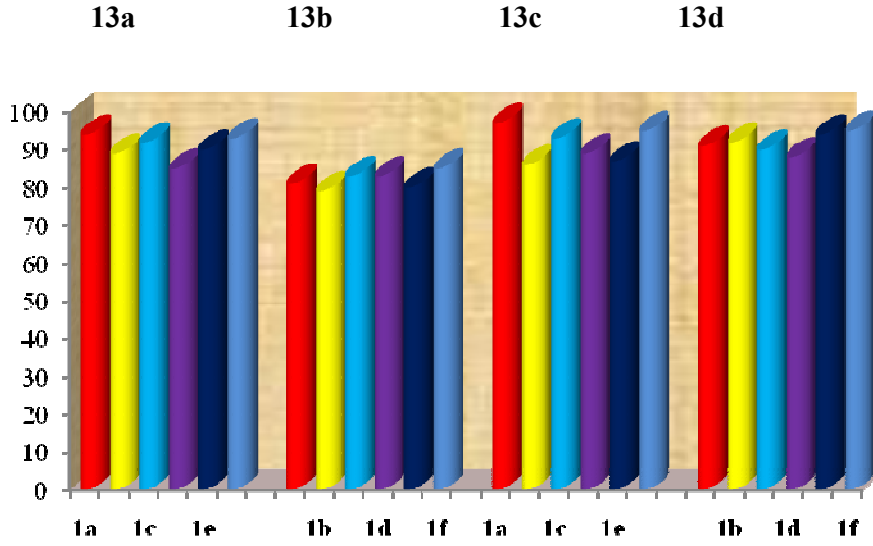
Şema 3.8. Hidroaminasyon tepkimesinde kullanılan NHC-Pd kompleksleri (3a-e).

Çizelge 3.40. IL10/NHC-Pd (3a-e) katalizörlüğünde hidroaminasyon.

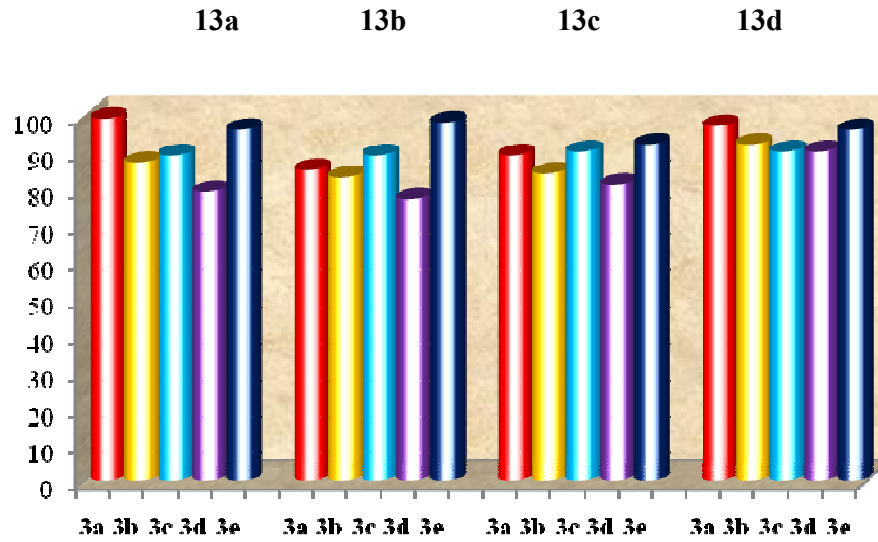
Giriş	ArNH ₂	Ürün	NHC-Pd	Verim (%)
1		 13a	3a	99
2			3b	87
3			3c	89
4			3d	79
5			3e	96
6		 13b	3a	85
7			3b	83
8			3c	89
9			3d	77
10			3e	98
11		 13c	3a	89
12			3b	84
13			3c	90
14			3d	81
15			3e	92
16		 13d	3a	97
17			3b	92
18			3c	90
19			3d	90
20			3e	96

Tepkime şartları: ^a160-190 °C, 2-6 sa, **IL10**. ^bÜrünlerin saflıkları ve verimleri GC ile kontrol edildi.

