

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER DESTEKLİ KARBEN KOMPLEKSLERİ
VE
ÖZELLİKLERİ

121233

NEVİN GÜRBÜZ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

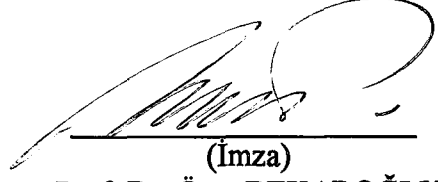
**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

MALATYA
Şubat 2002

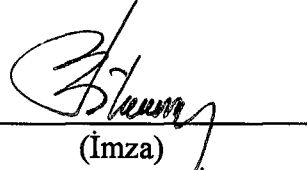
121233

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

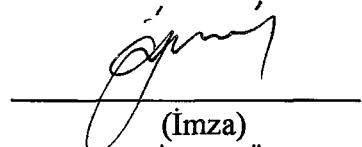
Bu çalışma Jürimiz tarafından Kimya Anabilim dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.



(İmza)
Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU
Başkan



(İmza)
Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA
Üye



(İmza)
Yrd. Doç. Dr. İsmail ÖZDEMİR
Üye

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

29.10.2002



(İmza)
Prof. Dr. Selçuk Atalay
Enstitü Müdürü



Aileme

ÖZET

Doktora Tezi

POLİMER DESTEKLİ KARBEN KOMPLEKSLERİ VE ÖZELLİKLERİ

Nevin Gürbüz

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

94 + xiii sayfa

2002

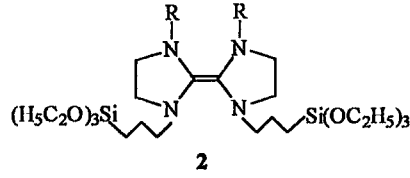
Danışman: Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA
Doç. Dr. Turgay SEÇKİN

Son yıllarda *N*-heterokarbonların geçiş metal kompleksleri katalitik aktivitelerinden dolayı, büyük bir ilgi ile çalışılmaktadır. Bu kompleksler genellikle homojen katalizörlerdir ve tepkime ortamından ayrılmaları zordur. Bu nedenle aktif ve tekrar kullanılabilir katalizör olarak immobilize karbon komplekslerinin geliştirilmesi önemlidir. Bu tezde katalitik aktiviteye sahip yeni karbon kompleksleri sentezlenerek immobilizasyonu yapılmıştır.

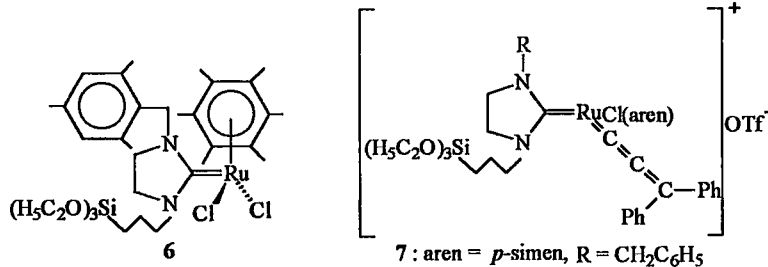
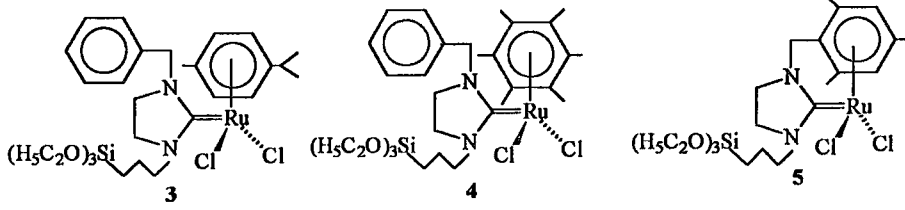
Bu amaçla üç yeni entetraamin (**2a-c**) ve bunlardan türeyen dört yeni karbon kompleksi hazırlanmış ve karakterizasyonu yapılmıştır. Ancak, **2c** olefiniyle yapılan çalışmalarda kompleks yerine polimer yapılar elde edilmiştir. Benzil grubu içeren **2a** olefini $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ve $[\text{RuCl}_2(\text{HMB})]_2$ bileşikleriyle etkileştirildiğinde **3** ve **4** kompleksleri elde edilmiştir. **2b** olefini $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ etkileştirildiğinde *p*-simen grubunun rutenyum metalini terk ettiği ve 2,4,6-trimetilbenzil grubunun metale koordine olduğu görülmüştür. Aynı olefin $[\text{RuCl}_2(\text{HMB})]_2$ ile etkileştirildiğinde **6** kompleksi oluşmuştur. **6** kompleksi 140°C'de ısıtıldığında HMB grubu metali terk eder ve **4** nolu kompleks oluşur.

Sentezlenen kompleksler reaksiyon ortamında rutenyum alleniliden komplekslerine (**7-10**) dönüştürülerek siklik izomerizasyon ve halka kapanma metatezindeki aktiviteleri incelenmiştir.



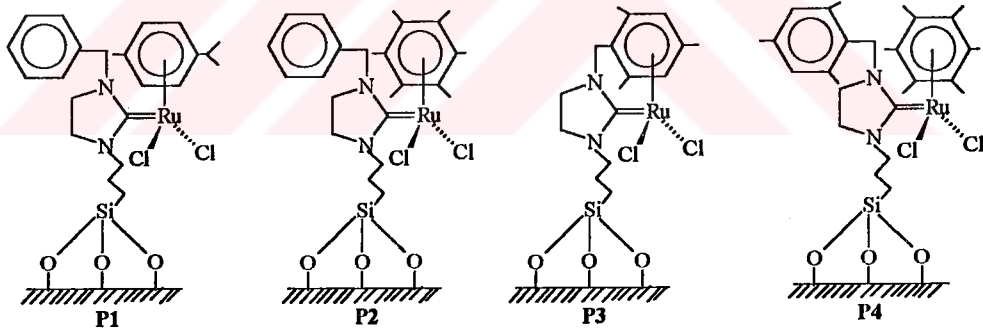


- a R = CH₂C₆H₅
b R = CH₂-2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂
c R = (CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃



- 7** : aren = *p*-simen, R = CH₂C₆H₅
8 : aren = C₆(CH₃)₆, R = CH₂C₆H₅
9 : R = CH₂-2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂
10 : aren = C₆(CH₃)₆, R = CH₂-2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂

Ayrıca elde edilen 3-6 karben kompleksleri, sol-jel prosesine göre su ile hidrolizlendikten sonra HCl katalizörlüğünde TEOS ile etkileştirilerek immobilize türevleri P1-P4'e dönüştürülmüştür.



3-6 karben komplekslerinin ve **P1-P4** jellerinin furan oluşumunda aktif katalizörler olduğu belirlenmiştir. Bunlar içerisinde en aktif bileşiğin **5** kompleksi olduğu saptanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: *N*-heterosiklik karben, rutenyum kompleksi, sol-jel prosesi, furanizasyon, olefin metatezi, siklik izomerizasyon, immobilizasyon.



ABSTRACT

Ph. D. Thesis

POLYMER SUPPORTED CARBENE COMPLEXES AND THEIR PROPERTIES

Nevin Gürbüz

Inonu University
Graduate of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

94 + xiii pages

2002

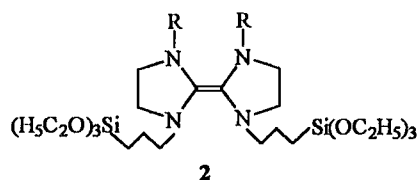
Supervisor: Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA
Doç. Dr. Turgay SEÇKİN

Scientific interest in *N*-heterocarbenes transition metal complexes due to their catalytic activity remains very high. These complexes are mainly homogeneous catalysts bearing difficulty of the separation from the reaction mixture. For this reason, considerable attention has been directed toward the attachment of carbene complexes to insoluble support in an attempt to combine the practical advantages of a heterogeneous catalyst with the efficiency of a homogeneous system. In this thesis, novel carbene complexes having catalytic activity have been prepared and immobilized.

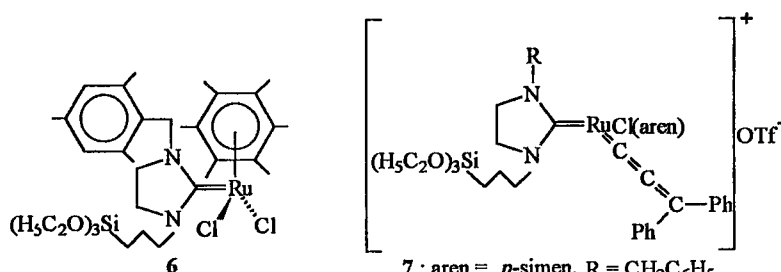
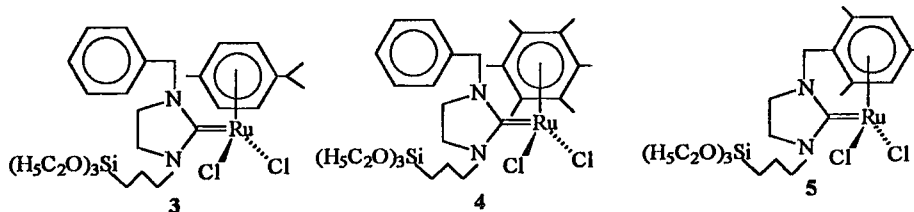
For this reason novel three enetetramine (**2a-c**) and novel four carbene complexes derived from them have been prepared and characterized. However, the work on the complex **2c** resulted in polymeric materials. Olefin **2a** with benzyl group has been interacted with $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ and $[\text{RuCl}_2(\text{HMB})]_2$ and complexes **3** and **4** have been obtained. When olefin **2b** was used to react with $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$, *p*-cymene has left the ruthenium metal, and it was observed that 2,4,6-trimethylbenzyl group was coordinated to the metal. When the same olefine was interacted with $[\text{RuCl}_2(\text{HMB})]_2$, the complex **6** was formed. Complex **4** was obtained by heating the complex **6** up to 140 °C where HMB(hexamethylbenzene) group has left the metal.

Synthesized complexes were transformed to the allenylidene complexes in the reaction medium (**7-10**), and cyclic isomerization and ring closing metathesis activity were investigated.



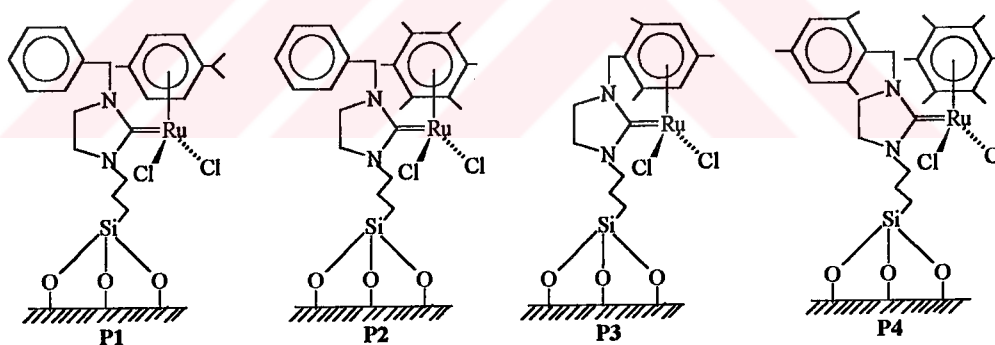


- a R = CH₂C₆H₅
 b R = CH₂-2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂
 c R = (CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃



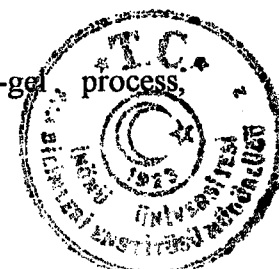
- 7** : aren = *p*-simen, R = CH₂C₆H₅
8 : aren = C₆(CH₃)₆, R = CH₂C₆H₅
9 : R = CH₂-2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂
10 : aren = C₆(CH₃)₆, R = CH₂-2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂

The sol-gel process, with its associated mild conditions applied to prepare immobilized derivatives of carbene complexes, **P1-P4** from the carbene complexes **3-6** after hydrolysis in the presence of HCl, and condensation with TEOS.



It was shown that carbene complexes **3-6** and **P1-P4** gels were active catalyst for the furan formation. Among them the complex **5** has found to be the highly efficient.

KEYWORDS: *N*-Heterocyclic carbene, ruthenium complex, sol-gel process, furanization, olefin metathesis, cyclic isomerization, immobilization.



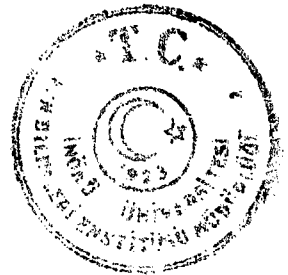
TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için büyük bir özveri ile tüm olanakları sağlayan, değerli bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, desteği ile her an yanımda olan, çok büyük yardım ve ilgilerini gördüğüm tez danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA ve Sayın Doç. Dr. Turgay SEÇKİN'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca ilgi ve her konudaki desteklerini esirgemeyen, yerinde yaptığı uyarılarla yol gösteren, güç ve moral veren hocalarım Sayın Prof. Dr. Engin ÇETİNKAYA ve Sayın Yrd. Doç. Dr. İsmail ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

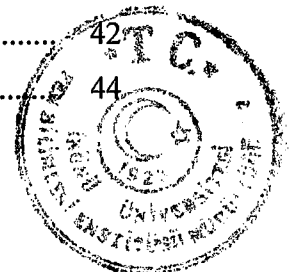
Ayrıca deneysel çalışmalar ve tez yazılımı sırasında yardımlarını gördüğüm hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Bülent ALICI, sevgili Arş. Grv. Serpil DEMİR ve sevgili Arş. Grv. Dr. Yetkin GÖK'e teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve bana moral veren değerli aileme çok teşekkür ederim.

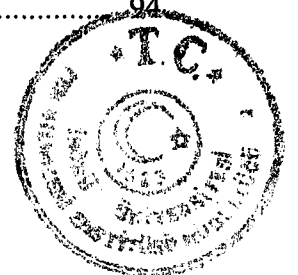


İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ŞEMALAR DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER	1
1.1 Metal-Karben Kompleksleri	3
1.2 Aminokarbenler ve Özellikleri	5
1.2.1 Asiklik karbenler	12
1.2.2 İmidazol halkalı ve multidentat karbenler	12
1.2.3 Triazol ve tiyazol türevli karbenler	13
1.3 Metal-Karben Kompleksleri	13
1.3.1 Diazolyum tuzlarının deprotonasyonu	14
1.3.2 Elektronca zengin olefinlerin sentezi	20
1.3.3 Diğer yöntemler	20
1.4 Homojen Katalizörlerin Sabitleştirilmesi (İmmobilizasyonu)	22
1.5 Polimer Destekli-Karben Kompleksleri	24
1.6 Aromatik Olmayan <i>N</i> -Heterokarben Komplekslerinin Uygulama Alanları	33
1.6.1 Alkinlerin polimerizasyonu	33
1.6.2 Olefin siklopropanasyonu	34
1.6.3 Furan sentezi	34
1.6.4 Olefin metatezi ve siklik izomerizasyon	35
1.7 Organometalik Kimyada Sol-Jel Prosesi	36
1.8 Termal Analiz Yöntemleri	40
1.8.1 Diferensiyel termal analiz	41
1.9 Çalışmanın Amacı	42
2. MATERYAL VE YÖNTEM	44



2.1	1-(3-Trietoksisililpropil)-3-benzilimidazolidinyum klorür, 1a	45,
2.2	1-(3-Trietoksisililpropil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidinyum klorür, 1b	45
2.3	1,3-di-1-(3-Trietoksisililpropil)imidazolidinyum klorür, 1c	46
2.4	Bis[1-(3-Trietoksisililpropil)-3-benzilimidazolidin-2-iliden], 2a	46
2.5	Bis[1-(3-Trietoksisililpropil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden], 2b	47
2.6	Bis-1,3-di-1-(3-Trietoksisililpropil)imidazolidin-2-iliden, 2c	47
2.7	Dikloro[1-(3-trietoksisililpropil)-3-benzilimidazolidin-2-iliden](<i>p</i> -simen) rutenyum (II), 3	48
2.8	Dikloro[1-(3-trietoksisililpropil)-3-benzilimidazolidin-2-iliden](heksametil benzen)rutenyum (II), 4	48
2.9	Dikloro[1-(3-trietoksisililpropil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidin-2- iliden]rutenyum (II), 5	49
2.10	Dikloro[1-(3-trietoksisililpropil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidin-2- iliden]heksametilbenzenrutenyum (II), 6	49
2.11	Dikloro[1,3-di-1-(3-trietoksisililpropil)imidazolidin-2-iliden] rutenyum (II).....	50
2.12	P1-P4 'ün Hazırlanması.....	50
2.13	(<i>Z</i>)-3-metilpent-2-en-4-in-1-ol'ün 2,3-dimetilfurana dönüşümü.....	51
2.14	Alkenlerin Olefin Metatezi ve siklik izomerizasyonu.....	52
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR	53
3.1	İmidazolidinyum Tuzlarının Hazırlanması.....	53
3.2	Tetraaminoalkenlerden Türeyen Karben Kompleksleri ve İmmobilizasyonu.....	63
3.3	Karben Komplekslerinin Katalitik Aktiviteleri.....	82
3.3.1	(<i>Z</i>)-3-metilpent-2-en-4-in-1-ol'ün 2,3-dimetilfurana dönüşümü.....	82
3.3.2	Alkenlerin Olefin Metatezi ve siklik izomerizasyonu.....	84
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	86
5.	KAYNAKLAR	88
	ÖZGEÇMİŞ	94



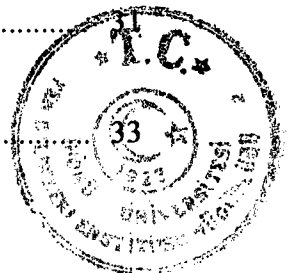
ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Triplet ve singlet serbest karbenler için moleküler orbital diyagramı..2
Şekil 1.2	a) Singlet serbest karben ve metal arasındaki etkileşim; b) triplet serbest karben ve metal arasındaki etkileşim..... 4
Şekil 3.1	1a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları..... 56
Şekil 3.2	1b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları..... 57
Şekil 3.3	1c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları..... 59
Şekil 3.4	3 kompleksine ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları..... 66
Şekil 3.5	4 kompleksine ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları..... 68
Şekil 3.6	5 kompleksine ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları..... 71
Şekil 3.7	6 kompleksine ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları..... 73
Şekil 3.8	3 kompleksine ve P1 jeline ait (a) DTA termogramları; (b) FT-IR spektrumları..... 78
Şekil 3.9	4 kompleksine ve P2 jeline ait (a) DTA termogramları; (b) FT-IR spektrumları..... 79
Şekil 3.10	5 kompleksine ve P3 jeline ait (a) DTA termogramları; (b) FT-IR spektrumları..... 80
Şekil 3.11	6 kompleksine ve P4 jeline ait (a) DTA termogramları; (b) FT-IR spektrumları..... 81



ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1	Wanzlick tarafından sentezlenen bazı imidazol türevleri ve Özellikleri.....	6
Şema 1.2	Karben ve entetramin arasındaki denge.....	7
Şema 1.3	İlk karben komplekslerinin sentezi.....	8
Şema 1.4	Yan zincir fonksiyonlu ve multidentat 2,3-dihidro-1 <i>H</i> -imidazol-2-ilidenler.....	10
Şema 1.5	İmidazolden imidazolyum tuzlarının sentezi.....	12
Şema 1.6	Geçiş metal karben komplekslerinin genel sentez yöntemi.....	14
Şema 1.7	Bazik Pd(II) bileşiğinden yararlanarak Pd(II) komplekslerinin hazırlanması.....	15
Şema 1.8	<i>N</i> -heterokarben komplekslerinin sentezinde heteoaromatik azolyum tuzları.....	15
Şema 1.9	Rh ve Ir' un mono ve diiliden kompleksleri.....	16
Şema 1.10	Redoks reaksiyonuyla imidazolin-2-iliden-krom kompleksinin hazırlanması.....	16
Şema 1.11	Kromosenin imidazolin-2-iliden ve imidazolyum tuzları ile reaksiyonu.....	17
Şema 1.12	Rutenyum(II) benziliden komplekslerinde fosfin değişimi.....	18
Şema 1.13	2,3-dihidro-1 <i>H</i> -imidazol-2-ilidenlerin nadir toprak metalleri ile kompleksleri.....	19
Şema 1.14	Gümüş(I)'den karben ligantlarının transferiyle kompleks oluşumu...	21
Şema 1.15	Polimer destekli metal-karben komplekslerinin sentezi.....	26
Şema 1.16	Fischer tipi polimer destekli karben komplekslerinin sentezi.....	27
Şema 1.17	Bumerang katalizörüne ait mekanizma.....	28
Şema 1.18	Poli-divinilbenzen (Poli-DVB) hazırlanması.....	30
Şema 1.19	Grubbs tipi metatez katalizörünün immobilizasyonu.....	31
Şema 1.20	Norbornenin halka açılma metatez polimerizasyonu ve dietildialilmalonatın halka kapanma metatezi.....	
Şema 1.21	Çözünür polimer PEG-bağlı rutenyum karben kompleksinin Hazırlanması.....	



Şema 1.22 Siklik izomerizasyona ait mekanizma.....	35
Şema 1.23 Sol-jel prosesinde kullanılan maddeler ve elde edilen ürünler.....	37
Şema 1.24 Bir alkoksisilanın hidrolizi ve kondenzasyonu.....	37
Şema 1.25 Fonksiyonel grup içeren trialkoksilanların $F_nSi(OR)_3$, tetraalkoksilanla, Si(OR) ₄ , kondenzasyonu için sol-jel yöntemi.....	38
Şema 3.1 İmidazolidinyum tuzları (1) ve elektronca zengin olefinlerin (2) Hazırlanması.....	54
Şema 3.2 Karben komplekslerinin sentezi ve immobilizasyonu.....	64
Şema 3.3 Karben komplekslerinin sentezi ve immobilizasyonu.....	69
Şema 3.4 Rutenyum alleniliden komplekslerinin hazırlanması ve katalitik olarak uygulanması.....	84



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	İmidazolidinyum tuzlarına ait fiziksel veriler.....	60
Çizelge 3.2	İmidazolidinyum tuzlarına ait ¹ H-NMR verileri.....	61
Çizelge 3.3	İmidazolidinyum tuzlarına ait ¹³ C-NMR verileri.....	62
Çizelge 3.4	Rutenyum karben komplekslerine ait fiziksel veriler.....	74
Çizelge 3.5	Rutenyum karben komplekslerine ait ¹ H-NMR verileri.....	75
Çizelge 3.6	Rutenyum karben komplekslerine ait ¹³ C-NMR verileri.....	76
Çizelge 3.7	2,3-dimetilfuranın katalitik sentezi.....	83



SİMGELER VE KISALTMALAR

ezo	: Elektronca zengin olefin
NHC	: <i>N</i> -heterosiklik karben
HOMO	: Dolu en yüksek enerjili orbital
LUMO	: Boş en düşük enerjili orbital
Mes	: Mesitil
thf	: Tetrahidrofuran
LDA	: Lityumdiizopropilamit
TCNE	: Tetrasiyanoetilen
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: Dimetilformamit
COD	: 1,5-siklooktadien
Cp*	: Pentametilsiklopentil
<i>ter</i> -	: tersiyer
Me	: Metil
Et	: Etil
Ph	: Fenil
Bu ^t	: <i>ter</i> -bütil
kat.	: katalizör
Ar	: Aril
Ts	: tosil
^t Pr	: izopropil
Cy	: Siklohekzil
RCM	: Halka kapanma metatezi
ROMP	: Halka açılma metatez polimerizasyonu
PS	: Polistiren
DVB	: Divinilbenzen
MMA	: Metilmetakrilat
PEG	: Polietilenglikol
TEOS	: Tetraetoksisilan
imeo	: 1-(3-trietoksisililpropil)-2-imidazolin



Et ₂ O	: Dietileter
DTA	: Diferansiyel termel analiz
GC	: Gaz kromatografisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
IR	: Infrared Spektroskopisi
e.n	: erime noktası
HMB	: hegzametilbenzen C ₆ (CH ₃) ₆
<i>p</i> -simen	: (CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>
<i>p</i> -	: para
Cp	: Siklopentil
TfO	: Triflat (Triflorosülfonat)



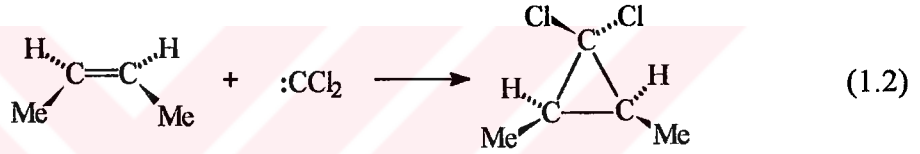
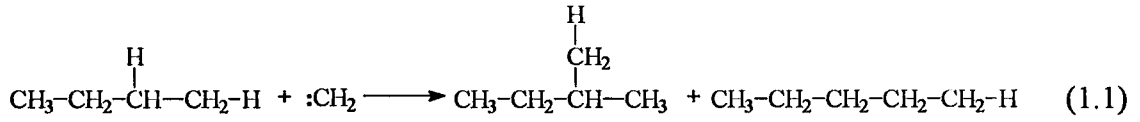
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Karbenler I genel yapısına uyan nötral, bivalent karbon türleri olarak tanımlanır

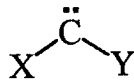


I

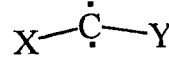
Serbest karbenler elektron eksikliği olan türlerdir ve son derece reaktiflerdir. Hatta bu reaktivitelerinden dolayı bazı karbenler, alkanlardaki apolar C-H bağları arasına katılır (1.1) veya siklopropanları oluşturmak için alkenlerle reaksiyona girer (1.2). Bunlar sentetik açıdan önem taşır [1].



Serbest karbenler iki farklı elektronik halde bulunur. Bunlar II ve III olarak gösterilen singlet ve triplet yapılarıdır. Triplet hal farklı orbitallerde iki eşleşmemiş elektrona sahip iken singlet hal bir tek elektron çiftine sahiptir.

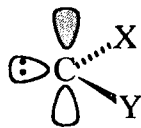


II

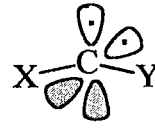


III

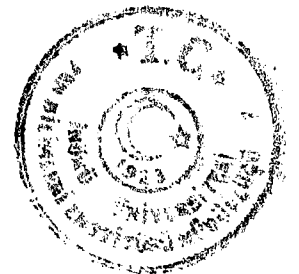
Serbest karbenin singlet halini, 2p orbitaline dik olarak yerleşmiş biri boş üç sp^2 orbitallerini içeren bükülmüş bir molekül, IV, gibi düşünülmüştür. Triplet karben (gerçekte bir diradikal) ligantı, V, daha az bükülmüş bir yapıdır. İki elektron tek tek bulunur. Ortogonal 2p orbitalleri ve iki sp orbitali süstitüentleri bağlamada kullanılır.



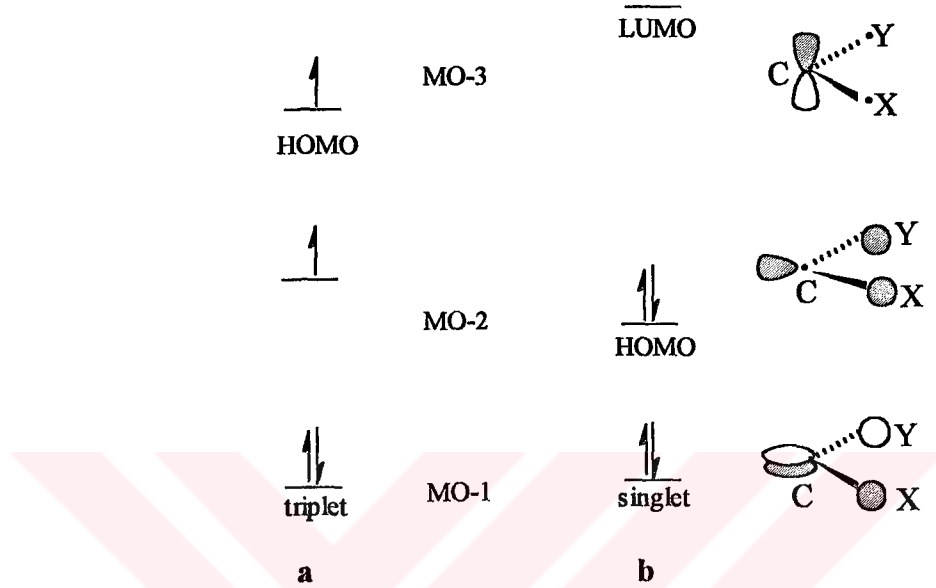
IV



V



Serbest bir karbenin molekül orbital yapısı Şekil 1.1' de verilmiştir. Singlet halde (Şekil 1.1b) iki bağlayıcı orbital MO-1 ve MO-2 (HOMO, bir sp^2 orbitaline benzer) ve nispeten düşük düzeyli boş bir orbital MO-3 (LUMO, sp orbitaline benzer) vardır. MO-2 ve MO-3 enerji yönünden birbirine yakınsa, elektronlar iki orbitale tek tek yerleşir ve triplet hal meydana gelir (Şekil 1.1a). Enerji aralığı genişlerse karbenin temel hali bir çift elektron bulunduran MO-2 ve boş MO-3 den oluşur. Bu da singlet haldir.



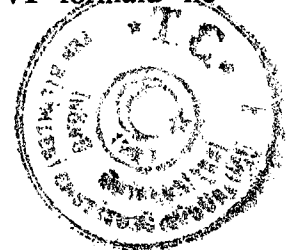
X = Y = H, alkil (tipik bir triplet); X = Y = Cl, O, N, S (tipik bir singlet)

Şekil 1.1 Triplet ve singlet serbest karbenler için moleküler orbital diyagramı

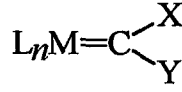
Serbest bir karbenin temel halde singlet veya triplet olarak bulunup bulunmayacağı karbona bağlı olan X ve Y süstitüentlerine bağlıdır: X, Y = aril veya H olduğunda genellikle triplet hal temel haldir. Hidrojen atomu veya alkil grubu gibi süstitüentler karbonla yaklaşık olarak aynı elektronegativiteye sahiptir. Böylece σ yı düşürmek ve π 'yi artırmak için yapılan etkileşimler MO leri oluşturmaz ve bir triplet hal meydana gelir.

1.1 Metal-Karben Kompleksleri

Disüstitüye karbon atomları geçiş metallerine bir çift bağla bağlanabilir. Bu ligantları içeren kompleksler *metal-karben kompleksleri* veya *alkiliden kompleksleri* olarak adlandırılır. Metal-karben komplekslerinin genel yapıları VI formülü ile

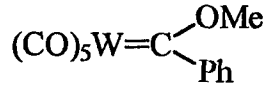


gösterilebilir. Burada L_n karben dışındaki ligantları, M geçiş metalini, X ve/veya Y alkil, aril, H veya heteroatomları (O, N, S, halojenler) gösterir.

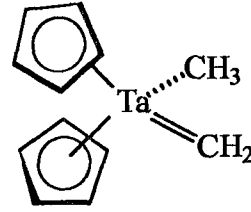


VI

İlk karben kompleksi VII, 1964 yılında Fischer ve Maasböl tarafından hazırlanmış ve o zamandan beri bu konu organometalik kimyanın önemli bir dalı olmuştur.



VII

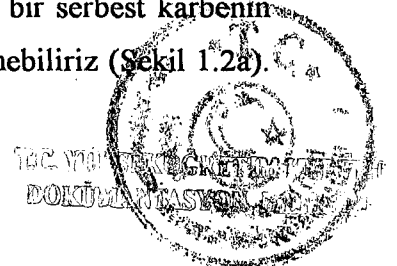


VIII

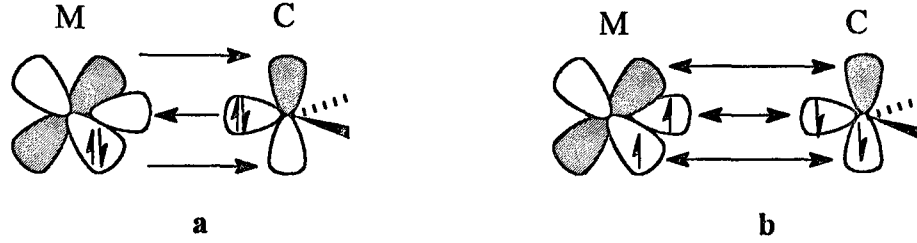
Metal-karben komplekslerinin iki türü vardır. Serbest karbenlerdeki gibi metal karben komplekslerinin de hangi türde olması gerekliliği X ve Y süstitüentlerinin yapısına bağlıdır. C_{karben} 'e bağlı süstitüentlerin her ikisinin veya ikisinden birinin heteroatom olması durumunda oluşan kompleks *Fischer türü karben kompleksleri* olarak adlandırılır. İlk Fischer türü karben kompleksinin, VII, hazırlanmasından on yıl sonra, Schrock ve arkadaşları C_{karben} e bağlı X ve Y süstitüentlerinin H veya alkil olduğu türleri elde ettiler. O zamandan beri böylesi metal karben kompleksleri *Schrock türü karben kompleksleri*, VIII, veya alkilidenler olarak bilinmektedir.

Bu iki tür karben kompleksi bazı yönlerden birbirlerinden farklıdır. Fischer türü karben kompleksleri düşük değerlikli, 18-elektronludur ve C_{karben} karbonu nükleofiller tarafından saldırıya uğrar, bu nedenle kompleksler elektrofiliktir. Diğer taraftan Schrock türü karben kompleksleri genellikle yüksek değerlikli, 18'den daha az elektronludur ve C_{karben} karbonu elektrofillerin saldırısına uğrar, dolayısıyla bu kompleksler nükleofilik türler olarak tanımlanır. Fischer türü karben komplekslerine elektrofilik metal-karben kompleksleri, Schrock türü karbenlere nükleofilik metal-karben kompleksleri denir.

Metal karbenlerin bağlanma şeklini anlamak için metal ve karbon atomunun lokalize orbitallerinin etkileşimine bakmak gerekir. Metale singlet bir serbest karbenin bağlanması sonucu oluşan elektrofilik karben komplekslerini düşünebiliriz (Şekil 1.2a).



Serbest karben dolu sp^2 orbitaliyle bir σ donorü olarak (MO-2, Şekil 1.1b) ve serbest karbenin (MO-3, Şekil 1.1) boş $2p$ orbitallerine metalin dolu d orbitallerinden elektronların geri verilmesiyle bir π -akseptörü olarak davranır. Bir Fischer türü karben kompleksindeki karbon metale iki elektron veren L-türü ligandır. Metale serbest karbenin bağlanmasıyla metalin yükseltgenme basamağı değişmeden kalır.



Şekil 1.2 a) Singlet serbest karben ve metal arasındaki etkileşim; b) triplet serbest karben ve metal arasındaki etkileşim

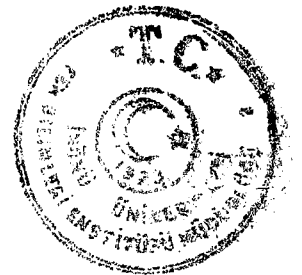
Şekil 1.2b Schrock tipi bir karben kompleksinin oluşumunu gösterir. Burada triplet serbest bir karben metal ile etkileşir ve çift bağ oluşur. Çünkü karbonun $2p$ orbitalindeki iki tek elektron ve metal orbitalindeki iki tek elektron bir σ ve bir π bağı oluşturmak için birer elektron katkıda bulunur. Yükseltgenme basamağı yüksek olan ilk-geçiş metallerinin olduğu durumda karbon kısmını, metale toplam dört elektronluk katkı sağlayan hem bir σ hem de bir π donorü olarak düşünebiliriz. (nötral ligant şemasına göre hala iki elektron). Böylece karbon, metalin oksidasyon basamağının +2 değişmesine neden olan X_2 -türü liganttır.

Karbenlerin moleküler orbital şekilleri onların geçiş metallerine karşı σ -verici π -alıcı olarak davranmalarını etkileyebilir. Elde edilen komplekslerin kimyasal özellikleri, karbenin bağlı olduğu metalin elektronik özelliklerine de bağlı olacaktır. Özellikle karben komplekslerinin reaktivitesi karbenden gelen σ - elektronlarını kabul etmesi ve karbenin boş p - orbitallerinin geri bağlama kapasitesiyle ilgilidir.

Metal kısmının dört farklı tipi düşünülebilir [2].

i) İyi σ -alıcı, iyi π -geri-verici: Kuvvetli karbon-metal bağı vardır. Bu grup tipik Schrock tipi karbenlerle ilgilidir.

ii) Zayıf σ -alıcı, iyi π -geri-verici: Nükleofilik karben kompleksleri meydana gelir, karbon-metal bağı daha zayıftır. Bu kompleksler karbonil olefinasyonu ve olefin metatezinde yer alırlar.



iii) İyi σ -alıcı, zayıf π -geri-verici: Metalik gruplar, elektrofilik veya hatta karbokasyon gibi karben kompleksleri oluştururlar. Tipik örnekleri Fischer-tipi karben kompleksleridir.

iv) Zayıf σ -alıcı, zayıf π -geri-verici: Metal ve karben arasındaki etkileşim çok zayıftır ve karben gibi davranan reaktif kompleksler elde edilir. Kompleksleşmemiş karbenlerde benzer olarak elektrofilik karben kompleksleri, siklopropanasyona ve ilid oluşum reaksiyonlarına uğrarlar.

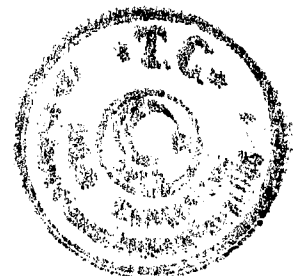
Bu tez kapsamında singlet *N*-heterosiklik karben (NHC) ligantı taşıyan metal-karben kompleksleri çalışıldığı için aşağıda bu konudaki son gelişmeler özetlenecektir.

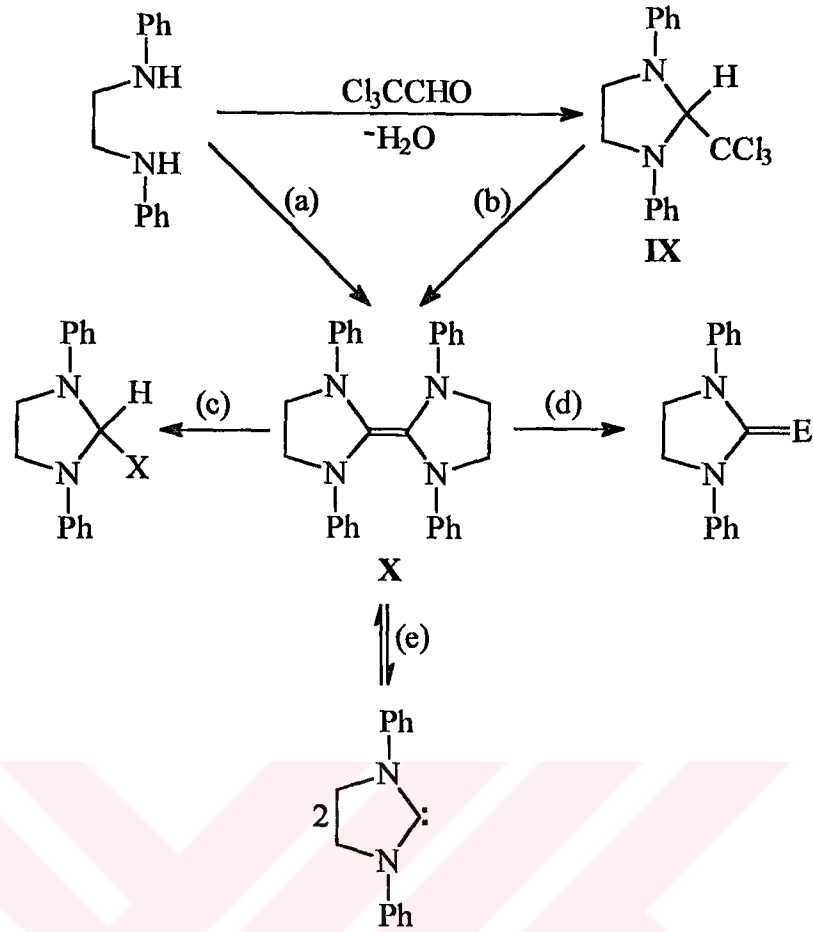
1.2 Aminokarbenler ve Özellikleri

Karbenler, organik kimyada önemli rol oynayan türlerdir: organik sentezlerde ve makromoleküler kimyada çok kullanılır.

