

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(1,3-DİALKİLİMİDAZOLİN-2-İLİDEN)-GÜMÜŞ VE
RUTENYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİ

AYDIN AKTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA

2012

Tezin Başlığı : (1,3-dialkilimidazolin-2-iliden)-Gümüş ve Rutenyum Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri

Tezi Hazırlayan : Aydın AKTAŞ

Sınav Tarihi: 16/07/2012

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

Sınav Jürisi Üyeleri

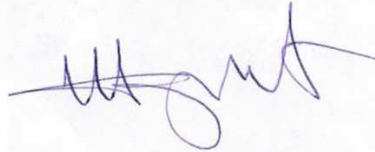
Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR



Prof. Dr. Yetkin GÖK



Doç. Dr. Murat YİĞİT



İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof.Dr. Asım KÜNKÜL

Enstitü Müdürü

Ailem'e

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “(1,3-dialkilimidazolin-2-iliden)-Gümüş ve Rutenyum Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Aydın AKTAŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

(1,3-DİALKİLİMİDAZOLİN-2-İLİDEN)-GÜMÜŞ ve RUTENYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve ÖZELLİKLERİ

Aydın AKTAŞ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Ana Bilim Dalı

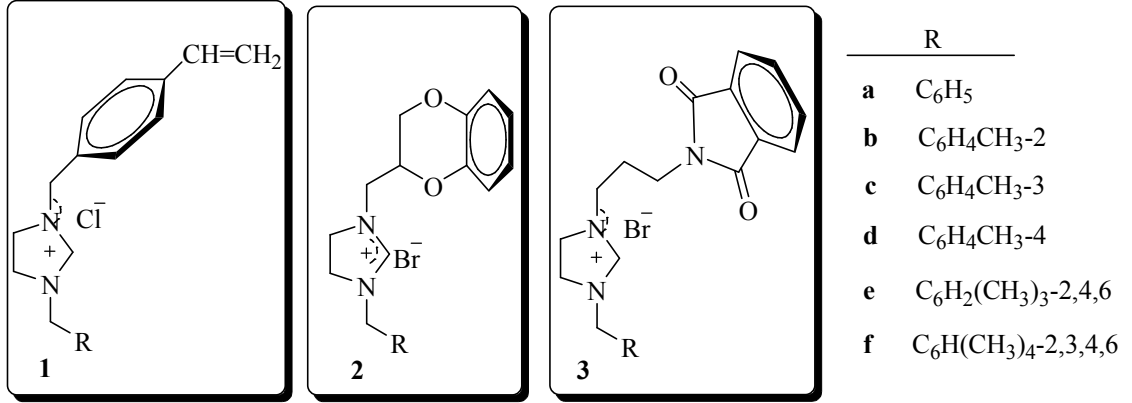
xx + 130 sayfa
2012

Danışman: Prof. Dr. Yetkin GÖK

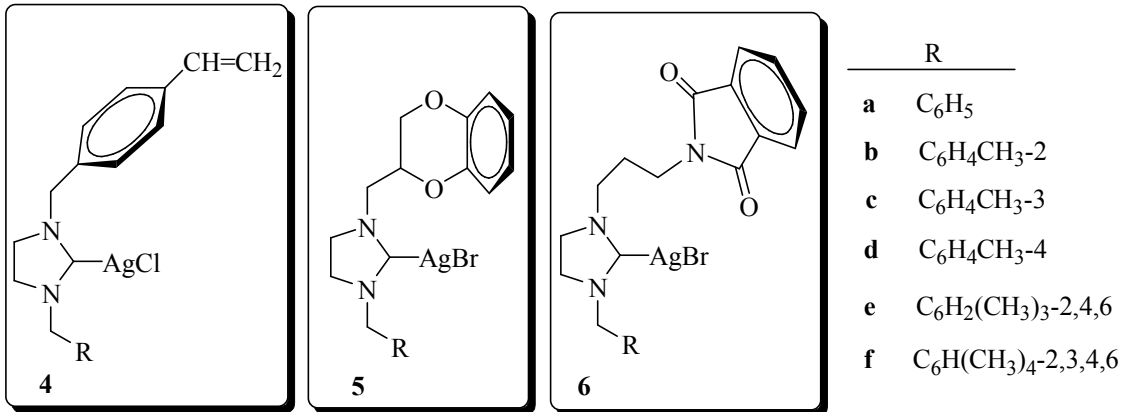
Son yıllarda *N*-heterosiklik karben ligantlarının koordinasyon kimyası, büyük dikkat çekmektedir. Literatürde, *N*-heterosiklik karbenler çeşitli ana grup geçiş metalleriyle oluşturdukları çok kararlı bağlardan dolayı tersiyer fosfinlere alternatif olarak gösterilmektedirler. Çeşitli organik proseslerde, *N*-heterosiklik karben geçiş metal komplekslerinin gelişmiş katalitik aktiviteleri, yüksek σ -bazlık ve düşük π -asitlik gibi eşsiz elektronik özellikler gösterirler. Bu ligantlardan yararlanarak sentezlenen kompleksler metatez, furan sentezi, polimerizasyon, hidrosilasyon, hidrojenasyon ve eşleşme reaksiyonlarında oldukça iyi katalitik aktivite göstermektedir.

Bulunan sonuçlar beş başlıkta özetlenebilir:

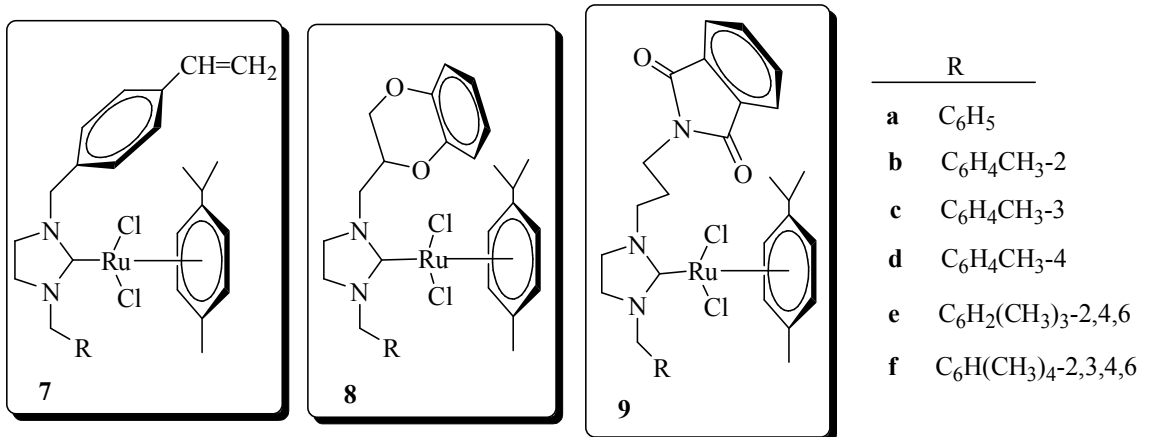
1) Tezde karben öncülü olarak 4-vinilbenzil, 2-metil-3,4-benzodioksan ve *N*-propilfitalimit sübtitüeyntli imidazolinyum tuzları (**1-3**) sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



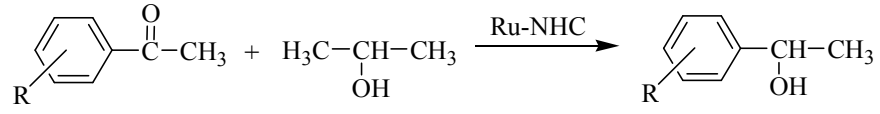
2) Sentezlenen karben öncülleri Ag₂O ile etkileştirilerek gümüş-NHC kompleksleri (**4-6**) sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



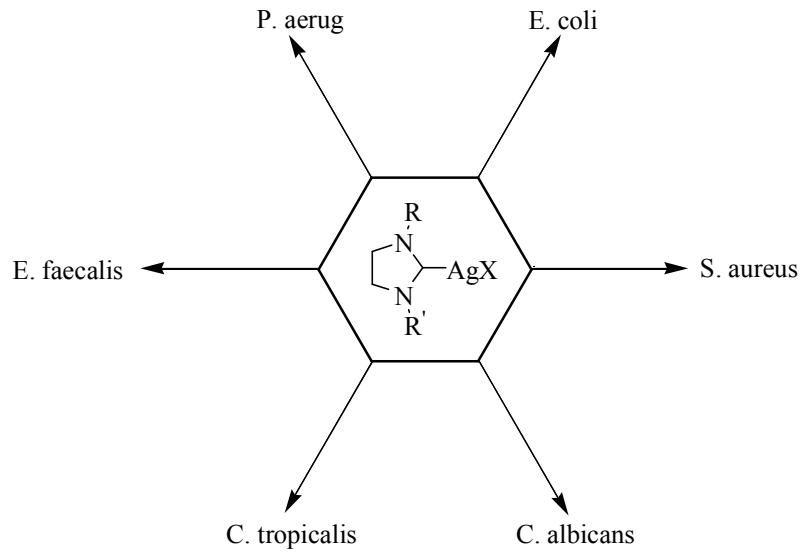
3) Hazırlanan bu Ag(I)-karben kompleksleri [RuCl₂(p-cym)₂] bileşiği ile etkileştirilerek Ru-NHC kompleksleri (**7-9**) hazırlanmış ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



4) Sentezlenen Ru-NHC komplekslerinin katalizörlüğünde ketonların hidrojen transfer reaksiyonları incelenmiştir.



5) Son olarak sentezlenen Ag-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir.



ANAHTAR KELİMELER: *N*-heterosiklikkarben, karben öncülleri, gümüş-karben kompleksleri, Rutenyum-karben kompleksleri, imidazolidin, antimikrobiyal aktivite, ketonların hidrojen transferi.

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

(1,3-DIALKYLIMIDAZOLIN-2-YLIDENE)-SYNTHESIS OF SILVER AND RUTHENIUM COMPLEXES AND THEIR PROPERTIES

Aydın AKTAŞ

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

xx + 130 pages

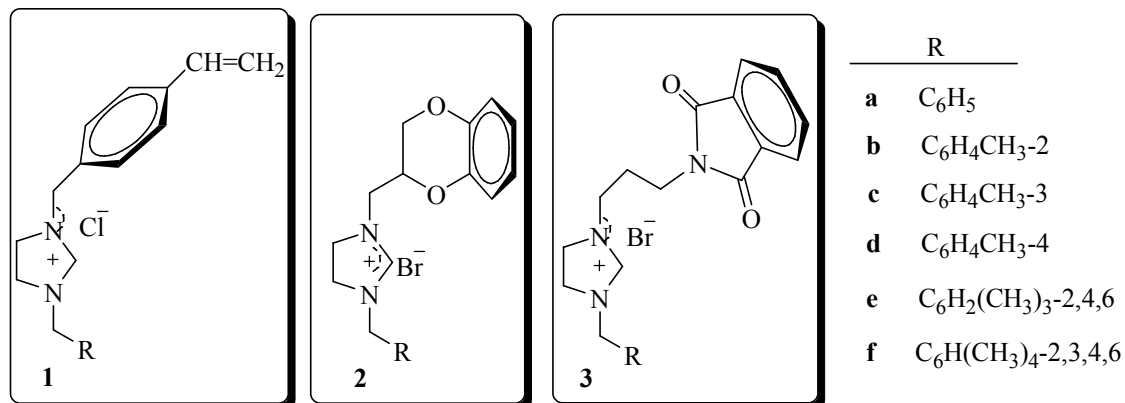
2012

Supervisor: Prof. Dr. Yetkin GÖK

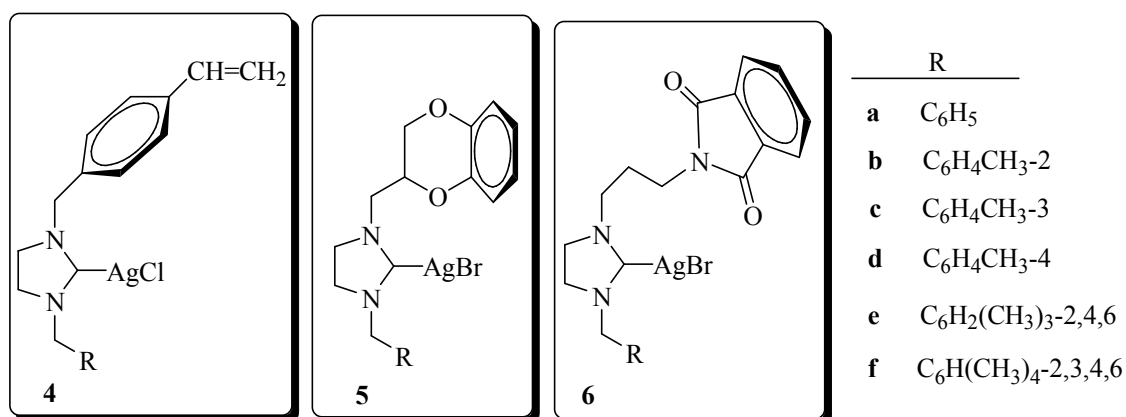
The coordination chemistry of *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands has been receiving great attention in recent years. A number of reports have proved that *N*-heterocyclic carbene ligand which forms intriguingly stable bonds with various main group transition metals, is a valuable alternative to tertiary phosphines. The unique electronic properties such as high σ -basicity and low π -acidity make the transition metal complexes of *N*-heterocyclic carbenes enhanced catalytic activities in various organic transformation processes. Furthermore, the steric and electronic properties can be easily turned to optimize the selectivity and activity of metal-NHC complexes by variation of the *N*-substituents. Using these ligands, synthesized complexes have showed high catalytic activity in methathesis, synthesis of furane, polimerization, hydrosilylation and coupling reactions.

The results of this study could be summarized in five main sections:

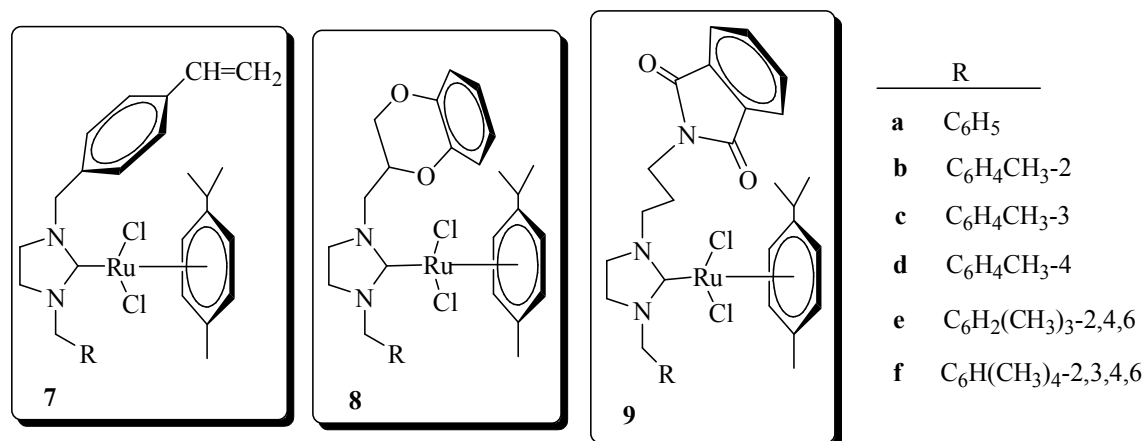
1) In the first chapter, carbene precursors 4-vinylbenzyl, 2-methyl-3,4-benzodioxane and *N*-propylftaimit substituents imidazolium salts (**1-3**) were prepared and their structure were elucidated by spectroscopic techniques.



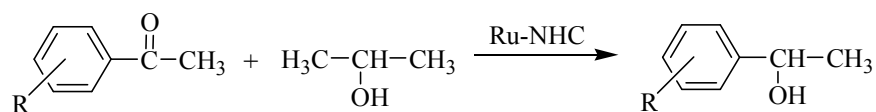
2) In these condpart, Ag (I)-imidazolidine (**4-6**) complexes were synthesized from reaction of Ag₂O with the NHC precursors, and all complexes were structurally elucidated by means of spectroscopy.



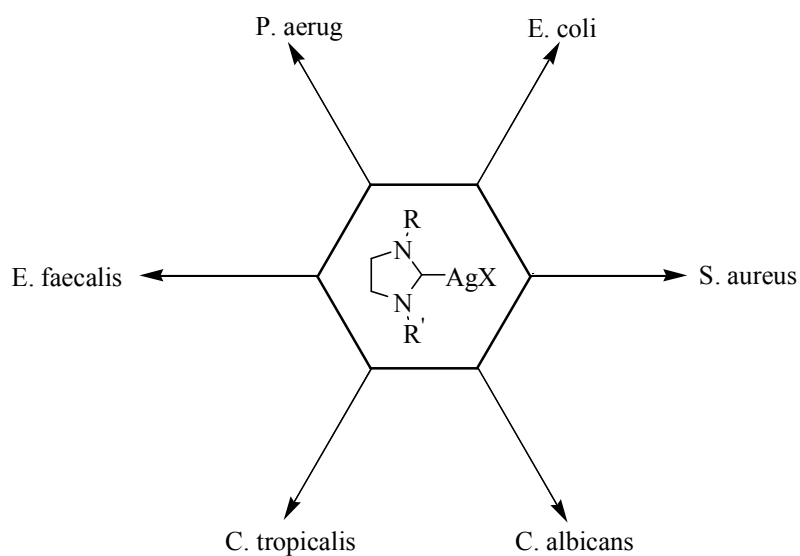
3) Synthesized Ag(I)-carbene complexes have been interacted with [RuCl₂(pcym)]₂ and Ru-NHC complexes (**7-9**) have been prepared and the structural characterizations were made by using conventional techniques.



- 4) Synthesized Ru-NHC complexes (**7-9**) have been tested transfer hydrogenation of ketones and catalytic activities were investigated.



- 5) In the last chapter, the antimicrobial activities of prepared Ag-NHC complexes were investigated.



KEYWORDS: *N*-heterocyclic carbene, carbene precursors, silver-*N*-heterocyclic carbene complexes, ruthenium-*N*-heterocyclic carbene complexes, imidazolidine, antimicrobial activity, transfer hydrogenation of ketones.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Yetkin GÖK'e;

Bu çalışmada Ag-NHC komplekslerimin antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesini sağlayan hocalarım sayın Yrd. Doç. Dr. İlknur ÖZDEMİR, Yrd. Doç. Dr. Selami GÜNAL ve doktora öğrencisi Nazan KALOĞLU'na;

Tezin deneysel aşamasında ve yazılımında bana yardımcı olan sevgili arkadaşlarım, bölümümüz Organik ve Anorganik Kimya Anabilim Dalından Yakup SARI, Senem AKKOÇ, Yasemin GÖKÇE ve Murat KALOĞLU'na ve Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı ekibine;

Bugünlere gelene kadar hayatımın her aşamasında çok büyük emekleri olan, sürekli olarak destek vererek beni teşvik eden değerli aileme;

Bu zahmetli süreçte maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen eşim Ayfer'e, çocuklarım Ekrem ve Erdem'e;

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde 2011/25 nolu ve “(1,3-dialkilimidazolin-2-iliden)-Gümüş ve Rutenyum Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri” başlıklı proje ile finansal destek sunan, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine;

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xx
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1 Karbenler.....	2
1.1.1 Singlet Karben.....	3
1.1.2 Triblet Karben.....	3
1.1.4 Elektronik etkiler.....	4
1.1.4.1 İndüktif etki.....	4
1.1.4.2 Mezomerik etki.....	5
1.1.5. Sterik etki.....	6
1.2 <i>N</i> -Heterosiklik karbenler.....	7
1.2.1 Metal-Karben kompleksleri.....	11
1.2.2 <i>N</i> -Heterosiklik karben kompleksleri.....	13
1.3 Metal-NHC komplekslerinin sentezi.....	14
1.3.1 Transmetalasyon.....	15
1.3.2 Azolyum tuzlarının deprotonasyonu.....	15
1.3.3 Serbest karbenlerin geçiş metal kompleksleri ile reaksiyonu.....	16
1.3.4 Entetraaminlerin bölünmesi.....	16
1.4 NHC'lerin uygulama alanları.....	18
1.4.1 NHC komplekslerinin antimikrobiyal etkileri.....	19
1.4.1.1 Diazolyum tuzlarının antimikrobiyal etkileri.....	19
1.4.1.2 Ag-NHC ve Au-NHC komplekslerinin antimikrobiyal etkileri.....	19
1.4.2 NHC komplekslerinin antitümör etkileri.....	20

1.4.3	NHC komplekslerinin sıvı kristal malzemeleri.....	21
1.4.4	NHC komplekslerinin fotoluminesans özelliği.....	21
1.4.5	NHC kompleksleriyle organometalik polimer oluşumu.....	22
1.5	C-C bağ oluşum reaksiyonları.....	23
1.5.1	Suzuki-Miyaura Eşleşmesi.....	24
1.5.2	Mizoroki-Heck eşleşmesi.....	25
1.5.3	Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi.....	26
1.5.4	Kumada-Tamao-Courriu Eşleşmesi.....	27
1.5.5	Stille Reaksiyonu.....	27
1.5.6	Negishi eşleşmesi.....	28
1.5.7	Hiyama eşleşmesi.....	29
1.5.8	Olefin Metatezi.....	29
1.5.9	Siklopropanasyon.....	31
1.5.10	Arilasyon	32
1.5.11	Hidrosilasyon.....	33
1.5.12	Hidrojenasyon.....	34
1.6	Çalışmanın amacı.....	37
2.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
2.1	<i>N</i> -Süstitue etilendiaminlerin sentezi.....	40
2.2	<i>N</i> -Süstitüye imidazolinlerin sentezi.....	41
2.3	1,3-disüstitüye imidazolinyum tuzlarının sentezi, 1-3	41
2.3.1	1-(4-vinilbenzil)-3-benzilimidazolinyum klorür, 1a	42
2.3.2	1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)imidazolinyum klorür, 1b	42
2.3.3	1-(4-vinilbenzil)-3-(3-metilbenzil)imidazolinyum klorür, 1c	42
2.3.4	1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolinyum klorür, 1d	43
2.3.5	1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum klorür, 1e	43
2.3.6	1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinyum klorür, 1f ...	44
2.3.7	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilimidazolinyum bromür, 2a	44
2.3.8	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metilbenzil)imidazolinyumbromür, 2b	44
2.3.9	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)imidazolinyumbromür, 2c	45
2.3.10	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)imidazolinyumbromür,	

	2d	45
2.3.11	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum bromür, 2e	46
2.3.12	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinyum bromür, 2f	46
2.3.13	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-benzilimidazolinyum bromür, 3a	47
2.3.14	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 3b	47
2.3.15	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 3c	47
2.3.16	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 3d	48
2.3.17	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum bromür, 3e	48
2.3.18	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinyum bromür, 3f	49
2.4.	Fonksiyonel Grup İçeren Gümüş Komplekslerinin Sentezi, 4-6	49
2.4.1	Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-benzilimidazolin-2-iliden]gümüş(I), 4a	49
2.4.2	Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 4b	50
2.4.3	Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(3-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 4c	50
2.4.4	Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 4d	51
2.4.5	Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin-2- iliden]gümüş(I), 4e	51
2.4.6	Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin-2- iliden]gümüş(I), 4f	52
2.4.7	Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilimidazolin-2- iliden]gümüş(I), 5a	52
2.4.8	Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metilbenzil)imidazolin-2- iliden]gümüş(I), 5b	53
2.4.9	Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)imidazolin-2- iliden]gümüş(I), 5c	53
2.4.10	Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2- iliden]gümüş(I), 5d	54
2.4.11	Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin-	

	2-iliden]gümüş(I), 5e	54
2.4.12	Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 5f	55
2.4.13	Bromo[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-benzilimidazolin-2-iliden]gümüş(I), 6a	55
2.4.14	Bromo[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 6b	56
2.4.15	Bromo[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 6c	56
2.4.16	Bromo[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 6d	57
2.4.17	Bromo[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 6e	57
2.4.18	Bromo[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 6f	58
2.5	1,3-disübstitüye-2-imidazolin Rutenyum Komplekslerinin Sentezi, 7-9....	58
2.5.1	Dikloro-[1-(4-vinilbenzil)-3-benzilimidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 7a	58
2.5.2	Dikloro-[1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 7b	59
2.5.3	Dikloro-[1-(4-vinilbenzil)-3-(3-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 7c	60
2.5.4	Dikloro-[1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 7d	60
2.5.5	Dikloro-[1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 7e	61
2.5.6	Dikloro-[1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 7f	61
2.5.7	Dikloro-[1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-benzilimidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 8a	62
2.5.8	Dikloro-[1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-(2-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 8b	62
2.5.9	Dikloro-[1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-(3-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 8c	63

2.5.10	Dikloro-[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 8d	63
2.5.11	Dikloro-[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 8e	64
2.5.12	Dikloro-[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 8f	64
2.5.13	Dikloro-[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-benzilimidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 9a	65
2.5.14	Dikloro-[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 9b	65
2.5.15	Dikloro-[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 9c	66
2.5.16	Dikloro-[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 9d	66
2.5.17	Dikloro-[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 9e	67
2.5.18	Dikloro-[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 9f	67
2.6	Ketonların Hidrojen Transferi Reaksiyonu ile İndirgenmesi.....	68
2.7	Antimikrobiyal Aktivite Çalışmaları.....	68
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	69
3.1	<i>N</i> -Fonksiyonelli imidazolin sentezi.....	70
3.2	<i>N</i> -Fonksiyonelli imidazolinyum tuzlarının sentezi, 1-3	74
3.2.1	4-Vinilbenzil substitüentli imidazolinyum tuzlarının sentezi, 1	74
3.2.2	2-metil-1,4-benzodioksan substitüentli imidazolinyum tuzlarının sentezi, 2	78
3.2.3	<i>N</i> -propilftalimit substitüentli imidazolinyum tuzlarının sentezi, 3	82
3.3	Fonksiyonel grup içeren NHC-Ag komplekslerinin sentezi, 4-6	86
3.3.1	4-vinilbenzil substitüentli NHC-Ag komplekslerinin sentezi, 4	87
3.3.2	2-metil-1,4-benzodioksan substitüentli NHC-Ag komplekslerinin sentezi, 5	91
3.3.3	<i>N</i> -propilftalimit substitüentli NHC-Ag komplekslerinin sentezi, 6	95
3.4	NHC-Ru Komplekslerinin Sentezi, 7-9	99

3.4.1	4-vinilbenzil substitüentli NHC-Ru komplekslerinin sentezi, 7	99
3.4.2	2-metil-1,4-benzodioxan substitüentli NHC-Ru komplekslerinin sentezi, 8	104
3.4.3	<i>N</i> -propilftalimit substitüentli NHC-Ru komplekslerinin sentezi, 9	109
3.5	Ketonların Hidrojen Transferi ile İndirgenmesi.....	113
3.6	Ag(I)-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri.....	120
4	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	122
5	KAYNAKLAR.....	124
6	ÖZGEÇMİŞ.....	130

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Peryodik tablodaki ilk d bloğu elementleri.....	1
Şekil 1.2.	Karbenlerin temel hal çeşitliliği.....	3
Şekil 1.3.	Karbenlerin elektronik konfigürasyonu.....	3
Şekil 1.4.	Temel hal karbene bağlı sübstitüenlerin elektronegatif etkisi.....	4
Şekil 1.5.	İndüktif etkileri gösteren gerginlik orbital diyagramları.....	5
Şekil 1.6.	Mezomerik etkileri gösteren gerginlik orbital diyagramları.....	6
Şekil 1.7.	Hacimli grupların karben atomu temel hali üzerindeki etkileri.....	6
Şekil 1.8.	<i>N</i> -heterosiklik karbenlerin oluşumu sonunda bağ açısı ve bağ uzunluğunun değişimi.....	8
Şekil 1.9.	NHC ve Fosfin komplekslerinde ligantların metal üzerindeki sterik etkisi.....	8
Şekil 1.10.	Sentezlenen bazı <i>N</i> -heterosiklik karbenler.....	11
Şekil 1.11.	Fischer ve schrock karben kompleks örnekleri.....	12
Şekil 1.12.	Fischer, Schrock ve <i>N</i> -heterosiklik karbenlerin orbital gösterimi.....	13
Şekil 1.13.	Karben-metal komplekslerinin yapısal özellikleri.....	13
Şekil 1.14.	Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru-NHC kompleksleri.....	31
Şekil 3.1.	1-benzilimidazolin bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumları	71
Şekil 3.2.	1-(2-metilbenzil)imidazolin bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumları	71
Şekil 3.3.	1-(3-metilbenzil)imidazolin bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumları.....	72
Şekil 3.4.	1-(4-metilbenzil)imidazolin bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumları.....	72
Şekil 3.5.	1-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumları.....	73
Şekil 3.6.	1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumları.....	73
Şekil 3.7.	1d bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	75
Şekil 3.8.	2a bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	79
Şekil 3.9.	3d bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	83
Şekil 3.10.	4d bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	88
Şekil 3.11.	5f bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	92

Şekil 3.12.	6e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	96
Şekil 3.13.	7d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	100
Şekil 3.14.	8a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	105
Şekil 3.15.	9d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	110

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	Geçiş metalleri oksidasyon basamağı.....	2
Şema 1.2.	Schrock ve fischer karbenin molekül orbital diyagramı.....	12
Şema 1.3.	Geçiş Metal-NHC komplekslerinin yaygın olan sentez yöntemleri....	14
Şema 1.4.	Transmetalasyon yöntemi ile metal-NHC komplekslerinin sentezi....	15
Şema 1.5.	NHC-M komplekslerinin uygulama alanları.....	18
Şema 1.6.	Palladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları.....	24
Şema 1.7.	Metatez çeşitlerinin genel gösterimi.....	30
Şema 1.8.	Olefin Metatez Mekanizması.....	30
Şema 1.9.	Transfer hidrojenasyonu.....	35
Şema 1.10.	Hidrojen sunucunun metale katılması.....	36
Şema 3.1.	Yeni NHC öncülleri, NHC-metal kompleksleri ve katalitik tepkime..	69
Şema 3.2.	4-vinilbenzil grubu içeren imidazolinyum tuzlarının sentezi.....	74
Şema 3.3.	2-metil-1,4-benzodioksan grubu içeren imidazolinyum tuzlarının sentezi.....	78
Şema 3.4.	<i>N</i> -propilftalimit grubu içeren imidazolinyum tuzlarının sentezi.....	82
Şema 3.5.	4-vinilbenzil grubu içeren NHC-Ag komplekslerinin sentezi.....	87
Şema 3.6.	2-metil-1,4-benzodioksan grubu içeren NHC-Ag komplekslerinin sentezi.....	91
Şema 3.7.	<i>N</i> -propilftalimit grubu içeren NHC-Ag komplekslerinin sentezi.....	95
Şema 3.8.	4-vinilbenzil grubu içeren NHC-Ru komplekslerinin sentezi.....	99
Şema 3.9.	2-metil-1,4-benzodioksan grubu içeren NHC-Ru komplekslerinin sentezi.....	104
Şema 3.10.	<i>N</i> -propilftalimit grubu içeren NHC-Ru komplekslerinin sentezi.....	109
Şema 3.11.	Hidrojen transferi tepkimelerinde kullanılan 4-vinilbenzil substitüentli Ru-NHC kompleksleri.....	114
Şema 3.12.	Hidrojen transferi tepkimelerinde kullanılan 2-metil-1,4-benzodioksan substitüentli Ru-NHC kompleksleri.....	116
Şema 3.13.	Hidrojen transferi tepkimelerinde kullanılan 2-metil-1,4-benzodioksan substitüentli Ru-NHC kompleksleri.....	

	118
Şema 3.14. İmidazolidin Ag(I)-NHC kompleksleri.....	120

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	1-benzilimidazoline ait ^1H NMR spektrum verileri.....	71
Çizelge 3.2.	1-(2-metilbenzil)imidazoline ait ^1H NMR spektrum verileri.....	71
Çizelge 3.3.	1-(3-metilbenzil)imidazoline ait ^1H NMR spektrum verileri.....	72
Çizelge 3.4.	1-(4-metilbenzil)imidazoline ait ^1H NMR spektrum verileri.....	72
Çizelge 3.5.	1-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin ait ^1H NMR spektrum verileri...	73
Çizelge 3.6.	1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazoline ait ^1H NMR spektrum verileri.....	73
Çizelge3.7.	1d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	75
Çizelge3.8.	2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	79
Çizelge3.9.	3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	83
Çizelge 3.10.	4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	88
Çizelge 3.11.	5f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	92
Çizelge 3.12.	6e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	96
Çizelge 3.13.	7d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	100
Çizelge 3.14.	8a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	105
Çizelge 3.15.	9d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	110
Çizelge 3.16.	4-vinilbenzil substitüentli Ru-NHC komplekslerinin katalizörlüğünde transfer hidrojenasyonu.....	115
Çizelge 3.17.	2-metil-1,4-benzodioksan Ru-NHC komplekslerinin katalizörlüğünde transfer hidrojenasyonu.....	117
Çizelge 3.18.	<i>N</i> -propilfitalimit substitüentli Ru-NHC komplekslerinin katalizörlüğünde transfer hidrojenasyonu.....	119
Çizelge 3.19.	Ag(I)-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri.....	120

SİMGELER VE KISALTMALAR

NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
THF	Tetrahidrofur
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
MIC	Minimal İnhibitör Konsantrasyonu
PTC	Faz Transfer Şartları
Kat	Katalizör
Bü ^t	<i>ter</i> -Bütil
e.n.	Erime noktası
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
CFU	Koloni Oluşum Ünitesi
<i>p</i> -	Para
ezo	Elektronca zengin olefin
Ph	Fenil
Ar	Aril
Me	Metil
K	Kelvin
DMF	Dimetilformamit
°C	Santigrat Derece
<i>p</i> -cym	para simen
s	singlet
d	dublet
t	triplet
k	kuartet
m	multiplet

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Günlük yaşantımızda, hayatımızı kolaylaştıran organik maddeler kimya endüstrisinde büyük öneme sahiptir ve çok büyük ölçeklerde kullanılmaktadır. Kullanılan bu organik maddeler hayatımıza büyük kolaylıklar getirmektedir. Gelişen teknolojinin yaşama getirdiği rahatlık yanında, bu gelişmenin tabiata ve çevreye verdiği kirliliğin boyutu her geçen gün artmaktadır. Çevre kirliliği hem canlıların sağlığı açısından hem de ekonomik yönden zarar vericidir.

Kimyacılar açısından, kimyasal ürün ve süreçlerin ekosisteme zararlarının minimuma indirilmesi önemlidir. Bunun için; daha güvenli tepkimeler ve kimyasallar, yenilenebilir kaynakların kullanımı, atıkların azaltılması, enerji verimliliği, çözgen değişimi ve katalizör kullanımı gibi etkenler önemlidir. Katalizör kullanımı, enerji açısından daha verimli bir süreçtir. İstenmeyen ürünleri minimize ettiği gibi daha verimli bir hammadde kullanımını sağlar ve kirliliği azaltır. Bu nedenle katalizörler, çevreye duyarlılık ve sınırlı kaynakların daha etkin kullanımı için çok önemlidir [1].

Günümüzde kullanılan katalizörlerde genellikle geçiş metalleri kullanılmaktadır. Geçiş metali terimi ile d bloğu elementi terimi çoğu zaman aynı anlamda kullanılır. Ancak bu iki terim arasında ince bir fark vardır. Son yörüngelerinde d seviyesinde elektron bulunduran elementlere d bloğu elementi denir (şekil 1.1). İyon halinde iken d orbitalinde elektron bulundurmayan ya da d orbitali tam dolu olan metaller geçiş metali değildir.

1																	2	
H																	He	
3	4											5	6	7	8	9	10	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
11	12											13	14	15	16	17	18	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
↑	↑	↑										↑	↑					
s bloğu		d bloğu										p bloğu						
4s orbitali dolu olanlar		4d orbitali dolu olanlar										4p orbitali dolu olanlar						

Şekil 1.1. Periyodik tablodaki ilk d bloğu elementleri.

Sadece geçiş metallerinin oksidasyon basamağının olduğunu düşünmek yanlış olur. Mesela kükürt, azot ya da klor geçiş metalleri olmadıkları halde bileşiklerinde geniş bir oksidasyon basamağına sahiptirler. Ancak bu ametal atomlarının elektron ilgilerinin büyük olması, son yörüngelerindeki d orbitallerinde elektron bulundurmamaları ve atom yarıçaplarının küçük olmaları, oksidasyon basamakları arasındaki geçişleri zorlaştırır.

Katalizör olarak kullanılan komplekslerde geçiş metallerinin tercih edilmesinin nedeni hem geniş oksidasyon basamaklarına sahip olmaları ve hem de bu oksidasyon basamakları arasında geçişlerin daha düşük enerji gerektirmesidir (şema 1.1).

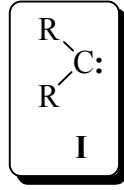
Geçiş Metalleri Oksidasyon Basamakları									
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3	3,4	2, 3, 4, 5	2, 3, 4, 6	2, 3, 4, 6, 7	2, 3	2, 3	2	1, 2	2
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
3	4	3,4, 5	2,3,4 5, 6	2,3,4, 5,6,7	2,3,4, 5,6,7,8	1, 3	2, 4	1	2
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
3	4	3, 4, 5	2,3,4 5, 6	2,3,4, 5,6,7	3,4,5, 6,7,8	1, 3	2, 4	1, 3	1, 2

Şema 1.1. Geçiş metallerinin oksidasyon basamakları.

Geçiş metallerinin ligantlar ile oluşturduğu komplekslerin katalizör aktiflikleri çok daha büyük öneme sahiptir. Çünkü metale bağlı bulunan ligantların özellikleri değiştirilerek, istenilen katalitik özelliklere sahip kompleksler elde edilebilmektedir.

1.1. Karbenler

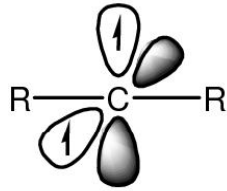
Karbenler değerlik kabuğunda sadece altı elektron bulunduran iki komşu gruba kovalent bağla bağlı nötral türlerdir(I). Karbenler son derece aktif ve kısa ömürlüdürler. Organik sentezlerde yaygın olarak kullanılırlar [2].



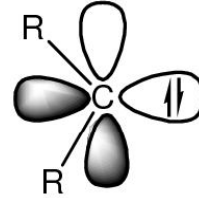
Serbest karben temel halde iki farklı spinlidir:

i) Triplet Karben: Yapısı diradikalik olan doğrusal geometriye sahip nükleofilik karben çeşidine triplet karben denir.

ii) Singlet Karben: Elektrofilik karaktere sahip, düzlem üçgen geometrisi olan ve yapısı karbokatyona benzeyen karben çeşidine singlet karben denir (şekil 1.2).



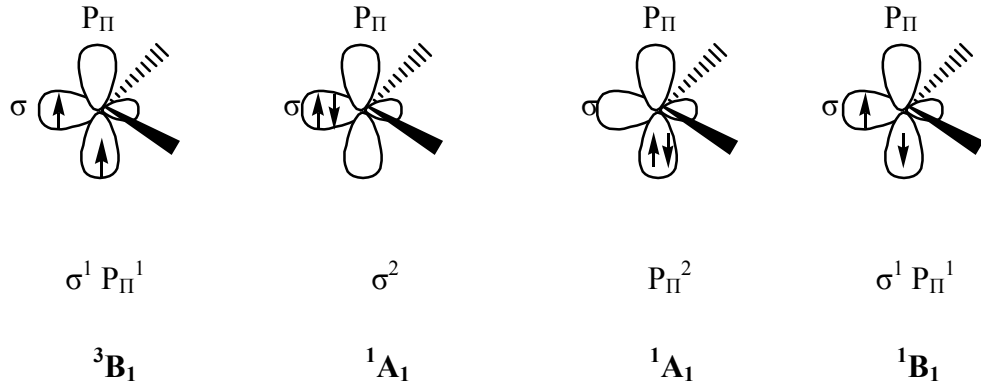
Triplet Karben



Singlet Karben

Şekil 1.2. Karbenlerin temel hal çeşitliliği.

Karben için dört elektronik konfigürasyon öngörülebilir (şekil 1.3). İki eşleşmemiş elektronlar iki farklı orbitalde paralel spinde olabilir. (Triplet Durum); Dolayısıyla moleküller 3B_1 durumuyla açıklanır. Buna karşılık, singlet karbenler, iki eşleşmemiş elektronlar aynı orbitalde eşleştirilmiş olabilir. Bu yüzden iki farklı 1A_1 durumu vardır. Genellikle σ^2 durumu $P\pi^2$ durumundan daha kararlıdır.



Şekil 1.3. Karbenlerin temel haldeki elektronik konfigürasyonları.

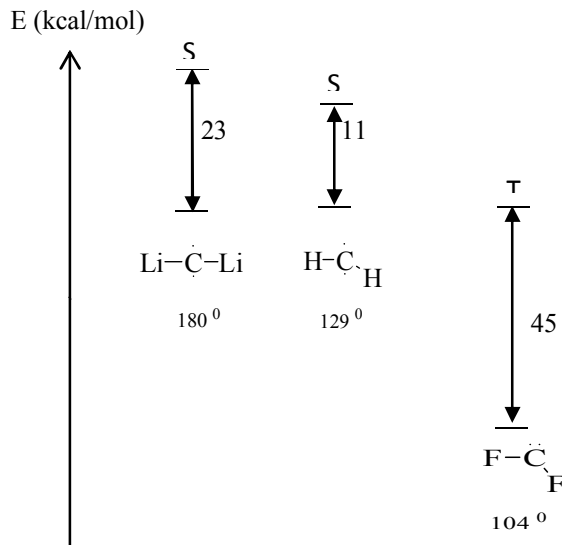
Elektronik konfigürasyon, karbonların reaktifliklerini gösteren temel bir özelliktir. Gerçekten de, singlet karbonların özelliği bir dolu ve bir boş orbital bulundurmaları ve bu nedenle, onların ambifilik bir karaktere sahip olmalarıdır. Öte yandan, triplet karbonlarda iki tek tek işgal edilmiş orbitaller bulunur ve genellikle diradikalik olarak kabul edilirler [3].

Elektronik konfigürasyon, α ve $P\pi$ orbitallerinin bağıl enerjileriyle ilgilidir. Singlet temel hali, büyük bir α - $P\pi$ ayrımı tarafından tercih edilmektedir. Hoffmann singlet temel hal için en az 2 eV değerinde bir enerjinin gerekli olduğunu tespit etmiştir. Bir triplet temel hal ise 1,5 eV altında bir değer ile elektronik ve sterik etkileri açısından kolayca analiz edilebilir [4].

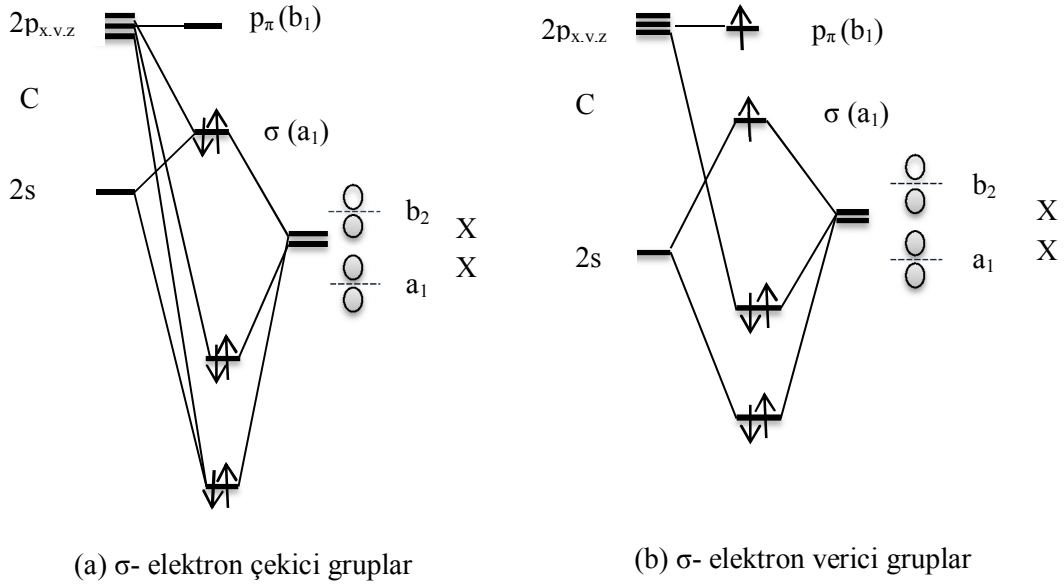
Sterik ve elektronik faktörler karbonların temel hali ve kararlılığını belirlemektedir. Bu nedenle karbon merkezine bağlı süstitüentlerin karbonların aktifliği üzerinde önemli etkileri vardır. Karbon atomu üzerindeki süstitüentler O, N, S gibi heteroatomlar olursa singlet hal meydana gelirken, aril veya alkil grupları ise triplet hal meydana gelir.

i) Elektronik etkiler: indüktif ve mezomerik etki olmak üzere ikiye ayrılmaktadır:

a) İndüktif Etki: σ -elektron çekici süstitüentleri triplet duruma karşı singlet durumunu tercih etmektedir. Süstitüentleri elektropozitif lityum ve hidrojen, elektronegatif florla değiştiği zaman, karbonun temel halinin triplet halden singlet hale gittiği görülmektedir (şekil 1.4 ve şekil 1.5)



Şekil 1.4. Temel hal karbone bağlı süstitüentlerin elektronegatifliğinin etkisi.



Şekil 1.5. İndüktif etkileri gösteren gerginlik orbital diyagramı.

b) Mezomerik Etki: Karbenlerin singlet ya da triplet durumunu tercih etmelerinde mezomerik etkiler de önemli rol oynayabilir. Sübstitüenlerinin karbon merkeziyle etkileşimleri iki tipte sınıflandırılabilir.

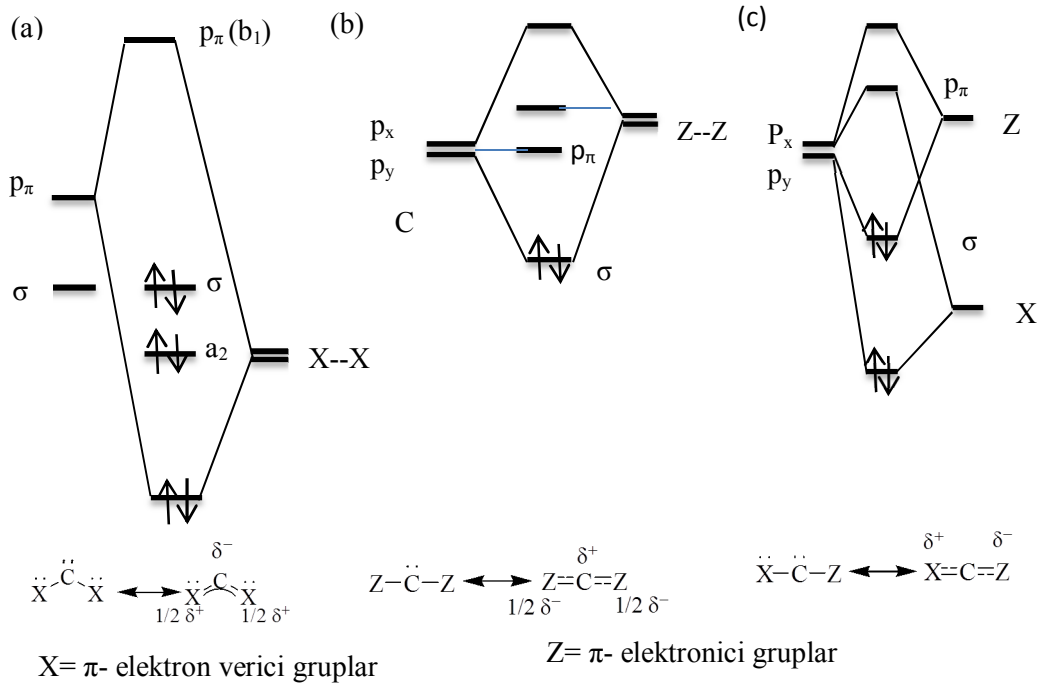
X: π -elektron verici gruplar için -F, -Cl, -Br, -I, -NR₂, -PR₂, -OR, -SR, -SR₃, gibi

Z: π -elektron çekici gruplar için -COR, -CN, CF₃, -BR₂, -SiR₃, -PR₃, gibi

Burada (X-X) karbenler açısız, (Z-Z) ve (X-Z) karbenler ise doğrusal ve yarı-doğrusaldır. Bu durumların hepsi karbon orbitallerinin etkileşimlerine mezomerik etkilerin sonucudur. Şekil 1.6'da mezomerik etkilerin yapı üzerine etkisini gösteren gerginlik orbital diyagramları görülmektedir.

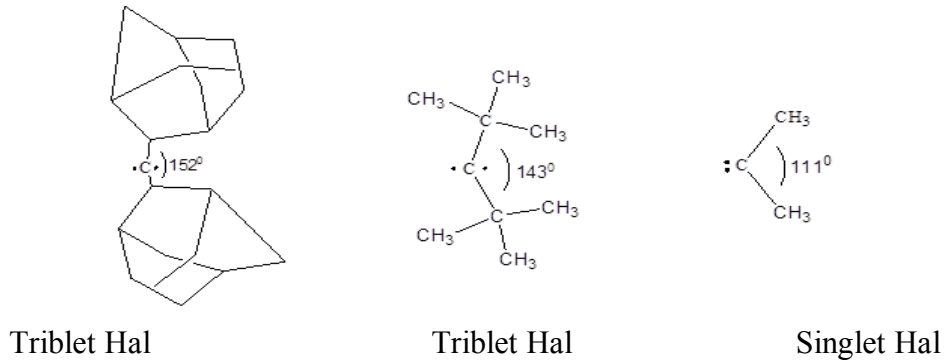
(X,X)-Karbenler bükülmüş singlet karben yapısını tercih etmektedir. Boş P π orbitallerinin enerjileri, sübstitüent çiftlerinin (b1) simetrik kombinasyonu etkileşimi ile artmıştır. σ orbitalleri hemen hemen değişmeden kaldığından, σ -P π boşluğu artar ve singlet durumu tercih edilir. Çoğu (Z,Z)-karbenler doğrusal singlet karben yapısını tercih etmektedir. Bu tür karbenlerde, sübstitüentin boş orbitallerinin simetrik kombinasyonu, değerlik düzlemine dik p_yorbitali ile etkileşime girer. Bu etkileşim p_x orbitalini etkilemez. Bu nedenle, (p_x, p_y) doğrusal singlet temel durumunda olsa bile bu karbenler daha kararsızdır. Yarı-doğrusal (X,Z) karbenlerde elektronik etkileşimi her iki tipi (a ve b) birleştirir. Z sübstitüent boş orbitali p_x orbitali ile etkileşime girerken X

sübstitüentin orbitali, p_y orbitali ile etkileşime girer. Bu sübstituent etkilerin her ikisinde singlet durumu lehine dengelenir[5-6].



Şekil 1.6. Mezomerik etkileri gösteren gerginlik orbital diyagramları.

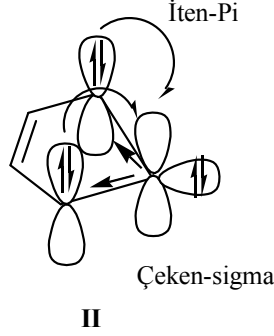
ii) Sterik Etki: Karben karbonuna bağlı sübstitüentlerin hacmi büyüdükçe, karbenler kinetik olarak kararlı hale gelirler [7]. Hacimli karbon sübstitüentlerinin sterik etkisi karben bağ açısını genişletmekte ve bu nedenle triplet karben tercih edilmektedir. Dimetil karben açısız bir singlet temel durumuna sahipken (111°), di(tert-butil) ve diadamantil karbenler triplet hali tercih etmektedir. Bu durum son iki bileşikde hacimli sübstitüentlerin geniş karben bağ açılarında sebep olmasıyla açıklanabilmektedir (sırasıyla 143° ve 152°) (Şekil 1.7).



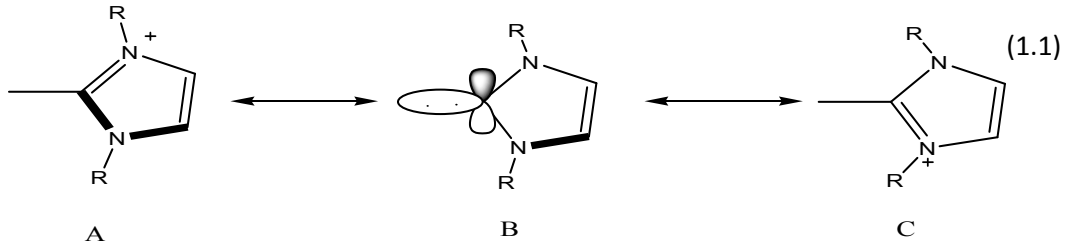
Şekil 1.7. Hacimli grupların karben atomu temel hali üzerindeki etkileri.

1.2. N-Heterosiklik Karbenler

NHC'ler periyodik cetvelde hemen hemen tüm metallerle kompleks oluşturabilen ve metale 2 elektron sunan kararlı singlet karbenlerdir (II). Karben karbon atomu bitişik azot atomları ile iki tane sigma bağının (azotun elektronegatifliğine bağlı çekme kararlılığı) ve sp^2 orbitalinde kalan bir elektron çiftinin eşlik ettiği sp^2 hibritleşmesine uğramıştır [8].

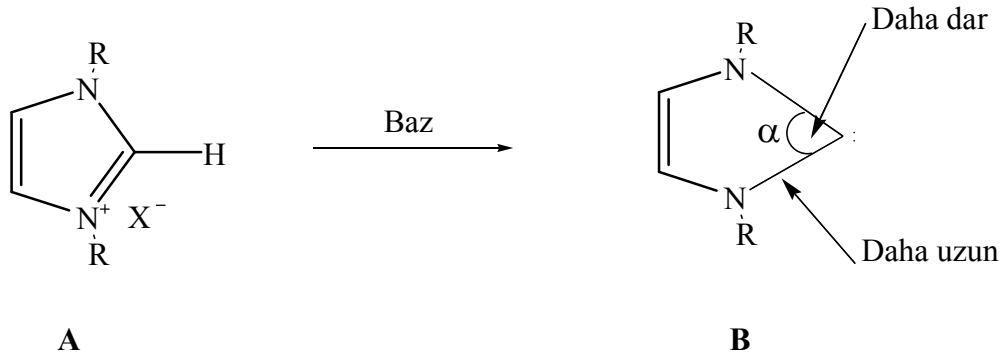


İki azot atomu üzerindeki birer elektron çiftinin ($\pi_N \rightarrow \pi_C$) karben karbon atomunun boş p orbitaline sunularak etkileşmesi karben karbon atomunun elektron konfigürasyonunu tamamlar (itici kararlılık) ve NHC'nin kararlılığını sağlar. N-heterosiklik karbenler elektronik (yörünge örtüşme) ve sterik olarak kararlıdır. Ayrıca geleneksel karbenlerden farklı olarak NHC'ler elektronca zengindir.