3a-e komplekslerinin katalizörlüğünde; anilin, 4-metoksianilin, 4-kloroanilin ve 2-aminopiridin ile stirenin hidroaminasyon tepkimesinde anti-Markownikoff ürünü elde edilmiştir. Çizelge 3.36 incelendiğinde amin oluşumunda tepkime verimleri % 77-99 arasında olduğu görülmektedir. Katalizörün aktivitesi birbirine çok yakın olmakla birlikte **3a** ve **3e**'nin biraz daha aktif olduğu gözlenmiştir.



Grafik 3.1. IL10/1a-f/Pd(OAc)₂ sisteminin hidroaminasyon sonuçları.



Grafik 3.1. 3a-e komplekslerinin hidromaninasyon sonuçları.

Grafik 3.1-3.2 incelendiği (1a-f) ve (3a-e) bileşiklerinin hidroaminasyon tepkimelerinde etkin katalizörler olduğu gözlenmiştir.

Bir katalizörün aktivitesini kompleksteki süstitüyentlerin nükleofilliği ve merkezi atomun elektrofilik özelliği etkilemektedir. Buna göre bu çalışmada kullanılan komplekslerde elektron sağlayıcı grup arttıkça katalizörün aktivitesinde bir miktar azalma gözlenmiştir. Bu çalışmada 1a ve 1f ile 3a ve 3e'nin biraz daha aktif oldukları gözlenmiştir.

4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Ekonomik ve ekolojik problemlerden dolayı teknoloji ve sentez kimyasında alternatif çözümlere ihtiyaç vardır. İdeal çözümler düşük buhar basıncına, düşük toksisiteye, termal ve kimyasal kararlılığa ve tekrar kullanılabilirlik gibi özelliklere sahip olmalıdır. Ayrıca bu çözümler bir kimyasal tepkimenin yüksek verimde ve seçicilikte (yaklaşık % 100) olmasını sağlamalıdır. İyonik sıvılar sahip oldukları eşsiz (fiziksel ve kimyasal) özelliklerden dolayı bu ihtiyaçları büyük ölçüde karşılamaktadır. Bugüne kadar iyonik sıvılar karbonilasyon, eterifikasyon, aldehit ve ketonların indirgenmesi, çevrilme tepkimeleri, siklo katılma ve polimerizasyon gibi birçok organik tepkimelerde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Özel ve nitelikli kimyasalların üretiminde kullanılan homojen katalizörlerin önemi sürekli artmakta ve *N*-heterosiklik karben ligantlı homojen katalizörlerin fosfin bileşiklerine alternatif oluşturabileceği anlaşılmaktadır. Son 35 yılda nükleofilik karbenleri kullanarak çok sayıda doymuş ve doymamış kararlı *N*-heterosiklik karben kompleksleri hazırlanmıştır ve bunların C-C, C-N, C-O bağ oluşum tepkimelerinde katalizör rolü oynadığı ortaya konulmuştur.

Yukarıda belirtilen özelliklerden dolayı bu çalışmada iyonik sıvı/Metal-NHC katalizli aminasyon ve esterleşme tepkimeleri incelendi. Farklı katyon, anyon ve yan zincir içeren iyonik sıvılar (**IL1-10**), karben öncülleri (**1a-f**), Ag-NHC (**2a-f**) ve Pd-NHC (**3a-e**) kompleksleri sentezlenip yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.

Sonuç olarak;

- i) Sentez edilen iyonik sıvılar tepkime ortamı olarak kullanılarak karboksilik asitlerin alkil halojenürler, alkoller ve trietilorto format ile esterleşme tepkimeleri incelendi. Esterleşme tepkimeleri ılımlı koşullarda, yüksek verimde ve seçicilikte gerçekleşmiştir.
- ii) İmidazol ve imidazolidin çekirdeği içeren iyonik sıvı ortamında anilin ve türevlerinin alkilasyonları incelendi. İyonik sıvı ortamında sekonder ve tersiyer amin oluşumu yanında halkalaşma tepkimelerinin de olduğu gözlemlendi.
- iii) İyonik sıvı/karben öncülleri/Pd(OAc)₂ katalitik sisteminin hidroaminasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi ve % 100 anti-Markownikoff ürününün oluştuğu gözlemlendi.

iv) İyonik sıvı/Pd-NHC katalitik sisteminin hidroaminasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi ve % 100 anti-Markownikoff ürününün oluştuğu gözlemlendi.