Skell 1950'den itibaren karben kimyasına öncülük etmiştir. Fischer ve arkadaşları 1964 de anorganik ve organik kimyaya karbenleri taşıyan kişilerdir.

1960'lı yıllarda Wanzlick ve arkadaşları en önemli singlet karbenler arasında yer alan doymuş ve doymamış 5-üyeli azol halkaları üzerinde ayrıntılı çalışmalar yapmışlardır [3]. Örneğin; 1,2-dianilinoetanın kloralla kondenzasyonundan hazırlanan 1,3-difenil-2-triklorometilimidazolidin, **IX**, ısıtılınca kloroform eliminasyonu ile **X** olefini ele geçmektedir (Şema 1.1).





Şema 1.1 Wanzlick tarafından sentezlenen bazı imidazol türevleri ve özellikleri. *Tepkime koşulları:* (a) $\text{CH}(\text{OEt})_3$, 140°C , (b) Ksilen, 140°C , (c) HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$), (d) O_2, S_8 veya Se ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

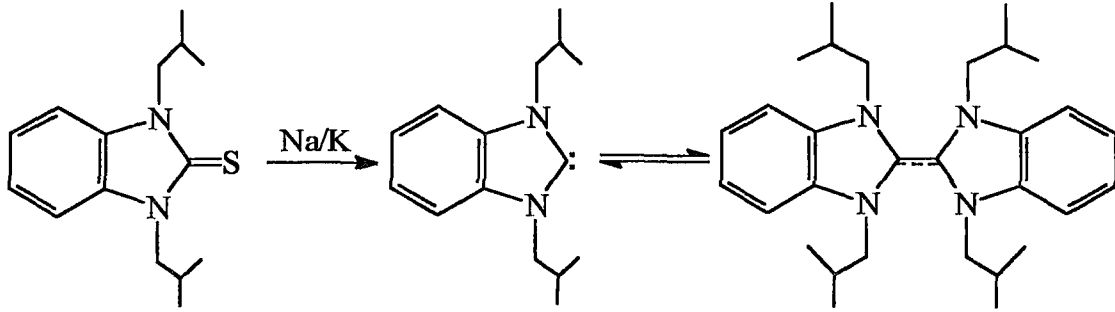
Elektronca zengin olefin (ezo) ya da entetramin adı verilen **X** tipi *N*-aril substitüye alkenlerin trietil ortoformat ile doğrudan sentez edilebileceği [(a) yöntemi] daha sonraki yıllarda ortaya çıkarılmıştır. Düz zincirli *N*-alkil substitüye alkenler ise *N,N*-dialkiletilediaminin $\text{Me}_2\text{NCH}(\text{OMe})_2$ ile kondenzasyonundan hazırlanır [4].



Wanzlick **X** olefini ile gerçekleştirdiği deneylerden [(c), (d)] olefin ve **XI** karbeni arasında bir denge bulunduğunu (e) öne sürmüş ve bu öneri iki yıl öncesine dek tartışılmıştır.

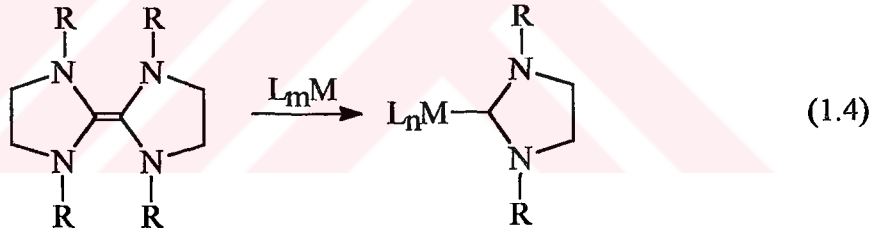
Başlangıçta farklı *N*-aril substitüye dimerlerle gerçekleştirilen çapraz eşleşme deneyleri dimerin monomeriyle dengede olmadığını göstermişse de, azot atomu

üzerinde hacimli alkil substitüentleri taşıyan imidazolidin ve benzimidazol iskeleti içeren yapılarda dengenin varlığı NMR çalışmalarıyla kanıtlanmıştır (Şema 1.2) [5, 6].



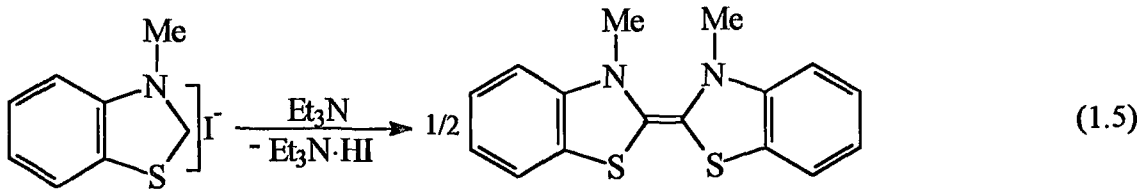
Şema 1.2 Karben ve entetramin arasındaki denge

X tipi alkenlerin (c) ve (d) ile gösterilen tepkimeleri bu alkenlerin nükleofilik özelliğini yansıtır. Lappert ve Çetinkaya'nın 1970'li yıllarda elektrofilik nitelikteki geçiş metalleriyle X tipi alkenlerdeki C=C bağı simetrik şekilde bölerek sentezlediği metal-karben komplekslerinin kararlılığı alkenlerdeki nükleofilik özelliğin bir sonucudur (1.4). Entetraminlerin bu özelliği Bölüm 1.3.2 de ayrıntılı şekilde açıklanacaktır.

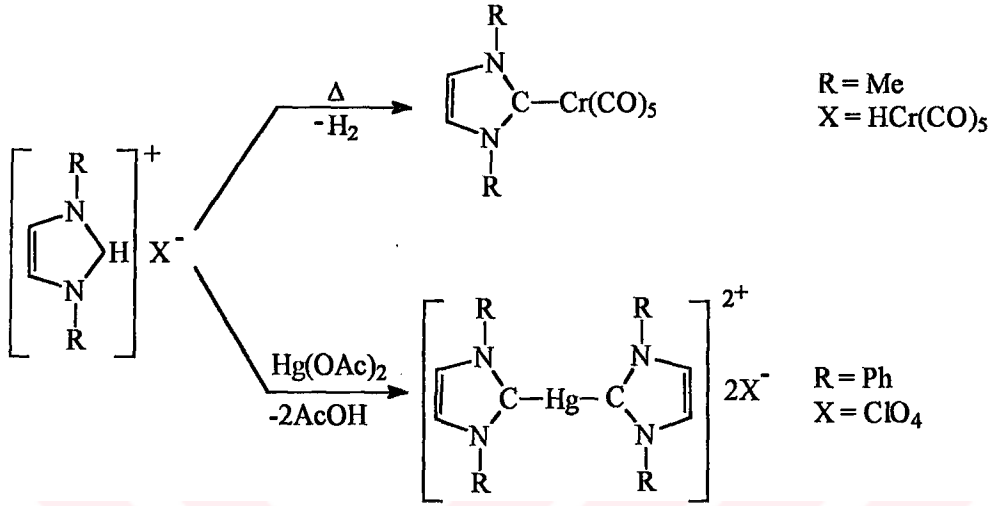


R = Aril, alkil

Wanzlick, Vorsanger ve Hunigh *N*-metilbenzotiyazolyum katyonunun *N,N*-dimetilformamid veya asetonda trietilaminle kolayca deprotonlandığını, fakat bu denemede serbest karben yerine ezo oluştuğunu gözlemişlerdir (1.5).

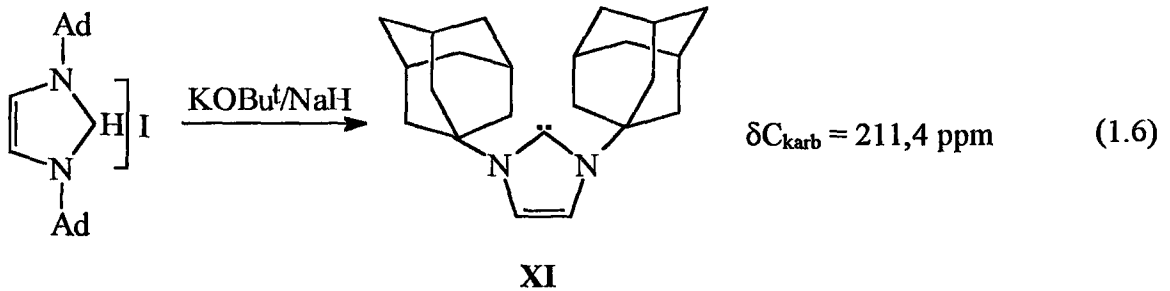


Bu gözlemlerle Wanzlick ve arkadaşları doymamış *N*-heterosiklik beş üyeli halkalarda aromatik rezonans yapıların karben kararlılığına katkıda bulunduğunu fark ettiler. Değişik imidazolyum tuzlarını deprotonlarken NaH veya KOBu^t dışında bazik geçiş metali bileşikleri de kullanmışlardır. Sonuçta kararlı karben kompleksleri elde etmişlerdir (Şema 1.3).

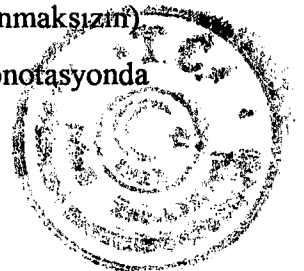


Şema 1.3 İlk karben komplekslerinin sentezi

Wanzlick ve arkadaşları karbenlere çok yaklaşımlarına rağmen onları izole etme şansına sahip olamadılar. Hiç kimse serbest karbenlerin izole edilebileceğine inanmadığı için, 1991 yılında Arduengo ve arkadaşlarının Dupontta bulduğu XI bileşiği herkesi şaşırttı; 1,3-diadamantilimidazolyum iyodürün KOBu^t/NaH ile deprotonasyonu 1,3-diadamantilimidazol-2-iliden (XI) vermektedir [7]. 1,3-diadamantilimidazol-2-iliden (XI) renksiz, kristal katı olarak elde edildi. Ürün DMSO anyonunun katalitik miktardaki varlığında NaH'le 1,3-diadamantilimidazolyum iyodürün deprotonlanmasıyla elde edildi (1.6).

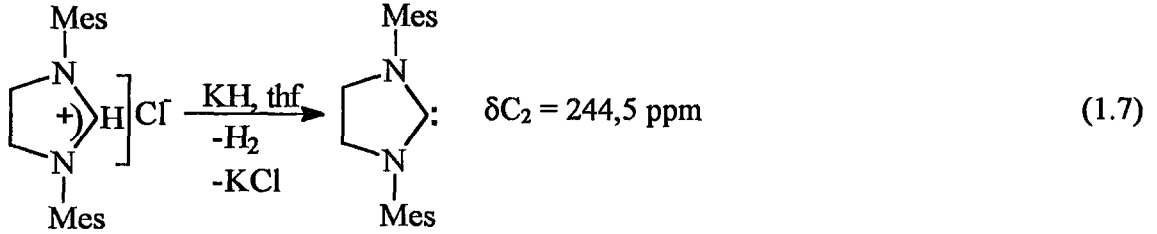


XI katısının termal kararlılığı sürpriz oldu (e.n = 240-241°C bozunmaksızın). Bozunma, çözeltide ve oda sıcaklığında daha hızlı meydana gelir. Deprotonasyonda

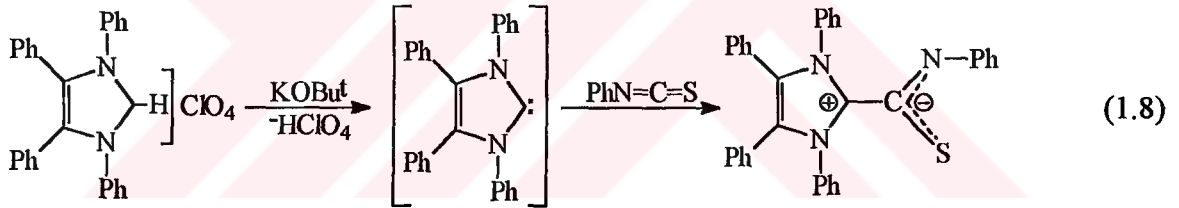


uygun şartları belirlemek için anyonun katalitik miktarları kullanılmıştır, Çünkü NaH, KH ve çoğu zaman imidazolyum tuzları da thf'de çözülmez.

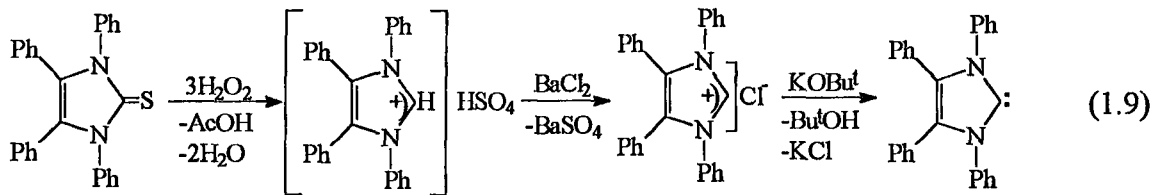
Arduengo, 1991 yılından sonra, serbest karbenlerle ilgili buluşlarını azotlu diğer halka türlerine uygulamış ve elde ettiği karbenlere *N-heterosiklik karben (NHC)* adı verilmiştir. Azotlara bağlı substitüent çok hacimliyse (örneğin R = Mes) doymuş halkaları içeren karbenlerin dimerleşmediği gözlenmiştir (1.7) [8].



Arduengo, 1998 yılında 1,3,4,5- tetrafenilimidazol-2-iliden ile ilgili makalesini 'Wanzlick rüyasının gerçekleşmesi' başlığı ile yayınlamıştır [9]. Çünkü Wanzlick başlıkta geçen karbenin varlığından söz etmekle birlikte izolasyonuna geçmemiş, sadece PhNCS ile tuzaklamıştır (1.8).



Buna karşın Arduengo, Wanzlick tarafından verilen yöntemi biraz değiştirerek amaçladığı karbeni (XII) izole etmiştir (1.8).

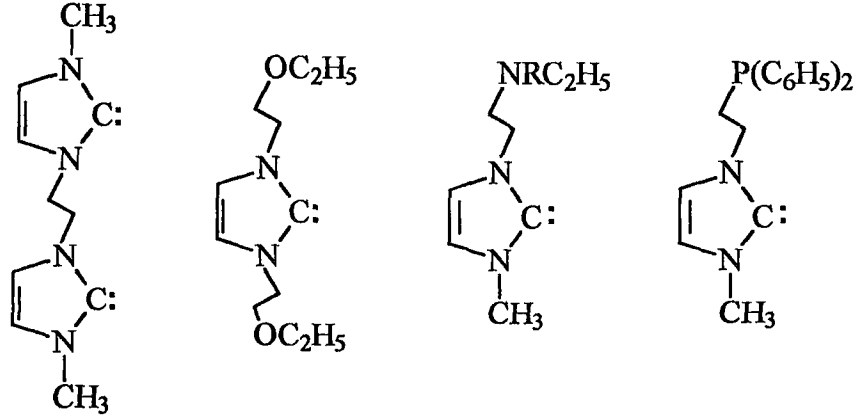


XII

Yan zincirde oksijen, azot ve diarilalkilfosfino donör grupları içeren serbest karbenler sıvı amonyak kullanılarak Herrmann ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir

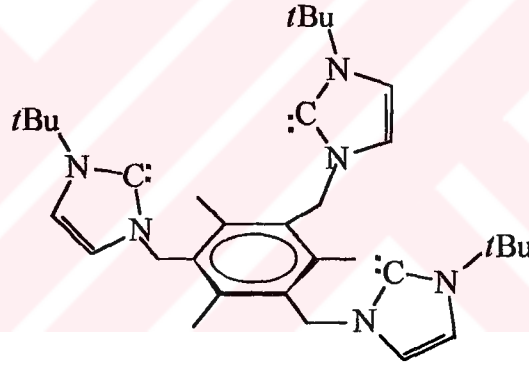


(Şema 1.4) [10, 11]. İmidazolyum tuzları sıvı amonyak ve thf gibi polar çözen karışımında deprotonlandığında istenilen karben iyi verimlerle elde edilmiştir.

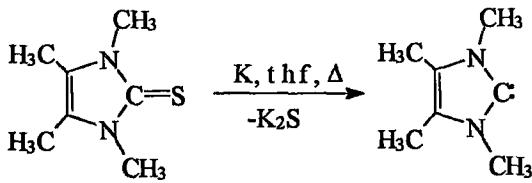


Şema 1.4 Yan zincir fonksiyonlu ve multidentat 2,3-dihidro-1*H*-imidazol-2-ilidenler

Diğer bir tridentat karben ligandı [1,3,5-{tris(3-*t*-bütil-2,3-dihidro-1*H*-imidazol-2-iliden)metil}-2,4,6-trimetil benzen] NaH ile deprotonasyondan elde edilmiştir [12].



Kuhn ve arkadaşları, termal olarak kararlı, alkil-substitüye NHC' lerin sentezinde iki basamaklı bir yöntem geliştirmiştir [13]. Örneğin 1,3,4,5-tetrametilimidazol-2(3*H*)-tanyonun kaynar thf de potasyumla indirgenmesi, analitik olarak saf 1,3,4,5 tetrametil-2,3-dihidroimidazol-2-ilideni (**XIII**, 1.10) verir.



XIII

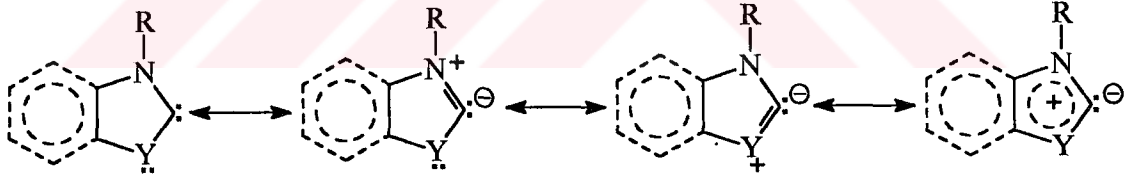
(1.10)



Tiyonlar, 3-hidroksi-2-bütanonla *N,N'*-dialkil tiyüerelerin 3-hidroksi-2-bütanon ile kondensasyonunda elde edilmiştir.

Aril grupları taşıyan (*p*-tolil, *p*-klorofenil ve 2,4,6-trimetilfenil) veya daha büyük alkil grupları (tersiyerbutil, sikloheksil, adamantil) 1,3-disübstiyelidenler ve 1,3,4,5-trimetil-2,3-dihidro-1*H*-imidazol-2-iliden (e.n. 109 °C) renksiz kristal katılardır. Bu karbenlerin birçoğu katı halde bozunmaksızın günlerce saklanabilmektedir [14, 15]. 1,3-dimetil-2,3-dihidro-1*H*-imidazol-2-iliden yağimsı sıvıdır [15]. İnert gaz atmosferi altında -30 °C de aylarca katı halde saklanabilir. 1,3-disikloheksil-2,3-dihidro-1*H*-imidazol-2-iliden 24 saat 160 °C de ısıtıldığında tam olarak bozunmaz. Çözeltide birkaç saat 50 °C de kararlıdır. Serbest 2,3-dihidro-1*H*-imidazol-2-ilidenler diyamanyetiktir. İki değerlikli karbon atomları düşük alanda rezonansa uğrar. Azot üzerindeki sübstitüyentler kimyasak kaymaya düşük de olsa etki eder.

Burada sadece kinetik (sterik engel) kararlılık değil, aynı zamanda termodinamik kararlılık (elektronik yapı) da temel özelliktir. İlk olarak, azot ve karbonun elektronegatifliğindeki farklılık indüktif σ -etki (-I) ile açıklanır. Düzlem halindeki karben orbitalindeki bir çift eşleşmemiş elektron bu etki ile kararlı hale gelir. İkinci olarak, boş *p*-orbitali π -rezonans etkileşimi sağlar, ilidik rezonans yapılarında azot atomları elektron çiftlerini karbona sunar (+M etki). Sterik engel kararlılığa bir miktar katkıda bulunur.

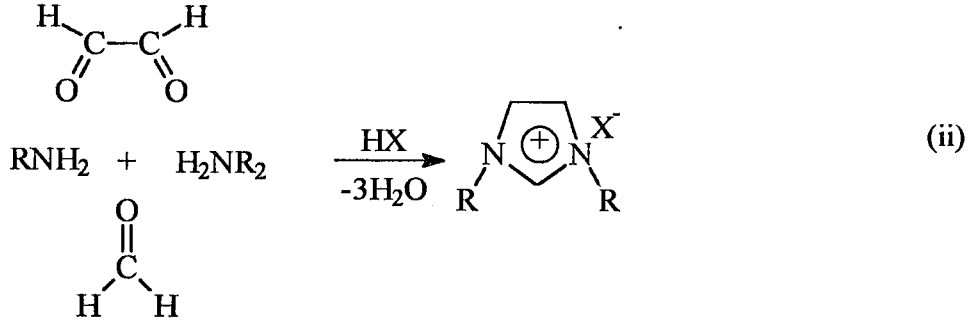
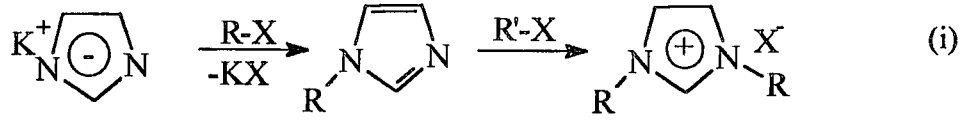


Y = NR veya S

Azolyum tuzları genellikle iki yolla sentezlenir: (i) imidazol heterohalkasında başlayan nükleofilik sübstitüsyon (ii) uygun sübstitüyentli reaktiflerle tek basamakta heterohalkanın oluşumu (Şema 1.5).

İlk yöntemde potasyum imidazol eşdeğer miktarda alkil halojenürle toluende etkileştirilir ve 1-alkil imidazol oluşur. Daha sonra, eşdeğer miktarda alkil halojenürün ilavesiyle imidazolün 3.konumu kolaylıkla alkillenir [15, 16]. İkinci yöntemde ise primer amin; glioksal, formaldehit ile asit varlığında 1,3-disübstitüye imidazolium tuzuna dönüşür (Şema 1.5) [17, 18].

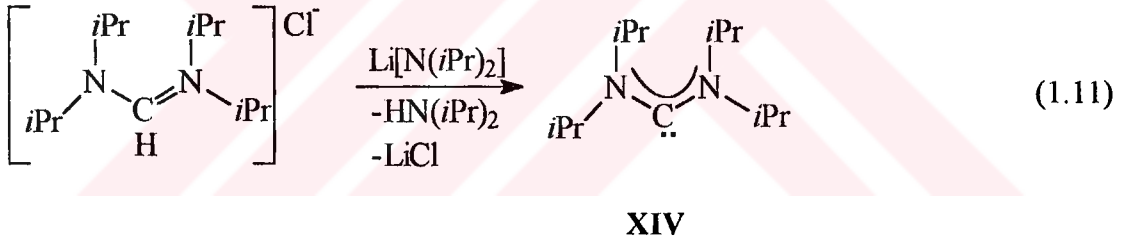




Şema 1. 5 İmidazolden imidazolyum tuzlarının hazırlanması.

1.2.1 Asiklik karbenler

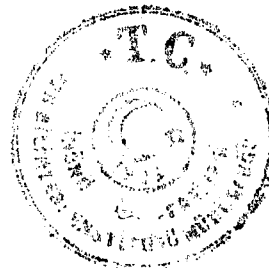
Alder ve arkadaşları ilk kararlı asiklik karbeni *N,N,N',N'*-tetraizopropilformamidinyum klorürü lityumdiizopropilamit (LDA) ile thf de deproyonyarak elde etmişlerdir. Böylece bis(diizopropilamino)karben (XVIII, 1.11) elde edilmiştir [19].



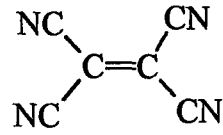
Bu karben halkalı homologlarından daha fazla oksijen ve neme duyarlıdır. N-C dönme engeli çifte bağ karakterinin önemli delilidir. ¹³C-NMR kimyasal kayması 2,3-dihidro-1*H*-imidazol-2-ilidenlerdeki karbom atomuna göre 40 ppm daha düşük alandır.

1.2.2 İmidazol halkalı ve multidentat karbenler

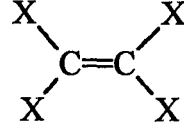
Doymuş karben dimerleri olarak elektronca zengin olefinler Lappert ve arkadaşları tarafından kullanılarak imidazolidinmetal kompleksleri hazırlandı [20, 21].



Alkenlerdeki olefinik çift bağı niteliği bu karbonlara bağlı bulunan sübstitüentlere göre değişir. Örneğin dört tane elektron çekici CN grubu taşıyan tetrasianoetilen, TCNE, elektofilik özellik gösterir. Buna karşılık NR₂, OR, SR gibi elektron verici gruplar taşıyan olefinlerde çift bağı nükleofilik özellik sergiler. Bu olefinlere genel olarak “elektronca zengin olefin” denir [22].



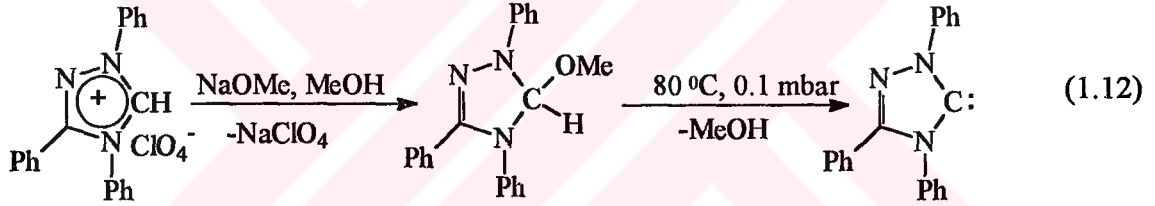
TCNE



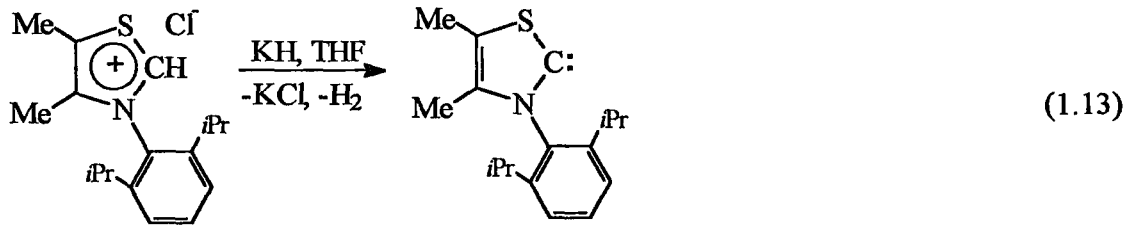
X = NMe₂, OMe, SR

1.2.3 Triazol ve tiyazol türevli karbenler

İlk kristal triazol türevli karbenler 1,3,4-trifenil-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-iliden, triazolyum tuzunun deprotonlanmasıyla hazırlanamamıştır. 5-metoksitriazollerin NaOMe ile tepkimesinden oluşurlar [23].

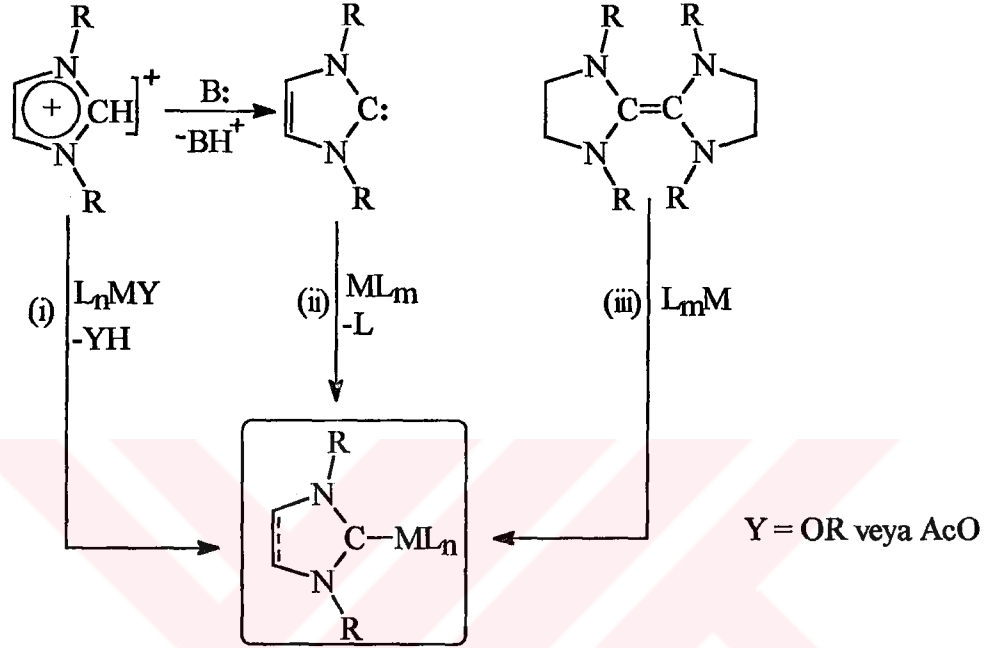


İlk kristal 2,3-dihidrotiyazol-2-iliden Arduengo tarafından tiyazolyum klorürün thf’de KH ile deprotonlanmasıyla elde edilmiştir (1.13) [24].



1.3 Metal-karben Kompleksleri

Hemen hemen tüm metallerin NHC kompleksleri bilinmektedir. Bu bileşiklerin hazırlanışı üç temel esasa dayanır: (i) katyonik azolyum öncüllerinin deprotonasyonu, (ii) kararsız veya serbest NHC lerin tuzaklanması (iii) elektronca zengin olefinlerin bölünmesiyle kompleksleşme (Şema 1.6).



Şema 1.6 Geçiş metal karben komplekslerinin genel sentez yöntemi

Bu yöntemler içinde en yaygın olanı basit metal tuzları veya koordinasyon bileşiklerinin (nötral, katyonik veya anyonik) azolyum öncülleriyle etkileştirilmesidir. İmidazolyum anyonunun koordinasyon özellikleri, üründe karben kompleksinin koordinasyon küresine girip girmeyeceğini belirler. Azolyum iyodürleri normal olarak iyodür kompleksleri verir ki iyodür diğer ligantlarla yer değiştirir (örneğin Cl, Br, CO gibi).

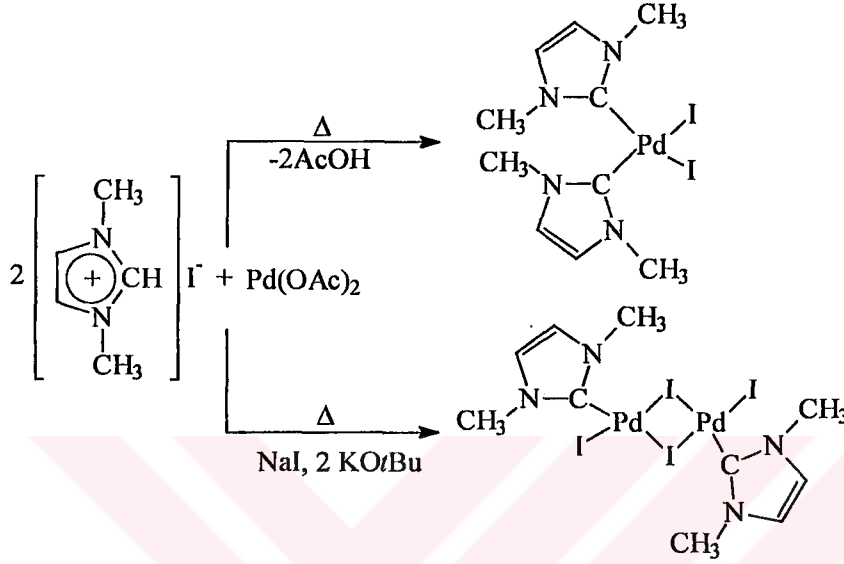
1.3.1 Diazolyum tuzlarının deprotonasyonu

Azolyum katyonları, bazik metal anyonlarının ısıtılmasıyla deprotonlanabilir. Wanzlick'in homoleptik cıva(II) karben kompleksi ve Öfele'nin krom (0) kompleksi 1968 yılından beri biliniyordu (1.3 ve 1.4 eşitlikleri).

Wanzlick, asetat tuzu olarak cıva(II) diasetatı kullanarak cıva bis-NHC kompleksini elde ettikten 25 yıl sonra yine aynı yöntem kullanılarak palladyum ve

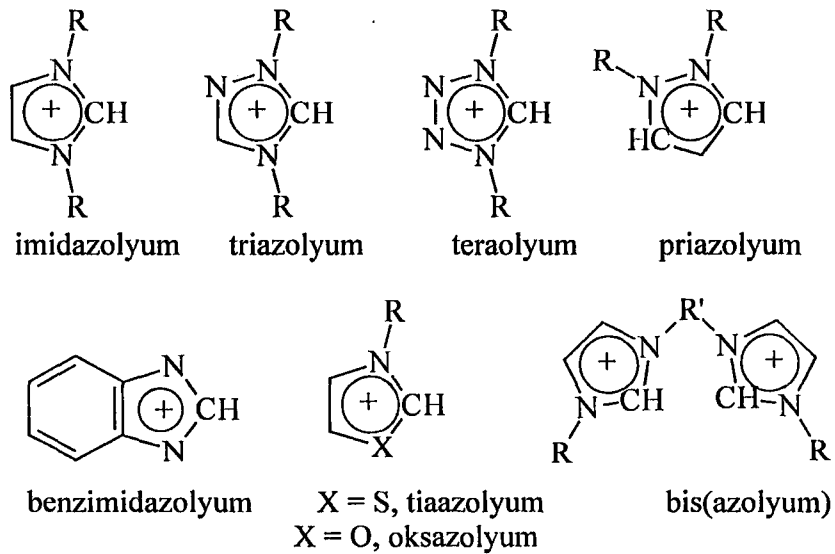


nikel(II) asetat ile imidazolyum veya triazolyum tuzlarının etkileştirilerek NHC kompleksleri hazırlanmıştır [15, 25]. Bunlara ek olarak metilen köprülü kelat NHC'lerin palladyum ve nikel kompleksleri de sentezlenmiştir (Şema 1.7) [26,27-29]. Tepkime ortamında deprotonasyon genişletilerek, benzimidazol ve triazolyum tuzları gibi diğer öncüllere de uygulanıp onların palladyum kompleksleri de hazırlanmıştır [26, 30, 31, 17]. Pd (II) kompleksleri metal asetatdan hazırlandı [18].



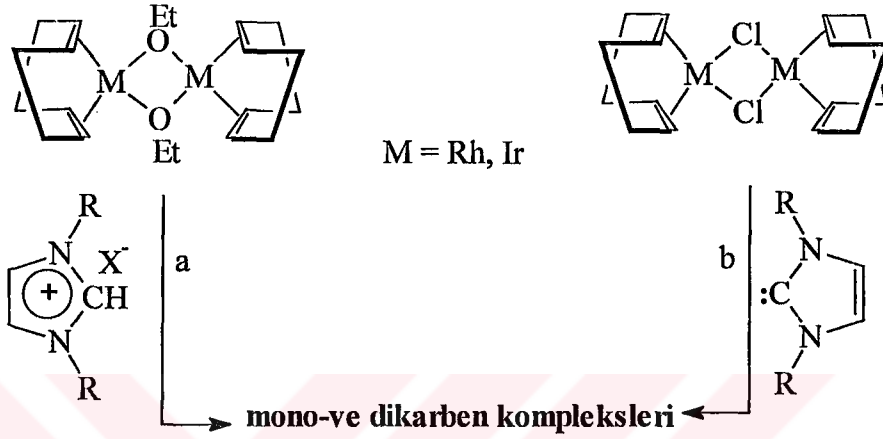
Şema 1.7 Bazik Pd(II) bileşiğinden yararlanarak Pd (II) komplekslerinin hazırlanması

Öfele bu yöntemin imidazolyum tuzlarıyla sınırlanmayacağını ortaya çıkardı. Triazolyum, tetraazolyum, benzimidazolyum ve hatta daha az asidik pirazolyum tuzları NHC ligantlarını verebilir.



Şema 1.8 N-heterokarbon komplekslerinin sentezinde heteoaromatik azolyum tuzları

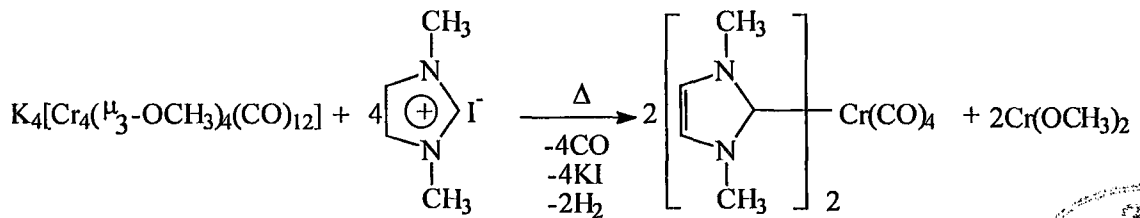
Rodyum ve iridyum kompleksleri kolaylıkla μ -alkoksi kompleksleri ve azolyum tuzlarından sentezlenir. Karben kompleksi oluşumu metal-bağlı etoksi grubuna proton transferinde etkilidir (Şema 1.9). Reaksiyon termodinamik olarak kontrollü görünür, azolyum birimindeki asidik protonlar karben kompleksi oluşumunda inhibe etkisi göstermez. Hatta baz ve azolyum tuzunun aşırısı kullanıldığında, monokarben kompleksi $[M(\eta^4-1,5-codLX)]$ ($M=Rh, Ir$; cod =siklookttadien) oluşur [32].



Şema 1.9 Rh ve Ir' un mono ve diiliden kompleksleri. a) metal alkoksitler ve azolyum tuzlarından doğrudan veya b) serbest N-heterosiklik ilidenler ve dimer μ -kloro komplekslerden sentez

Aynı yöntemle benzimidazolin-2-ilidenin de Rh(I) kompleksini hazırlamak mümkündür. Ayrıca, bu yöntemle triazolyum ve tetrazolyum tuzlarının da kompleksleri hazırlanabilir.

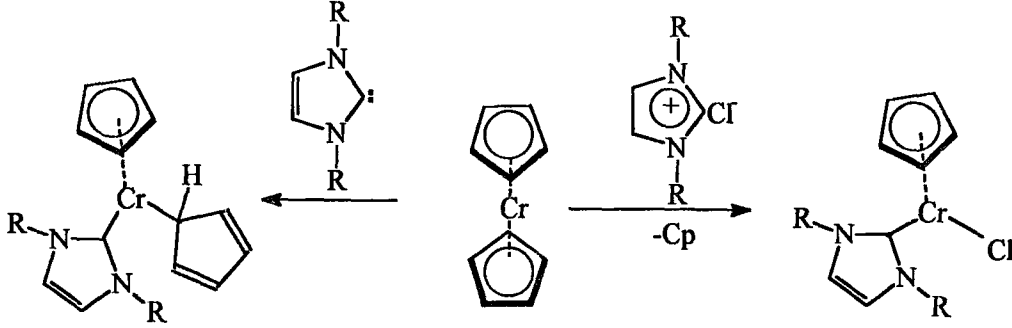
Rutenyum(II) kompleksinin, $[Cp^*Ru(OCH_3)]_2$, imidazolyum tuzlarıyla reaksiyonunda dimerik yapı bölünür ve kararlı 16 elektronlu $Cp^*(NHC)RuCl$ kompleksi elde edilir [33]. μ -hidrokso, μ -alkokso köprülü polinükleer krom, molibden, tungsten ve renyum da benzer şekilde kullanılarak monomerik bis(NHC) kompleksleri hazırlanmıştır (Şema 1.10) [34]. Bu yöntem benzimidazolyum ve tetrazolyum tuzlarına da uygulanabilir.