NHC ler genellikle A ve C rezonans formlarında belirtilen zengin elektronlu, nükleofilik bileşiklerdir. B deki rezonans yapı ve bu karben bileşiklerinin geçerliliği B deki karben rezonans yapının önemini vurgulanmaktadır. (1.1)'de görüldüğü gibi imidazolyum tuzları (A-C) ile imidazolyum-2-iliden (B) yapılarının karşılaştırılmasıyla desteklenmektedir [9].

Karben durumunda N-C-N bağları, imidazolyum tuzlarındaki N-C-N bağından daha uzundur. Bağ açısı α daha küçüktür. Her iki durumda da B'deki sigma bağ karakterinde bir artış olmaktadır (Şekil 1.8).



Şekil 1.8: NHC oluşumu sonunda bağ açısı ve bağ uzunluğunun değişimi.

NHC'ler her bir azot atomu üzerinde iki tane süstitüent ile oluşturduğu wingtip (kanat ucu) tipi imidazol iskeletine sahiptir. Koni biçimli fosfinlerle karşılaştırıldığında çoğu NHC (planar), kama şeklinde düzlemseldir. Ligand düzleminin aşağı ve yukarısındaki metalin sterik olarak korunması bazen yetersizdir, fakat imidazol halkası üzerindeki hacimli süstitüentler önemli ölçüde NHC'nin sterik hacmini artırabilmektedir (şekil 1.9) [10].



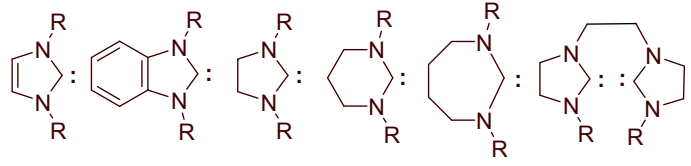
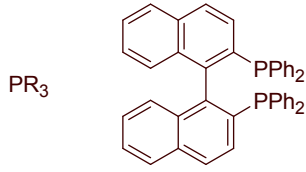
Şekil 1.9: NHC ve fosfin komplekslerinde ligantların metal üzerindeki sterik etkisi.

NHC'ler nötral 2 elektron vericidir. Güçlü ve zayıf bağ yapma özellikleriyle fosfinlerle kıyaslandığında çok yönlü ligantlardır. Ek bir avantajı da fosfinlere göre sadece kolay sentezlenmeleri ve fonksiyonel olmaları değil, aynı zamanda metallerle daha kuvvetli bağ yapması ve böylece fosfin-metal komplekslerinden daha kararlı metal-NHC kompleksleri oluşturmalarıdır. NHC ligandları öncelikle güçlü σ -verici ve daha az bir derecede π -geri alıcı yoluyla metal merkezleri ile etkileşime girer [11-12].

Fosfin ve *N*-heterosiklik karben ligandları genel olarak karşılaştırılırsa:

FOSFİNLER

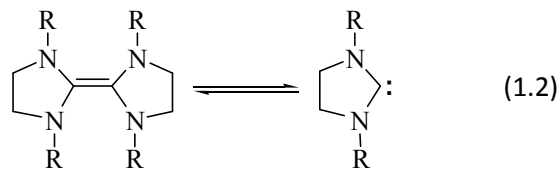
NHC ler



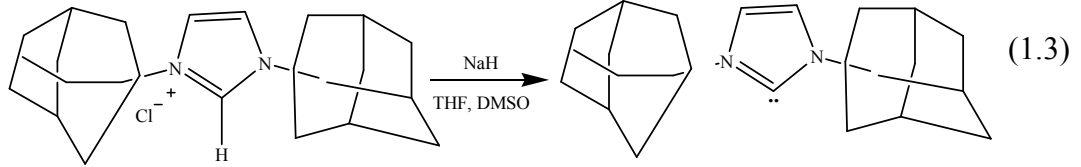
Fosfin Ligandlar	NHC Ligandlar
1 Yüksek reaktivite	Yüksek reaktivite
2 Yüksek sıcaklıkta P-C bağ kopması	Yüksek sıcaklık ve hidrolize karşı M-C bağının kararlılığı (Kuvvetli σ -verici, zayıf π -alıcı)
3 Havanın oksijenine ve oksitlenmeye karşı kararsızlık	Oksidasyona dayanıklı
4 Ligandın aşırı kullanılır, maliyet artışı ve çevre kirliliği oluşturur.	Yapısal çeşitlilik (kelat etki, kirallik fonksiyonelleşme, immobilizasyon)

1960 öncesinde, karben kimyasını araştırmak ve çok reaktif olduğu düşüncesini bertaraf etmek için yoğun çabalar gösterilmiştir. Ancak, bu ligandlardan oluşturulan metal-NHC komplekslerinin kararlı oluşu nedeni ile *N*-heterosiklik karbenler 40 yıla yakın sürede M-NHC komplekslerinin gölgesinde kalmıştır [13].

İlk olarak 1960 ların başında Wanzlick en önemli siglet karbenler arasında yer alan diazol halkaları üzerinde çalışmaya başlamıştır ve NHC'ler ile entetraaminler arasında bir dengenin olabileceğini öne sürmüştür. Fakat serbest karben elde edilemediğinden bunu kanıtlayamamıştır. Hann ve arkadaşları tarafından 2000 yılında bu dengenin varlığı tespit edilmiştir (1.2).

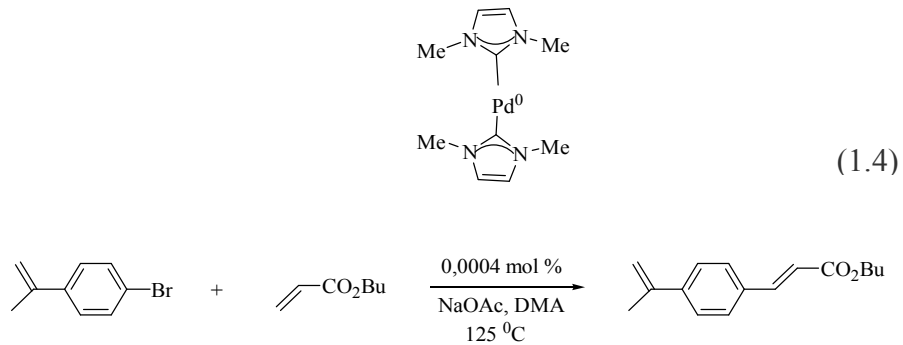


Kısa bir süre sonra metal kompleksler için bir ligant olarak NHC lerin ilk uygulamaları Wanzlick ve Öfele tarafından bağımsız olarak 1968 de açıklanmıştır. Geçiş metal kimyasında ligant olarak NHC'lerin önemi 1991'e kadar hızla büyüyen bir araştırma alanı olmuştur. Arduengo tarafından NHC kristallerinin izolasyonu, depolanabilirliği ve aşırı kararlılığı üzerine bir çalışma yayınlamıştır (1.3) [14].

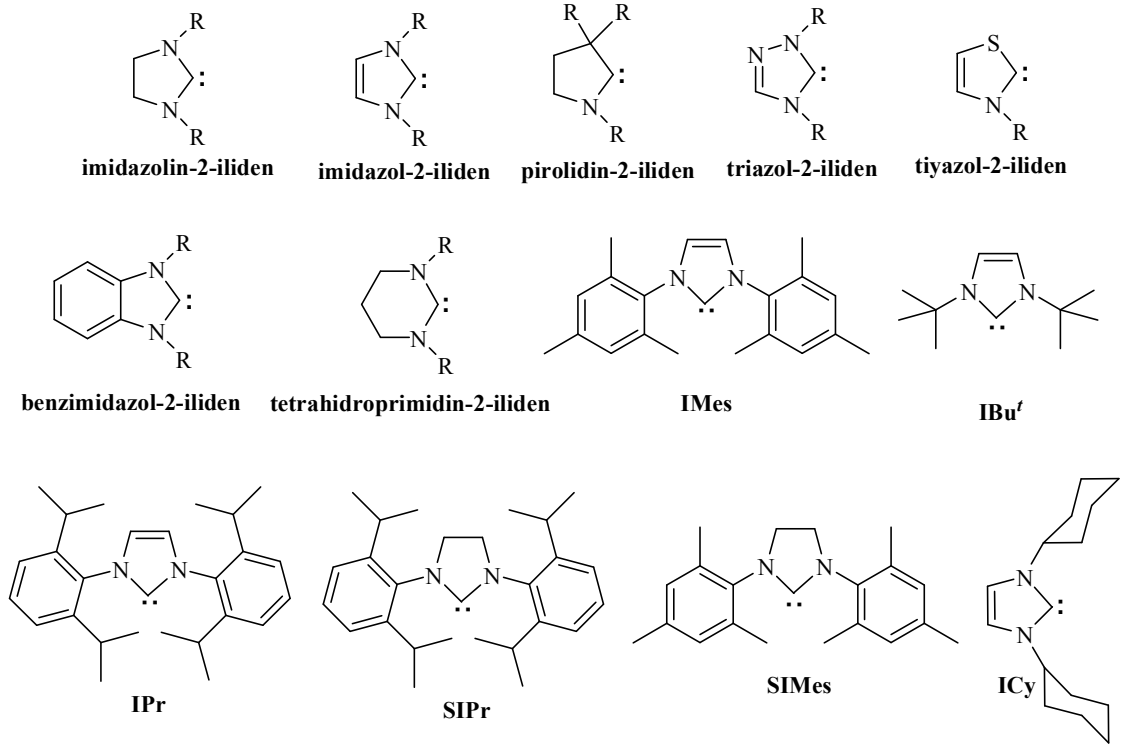


Arduengo 1991 yılından sonra serbest karbenlerle ilgili çalışmalarını azotlu halkalara uygulamış ve bu tür karbenlere *N*-heterosiklik karbenler adı verilmiştir. Azotlara bağlı sübstitüentler çok hacimliyse karbenin dimerleşmediği görülmüştür.

İlerleyen yıllarda kararlı NHC'ler ve asiklik karbenler gibi kararlı karbenler ile ilgili heyecan verici çalışmalar yayınlanmıştır. Bu gelişmeler özellikle Herman'nın çalışmalarının öncülüğünde ilerlemiştir. İlk kez geleneksel NHC-metal komplekslerinin katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bu ilk çalışmalar palladyum-NHC komplekslerinin birçok reaksiyon için mükemmel katalizörler olduğunu göstermiştir. Yüksek katalizör etkinliği ve uzun katalizör ömrü buna örnektir(1.4). Bu bulgular çoğu kimyacının dikkatini çekmiş ve *N*-heterosiklik karbenlerin fosfinlere alternatif olabileceği görülmüştür. Böylece NHC'ler çok çeşitli uygulama alanları bulmaya başlamıştır [15].



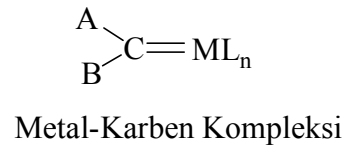
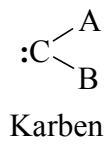
Yıllarca bu konu üzerine sayısız araştırmalar yapılmış ve birçok *N*-heterosiklik karben ve bunların geçiş metalleriyle yaptığı kompleksler sentezlenmiştir. Sentezlenen bazı *N*-heterosiklik karbenler şekil 1.10'da verilmiştir.



Şekil 1.10. Sentezlenen bazı *N*-heterosiklik karbenler.

1.2.1. Metal-karben kompleksleri

Geçiş metallерinin karbenlere kısmi bir çift bağ ile bağlanması sonucu geçiş metal-karben kompleksleri(III) (veya akiliden kompleksleri) oluşmaktadır.



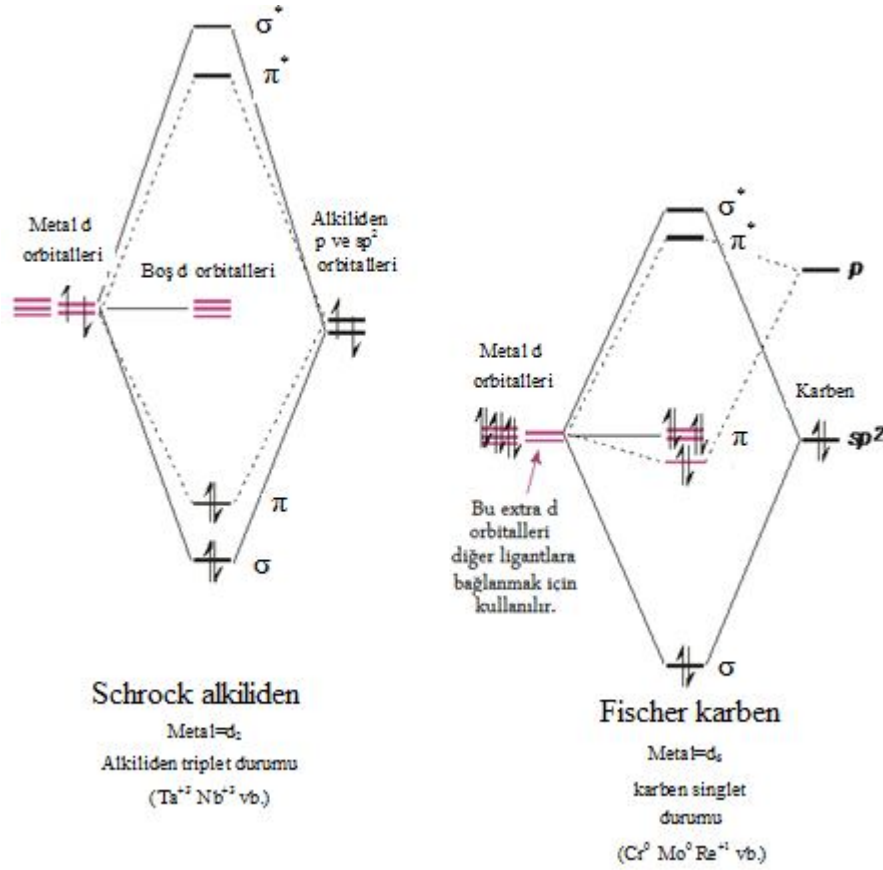
(III)

M: Geçiş metali, **L:** Karben dışındaki bütün ligantlar,

A ve B: Karbon atomuna bağlı gruplar

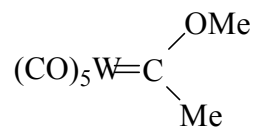
Geçiş metal-karben kompleksleri, Fischer ve Schrock karben kompleksleri olmak üzere iki temel grupta incelenmektedir.

Fischer karben kompleksleri, singlet yapıda bulunan elektrofilik karbenlerden oluşmaktadır. Karben karbonuna bağlı gruplardan en az bir veya iki tanesinde heteroatom bulunmaktadır[16]. (A: alkil, aril; Y: O, N, S veya A ve B: O, N, S gruplarını içerir).

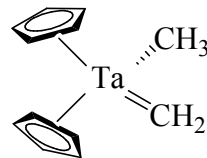


Şema 1.2. Schrock ve Fischer karbenin molekül orbital diyagramı.

Schrock karben kompleksleri, triplet yapıda bulunan nükleofilik karbenlerden oluşmaktadır. Karben karbonuna bağlı gruplarda karbon ve hidrojen içeren gruplar bulunmaktadır (alkil, aril ve hidrojen atomu) (şekil 1.11).



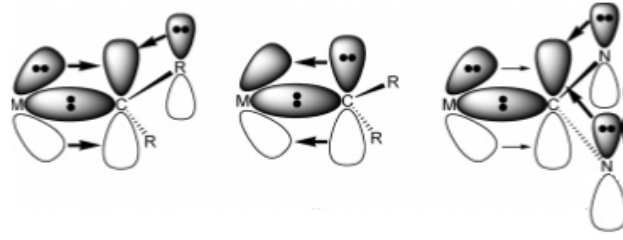
Fischer türü karben



Schrock türü karben

Şekil 1.11. Fischer ve Schrock karben kompleks örnekleri.

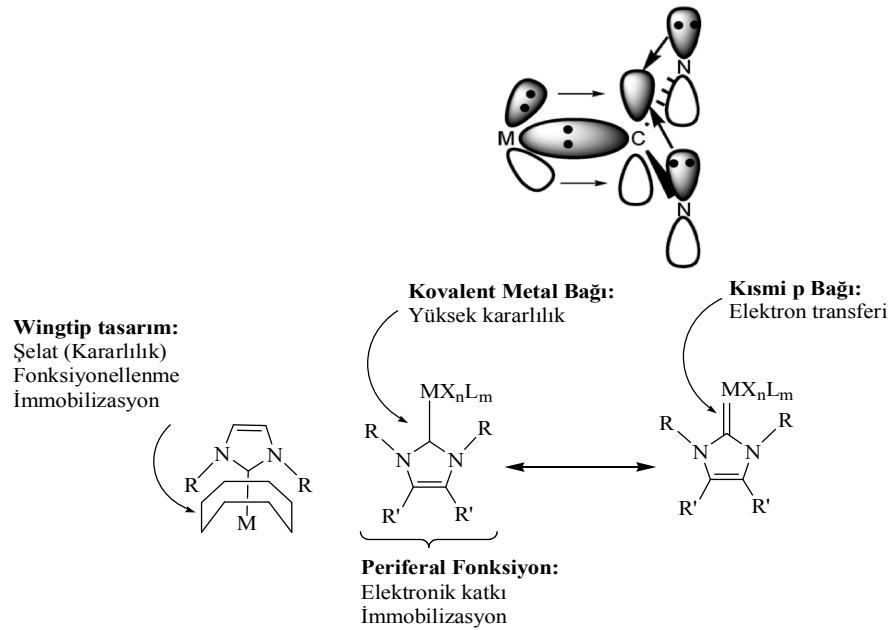
Şekil 1.12’de Fischer, Schrock ve *N*-heterosiklik karbenlerin orbitalleri ve metal ile etkileşimleri görülmektedir.



Şekil 1.12. Fischer, Schrock ve *N*-heterosiklik karbenlerin orbital gösterimi

1.2.2. *N*-heterosiklik karben kompleksleri

N-heterosiklik karbenler, singlet temel halde olan ve içerisinde azot atomu bulunduran heterosiklik türlerdir. İki donör elektronu sayesinde neredeyse bütün geçiş metalleriyle bağ oluşturabilmektedirler. Bu iki donör elektronlarından σ -donör sağlam bağ yapısına sahipken, π -akseptör elektronu zayıf bir bağ yapısına sahiptir. Bu özelliğinden dolayı koordine olduğu metal ile güçlü bir etkileşime girerek metal merkezinden kolaylıkla dissosiyasyon olmazlar. Azot atomları üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlar π bağı yolu ile karben karbonuna iletilirken, metal atomu π -geri bağlanması ile metal-NHC bağının güçlenmesine katkıda bulunur[17]. Ayrıca fonksiyonel gruplardaki değişim (özellikle de azot atomunun bağlı olduğu grup) *N*-heterosiklik karbenlere sentetik esneklik gibi birçok özellik katmaktadır(şekil 1.13).



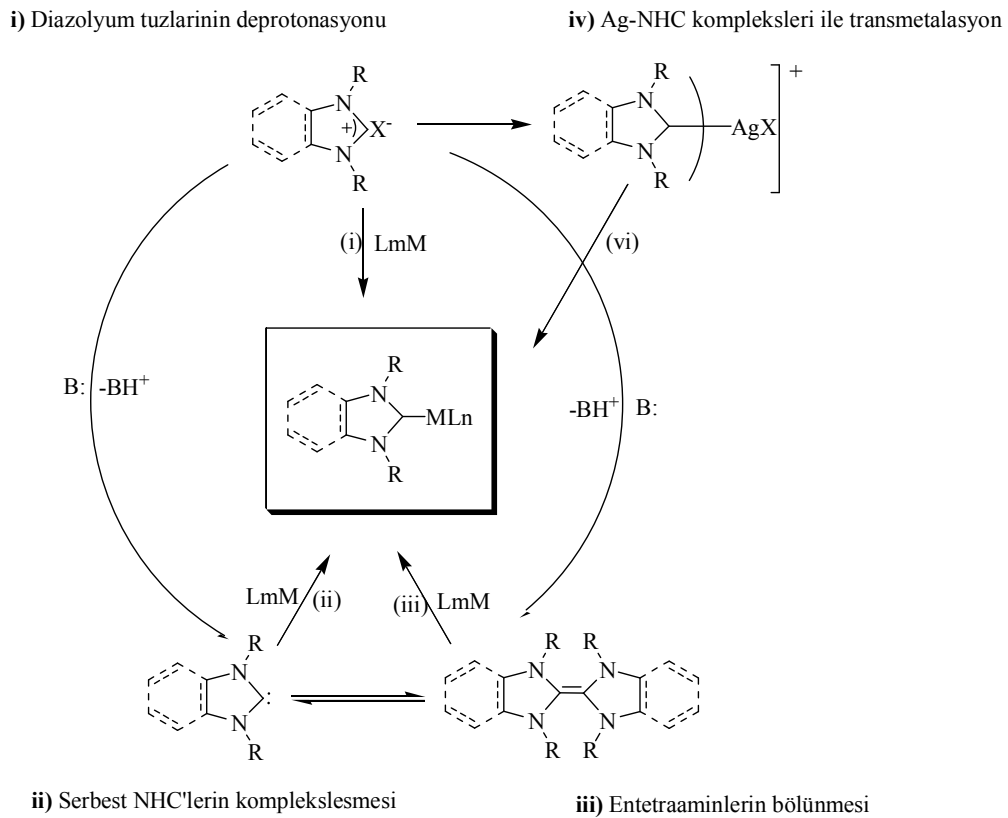
Şekil 1.13. Karben-metal komplekslerinin yapısal özellikleri.

Fosfinlerle karşılaştırıldıklarında, *N*-heterosiklik karbenler geçiş metalleriyle daha güçlü bağ yapmaktadırlar. *N*-heterosiklik karbenlerde Metal-ligant bağının kuvvetli olması ve elektron yoğunluğunun fazla olması nedeniyle bazı katalitik aktiviteler için çok önemli bir konuma sahiptir. Katalizör olarak kullanılan komplekslerde metal olarak geçiş metallerinin tercih edilmesinin iki nedeni vardır. Bu metallerin oksidasyon basamaklarının yüksek olması ve oksidasyon basamakları arasındaki geçişlerde düşük enerji gerektirmesidir.

1.3. Metal-NHC Komplekslerinin Sentezi

Metal-NHC komplekslerinin sentezinde yaygın olarak kullanılan dört yöntem vardır (şema 1.3).

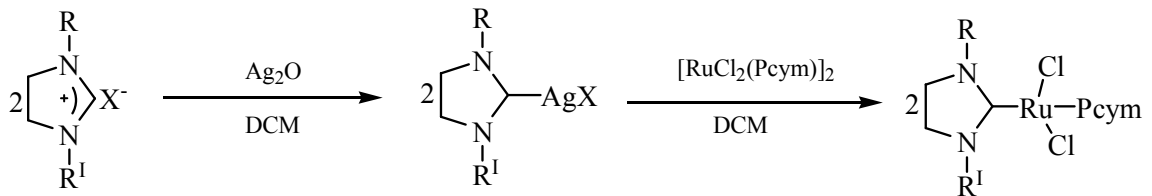
- i) Azolyum tuzlarının deprotonasyonu
- ii) Serbest karbenlerin geçiş metal kompleksleri ile reaksiyonu
- iii) Entetraaminlerin bölünmesi
- iv) Transmetalasyon



Şema 1.3. Geçiş Metal-NHC komplekslerinin yaygın olan sentez yöntemleri.

1.3.1. Transmetalasyon

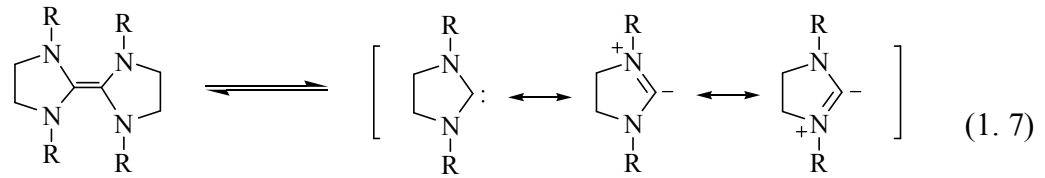
Gümüş karben kompleksleri karben transfer ajanı olarak bilinirler. Ghosh ve arkadaşları, bazı metal-NHC komplekslerinin olağanüstü kararlılığı, yapısı ve bağlanması ile ilgili daha iyi bilgiler edinmek için çok sayıda analiz gerçekleştirmişlerdir. Özellikle, metal-ligand elektron verici-alıcı etkileşimi “*charge decomposition analysis*” (CDA) kullanılarak incelendi. CDA, NHC-metal σ -verici tayin derecesi d ve NHC-metal π -geri bağlayıcı tayin derecesi b 'yi tahmin etmek için kullanılan kantitatif bir araçtır. Böylece etkili bir σ -verici fonksiyona sahip NHC, yüksek d/b oranı yeteneğini vurgularken, NHC-metal π -geri bağlayıcı daha düşük bir d/b oranı vurgular. İlginçtir ki; Ghosh tarafından yürütülen çalışmalarda, var olan tüm Pd-NHC komplekslerinin daha düşük olmak üzere NHC-metal π -geri bağlayıcı d/b oranı 2,59-3,99 arasında ve Au-NHC kompleksler d/b oranı 5,23-5,88 arasında ve Ag NHC komplekslerinin d/b oranları 7.8-12.68 arasında değiştikleri gözlenmiştir. Bu gözlem, gümüş-NHC komplekslerinin neden özellikle iyi bir transmetalasyon ajanı olabileceklerini kanıtlamaktadır. Kararlı metal NHC ve tıbbi uygulamalarda yeni gelişmekte olan ilgi bize bu araştırma alanı ile ilgili literatürde mevcut birkaç hesaba incelemeye götürdü [18].



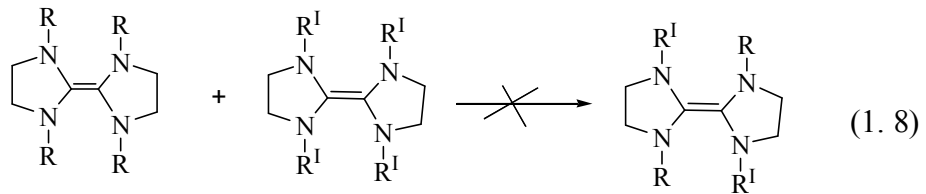
Şema 1.4: Transmetalasyon yöntemi ile metal-NHC komplekslerinin sentezi.

1.3.2. Azolyum tuzlarının deprotonasyonu

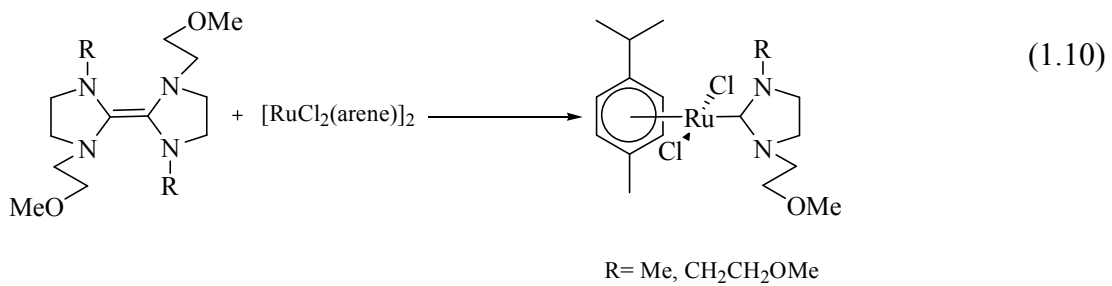
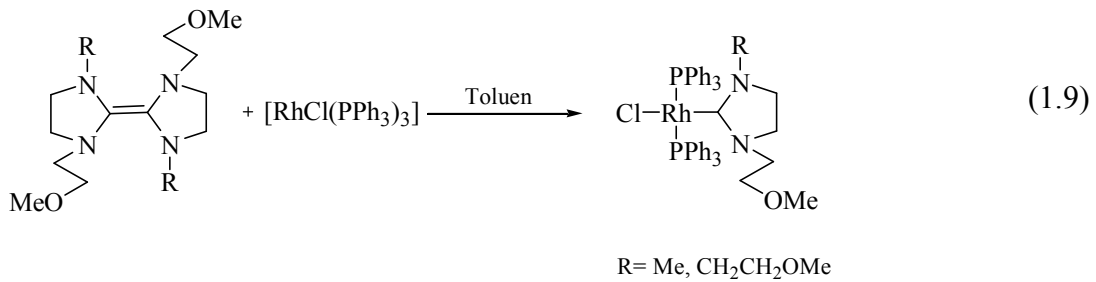
Geçiş metal bileşikleri ile azolyum tuzlarının *in situ* koşullarda etkileştirilmesi sonucu metal-NHC kompleksleri sentezlenebilir. Bu yöntemde, ilk olarak bir baz varlığında azolyum tuzlarının deprotonasyonu ile karben oluşturulur. Sonra oluşan bu karbenin geçiş metal bileşiğine koordine olmasıyla geçiş metal karben kompleksi sentezlenmiş olur. Bu yöntemde kullanılan baz, trietilamin veya karbonat tuzları olabildiği gibi; asetat, hidrür, alkoksit gibi geçiş metal bileşiğindeki anyonları da olabilir. Örneğin, Ag(I)oksit gibi basit metal oksitler hem baz kaynağı hem de metal kaynağı olarak kullanılabilir.



Tepkime (1.6)'de olduğu gibi olefin karbenle dengede ise simetrik süstitüye iki olefinin (L_2^R ve $L_2^{R'}$) etkileşmesi sonucu asimetrik süstitüye olefinin ($L_2^{RR'}$) ele geçmesi beklenmektedir. Fakat yapılan çaprazlama deneyleri bu olasılığı ortadan kaldırmıştır. (1.8) [24]



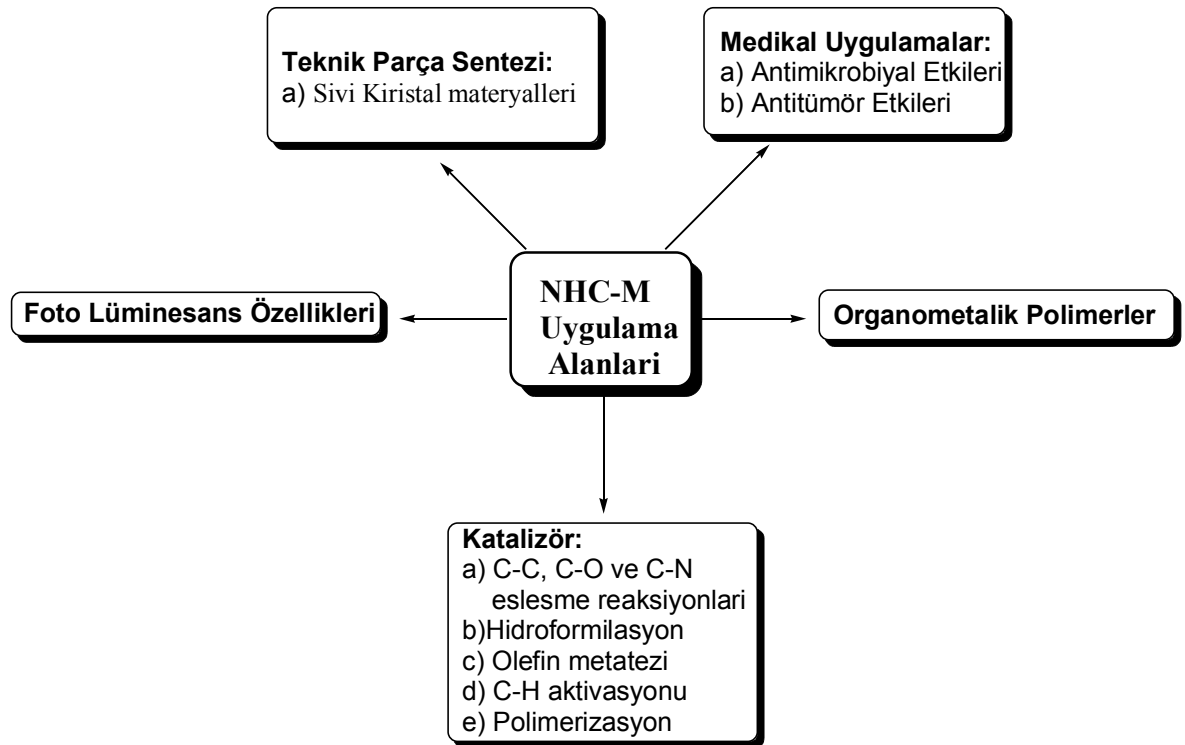
Çetinkaya ve arkadaşları elektronca zengin olefinlerin bölünmesi yöntemi ile rodyum ve rutenyum NHC kompleksleri sentezlemişlerdir (1.9) (1.10) [25].



B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, İ. Özdemir ve H. Küçükbay tarafından yürütülmüş lisansüstü çalışmalar kapsamında yukarıda belirtilen sentez yöntemleri kullanılarak imidazol, pirimidin, perimidin ve benzimidazol çekirdeği içeren çok sayıda metal-NHC kompleksi sentezlenmiştir [26-49].

1.4. NHC-Metal Komplekslerin Uygulama Alanları

Son yıllarda organometalik ve koordinasyon kimyasında NHC ligantları büyük dikkat çekmektedir. Yayınların çoğunda NHC ler, çeşitli ana grup geçiş metalleriyle oluşturdukları çok kararlı bağlarla tersiyer fosfinlere alternatif olmaktadır [50]. Çeşitli organik dönüşüm süreçlerinde, NHC geçiş metal komplekslerinin gelişmiş katalitik aktiviteleri, yüksek σ -bazlık ve düşük π -asitlik gibi eşsiz elektronik özellikler gösterirler. Dahası, NHC-metal komplekslerinin sterik ve elektronik özellikleri, *N*-süstitüentlerin değiştirilmesiyle uygun aktiflik ve seçicilikler ayarlanabilmektedir. Bu bileşikleri içeren geçiş metal kompleksleri bu eşsiz özelliklerinden dolayı organometalik kimyada geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu bileşikler; C-C bağ oluşum reaksiyonları, olefin metatezi, siklopropanasyon, hidrosilasyon, hidrojenasyon, hidroformilasyon, arilasyon, furan sentezi ve C-H aktivasyonu gibi birçok reaksiyonda etkin katalizörler olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda NHC bileşiklerinin medikal uygulamaları da dikkat çekmektedir[51-52].

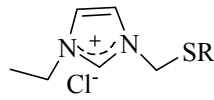


Şema 1.5: NHC-M komplekslerinin uygulama alanları.

1.4.1. NHC komplekslerinin antimikrobiyal etkileri

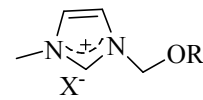
1.4.1.1. Diazolyum tuzlarının antimikrobiyal etkileri:

Metalo farmasötik olarak NHC-metal komplekslerinin keşfinden önce imidazolyum tuz öncüllerinin medikalik uygulamaları gözden geçirildi. İmidazolyum tuzları metal-NHC komplekslerine geçiş için kullanıldı. Literatürün araştırılmasından sonra, kanıtlanan az sayıda grubun, çeşitli N-sübsitüent içeren imidazolyum tuzlarının antifungal ve antimikrobiyal özellikleri araştırılmıştır. Pernak ve arkadaşları birçok 3-alkiltiyometil-1-etilimidazoliniumklorür (IV- V) bileşiklerini incelemişlerdir [53].



	R
1a	C ₄ H ₉
1b	C ₆ H ₁₃
1c	C ₈ H ₁₇
1d	C ₁₀ H ₂₁
1e	C ₁₂ H ₂₅
1f	C ₁₄ H ₂₉

IV



X⁻ = Cl⁻, BF₄⁻, PF₆⁻

	R
a	C ₃ H ₇
b	C ₄ H ₉
c	C ₅ H ₁₁
d	C ₆ H ₁₃
e	C ₇ H ₁₅
f	C ₈ H ₁₇
g	C ₉ H ₁₉
h	C ₁₀ H ₂₁

V

Alkil zinciri uzun olan tuzların diğer tuzlara nazaran fazla aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Bileşiğin, antimikrobiyal aktivitesini, halojen yerine hekzaflorofosfat ya da tetraflorofosfat kullanıldığında tamamıyla kaybettiği gözlenmiştir.

Pirimidinyum tuzlarıyla kıyaslandığında imidazolyum tuzları daha fazla antimikrobial aktivite göstermiştir. Bu bileşiklerin aktivite mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Ancak lipofilik yan zincirlerin molekül içi etkileşime engel olması nedeniyle bakteri hücrelerinin hücre membranlarından ayrıldığı düşünülmektedir [54].

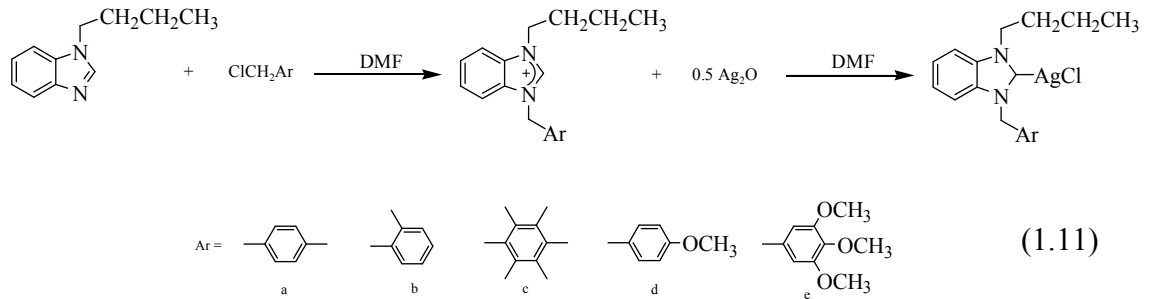
1.4.1.2. Ag-NHC ve Au-NHC komplekslerinin antimikrobiyal etkileri

Gümüş metali, bilinen ilk medeniyetler tarafından suların depolanması ve saflaştırılmasında kullandıkları gözlenmiştir. Ag-NHC ve Au-NHC kompleksleri üzerinde yapılan çalışmalar bunu doğrulamaktadır. Bunun sebebi, Ag-NHC bağında

kısmı kovalent karakterin olmasıdır. Bu durum kararlılığı artırmakta ve mikrobiyal açıdan yüksek aktivite göstermesini sağlamaktadır. Biyolojik açıdan da kullanılabilen gümüş iyonları sayesinde Ag-NHC kompleksleri bu alanda son yıllarda denenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [55].

Antimikrobiyal ajan olarak iyonik gümüş bileşiklerinin kullanılması 18. yüzyıla uzanmaktadır. 17. ve 18. yy.'da antimikrobiyal ajan olarak, 19. yy.'da da kronik deri ve cilt ülserlerinin tedavisinde gümüş nitrat sıklıkla kullanılmıştır. Gümüş sülfadiazin bileşiği 1968 yılında ilk olarak yanık tedavisinde kullanılmıştır. Ag-NHC kompleksinin, *E.Coli*, *Staph. Aureus* ve *P. Aeruginosa* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivitesi ilk olarak Youngs tarafından 2004 yılında yayınlanmıştır [56].

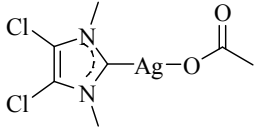
Benzimidazolyum çekirdeklerinin kullanıldığı son çalışmalarda benzimidazol tuzlarından Ag-NHC kompleksleri sentezlenip, bu komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. (1.11) [57].



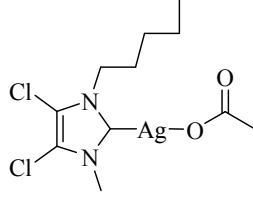
1.4.2. NHC komplekslerinin antitümör etkileri

Son zamanlarda Metal-NHC komplekslerinin antikanser aktivitesi dikkat çekmektedir. NHC bağlı metaller sitoksisite aktivitesi göstermektedir. Bir ilaç olan cis-platin, hücresel bölünmeyi ve gelişmeyi (anti neoplastik), kanser hücrelerinin çoğalmasını engelleyip, vücuttaki gelişimlerini ve yayılımlarını yavaşlatmaktadır [58].

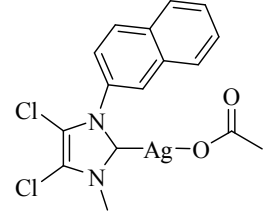
Youngs araştırma grubu, insandaki kanserli OVCAR-3 (Yumurtalık), MB 157 (göğüs) ve HeLa (boyun) hücrelerine karşı VI, VII, VIII Ag(I)-NHC komplekslerinin etkili olduklarını yayınlamışlardır [59].



VI



VII



VIII

1.4.3. NHC komplekslerinin sıvı kristal malzemeleri

Madde üç halde bulunur. 19.yy'ın ortalarında bilim adamları maddelerin olağan dışı davrandığını bazı sıcaklıklarda, çeşitli renklerde bulutlar oluştuğunu ve alışılmışın dışında optik özellikler sergilediğini gözlemlemişlerdir. Bu araştırmalar ışığında sıvı kristal yapının keşfedilmesi gerçekleşmiştir.

Avusturyalı botanist Friedrich Reinitzer ve Alman fizikçi Otto Lehman tarafından yapılan çalışmalar, "likit kristal" olarak bilinen yeni bir fazın (mesophases) varlığını kanıtlamıştır. Likit kristallerin özellikleri sıvıların ve kristallerin bazı özellikleriyle benzerlik göstermektedir. Likit kristaller sadece bir ya da iki doğrultuda diziliş gösterirler. Bu nedenle akıcılıklarını kaybetmemişlerdir. Ama bazı diziliş parametreleri katılar gibidir.

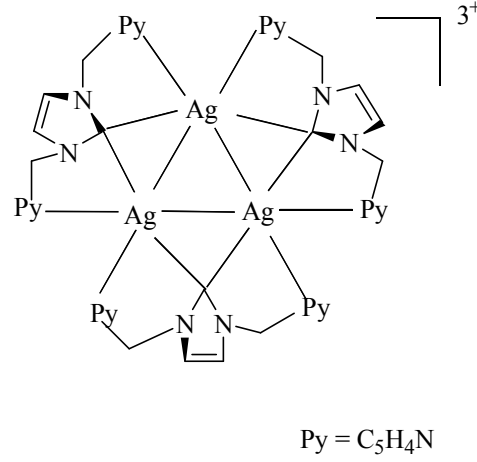
Kırınımlı malzemeler içerisindeki hem hidrofilik hem de hidrofobik metal-NHC kompleksleri, kendinden monte (self-assembly) metal-sıvı içeren kristaller halinde hazırlanması için uygun bir yaklaşım sağlamaktadır. M-NHC kovalent bağı komplekslerin hava ve neme karşı kararlılığını artırmaktadır. Dolayısıyla sıvı-kristal koordinasyon bileşiklerinde sık görülen boşlukların da oluşmasını engellemektedir [60].

1.4.4. NHC komplekslerinin fotolüminesans özelliği

Chug ve arkadaşları, fotokimyasal özelliklerinden etkilenerek $RuCl_3 \cdot xH_2O$ ile imidazolyum tuzlarından çeşitli rutenyum kompleksleri sentezlemişlerdir. Karben ligantının yüksek trans etkisi termodinamik olarak daha kullanışlı olmasını sağlamıştır. Mer-izomer prevelansı (yaygınlığı), NHC'deki wingtip grubunun sterik etkisine

bağlanmıştır. Ayrıca H₂O içerisinde uzun ömürlü ve güçlü bir yapıya sahip fotosentez modelleri oluşturmak için tercih edilmiştir [61].

Son zamanlarda bu alanda yapılan çalışmaların birinde imidazolyum tuzundan elde edilen ve genellikle kısa Ag(I)-Ag(I) bağ uzunluğuna sahip köprülü karben ligandları içeren homoleptik üç köşeli $[(\mu\text{-NHC})_3\text{Ag}_3]^{3+}$ kompleksinin **IX** lüminesans özellikleri ve yapısı incelenmiştir. [63].



IX

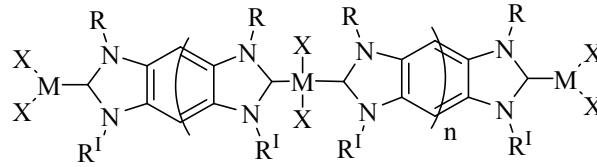
1.4.5. NHC kompleksleriyle organometalik polimer oluşumu

Polimer malzemelerin içerisine metal-NHC sintonları eklenerek polimer yan zincirlerinin etkileri incelenmiştir. Ana zincirli metal-NHC polimerleri daha az ilgi görmüştür. Fakat organik moleküllerle organometalik komplekslerin avantajlı özelliklerini bir araya getirmiştir. Böylece organometalik kompleksler çok fonksiyonlu malzemelerin üretimi için çeşitli olanaklar sağlamıştır. Ditopik ligandlar da ana zincir metal-NHC polimerlerin üretimi için temel oluşturmuşlardır [64].

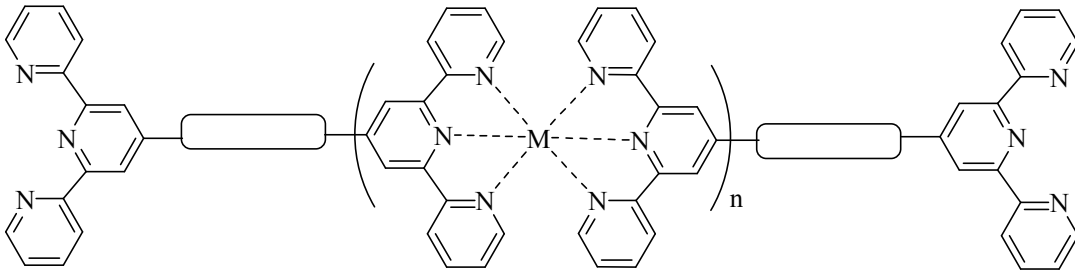
Polimerik kompleksler ya serbest bir karben yoluyla ya da C-H bağı aktivasyonu kullanılarak doğrudan metalasyon üzerinden oluşturulur. Ayrıca nem ve havaya daha az duyarlı olarak Pd(II), Pt(II), Ni(II) ve Cu(I) metallere herhangi birisi bağlanabilir. Bu şekilde şelat ve wingtip R gruplarında M-C_{NHC} bağının kuvveti artmaktadır. 2000 kDa molekül ağırlığına sahip polimerler bu şekilde sentezlenmektedir. Yüksek sıcaklığa çıkabilme yeteneği ile yüksek iletkenliği sayesinde elektronik madde olarak kullanımı son derece uygundur.

Moleküler elektronik bileşenlere benzeyen ditopik karben ligandlarını araştırmak için son yıllarda önemli çalışmalar yapılmıştır. Potansiyel iletken özellikleri mixed-valent türlerin erişimini ve iletken tel bağlı metal merkezlerden elektrik akımını sağlamak için çok uygundur [65].

Nötral iki elektron verici NHC'ler neredeyse tüm geçiş metalleriyle uygun bağlar yaparlar. Dolayısıyla sentezlenen polimerler (**X**) termal ve kimyasal olarak mükemmel kararlılık gösterirler. Düşük elektron vericiler (aminler gibi) kullanıldığında, daha zayıf metal-ligand etkileşiminden dolayı polimer dayanıklılığı zayıflar. Bunun için çok dişli bağlanan serilerle sıklıkla çalışılmıştır [66-67]. Örneğin çok dişli seriyi içine alan piridinlerin yer aldığı (polimer **XI** deki gibi Ru, Os, Zn, Fe katyonik metal(II) türleri ile bağlanan terpiridinler kullanılır.) kısmen kararlı koordinasyon polimerlere geçişi sağlar [68].



X



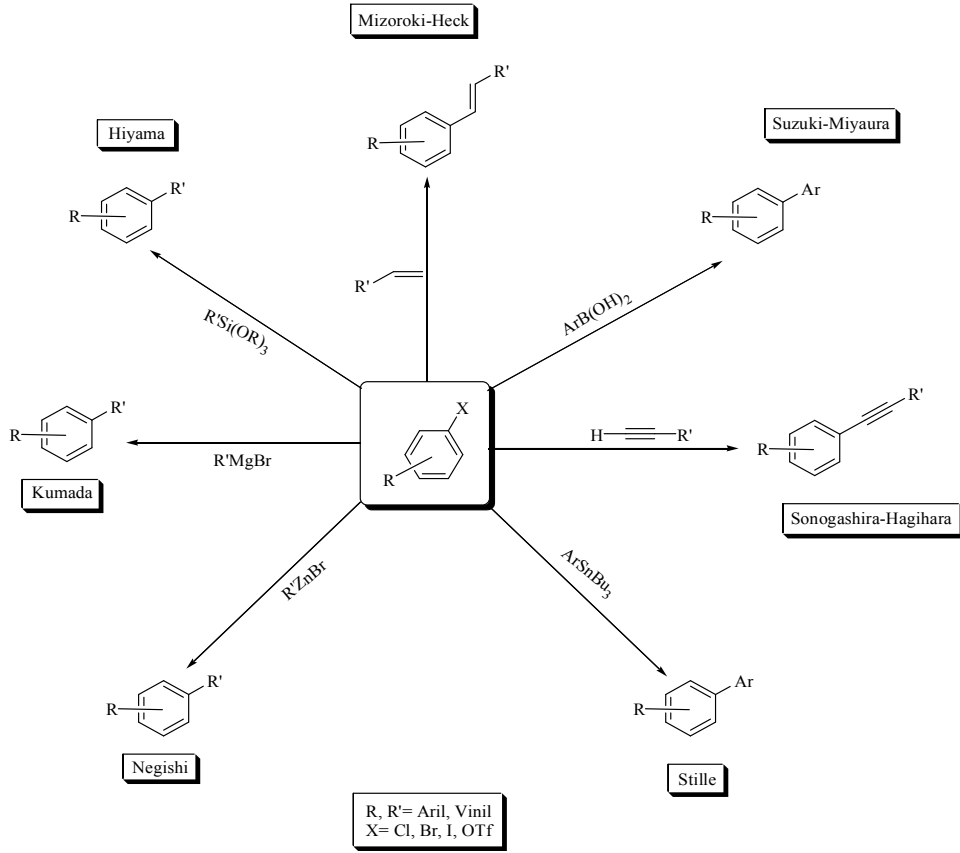
XI

1.5. C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları

Tarım ve farmasötik kimyada kullanılan birçok kimyasal madde C-C ve C-N bağlarına sahiptir. Dolayısıyla bu bağların oluşum reaksiyonları endüstriyel öneme sahip birçok organik maddenin sentezinde oldukça önemlidir [69].

Suzuki-Miyaura, Negishi, Mizoroki-Heck, Sonogashira-Hagihara, Stille, Kumada-Tamao-Corriu ve Hiyama çapraz eşleşme reaksiyonları önemli C-C bağ

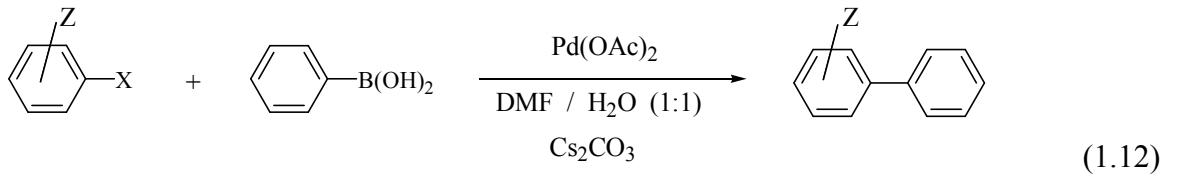
oluşum reaksiyonlarıdır. Bu tür çapraz eşleşme reaksiyonlarında genellikle palladyum katalizörleri kullanılmaktadır [70].



Şema 1.6: Palladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları.

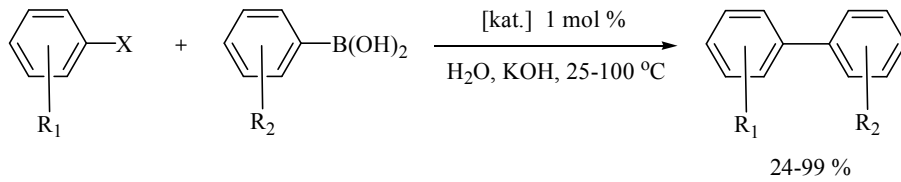
1.5.1. Suzuki-Miyaura eşleşmesi

Çapraz eşleşme reaksiyonlarında en fazla çalışılan türlerden biri olan Suzuki eşleşmesi, baz varlığında arilhalojenürlerin organoboran türevleri ile palladyum katalizörlüğünde biaril türevlerini oluşturma reaksiyonudur (1.12) [71].

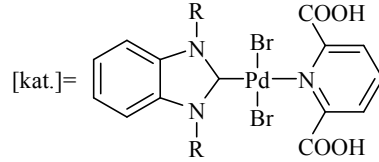


Z: Me, OMe, Cl, CO₂Me vb.

Çetinkaya ve arkadaşları, piridin ligantı üzerinde asidik gruplar taşıyan suda çözünebilir Pd-NHC kompleksleri sentezlemiş ve bu komplekslerin Suzuki-Miyaura eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (1.13) [72].



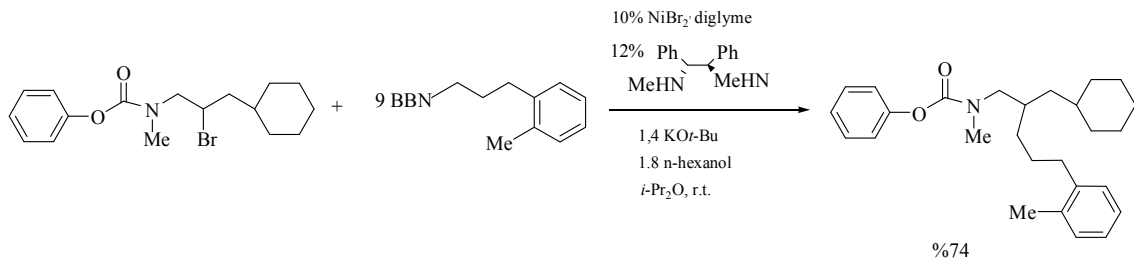
X= Br, I



(1.13)

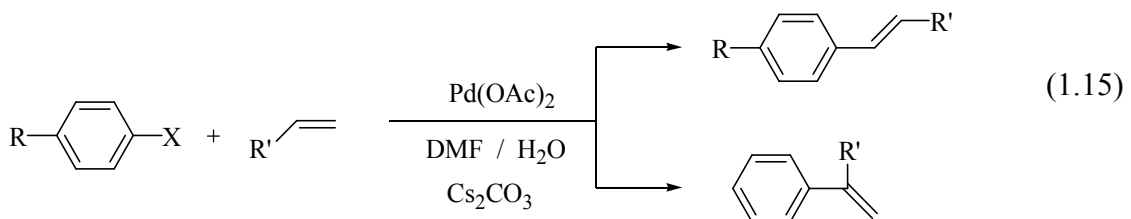
Son yıllarda yapılan çalışmalarda Ashraf Wilsily, Francesco Tramutola, Nathan A. Owston ve Gregory C. Fu bu yöntemi kullanarak farklı yapılara sahip bileşikler sentezlemişlerdir (1.14)[73].