Ayrıca;

- i) İyonik sıvı ortamında sekonder amin ve tersiyer amin sentezi için tepkime koşulları araştırılacaktır.
- ii) Sentezlenen Pd-NHC komplekslerinin anilin türevleri ile aril halojenürlerin aminasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenecektir.
- iii) Hazırlanan Ag-NHC komplekslerinin antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi de planlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler, *What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents*, **Green. Chem.**, 9 (2007) 927-934.
- [2] A. Curzons, C. C. Constable, V. L. Cunningham, *Solvent Selection Guide: A Guide to the Integration of Environmental, Health and Safety Criteria into the Selection of Solvents*, **Clean Prod. Process.**, 1 (1999) 82-90.
- [3] J. Wilkes, *A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents*, **Green Chem.**, 4 (2002) 73-80.
- [4] S. Hayashi, S. Saha and H. Hamaguchi, *A new class of magnetic fluids: [BMIM][FeCl₄] and [NBMIM][FeCl₄] ionic liquids*, **Trans. Mag.**, 42 (2006) 12-14
- [5] P. Walden, **Bull. Acad. Imper. Sci.** (St Petersburg), 1914, 1800.
- [6] T. Welton, *Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis*, **Chem. Rev.**, 99 (1999) 2071-2083.
- [7] S. H. Lee, S. H. Ha, C-Y. You, Y-M, Koo, *Recovery of magnetic ionic liquid [BMIM]FeCl₄ using electromagnet*, **Korean J. Chem. Eng.**, 24 (3) (2007) 436-437.
- [8] W. L. Hough, M. Smiglak, H. Rodriguez, P. R. Swatloski, S. K. Spear, D. T. Daly, J. Pernak, J. E. Grisel, R. D. Caliss, M. D. Soutullo, J. J. Davis, R. D. Rogers, *The third evolution of ionic liquids: Active pharmaceutical ingredients*, **New J. Chem.**, 31 (2007) 1429-1436.
- [9] C. M. Gordon, *New development in catalysis using ionic liquids*, **Appl. Cat. A. General**, 222 (2001) 101.
- [10] S. L. Lall, D. Mancheno, S. Castro, V. Behaj, J. L. I. Cohen, R. Engel, *Polycations X.LIPs, A new category of room temperature ionic liquids based on polyammonium salts*, **Chem. Commun.**, (2000) 2413.
- [11] D. F. Evans, A. Yamouchi, G. J. Wei, V. A. Bloomfield, *Miscelle size in ethylammonium nitrate as determined by classical and quasi-elastic light scattering*, **J. Phys. Chem.**, 87 (1983) 3537.
- [12] R. M. Pagni, *Advances in molten salt chemistry*, 6, Eds. G. Mamantov, C. B. Mamantov, J. Braunstein, **Elsevier : New York** (1987) pp 211-346.
- [13] C. K. Lee, H. W. Huang, I. J. B. Lin, *Simple amphiphilic liquid crystalline N-alkylimidazolium salts. A new solvent system providing a partially ordered environment*, **Chem. Commun.**, (2000) 1911.