Şema 1.10 Redoks reaksiyonuyla imidazolin-2-iliden-krom kompleksinin hazırlanması

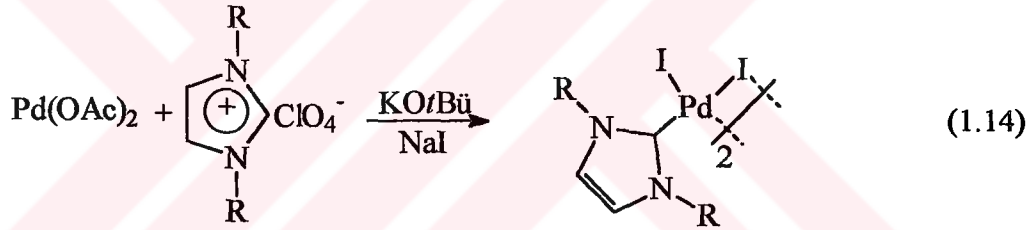


Zayıf bağılı η^5 -siklopentadienil anyonu imidazolyum tuzlarını deprotonlamada baz rolü oynar. Kromosen, imidazolyum tuzuyla thf 'de reaksiyona girdiği zaman bir mol siklopentadieni kaybederek 14 elektronlu $\text{Cp}(\text{NHC})\text{CrCl}$ kompleksini verir (Şema 1.11). Bu kompleks CHCl_3 ile yükseltgenerek $\text{Cp}(\text{NHC})\text{CrCl}_2$ bileşiğine dönüşür [35].



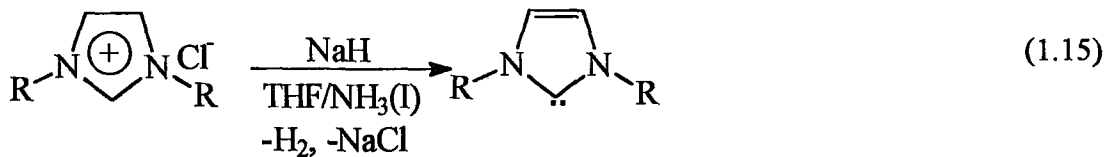
Şema 1.11 Kromosenin imidazolin-2-iliden ve imidazolyum tuzları ile reaksiyonu

Azolyum tuzlarının tepkime ortamında deprotonasyonu, metallere kullanılan diğer bazik anyonlardaki yapılabılır (1.14). Bu metot triazolyum tuzları için de kullanılabilir.



Arduengo tarafından izole edilen serbest kararlı NHC lerden sonra bu tür bileşiklerin kompleks sentezinde direkt olarak kullanımı çok ilgi çekmiştir [29]. Uygun öncüllerden NHC leri hazırlamak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Azolyum tuzları; NaH , potasyum *ter*-bütoksit veya dimsil anyonları (DMSO^-) ile thf 'de deprotonlanabilir.

THF ve sıvı amonyak karışımında NHC lerin NaH ile deprotonlanması genel bir yöntemdir (1.15) [10, 14].



Nükleofilik NHC'ler halojenür, karbon monoksit, asetonitril gibi dimerik köprülü kompleksleri bölebilir. Bu tip komplekslerin oluşumu $[(\eta^4\text{-cod})\text{MCl}]_2$ ve

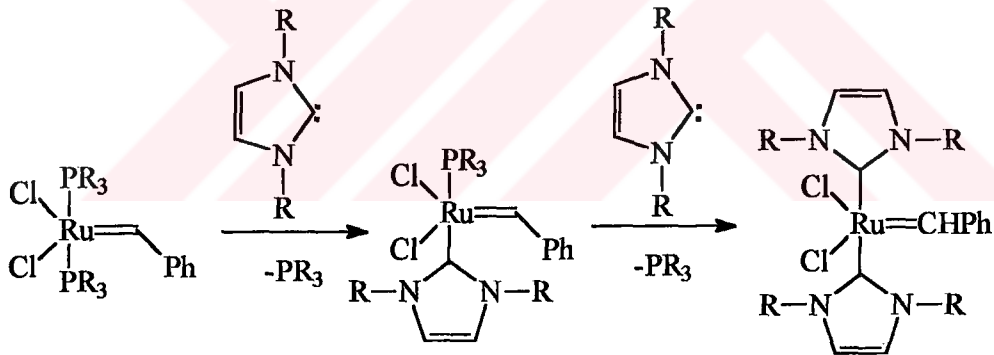


[Cp*MC_l]₂ (M: Rh, Ir) kompleksleri ile serbest karbenler arasındaki reaksiyonlara örnek verilebilir (Şema 1.9) [10, 11, 14].

Nükleofilik NHC'ler komplekslerdeki diğer ligatlarla, örneğin iki elektronlu ligantlar (halojenür, CO veya astitril gibi), yer değiştirebilir. [M(CO)₆] (M = Cr, Mo, W), [Fe(CO)₅] veya [Ni(CO)₄] gibi karbonil komplekslerinde bir veya iki CO yer değiştirir. Süstitüsyon için fotolitik şartlar gereklidir [36].

Serbest NHC'ler, iki elektron verici gruplar ile kolaylıkla yer değiştirir. Bu nedenle serbest NHC'ler iki elektron verici olarak davranır ve çeşitli öncüllerle etkileşir. Dimer öncül komplekslerin köprü kısımları karbenle bölünür. Dimer halo veya aseto köprülü Ru, Os, Rh, Ir ve Pd kompleksleri yüksek verimlerle mono karben kompleksleri verir [10, 11, 18, 37].

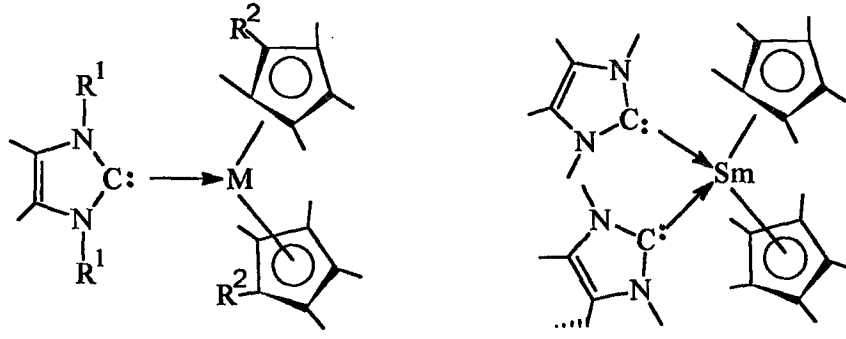
Fosfinler ve diğer ligantlar, NHC'lerle yer değiştirebilir. Çoğu fosfinler oda sıcaklığının altında bile rahatlıkla yer değiştirebilirler ve bu metot *N*-heterosiklik karbenlerin hazırlanmasında önemlidir. Bu yerleşmelerin sonucunda fosfin NHC kompleksleri oluşur. Olefin metatezi katalizörü olan diklorobis(trisikloheksilfosfin) benzilidenrutenyum(II) bileşiminde her iki fosfin grubu değişik NHC'lerle yer değiştirebilir ve benziliden, herhangi bir değişikliğe uğramaz (Şema 1.12) [38].



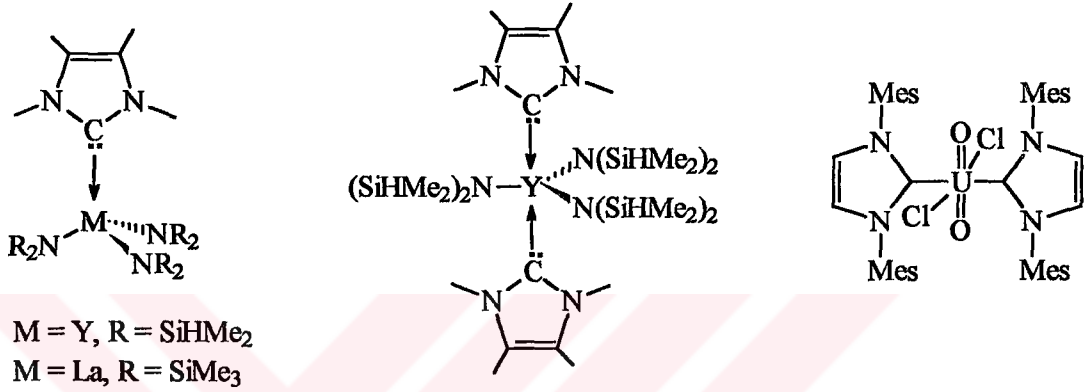
Şema 1.12 Rutenyum(II) benziliden komplekslerinde fosfin değişimi

N-Heterokarbenlerin kararlı alkali toprak metal komplekslerinin izolasyonundan sonra lantanit ve aktinitlere koordine olması sürpriz olmadı (Şema 1.13).





M = Sm^{II}; R¹ = Me, R² = Me
M = Sm^{II}; R¹ = *i*Pr, R² = Et
M = Yb^{II}; R¹ = Me, R² = Me, Et



M = Y, R = SiHMe₂
M = La, R = SiMe₃

Şema 1.13 2,3-dihidro-1*H*-imidazol-2-ilidenlerin nadir toprak metalleri ile kompleksleri

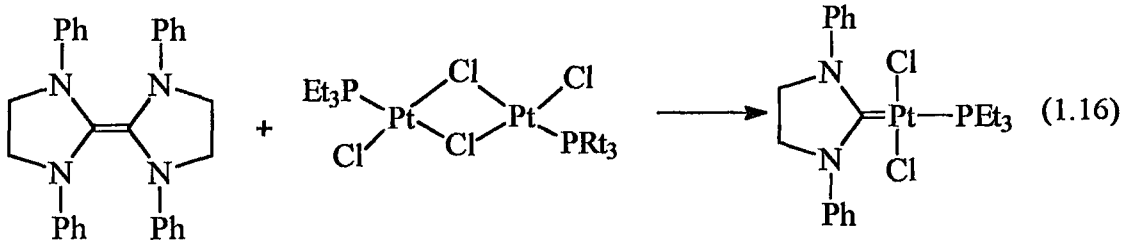
2,3-dihidro-1*H*-imidazol-2-ilidenler “Yb” veya “Sm” nin siklopentadienil öncülleri ile indirgenmez . 1,3,4,5-tetraalkil-2,3-dihidro-1*H*-imidazol-2-iliden, (η^5 -C₅R₅)₂M(thf) (M = Yb, Sn) deki thf molekülü ile kolaylıkla yer değiştirir. Mono ve bis (karben) ürünleri [(η^5 -C₅R₅)₂ Yb^{II} (L)] ve [(η^5 -C₅R₅)₂ Sm^{II} (L)] (n = 1 veya 2) hava ve neme karşı thf’li maddelerden daha kararlıdır [39].

Lantanit amitler karben kompleksleri için çok yönlü başlangıç maddeleridir. 1 veya 2 eşdeğer 1,3-dimetil-2,3-dihidro-1*H*-imidazol-2-iliden ve [Y{N(SiHMe₂)₂]₂(thf)₂] etkileştirildiğinde [Y{N(SiHMe₂)₂]₃(L^{Me})] ve [Y{N(SiHMe₂)₂]₃(L^{Me})₂] elde edilir, her iki yapıda karakterize edilmiştir. Lantanyumun monokarben ürünü [La{N(SiMe₃)₂]₃(L^{Me})], [La{N(SiMe₃)₂]₃] den elde edilmiştir. UO₂Cl₂(thf)₃/karben etkileşimi uranil diklorür-karben kompleksini vermiştir [40].



1.3.2 Elektronca Zengin Olefinlerin Bölünmesi

X tipi eksobisiklik alkenlerdeki karbon karbon çifte bağının kopması ile sonuçlanan tepkimeler elektronca zengin olefinlerin en önemli özelliğidir. Elektronca zengin olefinlerdeki olefinik bağın zayıf oluşu ve nükleofilik özellik göstermeleri, elektrofilik nitelikteki çeşitli geçiş metal bileşikleriyle metal-karben kompleksi vermesi ile kendini göstermektedir. Bu tür komplekslere ilk örnek Çetinkaya tarafından 1971 yılında hazırlanmıştır (1.16) [41]



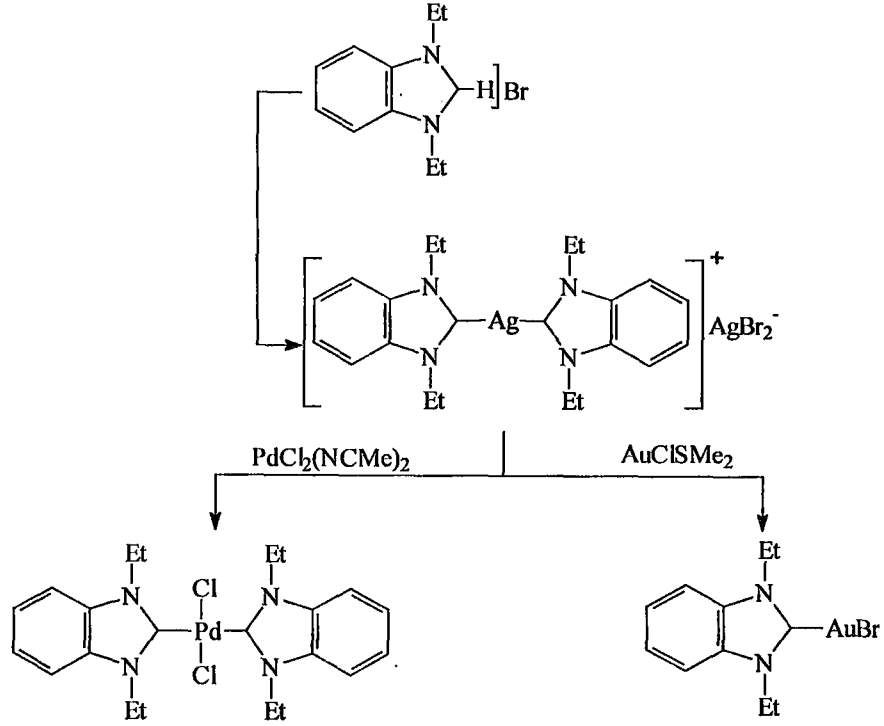
Aromatik olmayan NHC'lerin dimerizasyonu elektronca zengin olefinleri verir. 1992 yılında Çetinkaya'nın geliştirdiği tuz yöntemi ezo sentezinde yaygın olarak kullanılır [42]. Bunun dışında elektronca zengin olefinler tuz ve asetal yöntemiyle de hazırlanabilir. Çetinkaya'lar [43-48] ve Özdemir [49] danışmanlıklarında yürütülen lisansüstü tez çalışmalarında bu yöntem kullanılarak yeni elektronca zengin olefinler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri hazırlanmıştır.

Süblimleştirilerek buhar haline getirilen metallerle NHC'lerin etkileştirilmesi ile istenilen kompleksler oluşturulabilir. Örneğin 1,3-di-*ter*-bütilimidazolin-2-iliden ile nikel, palladyum ve platin gibi metal buharlarına bu yöntem uygulanarak başarılı bir şekilde karşılık geldikleri homoleptik bis(1,3-di-*ter*-bütilimidazolin-2-iliden)metal(0) kompleksleri sentezlenmiştir [50].

1.3.3 Diğer Yöntemler

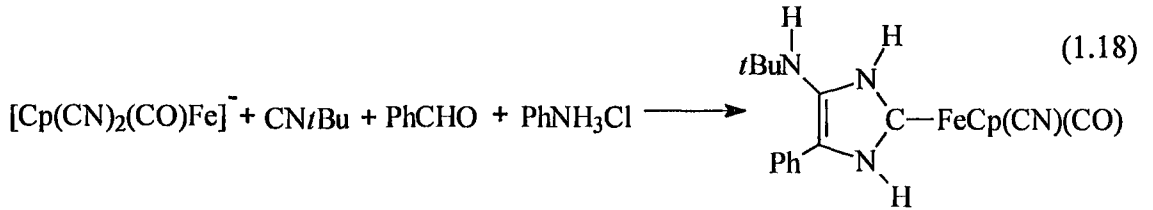
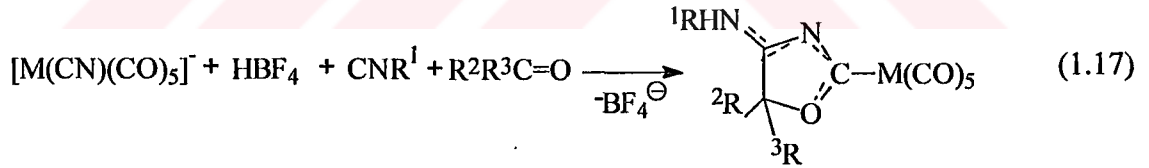
Ag₂O ile imidazolyum tuzlarının etkileşmesi sonucu katyonik gümüş(I) kompleksleri hazırlanır. Ele geçen katyonik bis(imidazolin-2-iliden)gümüş(I) kompleksi, (CH₃CN)₂PdCl₂ ve (Me₂S)AuCl komplekslerinin CH₂Cl₂ içerisinde oda sıcaklığındaki tepkimesinde karben transferini gerçekleştirir (Şema 1.14) [51].





Şema 1.14 Gümüş(I)'den karben ligantlarının transferiyle kompleks oluşumu

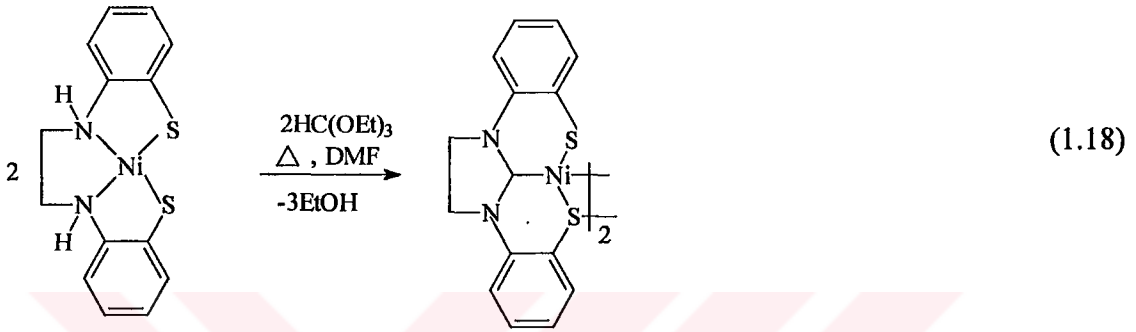
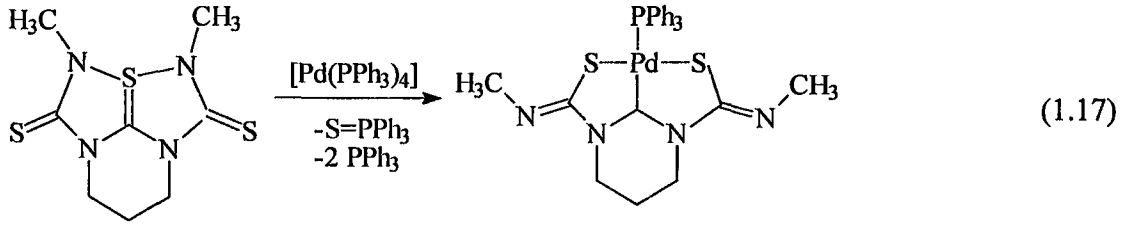
Anyonik yapıda metal siyano karbonillerin izonitril ve ketonlar veya izonitril ve aminlerle etkileştirilmelerinden NHC kompleksleri oluşur (1.17 ve 1.18). Aynı yöntemle oksazolin halkalı metal karben kompleksleri de sentezlenir [52].



Masumara pek genelleştirilemeyen bir yöntemle göre altı üyeli 2,6-diazokarbenlerin palladyum ve iridyum komplekslerini 10-S-3-tetraazapentalen türevlerinden hazırlamıştır (1.19) [53]. Sellmann ve arkadaşları üç dişli dibenzotiyolat-imidazolidin-2-iliden ligantları içeren Ni ve Pt komplekslerini denklemler



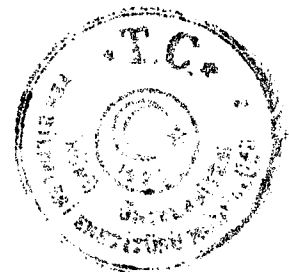
1.20 ye göre elde ettiler [54]. Ayrıca Glos porfirinler ve Arduengo karbenleri arasındaki benzerliği araştırdı [55].

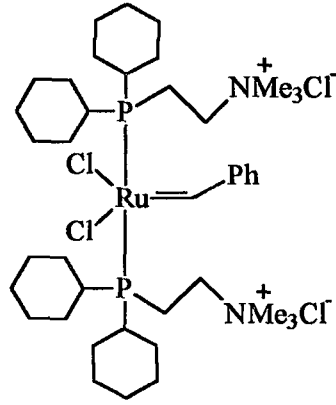


1.4 Homojen Katalizörlerin Sabitleştirilmesi (İmmobilizasyonu)

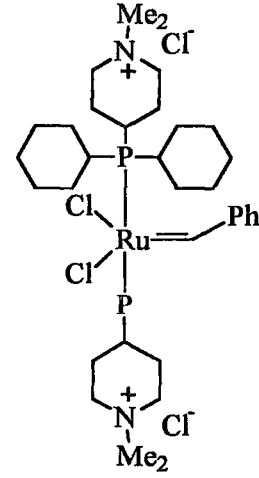
Homojen katalizörler yumuşak koşullarda seçimli davrandıkları halde endüstriyel açıdan tercih edilmezler. Çünkü katalizörün ürün(ler)den ayrılması çok masraf ve emek gerektirir. Katalizör, tekrar kullanılmadığı için ekonomik ve ekolojik yönden çekici değildir. Bu nedenle homojen katalizörün bir başka fazda (sıvı veya katı) sabitleştirilmesi gündeme gelmiştir.

Suda çözünen (sabitleştirilen) katalizörler (bifazik) tepkime bitince basit bir faz ayırımı ile geri kazanılabilir ve tekrar kullanılabilir. Örneğin, katyonik fosfin ligantı içeren rutenyum alkilidenler XV ve XVI suda çözünmekte ve RCM tepkimelerinde kullanılabilir [56].



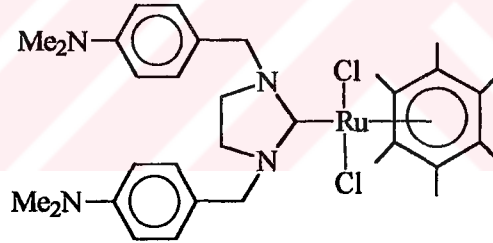


XV



XVI

Bazik $-NMe_2$ grubu içeren imidazol-2-iliden kompleksi (XVII) hidrojen klorürle kuaternerleştirilince (XVII.HCl) suda kolayca çözünmektedir. XVII.HCl sulu ortamda (Z)-3-metilpent-2-en-4-in-1-ölü yüksek verimle 2,3-dimetilfurana dönüştürebilmektedir. En az beş kez ardarda kullanıldığı halde katalitik aktivitenin korunduğu gözlenmiştir [57].



XVII

Organometalik katalizde destek olarak polimerlerin kullanımı yaygındır. Geleneksel metal oksit desteklerin tersine hafif çapraz bağlı (örneğin %2) polistiren(PS)-divinilbenzen (DVB) gibi polimer substratları homojen organometalik kompleksleri heterojenleştirmek için iyi bir araçtır. Polimer destekli organometalik katalizörler, homojen metal komplekslerin hem kimyasal aktivitesini hem de seçimliliğini geleneksel hetreojen katalizörlerin geri kazanımını, ayırma kolaylığını ve kararlılığını birleştirir. İncelenen polimer destekli organometalik katalizörler arasında en popülerleri Rh ve Pt hidro katılma katalizörleri gibi soy metallere dayanır. Çünkü bu pahalı metallerin geri kazanımı ve yeniden kullanımı önemlidir.



1.5 Polimer Destekli Organometalik katalizörler

Polimer destekli organometalik katalizörler, homojen katalizörlerdeki kimyasal aktiviteyi, seçimliliği ve heterojen katalizöre özgü kararlılık ve ayırma kolaylığını bir araya toplamaktadır. Bu “üçüncü tür katalizörler” son yıllarda büyük bir ilgi uyandırmış ve bu konuda birçok çalışma yapılmıştır.

(η -aren)RuCl₂(4-vinilpiridin) komplekslerinin sol-jel polimerizasyonu sonucu ele geçen bileşiklerin (Z)-3-metil-pent-2-en-4-in-1-ol’ü 2,3-dimetilfurana dönüştürmede aktif katalizörler olduğu saptanmıştır [58]. Ayrıca ligant olarak heterosiklik halkalar içeren polimer destekli Pd, Pt ve Rh türlerinin alkenlerin, dienlerin, alkinlerin ve nitroaromatik yapıların indirgenmesinde hidrojenasyon katalizörü olduğu gözlenmiştir [59, 60].

Polimer bağlı maddelerin tepkimeleri otuz yıl önce Merrifield tarafından peptit sentezlerinde kullanılmıştır. Bu teknik polipeptitlerin, oligo ve polinükleotitlerin ve oligosakkaritlerin sentezinde uygulanmıştır. Katı faz tepkimelerinin performansı hızlı ve basit bir metotla maddenin sıvıdan ayrılmasına dayanır. Ara ürünün izolasyonu sentezlerde kolaylık sağlar. Üstelik tepkimede kullanılan maddelerin aşırısının polimerden yıkama yoluyla ayrılması da avantajdır. Bu ekonomik yararın yanı sıra, ekolojik olarak da önem taşımaktadır.

Geçiş metallerinin bu şekilde dönüşümü yirmi yılda fazladır araştırılmaktadır. Temel olarak bir matrikse homojen katalizörün bağlanması farklı yollarla yapılır. En yararlı uygulama donör ligantların desteğe kovalent bağlanmasıdır ve genellikle polistiren gibi organik polimerler kullanılır. Organik polimerlerin tersine inorganik destekler, mekanik kararlılık, çözgen ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılık gibi avantajlara sahiptir [61].

Homojen katalizörün heterojenasyonu için diğer bir yol uygun modifiye monomerik metal komplekslerinin polikondensasyonunu içerir. Alkoksil-silil türevli organometalik öncüllerin hidrolizi ve polikondenzasyonu yoluyla bu materyallerin alkoksisilanların çeşitli tipleriyle aynı anda kondensasyonu polimer bağlı geçiş metal komplekslerinin hazırlanmasında uygun bir yoldur. Böylece yeni özellikler verilmiş hibrit polimerler elde edilebilir.

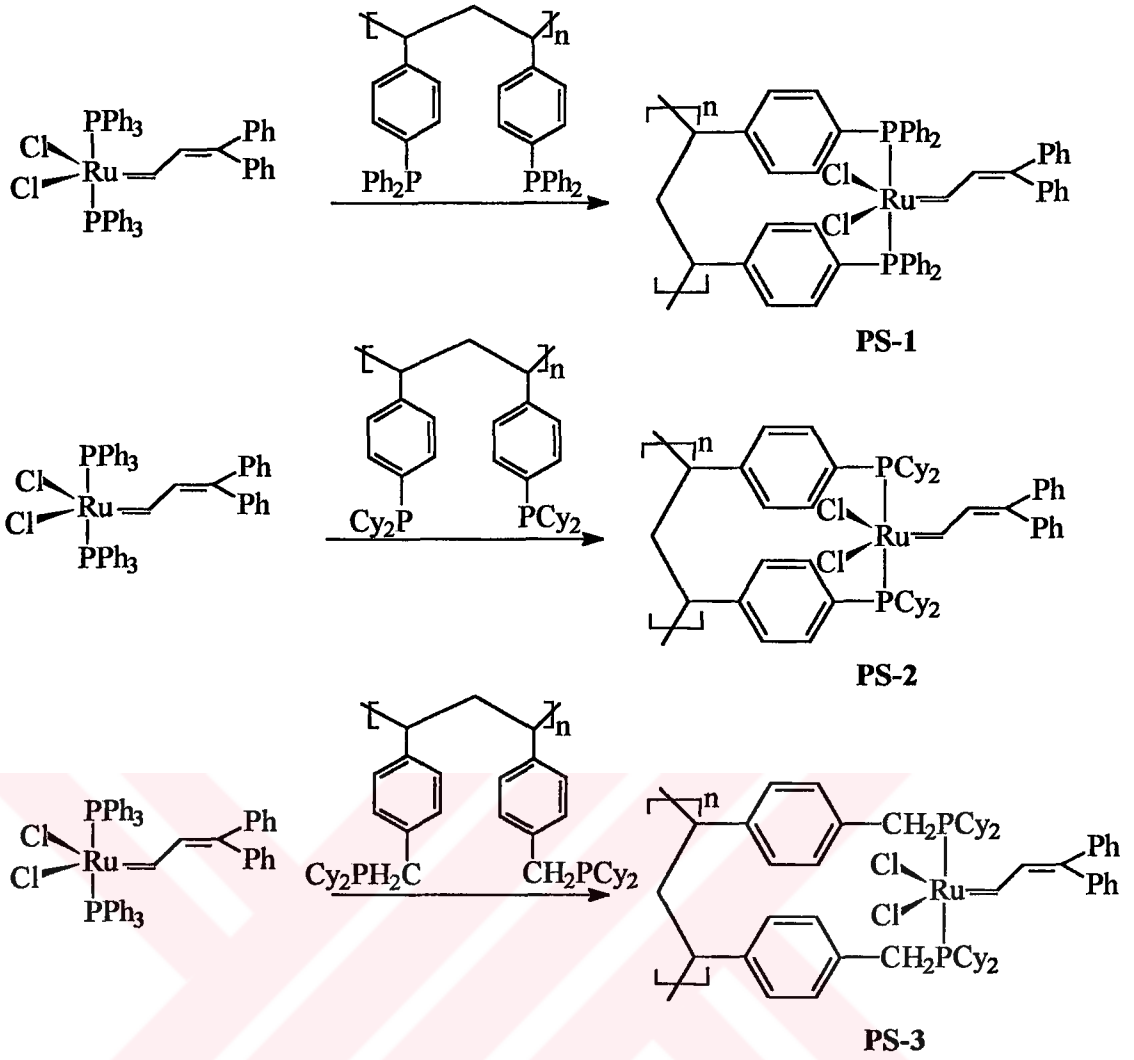


İlk olarak geçiş metal karbonilleri poli-2-vinil-piridin gibi organik polimerle bağlandı. Bu yöntem, polimerizasyon süresince geçiş metalleri bozunmaya uğradığından az kullanıldı [62].

Polimer bağlı katalizörlerle ilgili araştırmaların başlangıcında polistiren ve stiren/divinilbenzen kopolimerleri (Merrifield reçine) organik destek olarak çok çalışıldı. Daha sonraki yıllarda poliviniller, poliakrilatlar ve selluloz gibi polimerlerde kullanıldı.

Son zamanlarda rutenyum vinil karben metatez katalizörleri $Cl_2(PR_3)_2Ru=CH-CH=CPh_2$ (R = Ph [63] veya Cy [64]) sentezlenmiştir. Bunlar siklik olefinlerin halka açılma metatez polimerizasyonu ve asiklik olefinlerin metatezini katalizler. Bu katalizörler hem polimer kimyasında [65-67] hem de organik sentezlerde [66-70] uygulama bulmuştur. Bu bileşikler özellikle siklik monomerlerin ROMP unu katalizler. Bu katalizörlerin fosfin ligantlarının yer değiştirme özellikleri kullanılarak katalizörler PS-DVB'e bağlanmış ve aktiviteleri incelenmiştir [71] Destek madde rutenyum komplekslerinin yaşam sürelerini uzatır ve tekrar kullanımı sağlanır. Bu katı-faz katalizörleri, polimer-destekli olefin metatez katalizörlerinin ilk örneğini oluşturur.





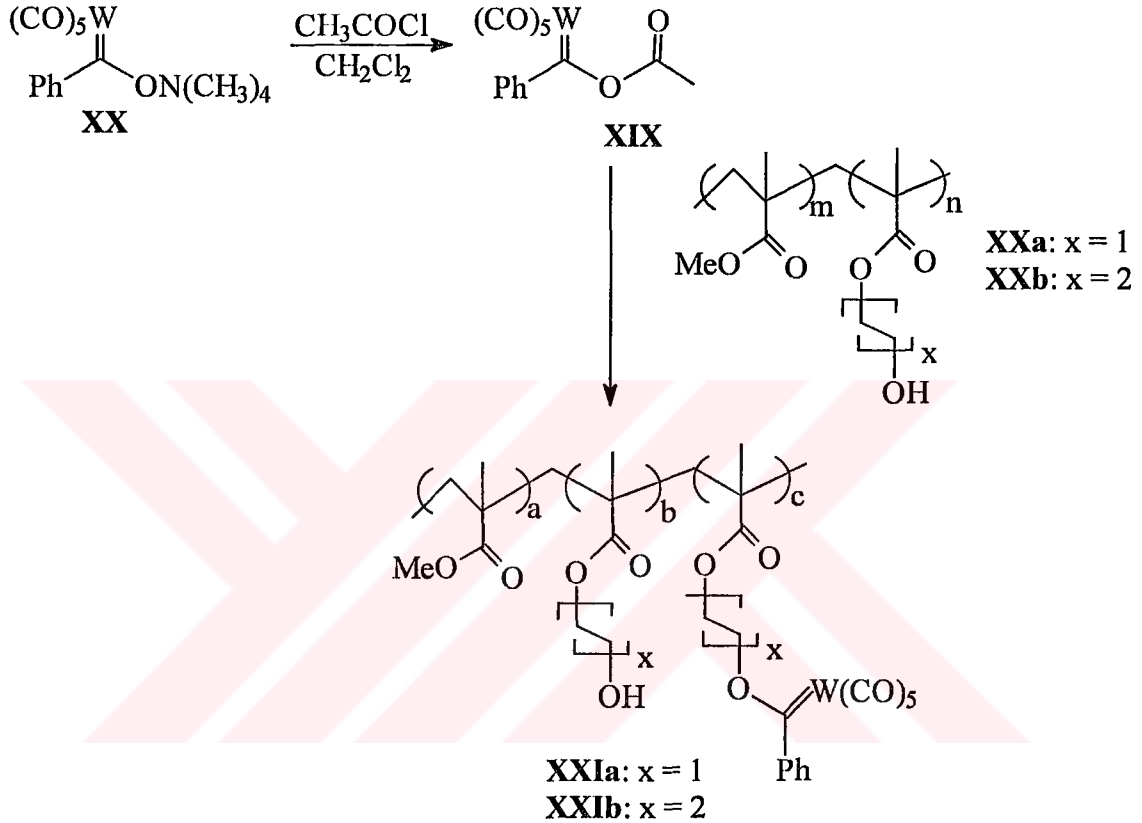
Şema 1.15 Polimer destekli metal-karben komplekslerinin sentezi

Metal karben kompleksleri bir çok tepkimede yer aldıklarından dolayı ilgi ile çalışılmaktadır. Metal karben içeren polimerlerin sentezi sınırlıdır. Fischer tipi alkoksikarbenlerin diaminlerle polikondenzasyonu ve ana zincirde aminokarben içeren polimerler incelenmiştir [72]. Bu uygulama kararlı organometalik polimerlerin elde edilmesine izin verse de aminokarbenlerin elverişsiz reaktivitesi polimerik katalizörler olarak uygulanmalarını engeller. Bu nedenle alkoksikarben içeren bir polimerin sentezi, alkoksikarben reaktif olduğundan, karben temelli polimer eldesi için dezavantajdır.

Alkoksikarben içeren polimerleri elde etmek için ilk çalışmalar Macomber tarafından yapılmıştır. $[(CO)_5W=C(OCH_3)CH=CH_2]$, pentakarbonil metoksinil karbenin, polimerizasyonu yapılmıştır. Şüphesiz bu metal-karben içeren polimerlere doğrudan yaklaşım olmasına rağmen, kararsız monomerlerin izolasyonu gerekmektedir ve elde edilen polimer karben birimi oksidatif olarak bölünmeksizin çözünmemektedir.

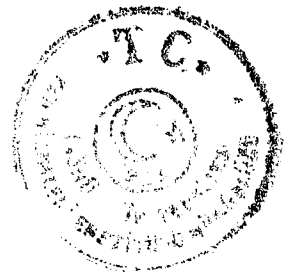


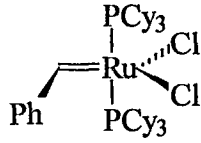
Bu bilgilere dayanarak yan zincirde alkoksikarben içeren polimerlerin hazırlanmasında yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Yöntemde asetoksikarbenler önce alkollerle etkileştirilmiş ve alkoksikarbenlere dönüştürülmüştür. Pentakarboniltungsten asetoksifenilkarbenin (XIX) hidroksi gruplu metil metakrilat (MMA)ın kopolimeri [ya 2-hidroksietil metakrilat poli (MMA-ko-HEMA) (XXa) ya da 4-hidroksibütül metakrilat poli (MMA-ko-HBMA) (XXIb)] ile tepkimesi incelenmiştir (Şema 1.15).



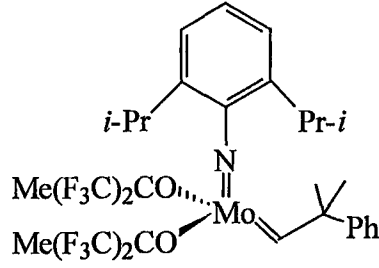
Şema 1.15 Fischer tipi polimer destekli karben komplekslerinin sentezi

Olefin metatezi karbon-karbon çifte bağının oluşumu için iyi bir metot olarak geliştirildi. Reaksiyon Grubbs (XXII) [73] ve Schrock (XXIII) [74] katalizörleri ve ilgili matalokarbenler kullanılarak yapıldı. Ticari olarak elde edilebilen Grubbs katalizörü (XXII) avantajlara sahiptir. Buna rağmen pahalı ve geri dönüşümsüzdür. Tepkime ürünleri rutenyum bileşikleriyle bozunur, kromatografik saflaştırma gerekir. Maksimum geri dönüşüm ve katalizörün yaşam süresinin uzatılması ve daha düşük fiyat ve minimum saflaştırma sağlayan olefin metatez katalizörlerine ilgi artmıştır.



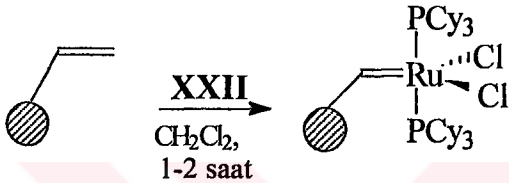


XXII



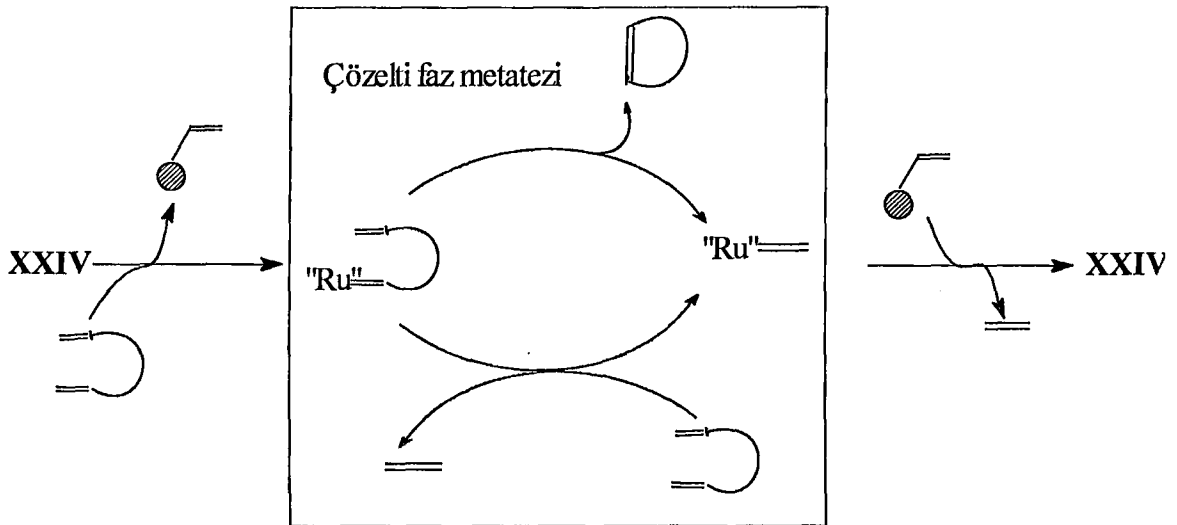
XXIII

Son zamanlarda polimer destekli 'bumerang'(geri dönüşümlü) katalizörünün XXIV, kullanımı bildirilmiştir. Bu katalizör Grubbs karben kompleksinin vinil polistirenle CH₂Cl₂ içerisinde karıştırılmasıyla hazırlanmıştır.