(1.14)

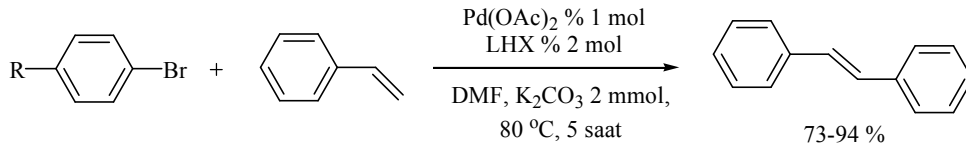


1.5.2. Mizoroki-Heck eşleşmesi

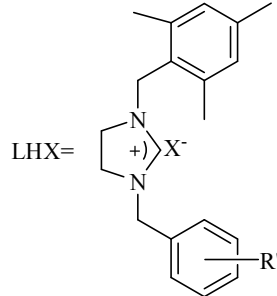
Palladyum katalizörü ve baz varlığında, alkenlerin aril ya da vinil halojenürlerle arilasyon ya da vinilasyonuna Heck eşleşmesi denir (1.15). Heck ve Mizoroki bu reaksiyonu 1970'li yılların başlarında birbirinden bağımsız olarak keşfetmişlerdir. [74]



Özdemir ve arkadaşları, imidazolidinyum tuzlarını Pd(OAc)₂ ile etkileştirerek *in situ* şartlarında oluşturdukları Pd-NHC komplekslerinin Heck eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemişler ve iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.16) [75].



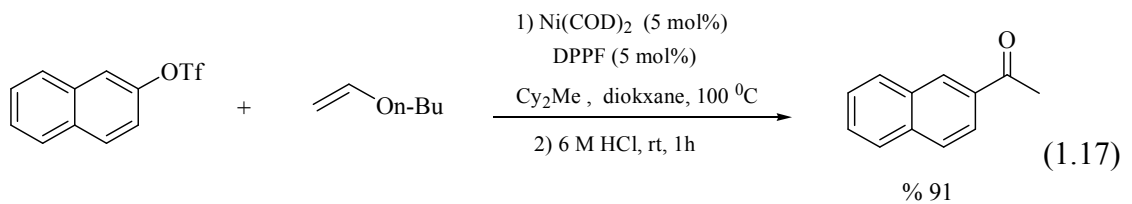
R = COCH₃, CH₃, CHO, OCH₃, H



R'	X
(CH ₃)-2	Cl
(CH ₃)-3	Cl
(CH ₃)-4	Cl
(CH ₃)-3,5	Br
(C(CH ₃) ₃)-4	Br

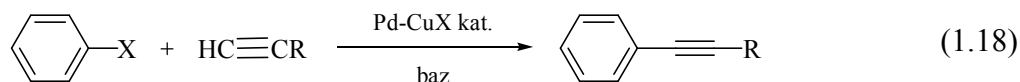
(1.16)

Son yıllarda yapılan çalışmalarda Thomas M. Gøgsig, Jonatan Kleimark, Sten O. Nilsson Lill, Signe Korsager, Anders T. Lindhardt, Per-Ola Norrby and Troels Skrydstrup bu yöntemi kullanarak, butilvinil eter ve aril triflatların nikel katalizörlüğünde Heck reaksiyonu ile aril alkil ketonları sentezlemiştir (1.17)[76].

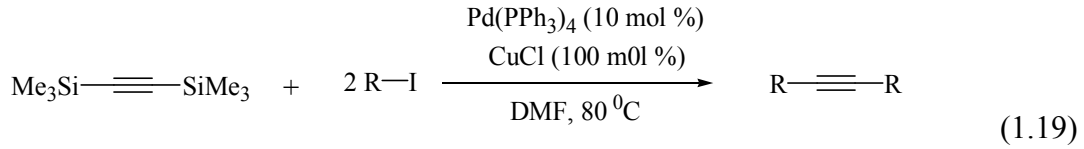


1.5.3. Sonogashira-Hagihara eşleşmesi

Terminal Alkinlerin aril ya da alkenil halojenürler ile olan eşleşme reaksiyonunun adıdır. (1.18) [77]. Bu reaksiyonlarda palladyum katalizörünün yanı sıra yardımcı katalizör olarak bakır tuzları kullanılmaktadır.



Yapılan son çalışmalarda Yasushi Nishihara, Eiji Inoue, Shintaro Noyori, Daisuke Ogawa, Yoshiaki Okada, Masayuki Iwasaki ve Kentaro Takagi, aril iyodür ile alkinil silan bileşiklerinden palladyum katalizörlüğünde Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi ile alkenleri sentezlemiştir (1.19)[78].

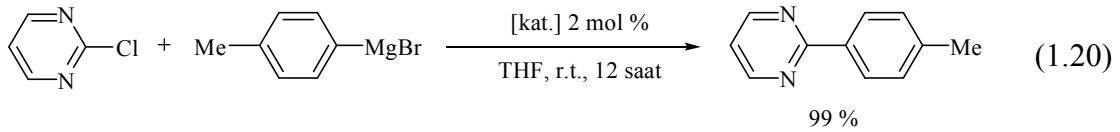


	Süre (h)	Verim (%)
R= 4-MeOC ₆ H ₄	18	19
R= 4-NCC ₆ H ₄	6	72

1.5.4. Kumada-Tamao-Corriu eşleşmesi

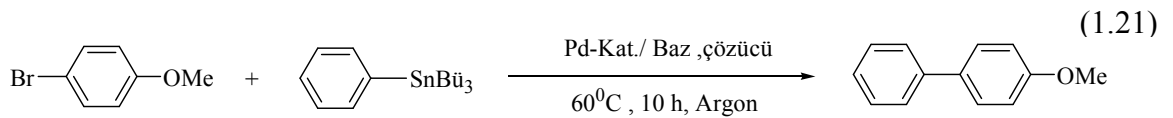
Aril grubu içeren Grignard bileşikleri ile aril veya vinil halojenürler arasındaki eşleşme reaksiyonu Kumada-Tamao-Corriu eşleşmesi olarak bilinir[79-80]. Bu reaksiyonlarda genel olarak nikel ve palladyum katalizörleri kullanılmaktadır.

1972’de Kumada, Tamao ve Corriu alkenil veya aril halojenürlerin Grignard reaksiyonlarının Ni(II) kompleksleriyle katalizlenebileceğini göstermişlerdir (1.20).

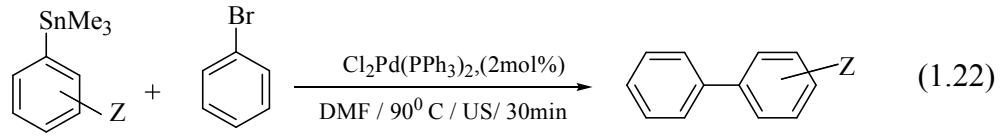


1.5.5. Stille eşleşmesi

Organokalay bileşikleri ile aril halojenürlerin Palladyum katalizli eşleşme reaksiyonuna Stille eşleşme reaksiyonu denir (1.21). Doğal ürünlerin sentez uygulamalarında biyolojik araştırmada ve karbonhidrat kimyasında bulunur [81]. Bu reaksiyon Farmasötik açıdan önemlidir. 1977’de John Kenneth Stille ve David Milstein tarafından bulunmuştur.

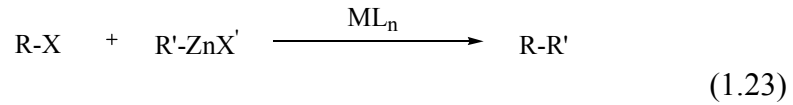


Biarillerin sentezi için Palladyum katalizli Stille eşleşme reaksiyonun kullanımı organokalayların nem ve havaya duyarlı olmamaları nedeniyle pratik ve popüler bir metottur. Genelde kolayca ulaşılabilen başlangıç materyallerden büyük fonksiyonel gruplar reaksiyon şartları altında yöntem uyumluluk gösterirler (1.22)[82].



1.5.6. Negishi eşleşmesi

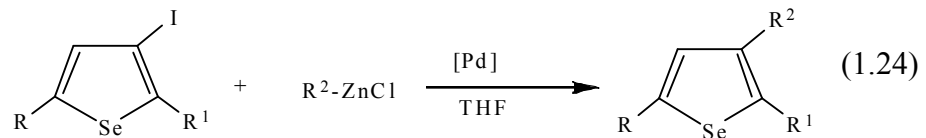
Negishi eşleşmesi, aril halojenürlerin organoalüminyum, organomagnezyum, organoçinko, organozirkonyum gibi çeşitli organometalik bileşikler ile palladyum veya nikel katalizörlüğündeki eşleşme reaksiyonudur (1.23) [83]. Bu tepkimede daha çok organoçinko bileşikleri kullanılmaktadır.



X= Cl, Br, I, OTf
R= alkenil, aril, alil, alkinil
X'= Cl, Br, I
R'= alkenil, aril, alil, alkil

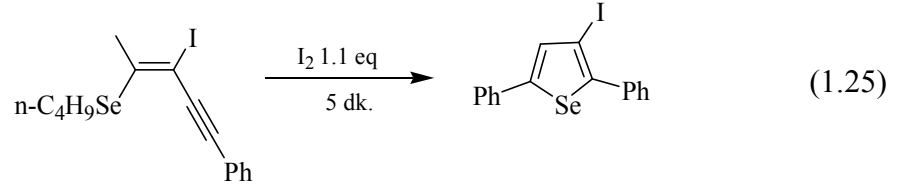
M= Ni veya Pd
L= PPh₃, dppe, BINAP

Alkojenit bileşikler arasında kalgojen fenol türevleri biyolojik aktiviteleri nedeniyle önemli rol oynar. Halokalojenik fenoller fonksiyonellik kazanmaları sağladığı için önemli türevlerdir. Özellikle 2 iyodo ve bromoselenofenler C-C, C-N, ve C-S bağı içeren çeşitli reaksiyonlarda substratlar olarak önemlidir. sp²-sp² veya sp²-sp karbon-karbon bağının hazırlanmasında substrat olarak 3-haloselenofen kullanılması daha önce bilinen hiçbir Negishi çapraz bağlama reaksiyonu kadar tarif edilmemiştir. Organokalkojenin paladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonlarına olan ilgi selenofen türevlerini elde etmek için organoçinkoklorid ile 3-iyodoselonofenlerin çapraz eşleşme reaksiyonları çalışmanın eldesine büyük katkı sağlamıştır (1.24) [84].



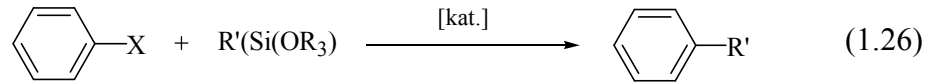
R=R¹= alkil, aril; R²= aril, heteroaril, alkinil

Başlangıç 3-iyodo selenofen bir elektrofilik siklizasyonunu protokolü (Z)-selenoenin kullanılarak kolayca elde edilmiştir (1.25)[85].

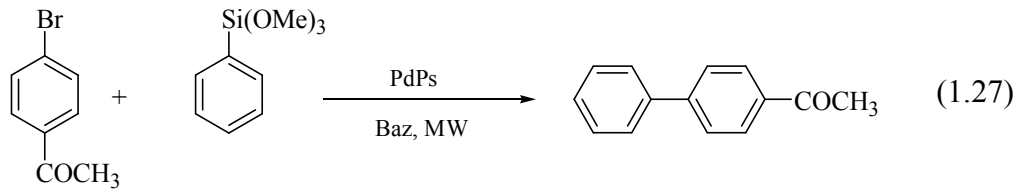


1.5.7. Hiyama eşleşmesi

Hiyama eşleşmesi, organosilanlar ile organik halojenürler ya da organosilanlar ile aril veya vinil halojenür bileşikleri arasındaki eşleşme reaksiyonudur (1.26). Organosilikon bileşikleri toksik olmadığından dolayı Hiyama eşleşmesi Stille eşleşmesine alternatif olarak da kullanılmaktadır [86].

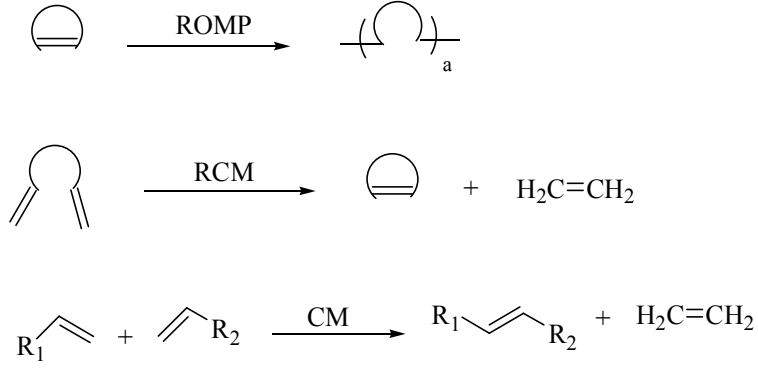


Dipen Shah ve Harjinder Kaur'ın feniltrimetoksisilan ile 4-bromasetofenon arasındaki Hiyama eşleşme reaksiyonu % 96 verimle gerçekleşmiştir (1.27). Keton yerine aril halojenür ve aril aldehit gibi birçok eşleşme reaksiyonu da % 90 nın üzerinde verimle gerçekleştirilmiştir [87].



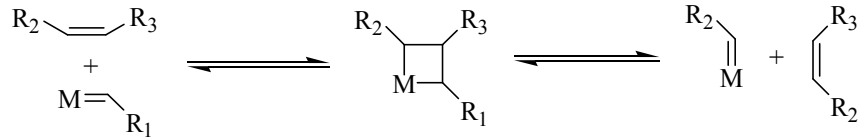
1.5.8. Olefin metatezi

Olefin metatezi, karbon-karbon çift bağının yeniden düzenlenmesinde, gelişen sentetik kimya alanı için vazgeçilmez bir araçtır. Şema 1.7 'de gösterildiği gibi reaksiyon, polimerik malzeme hazırlamak için halka-açma polimerizasyon metatez (ROMP), hem siklik hem de asiklik küçük moleküllerin, sırasıyla halka kapanma metatezi (RCM) ve çapraz metatezi (CM) başarıyla kullanılmıştır.[88]



Şema 1.7: Metatez çeşitlerinin genel gösterimi.

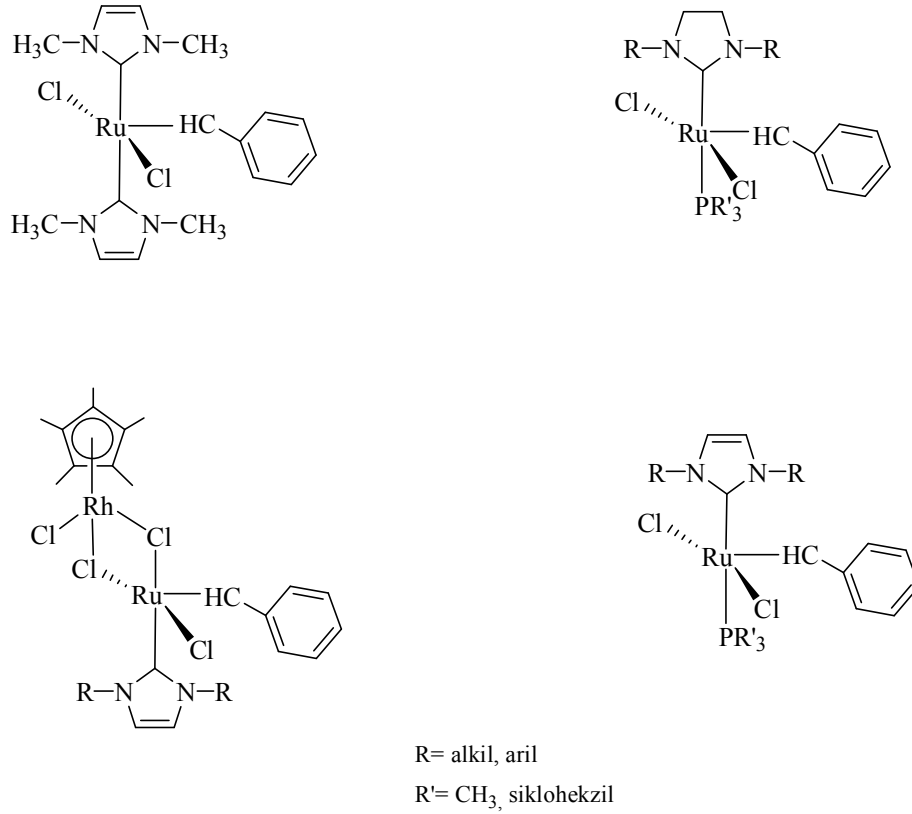
Olefin parçalanmasını katalizlemek için bir geçiş metali kompleksi gereklidir. Mekanizması genellikle metallsiklobütan ara ürününün bir seri dönüşümü olarak kabul edilir (Şema 1.8) [89].



Şema 1.8: Olefin Metatez Mekanizması

Olefin metatezinin keşfi, ilaçlar ve polimer malzemeler gibi ürünlerin hazırlanmasında büyük bir uygulama alanı oluşturmuştur. Olefin metatezi uygulamalarında *N*-heterosiklik karbenlerin kullanımı büyük öneme sahiptir. Bu uygulamalarda Ru-NHC kompleksleri en çok kullanılan katalizörlerdir.

Olefin metatezinde kullanılan bazı rutenyum-NHC kompleksleri aşağıda verilmiştir (şekil 1.14) [90].

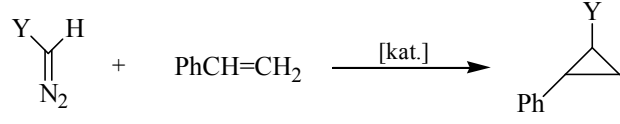


Şekil 1.14: Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru-NHC kompleksleri.

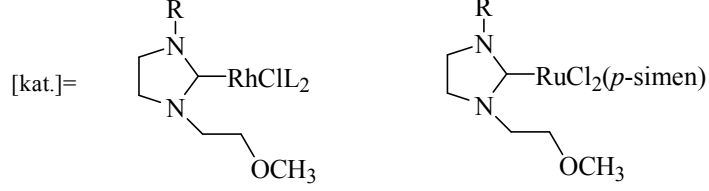
1.5.9. Siklopropanasyon

Geçiş metal komplekslerinin varlığında karben kaynağı olarak diazo bileşiklerinin kullanıldığı reaksiyonlar, alkenlerin siklopropanasyonu olarak bilinir. Bu yöntem siklopropan türevlerinin hazırlanması için önemli bir uygulamadır. Siklopropan türevi içeren doğal bileşikler endüstriyel açıdan oldukça önemlidir. Siklopropanasyonda kullanılan katalizörler bakır, rodyum ve paladyum kompleksleri, alkenlerin karbenoid siklopropanasyonu reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu reaksiyonlarda rutenyum kompleksleri de oldukça aktif katalizörler olarak kullanılmakla birlikte son zamanlarda altın(I) komplekslerinin kullanımı da hızla artmaktadır [91].

Çetinkaya ve arkadaşları azot üzerinde metoksietil grubu içeren *N*-heterosiklik karbenlerin Rh(I) ve Ru(II) komplekslerini, diazoalkanlar ile olefinlerin siklopropanasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanmış ve yüksek verimli siklopropanasyon ürünü elde etmişlerdir (1.28) [92].



(1.28)

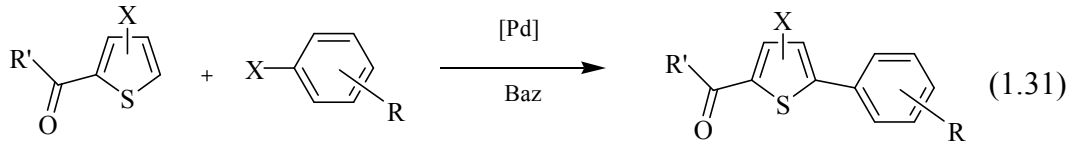


R= Alkil ; L= P(C₆H₅)₃, cod

1.5.10. Arilasyon

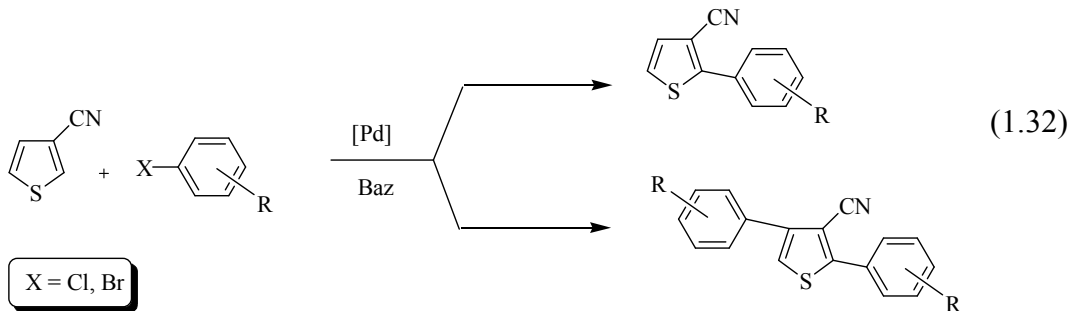
Palladyum katalizörlü Suzuki, Stille veya Negishi çapraz eşleşme reaksiyonları gibi arilasyon tepkimeleri de en önemli yöntemler arasında yer almaktadır. Tiyofen, furan, pirol, tiazoller veya okisazoller gibi heteroaromatik bileşiklerin arilasyon tepkimeleri, biyolojik ve fiziksel özellikleri sebebiyle organik sentez araştırmaları için önemli bir alandır [93].

1990 yılında, Ohta ve arkadaşları furan ve tiyofen gibi heteroarenleri kullanarak aril halojenlerle arilasyon tepkimesi incelemişlerdir. %5 Pd katalizörü kullanarak yaptıkları bu çalışmada oldukça verimli sonuçlar elde etmişlerdir (1.31) [94].



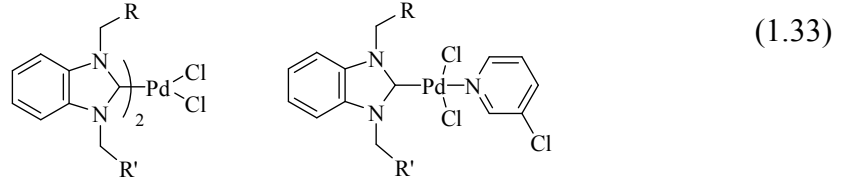
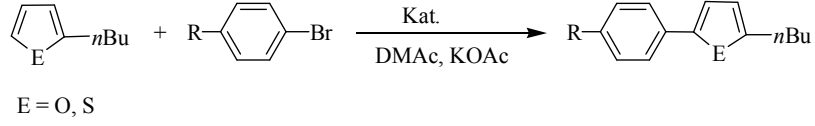
X = Cl, Br

Lemaire ve arkadaşları 1998 yılında, 3-formiltiyofen ya da 3-siyantiotiyofenin doğrudan arilasyonu ile yaptıkları çalışmalarda ürün olarak 2-ariltiyofen ve 2,4-diariltiyofen'den oluşan bir karışım verdiğini gözlemlemişlerdir (1.32) [95].

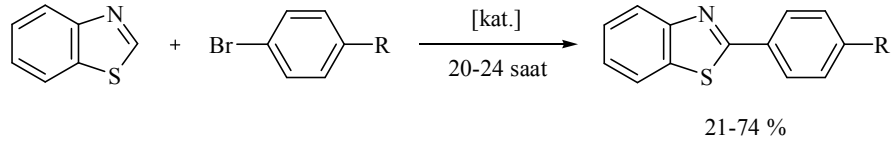


X = Cl, Br

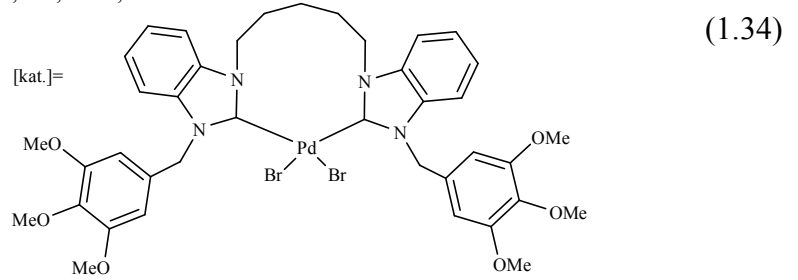
NHC-Pd ve 3-kloropiridin koordineli NHC-Pd komplekslerinin katalizörlüğünde tiyofen, furan ve tiyazol halkalarının doğrudan arilasyonu incelenmiş ve iyi verimlerle arilasyon gerçekleşmiştir (1.33) [96].



Özdemir ve arkadaşları, köprülü Pd-NHC komplekslerini kullanarak arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini incelemiştir (1.34) [97].



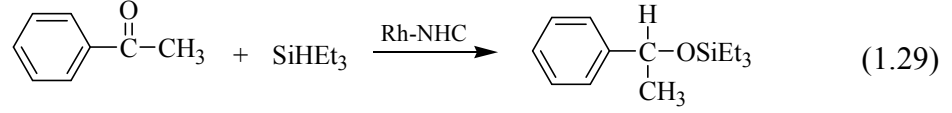
R = H, Me, OMe, COMe



1.5.11. Hidrosilasyon

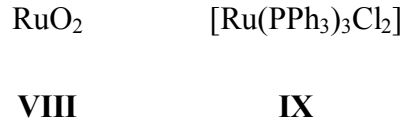
Hidrosilasyon tepkimeleri, organosilikon türevlerinin hazırlanmasında, ketonların sekonder alkollere dönüştürülmesinde ve aldehytlerin primer alkollere indirgenmesinde kullanılan önemli bir uygulamadır [98]. Özellikle kiral *N*-heterosiklik karbenler ve bunların geçiş metal kompleksleri ile yapılan katalitik uygulamalarda başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Çetinkaya ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda çeşitli rodyum kompleksleri hazırlanmış ve bu komplekslerin trietilsilanın ketonlara katılma tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir (1.29) [99].



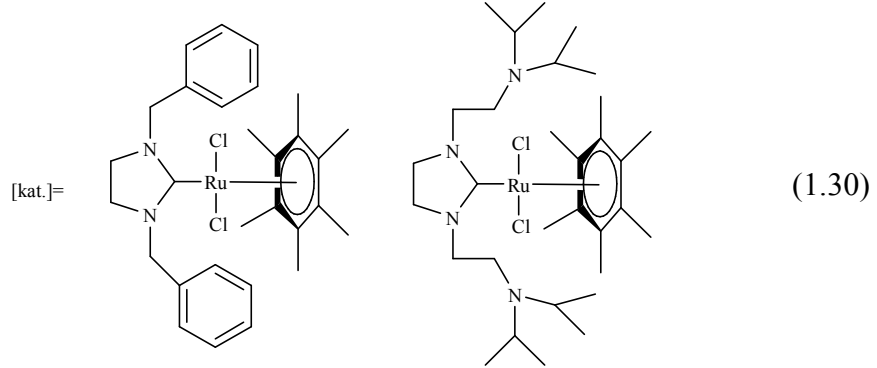
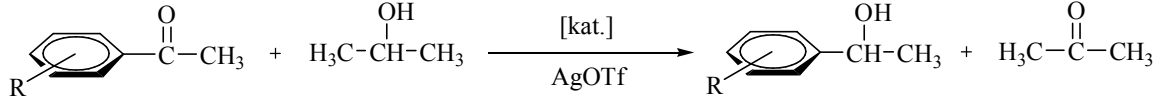
1.5.12. Hidrojenasyon

Doymamış bileşiklerin hidrojenasyon tepkimeleri, uygulamasının kolay olması, çevre dostu oluşu ve ekonomik olması gibi sebeplerle endüstriyel açıdan önemi büyük olan sentetik tepkimeler arasındadır. Seçici hidrojenasyon katalizörlerinin keşfiyle rutenyum bazlı katalizörler de (VIII, IX) hidrojenasyon tepkimeleri için yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.



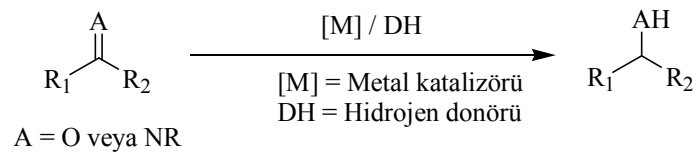
Günümüzde birçok rutenyum bileşiğinin hem homojen hem heterojen fazlarda fonksiyonel ve fonksiyonel olmayan olefinler, ketonlar, aldehytler, diğer karbonil bileşikleri, iminler, nitriller ve nitro bileşikleri gibi farklı substratlarla gerçekleştirilen indirgenme tepkimelerinde kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca bu komplekslerde optikçe aktif ligantların kullanılmasıyla gerçekleştirilen asimetric indirgenme tepkimelerinde çeşitli türde optikçe aktif ürünler sentezlenebilir. Bu tür optikçe aktif bileşikler özellikle tıp alanında ve ilaç sanayiinde oldukça büyük öneme sahiptir. Günümüzde özellikle rutenyum kimyasında asimetric indirgenmenin önemi hızla artmaktadır [100].

Özdemir ve arkadaşları Ru-NHC komplekslerini ketonların transfer hidrojenasyonunda kullanmış ve oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.30) [101].



H₂ gazından başka, bir hidrojenin bir moleküle katılımına transfer hidrojenasyonu denir. Hem laboratuvar hem de endüstriyel açıdan organik bileşiklerin indirgenmesi önemli bir işlemdir. Gaz halindeki hidrojenin kullanım güçlüğü ve pahalılığı nedeniyle endüstride ve organik sentezlerde transfer hidrojenasyon uygulanır [102].

Transfer hidrojenasyonu, hidrojen kaynağı olarak moleküler H₂ yerine katalizör varlığında hidrojen sunucu kullanılması nedeniyle hidrojenasyonun farklı bir çeşididir (şema1.9) [103].



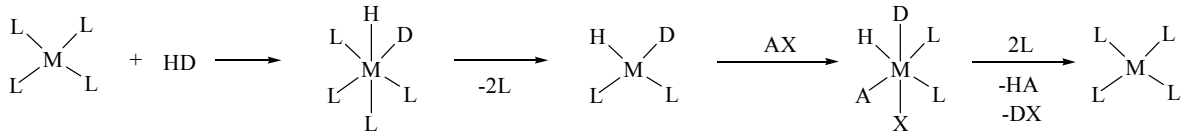
Şema 1.9: Transfer hidrojenasyonu

Transfer hidrojenasyonu termal, fotokimyasal veya katalitik olarak gerçekleştirilebilir. İlmli koşullar sağlayan katalitik işlemler genellikle yüksek seçicilikle sonuçlanır. Gerçekten metal katalizli işlemler pratik avantajlar sunar. Çünkü yüksek basınçlı hidrojen gazı ve tehlikeli indirgenler kullanılmaz. Bu yüzden katalitik transfer hidrojenasyonu moleküler hidrojenle yapılan katalitik hidrojenasyona alternatif kullanışlı bir yöntemdir [104].

Çoğu katalitik homojen indirgenme tepkimesinde katalizör olarak periyodik tablodaki geçiş metallere ikinci seri metalleri kullanılmaktadır. Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Ni, ve Co elementlerinin tuzları ve kompleksleri, moleküler hidrojen veya organik substrat hidrojen sunucudan hidrojen transfer reaksiyonları için katalizör olarak kullanılmıştır.

Geçiş metal tuzları ve komplekslerindeki metalin değeri ve kimyasal bağların kuvveti, kompleksin katalitik aktivitesini etkilemektedir. Hidrojen sunucu ve geçiş metali arasındaki çok güçlü bağlar kararlı bileşiklerle sonuçlanır. Bu bileşikler katalitik aktivite göstermezler. Hidrojen kaynağı sadece geçiş metali tarafından sağlanmamaktadır aynı zamanda hidrojenin substrata transferi gerçekleştiğinde organik substratı bağlanmaya müsait olmalıdır. Katalitik aktivite, indirgenmiş substratın desorpsiyonuna ve substratın metale bağlanmasıyla oluşan enerjilerin dengesine bağlıdır [105].

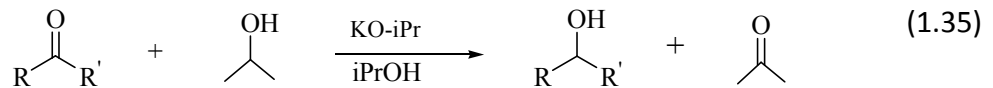
Tepkime akışı şema 1.10'daki gibidir. Hidrojen sunucu (HD). İndirgenbilir organik substrat (AX). Oksidatif katılma ve eliminasyonla indirgenmiş tür (HA) ve katalizör ML_4 'tür. Reaksiyon sonucunda HA indirgenmiş tür oluşurken, ML_4 yeniden açığa çıkar.



Şema 1.10. Hidrojen sunucunun metale katılması

Ketonların indirgenmesiyle alkollerin sentezi, endüstriyel uygulamalara yönelik en başarılı yaklaşımdır. Ketonların indirgenmesinde en sık kullanılan metotlardan biri transfer hidrojenasyondur. İlmli reaksiyon şartları (hidrojen basıncına gerek duymadan), kolayca bulunabilen alkollerin çok sayıda olması, bu tür reaksiyonların ekonomik ve çevre dostu olması, metodun ne kadar önemli olduğunu gösterir.

1925'den beri bilinen hidrojen transfer reaksiyonları, bir mol hidrojenin ketondan alkole geçiştir (1.35) [106].



Son zamanlarda hidrojen transfer reaksiyonlarında, rutenyum kompleksleri mükemmel katalizörler olarak saptanmıştır. Rutenyum katalizli ilk hidrojen transfer reaksiyonunun pratik olarak kullanımı Sesson ve Blum tarafından bildirildi [107]. Bu uygulamadaki problem gerekli sıcaklığın yüksek, dönüşümün az olmasıydı.

Keton ve aldehitler $\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3$, $\text{RuCl}_2(\text{pta})_4$ (PTA=1,3,5-triaza-7-fosfaadamantan), $\text{Ru}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3$, $\text{RuClH}(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3$, $\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3$, ve $\text{RuH}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_4$ 'de kapsayan çeşitli rutenyum kompleksleri tarafından transfer hidrojenasyonu katalizlemektedir. 2-Propanol ve formik asit en çok tercih edilen hidrojen sunucularıdır, ancak metanol, tetrahidrofur ve tetrahidronaftalin de kullanılabilir. Formik asit ya da tuzunun kullanımı CO_2 'nin serbest kalmasıyla reaksiyonu tek yönlü yapar bu yüzden hızı artırır. Günümüzde çeşitli aromatik, olefinik ve asetilenik karbonil bileşikleri şimdi kendilerine karşılık gelen kiral alkollere yüksek e.e. değerleriyle dönüştürülebilmektedir.

Noyori ve arkadaşları, amido aminler, diaminler, amino alkoller, amino iminler, amino ya da iminofosfinler gibi azot içeren kiral liganta sahip divalent rutenyum kompleksleri kullanılarak izopropanolde aromatik ketonlar yüksek verimlerle indirgemıştır [108]. Örneğin, TsDPEN (*N*-(4-toluensülfonil)-1,2-difeniletildiamin) ve $\{\text{RuCl}_2(\text{mesitilen})\}_2$ öncülünden hazırlanan rutenyum kompleksi ile, izopropanol içerisinde asetofenonu KOH varlığında oda sıcaklığında %95 verim ve %97 e.e. ile (S)-1-feniletanole dönüştürmüştür. Aromatik ketonların elektronik özellikleri ve sterik olarak hacimli grupların reaksiyon oranı ve enantiyo seçicilik üzerine önemli etkileri vardır.

1.6. Çalışmanın Amacı

Teknolojinin gelişmesi hayatımıza büyük kolaylıklar getirmektedir. Bu gelişmelerden biri de yaşamımızın neredeyse her alanında yer alan organik maddelerdir. Organik maddeler kimya endüstrisinde büyük öneme sahiptir ve çok büyük ölçeklerde kullanılmaktadırlar. İlaç üretimi, tekstil, boya sanayisi, temizlik ürünleri, asfalt yapımı, kauçuk, lastik ve elektronik yapılar gibi birçok alanda organik bileşikler kullanılır.

Teknolojinin getirdiği bu rahatlıkla beraber, çevreye ve insan sağlığına verdiği zararlar da her geçen gün artmaktadır. Kimyasalların çevreye verdikleri bu olumsuz

etkileri en aza indirmek için kimyacılar çalışmalar yürütmektedirler. Özellikle bu çalışmalar paralelinde “Yeşil Kimya” kavramı gündemimize girmiştir.

Günümüzde Yeşil Kimya kavramı, kimyasal ürünlerin ve onların üretimi sürecinde çevre ve canlı sağlığına zararlı maddelerin oluşumunu engelleyici ve önleyici yöntemlerin bulunması, planlanması ve geliştirilmesini hedefleme amaçlı bir slogan olarak algılanmaktadır. Kimyacılar açısından, kimyasal ürün ve süreçlerin ekosisteme zararlarının minimuma indirilmesi amaçlanmaktadır. Bunun için daha güvenli tepkimeler ve kimyasallar, yenilenebilir kaynakların kullanımı, atıkların azaltılması, enerji verimliliği, çözen değişimi ve katalizörler önemli çalışma alanlarını oluşturmaktadırlar.

Özellikle katalizörlerin kullanımı, enerji açısından daha verimli bir süreçtir. İstenmeyen ürünleri minimize ettiği gibi, daha verimli bir hammadde kullanımı sağlar ve kirliliği azaltır. Bu nedenle katalizörler çevreyi koruma ve sınırlı kaynakların etkin kullanımı için çok önemlidir.

Günümüzde geçiş metallerinin, *N*-heterosiklik karben ligantlarıyla oluşturdukları metal-NHC kompleksleri katalizör olarak yaygın kullanım alanına sahiptirler. *N*-heterosiklik karbenler; kuvvetli σ -verici, zayıf π -alıcı, yüksek sıcaklık ve hidrolize karşı M-C bağının kararlılığı, oksidasyona dayanıklılığı, hava bileşenleri ve neme karşı kararlılığı ve yapısal çeşitlilik (kelat etki, kirallik, fonksiyonelleşme, immobilizasyon) gibi eşsiz özelliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılan fosfin ligandlı katalizörlere alternatif ligandlardır.

Ayrıca son yıllarda metal-NHC kimyasında, Ag(I)-NHC kompleksleri diğer önemli metal-NHC'lerin gelişiminde NHC-transfer ajanı olarak rol alması nedeniyle yoğun ilgi görmektedir.

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı bu çalışmada; *N*-heterosiklik karben öncülleri (1-3), Ag(I)-NHC (4-6) ve Ru(II)-NHC komplekslerinin (7-9) sentezlenmesi, Ru(II)-NHC komplekslerinin katalizörlüğünde ketonların indirgenmesi ve Ag(I)-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentez edilen maddelerin, havanın nemi ve oksijene karşı hassas olmaları nedeniyle çalışmaların büyük bir kısmı inert atmosferde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla tepkimede kullanılan cam malzemeler tepkimeden önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldıktan sonra kuru argon gazı ile doldurulmuştur. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemlere göre inert ortamda kurutuldu ve saflaştırıldı [109].

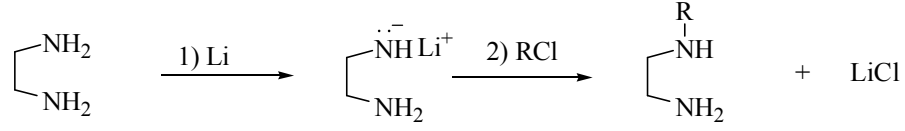
Tepkimelerde kullandığımız reaktiflerin bazıları laboratuarda sentezlendi. Bazıları ticari olarak Aldrich, Merk ve Fluka firmalarından satın alındı. Ticari olarak satın alınan kimyasallar; etilendiamin, metalik lityum, *N,N*-dimetilformamit dimetilasetat, benzil klorür, 2-metilbenzil klorür, 3-metilbenzil klorür, 4-metilbenzil klorür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür, 2-metil-1,4-benzodioksan, *N*-propilfitalimit, 4-vinilbenzil klorür, toluen, hekzan, dietileter ve dimetilformamit (DMF).

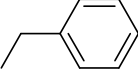
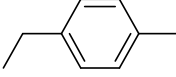
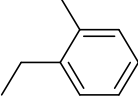
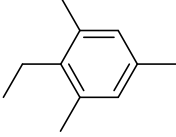
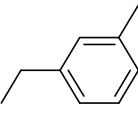
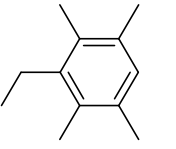
Clinicaland Laboratory Standards Institue (CLSI) tarafından tavsiye edilen agar dilüsyon yöntemi takip edilerek Ag(I)-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Minimal inhibitör konsantrasyonları (MİK) bakteri ve mantar suşlarına karşı test edilmiştir. Bakteri suşları; *Staphylococcus aureus* ATCC 25922, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Escherichiacoli* ATCC 25922, *Pseudomonasaeruginosa* ATCC 27853 American Type Culture Collection (ATCC) Rockville, MD tarafından elde edilmiştir. Mantar suşları; *Candidaalbicans* ve *Candidatropicalis* Ege Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Ana Bilim Dalı tarafından tavsiye edilen suşlar kullanılmıştır.

Elde edilen ürünlerin yapıları çeşitli spektroskopik cihazlar kullanılarak aydınlatıldı. NMR spektrumları İnönü Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında CDCl₃ ve DMSO çözücülerini kullanılarak Bruker Ultra Sheild 300 MHz spektroskopisinde alındı. FT-IR spektrumları PyeUnicam spektroskopisinde KBr kullanılarak 400-4000 cm⁻¹ aralığında FT-IR alındı. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC Systemde kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0,32 mm, kolon dolgu büyüklüğü 025 µm ve sıcaklık aralığı -60 °C'den 325°C olan HP-5 kolonu ile GC-MS analizleri Shimadzu GCMS-QP2010 Plusda HP-5 kolonu kullanılarak yapıldı. Element analizleri CHNS-932

LECO cihazında İnönü Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında yapıldı. Erime noktaları, elektrotermal erime noktası tayin cihazı ile belirlendi.

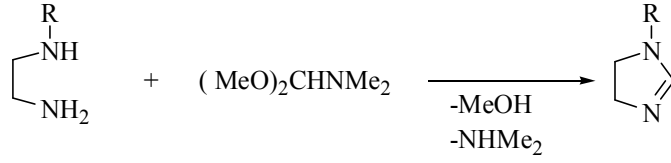
2.1. N-süstitue Etilendiaminlerin Sentezi

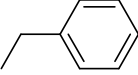
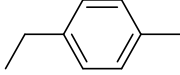
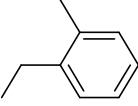
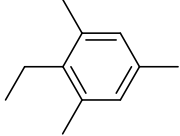
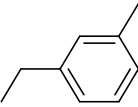
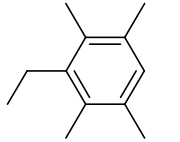


R	Verim (%)	R	Verim (%)
	78		79
	73		74
	71		85

Damıtılmış kuru etilendiaminin (50 ml, 750 mmol) içerisine metalik lityum (0.25 g, 36 mmol) küçük parçacıklar halinde ilave edildi. Ve kum banyosunda 110 °C-120°C de ısıtıldı. Soğutulduktan sonra hesaplanan alkil halojenür yavaş yavaş ilave edildi. 50 ml toluen ilave edilip 110 °C'de bir gün bekletildi. Soğutulup oluşan tuzun çökmesi sağlandı. Tuz süzülerek karışımdan ayrıştırıldı. DCM ile yıkandı. Kalan karışım damıtılarak toluen, DCM ve kalan etilendiamin fazlası uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım vakumda damıtıldı.

2.2. *N*-Süstitüye İmidazolinlerin Sentezi



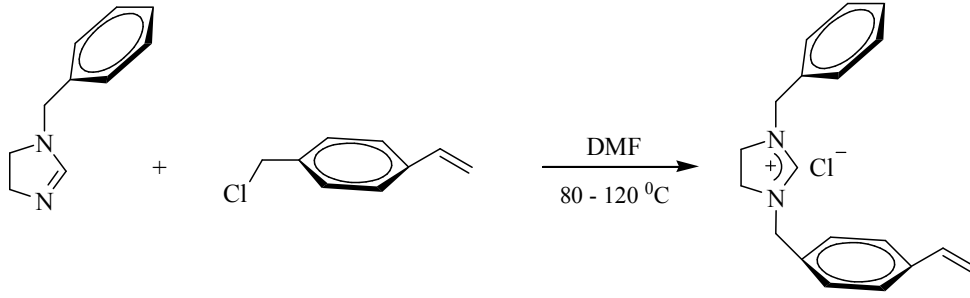
R	Verim (%)	R	Verim (%)
	72		79
	69		76
	74		81

N-alkiletilendiamin (10 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (10 mmol) karışımı 80-90 °C de 3 saat, yağ banyosunda 120 °C de 1 saat ısıtılarak karıştırıldı. MeOH ve HNMe₂ nin tepkime ortamından uzaklaşması sağlandı. Tepkime sonunda uçucular vakumda uzaklaştırıldı. Ve kalan yağimsı kısım vakumda damıtıldı.

2.3. 1,3-disüstitüye İmidazolinyum Tuzlarının Sentezi, 1-3

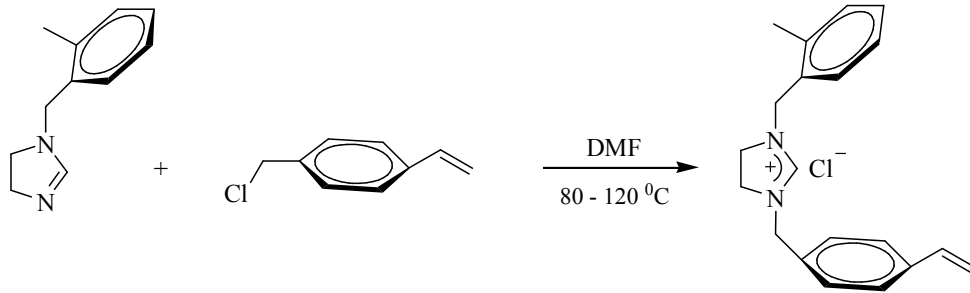
Vinil, ftalimit, dioksan gibi fonksiyonel grup içeren imidazolinyum tuzları kuarternizasyon yöntemi ile sentezlendi.

2.3.1. 1-(4-vinilbenzil)-3-benzilimidazolinyum klorür, 1a



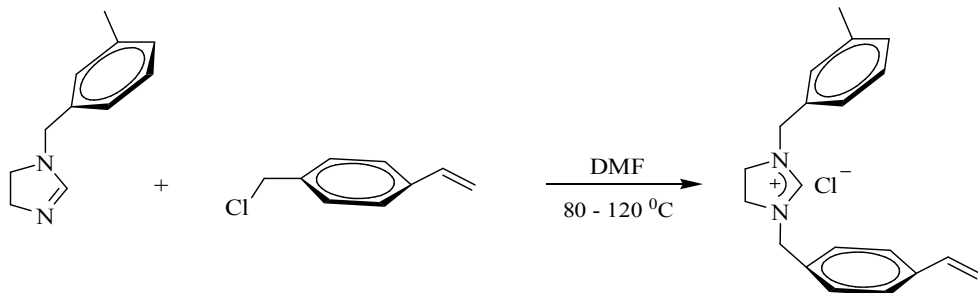
1-benzylimidazolin bileşiği (1,6 g, 10mmol) ile 4-vinilbenzil klorür (1.53 g, 10 mmol) kuru DMF çözeltisinde 1 gün 70-80 °C'de ve 3 saat 120 °C'de yağ banyosunda ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımı üzerine kuru eter ilave edilip çöken beyaz katı filtre edildi. Ham ürün alkol-eter karışımında kristallendirildi. Verim: % 79 (2.48 g); e.n: 112-114 °C; $\nu_{(CN)}$: 1660.4 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ClN}_2$: C:72.71; H: 7.07; N: 8.93. Bulunan: C:72.70; H: 7.05; N: 8.91.

2.3.2. 1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)imidazolinyum klorür, 1b



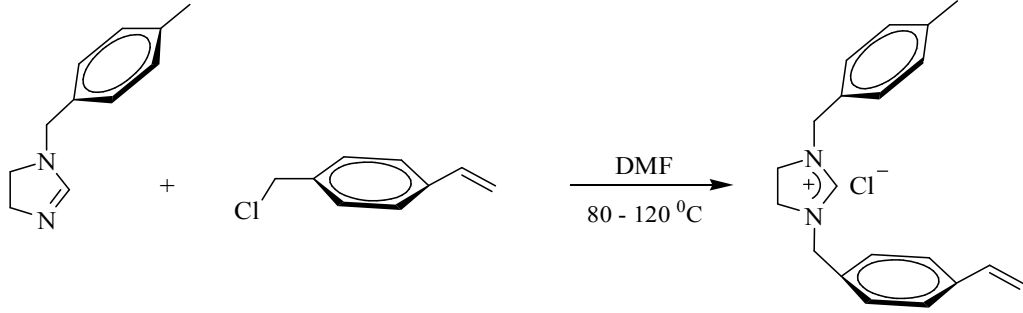
1b bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(2-metilbenzil)imidazolin (1,74 g, 10 mmol) ve 4-vinilbenzil klorürden (1,53 g, 10 mmol) sentezlendi. Verim: % 71 (2.3 g); e.n: 247-249 °C; $\nu_{(CN)}$: 1660.7 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{ClN}_2$: C: 73.26; H: 7.38; N: 8.54. Bulunan: C: 73.25; H: 7.36; N: 8.53.

2.3.3. 1-(4-vinilbenzil)-3-(3-metilbenzil)imidazolinyum klorür, 1c



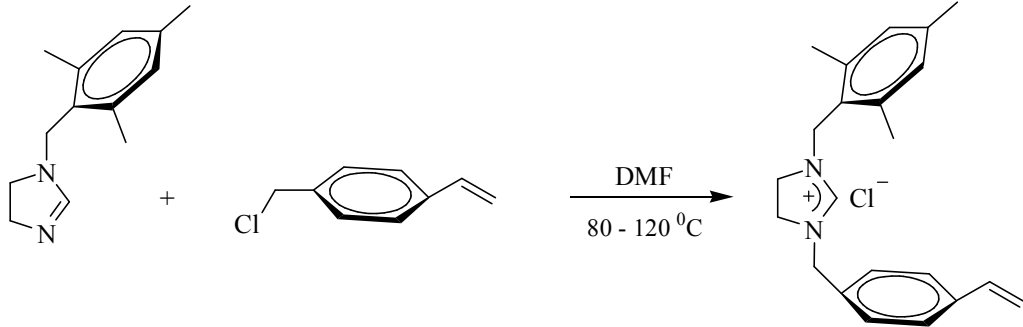
1c bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(3-metilbenzil)imidazolin (1,74 g, 10 mmol) ve 4-vinilbenzil klorürden (1,53 g, 10mmol) sentezlendi. Verim: % 74 (2.4 g); e.n: 134-136 °C; $\nu_{(CN)}$: 1661.8 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{ClN}_2$: C: 73.26; H: 7.38; N: 8.54. Bulunan: C: 73.24; H: 7.37; N: 8.53.

2.3.4. 1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolinyum klorür, **1d**



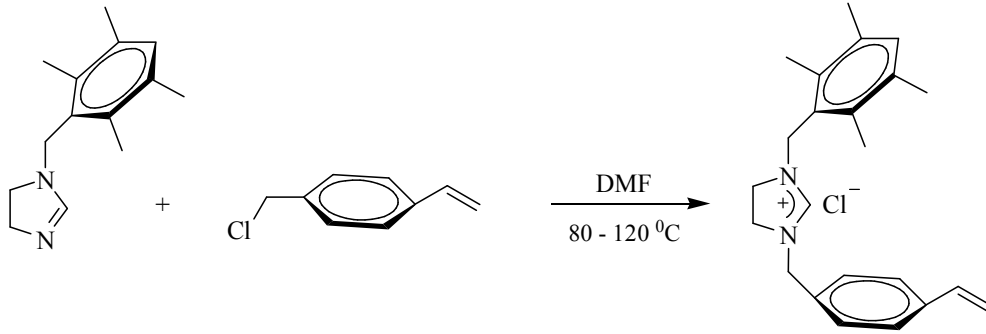
1d bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(4-benzil)imidazolin bileşiği (1,74 g, 10 mmol) ile 4-vinilbenzil klorürden (1,53 g, 10 mmol) sentezlendi. Verim: % 81 (2.6 g); e.n: 198-200 °C; $\nu_{(CN)}$: 1659.9 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{ClN}_2$: C: 73.26; H: 7.38; N: 8.54. Bulunan: C: 73.25; H: 7.36; N: 8.53.

2.3.5. 1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum klorür, **1e**



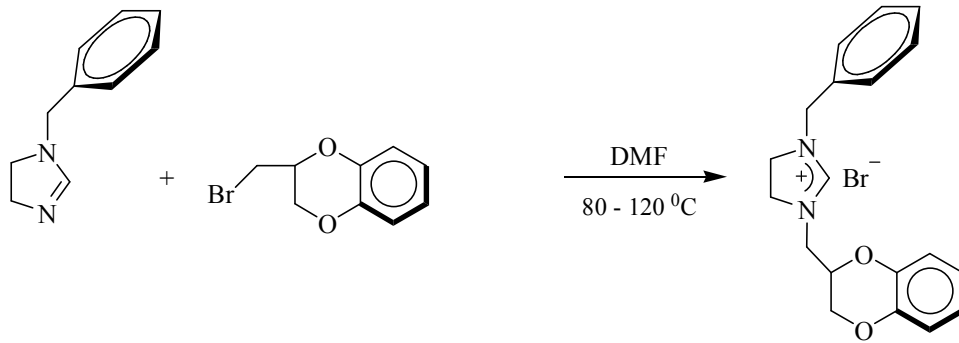
1e bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin bileşiği (1,2 g, 6 mmol) ile 4-vinilbenzil klorürden (0,9 g, 6 mmol) sentezlendi. Verim: % 81 (1.8 g); e.n: 218-220 °C; $\nu_{(CN)}$: 1659.7 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{ClN}_2$: C: 74.21; H: 7.93; N: 7.87. Bulunan: 74.22; H: 7.91; N: 7.86.

2.3.6. 1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinyum klorür, 1f



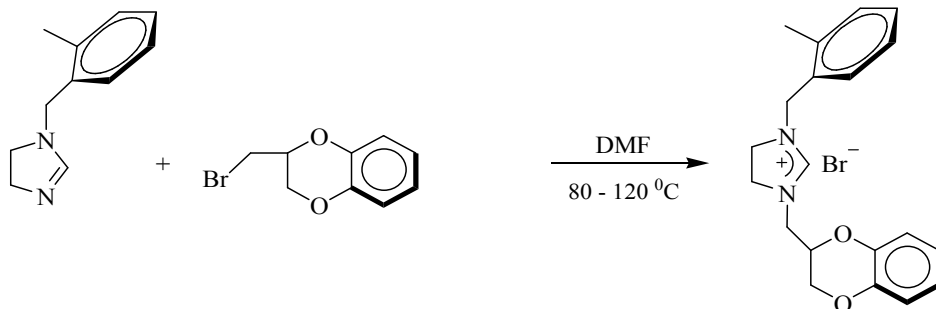
1f bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin bileşiği (1,5 g, 7 mmol) ile 4-vinilbenzil klorürden (1,06 g, 7 mmol) sentezlendi. Verim: % 80 (1.68 g); e.n: 238-240 °C; ν_{CN} : 1660.8 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{ClN}_2$: C: 74.67; H: 8.17; N: 7.57. Bulunan: C: 74.66; H: 8.15; N: 7.56.