- [14] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Koredy, K. R. Seddon, *Ionic liquids crystals: Hexafluorophosphate salts*, **J. Mater. Chem.**, 8 (1998) 2627.
- [15] A. E. Visser, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Hydrophobic ionic liquids incorporating N-alkylisoquinolinium cations and their utilization in liquid/liquid separations*, **Chem. Commun.**, (2001) 2484.
- [16] T. Kitazume, F. Zulfiquar, G. Tanaka, *Ionic liquids as a reusable medium for the preparation of heterocyclic compounds*, **Green Chem.**, 2 (2000) 133-136.
- [17] J. A. Holbrey, K. R. Seddon, and R. Wareing, *A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors*, **Green Chem.**, 3 (2001) 33.
- [18] N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J. A. Andersen, *A Clean catalysis with ionic solvents phosphonium tosylates for hydroformylation*, **Chem. Commun.**, (1998) 2341.
- [19] V. I. Panulescu, C. Hardacre, *Catalysis in ionic liquids*, **Chem. Rev.**, (2007) 2615-2665.
- [20] K. Qiao, H. Hagiwara, C. Yokoyama, *Acidic ionic liquid-modified silica gel as novel solid catalysts for esterification and nitration reaction*, **J. Mol. Catal. A.**, 246 (2006) 65-69.
- [21] F. H. Hurley, T. P. Wier, *The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature*, **J. Electrochem. Soc.**, 98 (1951) 203-206.
- [22] H. L. Chun, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *An electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt*, **J. Am. Chem. Soc.**, 97 (1975) 3264.
- [23] J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. Delong, D. Haworth, *Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate-model for room-temperature molten salts*, **Chem. Commun.**, (1994) 299.
- [24] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquid*, **Chem. Commun.**, (1992) 965.
- [25] F. Endros, S. Z. E. Abedin, *Air and water stable ionic liquids in physical chemistry*, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 8 (2006) 2101-2116.
- [26] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquid in Synthesis*, **Wiley-VCH**, (2002).
- [27] A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Thom, C. A. Reed, *Designing ionic liquids: Imidazolium melts with inert carborane anions*, **J. Am. Chem. Soc.**, 122 (30) (2000) 7264-7272.

- [28] P. A. Z. Suarez, J. Dupont, R. F. Souza, R. A. Burrow, J. P. Kintzinger, *C-H- π interactions in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetraphenylborate molten salt: Solid and solution structure*, **Chem. Eur. J.**, (2000) 2377.
- [29] Elaiwi, Hitchcock, *Hydrogen bonding in imidazolium salts and its implications for ambient-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids*, **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, (1995) 3467.
- [30] T. G. Coker, B. Wunderlich, G. J. Janz, *Melting mechanisms of ionic salts Tetra-n-amyl ammonium thiocyanate*, **Trans. Faraday Soc.**, 65 (1969) 3361.
- [31] C. M. Gordon, J. E. SubbaRao, *Fused organic salts. 8. Properties of molten straight-chain isomers of tetra-n-pentylammonium salts*, **J. Amer. Chem. Soc.**, 100 (1978) 7445.
- [32] Ngo, H. L., LeCompte, *Thermal properties of imidazolium ionic liquids*, **Thermochim. Acta.**, 97 (2000) 357-358.
- [33] **Bilim ve Teknik** Kasım (2008) 10-11.
- [34] R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Ionic Liquids: Industrial applications for green chemistry*, **American Chemical Society**, Washington, D. C., ACS Symposium Series 818.
- [35] D. A. Jaeger, C. E. Trucker, *Diels-Alder reaction in ethylammonium nitrate a low-melting fused salt*, **Tetrahedron Lett.**, 30 (1989) 1785-1788.
- [36] R. Breslow, *Hydrophobic effects on simple organic reactions in water*, **Acc. Chem. Res.**, 24 (1991) 159.
- [37] J. Howarth, K. Hanlon, D. Fayne, P.B. McCormac, *Moisture-stable dialkylimidazolium salts as heterogenous and homogenous Lewis acids in the Diels-Alder reaction*, **Tetrahedron Lett.**, 38 (1997) 3097-3099.
- [38] G. A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, **Interscience, New York**, 1963
- [39] D. E. Kaufmann, M. Nauroozian, H. Henze, *Molten salts as an efficient medium for palladium catalyzed C-C coupling reaction*, **Synlett**, (1996) 1091-1092.
- [40] C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, *Palladium catalysed Suzuki cross-coupling reactions in ambient temperature ionic liquids*, **Chem. Comm.** (2000) 1249-1250.
- [41] S. T. Handy, X. Zhang, *Organic Synthesis in Ionic Liquids: The Stille Coupling*, **Org. Lett.**, 3 (2) (2001) 233-236.
- [42] J. Sirieux, M. Ossberger, B. Betzemeir, P. Knochel, *Palladium catalyzed cross-coupling of organozinc in ionic liquids*, **Synletters**, (2000) 1613-1615.