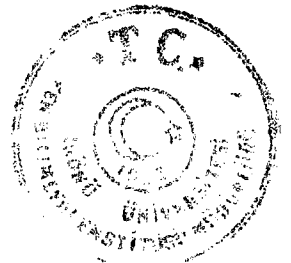


XXIV

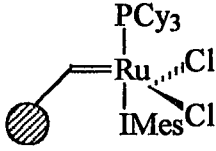
Burada metalokarben çözelti fazına tersinir olarak bırakılır ve reaksiyondan sonra polimer destekli katalizör geri alınır ve buna 'bumerang etki' denir. Böylelikle ürünlerdeki rutenyum bozunması minimuma indirgenir ve katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümü gerçekleştirilir [75].



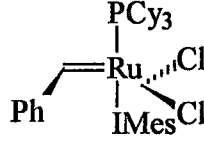
Şema 1.17 Bumerang katalizörüne ait mekanizma



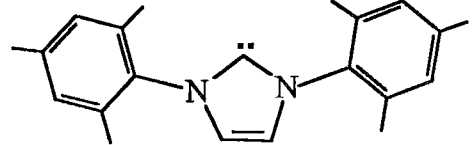
Daha sonra Grubbs ve Nolan tarafından hazırlanan XXVI kompleksinden [76, 77] elde edilen ikinci tür polimer destekli bumerang katalizörü XXV hazırlanmıştır. Bu katalizörde ise XXIV kompleksindeki fosfinlerden biri yerine Arduengo karbeni (IMes) [78] kullanılmış ve komplekse ekstra kararlılık kazandırdığı anlaşılmıştır. Kompleks toluen içerisinde 14 gün kaynatılmasına rağmen bozunma gözlenmemiştir. Grubbs katalizörü (XXII) ise oda sıcaklığında CH₂Cl₂ de bir saat içinde bozunmaktadır.



XXV



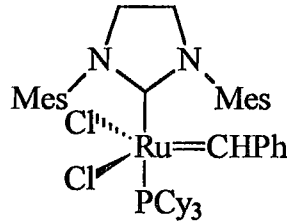
XXVI



Imes

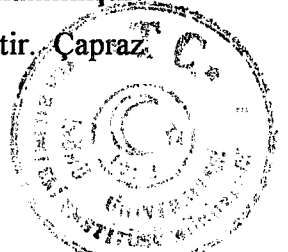
XXIV ve XXV katalizörleri aktivite bakımından da karşılaştırılmıştır. Dienlerin halka kapanma metatezinde XXV katalizörünün daha etkili olduğu görülmüştür. XXV katalizörünün yaşama süresi daha uzundur ve daha fazla çevrimde kullanılmıştır [79]

Olefin metatezi XXII ve XXIII tipi katalizörlerin elde edilmesinin bir sonucu olarak sentetik organik kimyada etki yapmıştır. Küçük, büyük ve geniş halkaların oluşması için, halka kapanma metatezinin potansiyeli tamamen tanımlanmış ve bu katalizörlerin çapraz metatez, halka açılma metatez ve çevrilme reaksiyonlarında uygulaması bulunmuştur. NHC ligantları fosfin ligantlarından daha kuvvetli Lewis bazlarıdır, bu yüzden XXVI ve XXVII de fosfin ligandının metatezin ilk basamağında metalden ayrıldığı öne sürülmüştür.



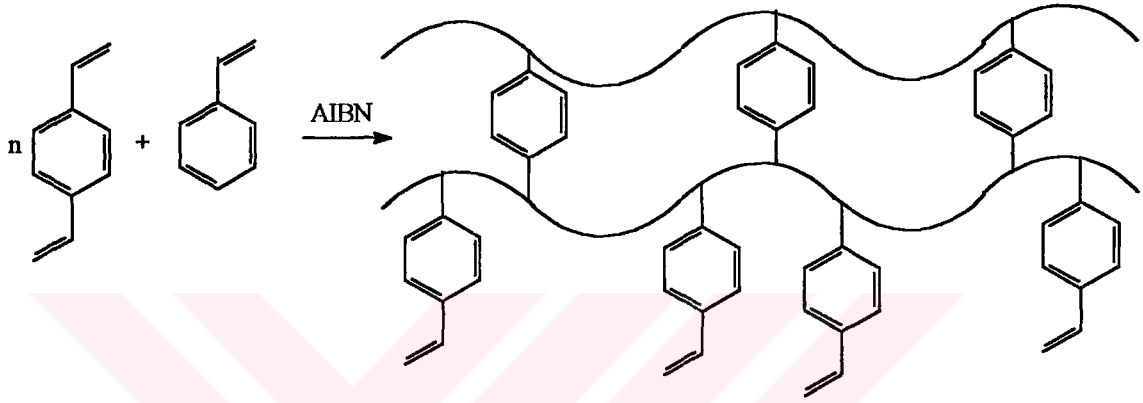
XXVII

Geçiş metal katalizörleri için makrogözenekli polimerler kullanılmıştır. Makrogözenekli reçineler kuru halde iyi gelişmiş gözenekli yapıya sahiptir. Çapraz



bağlı Merrifield reçinenin tersine, gözenekli yapı şişme olmaksızın çözgen ve reaktiflerin girişine olanak sağlar. XXII, XXVI ve XXVII nin makrogözenekli polimerlere immobilizasyonu yapılmıştır.

Poli-DVB makrogözenekli reçine, divinilbenzenle toluenden hazırlanmıştır. Katalizörler bu desteğe basit bir emdirme tekniği kullanılarak bağlanmıştır. Bunun için katalizörün toluendeki çözeltisi polimer süspansiyonuna eklenerek karıştırılır. Elde edilen katı yıkanarak kurutulmuştur. Katalizörler belirgin bir aktivite kaybı olmadan dört çevrimde kullanılabilmiştir. Bu sistem hazırlama kolaylığına sahiptir [80].

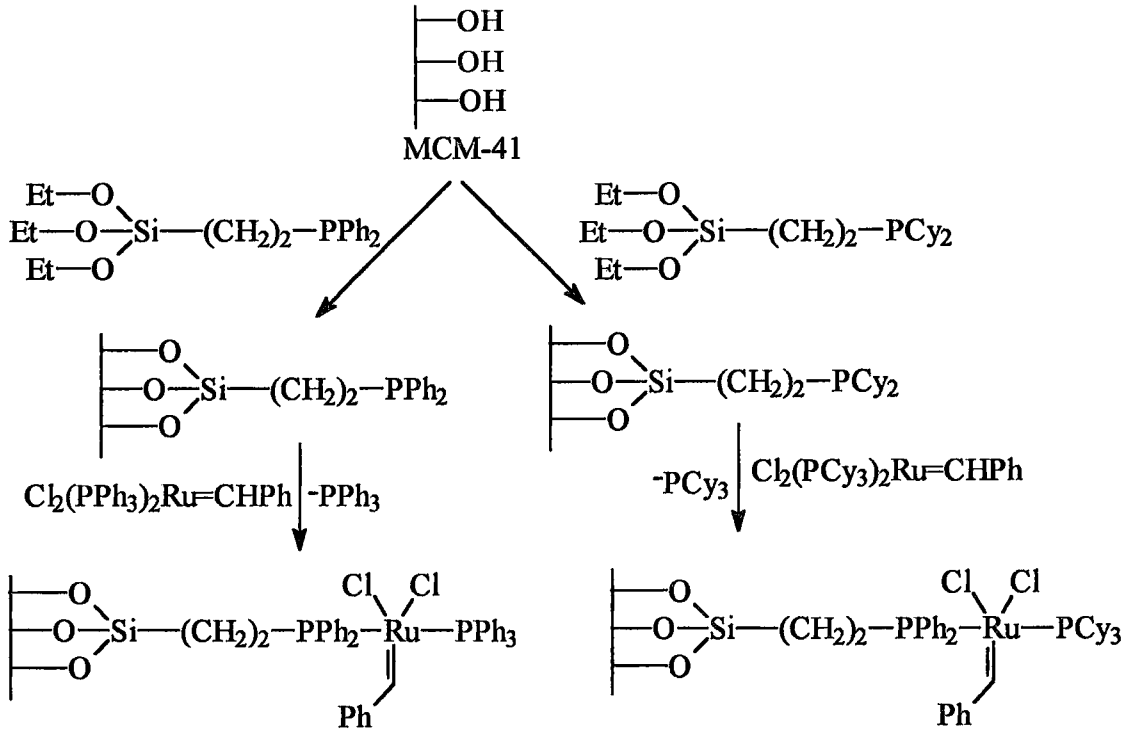


Şema 1.18 Poli-divinilbenzen (Poli-DVB) hazırlanması

1992’de MCM-41 materyalinin hazırlanması hibrit katalizörlerin hazırlanmasında büyük bir gelişmeye neden olmuştur. Tek tür mesogözenekli yapının oluşumu yeni bir immobilizasyon tekniği oluşturmuştur. Büyük gözenek boyutu, büyük organik ve organometalik moleküllerin boşluklara kolaylıkla geçmesine izin verir ve yüzeyle en uygun etkileşimi sağlar. MCM-41’in düzenli gözenek boyutu, klasik anorganik desteklerin sağlamadığı şekil seçiciliğini sağlar.

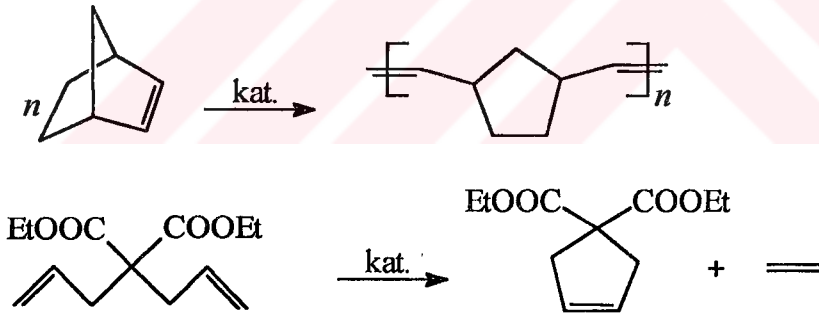
Mesogözenekli materyal üzerine Grubbs katalizörünün yerleştirilmesi iki basamakta yapılır. İlk basamakta silika yüzey fosfin türevine dönüştürülür ve ikinci basamakta ligant değişimi yoluyla homojen katalizörün bağlanması gerçekleştirilir [81].





Şema 1.19 Grubbs tipi metatez katalizörünün immobilizasyonu

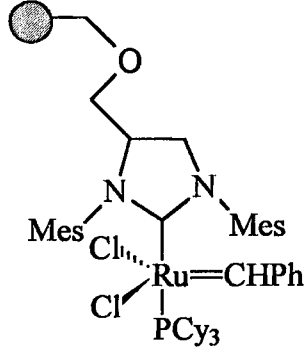
Elde edilen bu katalizörlerin halka açılma metatez polimerizasyonunda ve halka kapanma metatezin de aktif oldukları belirtilmiştir.



Şema 1.20 Norbornenin halka açılma metatez polimerizasyonu ve dietildialilmalonatın halka kapanma metatezi

Desteğe bağlı rutenyum kompleksi, XXVII, çözüdür katalizör XXVI'nın sentezine benzer şekilde ligant değişimiyle hazırlanır. Bu yaklaşım uygun immobilize ligant öncülünün hazırlanmasını gerektirir [82].



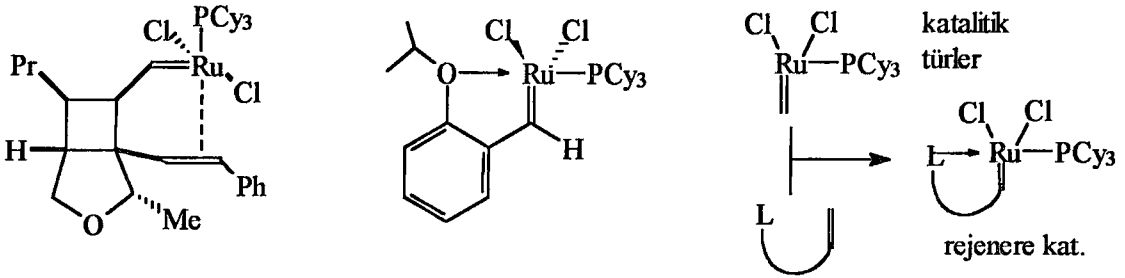


XXVIII

XXVIII katalizörü ilk olarak malonik asit dietil esterin halkalaştırılmasında kullanılmıştır.

Katalizörün kolay ayırımı ve daha sonra tekrar kullanımı hem endüstriyel hem de akademik çalışmalarda çok önemlidir. Atom ekonomisi [83] bakış açısından bir katalizör ideal olarak elde edilmeli ve tekrar kullanılabilir olmalıdır. Bu açıdan, immobilize veya heterojen katalizörler homojen türlerine göre kendilerine özgü kullanım ve ekonomik avantajlar sunarlar. İlk çözünür polimer bağlı olefin metatez katalizörleri (Grubbs katalizörü ve polietilen glikol (PEG) den türeyen) Qingwei Yao tarafından tanımlanmıştır [84]. Yeni PEG bağlı katalizörler dikkate değer kimyasal kararlılık sergiler ve tekrar kullanılabilir ve α , ϕ -dienlerin halkalaşmasında kullanılır.

Metatez katalizörlerinin immobilizasyonuna Snapper [85] ve Hoveyda [86] yeni bir yaklaşım getirmişlerdir. Hoveyda ve çalışma arkadaşları XXIX katalizörünün kolon kromatografisiyle geri kazanıldığını ve tekrar kullanıldığını göstermişlerdir. Üstelik bu kompleksler Grubbs katalizöründen daha büyük oranlarda metatezi katalizlemektedir.

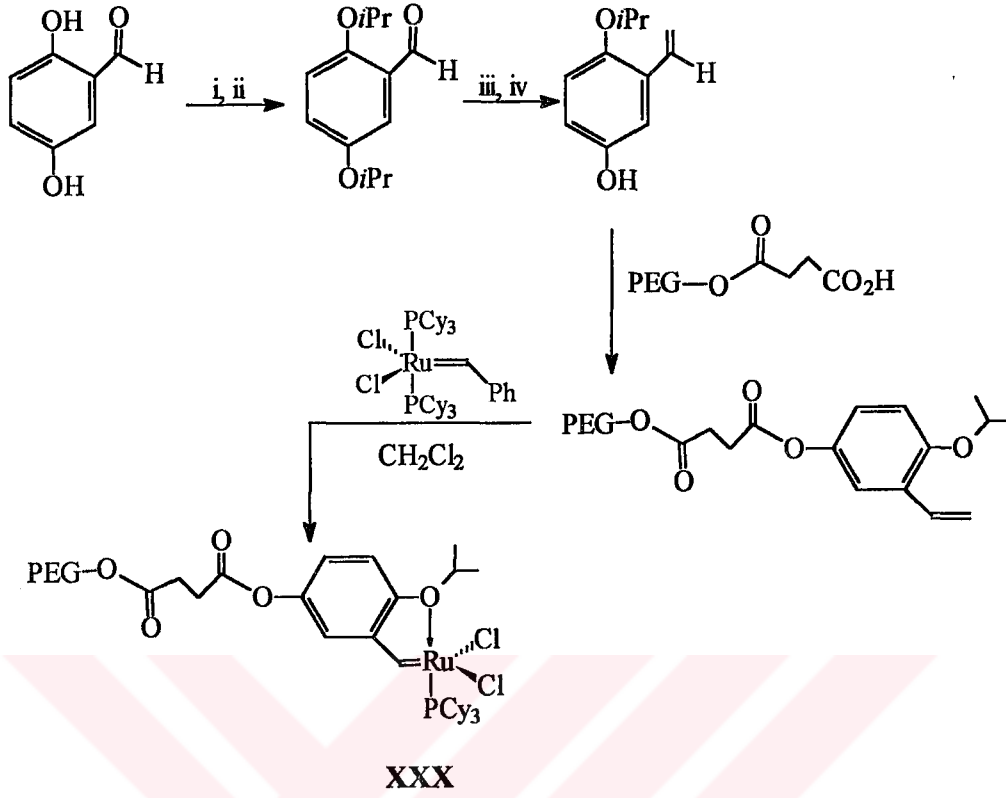


XXIX

Polimerik desteğe bağlı XXIX'un tekrar kazanılabilirliği ve kullanılması destek olarak polietilenglikol gibi çözünür polimer kullanmanın avantaj olacağını düşündürdü. Çünkü bu standart homojen şartlar altında kataliz tepkimesine izin verir ve çöktürme



süzme gibi işlemlerle katalizörün geri kazanımı basit bir şekilde yapılabilir. Aşağıda polimer destekli katalizöre ilişkin tepkime şeması verilmiştir.



Şema 1.21 Çözünür polimer PEG-bağlı rutenyum karben kompleksinin hazırlanması. i) Et_3N , DMF, 0°C ; ii) ${}^t\text{PrI}$, $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$, 25°C , 10 saat; iii) $\text{Ph}_3(\text{CH}_3)\text{P}^+\text{Br}^-$, thf; iv) NaOBu^t , MeOH.

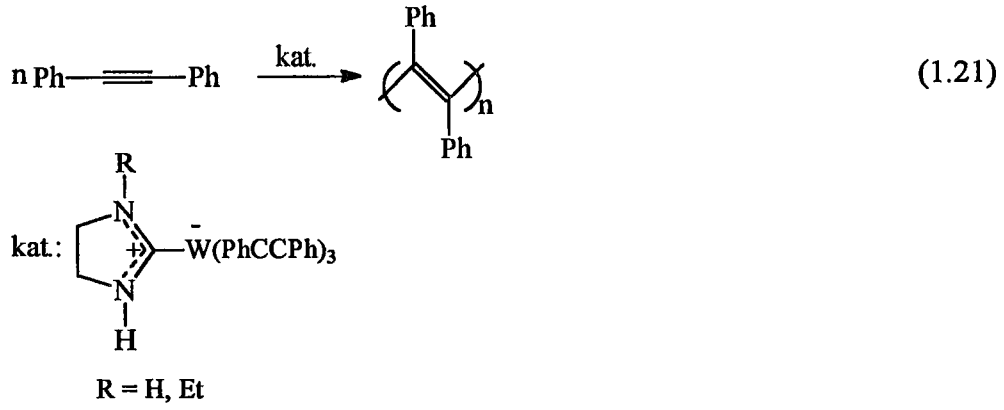
Bu katalizör kullanılarak katalitik çalışmalar yapılmış ve sekiz kullanımdan sonra katalizörün aktivite kaybı çok az olmuştur. Katalizör tepkime sonunda dietil eterle çöktürülerek geri kazanılmıştır.

1.6 Aromatik Olmayan *N*-heterokarben Komplekslerinin Uygulama Alanları

1.6.1 Alkinlerin polimerizasyonu

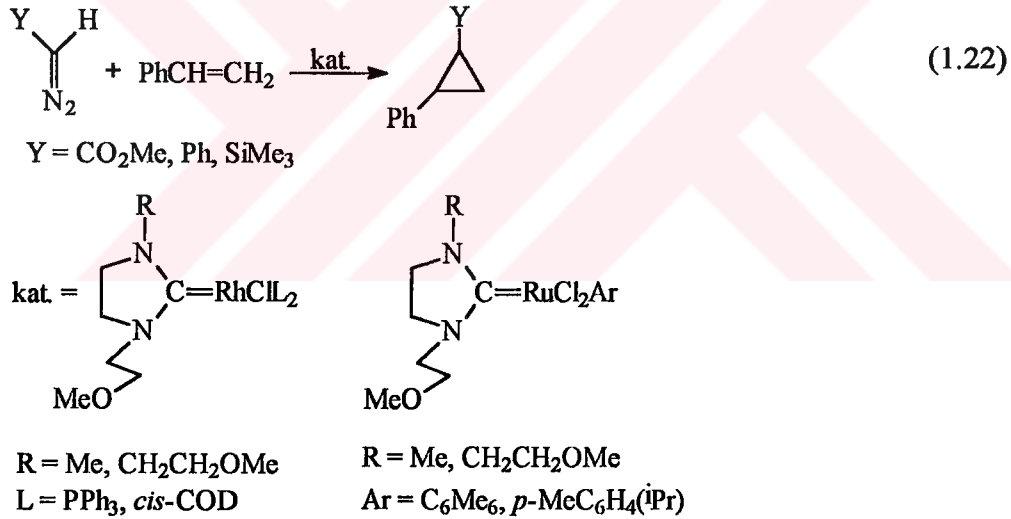
Tungsten NHC kompleksleri difenilasetilenin polimerleştirilmesinde katalizör olarak kullanılmıştır (1.21) [87].





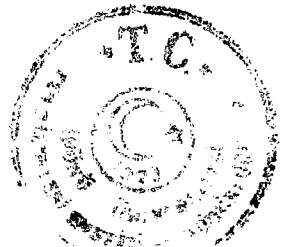
1.6.2 Olefin siklopropanasyonu

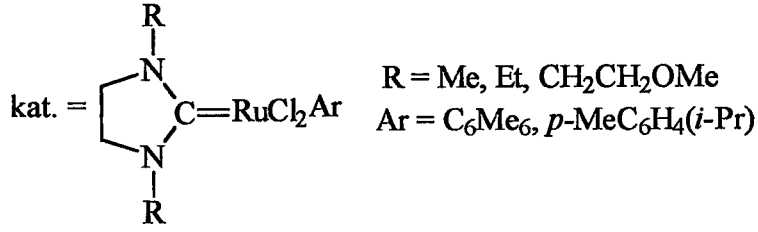
Çetinkaya ve arkadaşları azot atomu üzerinde 2-metoksietil sübstitüenti taşıyan imidazolin-2-ilidini kullanarak rodyum(I) ve rutenyum(II)' nin NHC komplekslerini hazırlamışlar ve diazoalkanlarla olefinlerin siklopropanasyonunda etkin katalizör olduğunu kanıtlamışlardır (1.22) [88].



1.6.3 Furan sentezi

1997'de Çetinkaya ve Dixneuf [Ru(*p*-simeu)Cl₂L] tipi rutenyum(II) karben komplekslerinin ilginç bir uygulamasın bildirdiler. Katalitik bir reaksiyonda (*Z*)-3-metilpent-2-en-4-in-1-ol, 2,3-dimetilfurana dönüştürüldü. (1.23) [89]. Katalizörün reaktivitesi karben ligantının yapısına bağlıdır.





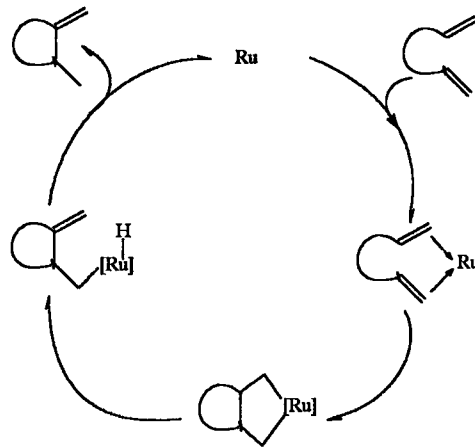
1.6.4 Olefin metatezi ve siklik izomerizasyon

Son on yıl organik kimyada olefin metatezinin gelişmesine tanık olmuştur. Halka kapanma metatezi (RCM) ve halka açılma metatezi (ROM) ilginç ve önemlidir [90].

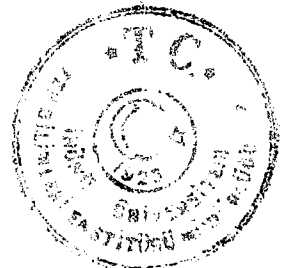
1,6-dienlerin siklik izomerizasyonunun organometalik bileşikler tarafından katalizlendiği son yıllarda keşfedilmiştir ve oluşan ürünler organik kimyada önemli bileşiklerdir [91].

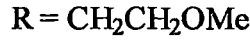
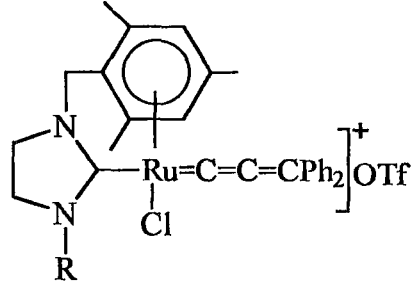


Siklik izomerizasyonda herhangi bir molekül kaybı olmadığı için atom ekonomi tepkimelerine verilebilecek en iyi örneklerden biridir. Tepkime mekanizmasının şema 1.22' de gösterildiği gibi ilerlediği düşünülmektedir.



Şema 1.22 Siklik izomerizasyona ait mekanizma





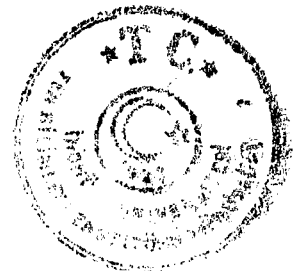
XXXI

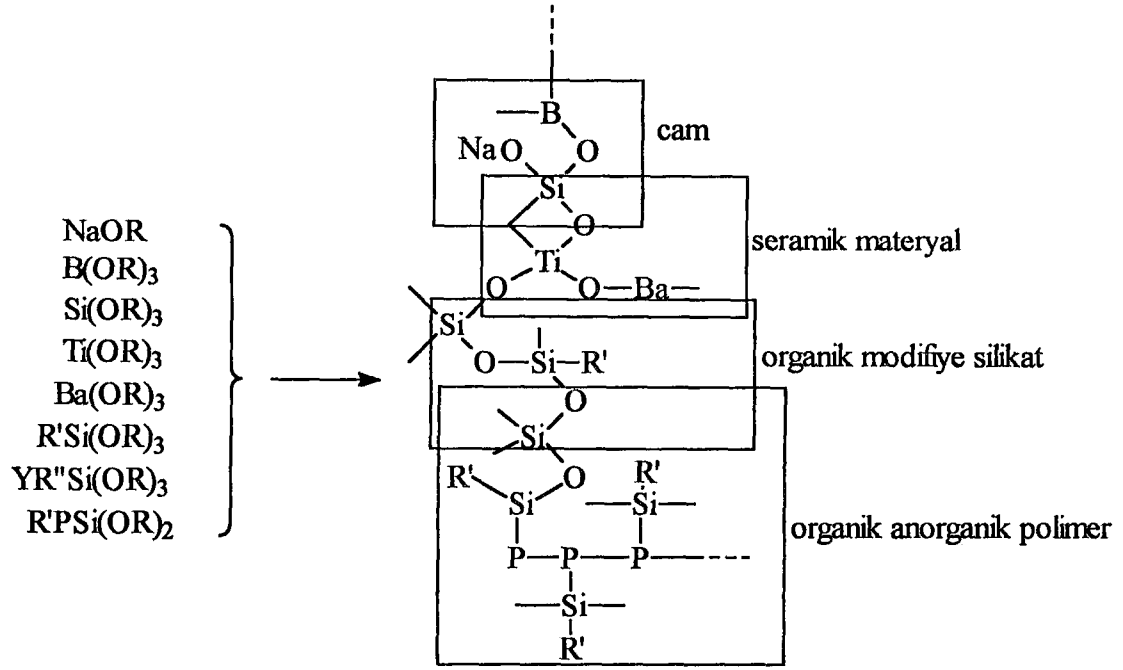
XXXI tipindeki komplekslerin kelat aren-karben ligantlarının azot üzerindeki diğer substitüyente (R) bağlı olarak seçimli metatez ya da sikloizomerizasyon ürünü verdiği saptanmıştır [92].

1.7 Organometalik Kimyada Sol-Gel Prosesi

Sıvı fazdan (çözelti veya kolloidal çözelti) katı faza (iki veya daha fazla jel) dönüşüm sol-jel prosesi olarak adlandırılır. Tepkime ortamı su veya organik çözümlerdir [93]. Katı partiküllerin sıvı içerisindeki kolloidal süspansiyonu sol olarak bilinmektedir. Sol-jel prosesinde değişik fonksiyonel grup içeren metal veya ametal kolloidleri metal organik bileşikler ile hazırlanmaktadır. Bu maddeler suda çözüldükleri zaman kolloidal bir çözelti oluştururlar. Bu çözelti su ile etkileştirilirse jel oluşur. Tetraetoksisilan (TEOS) bu prosede en çok kullanılan başlangıç maddesidir. Monomer birimlerinin ikiden fazla bağlarla oluşturdukları molekül büyüklüğü makroskopik boyuta ulaşana kadar sürer Jel noktası en son bağ oluşana kadar devam eder ve bu yapı jel olarak bilinir [94].

Bu işlemde genel olarak kullanılan maddeler ve elde edilen ürünler Şema 1.23'de verilmiştir.

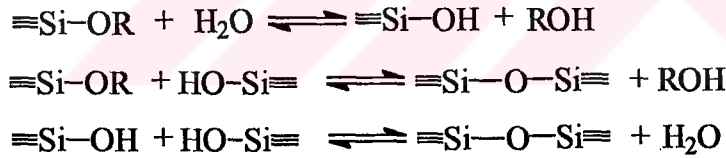




P = Polimerleşebilen ligantlar

Şema 1.23 Sol-jel prosesinde kullanılan maddeler ve elde edilen ürünler

Silikat jeller hidrolizlenen monomerik, tetrafonksiyonel alkoksit öncülleri ile sentezlenir, mineral asit veya bazları katalizör olarak kullanılır. Hidroliz veya kondenzasyon tepkimeleri aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

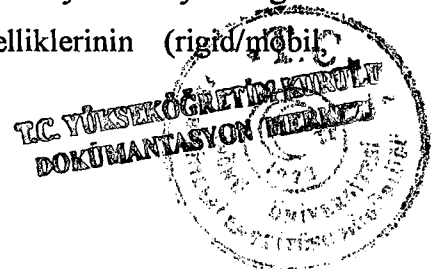


Şema 1.24 Bir alkoksisilanın hidrolizi ve kondenzasyonu

Sol-jel işleminde, şartlara bağlı olarak (reaksiyon bileşenlerinin molar oranı, öncülün tipi, reaksiyon pH'ı ve sıcaklığı) hacimli jeller, filmler, fiberler ve tozlar gibi farklı ürünler elde edilebilir. Organometalik katalizör desteği olarak uygulamalarda en uygun ürün şekli sol-jel silika tozudur ki, amonyak katalizörlüğünde TEOS (tetraetoksisilan)'ın hidroliz ve kondenzasyonu ile elde edilir [95].

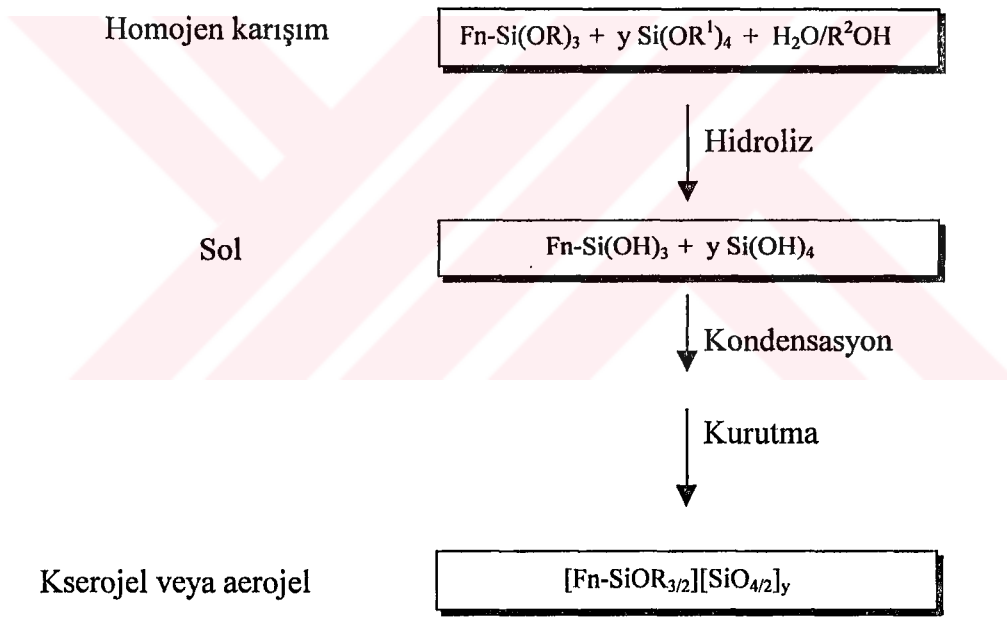
Sol-jel işlemleri farklılıklarından dolayı materyal biliminde ve teknolojisinde gelişmiştir. Sol-jel yöntemi uygun desteklerin hazırlanmasında büyük kolaylık sağlar.

Sol-jel öncüllerinin modifikasyon kolaylığı matriks özelliklerinin (rigid/mobil



hidrofilik/hidrofobik) düzenlenmesini sağlar. Bu işlem iki veya daha fazla monomerin aynı anda kokondensasyonu yoluyla yapılır.

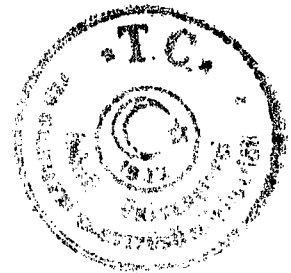
Şema 1.25'de ideal bir sol-jel işlemi için basamaklar özetlenmiştir. Hidroliz alkoksisilanın suyla karıştırılması ile yapılır. Hidroliz normal koşullar altında çok yavaş olduğundan, tepkimenin tamamlanması ve hızlanması için katalizör gereklidir. Elde edilen silanollar, siloksan bağlarını oluşturmak üzere kondense olurlar. Kondensasyon tepkimeleri polisiloksan çözeltisini verir. Dallanma ve çapraz bağlanma jel için yeterince büyüme oluşuncaya kadar devam eder. Elde edilen jel çözgen içine serpiştirilmiş katı polimer ağı içerir. Daha sonraki kurutma basamağında ağ çözgenini kaybederek büzülür ve polisiloksan kserojel oluşur. Eğer ıslak jel süperkritik şartlar altında kurutulursa ürün aerojel olarak adlandırılır [96].



Şema 1.25 Fonksiyonel grup içeren trialkoksisilanların, $FnSi(OR)_3$, tetraalkoksisilanla, $Si(OR)_4$, kondensasyonu için sol-jel yöntemi. Fn =Fonksiyonel grup.

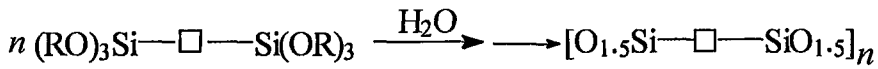
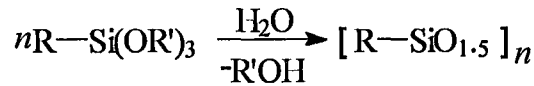
Farklı alkoksisilanlar spesifik rol oynar:

1. Monofonksiyonel alkoksitler, $(R^1R^2R^3SiOR)$ sol-jel tepkimesi veya silika camların yüzeylerine hidrofobize olduktan sonra kalan hidroksil gruplarının uzaklaştırılmasında son kaplayıcı olarak davranır.



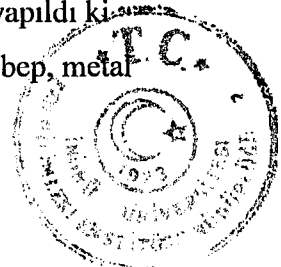
2. Dialkoksisisilanlar ($R^1R^2Si(OR)_2$) ağ oluşturuçular olarak davranmaz. Yinede zincir oluşturma eğilimleri ağda esneklik sağlar. En yaygın R^1 (veya R^2) süstitüenti metil veya fenil gruplarıdır.
3. Trialkoksisisilanlar ($R^1Si(OR)_3$) genellikle organik grupların anorganik ağa girişlerinde öncüller olarak davranırlar. Eğer herhangi bir kokondensasyon kullanılmaksızın polikondensasyon meydana gelmişse iki boyutlu kıvrılmış tabaka yapısı oluşur.
4. Metal alkoksitler tipik anorganik ağ oluşturuçulardır. Bunlar organosilikon birimleri arasında çapraz bağlayıcı maddeler olarak davranırlar ve materyalin sertliğini artırırlar. En çok kullanılanları tetraalkoksisisilanlar $Si(OEt)_4$ (TEOS) ve $Si(OMe)_4$ (TMOS) dur. Fakat alüminyumalkoksitler ($Al(OR)_3$; $R=^iPr$) de kullanılır. Bunlara ilaveten geçiş metal alkoksitleri de, $M(OR)_4$ ($M=Ti, Zr$), kullanılır [97].

Anorganik katıların hazırlanması için, sol-gel işlemi temel olanaklar sunar, ve son zamanlarda hibrit organik-inorganik materyallerin hazırlanmasında ilgi ile çalışılmıştır. Tek faz hibrit materyaller hidrolizlenmeyen Si-C bağları içeren süstitüye alkoksisisilanların hidroliz ve polikondensasyonu ile elde edilir, ve organik kısmın yapısında değişiklikleri mümkün kılar. $RSi(OR')_3$ durumunda, hidroliz-polikondensasyon bir katı oluşturur ki organik grupların çoğu yüzeyde yerleşir ve elde edilen yapılar, seramik öncüller olarak veya silika matrikse metal kompleks kısımlarının bağlanması için modeller olarak çok kullanılır [98].



Polisilillenmiş moleküller durumunda silika matrikse eşlik eden organik birimli katılar elde edilir..

Tek faz organik-anorganik hibrit katıların, organometalik moleküllerden hazırlanması tanımlanmıştır. Metal merkezlerin katılara girişi büyük bir gelişmedir, bu merkezler redoks, paramagnetizm, dipol momentleri, optik özellikleri gibi fiziksel özellikleri artırılabilir. Şimdiye kadar teşebbüsler sadece bifazik sistemlerde yapıldı ki “dopant (yükleme maddesi)” yıkamayla katıdan kolayca uzaklaşabilir. Ana sebep, metal



merkezlerinin yüksek reaktivitesinden kaynaklanır. Burada bazı aril $\text{Cr}(\text{CO})_3$ birimleri içeren katıların kimyasal kararlılığı aromatik öncüllerden kserojellerin kompleksleşmesiyle elde edilmiştir.

Karakterizasyonu yapılmış katalizör sistemlerinin gelişmesi, hızlı ve seçici kimyasal dönüşümleri sağlamıştır ve aynı zamanda tamamen üründen geri dönüşüm çalışmaları devam etmektedir. Oldukça aktif ve selektif yeniden kullanılabilir katalizör sistemleri bulunmasına rağmen, bir çok sistem için ana problem katalizörün kararlılığı ve ürün fazından katalitik materyalin uzaklaşmasıdır.

Katalizörün ayırımını kolaylaştırma çalışmalarında, homojen katalizör polimerik organik, anorganik veya hibrit desteklere ve son zamanlarda dendrimerik desteklere bağlanmaktadır. Silika gibi anorganik materyaller özellikle, yüksek fiziksel dayanıklılık ve kimyasal olarak uygun hale getirilir.

Alkoksisilan fonksiyonu monofosfin ligantları ticari olarak satılan silikaya bağlanmıştır. Silika-destekli katalizörlerin hazırlanmasında alternatif, sol-jel prosesi kullanılarak Pansler tarafından yapıldı. Tetraalkoksilan ve fonksiyonize trialkoksilanların kokondenzasyonu yapıldı. Sol-jel tekniği farklılığından ve ılımlığından dolayı katalizör immobilizasyonu için ideal bir tekniktir.

Homojen hidroformilasyon katalizörü, polisilikat desteğe kovalent olarak bağlanmıştır. İmmobilize geçiş metal kompleksi $[\text{Rh}(\text{A})\text{CO}]^+$, burada A, *N*-(3-trimetoksilan-*n*-propil)-4,5-bis(difenilfosfino)fenoksazin, hem sol-jel prosesiyle hemde silikaya kovalent bağlanmasıyla hazırlanmıştır. Bu katalizör lineer aldehitler için % 94.6 oranında seçici hidroformilasyon göstermiştir [99].

1.8 Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz, bir örneğe ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik yöntemleri ifade eder. Termal analiz cihazlarının ölçüm temeli, analiz edilmek istenen madde üzerine sıcaklığın (ısıtma veya soğutma şeklinde) belli bir program altında verilmesi, verilen sıcaklığa bağlı olarak madde üzerindeki değişimlerin belli tayin sistemleri ile ölçülmesi ve sıcaklığa karşı bu değişimin grafiğe geçilmesidir.

Maddeler ısıtıldıklarında veya soğutulduklarında çeşitli değişimlere maruz kalırlar. Bu değişimler maddenin hal değişimleri, maddenin entalpisindeki değişimleri yapıdaki uçucu bileşenlerin belli sıcaklıkta sistemden uzaklaşmasından dolayı maddenin



ağırlığındaki azalmalar, belli sıcaklıkta maddenin ortam gazları ile reaksiyonu sonucu (oksitlenme gibi) oluşan ağırlık değişimleri, belli sıcaklıklarda maddenin boyutlarındaki değişimler (genişleme, büzülme vb) yine sıcaklığa bağlı olarak maddenin elektriksel direncindeki değişimler olarak belirtilebilir.