2.3.7. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilimidazolinyum bromür, 2a



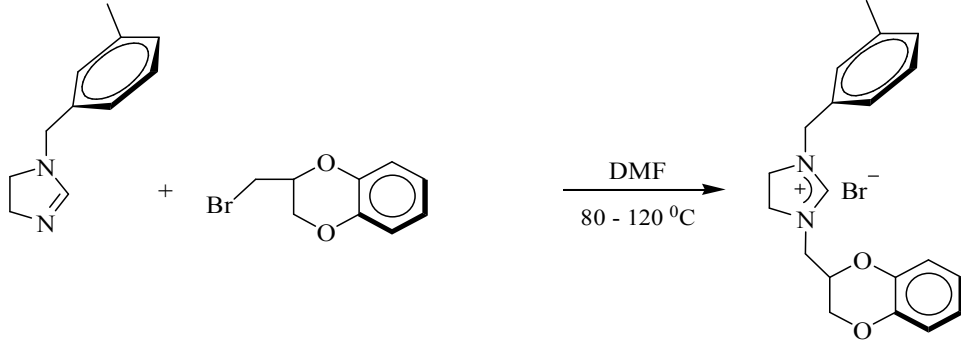
2a bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle 1-benzilimidazolin (1,6 g, 10 mmol) ile 2-bromometil-1,4-benzodiokсандan (2,30 g, 10mmol) sentezlendi. Verim: % 78 (3 g); e.n: 112-114 °C; ν_{CN} : 1651.9 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{BrN}_2\text{O}_2$: C: 58.47; H: 5.47; N: 7.18. Bulunan: C: 58.46; H: 5.46; N: 7.16.

2.3.8. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 2b



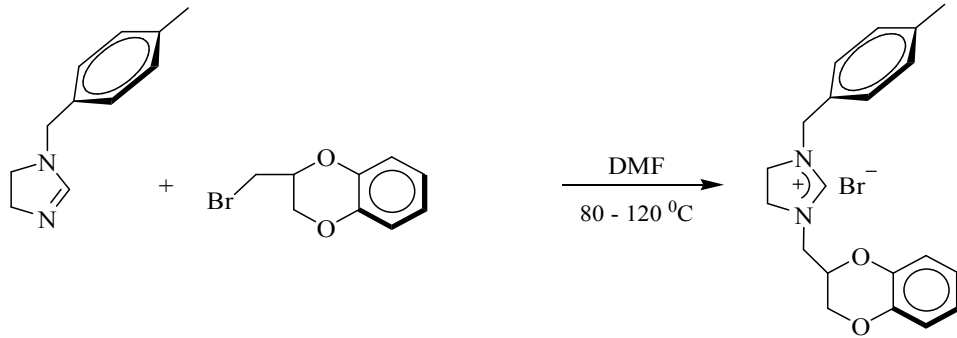
2b bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(2-metilbenzil)imidazolin (1,74 g, 10 mmol) ile 2-bromometil-1,4-benzodioksandan (2,30 g, 10 mmol) sentezlendi. Verim: % 72; (2.88 g); e.n: 97-99⁰C; $\nu_{(CN)}$: 1644.6 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{BrN}_2\text{O}_2$: C: 59.41; H: 5.98; N: 6.93. Bulunan: C: 59.40; H: 5.96; N: 6.92.

2.3.9. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 2c



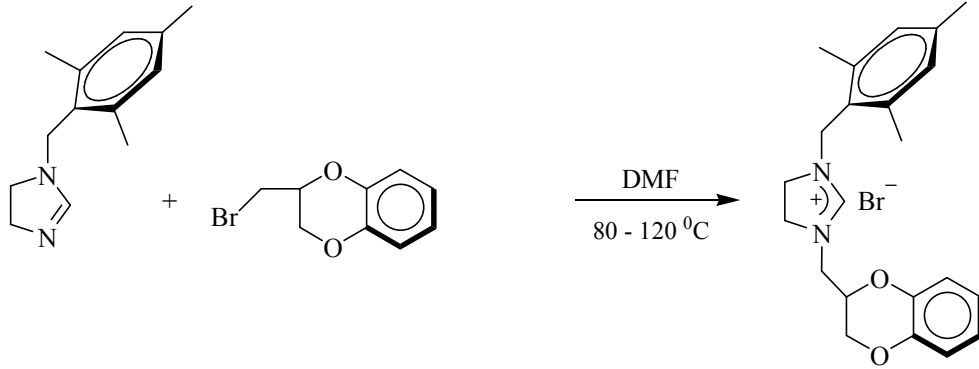
2c bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(3-metilbenzil)imidazolin (1,74 g, 10 mmol) ile 2-bromometil-1,4-benzodioksandan (2,30 g, 10 mmol) sentezlendi. Verim: % 71 (2.9 g); e.n: 105-108⁰C; $\nu_{(CN)}$: 1651.8 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{BrN}_2\text{O}_2$: C: 59.41; H: 5.98; N: 6.93. Bulunan: C: 59.39; H: 5.97; N: 6.91.

2.3.10. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 2d



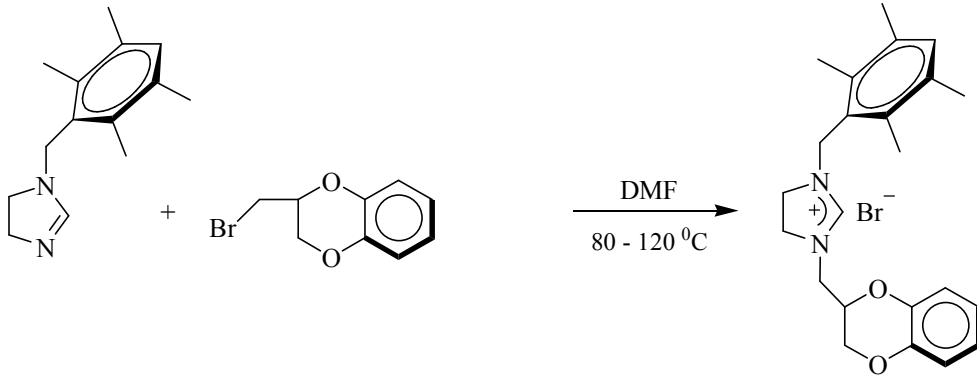
2d bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(4-metilbenzil)imidazolin (1,74 g, 10 mmol) ile 2-bromometil-1,4-benzodioksandan (2,30 g, 10 mmol) sentezlendi. Verim: % 71 (3.1 g); e.n: 150-153⁰C; $\nu_{(CN)}$: 1652.3 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{BrN}_2\text{O}_2$: C: 59.41; H: 5.98; N: 6.93. Bulunan: C: 59.42; H: 5.96; N: 6.92.

2.3.11. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum bromür, 2e



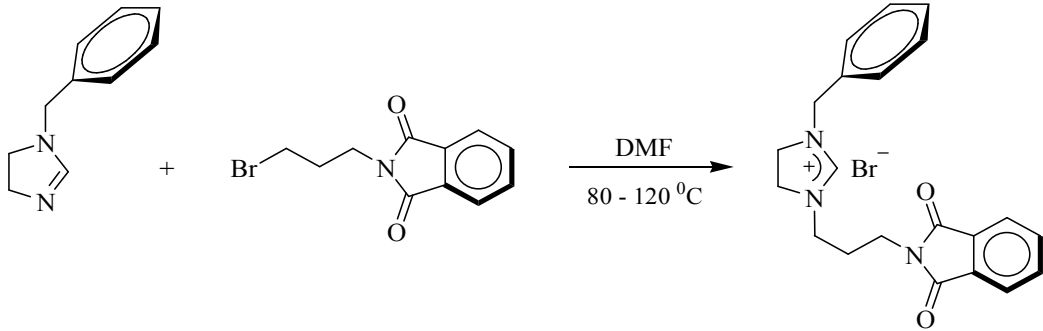
2e bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin (1,2 g, 6 mmol) ile 2-bromometil-1,4-benzodiokсандan (1,35 g, 6mmol) sentezlendi. Verim: % 80 (2 g); e.n: 155-158 °C $\nu_{(CN)}$: 1634.7 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{BrN}_2\text{O}_2$: C: 66.11; H: 6.53; N: 6.48. Bulunan: C: 66.09; H: 6.51; N: 6.47.

2.3.12. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinyum bromür, 2f



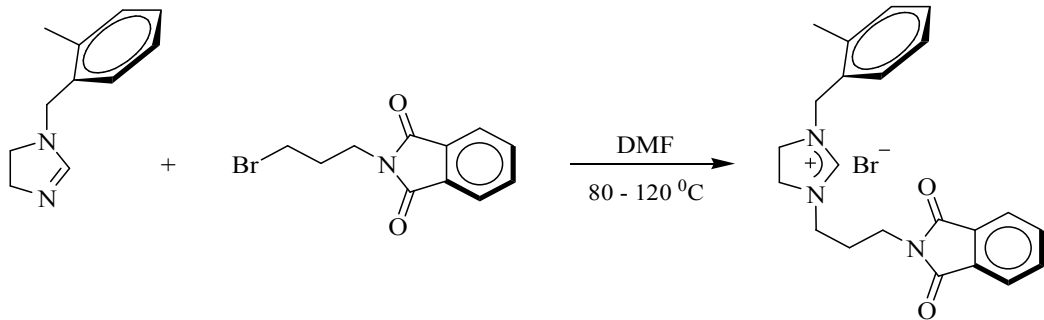
2f bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin (1,5 g, 7 mmol) ile 2-bromometil-1,4-benzodiokсандan (1,6 g, 7 mmol) sentezlendi. Verim: % 78; (2.4 g); e.n: 205-207 °C; $\nu_{(CN)}$: 1645.8 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{BrN}_2\text{O}_2$: C: 61.88; H: 6.77; N: 6.28. Bulunan: C: 61.89; H: 6.76; N: 6.26.

2.3.13. 1-(*N*-propilftalimit)-3-benzilimidazolinyum bromür, 3a



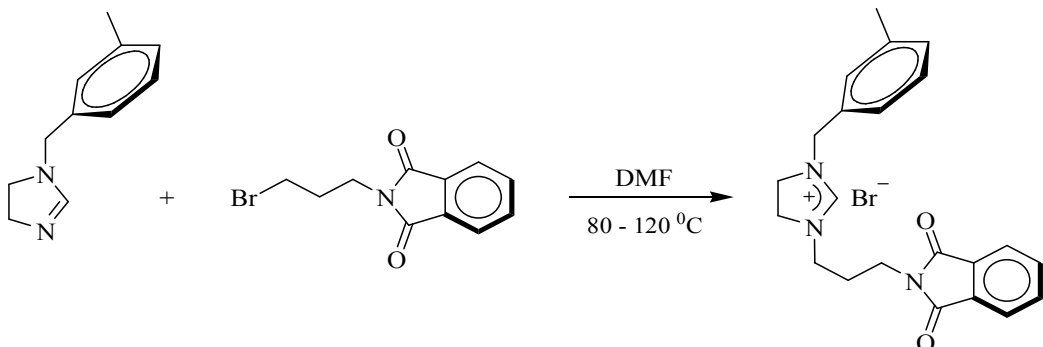
3a bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle 1-benzilimidazolin (1,6 g, 10mmol) ile *N*-(3-bromopropil)ftalimitten (2,70 g, 10 mmol) sentezlendi. Verim: % 75 (3.2 g); e.n: 157-159 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1645.4 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{BrN}_3\text{O}_2$: C: 58.75; H: 5.40; N: 9.79. Bulunan: C: 58.73; H: 5.38; N: 9.78.

2.3.14. 1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 3b



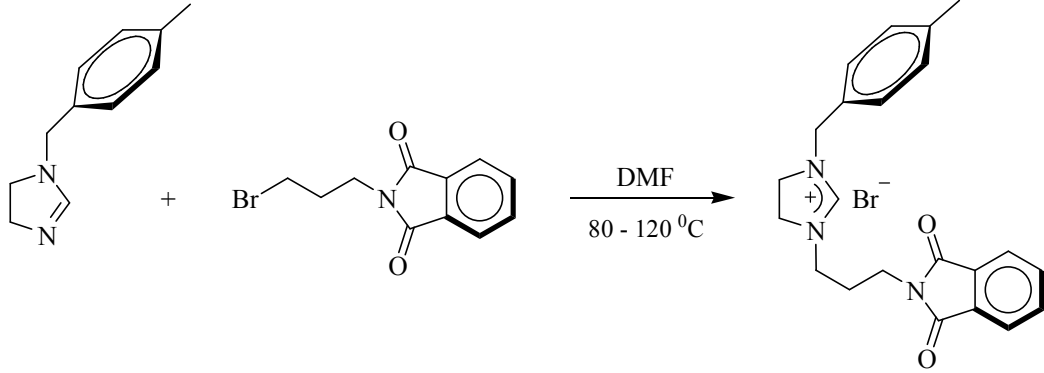
3b bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(2-metilbenzil)imidazolin (1,74 g, 10 mmol) ile *N*-(3-bromopropil)ftalimitten (2,70 g, 10 mmol) sentezlendi. Verim: % 70 (3 g); e.n: 194-197 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1651.5 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{BrN}_3\text{O}_2$: C: 59.60; H: 5.68; N: 9.48. Bulunan: C: 59.59; H: 5.66; N: 9.47.

2.3.15. 1-(*N*-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 3c



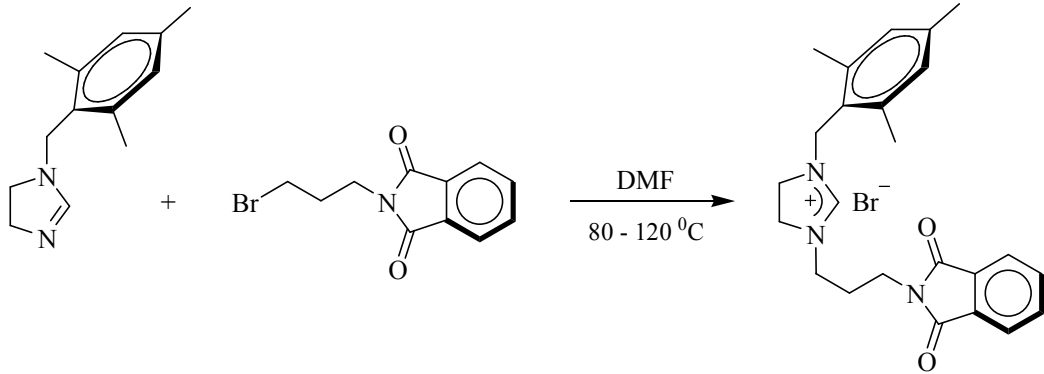
3c bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(3-metilbenzil)imidazolin (1,74 g, 10 mmol) ve *N*-(3-bromopropil)ftalimitten (2,70 g, 10 mmol) sentezlendi. Verim: % 73 (3 g); e.n: 131-133 °C; $\nu_{(CN)}$: 1645.1 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{BrN}_3\text{O}_2$: C: 59.60; H: 5.68; N: 9.48. Bulunan: C: 59.58; H: 5.67; N: 9.46.

2.3.16. 1-(*N*-propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)imidazolinyum bromür, **3d**



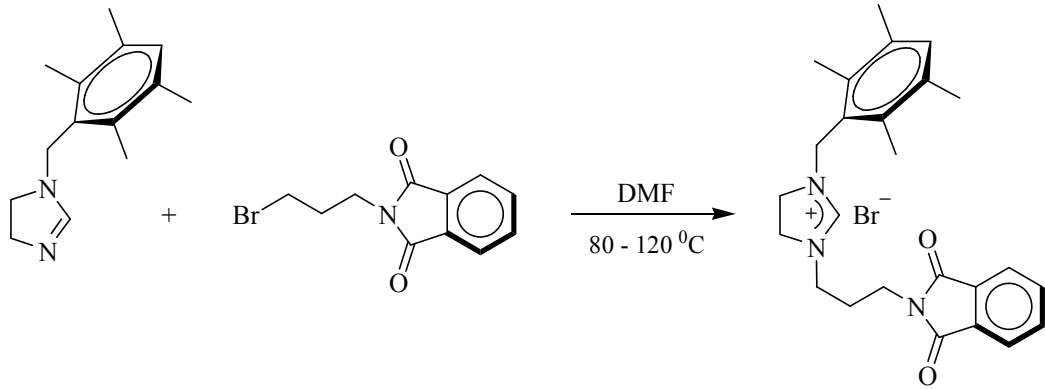
3d bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(4-metilbenzil)imidazolin (1,74 g, 10 mmol) ve *N*-(3-bromopropil)ftalimitten (2,70 g, 10 mmol) sentezlendi. Verim: % 75 (3.1 g); e.n: 183-185 °C; $\nu_{(CN)}$: 1651.7 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{BrN}_3\text{O}_2$: C: 59.60; H: 5.68; N: 9.48. Bulunan: C: 59.58; H: 5.67; N: 9.46.

2.3.17. 1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum bromür, **3e**



3e bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin (1,2 g, 6 mmol) ve *N*-(3-bromopropil)ftalimitten (1,58 g, 6 mmol) sentezlendi. Verim: % 81 (2.2 g); e.n: 208-211 °C; $\nu_{(CN)}$: 1633.7 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{BrN}_3\text{O}_2$: C: 61.15; H: 6.20; N: 8.91. Bulunan: C: 61.15; H: 6.18; N: 8.90.

2.3.18. 1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinyum bromür, 3f

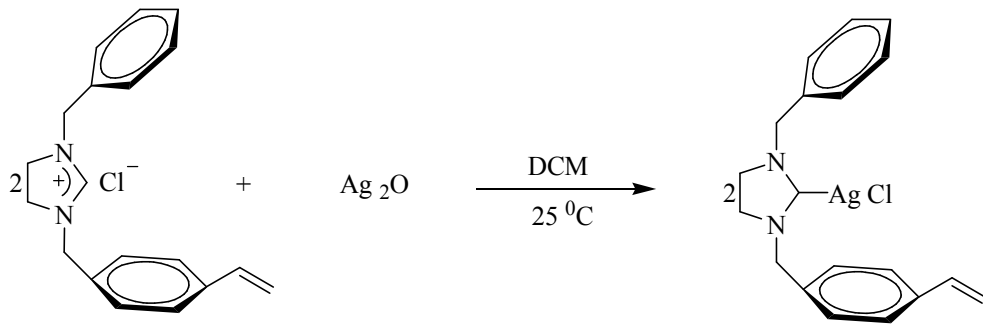


3f bileşiği, 1a bileşiğine benzer yöntemle 1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin (1,2 g, 7 mmol) ve *N*-(3-bromopropil)ftalimitten (1,88 g, 7 mmol) sentezlendi. Verim: % 77 (2.4 g); e.n: 205-207 °C; ν_{CN} : 1642.8 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{BrN}_3\text{O}_2$: C: 61.86; H: 6.44; N: 8.66. Bulunan: C: 61.85; H: 6.42; N: 8.65.

2.4. Fonksiyonel Grup İçeren Gümüş Komplekslerinin Sentezi, 4-6

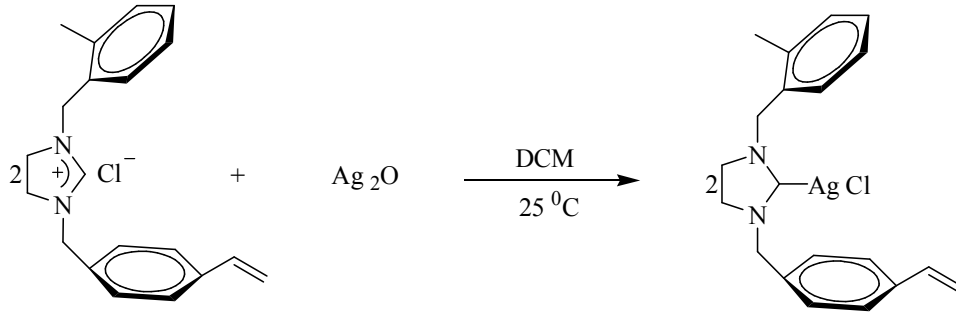
Vinil, ftalimit, dioksan gibi fonksiyonel grup içeren Ag-NHC kompleksleri karben öncülleri ve Ag_2O 'nun tepkimesi ile sentezlendi.

2.4.1. Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-benzilimidazolin-2-iliden]gümüş(I), 4a



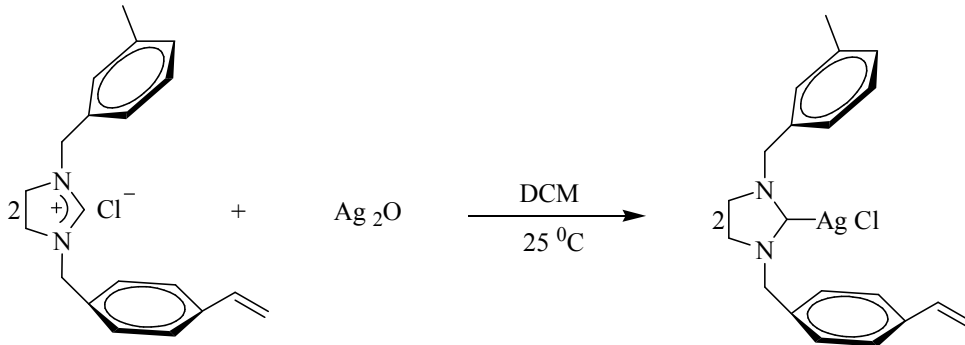
1-(4-vinilbenzil)-3-benzilimidazolinyum klorür (0,5 g, 1.6 mmol), Ag_2O (0.185g, 0.8 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kuru DCM çözeltisinde 1 gün oda sıcaklığında alüminyum folyoya sarılı halde karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon karışımı selit üzerinden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün DCM-eter karışımında kristallendirildi. Verim: % 75 (0.52 g); e.n: 146-148 °C; ν_{CN} : 1648.9 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{AgClN}_2$: C: 54.24; H: 5.03; N: 6.66. Bulunan: C: 54.21; H: 5.01; N: 6.65.

2.4.2. Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 4b



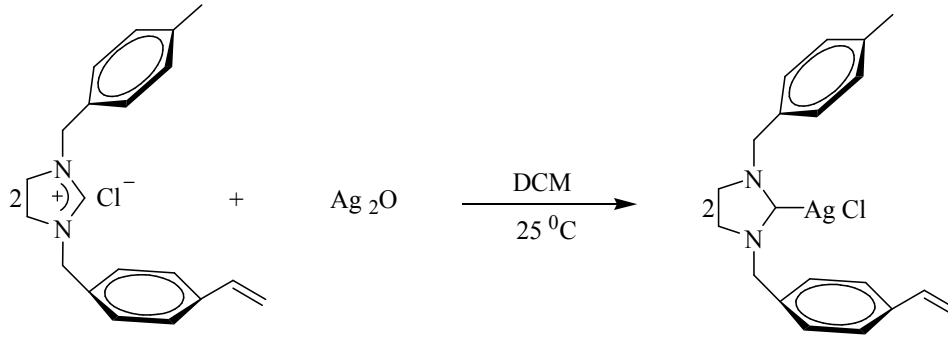
4b bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)imidazolinyum klorür (0,5 g, 1.6 mmol) ve Ag_2O 'den (0.185g, 0.8 mmol) sentezlendi. Verim: % 80 (0.55 g); e.n: $97-100^\circ\text{C}$; ν_{CN} : 1511.1cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{AgClN}_2$: C: 55.26; H: 5.33; N: 6.44. Bulunan: C: 55.24; H: 5.32; N: 6.42.

2.4.3. Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(3-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 4c



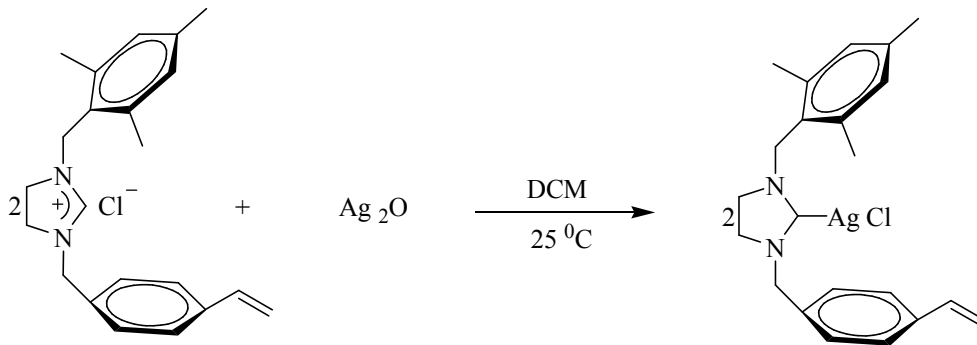
4c bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(4-vinilbenzil)-3-(3-metilbenzil)imidazolinyum (0,5 g, 1.6 mmol) ve Ag_2O 'den (0.185g, 0.8 mmol) sentezlendi. Verim: % 78 (0.53 g); e.n: $109-111^\circ\text{C}$; ν_{CN} : 1647.7cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{AgClN}_2$: C: 55.26; H: 5.33; N: 6.44. Bulunan: C: 55.25; H: 5.31; N: 6.42.

2.4.4. Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 4d



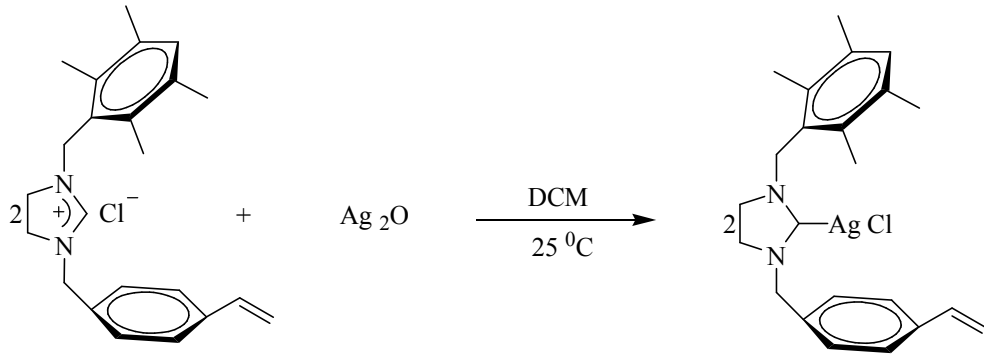
4d bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolinium klorür (0,5 g, 1.6 mmol) ve Ag_2O 'den (0.185g, 0.8 mmol) sentezlendi. Verim: %79 (0.54 g); e.n: $143-145^\circ\text{C}$; ν_{CN} : 1496.8 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{AgClN}_2$: C: 55.26; H: 5.33; N: 6.44. Bulunan: C: 55.25; H: 5.31; N: 6.42.

2.4.5. Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 4e



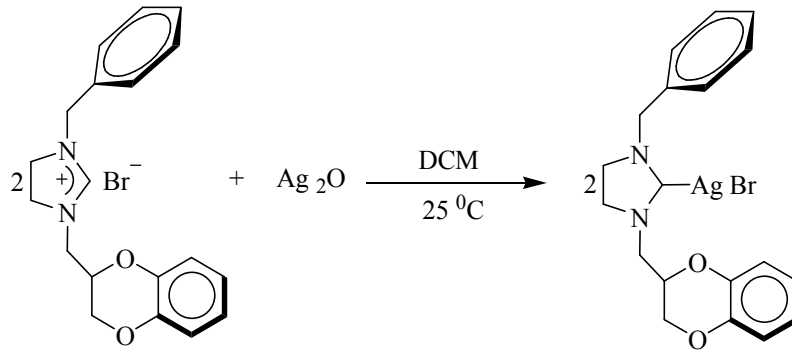
4e bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinium klorür (0,5g, 1.4 mmol) ve Ag_2O 'den (0.162 g, 0.7 mmol) sentezlendi. Verim: % 82 (0.54 g); e.n: $225-227^\circ\text{C}$; ν_{CN} : 1495.7 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{AgClN}_2$: C: 57.10; H: 5.88; N: 6.05. Bulunan: C: 57.08; H: 5.85; N: 6.03.

2.4.6. Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 4f



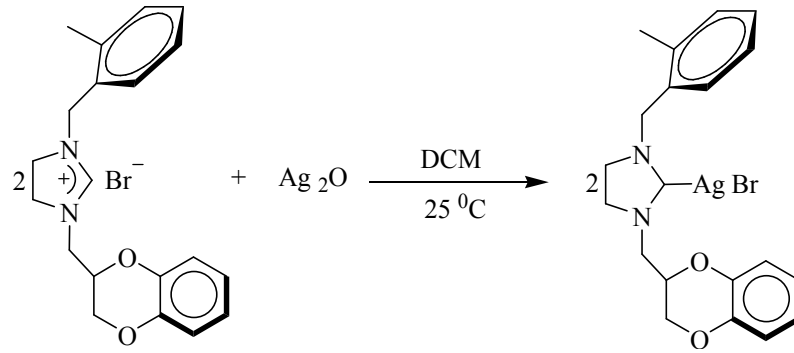
4f bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinium klorür (0,5 g, 1.35 mmol) ve Ag₂O'den (0.156 g, 0.68 mmol) sentezlendi. Verim: % 79 (0.52 g); e.n: 165-167 °C; $\nu_{(CN)}$: 1498.9 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan: C₂₃H₃₀AgClN₂: C: 57.94; H: 6.13; N: 5.88. Bulunan: C: 57.92; H: 6.12; N: 5.86.

2.4.7. Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilimidazolin-2-iliden]gümüş(I), 5a



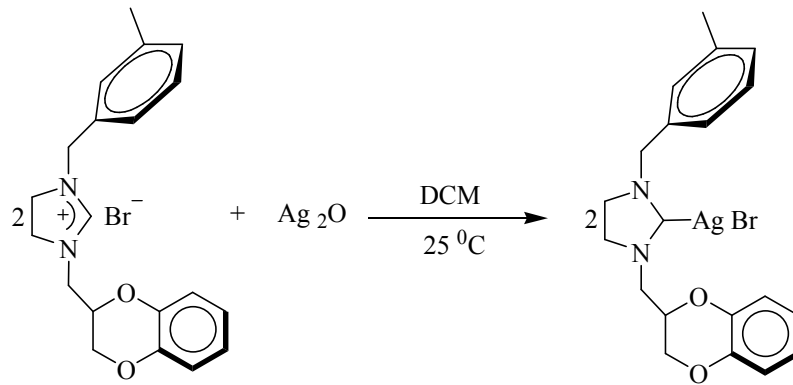
5a bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilimidazolinium bromür (0,5 g, 1.2 mmol) ve Ag₂O'den (0.15 g, 0.6 mmol) sentezlendi. Verim: % 81 (0.53 g); e.n: 153-155 °C; $\nu_{(CN)}$: 1493.1 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan: C₂₁H₂₂AgBrN₂O₂: C: 45.90; H: 4.26; N: 5.63. Bulunan: C: 45.88; H: 4.23; N: 5.61.

2.4.8. Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 5b



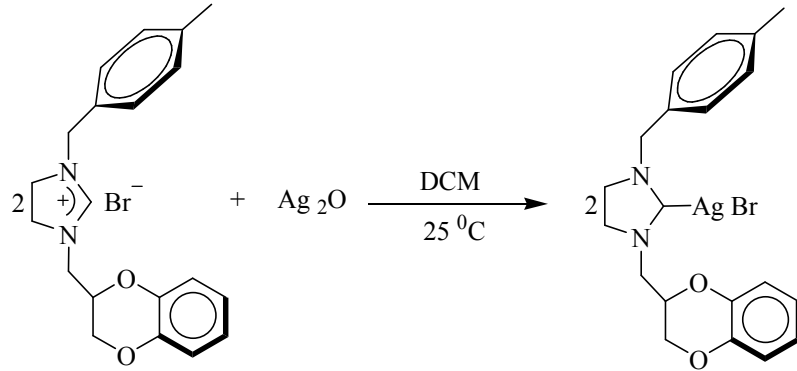
5b bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metilbenzil)imidazolinium bromür (0,5 g, 1.5 mmol) ve Ag_2O 'den (0.18 g, 0.8 mmol) sentezlendi. Verim: % 79 (0.54 g); e.n: $174\text{-}177^\circ\text{C}$; ν_{CN} : 1491.8 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{AgBrN}_2\text{O}_2$: C: 46.99; H: 4.54; N: 5.48. Bulunan: C: 46.98; H: 4.53; N: 5.47.

2.4.9. Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 5c



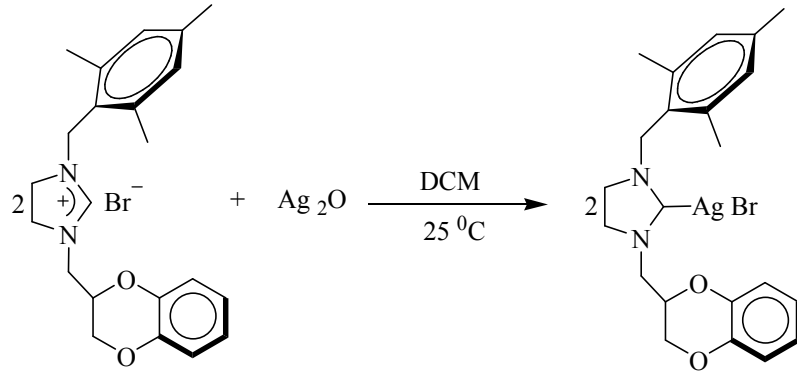
5c bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)imidazolinium bromür (0,5 g, 1.5 mmol) ve Ag_2O 'den (0.18g, 0.8 mmol) sentezlendi. Verim: % 83 (0.56 g); e.n: $182\text{-}185^\circ\text{C}$; ν_{CN} : 1492.7 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{AgBrN}_2\text{O}_2$: C: 46.99; H: 4.54; N: 5.48. Bulunan: C: 46.96; H: 4.52; N: 5.46.

2.4.10. Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 5d



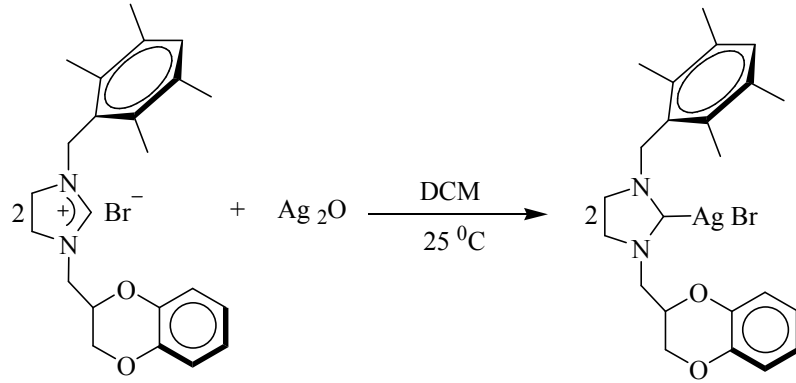
5d bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)imidazolinyum bromür (0,5 g, 1.5 mmol) ve Ag₂O'den (0.18 g, 0.8 mmol) bileşiğinden sentezlendi. Verim: % 85 (0.58 g); e.n: 193-195 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1497.2 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan: C₂₂H₂₄AgBrN₂O₂: C: 46.99; H: 4.54; N: 5.48. Bulunan: C: 46.98; H: 4.52; N: 5.46.

2.4.11. Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 5e



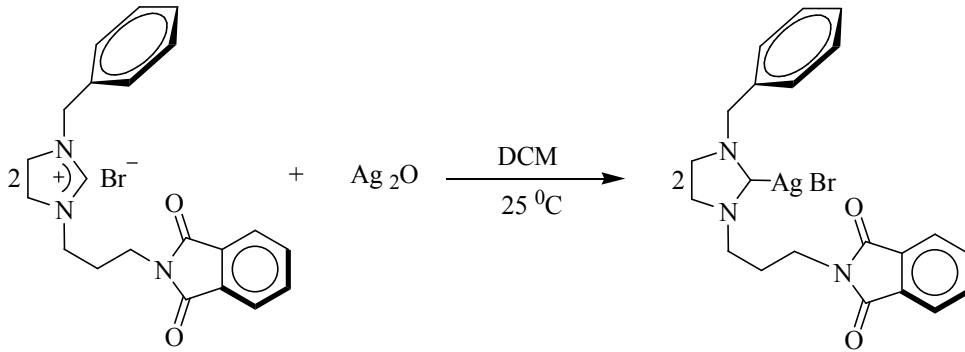
5e bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum bromür (0,5 g, 1.2 mmol) ve Ag₂O'den (0.13 g, 0.6 mmol) sentezlendi. Verim: % 83 (0.56 g); e.n: 182-185 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1493.2 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan: C₂₄H₂₈AgBrN₂O₂: C: 49.00; H: 5.05; N: 5.20. Bulunan: C: 48.98; H: 5.03; N: 5.19.

2.4.12. Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 5f



5f bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinium bromür (0,5 g, 1.1 mmol) ve Ag_2O 'den (0.13 g, 0.56 mmol) sentezlendi. Verim: % 85 (0.54 g); e.n: $105-107^\circ\text{C}$; ν_{CN} : 1492.5 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{AgBrN}_2\text{O}_2$: C: 49.93; H: 5.28; N: 5.06. Bulunan: C: 49.91; H: 5.25; N: 5.04.

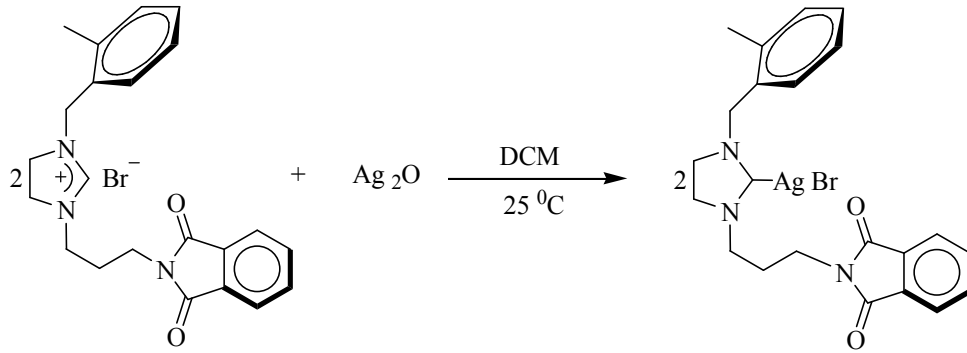
2.4.13. Bromo[1-(N-propilftalimit)-3-benzilimidazolin-2-iliden]gümüş(I), 6a



6a bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(N-propilftalimit)-3-benzilimidazolinium bromür (0,5 g, 1.2mmol) ve Ag_2O 'den (0.13 g, 0.6 mmol) sentezlendi. Verim: % 77 (0.49 g); e.n: $308-310^\circ\text{C}$; ν_{CN} : 1505.8 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{AgBrN}_3\text{O}_2$: C: 47.04; H: 4.14; N: 7.84. Bulunan: C: 47.02; H: 4.12; N: 7.83.

2.4.14. Bromo[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I),

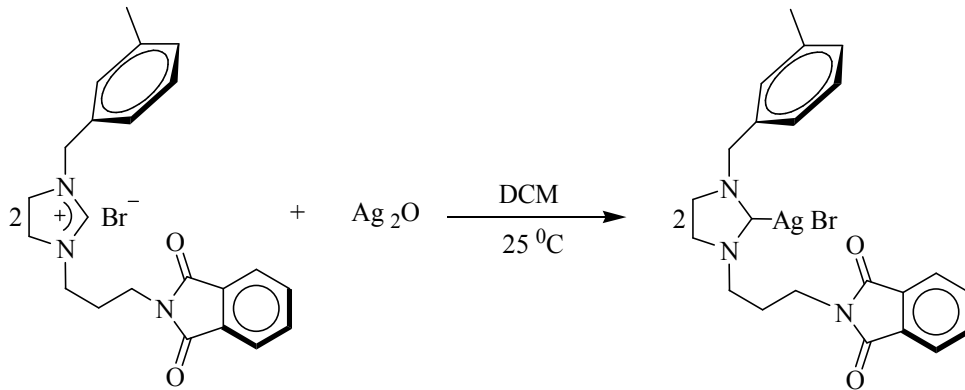
6b



6b bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-metilbenzil)imidazolinyum bromür (0,5 g, 1.1mmol) ve Ag_2O 'den (0.13g, 0.56 mmol) sentezlendi. Verim: % 76 (0.48 g); e.n: $295\text{-}297^\circ\text{C}$; $\nu_{(\text{CN})}$: 1503.6 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{AgBrN}_3\text{O}_2$: C: 48.02; H: 4.40; N: 7.64. Bulunan: C: 47.99; H: 4.38; N: 7.62.

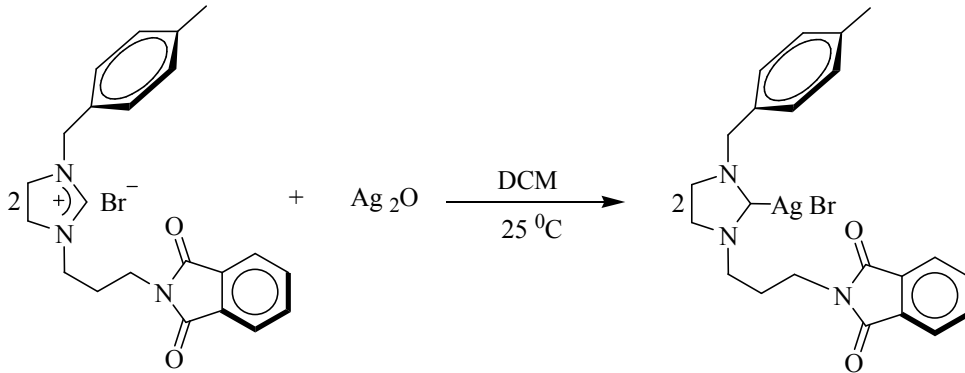
2.4.15. Bromo[1-(*N*-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I),

6c



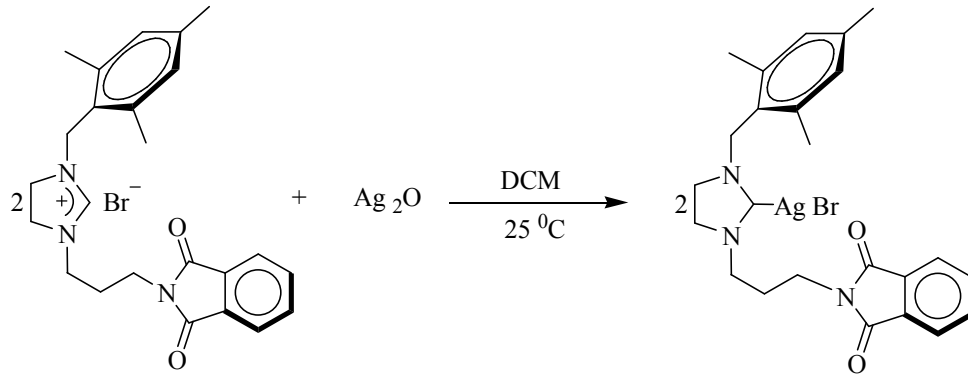
6c bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(*N*-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)imidazolinyum bromür (0,5 g, 1.1 mmol) ve Ag_2O 'den (0.13 g, 0.56 mmol) sentezlendi. Verim: % 79 (0.50 g); e.n: $288\text{-}290^\circ\text{C}$; $\nu_{(\text{CN})}$: 1505.6 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{AgBrN}_3\text{O}_2$: C: 48.02; H: 4.40; N: 7.64. Bulunan: C: 48.00; H: 4.39; N: 7.62.

**2.4.16. Bromo[1-(*N*-propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I),
6d**



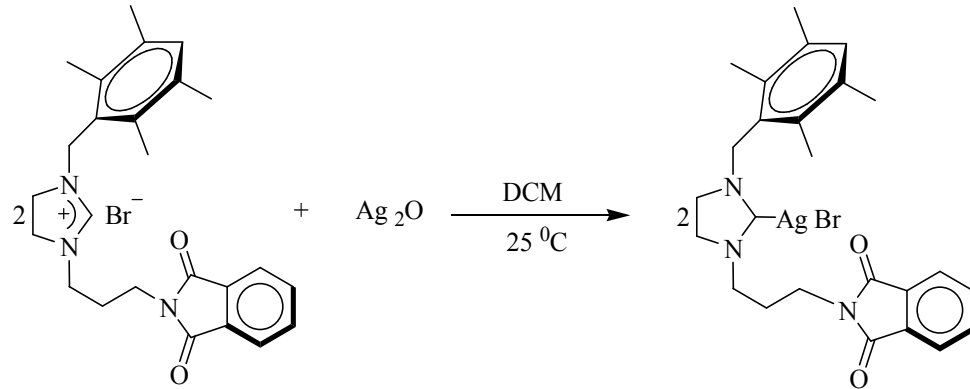
6d bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(*N*-propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)imidazolinyum bromür (0,5 g, 1.1 mmol) ve Ag_2O 'den (0.13 g, 0.56 mmol) sentezlendi. Verim: % 81 (0.51 g); e.n: $310\text{-}312\text{ }^\circ\text{C}$; $\nu_{(\text{CN})}$: 1505.4 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{AgBrN}_3\text{O}_2$: C: 48.02; H: 4.40; N: 7.64. Bulunan: C: 48.01; H: 4.37; N: 7.62.

2.4.17. Bromo[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 6e



6e bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum bromür (0,5 g, 1.1 mmol) ve Ag_2O 'den (0.12 g, 0.5 mmol) sentezlendi. Verim: % 84 (0.52 g); e.n: $193\text{-}195\text{ }^\circ\text{C}$; $\nu_{(\text{CN})}$: 1507.0 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{AgBrN}_3\text{O}_2$: C: 49.85; H: 4.88; N: 7.27. Bulunan: C: 49.83; H: 4.86; N: 7.25.

2.4.18. Bromo[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I), 6f

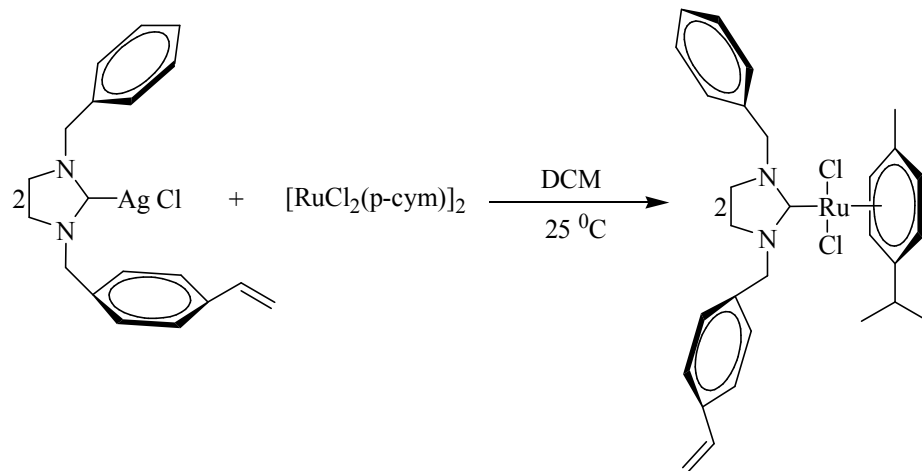


6f bileşiği, **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinium bromür (0,5 g, 1 mmol) ve Ag₂O'den (0.12 g, 0.5 mmol) sentezlendi. Verim: % 85 (0.53 g); e.n:119-120 °C; ν_{CN} : 1508.2 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan C₂₅H₃₀AgBrN₃O₂: C: 50.70; H: 5.11; N: 7.07. Bulunan: C: 50.68; H: 5.09; N: 7.08.

2.5. 1,3-disüstitüye-2-imidazolin Rutenyum Komplekslerinin Sentezi, 7-9

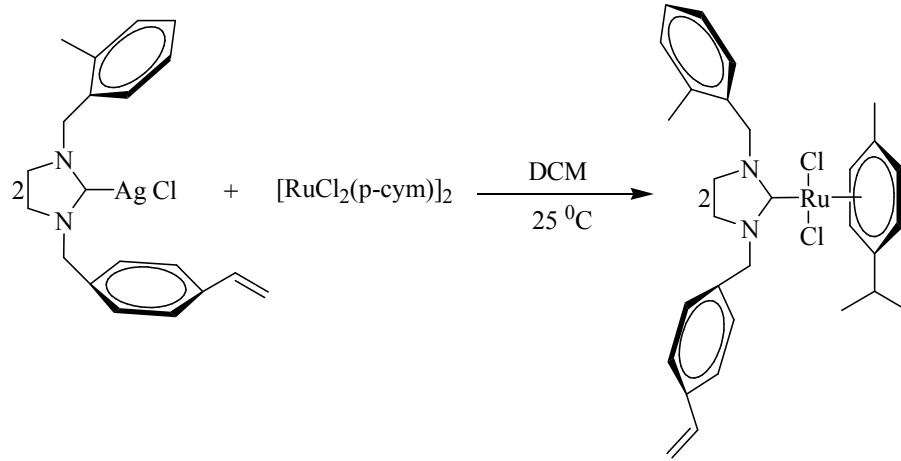
Vinil, ftalimit, dioksan gibi fonksiyonel grup içeren Ru-NHC kompleksleri, transmetalasyon yöntemi ile sentezlendi.

2.5.1. Dikloro[1-(4-vinilbenzil)-3-benzilimidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 7a



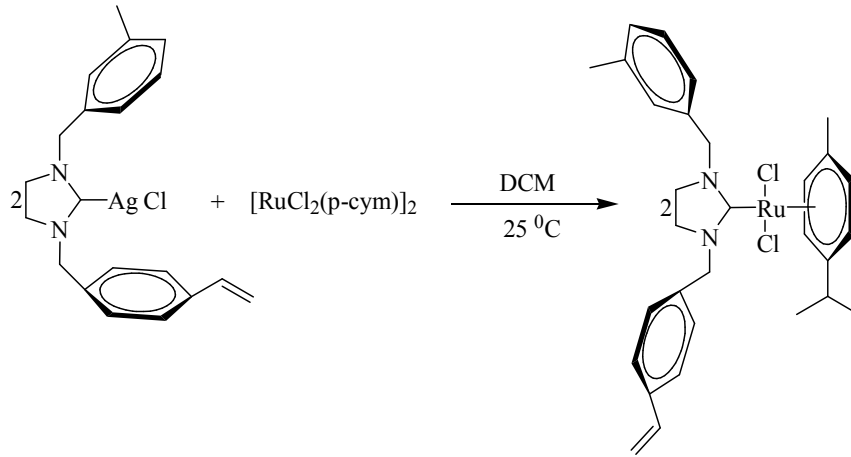
Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-benzilimidazolin-2-iliden]gümüş(I) bileşiği (0.14 g, 0.33mmol) ve $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ (0.1g, 0.16mmol) kuru DCM çözeltisinde 1 gün 25 °C de (oda sıcaklığında) alüminyum folyoya sarılı halde karıştırıldı. Argon gazı altında (inert ortamda) selitli filtreden geçirildi. Süzüntüdeki DCM nin fazlası vakumda çekildi. Az miktardaki DCM de çözünen kompleksin üzerine eter ilave edilip kristallendirildi. Verim: % 55 (0.14 g); e.n: 206-208 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1495.9 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{RuC}_{30}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2$: C: 60.19; H: 6.40; N: 4.68. Bulunan: C: 60.18; H: 6.38; N: 4.66.

2.5.2. Dikloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 7b



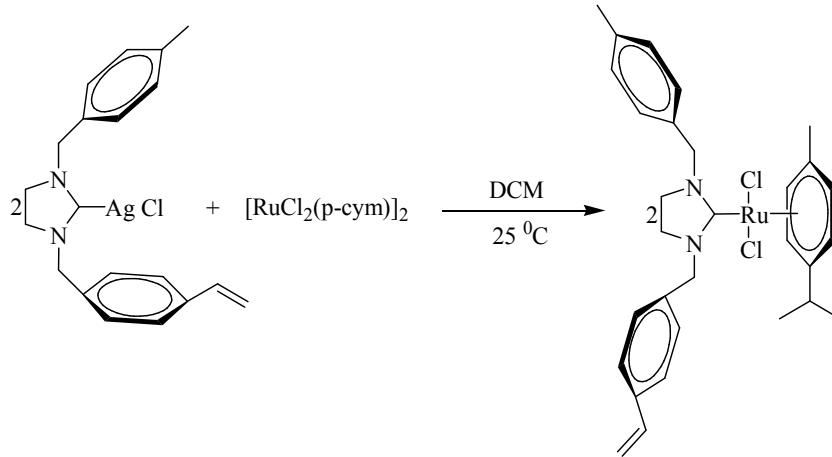
7b bileşiği, **7a** bileşiğine benzer yöntemle kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I) (0.14 g, 0.33 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ (0.1g, 0.16 mmol) bileşiğinden sentezlendi. Verim: % 53 (0.13 g); e.n: 208-210 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1488.7 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{RuC}_{31}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_2$: C: 60.78; H: 6.58; N: 4.57. Bulunan: C: 60.77; H: 6.56; N: 4.56.

2.5.3. Dikloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(3-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 7c



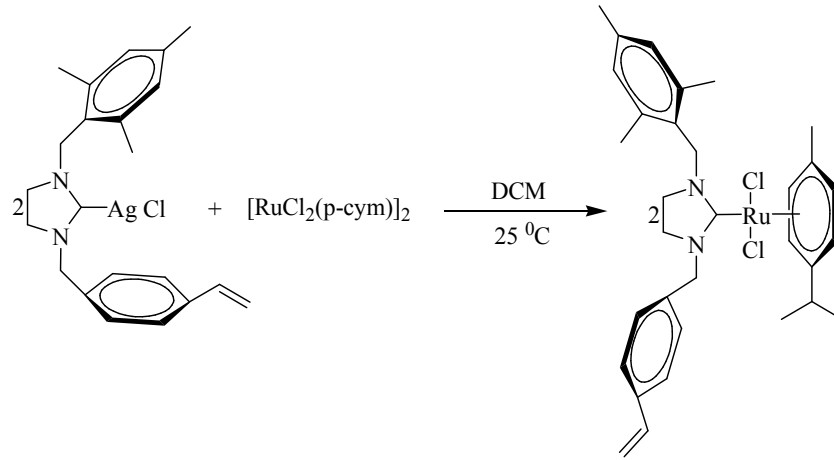
7c bileşiği, **7a** bileşiğine benzer yöntemle kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(3-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I) (0.14 g, 0.33 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ (0.1 g, 0.16 mmol) bileşiğinden sentezlendi. Verim: % 57 (0.14 g); e.n: 209-211 °C; ν_{CN} : 1496.4 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan. $\text{RuC}_{31}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_2$: C: 60.78; H: 6.58; N: 4.57. Bulunan: C: 60.76; H: 6.57; N: 4.56.