- [43] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *A novel class of versatile solvents for two-phase catalysis hydrogenation, isomerization, and hydroformylation of alkenes catalyzed by rhodium complexes in liquid 1,3-dialkylimidazolium salts*, **Angew. Chem.** 34 (1996) 2698-2700.
- [44] P. A. Chaloner, M. A. Estervelas, F. Joo, L. A. Oro, *Homogenous hydrogenation*, **Kluwer Academic Publisher, Dordcht**, 1994.
- [45] M. Medved, P. Wassercheid, T. Melin, *Ionic liquids as active separation layer in supported liquid membranes*, **Chem, Ing. Technik**, 73 (2001) 75.
- [46] C. P. Mehnert, Supported ionic liquid phases, **Chem. Eur. J.** 11, 2005, 50-56.
- [47] G. W. Parshall, *Catalysis in ionic salt media* **J. Am. Chem. Soc.**, 94 (1972) 8716-8719.
- [48] K. Isahihara, *Dehydrative condensation catalyses*, **Tetrahedron**, 65 (2009) 1085-1109.
- [49] T. Joseph, S. Sahoo, S. B. Halligudi, *Bronsted acidic ionic liquids: A green, efficient and reusable catalyst system and reaction medium for Fischer esterification*, **J. of Mol. Catal A: Chem.**, 234 (2005) 107-110.
- [50] J. McNulty, S. Cheekoori, J. J. Nair, V. Larichev, A. Capretta, A. J. Robertson, *A mild esterification process in phosphonium salt ionic liquid*, **Tetrahedron Lett.**, 46 (2005) 3641-3644.
- [51] L. Brinchi, R. Germani, G. Savelli, *Ionic liquid as reaction media for esterification of carboxylate sodium salts with alkyl halides*, **Tetrahedron Lett.**, 44 (2003) 2027-2029.
- [52] P. Ganeshpure, G. George, J. Das, *Application of triethylammonium salts ionic liquid catalyst and medium for Fischer esterification*, **Arkivoc**, (2007) 273-278.
- [53] X. Li, W. Eli, *A green approach for the synthesis of long chain aliphatic acid esters at room temperature*, **J. of Mol. Catalysis A: Chem.**, 279 (2008) 159-164.
- [54] Y. Zhao, J. Long, F. Deng, *Catalytic amounts of Bronsted acidic ionic liquid promoted esterification: Study of acidity-activity relationship*, **Catalysis Commun.**, 10 (2009) 732-736.
- [55] G. Villorquina, A. Tomas, M. Escriba, *Combining $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ and an ionic liquid to prepare chlorohydrin esters from glycerol*, **Tetrahedron Letters**, 50 (2009) 2828-2830.
- [56] Z. Duan, Y. Gu, J. Zhang, L. Zhu, Y. Deng, *Protic pyridinium ionic liquids: Synthesis, acidity determination and their performances for acid catalysis*, **J. of Mol Catalysis A: Chemical**, 250 (2006) 163-168.