1.8.1 Diferansiyel termal analiz

Diferansiyel termal analiz (DTA) bir örnek ile inert bir referans maddesinin aynı koşullar altında ısıtılması sırasında, örnekteki ısı alışverişi nedeniyle örnek ile referans maddesi arasında meydana gelen sıcaklık farkını kaydeden bir tekniktir.

Örnek ile referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, örnekte bir kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlenecektir. Eğer bu olaylarda örnek maddesinden bir ısı açığa çıkıyorsa, örneğin sıcaklığı referans maddesine göre geçici olarak yükselecek ve bu da DTA eğrisinde ekzotermik pik meydana getirecektir; eğer örnek maddesi ısı soğuruyorsa, örneğin sıcaklığı geçici olarak referans maddesinin sıcaklığının gerisinde kalacak ve bu da endotermik bir pik oluşmasına yol açacaktır.

DTA'nın kullanımı TG'den daha yaygındır çünkü sadece kütle değişimini içeren tepkimelerle sınırlı değildir. Isının absorplandığı veya verildiği her olaya uygulanabilir. Endotermik olaylara örnek olarak erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon ve desorpsiyon sayılabilir. Adsorpsiyon olayı genellikle ekzotermik bir değişimdir, buna karşılık kristal faz değişimleri ekzotermik veya endotermik olabilir. Kimyasal tepkimeler ise hem endotermik hemde ekzotermik pikler oluşturur.

DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analize uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlemlendiği ve şekli, örneğin bileşiminin tayininde kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru oratılıdır. Orantı katsayısı, fırının ilk sıcaklığı, ısıtma hızı, örneğin tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenir. Ayrıca eğrinin şekli, tepkime kinetiğinin değerlendirilmesine de yardımcı olur.

Örnek ve referans maddeleri aynı fırın içinde ayrı kaplara konur. Kaplar çoğunlukla platinden yapılmıştır ve birbirine mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilir. Sıcaklıklar, örnek kaplarına yakın yerleştirilmiş termočiftler ile izlenir [94].



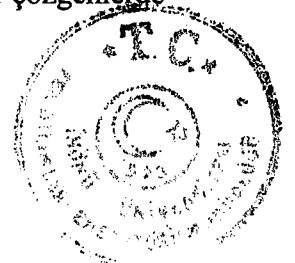
1.9 Çalışmanın Amacı

Son zamanlarda *N*-heterosiklik karbenlerin geçiş metal kompleksleri dikkate değer bir ilgi odağı olmuştur. Çünkü bunlar Pd-katalizli Heck veya Suziki eşleşme reaksiyonları, CO-C₂H₄ kopolimerizasyonu, Rh-katalizli siklopropanasyon, hidrojenasyon, hidroformilasyon ve hidrosilasyon gibi önemli dönüşümlerde; Ru-katalizli furanizasyon, metatez (RCM) ve sikloizomerizasyonda katalizör ve katalizör öncülü olarak davranırlar. Yaygın olarak kullanılan fosfin komplekslerinin aksine, karben kompleksleri ısı, oksijen ve neme karşı karalılık gösterirler. Karben komplekslerindeki metal-karbon bağları tipik fosfin komplekslerindeki metal-fosfor bağından daha kuvvetlidir. Bu özellik, katalitik şartlarda serbest metalin bırakılmasını içeren zayıf metal-ligant etkileşimleri ile ilgili problemleri ortadan kaldırır.

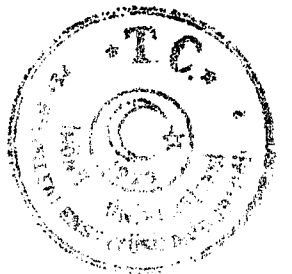
Homojen katalizörler, bazı sınırlı kullanıma sahiptir, çoğunlukta üründen ayırım zorluğu vardır. Homojen katalizörlerin tepkime ortamında kolaylıkla uzaklaştırılmamaları en büyük dezavantajlarıdır. Homojen ve heterojen katalizörlerin avantajlarını bir araya toplamın en iyi yolu uygun materyaller üzerine çözünür ve katalitik aktif metal komplekslerinin bağlanmasıdır. Bu nedenle bir matris üzerine yerleştirilerek elde edilen polimer destekli katalizörler, homojen katalizörlerdeki kimyasal aktiviteyi, seçiciliği; heterojen katalizöre özgü kararlılık ve ayırma kolaylığını biraraya toplamaktadır. Bu “üçüncü tür” katalizörler son yıllarda büyük bir ilgi uyandırmıştır.

Polimer bağlanarak heterojen hale getirilen *N*-heterosiklik karben komplekslerinin kazanılan avantajları son yıllarda ortaya çıkmaktadır. Geri dönüşümlü “bumerang” polimer destekli katalizör halka kapanma metatezinde kullanılmıştır. Wang reçineye bağlı palladyum(II)-*N*-heterosiklik karben kompleksi Heck reaksiyonunda katalizör olarak çok yüksek etki gösterir. Yinede, geri dönüşüm ve tekrar kullanım, her çevrimden sonra aktivitede kayıplara yol açmıştır. Bu nedenle, aktif, tamamen geri dönüşümlü ve tekrar kullanılabilir katalizörler olarak immobilize karben komplekslerinin geliştirilmesi önemlidir.

Literatür incelendiğinde; destek olarak mineral katılar üzerine kovalent olarak bağlı karben komplekslerinin immobilizasyonun örnekleri görülmemiştir. Katalitik bölge özelliklerinin gelişmesinde destekler olarak mineral katılar, organik çözenlerde çözünmemelerine ilaveten yüksek yüzey alanlarına sahiptir.



Katalitik aktiviteye sahip karben komplekslerinin tepkime sonunda geri kazanımı ve yeniden kullanımını sağlamak, dolayısıyla çevre dostu ve ekonomik katalizörler geliştirebilmek amacıyla bu çalışma planlanmıştır.

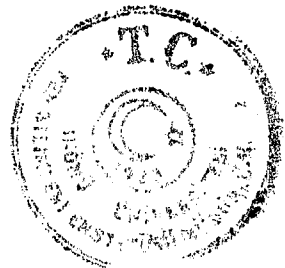


2. MATERYAL VE YÖNTEM

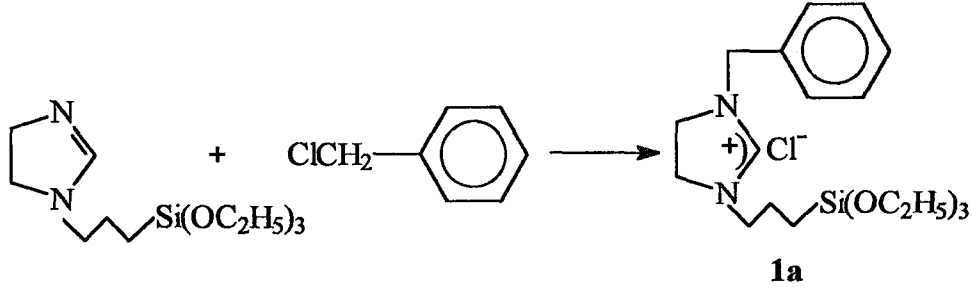
Havanın nemi ve oksijenine karşı duyarlı bileşikler kapsayan bütün deneyler argon gazı atmosferinde, kurutulmuş çözümler içerisinde ve Schlenck tekniği kullanılarak yapıldı. Bu amaçla cam kaplar kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldıktan sonra kuru argon gazı ile dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler, kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemlere göre kurutulmuş azot gazı altında saflaştırıldı [100].

Tepkimeler sırasında kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda hazırlanırken, bir kısmı da ticari olarak satın alındı. 2,4,6-trimetilbenzil, dimetilformamit (DMF), sodyum hidrür, KOBu', toluen, heksan, terahidrofuran (thf), diklormetan, dietil eter Aldrich ve Merck firmalarından, RuCl₃.3H₂O Johnson-Matthey Co. Ltd'den temin edildi. [RuCl₂(*p*-CH₃C₆H₄(CH₃)₂)₂ ve [RuCl₂(C₆(CH₃)₆)₂ kompleksleri literatürde verilen yöntemlere göre hazırlandı [101,102].

Hazırlanan bileşiklerin saflıkları spektroskopik olarak (¹H NMR ile) kontrol edildi. Karben komplekslerinin element analizleri TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda yaptırıldı. ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Bruker 400 MHz Spektroskopisinde TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda ve ODTÜ'de alındı. Çözücü olarak CDCl₃ kullanıldı. Katı hal ¹³C NMR'ı Bruker Avance 300 FT-NMR spektroskopisinde çapraz polarizasyon (CP)/MAS aletleri eşliğinde ölçüldü. FT-IR spektrumlarında örnekler KBr ile hazırlanarak MATSON 1000 FT-IR spektrometresinde 400-4000 cm⁻¹ aralığında alındı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazı ile tespit edildi. Materyallerin termal analizleri Shimadzu System 50 cihazında 10°C/dakika hızla hava ortamında alındı.

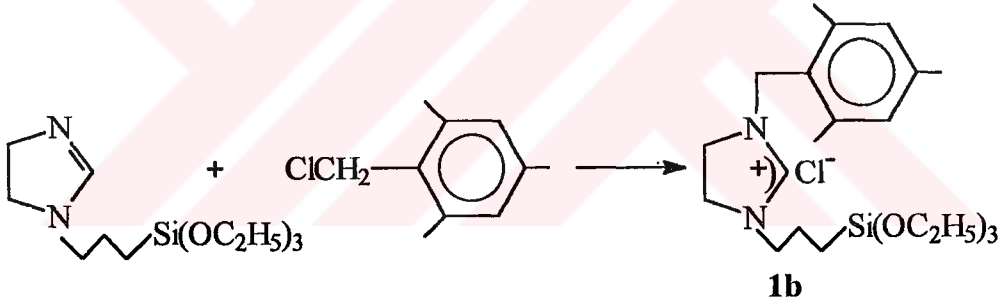


2.1 1-(3-Trietoksisililpropil)-3-benzilimidazolidinyum klorür, 1a

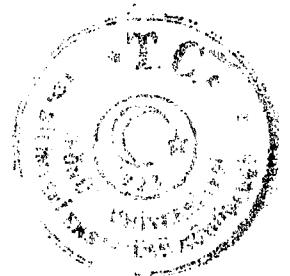


1-(3-Trietoksisililpropil)-2-imidazolin (imeo) (3,99 g; 14,78 mmol) kurutulmuş DMF'de çözüldükten sonra üzerine benzil klorür (1,87 g; 14,79 mmol) eklenerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Dietil eter (20 mL) eklendiğinde renksiz kristal ürün elde edildi. Ürün eterle (2x15 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu. Verim: 5,09 g; % 87; e.n: 83-85°C.

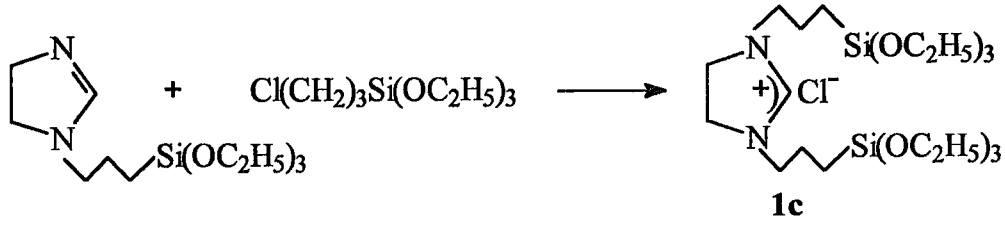
2.2 1-(3-Trietoksisililpropil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidinyum klorür, 1b



1-(3-Trietoksisililpropil)-2-imidazolin (imeo) (3,59 g; 13,29 mmol) kurutulmuş DMF'de çözüldükten sonra üzerine 2,4,6-trimetilbenzil klorür (2,22 g; 13,57 mmol) eklenerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Ardından iki saat 100°C'de ısıtıldı. Dietil eter (20 mL) eklendiğinde renksiz kristal ürün elde edildi. Ürün eterle (2x15 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu. Verim: 4,64 g; % 81; e.n: 114-116°C.

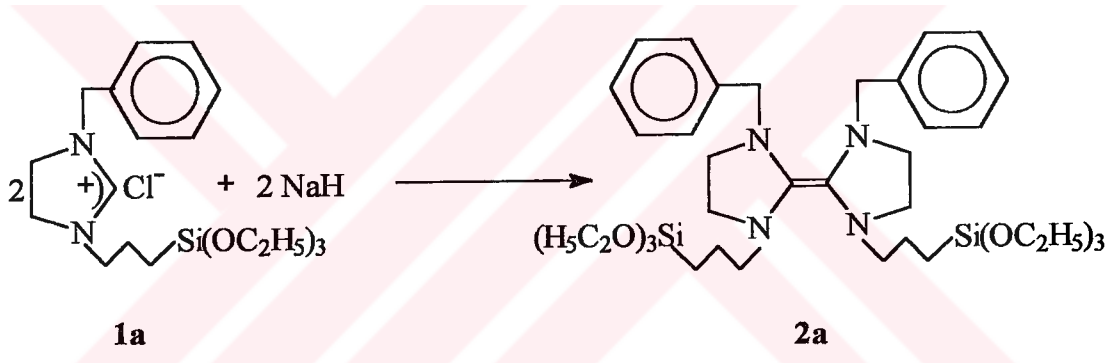


2.3 1,3-di-1-(3-Trietoksisililpropil)imidazolidinyum klorür, 1c



1-(3-Trietoksisililpropil)-2-imidazolin (imeo) (2,18 g; 8,07 mmol) ve $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (2,04 g; 8,5 mmol) çözgen olmaksızın yağ banyosunda 140°C 'de sekiz saat ısıtıldı. Elde edilen sıvı ürün heksanla (3x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu. Verim: 4,11 g; % 98.

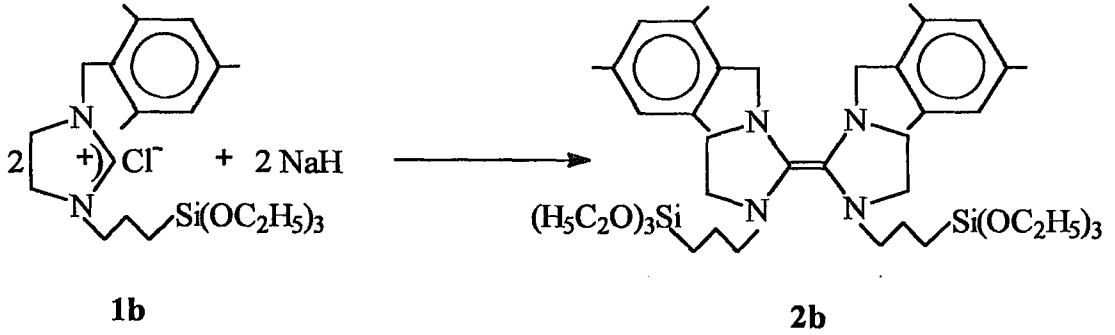
2.4 Bis[1-(3-Trietoksisililpropil)-3-benzilimidazolidin-2-iliden], 2a



1-(3-Trietoksisililpropil)-3-benzilimidazolidinyum klorür, **1a**, tuzunun (3,62 g; 13,41 mmol) üzerine kurutulmuş thf (20 mL) eklendi. Üzerine parafinden arındırılmış NaH (0,46 g; 20 mmol) ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Ardından 3 saat su banyosunda kaynatıldıktan sonra soğutuldu thf vakumda uzaklaştırılıp toluen (20 mL) eklenerek süzüldü. Süzüntüdeki toluen kuruluğa kadar vakumda uçuruldu. Kalıntı heksanda (15 mL) ısıtılarak çözüldü. Soğutmayla birlikte krem renkli kristaller elde edildi. Süzülerek vakumda kurutuldu. Verim: 2,44 g; % 70.

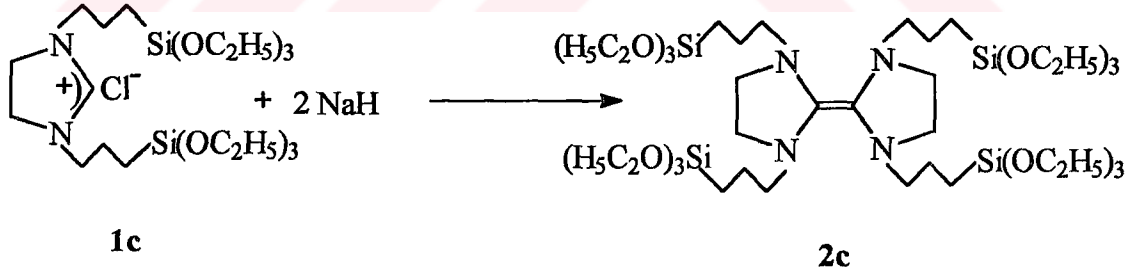


2.5 Bis[1-(3-Trietoksisililpropil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden], 2b

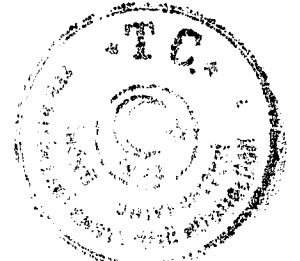


1-(3-Trietoksisililpropil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidinyum klorür, **1b**, tuzu (2,71 g; 6,25 mmol) ve parafinden arındırılmış NaH (0,28 g; 1,2 mmol) kurutulmuş thf (20 mL) de oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Ardından 4 saat su banyosunda kaynatıldıktan sonra soğutuldu ve thf vakumda uzaklaştırılarak toluen (20 mL) eklenerek süzüldü. Toluene yarıya kadar deriştirilerek kristallenmeye bırakıldı. Kristallenme olmayınca heksan (10 mL) eklenerek -20°C'de kristallenmeye bırakıldı. Oluşan krem renkteki çökelek heksanla (2x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu. Verim: 2,11 g; % 85.

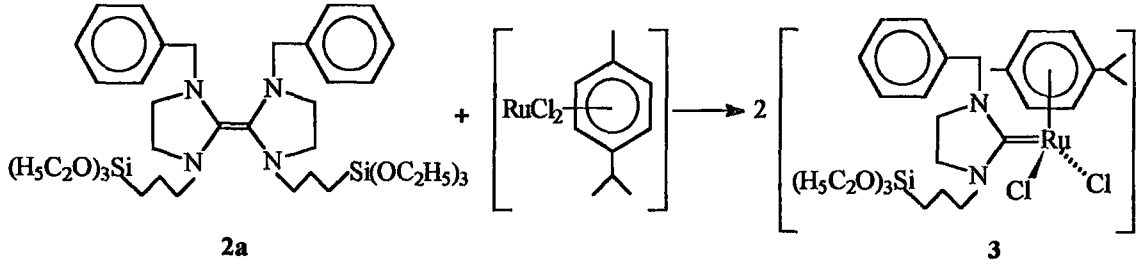
2.6 Bis-1,3-di-1-(3-Trietoksisililpropil)imidazolidin-2-iliden, 2c



1,3-di-[1-(3-Trietoksisililpropil)]imidazolidinyum klorür, **1c**, tuzu (4,11 g; 0,81 mmol) ve parafinden arındırılmış NaH (0,28 g; 1,2 mmol) kurutulmuş thf (20 mL) de oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Ardından 2 saat su banyosunda kaynatıldıktan sonra soğutuldu. Thf vakumda uzaklaştırılarak heksan (20 mL) eklendi ve süzüldü. Kristallenme olmayınca heksan çekildi ve toluen eklendi. Olefin toluendeki çözeltisi halinde kullanıldı. Verim: 3,05 g; % 80.

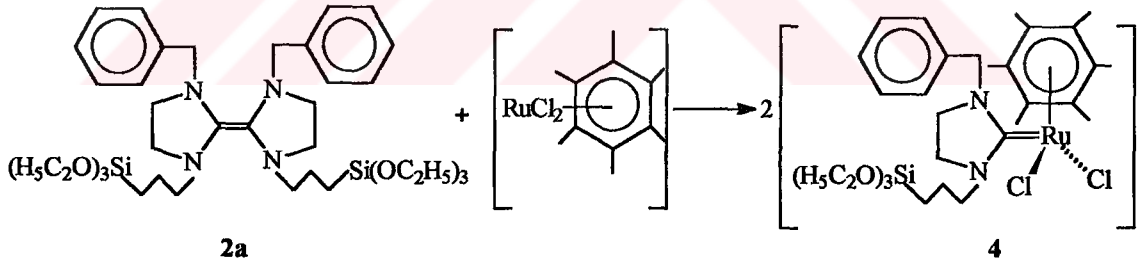


2.7 Dikloro[1-(3-trietoksisililpropil)-3-benzilimidazolidin-2-iliden](*p*-simen) rutenyum (II), 3.



2a olefini (0,45 g; 0,625 mmol) kurutulmuş toulen (10 mL) içerisinde çözüldükten sonra üzerine $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ (0,38 g; 0,62 mmol) eklendi. 5 saat su banyosunda ısıtıldı. Tepkime sırasında ürün oluşarak ayrılmaya başladı. Soğutulan karışıma heksan (20 mL) eklenerek ürün çöktürüldü, süzüldü ve heksanla (2x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu. Kırmızı kahve renkli ürün CH_2Cl_2/Et_2O (1:2) de kristallendirildi. Verim 0,52 g; % 63; e.n: 181-183°C.

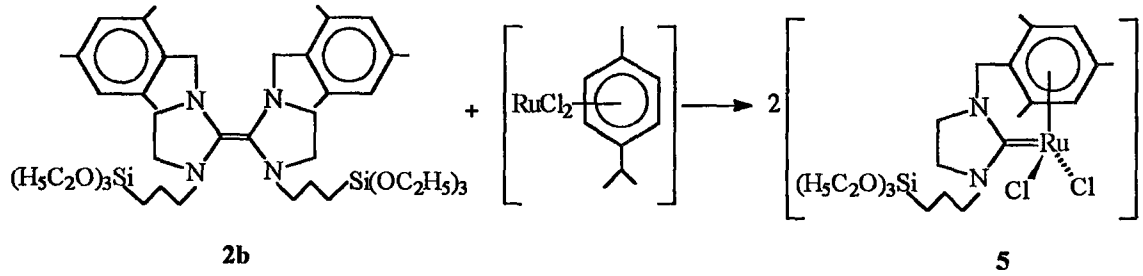
2.8 Dikloro[1-(3-trietoksisililpropil)-3-benzilimidazolidin-2-iliden](heksametil benzen)rutenyum (II), 4.



2a olefini (0,44 g; 0,61 mmol) kurutulmuş toulen (10 mL) içerisinde çözüldükten sonra üzerine $[RuCl_2C_6(CH_3)_6]_2$ (0,37 g; 0,55 mmol) eklendi. 4 saat su banyosunda ısıtıldı. Ardından 1 saat kaynatıldı. Elde edilen çözeltiye ılıkken heksan (10 mL) eklendi. Soğutmayla birlikte çöken katı süzüldü ve heksanla (2x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu. Kırmızı turuncu renkli ürün CH_2Cl_2/Et_2O (1:2) de kristallendirildi. Verim 0,52 g; % 69; e.n: 218-219°C.

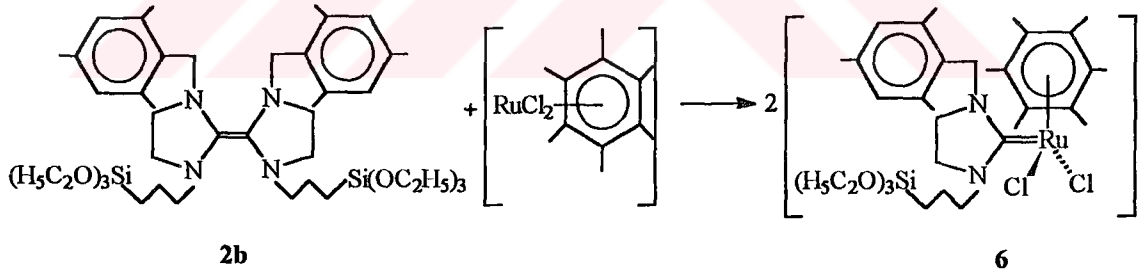


2.9 Dikloro[1-(3-trietoksisililpropil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden] rutenyum (II), 5.



2b olefini (0,64 g; 0,8 mmol) kurutulmuş toluende (10 mL) çözülerek $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]_2$ (0,39 g; 0,75 mmol) ilave edildi. Su banyosu sıcaklığında 4 saat ısıtıldı, ardından 1 saat kaynatıldı. Çözgenin bir kısmı vakumda uzaklaştırıldıktan sonra ılıkken heksan (10 mL) eklendi. Oluşan ürün süzüldü, heksanla (2x10 mL) yıkanarak vakumda kurutuldu ve $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{heksanda}$ (1:3) kristallendirildi. Verim: 0,65 g; % 72; e.n: 206-209°C.

2.10 Dikloro[1-(3-trietoksisililpropil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden] heksametilbenzenrutenyum (II), 6.

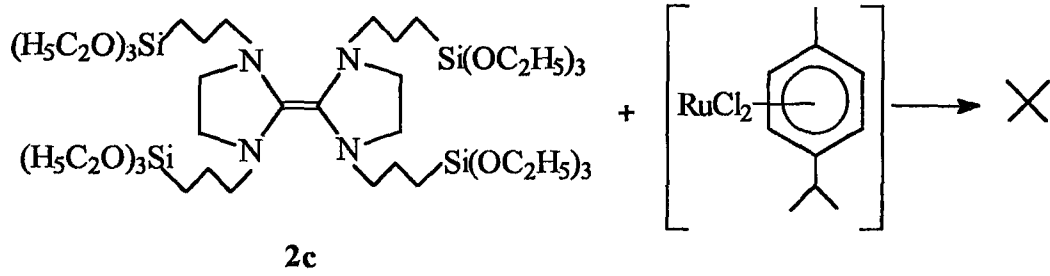


2b olefini (0,54 g; 0,67 mmol) kurutulmuş toluende (10 mL) çözülerek $[\text{RuCl}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ (0,4 g; 0,60 mmol) ilave edildi. Su banyosu sıcaklığında 2 saat ısıtıldı, ardından 2 saat kaynatıldı. Çözgenin bir kısmı vakumda uzaklaştırıldıktan sonra heksan (10 mL) eklenerek süzüldü. Elde edilen katı ürün heksanla yıkanarak vakumda kurutuldu ve $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ de kristallendirildi. Verim: 0,6 g; % 67; e.n.: 191-192°C.

6 kompleksi ksilen içinde 3 saat kaynatıldığında $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ grubunun yapıyı terk ettiği ve **5** kompleksinin oluştuğu gözlemlendi.

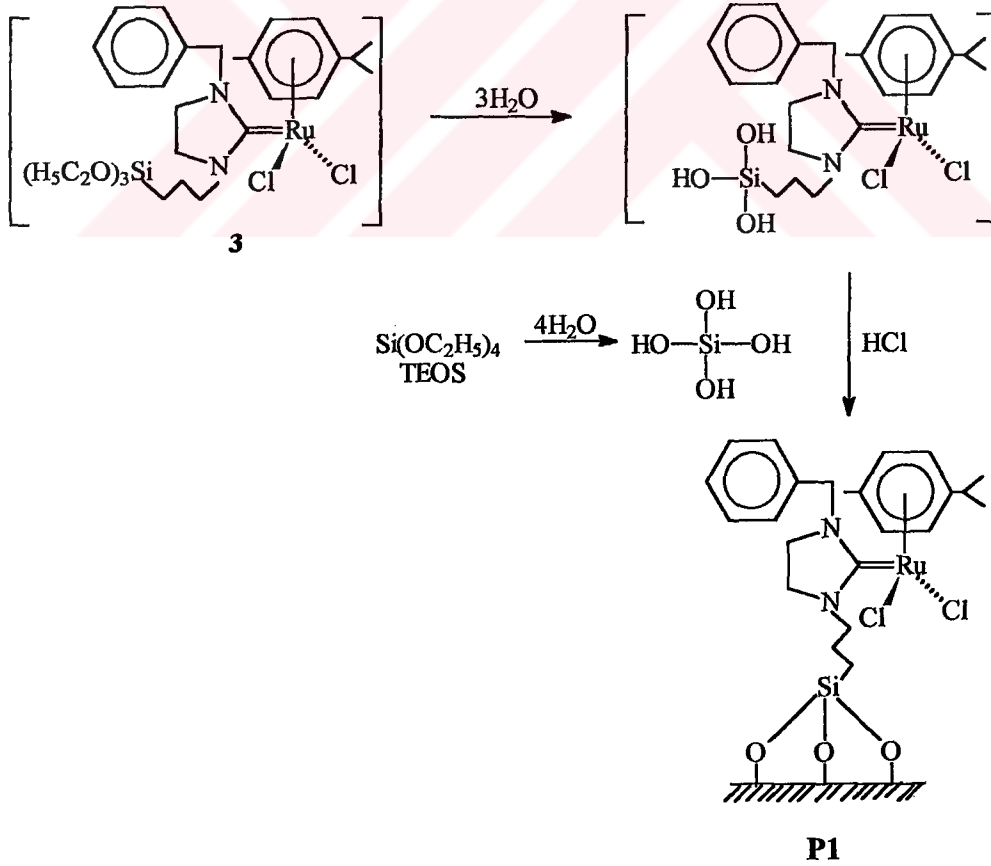


2.11 Dikloro[1,3-di-1-(3-trietoksisililpropil)imidazolidin-2-iliden]rutenyum (II)



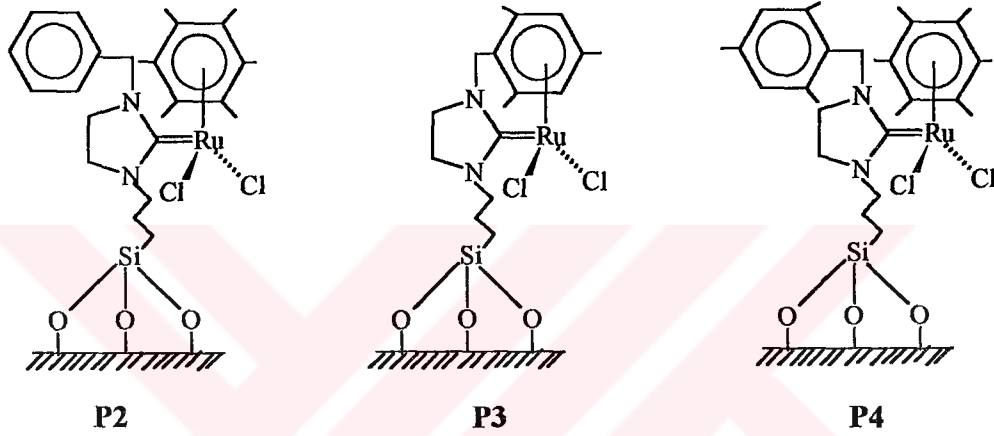
2c olefini (0,7 g; 0,74 mmol) alındı ve kurutulmuş toluende (10 mL) çözülerek $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0,45g; 0,74 mmol) ilave edildi. Su banyosu sıcaklığında 5 saat ısıtıldı. Heksan eklendiğinde oluşan siyah katıları uzaklaştırmak için süzüldü. Süzüntü tamamen uzaklaştırıldı. Yağimsı madde heksanla yıkandı. Elde edilen madde diklormetanda kristallendirilirken polimerleşti.

2.12 P1-P4'ün Hazırlanması.



İlk olarak tetraetilortosilikat (TEOS, 0,1 mmol) metanolde (1 mL) çözüldü, üzerine su (0,3 mmol) eklendi. Aynı anda ikinci bir çözelti 3 kompleksinin (0,1 mmol) metanolde (10 mL) çözülmesiyle hazırlandı. İkinci çözeltiliye de su (0,3 mmol) ve katalizör olarak hidroklorik asit (0,1 mL) ilave edildi. 24 saat karıştırılan bu çözeltiler birbirine eklenerek kokondenzasyonun meydana gelmesi için bir hafta oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözgen uzaklaştırıldığında jelasyon ürünü P1 elde edildi. Elde edilen P1 ürünü sırasıyla su, diklormetan ve eterle yıkandı.

P2, P3 ve P4 ürünleri de aynı yöntemle göre elde edildi.



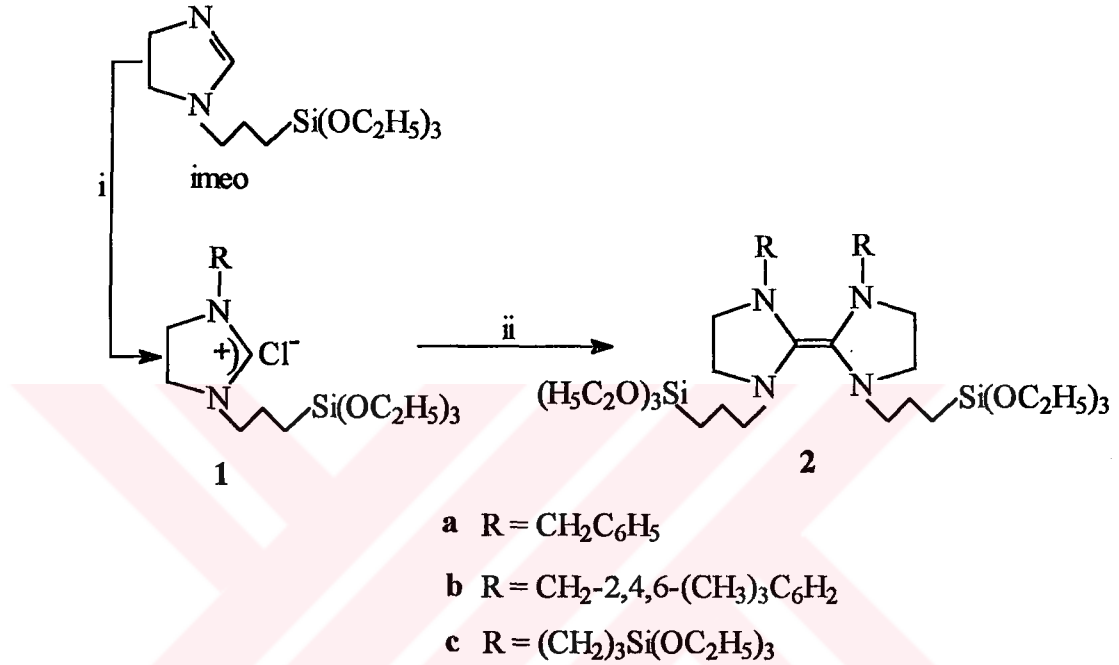
2.13 (Z)-3-metilpent-2-en-4-in-1-ol'ün 2,3-dimetilfurana dönüşümü.



Hazırlanan rutenyum(II) karben kompleksleri (0,1 mmol) ve immobilize türevleri (P1-P4) (Z)-3-metilpent-2-en-4-in-1-ol'e (10 mmol) eklendi. Karışım 25°C veya 80°C'de 1-16 saat karıştırıldı. Belirtilen süreler sonunda gaz kromatografisi ile ölçüm yapıldı. İmmobilize kompleksler eterle yıkanarak kurutuldu ve tekrar kullanıldı.



Tuzların NaH ile deprotonasyonu elektronca zengin olefinler **2a**, **2b** ve **2c**'yi verdi (Şema 3.1) [42-44]. Elektronca zengin olefinlerin hepsi kemilüminesans özellik göstermiştir. **2a** ve **2b** katı, **2c** olefini ise sıvı olarak elde edildi. Saflaştırmak amacıyla damıtma yapılırken olefin polimerimsi bir yapıya dönüştü. Bu yüzden toluendeki çözeltisi halinde kullanıldı. Olefinler oksijen ve neme karşı duyarlı olduklarından karakterize edilemedi ve doğrudan kompleksleşme tepkimelerinde kullanıldı.



Şema 3.1 İmidazolidinyum tuzları (1) ve elektronca zengin olefinlerin (2) hazırlanması. i) RX, DMF, 25°C 24 saat, 100 °C, 2 saat; ii) NaH/thf, 25°C

Yeni imidazolidinyum tuzlarına ait fiziksel özellikler ile, ¹H ve ¹³C-NMR spektrum sonuçları Çizelge 3.1-3.3'de verilmiştir.

1a bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda C-2'ye bağlı asidik hidrojen ²CH δ = 10,25 ppm'de bir singlet olarak gelmektedir. Bu protonun çok asidik olduğunu gösterir. NCH₂CH₂N hidrojenleri δ = 3,81-4,00 ppm'de multipler; aromatik gruba ait C₆H₅ hidrojenleri δ = 7,30-7,42 ppm'de multipler; benzilik CH₂C₆H₅ hidrojenleri δ = 4,90 ppm'de singlet olarak gözlenir. NCH₂CH₂CH₂Si hidrojenleri δ = 0,59 ppm'de multipler; NCH₂CH₂CH₂Si hidrojenleri δ = 1,74 ppm'de multipler; NCH₂CH₂CH₂Si hidrojenleri δ = 3,62 ppm'de triplet (*J* = 7,3 Hz); SiOCH₂CH₃ hidrojenleri δ = 1,20



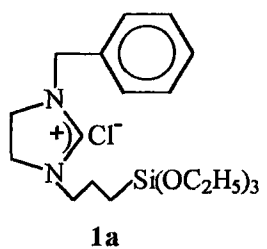
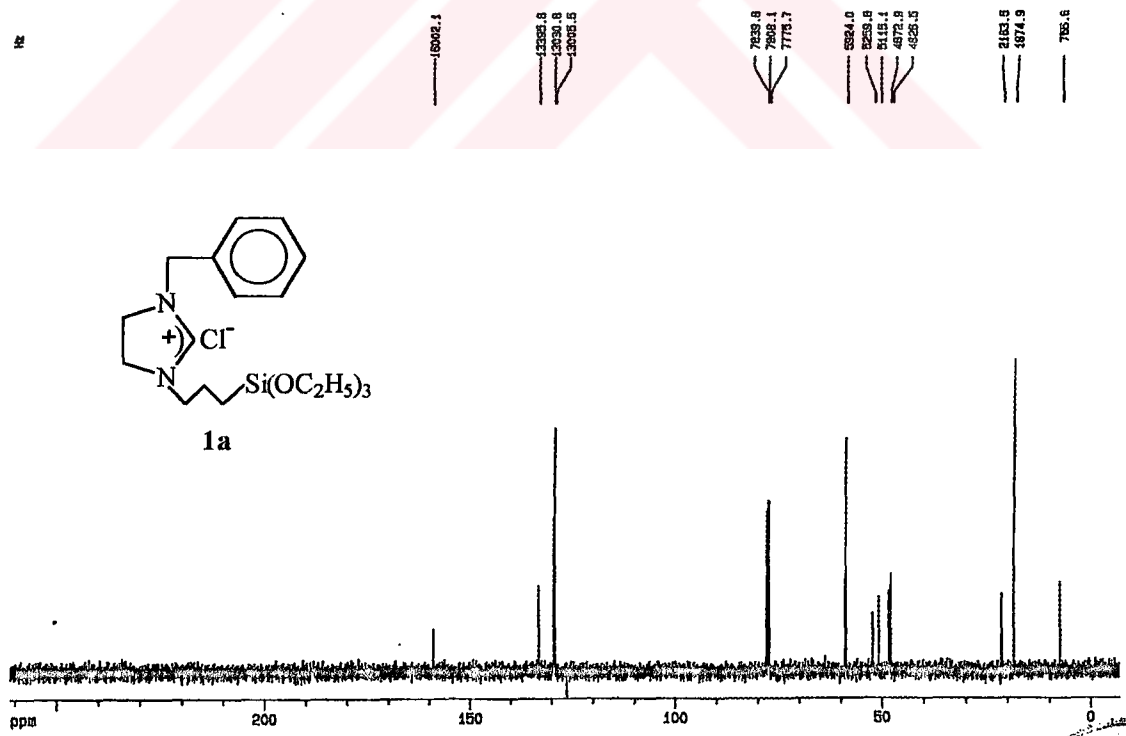
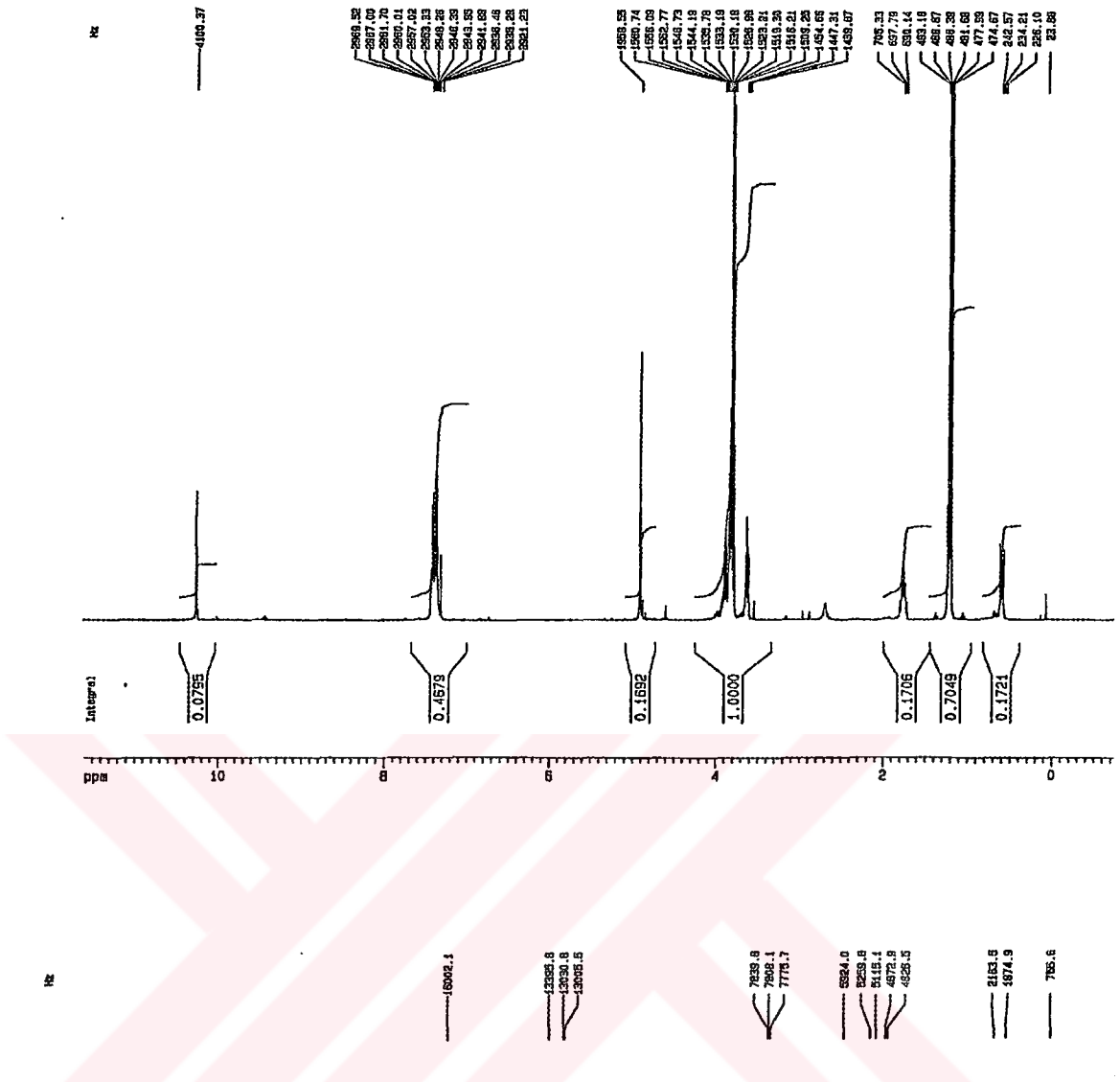
ppm'de triplet ($J = 7,0$ Hz); SiOCH₂CH₃ hidrojenleri $\delta = 3,80$ ppm'de kuartet ($J = 7,0$ Hz) olarak gelmektedir.

1a bileşiğinin ¹³C{H}-NMR spektrumunda asidik hidrojenin bağlı olduğu ²CH karbonu $\delta = 159,05$ ppm'de; NCH₂CH₂N karbonları $\delta = 47,97$ ve $48,43$ ppm'de sinyal verir. Aromatik gruba ait C₆H₅ karbonları $\delta = 129,26$; $129,51$ ve $133,14$ ppm'de; benzilik CH₂C₆H₅ karbonu $\delta = 50,84$ ppm'de gözlenir. NCH₂CH₂CH₂Si karbonu $\delta = 7,51$ ppm'de; NCH₂CH₂CH₂Si karbonu $\delta = 21,50$ ppm'de; NCH₂CH₂CH₂Si karbonu $\delta = 52,27$ ppm'de; SiOCH₂CH₃ karbonu $\delta = 16,83$ ppm'de ve SiOCH₂CH₃ karbonu $\delta = 58,88$ ppm'de sinyal vermektedir (Şekil 3.1).

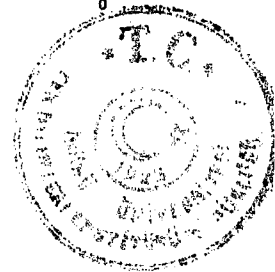
1b bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda C-2'ye bağlı asidik hidrojen ²CH $\delta = 9,79$ ppm'de bir singlet olarak gelirken, NCH₂CH₂N hidrojenleri iki farklı yerde $\delta = 3,81-3,90$ ppm'de multipler olarak gelmektedir. Aromatik gruba ait 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂ hidrojenleri $\delta = 6,81$ ppm'de singlet; benzilik 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂CH₂ hidrojenleri $\delta = 4,86$ ppm'de singlet olarak gözlenir. CH₂Mes grubundaki metil hidrojenlerinden *o*-2,6-(CH₃)₃C₆H₂ hidrojenleri $\delta = 2,28$ ppm'de singlet; *p*-4-(CH₃)₃C₆H₂ hidrojenleri $\delta = 2,19$ ppm'de singlet; NCH₂CH₂CH₂Si hidrojenleri $\delta = 0,53$ ppm'de multipler; NCH₂CH₂CH₂Si hidrojenleri $\delta = 1,67$ ppm'de multipler; NCH₂CH₂CH₂Si hidrojenleri $\delta = 3,57$ ppm'de triplet ($J = 7,1$ Hz); SiOCH₂CH₃ hidrojenleri $\delta = 1,13$ ppm'de triplet ($J = 7,0$ Hz) ve SiOCH₂CH₃ hidrojenleri $\delta = 3,72$ ppm'de kuartet ($J = 7,1$ Hz); olarak gelmektedir.

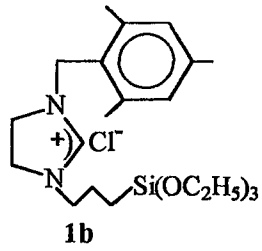
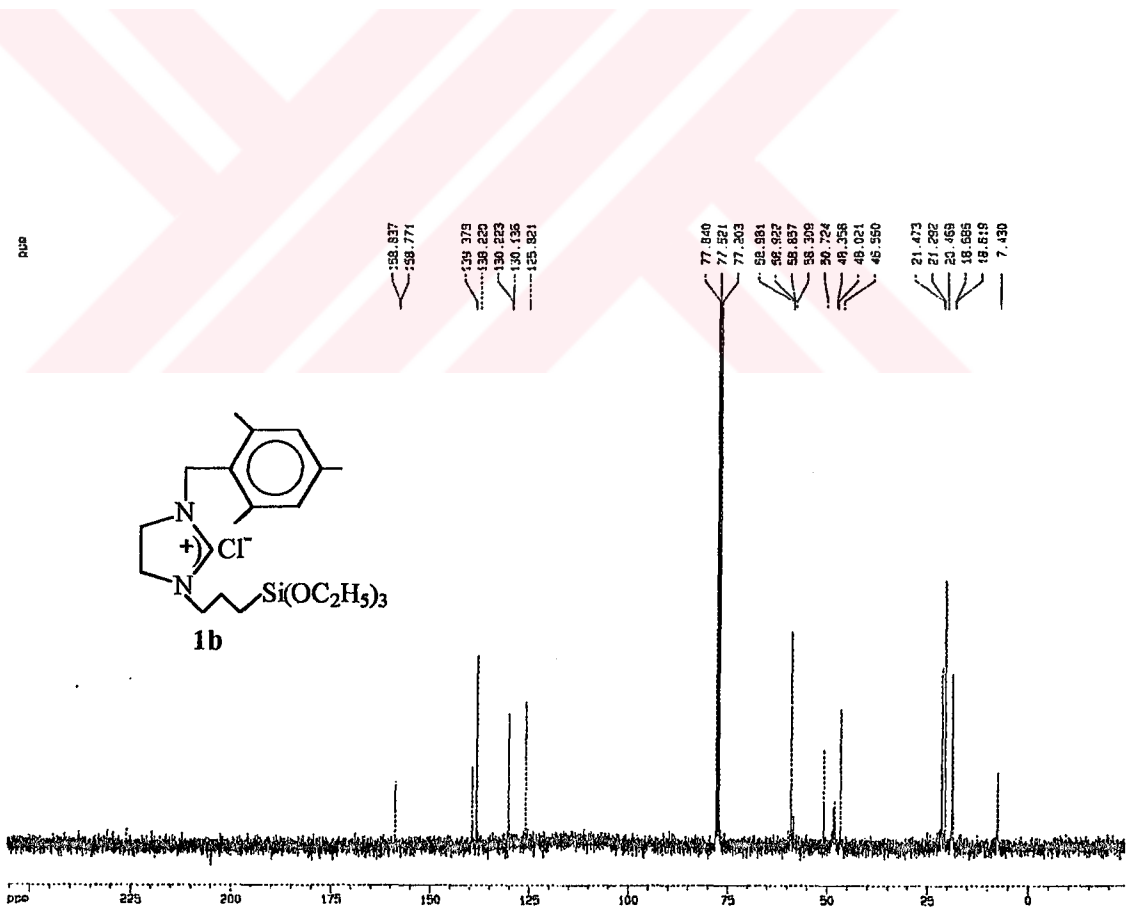
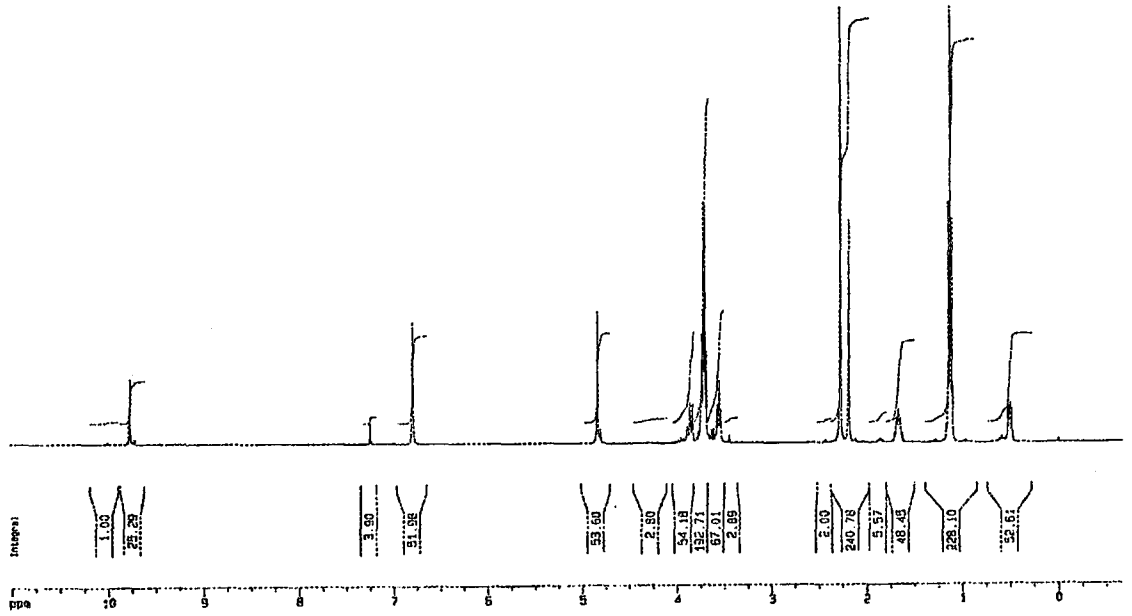
1b bileşiğinin ¹³C{H}-NMR spektrumunda asidik hidrojenin bağlı olduğu ²CH karbonu $\delta = 158,77$ ve $158,84$ ppm'de; NCH₂CH₂N karbonları $\delta = 48,02$ ve $48,36$ ppm'de sinyal verir. C₂ karbonunun neden iki sinyal verdiği anlaşılamamıştır. Aromatik gruba ait 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂ karbonları $\delta = 125,82$; $130,14$; $130,22$; $138,22$; $139,38$ ppm'de; benzilik 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂CH₂ karbonu $\delta = 46,56$ ppm'de gözlenir. CH₂Mes grubundaki metil hidrojenlerinden *o*-2,6-(CH₃)₃C₆H₂ karbonları $\delta = 18,62$ ve $18,69$ ppm'de; *p*-4-(CH₃)₃C₆H₂ karbonları $\delta = 21,29$ ppm'de sinyal verir. NCH₂CH₂CH₂Si karbonu $\delta = 7,43$ ppm'de; NCH₂CH₂CH₂Si karbonu $\delta = 21,47$ ppm'de; NCH₂CH₂CH₂Si karbonu $\delta = 50,72$ ppm'de; SiOCH₂CH₃ karbonu $\delta = 20,47$ ppm'de ve SiOCH₂CH₃ karbonu $\delta = 58,86$ ppm'de sinyal vermektedir (Şekil 3.2).



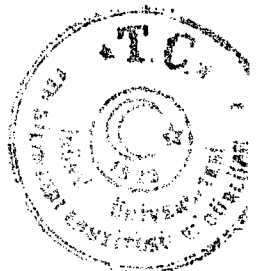


Şekil 3.1 1a bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları





Şekil 3.2 1b bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları



1c tuzundan elde edilen NMR sonuçları yapıların aydınlatılmasında kolaylık sağlamıştır. Çünkü imidazolin halkasındaki her iki azotda aynı substitüenti taşımaktadır. Bu nedenle spektrumlar daha sadedir.

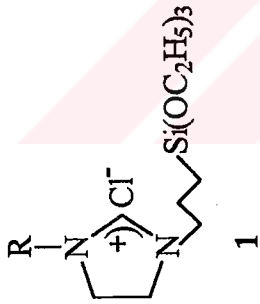
1c bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda C-2'ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 9,79$ ppm'de bir singlet olarak gelmektedir. Bu değer **1c** tuzunda diğerleri gibi çok asidik proton taşıdığını gösterir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3,88$ ppm'de singlet olarak gözlenirken; **1a** ve **1b** tuzları için $\delta = 3,81-4,00$ ppm ve $\delta = 3,81-3,90$ ppm'de multipletler görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ hidrojenleri $\delta = 0,47$ ppm'de triplet ($J = 8,1$ Hz); $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ hidrojenleri $\delta = 1,62$ ppm'de multiplet; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ hidrojenleri $\delta = 3,51$ ppm'de triplet ($J = 7,3$ Hz); $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1,09$ ppm'de triplet ($J = 7,0$ Hz) ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3,67$ ppm'de kuartet ($J = 7,0$ Hz) olarak gelmektedir.

1c bileşiğinin $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR spektrumunda asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 159,02$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları tek bir pik halinde $\delta = 48,37$ ppm'de sinyal verir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ karbonu $\delta = 7,39$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ karbonu $\delta = 21,38$ ppm'de; ; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ karbonu $\delta = 50,58$ ppm'de; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 18,51$ ppm'de ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 58,74$ ppm'de sinyal vermektedir (Şekil 3.3).

1a, **1b** ve **1c** bileşiklerinin spektrumlarındaki değerler incelendiğinde elektropozitif atom olan Si' a komşu karbon ve hidrojenlerin sinyalleri yukarı alanda; azota komşu olanların ise düşük alanda soğurma yaptıkları hemen göze çarpmaktadır. Örneğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında **1a** \rightarrow **1c**'ye gidildikçe Si atomuna komşu karbonlar için değerler 7,51; 7,43 ve 7,39 ppm ve N atomuna komşu değerler ise 52,27; 50,72 ve 50,58 ppm'dir. Sinyallerdeki bu kayma farkları **1a** ile **1b** arasında daha büyük, **1b** ile **1c** arasında daha düşüktür.

Ayrıca **1a**, **1b** ve **1c** bileşiklerinde, 2-konumundaki hidrojenlerin kayma değerlerine (**1a** 10,25; **1b** 9,79; **1c** 9,79) bakılırsa, **1a**'nın daha asidik hidrojene sahip olduğu görülür.





a R = CH₂C₆H₅

b R = CH₂-2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂

c R = (CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃

Çizelge 3.1 İmidazolidinyum tuzlarına ait fiziksel veriler

Bileşik No	e.n (°C)	Verim (%)	Elementel Analiz (%)		
			C	H	N
1a	83-85	87	55,99(56,90)	9,14(8,24)	7,03(6,99)
1b	114-116	81	59,61(59,63)	10,54(8,86)	6,33(6,33)
1c	-	98	41,57(41,81)	7,81(7,79)	4,59(4,65)



Çizelge 3.2 İmidazolidinyum tuzlarına ait ¹H-NMR verileri

Bileşik No	² C-H	NCH ₂ CH ₂ N	Aromatiklik	CH ₂ Ar	Dğerleri
1a	10,25 (s)	3,81-4,00 (m)	7,30-7,42 (m)	4,90 (s)	0,59 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 1,20 (t, <i>J</i> 7; SiOCH ₂ CH ₃); 1,74 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 3,62 (t, <i>J</i> 7,3; NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si) 3,80 (q, <i>J</i> 7; SiOCH ₂ CH ₃);
1b	9,79 (s)	3,55-3,58 (m) 3,60-3,70 (m)	6,81 (s)	4,85 (s)	2,28 (s, <i>o</i> -2,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂); 2,19 (s, <i>p</i> -4-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂); 0,53 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 1,13 (t, <i>J</i> 7; SiOCH ₂ CH ₃); 1,67 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 3,86-3,95 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 3,72 (q, <i>J</i> 7,1; SiOCH ₂ CH ₃)
1c	9,79 (s)	3,88 (s)	-	-	0,47 (t, <i>J</i> 8,1; NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 1,09 (t, <i>J</i> 7; SiOCH ₂ CH ₃); 1,62 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 3,51 (t, <i>J</i> 7,3; NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si) 3,67 (q, <i>J</i> 7,3; SiOCH ₂ CH ₃);

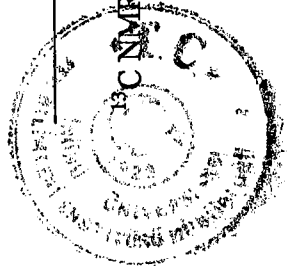
¹H-NMR spektrumundaki değerler ppm olarak; *J* değerleri Hz olarak verilmiştir. Çözücü olarak CDCl₃ ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır. Kısaltmalar: s= singlet; m= multiplet; q = kuartet; t = triplet.



Çizelge 3.3 İmidazolidinyum tuzlarına ait ¹³C-NMR verileri

Bileşik No	² C-H	NCH ₂ CH ₂ N	Aromatiklik	CH ₂ Ar	Diğerleri
1a	159,05	47,97; 48,83	129,26; 129,51; 133,14	50,84	7,51 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 16,83 (SiOCH ₂ CH ₃); 21,50 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 52,27 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si) 58,88 (SiOCH ₂ CH ₃);
	1b	158,84	48,02; 48,36	125,82; 130,14; 130,22; 138,22; 139,38	18,62; 18,69 (<i>o</i> -2,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂); 21,29 (<i>p</i> -4-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂); 7,43 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 20,47 (SiOCH ₂ CH ₃);
					21,47 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 50,72 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 58,86 (SiOCH ₂ CH ₃)
1c	159,02	48,37	-	-	7,39 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 18,51 (SiOCH ₂ CH ₃); 21,38 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 50,58 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si) 58,74 (SiOCH ₂ CH ₃);

¹³C NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir.



3.2 Tetraaminoalkenlerden Türeyen Karben Kompleksleri ve İmmobilizasyonu

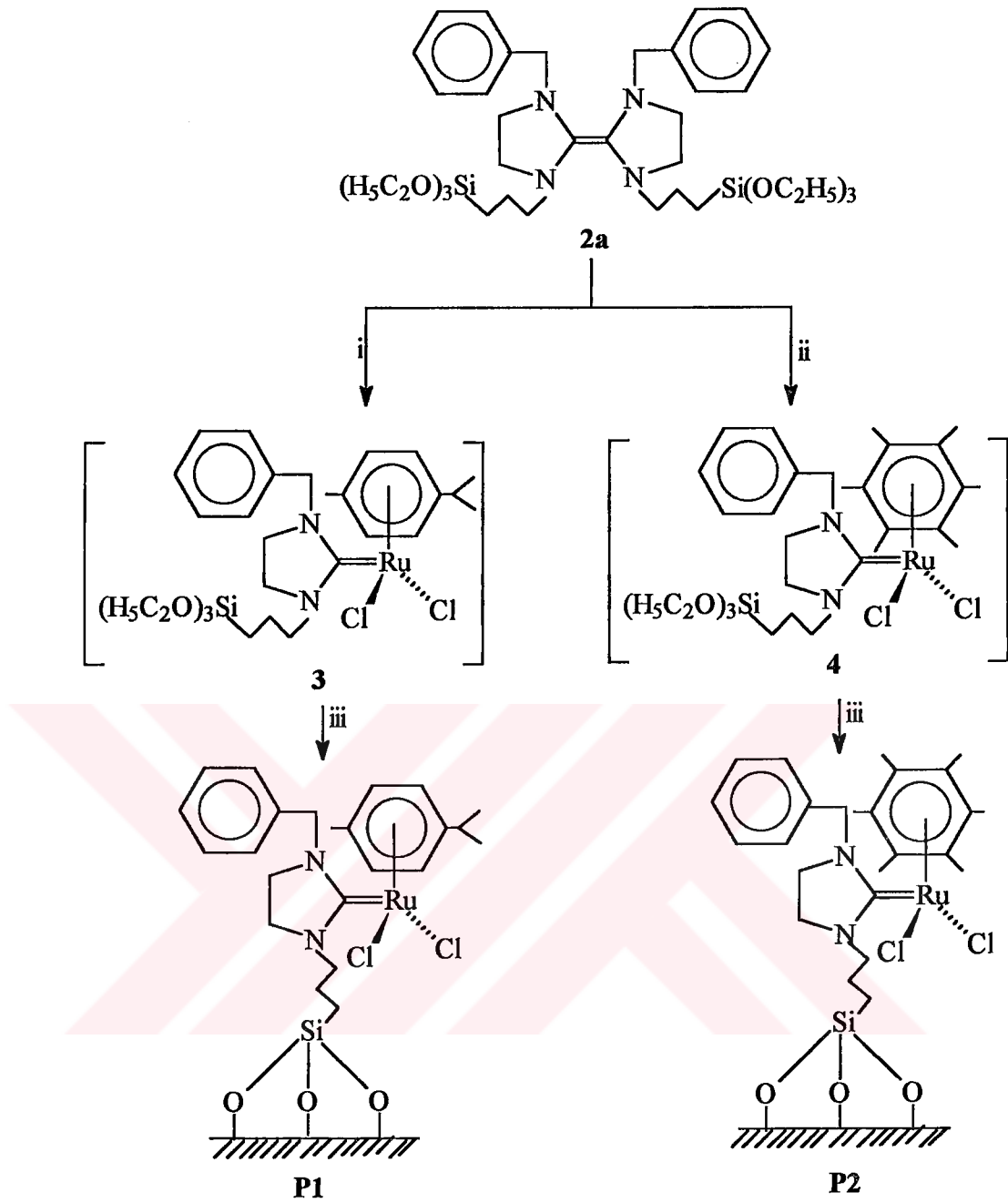
N-Heterosiklik karbenlerin geçiş metal kompleksleri büyük bir ilgi ile çalışılmaktadır. Çünkü bu komplekslerin bazıları katalitik amaçla organik reaksiyonda kullanılmaktadır ve genellikle homojen katalizörlerdir. Birinci bölümde de belirtildiği gibi NHC komplekslerinin hazırlanmasında değişik yöntemler kullanılmaktadır. Burada katalitik testleri yapmak amacıyla, elektronca zengin olefinler üzerinden **3-6** kompleksleri hazırlandı ve yapıları aydınlatıldı.

Ayrıca bu katalizörlerin geri kazanımlarını ve tekrar kullanımlarını sağlamak amacıyla polimer desteğe bağlanması için sol-jel yönteminden yararlanıldı. Elde edilen **P1-P4** jellerinin karakterizasyonunda yapıldı.

Hazırlanan tetraaminoalken (**2a**) ile $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p]_2$ ve $[\text{RuCl}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ bileşiklerinin toluen içerisinde ısıtılması sonucu **3-4** kompleksleri elde edilmiştir. Sonra bu kompleksler hidroklorik asit katalizörlüğünde su ile hidrolizlendi ve TEOS ile etkileştirilerek **P1-P2** elde edildi (Şema 3.2).

Sentezi gerçekleştirilen karben komplekslerine ait fiziksel veriler ile, ^1H ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları çizelge 3.4-3.6'da görülmektedir.



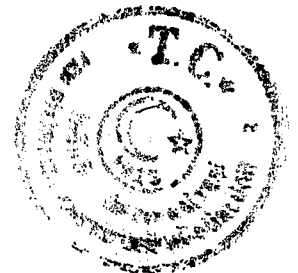


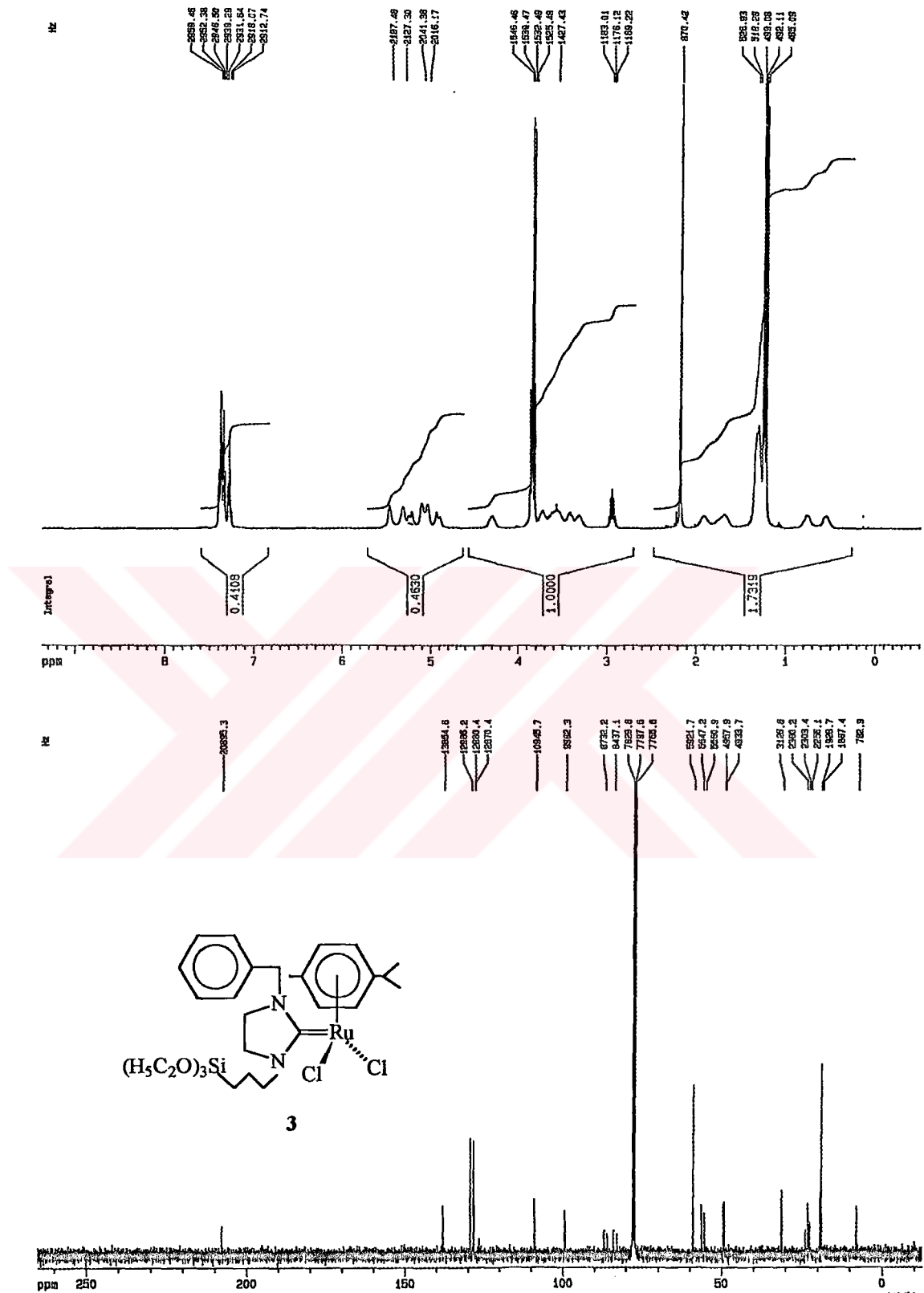
Şema 3.2 Karben komplekslerinin sentezi ve immobilizasyonu. (i) $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$, PhMe, 110°C ; (ii) $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]_2$, PhMe, 110°C ; (iii) TEOS (1:1 oranında), HCl, metanol



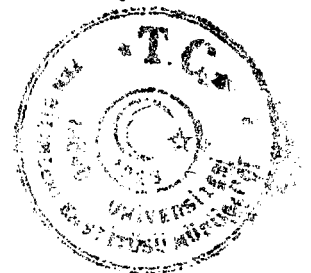
3 kompleksinin ^1H -NMR spektrumunda $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3,30\text{-}3,70$ ppm'de multipler; aromatik gruba ait C_6H_5 hidrojenleri $\delta = 7,28\text{-}7,39$ ppm'de multipler olarak gelmektedir. Tuzdan farklı olarak benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ hidrojenleri $\delta = 4,46$ ppm'de dublet ($J = 15,2$ Hz) ve $\delta = 5,13$ ppm'de dublet ($J = 14,5$ Hz) olmak üzere iki sinyal vermektedir. **1a** tuzunda bu pik singlet olarak gözlemlendi. Komplekste ise metilen protonların AB sistemine göre iki farklı yerde sinyal verdiği görüldü. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ hidrojenleri farklı yerlerde $\delta = 0,45\text{-}0,53$ ppm'de ve $\delta = 0,70\text{-}0,85$ ppm'de multipler; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ hidrojenleri $\delta = 1,60\text{-}1,80$ ppm ve $\delta = 1,90\text{-}2,10$ ppm'de multipler; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ hidrojenleri $\delta = 3,20\text{-}3,30$ ppm ve $\delta = 4,20\text{-}4,30$ ppm'de multipler olarak iki sinyal vermektedir. $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1,23$ ppm'de triplet ($J = 7,1$ Hz); $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3,84$ ppm'de kuartet ($J = 7,0$ Hz); $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$ hidrojenleri $\delta = 1,26$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 6,1$ ve $5,5$ Hz); $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$ hidrojenleri $\delta = 2,1$ ppm'de singlet; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$ $\delta = 2,84$ ppm'de septet ($J = 6,9$ Hz) ve $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$ hidrojenleri ise $\delta = 5,00\text{-}5,31$ ppm'de dubletin dubleti olarak gözlenmektedir.

3 kompleksinin $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR spektrumunda $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 49,03$ ve $49,27$ ppm'de; aromatik gruba ait C_6H_5 karbonları $\delta = 127,90$; $128,02$; $129,05$ ve $139,07$ ppm'de gelmektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ karbonu $\delta = 55,26$ ppm'de sinyal verir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ karbonu $\delta = 7,78$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ karbonu $\delta = 22,89$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ karbonu $\delta = 56,12$ ppm'de; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 18,76$ ppm'de; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 58,85$ ppm'de; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$ aromatik karbonları $\delta = 19,16$ ppm'de; $\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$ karbonu $\delta = 30,07$ ppm'de; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$ $\delta = 23,65$ ppm'de; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$ karbonları $\delta = 83,86$; $84,10$; $86,79$; $87,15$; $99,21$ ve $108,79$ ppm'de sinyal verir. $\text{Ru}=\text{C}_{\text{karben}}$ karbonu ise $\delta = 207,68$ ppm'de gelmektedir (Şekil 3.4).





Şekil 3.4 3 kompleksine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları

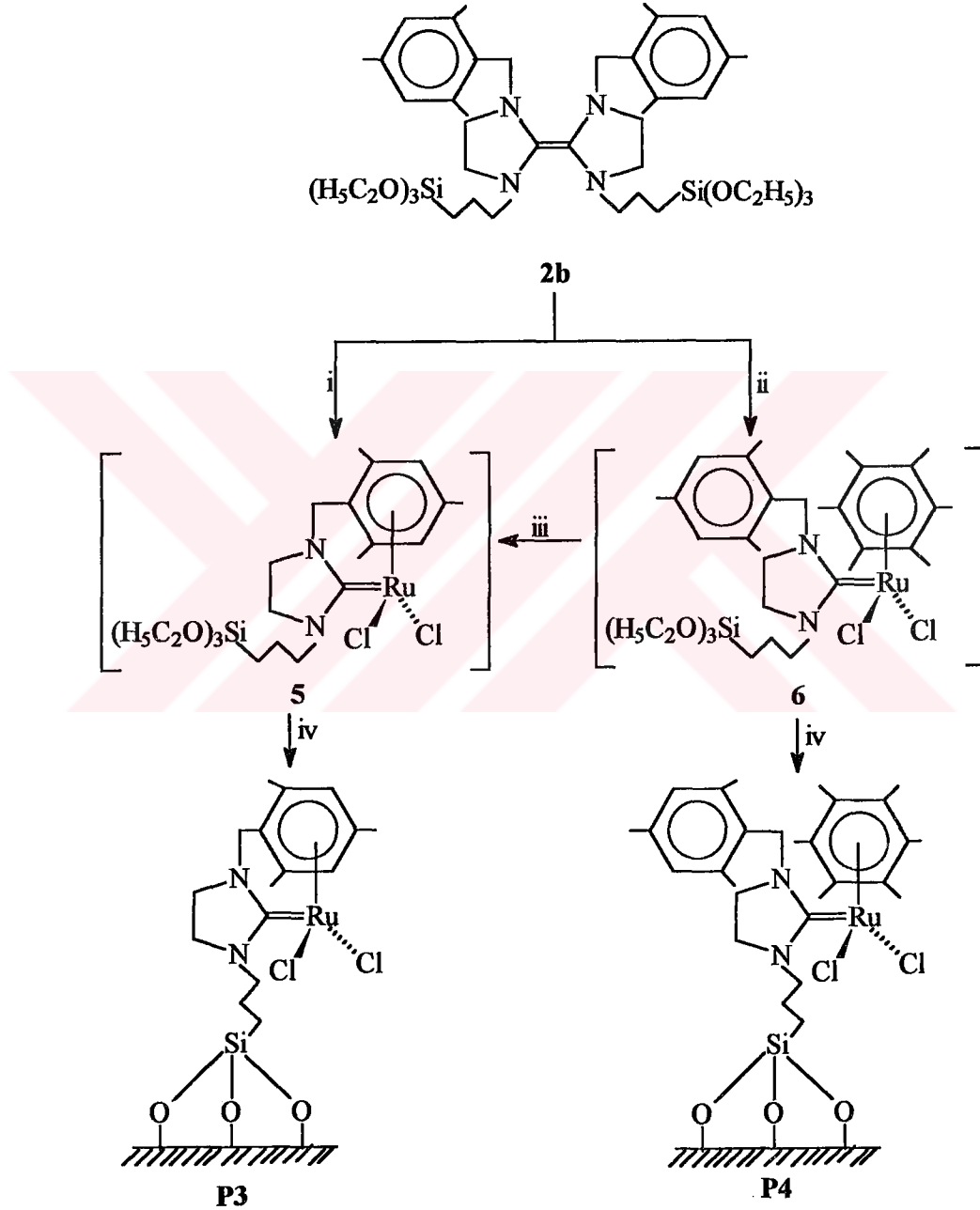


4 kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3,28-3,69$ ppm'de multipllet; aromatik gruba ait C_6H_5 hidrojenleri $\delta = 7,21-7,48$ ppm'de multipllet olarak gelmektedir. 3 kompleksinde olduğu gibi, 4 kompleksinde de 1a tuzundan farklı olarak benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ hidrojenler $\delta = 4,08$ ppm'de ($J = 14,0$ Hz) ve $\delta = 5,75$ ppm'de dublet ($J = 13,8$ Hz) olmak üzere iki sinyal vermektedir. Yine 3 kompleksinde olduğu gibi metilen protonları iki farklı yerde gelmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ hidrojenleri farklı yerlerde $\delta = 0,45-0,55$ ppm'de ve $\delta = 0,70-0,85$ ppm' de multipllet; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ hidrojenleri $\delta = 1,60-1,65$ ppm ve $\delta = 1,80-1,87$ ppm'de multipllet; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ hidrojenleri $\delta = 3,08-3,15$ ppm' de ve $\delta = 4,07-4,13$ ppm'de multipllet; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1,20$ ppm'de tripllet ($J = 7,0$ Hz); $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3,82$ ppm'de kuartet ($J = 7,0$ Hz) ve $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ hidrojenleri beklenildiği gibi $\delta = 2,03$ ppm'de singlet olarak gelmektedir.

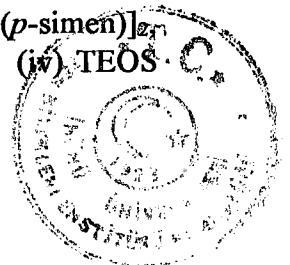
4 kompleksinin $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR spektrumunda $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 48,92$ ve $49,23$ ppm'de; aromatik gruba ait C_6H_5 karbonları $\delta = 127,82$; $128,59$; ve $137,36$ ppm'de gelmektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ karbonu $\delta = 54,80$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ karbonu $\delta = 7,71$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ karbonu $\delta = 22,64$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ karbonu $\delta = 55,59$ ppm'de; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 18,75$ ppm'de; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 58,82$ ppm'de; $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ karbonları $\delta = 16,70$ ppm'de ve $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ $\delta = 94,43$ ppm'de gelmektedir. $\text{Ru}=\text{C}_{\text{karben}}$ karbonu da $\delta = 210,18$ ppm' de sinyal vermektedir. Bu sinyal 3 kompleksindeki değerden biraz daha aşağı alana kaymıştır (şekil 3.5).



2b olefini $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p]_2$ ile etkileştirildiğinde *p*-simen $[(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p]$ grubunun rutenyumdan ayrıldığı görüldü. Bu aren grubunun yerine 2,4,6-trimetilbenzil grubu koordine olarak kelat yapıdaki **5** kompleksini oluşturdu. Bu yapı literatürdeki gözlem ile uyum içindedir [95]. **2b** olefini $[\text{RuCl}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ ile etkileştirildiğinde **6** kompleksi elde edilmiştir. Bu kompleks eğer ksilenle ısıtılırsa bu kez heksametilbenzen grubu ayrılmakta ve tekrar kelat yapıdaki **5** kompleksine dönüşmektedir (Şema 3.3).

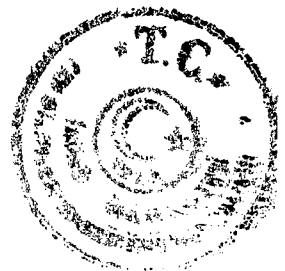


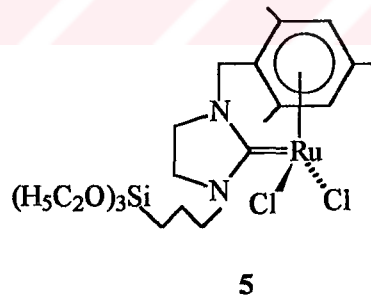
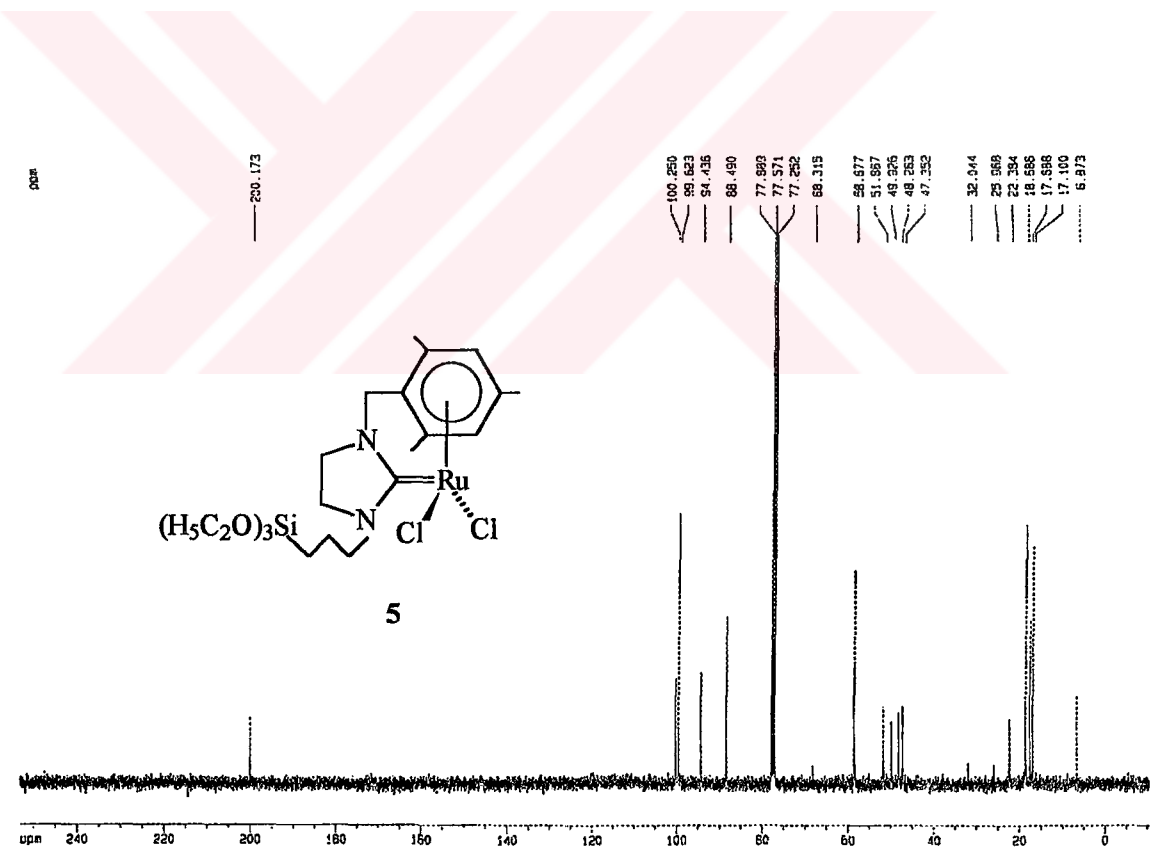
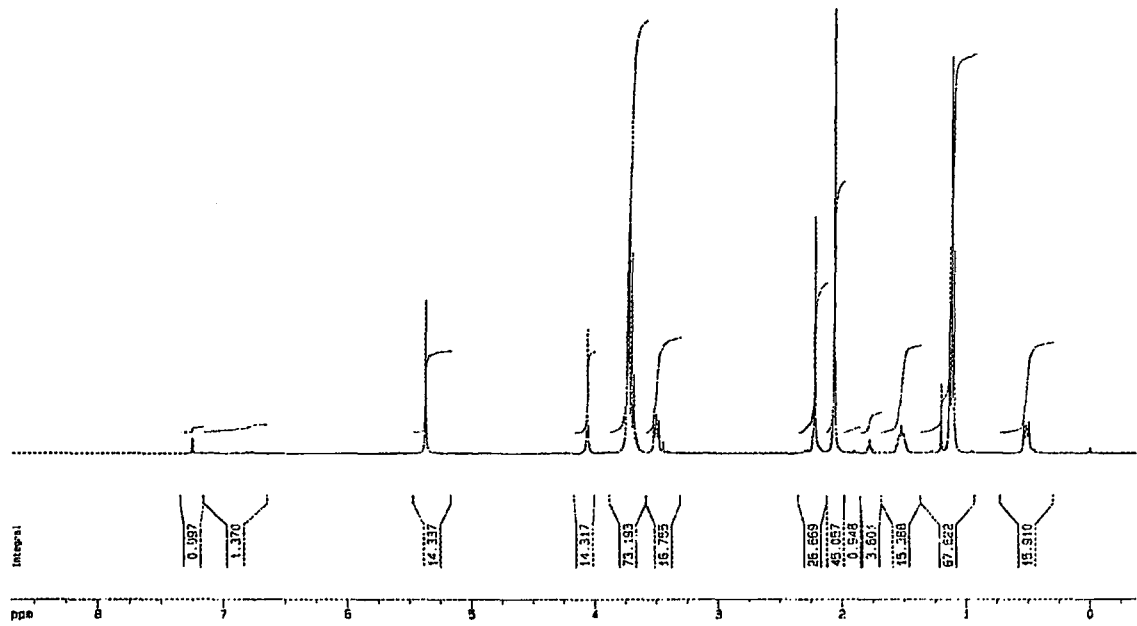
Şema 3.3 Karben komplekslerinin sentezi ve immobilizasyonu. (i) $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$, PhMe, 110°C; (ii) $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]_2$, PhMe, 110°C; (iii) Ksilen, 140°C; (iv) TEOS (1:1 oranında), HCl, metanol



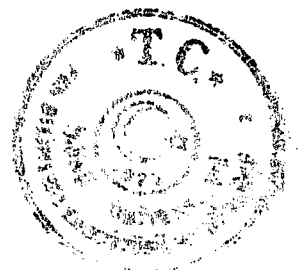
Kelat yapıdaki 5 kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu diğer komplekslerden farklıdır ve daha basittir. 5 kompleksinde metilen protonları tek bir sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3,74$ ppm'de singlet; aromatik gruba ait 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 5,38$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. Benzilik 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 4,06$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. CH_2Mes grubundaki aromatik halka üzerindeki metillerin konumlarına bağlı olarak farklı yerlerde sinyaller gözlemlendi. Metil hidrojenlerinden *o*-2,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta = 2,07$ ppm'de singlet; *p*-4- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta = 2,22$ ppm'de iki ayrı singlet olarak gelmektedir ve bu değerler literatürdeki verilerle uyum içindedir. Literatürde *o*-2,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta = 2,11$ ppm'de singlet; *p*-4- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta = 2,19$ ppm'de singlet olarak görülür [92]. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ hidrojenleri $\delta = 0,50$ ppm'de multipllet; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ hidrojenleri $\delta = 1,48-1,55$ ppm'de multipllet; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ hidrojenleri $\delta = 3,51$ ppm'de triplet ($J = 7,95$ Hz); $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1,12$ ppm'de triplet ($J = 7,0$ Hz) ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3,72$ ppm'de kuartet ($J = 7,0$ Hz) olarak gelmektedir.

5 kompleksinin $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR spektrumunda $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 44,35$ ve $48,26$ ppm'de; aromatik gruba ait 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2$ karbonları şu şekilde gelmektedir: *o*-2,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ karbonları $\delta = 88,49$ ppm'de; ipso C $\delta = 94,44$ ppm'de; aromatik halkanın 3,5 karbonları $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ $\delta = 99,62$ ppm'de; 4 karbonu ise $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ $\delta = 100,25$ ppm değerlerini verir. Benzilik 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2$ karbonu $\delta = 51,87$ ppm'de sinyal olarak görülür. *o*-2,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ karbonları $\delta = 17,10$ ppm'de; *p*-4- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta = 17,69$ ppm'de gelmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ karbonu $\delta = 6,87$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ karbonu $\delta = 22,38$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ karbonu $\delta = 49,93$ ppm'de; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 18,69$ ppm'de ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 58,68$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{Ru}=\text{C}_{\text{karben}}$ karbonu da $\delta = 200,17$ ppm'de gelir. 3 ve 4 kompleksleri ile karşılaştırıldığında yukarı alana kaymıştır. Literatürde mesitilbenzil grubu taşıyan kompleksler için bu değerler $\delta = 199,95$ ve $200,14$ ppm olarak verilmiştir [92] (Şekil 3.6).





Şekil 3.6 5 kompleksine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları

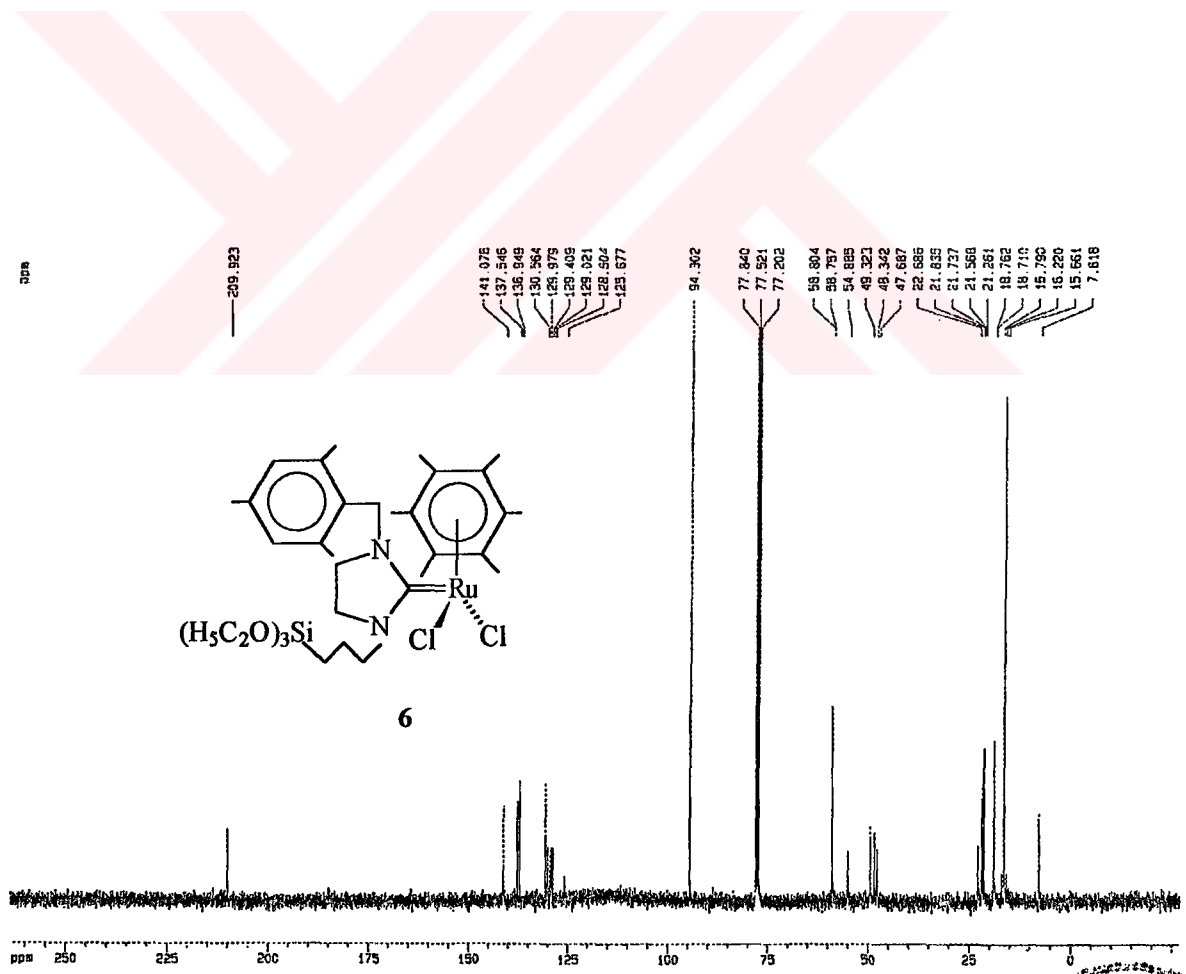
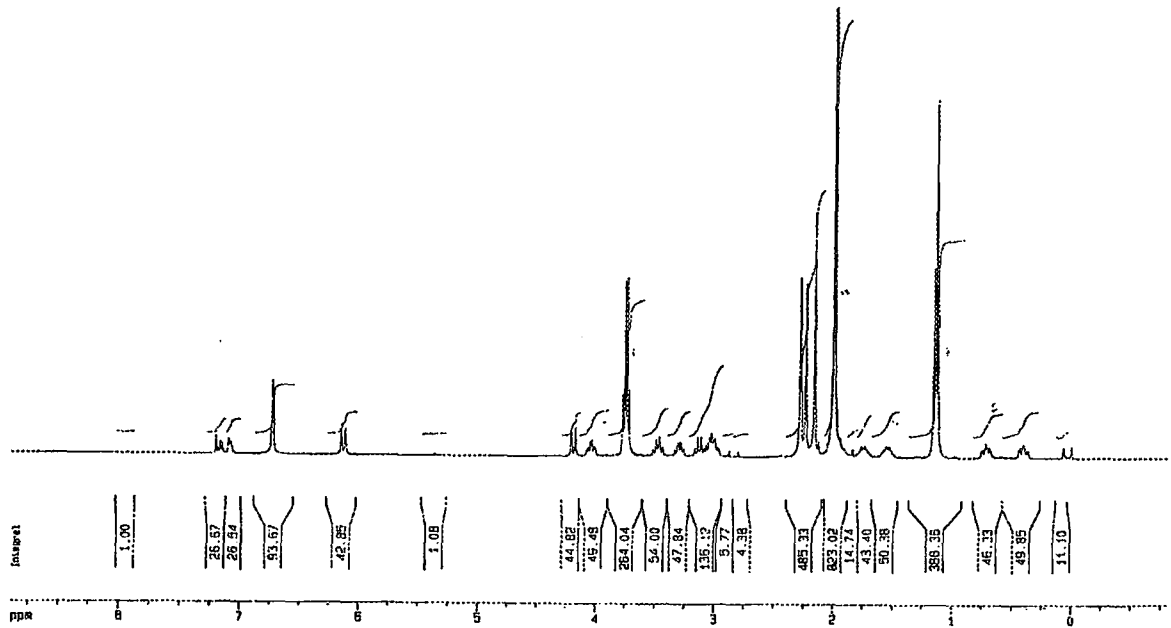


6 kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu 3 ve 5 komplekslerine benzer sonuçları vermiştir. Yapıda aren grubunun bulunması yapıdaki metilen protonlarının farklı yerlerde gelmesine neden olmuştur. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3,20\text{-}3,61$ ppm'de multipler; aromatik gruba ait $2,4,6\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 6,80$ ppm'de singlet olarak gözlenir. Benzilik $2,4,6\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2$ hidrojenleri iki farklı yerde $\delta = 4,19$ ppm'de ($J = 13,6$ Hz) ve $\delta = 6,13$ ppm'de dublet ($J = 13,7$ Hz) olarak sinyal vermektedir. $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ hidrojenleri $\delta = 2,01$ ppm'de singlet olarak görülür. CH_2Mes grubundaki aromatik halka üzerindeki metiller konumlarına bağlı olarak farklı yerlerde gelmektedir. Metil hidrojenleri $2,4,6\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$, $\delta = 2,17$; $\delta = 2,24$ ve $\delta = 2,29$ ppm'de üç farklı sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ hidrojenleri $\delta = 0,30\text{-}0,50$ ppm'de ve $\delta = 0,70\text{-}0,85$ ppm'de multipler; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ hidrojenleri iki farklı yerde $\delta = 1,55\text{-}1,60$ ppm'de ve $\delta = 1,70\text{-}1,80$ ppm'de multipler; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ hidrojenleri $\delta = 4,01\text{-}4,07$ ppm'de multipler; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1,14$ ppm'de triplet ($J = 7,0$ Hz) olarak gelirken; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3,75$ ppm'de kuartet ($J = 7,0$ Hz) vermektedir.

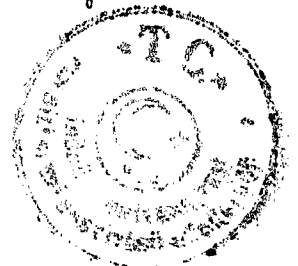
6 kompleksinin $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ spektrumunda $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 47,69$ ve $48,34$ ppm'de; aromatik gruba ait $2,4,6\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2$ karbonları şu şekilde gelmektedir: *o*- $2,6\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ karbonları $\delta = 128,60$ ppm'de; ipso C $\delta = 130,56$ ppm'de; aromatik halkanın 3,5 karbonları $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ $\delta = 137,54$ ppm'de; 4 karbonu ise $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ $\delta = 141,07$ ppm'de gözlenir. Benzilik $2,4,6\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2$ karbonu $\delta = 49,32$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ karbonu $\delta = 16,22$ ppm'de; *o*- $2,6\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2$ karbonları $\delta = 16,79$ ppm'de; *p*- $4\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta = 18,76$ ppm'de gelmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ karbonu $\delta = 7,61$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ karbonu $\delta = 22,69$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ karbonu $\delta = 54,88$ ppm'de; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 21,26$ ppm'de ve $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 58,80$ ppm'de sinyal vermektedir. $(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)$ karbonları ise $\delta = 94,30$ ppm'de gelmektedir. $\text{Ru}=\text{C}_{\text{karben}}$ karbonu da $\delta = 209,92$ ppm'de gözlenir. Bu değer 4 kompleksindeki değere çok yakındır.

2c olefini ile yapılan kompleksleşme deneylerinde beklenen kompleks ürün yerine farklı çözümlerde çözünmeyen polimerik yapıda ürünler vermiştir. Azot üzerindeki silil gruplarının sayısı arttığı için neme karşı daha duyarlı hale gelen kompleksin jelleştiği sanılmaktadır.



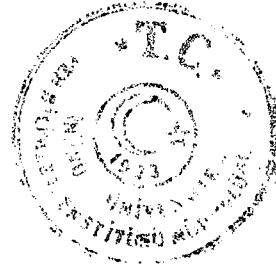


Şekil 3.7 6 kompleksine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları



Çizelge 3.4 Rutenyum karbon komplekslerine ait fiziksel veriler

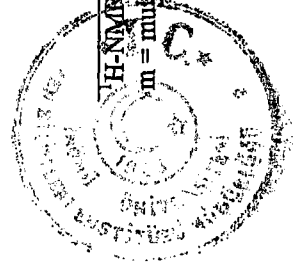
Bileşik No	e.n (°C)	Verim (%)	v(CN) (cm ⁻¹)	Elementel Analiz (%)		
				Bulunan (Hesaplanan)		
			C	H	N	
3	181-183	63	1497	49,37(51,94)	6,88(6,86)	4,38(4,18)
4	218-219	69	1489	53,03(53,28)	7,69(7,16)	4,07(4,01)
5	206-208	72	1520	45,41(45,67)	7,12(6,57)	4,80(4,84)
6	191-192	67	1490	61,49(61,43)	8,63(8,16)	4,38(4,80)



Çizelge 3.5 Rutenyum karben komplekslerine ait ¹H-NMR verileri

Bileşik No	NCH ₂ CH ₂ N	Aromatiklik	CH ₂ Ar	Diğerleri	
3	3,30-3,70 (m)	7,28-7,39 (m)	4,90 (d, <i>J</i> 15,2)	0,45-0,53 ve 0,70-0,85 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 1,23 (t, <i>J</i> 7,1; SiOCH ₂ CH ₃);	
				5,13 (d, <i>J</i> 15,2)	1,26 (d, <i>J</i> 6,1 ve <i>J</i> 5,5 (CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>);
					1,60-1,80 ve 1,90-2,10 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 2,1(s, (CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>)
4	3,29-3,69 (m)	7,21-7,48 (m)	4,08 (d, <i>J</i> 14,0)	2,84 (st, <i>J</i> 6,9; (CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>); 3,20-3,30 ve 4,20-4,30 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si);	
			5,75 (d, <i>J</i> 13,8)	3,80 (q, <i>J</i> 7; SiOCH ₂ CH ₃); 5,00-5,31 (d, d (CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>)	
				0,45-0,55 ve 0,70-0,85 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 1,20 (t, <i>J</i> 7; SiOCH ₂ CH ₃);	
5	3,74(s)	5,38(s)	4,06 (s)	1,60-1,65 ve 1,80-1,87 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 2,03 (s, C ₆ (CH ₃) ₆);	
				3,08-3,15 ve 4,07-4,13 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si);	
				3,82 (q, <i>J</i> 7,1; SiOCH ₂ CH ₃)	
6	3,20-3,61 (m)	6,80 (s)	4,19 (d, <i>J</i> 13,6)	0,50 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 1,12 (t, <i>J</i> 7; SiOCH ₂ CH ₃);	
			6,13 (d, <i>J</i> 13,7)	1,48-1,55 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 2,07 (s, <i>o</i> -2,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂); 2,22 (s, <i>p</i> -4-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂)	
				3,51 (t, <i>J</i> 7,9; NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 3,72 (q, <i>J</i> 7,0; SiOCH ₂ CH ₃)	
				0,35-0,50 ve 0,70-0,85 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 1,14 (t, <i>J</i> 7; SiOCH ₂ CH ₃);	
				1,55-1,60 ve 1,70-1,80 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 2,01 (s, C ₆ (CH ₃) ₆);	
				2,17; 2,24; 2,29 (s, 2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂);	
				3,03-3,10 ve 4,01-4,07 (m, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 3,75 (q, <i>J</i> 7,0; SiOCH ₂ CH ₃)	

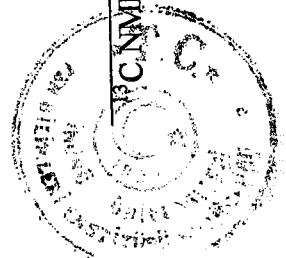
¹H-NMR spektrumundaki değerler ppm olarak; *J* değerleri Hz olarak verilmiştir. Çözücü olarak CDCl₃ ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır. Kısaltmalar: s = singlet; m = multipllet; q = kvartet; t = triplet; st = septet



Çizelge 3.6 Rutenyum karbon komplekslerine ait ¹³C-NMR verileri

Bileşik No	Ru=C	NCH ₂ CH ₂ N	Aromatiklik	CH ₂ Ar	Diğerleri
3	207,68	49,03; 49,27	127,90; 128,02; 129,25 139,07	55,26	7,78 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 18,76 (SiOCH ₂ CH ₃); 19,16 (CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ CH ₃ -p)
					22,89 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 23,65 (CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ CH ₃ -p);
					30,07 (CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ CH ₃ -p); 56,12 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 58,85 (SiOCH ₂ CH ₃);
					83,86; 84,10; 86,79; 87,15; 99,21; 108,79 (CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ CH ₃ -p)
4	210,18	48,92; 49,23	127,82; 128,59; 137,36	54,80	7,71 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 16,70 (C ₆ (CH ₃) ₆); 18,75 (SiOCH ₂ CH ₃);
					22,64 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 55,59 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 58,82 (SiOCH ₂ CH ₃);
					94,43 (C ₆ (CH ₃) ₆)
5	200,17	47,35-48,26	88,49(o-2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₂) 94,44 (ipso C)	51,87	6,87 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 17,10 (o-2,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂); 17,69 (p-4-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂);
					18,69 (SiOCH ₂ CH ₃); 22,38 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 49,93 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si);
					58,68 (SiOCH ₂ CH ₃)
6	209,92	47,69; 48,34	128,60(o-2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₂) 130,56 (ipso C)	49,32	7,61 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 16,22 (C ₆ (CH ₃) ₆); 16,79 (o-2,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂);
					18,76 (p-4-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂); 21,26 (SiOCH ₂ CH ₃); 22,69 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si);
					54,88 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si); 58,80 (SiOCH ₂ CH ₃)
					94,30 (C ₆ (CH ₃) ₆)

¹³C-NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir.



Son zamanlarda sol-jel işlemleri, hibrit organik anorganik materyallerinin hidrolizlenebilen Si(OR)_3 gruplarının TEOS (tetraetoksisilan) ile hidroliz ve kondenzasyonu ile hazırlanmaktadır. 3, 4, 5 ve 6 komplekslerinin sulu HCl varlığında TEOS ile ko-kondenzasyonu suda ve diğer organik çözümlerde çözünmeyen P1, P2, P3 ve P4 jel ürünlerini verdi. FT-IR, DTA ve katı hal $^{13}\text{C-NMR}$ verileri rutenyum karbon komplekslerinin silika yüzeye bağlandığını desteklemektedir.

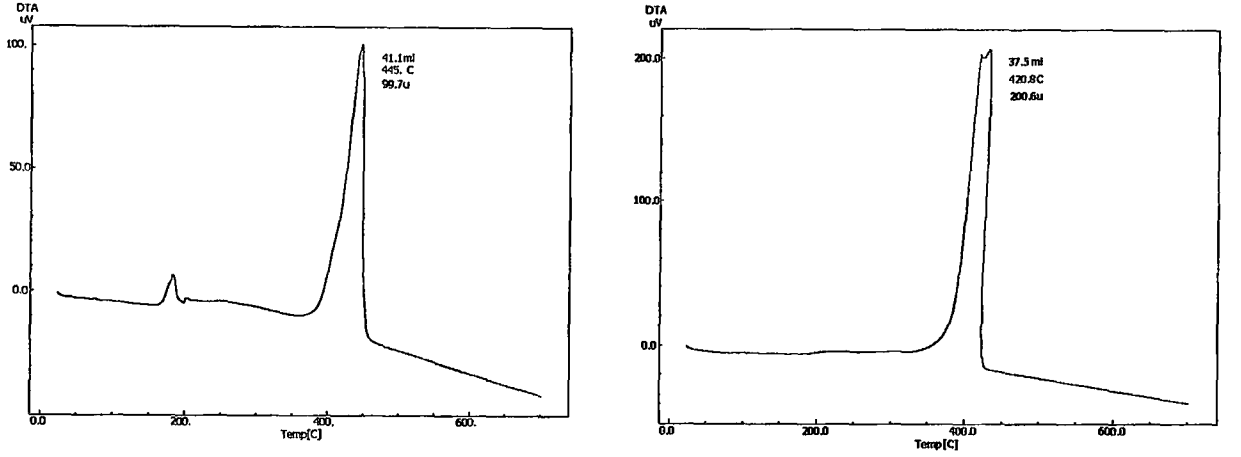
P1, P2 ve P3 materyallerinin ^{13}C NMR spektrumunda elde edilen veriler $\text{Ru}=\text{C}_{\text{karben}}$ bağının varlığını göstermektedir. 3 kompleksi için $\text{Ru}=\text{C}_{\text{karben}}$ karbonu $\delta = 207,68$ ppm'de gelirken P1 için bu değer $\delta = 206,32$ 'dir. Aynı şekilde 4, 5 ve P1, P2 için bu değerler sırasıyla $\delta = 210,18; 200,17$ ve $205,98; 197,74$ ppm'dir.

Kompleksler ve jel ürünlerinin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında şu sonuçlar elde edilmiştir: Jel ürünler de 1100 cm^{-1} 'deki bant Si-O-Si bağının oluşumunu yani ko-kondenzasyonun olduğunu gösterir. Bu bant Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimini göstermektedir. $980-1085\text{ cm}^{-1}$ 'de ise Si-O simetrik gerilme titreşimleri görülmektedir. Komplekslerin spektrumunda $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ de ve 1450 cm^{-1} görülen organik CH titreşimine ait bantların şiddetinin jellerin spektrumunda azalması $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ grubunda hidrolizin meydana geldiğini göstermektedir. Jellerin spektrumunda 3600 cm^{-1} 'deki geniş bant OH bağlarından kaynaklanmaktadır. Buda ko-kondensasyonun olmadığı Si-OH uçlarının bulunduğunu göstermektedir. $430-440\text{ cm}^{-1}$ de Si-O-Si düzlem titreşim bandına karşılık gelir.

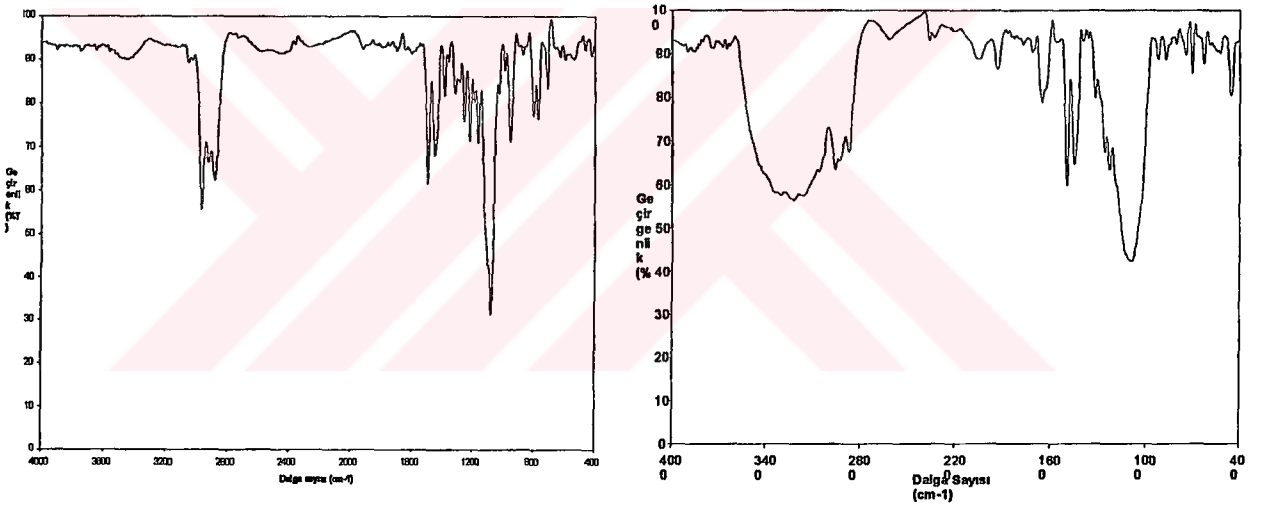
$\nu(\text{CN})$ titreşim değerleri de kompleksler ve jeller için yaklaşık aynı değerdedir. $1100-1600\text{ cm}^{-1}$ arasında imidazol halkasına ait titreşim pikleri görülmektedir. Bu değerler literatürde ki ile uyum içindedir [106, 107] (Şekil 3.8-3.11).

Komplekslerin termogramlarında genellikle iki endotermik pik görülürken; jellerde pik sayısı bire düşer. Endotermik piklerden biri kompleksi erime noktasına karşılık gelmektedir. Polimerin DTA termogramında bu pikin kaybolması jelasyonun olduğunu gösterir. Örneğin, 3 kompleksinin DTA termogramında $181,56^\circ\text{C}$ 'deki endotermik pik kompleksin erime noktasına karşılık gelir (Şekil 3.8). Örnekler genellikle 400°C 'deye kadar bozunmadan kalabilmektedir. Bu sıcaklıktan itibaren yapıdan organik grupların uzaklaşması başlamaktadır.





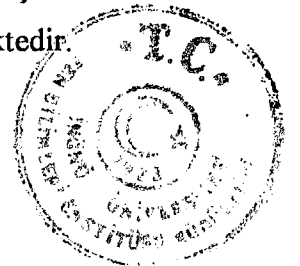
(a)

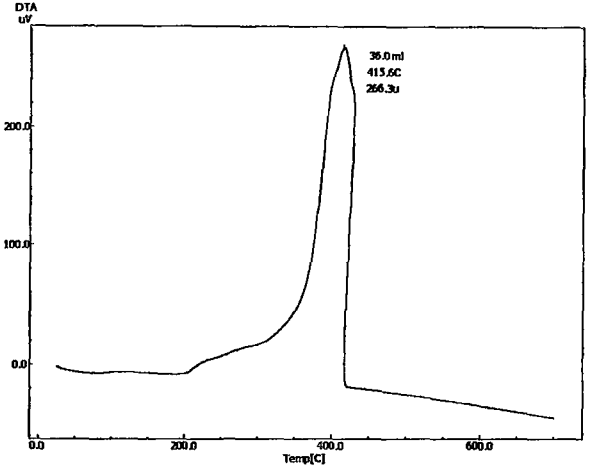
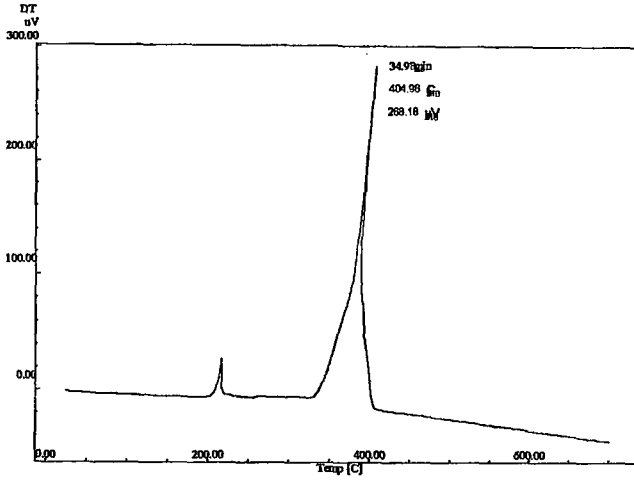


(b)

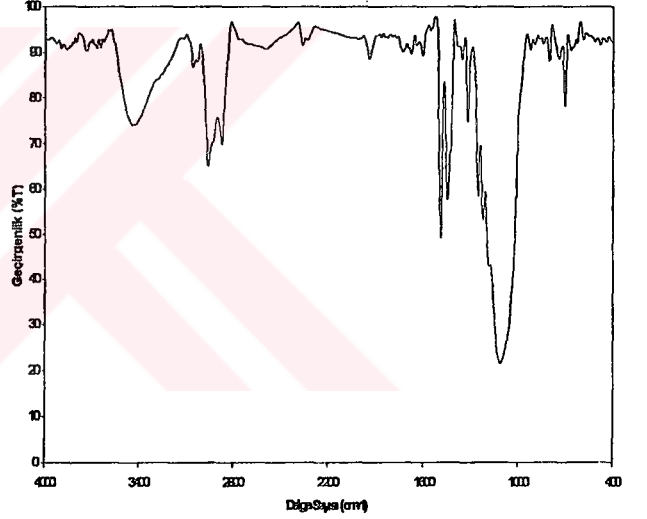
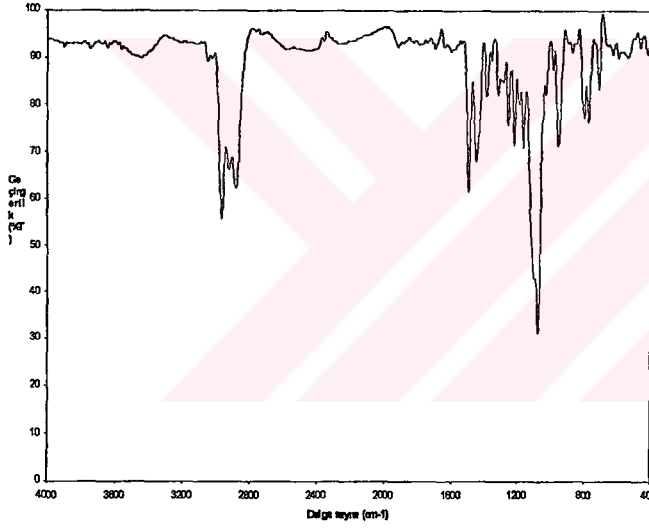
Şekil 3.8 3 kompleksine ve P1 jeline ait (a) DTA termogramları; (b) FT-IR spektrumları

3 ve P1 için 1498cm^{-1} de $\nu(\text{CN})$ titreşim değerleri görülmektedir. 1420 cm^{-1} ve 2970 cm^{-1} 'deki CH titreşimine ait pikler, P1'de 1454 cm^{-1} ve 2965 cm^{-1} 'e kaymış ve şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. 3 kompleksinin spektrumunda $980\text{-}1085\text{ cm}^{-1}$ arasında Si-O titreşimlerine ait pikler yerine P1'de 1107 cm^{-1} 'de geniş bir pik şeklinde Si-O-Si titreşim bandına bırakmıştır. OH titreşim bandı 3448 cm^{-1} 'de görülmektedir.





(a)

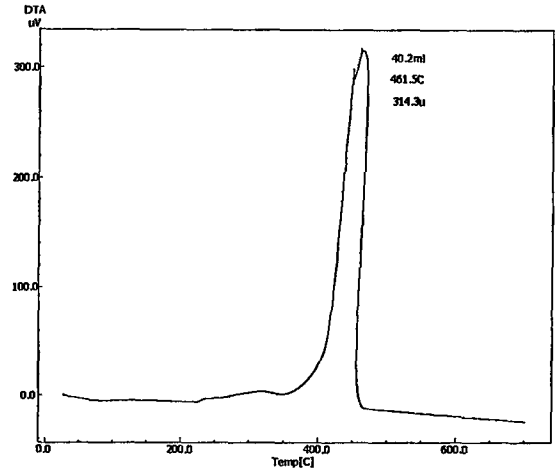
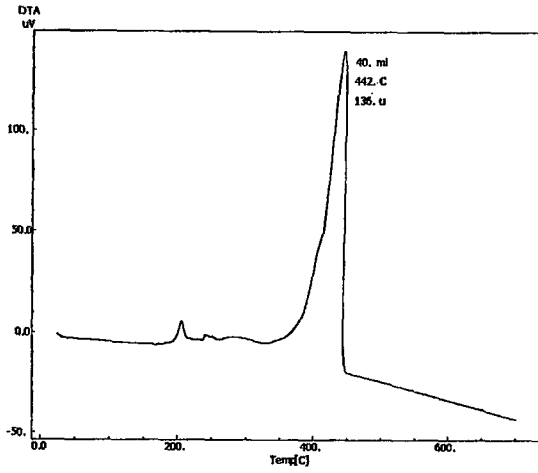


(b)

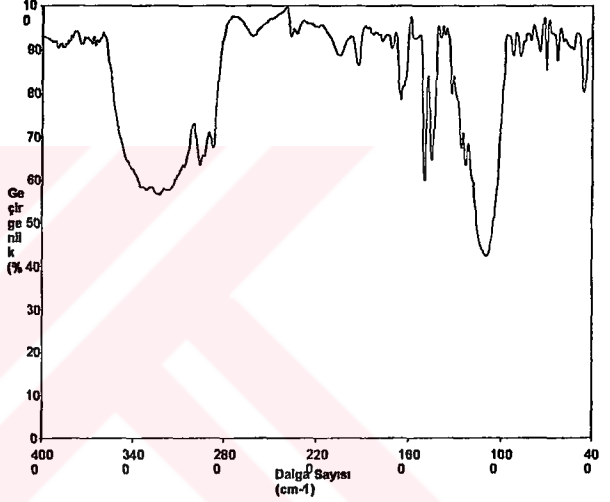
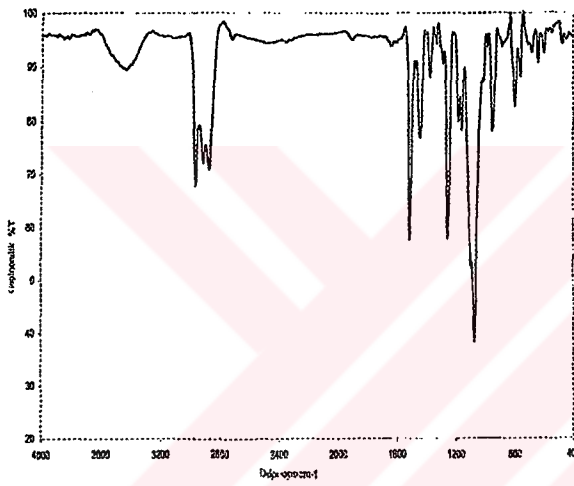
Şekil 3.9 4 kompleksine ve P2 jeline ait (a) DTA termogramları; (b) FT-IR spektrumları

4 ve P2 için $\nu(\text{CN})$ titreşim değerleri sırasıyla 1494 cm^{-1} ve 1488 cm^{-1} 'dir. 1452 cm^{-1} ve 2920 cm^{-1} 'deki CH titreşimine ait pikler, P2'de 1436 cm^{-1} ve 2967 cm^{-1} 'e kaymış ve şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Si-O-Si titreşimlerine ait pikler yerine P2'de 1180 cm^{-1} 'de yayvan bir pik görülmektedir. 4'de belirgin bir şekilde görülmeyen OH titreşim bandı P2'de 3440 cm^{-1} 'de görülmektedir.





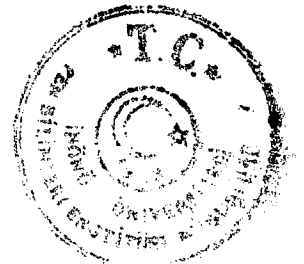
(a)

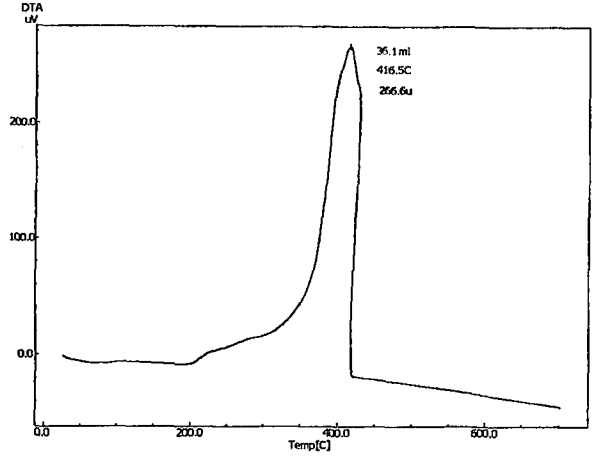
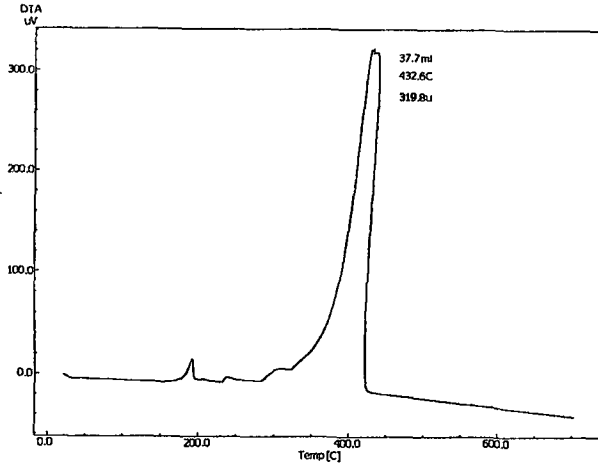


(b)

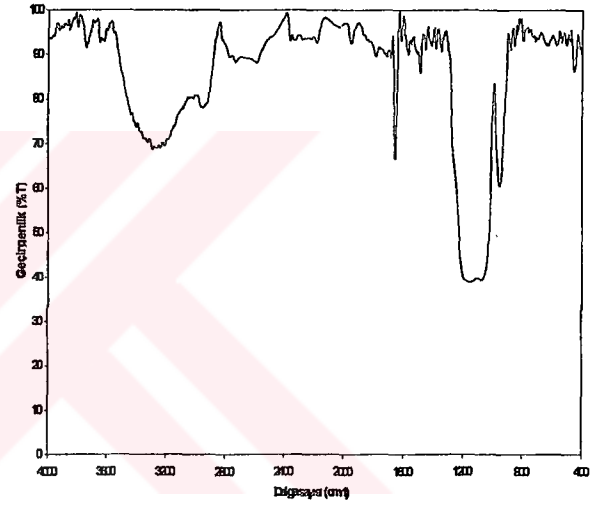
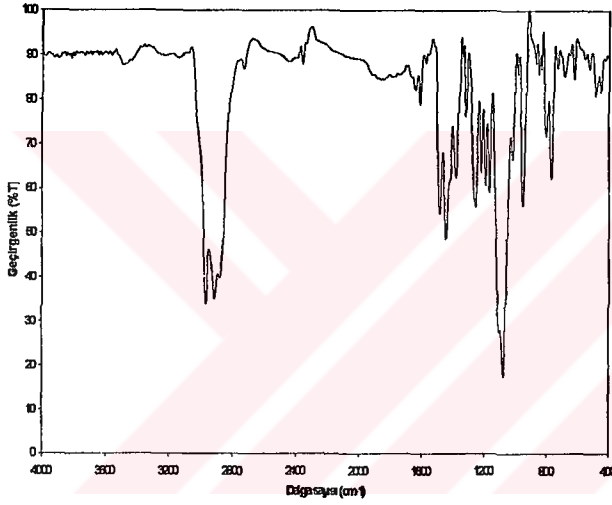
Şekil 3.10 5 kompleksine ve P3 jeline ait (a) DTA termogramları; (b) FT-IR spektrumları

5 için $\nu(\text{CN})$ titreşim değeri 1519 cm^{-1} de gelirken; P3 için 1614 cm^{-1} de $\nu(\text{CN})$ titreşim değerleri görülmektedir. 1450 cm^{-1} 'deki CH titreşim piki P3'de kaybolurken, 2970 cm^{-1} 'deki CH titreşimine ait pik, 2950 cm^{-1} 'e kaymış ve şiddetinde azalma meydana gelmiştir. 5 kompleksinin spektrumunda $900\text{-}1076 \text{ cm}^{-1}$ arasında Si-O titreşimlerine ait pikler yerini P3'de 1103 cm^{-1} 'de geniş bir pik şeklinde Si-O-Si titreşim bandına bırakmıştır. OH titreşim bandı 3420 cm^{-1} 'de görülmektedir.





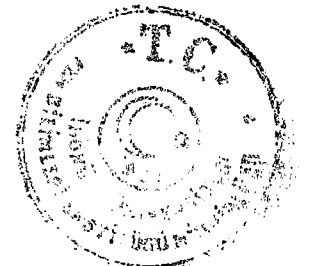
(a)



(b)

Şekil 3.11 6 kompleksine ve P4 jeline ait (a) DTA termogramları; (b) FT-IR spektrumları

6 kompleksinin spektrumunda $\nu(\text{CN})$ titreşim değeri 1490 cm^{-1} de gelirken; P4 için bu değer 1494 cm^{-1} de görülmektedir. 1425 cm^{-1} 'deki CH titreşim piki P4'de kaybolurken, 2970 cm^{-1} 'deki CH titreşimine ait pik P4 cm^{-1} 'e kaymış ve şiddetinde azalma meydana gelmiştir. 6 kompleksinin spektrumunda $940\text{-}1082 \text{ cm}^{-1}$ arasında Si-O titreşimlerine ait pikler yerini P4'de 1110 cm^{-1} 'de geniş bir pik şeklinde Si-O-Si titreşim bandına bırakmıştır. OH titreşim bandı 3320 cm^{-1} 'de görülmektedir.



3.3 Karben Komplekslerinin Katalitik Aktiviteleri

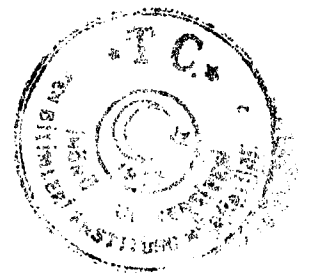
3.3.1 (Z)-3-metilpent-2-en-4-in-1-ol'ün 2,3-dimetilfuranı dönüşümü



Hazırlanan rutenyum(II) karben kompleksleri, **3**, **4**, **5** ve immobilize türevleri **P1**, **P2**, **P3** (Z)-3-metilpent-2-en-4-in-1-ol'e eklenerek furan oluşumu incelenmiştir. Karışım 25°C veya 80°C'de 1-16 saat karıştırıldı. Belirtilen süreler sonunda ürün oluşumu gaz kromatografisi ile izlendi. Çizelge 3.7'de 2,3-dimetilfuranın katalitik sentezindeki tepkime şartları ve gaz kromatografisinden belirlenen verimler (%) görülmektedir.

Çizelgeye bakıldığında tepkime hızı ve verimin **4<3<5** şeklinde olduğu görülmektedir. **3** ve **4** kompleksleri oda sıcaklığında uzun tepkime süresi gerektirirken **5** kompleksi ile tepkime oda sıcaklığında 2 saatte % 97 oranında tamamlanmaktadır. Kelat yapıdaki **5** kompleksinin en katalizör olduğu gözlemlendi. Sıcaklığın artırılması tepkime hızını artırmaktadır. **P1** ve **P2** polimerlerinde katalitik aktivitenin biraz düştüğü görülmektedir. Tepkimenin tamamlanması için uzun süre ve yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmuştur.

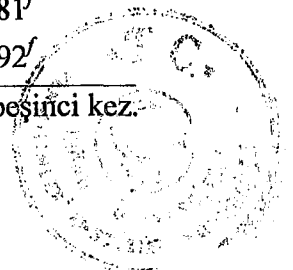
En aktif tür olan **5** kompleksinin polimer türevi **P3** için tekrar kullanımını belirlemek için deneyler yapıldığında, tepkime şartlarında 5 kez kullanılabilceği anlaşıldı. Bu kullanımlar sonunda aktivite kaybının çok az olduğu belirlendi.



Çizelge 3.7 2,3-dimetilfuranın katalitik sentezi

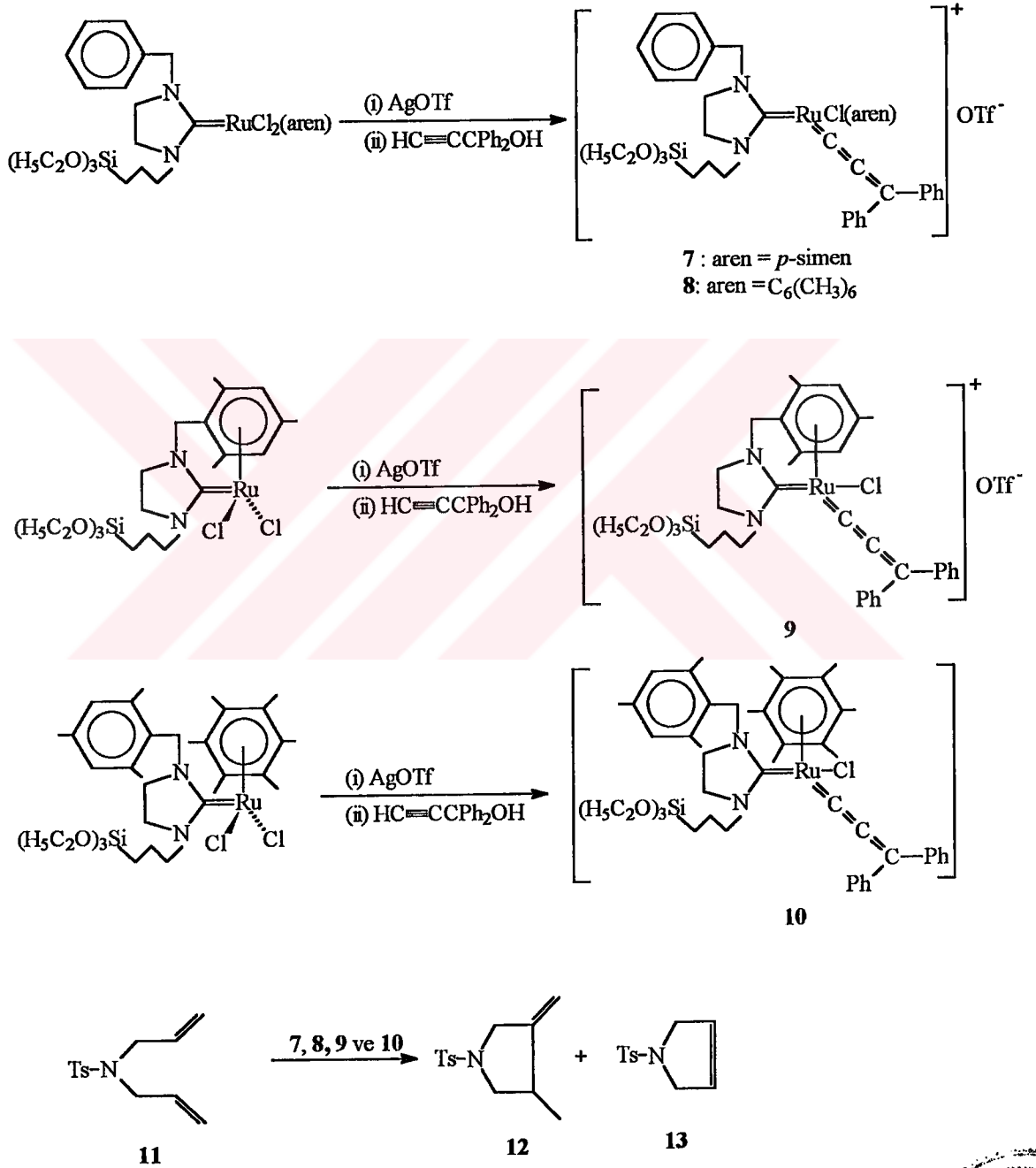
Deney No	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Verim (%) ^a
1	3	RT	0.5	59
2	3	RT	2.5	61
3	3	RT	16	87
4	4	RT	0.5	13
5	4	RT	16	41
6	5	RT	0.5	61
7	5	RT	2	97
8	3	80	1	95
9	4	80	1	86
10	5	80	1	97
11	P1	RT	1	21
12	P1	RT	6	36
13	P2	RT	1	09
14	P2	RT	8	14
15	P3	RT	1	39 ^b
16	P3	RT	3	43 ^b
17	P3	RT	1	37 ^c
18	P3	RT	4	40 ^c
19	P3	RT	1	36 ^d
20	P3	RT	4	38 ^d
21	P1	80	1	84
22	P1	80	3	90
23	P2	80	1	62
24	P2	80	5	84
25	P3	80	1	93 ^b
26	P3	80	1	82 ^c
27	P3	80	2	91 ^c
28	P3	80	1	81 ^d
29	P3	80	2	90 ^d
30	P3	80	1	79 ^e
31	P3	80	2	92 ^e
32	P3	80	1	81 ^f
33	P3	80	2	92 ^f

^aGC ile belirlendi. ^bBirinci kez, ^cikinci kez, ^düçüncü kez, ^edördüncü kez, ^fbeşinci kez.



3.3.2 Alkenlerin Olefin Metatezi ve siklik izomerizasyonu

3, 4, 5 ve 6 rutenyum karben kompleksleri AgOTf ve $C\equiv CPh_2OH$ ile etkileştirilerek tepkime ortamında 7,8, 9 ve 10 alleniliden komplekslerine dönüştürüldü. Elde edilen bu kompleksler 11 substratı ile $80^\circ C$ de 4-12 saat etkileştirildi (Şema 3.5). Oluşan ürünler 1H NMR spektrumu ile belirlendi.



Şema 3.4 Rutenyum alleniliden komplekslerinin hazırlanması ve katalitik olarak uygulanması



7 kompleksi 4 saat sonunda %55 oranında metatez ürünü, 13, verirken; 8 kompleksi 4 saat sonunda % 67 dönüşümle siklik izomerizasyon ürünü, 12, vermektedir. 9 kompleksi ile yapılan çalışmalar sonunda beklenen ürünler elde edilemedi. Bunun yerine substratın karakterize edilemeyen bozunma ürünleri oluştu. 10 kompleksi için daha uzun tepkime süresi gerekmiştir. 12 saat sonunda %17 oranında siklik izomerizasyon ürünü 12 elde edilmiştir. Görüldüğü gibi 7 ve 8 kompleksleri alkenlerin olefin metatez ve siklik izomerizasyon tepkimelerinde daha aktif katalizörlerdir.



4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son 10 yıl içinde yapılan araştırmalardan kimi imidazol-2-iliden ve imidazolidin 2-iliden komplekslerinin organik tepkimelerde homojen katalizör rolü oynadığı ve bu komplekslerin fosfin komplekslerine alternatif oluşturabileceği anlaşılmıştır. Homojen katalizörler, heterojen katalizörlere göre daha yumuşak koşullarda daha seçici davranır. Fakat homojen katalizörler ürünlerden kolay ayrılmadığı için pratikte kullanışsızdır; ekonomik kayıplara ve çevre kirliliğine yol açar. Bu gerçekler göz önüne alınarak yeni *N*-heterokarben rutenyum(II) kompleksleri sentez edilmiş, karakterizasyonu tamamlandıktan sonra katı yüzeyine tutturulmuş (immobilizasyon) ve daha sonra furan oluşumu ile olefin metatezi-sikloizomerizasyon üzerine etkileri araştırılmıştır.

Başlangıç maddesi olarak piyasada satılan 1-(3-trietoksisililpropil)-2-imidazolin (imeo) seçilmiştir. Kloroalkanlarla kuaternerleştirilen imeo bileşikleri (1) NaH ile tetraaminoalkenlere (2) dönüşmektedir. Tetraaminoalkenler elektrofilik $[RuCl_2(\eta^6\text{-aren})]_2$ (aren = *p*-simen veya heksametilbenzen) dimerleriyle toluende 110 °C de ısıtıldığında yüksek verimlerle monomerik karben komplekslerini verir. Bu yolla dört yeni rutenyum kompleksi (3-6) hazırlanmış ve bunlar sol-jel yöntemiyle HCl katalizörlüğünde Si(OEt)₄ ile kondenzasyona sokularak dört yeni polimer (P1-P4) hazırlanmıştır. Monomerik karben komplekslerinden 6 140 °C'de ısıtıldığı zaman rutenyuma bağlı heksametilbenzen ayrılmakta ve azota bağlı mesitil grubu onun yerine koordine olmaktadır. Buradan 5 bileşiğinin termodinamik yönden 6 bileşiğine göre daha kararlı olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı deney koşullarında 4 bileşiği değişmeksizin kalmaktadır.

Hazırlanan komplekslerin aleniliden türevleri (7-10) metatez ve sikloizomerizasyon üzerinde orta derecede aktiftir. Buna karşın monomerik ve polimerik *N*-heterokarben komplekslerinin furan oluşumu üzerine etkisi incelendiğinde, Tepkime hızı ve verimin 4<3<5 sırasına göre arttığı; 25 °C'de 2 saatte 5 katalizörlüğünde tepkimenin %97 tamamlandığı gözlenmiştir. Buna göre 5 bileşiği literatürde en aktif olarak bilinen dinükleer Ru(II)-karben kompleksleriyle hemen hemen aynı aktiviteyi sergilemektedir. P1-P3 polimerleri için aktivitenin 25 °C de düşük, fakat 80 °C de yüksek olduğu saptanmıştır. Kelat yapılı 5 kompleksinden türeyen polimer, P3, ardarda beş kez kullanıldığı halde aktivitesini çok az kaybetmiştir.



katıdan özütlenme ihmal edilebilecek düzeydedir. Başka bir deyişle P3 polimeri furan oluşumunda “heterojenleştirilmiş bir homojen katalizör” gibi davranmaktadır.

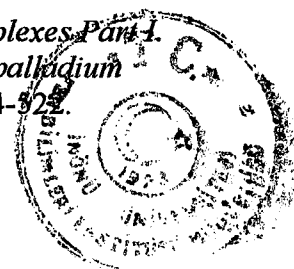
Sentezlenen karben komplekslerinin ve jelasyon ürünlerinin farklı katalitik uygulamaları ile ilgili çalışmalar ilerde yapılacaktır.

Ayrıca immobilizasyon işleminde destek maddesi olarak TEOS yerine $Zr(OR)_4$, $Al(OR)_4$ ve $Ti(OR)_4$ gibi farklı metalalkoksitler kullanılabilir. Bu durumda farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip jelasyon ürünleri elde edilecektir. Destek olarak kullanılabilen diğer bir madde de MCM-41 ile gösterilen bir tür silika olabilir. Karben komplekslerinin bu maddeler üzerine immobilizasyonu yapılarak özellikleri incelenecektir.

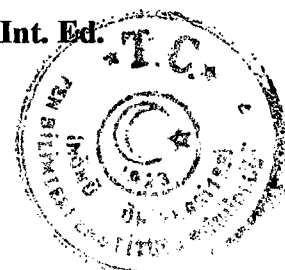


5. KAYNAKLAR

- [1] T.L. Gilchrist and C.W. Rees, *Carbenes, nitrenes and arynes*, Thomas Nelson and Sons Ltd., 1969.
- [2] F. Z. Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley-Vch Verlag, 1999, 1-5
- [3] H.W. Wanzlick, F. Schikora, *Ein neuer zugang zur carbene-chemie*, **Angew. Chem.**, 72 (1960) 494-495.
- [4] H.E. Winberg, J.E. Carnahan, D.D. Coffman, M. Brown, *Tetraaminoethylenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 87 (1965) 2055-2056.
- [5] M.K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Nucleophilic carbenes and the Wanzlick equilibrium: A reinvestigation*, **Tetrahedron Lett.**, 40 (1999) 2057-2060.
- [6] F.E. Hahn, L. Wittenbecher, D. L. Van, R. Frohlich, *Evidence for an equilibrium between an N-heterocyclic Carbene and its Dimer in Solution*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 39 (2000) 541-544.
- [7] A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M. Kline, *1,3-diadamantylimidazol-2-ylidene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361-362.
- [8] A.J. Arduengo III, J.R. Goerlich, W.J. Marshall, *A stable diaminocarbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 117 (1995) 11027-11028.
- [9] A.J. Arduengo, J.R. Goerlich, R. Krafeyk, W.J. Marshall, *1,3,4,5-tetrafenylimidazol-2-ylidene: The realization of Wanzlic's dream*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 37 (1998) 1963-1965.
- [10] W.A. Herrmann, C. Köcher, L. Goossen, G.R.J. Artus, *Heterocyclic carbenes: A high-yielding synthesis of novel, functionalized N-heterocyclic carbenes in liquid ammonia*, **Chem. Eur. J.**, 2 (1996) 1627-1636.
- [11] 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.
- [12] H.V.R. Dias, W. Jin, *A stable tridentate carbene ligand*, **Tetrahedron Lett.**, 35 (1994) 1365-1366.
- [13] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis of imidazol-2-ylidenes by reduction of imidazol-2-(3H)-thions*, **Synthesis**, (1993) 561-562.
- [14] W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Kocher, *N-Heterocyclic carbenes: Generation under mild conditions and formation of group 8-10 transition metal complexes relevant to catalysis*, **Chem. Eur. J.**, 2 (1996) 772-780.
- [15] M.R. Hague, M. Rasmussen, *Ambiebt heterocyclic reactivity-alkylation of 2-substituted-4-methylbenzimidazoles*, **Tetrahedron**, 50 (1994) 5535-5534.
- [16] M.R. Grimmett, *Imidazole and benzimidazole synthesis*, Academic Press, 1967.
- [17] B. Bilstein, M. Malaun, H. Kopacka, K-H. Ongania, K. Wurst, *Imidazoline-2-ylidene metal complexes with pendant ferrocenyl substituents*, **J. Organomet. Chem.**, 552 (1998) 45-61.
- [18] W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G.R.J. Artus, *Metal-complexes of N-heterocyclic carbenes-A new structural principle catalysts in homogeneous catalysis*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 34 (1995) 2371-2374.
- [19] R.W. Alder, P.R. Allen, . Muray, A.G. Orpen, *Bis(diisopropylamino) carbene*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 35 (1996) 1121-1123.
- [20] D.J. Cardin, B. Çetinkaya, M.J. Doyle, M.F. Lappert, *The chemistry of transition-metal carbene complexes and their role as reaction intermediates*, **J. Chem. Soc. Chem. Rev.**, 1 (1973) 99-144.
- [21] D.J. Cardin, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, M.F. Lappert, *Carbene complexes. Part 1. Electron-rich as a source of carbene complexes of platinum (II) and palladium (II); and some experiments*, **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, (1973) 514-525.



- [22] E. Çetinkaya, *Elektronca zengin olefinler*, **Doğa Türk Kimya Dergisi**, 12 (1988) 31-43.
- [23] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J.H. Teles, J.P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Preparation, structure and reactivity of 1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene. new carbene*. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 34 (1994) 1021-1023.
- [24] A.J. Arduengo III, J.R. Goerlich, W.J. Marshall, *A stable thiazol-2-ylidene and its dimer*, **Liebigs Ann. Recl.**, (1997) 365-374.
- [25] W.A. Herrmann, J. Schwarz, M.G. Gardiner, *N-heterocyclic carbenes. 23. High yield syntheses of sterically demanding bis(N-heterocyclic carbene) complexes of palladium*, **Organometallics**, 18 (1999) 4082-4089.
- [26] W.A. Herrmann, J. Schwarz, M.G. Gardiner, M. Spiegler, *N-Heterocyclic carbenes. 20. Homoleptic chelating N-heterocyclic carbene complexes of palladium and nickel*, **J. Organomet. Chem.**, 575 (1999), 80-86.
- [27] W.A. Herrmann, C.P. Reisinger, M. Spiegler, *Chelating N-heterocyclic carbene ligands in palladium catalyzed Heck-type reactions*, **J. Organomet. Chem.**, 557 (1998) 93-96.
- [28] M.G. Gardiner, W.A. Herrmann, C.P. Reisinger, J. Schwarz, M. Spiegler, *N-heterocyclic carbenes. 19-Dicationic chelating N-heterocyclic carbene complexes of palladium: new catalysts for the copolymerisation of C₂H₄ and CO*, **J. Organomet. Chem.**, 572 (1999) 239-247.
- [29] W.A. Herrmann, V.P.W. Böhm, C.P. Reisinger, *Application of palladacycles in Heck type reactions*, **J. Organomet. Chem.**, 576 (1999) 23-41.
- [30] W.A. Herrmann, J. Fischer, K. Öfele, G.R.J. Artus, *N-heterocyclic carbene complexes of palladium and rhodium: cis trans-isomers*, **J. Organomet. Chem.**, 530 (1997) 259-262.
- [31] F.E. Hahn, M. Foth, *Palladium complexes with bridged and unbridged benzimidazol-2-ylidene ligands*, **J. Organomet. Chem.**, 585 (1999) 241-245.
- [32] C. Köcher, W.A. Herrmann, *Heterocyclic carbenes. One-pot synthesis of rhodium and iridium carbene complexes*, **J. Organomet. Chem.**, 532 (1997) 261-265.
- [33] W. Barata, W.A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, *Convenient synthesis of novel ruthenium catalysts bearing N-heterocyclic carbenes*, **J. Organomet. Chem.**, 594 (2000) 489-493.
- [34] K. Öfele, W.A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdweck, T. Priermeimer, P. Kiprof, *Heterocyclic carbenes. 4. Metals complexes with heterocyclic carbene ligands-synthesis, structure and structural dynamics*, **J. Organomet. Chem.**, 498 (1995) 1-14.
- [35] M.H. Voges, C. Romming, M. Tilset, *Synthesis and characterization of 14-electron cyclopentadienyl chromium (II) complexes containing a heterocyclic carbene ligand*, **Organometallics**, 1 (1999) 529-533.
- [36] W.A. Herrmann, G.M. Lobmaier, M. Elison, *N-heterocyclic molybdenum and tungsten complexes*, **J. Organomet. Chem.**, 520 (1996) 231-234.
- [37] A.J. Arduengo III, H.V.R. Dias, R.L. Harlow, M. Kline, *Electronic stabilization of nucleophilic carbenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 114 (1992) 5530-5534.
- [38] T. Weskamp, W.C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *A novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 37 (1998) 2490-2493.
- [39] W.A. Herrmann, C. Köcher, *N-heterocyclic carbenes*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 36 (1997) 2163-2187



- [40] W.J. Oldham, S.M. Oldham, B.L. Scott, K.D. Abney, W.H. Smith, D.A. Costa, *Synthesis and structure of N-heterocyclic carbene complexes of uranyl dichloride*, **Chem. Commun.**, (2001) 1348-1349.
- [41] D.J. Cardin, B. Çetinkaya, M.F. Lappert, Lj- Manojlovic-Muir, K.W. Muir, *An electronrich olefin as a source of coordinated carbene; Synthesis of trans- $PtCl_2[C(NHPhCH_2)_2]PEt_3$* , **Chem. Commun.**, (1971) 400-401.
- [42] E. Çetinkaya, P.B. Hitchcock, H.A. Jasim, M.F. Lappert, K. Syropoulos, *Synthesis and characterisation of unusual tetraaminoalkenes (entetramines)*, **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1**, (1992) 561-565.
- [43] H. Küçükbay, *Tetraaminoalkenler(elektronca zengin olefinler)*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993
- [44] İ. Özdemir, *Azot üzerinde işlevsel grup taşıyan tetraaminoalkenlerler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [45] B. Alıcı, *Pirimidin çekirdeği içeren tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [46] N. Gürbüz, *geçiş metal karben komplekslerinin sentezi ve katalitik özelliklerinin incelenmesi*, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [47] B. Binbaşıoğlu, *p-Süstitüye benzil grubu içeren teraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998.
- [48] Y. Gök, *İşlevsel tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999.
- [49] S. Demir, *hacimli benzil grubu içeren diaminokarben komplekslerinin sentezi ve özellikleri*, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [50] P.L. Arnold, F.G.N. Cloke, T. Geldbach, P.B. Hitchcock, *Metal vapor synthesis as a straightforward route to group 10 homoleptic carbene complexes*, **Organometallics**, 18 (1999) 3228-3233.
- [51] J. Wolf, W. Stürer, C. Grünwald, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Ruthenium trichloride, tricyclohexyl-phosphane, 1-alkynes, magnesium, hydrogen and water-ingredient of an efficient one-pot synthesis of ruthenium catalysys for olefin metathesis*, **Angew. Chem. Int. Ed.** 37 (1998) 1124-1126.
- [52] D. Rieger, S.D. Lotz, U. Kernbach, C. Andre, J. Bertran-Nadal, W.P. Fehlhammer, *Synthesis of organic heterocycles via multicomponent reactions with cyanotransition-metal complexes*, **J. Organomet. Chem.**, 491 (1995) 135-152.
- [53] N. Matsumara, J.-I. Kawano, N. Fukunishi, H. Inoue, *New transition metal carbene complexes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 117 (1995) 3623-23624.
- [54] D. Sellmann, . Prechtel, F. Knoch, M. Moll, *Transition-metal complexes with sulfur ligands. Synthesis and reactivity of nickel, palladium and platinum complexes with the thiolate carben ligand S_2C^{2-} . X-Ray structure determinations of $[Ni(PMe_3)(S_2C)]$, $[Ni(PPh_3)(S_2C)]$, $[Ni(S_2C)_2]$, $[Pt(PMe_3)(S_2C)]$* . **Inorg. Chem.**, 32 (1993) 538-546.
- [55] A. Ghosh, *N-confused porphyrins and singlet carbenes: Is there a connection?*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 34 (1995) 1028-1030.
- [56] D.M. Lynn, B. Mohr, R.H. Grubbs, L.M. Henling, M.W. Day, *Water-soluble ruthenium alkylidenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 1224 (2000) 6601-6609.
- [57] İ. Özdemir, B. Yiğit, B. Çetinkaya, D. Ülkü, M.N. Tahir, C. Arıcı, *Synthesis of a water-soluble complex and its use as catalyst for the synthesis of 2,3-dimethylfuran*, **J. Organomet. Chem.**, 633 (2001) 27-32.
- [58] B. Çetinkaya, T. Seçkin, İ. Özdemir, B. Alıcı, *Synthesis ana catalytic properties of arene complexes od ruthenium (II) prepared from Si, Zr, Ti and alkoksides by the sol-gel process*, **J. Mater. Chem.**, 8(8) (1988) 1835-1838.



- [59] R. Xavier, V. Mahadevan, *Polymer-supported palladium- and platinum species as hydrogenation catalysts*, **J. Poly. Sci. Part A**, 30 (1992) 2665-2676
- [60] P.C. Selveraj, V. Mahadevan, *Polymer-supported palladium- and rhodium species as hydrogenation catalysts*, **J. Poly. Sci. Part A**, 35 (1997) 105-122.
- [61] P. Panster, S. Wieland in *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*, Vol 2 VCH, Weinheim, 1996 605-623
- [62] C.U. Pittman, in *comprehensive organometallic chemistry*, Vol 8 Pergamon Oxford, (1992) 553-561.
- [63] S.T. Nguyen, L.K Johnson, R.H. Grubbs and J.W. Ziller, *Living ring-opening metathesis polymerization of cyclobutene: The thermodynamic effect of a reversible binding ligand*, **J. Am. Chem. Soc.**, 114 (1992) 3974-3975.
- [64] S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, *Syntheses and activities of new single-component ruthenium-based olefin metathesis catalysts*, **J. Am. Chem. Soc.**, 115 (1993) 9858-9859.
- [65] R.H. Grubbs, S.J. Miller, G.C. Fu, *Ring-closing metathesis and related processes in organic synthesis*, **Acc. Chem Res.**, 28 (1995) 446-452.
- [66] Z. Wu, A.D. Benedicts, R.H. Grubbs, *Living ring opening metathesis polymerization of bicyclo [3,2,0] heptene catalyzed by a ruthenium alkylidene complexes*, **Macromolecules**, 26 (1993) 4975-4977.
- [67] A.M. Hillmyer, W. A. Laredo, R.H. Grubbs, *Ring-opening metathesis polymerization of functionalized cyclooctenes by a ruthenium-based metathesis catalyst*, **Macromolecules**, 28 (1995) 6311-6316.
- [68] S.H. Kim, N.B. Bowden, R.H. Grubbs, *Catalytic ring closing metathesis of diynes-construction of fused bicyclic rings*, **J. Am. Chem. Soc.**, 116 (1994) 10801-10802.
- [69] S.J. Miller, S.H. Kim, Z-R. Chen, R.H. Grubbs, *Catalytic ring closing metathesis of diynes-application to the synthesis of 8-membered ring*, **J. Am. Chem. Soc.**, 117 (1995) 2108-2109.
- [70] J.P. Morken, M.T. Didiuk, M.S. Visser, A.H. Hoveyda, *Zirconium-catalyzed kinetic resolution of pyrrolidines*, **J. Am. Chem. Soc.**, 116 (1994) 3123-3124.
- [71] S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, *The syntheses and activities of polystyrene-supported olefin metathesis catalysts based on $Cl_2(PR_3)_2Ru=CH=CH=CPh_2$* , **J. Organomet Chem.**, 497 (1995) 195-199.
- [72] R. Nomura, K. Watanabe, T. Masuda, *Synthesis of alkoxy-carbene-containing polymers and their application as polymeric catalysts for phenylacetylene polymerization*, **Polymer Bulletin** 43 (1999) 177-182.
- [73] P. Scwab, M.B. Marcia, J.W. Ziller, R.H. Grubbs, *A series of well-defined metathesis catalysts: synthesis and applications*, **Angew. Chem. Int. Ed**, 34 (1995) 2039-2041.
- [74] D. Albagli, G.C. Bazan, M. Wrighton, R.R. Schrock, *Well-defined redox-active polymers and block copolymers prepared by living ring-opening metathesis polymerization*, **J. Am. Chem. Soc.**, 114 (1992) 4150-4158.
- [75] M. Ahmed, A.G.M. Barrett, D.C. Braddock, S.M. Crampano, P.A. Procopiu, *A recyclable 'boomerang' polymer-supported ruthenium catalysts for olefin metathesis*, **Tetrahedron Lett.**, 40 (1999) 8657-
- [76] M Scholl, T.M. Trnka, J.P. Morgan, R.H Grubbs, *Increased ring closing metathesis activity of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with imidazolin-2-ylidene ligands*, **Tetrahedron Lett.**, 40 (1999) 2247-2250.



- [77] J. Huang, E.D. Stevens, S.P. Nolan, G.L. Peterson. *Olefin metathesis-active ruthenium complexes bearing a nucleophilic carbene ligand*, **J. Am. Chem. Soc.**, 121 (1999) 2674
- [78] A. J. Arduengo III, *Looking for stable carbenes: The difficulty in starting a new* **Acc. Chem. Res.** 32 (1999) 913-921
- [79] M. Ahmed, T. Arnauld, A.G. M. Barrett, D.C. Braddock, P.A. Procopiou, *Second Generation Recyclable 'Boomerang' Polymer Supported Catalysts for Olefin Metathesis: Application of Arduengo Carbene Complexes.*, **Synlett** 7 (2000) 1007-1009.
- [80] L. Jafarpour, S.P. Nolan, *Simply assembled and recyclable polymer-supported olefin metathesis catalysts*, **Organic Lett.**, 2 (2000) 4075.
- [81] K. Melis, D. De Vos, P. Jacobs, F. Verpoort, *ROMP and RCM catalysed by $(R_3P)_2Cl_2Ru=CHPh$ immobilised on a mesoporous support*, **J. Mol. Catal. A**, 169 (2001) 47.
- [82] S.C. Schürer, S. Gressler, N. Buschmann, S. Blechert, *Synthesis and Application of a Permanently Immobilized Olefin-Metathesis Catalysts*, **Angew. Chem. Int. Ed.** 39 (2000) 3898
- [83] B.M. Trost, *Atom economy- a challenge for organic-synthesis-homogeneous catalysis leads the way*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 34 (1995) 259-281.
- [84] Qingwei Yao, *A Soluble Polymer-Bound Ruthenium Carbene Complex: A Robust and Reusable Catalyst for Ring-Closing Olefin Metathesis*, **Angew. Chem. Int. Ed.** 39 (2000) 39 21
- [85] J.A. Tallarico, P.J. Bonitatebus Jr, M.L. Snapper, *Ring-opening metathesis. A ruthenium catalyst caught in the act*, **J. Am. Chem. Soc.**, 119 (1997) 7157-7158.
- [86] J.S. Kingsbury, J.P.A. Harrity, P.J. Bonitatebus Jr, A.H. Hoveyda, *A recyclable Ru-based metathesis catalyst*, **J. Am. Chem. Soc.**, 121 (1998) 791-799.
- [87] R.Z. Ku, D.Y. Chen, G.H. Lee, S.M. Peng, S.T. Liu, *Novel alkyne carbene tungsten complexes*, **Angew. Chem. Int. Ed. Eng.**, 36 (1997) 2631-2635.
- [88] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, P.H. Dixneuf, *Synthesis and catalytic properties of N-functionalized carbene complexes of rhodium(I) and ruthenium(II)*, **J. Organomet. Chem.**, 534 (1991) 153-158.
- [89] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Ruthenium-carbene catalysts for the synthesis of 2,3-dimethylfuran*, **J. Mol. Catal. A**, 18 (1997) L1-L4.
- [90] L. Jafarpour, S.P. Nolan, *Development of olefin metathesis catalyst precursors bearing nucleophilic carbene ligands*, **J. Organomet. Chem.**, 617-618 (2001) 17-27.
- [91] S. Okamoto, T. Livinghouse, *Titanium-catalyzed cycloisomerisation of 1,6-dienes. Regio- and stereoselective synthesis of exomethylenecyclo alkanes*, **Organometallics**, 19 (2000) 1449-1451.
- [92] B. Çetinkaya, S. Demir, İ. Özdemir, L. Toupet, D. Smeril, 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.
- [93] H. Schmidt, *Chemistry of material preparation by the sol-gel process*, **J. Non-Cryst. Solids.**, 160 (1988) 51-64.
- [94] Ahmet Gültek, *Kil-poimer sol-jel hibrit materyallerinin sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi*, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998.
- [95] L. Korach, K. Czaja, , *Synthesis and activity of zirconocene catalysts supported on silica-type sol-gel carrier for ethylene polymerization*, **Polymer Bulletin** 46 (2001) 175-182.



- [96] N. Hüsing, U. Schubert, *Aerogels-Airy Materials: Chemistry, Structure and Properties*, **Angew. Chem. Int. Ed.** 37 (1998) 22-38.
- [97] L. Ekkehard, T. Schneller, F. Auer, H. A. Mayer, *Chemistry in interphases-a new approach to organometallic syntheses and catalysis*, **Angew. Chem. Int. Ed.** 38 (1999) 2154-2174.
- [98] G. Cerveau, R.J.P. Corriu, C. Lepeyre, *Synthesis of monophasic hybrid organic-inorganic solids containing [η^6 -organosilyl arene]chromium tricarbonyl moieties*, **Chem. Mater.**, 9 (1997) 2561-2566.
- [99] A.J. Sandee, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M van Leeuwen, *A silica-supported, switchable and recyclable hydroformylation-hydrogenation catalyst*, **J. Am. Chem. Soc.**, 123 (2001) 8468-8470.
- [100] D.D. Perrin, W.F.F. Armarego, D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press Ltd., Sec. Ed. 1980
- [101] M.A. Bennett, T.N. Huang, T.W. Matheson, A.K. Smith, *Inorganic Syntheses*, 21 (1982) 74.
- [102] M.A. Bennett, T.N. Huang, T.W. Matheson, A.K. Smith, *Inorganic Syntheses*, 21 (1982) 75.
- [103] T. Seçkin, B. Çetinkaya, İ. Özdemir, Sol-gel synthesis of Ru (II) complex of 3-4,5- dihydroimidazol-1-yl-propyltriethoxysilane aerogels and xerogels, **Polymer Bull.**, 44 (2000) 47-53.
- [104] T. Seçkin, B. Çetinkaya, İ. Özdemir, *Hydrolysis, polycondensation, and catalytic properties of Ru (II) complex of 3-4,5-dihydroimidazol-1-yl-propyltriethoxysilane*, **J. Appl. Polymer Sci.**, 80 (2001) 1329-1334.



ÖZGEÇMİŞ

Nevin Gürbüz 1971 yılında Malatya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Malatya’da tamamladı. 1988 yılında girdiği İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü 1992 yılında birincilikle bitirdi. Aynı yıl İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda başladığı yüksek lisansını 1995’de tamamladı. 1996 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nün açmış olduğu Doktora sınavını kazandı. 1993 yılından itibaren İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