2.5.4. Dikloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 7d



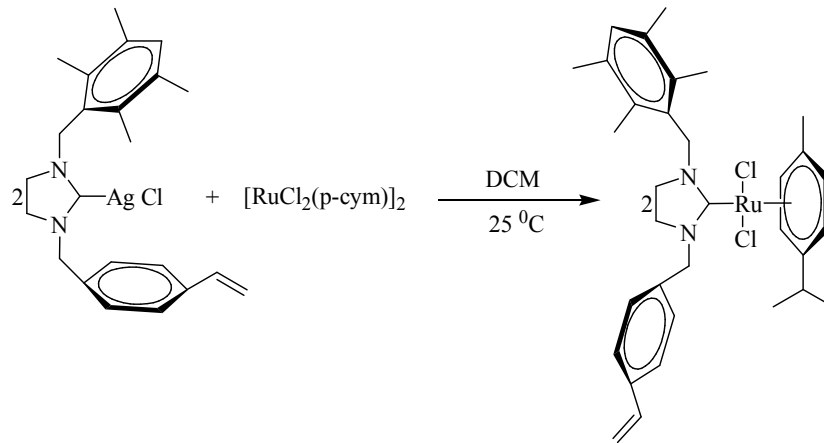
7d bileşiği, **7a** bileşiğine benzer yöntemle kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I) (0.14 g, 0.33 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ (0.1 g, 0.16 mmol) bileşiğinden sentezlendi. Verim: % 63 (0.15 g); e.n: 157-159 °C; ν_{CN} : 1488.8 cm^{-1} . Element Analizi: Hesaplanan: $\text{RuC}_{31}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_2$: C: 60.78; H: 6.58; N: 4.57. Bulunan: C: 60.76; H: 6.56; N: 4.56.

2.5.5. Dikloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 7e



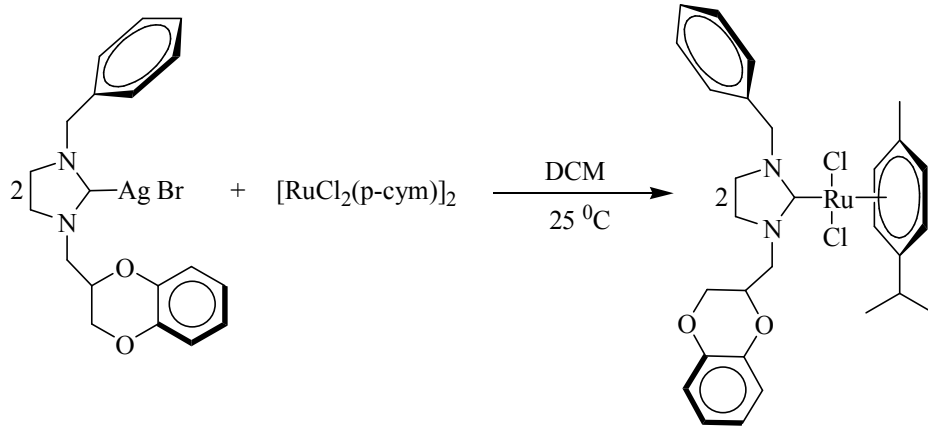
7e bileşiği, 7a bileşiğine benzer yöntemle kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I) (0.15 g, 0.33 mmol) ve [RuCl₂(*p*-cym)]₂ (0.1 g, 0.16 mmol) bileşiğinden sentezlendi. Verim: % 64 (0.16 g); e.n: 207-209 °C; ν_{CN} : 1487.5 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan: RuC₃₃H₄₄Cl₂N₂: C: 61.86; H: 6.92; N: 4.37. Bulunan: C: 61.84; H: 6.90; N: 4.36.

2.5.6. Dikloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 7f



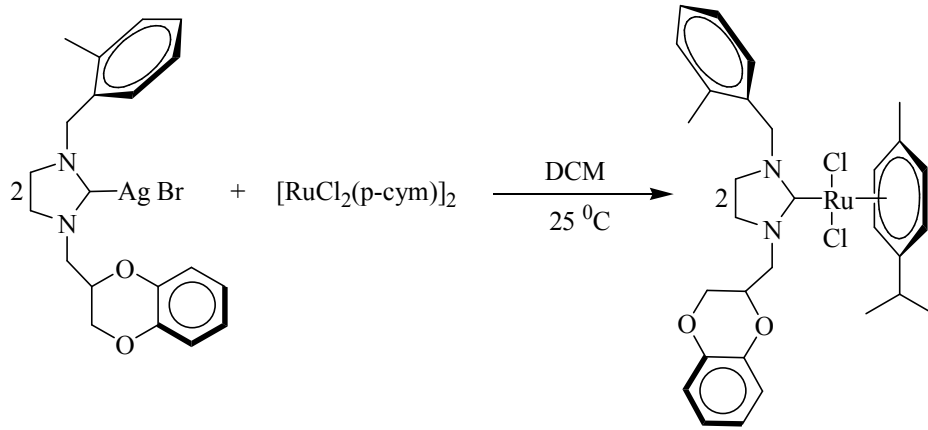
7f bileşiği, 7a bileşiğine benzer yöntemle kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I) (0.16 g, 0.33 mmol) ve [RuCl₂(*p*-cym)]₂ (0.1 g, 0.16 mmol) bileşiğinden sentezlendi. Verim: % 59 (0.15 g); e.n: 219-221 °C; ν_{CN} : 1471.9 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan: RuC₃₄H₄₆Cl₂N₂: C: 62.37; H: 7.08; N: 4.28. Bulunan: C: 62.35; H: 7.06; N: 4.26.

2.5.7. Dikloro[1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-benzilimidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 8a



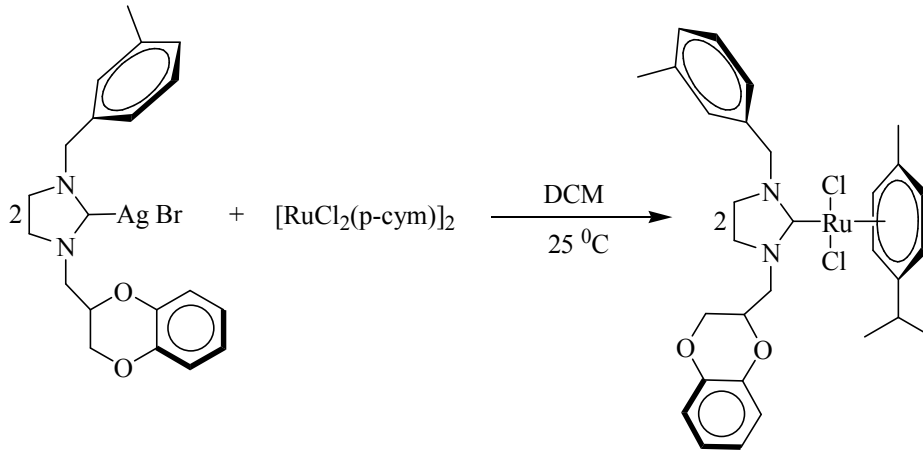
8a bileşiği, **7a** bileşiğine benzer yöntemle bromo[1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-benzilimidazolin-2-iliden]gümüş(I) (0.16 g, 0.33 mmol) ve [RuCl₂(*p*-cym)]₂ (0.1 g, 0.16 mmol) bileşiğinden sentezlendi. Verim: % 64 (0.16 g); e.n: 112-114 °C; ν_{CN} : 1493.0 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan: RuC₃₀H₃₈Cl₂N₂O₂: C: 57.14; H: 6.07; N: 4.44. Bulunan: C: 57.13; H: 6.06; N: 4.43.

2.5.8. Dikloro[1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-(2-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 8b



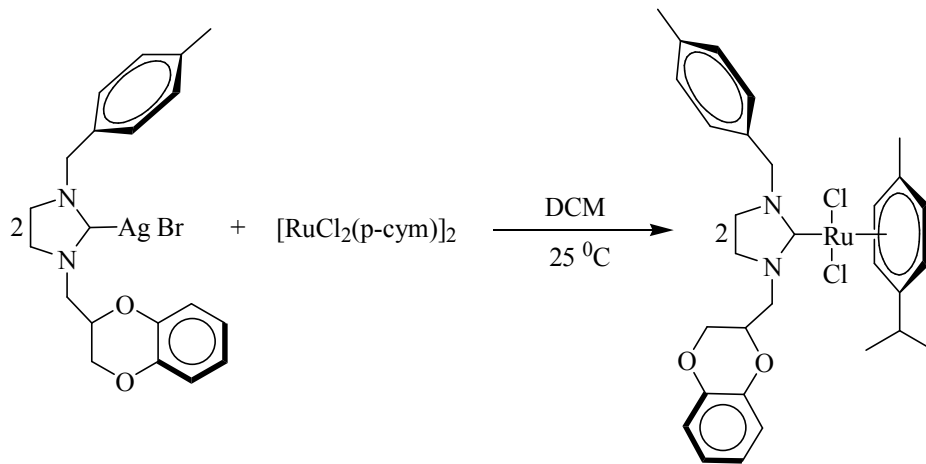
8b bileşiği, **7a** bileşiğine benzer yöntemle bromo[1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-(2-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I) (0.17 g, 0.33 mmol) ve [RuCl₂(*p*-cym)]₂'den (0.1 g, 0.16 mmol) sentezlendi. Verim: % 49 (0.13 g); e.n: 203-205 °C; ν_{CN} : 1493.2 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan: RuC₃₁H₄₀Cl₂N₂O₂: C: 57.76; H: 6.25; N: 4.35. Bulunan: C: 57.75; H: 6.24; N: 4.33.

2.5.9. Dikloro[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 8c



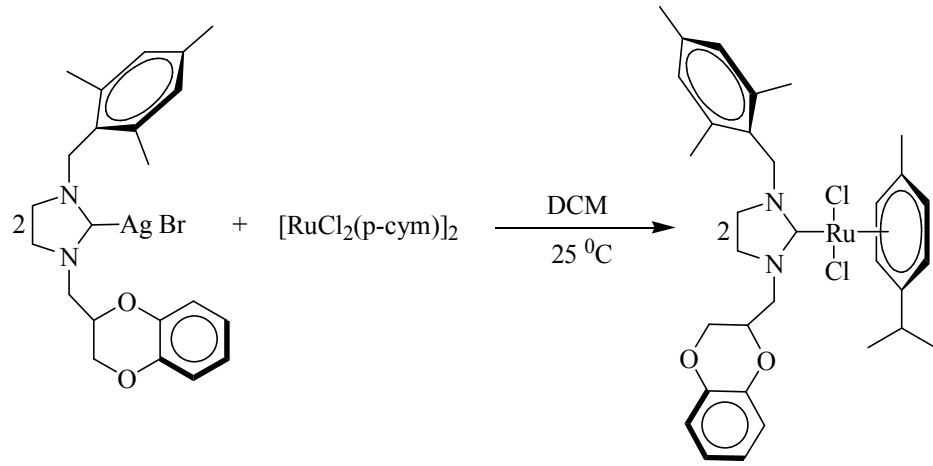
8c bileşiği, **7a** bileşiğine benzer yöntemle bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I) (0.17 g, 0.33 mmol) ve [RuCl₂(*p*-cym)]₂'den (0.1 g, 0.16 mmol) sentezlendi. Verim: % 56 (0.16 g); e.n: 204-206 °C; ν_{CN} : 1493.3 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan Ru: C₃₁H₄₀Cl₂N₂O₂: C: 57.76; H: 6.25; N: 4.35. Bulunan: C: 57.74; H: 6.24; N: 4.33.

2.5.10. Dikloro[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 8d



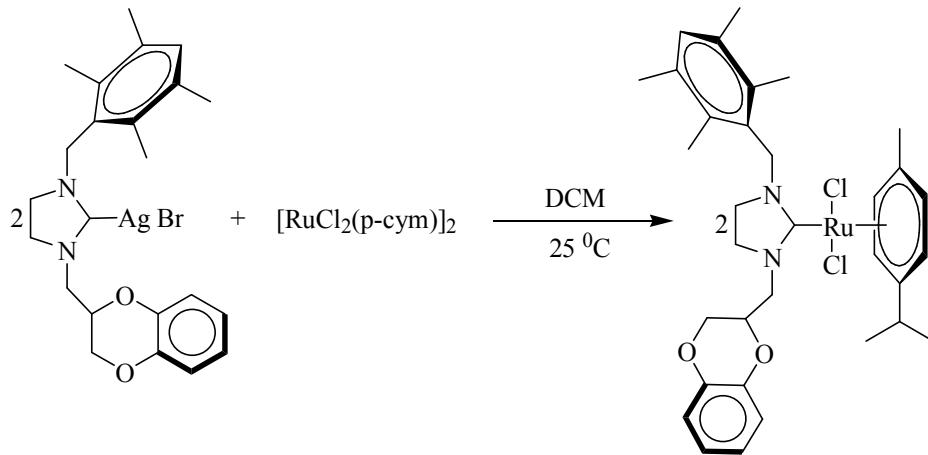
8d bileşiği, **7a** bileşiğine benzer yöntemle bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I) (0.17 g, 0.33 mmol) ve [RuCl₂(*p*-cym)]₂'den (0.1 g, 0.16 mmol) sentezlendi. Verim: % 60 (0.16 g); e.n: 167-169 °C; ν_{CN} : 1493.5 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan: RuC₃₁H₄₀Cl₂N₂O₂: C: 57.76; H: 6.25; N: 4.35. Bulunan: C: 57.74; H: 6.23; N: 4.34.

2.5.11. Dikloro[1-(2-metil-1,4-benzodioxan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 8e



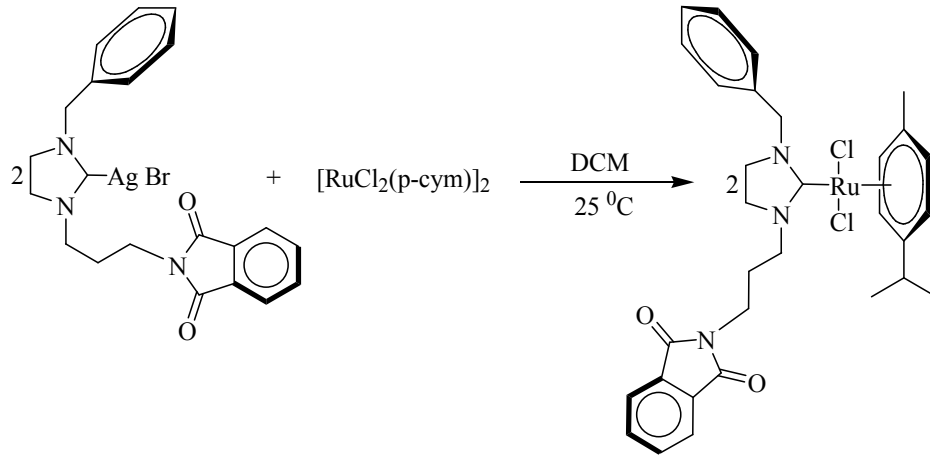
8e bileşiği, **7a** bileşiğine benzer yöntemle bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioxan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I) (0.18 g, 0.33 mmol) ve [RuCl₂(*p*-cym)]₂'den (0.1 g, 0.16 mmol) sentezlendi. Verim: % 62 (0.17 g); e.n: 191-193 °C; ν_{CN} : 1493.6 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan: RuC₃₃H₄₄Cl₂N₂O₂: C: 58.92; H: 6.59; N: 4.16. Bulunan: C: 58.90; H: 6.57; N: 4.14.

2.5.12. Dikloro[1-(2-metil-1,4-benzodioxan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 8f



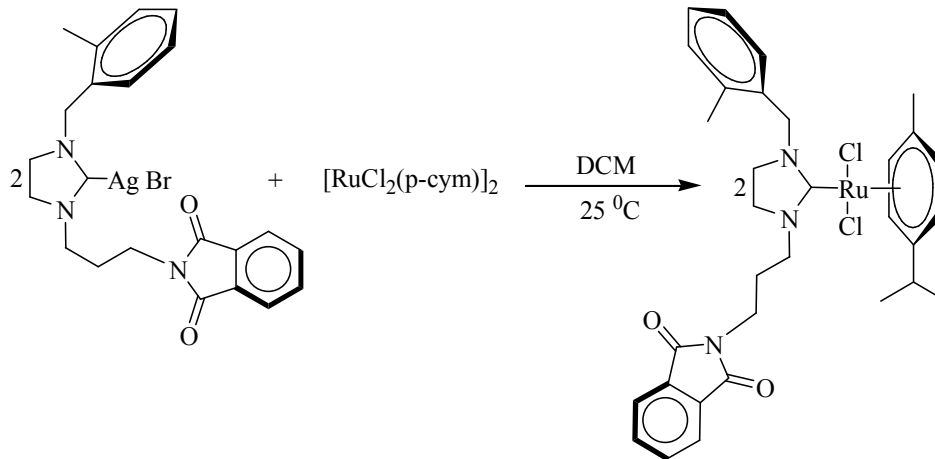
8f bileşiği, **7a** bileşiğine benzer yöntemle bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioxan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I) (0.18 g, 0.33 mmol) ve [RuCl₂(*p*-cym)]₂'den (0.1 g, 0.16 mmol) sentezlendi. Verim: % 64 (0.18 g); e.n: 191-193 °C; ν_{CN} : 1494.3 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan: RuC₂₅H₃₀BrN₂O₂: C: 59.47; H: 6.75; Cl, 10.33; N: 4.08. Bulunan: C: 59.46; H: 6.73; N: 4.06.

2.5.13. Dikloro[1-(*N*-propilftalimit)-3-benzilimidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 9a



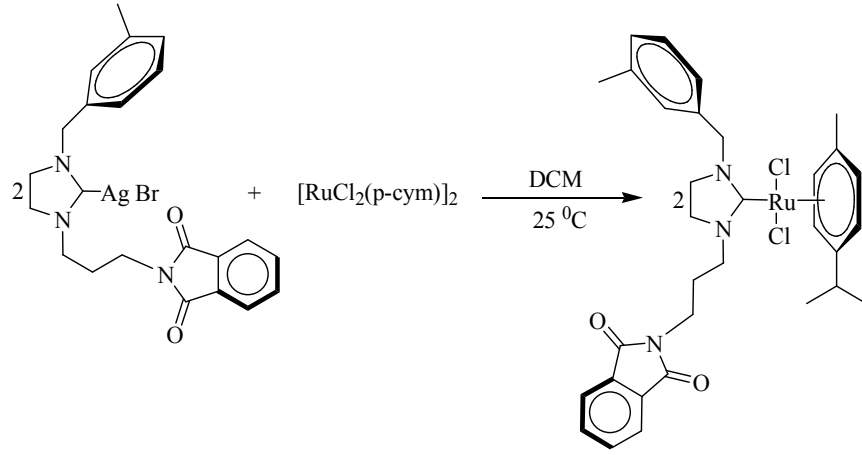
9a bileşiği, **7a** bileşiğine benzer yöntemle bromo[1-(*N*-propilftalimit)-3-benzilimidazol-2-iliden]gümüş(I) (0.175 g, 0.33 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ 'den (0.1 g, 0.16 mmol) sentezlendi. Verim: % 58 (0.17 g); e.n: 194-197 °C; ν_{CN} : 1434.3 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{RuC}_{32}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$: C: 57.39; H: 5.87; N: 6.27. Bulunan: C: 57.37; H: 5.87; N: 6.26.

2.5.14. Dikloro[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 9b



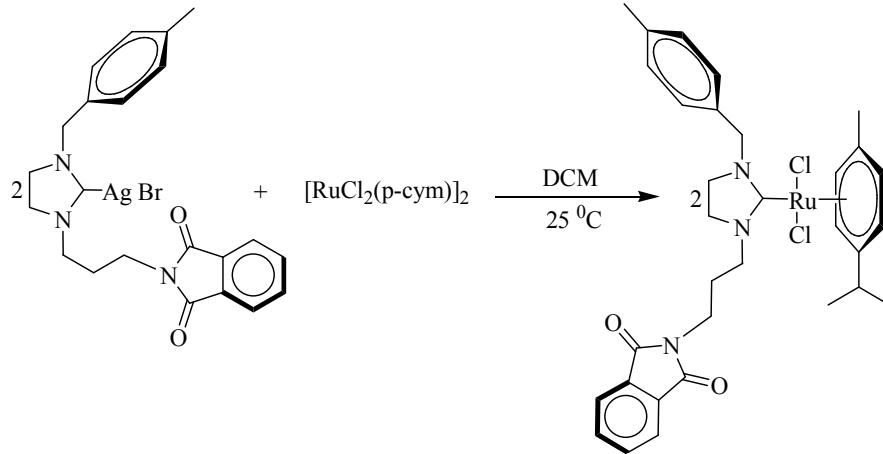
9b bileşiği, **7a** bileşiğine benzer yöntemle bromo[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I) (0.18 g, 0.33 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ 'den (0.1 g, 0.16 mmol) sentezlendi. Verim: % 61 (0.17 g); e.n: 195-197 °C; ν_{CN} : 1436.7 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{RuC}_{33}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$: C: 57.97; H: 6.04; N: 6.15. Bulunan: C: 57.95; H: 6.03; N: 6.13.

2.5.15. Dikloro[1-(*N*-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 9c



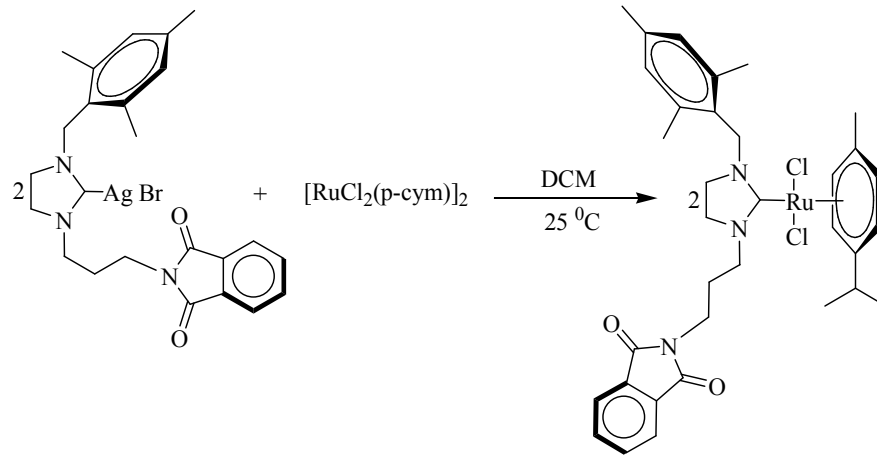
9c bileşiği, **7a** bileşiğine benzer yöntemle bromo[1-(*N*-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I) (0.18 g, 0.33 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ 'den (0.1 g, 0.16 mmol) sentezlendi. Verim: % 55 (0.15 g); e.n: 208-210 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1501.3 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{RuC}_{33}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$: C: 57.97; H: 6.04; N: 6.15. Bulunan: C: 57.96; H: 6.03; N: 6.13.

2.5.16. Dikloro[1-(*N*-propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 9d



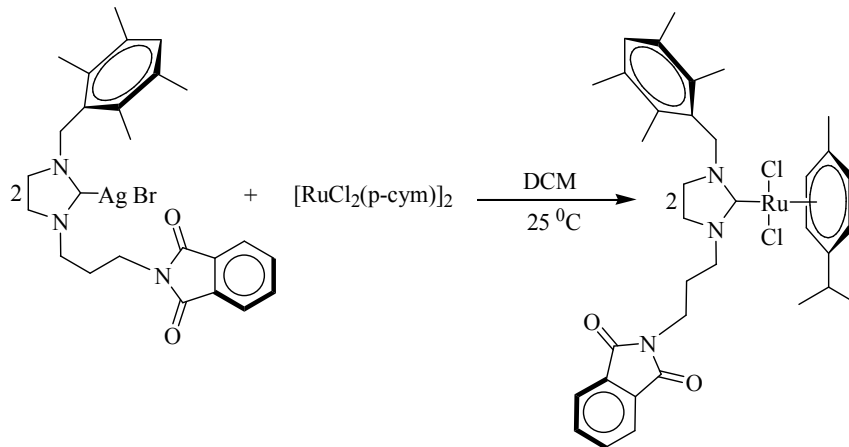
9d bileşiği, **7a** bileşiğine benzer yöntemle bromo[1-(*N*-propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I) bromür (0.18 g, 0.33 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ 'den (0.1 g, 0.16 mmol) sentezlendi. Verim: % 61 (0.17 g); e.n: 191-193 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1493.1 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{RuC}_{33}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$: C: 57.97; H: 6.04; N: 6.15. Bulunan: C: 57.95; H: 6.02; N: 6.14.

2.5.17. Dikloro[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 9e



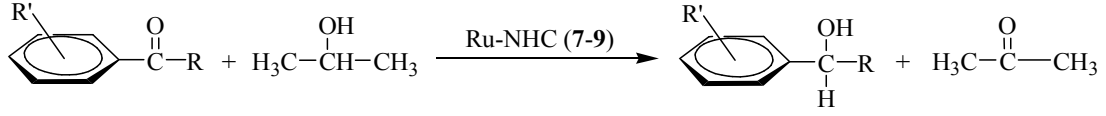
9e bileşiği, **7a** bileşiğine benzer yöntemle bromo[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I) (0.19 g, 0.33 mmol) ve [RuCl₂(*p*-cym)]₂'den (0.1 g, 0.16 mmol) sentezlendi. Verim: % 57 (0.16 g); e.n: 211-213 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1494.1 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan: RuC₃₅H₄₄Cl₂N₃O₂: C: 59.06; H: 6.37; N: 5.90. Bulunan: C: 59.04; H: 6.36; N: 5.88.

2.5.18. Dikloro[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 9f



9f bileşiği, **7a** bileşiğine benzer yöntemle bromo[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin-2-iliden]gümüş(I) (0.19 g, 0.33 mmol) ve [RuCl₂(*p*-cym)]₂'den (0.1 g, 0.16 mmol) sentezlendi. Verim: % 60 (0.17 g); e.n: 191-193 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1436.4 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan: RuC₃₃H₄₁Cl₂N₃O₂: C: 59.58; H: 6.53; N: 5.79. Bulunan: C: 59.56; H: 6.52; N: 5.77.

2.6. Ketonların Hidrojen Transferi Reaksiyonuyla İndirgenmesi



Hazırlanan Ru-NHC komplekslerinin (7-9) hidrojen transfer tepkimesindeki katalitik aktiviteler incelendi. [RuCl₂(NHC)(aren)] kompleksleri (0.01 mmol) substrat (1 mmol), *i*-PrOH (10 ml) ve KOH (4 mmol) argon gazı altında Schlenk tüpe eklendi. 80 °C de 1 saat ısıtıldı. Ürünlerin saflık kontrolü NMR, GC ve GC-MS ile yapıldı. Çizelge 3.17 tepkimelere ait şartlar ve ketonlara göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.

2.7. Antimikrobiyal Aktivite Çalışmaları

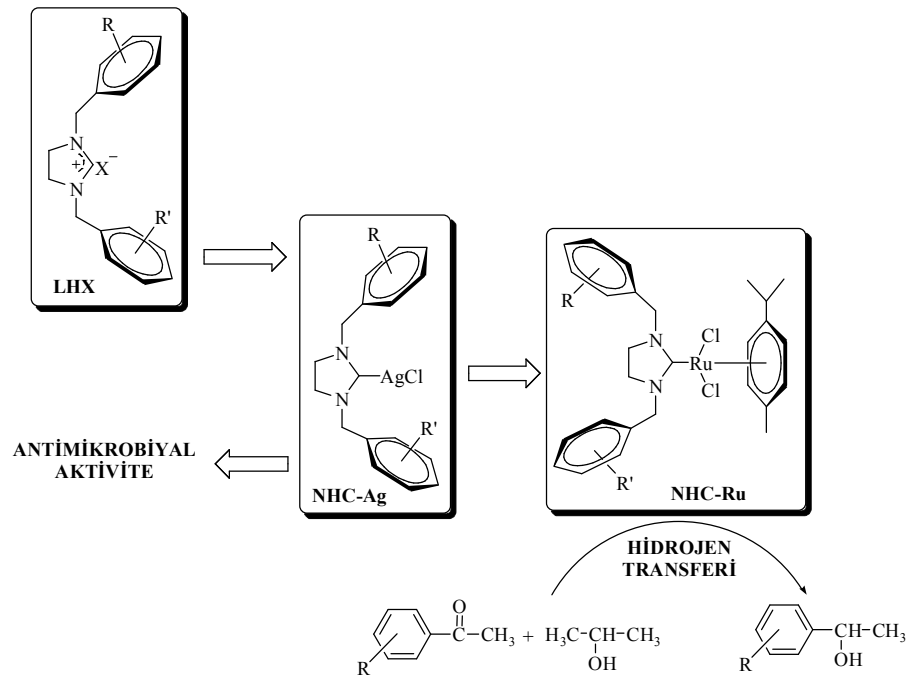
Sentezlenen gümüş kompleksleri 2 ml DMSO'da çözüldü. Sulandırılma distile su ile yapıldı. Bu bileşiklerin derişimleri 800, 400, 200, 100, 50, 25, 12.5 ve 6.25 µg/mL'e kadar seyreltildi. Bakteri ve mantarların (10⁶ CFUs/mL) standart inoculumları (ekim yapılan miktar) steril plastik halka uçlu öze ile (0.01 mL) agar plaklarına ekim yapıldı. Ekim yapılan tüm plaklar 35 °C'de etüvde, bakteriler için 16-20 saat, mantarlar için 48 saat bekletildikten sonra değerlendirildi. Bakteri ve mantarların çoğalmasını önleyen en düşük derişimleri minimal inhibitör konsantrasyonu (MİK) olarak belirlendi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Hayatımızın her alanında organik maddeleri kullanmaktayız. Dolayısıyla organik maddeler yüksek verimle, güvenli ve çevreye zarar vermeyecek şekilde üretilmelidir. Kimyacılar, ekonomik ve ekolojik nedenlerle bu konu üzerinde çok çalışmaktadırlar. Temiz teknolojinin önemini farkedip, büyük bir çaba içerisine girmişlerdir. Temiz teknolojinin oluşturulmasında üç unsur vardır: I- Çevre bilincinin uyandırılması, II- Endüstriyel atıkların en aza indirilmesi, III- Etkili ve seçici katalizörler.

Katalizörler; ham madde ve enerji kaynaklarını, toksin reaktifleri, yan ve toksin ürünleri minimumda tutarak işletim masraflarını azaltır. Katalizör kullanımı, enerji açısından daha verimli bir süreçtir. İstenmeyen ürünler minimize olduğu gibi, daha verimli bir hammadde kullanır ve kirlilik azalır. Bu nedenle, katalizörler çevreye karşı duyarlılık ve sınırlı kaynakların etkin kullanımı için çok önemlidir.

Yukarda belirtilen nedenlerden dolayı bu çalışmada 4-vinilbenzil, 2-metil-1,4-benzodioksan, *N*-propilftalimit gibi süstitüentler içeren imidazolyum tuzları (LHX, karben öncülü ligandlar), NHC-Ag ve NHC-Ru kompleksleri sentezlendi. Yeni ligandlardan hazırlanan komplekslerin yapısal özelliklerinde önemli değişikliklere yol açabileceği düşünülmüştür (Şema 3.1).



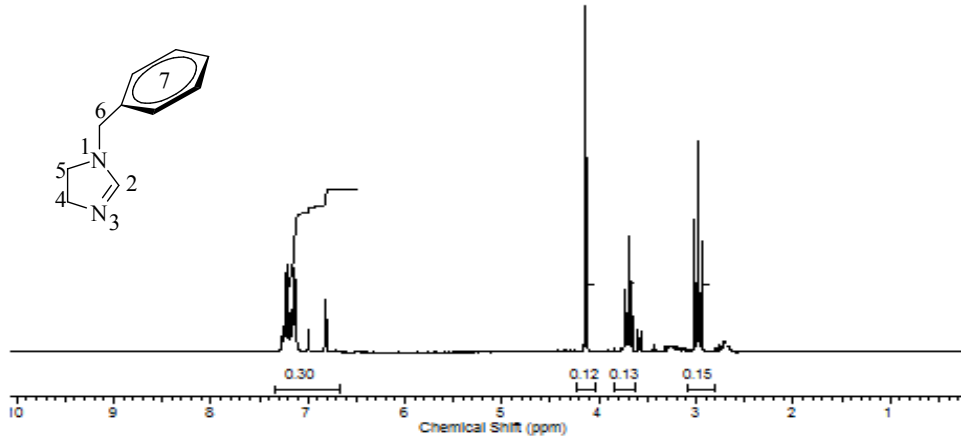
Şema 3.1. Yeni NHC öncülleri, NHC-metal kompleksleri ve katalitik tepkime.

Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar beş başlık altında özetlenebilir:

- i) Vinil, dioksan, flalimit, gibi süstitüentler içeren imidazolinyum tuzlarının sentezi,
- ii) Sentezlenen karben öncüllerinden NHC-Ag komplekslerinin hazırlanması.
- iii) Sentezlenen NHC-Ag kompleksleri transfer belirteci olarak kullanılarak NHC-Ru komplekslerinin sentezi.
- iv) NHC-Ru komplekslerinin hidrojen transferi ile ketonların indirgenmesi tepkimelerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi.
- v) NHC-Ag komplekslerinin antimikrobial aktivitelerinin incelenmesi.

3.1. *N*-Fonksiyonelli İmidazolin Sentezi

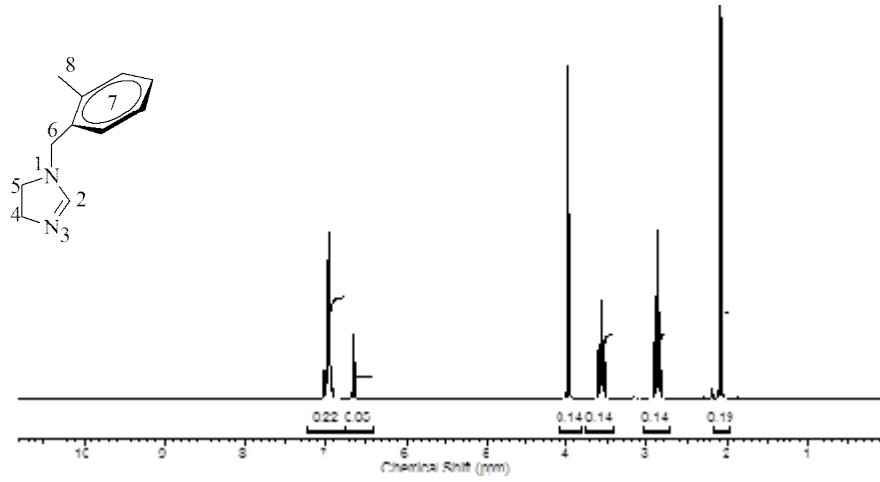
Bu çalışmada *N*-etilendiaminin lityum tuzu çeşitli alkil halojenürler (benzil klorür, 2-metilbenzil klorür, 3-metilbenzil klorür, 4-metilbenzil klorür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür) ile etkileştirilerek *N*-alkiletildiaminler sentezlendi. *N*-alkiletildiaminin *N,N*-diaminformat dimetilasetal ile etkileştirilmesinden *N*-alkilimidazolinler sentezlendi. Sentezlenen *N*-alkilimidazolinler karben öncüllerinin sentezinde kullanıldı. *N*-alkilimidazolinlerin yapıları ¹H NMR spektroskopisi ile aydınlatıldı. Bu bileşiklere ait ¹H NMR spektrumları Şekil 3.1-3.6'da ve spektrum verileri Çizelge 3.1-3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.1. 1-benzylimidazolin bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

Çizelge 3.1. 1-benzylimidazoline ait ^1H NMR spektrum verileri

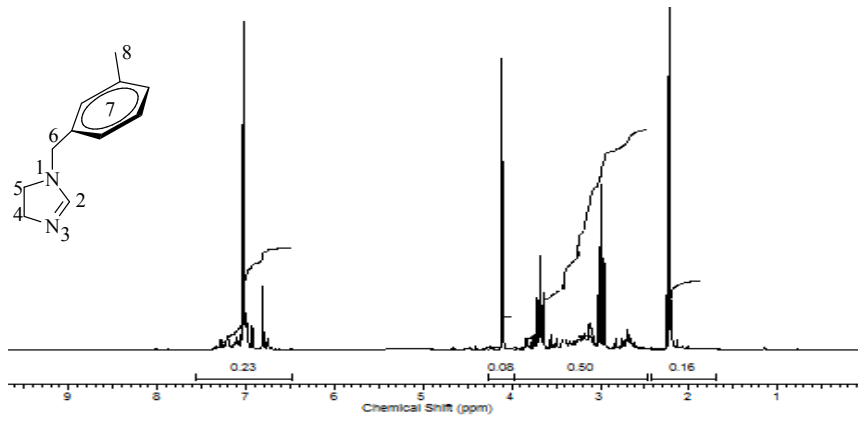
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz) NMR
2	6.82 (1H, s)	-
4,5	2.97 ve 3.70 (4H, t)	19.8
6	4.14 (2H, s)	-
7	7.12-7.26 (5H, m)	-



Şekil 3.2. 1-(2-metilbenzil)imidazolin bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

Çizelge 3.2. 1-(2-metilbenzil)imidazoline ait ^1H NMR spektrum verileri

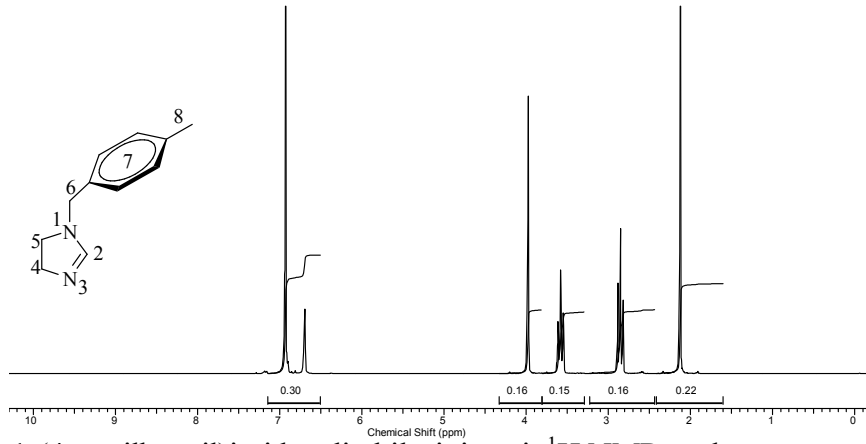
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz) NMR
2	6.62 (1H, s)	-
4,5	2.84 ve 3.55 (4H, t)	16.5
6	4.97 (2H, s)	-
7	6.96-7.01 (4H, m)	-
8	2.08 (3H, s)	-



Şekil 3.3. 1-(3-metilbenzil)imidazolin bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

Çizelge 3.3. 1-(3-metilbenzil)imidazoline ait ^1H NMR spektrum verileri

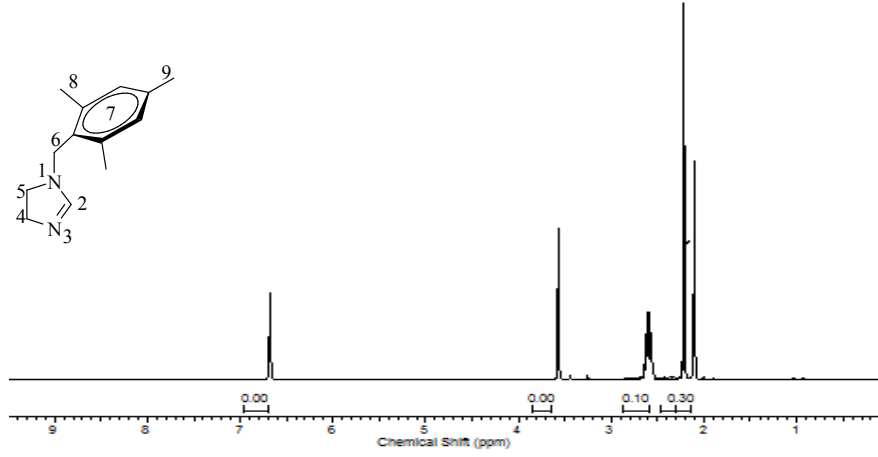
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz) NMR
2	6.81 (1H, s)	-
4,5	2.98 ve 3.68 (4H, t)	19.8
6	4.11 (2H, s)	-
7	7.00-7.03 (4H, m)	-
8	2.23(3H, s)	-



Şekil 3.4. 1-(4-metilbenzil)imidazolin bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

Çizelge 3.4. 1-(4-metilbenzil)imidazoline ait ^1H NMR spektrum verileri

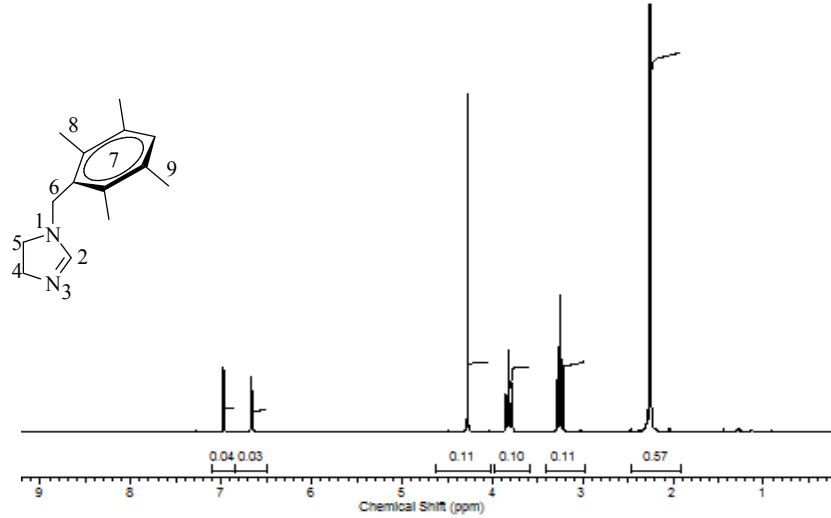
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz) NMR
2	6.70 (1H, s)	-
4,5	2.85 ve 3.58 (4H, t)	19.8
6	3.98 (2H, s)	-
7	6.90-6.93 (4H, s)	-
8	2.13(3H, s)	-



Şekil 3.5. 1-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

Çizelge 3.5. 1-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazoline ait ^1H NMR spektrum verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz) NMR
2,7	6.83 (1H, s)	-
4,5	2.70 ve 2.83 (4H, m)	19.8
6	3.73 (2H, s)	-
8	2.26 ve 2.47 (9H, s)	-



Şekil 3.6. 1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

Çizelge 3.6. 1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazoline ait ^1H NMR spektrum verileri

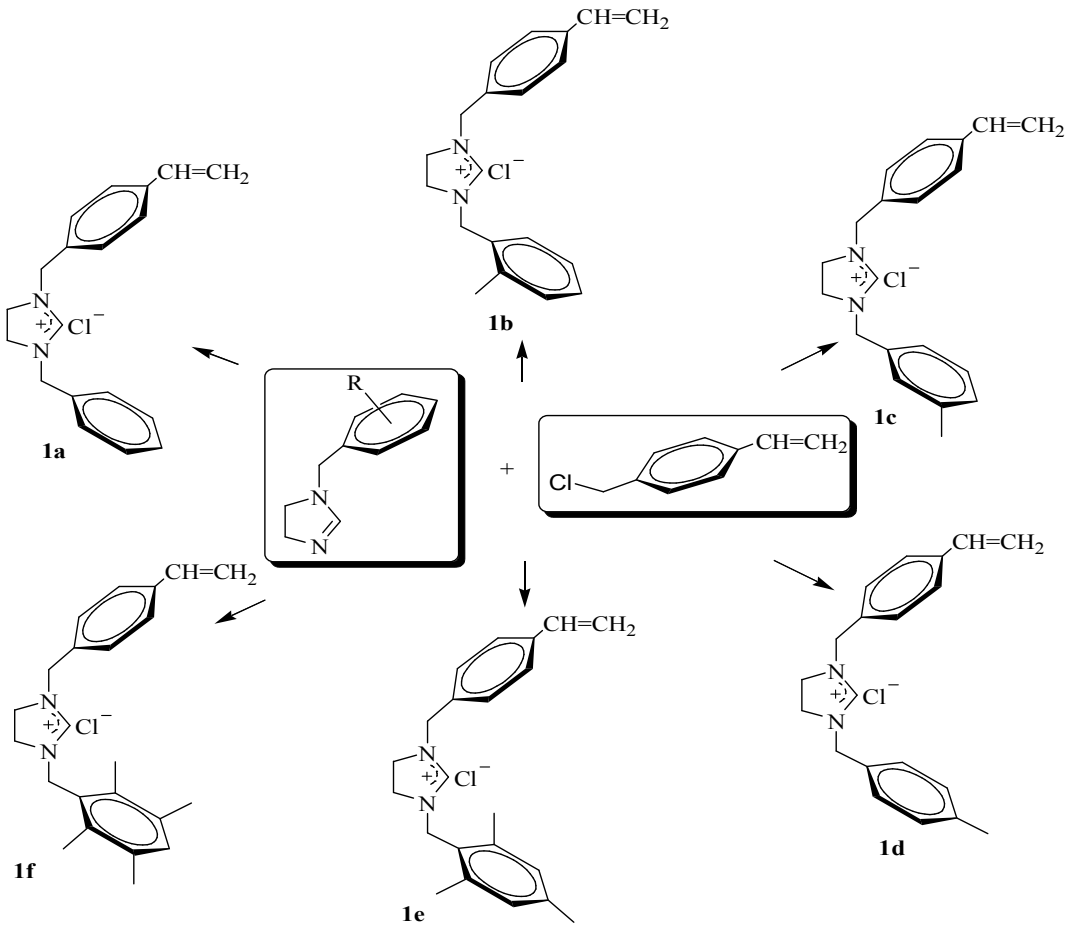
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz) NMR
2,7	6.66 ve 6.98 (1H, s)	-
4,5	2.25 ve 3.82 (4H, t)	19.8
6	4.27 (2H, s)	-
8,9	2.25 ve 2.26 (12H, s)	-

3.2. N-Fonksiyonelli İmidazolinyum Tuzlarının Sentezi, 1-3

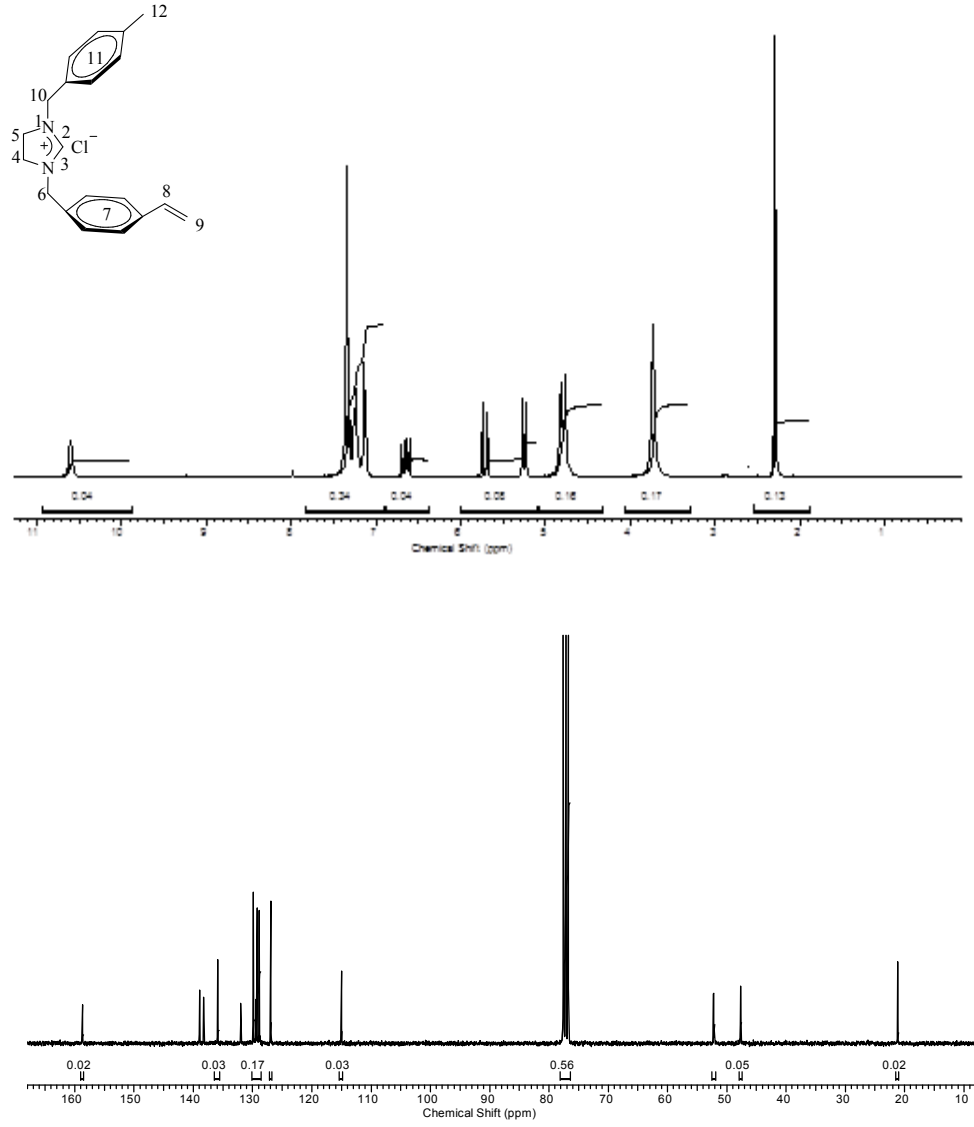
Çeşitli organik prosesler için azolyum tuzlarının önemi son yıllarda giderek artmaktadır. Bu tuzların sentez kolaylığı, katalitik aktivite üzerine etki edebilecek seçicilik ve elektronik özelliklerinin, sterik etkinin değiştirilebilmesi nedeni ile çalışmada, 4-vinilbenzil, 2-metil-1,4-benzodioksan, *N*-propilftalimit gibi süstitüentler içeren imidazolinyum tuzları (LHX, karben öncülü ligandlar) sentezlenmiştir. Bu tuzların sentezin de kuarternizasyon ve halka kapama yöntemleri kullanılmıştır.

3.2.1. 4-vinilbenzil süstitüentli imidazolinyum tuzlarının sentezi, 1

4-Vinilbenzil süstitüentli imidazolinyum tuzları (**1a-1f**), imidazolin tuz öncülü ile 4-vinilbenzil klorürden sentezlendi (şema-3.2). Tuzların yapıları çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen bu imidazolinyum tuzlarından **1d** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.7.'de ve spektrum verileri çizelge 3.7.'de verilmiştir.



Şema 3.2. 4-vinilbenzil grubu içeren imidazolinyum tuzlarının sentezi.



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.60 (1H, s)	-	158.7
4,5	3.73 (4H, s)	-	47.7
6,10	4.76 ve 4.82 (4H, s)	-	52.1 ve 52.2
7,8,9,11	7.11-7.34 (8H, m)	-	115.0, 127.0, 128.8,
	6.65 (1H, dd)	28.5	128.9, 129.3, 129.5,
	5.23 ve 5.74 (2H, d)	10.8 ve	129.9, 132.0, 135.9,
		17.4	138.3, 139.0

Diğer tuzlara ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir.

1-(4-vinilbenzil)-3-benzilimidazolinyum klorür, 1a

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ 5.27 ve 5.80 (d, 2H, J : 11.6 Hz ve 17.7 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 6.67 (dd, 1H, J : 27.0 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 4.87 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 3.75 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.86 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7.25-7.41 (m, 9H, Ar-**H**); 10.70 (s, 1H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3), δ 52.3 ($\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 47.6 ve 51.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 52.2 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 115.3, 126.7, 127.0, 128.1, 129.0, 129.2, 129.5, 131.9, 132.5, 132.9, 135.9, 138.3 ve 138.5. ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$) ve (Ar-**C**); 159.0 (2-**CH**).

1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)imidazolinyum klorür, 1b

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ 5.22 ve 5.69 (d, 2H, J : 10.8 Hz ve 17.7 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 6.62 (dd, 1H, J : 28.5 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 4.84 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 3.64 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.84 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 2.30 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 7.12-7.33 (m, 8H, Ar-**H**); 10.50 (s, 1H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3), δ 51.8 ($\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 47.8 ve 47.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 51.5 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 19.4 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 115.0, 126.7, 127.9, 128.3, 129.1, 129.5, 130.4, 131.1, 132.0, 133.7, 135.9, 136.9, 137.0 ve 138.2. ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$) ve (Ar-**C**); 158.8 (2-**CH**).

1-(4-vinilbenzil)-3-(3-metilbenzil)imidazolinyum klorür, 1c

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ 5.33 ve 5.92 (d, 1H, J : 10.5 Hz ve 17.7 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 6.76 (dd, 1H, J : 28.5 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 4.65 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 3.74 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.64 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 2.34 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 7.14-7.62 (m, 8H, Ar-**H**); 9.23 (s, 1H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3), δ 51.2 ($\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 48.1 ve 48.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 51.1 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 21.4 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 115.5, 126.1, 127.1, 128.5, 128.9, 129.3, 129.5, 133.9, 134.3, 134.9, 136.6, 137.8, 138.2 ve 138.6. ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$) ve (Ar-**C**); 158.8 (2-**CH**).

1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolinyum klorür, 1d

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ 5.25 ve 5.71 (d, 1H, J : 10.8 Hz ve 17.4 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 6.65 (dd, 1H, J : 28.5 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 4.82 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 3.73 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.76 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 2.92 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 7.11-7.34 (m, 8H, Ar-**H**); 10.60 (s, 1H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3), δ 52.2 ($\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$);

47.6 ve 47.7 (NCH₂CH₂N) 52.2 (NCH₂C₆H₄); 21.2 (C₆H₄CH₃); 115.0, 127.0, 128.8, 128.9, 129.3, 129.5, 129.9, 132.0, 135.9, 138.3 ve 139.0. (C₆H₄CHCH₂) ve (Ar-C); 158.7(2-CH).

1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum klorür, 1e

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 5.28 ve 5.75 (d, 1H, *J*:13.2 Hz ve 19.8 Hz C₆H₄CHCH₂); 6.67 (dd, 1H, *J*: 30.2 Hz C₆H₄CHCH₂); 4.90 (s, 2H, NCH₂C₈H₇); 3.67 ve 3.72 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 4.90 (s, 2H, NCH₂C₆H₅); 2.25 ve 2.36 (s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃); 6.87-7.38 (m, 6H, Ar-H); 10.53 (s, 1H, 2-CH). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 51.9 (NCH₂C₈H₇); 47.3 ve 47.4 (NCH₂CH₂N) 51.9 (NCH₂C₆H₅); 20.2 (C₆H₅CH₃); 21.0 (C₆H₅(CH₃)₂); 115.1, 125.1, 126.9, 129.1, 130.0, 132.1, 135.9, 137.8, 138.3 ve 139.6. (C₆H₄CHCH₂) ve (Ar-C); 158.6 (2-CH).