- [57] T. Yoshino, S. Imori, H. Togo, *Efficient esterification of carboxylic acids and phosphonic acids with trialkyl orthoacetate in ionic liquid*, **Tetrahedron**, 62 (2006) 1309-1317.
- [58] Z. Judeh, H. Shen, B. Chi, L. Feng, S. Selvasothi, *A facile and efficient nucleophilic displacement reaction at room temperature in ionic liquids*, **Tetrahedron Lett.**, 43 (2002) 9381-9384.
- [59] S. Sunami, T. Sgara, M. Ohkuba, H. Morishima, *Solid phase synthesis of aryl and heteroalkyl amines using the Curtius rearrangement*, **Tetrahedron Lett.**, 40 (1999) 1721.
- [60] R. N. Salvatore, A. S. Nagle, S.E. Schmidt, K. W. Jung, *Cesium hydroxide promoted chemoselective N-alkylation for the generally efficient synthesis of secondary amines*, **Organic Lett.**, 1, (1999) 1893.
- [61] M. Maki-Arfela, T. Salmi, M. Sundell, K. Ekman, R. Peltonen, *Comparison of polyvinylbenzene and polyolefin supported sulphonic acid catalysts in the esterification of acetic acid*, **J. Lehtonen, Appl. Catal. A.**, 184 (1999).
- [62] K. Nagaiah, V. Kumar, R. Rao, B. Reddy, *Efficient protocol for reductive amination of aldehydes and ketones with sodium borohydride in ionic liquid / H₂O system*, **Synth, Commun.**, 36 (2006) 22-24.
- [63] N. Bao-yi, X. Gang, W. Jiang-ping, Y. Li-rong, *Zinc borohydride-ionic liquid: Stable and efficient system for reductive reaction of aldehydes with primary amines to corresponding secondary amines*, **Chem. Res. Chinese Universities**, 24(1) (2008) 120-122.
- [64] F. Mohanazadeh, M. Forozani, A. Taheri, *Reductive amination of aldehydes and ketones with 2-(tributylaminoethoxy)borohydride*, **Monatshefte für Chemie**, 138 (2007) 1187-1189.
- [65] P. Reddy, S. Kanjilal, S. Sunitha, R. Prasad, *Reductive amination of carbonyl compounds using NaBH₄ in a Bronsted acidic ionic liquid*, **Tetrahedron Letters**, 48 (2007) 8807-8810.
- [66] D. Imao, S. Fujihara, T. Yamamoto, T. Ohta, Y. Ito, *Effective reductive amination of carbonyl compounds with hydrogen catalyzed by iridium complex in organic solvent and in ionic liquid*, **Tetrahedron**, 61 (2005) 6988-6992.
- [67] J. McNulty, S. Cheekoori, T. Bender, J. Coggan, *A pronounced anionic effect in the Pd-catalyzed Buchwald-Hartwig amination reaction revealed in phosphonium salt ionic liquids*, **Eur. J. Org. Chem.**, (2007) 1423-1428.

- [68] J. McNulty, S. Cheekori, T. Bender, J. Coggan, *A pronounced anionic effect in the Pd-catalyzed Buchwald-Hartwig amination reaction revealed in phosphonium salt ionic liquid*, **Eur. J. Org. Chem.**, 9 (2007) 1423-1428.
- [69] İ. Özdemir, S. Demir, Y. Gök, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Synthesis of novel palladium-carbene complexes as efficient catalysts for amination of aryl chlorides in ionic liquid*, **J. of Mol. Cata. A: Chem**, 222 (2004) 97-102.
- [70] Y. Jin-Can, Z. Li, W. Lei, *Amination reactions of aryl halides with nitrogen-containing reagents catalyzed by CuI in ionic liquid*, **Chinese J. of Chemistry**, 26 (2008)165-169.
- [71] J. Yadav, B. Reddy, A. Basak, A. Narsaiah, *[Bmim]PF₆ and BF₄ ionic liquids as novel and recyclable reaction media for aromatic amination*, **Tetrahedron Letters** 44 (2003) 2217-2220.
- [72] M. Kantam, V. Neeraja, B. Kavita, B. Neelima, K. Chaudhuri, S. Hussain, *Cu(acac)₂ immobilized in ionic liquids: A recoverable and reusable catalytic system for Aza-Micheal reactions*, **Adv. Synth. Catal.**, 347 (2005) 763-766.
- [73] J. Xu, Q. Wu, Q. Zhang, F. Zhang, X. Lin, *A basic ionic liquid as catalyst and reaction medium: A rapid and simple procedure for Aza-Micheal addition reactions*, **Eur. J. Org. Chem.**, 11 (2007) 1798-1802.
- [74] S. Lyubimov, V. Davankov, K. Gavrilov, *The use of ionic liquid in asymmetric catalytic allylic amination*, **Tetrahedron Lett.**, 47 (2006) 2721-2723.
- [75] *Asymmetric Pd-catalyzed allylic amination of 1,3 -diphenylallyl acetate with dipropylamine in ionic and molecular solvents*, **Russian Chemical Bulletin, International Edition**, 54 (2005) 2558-2561.
- [76] L. Fadini, A. Togni, *Asymmetric catalytic hydroamination of olefins in ionic liquids*, **Helvetica Chimica Acta**, 90 (2007) 411-424.
- [77] B. Hamers, P. Bauerlein, C. Müller, D. Vogt, *Hydroaminomethylation of n-alkenes in a biphasic ionic liquid system*, **Adv. Synth. Catal.**, 350 (2008) 332-342.
- [78] O. Jimenez, T. Mueller, C. Sievers, A. Spirkl, J. Lercher, *Markownikoff and anti-Markownikoff hydroamination with palladium catalysts immobilized in thin films of silica supported ionic liquids*, **Chem. Commun.**, 28 (2006) 2984-2976.
- [79] C. Sievers, O. Jimenez, R. Knapp, X. Lin, T. Müller, A. Türlér, B. Wierczinski, J. Lercher, *Palladium catalysts immobilized in thin films of ionic liquids for the direct addition of aniline to styrene*, **J. of Mol. Catalysis A: Chem.**, 279 (2008) 187-199.

- [80] Y. Gök, İ. Özdemir, E. Çetinkaya, *Ionic liquid as solvents / catalysts for selective alkylation of amines with alkyl halides*, **Chin. J. Catal.**, 28 (2007) 489-491.
- [81] M. Martins, E. Guarda, C. Frizzo, M. Marzari, D. Moreira, N. Zanatta, H. Bonacorso, *An ionic liquid as reaction medium for the synthesis of halo-containing β -enaminones at room temperature*, **Monatshefte für Chemie Chemical Monthly**.
- [82] G. Borodkin, I. Elanov, V. Shubin, *First Example of using a ionic liquid in electrophilic amination of arenes. Amination of methylbenzenes with the system $\text{NaN}_3\text{-AlCl}_3\text{-HCl}$* , **Russian J. of Org. Chemistry**, 40 (2004) 1541-1542.
- [83] Q. Zheng, J. Wang, T. Wu, P. Zhou, *Alkylation of ammonium salts catalyzed by imidazolium-based ionic liquid catalysts*, **Adv. Synth. Catal.**, 349 (2007) 1095-1101.
- [84] C. Law, T. Cheung, K. Wong, T. Chan, *Synthetic and mechanistic studies of indium-mediated allylation of imines in ionic liquids*, **J. Org. Chem.**, 72 (2007) 923-929.
- [85] C. Tüzün, *Organik Reaksiyon Mekanizmaları*, **Palme Yayın Dağıtım, Ankara**, 1999, 3.Baskı.
- [86] T.W. Hanks, R.A. Ekeland, K.Emerson, R.D. Larsen, P.W. Jennings, *Reactions of diazomethane derivatives with platinum(II): a facile method for platinum ylide preparation*, **Organometallics**, 6 (1987) 28-32.
- [87] T.W. Hanks, P.W. Jennings, *Platinacyclobutanes on the route to cyclopropanation*, **J. Am. Chem. Soc.**, 109 (1987) 5023-5025.
- [88] M.R. Hague, M. Rasmussen, *Ambient heterocyclic reactivity alkylation of 2-substituted-4-methylbenzimidazoles*, **Tetrahedron**, 50 (1994) 5534-5535.
- [89] D.S. McGuinness, M.J. Green, K. J. Cavell, B.W. Skelton, A.H. White, *Synthesis and reaction chemistry of mixed ligand methylpalladium-carbene complexes*, **J. Organomet. Chem.**, 565 (1998) 165-178.
- [90] W.A. Herrmann, L.J. Goossen, G.R.J. Artus, C. Köcher, *Metal complexes of chiral imidazoline-2-ylidene ligands*, **Organometallics**, 16 (1997) 2472-2477.
- [91] B. Çetinkaya, S. Demir, İ. Özdemir, L. Toupet, D. Semeril, 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 (2003) 2323-2330.
- [92] İ. Özdemir, B. Yiğit, B. Çetinkaya, D. Ülkü, M.N. Tahir, C. Arıcı, *Synthesis of a water-soluble carbene complex and its use as catalyst for the synthesis of 2,3-dimethylfuran*, **J. Organomet. Chem.**, 633 (2001) 27-32.

- [93] B. Çetinkaya, S. Demir, İ. Özdemir, L. Toupet, D. Semeril, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *First ruthenium complexes with a chelating arene carbene ligand as catalytic precursors for alkene metathesis and cycloisomerisation*, **New. J. Chem.**, 25 (2001) 519-521.
- [94] J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Ag(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Structure, and Application*, **Chem. Rev.**, 105 (2005) 3978-4008
- [95] M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Palladium-catalyzed aromatic amination of aryl bromides with N,N-diethylamino-tributyltin*, **Chem. Lett.**, (1983) 927-928.
- [96] J. P. Wolfe, H. Tomori, J. P. Sadighi, J. Yin, S. L. Buchwald, *Simple efficient catalyst system for the palladium-catalyzed amination of aryl chlorides bromides and triflates*, **J. Org. Chem.**, 65 (2000) 1158-1174.
- [97] S. K. Sawant, G. A. Gaikwad, V. A. Sawant, B. A. Yamgar, S. S. Chavan, *Synthesis characterization and catalytic study of Schiff base copper(I) complexes for amination of aryl halide*, **Inorg. Chem. Commun.**, (2009).
- [98] Y. K. Yang, D. Y. Kim, *Catalytic enantioselective electrophilic α -amination of β -ketoesters catalyzed by chiral palladium complexes*, **Tetrahedron Lett.**, 47 (2006) 4565-4568.
- [99] İ. Özdemir, Y. Gök, N. Gürbüz, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *In-situ preparation of palladium-N-heterocyclic carbene complexes and use for Suzuki reaction*, **J. Heterocyclic Chem.**, 42 (2005) 303-306.
- [100] G.A. Grasa, S.P. Nolan, *Palladium/imidazolium salt catalyzed coupling of aryl halides with hypervalent organostannates*, **Org. Lett.**, 3 (2001) 119-122.
- [101] H. Türkmen, *C-C bond formation with N-heterocyclic carbene complexes*, Doktora tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2006.
- [102] X. Yao, C.-J. Li, *Highly efficient addition of activated methylene compounds to alkenes catalyzed by gold and silver*, **J. Am. Chem. Soc.**, 126 (2004) 6884-6885.
- [103] C.-G. Yang, C. He, *Gold (I)-catalyzed intermolecular addition of phenols and carboxylic acids to olefins*, **J. Am. Chem. Soc.**, 127 (2005) 6966-6967.
- [104] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Aqueous Phase Organometallic Catalysis-Concept and Applications*, **Wiley/VCH**, Weinheim, (1998).
- [105] F. Joo, M. T. Beck, *Formation and catalytic properties of water-soluble phosphine complexes*, **React. Kinet. Catal. Lett.**, 2, (1975) 375.
- [106] E. Kuntz, **Chemtech**, 17, (1987) 570.
- [107] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Homogeneous Catalysis in Supercritical*

- Fluids*, **Chem. Rev.**, 99, (1999) 475.
- [108] S. Liu, J. Xiao, **J. Mol. Cat:A**, 43, (2007) 270.
- [109] C. Zhong, T. Sasaki, M. Tada, Y. Iwasawa, *Immobilized metal ion-containing ionic liquids: Preparation, structure and catalytic performances in Kharasch addition reaction and Suzuki cross-coupling reactions*, **J. Catal.**, 242, (2006) 375.
- [110] G.W. Parshall, S.D. Ittel. *Homogeneous Catalysis*, second ed, John **Wiley & Sons, Inc., New York** (1992).
- [111] W.A. Herrmann, T. Weskamp, V.P.W. Bohm, Metal complexes of stable carbenes, **Adv. Organomet. Chem.**, 48, (2001) 1-69.
- [112] J. Schwarz, V.P.W. Bohm, M.G. Gardiner, M. Grosche, W.A. Herrmann, W. Hieringer, G. Raudaschl-Sieber, *Dicationic chelating N-heterocyclic carbene complexes of palladium: new catalysts for the copolymerisation of C₂H₄ and CO*, **Chem. Eur. J.**, 6, (2000) 1773.
- [113] A. Suzuki, *Carbon-carbon bonding made easy*, **Chem. Commun.**, 4763 (2005).
- [114] D.D. Perrin, W.F.F. Armarego, D.R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, **Pergamon Press Ltd, Sec. Ed** (1980).

ÖZGEÇMİŞ

Özlem Özeroğlu, 1985 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2003 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne kayıt yaptırdı ve 2007 yılında aynı bölümden üçüncülikle mezun oldu. 2007 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya anabilim dalında yüksek lisansa başladı.