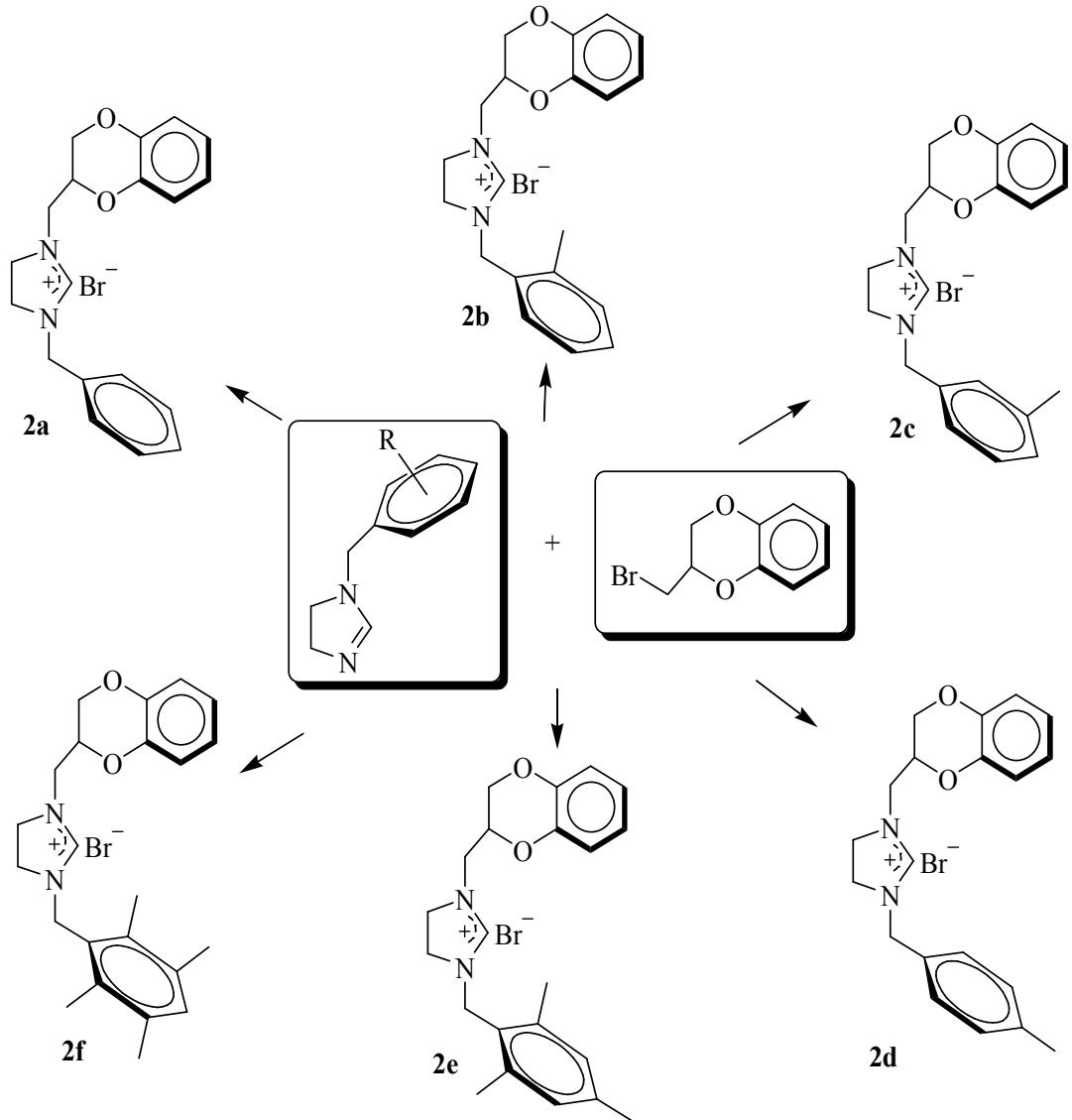
1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinyum klorür, 1f

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 5.29 ve 5.76 (d, 1H, *J*: 11.1 Hz ve 16.8 Hz C₆H₄CHCH₂); 6.65 (dd, 1H, *J*: 28.5 Hz C₆H₄CHCH₂); 4.98 (s, 2H, NCH₂C₈H₇); 3.74 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 4.90 (s, 2H, NCH₂C₆H₅); 2.25 (s, 6H, C₆H₅(CH₃)₂); 2.36 (s, 6H, C₆H₅(CH₃)₂); 7.00-7.40 (m, 5H, Ar-H); 10.29 (s, 1H, 2-CH). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (52.0 (NCH₂C₈H₇); 47.4 ve 47.5 (NCH₂CH₂N) 51.9 (NCH₂C₆H₅); 20.5 (C₆H₅(CH₃)₂); 16.0 (C₆H₅(CH₃)₂); 115.1, 127.0, 128.1, 129.1, 132.1, 132.8, 133.9, 135.8, 134.8 ve 138.3. (C₆H₄CHCH₂) ve (Ar-C); 158.5 (2-CH).

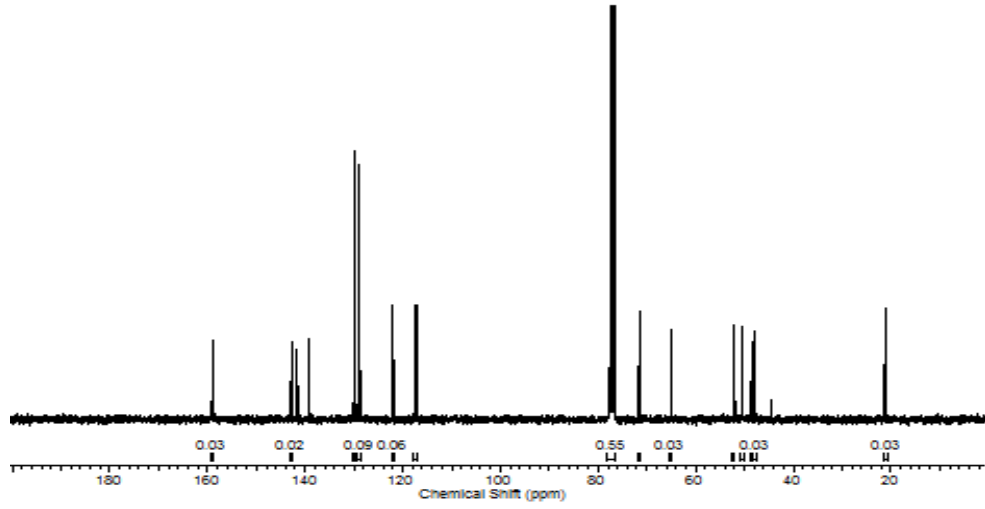
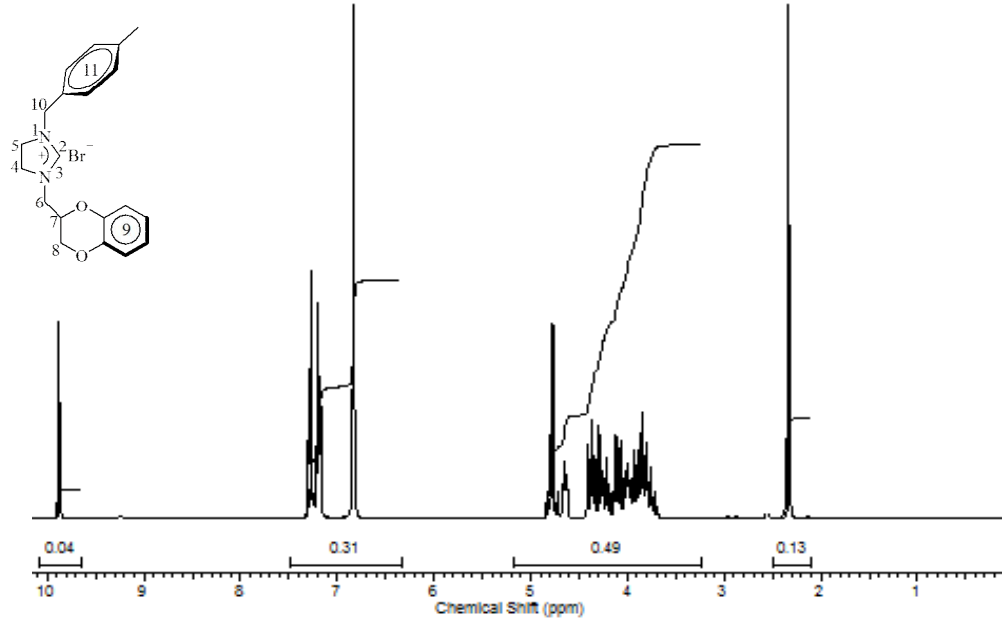
4-vinilbenzil substitüentli imidazolinyum tuzlarının (**1a-1f**) ¹H NMR spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, bu bileşiklere ait asidik hidrojenlerin kimyasal kayma değerleri sırası ile 10.70, 10.50, 9.23, 10.60, 10.53 ve 10.29 ppm de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre *N*-atomu üzerindeki alkil grubunun sterik etkisi ve elektron verme özelliği arttıkça yukarı alana kaydığı gözlenmiştir. ¹³C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, 2-karbonuna ait kimyasal kayma değerleri sırası ile 159.0, 158.8, 158.8, 158.7, 158.6 ve 158.5 ppm'de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki grupların 2-karbonu üzerine belirgin bir etkisi görülmemektedir.

3.2.2. 2-metil-1,4-benzodioksan substitüentli imidazolinyum tuzlarının sentezi, 2

2-metil-1,4-benzodioksan substitüentli imidazolinyum tuzları (**2a-2f**), imidazolin tuz öncülü ile 2-bromometil-1,4-benzodiokсандan sentezlendi (şema-3.3). Tuzların yapıları çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen bu imidazolinyum tuzlarından **2a** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.8.'de ve spektrum verileri çizelge 3.8.'de verilmiştir.



Şema 3.3. 2-metil-1,4-benzodioksan grubu içeren imidazolinyum tuzlarının sentezi.



Şekil 3.8. 2a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.8. 2a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.87 (1H, s)	-	159.0
4,5	3.73 ve 3.94 (4H, m)	-	48.6
7	4.61 - 4.66 (1H, p)	-	71.5
6,8	4.35 (2H,m) ve 4.40 (2H, m)	-	50.5 ve 65.0
9,11	6.81-7.30 (8H, m)	-	117.5, 122.0, 122.1, 128.8, 129.4, 130.0, 139.2, 141.7 ve 142.9.
10	4.77 (2H, s)	-	52.2

Diğer tuzlara ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir.

1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilimidazolinyum bromür, 2a

^1H NMR (300 MHz, DMSO), δ 4.40 (d, 2H, J :2.4 Hz -OCHCH₂O-); 4.56-4.61 (p, 1H, -CH₂CHOCH₂-); 4.35 (d, 2H, J :2.4 Hz -NCH₂CHOCH₂-); 3.75-3.84 ve 4.00-4.10 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.72 (s, 2H, -NCH₂C₆H₅); 6.84-7.45 (m, 9H, Ar-**H**); 8.80 (s, 1H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ 65.1 (-OCHCH₂O-); 70.4 (-CH₂CHOCH₂-); 47.9 (-NCH₂CHOCH₂-); 48.4 ve 49.8 (-NCH₂CH₂N-); 51.2 (-NCH₂C₆H₅); 117.6, 117.7, 122.2, 128.8, 128.9, 129.4, 134.3, 142.5 ve 143.1. (Ar-**C**); 159.1 (2-**CH**).

1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 2b

^1H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 4.32-4.38 (m, 2H, -OCHCH₂O-); 4.58-4.65 (m, 1H, -CH₂CHOCH₂-); 4.22-4.29 (m, 2H, -NCH₂CHOCH₂-); 3.76-3.87 ve 4.01-4.14 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.65 (s, 2H, -NCH₂C₆H₅); 2.36 (s, 3H, -CH₂C₆H₄CH₃); 6.80-7.34 (m, 8H, Ar-**H**); 9.64 (s, 1H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 65.0 (-OCHCH₂O-); 71.2 (CH₂CHOCH₂-); 50.2 (-NCH₂CHOCH₂-); 48.1 ve 48.5 (-NCH₂CH₂N-); 50.5 (-NCH₂C₆H₅); 19.5 (-CH₂C₆H₄CH₃); 117.4, 122.0, 126.9, 129.4, 129.7, 130.2, 131.2, 137.0, 141.6, 141.7 ve 142.9. (Ar-**C**); 159.0 (2-**CH**).

1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 2c

^1H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 4.36-4.40 (m, 2H, -OCHCH₂O-); 4.61-4.66 (m, 1H, -CH₂CHOCH₂-); 4.22-4.29 (m, 2H, -NCH₂CHOCH₂-); 4.04-4.07 ve 4.08-4.11 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.78 (s, 2H, -NCH₂C₆H₅); 2.34 (s, 3H, -CH₂C₆H₄CH₃); 6.81-7.29 (m, 8H, Ar-**H**); 9.73 (s, 1H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 65.0 (-OCHCH₂O-); 71.2 (CH₂CHOCH₂-); 50.7 (-NCH₂CHOCH₂-); 47.7 ve 48.6 (-NCH₂CH₂N-); 52.2 (-NCH₂C₆H₅); 21.2 (-CH₂C₆H₄CH₃); 117.4, 122.0, 128.7, 128.9, 129.1, 129.5, 130.0, 139.1, 139.2, 141.7 ve 142.9. (Ar-**C**); 158.9 (2-**CH**).

1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 2d

^1H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 4.30-4.41 (m, 2H, -OCHCH₂O-); 4.61-4.66 (m, 1H, -CH₂CHOCH₂-); 4.13-4.33 (m, 2H, -NCH₂CHOCH₂-); 3.73-3.94 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.77 (s, 2H, -NCH₂C₆H₅); 2.34 (s, 3H, -CH₂C₆H₄CH₃); 6.81-7.30 (m, 8H, Ar-**H**); 9.87 (s, 1H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 65.0 (-OCHCH₂O-);

71.5 (CH₂CHOCH₂-); 50.5 (-NCH₂CHOCH₂-); 48.6 (-NCH₂CH₂N-); 52.3 (-NCH₂C₆H₅); 21.2 (-CH₂C₆H₄CH₃); 117.5, 122.0, 122.1, 128.8, 129.4, 130.0, 139.2, 141.7 ve 142.9. (Ar-C); 159.0 (2-CH).

1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum bromür, 2e

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 4.36-4.40 (m, 2H, -OCHCH₂O-); 4.60-4.64 (m, 1H, -CH₂CHOCH₂-); 4.23-4.30 (m, 2H, -NCH₂CHOCH₂-); 3.76-3.90 ve 4.05-4.12 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.73 (s, 2H, -NCH₂C₆H₅); 2.35-2.26 (s, 9H, -CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 6.70-6.89 (m, 6H, Ar-H); 9.22 (s, 1H, 2-CH). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 64.9 (-OCHCH₂O-); 70.9 (CH₂CHOCH₂-); 48.4 (-NCH₂CHOCH₂-); 45.3 (-NCH₂CH₂N-); 50.3 (-NCH₂C₆H₅); 21.0 ve 20.2 (-CH₂C₆H₄(CH₃)₃); 117.1, 117.5, 122.0, 122.1, 125.2, 129.9, 137.6, 137.9, 139.3, 139.4, 141.3 ve 142.9. (Ar-C); 158.2 (2-CH).

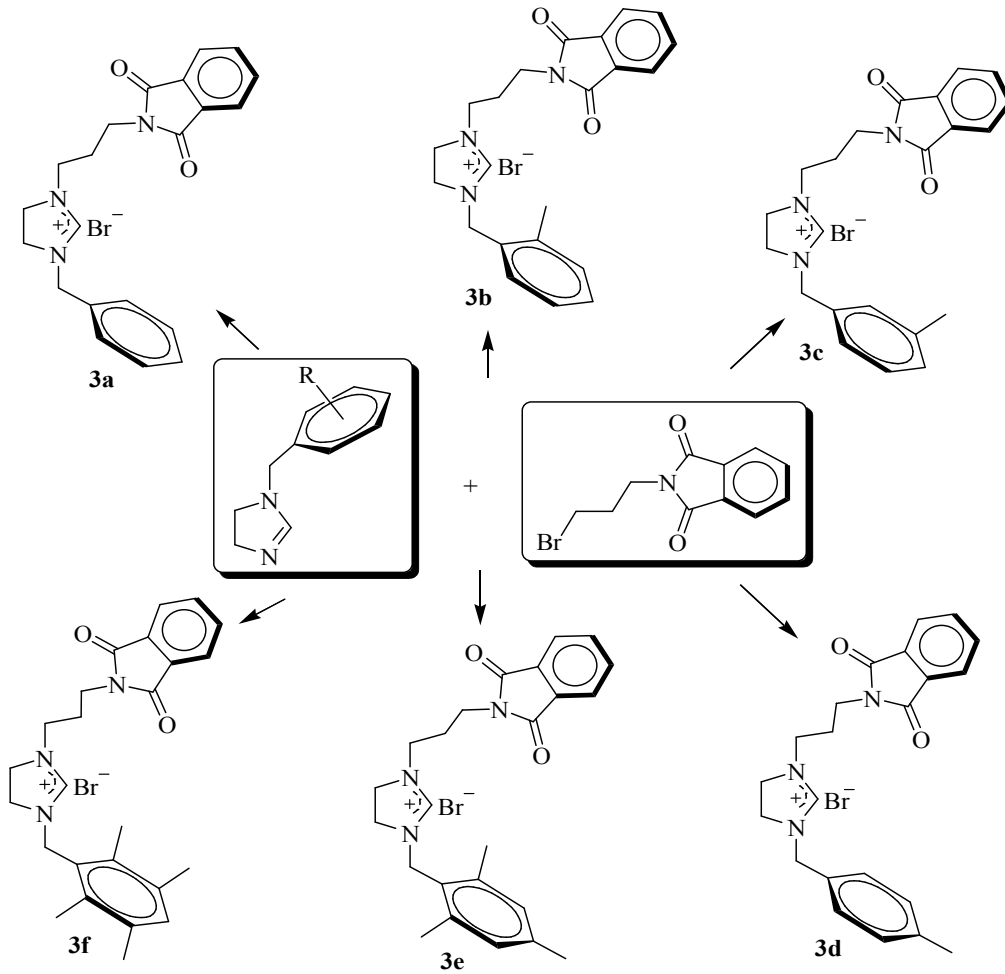
1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinyum bromür, 2f

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 4.36-4.40 (m, 2H, -OCHCH₂O-); 4.61-4.66 (m, 1H, -CH₂CHOCH₂-); 4.25-4.27 (m, 2H, -NCH₂CHOCH₂-); 3.82-4.00 ve 4.04-4.20 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.85 (s, 2H, -NCH₂C₆H₅); 2.27 ve 2.24 (s, 12H, -CH₂C₆H(CH₃)₄); 6.66-7.02 (m, 5H, Ar-H); 9.00 (s, 1H, 2-CH). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 64.9 (-OCHCH₂O-); 70.9 (CH₂CHOCH₂-); 48.4(-NCH₂CHOCH₂-); 46.9 (-NCH₂CH₂N-); 50.3 (-NCH₂C₆H₅); 20.5 ve 16.0 (-CH₂C₆H(CH₃)₄); 117.0, 117.5, 121.9, 122.0, 128.0, 133.0, 133.2, 133.5, 133.8, 135.0, 141.5 ve 142.9. (Ar-C); 157.9 (2-CH).

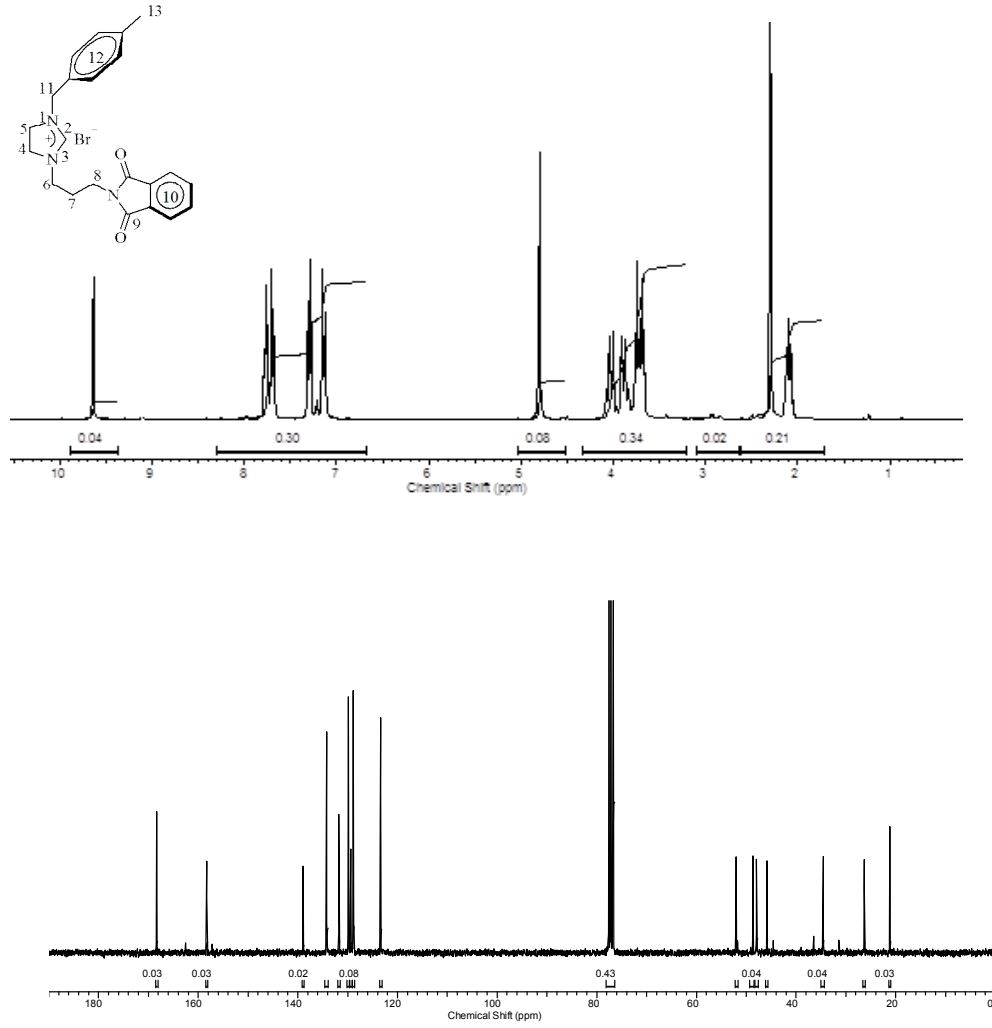
2-metil-1,4-benzodioksan substitüentli imidazolinyum tuzlarının (2a-2f) ¹H NMR spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, bu bileşiklere ait asidik hidrojenlerin kimyasal kayma değerleri sırası ile 8.80, 9.64, 9.73, 9.87, 9.22 ve 9.00 ppm de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre N-atomu üzerindeki alkil grubunun sterik etkisi ve elektron verme özelliği arttıkça yukarı alana kaydığı gözlenmiştir. ¹³C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, 2-karbonuna ait kimyasal kayma değerleri sırası ile 159.1, 159.0, 158.9, 159.0, 158.2 ve 157.9 ppm'de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki grupların sterik etkisi attıkça küçük oranda yukarı alana kaydığı görülmektedir.

3.2.3. *N*-propilftalimit substitüentli imidazolinyum tuzlarının sentezi, 3

N-propilftalimit substitüentli imidazolinyum tuzları (**3a-3f**), imidazolin tuz öncülü ile *N*-(3-bromopropil)ftalimit'den sentezlendi (şema 3.4). Tuzların yapıları çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen bu imidazolinyum tuzlarından **3d** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.9.'de ve spektrum verileri çizelge 3.9.'da verilmiştir.



Şema 3.4. *N*-propilftalimit grubu içeren imidazolinyum tuzlarının sentezi.



Şekil 3.9. 3d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.9. 3d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.64 (1H, s)	-	158.3
4,5	3.81-3.91 ve 3.94-4.07 (4H, m)	-	47.8 ve 48.7
7,13	2.05-2.14 (2H, p) ve 2.30 (3H, s)	-	26.3 ve 21.2
6,8	3.70 (2H, t) ve 3.75 (2H, t)	13.8 ve 13.5	44.6 ve 34.6
9	-	-	168.3
10,12	7.68-7.79 (4H, m) 7.13-7.31 (4H, m)	-	123.4, 128.8, 129.4, 129.9, 131.8, 134.3, 138.9
11	4.81 (2H, s)	-	51.8

Diğer tuzlara ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir.

1-(*N*-propilftalimit)-3-benzilimidazolinyum bromür, 3a

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ 3.71(t, 2H, J : 13.5 Hz $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 2.03-2.12 (p, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.63 (t, 2H, J : 16.2 Hz $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.82-3.92 ve 4.00-4.12 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 4.84 (s, 2H, $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7.25-7.28 (m, 9H, Ar-**H**); 9.65 (s, 1H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3), δ 34.6 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 26.3 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 43.6 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 45.9 ve 48.0 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 52.2 ($-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 123.2, 123.4, 126.4, 127.6, 128.6, 128.9, 129.2, 131.7, 132.5, 133.9, 134.1 ve 134.3. (Ar-**C**); 158.4 (2-**CH**); 168.1 ve 168.3 (**C=O**).

1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 3b

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ 3.74 (t, 2H, J : 13.2 Hz $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 2.05-2.14 (p, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.68 (t, 2H, J : 15.3 Hz $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.86-3.96 ve 4.05-4.12 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 4.87 (s, 2H, $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 2.37 (s, 3H, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 7.15-7.78 (m, 8H, Ar-**H**); 9.52 (s, 1H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3), δ 34.5 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 19.5 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 45.9 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 48.3 ve 48.7 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 50.3 ($-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 26.3 ($-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 123.4, 126.7, 129.2, 130.5, 131.1, 131.8, 134.3 ve 137.1. (Ar-**C**); 158.4 (2-**CH**); 168.3 (**C=O**).

1-(*N*-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 3c

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ 3.90 (t, 2H, J : 12.6 Hz $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 1.95-1.98 (p, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.69 (t, 2H, J : 14.7 Hz $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.49-3.52 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 3.62-3.65 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 4.61 (s, 2H, $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 2.33 (s, 3H, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 7.25-7.88 (m, 8H, Ar-**H**); 8.65 (s, 1H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3), δ 34.9 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 21.4 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 45.4 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 48.1 ve 48.4 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 51.2 ($-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 26.2 ($-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 123.6, 126.0, 129.2, 129.4, 129.5, 132.2, 134.2, 134.9 ve 138.6. (Ar-**C**); 158.3 (2-**CH**); 168.5, 168.6 (**C=O**).

1-(*N*-propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 3d

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 3.75 (t, 2H, *J*: 13.5 Hz -CH₂CH₂NC₈O₂); 2.05-2.14 (p, 2H, -CH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 3.69 (t, 2H, *J*: 13.8 Hz -NCH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 3.81-3.91 ve 3.94-4.07 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.81 (s, 2H, -NCH₂C₆H₄); 2.30 (s, 3H, -CH₂C₆H₄CH₃); 7.13-7.79 (m, 8H, Ar-*H*); 9.64 (s, 1H, 2-*CH*). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 34.6 (-CH₂CH₂NC₈O₂); 26.3 (-CH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 44.6 (-NCH₂CH₂NC₈O₂); 47.8 ve 48.7 (-NCH₂CH₂N-); 51.8 (-NCH₂C₆H₄); 21.2 (-CH₂C₆H₄CH₃); 123.4, 128.8, 129.4, 129.5, 129.6, 129.9, 131.8, 134.3 ve 138.9. (Ar-*C*); 158.3 (2-*CH*); 168.3 (C=O).

1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum bromür, 3e

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 3.75 (t, 2H, *J*: 12.9 Hz -CH₂CH₂NC₈O₂); 2.05-2.13 (p, 2H, -CH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 3.66 (t, 2H, *J*: 12.9 Hz -NCH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 3.89-3.97 ve 4.07-4.14 (m, 2H, -NCH₂CH₂N-); 4.85 (s, 2H, -NCH₂C₆H₂); 2.27 ve 2.39 (s, 9H, -CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 6.89-7.82 (m, 6H, Ar-*H*); 9.08 (s, 1H, 2-*CH*). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 34.4 (-CH₂CH₂NC₈O₂); 26.2 (-CH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 36.5 (-NCH₂CH₂NC₈O₂); 45.9 ve 46.5 (-NCH₂CH₂N-); 48.6 (-NCH₂C₆H₂); 19.9, 20.2 ve 21.0 (-CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 123.4, 125.4, 129.8, 129.9, 131.8, 134.3, 137.6, 138.0 ve 139.1 (Ar-*C*); 157.8 (2-*CH*); 167.5 ve 168.4. (C=O).

1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinyum bromür, 3f

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 3.74(t, 2H, *J*: 12.3 Hz -CH₂CH₂NC₈O₂); 2.03-2.11 (p, 2H, -CH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 3.62 (t, 2H, *J*: 12.6 Hz -NCH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 4.00-4.06 ve 4.12-4.18 (m, 2H, -NCH₂CH₂N-); 4.88 (s, 2H, -NCH₂C₆H); 2.23 (s, 6H, -CH₂C₆H(CH₃)₂); 2.29 (s, 6H, -CH₂C₆H(CH₃)₂); 7.00-7.81 (m, 5H, Ar-*H*); 8.74 (s, 1H, 2-*CH*). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 34.4 (-CH₂CH₂NC₈O₂); 26.2 (-CH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 45.9 (-NCH₂CH₂NC₈O₂); 47.1 ve 47.7 (-NCH₂CH₂N-); 48.9 (-NCH₂C₆H); 16.1 -20.5 (-CH₂C₆H(CH₃)₄); 123.4, 128.1, 131.8, 132.9, 134.0, 134.3, 137.6 ve 138.0. (Ar-*C*); 157.5 (2-*CH*); 168.4 (C=O).

N-propilftalimit substitüyenli imidazolinyum tuzlarının (3a-3f) ¹H NMR spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, bu bileşiklere ait asidik hidrojenlerin kimyasal kayma değerleri sırası ile 9.65, 8.65, 8.65, 9.64, 9.08 ve 8.74 ppm de

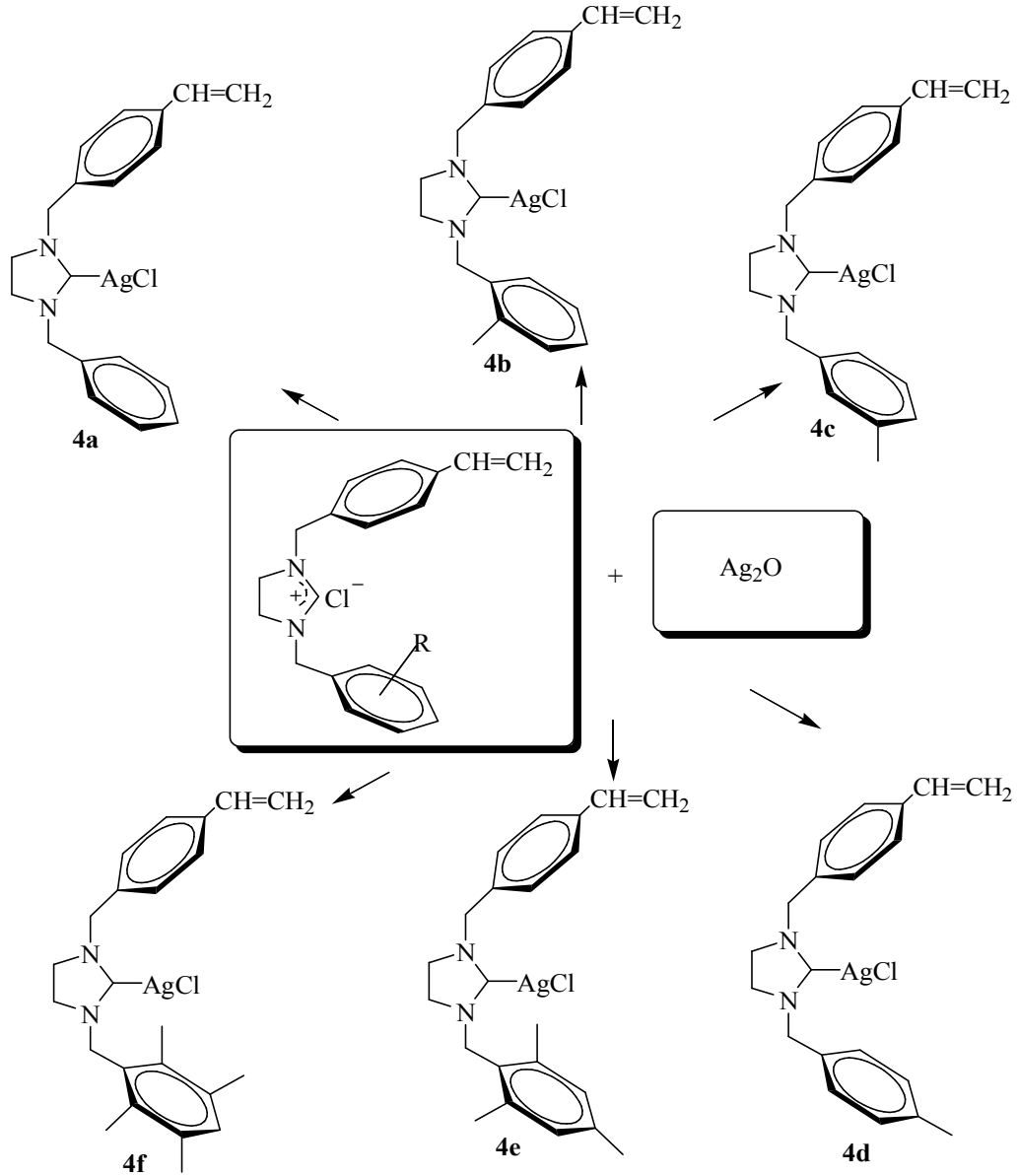
gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre *N*-atomu üzerindeki alkil grubunun sterik etkisi ve elektron verme özelliği arttıkça yukarı alana kaydığı gözlenmiştir. ¹³C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, 2-karbonuna ait kimyasal kayma değerleri sırası ile 158.4, 158.3, 158.3, 158.3, 157.8 ve 157.5 ppm'de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki grupların sterik etkisi arttıkça yukarı alana kaydığı görülmüştür.

3.3. Fonksiyonel Grup İçeren NHC-Ag Komplekslerinin Sentezi, 4-6

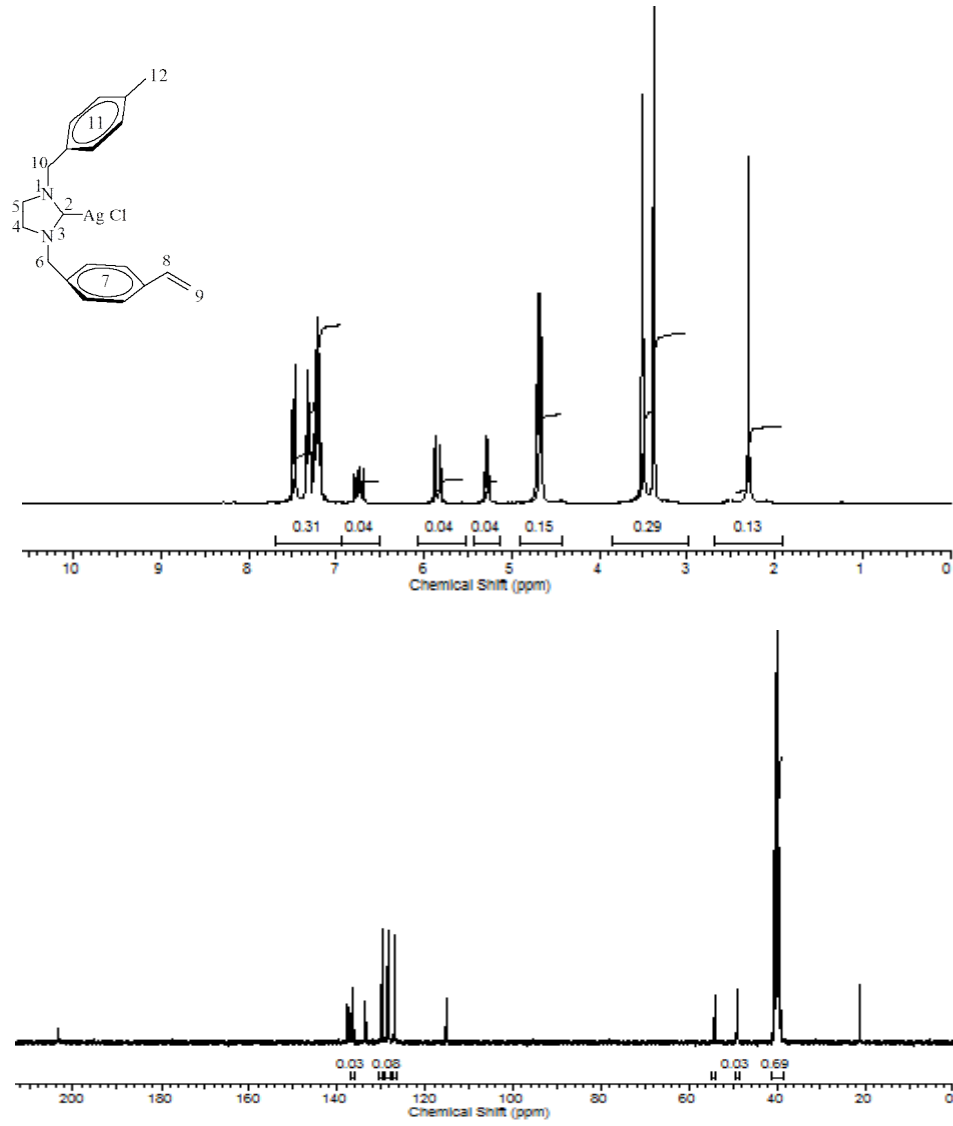
NHC-Ag kompleksleri diğer geçiş metal-NHC komplekslerinin sentezinde kullanılan transfer belirteci olarak oldukça önemli bileşiklerdir. Son yıllarda bu bileşiklerin tıbbi uygulamalarının üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır[107-108]. Dolayısıyla bu çalışmada vinil, dioksan ve ftalimit gibi gruplar içeren NHC-Ag kompleksleri, imidazolinyum tuzlarının Ag₂O ile tepkimesinden elde edildi. Elde edilen bu kompleks iki amaç için kullanıldı. i) Ru-NHC komplekslerinin sentezi, ii) Antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi.

3.3.1. 4-vinilbenzil substitüentli NHC-Ag komplekslerinin sentezi, 4

4-vinilbenzil substitüentli NHC-Ag komplekslerinin (**4a-4f**), imidazolinyum tuzları ile Ag_2O bileşiklerinden sentezlendi (şema-3.5). Komplekslerin yapıları çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen bu NHC-Ag komplekslerinden **4d** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.10'da ve spektrum verileri çizelge 3.10.'de verilmiştir.



Şema 3.5. 4-vinilbenzil grubu içeren NHC-Ag komplekslerinin sentezi.



Şekil 3.10. 4d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.10. 4d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	203.3
4,5	3.50 (4H,s)	-	49.1
6,10	4.70 ve 4.67 (4H, s)	-	54.1 ve 54.2
	7.17-7.25 (4H, m)	-	115.0, 127.0, 128.2, 128.5,
7,8,9,11	6.75 (1H, dd)	28.5	133.6, 136.3
	5.28 ve 5.84 (2H, d)	10.2 ve 17.7	129.1, 136.7, 137.2, 137.6
	7.30-7.50 (4H, m)	-	
12	2.30 (3H, s)	-	21.2

Diğer komplekslere ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir.

Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-benzilimidazol-2-iliden]gümüş(I), 4a

^1H NMR (300 MHz, DMSO), δ 5.31 ve 5.88 (d, 1H, J : 7.2 Hz ve 4.8 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 6.74 (dd, 1H, J : 28.5 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 4.72 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 3.52 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.72 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7.24-7.50 (m, 9H, Ar-**H**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ 115.1 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 136.3 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 54.4 ($\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 49.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.3 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 125.9, 126.1, 126.7, 127.6, 128.1, 128.6, 129.1, 136.6, 136.8, 137.1 ve 141.2. (Ar-**C**); 203.5 (2-**C**).

Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 4b

^1H NMR (300 MHz, DMSO), δ 5.28 ve 5.85 (d, 1H, J : 10.9 Hz ve 17.7 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 6.74 (dd, 1H, J : 28.6 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 4.73 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 3.52 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.72 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 2.32 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$); 7.23-7.51 (m, 8H, Ar-**H**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ 54.2 ($\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 48.9-49.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 52.5 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 19.6 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$); 115.1, 126.7, 126.8, 127.0, 128.3, 128.4, 131.0, 131.2, 134.5, 136.3, 136.5, 136.6, 136.8 ve 137.2. ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$) ve (Ar-**C**); 203.7 (2-**C**).

Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(3-metilbenzil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 4c

^1H NMR (300 MHz, DMSO), δ 5.23 ve 5.85 (d, 1H, J : 10.9 Hz ve 17.7 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 6.74 (dd, 1H, J : 28.6 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 4.73 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 3.52 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.72 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 2.32 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$); 7.23-7.51 (m, 8H, Ar-**H**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ 54.2 ($\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 48.9-49.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 52.5 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 19.6 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$); 115.1, 126.7, 126.8, 127.0, 128.3, 128.4, 131.0, 131.2, 134.5, 136.3, 136.5, 136.6, 136.8 ve 137.2. ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$) ve (Ar-**C**); 203.7 (2-**C**).

Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 4d

^1H NMR (300 MHz, DMSO), δ 5.28 ve 5.84 (d, 1H, J : 10.2 Hz ve 17.7 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 6.74 (dd, 1H, J : 28.5 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 4.70 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 3.50 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.67 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 2.30 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$); 7.12-7.50 (m, 8H, Ar-**H**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ 54.2 ($\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 49.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$);

54.1 (NCH₂C₆H₅); 21.2 (C₆H₄CH₃); 115.0, 127.0, 128.2, 128.5, 129.1, 129.8, 133.6, 136.3, 137.2 ve 137.6. (Ar-C); 203.3 (2-C).

Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 4e

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ 5.27 ve 5.84 (d, 1H, *J*: 11.1 Hz ve 17.7 Hz C₆H₄CHCH₂); 6.73 (dd, 1H, *J*: 28.5 Hz C₆H₄CHCH₂); 4.66 (s, 2H, NCH₂C₈H₇); 3.43 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 4.65 (s, 2H, NCH₂C₆H₅); 2.22 ve 2.31 (s, 9H, C₆H₅(CH₃)₃); 6.90-7.49 (m, 6H, Ar-H). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ 54.3 (NCH₂C₈H₇); 48.6-48.7 (NCH₂CH₂N); 54.3(NCH₂C₆H₅); 20.5 ve 21.1 (C₆H₅(CH₃)₃); 115.0, 127.0, 128.3, 129.7, 136.4, 136.6, 137.2, 137.7 ve 137.9 (Ar-C); 203.4 (2-C).

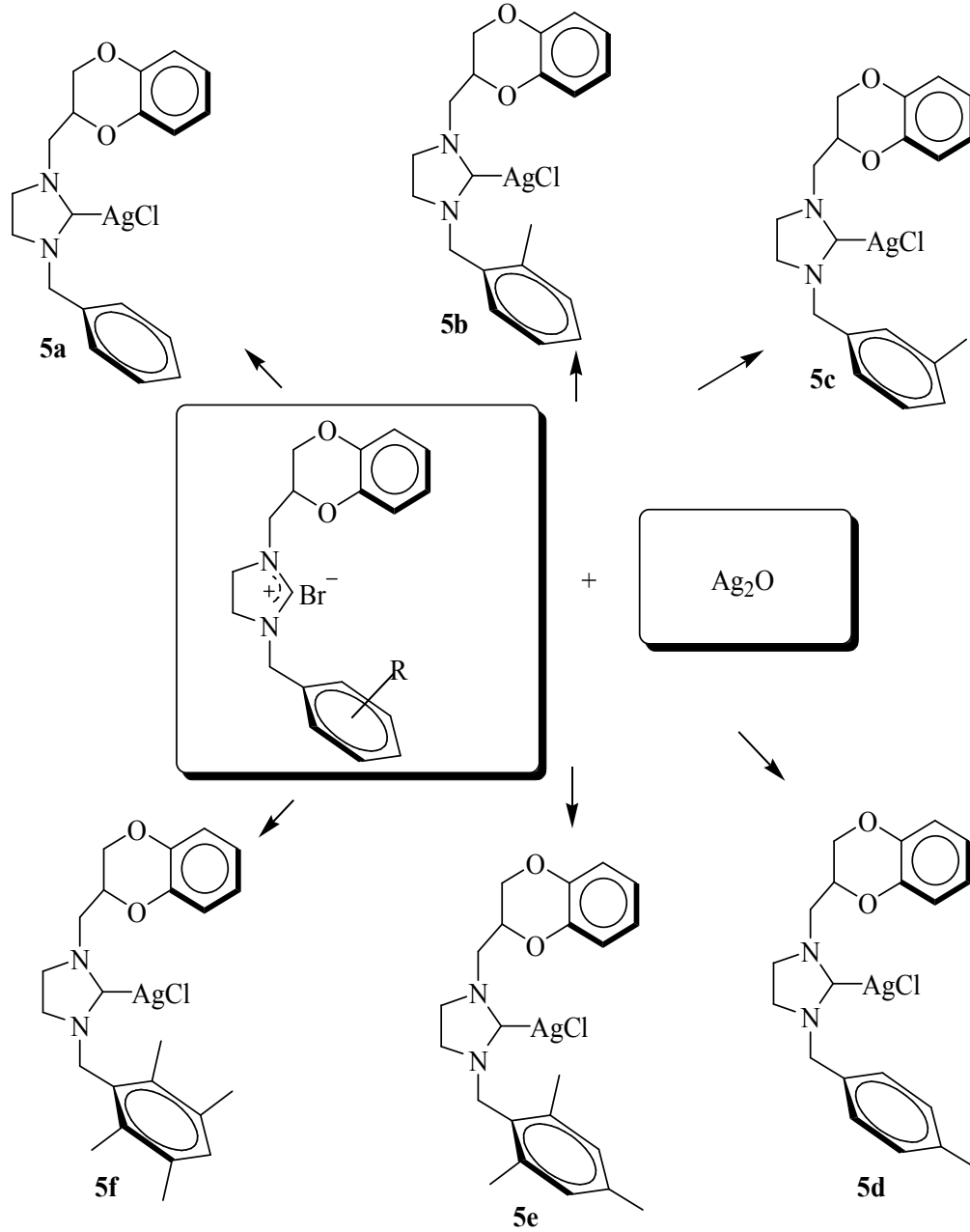
Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 4f

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ 5.27 ve 5.84 (d, 1H, *J*: 10.8 Hz ve 17.7 Hz C₆H₄CHCH₂); 6.72 (dd, 1H, *J*: 28.2 Hz C₆H₄CHCH₂); 4.66 (s, 2H, NCH₂C₈H₇); 3.38 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 4.67 (s, 2H, NCH₂C₆H₅); 2.20 ve 2.19 (s, 12H, C₆H(CH₃)₄); 6.97-7.52 (m, 5H, Ar-H). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ 54.6 (NCH₂C₈H₇); 48.9-49.6 (NCH₂CH₂N); 54.6 (NCH₂C₆H₅); 20.7 ve 16.3 (C₆H(CH₃)₄); 115.0, 127.0, 128.3, 131.8, 132.1, 133.8, 134.2, 136.3, 136.4, 136.4, 136.6 ve 137.2 (Ar-C); 203.2 (2-C).

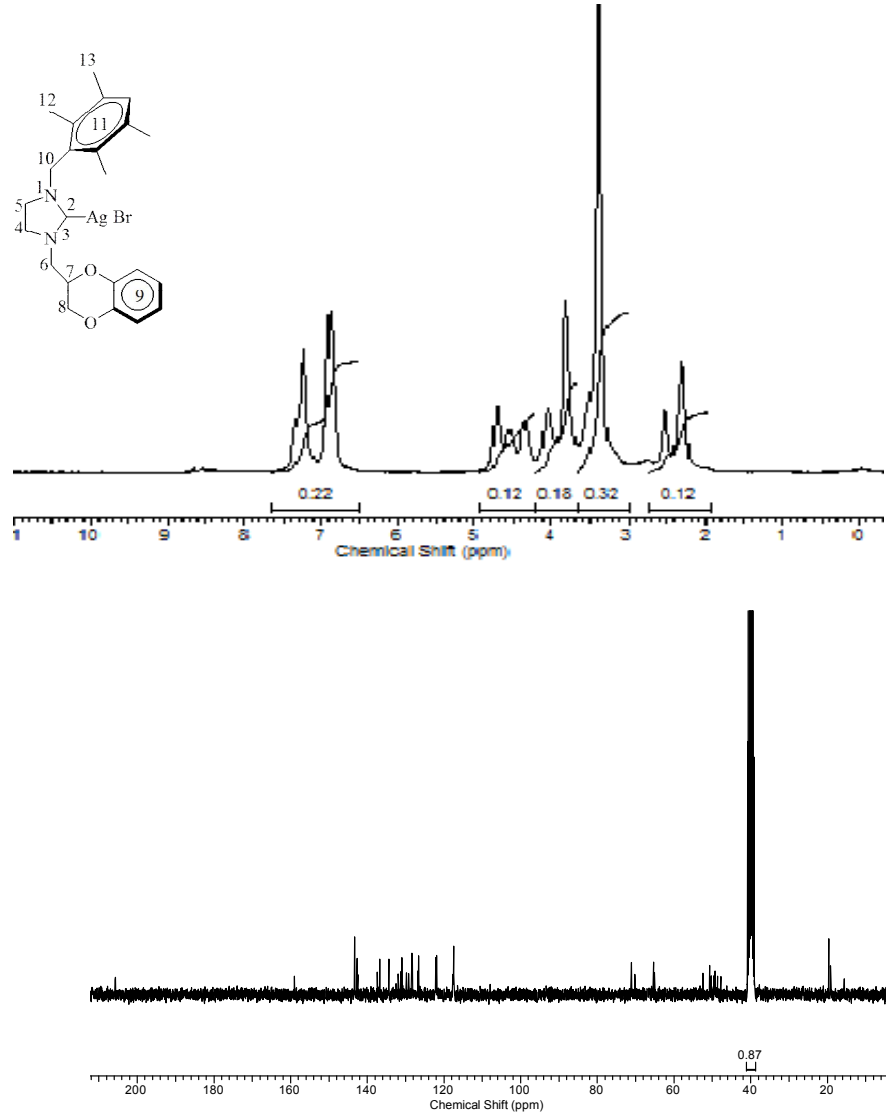
4-vinilbenzil substitüentli NHC-Ag komplekslerinin (**4a-4f**). ¹H NMR spektrumları incelendiğinde imidazolinyum tuzlarında (**1a-1f**) bulunan asidik hidrojene ait piklerin gözlenmemesi NHC-Ag kompleksinin oluştuğunu göstermektedir. ¹³C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, karben karbonuna ait piklerin varlığı kompleks oluşumunu doğrulamaktadır. 2-karbonuna ait kimyasal kayma değerleri sırası ile 203,5, 203,7, 203,7, 203,3, 203,4 ve 203,2 ppm'de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki grupların karben karbonu üzerine belirgin bir etkisi görülmemektedir.

3.3.2. 2-metil-1,4-benzodioksan substitüentli NHC-Ag komplekslerinin sentezi, 5

2-metil-1,4-benzodioksan substitüentli NHC-Ag kompleksleri (**5a-5f**), imidazolinium tuzları ile Ag_2O bileşiklerinden sentezlendi (şema-3.6). Komplekslerin yapıları çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen bu NHC-Ag komplekslerinden **5f** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.11'de ve spektrum verileri çizelge 3.11.'de verilmiştir.



Şema 3.6. 2-metil-1,4-benzodioksan grubu içeren NHC-Ag komplekslerinin sentezi.



Şekil 3.11. 5f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.11. 5f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	204.6
4,5	3.74-3.69 (4H, m)	-	49.0
6,8	2.51(2H, s) ve 3.94-4.00 (2H, m)	-	41.5 ve 65.4
7	4.46-4.49 (2H, m)	-	71.0
9,11	6.79-6.89 (4H, m) 6.96 (1H, s)	-	117.5, 122.1, 131.7, 132.1, 133.1, 133.8, 134.1, 142.7 ve 143.2
10	4.58 (2H, s)	-	51.1
12,13	2.18 (12H, s)	-	15.6 ve 16.3

Diğer komplekslere ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir.

Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilimidazol-2-iliden]gümüş(I), 5a

^1H NMR (300 MHz, DMSO), δ 3.91-3.97 (m, 2H, -OCHCH₂O-); 3.99-4.04 (p, 1H, -CH₂CHOCH₂-); 2.51 (s, 2H, -NCH₂CHOCH₂-); 3.64-3.82 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.24 (s, 2H, -NCH₂C₆H₅); 6.84-7.44 (m, 9H, Ar-**H**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ 66.4 (-OCHCH₂O-); 71.5 (-CH₂CHOCH₂-); 41.7 (-NCH₂CHOCH₂-); 46.9 ve 47.1 (-NCH₂CH₂N-); 53.1 (-NCH₂C₆H₅); 117.5, 121.5, 121.8, 122.1, 127.0, 127.6, 128.1, 129.1, 136.6, 137.9, 142.7 ve 143.4. (Ar-**C**); 205.3 (2-**CH**).

Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metilbenzil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 5b

^1H NMR (300 MHz, DMSO), δ 4.30-4.36 (m, 2H, -OCHCH₂O-); 4.48-4.56 (m, 1H, -CH₂CHOCH₂-); 2.51 (s, 2H, -NCH₂CHOCH₂-); 3.79-3.82 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.71 (s, 2H, -NCH₂C₆H₄); 2.31 (s, 3H, -CH₂C₆H₄CH₃); 6.83-7.27 (m, 8H, Ar-**H**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ 65.4 (-OCHCH₂O-); 71.1 (CH₂CHOCH₂-); 42.5 (-NCH₂CHOCH₂-); 48.9 ve 49.2 (-NCH₂CH₂N-); 52.4 (-NCH₂C₆H₄); 19.9 (-CH₂C₆H₄CH₃); 117.5, 121.9, 126.6, 126.8, 128.3, 129.8, 131.0, 132.0, 134.4, 137.4, 142.5 ve 143.3. (Ar-**C**); 205.7 (2-**C**).

Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 5c

^1H NMR (300 MHz, DMSO), δ 4.28-4.30 (m, 2H, -OCHCH₂O-); 4.42-4.54 (m, 1H, -CH₂CHOCH₂-); 2.51 (s, 2H, -NCH₂CHOCH₂-); 3.55-3.78 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.65 (s, 2H, -NCH₂C₆H₄); 2.30 (s, 3H, -CH₂C₆H₄CH₃); 6.82-7.31 (m, 8H, Ar-**H**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ 66.1 (-OCHCH₂O-); 71.5 (CH₂CHOCH₂-); 42.8 (-NCH₂CHOCH₂-); 48.1 ve 49.2 (-NCH₂CH₂N-); 52.8 (-NCH₂C₆H₄); 21.1 (-CH₂C₆H₄CH₃); 117.5, 121.5, 122.1, 128.4, 129.1, 129.9, 133.7, 137.4, 142.7, 137.4, 143.0 ve 143.5. (Ar-**C**); 205.2 (2-**C**).

Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 5d

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ 4.13-4.15 (m, 2H, -OCHCH₂O-); 4.24-4.30 (m, 1H, -CH₂CHOCH₂-); 2.51 (s, 2H, -NCH₂CHOCH₂-); 3.49-3.56 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.31 (s, 2H, -NCH₂C₆H₄); 2.28 (s, 3H, -CH₂C₆H₄CH₃); 6.81-7.30 (m, 8H, Ar-*H*). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ 66.1 (-OCHCH₂O-); 71.5 (CH₂CHOCH₂-); 42.8 (-NCH₂CHOCH₂-); 46.6 ve 48.1 (-NCH₂CH₂N-); 52.9 (-NCH₂C₆H₄); 21.1 (-CH₂C₆H₄CH₃); 117.4, 121.5, 121.9, 128.4, 129.0, 129.9, 133.5, 134.9, 136.0, 137.4, 138.6 ve 143.6. (Ar-*C*); 205.7 (2-*C*).

Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 5e

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ 3.89-3.93 (m, 2H, -OCHCH₂O-); 4.33-4.35 (m, 1H, -CH₂CHOCH₂-); 2.40-2.52 (m, 2H, -NCH₂CHOCH₂-); 3.56-3.60 ve 3.61-3.65 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.78 (s, 2H, -NCH₂C₆H₂); 2.18 ve 2.27 (s, 9H, -CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 6.81-7.66 (m, 6H, Ar-*H*). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ 63.1 (-OCHCH₂O-); 72.8 (CH₂CHOCH₂-); 42.7 (-NCH₂CHOCH₂-); 47.7 ve 48.2 (-NCH₂CH₂N-); 49.4 (-NCH₂C₆H₅); 19.9 ve 20.9 (-CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 117.4, 121.8, 122.1, 126.7, 128.9, 129.5, 133.6, 136.9, 138.3, 143.5 ve 145.1. (Ar-*C*); 204.9 (2-*CH*).

Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 5f

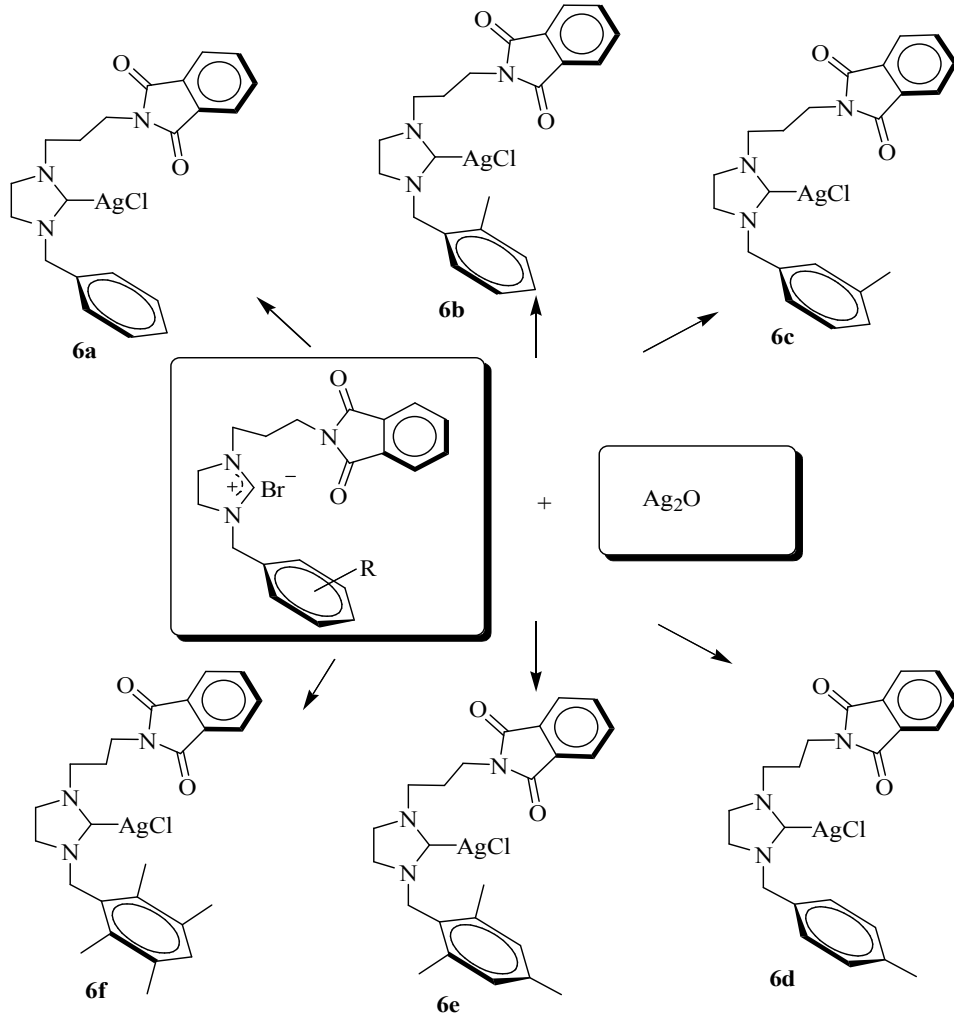
¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ 3.94-4.00 (m, 2H, -OCHCH₂O-); 4.46-4.49 (m, 1H, -CH₂CHOCH₂-); 2.51 (s, 2H, -NCH₂CHOCH₂-); 3.69-3.74 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.58 (s, 2H, -NCH₂C₆H); 2.18 (s, 12H, -CH₂C₆H(CH₃)₄); 6.89-6.96 (m, 5H, Ar-*H*). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ 65.4 (-OCHCH₂O-); 71.0 (CH₂CHOCH₂-); 41.5 (-NCH₂CHOCH₂-); 49.0 (-NCH₂CH₂N-); 51.1 (-NCH₂C₆H); 20.5 ve 16.0 (-CH₂C₆H(CH₃)₄); 117.5, 117.6, 121.9, 122.1, 131.7, 132.1, 133.1, 133.8, 134.1, 134.3, 142.7 ve 143.2. (Ar-*C*); 204.6 (2-*C*).

2-metil-1,4-benzodioksan substitüentli NHC-Ag komplekslerinin (**5a-5f**) ¹H NMR spektrumları incelendiğinde imidazolinyum tuzlarında (**2a-2f**) bulunan asidik hidrojene ait piklerin gözlenmemesi NHC-Ag kompleksinin oluştuğunu göstermektedir.

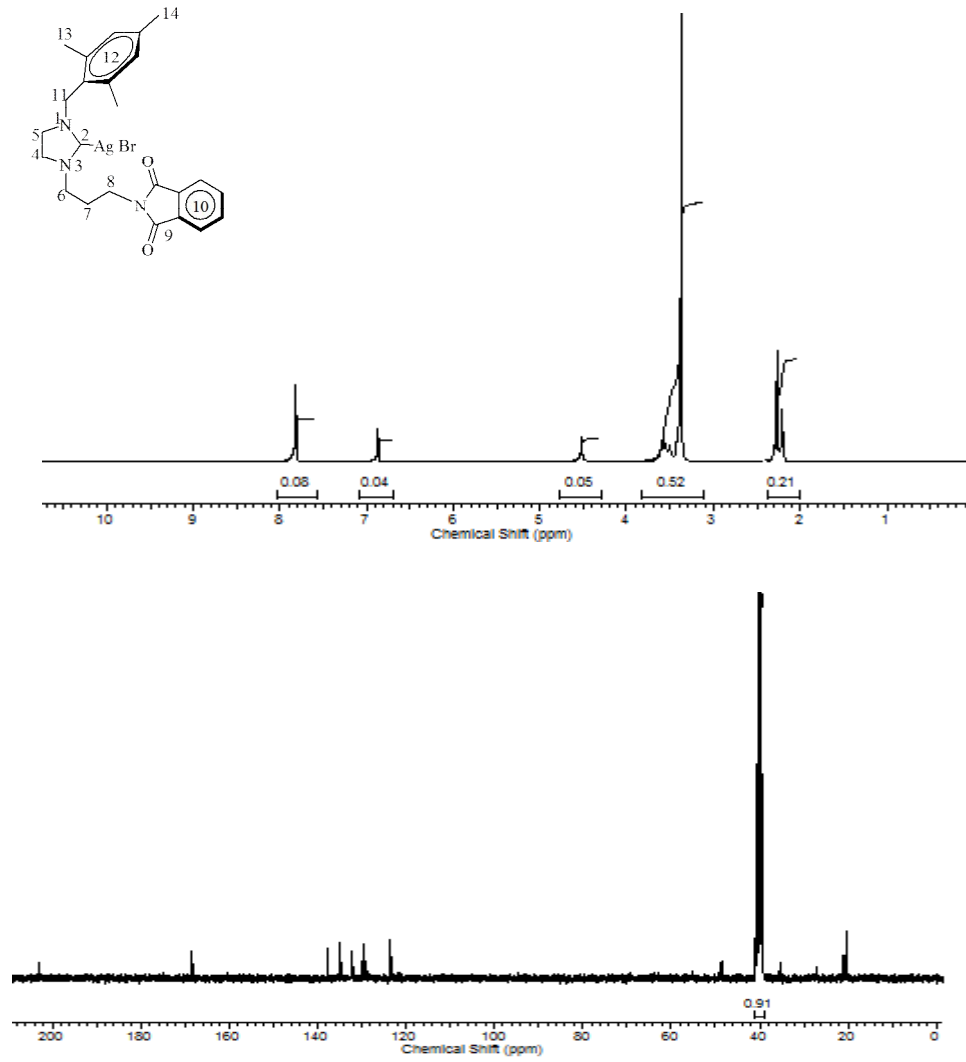
^{13}C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, karben karbonuna ait piklerin varlığı kompleks oluşumunu doğrulamaktadır. 2-karbonuna ait kimyasal kayma değerleri sırası ile 205,3, 205,2, 205,7, 205,3, 205,1 ve 204,6 ppm'de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki grupların 2-karbonu üzerine belirgin bir etkisi görülmemektedir.

3.3.3. *N*-propilftalimit substitüentli NHC-Ag komplekslerinin sentezi, 6

N-propilftalimit substitüentli NHC-Ag kompleksleri (**6a-6f**), imidazolinyum tuzları ile Ag_2O bileşiklerinden sentezlendi (şema-3.7). Komplekslerin yapıları çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen bu NHC-Ag komplekslerinden **6e** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.12.'da ve spektrum verileri çizelge 3.12.'da verilmiştir.



Şema 3.7. *N*-propilftalimit grubu içeren NHC-Ag komplekslerinin sentezi.



Şekil 3.12. 6e bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

Çizelge 3.12. 6e bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrum verileri

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	-	-	204.1
4,5	3.48-3.52 (4H, m)	-	48.5 ve 49.0
6,8	2.50 (2H, t) ve 3.55-3.60 (2H, m)	3.3	27.1 ve 35.4
7	1.87-1.91 (2H, p)	-	16.5
9	-	-	168.3
10,12	6.87-7.82 (6H, m)	-	123.5, 128.9, 129.7, 132.1, 134.8, 137.6 ve 137.8.
11	4.52 (2H, s)	-	55.4
13,14	2.21 ve 2.26 (9H, s)	-	20.5 ve 21.0

Diğer komplekslere ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir.

Bromo[1-(*N*-propilftalimit)-3-benzilimidazol-2-iliden]gümüş(I), 6a

^1H NMR (300 MHz, DMSO), δ 3.58-3.66 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 1.88-1.97 (p, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 2.51 (t, 2H, J : 3.3 Hz $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.50-3.56 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 4.66 (s, 2H, $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7.25-7.89 (m, 9H, Ar-*H*). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ 35.4 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 27.0 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 31.4 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 48.6 ve 48.9 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 55.4 ($-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 123.5, 128.1, 128.3, 128.9, 128.9, 129.0, 129.4, 132.1, 132.2, 134.8 ve 136.7. (Ar-*C*); 204.3 (2-*C*). 168.4 (C=O).

Bromo[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-metilbenzil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 6b

^1H NMR (300 MHz, DMSO); δ 3.46-3.48 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 1.89-1.93 (p, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 2.51 (t, 2H, J : 3.6 Hz $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.50-3.62 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 4.59 (s, 2H, $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 2.24 (s, 3H, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 7.20-7.86 (m, 8H, Ar-*H*). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO); δ 35.4 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 15.2 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 27.0 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 48.6 ve 48.8 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 52.3 ($-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 19.6 ($-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 123.5, 126.6, 128.3, 131.0, 132.1, 134.5, 134.8 ve 136.7. (Ar-*C*); 204.6 (2-*CH*); 168.4 (C=O).

Bromo[1-(*N*-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 6c

^1H NMR (300 MHz, DMSO); δ 3.63-3.65 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 1.92-1.94 (p, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 2.51 (t, 2H, J : 3.6 Hz $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.49-3.54 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 4.60 (s, 2H, $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 2.29 (s, 3H, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 7.08-7.87 (m, 8H, Ar-*H*). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ 35.3 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 15.2 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 26.9 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 48.5 ve 48.8 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 54.3 ($-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 21.4 ($-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 123.5, 125.2, 128.7, 128.9, 129.1, 132.1, 132.2, 134.8, 136.5 ve 138.4. (Ar-*C*); 204.2 (2-*CH*); 168.4 (C=O).

Bromo[1-(*N*-propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 6d

^1H NMR (300 MHz, DMSO), δ 3.57-3.67 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 1.88-1.93 (p, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 2.51 (s, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.48-3.54 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 4.60 (s, 2H, $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 2.28 (s, 3H, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 7.12-7.86 (m, 8H,

Ar-H). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ 35.4 (-CH₂CH₂NC₈O₂); 16.8 (-CH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 27.0 (-NCH₂CH₂NC₈O₂); 48.9 ve 48.9 (-NCH₂CH₂N-); 54.0 (-NCH₂C₆H₄); 21.2 (-CH₂C₆H₄CH₃); 123.5, 128.1, 128.2, 128.4, 129.5, 129.6, 129.7, 132.1, 133.6, 134.8 ve 137.5. (Ar-C); 204.3 (2-CH); 168.4 (C=O).

Bromo[1-(N-propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 6e

^1H NMR (300 MHz, DMSO), δ 3.55-3.60 (m, 2H, -CH₂CH₂NC₈O₂); 1.87-1.91 (p, 2H, -CH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 2.51 (t, 2H, *J*: 3.3 Hz -NCH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 3.48-3.52 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.52 (s, 2H, -NCH₂C₆H₂); 2.21 ve 2.26 (s, 9H, -CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 6.87-7.82 (m, 6H, Ar-H). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ 35.4 (-CH₂CH₂NC₈O₂); 27.1 (-CH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 48.5 (-NCH₂CH₂NC₈O₂); 49.0 (-NCH₂CH₂N-); 55.4 (-NCH₂C₆H₂); 20.5 (-C₆H₂CH₃); 21.0 (-CH₂C₆H₂(CH₃)₂); 123.5, 128.9, 129.7, 132.1, 134.8, 137.6 ve 137.8. (Ar-C); 204.1 (2-CH); 168.3 (C=O).

Bromo[1-(N-propilftalimit)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 6f

^1H NMR (300 MHz, DMSO), δ 3.45-3.49 (m, 2H, -CH₂CH₂NC₈O₂); 1.86-1.93 (p, 2H, -CH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 2.51 (t, 2H, *J*: 3.0 Hz -NCH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 3.56-3.58 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.53 (s, 2H, -NCH₂C₆H); 2.16 ve 2.17 (s, 12H, -CH₂C₆H(CH₃)₄); 6.96-7.81 (m, 5H, Ar-H). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ 35.4 (-CH₂CH₂NC₈O₂); 27.1 (-CH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 48.3 (-NCH₂CH₂NC₈O₂); 48.8 ve 49.2 (-NCH₂CH₂N-); 65.4 (-NCH₂C₆H); 16.3 ve 20.7 (-CH₂C₆H(CH₃)₄); 123.5, 131.6, 132.0, 133.7, 134.1 ve 134.8. (Ar-C); 203.9 (2-C); 168.3 (C=O).

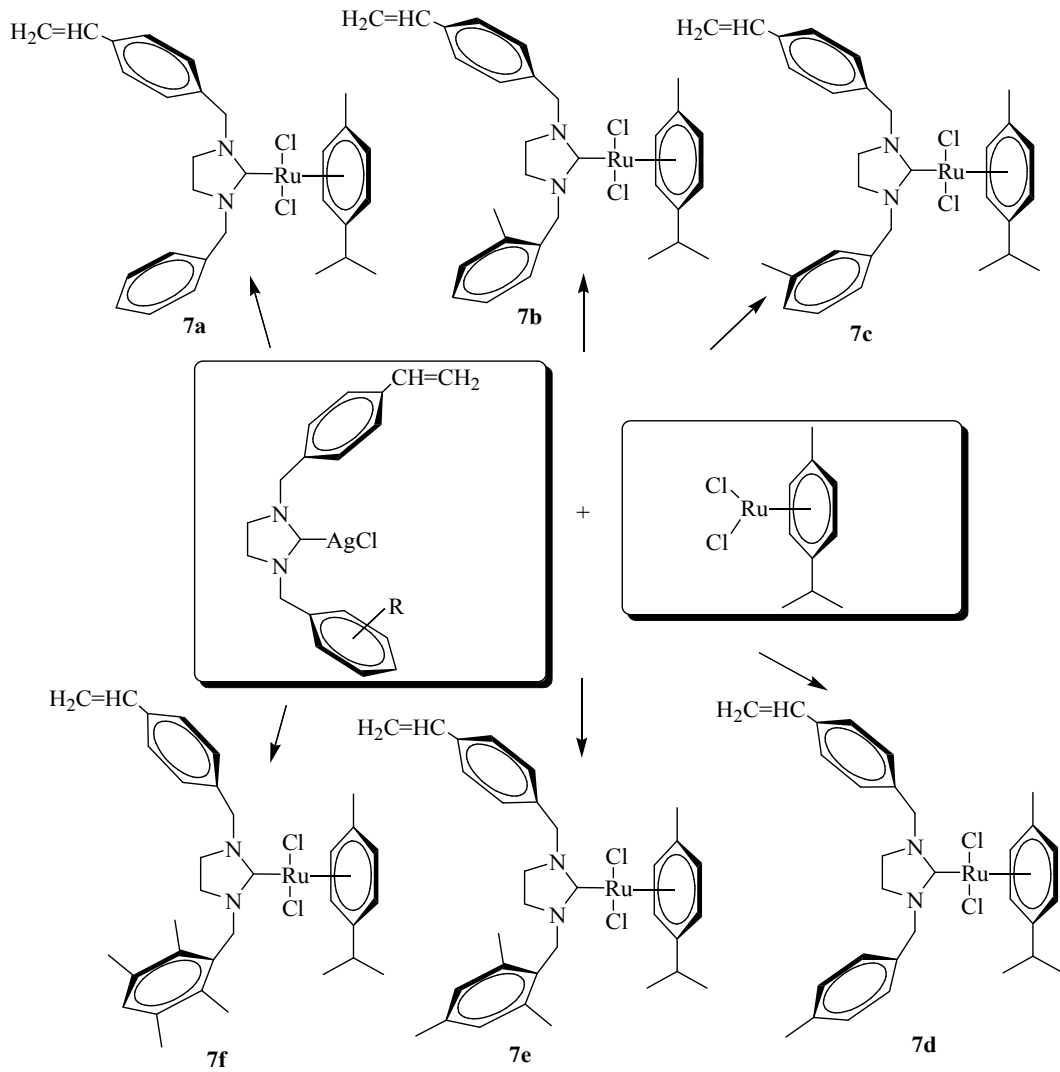
N-propilftalimit substitüentli NHC-Ag komplekslerinin (**6a-6f**) ^1H NMR spektrumları incelendiğinde imidazolinyum tuzlarında (**3a-3f**) bulunan asidik hidrojene ait piklerin gözlenmemesi NHC-Ag kompleksinin oluştuğunu göstermektedir. ^{13}C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, karben karbonuna ait pikin varlığı kompleks oluşumunu doğrulamaktadır. 2-karbonuna ait kimyasal kayma değerleri sırası ile 204,3, 204,3, 204,2, 204,3, 204,1 ve 203,9 ppm'de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki grupların 2-karbonu üzerine belirgin bir etkisi görülmemektedir.

3.4. NHC-Ru Komplekslerinin Sentezi, 7-9

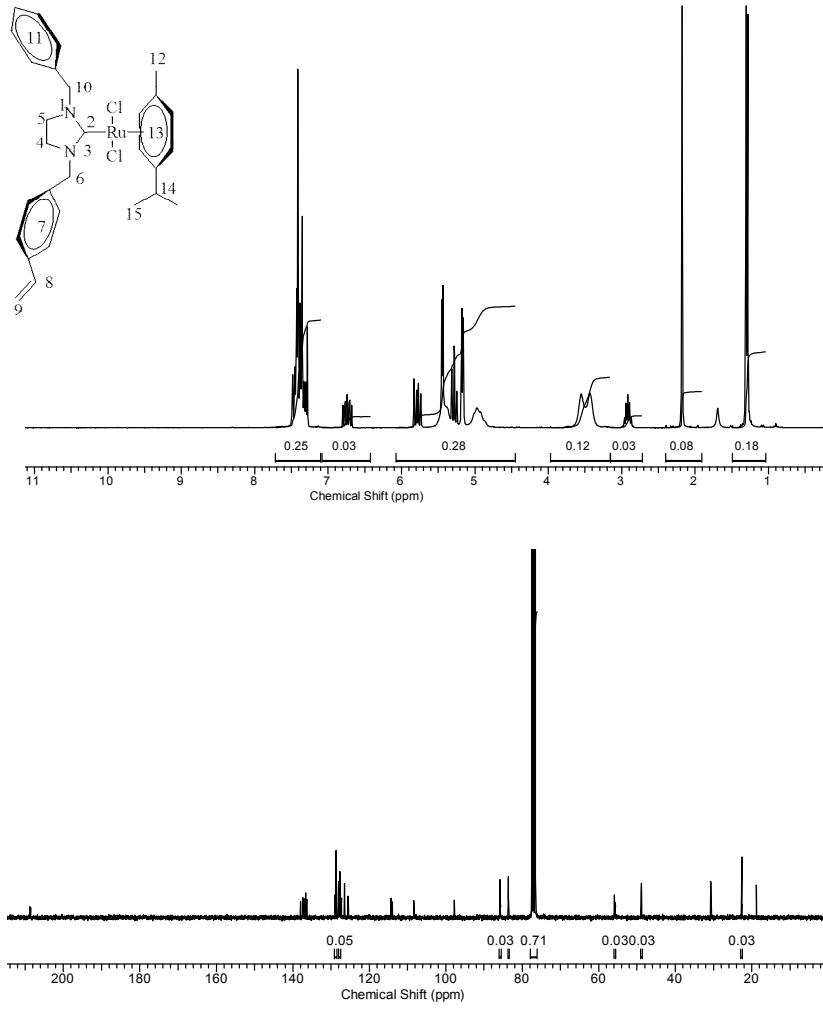
Vinil, dioksan ve ftalimit gibi fonksiyonel grup içeren NHC-Ru kompleksleri transmetalasyon yöntemiyle sentezlenmiştir.

3.4.1. 4-vinilbenzil substitüentli NHC-Ru komplekslerinin sentezi, 7

4-vinilbenzil substitüentli NHC-Ru komplekslerinin (7a-7f), NHC-Ag kompleksleri ile rutenyum bileşiğinden transmetalasyon yöntemiyle sentezlendi (şema-3.8). Komplekslerin yapıları çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen bu NHC-Ru komplekslerinden 7d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil-3.13'de ve spektrum verileri çizelge 3.13.'de verilmiştir.



Şema 3.8. 4-vinilbenzil grubu içeren NHC-Ru komplekslerinin sentezi.



Şekil 3.13. 7d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.13. 7d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	208.7
4,5	3.41-3.56 (4H, m)	-	48.8 ve 48.9
6	4.93 (2H, s)	-	55.9
7,8,9,11	7.28-7.48 (8H, m)	-	114.3, 125.5, 126.5,
	6.73 (1H, dd)	20.7	127.6, 127.8, 128.7,
	5.30 ve 5.81 (2H, d)	10.8 ve 9.9	128.9, 136.4 ve 138.0
10	5.33 (2H, s)	-	55.8
12,15	2.18 (3H, s) ve 1.30 (6H, d)	1.2	22.6 ve 18.8
13	5.30 ve 5.44 (4H, d)	6.4 ve 5.7	83.6, 85.8, 97.7, 108.3
14	2.91 (1H, m)	-	30.7

Diğer komplekslere ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir.

Dikloro[1-(4-vinilbenzil)-3-benzilimidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 7a

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 5.30 ve 5.81 (d, 2H, J : 10.8 Hz ve 9.9 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 6.74 (dd, 1H, J : 28.5 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 5.33 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 3.55-3.56 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.41-3.44 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.93 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 2.18 (s, 3H, $\text{Ru-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 2.87-2.96 (m, 1H, $\text{Ru-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.29 (d, 6H, J : 5.8 Hz $\text{Ru-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 7.28-7.48 (m, 9H, Ar-**H**); 5.30 ve 5.44 (d, 4H, J : 5.7 Hz ve 10.8 Hz Ru-Ar-H). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 55.8 ($\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 48.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 55.9 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 22.6 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 30.7 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 18.8 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 83.6, 85.8, 97.7, 97.8, 108.3 ve 108.4 (Ru-Ar-C); 113.9, 125.5, 125.7, 126.5, 127.3, 127.7, 128.1, 128.9, 136.4, 136.7, 137.1, 137.4 ve 138.0. (Ar-**C**); 208.3 (2-**C**).

Dikloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 7b

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 5.24 ve 5.87 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 6.72 (dd, 1H, J : 28.5 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 5.51 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 3.46-3.53 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.86 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 2.34 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 2.19 (s, 3H, $\text{Ru-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 2.75-2.79 (m, 1H, $\text{Ru-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.25 (d, 6H, J : 6.3 Hz $\text{Ru-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.69-7.34 (m, 8H, Ar-**H**); 5.17 ve 5.45 (d, 4H, J : 6.3 Hz ve 6.3 Hz Ru-Ar-H). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 55.7 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 48.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 52.7 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 22.3 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 22.6 ($\text{Ru-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 30.8 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 18.4 ve 18.8 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 83.6, 84.0, 84.5, 85.8, 98.0 ve 107.5. (Ru-Ar-C); 114.0, 124.8, 126.3, 127.1, 128.1, 130.8, 135.8, 135.9, 136.4, 136.6, 136.7 ve 137.0. (Ar-**C**); 209.2 (2-**C**).

Dikloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(3-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 7c

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 5.26 ve (d, 2H, J : 10.2 Hz ve 9.9 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 6.73 (dd, 1H, J : 28.5 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 5.36 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_7$); 3.45 ve 3.52 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.95 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 2.34 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 2.18 (s, 3H, $\text{Ru-$

$C_6H_4CH_3$); 2.88-2.97 (m, 1H, Ru- $C_6H_4CH(CH_3)_2$); 1.26 (d, 6H, J : 6.0 Hz $C_6H_4CH(CH_3)_2$); 6.71-7.48 (m, 8H, Ar-**H**); 5.17 ve 5.36 (d, 4H, J : 6.0 Hz ve 6.3 Hz Ru-Ar-**H**). ^{13}C NMR (300 MHz, $CDCl_3$); δ 55.9 ($NCH_2C_6H_4$); 48.9 (NCH_2CH_2N); 55.7 ($NCH_2C_6H_5$); 21.5 ($C_6H_4CH_3$); 22.6 (Ru- $C_6H_4CH_3$); 30.7 ($C_6H_4CH(CH_3)_2$); 18.4 ve 18.8 ($C_6H_4CH(CH_3)_2$); 83.5, 85.8, 97.7 ve 108.4 (Ru-Ar-**C**); 114.3, 124.6, 125.5, 125.7, 126.5, 127.3, 128.9, 136.4, 136.6, 136.7, 137.3, 137.5, 138.0 ve 138.5. (Ar-**C**); 208.8 (2-**C**).

Dikloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 7d

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$); δ 5.26 ve 5.76 (d, 2H, J : 11.1 Hz ve 17.7 Hz $C_6H_4CHCH_2$); 6.72(dd, 1H, J : 28.8 Hz $C_6H_4CHCH_2$); 5,32 (s, 2H, $NCH_2C_8H_7$); 3.40 ve 3.53 (s, 4H, NCH_2CH_2N); 4.90 (s, 2H, $NCH_2C_6H_4$); 2.36 (s, 3H, $C_6H_4CH_3$); 2.18 (s, 3H, Ru- $C_6H_4CH_3$); 2.87-2.96 (m, 1H, Ru- $C_6H_4CH(CH_3)_2$); 1.29 (d, 6H, J : 6.0 Hz Ru- $C_6H_4CH(CH_3)_2$); 7.16-7.40 (m, 8H, Ar-**H**); 5.17 ve 5.44 (d, 4H, J : 5.7 Hz ve 6.0 Hz Ru-Ar-**H**). ^{13}C NMR (300 MHz, $CDCl_3$); δ 55.7 ($NCH_2C_6H_4$); 48.8 ve 49.0 (NCH_2CH_2N); 55.6 ($NCH_2C_6H_4$); 21.1 ($C_6H_4CH_3$); 22.6 (Ru- $C_6H_4CH_3$); 30.7 ($C_6H_4CH(CH_3)_2$); 18.8 ve 18.9 ($C_6H_4CH(CH_3)_2$); 83.6, 85.7, 97.8 ve 108.3 (Ru-Ar-**C**); 114.0, 126.5, 127.8, 128.1, 129.4, 134.0, 136.4, 136.7, 137.0 ve 137.3. (Ar-**C**); 208.3 (2-**C**).

Dikloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 7e

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$); δ 5.75 ve 5.94 (d, 2H, J : 6.0 Hz ve 17.7 Hz $C_6H_4CHCH_2$); 6.71 (dd, 1H, J : 28.5 Hz $C_6H_4CHCH_2$); 4.84 (s, 2H, $NCH_2C_8H_7$); 3.18 ve 3.30 (s, 2H, NCH_2CH_2N); 4.65 (s, 2H, $NCH_2C_6H_2$); 2.28 (s, 3H, $C_6H_2CH_3$); 2.40 (s, 6H, $C_6H_2(CH_3)_2$); 2.23 (s, 3H, Ru- $C_6H_4CH_3$); 2.92-3.01 (m, 1H, Ru- $C_6H_4CH(CH_3)_2$); 1.34(d, 6H, J : 6.0 Hz Ru- $C_6H_4CH(CH_3)_2$); 6.88-7.41 (m, 6H, Ar-**H**); 5.22 ve 5.53 (d, 4H, J : 6.0 Hz ve 6.3 Hz Ru-Ar-**H**). ^{13}C NMR (300 MHz, $CDCl_3$); δ 55.4 ($NCH_2C_6H_2$); 48.4 ve 48.2 (NCH_2CH_2N); 49.2 ($NCH_2C_6H_2$); 20.9 ve 29.7 ($C_6H_2(CH_3)_3$); 20.8 (Ru- $C_6H_4CH_3$); 31.0 ($C_6H_4CH(CH_3)_2$); 18.8 ve 18.9 ($C_6H_4CH(CH_3)_2$) 84.0, 85.6, 97.8 ve 107.7 (Ru-Ar-**C**); 113.9, 126.5, 128.0, 129.4, 129.5, 136.4, 136.9 ve 137.9. (Ar-**C**); 208.0 (2-**C**).

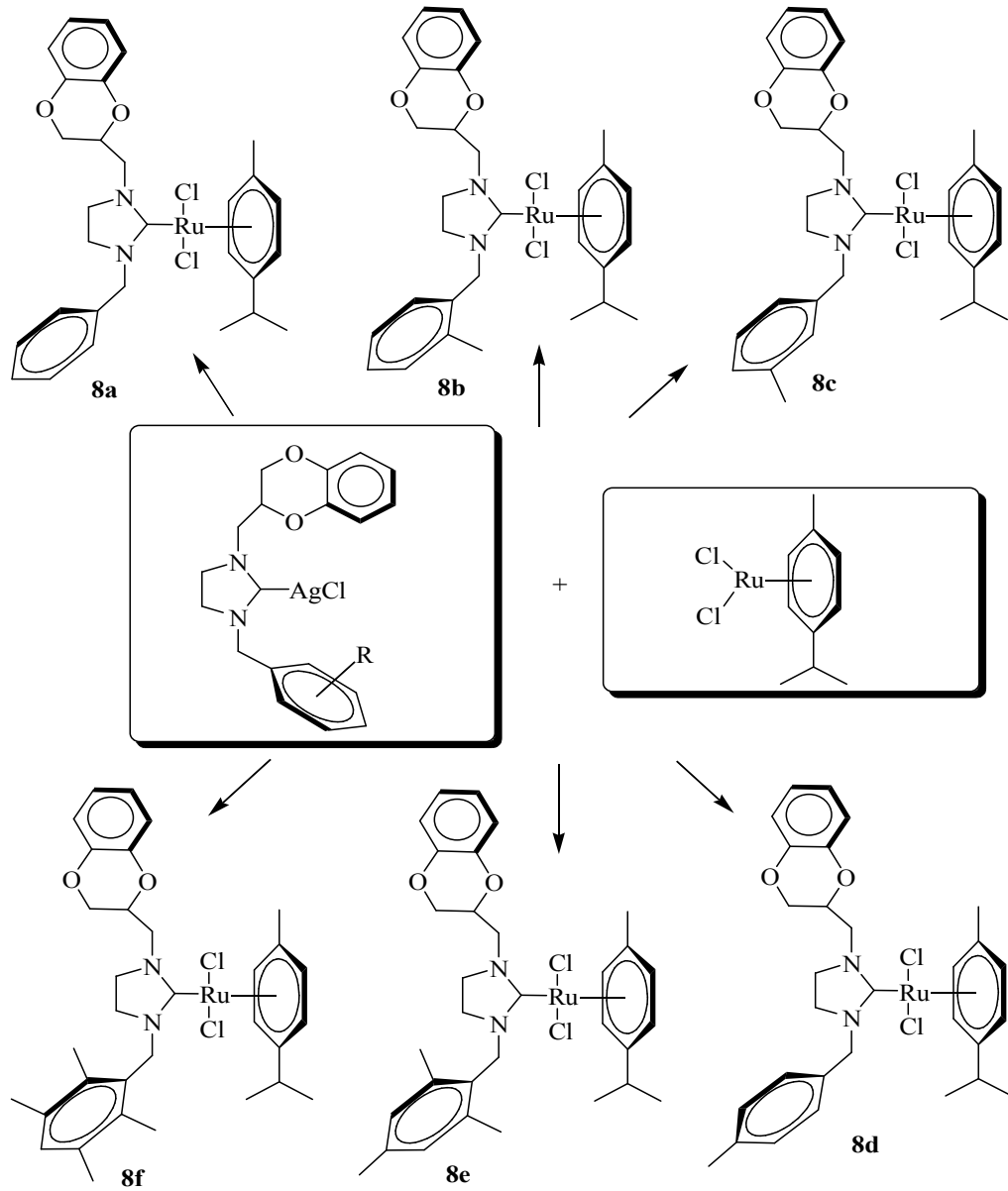
Dikloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 7f

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 5.755.95 (d, 2H, J :9.0 Hz ve 17.4 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 6.71 (dd, 1H, J : 28.5 Hz $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 4.84 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_7$); 3.21 ve 3.33 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.70 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2$); 2.21 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$); 2.19 (s, 3H, Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 2.90-2.99 (m, 1H, Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.32 (d, 6H, J : 6.3 Hz Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.88-7.41 (m, 6H, Ar-**H**); 5.22 ve 5.52 (d, 4H, J : 6.1 Hz ve 6.2 Hz Ru-Ar-**H**). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 54.8 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2$); 47.9 ve 48.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 49.4 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2$); 21.0 ve 21.7 ($\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$); 20.8 (Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 31.2 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 18.8 ve 18.9 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 84.0, 85.6, 97.8 ve 107.7 (Ru-Ar-**C**); 113.9, 126.5, 128.0, 129.4, 129.5, 136.4, 136.9 ve 137.9. (Ar-**C**); 208.2 (2-**C**).

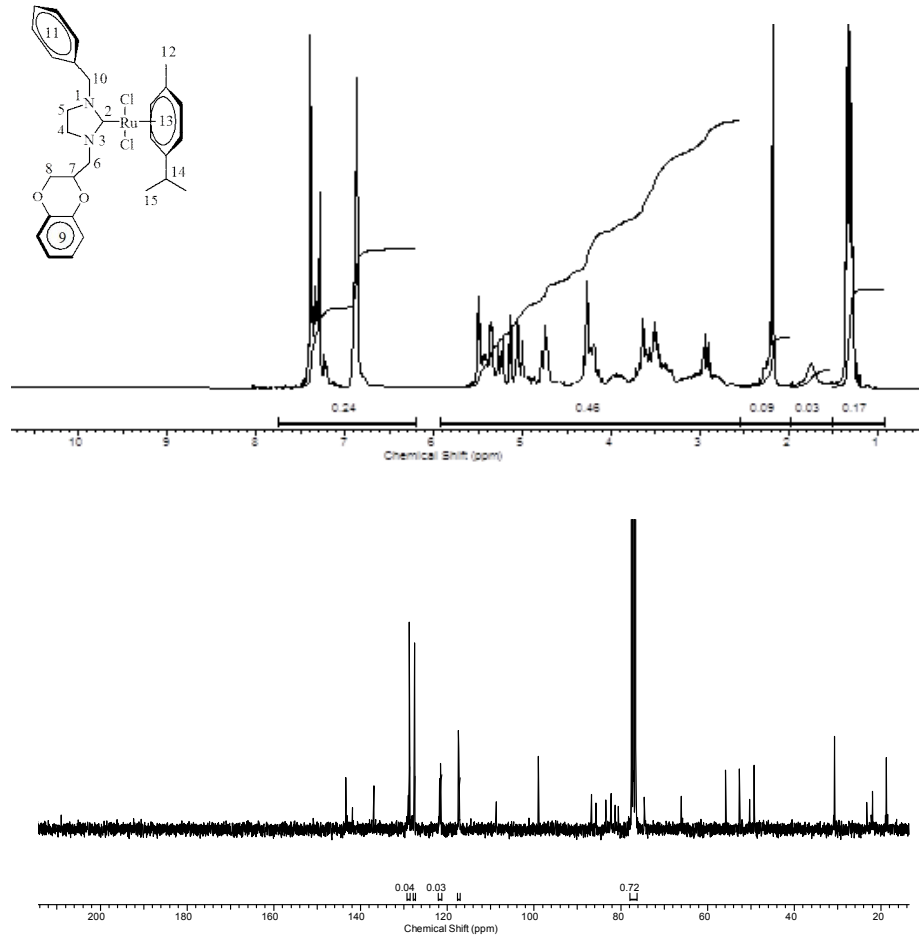
4-vinilbenzil substitüentli NHC-Ru komplekslerinin (**7a-7f**) ^{13}C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, karben karbonuna ait kimyasal kayma değerlerinin sentezlendiği gümüş komplekslerinin kimyasal kayma değerlerinden yüksek olması ve *p*-simen piklerinin gözlenmesi kompleksin oluştuğunu göstermektedir. Bu komplekslerin karben karbonuna ait kimyasal kayma değerleri sırası ile 208,3, 209.2, 208.8, 208.3, 208.0 ve 208.2 ppm'de gözlenmiştir.

3.4.2. 2-metil-1,4-benzodioksan substitüentli NHC-Ru komplekslerinin sentezi, 8

2-metil-1,4-benzodioksan substitüentli NHC-Ru kompleksleri (**8a-8f**), NHC-Ag kompleksleri ile rutenyum bileşiginden transmetalasyon yöntemiyle sentezlendi (şema-3.9). Komplekslerin yapıları çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen bu NHC-Ru komplekslerinden **8a** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil-3.14'de ve spektrum verileri çizelge 3.14.'de verilmiştir.



Şema 3.9. 2-metil-1,4-benzodioksan grubu içeren NHC-Ru komplekslerinin sentezi.



Şekil 3.14. 8a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.14. 8a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	209.0
4,5	3.46-3.51 ve 3.61-3.68 (4H, m)	-	49.2 ve 50.3
6, 8	3.90-3.94 (2H, m) ve 4.76 (2H, d)	13.8	23.3 ve 66.1
7,14	5.42-5.45 (1H, m) ve 2.89-2.98 (1H, m)	-	74.6 ve 30.7
9,11	6.84-7.44 (9H, m)	-	117.3, 121.5, 127.5, 127.7, 128.8, 129.0, 137.0, 141.9 ve 143.3.
10	4.28 (2H, s)	-	55.8
12	2.18 (3H, s)	-	22.2
13	5.10 (4H, d)	6.0	80.5-81.3-82.3-99.0- 108.7
15	1.30 (6H, d)	6.3	18.8 ve 18.9

Diğer komplekslere ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir.

Dikloro[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilimidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 8a

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 4.74-4.78 (m, 2H, $-\text{OCHCH}_2\text{O}-$); 5.22-5.24 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CHOCH}_2-$); 3.90-3.94 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CHO}-$); 3.46-3.51 ve 3.61-3.68 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 4.28 (s, 2H, $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 6.84-7.44 (m, 9H, Ar-**H**). 2.18 (s, 3H, Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 2.89-2.98 (m, 1H, Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.30 (d, 6H, J : 6.3 Hz Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 5.36 ve 5.49 (d, 4H, J : 5.8 Hz ve 5.9 Hz Ru-Ar-**H**). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 66.1 ($-\text{OCHCH}_2\text{O}-$); 74.6 ($-\text{CH}_2\text{CHOCH}_2-$); 23.3 ($-\text{NCH}_2\text{CHOCH}_2-$); 49.2 ve 50.3 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 55.8 ($-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 22.2 (Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 30.7 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 18.8 ve 18.9 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 80.5, 81.3, 83.4, 86.8, 99.0 ve 108.7. (Ru-Ar-**C**); 117.3, 117.4, 121.5, 121.7, 127.5, 127.7, 128.8, 129.0, 137.0, 141.9 ve 143.3. (Ar-**C**); 209.0 (2-**C**).

Dikloro[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 8b

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 4.78-4.82 (m, 2H, $-\text{OCHCH}_2\text{O}-$); 5.49-5.54 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CHOCH}_2-$); 3.80-3.85 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CHO}-$); 3.46-3.51 ve 3.60-3.67 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 4.29 (s, 2H, $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 2.34 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 6.89-7.29 (m, 8H, Ar-**H**). 2.10 (s, 3H, Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 2.79-2.90 (m, 1H, Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.29 (d, 6H, J : 6.6 Hz Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 5.22 ve 5.45 (d, 4H, J : 5.1 Hz ve 5.7 Hz Ru-Ar-**H**). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 66.1 ($-\text{OCHCH}_2\text{O}-$); 74.7 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2-$); 23.4 ($-\text{NCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2-$); 49.8 ve 50.5 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 52.7 ($-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 22.1 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 21.9 (Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 30.7 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 18. ve 19.3 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 82.4, 84.1, 85.5, 86.5, 98.5, 107.7. (Ru-Ar-**C**); 117.4, 121.5, 121.7, 124.4, 126.3, 127.2, 130.9, 135.7, 135.8, 142.0 ve 143.4. (Ar-**C**); 209.9 (2-**C**).

Dikloro[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 8c

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 4.72-4.76 (m, 2H, $-\text{OCHCH}_2\text{O}-$); 5.48-5.51 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CHOCH}_2-$); 3.92-3.95 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CHO}-$); 3.37-3.43 ve 3.45-3.50 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 4.26 (s, 2H, $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 2.36 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 6.79-7.29 (m, 8H,

Ar-**H**); 2.20 (s, 3H, Ru-C₆H₄**CH**₃); 2.93-3.02 (m, 1H, Ru-C₆H₄**CH**(CH₃)₂); 1.30 (d, *J*: 6.0 Hz 6H, Ru-C₆H₄**CH**(CH₃)₂); 5.05 ve 5.14 (d, 4H, *J*: 4.5 Hz ve 6.0 Hz Ru-Ar-**H**). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 66.1(-OCHCH₂O-); 73.0 (-CH₂CHOCH₂-); 23.3 (-NCH₂CHOCH₂-); 49.9 ve 51.6 (-NCH₂CH₂N-); 55.5 (-NCH₂C₆H₅); 21.1 (C₆H₄CH₃); 22.3 (Ru-C₆H₄CH₃); 30.7 (C₆H₄CH(CH₃)₂); 18.7 (C₆H₄CH(CH₃)₂); 81.5, 82.2, 86.7, 96.8 ve 99.0. (Ru-Ar-**C**); 117.3, 117.5, 121.5, 121.8, 127.4, 127.9, 129.5, 129.9, 133.8, 137.4, 142.9 ve 143.4. (Ar-**C**); 209.7 (2-**C**).

Dikloro[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 8d

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃); δ 4.19-4.26 (m, 2H, -OCHCH₂O-); 5.41-5.44 (m, 1H, -CH₂CHOCH₂-); 3.85-3.90 (m, 2H, -NCH₂CHO-); 3.37-3.41 ve 3.32-3.35 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 5.14 (s, 2H, -NCH₂C₆H₅); 2.35 (s, 3H, C₆H₄CH₃); 6.80-7.28 (m, 8H, Ar-**H**); 2.17 (s, 3H, Ru-C₆H₄CH₃); 2.91-2.98 (m, 1H, Ru-C₆H₄CH(CH₃)₂); 1.31 (d, 6H, *J*: 6.6 Hz Ru-C₆H₄CH(CH₃)₂); 5.35 ve 5.49 (d, 4H, *J*: 5.9 Hz ve 5.9 Hz Ru-Ar-**H**). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃), δ 67.4(-OCHCH₂O-); 75.2 (-CH₂CHOCH₂-); 22.3 (-NCH₂CHOCH₂-); 49.1 ve 49.2 (-NCH₂CH₂N-); 52.6 (-NCH₂C₆H₅); 22.1 (C₆H₄CH₃); 22.0 (Ru-C₆H₄CH₃); 30.7 (C₆H₄CH(CH₃)₂); 18.8 ve 19.0 (C₆H₄CH(CH₃)₂); 81.3, 83.5, 85.7, 96.8, 99.0 ve 101.2. (Ru-Ar-**C**); 117.3, 121.5, 121.8, 122.0, 127.5, 128.0, 129.3, 129.4, 133.8, 137.4, 143.1 ve 143.4. (Ar-**C**); 209.9 (2-**C**).

Dikloro[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 8e

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃); δ 4.04-4.11 (m, 2H, -OCHCH₂O-); 5.37-5.39 (m, 1H, -CH₂CHOCH₂-); 2.23-2.24 (m, 2H, -NCH₂CHO-); 3.32-3.37 ve 3.46-3.51 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 5.21 (s, 2H, -NCH₂C₆H₂); 2.11 ve 2.27 (s, 9H, C₆H₂(CH₃)₃); 6.80-7.31 (m, 6H, Ar-**H**); 2.18 (s, 3H, Ru-C₆H₄CH₃); 2.94-3.01 (m, 1H, Ru-C₆H₄CH(CH₃)₂); 1.28 (d, 6H, *J*: 4.9 Hz Ru-C₆H₄CH(CH₃)₂); 5.38 ve 5.57 (d, 4H, *J*: 5.9 Hz ve 7.8 Hz Ru-Ar-**H**). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃); δ 65.9 (-OCHCH₂O-); 74.5 (-CH₂CHOCH₂-); 20.8 (-NCH₂CHOCH₂-); 48.8 ve 48.9 (-NCH₂CH₂N-); 50.8 (-NCH₂C₆H₅); 20.9 ve 22.2 (C₆H₂(CH₃)₃); 20.5 (Ru-C₆H₄CH₃); 30.7 (C₆H₄CH(CH₃)₂); 18.7 ve 18.9 (C₆H₄CH(CH₃)₂); 80.6, 81.3, 86.2, 96.9, 99.8 ve 101.9. (Ru-Ar-**C**); 117.4, 121.4, 122.7, 126.6, 127.9, 129.0, 129.4, 137.4, 137.6, 138.0 ve 143.4. (Ar-**C**); 209.2 (2-**C**).

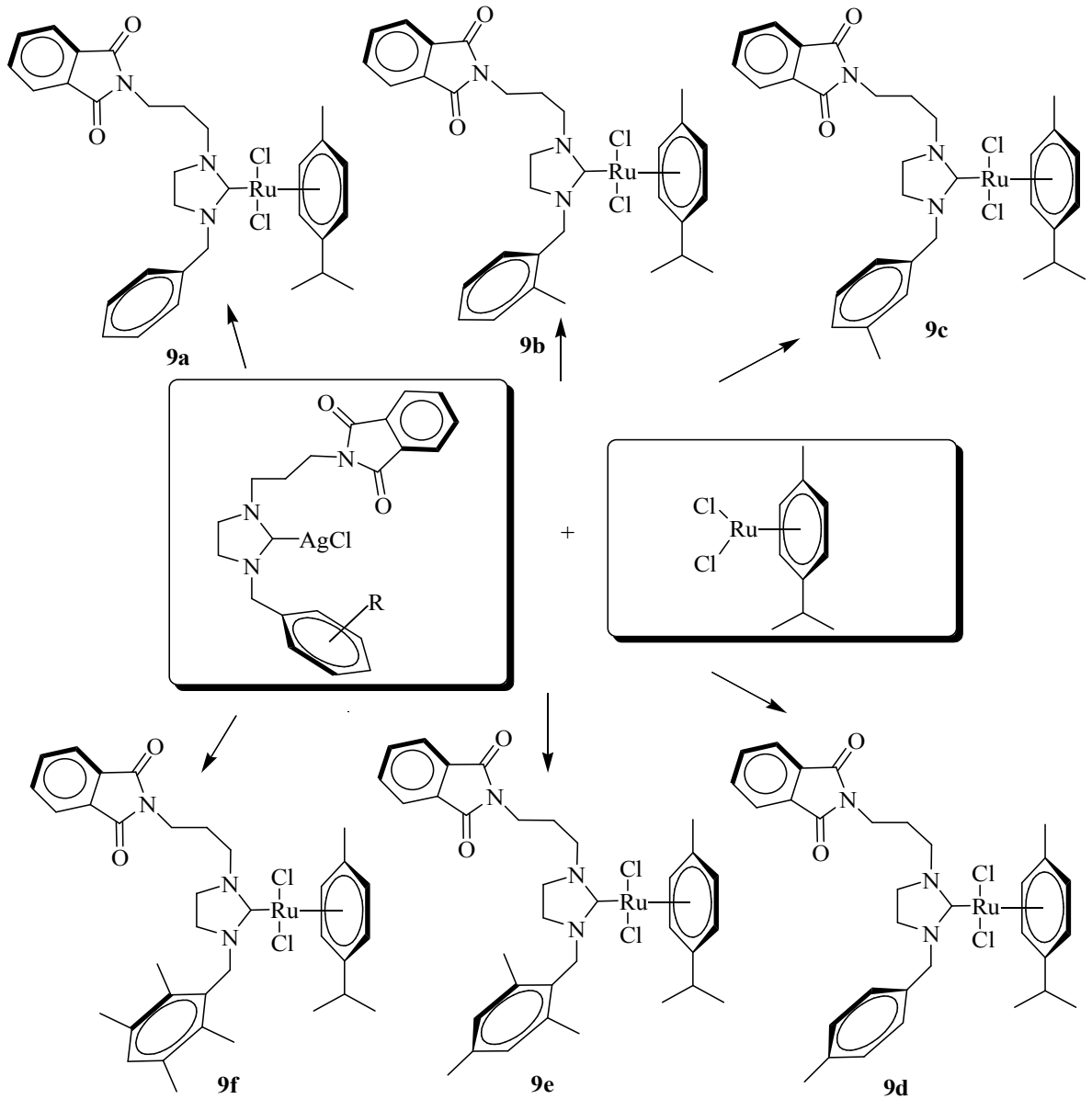
Dikloro[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 8f

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃); δ 4.04-4.11 (m, 2H, -OCHCH₂O-); 5.37-5.42 (m, 1H, -CH₂CHOCH₂-); 2.32-2.36 (m, 2H, -NCH₂CHO-); 3.36-3.41 ve 3.46-3.53 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.52 (s, 2H, -NCH₂C₆H); 2.23 ve 2.21 (s, 12H, C₆H(CH₃)₄); 6.79-7.29 (m, 6H, Ar-**H**); 2.18 (s, 3H, Ru-C₆H₄CH₃); 2.90-2.98 (m, 1H, Ru-C₆H₄CH(CH₃)₂); 1.32 (d, 6 H, *J*: 6.6 Hz Ru-C₆H₄CH(CH₃)₂); 5.33 ve 5.50 (d, 4H, *J*: 6.0 Hz ve 9.0 Hz Ru-Ar-**H**). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃); δ 66.0 (-OCHCH₂O-); 74.8 (-CH₂CHOCH₂-); 20.9 (-NCH₂CHOCH₂-); 47.6 ve 48.2 (-NCH₂CH₂N-); 55.0 (-NCH₂C₆H₅); 21.3 ve 22.2 (C₆H(CH₃)₄); 20.5 (Ru-C₆H₄CH₃); 30.6 (C₆H₄CH(CH₃)₂); 18.4 ve 19.0 (C₆H₄CH(CH₃)₂); 80.5, 81.3, 83.1, 96.8 ve 101.2. (Ru-Ar-**C**); 117.3, 121.7, 121.8, 132.0, 133.5, 134.3, 134.5 ve 143.1. (Ar-**C**); 209.1 (2-**C**).

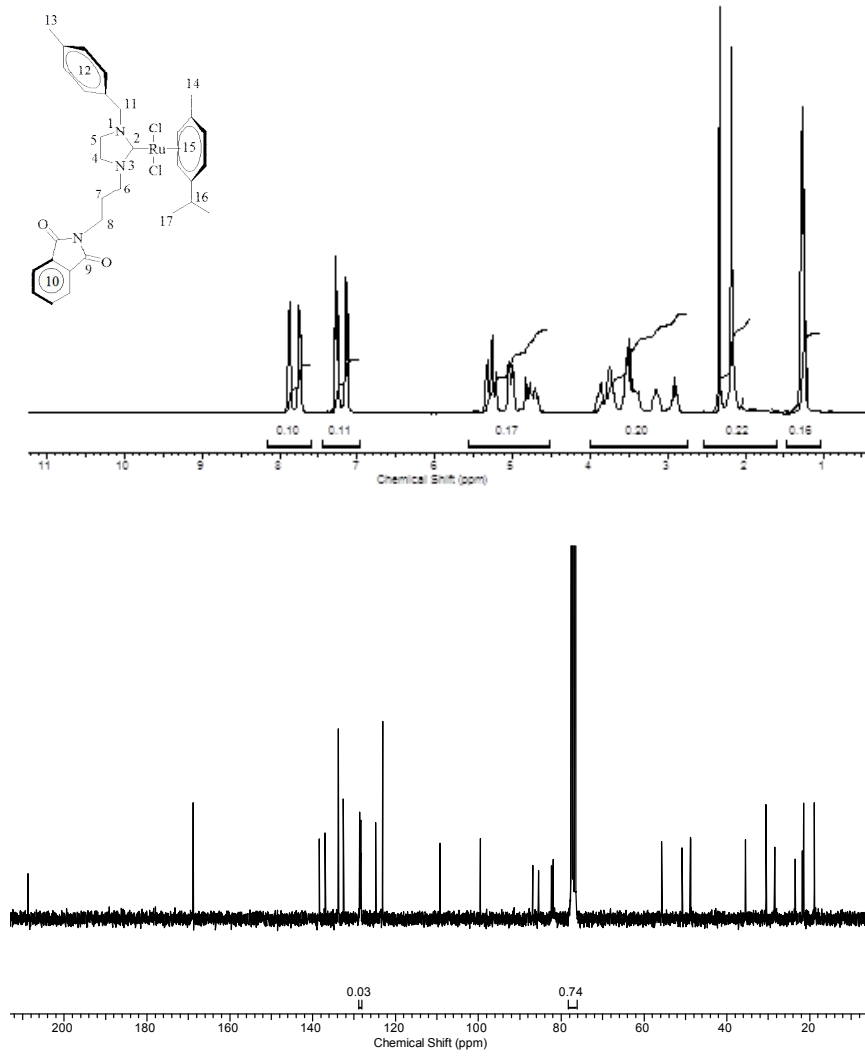
2-metil-1,4-benzodioksan substitüentli NHC-Ru komplekslerinin (**8a-8f**) ¹³C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, karben karbonuna ait kimyasal kayma değerlerinin sentezlendiği gümüş komplekslerinin kimyasal kayma değerlerinden yüksek olması ve *p*-simen piklerinin gözlenmesi kompleks oluştuğunu doğrulamaktadır. Bu komplekslerin karben karbonuna ait kimyasal kayma değerleri sırası ile 209.0, 209.9, 209.7, 209.9, 209.2 ve 209.1 ppm'de gözlenmiştir.

3.4.3. *N*-propilftalimit substitüentli NHC-Ru komplekslerinin sentezi, 9

N-propilftalimit substitüentli NHC-Ru kompleksleri (**9a-9f**), NHC-Ag kompleksleri ile rutenyum bileşğinden transmetalasyon yöntemiyle sentezlendi (şema-3.10). Komplekslerin yapıları çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen bu NHC-Ru komplekslerinden **9d** bileşğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu şekil-3.15’de ve spektrum verileri çizelge 3.15.’de verilmiştir.



Şema 3.10. *N*-propilftalimit grubu içeren NHC-Ru komplekslerinin sentezi.



Şekil 3.15. 9d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.15. 9d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2,9	-	-	208.5 ve 168.8
4,5	3.38-3.46 ve 3.48-3.51 (4H, m)	-	48.8 ve 50.8
6,8	3.15-3.18 (2H, m) ve 4.67-4.78 (2H, m)	-	35.6 ve 65.9
7 ve 17	1.23 ve 1.28 (8H, m)	-	18.9 ve 28.5
10,12	7.12-7.89 (8H, m)	-	123.1, 127.8, 129.3, 132.6, 133.8, 133.9 ve 137.2
11 ve 16	5.03 (2H, s) ve 2.86-2.95 (1H, m)	-	55.5 ve 30.5
13 ve 14	2.34 (2H, s) ve 2.18 (3H, s),	-	21.1 ve 21.9
15	5.24 ve 5.32 (4H, d)	7.0	82.2, 85.5, 86.9, 99.4 ve 109.3

Diğer komplekslere ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir.

Dikloro[1-(*N*-propilftalimit)-3-benzilimidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 9a

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 4.70-4.72 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.13-3.20 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.68-3.71 ve 3.74-3.78 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 5.00 (s, 2H, $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7.25-7.90 (m, 9H, Ar-**H**); 2.18 (s, 3H, Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 2.88-2.92 (m, 1H, Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.19-1.23 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$) ve (m, 6H, Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 5.27 ve 5.32 (d, 4H, *J*: 5.4 Hz ve 6.6 Hz Ru-Ar-**H**). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 65.9 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 28.4 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 35.6 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 48.7 ve 48.8 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 50.8 ($-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 21.9 (Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 30.5 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 18.9 ve 18.9 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 82.2, 85.6, 86.9, 99.4 ve 109.3. (Ru-Ar-**C**); 123.1, 123.5, 127.6, 127.9, 128.6, 131.9, 132.6, 133.8 ve 137.0. (Ar-**C**); 208.7 (2-**C**); 168.8 (C=O).

Dikloro[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 9b

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 4.67-4.73 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.12-3.18 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.85-3.91 ve 3.70-3.77 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 4.80 (s, 2H, $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 2.34 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 7.07-7.90 (m, 8H, Ar-**H**); 2.18 (s, 3H, Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 2.91 (m, 1H, Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.21-1.26 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$) ve (m, 6H, Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 5.26 ve 5.33 (d, 4H, *J*: 5.7 Hz ve 4.8 Hz Ru-Ar-**H**). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 66.8 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 28.5 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 35.6 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 48.7 ve 50.8 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 55.5 ($-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 22.9 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 21.5 (Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 30.5 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 18.9 ve 18.9 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 82.0, 82.3, 85.5, 86.9, 99.5 ve 109.3. (Ru-Ar-**C**); 123.1, 124.8, 128.3, 128.5, 128.6, 132.6, 133.8, 137.0 ve 138.4. (Ar-**C**); 208.6 (2-**C**); 168.9 (C=O).

Dikloro[1-(*N*-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 9c

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 4.67-4.73 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.12-3.18 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.85-3.91 ve 3.70-3.77 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 4.80 (s, 2H, $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 2.34 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 7.07-7.90 (m, 8H, Ar-**H**); 2.18 (s, 3H, Ru-

C₆H₄CH₃); 2.87-2.96 (m, 1H, Ru-C₆H₄CH(CH₃)₂); 1.21-1.26 (m, 2H, -CH₂CH₂CH₂NC₈O₂) ve (m, 6H, Ru-C₆H₄CH(CH₃)₂); 5.26 ve 5.33 (d, 4H, *J*: 5.7 Hz ve 4.8 Hz Ru-Ar-*H*). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃); δ 66.8 (-CH₂CH₂NC₈O₂); 28.5 (-CH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 35.6 (-NCH₂CH₂NC₈O₂); 48.7 ve 50.8 (-NCH₂CH₂N-); 55.5 (-NCH₂C₆H₅); 22.9 (C₆H₄CH₃); 21.5 (Ru-C₆H₄CH₃); 30.5 (C₆H₄CH(CH₃)₂); 18.9 ve 18.9 (C₆H₄CH(CH₃)₂); 82.0, 82.3, 85.5, 86.9, 99.5 ve 109.3. (Ru-Ar-*C*); 123.1, 124.8, 128.3, 128.5, 128.6, 132.6, 133.8, 137.0 ve 138.4. (Ar-*C*); 208.7 (2-*C*); 168.9 (C=O).

Dikloro[1-(*N*-propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 3d

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃); δ 4.67-4.78 (m, 2H, -CH₂CH₂NC₈O₂); 3.15-3.18 (m, 2H, -NCH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 3.38-3.46 ve 3.48-3.53 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 5.03 (s, 2H, -NCH₂C₆H₅); 2.34 (s, 3H, C₆H₄CH₃); 7.12-7.89 (m, 8H, Ar-*H*); 2.18 (s, 3H, Ru-C₆H₄CH₃); 2.86-2.95 (m, 1H, Ru-C₆H₄CH(CH₃)₂); 1.24-1.28 (m, 2H, -CH₂CH₂CH₂NC₈O₂) ve (m, 6H, Ru-C₆H₄CH(CH₃)₂); 5.24 ve 5.32 (d, 4H, *J*: 7.0 Hz ve 7.0 Hz Ru-Ar-*H*). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃); δ 65.9 (-CH₂CH₂NC₈O₂); 28.5 (-CH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 35.6 (-NCH₂CH₂NC₈O₂); 48.8 ve 50.8 (-NCH₂CH₂N-); 55.5 (-NCH₂C₆H₅); 21.9 (C₆H₄CH₃); 21.1 (Ru-C₆H₄CH₃); 30.5 (C₆H₄CH(CH₃)₂); 18.8 ve 18.9 (C₆H₄CH(CH₃)₂); 82.2, 82.3, 85.5, 86.9, 99.4 ve 109.3. (Ru-Ar-*C*); 123.1, 127.8, 129.3, 132.6, 133.8, 133.9 ve 137.2. (Ar-*C*); 208.5 (2-*C*); 168.8 (C=O).

Dikloro[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 9e

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃); δ 4.65-4.68 (m, 2H, -CH₂CH₂NC₈O₂); 2.91-2.94 (m, 2H, -NCH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 3.46-3.52 (m, 4H, -NCH₂CH₂N-); 4.53 (s, 2H, -NCH₂C₆H₅); 2.20 ve 2.26 (s, 9H, C₆H₂(CH₃)₃); 6.96-7.88 (m, 6H, Ar-*H*); 2.18 (s, 3H, Ru-C₆H₄CH₃); 2.86-3.08 (m, 1H, Ru-C₆H₄CH(CH₃)₂); 1.25-1.29 (m, 2H, -CH₂CH₂CH₂NC₈O₂) ve (m, 6H, Ru-C₆H₄CH(CH₃)₂); 1.28 (s, 3H, Ru-C₆H₄CH(CH₃)₂); 5.35 ve 5.49 (d, 4H, *J*: 5.7 Hz ve 6.2 Hz Ru-Ar-*H*). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃); δ 55.9 (-CH₂CH₂NC₈O₂); 29.1 (-CH₂CH₂CH₂NC₈O₂); 35.6 (-NCH₂CH₂NC₈O₂); 43.9 ve 47.5 (-NCH₂CH₂N-); 52.4 (-NCH₂C₆H₅); 22.2 ve 22.4 (C₆H(CH₃)₄); 20.5 (Ru-C₆H₄CH₃); 30.9 (C₆H₄CH(CH₃)₂); 18.1 ve 18.4 (C₆H₄CH(CH₃)₄); 80.5, 82.4, 83.0, 93.9, 96.8 ve 104.8. (Ru-Ar-*C*); 122.9, 123.5, 123.7, 130.4, 133.2, 133.7, 134.6, 134.9. (Ar-*C*); 208.3 (2-*C*); 168.3 (C=O).

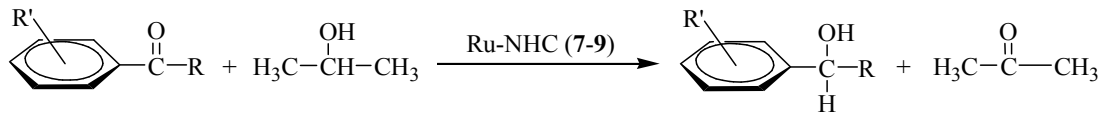
Dikloro[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 9f

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 4.66-4.69 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 2.87-2.91 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 3.42-3.50 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 4.50 (s, 2H, $-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 2.22 ve 2.29 (s, 12H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$); 6.94-7.87 (m, 6H, Ar-*H*); 2.18 (s, 3H, Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 2.08-3.10 (m, 1H, Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.24-1.26 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$) ve (m, 6H, Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 5.35 ve 5.49 (d, 4H, J :5.7 Hz ve 6.0 Hz Ru-Ar-*H*). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3); δ 55.9 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 29.1 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 35.6 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{O}_2$); 43.9 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 47.5 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$); 52.4 ($-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 22.2 ve 22.4 ($\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$); 20.5 (Ru- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 30.9 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 18.1 ve 18.4 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_4$); 80.5, 82.4, 83.0, 93.9, 96.8 ve 104.8. (Ru-Ar-*C*); 123.3, 130.1, 132.0, 132.2, 133.7, 134.0, 134.1 ve 134.5. (Ar-*C*); 208.1 (2-*C*); 168.3 (C=O).

N-propilftalimit substitüentli NHC-Ru komplekslerinin (9a-9f) ^{13}C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, karben karbonuna ait kimyasal kayma değerlerinin sentezlendiği gümüş komplekslerinin kimyasal kayma değerlerinden yüksek olması ve *p*-simen piklerinin gözlenmesi kompleksin oluştuğunu göstermektedir. Bu kompleksin karben karbonuna ait kimyasal kayma değerleri sırası ile 208.7, 208.6, 208.7, 208.5, 208.3 ve 208.1 ppm'de gözlenmiştir.

3.5. Ketonların Hidrojen Transferi ile İndirgenmesi

Transfer hidrojenasyonu; hidrojenin gaz hidrojenden farklı bir kaynaktan, bir moleküle katılmasıdır. Gaz hidrojeninin saklanması ve kullanımının zorlukları nedeniyle transfer hidrojenasyonu, endüstride ve organik sentezde kolaylıkla uygulanabilmektedir.



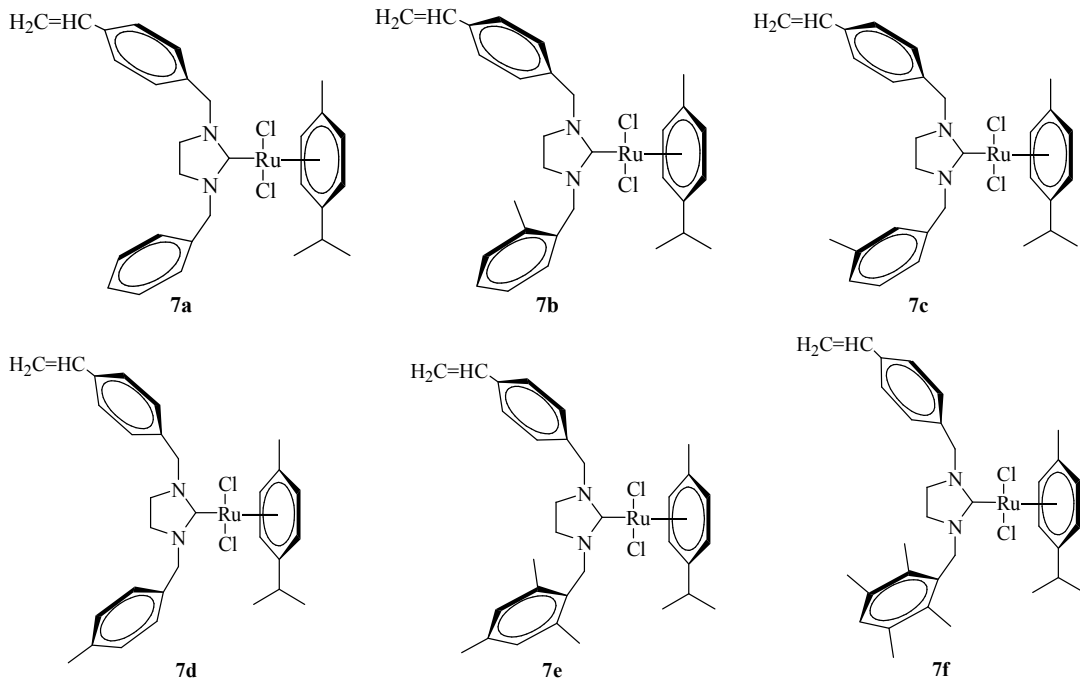
Hazırlanan Ru-NHC komplekslerinin hidrojen transfer tepkimesindeki tepkime şartları incelendi. $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(p\text{-cym})]_2$ kompleksleri (0.01mmol), substrat (1mmol), *i*PrOH (5 ml) ve KOH (4 mmol) inert ortamda Schlenk tüpüne eklendi. 80 $^\circ\text{C}$ de 1 saat (Benzofenon 2 saat) ısıtıldı. Ürünlerin kontrolü NMR, GC ve GC-MS ile yapıldı. Elde

edilen sonuçlar çizelge 3.16, çizelge 3.17 ve çizelge 3.18 de ketonlara göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.

Bu çalışmada transfer hidrojenasyonu yöntemiyle Ru-NHC katalizörlüğünde ketonların indirgenmesi incelenmiştir. Hidrojen verici olarak toksit olmayan, çevre dostu ve ekonomik olan 2-propanol kullanılmıştır.

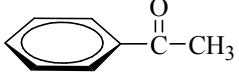
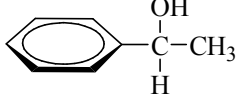
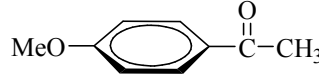
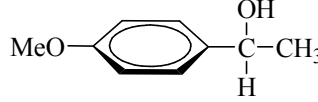
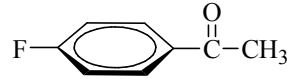
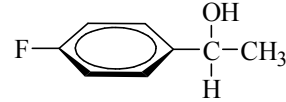
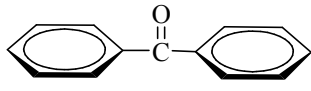
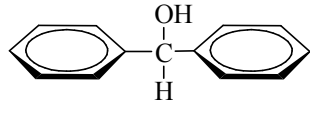
Sentezlendikten sonra yapıları aydınlatılan vinilbenzil (**7a-7f**), benzodioksan (**8a-8f**) ve ftalimit (**9a-9f**) substitüentli Ru-NHC kompleksleri katalizörlüğünde asetofenon ve türevlerinden 4-metoksiasetofenon, 4-florasetofenon ve benzofenon ketonları kullanılarak hidrojen transferi tepkimesi ile sekonder alkoller elde edilmiştir.

Substrat olarak benzofenon kullanıldığında, 1 saat 80 °C de düşük verim (% 25-30) gözleendiğinden deneyler 2 saat 80 °C gerçekleştirildi. Sonuçlar incelendiğinde, bu şartlarda her üç substitüenti (vinil, dioksan, ftalimit) içeren komplekslerin, benzofenonun hidrojenasyonu sonucunda yüksek verimle ürün oluşturduğu görülmüştür.



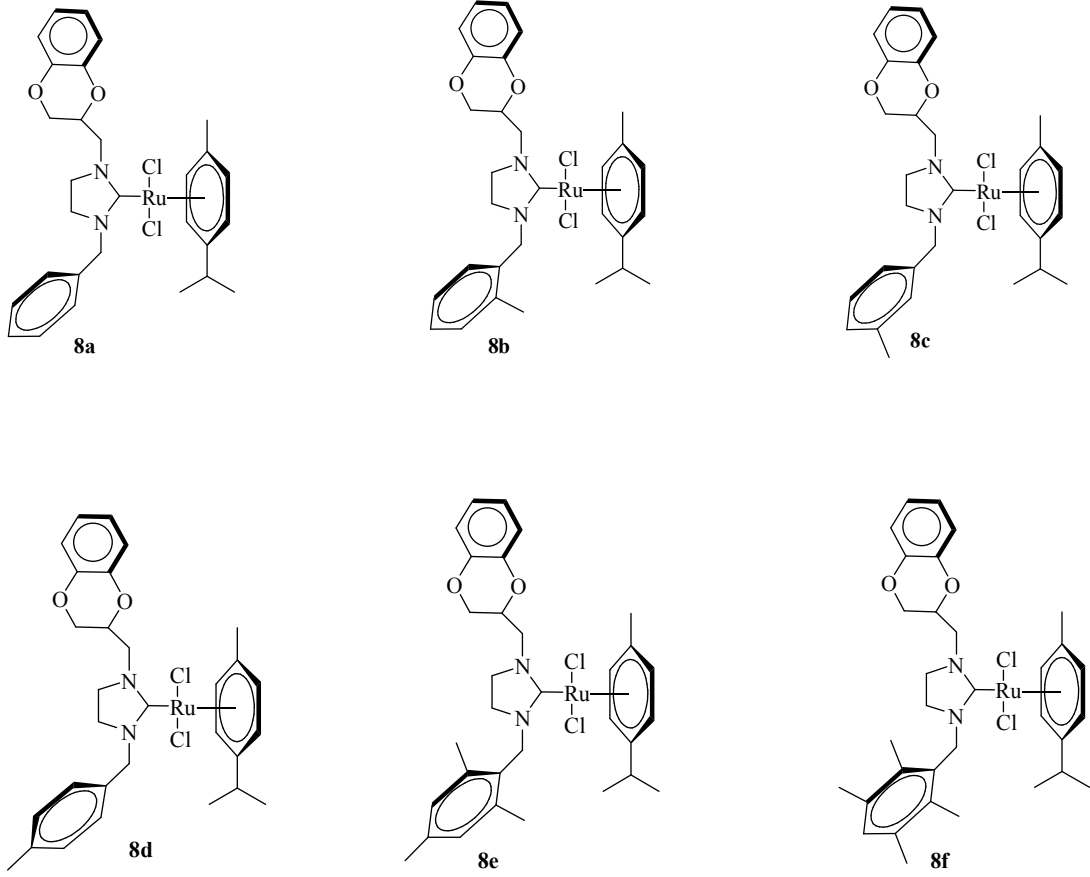
Şema 3.11. Hidrojen transferi tepkimelerinde kullanılan 4-vinilbenzil substitüentli Ru-NHC kompleksleri.

Çizelge 3.16. 4-vinilbenzil substitüyenli Ru-NHC komplekslerinin katalizörlüğünde transfer hidrojenasyonu.

Deney No	Substrat	Ürün	Kat.	Verim (%)
1			7a	92
2			7b	60
3			7c	89
4			7d	60
5			7e	85
6			7f	70
7			7a	93
8			7b	85
9			7c	90
10			7d	80
11			7e	95
12			7f	93
13			7a	94
14			7b	65
15			7c	87
16			7d	56
17			7e	81
18			7f	75
19 ^a			7a	93
20 ^a			7b	96
21 ^a			7c	90
22 ^a			7d	87
23 ^a			7e	88
24 ^a			7f	98

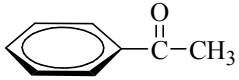
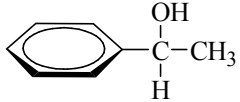
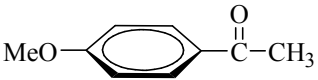
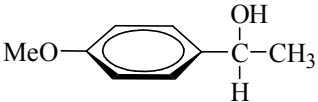
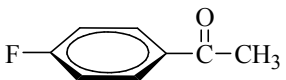
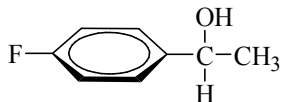
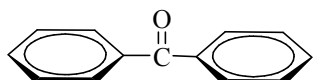
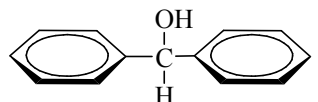
Tepkime şartları: 1mmol substrat, 5 mg NHC-Ru kompleksi, 0.112 mg KOH, 5 ml *i*-PrOH, 1h, 80 °C, inert ortam.

^a 2h, 80 °C.



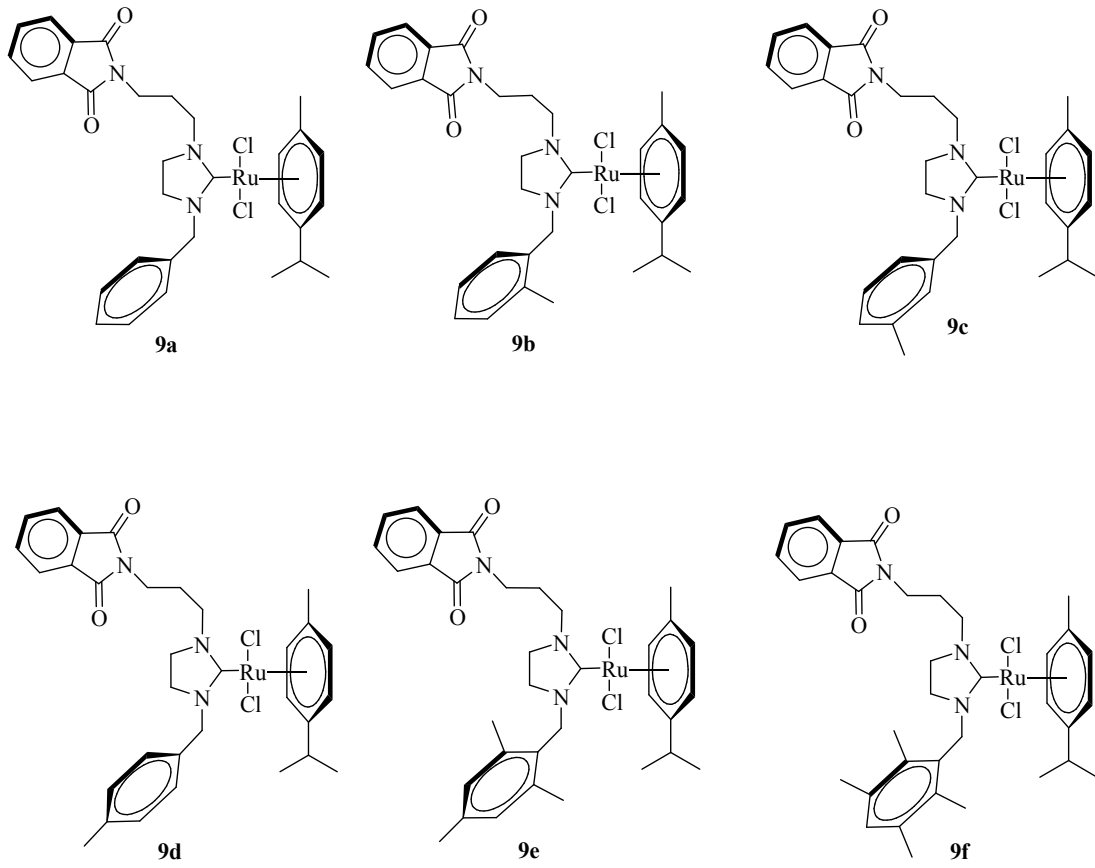
Şema 3.12. Hidrojen transferi tepkimelerinde kullanılan 2-metil-1,4-benzodioksan substitüentli Ru-NHC kompleksleri

Çizelge 3.17. 2-metil-1,4-benzodioksan Ru-NHC komplekslerinin katalizörlüğünde transfer hidrojenasyonu.

Deney No	Substrat	Ürün	Kat.	Verim (%)
1			8a	55
2			8b	88
3			8c	70
4			8d	71
5			8e	70
6			8f	72
7			8a	80
8			8b	70
9			8c	81
10			8d	78
11			8e	74
12			8f	68
13			8a	82
14			8b	67
15			8c	86
16			8d	73
17			8e	87
18			8f	89
19 ^a			8a	94
20 ^a			8b	97
21 ^a			8c	99
22 ^a			8d	98
23 ^a			8e	98
24 ^a			8f	96

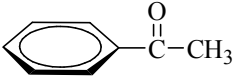
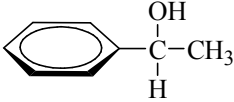
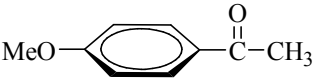
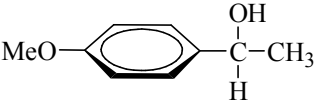
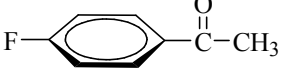
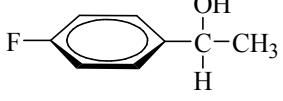
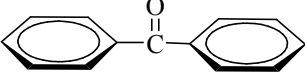
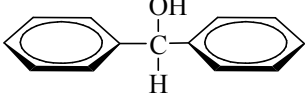
Tepkime şartları: 1mmol substrat, 5 mg NHC-Ru kompleksi, 0.112 mg KOH, 5 ml *i*-PrOH, 1h, 80 °C, inert ortam.

^a2h, 80 °C.



Şema 3.13. Hidrojen transferi tepkimelerinde kullanılan 2-metil-1,4-benzodioksan substitüentli Ru-NHC kompleksleri

Çizelge 3.18. *N*-propilftalimit substitüentli Ru-NHC komplekslerinin katalizörlüğünde transfer hidrojenasyonu.

Deney No	Substrat	Ürün	Kat.	Verim (%)
1			9a	45
2			9b	77
3			9c	80
4			9d	65
5			9e	78
6			9f	63
7			9a	47
8			9b	60
9			9c	71
10			9d	55
11			9e	40
12			9f	76
13			9a	65
14			9b	66
15			9c	74
16			9d	72
17			9e	65
18			9f	81
19 ^a			9a	70
20 ^a			9b	96
21 ^a			9c	88
22 ^a			9d	96
23 ^a			9e	87
24 ^a			9f	98

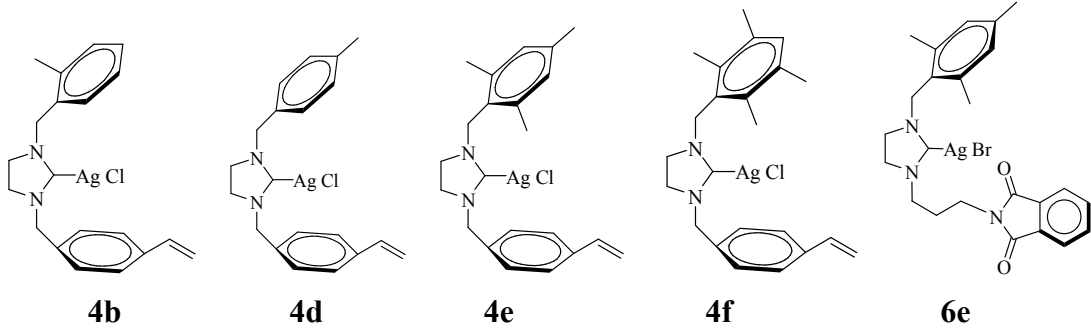
Tepkime şartları: 1mmol substrat, 5 mg NHC-Ru kompleksi, 0.112 mg KOH, 5 ml *i*-PrOH, 1h, 80 °C, inert ortam.

^a2h, 80 °C.

Çizelgelerdeki verimler değerlendirildiğinde genel olarak katalizörlerin hidrojenasyon reaksiyonlarında etkin katalizörler olduğu görülmüştür. Substitüentler kıyaslandığında, aynı substratlar karşısında vinilbenzil substitüent içeren Ru-NHC komplekslerin (**7a-7f**) daha yüksek katalitik aktivite gösterdikleri görülmüştür. Benzodioksan substitüent içeren rutenyum komplekslerinin (**8a-8f**) elektronik özellik ve sterik etkileri incelendiğinde yüksek katalitik aktivite gösterdikleri görülmüştür. Buna karşılık, fitalimit substitüent içeren Ru-NHC komplekslerinden **9a** ve **9e** nin daha düşük katalitik aktivite gösterdikleri görülmüştür (çizelge 3.18. deney no: 1, 7 ve 11).

3.6. Ag(I)-NHC Komplekslerinin Antimikrobiyal Aktiviteleri

Hazırlanan ve yapıları aydınlatılan Ag(I)-NHC (**4b**, **4d**, **4e**, **4f**, **6e**) komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Bulunan sonuçlar Çizelge 3.19'da verilmiştir.



Şema 3.14. İmidazolidin Ag(I)-NHC kompleksleri

Çizelge 3.19. Ag(I)-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri.

Ag(I) Kompleksleri	E.coli	S.aureus	E. faecalis	P.aerug	C. albicans	C. tropicalis
4b	25	50	50	50	50	50
4d	200	200	200	200	100	50
4e	100	100	100	100	100	50
4f	100	100	100	100	100	50
6e	200	200	200	200	200	200

Bulunan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Ag(I)-NHC kompleksleri 12.5-100 µg/ml aralığında MİK değerine sahiptir.
- **4b**, **4d**, **4e**, **4f** kompleksleri mantarlardan *C. Tropicalis*'e karşı daha etkili olduğu gözlenmiştir (50 µg/ml).
- **6e** kompleksi tüm bakteri ve mantarlara karşı aynı etkiyi göstermiştir (200 µg/ml).
- **4d** ve **6e** kompleksleri *C. Tropicalis* hariç tüm bakterilere karşı aynı etkiyi göstermiştir (200 µg/ml).
- **4e** ve **4f** kompleksleri tüm bakterilere karşı aynı etkiyi göstermiştir (100 µg/ml). Gram negatif ve gram pozitif bakterilere karşı aynı etkiyi gösterirken, *C. tropicalis* mantarına karşı daha fazla etki göstermiştir.
- **4b** kompleksi mantarlara karşı daha etkili olduğu gözlenmiştir. Ayrıca **4b** kompleksi (50 µg/ml) Gram pozitif bakterilere karşı da etkilidir.
- Kompleksler farklı antimikrobiyal aktiviteye sahiptir. Bu sonuçlardan en fazla antimikrobiyal aktiviteye sahip olan kompleksin **4b** olduğu görülmektedir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Organik maddeler kimya endüstrisinde büyük öneme sahiptir ve çok büyük ölçeklerde kullanılmaktadırlar. Ancak organik maddelerin üretimi sırasında çevreye ve insan sağlığına zarar verilir. Kimyacılar, kimyasal ürün ve süreçlerin ekosisteme zararlarının minimuma indirilmesini amaçlamaktadırlar. Bunun için daha güvenli tepkimeler ve kimyasallar, yenilenebilir kaynakların kullanımı, atıkların azaltılması, enerji verimliliği, çözen değişimi ve katalizörler önemli çalışma alanlarını oluşturmaktadırlar.

Günümüzde kimyasalların çevreye verdikleri olumsuz etkileri en aza indirmek için yapılan çalışmaların popülerlikleri artmaktadır. Özellikle katalizörler üzerinde çok sayıda çalışmalar sürdürülmektedir. Katalizörlerin kullanımı, enerji açısından daha verimli bir süreçtir. İstenmeyen ürünleri minimize ettiği gibi, daha verimli bir hammadde kullanımı sağlar ve kirliliği azaltır. Bu nedenle katalizörler çevreyi koruma ve sınırlı kaynakların etkin kullanımı için çok önemlidir.

Günümüzde geçiş metallerinin, *N*-heterosiklik karben ligantlarıyla oluşturdukları metal-NHC kompleksleri katalizör olarak yaygın kullanım alanına sahiptirler. *N*-heterosiklik karbenler; kuvvetli σ -verici, zayıf π -alıcı, yüksek sıcaklık ve hidrolize karşı M-C bağının kararlılığı, oksidasyona dayanıklılığı, hava bileşenleri ve neme karşı kararlılığı ve yapısal çeşitlilik gibi eşsiz özelliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılan fosfin ligandlı katalizörlere alternatif ligandlardır.

Ayrıca son yıllarda metal-NHC kimyasında, Ag(I)-NHC kompleksleri diğer önemli metal-NHC'lerin gelişiminde, NHC-transfer ajanı olarak rol alması nedeniyle yoğun ilgi görmektedir. Ag(I)-NHC kompleksinin bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitesi üzerinde de çok sayıda çalışma yapılmaktadır.

Bu çalışmada;

1. 4-vinilbenzil sübsitüentli imidazolyum tuzları (**1a-1f**), 2-metilbenzodioksan sübsitüentli imidazolyum tuzları (**2a-2f**), *N*-propilftalimit sübsitüentli imidazolyum tuzları (**3a-3f**), sentezlenerek yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.
2. Yukarıda sentezlenen tuzlar bazik özellikteki Ag₂O ile etkileştirilerek Ag-NHC kompleksleri (**4a-4f**), (**5a-5f**) ve (**6a-6f**) hazırlandı. Sentezlenen komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.
3. Ag-NHC kompleksleri ile [RuCl₂(*p*-simen)]₂ etkileştirilerek Ru-NHC kompleksleri (**7a-7f**), (**8a-8f**) ve (**9a-9f**) hazırlandı. Sentezlenen komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.
4. Sentezlenen Ru-NHC komplekslerinin (**7a-7f**), (**8a-8f**) ve (**9a-9f**) asetofenon türevleri kullanılarak hidrojen transferi reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelendi. Bu komplekslerin hidrojen transfer reaksiyonları için aktif katalizörler olduğu görüldü.
5. Sentezlenen Ag-NHC komplekslerinin bir kısmının (**4b**, **4c**, **4d**, **4e**, **6e**) antimikrobiyal aktivitesi test edildi. Sonuçta Ag(I)-NHC komplekslerinin (**4b**, **4c**, **4d**, **4e**, **6e**) antimikrobiyal olarak aktif oldukları görüldü.

Ayrıca;

- i) Sentezlenen karben öncüllerinden yeni Pd-NHC kompleksleri hazırlanacaktır.
- ii) Geri kalan Ag(I)-NHC komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri ve katalitik özellikleri araştırılacaktır.

5. KAYNAKLAR

- [1] Blaser, H.U. and Studer, M. "For an overview on the significance of catalysis in fine chemicals production", **Applied Catalysis A: General**, 1999, 189- 191.
- [2] S. Matzinger and M. P. Fulscher, "Methyl Substitution in Carbenes. A Theoretical Prediction of the Singlet-Triplet Energy Separation of Dimethylcarbene", **J. Phys. Chem.**, 1995, 99, 10747.
- [3] Tomioka, H.; Hirai, K.; Fujii, C., "Advanced in Carbene Chemistry", **Acta Chem. Scand.** 1992, 46, 680.
- [4] F.P. Pruchnik "Organometallic chemistry of the Transition Elements" **Plenum Publishing Corp.**, New York 1990.
- [5] Didier Bourissou, Olivier Guerret, François P. Gabbaï ve Guy Bertrand, "Stable Carbenes", **Chem. Rev.** 2000, 100, 42
- [6] H. T. Le, T. L. Nguyen, D. Lahem, R. Flammang and M. T. Nguyen, "Potential energy surfaces related to thioxy-hydroxy-carbene (HSvCvOH) and its radical cation", **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 1999, 1, 755.
- [7] L. Nyulaszi, D. Szieberth and T. Veszpremi, "Phosphinin-2-ylidene: An Isomer of Phosphinin with a Phosphinocarbene Unit", **J. Org. Chem.**, 1995, 60, 1647.
- [8] L. Nyulaszi, D. Szieberth, R. Rey and T. Veszpremi, "H₂PCH: a phosphinocarbene or a phosphacetylene? a revisited problem", **J. Mol. Struct. (Theochem)**, 1998, 91, 453
- [9] Öfele, K., **J. Organomet. Chem.** 1968, 12, P42.
- [10] Wanzlick, H.-W. Schönherr, H.-J. **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.** 1968, 7, 141
- [11] Arduengo, A. J.; III; Harlow, R. L.; Kline, M. **J. Am. Chem. Soc.** 1991, 113, 361.
- [12] M. T. Nguyen, T. L. Nguyen and H. T. Le, "Theoretical Study of Dithioformic Acid, Dithiohydroxy Carbene and Their Radical Cations: Unimolecular and Assisted Rearrangements", **J. Phys. Chem. A**, 1999, 103, 5758.
- [13] Öfele, K. **J. Organomet. Chem.** 1968, 12, P42.
- [14] Wanzlick, H.-W.; Schönherr, H.-J. **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.** 1968, 7, 141
- [15] Arduengo, A. J., III; Harlow, R. L.; Kline, M. **J. Am. Chem. Soc.** 1991, 113, 361.
- [16] Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. "Advanced Inorganic Chemistry, 6th ed"., **Wiley & Sons: New York**, 1999; pp 677-678.
- [17] O. Köhl, "Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes", **John Wiley & Sons, Ltd.**, 2010, 7-8.
- [18] Khadijah M. Hindi, Matthew J. Panzner, Claire A. Tessier, Carolyn L. Cannon and Wiley J. Youngs. "The Medicinal Applications of Imidazolium Carbene Metal Complexes", **NIH Public Access**. 2009; 109(8): 3859-3884
- [19] L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, A. Macchioni, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, "An Anion-Dependent Switch in Selectivity Results from a Change of C-H Activation Mechanism in the Reaction of an Imidazolium Salt with IrH₅(PPh₃)₂", **J. Am. Chem. Soc.**, 2005, 127, 16299-16311.
- [20] D.S. Mc Guinness, K.J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. "White, Oxidative addition of the imidazolium cation to zerovalent Ni, Pd, and Pt: A combined density functional and experimental study", **J. Am. Chem. Soc.** 2001, 123, 8317-8320.
- [21] İ. Özdemir, "Azot üzerinde işlevsel grup taşıyan tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri", Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [22] N. Gürbüz, "Geçiş metal karben komplekslerinin sentezi ve katalitik özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.

- [23] S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, “*Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands: Synthetic, Structural, and Spectroscopic Studies of (NHC)Platinum(II) Complexes*”, **Organometallics**, 2007, 26, 5880-5889.
- [24] B. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Pye, M. F. Lappert, **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 1979, 434.
- [25] 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.**, 1997, 534, 153-158.
- [26] H. Küçükbay, “*Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993.
- [27] İ. Özdemir, “*Azot Üzerinde İşlevsel Grup Taşıyan tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [28] B. Alıcı, “*Pirimidin Çekirdeği İçeren tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [29] N. Gürbüz, “*Geçiş Metal Karben Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [30] B. Binbaşıoğlu, “*p-süstitüye Benzil Grubu İçeren tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998.
- [31] Y. Gök, “*İşlevsel tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999.
- [32] M. Yiğit, “*Kiral Merkezli entetraaminlerin Sentezi ve Özellikleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [33] N. Gürbüz, “*Polimer Destekli Karben Kompleksleri ve Özellikleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [34] S. Demir, “*Hacimli Benzil Grubu İçeren diaminoalken Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [35] S. Yaşar, “*İşlevsel Grup İçeren diaminoalken Kompleksleri ve Özellikleri*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004.
- [36] K. Karaaslan, “*1-süstitüye ve 1,3-disüstitüye Perimidinlerin Sentezi ve Tepkimeleri*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003.
- [37] Y. Arıkan, “*İyonik Sıvı Katalizöründe Bazı Organik Tepkimeler ve Özellikleri*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [38] B. Yiğit, “*Bazik Fonksiyonlu N-heterosiklik Karben Kompleksleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [39] E. Orhan, “*Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi ve Özellikleri*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [40] M. Güven, “*Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2000.
- [41] S. Çelik, “*Heterosiklik Süstitüye bisbenzimidazolidin Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2006.
- [42] S. Demir, “*Kelat Yapılı N-heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007.
- [43] S. Yaşar, “*Karbon-halojenür Bağlarının N-heterosiklik Karben Katalizörleri ile Aktivasyonu*”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.

- [44] Ö. Doğan, “*N-Heterosiklik Karben Katalizli C-H Aktivasyonu*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [45] E. Özge Özcan, “*Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [46] Ö. Özeroğlu, “*İyonik Sıvıda Amin ve Ester Oluşumu*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [47] M. Akkoç, “*N-Heterosiklik Karben Katalizörlüğünde Eterifikasyon*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [48] N. Temelli, “*Gümüş ve Altın N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2010.
- [49] M. Kaloğlu, “*N-Heterosiklik Karben Katalizli Aminasyon*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2011.
- [50] Yongbo Zhou, Xiamoing Zhang, Wanzhi Chen, Huayu Qiu, “*Synthesis, structural characterization and luminescence properties of multinuclear silver complexes of pyrazole-functionalized NHC ligands containing Ag-Ag and Ag-II interactions.*” **J. Organomet. Chem.**, 693 (2008) 205-215.
- [51] İ. Özdemir, N. Temelli, S. Günel, S. Demir, “*Gold(I) Complexes of N-Heterocyclic Carbene Ligands Containing Benzimidazole: Synthesis and Antimicrobial Activity*”, **Molecules**, 2010, 15, 2203-2210.
- [52] İ. Özdemir, A. Denizci, H. T. Öztürk, B. Çetinkaya, “*Synthetic and antimicrobial studies on new gold(I) complexes of imidazolidin-2-ylidenes*”, **Appl. Organomet. Chem.**, 2004, 18, 318–322.
- [53] J. Pernak.; Skrzypczak, “*3-Alkylthiomethyl-1-ethylimidazolium chlorides. Correlation between critical micelle concent rations and minimum inhibitory concentrations*”, **A. Eur. J. Med. Chem.**, 1996, 31, 901–903
- [54] E. Çetinkaya, A. Denizci, İ. Özdemir, H.T. Özturk, I. Karaboz, B. Cetinkaya, “*Remarkable Substituent Effects on Antimicrobial Activities of 1,3-diorganyl imidazolidinium Salts*”, **J.Chemother.** 2002, 14, 241–245.
- [55] Melaiye, A.;Youngs, W. “*Silver anditsapplication as an antimicrobialagent*”. **ExpertOpin. Ther. Pat.**, 2005, 15, 125–130.
- [56] A. Melaiye, R.S. Simons, A. Milsted, F. Pingitore, C.Wesdemiotis, C.A. Tessier, Youngs, “*Formation of Water-SolublePincer Silver(I)-CarbeneComplexes: A Novel Antimicrobial Agent*”, **W. J. J. Med. Chem.**, 2004, 47, 973–977.
- [57] Selami Günel, Nazan Kaloğlu, İlknur Özdemir, Serpil Demir, İsmail Özdemir, “*Benzimidazolium salts and their silver complexes: Synthesis and antibacterial properties*”, **Inorganic Chemistry Communications**, 2012, 21, 142–146
- [58] A. Melaiye, Z. Sun, K. Hindi, A. Milsted, D.H. ElyReneker, C.A. Tessier, Youngs, “*Silver(I)-imidazolecyclophane particles and antimicrobial activity*”. **W. J. J. Am. Chem. Soc.**, 2005, 127, 2285–2291.
- [59] Medvetz, D. A.; Hindi, K. M.; Panzner, M. J.; Ditto, A. J.; Yun, Y. H.; Youngs, W. **J. Met.-Based Drugs 2008, 2008**, 384010.
- [60] K. M. Lee, C. K. Lee and I. J. B. Lin, **Angew. Chem.,Int. Ed. Engl.**, 1997, 36, 1850.
- [61] C. K. Lee, J. C. C. Chen, K. M. Lee, C. W. Liuand I. J. B. Lin, **Chem. Mater.**, 1999, 11, 1237.
- [63] Magill, A. M.; McGuinness, D. S.; Cavell, K. J.; Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; White, A. H.; Skelton, B. W., **J. Organomet. Chem.** 2001, 546, 617-618.
- [64] W. J. Sommerand M. Weck, **Coord. Chem. Rev.**, 2007, 251, 860.

- [65] (a) L. Mercks, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers and M. Albrecht, **Organometallics**, 2006, 25, 5648; (b) D.M. Khramov, V. M. Lynch and C. W. Bielawski, **Organometallics**, 2007, 26, 6042.
- [66] A. J. Boydston, K. A. Williams and C. W. Bielawski, **J. Am. Chem. Soc.**, 2005, 127, 12496.
- [67] A. J. Boydston and C. W. Bielawski, **Dalton Trans.**, 2006, 4073.
- [68] P. R. Andres and U. S. Schubert, **Adv. Mater.**, 2004, 16, 1043.
- [69] K. Weissermel, H.-J. Arpe, “*Industrial Organic Chemistry*”, 3rd ed. VCH, Weinheim, 1997.
- [70] M. Beller, X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann; “*From Noble Metal to Nobel Prize: Palladium-Catalyzed Coupling Reactions as Key Methods in Organic Synthesis*”, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 2010, 49, 9047–9050.
- [71] F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, “*Palladium catalyzed Suzuki cross-coupling reaction: An overview of recent advances*”, **Synthesis**, 2004, 2419–2440.
- [72] 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.**, 1997, 534, 153–158.
- [73] Ashraf Wilsily, Francesco Tramutola, Nathan A. Owston ve Gregory C. Fu, “*New Directing Groups for Metal-Catalyzed Asymmetric Carbon–Carbon Bond-Forming Processes: Stereoconvergent Alkyl–Alkyl Suzuki Cross-Couplings of Unactivated Electrophiles*”, **J. Am. Chem. Soc.** 2012, 134, 5794–5797
- [74] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Kocher, G. R. J. Artus, **Angew. Chem.** 1995, 107, 2602; **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** 1995, 34, 2371
- [75] S. Yaşar, İ. Özdemir, B. Çetinkaya; “*Heck and Suzuki Reactions of Aryl Halides Catalyzed by 1,3-Dialkylimidazolium / Palladium*”, **Chin. J. Catal.**, 2008, 29(2), 185–190.
- [76] Thomas M. Gøgsig, Jonatan Kleimark, Sten O. Nilsson Lill, Signe Korsager, Anders T. Lindhardt, Per-Ola Norrby and Troels Skrydstrup, “*Mild and Efficient Nickel-Catalyzed Heck Reactions with Electron-Rich Olefins*”, **J. Am. Chem. Soc.** 2012, 134, 443–452
- [77] K. Sonogashira, in: F. Diederich, P.J. Stang (Eds.), “*Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*”, **Wiley-VCH**, New York, 1998, 5, 203–207.
- [78] Yasushi Nishihara, Eiji Inoue, Shintaro Noyori, Daisuke Ogawa, Yoshiaki Okada, Masayuki Iwasaki ve Kentaro Takagi, “*Synthesis of unsymmetrically disubstituted ethynes by the palladium/copper(I) cocatalyzed sila-Sonogashira-Hagihara coupling reactions of alkynylsilanes with aryl iodides, bromides, and chlorides through a direct activation of a carbon-silicon bond*”, **Tetrahedron** 2012, 68, 4869–4881
- [79] Z. Xi, B. Liu, W. Chen, “*Room-Temperature Kumada Cross-Coupling of Unactivated Aryl Chlorides Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene-Based Nickel(II) Complexes*”, **J. Org. Chem.**, 2008, 73, 3954–3957.
- [80] Anvesha Pal, Raju Ghosh, N.N. Adarsh, Amitabha Sarkar, “*Pyrazole Tethered phosphine ligands for Pd(0) useful catalysts for Stille, Kumada and Hiyama cross-coupling reactions*”, **Tetrahedron**; 2010, 66, 5451–5458
- [81] Farina V, Krishnamurthy V, Scott WJ. “*For an excellent review of the Stille reaction*”, **Org. React.** 1997; 50:1–652.
- [82] Robert M. Williams, J. Stille, A. Echavarren, J. Hendrix, B. Albrecht, and R. Williams, Discussion Addendum for: “*4-Methoxy-4'-nitrophenyl. Recent Advances in the Stille Biaryl Coupling Reaction and Applications in Complex Natural Products Synthesis*, **Organic Synth.**”. 2011, 88, 197–201.

- [83] E. Negishi, Q. Hu, Z. Huang, M. Qian, G. Wang, “*Palladium-Catalyzed Alkenylation by the Negishi Coupling*”, **Aldrichimica Acta**, 2005, 38, 71-87.
- [84] Ricardo F. Schumacher, Diego Alves, Ricardo Brandao, Cristina W. Nogueira and Gilson Zeni, “*3-Iodoselenophene derivatives: a versatile substrate for Negishi cross-coupling reaction*”, **Tetrahedron Letters** 2008, 49, 538–542
- [85] Alves, D.; Luchese, C.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. J. **Org.Chem.** 2007, 72, 6726
- [86] T. Hiyama, “*Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*”, (Eds.: F. Diederich, P. J. Stang), **Wiley-VCH, New York**, 1998, Chap. 10.
- [87] Dipen Shah ve Harjinder Kaur, “*Macroporous resin impregnated palladium nanoparticles: Catalyst for a microwave-assisted green Hiyama reaction*”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2012, 359, 69– 73
- [88] Buchmeister, M. R. **Chem. Rev.** 2000, 100, 1565-1604.
- [89] Belderrain, T. R.; Grubbs, R. H. **Organometallics**, 1997, 16, 4001-4003.
- [90] D. Albagli, G.C. Bazan, M. Wrighton, R.R. Schrock, “*Well-defined redox-active polymers and block copolymers prepared by living ring-opening metathesis polymerisation*”, **J. Am. Chem. Soc.**, 1992, 114, 4150-4158.
- [91] M. J. Johansson, D. J. Gorin, S.T. Staben, F. D. Toste, “*Gold(I)-Catalyzed Stereoselective Olefin Cyclopropanation*”, **J. Am. Chem. Soc.**, 2005, 127, 18002-18003.
- [92] 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.**, 1997, 534, 153-158.
- [93] J.J. Li, G.W. Gribble, “*Palladium in Heterocyclic Chemistry*”. **Pergamon, Amsterdam**, 2000
- [94] Lavenot, L.; Gozzi, C.; Ilg, K.; Orlova, I.; Penalva, V.; Lemaire, M., **J. Organomet. Chem.** 1998, 567, 49–55;
- [95] Lavenot, L.; Gozzi, C.; Ilg, K.; Orlova, I.; Penalva, V.; Lemaire, M. **J. Organomet. Chem.** 1998, 567, 49–55;
- [96] Özdemir İ, Gök Y, Özeroğlu Ö, et al., “*N-Heterocyclic Carbene: Useful Ligands for the Palladium-Catalyzed Direct C5 Arylation of Heteroaromatics with Aryl Bromides or Electron-Deficient Aryl Chlorides*”, **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2010, 12, 1798-1805, DOI: 10.1002/ejic.200901195
- [97] İ. Özdemir, H. Arslan, S. Demir, D. Van Derveer, B. Çetinkaya, “*Synthesis, characterization and catalytic properties of cis-dibromo{1,1'-di[3,4,5-trimethoxybenzyl]-3,3'-butylenedibenzimidazol-2,2'-diylidene}palladium(II)*”, **Inorg. Chem. Commun.**, 2011, 14, 672–675.
- [98] Patai S.; Rappoport Z., Eds; **Wiley: New York**, 1989.
- [99] Yiğit M., Özdemir İ., Çetinkaya B., Çetinkaya E.; “*N-heterocyclic-carbene-rhodium complexes as hydrosilylation catalysts*”, **J. Mol. Catal. A: Chem**, 2005, 241, 88-92.
- [100] Brunner H.; “*Hydrogenation*” **en la ref. 14.2, Vol. 1, Chap. 2.2.2**, 201-219.
- [101] M. Yiğit, B. Yiğit, İ. Özdemir, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, “*Active ruthenium- (N-heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones*”, **Appl. Organomet. Chem.**, 2006, 20, 322-327.
- [102] Speight, J. G. “*The Chemistry and Technology of Coal*”, **Marcel Dekker**; New York, 1983, p. 226 .
- [103] E.Ö. Özcan, “*Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.

- [104] Ohkubo, K., Terada, J., Yoshinaga, K., “*Asymmetric transfer hydrogenation of unsaturated acids and esters catalyzed by ruthenium(II) chiral diphosphine complexes*”, **Inorg. Nucl. Chem. Lett.** 1979, 15, 421-427.
- [105] Backvall, J.-E., “*Transition metal hydrides as active intermediates in hydrogen transfer reactions*”, **J. Organomet. Chem.**, 2002, 652, 105-111.
- [106] Oppenauer R.V., **Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.** 1937, 56, 137-142.
- [107] Blum, J. Sasson, Y. Mah, S. “*Hydrogen transfer from formyl compounds to α,β unsaturated ketones catalyzed by Ru, Rh and Ir complexes*”, **Tetrahedron Lett.** 1972, 1015-1018, .
- [108] Hashiguchi, S., Fujii, A., Takehara, J., Ikariya, T., Noyori, R., “*Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by Chiral Ruthenium(II) Complexes*”, **J. Am. Chem. Soc.** 1995, 117, 7562–7563.
- [109] D. D. Perrin, W. F. F. Armerago, D. R. Perrin, “*Purification of laboratory chemicals*”, **Pergamon Pres Ltd.**, Sec. Ed. (1980).

ÖZGEÇMİŞ

Aydın AKTAŞ, 1979 yılında Malatya’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Malatya’da tamamladı. 1997 yılında Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü’nü kazandı. 2001 yılında bu bölümden mezun oldu. Milli Eğitim Bakanlığı bünyesinde 2002-2007 yılları arasında Diyarbakır’ın Çermik İlçesi’ne bağlı Saltepe İ.Ö.O.’nda, 2007-2008 eğitim öğretim yılında Malatya’nın Doğanşehir İlçesi’ne bağlı Gövdeli İ.Ö.O’nda sınıf öğretmenliği yaptı. 2008 yılında Malatya’nın Yeşilyurt İlçesi’ne bağlı Kolukısa Anadolu Lisesi’nde Kimya öğretmeni olarak görev yaptı. 2010 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladı.