

T.C.  
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**BENZİMİDAZOL N-HETEROSİKLİK KARBEN  
ÖNCÜLLERİ VE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,  
KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

**Suzan ÇEKİRDEK**

**Y.Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
Doç. Dr. Sedat YAŞAR  
2013**

**Her hakkı saklıdır**

T.C.  
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BENZİMİDAZOL *N*-HETEROSİKLİK KARBEN ÖNCÜLLERİ VE  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN  
İNCELENMESİ

Suzan ÇEKİRDEK

TOKAT  
2013

Her Hakkı Saklıdır

Doç. Dr. Sedat YAŞAR danışmanlığında, Suzan ÇEKİRDEK tarafından hazırlanan bu çalışma 19/07/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

İmza:



Üye: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

İmza:



Üye: Doç. Dr. Sedat YAŞAR

İmza:



**Yukarıdaki sonucu onaylarım**



**Doç. Dr. Naim ÇAĞMAN**

**Enstitü Müdürü**

**24.7.2013**

## **TEZ BEYANI**

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

**Suzan ÇEKİRDEK**

**19/07/2013**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BENZİMİDAZOL *N*-HETEROSİKLİK KARBEN ÖNCÜLLERİ VE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Suzan ÇEKİRDEK

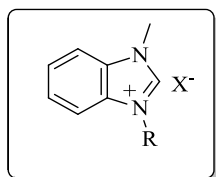
Gaziosmanpaşa Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sedat YAŞAR

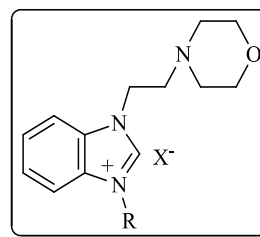
Son yıllarda *N*-heterosiklik karbenler ile ilgili yapılan çalışmalar, *N*-heterosiklik karbenlerin ve bunlardan sentezlenen geçiş metal komplekslerinin organometalik kimyada C-C eşleşme reaksiyonları, olefin metatezi, hidroformilasyon, C-H aktivasyonu ve polimerizasyon reaksiyonları gibi pek çok değişik katalitik sistemlerde çok geniş bir uygulama alanına sahip olduğunu göstermektedir. Bundan sebeple çok sayıda doymuş ve doymamış kararlı *N*-heterosiklik karben kompleksleri hazırlanmıştır. Bu komplekslerin çok özel koordinasyon kimyalarından dolayı, organik sentezlerde kritik rol oynamaktadırlar. *N*-heterosiklik karbenler güçlü  $\sigma$ -donör zayıf  $\pi$ -akseptör özelliklerinden ve N atomu üzerindeki süstitüentler ile sterik etkilerinin kontrol edilebilmesinden dolayı analogları olan değişik sterik etkiye sahip fosfin ligandlarından daha iyi katalitik aktivite ve seçicilik göstermektedir. Bu yüzden tez kapsamında benzimidazol karben öncülleri ve bu öncüllerin Ag ve Pd kompleksleri sentezlenerek karben öncüllerinin *in situ* şartlarda Suzuki C-C bağ oluşum tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Bulunan sonuçlar dört başlıkta özetlenebilir;

- 1) Tezde 1-(metil) süstitüye benzimidazolyum (**1a-f**) ve 1-(morfolinetil) süstitüye benzimidazolyum NHC öncülleri (**2a-f**) sentezlendi, yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

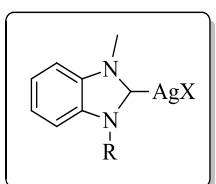


<u>R</u>	<u>X</u>
<b>1a</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>1b</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -2,3,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>1c</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -2,4,6	Cl <sup>-</sup>
<b>1d</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-4	Cl <sup>-</sup>
<b>1e</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-2	Cl <sup>-</sup>
<b>1f</b> R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>

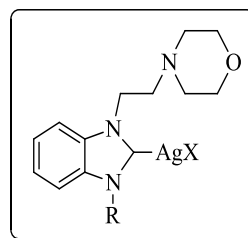


<u>R</u>	<u>X</u>
<b>2a</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>2b</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -2,3,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>2c</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -2,4,6	Cl <sup>-</sup>
<b>2d</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-4	Cl <sup>-</sup>
<b>2e</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-2	Cl <sup>-</sup>
<b>2f</b> R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>

- 2) NHC öncülleri Ag<sub>2</sub>O ile etkileştirilerek Ag(I)-benzimidazolidin (**3a-f ve 4a-f**) kompleksleri sentezlenerek yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

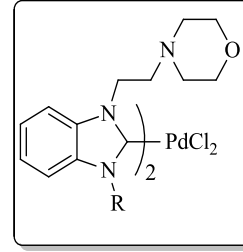
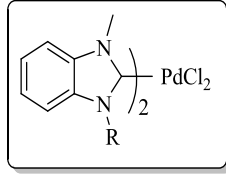


<u>R</u>	<u>X</u>
<b>3a</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>3b</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -2,3,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>3c</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -2,4,6	Cl <sup>-</sup>
<b>3d</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-4	Cl <sup>-</sup>
<b>3e</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-2	Cl <sup>-</sup>
<b>3f</b> R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>



<u>R</u>	<u>X</u>
<b>4a</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>4b</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -2,3,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>4c</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -2,4,6	Cl <sup>-</sup>
<b>4d</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-4	Cl <sup>-</sup>
<b>4e</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-2	Cl <sup>-</sup>
<b>4f</b> R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>

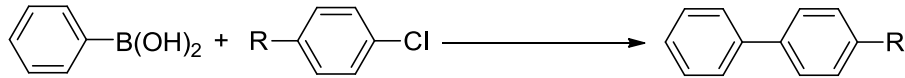
- 3) Ag-NHC kompleksleri PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> ile etkileştirilerek transmetalasyonla Pd-NHC kompleksleri (**5a, 5d, 5e, 5f, 6a, 6b, 6d ve 6f**) sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Bazı Pd-NHC komplekslerinin sentezi karben öncüllerinin bazik karakterdeki Pd(OAc)<sub>2</sub> ile etkileştirilmesi sonucunda gerçekleştirildi (**5b, 5c ve 6e**) ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



<u>R</u>	<u>X</u>
<b>5a</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>5b</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -2,3,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>5c</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -2,4,6	Cl <sup>-</sup>
<b>5d</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-4	Cl <sup>-</sup>
<b>5e</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-2	Cl <sup>-</sup>
<b>5f</b> R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>

<u>R</u>	<u>X</u>
<b>6a</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>6b</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -2,3,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>6c</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -2,4,6	Cl <sup>-</sup>
<b>6d</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-4	Cl <sup>-</sup>
<b>6e</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-2	Cl <sup>-</sup>
<b>6f</b> R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>

- 4) Sentezlenen benzimidazol karben öncüllerinin Pd(OAc)<sub>2</sub> ile *in situ* şartlarında Suzuki-Miyaura C-C bağ oluşum tepkimelerindeki aktiviteleri araştırıldı.



2013, 208 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** N-Heterosiklik karben, Ag-NHC kompleksi, Pd-NHC kompleksi, C-C bağ oluşumu, Suzuki eşleşme reaksiyonları, transmetalasyon.

## ABSTRACT

M.Sc. Thesis

### SYNTHESIS BENZIMIDZOLE *N*-HETEROCYCLIC CARBENE PRECURSORS AND THEIR COMPLEXES, INVESTIGATE CATALYTIC ACTIVITIES

Suzan ÇEKİRDEK

Gaziosmanpasa University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Sedat YAŞAR

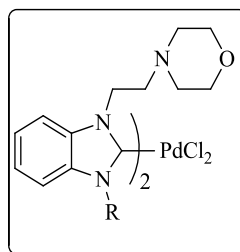
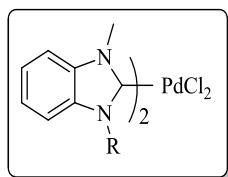
Recently, studies on *N*-heterocyclic carbenes show that *N*-heterocyclic carbenes and their transition metal complexes have a wide application area in many catalytic systems which are C-C coupling reactions, hydroformylation, olefin metathesis, C-H activation and polymerization. So, many saturated and unsaturated *N*-heterocyclic carbene complexes were prepared. Due to these complexes' specific coordination chemistry, they play key role in organic synthesis. NHC showed better catalytic activity than the corresponding phosphine ligands, not only due to their strong  $\sigma$ -donating and weak  $\pi$ -accepting abilities but also the easy of controlling steric effects on nitrogen atoms. In this study benzimidazole carbene precursors and their Ag and Pd metal complexes were prepared and catalytic activities of benzimidazole carbene precursors were investigated Suzuki coupling reaction .

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

- 1) In this thesis, 1-(methyl) substituted benzimidazole (**1a-f**) and 1-(ethyl morpholine) substituted benzimidazole NHC precursors (**2a-f**) were synthesized and their structure were elucidated by spectroscopic techniques.



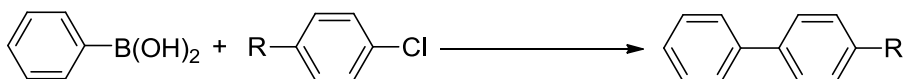




<u>R</u>	<u>X</u>
<b>5a</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>5b</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -2,3,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>5c</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -2,4,6	Cl <sup>-</sup>
<b>5d</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-4	Cl <sup>-</sup>
<b>5e</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-2	Cl <sup>-</sup>
<b>5f</b> R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>

<u>R</u>	<u>X</u>
<b>6a</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>6b</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -2,3,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>6c</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -2,4,6	Cl <sup>-</sup>
<b>6d</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-4	Cl <sup>-</sup>
<b>6e</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-2	Cl <sup>-</sup>
<b>6f</b> R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>

- 4) Catalytic activity of synthesized benzimidazole NHC precursors on Suzuki coupling reaction were investigated with Pd(OAc)<sub>2</sub> under in-situ condition.



2013, 208 pages

**Keywords:** *N*-heterocyclic carbene, Ag-NHC complexes, Pd-NHC complexes, C-C bond formation, Suzuki coupling reaction, transmetalation

## ÖNSÖZ

Öncelikle bu çalışmayı gerçekleştirmem için büyük bir ilgi ile tüm imkânları sağlamaya çalışan, üstün bilgisi ve deneyimleri ile karşılaştığım engellerin üstesinden gelmemde çok emeği olan danışman hocam sayın Doç. Dr. Sedat YAŞAR'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında çok büyük emekleri olan, maddi ve manevi destekleriyle beni hiç yalnız bırakmayan CANIM AİLEM'e sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Her fırsatta yardımlarını benden esirgemeyen ve beni her konuda destekleyen sayın hocalarım Prof. Dr. Mustafa CEYLAN'a , Doç. Dr. Yakup BUDAK' a ve Yrd. Doç. Dr. M.Burcu GÜRDERE'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca her türlü desteklerinden dolayı Organik Kimya Yüksek Lisans Öğrencisi Kezban ÖZCAN'a ve diğer Sentez Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde 2013/44 numaralı “Benzimidazol *N*-Heterosiklik karben öncülleri ve komplekslerinin sentezi, katalitik aktivitelerinin incelenmesi” başlıklı proje ile finansal destek sunan, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Suzan ÇEKİRDEK  
TOKAT 2013

## İÇİNDEKİLER

<b>TEZ BEYANI</b> .....	i
<b>ÖZET</b> .....	ii
<b>ABSTRACT</b> .....	v
<b>ÖNSÖZ</b> .....	viii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	ix
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xiv
<b>ŞEMALAR DİZİNİ</b> .....	xix
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xxi
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	xxiii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1 <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler ve Özellikleri.....	4
1.1.1. NHC'lerin Elektronik Özellikleri.....	8
1.1.2. NHC'lerin Sterik Özellikleri.....	10
1.1.3. Kompleks Kararlılığı.....	11
1.1.4. Ligant Olarak NHC'lerin Tersiyer Fosfinler ile Karşılaştırılması.....	11
1.1.5. NHC ve Dimerizasyon.....	13
1.2. Metal Karben Kompleksleri.....	14
1.2.1. Fischer Karben Kompleksleri.....	14
1.2.2. Schrock Karben Kompleksleri.....	16
1.3. <i>N</i> -Heterosiklik Karbenlerle İlgili Çalışmalar.....	18
1.4. <i>N</i> -Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentez Yöntemleri.....	22
1.4.1. İmidazolyum ve Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi.....	22
1.4.2. İmidazol-2-tiyonların Sentezi.....	25
1.4.3. İmidazolidin Tuzlarının Sentezi.....	27
1.4.4. Triazolyum Tuzlarının Sentezi.....	29
<b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....	31

2.1.	NHC-Metal Komplekslerinin Sentezi.....	31
2.1.1.	Serbest Karbenlerin Metal Öncülleri ile Reaksiyonu.....	32
2.1.2.	Azolyum Tuzlarının Deprotasyonu.....	33
2.1.2.1.	Dışardan Bir Bazla Deprotanasyon.....	33
2.1.2.2.	Bazik Ligantlı Metal Kompleksleriyle Deprotonasyon.....	34
2.1.3.	Elektronca Zengin Olefinlerdeki C=C Bağına Metal Katılması.....	37
2.1.4.	Kloroform ya da Alkol Eliminasyonu ile Serbest NHC Karbenlerin Oluşumu.....	39
2.1.5.	İmidazolyum Katyonunun C <sub>2</sub> -X Bağına Oksidatif Katılımı.....	40
2.1.6.	Ag-NHC Kompleksleriyle Transmetalasyon.....	41
2.2.	M-NHC Komplekslerinin Uygulamaları.....	44
2.2.1.	C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları.....	44
2.2.1.1.	Suzuki-Miyaura Eşleşmesi.....	46
2.2.1.2.	Mizoroki-Heck Reaksiyonu.....	55
2.2.1.3.	Stille Reaksiyonu.....	58
2.2.1.4.	Negishi Reaksiyonu.....	59
2.2.1.5.	Hiyama Eşleşmesi.....	59
2.2.1.6.	Kumada-Tamao-Corriu Reaksiyonu(KTC).....	60
2.2.1.7.	Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi.....	60
2.2.2.	Aminasyon (C-N Bağ Oluşumu).....	61
2.2.3.	Olefin Siklopropanasyonu.....	63
2.2.4.	Furan Sentezi.....	64
2.2.5.	Olefin Metatez Reaksiyonları.....	64
2.2.6.	Aldehitlere Boronik Asitlerin Katılması.....	65
2.2.7.	Hidrosilasyon.....	66
2.2.8.	İyonik Sıvı Etkisi.....	68
2.2.9.	Hidrojen Transfer Reaksiyonları.....	69
2.3.	NHC'lerin Tıbbi Uygulamaları.....	71

2.3.1.	Antimikrobiyallar Olarak İmidazolyum Tuzları.....	71
2.4.	Gümüş Komplekslerinin Tıbbi Kullanımları.....	73
3.	<b>MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	82
3.1.	1-(Metil) Sübsitüye Benzimidazolyum ve 1-(etil morfolin) Sübsitüye Benzimidazolyum NHC Öncüllerinin Sentezi.....	83
3.1.1.	1-(Metil) Sübsitüye Benzimidazolyum NHC Öncüllerinin Sentezi.....	83
3.1.1.1	1-(Metil) Benzimidazol Sentezi.....	83
3.1.1.2	1-(Metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, <b>1a</b> .....	85
3.1.1.3.	1-(Metil)-3-( 2,3,5,6-tetr metilbenzil)benzimidazolyum klorür, <b>1b</b> .....	85
3.1.1.4.	1-(Metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, <b>1c</b> .....	86
3.1.1.5.	1-(Metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, <b>1d</b> .....	86
3.1.1.6.	1-(Metil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, <b>1e</b> .....	87
3.1.1.7.	1-(Metil)-3-(3-morfolinetil)benzimidazolyum klorür, <b>1f</b> .....	87
3.1.2.	2 1-(Morfolinetil) Sübsitüye benzimidazolyum NHC Öncüllerinin Sentezi.....	88
3.1.2.1.	1-(Morfolinetil)benzimidazol Sentezi.....	88
3.1.2.2.	1-(Morfolinetil)-3-(2,3,4,5-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, <b>2a</b> .....	90
3.1.2.3.	1-(Morfolinetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, <b>2b</b> .....	90
3.1.2.4.	1-(Morfolinetil)-3-(1,3,5-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, <b>2c</b> .....	91
3.1.2.5.	1-(Morfolinetil)-3-(4-metilbenzil) benzimidazolyum klorür, <b>2d</b> .....	91
3.1.2.6.	1-(Morfolinetil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, <b>2e</b> .....	92
3.1.2.7.	1-(Morfolinetil)-3-(3-morfolinetil)benzimidazolyum klorür, <b>2f</b> .....	93
3.2.	Ag-Benzimidazol Komplekslerinin Sentezi.....	94
3.2.1.	Kloro-[1-(metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), <b>3a</b> .....	95
3.2.2.	Kloro-[1-(metil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), <b>3b</b> .....	95

3.2.3.	Kloro-[1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), <b>3c</b> .....	96
3.2.4.	Kloro-[1-(metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), <b>3d</b> .....	96
3.2.5.	Kloro-[1-(metil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), <b>3e</b> .....	97
3.2.6.	Kloro-[1-(metil)-3-(3-morfolinetil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), <b>3f</b> .....	97
3.2.7.	Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), <b>4a</b> .....	99
3.2.8.	Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), <b>4b</b> .....	99
3.2.9.	Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), <b>4c</b> .....	100
3.2.10.	Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2iliden]gümüş(I), <b>4d</b> .....	100
3.2.11.	Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2iliden]gümüş(I), <b>4e</b> .....	101
3.2.12.	Kloro-[1,3-di(Morfolinetil)benzimidazol-2iliden]gümüş(I), <b>4f</b> .....	101
3.3.	Benzimidazol Palladyum Komplekslerinin Sentezi.....	102
3.3.1.	<i>-cis, -trans</i> -Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), <b>5a</b> .....	103
3.3.2.	<i>-cis, -trans</i> -Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,3,4,5-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), <b>5b</b> .....	103
3.3.3.	<i>-cis, -trans</i> -Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), <b>5c</b> .....	104
3.3.4.	<i>-cis, -trans</i> -Dikloro-bis[1-(metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), <b>5d</b> .....	105
3.3.5.	<i>-cis, -trans</i> -Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), <b>5e</b> .....	105
3.3.6.	<i>-cis, -trans</i> -Dikloro-bis[1-(metil)-3-(morfolinetil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), <b>5f</b> .....	106
3.3.7.	<i>-cis, -trans</i> -Dikloro-bis[1-(morfolinetil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]paadyum(II), <b>6a</b> .....	108

3.3.8.	cis, trans dikloro-[1-( etil morfolin)-3-( 2,3,5,6 tetra metilbenzil ) ] benzimidazolidin-2-iliden] paladyum (II), <b>6b</b> .....	108
3.3.9.	-cis, -trans-Dikloro-bis[1-(morfolinetil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2- iliden]palladyum(II), <b>6d</b> .....	109
3.3.10.	-cis, -trans-Dikloro-bis[1-(morfolinetil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2- iliden]palladyum(II), <b>6e</b> .....	110
3.3.11.	-cis, -trans-Dikloro-bis[1,3-di(morfolinetil)benzimidazol-2- iliden]palladyum(II), <b>6f</b> .....	110
3.4.	N-Heterosiklik Karbenlerin Suzuki Eşleşme Tepkimesi.....	111
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	112
4.1.	1-(Metil)benzimidazolyum Karben Öncüllerinin Sentezi.....	114
4.2.	1-(Morfolinetil)benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi.....	120
4.3.	Ag-Benzimidazol Komplekslerinin Sentezi.....	129
4.4.	Pd-Benzimidazol Komplekslerinin Sentezi.....	144
4.5.	Suzuki Eşleşme Tepkimesi.....	158
4.5.1.	<b>1a-f</b> Tuzlarının ve <b>2a-f</b> Tuzlarının Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi.....	158
5.	TARTIŞMA ve SONUÇ.....	162
6.	<b>KAYNAKLAR</b> .....	163
	<b>EKLER</b> .....	172
	<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	208



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Karbenlerin temel hal çeşitliliği.....	1
Şekil 1.2.	Karbenlerin temel haldeki elektron konfigürasyonları.....	2
Şekil 1.3.	Singlet ve triplet karbenler için enerji boşluğu.....	2
Şekil 1.4.	Mezomerik etkinin singlet karbenler üzerine etkisi.....	4
Şekil 1.5.	Yaygın olarak kullanılan NHC ligant türleri.....	5
Şekil 1.6.	6 ve 7 üyeli NHC'lere örnekler.....	5
Şekil 1.7.	Halka büyüklüğünün elektron yoğunluğu üzerine etkisi.....	6
Şekil 1.8.	8 üyeli ilk NHC öncülünün sentezi.....	7
Şekil 1.9.	Bazı 5-üyeli NHC ligantları.....	7
Şekil 1.10.	5-üyeli NHC lerin rezonans yapıları.....	8
Şekil 1.11.	N-heterosiklik karbenlerin elektronik etkileri.....	8
Şekil 1.12.	NHC ve fosfin ligantlarının metal merkezinde yarattığı sterik etki.....	11
Şekil 1.13.	C <sup>4</sup> konumundan bağlanarak abnormal karben komplekslerinin sentezi.....	12
Şekil 1.14.	Oksidatif katılım sonucu abnormal karben oluşumu.....	13
Şekil 1.15.	Remode N-heterosiklik karbenlere ( rNHC) örnekler.....	13
Şekil 1.16.	Singlet karbenlerde dimerleşmenin şematik gösterimi.....	13
Şekil 1.17.	Fischer karben komplekslerindeki metal-karbon bağı.....	15
Şekil 1.18.	Fischer karben komplekslerinin oluşumu.....	15
Şekil 1.19.	Fischer karben komplekslerinin moleküler orbital diyagramı.....	15
Şekil 1.20.	Schrock karben komplekslerindeki metal-karben bağı.....	16
Şekil 1.21.	Schrock karben komplekslerinin oluşumu.....	17
Şekil 1.22.	Schrock karben komplekslerinin molekül orbital diyagramı.....	17
Şekil 1.23.	İlk metal-karben kompleksinin sentezi.....	19
Şekil 1.24.	İlk NHC-metal komplekslerinin sentezi.....	19
Şekil 1.25.	Kararsız ilk metal-karben kompleksinin sentezi.....	19

Şekil 1.26.	İlk alikiliden-metal kompleksinin sentezi ( $d^0$ ).....	20
Şekil 2.1.	İmidazolyum tuzlarından serbest NHC hazırlanışı.....	32
Şekil 2.2.	Uygun baz kullanılarak serbest NHC lerin hazırlanışı.....	32
Şekil 2.3.	Bazik matal anyonlarıyla deprotonlanabilen karben öncülleri.....	34
Şekil 2.4.	Çetinkaya ve arkadaşları tarafından sentezlenen rodyum-karben kompleksleri.....	38
Şekil 2.5.	Elektronca zengin olefin dimerleri ve çeşitleri.....	38
Şekil 2.6.	Azolyum tuzlarının KOBut ile reaksiyonu.....	39
Şekil 2.7.	Triazoliden Ru(II) komplekslerinin sentezi.....	40
Şekil 2.8.	C2-X bağına Pd(0)'ın katılımı.....	40
Şekil 2.9.	Ag-NHC kompleksleri ile transmetalasyon.....	41
Şekil 2.10.	Transmetalasyon ve Direkt Metallasyonla Pd(II)-NHC Sentezi.....	42
Şekil 2.11.	Poyatos ve arkadaşları tarafından transmetalasyonla Ru kompleksinin sentezlenmesi.....	43
Şekil 2.12.	Glorius ve Lassaletta tarafından sentezlenen 1,5- $\alpha$ piridin-3-imidazol tuzları.....	50
Şekil 2.13.	Shi tarafından sentezlenen Pd(II)-NHC kompleksi.....	51
Şekil 2.14.	Zhou ve ark. Tarafından sentezlenen Pd-NHC kompleksi.....	52
Şekil 2.15.	Sentezlenen N,N-diadamantylbenzimidazolium karben öncülü.....	52
Şekil 2.16.	Segarra ve ark. tarafından sentezlenen NHC-Pd kompleksleri.....	53
Şekil 2.17.	Pd(OAc) <sub>2</sub> katalizörlüğünde aril bromürlerin sterin ile Heck reaksiyonları.....	56
Şekil 2.18.	Grubbs'ın ilk jenerasyon katalizörü olarakta bilinen [RuCl <sub>2</sub> (=C(H)Ph)(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] kompleksleri.....	64
Şekil 2.19.	Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru ve Pd kompleksleri.....	65
Şekil 2.20.	Benzimidazol Rh ve Ir kompleksleri.....	70
Şekil 1.	1-(Metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür ( <b>1a</b> ) bileşiğine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	173
Şekil 2.	1-(Metil)-3-( 2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür ( <b>1b</b> ) bileşiğine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	174

Şekil 3.	1-(Metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür ( <b>1c</b> ) bileşiğine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	175
Şekil 4.	1-(Metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür ( <b>1d</b> ) bileşiğine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	176
Şekil 5.	1-(Metil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür ( <b>1e</b> ) bileşiğine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	177
Şekil 6.	1-(Metil)-3-(3-morfplinetil benzimidazolyum klorür ( <b>1f</b> ) bileşiğine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	178
Şekil 7.	1-(Morfolinetil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür ( <b>2a</b> ) bileşiğine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	179
Şekil 8.	1-(Morfolinetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür ( <b>2b</b> ) bileşiğine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	180
Şekil 9.	1-(Morfolinetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür ( <b>2c</b> ) bileşiğine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	181
Şekil 10.	1-(etil morfolin)-3-(4-metilbenzil) benzimidazolyum klorür ( <b>2d</b> ) bileşiğine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	182
Şekil 11.	1-(Morfolinetil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür ( <b>2e</b> ) bileşiğine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	183
Şekil 12.	1,3-Di(morfolinetil)benzimidazolyum klorür ( <b>2f</b> ) bileşiğine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	184
Şekil 13.	Kloro-[1-(metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) ( <b>3a</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	185
Şekil 14.	Kloro-[1-(metil)-3-(2,3,4,5-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) ( <b>3b</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	186
Şekil 15.	Kloro-[1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) ( <b>3c</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	187
Şekil 16.	Kloro-[1-(metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) ( <b>3d</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu...	188
Şekil 17.	Kloro-[1-(metil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) ( <b>3e</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu...	189

Şekil 18.	Kloro-[1-(metil)-3-(morfolinetil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) ( <b>3f</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	190
Şekil 19.	Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) ( <b>4a</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	191
Şekil 20.	Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) ( <b>4b</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	192
Şekil 21.	Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) ( <b>4c</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	193
Şekil 22.	Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) ( <b>4d</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	194
Şekil 23.	Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) ( <b>4e</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	195
Şekil 24.	Kloro-[1,3-di(morfolinetil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) ( <b>4f</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	196
Şekil 25.	<i>cis, trans</i> -Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II) ( <b>5a</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	197
Şekil 26.	<i>cis, trans</i> -Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum (II) ( <b>5b</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	198
Şekil 27.	<i>cis, trans</i> -Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum (II) ( <b>5c</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	199
Şekil 28.	<i>cis, trans</i> -Dikloro-bis[1-(metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II) ( <b>5d</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	200
Şekil 29.	<i>cis, trans</i> -Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II) ( <b>5e</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	201
Şekil 30.	<i>cis, trans</i> -Dikloro-bis[1-(metil)-3-(morfolinetil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II) ( <b>5f</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve	202

	<sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	
Şekil 31.	<i>cis, trans</i> -Dikloro-bis[1-(morfolinetil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil) benzimidazol-2-iliden]palladyum (II) ( <b>6a</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	203
Şekil 32.	<i>cis, trans</i> -Dikloro-bis-[1-(morfolinetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil) benzimidazol-2-iliden]palladyum (II) ( <b>6b</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	204
Şekil 33.	<i>cis, trans</i> -Dikloro-bis-[1-(morfolinetil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II) ( <b>6d</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	205
Şekil 34.	<i>cis, trans</i> -Dikloro-bis[1-(morfolinetil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II) ( <b>6e</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	206
Şekil 35.	<i>cis, trans</i> -Dikloro-bis[1,3-di(morfolinetil)benzimidazol-2-iliden]palladyum (II) ( <b>6f</b> ) kompleksine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	207

## ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	Bazı NHC ve fosfin ligantlarına ait %V <sub>Bur</sub> değerleri.....	10
Şema 2.1.	NHC- metal komplekslerinin sentez yöntemleri.....	31
Şema 2.2.	Bazik metal öncülü ile azolyum tuzlarının deprotonasyonu.....	36
Şema 2.3.	C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları.....	45
Şema 2.4.	C-C Bağ oluşumuna ait genel katalitik çevrim.....	46
Şema 2.5.	Yaşar ve grubu tarafından sentezlenen 1,3 dialkilimidazolyum tuzları.....	48
Şema 2.6.	Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen azol grubu içeren karben öncülleri.....	50
Şema 2.7.	Demir tarafından sentezlenen kelat yapılı NHC öncülleri.....	53
Şema 2.8.	Heck tepkimesine ait önerilen katalitik çevrim.....	55
Şema 2.9.	Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen ve Mizoroki-Heck reaksiyonunda kullanılan karben öncülleri.....	56
Şema 2.10.	Yaşar ve grubu tarafından sentezlenen ve Heck eşleşmesinde kullanılan 1,3 dialkilimidazolyum tuzları.....	56
Şema 2.11.	Andy ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen karben öncülleri ve Pd kompleksleri.....	57
Şema 2.12.	Pernak tarafından sentezlenen karben öncülleri.....	71
Şema 2.13.	Pernak tarafından sentezlenen farklı anyon taşıyan 3-alkoksimetil-1-metilimidazolyum tuzları.....	72
Şema 2.14.	Lee tarafından sentezlenen kuaterner imidazolyum tuzları.....	73
Şema 2.15.	Özdemir ve grubu tarafından antimikrobiyal aktivite testi yapılan Ag-NHC kompleksleri.....	78
Şema 2.16.	Ag-NHC komplekslerinin Minimal inhibitör konsantrasyonları (MIC) (mg/mL).....	79
Şema 2.17.	Gürbüz ve grubu tarafından antimikrobiyal aktivite testi yapılan Ag-NHC kompleksleri.....	80
Şema 2.18.	Ag-NHC komplekslerinin Minimal inhibitör konsantrasyonları (MIC) (mg/mL)	81
Şema 3.1.	Sentezlenen 1-(Metil)benzimidazol türevli benzimidazolyum tuzları	84

Şema 3.2.	Sentezlenen 1-(Morfolinetil)benzimidazol türevli benzimidazol tuzları.....	89
Şema 3.3.	1-(metil)benzimidazol karben öncüllerinden yola çıkarak sentezlenen Ag-benzimidazol karben kompleksleri.....	94
Şema 3.4.	1-(Morfolinetil) benzimidazol karben öncüllerinden yola çıkarak sentezlenen Ag-benzimidazol karben kompleksleri.....	98
Şema 3.5.	Sentezlenen 1-(Metil)benzimidazol türevli Pd-benzimidazol karben kompleksleri.....	102
Şema 3.6.	Sentezlenen 1-(Morfolinetil)benzimidazol türevli Pd-benzimidazol karben kompleksleri.....	107
Şema 4.1	Sentezlenen karben öncüllerinin genel gösterimi.....	113
Şema 4.2.	Sentezlenen Karben Öncülleri ve Metal Komplekslerinin Genel Gösterimi.....	112
Şema 4.3.	Sentezlenen Ag-NHC kompleksleri.....	129
Şema 4.4.	Sentezlenen Pd-NHC kompleksleri.....	144

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1.	<b>1a</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....	114
Çizelge 4.2.	<b>1b</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....	115
Çizelge 4.3.	<b>1c</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....	116
Çizelge 4.4.	<b>1d</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....	117
Çizelge 4.5.	<b>1e</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....	118
Çizelge 4.6.	<b>1f</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....	119
Çizelge 4.7.	<b>2a</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	121
Çizelge 4.8.	<b>2b</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	122
Çizelge 4.9.	<b>2c</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	124
Çizelge 4.10.	<b>2d</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	125
Çizelge 4.11.	<b>2e</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	127
Çizelge 4.12.	<b>2f</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	128
Çizelge 4.13.	<b>3a</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	130
Çizelge 4.14.	<b>3b</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	131
Çizelge 4.15.	<b>3c</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	132
Çizelge 4.16.	<b>3d</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	133
Çizelge 4.17.	<b>3e</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	134
Çizelge 4.18.	<b>3f</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	135
Çizelge 4.19.	<b>4a</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	136
Çizelge 4.20.	<b>4b</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	137
Çizelge 4.21.	<b>4c</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	139
Çizelge 4.22.	<b>4d</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	140
Çizelge 4.23.	<b>4e</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	141
Çizelge 4.24.	<b>4f</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	143
Çizelge 4.25.	<b>5a</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	145
Çizelge 4.26.	<b>5b</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	146



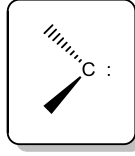
Çizelge 4.27.	<b>5c</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	147
Çizelge 4.28.	<b>5d</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	148
Çizelge 4.29.	<b>5e</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	149
Çizelge 4.30.	<b>5f</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	150
Çizelge 4.31.	<b>6a</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	151
Çizelge 4.32.	<b>6b</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	152
Çizelge 4.33.	<b>6d</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	154
Çizelge 4.34.	<b>6e</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	155
Çizelge 4.35.	<b>6f</b> bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....	156
Çizelge 4.36.	<b>1a-f ve 2a-f</b> tuzlarının fenilboronik asit ile aril klorürlerin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	158

## SİMGELER VE KISALTMALAR

NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
MIC	Minimal İnhibitör Konsantrasyonu
DME	Dimetoksietan
IMes.HCl	1,3-Bis(2,4,6-trimetilbenzilimidazolyum klorür)
İPr	1,3-Bis(2,6-diizopropilfenilimidazolyum)
İBu	1,3-Bis(2,6-ditersiyeerbütibenzilimidazolyum)
OAc	Asetat
IPr.HCl	1,3-Bis(2,6-diizopropilbenzilimidazolyum klorür)
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenilimidazolyum)
Ar	Aril
COD	1,5-siklooktadien
<i>p</i> -	Para
<i>o</i> -	Orto
ezo	Elektronca zengin olefin
Ph	Fenil
Me	Metil
KOBu <sup>t</sup>	Potasyum <i>ter</i> -bütoksit
OTf	Trifilat (triflorosülfonat)
s	singlet
d	dublet
t	triplet
Ad	Adamantil

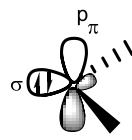
## 1. GİRİŞ

Karbenler (**1**), iki komşu gruba kovalent bağ ile bağlı olan, değerlik kabuğunda ortaklanmamış elektron çifti bulunduran, iki koordinasyonlu nötral kimyasal türlerdir (Bertrand ve ark. 2000).

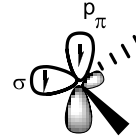


**1**

Karbenler, karben karbonunun üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu orbitaller ve bu orbitallerdeki elektronların spin yönlerine göre, karben karbonunun yapmış olduğu hibrit türüne göre singlet ve triplet karbenler olarak ikiye ayrılır (Bertrand ve ark. 2000). Singlet karbenlerde ortaklanmamış elektronlar aynı orbitalde ve anti paralel spinli iken triplet karbenlerde ortaklanmamış elektronlar farklı orbitallerde paralel spinli olarak bulunurlar. Karben karbonu  $sp^2$  hibriti yapmış ise singlet yapıdadır ve açısız geometriye sahiptir. Triplet karbenler ise  $sp$  hibritleşmesi yapmalarından dolayı doğrusal geometriye sahiptirler (Kirmse, 1997) (**Şekil 1.1**).



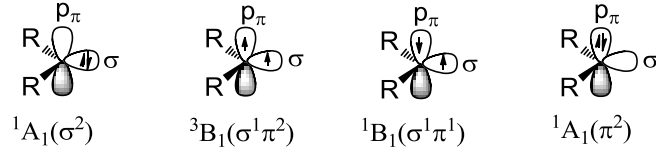
Singlet Karben



Triplet Karben

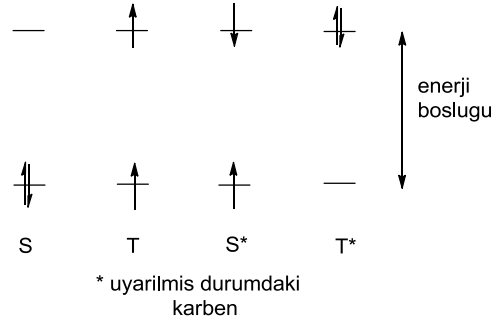
**Şekil 1.1** Karbenlerin temel hal çeşitliliği

Karbenler için dört tane elektronik konfigürasyon mümkündür.  $^1A_1$  yüksek enerjili singlet haldir ve  $\sigma^2$  konfigürasyonuna sahiptir. Bu durumda ortaklanmamış elektronlar  $\sigma$ 'da bulunur.  $^3B_1$  ise tipik triplet hali tanımlamaktadır ve ortaklanmamış elektronlar  $\sigma$  ve  $p_\pi$  orbitallerinde bulunur.  $^1B_1$  ise atipik açık kabuk singlet hali göstermektedir. Burada elektronlardan birisi  $\sigma$  orbiatllerinde bulunurken diğer elektron  $\pi$  orbitallerinde bulunur.  $^1A_1$  de yine singlet hali tanımlamaktadır. Farklı olarak burada ortaklanmamış elektronların her ikisi de  $p_\pi$  orbitallerinde bulunur (Heinemann ve ark. 1994) (Bourissou ve ark. 2000) (**Şekil 1.2**).



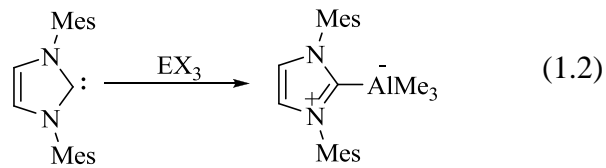
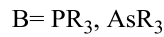
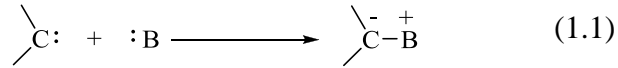
**Şekil 1.2** Karbenlerin temel haldeki elektron konfigürasyonları

Karbenlerde  $\sigma$  ve  $p_\pi$  orbitalleri arasındaki enerji farkı temel hal çeşitliliğini belirlemek için kullanılır. 1968 yılında Hoffmann metilene ait singlet ve triplet hal için gerekli olan minimum yarıлма enerjisini belirledi.  $\sigma$ - $p_\pi$  boşluğu 2eV'dan büyükse singlet temel 1,5 eV'den küçükse triplet temel hal oluşur (Hoffmann ve ark. 1968) (**Şekil 1.3**).



**Şekil 1.3** Singlet ve triplet karbenler için enerji boşluğu

Karbenlerin aktivitesi ve kararlılığı temel hal çeşitliliklerinden etkilenmektedir. Singlet karbenler bağlanmaya katılmayan iki ortaklanmamış elektronu sayesinde nükleofil (Lewis bazı) özellik gösterebilir (Wang ve ark. 1995) (**1.1**). Ayrıca singlet karbenler sahip oldukları boş orbitallerine elektron alarak elektrofil (Lewis asidi) olarak davranabilirler (Arduengo ve ark. 1992) (**1.2**). Triplet karbenler ise radikalik özellik göstererek radikallerden beklenen davranışları sergilerler.



Sterik ve elektronik etki karbenlerin temel kararlılıklarını etkileyen temel iki faktördür. Sterik etki serbest karbenlerin kararlı olmasına büyük katkı sağlar. Arduengo ilk kararlı serbest karbeni sterik etkisi büyük R (adamantil) grupları ile elde etmiştir. Sterik etkide karben merkezindeki komşu substituentlerin karbenlerin aktifliğinde nasıl rol oynadığına bakılır. Karbende azota bağlı olan R gruplarının sterik etkisinin artması karbenin kararlılığını arttırmaktadır. *N*-süstitüentlerin sahip olduğu sterik etki, karbenlerin kararlılıklarını arttırmakta ve elektronik olarak daha kararsız karbenleri daha kararlı hale getirmektedir. Bununla beraber sterik olarak daha az etkiye sahip süstitüentli karbenler de izole edilmiştir (Arduengo ve ark. 1992).

Elektronik etki azot atomuna bağlı olan grupların elektronegatif ya da elektropozitif olması durumunda karben üzerinde meydana gelen etki ile ilgilidir. Azot atomu üzerindeki süstitüentler aril veya alkil grupları ise triplet hal meydana gelirken bu süstitüentler O, N, S gibi heteroatomlar olursa singlet hal meydana gelir.

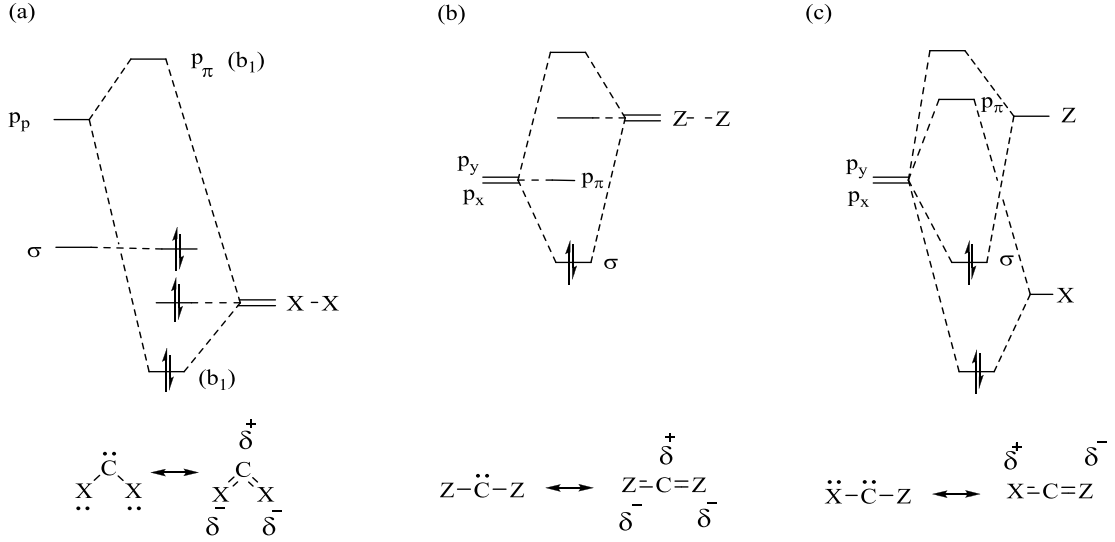
Elektronik etkiler indüktif ve mezomerik etki olmak üzere ikiye ayrılır. İndüktif etki, substitüentin elektronegatifliği sonucunda ortaya çıkan bir etkidir. Yüksek elektronegatifliğe sahip substitüentler karben karbonu üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasına sebep olacaktır. Bu durum  $\sigma$ -bağlanmaya katılmayan orbitali kararlı kılarken,  $p_\pi$  orbitaline etki etmez. Bu nedenle  $\sigma$ -  $p_\pi$  enerji aralığı artar ve singlet hal tercih edilir. Yani singlet karbenlerin kararlılığı, karben karbonundaki  $\sigma$  orbitaline bağlıdır. Diğer yandan  $\sigma$ -elektron sağlayıcı substitüentler (düşük elektronegativiteli) karben karbonu üzerindeki elektron yoğunluğunu arttırarak, karbenin kararlılığını azaltacaktır. Böylece küçük  $\sigma$ -  $p_\pi$  enerji boşluğuna sahip triplet hal tercih edilir.

Mezomerik etki karbenlerin kararlılığında indüktif etkiden daha etkilidir (Hoffmann ve ark. 1968). Bertrand substituentleri karben merkezi ile etkileşimlerine göre sırasıyla  $\pi$ -elektron sağlayıcı gruplar(X) ve  $\pi$ -elektron çekici gruplar(Z) olmak üzere ikiye ayırmıştır (Bourissou ve ark. 2000). Bunun sonucunda karbenler substituentlerine göre üç yapıda sınıflandırılabilir:

- a) (X, X)-Karbenler, açılal singlet karbenler (Şekil 1.4 a)
- b) (Z, Z)-Karbenler, doğrusal singlet karbenler (Şekil 1.4 b)
- c) (X, Z)-Karbenler, yarı-doğrusal singlet karbenler (Şekil 1.4 c)

X: elektron verici grup.

Z: elektron çekici grup.



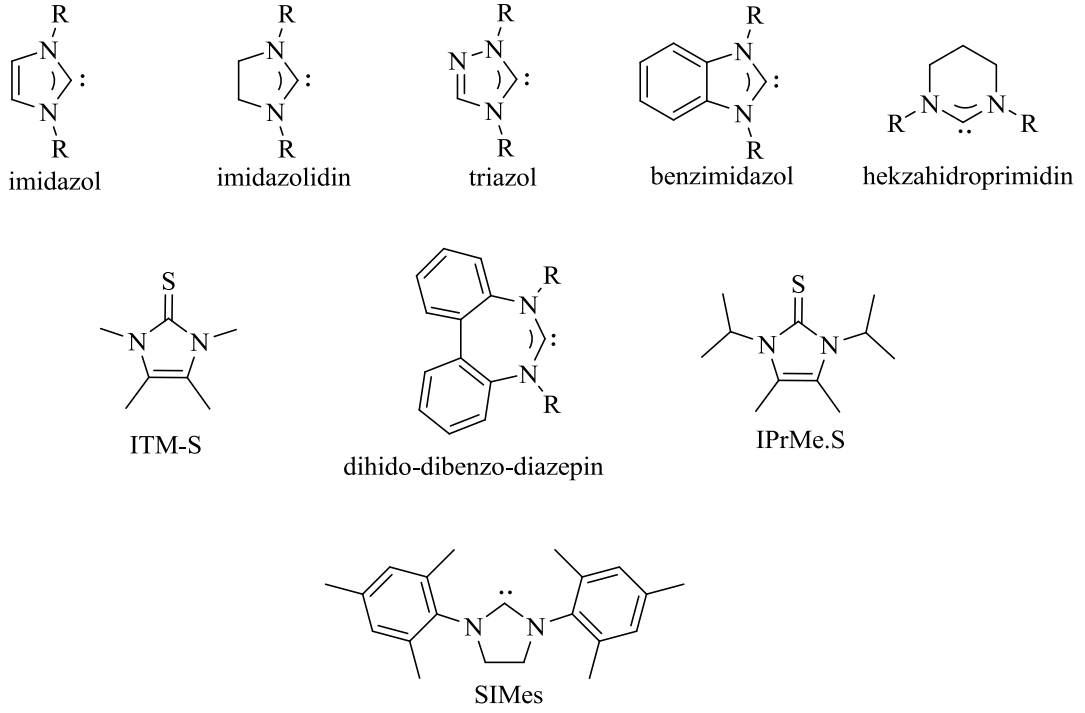
Şekil 1.4 Mezomerik etkinin singlet karbenler üzerine etkisi

Şekil 1.4 e bakıldığında mezomerik etkinin singlet karbeni kararlı kıldığı sonucuna varılır.

### 1.1. N-Heterosiklik Karbenler ve Özellikleri

Bir ligant olan metilene ( $:\text{CH}_2$ 'ye) karben yapısındaki hidrojen atomları yerine  $\text{NR}_2$  geçmişse diaminokarben denir. R grupları üzerinden bir halka oluşmuşsa buna da halkalı diaminokarben ya da azotlu heterohalkalı karben (NHC) denir.

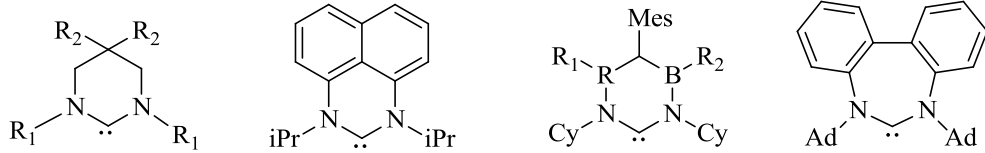
Son 20 yıldan beri NHC ligantları metaller için çok önemli ligantlar olmakla beraber makromoleküler kimyadaki polimer sentezinde güçlü organokatalizörler olarak kullanılmaktadırlar. Günümüzde NHC ligantları pek çok organik ve çok bileşenli reaksiyonlarda nükleofilik katalizör olarak ya da katalitik sistemdeki komplekslerde anahtar ligant olarak, tıbbi uygulamalarda da yaygın olarakta kullanılmaktadır (Wanzlick ve ark. 1968).



**Şekil 1.5** Yaygın olarak kullanılan NHC ligant türleri

NHC ligantlarının gelişiminde yeni ligantların tasarlanması ve katalizörlerin gelişmesi etkili olmuştur. Ligant olarak en çok kullanılan 5 üyeli yapılara örnekler **Şekil 1.9** de verilmiştir.

1,3-Disubstitüye pirimidin-2-iliden (Alder ve ark. 1999), perimidin-bazlı karben (Bazinet ve ark. 2003; Donnadiu ve ark. 2005) ya da kiral 7-halkalı (Scarborough ve ark. 2005) NHC gibi büyük halkalı N-heterosiklik karbenler çok nadir çalışılmıştır (**Şekil 1.6**).

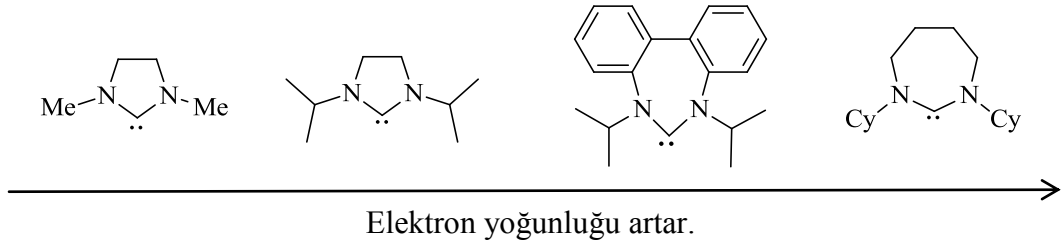


**Şekil 1.6** 6 ve 7 üyeli NHC'lere örnekler

6,7 ve 8 üyeli NHC karbenler yeterince çalışılmamakla beraber literatürde birkaç örneği vardır. Literatürde olan bu geniş halkalı NHC ligantları ise düşük verimle elde edilmelerine rağmen son zamanlarda genişlemiş halkaya sahip karbenlerin yüksek verimle sentezlenmesi için çalışmalar yoğun şekilde devam etmektedir. Genişlemiş halkaya sahip olan 6,7 ve 8 üyeli karbenler, geniş NCN açısına sahip olmalarından

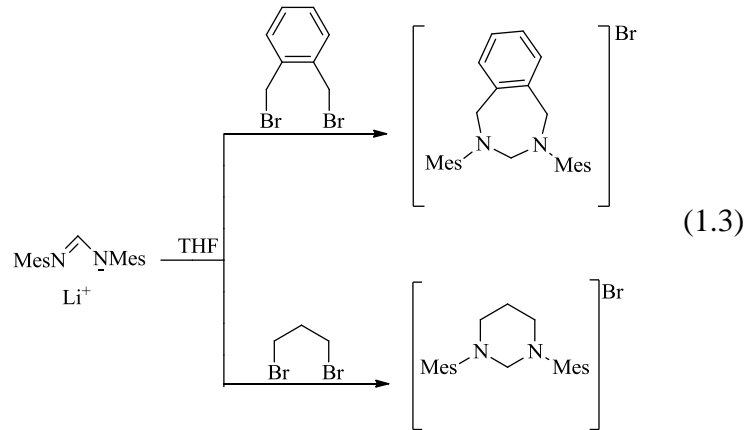
dolayı katalitik sistemlerde oldukça iyi aktivite göstermektedirler ve bu durum bu tür geniş halkalı karbenleri ilgi odağı yapmaktadır.

Geniş NCN açısı, NHC deki azota bağlı sübstitüentlerin metal merkezine daha fazla yaklaşmasına ve metal merkezi etrafında büyük bir sterik hacim yaratarak seçiciliğin artmasına sebep olmaktadır.



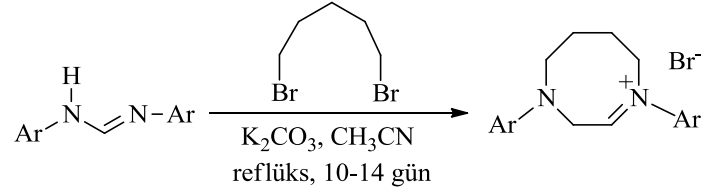
**Şekil 1.7** Halka büyüklüğünün elektron yoğunluğu üzerine etkisi

6,7 ve 8 üyeli genişlemiş halkalı karbenlerin sentezlenmesi sırasında en çok tercih edilen yöntem halka kapama reaksiyonlarıdır. Bertrand tarafından geliştirilen bu yeni yöntem oldukça kullanışlı bir yöntemdir (Bertrand ve ark. 2006). Raksiyon sırasında öncelikle bir amidin fregmenti sentezlenir ve dibromahidrokarbil ile halka kapanır. Baz olarak BuLi kullanılırken çözücü olarak THF kullanılır. 6 ve 7 üyeli halkalı azolyum tuzlarının sentezi (**1.3**) de görülmektedir.



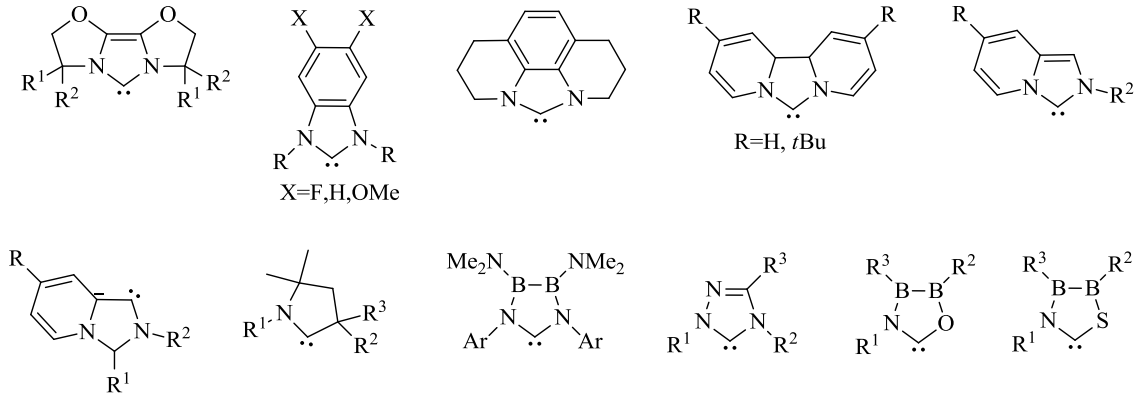


8 Üyeli ilk N-heterosiklik karben öncülü (**Şekil 1.8**) ilk defa 2011 yılında Cavell ve çalışma arkadaşları tarafından bildirilmiştir. Cavell ve arkadaşları ilk 8 üyeli N-heterosiklik karbenin sentezinden sonra Ag-karben ve Rh-karben komplekslerini sentezlemişlerdir (Cavell ve ark. 2011)



**Şekil 1.8** 8 üyeli ilk N-heterosiklik karben öncülü

Yaygın bir kabüle göre, asidik aminokarbenlerin yanısıra doymuş geniş halkalı karbenler 5-üyeli analoglarından daha baziktirler (Merceron ve ark. 2002). Burada karbenin bazikliğini belirleyen ana faktörler NCN açısı ve geri bağdaki dekolizasyondur. (Cavell ve ark. 2004).



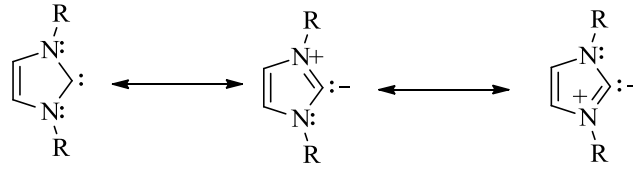
**Şekil 1.9** Bazı 5-üyeli NHC ligantları

Karbenlerin katalitik özelliklerinin etkilerini anlayabilmek için çeşitli NHC ligantlarının sterik ve elektronik özelliklerinin bilinmesi önemlidir (Nolan ve ark. 2007).

### 1.1.1. NHC'lerin Elektronik Özellikleri

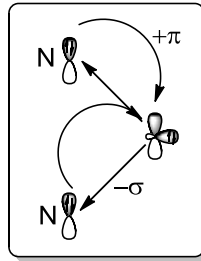
Bugüne kadar yapılan pek çok çalışmadan, kararlı karben yapısı için karben karbonunun güçlü bir  $\pi$ -donör atoma bağlı olması gerektiği anlaşılmıştır (Lavallo ve ark. 2005). Serbest NHC'in kararlılığı, karben karbon atomundaki  $\sigma$ -yükünün elektronlarının karben karbon atomundan daha elektronegatif atom olan komşu azota transferiyle olmaktadır. Bağ yapmamış orbitallerden elektron aktarımında indüktif etki rol oynamaktadır. Bu yüzden  $\pi$ -etkileşimi daha az rol oynar (Cioslowski, 1993).

N-heterosiklik karbenler elektron çekici karbenler olarak sınıflandırılabilir ve azot atomlarının  $\pi$  elektronları ile karben karbonunda bulunan boş  $p\pi$  orbitallerinin etkileşimi sonucunda oluşan dört-elektronlu-üç-merkezli  $\pi$  sistemlerdir. Bu yüzden bu yapı üçlü rezonans yapısı olarak gösterilebilir (Şekil 1.10 ).



Şekil 1.10 5-üyel NHC lerin rezonans yapıları

NHC lerde azot atomuna bağlı süstitüentlerin sterik etkisi elektronik açıdan kararsız olan karbenleri kararlı hale getirebilir (Arduengo ve ark. 1992). Metal merkezinin etrafındaki süstitüentlerin sterik hacminin değiştirilmesi modifiye NHC ligandlarının hazırlanmasında etkili bir yoldur. Mezomerik etki sonucunda karben karbonundaki boş olan  $p\pi$  orbitallerine azot atomundan elektron sağlanması da karben kararlılığını etkileyen bir diğer faktördür (Heinemann ve ark. 1996) (Şekil 1.11).



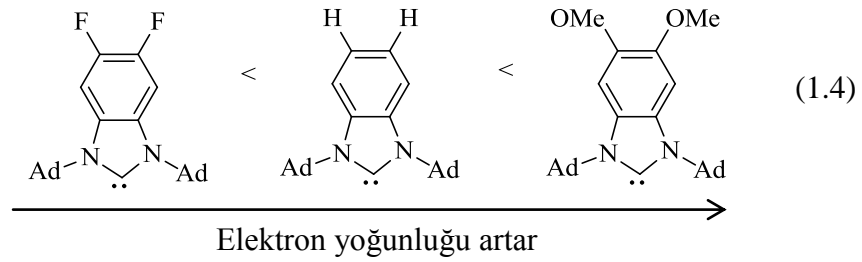
Şekil 1.11 N-heterosiklik karbenlerin elektronik etkileri

Elektronca zengin NHC ligantları, katalitik çevrimlerin oksidatif katılım basamağını kolaylaştırma da oldukça önemli rol oynamaktadır ( Jafarpour ve ark. 2001). Bu yüzden NHC-metal kompleksleri, oksidatif katılma basamağı zor olan ve aktif olmayan aril klorürlerin çapraz eşleşme reaksiyonlarında oldukça etkili katalizörlerdir (Littke, 2002).

NHC ligandlarında hetero halka grubu NHC'in elektronik özelliklerini belirler. R gruplarının C4 ve C5 konumlarına koordine olması sonucunda karben ligandlarının elektronik özelliği ayarlanabilir.

Geçiş metal komplekslerindeki NHC ligantların elektronik özelliklerini belirlemek için birçok farklı metot geliştirilmiştir. Azolyum tuzlarıyla ilgili  $pK_a$  değerlerinin hesaplanması ve ölçülmesi sonucunda ortaya çıkan NHC lerin bazlığı bu ligantların  $\sigma$ -donör karakterleri hakkında bilgi vermektedir (Cavell ve ark. 2004). Bilinen bu metot güçlü metal-ligand bağı ile ligandın elektronik özellikleri arasındaki ilişkiyi doğrulamaktadır. Nolan ve arkadaşları birçok rutenyum-NHC metal bağındaki ayrışma enerjilerini kalorimetrik ölçümler sonucunda belirlemişlerdir (Nolan ve ark. 1994).

Benzer sterik etkiye sahip farklı benzimidazol karben tuzları O'Brien ve arkadaşları tarafından sentezlenerek Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında kullanılmıştır (O'Brien ve ark. 2005) (1.4). Bu çalışma ile NHC lerin elektron yoğunluğu karşılaştırılmıştır.



N-heterosiklik karbenlerde sterik etkiler oldukça önemli rol oynasa da N-heterosiklik karbenlerin kararlılığı temelde yukarıda da anlatıldığı gibi elektronik etkilere bağlıdır (Arduengo ve ark. 1992).

$6\pi$ -elektronlu 5 üyeli karbenlerin aromatikliği karbenlerin kararlılığında önemli rol oynayan bir diğer faktördür (Cioslowski, 1993). Apeloig ve Frenking yaptıkları çalışmalarla aromatikliğin karbenler üzerine oldukça büyük bir etkisinin olduğunu

belirlemişlerdir (Apeloig ve ark. 1996). Yaptıkları çalışma ile doymuş N-heterosiklik karbenlerin neden izole edilebildiğini açıklamışlardır.

Son zamanlarda yapılan teorik ve deneysel çalışmalar NHC lerdeki aromatikliğin fazla olması durumunda NHC lerin termodinamik açıdan da kararlı olduğunu ortaya koymuştur. Bu termodinamik kararlılık benzen gibi bilinen sistemlerde daha küçüktür (Lehmann ve ark. 1999).

### 1.1.2. NHC'lerin Sterik Özellikleri

Azot atomlarına bağlı olan R grupları ligandın şeklinin belirlenmesinde önemli etkiye sahiptirler (Nolan ve ark. 1999). Fosfin ligantlarının sterik etkisini belirlemede kullanılan Tolman'ın koni açısı, N-heterosiklik karbenlerin sterik hacimlerini belirlemede yetersiz kalmaktadır. N-heterosiklik karbenlerin sterik etkisini belirlemek için Nolan ve arkadaşları tarafından yeni bir model tanımlanmıştır (Hillier ve ark, 2003; Nolan ve ark. 2004).

Nolan N-heterosiklik karbenlerin sterik hacmini “metal küre merkezinde ligant atomları tarafından işgal edilen hacmin yüzdesi” olarak tanımlanmıştır ve bu tanımı “buried hacmi (  $\%V_{Bur}$  )” olarak adlandırmıştır (Nolan ve ark. 2007). Nolan tarafından ortaya konulan bu yeni model, diğer karben türlerinin de sterik hacimlerinin belirlenmesinde kullanıldığı gibi tersiyer fosfinlerin ve siklopentadienil ligantlarının sterik hacimlerinin karşılaştırılmasında da kullanılabilir. Şema 1.1 de bazı NHC ve fosfin ligantlarına ait  $\%V_{Bur}$  değerleri verilmektedir (Nolan ve ark. 2007). Şemadaki değerlere bakıldığında  $IBu^t$  ve IAd ligantları sterik hacim yönünden en etkili ligantlardır.

Giriş	Ligant	$\%V_{Bur}$
1	$IBu^t$	37
2	IAd	37
3	$PCy_3$	32
4	SIPr	30
5	IPr	29
6	SIMes	27
7	$PPh_3$	27
8	IMes	26
9	$ICy$	23

Şema 1.1 Bazı NHC ve fosfin ligantlarına ait  $\%V_{Bur}$  değerleri

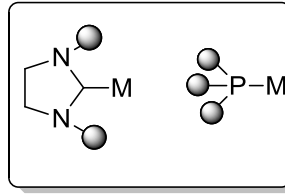
### 1.1.3. Kompleks Kararlılığı

NHC ler güçlü  $\sigma$ -donör etkisine sahiptir ve güçlü metal-karben bağı meydana getirirler. Bu özelliğinden dolayı M-NHC kompleksleri bir çok reaksiyon için seçici ve etkili katalizör olarak kullanılmıştır. Yüksek reaktivite gösterdiklerinden dolayı çok geniş kullanım alanına sahiptirler. NHC ligantları geri bağlanma ile metalin d- $\pi^*$  orbitalinden elektron alarak zayıf  $\pi$ - akseptör özellik gösterirler. NHC-metal komplekslerin kimyasal özellikleri, karbenin bağlı olduğu metalin elektronik özelliklerine de bağlıdır. Özellikle karben komplekslerinin reaktivitesi metalin karbenden gelen  $\sigma$ -elektronlarını kabul etmesi ve karbenin boş p-orbitallerinin geri bağlanma kapasitesiyle ilgilidir ( Cardin ve ark. 1972).

NHC ler bütün sınıf metaller ile kompleks oluşturmakla kalmaz, düşük veya yüksek oksidasyon basamağına sahip geçiş metalleri ve ana grup metaller ile de kompleks oluştururlar. Sterik olarak büyük NHC'ler hem öncül katalizörü hemde yüksek koordinasyon sayısına sahip doymamış ara ürünleri kararlı hale getirir. NHC ligandı içeren metal kompleksleri neme, havaya ve sıcaklığa karşı dayanıklı olmalarının yanısıra bu kompleksler oldukça kararlıdır (Lappert ve ark. 1972).

### 1.1.4. Ligand Olarak NHC'lerin Tersiyer Fosfinler İle Karşılaştırılması

NHC ligantları çoğu zaman fosfin ligantlarına alternatif olmalarının yanında fiziksel ve kimyasal özellikler bakımından farklılık göstermektedirler.

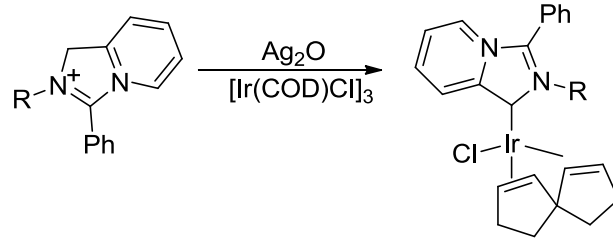


**Şekil 1.12** NHC ve fosfin ligantlarının metal merkezinde yarattığı sterik etki

Fosfin üzerindeki üç sübstituent yani R grupları metalden geriye doğru yöneldiğinden koni görünümüne sahiptir. Bu koni şekli seçicilikte etkili olmakla beraber fosfinlerin metal merkezinden rahatlıkla ayrılmasını da sağlarlar. Ancak NHC lerde azot atomuna

bağlı gruplar metal etrafında konumlandığından ve doğrudan karbon atomuna bağlı olmadığından dolayı karbenler metale daha güçlü bağlanmaktadır. NHC ligantlarında azot atomlarına bağlı olan R gruplarının metal etrafında oluşturduğu sterik hacim bölgesel seçiciliği etkilemektedir. Sterik hacim arttıkça seçicilik ile beraber katalizörün aktivitesi de artmaktadır.

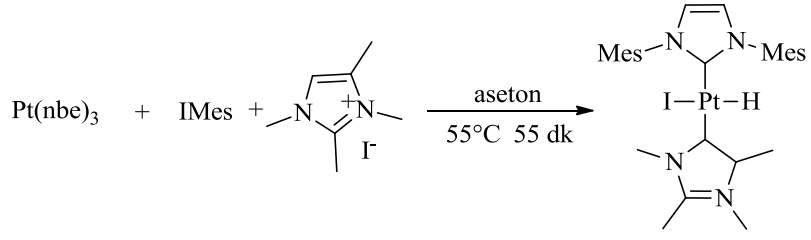
İmidazolyum tuzlarında en asidik karakterdeki proton C<sup>2</sup> karbonundaki protondur. Bundan dolayı C<sup>2</sup> karbonu metale koordine olarak normal karben gibi davranır. Fakat N-heterosiklik karbenler C<sup>4</sup> ve C<sup>5</sup> karbonlarından da metale koordine olabilir. Bu tür karbenlere abnormal karbenler denir. Abnormal karbenler ya da abnormal metal-karben kompleksleri C<sup>2</sup> karbonunun bloke edilmesiyle elde edilebilir (Alcarazo ve ark. 2005; Roseblade ve ark. 2007) (**Şekil 1.13**).



**Şekil 1.13** C<sup>4</sup> konumundan bağlanarak abnormal karben komplekslerinin sentezi

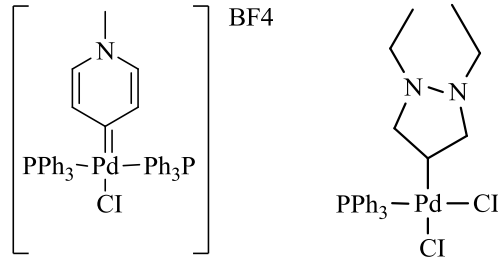
Abnormal karbenler siklik alkilamino karbenler (CAAS) gibi karben karbonuna tekli azot atomu komşu olduğundan dolayı donör yeteneğini atırcı özellik göstermektedirler. Polly Arnold ve Ptephen Pearson C<sup>4</sup> ve C<sup>5</sup> karbonundan metale bağlanan abnormal N-heterosiklik karbenlerin daha güçlü elektron donör olduklarını fakat normal N-heterosiklik analoglarıyla karşılaştırıldıklarında metalden daha kolay ayrıldıklarını belirtmişlerdir.

Cavell ve arkadaşları imidazolyum tuzundaki C<sup>2</sup> pozisyonunu bloke ederek C<sup>4</sup>-H bağına oksidatif katılım ile abnormal karben kompleksinin sentezini başarmışlardır. Abnormal karben kompleksleri bloke edilmiş imidazolyum tuzları ile [Pt(IMes)(nbe)<sub>2</sub>]'nin aseton içerisindeki reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir (**Şekil 1.14**).



Şekil 1.14 Oksidatif katılım sonucu abnormal karben oluşumu

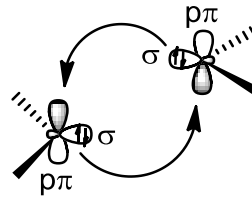
Son yıllarda azot atomunun direk olarak karben karbonuna bağlı olmadığı *N*-heterosiklik karben ligantları sentezlenmiştir (Raubenheimer ve ark. 2008; Han ve ark. 2007). Bu tür ligantlara remote *N*-heterosiklik karbenler( rNHC ) denilmektedir (Şekil 1.15).



Şekil 1.15 Remote *N*-heterosiklik karbenlere ( rNHC ) örnekler

### 1.1.5. NHC ve Dimerizasyon

Kararlı diaminokarbenlerin oluşumunda anahtar basamak diaminokarbenlerin enteraminlerdeki dimerizasyonudur. Bu reaksiyon 1,3-difenilimidazolidinin izolasyonunu engelliyor. Dimerizasyon bir karbenin  $\sigma$  orbitallerindeki tek elektronu ile başka bir karbenin karben merkezindeki boş  $p_\pi$  orbitallerine vermesi meydana gelen bir olaydır (Şekil 1.16). Sonuçta iki karben karbonu arasında çiftli bir bağ oluşur (Trinquier ve ark. 1987; Jacobsen ve ark. 1994)

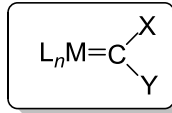


Şekil 1.16 Singlet karbenlerde dimerleşmenin şematik gösterimi

Gerçekte ise dimerleşme yukarıda bahsedilen şekilde gerçekleşmez (Hoffmann ve ark. 1970). Çünkü dimerleşmenin gerçekleşmesi için aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır (Ohta ve ark. 1985). Bu enerji bariyerinin seviyesi elektronik faktörlerden etkilenmektedir. İki karbon arasındaki itmeden dolayı bu enerji seviyesi düşmekte dimerizasyon olasılığı azalmaktadır Ayrıca lewis asitlerinin katalitik kullanımları ve aromatikliğin kaybolması da bu enerjiyi düşürerek dimerleşmenin önüne geçmektedir (Alder ve ark. 1997; Arduengo ve ark. 1997).

## 1.2. Metal Karben Kompleksleri

Disübstitüye karbon atomları metal ve karbon arasında formal bir çift bağ oluşturarak bir geçiş metaline doğrudan bağlanabilir. Bu ligantları içeren komplekslere, metal karbon kompleksleri (alkiliden kompleksleri) denir. Metal karbon kompleksleri (2) aşağıdaki şekilde gösterilebilir. Metal karbon kompleksleri  $L_nM=CXY$ , üzerindeki çalışmalar yetmişli yıllardan beri hızlı bir gelişme göstermiştir. Bu gelişmenin asıl nedeni diaminokarbon komplekslerinin (özellikle imidazol ve imidazolidin halkası içeren kompleksler) katalitik özelliklerinin çok güçlü olmasının yanında  $M-PR_3$  komplekslerine alternatif olmasıdır. M-karbon bağının termodinamik yönden çok kararlı oluşu ve toksitesinin azlığı kataliz reaksiyonları için oldukça önemlidir.



2

Diaminokarbon komplekslerinde  $L_n$  karbon dışındaki ligandları, M geçiş metalini, X ve/veya Y aril, alkil veya O, N, S, halojenür gibi heteroatomları gösterir. Y'nin farklı olması karbonun türünü değiştirmektedir.

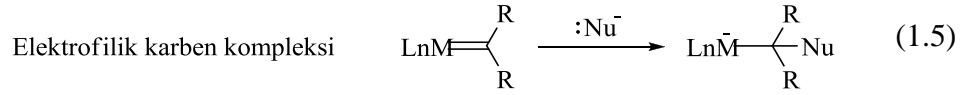
Karbon kompleksleri Fischer ve Schrock karbon kompleksleri olmak üzere iki temel gruba ayrılır.

### 1.2.1. Fischer Karbon Kompleksleri

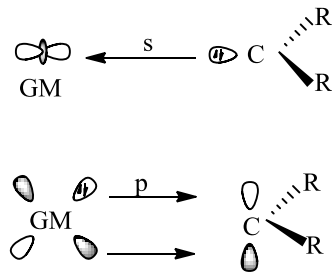
Karbon karbonunda bir veya iki heteroatom içeren kompleksler Fischer karbon kompleksleri olarak bilinir. Burada X= alkil, aril; Y= O, N, S veya X=Y=O, N, S olabilir. Fischer türü karbon kompleksleri içerdikleri heteroatomların elektronegatif



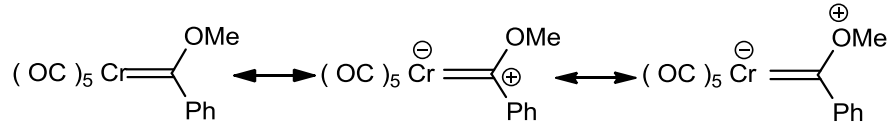
olmalarından dolayı elektrofilik karben kompleksleri olarak da bilinirler (Hanks ve ark. 1987) (1.5). Fischer karben kompleksleri singlet yapıda bulduklarından dolayı bu tür karbenler güçlü  $\pi$ -alıcılar olarak bilinirler.



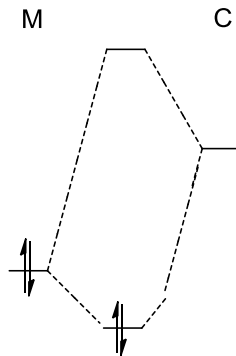
Fischer türü karben kompleksleri daha düşük enerjili d-orbitallerinin olduğu metalleri içerir. Bu durum düşük enerjili  $\pi^*$  orbitaline daha kolay nükleofilik saldırıyı ve daha zayıf M-C  $\pi$  bağı oluşumuna yol açar (Wang ve ark. 1997; Green ve ark. 1997).



Şekil 1.17 Fischer karben komplekslerindeki metal-karbon bağı



Şekil 1.18 Fischer karben komplekslerinin oluşumu



Şekil 1.19 Fischer karben komplekslerinin moleküler orbital diyagramı

Fischer karbenler genelde aşağıdaki özellikleri sergilemektedirler.

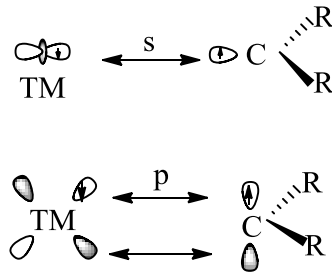
- 1- Metaller düşük oksidasyon basamağına sahiptir.
- 2- Periyodik tablonun orta ve son geçiş metalleri örneğin Fe(0), Mo(0), Cr(0) gibi metaller ile kompleks oluştururlar.
- 3- Metaldeki ligandlar  $\pi$ -alıcı ligandlardır.
- 4- Karbendeki sübstitüentler ise genelde  $\pi$ -verici ligandlardır.

Metal-karben komplekslerinin bağlanmasını anlamak için metal ve karbon atomunun lokalize orbitallerinin etkileşimine bakmak gerekir. Metale singlet bir serbest karbenin bağlanması sonucu oluşan elektrofilik karben komplekslerinde serbest karben dolu  $sp^2$  orbitaliyle bir  $\sigma$  donörü olarak ve karbenin boş 2p orbitallerine metalin dolu d orbitallerinden elektronların geri verilmesiyle bir  $\pi$ -akseptörü olarak davranır. Bir Fischer türü karben kompleksindeki karbon metale iki elektron veren L-türü liganttır.

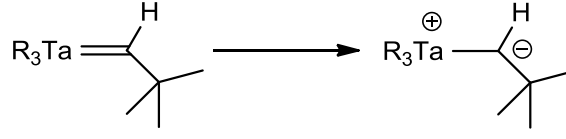
### 1.2.2. Schrock Karben Kompleksleri

Fischer türü karbenlerin sentezinden 10 yıl sonra Schrock X ve Y gruplarını H veya alkil grupları ile değiştirerek Schrock türü karbenleri sentezlemiştir. Schrock türü karbenler H ve R gruplarının varlığından dolayı nükleofilik karben türleri olarak da bilinir (Hanks ve ark. 1987).

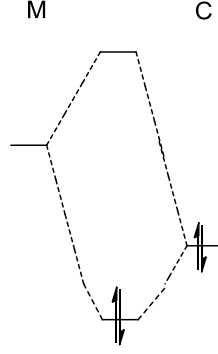
Schrock türü karbenlerin nükleofilliği, metalden karbona aşırı elektron transferiyle güçlü M-C  $\pi$  bağı oluşumundandır. Schrock türü karbenlerde metalde elektron eksikliği olmasına rağmen geri bağlanma çok etkilidir. Çünkü geri bağlanma yapabilecek başka  $\pi$ -alıcı ligant yoktur.



**Şekil 1.20** Schrock karben komplekslerindeki metal-karben bağı



**Şekil 1.21** Schrock karben komplekslerinin oluşumu



**Şekil 1.22** Schrock karbe komplekslerinin molekül orbital diyagramı

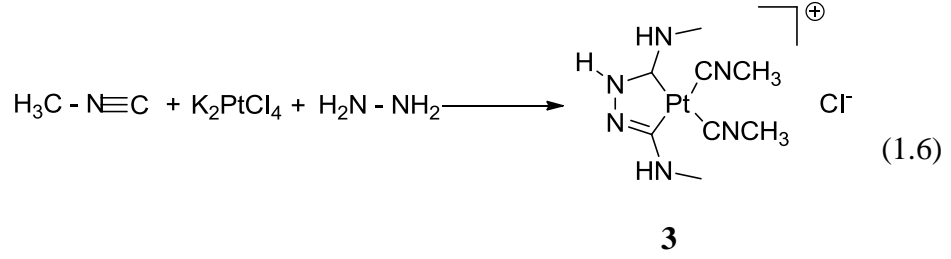
Metal-karben ligant etkileşimi dört farklı şekilde olabilir (Dörwald, 1999) :

- ✓ İyi  $\sigma$ -alıcı, iyi  $\pi$ -geri verici: Güçlü metal- karben etkileşimi vardır. Bu grup tipik Schrock karbenler ile ilgilidir.
- ✓ Zayıf  $\sigma$ -alıcı, iyi  $\pi$ -geri verici: Nükleofilik karben kompleksleri meydana gelir, karbon-metal etkileşimi daha zayıftır. Bu kompleksler karbonil olefinasyonu ve olefin metatezinde yer alırlar.
- ✓ İyi  $\sigma$ -alıcı, zayıf  $\pi$ -geri verici: Metalik gruplar, elektrofilik veya karbokasyon gibi karben kompleksleri oluştururlar. Tipik örnekleri Fischer tipi karbenlerdir.
- ✓ Zayıf  $\sigma$ -alıcı, zayıf  $\pi$ -geri verici: Metal karben arasındaki etkileşim çok zayıftır. Serbest karbenlerdekine benzer olarak elektrofilik karben kompleksleri, siklopropanasyona ve ilid oluşum reaksiyonlarına uğrarlar.

Sonuç olarak bir karben kompleksinin reaktivitesi temel olarak süstitüentlerin yani bağlı olan R gruplarının elektronik, sterik özelliklerine ve metal atomundan karben karbon atomunun boş p orbitaline elektron vermesine bağlı olabilir (Hanks ve ark. 1987).

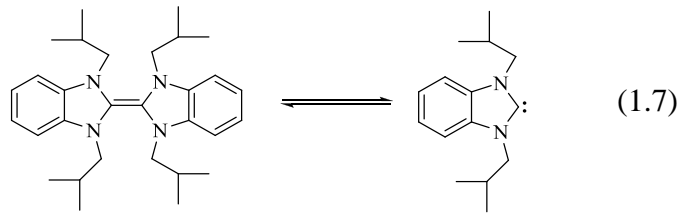
### 1.3. N-Heterosiklik Karbenlerle İlgili Çalışmalar

1915 yılında Chugaev hidrazinin, platinin izosiyanyür kompleksleri ile reaksiyona girerek yeni köprü hidrazin platin komplekslerinin (**3**) sentezini gerçekleştirmişlerdir (Chugaev ve ark. 1915)( Chugaev ve ark. 1925) (**1.6**).

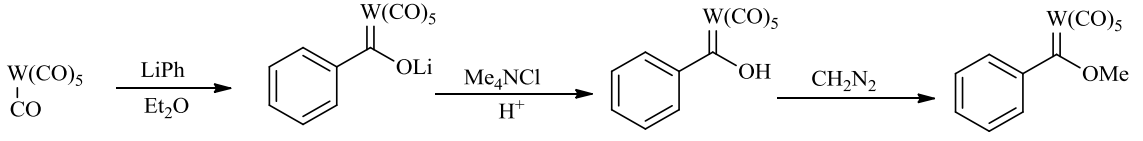


1970 yılında ise izosiyanyür ve hidrazinden metal-karben komplekslerinin üretimi ile ilgili çalışmalar ilk temel yapıları oluşturmuştur (Rouschias ve ark. 1970). Daha sonra 1973 yılında NMR ve X-Ray ile kesin yapı ortaya çıkarılmıştır (Butler ve ark. 1973).

1960'lı yıllarda Wanzlick ve arkadaşları en önemli singlet karbenler arasında yer alan 5-üyelik azol halkaları üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Wanzlick serbest karbenlerle tetraaminler arasında bir dengenin bulunduğunu ileri sürmüştür. Fakat serbest karbeni izole edemediğinden bunu ispatlayamamıştır (Wanzlick ve ark. 1960). N-heterosiklik karben ve onun dimeri arasındaki denge Hahn ve ekibi tarafından ilk kez kanıtlanana kadar kırk yıl geçmiştir (Hahn ve ark. 2000) (**1.7**).

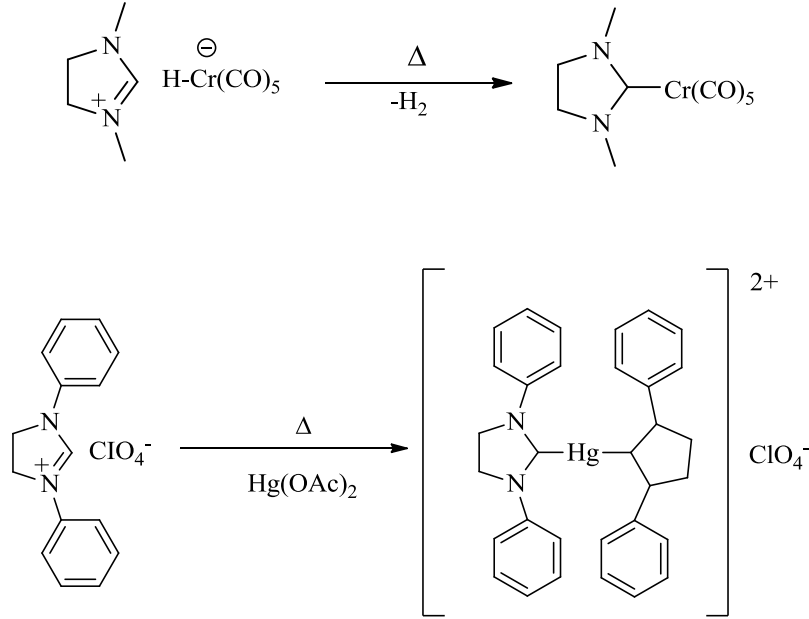


1960 yılları boyunca Fischer ve Öfele alken-metal-karbonil(Mn, Re) kompleksleri üzerine çalışmalar yapmışlardır (Fischer ve Öfele, 1961). 1964 yılında karbenler organik kimyada oldukça popüler iken Fischer ilk metal-karben kompleksini [metoksifenilmetilen tungsten(0) pentakarbonil] karakterize etmiştir (Fischer ve Maasböl, 1964). Ayrıca Fischer farklı alkoksi ve alkil gruplarının krom(0), demir(0) ve mangan(0) komplekslerini sentezlemiştir (Cardin ve ark. 1972).



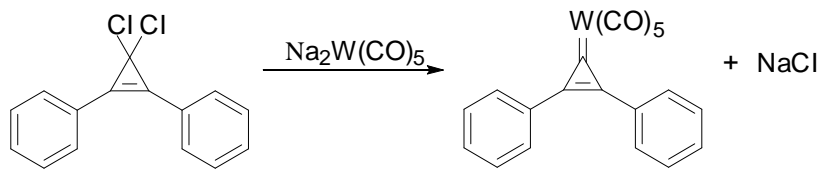
**Şekil 1.23** İlk metal-karben kompleksinin sentezi

Bu çalışmalara paralel olarak Wanzlick karbenlerin izolasyonu ile ilgili çalışmalar yapmış ve diamino karbenlerin kararlı olduğuna inanmıştır. Wanzlick 1,3-difenil-2-triklorometilimidazolin aracılığıyla 1,3-difenil-2-imidazolidini sentezlemiştir (Wanzlick ve ark. 1963). 1968 yılında, Wanzlick ve Öfele iki farklı metal-NHC karben kompleksini sentezlemişlerdir (Wanzlick ve ark. 1968)(Öfele, 1968) (**Şekil 1.24**).



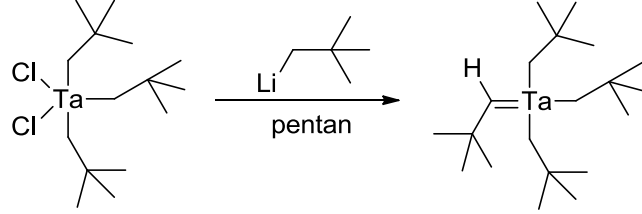
**Şekil 1.24** İlk NHC-metal komplekslerinin sentezi

Aynı yıl içinde Öfele, heteroatom içermeyen kararsız ilk karben kompleksini sentezlemiştir (Öfele, 1968) (**Şekil 1.25**).



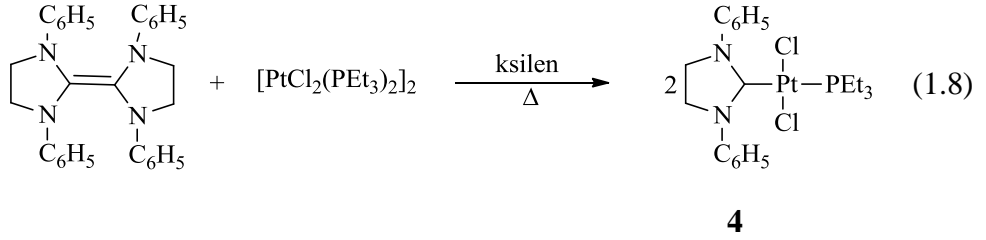
**Şekil 1.25** Kararsız ilk metal-karben kompleksinin sentezi

1974 yılında, Schrock yüksek oksidasyon basamağına sahip olan( $d^0$ ) ilk metal alkiliden kompleksini sentezlemiştir (Schrock, 1974) (**Şekil 1.26**).

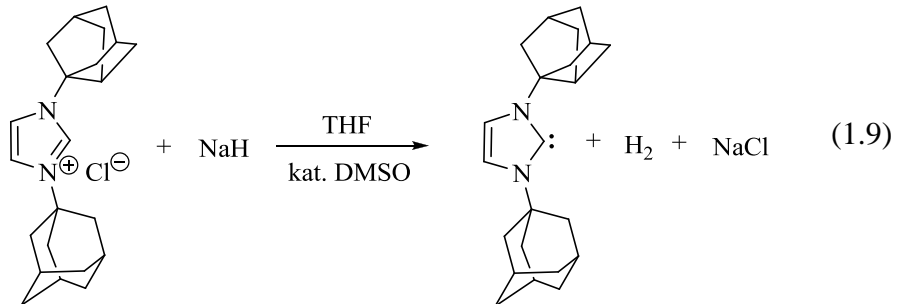


**Şekil 1.26** İlk alikiliden-metal kompleksinin sentezi ( $d^0$ )

Lappert elektronca zengin entetraaminlerle geçiş metal komplekslerini ısıtarak (**4**) nolu bileşiği sentezlemiştir (Cardin ve ark. 1971) (**1.8**).

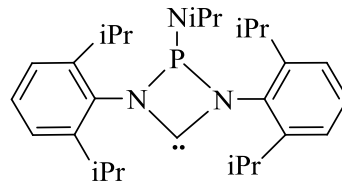


1991 yılında Arduengo ve arkadaşları ilk serbest karbeni izole etmeyi başarmışlardır. Arduengo tarafından 1991 yılında kararlı kristal serbest karben izole edilene kadar yüksek kararlılıkta izole edilebilen diaminokarben sentezlenememiştir. İlk kararlı NHC kompleksi, N atomları üzerinde sübsitütient olarak adamantil grubu bulunan imidazol-2-iliden dir. Bu karben kompleksi nem ve oksijen varlığında kinetik kararlılığa sahip olduğu kadar termodinamik kararlılığa da sahiptir (Arduengo ve ark. 1991). Adamantil gruplarının sterik engeli dimerizasyonda serbest NHC'lerin korunmasında bir anahtar rol oynamıştır. Sonuçta 1,3-dimetilimidazol-2-iliden ve 1,2,4,5-tetrametilimidazol-2-iliden (**1.9**) NHC kompleksleri sentezlenmiştir (Arduengo ve ark. 1992).



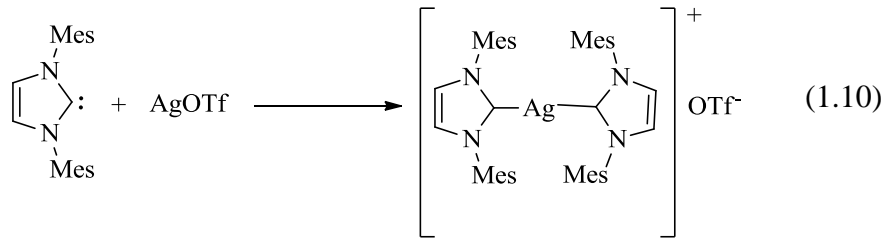
Arduengo 1991 yılından sonra serbest karbenlerle ilgili çalışmalarını azotlu halkalara uygulamış ve elde ettiği karbenlere *N-heterosiklik karbenler (NHC)* adı verilmiştir. Azotlara bağlı süstitüentler çok hacimliyse karbenin dimerleşmediği görülmüştür (Arduengo ve ark. 1995).

İlk 4-üyelik NHC ligandı (**5**), Grubbs ve ekibi tarafından sentezlenmiştir. Karben karbonundaki 2,6-diisopropil süstituentlerin sterik engeli dimerizasyonunu önlemiş ve serbest NHC'nin izolasyonuna kolaylaştırmıştır (Grubbs ve ark. 2004).



### 5

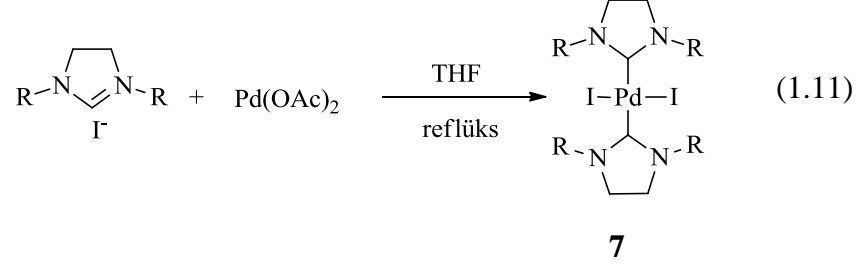
İlk Ag-NHC kompleksi (**6**) Arduengo tarafından 1993'te sentezlenmiştir. Serbest NHC'nin THF içerisinde AgOTf ile etkileşmesi sonucunda Ag(I)-NHC kompleksi sentezlenmiştir (Arduengo ve ark. 1993) (**1.10**).



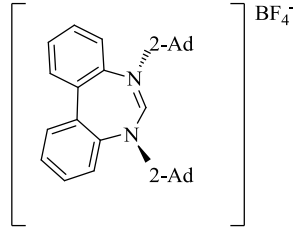
### 6

1997 yılında Bertrand ve arkadaşları gümüş asetat kullanarak triazolyum tuzlarından Ag-NHC karben kompleksini sentezlemişlerdir (Bertrand ve ark. 1997). 1998 yılında Lin ve Wang Ag<sub>2</sub>O kullanarak Ag-NHC karben kompleksini sentezlemişlerdir (Lin ve Wang, 1998). 2000 yılında ise Danopoulos ve arkadaşları Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanarak Ag-NHC karben kompleksini sentezlemişlerdir (Danopoulos ve ark. 2000).

Lijin Xu ve arkadaşları 2000 yılında imidazolyum tuzu ve Pd(OAc)<sub>2</sub> ile N,N'-disubstitue imidazol-2-iliden kompleksini (**7**) sentezlemişlerdir (Xu ve ark. 2000) (**1.11**).



2005 yılında Stahl ve çalışma arkadaşları 7 üyeli halkalı ilk NHC öncülünü (**8**) sentezlemişlerdir (Stahl ve ark. 2005).



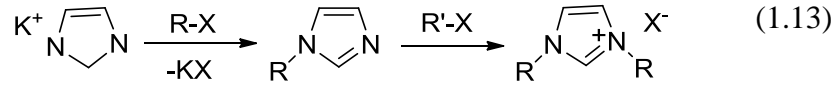
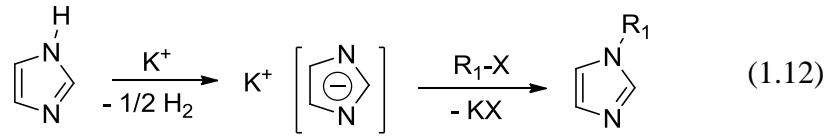
#### 1.4. N-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentez Yöntemleri

N-heterosiklik karbenleri hazırlamak için en sık kullanılan yöntem imidazolyum öncüllerini hazırlamaktır. Ayrıca triazolyum, tetrazolyum, pirazolyum, benzimidazolyum ve oksazolyum gibi azolyum tuzları kullanılarak karben öncülleri sentezlenebilir (Arduengo ve ark. 1999).

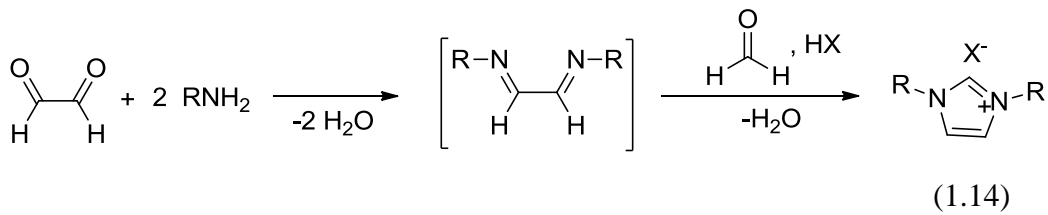
##### 1.4.1. İmidazolyum ve Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi

Potasyum imidazolün, alkil halojenür ile birlikte toluen içerisinde tepkimesi sonucunda ilk karben öncülü olan 1-alkil imidazol sentezlenmiştir (**1.12**). İmidazoller kolaylıkla elde edilebilen imidazolyum öncüllerinden sentezlenebilir. Daha sonra ortama eşdeğer miktarda alkil halojenürün eklenmesiyle imidazolün 3-konumu kolaylıkla alkillenir (**1.13**). Bu reaksiyon imidazol heterohalkasında başlayan nükleofilik süstitüsyon reaksiyonudur.



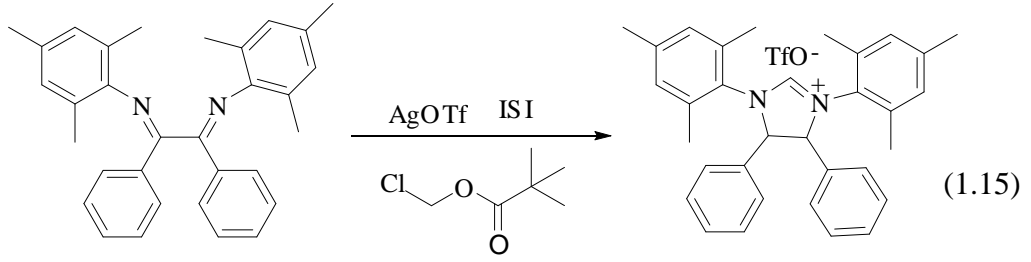


NHC öncüllerini sentezlemek için kullanılan bir diğer yöntem ise primer amin ve formamid kullanılarak güçlü bir asit varlığında gerçekleştirilen çok bileşenli reaksiyonlardır (Gridnev ve ark. 1994). Burada gliksal ve amin arasında meydana gelen eşleşme boyunca schiff bazı meydana gelir ve formamidteki yoğunlaşma imidazolyum tuzlarının oluşmasına yol açmaktadır (1.14).



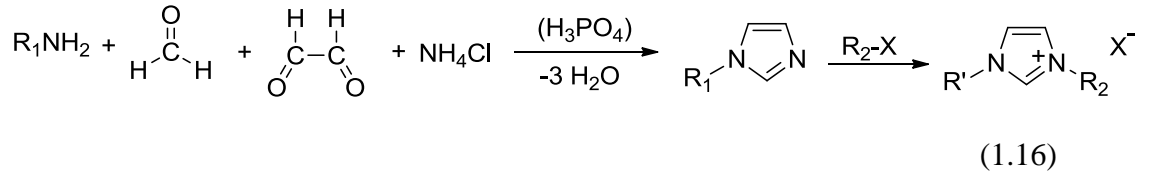
Bu reaksiyon iki basamakta gerçekleşir. Bunlardan ilki diiminin yani schiff bazının izolasyonudur (Hintermann ve ark. 2007). 1,3-bis( trimetilfenil) imidazolyum ve 1,3-(sikloheksil) imidazolyum, 1,3-bis(adamantil) imidazolyum, 1,3-bis( ter-bütül) imidazolyum ve 1,3-bis(dodesil) imidazolyum tuzları gibi çeşitli alkil ve aril grupları içeren simetrik *N-N'*-diaril veya *N, N'*-dialkil imidazolyum tuzlarının sentezi gerçekleştirilebilmektedir (Frémont ve ark. 2005).

Son zamanlarda, Glorius ve arkadaşları imidazolyum tuzlarının sentezi için alternatif bir yöntem önermişlerdir. Bu yöntemde reaksiyon, klorometil pivalat ürünleri ile gümüş triflatın *in situ* şartlarında reaksiyonu sonucunda gerçekleşmektedir (Glorius ve ark. 2002) (1.15).

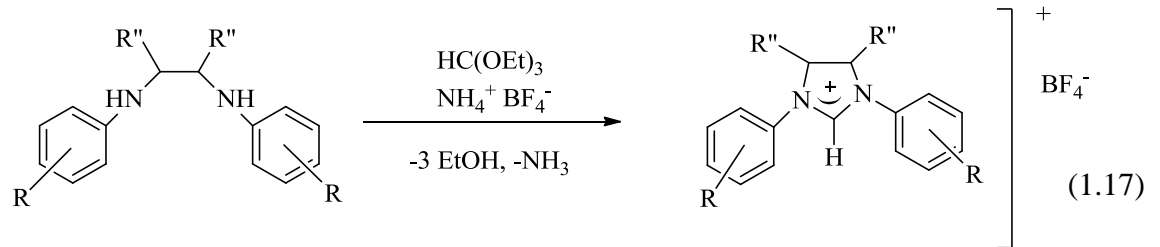


Ayrıca, bis-imin ara ürünü izole edilebilir ve klorometiletil eter ya da klorometil pivalat gibi elektrofilik C<sub>1</sub>-fragmenti ile etkileştirilebilir (Wang ve ark. 2005). Bazen gümüş trifilatın stokiometrik miktarının eklenmesinin faydalı olduğu ispatlanmıştır (Glorius ve ark. 2004).

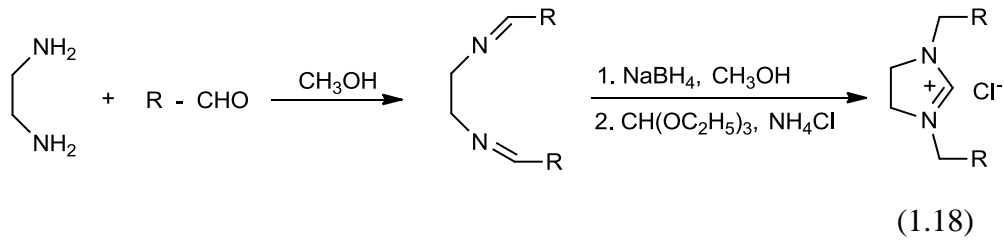
2. Yöntem ise glioksal, amonyum klorür, *p*-formamid ve primer amin arasında gerçekleşen reaksiyondur. Simetrik olmayan *N,N'* disüstitüye imidazolyum tuzları monosüstitüye imidazolyum tuzlarının alkilasyonu ile oluşturulabilir. Bu metot kelat veya yan zincirli fonksiyonel NHC öncüllerinin hazırlanması için oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Herrmann,2002) **(1.16)**.



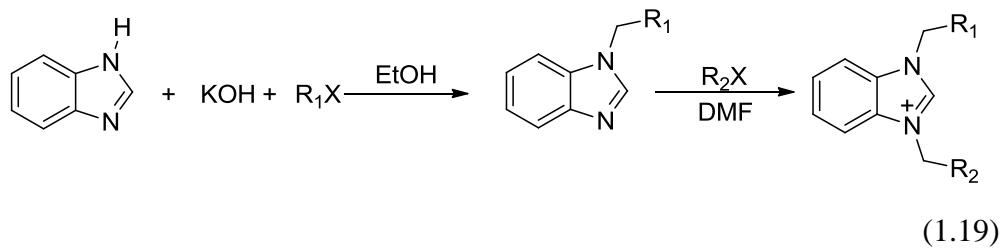
Amin türevleri HC(OEt)<sub>3</sub> içerisinde çeşitli tuzlarla etkileştirildiğinde halka kapanması meydana gelir ve karben öncülü oluşur (Bilstein ve ark. 1999) **(1.17)**.



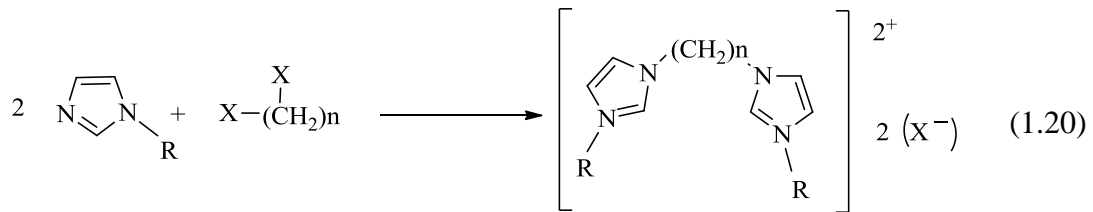
Schiff bazı yöntemiyle de karben öncülü elde edilebilir. Öncelikle aromatik aldehitlerin uygun amin türevleri ile etkileştirilerek iminlerin sentezi, iminlerin uygun reaktifler ile indirgenerek amin türevlerinin sentezi gerçekleşir **(1.18)**. Aminler halka kapama reaksiyonu sonucunda *N*-heterosiklik karben öncüllerine dönüştürülür.



Benzimidazol karben öncülleri, benzimidazolün baz ve alkil-arilhalojenürler ile etkileştirilmesi sonucunda da elde edilebilir (1.19).



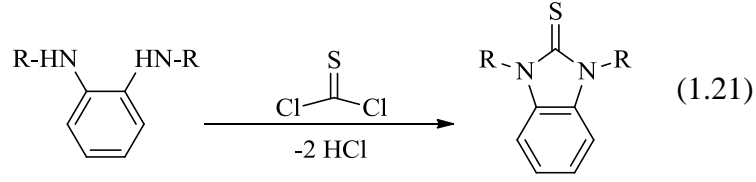
Kelat bis karben ligandları çoğunlukla *N*-alkil veya *N*-aril imidazolyum tuzlarından sentezlenmiştir. Bisimidazolyum tuzunun sentezinde kullanılan en yaygın metot, istenen alkil dihalojenür ile ilgili *N*-alkil imidazol arasındaki direkt tepkimedir (Albrecht ve ark. 2002) (1.20).



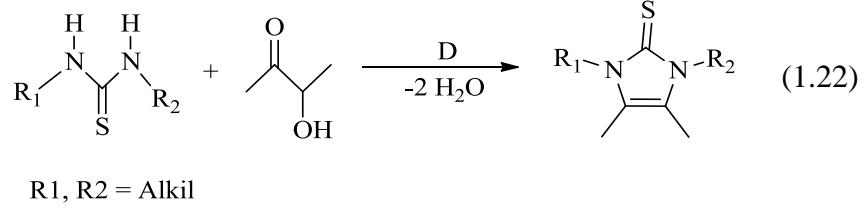
Bu yöntem bidentat NHC öncüllerinin büyük bir kısmını sentezlemede oldukça büyük öneme sahiptir. Belirtilen bu bis NHC öncülleri, imidazol birimleri arasındaki CH<sub>2</sub> köprüsünün değişimiyle kolaylıkla modifiye edilebilir.

#### 1.4.2. İmidazol-2-tiyonların Sentezi

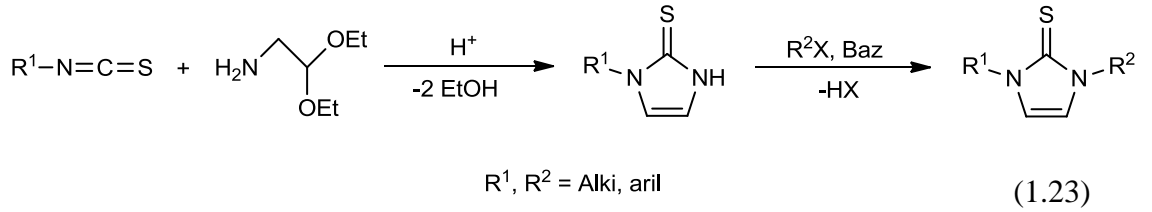
Siklik tiyoüre türevlerinin desülfürizasyonu nispeten zor şartlarda gerçekleşir. *N,N'* dialkilbenzen-1,2 diaminlerin tiyofosgenler ile verdikleri siklizasyon reaksiyonları yüksek verimlilikte benzimidazol-2-tiyonların oluşmasına neden olurlar. Örneğin; benzimidazol-2-ilidenler karşılık gelen 2-tiyonlardan elde edilir (Hahn ve ark. 1999) (1.21).



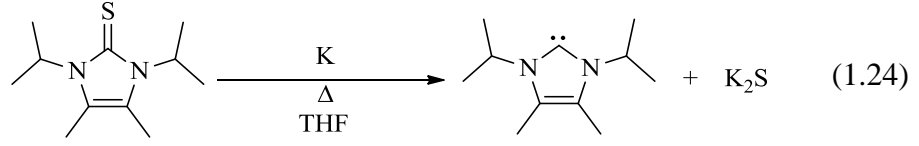
3-Hidroksi-2-bütanonun tiyoüre ile hekzanol içerisinde reflüks edilmesi sonucunda 4,5-dimetil-1,3-dialkilimidazol-2-tiyonlar oluşur (Kuhn ve ark. 1993). Bu reaksiyon zor reaksiyon şartları gerektirir. Fakat ürün elde etmek için etkili bir yöntemdir. Örneğin, 1,3,4,5-tetrametil imidazol-2-tiyon, 1,3-diizopropil-4,5-dimetilimidzol-2-tiyon, 1,3-dietil-4,5-dimetilimidzol-2-tiyon bu method yardımıyla kolaylıkla sentezlenebilir (Kuhn ve ark. 1993) (1.22).



Asidik koşullar altında, aril ya da alkil izotiyosiyanatlar 2,2-diethoksietanamin ile *N*- süstitüye imidazol-2-tiyonlar oluştururlar. Ayrıca alkil halojenürler yardımıyla da *N,N'* disüstitüye imidazol-2-tiyonlar oluşabilir (Matsuda ve ark. 1997) (1.23).

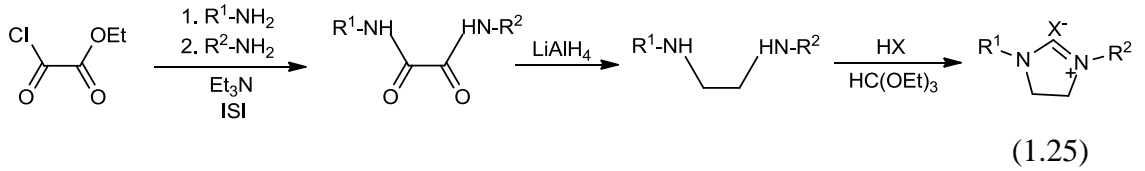


İmidazol-2-tiyonların indirgenmesi sonucunda imidazolidinler meydana gelir. Reaksiyon potasyum ve THF içerisinde gerçekleştirilir. Bu reaksiyon zor şartlar gerektirmesine rağmen oluşan ürün miktarı tatminkardır. Fakat bu reaksiyonun tek olumsuz tarafı potasyum metaliyle çalışmanın elverişsiz olmasıdır (Kuhn ve ark. 1993; Hahn ve ark. 1999; Denk ve ark. 1997) (1.24).

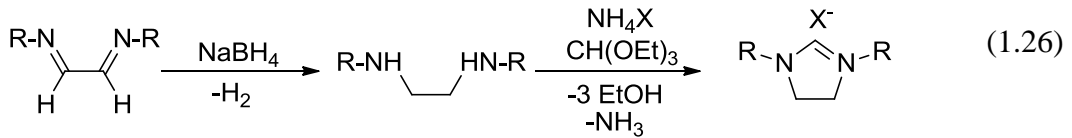


### 1.4.3. İmidazolidin Tuzlarının Sentezi

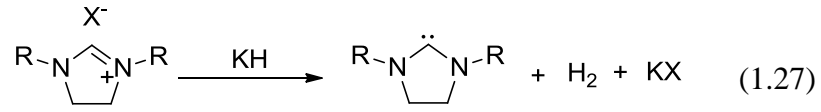
Etil-2-kloro oksoasetatın 2 farklı amin ile tepkimesi sonucunda oksalamid meydana gelir.  $\text{LiAlH}_4$  yardımıyla indirgenir ve sonuçta etan-1,2-diamin oluşur. En son ürün olarak simetrik olmayan  $N,N'$  disübstitüye imidazolyum tuzları oluşur (Clavier ve ark. 2005; Paczal ve ark. 2006) (1.25).



Primer amin ve gliksal içeren schiff bazları, sodyum bor hidrür kullanılarak etan-1,2-diaminlere indirgenirler. Daha sonra imidazolidin tuzlarını oluşturmak üzere asidik koşullar altında terietilortoformat oluşturmak üzere reaksiyona sokulur. 1,3-bis(2,6-diizopropilfenil) imidazolyum tuzları ve 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil) imidazolyum tuzlarının sentezi bu yöntem ile gerçekleştirilebilir (Frémont ve rak. 2005) (1.26).

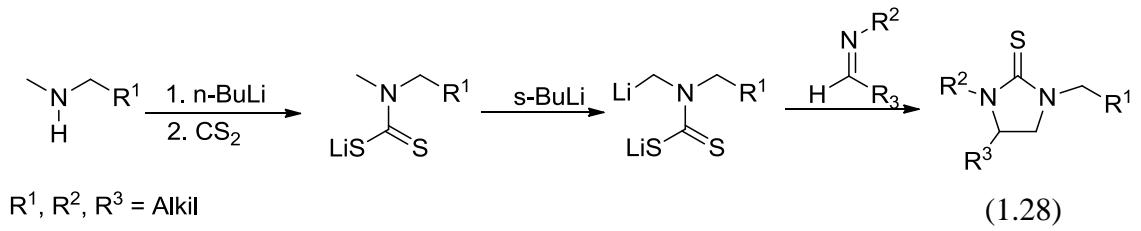


İmidazolyum tuzlarının deprotonasyonu sonucunda imidazolidinler meydana gelir. Fakat amonyak, alkoksit ve diğer herhangi bir nükleofilik baz kullanmaktan kaçınılmalıdır. Çünkü bazlar imidazolidinlerin oluşmasını zorlaştırmaktadır (Hocker ve ark. 1972; Taton ve ark. 1996; Herrmann ve ark. 1996) (1.27).

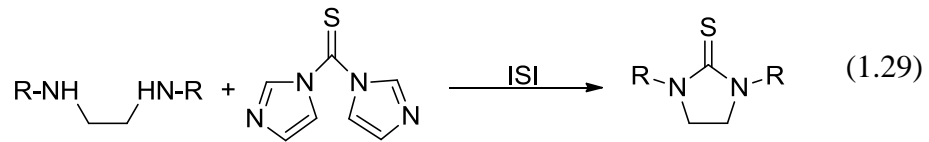


R = Alkil, aril

Aşağıda Hahn ve arkadaşları tarafından önerilen imidazolidin-2-tiyonların sentez yöntemleri verilmiştir (Hahn ve ark. 2003,2006) **(1.28)** ve **(1.29)**.



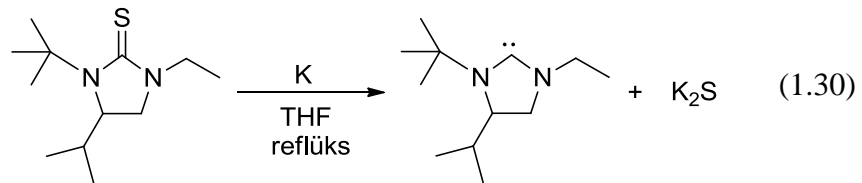
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = Alkil



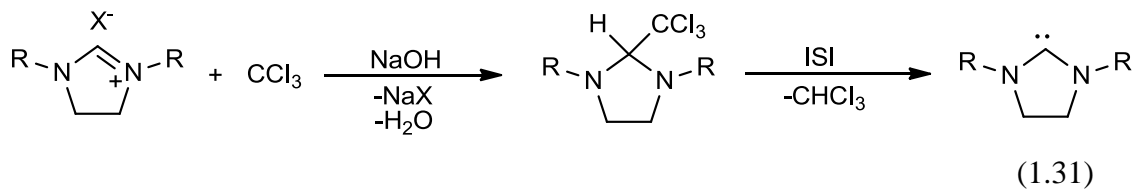
R = Alkil, aril

Etan-1,2-diaminlerin tiyofosgen ya da 1,1-tiyokarbonilimidazol ile reaksiyonu sonucunda imidazolidin-2-tiyonlar oluşur (Yang ve ark. 2004).

İmidazolidin-2-tiyonların potasyum metali ile tetrahidrofuran içerisinde reflüks edilmesi sonucunda yüksek verimle imidazol-2-tiyonlar oluşur (Kuhn ve ark. 1993) **(1.30)**.

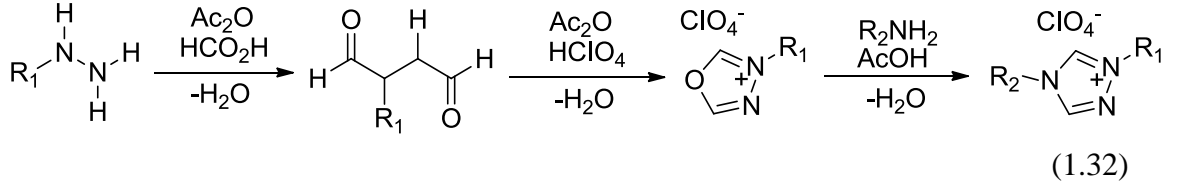


Metanol, tersiyer bütanol ve kloroform çözgeni kullanılarak güçlü bir baz yardımıyla imidazolidin tuzunun **(1.31)** sentezi gerçekleştirilir (Grubbs ve ark. 1999).

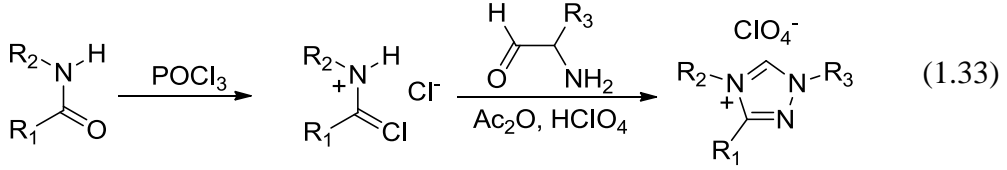


#### 1.4.4. Triazolyum Tuzlarının Sentezi

Triazolyum tuzlarının sentezi Boyd tarafından 3 basamakta gerçekleştirilmiştir. (Boyd ve ark. 1971; Enders ve ark. 2001) (1.32). Formik asit ve asetik anhidritin aril ya da alkilhidrazinler ile reaksiyonu sonucunda bisformilhidrazinler oluşur. Daha sonra halka kapama reaksiyonu(RORC) ile triazolyum tuzları oluşur. Halka kapama reaksiyonları sırasında primer amin kullanılır.

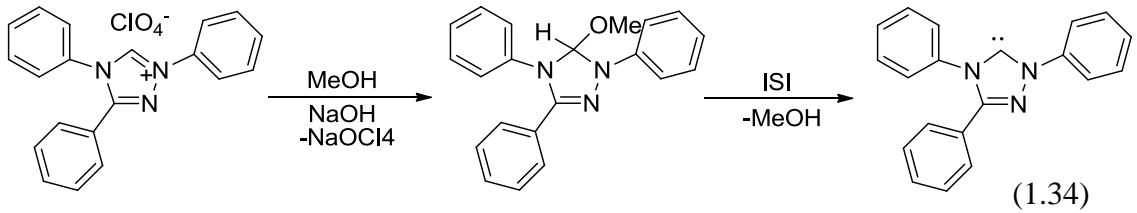


Teles tarafından triazolyum tuzlarının sentezi ile ilgili olarak bir yöntem geliştirilmiştir (Teles ve ark. 1999) (1.33).

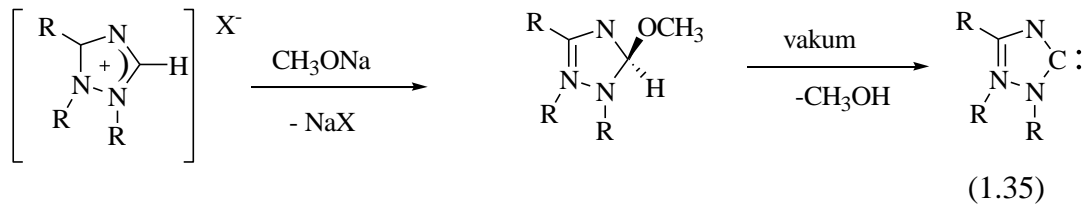


R1, R2, R3 = Alkil, aril

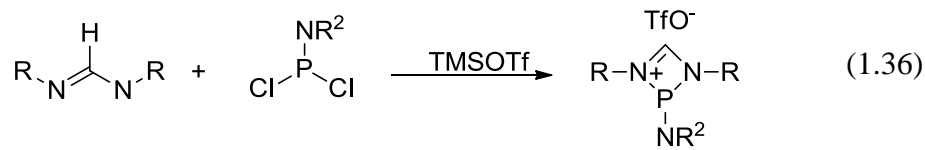
Triazolyum klorür ve perklorat tuzları metanol içinde 5-metoksitriazolinlere dönüştürülür (Enders ve ark. 2003; Alcarazo ve ark. 2005; Coulembier ve ark. 2006) (1.34).



1,3,4-trifenil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-iliden karşılık gelen metoksi türevine yüksek verimle dönüştürülmüştür (Enders ve ark. 2005) (1.35).

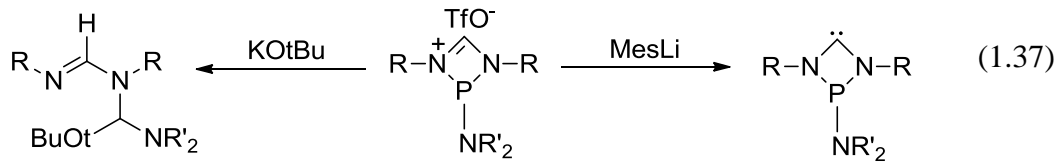


Grubbs ve arkadaşları 2004 yılında primer aminleri trietil formamid ile *N,N*-disübstitüe tuzlar oluşturmak üzere asidik şartlarda reaksiyona sokarak 4 üyeli halkalı NHC ligantlarını sentezlemişlerdir (Grubbs ve ark. 2004; Taylor ve ark. 1963) **(1.36)**.



R = Mestil, 2,6-(iPr)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>  
R<sup>2</sup> = Et, iPr

Ayrıca triazolylum tuzlarının sentezi için aşağıdaki sentez yöntemi de kullanılabilir **(1.37)** (Despagnet-Ayoub ve ark. 1994).



R = Mestil, 2,6-(iPr)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>  
R' = Et, iPr

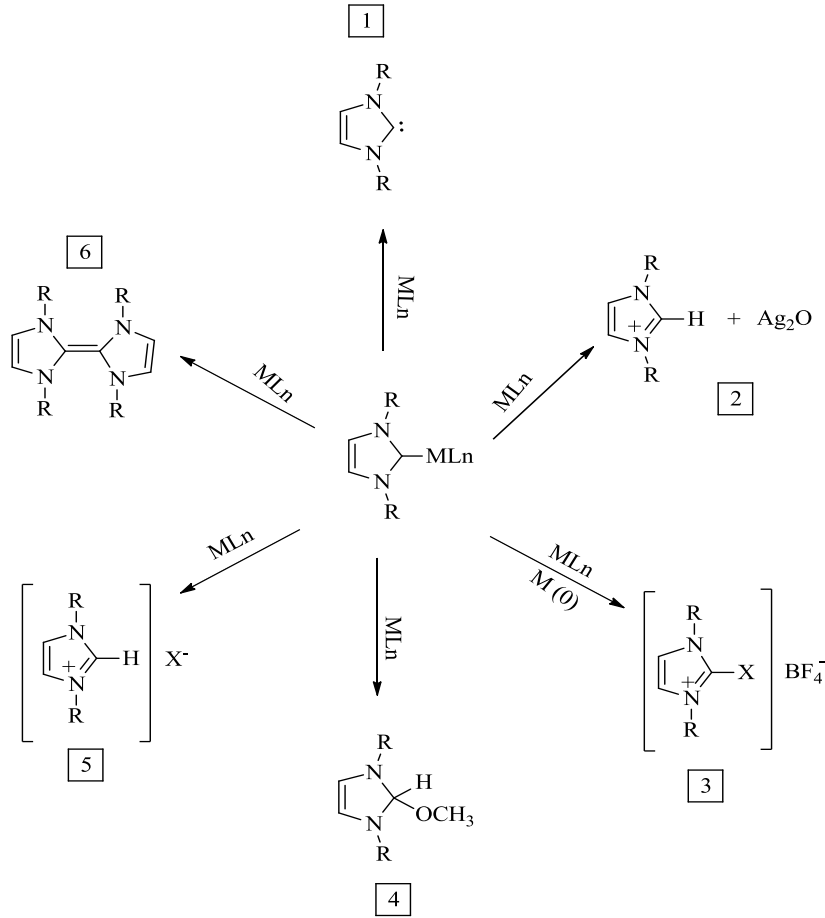


## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. NHC- Metal Komplekslerinin Sentezi

NHC komplekslerinin oluşumu için çeşitli sentez metotları vardır. Bunların çoğu azolyum tuzları kullanılan sentez metodlarıdır (Weskamp ve ark. 2000; Kernbach ve ark. 1996). Sentez yöntemleri;

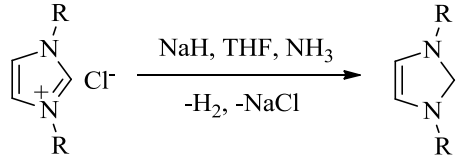
1. Serbest karbenlerin metal öncülleri ile reaksiyonu,
  2. Azolyum tuzlarının deprotonasyonu
  3. Elektronca zengin olefinlerdeki C=C bağına metal katılması,
  4. Kloroform ya da alkol eliminasyonu ile serbest NHC karbenlerinin oluşumu,
  5. İmidazolyum katyonunun C<sub>2</sub>-X (X=Me, halojen, H) bağına oksidatif katılımı,
  6. Ag-NHC kompleksleriyle transmetalasyon,
- olarak sıralanabilir.



Şema 2.1. NHC- metal komplekslerinin sentez yöntemleri

### 2.1.1. Serbest karbenlerin metal öncülleri ile reaksiyonu

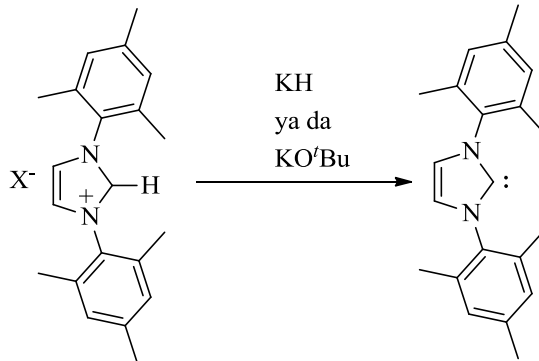
Arduengo ve arkadaşları tarafından ilk serbest karbenin izolasyonu ile bu ligantlar çoğu kompleks sentezinde yer almaya başlamıştır. İzole edilmiş NHC lerin kullanımı birçok konuda avantaj sağlamıştır. Uygun öncüllerden serbest karben ligantları hazırlamak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan birisi de azolyum tuzlarının NaH yada KO<sup>t</sup>Bu bazı kullanarak THF çözgeninde deprotonasyonudur (Kernbach ve ark. 1996). Ayrıca toluen içerisinde potasyumheksametildisilazür(KHMDS) kullanarak ta serbest karben hazırlamak mümkündür (Douthwaite ve ark. 2002) (**Şekil 2.1**).



**Şekil 2.1** İmidazolyum tuzlarından serbest NHC hazırlanışı

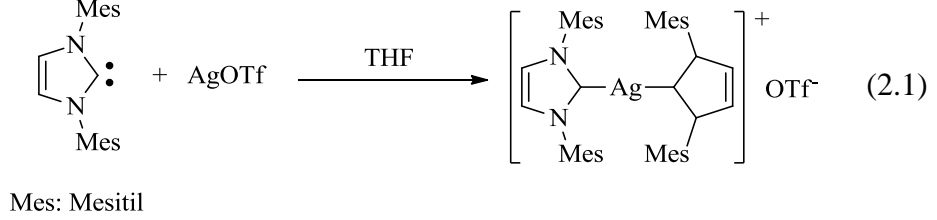
İlk sentezlendiği dönemde serbest NHC'nin kararlılığının temelde sterik etkiden kaynaklandığı düşünülüyordu fakat daha sonralarda elektronik etkilerin sterik etkiden daha önemli rol oynadığı kabul gördü (Perry ve ark. 2003). İzole NHC'lerin kullanılmasında ki avantaj, uygun kompleks öncülleri üzerinde ki labil ligantlarla doğrudan yer değiştirebiliyor olmalarıdır.

KH ya da KO<sup>t</sup>Bu gibi uygun bazlar kullanılarak serbest karbenler kolaylıkla sentezlenebilir. Burada kullanılan baz karben öncülündeki asidik karakterdeki protonun uzaklaştırılmasını sağlayarak serbest karben oluşmasında rol oynar (**Şekil 2.2**).



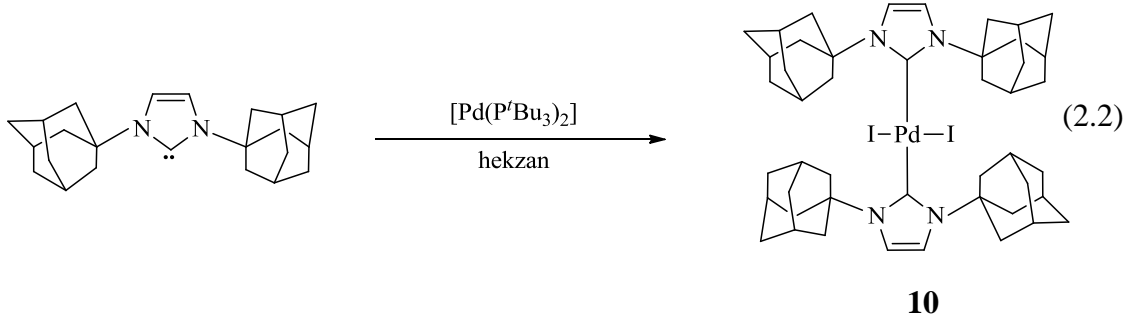
**Şekil 2.2** Uygun baz kullanılarak serbest NHC lerin hazırlanışı

Serbest karbenler ile AgOTf'nin etkileşmesi sonucunda gümüş karbenler elde edilmiştir. İlk Ag-NHC kompleksi Arduengo tarafından 1993'te sentezlenmiştir. Serbest NHC'nin THF içerisinde AgOTf ile etkileşmesi sonucunda Ag(I)-NHC (**9**) kompleksi sentezlenmiştir (Arduengo ve ark. 1993) (**2.1**).



**9**

Herrmann ve arkadaşları, Pd-NHC komplekslerini (**10**) bis fosfin Pd(0) türlerinden hazırlamışlardır (Herrmann ve ark. 2002) (**2.2**).



### 2.1.2. Azolyum tuzlarının deprotonasyonu

Serbest karbenlerin etkileştirilmesi ile aynı olan bu yöntemin en büyük avantajı karbenin izole edilmesinin gerekmemesidir. Bu durum da metal- karben kompleksinin hazırlanması kolay olmaktadır. Literatürde deprotonasyon yöntemine dayanan iki tür *in situ* azolyum deprotonasyon tepkimesi bulunmaktadır:

- (i) dışarıdan bazın eklenmesi
- (ii) bazik ligantlar içeren metal komplekslerinin kullanımı.

#### 2.1.2.1. Dışarıdan bir bazla deprotonasyon

Sentezlemek istenilen NHC-metal kompleksini hazırlamak için azolyum tuzlarının deprotonasyonu sırasında kullanılan çeşitli bazların önce karben öncülüne katılması gerekmektedir. Bu bakımdan, NaH, Li<sup>n</sup>Bu, Li<sup>t</sup>Bu, Li<sup>o</sup>Bu veya KO<sup>t</sup>Bu, NaOEt, ve KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gibi bazlar yaygın olarak kullanılır (Fehlhammer ve ark. 1995; Bourissou ve ark. 2000). Deprotonasyon işlemi sırasında istenmeyen reaksiyonları önlemek

amacıyla reaksiyon için mutlaka saflaştırılmış çözügen kullanılmalıdır. Ayrıca deprotonasyon işlemi boyunca düşük sıcaklık sağlanmalıdır.

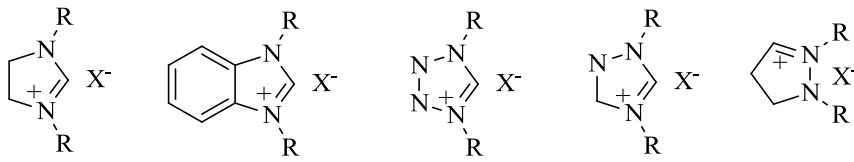
Dışarıdan bir bazla deprotonasyon metodu basit monokarben, kelat bis- (Fehlhammer ve ark. 1995) ve hatta bir tris-karben (Bourissou ve ark. 2000) komplekslerinin hazırlanmasında da kullanılabilir.

İmidazolyum perklorat palladyum asetat ile etkileştirilirken ortama  $\text{KOBU}^+$  ve  $\text{NaI}$  ilave edilirse dimerik NHC kompleksi oluşur. Oysa  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  ile etkileşimde monomerik NHC kompleksi oluşmuştur. Yöntem triazolyum tuzlarına da uygulanabilir.

### 2.1.2.2 Bazik ligantlı metal kompleksleriyle deprotonasyon

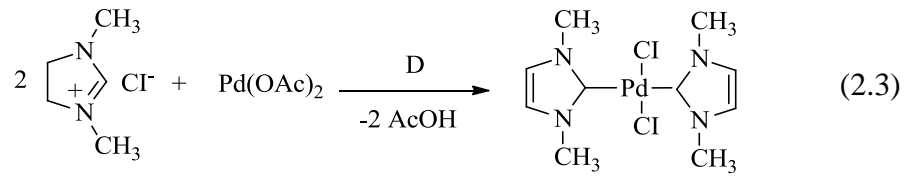
NHC öncüllerinin *in situ* deprotonasyonu metal kompleksi üzerindeki bazik ligantlar tarafından gerçekleştirilebilir. Ticari olarak uygun ya da kolay hazırlanabilen asetat, alkoksit, hidrür, ya da asetilasetonat ligantlı metal kompleksleri sıklıkla kullanılır.

Azolyum kationları bazik metal anyonlarının ısıtılmasıyla deprotonlanabilir. Metal aynı zamanda ligantı kendine bağlayabilir. Öfele ve Wanzlick bu yöntemle ilk NHC karben komplekslerini sentezlemişlerdir. Öfele bu yöntemin imidazolyum tuzlarıyla sınırlanamayacağını; benzimidazolyum, tetraazolyum, triazolyum ve daha az asidik pirazolyum tuzlarının da serbest NHC vereceğini ortaya çıkarmıştır (Öfele, 1968) (**Şekil 2.3**).

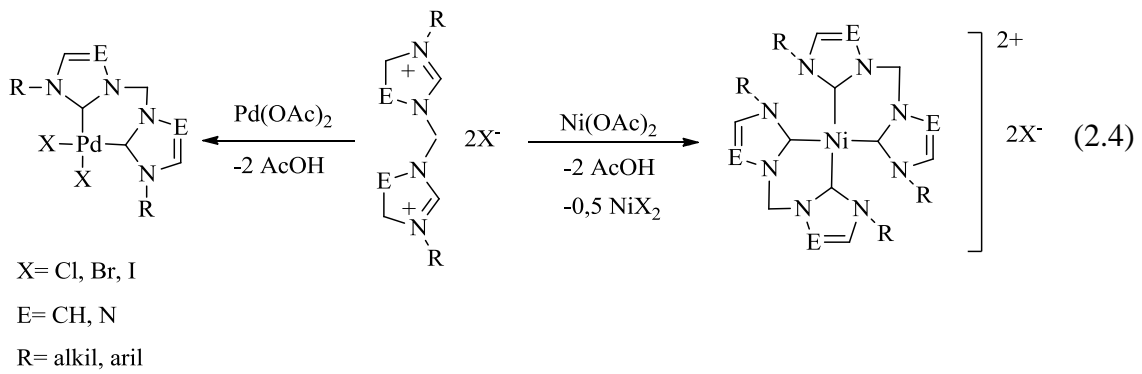


**Şekil 2.3** Bazik metal anyonlarıyla deprotonlanabilen karben öncülleri

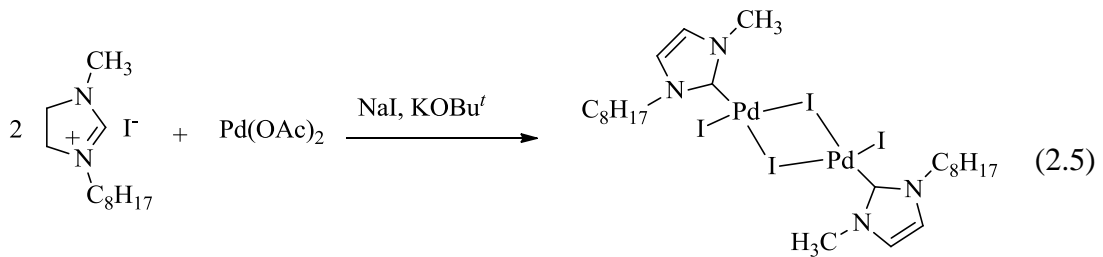
Wanzlick civa(II) asetatı imidazolyum tuzuyla etkileştirerek civa bis NHC kompleksinin sentezinde asetat tuzlarının kullanılabileceğini göstermiştir (Wanzlick ve ark. 1968). 25 Yıl sonra, yine aynı yöntem kullanılarak metal(II) asetatlar ile imidazolyum ya da triazolyum tuzlarından palladyum(II) ve nikel(II) karben kompleksleri sentezlenmiştir (Hague ve ark. 1994). Palladyum için tepkime ortamında çözügen olmadan deprotonasyon sağlanmıştır. Ancak THF yada DMSO kullanıldığında verimin arttığı gözlenmiştir (Herrmann ve ark. 1999) (**2.3**).



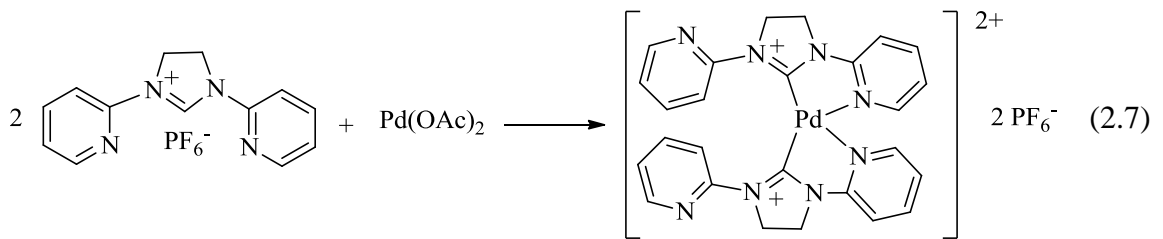
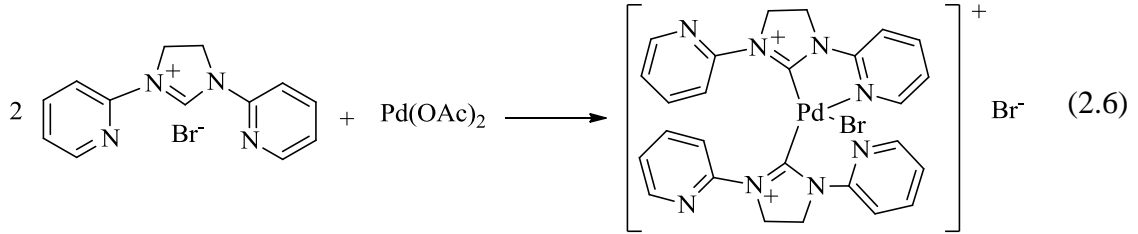
Benzer yolla metilen köprüli kelat NHC palladyum ve nikel kompleksleri sentezlenmiştir (Herrmann ve ark. 1999) (2.4).



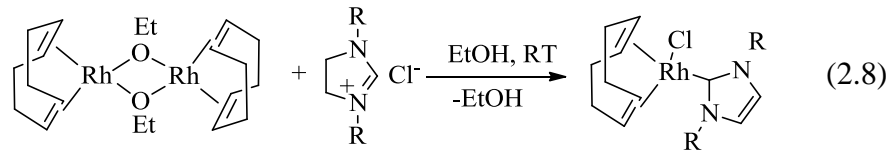
Ayrıca, benzimidazolyum ya da triazolyum tuzları gibi diğer azolyum tuzlarının da deprotonasyonu ile NHC palladyum veya NHC nikel kompleksleri hazırlanmıştır (Herrmann ve ark. 1999; Herrmann ve ark 1977; Hahn ve ark. 1999). Palladyumun binükleer karben kompleksleri NaI ve  $\text{KO}^t\text{Bu}$  varlığında imidazolyum tuzları ile  $\text{Pd(OAc)}_2$  nin tepkimesinden elde edilmiştir (Xu ve ark. 2000) (2.5).



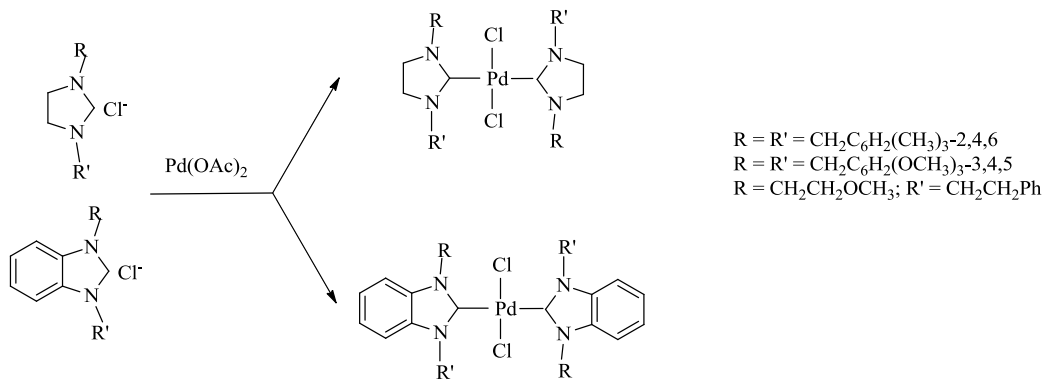
Bu yöntem kullanılarak piridil karben komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Chen ve ark. 2000) (2.6 ve 2.7).



Bazık  $\mu$ -alkoksi kompleksleri ile azolyum tuzlarından Rh ve Ir kompleksleri kolaylıkla elde edilebilir (Köcher ve ark. 1977) (2.8).



Özdemir ve grubu tarafından sübstitüye imidazol ve benzimidazol grubu içeren azolyum tuzları  $\text{Pd(OAc)}_2$  ile deprotonlanarak Pd-NHC kompleksleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin aminasyon tepkimesindeki katalitik özellikleri araştırılmıştır (Özdemir ve ark. 2004) (Şema 2.2).



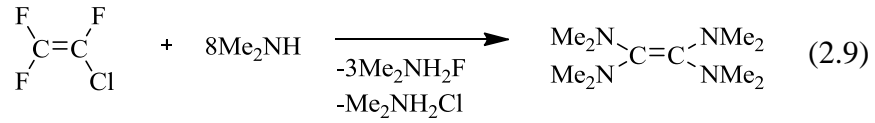
Şema 2.2 Bazık metal öncülü ile azolyum tuzlarının deprotonasyonu

### 2.1.3. Elektronca zengin olefinlerdeki C=C bağına metal katılması.

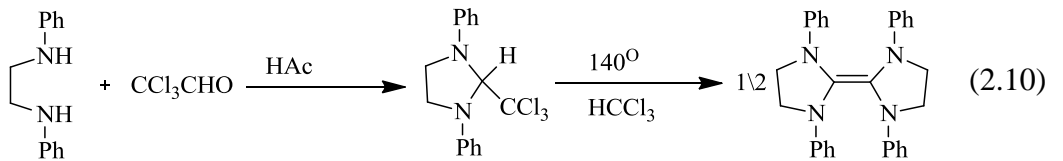
NHC içeren ligantların sterik özellikleri kolayca ayarlanabilmesine rağmen elektronik etkilerini ayarlamak zordur. NHC' lerde doymuş ve doymamış azol halkalarının yer alması elektron yoğunluğunu değiştirmede kullanılan en sık yöntemlerden birisidir. Burada doymuş olan NHC, doymamış olan NHC den daha fazla elektron sunar ve bu NHC ligant-metal komplekslerinin katalitik özelliklerini de farklı kılmaktadır.

Nükleofilik özellik gösteren alkenlere elektronca zengin olefinler (ezo), olefinik bağa bağlı dört heteroatom azot ise bunlara genellikle entetraaminler veya tetraaminoalkenler denilmektedir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda benzimidazol, benzotiyazol, imidazol, pirimidin, naftapirimidin çekirdeği ve kiral merkez içeren elektronca zengin olefinler sentezlenmiştir.

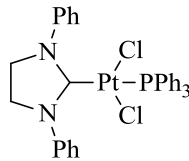
1950 yılında Pruett ve arkadaşları triflorokloroetilen ve dimetilaminden yola çıkarak ilk kez tetrakis(dimetilamino)etilen (TDAE)'i hazırlamışlardır(Pruett ve ark. 1950) **(2.9)**.



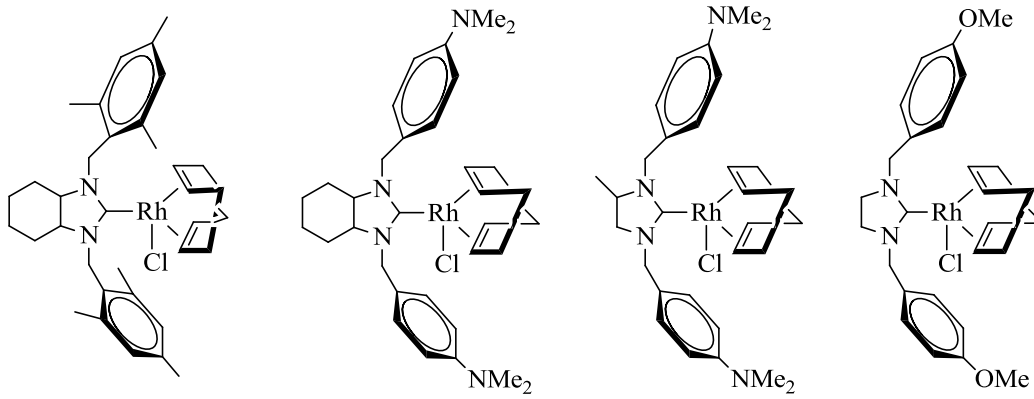
Elektronca zengin olefinlerle ilgili ilk sistematik çalışma 1960 yılında Wanzlick ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Wanzlick ve ark. 1960) **(2.10)**.



Çetinkaya ve ark. elektronca zengin olefinlerin bölünmesi yöntemini ilk kez 1971'de kullanarak aşağıdaki platin kompleksini **(11)** sentezlemişlerdir (Cardin ve ark. 1971).

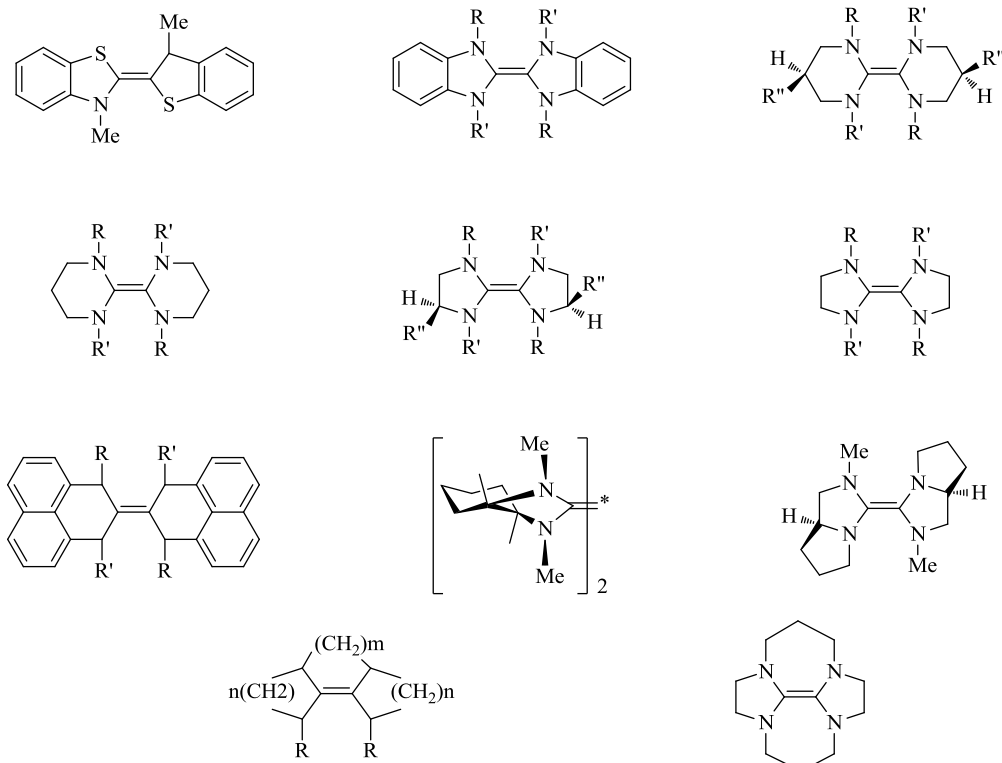


2005 yılında Çetinkaya ve arkadaşları elektronca zengin olefinlerin bölünmesi yöntemiyle rodyum-karben komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada sentezlenen rodyum kompleksleri asetofenon türevlerinin hidrosilasyonunda katalizör olarak kullanılmış ve yüksek verim elde edilmiştir (Yiğit ve ark. 2005) (**Şekil 2.4**).



**Şekil 2.4** Çetinkaya ve arkadaşları tarafından sentezlenen rodyum-karben kompleksleri

Elektronca zengin olefin dimerleri ve çeşitleri **Şekil 2.5** de gösterilmiştir



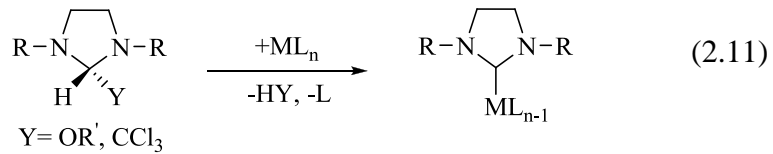
R, R', R'' = Me, Et, Ph, n-Bu, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>

**Şekil 2.5** Elektronca zengin olefin dimerleri ve çeşitleri

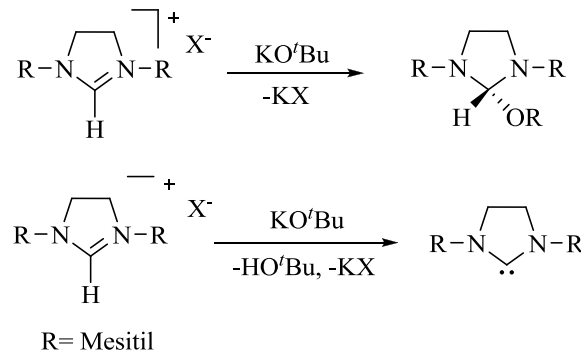


#### 2.1.4. Kloroform ya da alkol eliminasyonu ile serbest NHC karbenlerinin oluşumu

Bozunma ve serbest NHC'leri inert atmosfer koşulları altında elde edilme zorluğundan dolayı serbest karbenlerin izolasyonu kolay değildir. Bu bağlamda, serbest NHC'lerin korunmuş türlerinin kullanımı NHC komplekslerinin hazırlanmasında kullanışlı alternatifler ortaya çıkarır. Alkoksit ya da triklorometil grupları içeren N-heterosiklik halkalar, NHC öncülü olarak düşünülebilir ve kolayca alkolü ya da kloroformu elimine ederek serbest karbene dönüşür ve metale koordine olurlar (2.11).

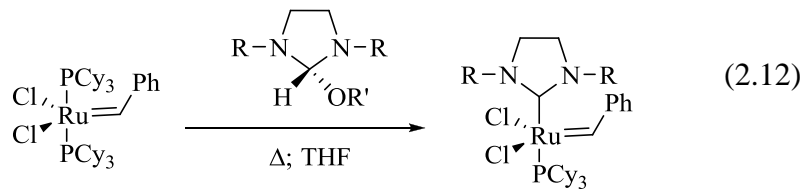


Azolyum tuzlarının  $\text{KO}^t\text{Bu}$  ile reaksiyonu serbest NHC'nin direkt deprotonasyonu ile sonuçlanır, aynı zamanda dihidroimidazolyum tuzunun  $\text{KO}^t\text{Bu}$  ile reaksiyonunda gösterir (McGuinness ve ark. 2001) (Şekil 2.6).

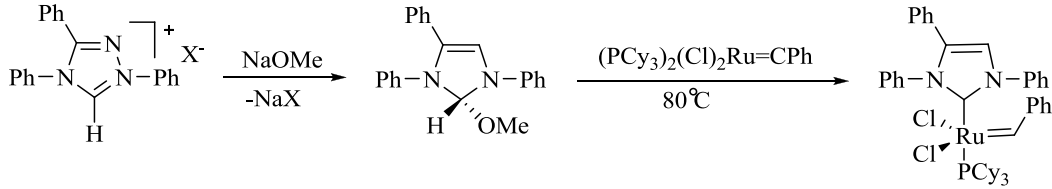


Şekil 2.6 Azolyum tuzlarının  $\text{KO}^t\text{Bu}$  ile reaksiyonu

Grubbs ve ekibi NHC-alkol eklenme ürünlerinden fosfin ligandının değiştirilmesiyle bir seri imidazolidin-2-iliden kompleksleri elde etmişlerdir (Arduengo ve ark. 2005) (2.12).



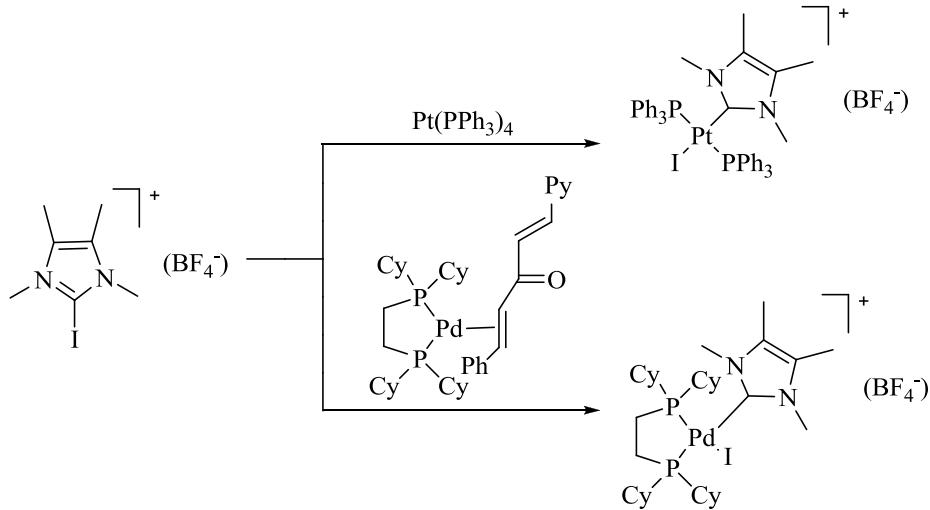
Yine Grubbs ve ekibi, izole edilmiş serbest karbenleri kullanarak daha önce bildirilen metotları geliştirerek yüksek verimlerle (McGuinness ve ark. 2001) triazoliden Ru(II) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Triazoliden Ru(II) komplekslerinin sentezi

### 2.1.5. İmidazolyum katyonunun C<sub>2</sub>-X (X=Me, halojen, H) bağına oksidatif katılımı

İmidazolyum katyonlarının C<sub>2</sub>-X bağına düşük değerlikli metallerin oksidatif katılımı M-NHC komplekslerini vermektedir. Azolyum tuzlarında C-Cl bağlarına oksidatif katılımı oluşturulan karben kompleksleri 1974'den beri bilinmektedir (Wang ve ark. 1988). Burada, 2-kloro-metiltiazolyum tuzu karben öncülü olarak kullanılmıştır. 2001'de Cavell ve ekibi 2-iyodo-imidazolyum tuzu metodunu geliştirerek 10.grup M(0) komplekslerini çalışmışlardır (Bonnet ve ark. 2003) (Şekil 2.8).

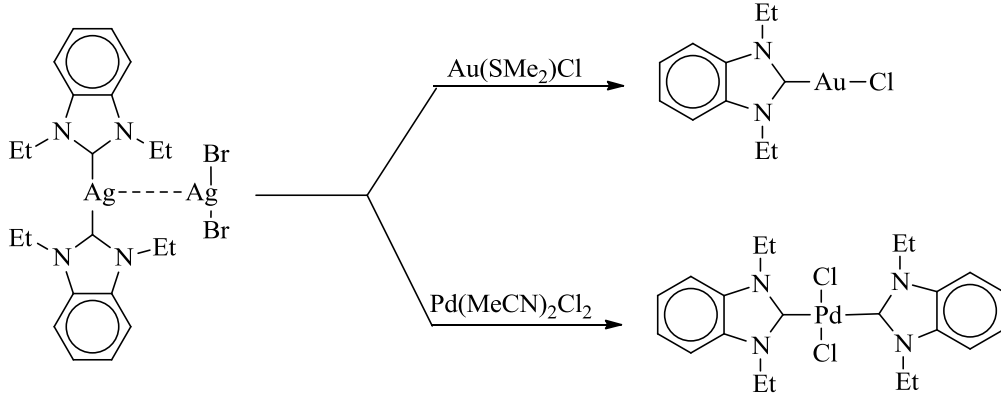


Şekil 2.8 C<sub>2</sub>-X bağına Pd(0)'ın katılımı

### 2.1.6. Ag-NHC Kompleksleriyle Transmetalasyon

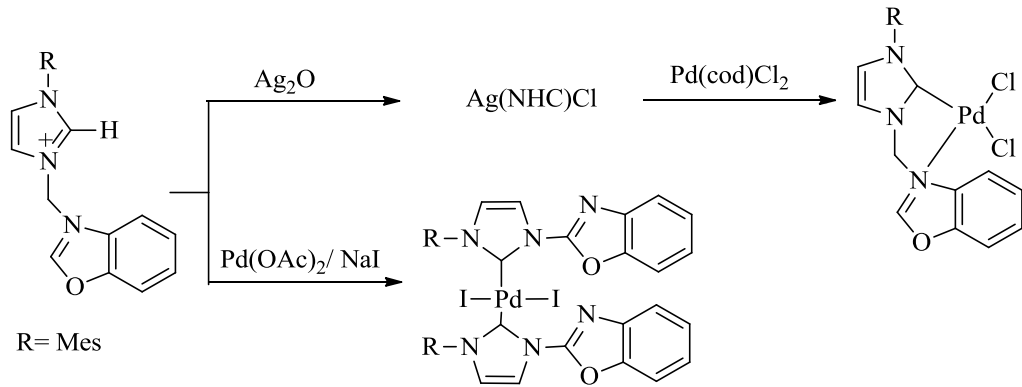
Son yıllarda metal-NHC kimyasında, Ag(I)-NHC kompleksleri diğer önemli metal-NHC'lerin gelişiminde NHC-transfer ajanı olarak rol alması nedeniyle yoğun ilgi görmektedir. Metal-NHC'lerin diğer sentez yöntemlerindense bu yöntemin kullanılması hem pratik hem de kolay bir yol olarak görülmektedir. Au(I), Pd(II), Cu(I), Cu(II), Ni(II), Pt(II), Ir(I), Ir(III), Rh(I), Rh(III), Ru(II), Ru(III) ve Ru(IV) gibi bir çok NHC kompleksi, Ag(I)-NHC'lerden transmetalasyon yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

1998'de, Wang ve Lin Ag-NHC bağının labilliğinden dolayı Ag-NHC komplekslerinin karben transfer ajanı olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Çalışmalarında, iki benzimidazoliliden Ag(I) kompleksini karben kaynağı olarak  $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$  ve  $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$  ile Pd ve Au-NHC komplekslerini elde etmişlerdir (Cardin ve ark. 1972) (**Şekil 2.9**).



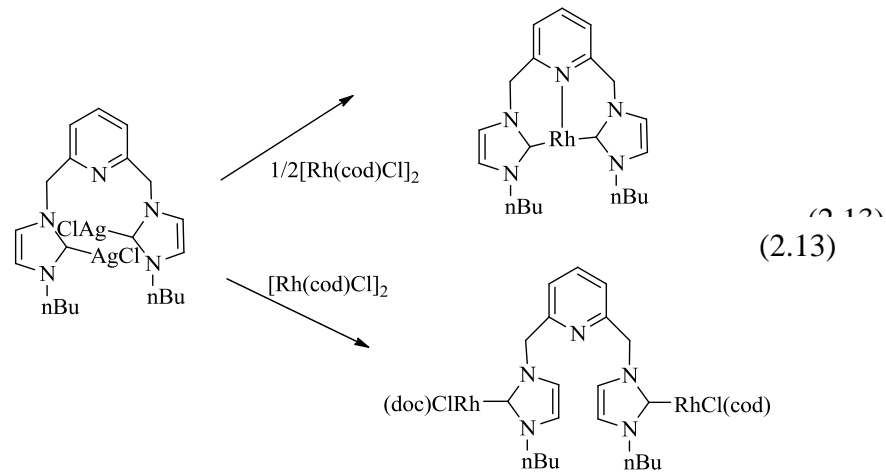
**Şekil 2.9** Ag-NHC kompleksleri ile transmetalasyon

Poyatos ve arkadaşları, bir *N*-oksazol halkası içeren imidazolyum tuzunun transmetalasyonla kelat bir Pd(II)-NHC kompleksi oluştururken direkt metallasyonla kelat olmayan bir Pd(II)-NHC kompleksi oluşturduğunu göstermiştir (Poyatos ve ark. 2006) (**Şekil 2.10**). Reaksiyonda kullanılan farklı halojenürler farklı kelat davranışlarına neden olabilir.

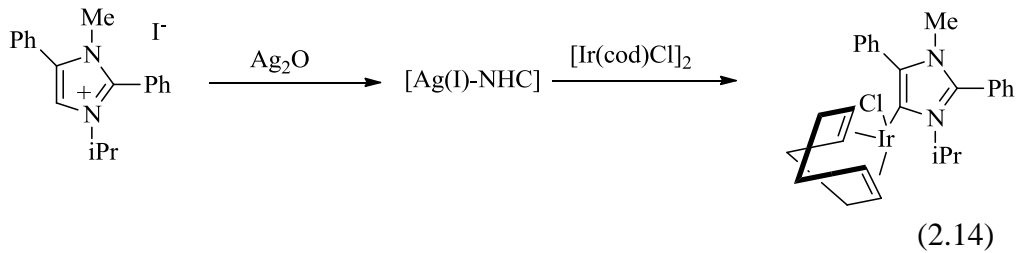


**Şekil 2.10** Transmetalasyon ve Direkt Metallasyonla Pd(II)-NHC Sentezi

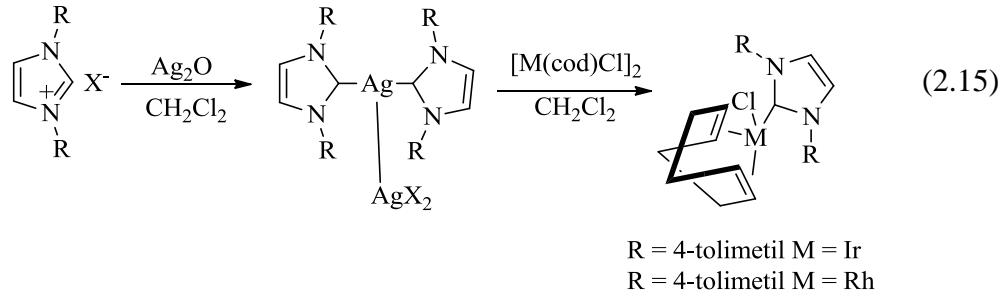
Youngs ve arkadaşları dinükleer Ag(I)-NHC komplekslerinden kelat olmayan dinükleer Rh(I)-NHC kompleksleri elde etmişlerdir (Simons ve ark. 2003) (2.13).



Crabtree ve Laselatta abnormal Ag(I)-NHC yoluyla Ir(I)-NHC komplekslerini sentezlemişlerdir (Alcarazo ve ark. 2005) (2.14).

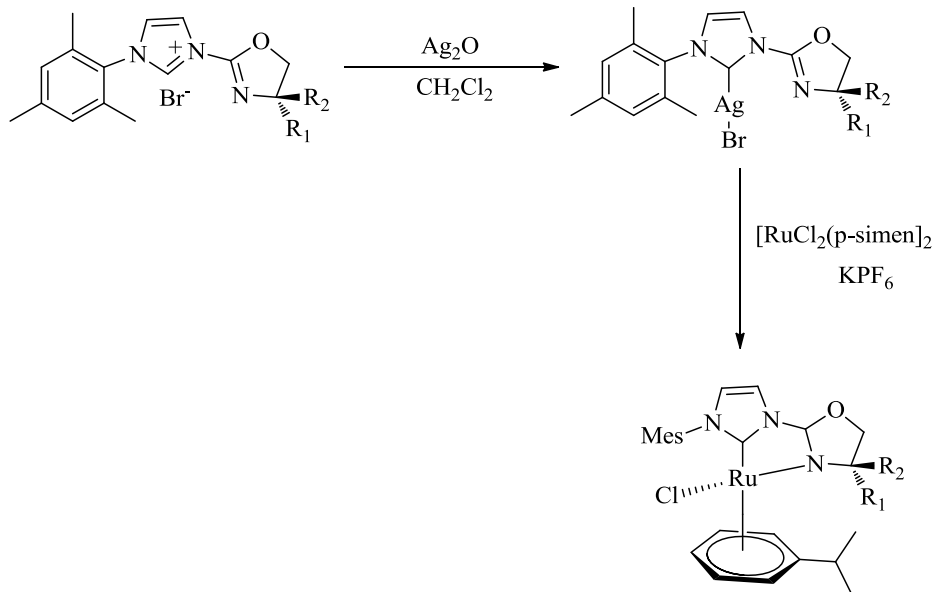


Crabtree ve arkadaşları transmetalasyon yöntemiyle Ag(I)-NHC komplekslerinden Ir ve Rh komplekslerini sentezlemişlerdir (Crabtree ve ark. 2003) (2.15).



Transmetalasyonda en yaygın kullanılan metal Pd'dur. PdCl<sub>2</sub>(cod), PdBr<sub>2</sub>(cod), PdBr(CH<sub>3</sub>)(cod), PdCl(CH<sub>3</sub>)(cod), PdCl<sub>2</sub>, [Pd(allyl)Cl]<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>, ve PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> gibi Pd kompleksleri öncül olarak kullanılmıştır (Bellina ve ark. 2004).

Poyatos ve çalışma arkadaşları *N*-oksazol halkası içeren imidazolyum tuzlarından Ag-karben kompleksini sentezlemişlerdir. Ag kompleksini [RuCl<sub>2</sub>(p-cymene)]<sub>2</sub> ile etkileştirilerek transmetalasyon yöntemiyle Ru-karben kompleksini sentezlemişlerdir. Ayrıca iyon değişimini sağlamak amacıyla da KPF<sub>6</sub> yı kullanmışlardır (Poyatos ve ark. 2006) (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Poyatos ve arkadaşları tarafından transmetalasyonla Ru kompleksinin sentezlenmesi

## 2.2. M-NHC Komplekslerinin Uygulamaları

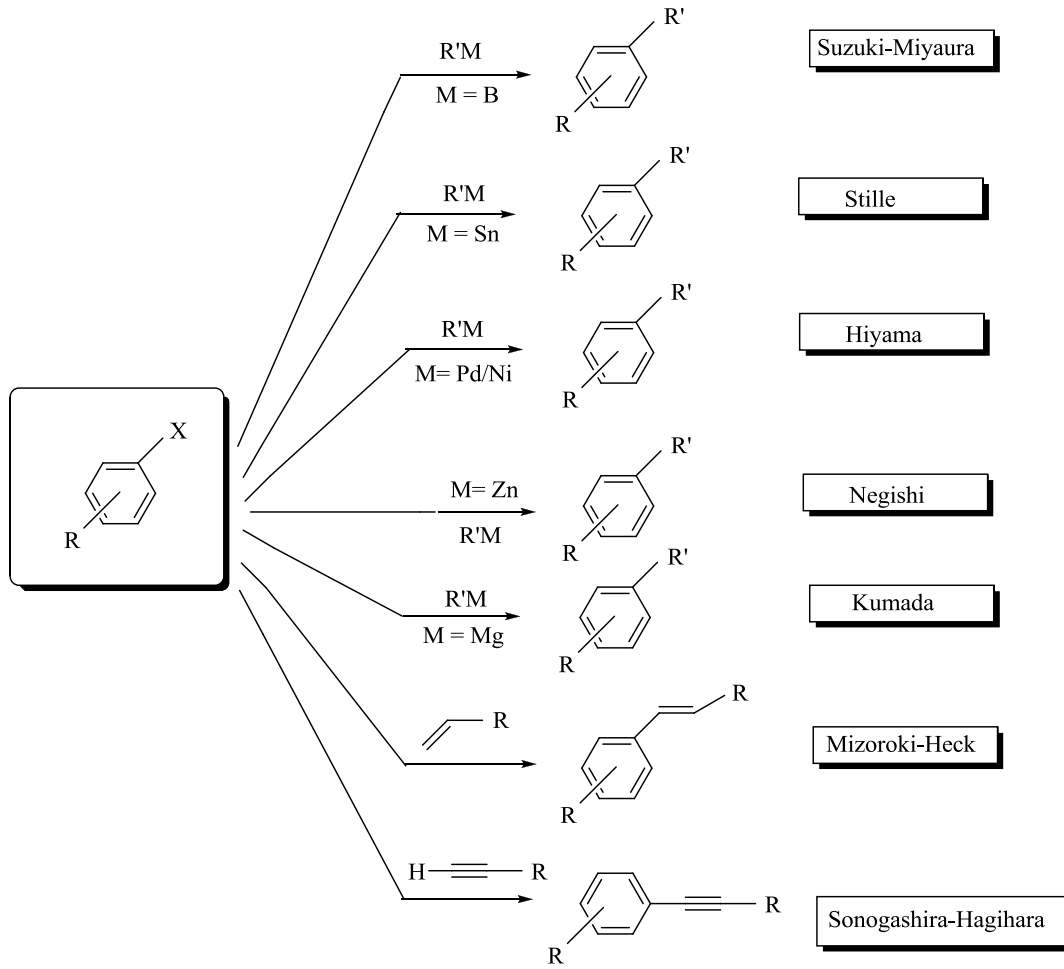
*N*-heterosiklik karbenler ve komplekslerinin özellikleri pek çok alanda değişik gruplar tarafından büyük bir ilgi ile araştırılmaktadır. Değişik sterik ve elektronik özellikler sergileyen NHC öncülleri ve bu öncüllerin değişik metal kompleksleri farklı katalitik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmış ve oldukça yüksek aktivite ile beraber oldukça iyi seçicilik göstermiştir. 1991’de ilk kararlı serbest karbenin izole edilmesiyle bu bileşiklere olan ilgi gittikçe artmıştır. Bu ilginin nedeni karben ligantlarının fosfin ligantlarına benzer özellikler sergilemesindedir. Fakat zamanla karben ligantlarının fosfin ligantlarına göre üstünlüklerinin olduğu görülmüştür. Bunlardan bazıları şunlardır:

- Metal komplekslerinde NHC ligandları metalin boş  $\pi$ -d orbitallerine elektron verirken güçlü  $\sigma$ -donör özellik gösterirler.
- Geri bağlanma ile metalin  $d-\pi^*$  orbitalinden liganda elektron akımı sırasında zayıf  $\pi$ - akseptör özellik gösterirler.

Bütün bu özelliklerinden dolayı NHC ligantları C-C bağ oluşum reaksiyonları, siklopropanasyon, olefin metatezi, hidrosilasyon, polimerizasyon, furan sentezi, arilasyon ve hidroformilasyon gibi bir çok katalitik reaksiyonda geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

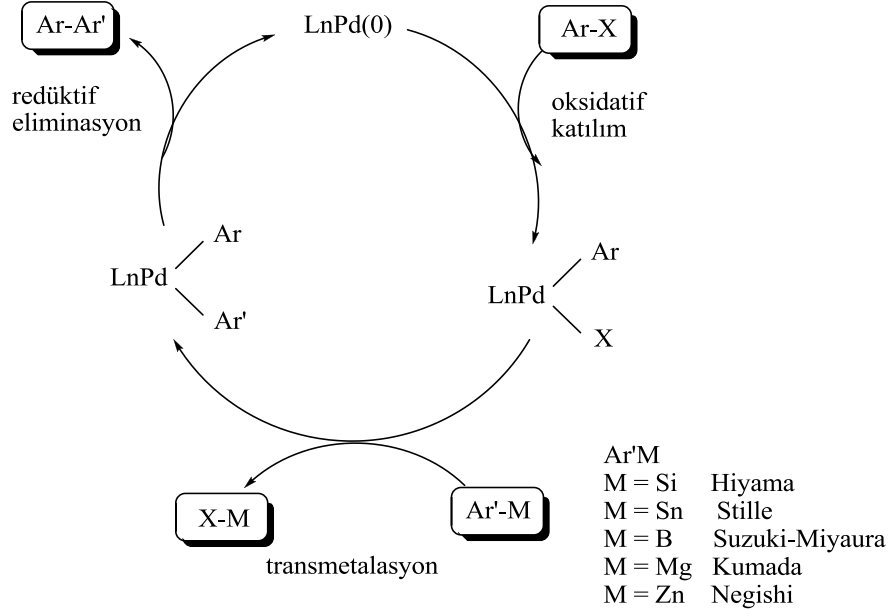
### 2.2.1. C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları

Aril-aril eşleşme ürünleri; doğal ve farmasötik ürünler ile organik foto-elektronik materyallerin sentezinde önemli bir rol oynar. İlaç, materyal ve optik cihazlar gibi birçok ticari ürün aromatik C-C ve C-N bağlarına sahiptir ve bu nedenle bu bağların oluşum reaksiyonları organik kimyada oldukça önemlidir. Suzuki-Miyaura, Kumada-Corriu, Stille, Sonogashira-Hagihara, Mizoroki-Heck, Negishi ve Hiyama eşleşme reaksiyonları C-C bağ oluşum reaksiyonlarından bazılarıdır. Bu tepkimelere bazı örnekler Şema 2.3’ de verilmiştir



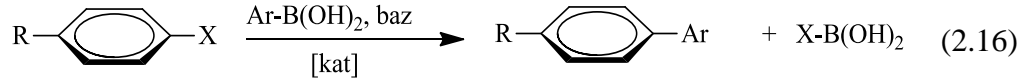
**Şema 2.3.** C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları

Bu eşleşme reaksiyonunun mekanizması incelendiğinde; aktif katalizör olan tek liganlı M-NHC türü ile katalitik çevrim başlar. Bir sonraki adımda ise güçlü elektron sağlayıcı NHC'nin yardımı ile R-X grubunun oksidatif katılımı gerçekleşir. Transmetalasyondan sonra redüktif eliminasyon ile ürün ayrılır ki yine burada NHC'nin sterik etkisi önemlidir. Daha sonra aktif katalizör tekrar katalitik çevrime devam eder.

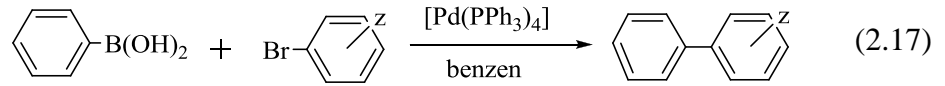


### 2.2.1.1. Suzuki-Miyaura Eşleşmesi

Organoboran türevlerinin çapraz eşleşmesi (Suzuki Miyaura reaksiyonu), çapraz eşleşme reaksiyonlarında en fazla çalışılan türdür (2.16).



Suzuki tepkimesi ilk olarak 1980' lerde  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  ile inert atmosferde benzen içerisinde gerçekleştirilmiştir (Miyaura ve Suzuki, 1971) (2.17).



Z=Me,OMe,Cl,CO<sub>2</sub>Me, vb.

Katalizör olarak kullanılan  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ' ün havaya karşı duyarlılığı katalizörün geri kullanımını zorlaştırmış, bu da pahalı katalizörün nispeten fazla miktarı ile birlikte uygulamanın maliyetini artırmıştır. Son zamanlarda Suzuki tepkimelerindeki çalışmalar, katalizör miktarının azalması ve katalizörün aktivitesinin artmasına odaklanmıştır

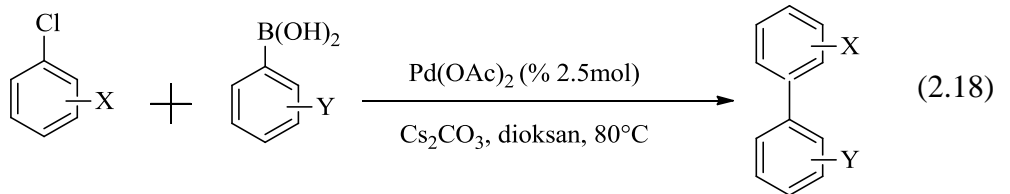


Ticari olarak rahat bulunması, havada kararlı olması, nemi tolere edebilme özelliklerinden dolayı boronik asit türevleri en fazla kullanılan bileşiktir. Buna ilave olarak oluşan ürünlerin toksit olmamasının yanında reaksiyonun su ve alkol de dahil çok geniş bir çözgen yelpazesinde gerçekleşmesi açısından önemlidir (Özdemir ve ark. 2005).

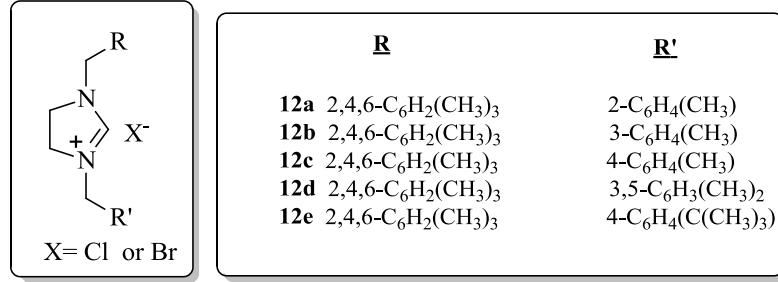
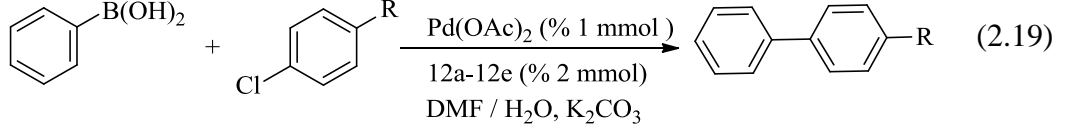
Pd katalizli Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonları uygun ve toksit olmayan organoboranlar kullanıldığından ve geniş fonksiyonel grup avantajı sağladığından dolayı biaril bileşiklerinin hazırlanması için en etkili metodlardan biridir. Suzuki-Miyaura eşleşmesinin temel avantajı, optimum reaksiyon koşullarında ve ticari olarak mevcut olan fenilboronik asitlerin diğer organometalik reaktiflerden çevresel bakımdan daha güvenli olmasıdır.

Aril boronik asitler Suziki reaksiyonunda en fazla kullanılan nükleofilik gruplardır. Aril boronik asitler ile aril iyodürler, bromürler ve aktive edilmiş aril klorürler pek çok Pd-NHC kompleksleri ile Suzuki reaksiyonlarında yüksek aktivite göstermiştir (Dastgir ve ark. 2006). Aril klorürler düşük fiyatları ve kolay bulunabilirliklerinden dolayı endüstriyel çapraz eşleşme reaksiyonlarında oldukça dikkat çekicidirler. Fakat aril klorürler, aril bromürler ve aril iyodürlerden daha az reaktiftir. Aril klorürlerin ve boronik asitlerin çapraz eşleşme reaksiyonlarında imidazolyum tuzları ile Pd kaynağının tepkime ortamında oluşturulduğu Pd-NHC kompleksleri oldukça yüksek aktivite göstermiştir.

2000 yılında bir seri bisimidazol-2-iliden ligandları ile palladyum katalizli Suzuki reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Zhang ve Trudell, 2000) **(2.18)**.



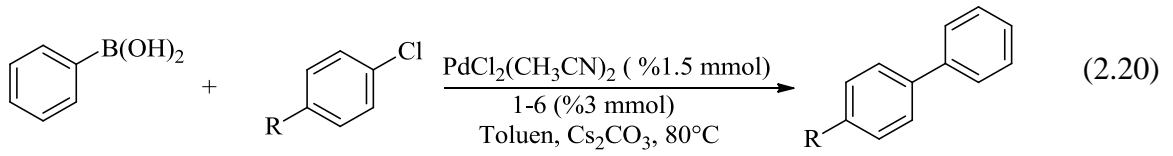
Yaşar ve çalışma grubu çeşitli 1,3 dialkilimidazolyum tuzlarının (**Şema 2.5**) Suzuki eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemiştir. Çeşitli substratlar ile yüksek verimle eşleşmiş ürünler elde edilmiştir (Yaşar, 2008) (**2.19**).



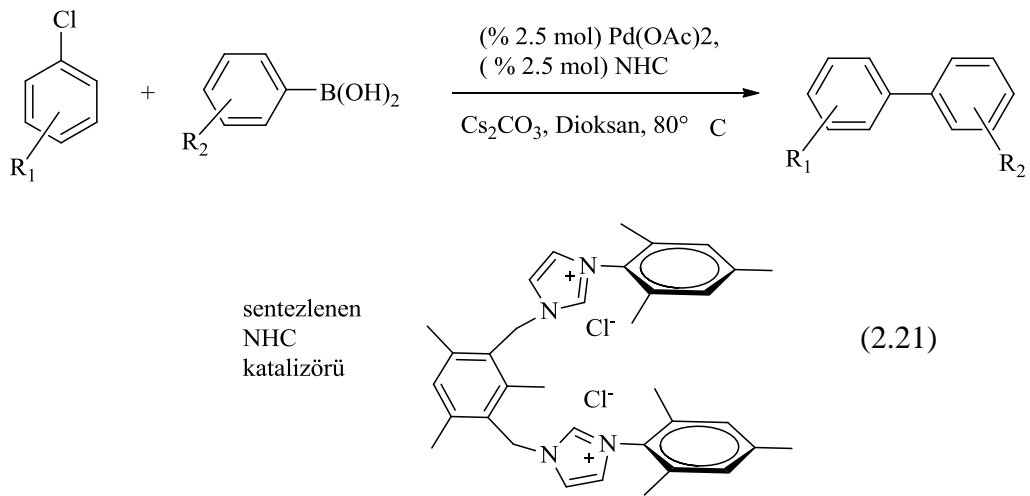
**Şema 2.5** Yaşar ve grubu tarafından sentezlenen 1,3 dialkilimidazolyum tuzları

**12a-e** Tuzlarının katalizörlüğünde; fenilboronik asit, *p*-kloroasetofenon, *p*-kloroanisol, *p*-klorobenzaldehyt, *p*-klorotoluen ve klor benzen ile etkileştirilerek biariller elde edilmiştir. Tepkime verimlerinin %79-94 arasında olduğu ve tuz aktivitesinin **12d** > **12c** > **12b** > **12e** > **12a** şeklinde olduğu sonuçları elde edilmiştir.

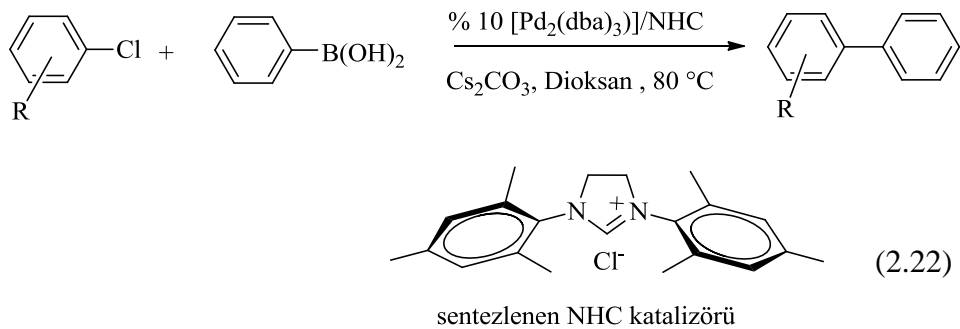
Özdemir ve çalışma arkadaşları tarafından 1-alkilbenzimidazol kullanılarak PdCl<sub>2</sub>(NHC)<sub>2</sub> katalizörü sentezlenmiştir. *p*-klorbenzen, *p*-klortoluen, *p*-klorobenzaldehyt, *p*-kloroasetofenon ve *p*-kloranisol substratları ve fenilboronik asit kullanılarak gerçekleştirilen Suzuki reaksiyonlarında yüksek verimlilikte ürünler elde edilmiştir. Bu yeni paladyum 1-alkilbenzimidazol katalizör sistemi toluende gerçekleştirilen Suzuki reaksiyonları için oldukça aktif bulunmuştur. En verimli sonuçlar *p*-kloroasetofenon kullanıldığında elde edilmiştir. Bu yeni sentezlenen benzimidazol ligantları elektron yönünden zayıf aril klorürlerin yanısıra elektronca zengin substratların eşleşme reaksiyonlarında da yüksek aktivite göstermektedirler (**2.20**).



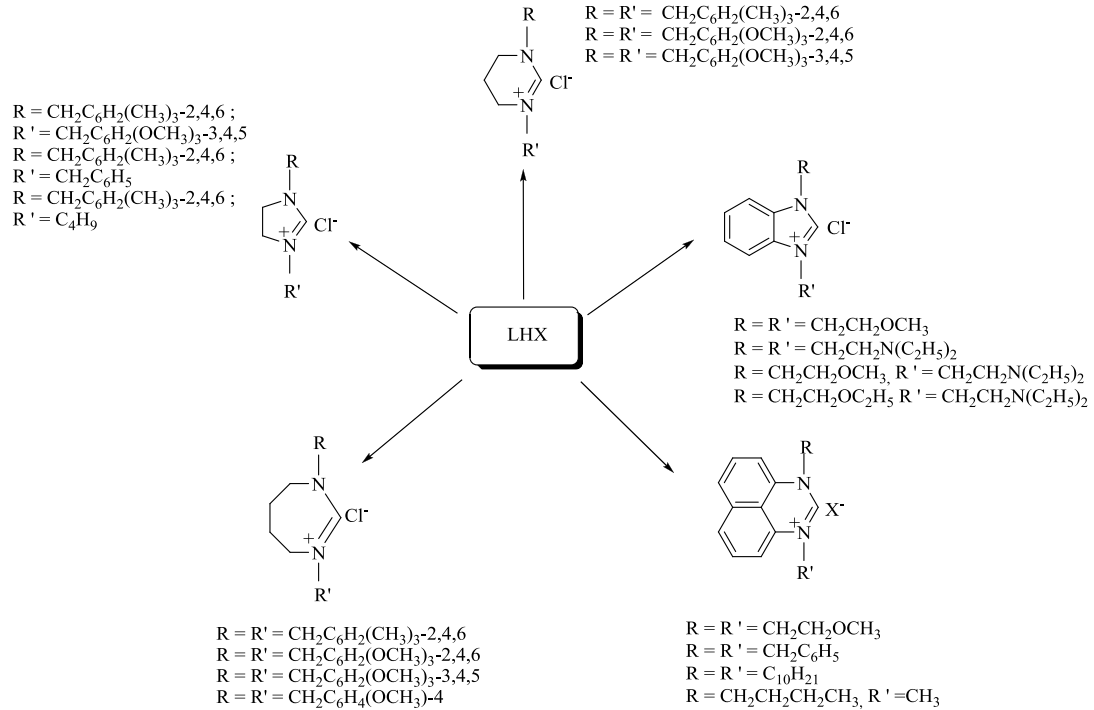
Nolan ve arkadaşları klor arenlerin *N,N'*-diaril imidazolyum tuzları ile Suzuki eşleşme reaksiyonunu incelemişlerdir. Optimize koşullar altında IPr.HCl / $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  veya IMes.HCl/ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  kompleksleri ile dioksan içerisinde  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ilavesi ile sübstitüye bifeniller yüksek verimle sentezlenmiştir (Nolan ve ark. 2002) **(2.21)**.



1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-iliden ligandı Suzuki eşleşme reaksiyonlarında pek çok aril klorür ve aril boronik asitler ile başarılı reaksiyon vermiştir. Burada kullanılan karben ligandının havada kararsız olmasından dolayı (IMesHCl) tuzu kullanılmıştır. Reaksiyon ortamında aktif karbeni elde etmek için baz ile deprotonasyon yapılmıştır **(2.22)**.

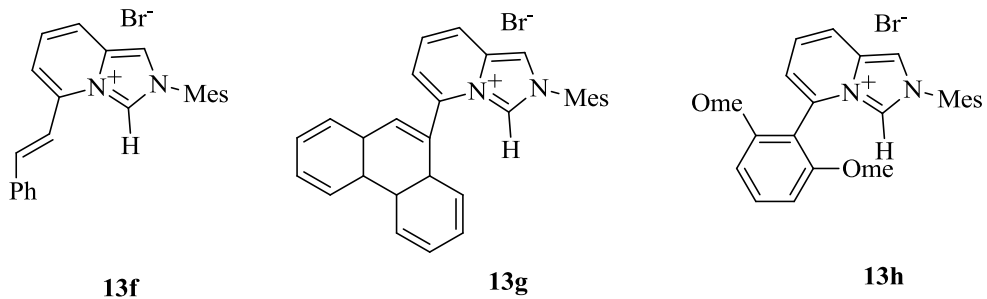


Bu yöntem kullanılarak Çetinkaya-Özdemir grubu tarafından değişik azol grubu içeren karben öncülleri ile Pd(OAc)<sub>2</sub> katalitik sistemi kullanılarak aril klorürlerin Suzuki eşleşmesindeki katalitik aktiviteleri araştırılmış ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir (Özdemir ve ark. 2005; Özdemir ve ark. 2005) (**Şema 2.6**).

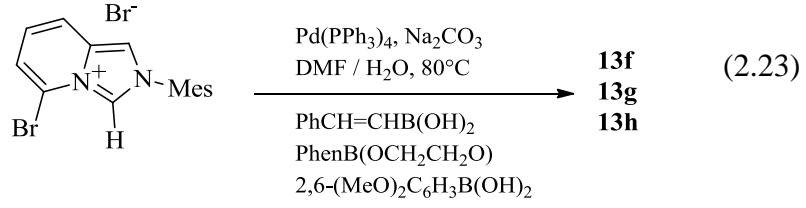


**Şema 2.6** Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen azol grubu içeren karben öncülleri

Glorius ve Lassaletta 1,5- $\alpha$  piridin-3-imidazol tuzlarını (**Şekil 2.12**) sentezleyip Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarındaki aktivitelerini incelemişlerdir (Glorius ve ark. 2005; Lassaletta ve ark. 2005) (**2.23**).

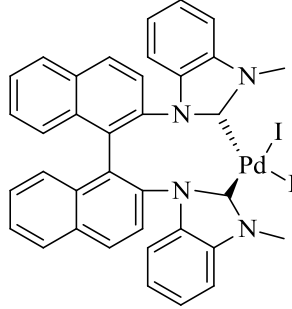


**Şekil 2.12** Glorius ve Lassaletta tarafından sentezlenen 1,5- $\alpha$  piridin-3-imidazol tuzları



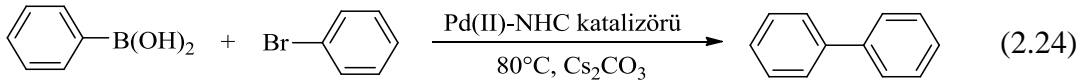
Sonuç olarak; **13g** ve **13h**, aril halojenürlerin Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında en iyi aktiviteyi göstermişlerdir (Glorius ve ark. 2005).

Shi ve arkadaşları sentezledikleri Pd(II)-NHC kompleksinin (**Şekil 2.13**) Suzuki eşleşme reaksiyonlarında farklı reaksiyon şartlarında gösterdikleri katalitik aktiviteyi incelemiştir (Shi ve ark. 2005) (**2.24**).



**Şekil 2.13** Shi tarafından sentezlenen Pd(II)-NHC kompleksi

Öncelikle fenilboronik asit yardımıyla brombenzen substratında değişik çözücülerin kullanılmasıyla aktivitenin nasıl değiştiği belirlenmiştir. Çözücü olarak 1,4 dioksan, DMSO, DMF,  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ , DME, DMA,  $\text{CH}_3\text{CN}$  ve THF çözücüleri kullanılmıştır.

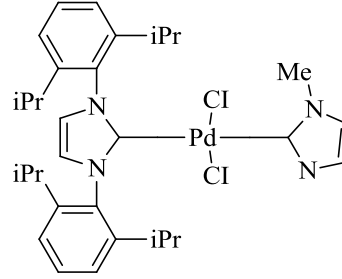


Yapılan reaksiyonlar sonucunda oluşan ürün en iyi katalitik aktiviteyi THF ve DMA çözücüsünde göstermiştir. En düşük aktivite ise DMSO çözücüsü ile gerçekleşen reaksiyonda belirlenmiştir.

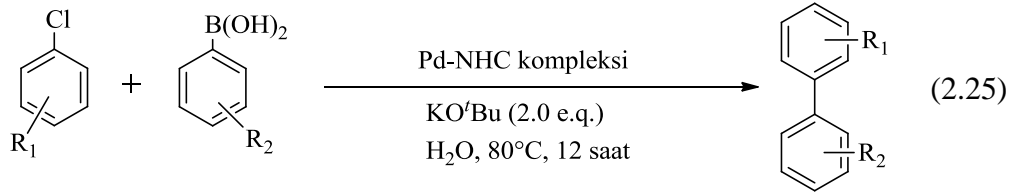
Shi ve grubu bazın Suzuki eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitesini belirlemek için çeşitli bazlar kullanılarak aktivite belirlenmiştir. Kullanılan bazlar  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , KF,  $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{KOBu}^t$  dir. En iyi aktivite  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  kullanılarak

gerçekleştirilen katalitik reaksiyondan sağlanırken en düşük aktivite KOBu' bazı kullanıldığında elde edilmiştir.

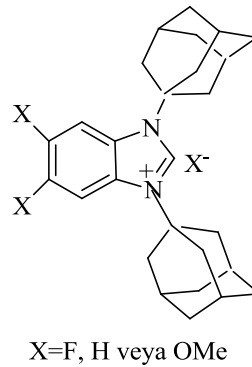
Zhou ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada 1-metil imidazol, PdCl<sub>2</sub> ve Ipr.HCl' den NHC-Pd(II) kompleksini (**Şekil 2.14**) sentezlemişlerdir. Sentezledikleri Pd-NHC kompleksinin Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarındaki aktivitesini incelemişlerdir (Zhou ve ark. 2011) (**2.25**).



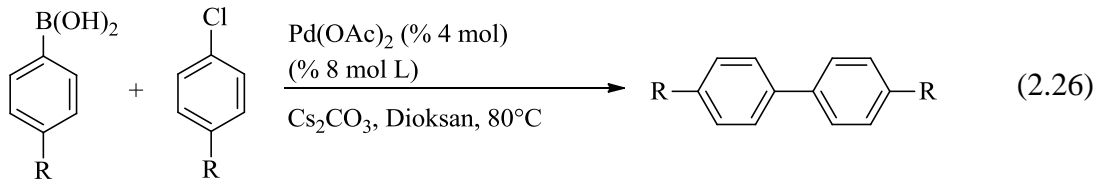
**Şekil 2.14** Zhou ve ark. Tarafından sentezlenen Pd-NHC kompleksi



Hadei ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptığı çalışmada ise N,N-diadamantylbenzimidazolium karben öncülünü sentezlemişlerdir (**Şekil 2.15**) ve Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitesini incelemişlerdir (Hadei ve ark. 2005) (**2.26**).

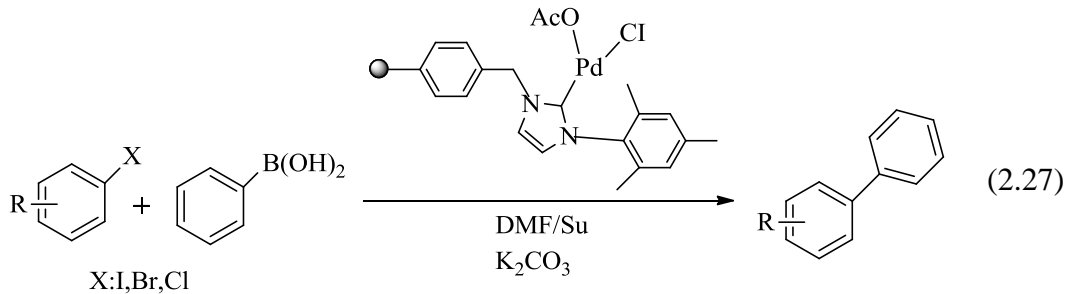


**Şekil 2.15** Sentezlenen N,N-diadamantylbenzimidazolium karben öncülü

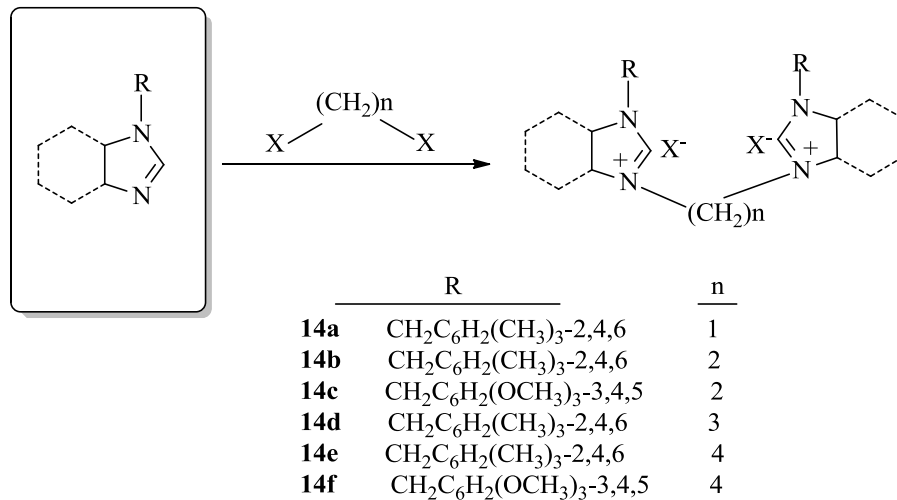


R=F, OMe veya Me

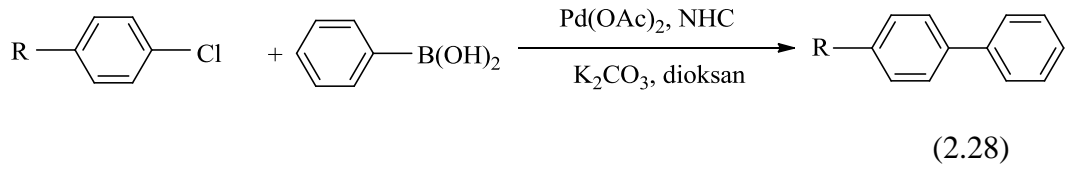
Lee ve arkadaşları Makrogözenekli polistiren (MPS) tarafından desteklenen 1 mesitilimidazolyum klorür ile Makrogözenekli polistiren (MPS) destekli NHC-Pd katalizörünü sentezlemişlerdir (Lee ve ark. 2008). Daha sonra farklı sıcaklık ve sürelerde sentezlenen katalizörün aktivitesini incelemişlerdir (2.27).



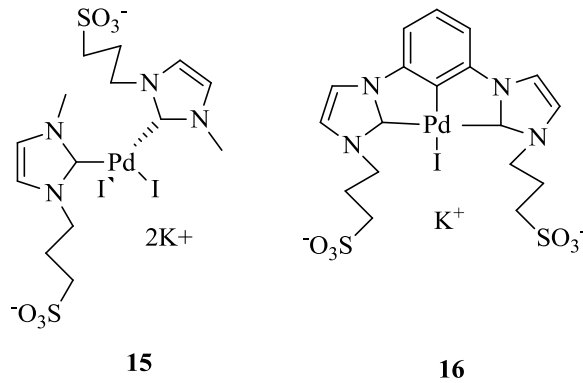
Demir ve arkadaşları yaptığı çalışmada kelat yapılı *N*-heterosiklik karbenleri sentezlemiştir (Şema 2.7) ve bu karbenlerin Suzuki eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitesini incelemiştir (Demir, 2007) (2.28). Sentezlenen karben öncüllerinin Suzuki eşleşme reaksiyonlarında katalitik yönden oldukça yüksek aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir.



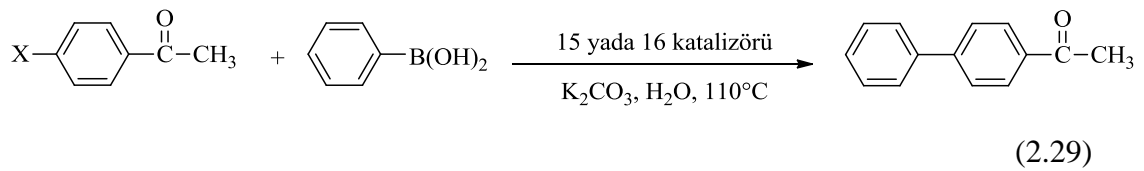
Şema 2.7 Demir tarafından sentezlenen kelat yapılı NHC öncülleri



Segarra ve arkadaşları sentezledikleri NHC öncülleri ve Pd-NHC komplekslerinin (Şekil 2.16) Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini incelemiştir (2.29). Fakat grup çözücü olarak suyu kullanmıştır (Segarra ve ark. 2011).



Şekil 2.16 Segarra ve ark. tarafından sentezlenen NHC-Pd kompleksleri

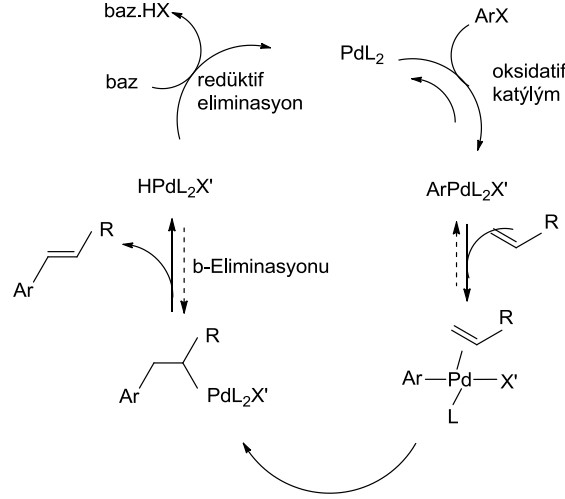


Segarra çalışmaları sırasında *p*-kloroasetofenon ve *p*-bromoasetofenon substratlarını kullanarak dönüşümü gözlemlemiştir. Çalışmaları sonucunda şu sonuçları elde etmiştir; *p*-bromoasetofenon substratını kullanarak 2 saat sonunda % 100 e yakın dönüşüm elde ederken, *p*-kloroasetofenon ile 12 saatin sonunda bile *p*-bromoasetofenondaki dönüşümleri elde edememiştir.



### 2.2.1.2. Mizoroki-Heck Reaksiyonu

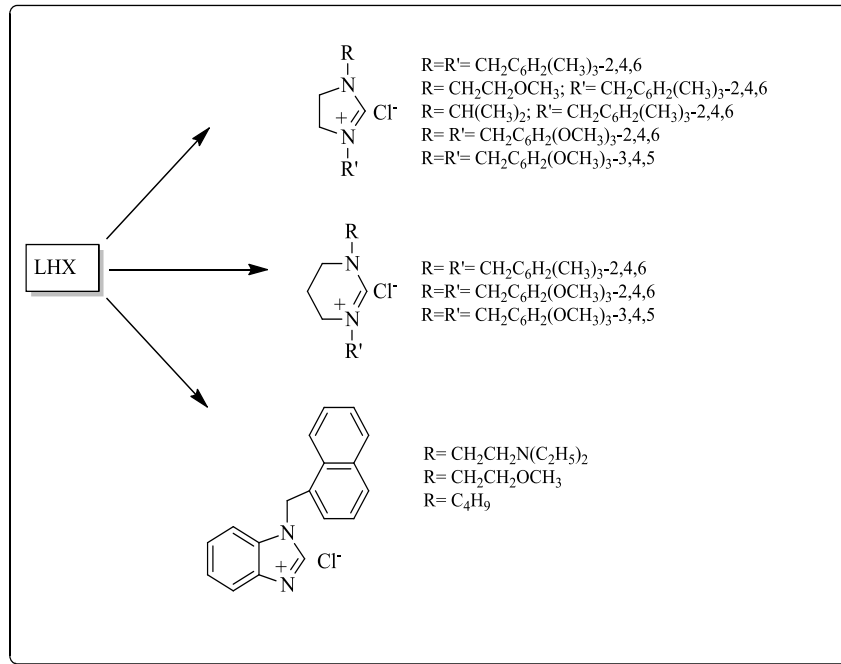
Alkenlerin aril yada vinil halojenürlerle palladyum kompleksi katalizörlüğündeki arilasyona ya da vinilasyonuna Heck eşleşme tepkimesi denir. Özellikle oksidatif katılım basamağında alken karbopalladasyonu ve  $\beta$ -hidrür eliminasyonu Mizoroki-Heck reaksiyonu olarak bilinmektedir (Çetinkaya ve ark. 1997).



Şema 2.8 Heck tepkimesine ait önerilen katalitik çevrim

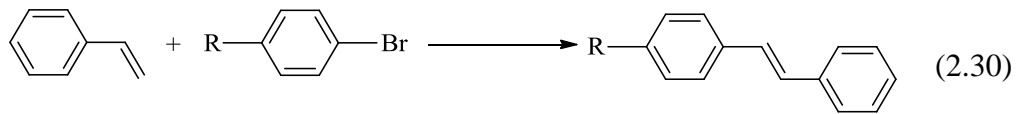
Heck tepkimesi doymamış bir halojenür veya trifilatlarla bir alkenin baz varlığında palladyum katalizörlüğünde süstitüye alkenleri oluşturma reaksiyonudur. Ayrıca Heck reaksiyonları disüstitüye olefinlerin hazırlanmasında kullanılan etkili yöntemlerden biridir. Sıcaklık, çözücü, baz ve katalizör parametreleri Heck reaksiyonları için önemlidir.

Özdemir ve grubu ılımlı koşullarda çeşitli azolyum tuzlarının Heck eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemiştir (Çetinkaya ve ark. 1997). Kullanılan karben öncülleri Şema 2.9 'de gösterilmiştir.

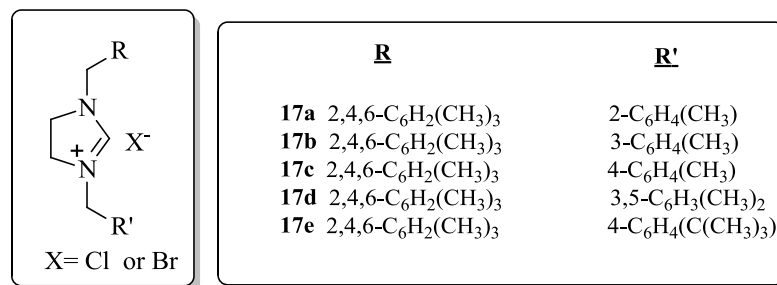


**Şema 2.9** Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen ve Mizoroki-Heck reaksiyonunda kullanılan karben öncülleri

2008 yılında Yaşar ve grubu çeşitli 1,3 dialkilimidazolyum tuzlarının Heck eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (Yaşar, 2008). Kullanılan karben öncülleri **Şema 2.10**'de gösterilmiştir (2.30).



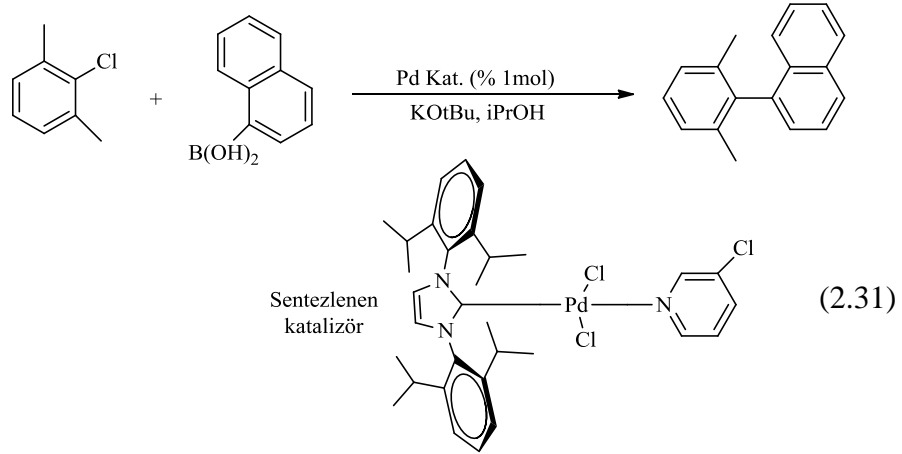
**Şekil 2.17** Pd(OAc)<sub>2</sub> katalizörlüğünde aril bromürlerin stiren ile Heck reaksiyonları



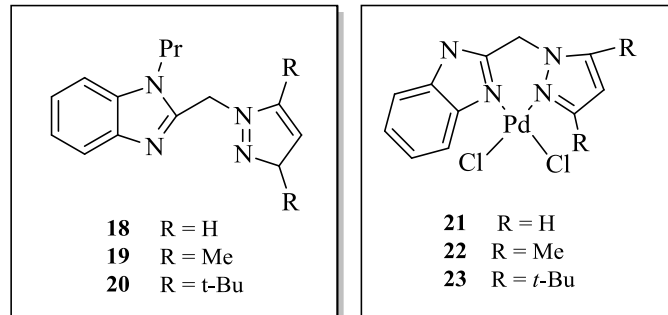
**Şema 2.10** Yaşar ve grubu tarafından sentezlenen ve Heck eşleşmesinde kullanılan 1,3 dialkilimidazolyum tuzları

Yaşar ve grubu tarafından Heck eşleşmesinde karben öncülü olarak kullanılan dialkilimidazolyum tuzları substrat olarak 4-bromobenzaldehit kullanıldığında %87-%94 arasında verim elde edilirken 4-bromoasetofenon kullanıldığında verim %75-%87 arasında değişmektedir Tuz aktivitesinin **17c** > **17d** > **17a** > **17b** > **17e** şeklinde olduğu gözlenmiştir. Karben tuzu kullanılmadan gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise verim %5 in altında kalmıştır.

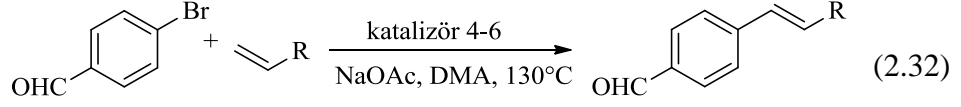
Organ ve grubu tarafından sentezlenen [(IPr)PdCl<sub>2</sub>(3-ClPy)] **IPr** ve **IMes** türevli öncül katalizörler, *p*-klortoluen ile fenil boronikasitin eşleşmesinde eşit aktivite göstermiştir (O'Brien ve ark. 2006). Ancak 2-klor-1,3-ksilen gibi büyük sterik gruplu substratların eşleşmelerinde ise **IPr** grubu daha kolay reaksiyon vermektedir (**2.31**).



Andy ve çalışma grubu 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada öncelikle 2-(1propil benzimidazolmetil)-3,5-di-R-pirazol tuzlarını ve bu tuzların Pd komplekslerini sentezlemişlerdir (Andy ve ark. 2008) (**Şema 2.11**) (**2.32**).



**Şema 2.11** Andy ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen karben öncülleri ve Pd kompleksleri



Sentezledikleri **21**, **22** ve **23** numaralı Pd-NHC komplekslerinin 4-bromobenzaldehit ile stiren ve 4-bromobenzaldehit- n bütül arilat ile Mizoroki-Heck reaksiyonlarındaki aktiviteleri incelenmiştir. Bu iki reaksiyonda da **22** numaralı Pd kompleksinin en iyi aktivite gösterdiği belirlenmiştir (%92 ve %99).

### 2.2.1.3. Stille Reaksiyonu

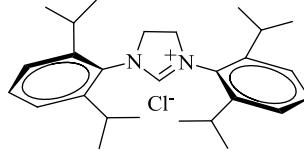
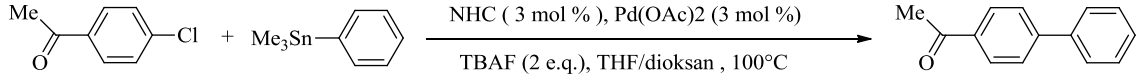
Stille reaksiyonu bir organokalay bileşiği ile  $sp^3$  hibriti yapmış organik bir halojenürün palladyum katalizörlüğündeki eşleşme reaksiyonudur (2.33).



Burada X= Cl, Br, I gibi tipik bir halojenür olabileceği gibi trifilat gibi bir psedohalojenür de olabilir.

Stille reaksiyonu 1977'de John Kenneth Stille ve David Milstein tarafından bulunmuştur. Bu reaksiyon endüstriyel ve farmasötik açıdan önemlidir. Reaksiyon genellikle inert atmosferde ve kurutulmuş çözümlerle yapılır. Çünkü havanın oksijeni palladyum katalizörünün oksidasyonuna neden olur ki bu da ürün veriminin düşmesine neden olur.

Aril bromürler ve aril kalaylar arasındaki Stille eşleşme reaksiyonu başlangıçta Herrmann ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarından farklı olarak [(IPhEt)PdI<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)] kompleksi, bromasetofenon ve feniltri-n-bütilkalay'ın çapraz eşleşmesinde baz veya aktifleştirici kullanmadan % 100 verim sağlamıştır. Bu sistem aril klorürlerin eşleşmesinde aktif değildir (Weskamp ve ark. 2001) (2.34).



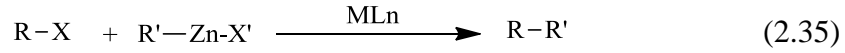
ligant olarak kullanılan NHC öncülü

(2.34)

#### 2.2.1.4. Negishi Reaksiyonu

Organo çinko, organo alüminyum ya da organozirkonyum türevlerinin eşleşmeleri (Negishi reaksiyonu) çok yönlü reaksiyonlardır (Knochel ve ark. 2004). Bunların reaktiviteleri analogları olan organomagnezyum bileşikleri kadar yüksektir. Çünkü oldukça geniş fonksiyonel grupları tolere edebilmektedir. Bu yüzden, Negishi reaksiyonu komplekslerin ve hassas substratların hazırlanmasında en iyi yoldur.

Negishi eşleşmesi ilk defa 1977 yılında kullanılmış ve yüksek verimle simetrik olmayan biarillerin sentezi gerçekleştirilmiştir (2.35).



X= Cl, Br, I, OTf,

R= alkenil, aril, alil, alkinil, propargil

X'= Cl, Br, I

R'= alkenil, aril, alil, alkil

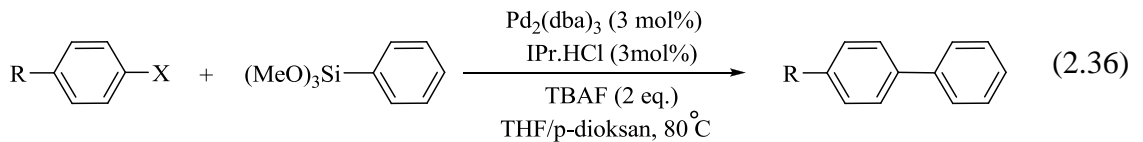
M= Ni veya Pd

L= Trifenilfosfin, dppe, BINAP

#### 2.2.1.5. Hiyama Eşleşmesi

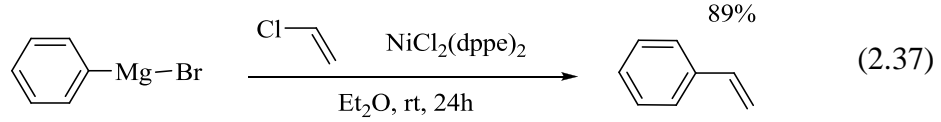
Hiyama eşleşmesi organosilanlarla organik halojenür veya trifilatların palladyum veya nikel katalizli eşleşme reaksiyonlarıdır. İlk kez Yasuo Hatanaka ve Tamejiro Hiyama tarafından 1988'de bildirilmiştir.

Nolan ve ekibi, dioksan/THF karışımı içerisinde Pd(OAc)<sub>2</sub>/IPr·HCl kombinasyonunun aril bromürler ve aktive edilmiş aril klorürlerin feniltrimetoksisilan ile eşleşmesinde etkili olduğunu bildirmişlerdir (Brzse ve ark. 2004) (2.36).



### 2.2.1.6. Kumada-Tamao-Corriu Reaksiyonu (KTC)

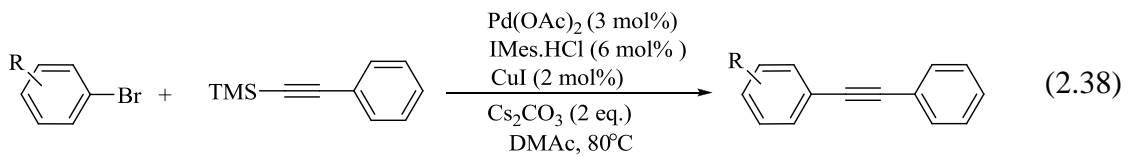
Kumada eşleşmesi, 1972'de geliştirilen ilk Pd veya Ni katalizli çapraz eşleşme reaksiyonudur (Hermann ve ark. 1988) (2.37).



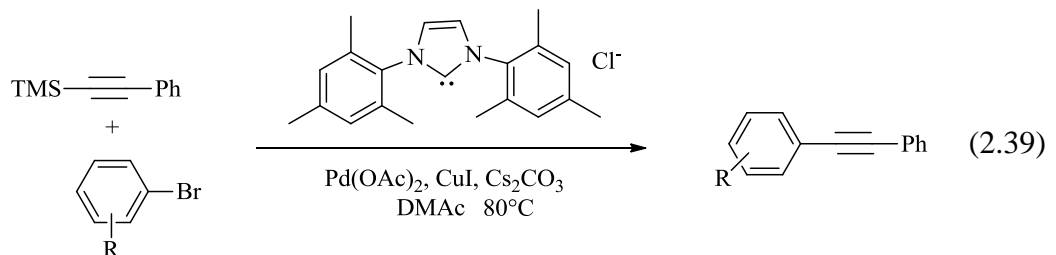
1972'de Kumada ve Tamao ve Corriu (Fache ve ark. 2000) alkenil ya da aril halojenürlerin Grignard reaksiyonlarının Ni(II) kompleksleriyle katalizlenebileceğini göstermişlerdir. Birkaç yıl sonra, Pd katalizli Kumada reaksiyonunun ilk örneği Murahashi tarafından bildirilmiştir (Murahashi, 2004). Bu reaksiyon sonucunda elde edilen ürünler farmasötik, agrokimyasallar ve elektronik gibi bir çok alanda kullanılmaktadır.

### 2.2.1.7. Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi

Terminal alkinlerin aril ya da alkenil paladyum katalizörü varlığındaki halojenürlerle eşleşmesi Sonogashira eşleşmesi olarak adlandırılır. NHC ligantlarının kullanıldığı Sonogashira reaksiyonlarının ilk örnekleri aktive edilmiş aril bromürlerle sınırlıdır. Aril bromürlerin alkinilsilanlarla eşleşmesinde Pd(OAc)<sub>2</sub>/IMes·HCl/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kataliz sistemi oldukça etkilidir (2.38).



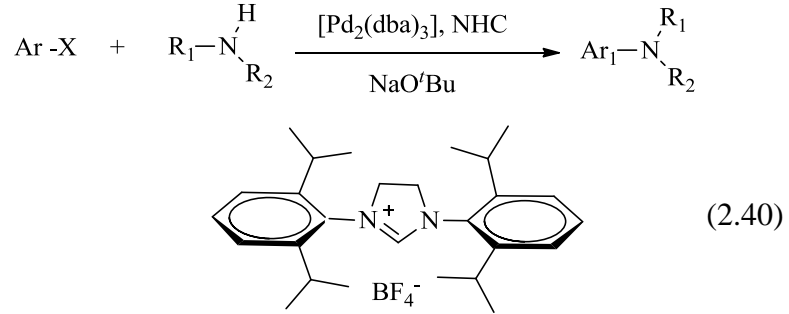
Yang ve Nolan 2002 yılında yaptıkları çalışmada, aril bromürlerin alkinilsilanlarla etkileşmesinde imidazolyum klorür ve Pd(OAc)<sub>2</sub> kataliz sisteminden yararlanmışlardır ve %14 ve %33 arasında verim elde etmişlerdir (Yang ve Nolan, 2002) (2.39).



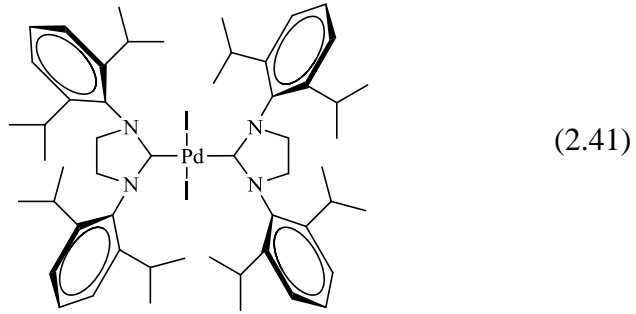
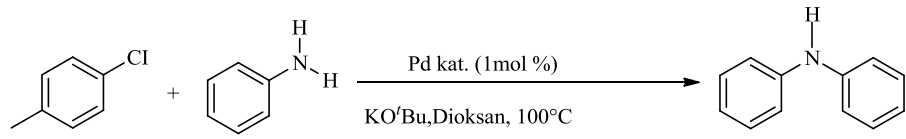
### 2.2.2. Aminasyon (C-N Bağ Oluşumu)

Palladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları ile karbon heteroatom bağ oluşum reaksiyonlarının en önemlisi Buchwald-Hartwing reaksiyonudur. Bu metotla arilaminler, arilklorürler, primer ya da sekonder aminler, amidler, sülfonamidler, iminler (N-H bağı içerenler) ve amonyak direkt sentezlenmektedir. Aromatik C-N bağları içeren bileşikler farmasötik ve tarımsal kimyada ilgi çeken bileşiklerin sentezlenmesi için yapısal temel kimyasallardır. Bunlara ek olarak bu tür bileşikler yeni ligantların, elektronik materyallerin, polimerlerin ve sıvı kristallerin sentezi için oldukça önemlidir (Buchwald ve ark 2006).

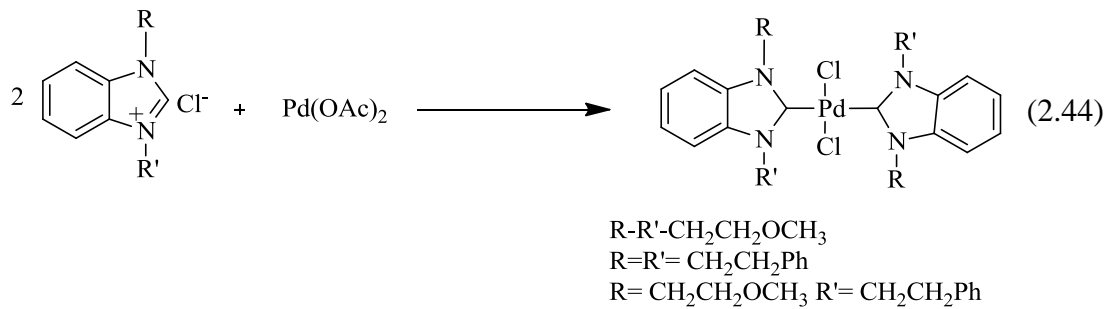
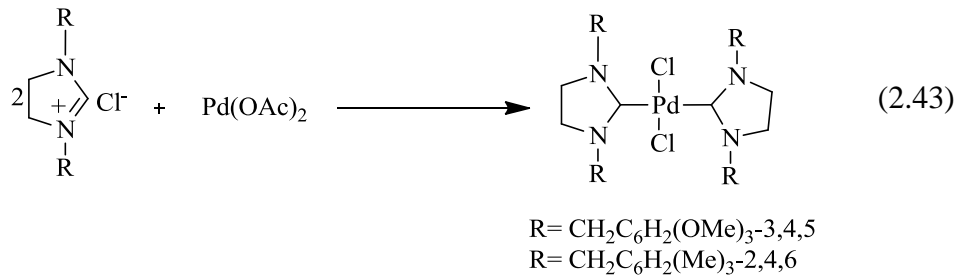
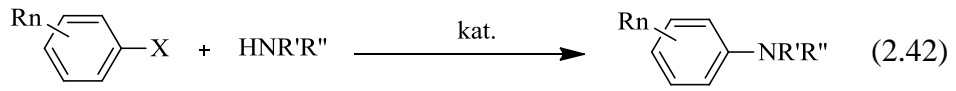
İmidazolyum tuzları ile tepkime ortamında hazırlanan Pd-NHC kompleksleri Buchwald-Hartwing aminasyon reaksiyonu için uygun ve etkili bir katalizördür. (2.40) de gösterilen imidazolyum tuzu ligand olarak oldukça yüksek reaktivite göstermiştir (Grubbs ve ark. 1999)



Yukarıdaki kompleks klorarenlerin 100 °C deki Buchwald-Hartwing aminasyon reaksiyonunda mükemmel bir aktivite göstermiştir (Arentsen ve ark. 2005). Bu kompleks fosfin ligandları varlığında ve yüksek sıcaklıkta oldukça kararsızdır. Caddick, Cloke ve arkadaşları bunun aktivasyon basamağında NHC ligandının disosiyasyonu sonucundan kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Tak ve grubu, NHC ligandlı Pd(II) komplekslerinin katalizör öncülleri olarak oldukça uygun olduğunu ve [(NHC)Pd<sup>0</sup>] türlerine indirgenmesinin de kolay olduğunu belirtmiştir. Kolay yer değiştirebilen ligandlar ile bu indirgenme daha rahat gerçekleşmektedir. Bu yüzden çeşitli değişiklikler ile katalizörün performansı arttırılabilir.



2004 yılında Çetinkaya ve çalışma arkadaşları imidazol ve benzimidazol tuzlarından sentezlenen Pd komplekslerini aminasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanmış ve yüksek oranda verim elde etmişlerdir (Çetinkaya ve ark. 2004) (2.42), (2.43), (2.44).

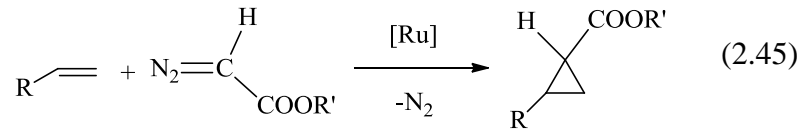




### 2.2.3. Olefin Siklopropanasyonu

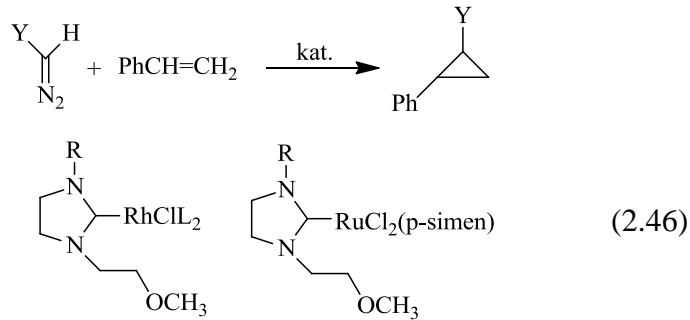
Karben kaynağı olarak kullanılan diazo bileşikleri ile geçiş metal kompleksleri varlığında alkenlerin siklopropanasyonu, siklopropan türevlerinin sentezi için önemli bir metottur. Bu karboksilik zincir sistemi sentetik blokların oluşumunda, doğal bileşiklerin sentezinde ve biyolojik olarak aktif olan türlerin sentezinde oldukça önemlidir. Bu sebepten dolayı oldukça aktif ve stereo kontrollü siklopropanların sentezi organik kimya için önemli bir konu olmuştur.

Geleneksel siklopropanasyon katalizörleri olan bakır, rodyum ve palladyum kompleksleri alkenlerin karbenoid siklopropanasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır. Rutenyum kompleksleri de bu reaksiyon türünde oldukça aktiftir (Maas ve ark. 2004) **(2.45)**.



İlk uygulama Hubert ve Noels tarafından Ru(II)/Ru(III) dinükleer kompleksi olan  $\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}_2$  ile alkenlerin siklopropanasyonu gerçekleştirilmiştir (Demonceau ve ark. 1992). Yeni çalışmalar genellikle aren grubu veya sterik etkiye sahip yeni rutenyum komplekslerinin sentezi yönünde ilerlemektedir.

Çetinkaya ve arkadaşları azot üzerinde metoksietil grubu içeren *N*-heterosiklik karbenlerin Rh(I) ve Ru(II) komplekslerini, diazoalkanlarla olefinlerin siklopropanasyonunda katalizör olarak kullandıklarında yüksek verimli siklopropanasyon ürünü elde etmişlerdir (Çetinkaya ve ark. 1997) **(2.46)**.

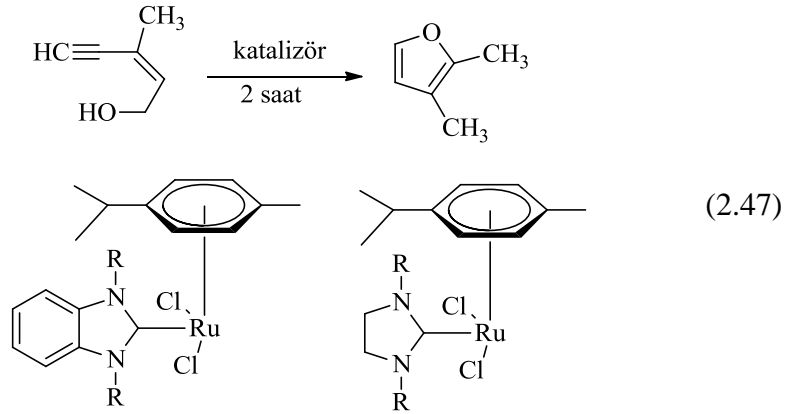


Sentezlenen Ru-NHC katalizörleri

R= Alkil ; L=  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , COD

### 2.2.4. Furan Sentezi

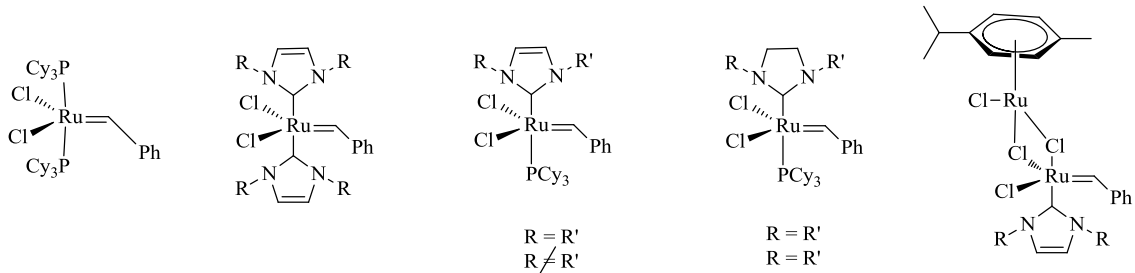
1997’de Çetinkaya ve arkadaşları tarafından imidazolidin-2-iliden ve benzimidazol-2-iliden rutenyum kompleksleri kullanılarak (Z)-3-metil-pent-en-4-in-1-ol, 2,3-dimetilfurana dönüştürülmüştür (Çetinkaya ve ark. 1997) (2.47).



sentezlenen Ru-NHC katalizörleri

### 2.2.5. Olefin Metatez Reaksiyonları

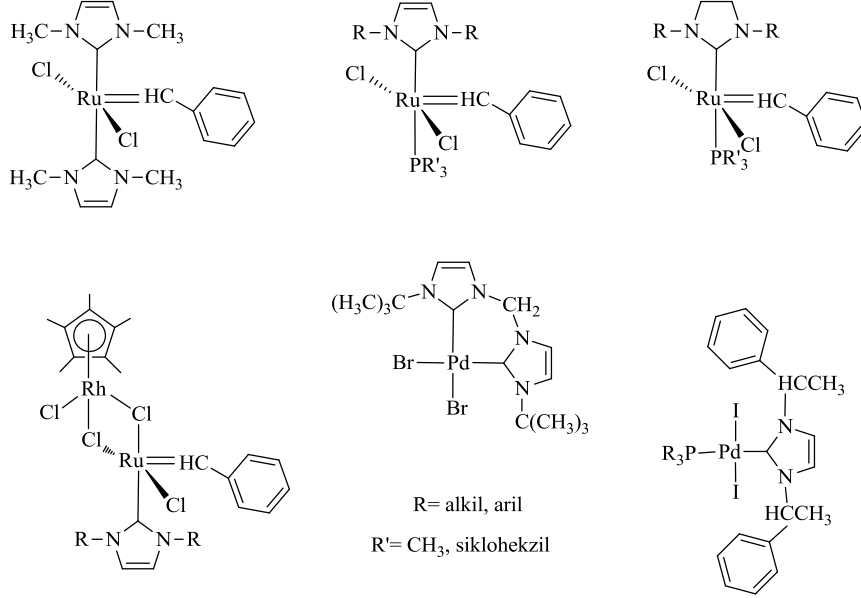
Olefin metatezi; olefinik (alken) bağların yer değiştirmesi tepkimesidir. Olefin metatez reaksiyonları polimer ve küçük moleküllerde C-C bağ oluşumu için son derece önemli bir katalitik reaksiyondur. Ru komplekslerinin gelişmesi ile sterik olarak etkili fosfin ligandları taşıyan ve Grubbs’ın ilk jenerasyon katalizörü olarakta bilinen  $[\text{RuCl}_2(=\text{C}(\text{H})\text{Ph})(\text{PCy}_3)_2]$  kompleksi (Şekil 2.18) ile olefin metatezinde önemli bir süreç başarı ile katedilmiştir (Schuster ve ark. 1997).



Şekil 2.18 Grubbs’ın ilk jenerasyon katalizörü olarakta bilinen

$[\text{RuCl}_2(=\text{C}(\text{H})\text{Ph})(\text{PCy}_3)_2]$  kompleksleri

Yukarıda verilen tepkimenin keşfi, ilaç ve polimer gibi ürünlerin sentezinde geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru ve Pd kompleksleri aşağıda verilmiştir (Oppenauer, 1937) (**Şekil 2.19**).

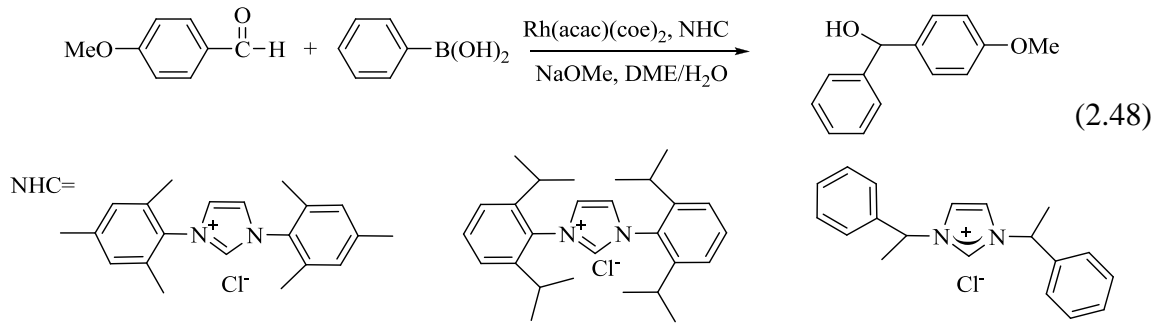


**Şekil 2.19** Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru ve Pd kompleksleri

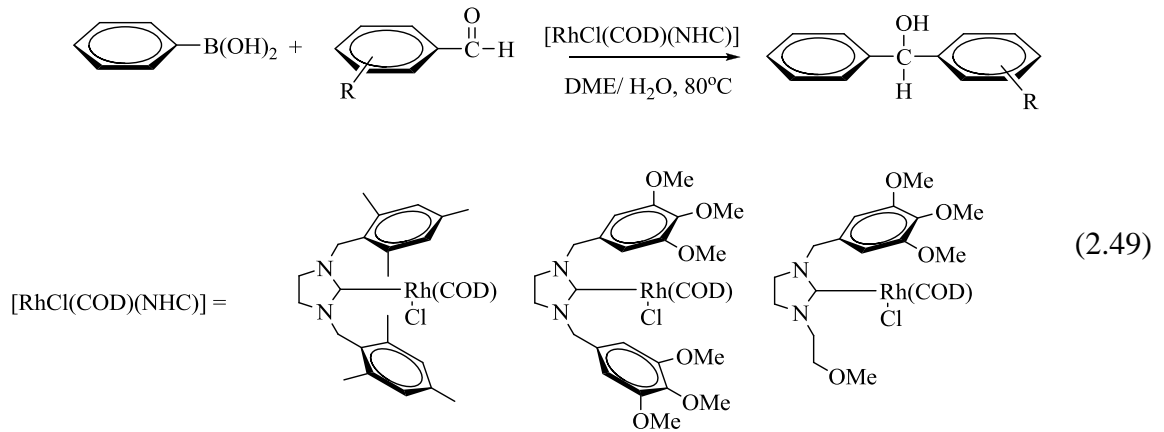
Halka açılma polimerizasyonu (ROMP), asiklik dien metatezi (ADMET) ve halka kapama metatezi (RCM) en iyi bilinen metatez çeşitleridir. Bu alandaki çalışmalar Grubbs ve Fürstner tarafından ileriye götürülmüştür (Grubbs, 1999; Furstner, 2001).

### 2.2.6. Aldehitlere boronik asitlerin katılması

NHC ligantları güçlü  $\sigma$ -donör zayıf  $\pi$ -alıcı olduklarından dolayı pek çok reaksiyonda geçiş metalleri için ligand olarak kullanılmışlardır. Rh(acac)(coe)<sub>2</sub> ile uygun NHC öncüllerinin etkileşmesi sonucunda oluşan homojen katalizörler, aldehitlere aril ve alkenil boronik asitlerin katılımı reaksiyonunu başarı ile katalizlemişlerdir. Hacimli aromatik gruplar taşıyan NHC ligandları oldukça iyi sonuçlar vermişlerdir. Buna nazaran N üzerinde alkil grupları taşıyan NHC liganları ile oluşan Rh kompleksleri daha az aktivite göstermişlerdir (Furstner ve ark. 2001) (**2.48**).

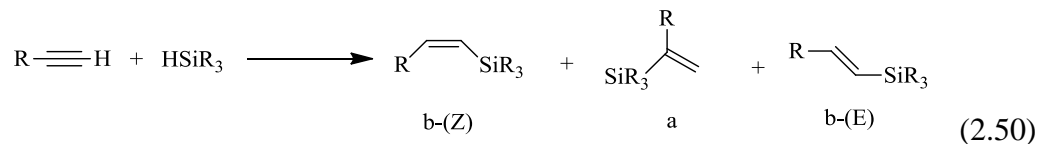


Özdemir ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda ise 1,3-bis(alkil veya aril)imidazolyum klorürler ile aldehitlere katılım reaksiyonları iyi sonuçlarla gerçekleştirilmiştir (Özdemir ve ark. 2004) (2.49).

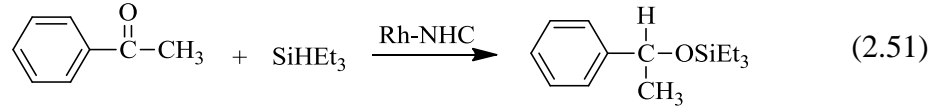


### 2.2.7. Hidrosilasyon

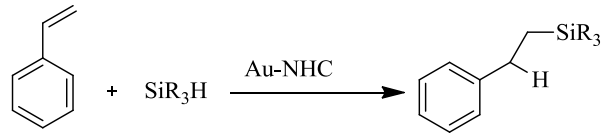
Hidrosilasyon reaksiyonları dendrimer, organik kimya, polimer kimyasında ve ketonların sekonder alkollere indirgenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Hem *-Z* hem de *-E* alkenilsilanların sentezi için yeni katalizörlerin hazırlanması hidrosilasyon reaksiyonları açısından önemlidir (2.50).



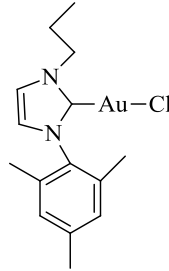
Yiğit ve çalışma grubu tarafından çeşitli kiral Rh kompleksleri hazırlanmış ve bu komplekslerin trietilsilanın ketonlara katılım reaksiyonlarındaki aktiviteleri incelenmiştir (Yiğit ve ark. 2005) (2.51).



Altın NHC kompleksleri stirenin hidrosilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Altın-NHC katalizörü ile  $\text{PhSiH}_2$  kullanıldığında 2 saatte %100 dönüşüm elde edilmiştir.  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  ve  $\text{Et}_3\text{SiH}$  'da dönüşüm azdır (Ray ve ark. 2008) (2.52).



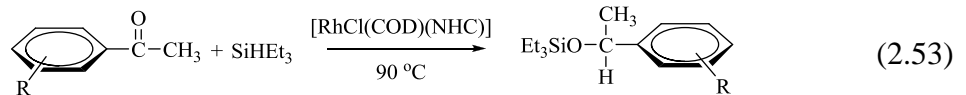
R= Ph, Ph-Me, Et



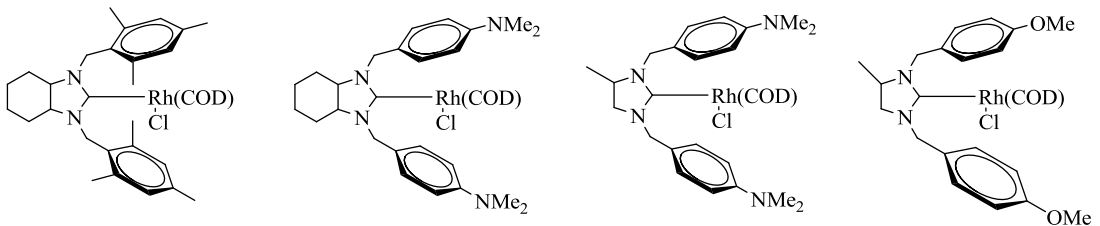
(2.52)

sentezlenen Au-NHC katalizörü

Çetinkaya-Özdemir grubu tarafından yürütülen çalışmalarda rodyum-1,3-dialkilperhidrobenzimidazol-2-iliden ve 1,3-dialkilimidazol-2-iliden kompleksleri sentezlenip bu komplekslerin ketonların hidrosilasyon reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiş ve iyi sonuçlar elde edilmiştir (Çetinkaya ve ark. 2005) (2.53).

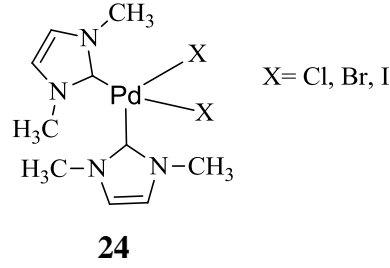


$[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})] =$

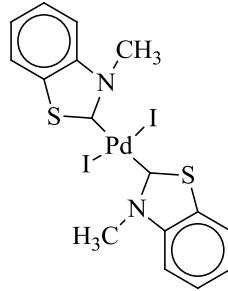


### 2.2.8. İyonik Sıvı Etkisi

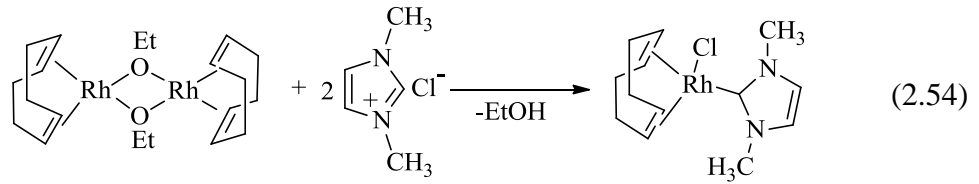
Katalitik C-C eşleşme tepkimelerindeki susuz iyonik sıvılar ile büyük ilerleme sağlanmıştır (McGuinness ve ark. 2001). Aril halojenürlerin Heck eşleşmesinde de görüldüğü gibi erimiş tetraalkilamonyum halojenürler (özellikle  $[N(C_4H_9)_4]Br$ ) standart çözümler (DMF, *N,N*-dimetilasetamid veya 1-metil-2-pirolidon) ile karşılaştırıldığında palladyum katalizör sisteminin kararlılık ve aktivitesini arttırmaktadır (Böhm ve ark. 2000). İyonik sıvılar NHC katalizörüyle (**24**) stiren ile brombenzenin eşleşmesinde dönüşümü % 20 den % 99'a kadar çıkarmıştır. Benzer etkiler düşük reaktivitedeki kloroarenler ile de gözlenmiştir.



İyonik çözümler nispeten pahalıdır. Ancak katalizör kaybı olmaksızın yeniden kullanılabilir. İyonik sıvı kavramı İtalyan grubu Calo ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Calo ve ark. 2001). Calo 3-hidroksi-2-metilen alkanatlar ile aril bromürlerin eşleşmesini gerçekleştirmek için benzotiyazol karben ligantlarının palladyum komplekslerini (**25**) kullanarak  $\beta$ -arilketonları iyi verimlerle elde etmişlerdir. (Calo ve ark. 2000).



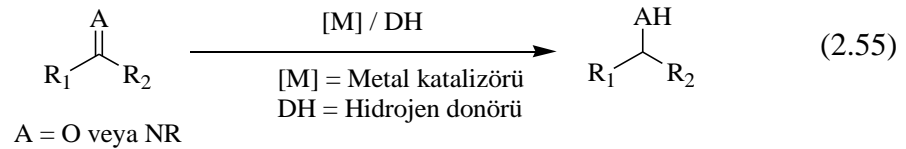
Benzer şekilde alkoksi rodyum kompleksinin iyonik sıvı ile tepkimesinden NHC türevi (**2.54**) oluşturulmuştur (Herrmann ve ark. 1996).



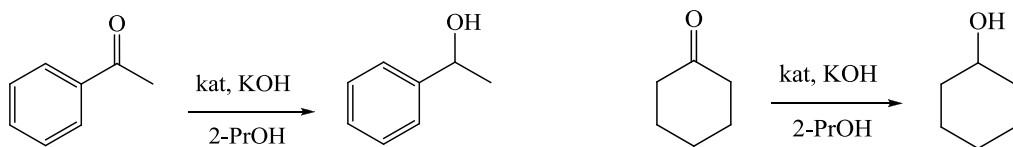
### 2.2.9. Hidrojen Transfer Reaksiyonları

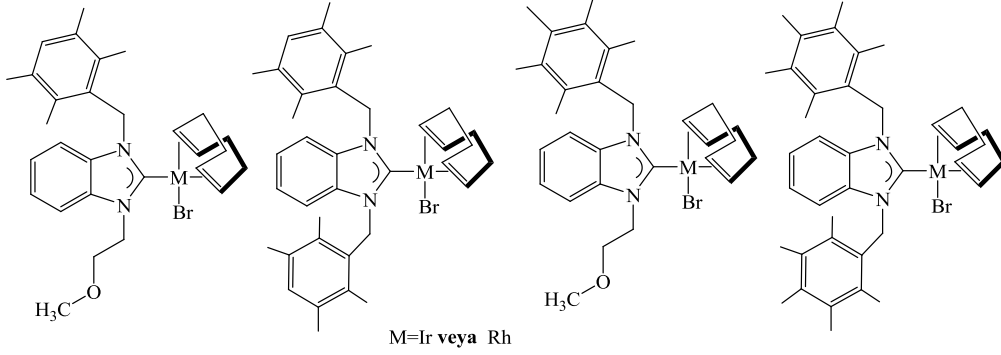
Organik bileşiklerin indirgenmesi hem laboratuvar hemde endüstriyel açıdan önemli sentetik işlemlerden birisidir. Çoklu bağların, anorganik veya organik sunucudan (gaz hidrojeninden başka), hidrojen katılmasıyla indirgenmesi hidrojen transferi veya transfer hidrojenasyonu olarak bilinir. Transfer hidrojenasyonu,  $H_2$  gazından başka, bir hidrojenin ( $H_2$ ; anorganik ya da organometalik kimyadaki) bir moleküle katılımıdır. Gaz  $H_2$ 'nin kullanma güçlüğü ve pahalılığı nedeniyle endüstride ve organik sentezlerde transfer hidrojenasyonu uygulanır. Transfer hidrojenasyonun en geniş uygulama alanlarından biri tetralin gibi sunucu çözümler kullanılarak kömürün sıvılaştırılmasıdır (Vyboishchikov ve ark. 2002).

Transfer hidrojenasyonu, hidrojen kaynağı olarak moleküler  $H_2$  yerine katalizör varlığında hidrojen sunucu kullanılması nedeniyle hidrojenasyonun farklı bir çeşididir (2.55).



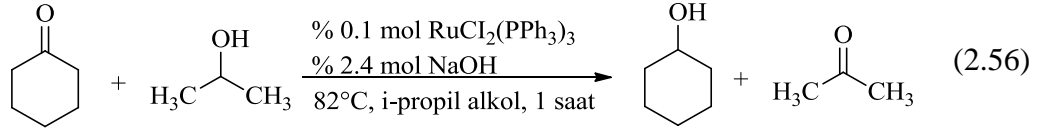
Çetinkaya ve arkadaşları benzimidazol-2-iliden ligantlarından hazırlanan  $M(\text{OMe})(\text{cod})_2$  ( $M=\text{Ir}, \text{Rh}$ ) kompleksleri ile transfer hidrojenasyonu yapmışlar. En yüksek aktiviteyi sterik hacmi en az olan unsimetrik  $N,N'$ -substitüye benzimidazol-2-iliden ligandlı iridyum kompleksi göstermiştir (Çetinkaya ve ark. 2005) (Şekil 2.20). Keton olarak asetofenon ve sikloheksanon kullanılmıştır.



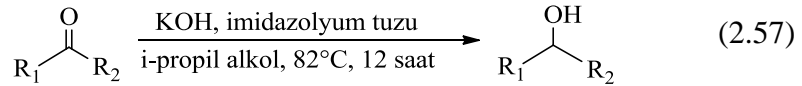


**Şekil 2.20** Benzimidazol Rh ve Ir kompleksleri

1991’de Backwall,  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  katalizli hidrojen transfer reaksiyonu üzerine bazın etkisini incelemiştir. Bazın varlığında 1 saat sonunda dönüşümün % 89 olduğunu ve bazın yokluğunda 6 saat sonunda dönüşümün %1’in altında olduğunu tespit etmiştir (Backwall, 1991) **(2.56)**.



Monisola ve çalışma arkadaşları tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada imidazolyum tuzunun hidrojen transfer reaksiyonları üzerindeki aktivitesi incelenmiştir. Substrat olarak ise siklobütanon, *p*-kloroasetofenon, *p*-floroasetofenon, siklopentanon, 2-metil hekzanon, 4-metilsikloheksanon, 2-pentanon kullanılmıştır. Monisola yaptığı bu katalitik çalışmada %3 ve %100 arasında dönüşüm elde etmiştir. Bu karben tuzu en iyi aktiviteyi *p*-kloroasetofenona karşı gösterirken, en düşük aktiviteyi 2-metilhekzanona karşı göstermiştir (Monisola ve ark. 2012) **(2.57)**.



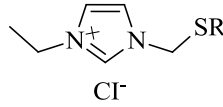


## 2.3. NHC'lerin Tıbbi Uygulamaları

### 2.3.1. Antimikrobiyallar Olarak İmidazolyum Tuzları

NHC-metal kompleksleri tıbbi ilaçlar olarak kullanılmadan önce, imidazolyum tuz öncülleri tıbbi uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktaydı. İmidazolyum tuzları metal-karben kompleksleri için öncül olarak kullanılmakla beraber NHC-metal komplekslerinin indirgenmesinde ara ürün olarak kullanılmaktadır. Daha sonra çeşitli *N*-süstitüye imidazolyum tuzlarının antimikrobiyal ve antifungal yani mantar önleyici özellikleri araştırılmıştır.

Pernak ve çalışma arkadaşları 3-alkiltiyometil-1-etilimidazolyum klörürlerin çeşitli antimikrobiyal etkilerini test etmişlerdir (Pernak ve ark. 1996) (**Şema 2.12**).



26a	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
26b	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
26c	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
26d	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
26e	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
26f	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>

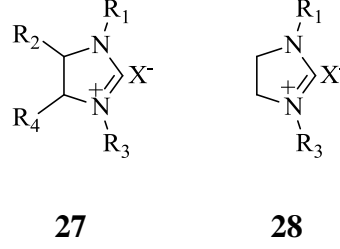
#### Şema 2.12 Pernak tarafından sentezlenen karben öncülleri

Pernak ve çalışma arkadaşlarının bu çalışmada yaptığı antimikrobiyal etkiler, bir gecelik inkubasyondan sonra bakterilerin gözle görülebilir derecedeki büyümelerinin minimum inhibisyon miktarı (MIC) kadar yani minimum derecede inhibitör aktivite gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Antimikrobiyal aktivite *Staphylococcus Aureus*, *Gaffkya tetragena*, *Sarcina Lutea*, *Klebsiella Pneumoniae*, *Serratia*, *Marcescens*, *Rhodothorula Glutinis* ve *Bacillus Subtilis*'e karşı incelenmiştir.

Antimikrobiyal aktiviteler, farklı alkil süstitüentler içeren imidazolyum tuzlarının hidrofobik sonuçlarına göre belirlenmiştir. Sonuç olarak **1d** ve **1e** imidazolyum tuzları analoglarına göre daha yüksek aktivite göstermiştir. Minimum inhibitör konsantrasyonu (MIC) değerlerine bakıldığında mikrogram açısından **1d** tuzu için 1.13-11.9 µg/mL iken **1e** tuzu için 0.69-46 µg/mL olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak alkil zinciri uzun olan bileşikler daha fazla antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Bu çalışmadan sonra Pernak

$\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  ve  $\text{Cl}^-$  olmak üzere üç farklı anyon taşıyan 3-alkoksimetil-1-metilimidazolyum tuzlarının bir serisini incelemiştir (Pernak ve ark. 2003).

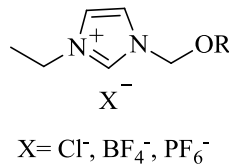
Çetinkaya ve çalışma arkadaşları 1,3-diazolyum tuzlarının ve pirimidinyum tuzlarının lipofil süstitüentlerinin, anyonlarının ve temel süstitüentlerinin antimikrobiyal aktiviteye etkisini incelemiştir (Çetinkaya ve ark. 2002) (**27** ve **28**).



Çetinkaya ve grubu bu çalışmaları sırasında her iki tuzu (**27**) ve (**28**) *E. Coli*, *Staph. Epidermidis*, *Staph. Aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Enterobacter cloacae*, *P. Aeruginosa* ve *C. Albicans* bakterileri üzerinde test etmişlerdir. Ayrıca elde edilen sonuçlar  $\beta$ -lactam ve ampicillin antibiyotikleri ile karşılaştırmışlardır. **27** numaralı tuzdaki her iki azot atomuna bağlı olan mestilmetil grubunun oluşturduğu karben tuzunun Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere karşı antimikrobiyal aktiviteyi arttırdığı gözlenmiştir.

Halka büyüklüğü tuzların antimikrobiyal aktiviteleri üzerinde önemli derecede rol oynamaktadır. İmidazolyum tuzları pirimidinyum tuzlarına göre daha fazla aktif rol oynamaktadır.

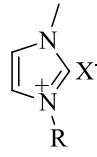
Pernak ve arkadaşları  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  ve  $\text{Cl}^-$  olmak üzere üç farklı anyon taşıyan 3-alkoksimetil-1-metilimidazolyum tuzlarının bakteri ve mantarlara karşı antimikrobiyal etkilerini incelemiştir (Pernak ve ark. 2003) (**Şema 2.13**).



**Şema 2.13** Pernak tarafından sentezlenen farklı anyon taşıyan 3-alkoksimetil-1-metilimidazolyum tuzları

Pernak ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmalar sonucunda sentezledikleri bütün tuzların bakteriyellere ve fungallara karşı aktivite gösterdiklerini gözlemlemişlerdir. Fakat alkil zinciri uzun olan tuzlar diğerlerinden daha fazla aktivite göstermiştir. Buna karşılık anyon değişikliği tuzların antimikrobiyal aktivitesini değiştirmemiştir.

Son zamanlarda yapılan bir çalışmada Huen Lee ve çalışma arkadaşları kuaterner imidazolyum tuzları serisini sentezlemişlerdir ve bu tuzların antimikrobiyal etkilerini test etmişlerdir (Elsome ve ark. 1996) (**Şema 2.14**).



	<u>R</u>	<u>X<sup>-</sup></u>
29a	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Br-
29b	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Cl-
29c	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Br-
29d	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	Cl-
29e	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	Br-
29f	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	Br-

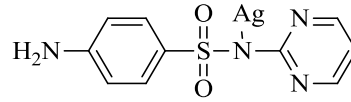
**Şema 2.14** Lee tarafından sentezlenen kuaterner imidazolyum tuzları

Huen Lee ve çalışma arkadaşları sentezledikleri tuzların *Bac. subtilis*, *Staph. Epidermidis*, *Staph. Aureus*, *E. Coli* ve *C. Albicans* bakterine karşı mikrobiyal etkilerini test etmişlerdir. En etkili mikrobiyal etkiyi **29c** ve **29f** tuzlarında gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak uzun alkil zincirine sahip ya da sterik olarak hacimli gruplara sahip olan hidrofobik alkil süstitüentlerin imidazolyum tuzları mikrobiyal aktiviteyi artırıcı özellik göstermektedirler.

#### 2.4. Gümüş Komplekslerinin Tıbbi Kullanımları

17 ve 18. yüzyıldan beri, gümüş, özellikle gümüş nitrat etkili bir antimikrobiyal ajan olarak bilinir. Gümüş nitratın popüler olmasından sonra kronik yüz yaralarının tedavisinde, açık yaraların tedavisinde kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca 19. yüzyılın sonlarına doğru ise gümüş nitrat iltihapların tedavisinde etkili bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır.

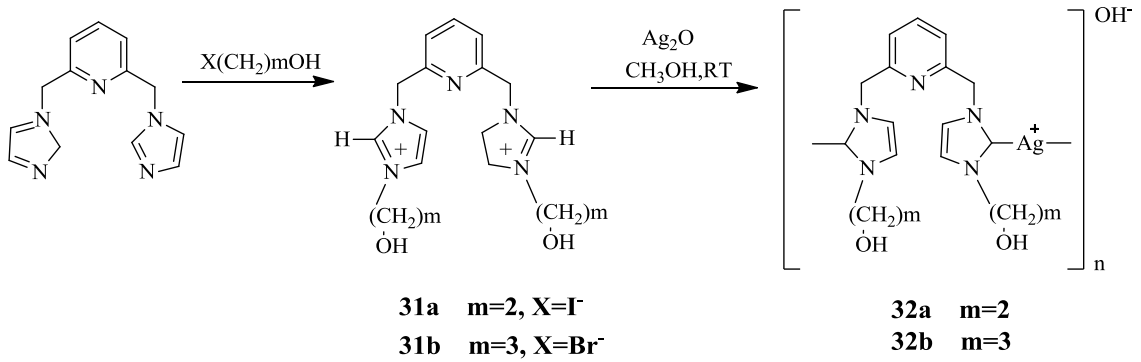
Alman C.F.Crede yeni doğanlarda oluşan göz iltihapını engellenmek için profilaktik %2'lik gümüş nitrat göz solüsyonunu geliştirmiştir. İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra penisilin ve diğer antibiyotiklerin ortaya çıkması gümüş antibiyotiklerinin kullanımını azaltmıştır. Bir süre sonra *P. Aeruginosa*, *Proteus mirabilis* ve *Proteus morgai* gibi dirençli bakteriler ortaya çıkmıştır ve Moyer tarafından 1965 de yeniden gümüş nitratin kullanımı artmaya başlamıştır. Gümüşün bir çok bakteriye karşı etkili olmasının anlaşılmasından sonra 1880 yılında 1968 yılında Fox tarafında gümüş sulfadiazin geliştirilmiş ve bu yanık tedavilerinde en çok kullanılan ve en etkili olan maddelerden biri olmuştur (Melaiye ve ark. 2005). Fakat gümüş antibiyotiklerinin tekrar kullanılması Fox tarafından gümüş sülfadiazinlerin keşfedilmesi ile başlamıştır (Richard ve ark. 1987). Gümüş sülfadiazin (**30**) yanık yaralarının tedavisinde kullanılmıştır.



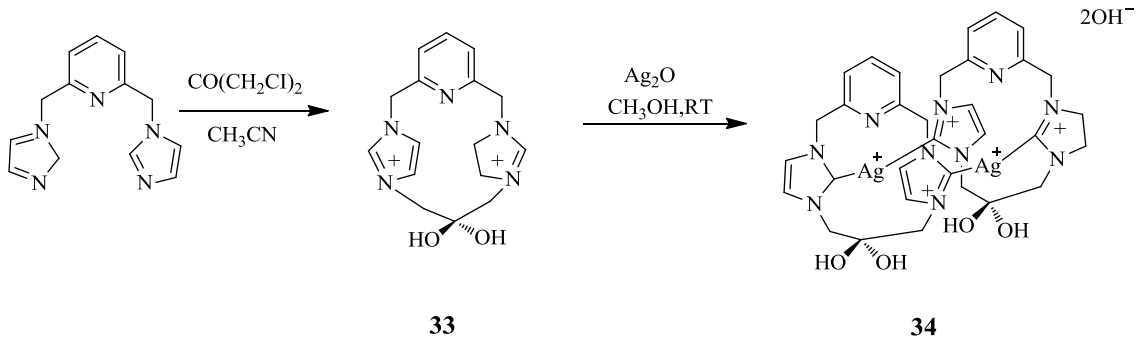
**30**

Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere karşı gümüşün sitotoksik etkisi uzun zamandır bilinmesine rağmen aktivitenin mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Gümüş insanlar için toksit olmamasına rağmen, gümüşe uzun süre maruz kalan insanlarda göz, deri yada her ikisindeki pigmentlere zarar verebilir. Bu karakteristik mavi-siyah yara gümüş sülfür vermek için yaralardaki proteinler ve membran ile gümüş iyonlarının etkileşimi ile oluşur (Lansdown, 2002). Bu durumdan sonra gümüş absorplanır ve vücudun farklı yerlerine yani gözde, iç organlarda, el, ayak yüz, tırnak gibi güneşe maruz kalan yerlerine taşınır. Buna rağmen gümüşün diğer metallerle karşılaştırıldığında en az toksit metallerden biri olduğu görülmektedir.

Youngs tarafından 2004 yılında ilk Ag(I)-NHC kompleksinin *E.Coli*, *Staph. Aureus* ve *P. Aeruginosa* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivitesi test edilmiştir (Melaiye ve ark. 2004). Kelat ligantlar (**31a** ve **31b**) 3-bromopropanol ya da 2-iyodoetanol ile 2,6-bis(imidazolmetil)pridinin reaksiyonu ile hazırlanmıştır. **32a** ve **32b** gümüş kompleksleri su ya da sulu metanolda Ag<sub>2</sub>O ile **31a** ve **31b**'nin reaksiyonu ile elde edilmiştir.

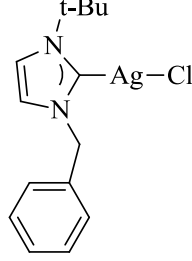


**32a** ve **32b** komplekslerinin minimum inhibitör konsantrasyonu (MIC) *E.coli*, *Staph. Aureus* ve *P. Aeruginosa* bakterilerine karşı etkisine bakılmıştır.  $AgNO_3$  referans olarak kullanılmıştır. Aynı grup gümüş kompleksleri Luria broth(LB) kültüründe çözülerek sonuçlar  $AgNO_3$  ile karşılaştırılmış ve **32a** ve **32b** komplekslerinin en iyi antimikrobiyal aktivite gösterdiği gözlenmiştir. **31a** ve **31b** komplekslerinin ise kansere karşı aktivitesi test edilmiştir fakat bu komplekslerin rahim kanserine karşı aktivite göstermediği gözlenmiştir.



**33** Numaralı kompleks tıbbi türde bir polimere yerleştirilmiştir. Bu polimer su içerisinde kendi ağırlığının yaklaşık %150'si daha fazla suyu absorblama yeteneğine sahiptir. Daha sonra bu gümüş kompleksi hidrofilik polimerle kaplanarak yara olan yerlere sürülmüştür. Bu kompleks polimeri yaranın olduğu kısma nem sağlayarak yaranın iyileşmesini hızlandırıcı etki yapmıştır. Gümüş kompleksi ile kaplanmış bu polimerin antimikrobiyal aktivitesi *E.Coli*, *Staph. Aureus* ve *P. Aeruginosa* bakterilerine karşı incelenmiştir. Gümüş ile kapsüllenmiş polimerin antimikrobiyal aktivitesinin, gümüş ile kapsüllenmemiş kompleksin aktivitesinden daha iyi olduğu gözlenmiştir.

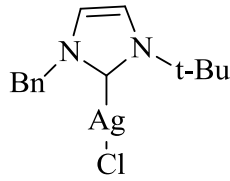
Ghosh önemli antimikrobiyal etkiye sahip olan (NHC)AgCl (**35**) komplekslerinin nasıl sentezlendiğini ve aktivite etkisi olarak nasıl etkilediğini araştırmıştır.



**35**

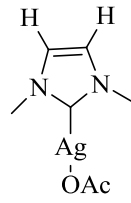
Ghosh kompleks **35** i 1-benzil-3-*t*-bütilimidazolyum klorür tuzunun diklormetan içinde Ag<sub>2</sub>O ile tepkimesi sonucunda sentezlenmiştir. Kompleks **35**'in antimikrobiyal aktivitesi *Bac.Subtilis* ve *E.Coli* bakterisi üzerinde test edilmiştir. Bu kompleks Gram pozitif *Bac.Subtilisin* çoğalmasını inhibe etmesine rağmen Gram negatif *E.Coli* bakterisinin üremesine etki göstermemiştir.

Youngs ve arkadaşları tıpta Ag(I)-NHC'lerin kullanılmasına öncülük etmişlerdir. Ag(I)-NHC'ler çözelti içinde serbest Ag iyonlarının hareketini yavaşlatır. Suda çözünebilen NHC kompleksleri çözelti içinde serbest iyonları hareketini yavaşlattığı için bakteriyel aktivite gösterirler. Kafein türevli Ag(I)-NHC kompleksleri antimikrobiyal aktivite göstermiştir. *Bacillus Subtilis* ve *Escherichia Coli* bakterilerine karşı **36** kompleksinin antimikrobiyal aktivitesi farklı zamanlarda bakteriler büyütülerek ölçülmüştür.

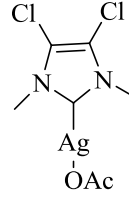


**36**

Gram pozitif *Bacillus Subtilis* bakterisinin üremesini **36** kompleksi inhibe etmiştir fakat Gram negatif *Escherichia coli* bakterisine karşı antimikrobiyal aktivite göstermemiştir.

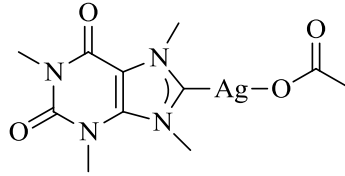


37



38

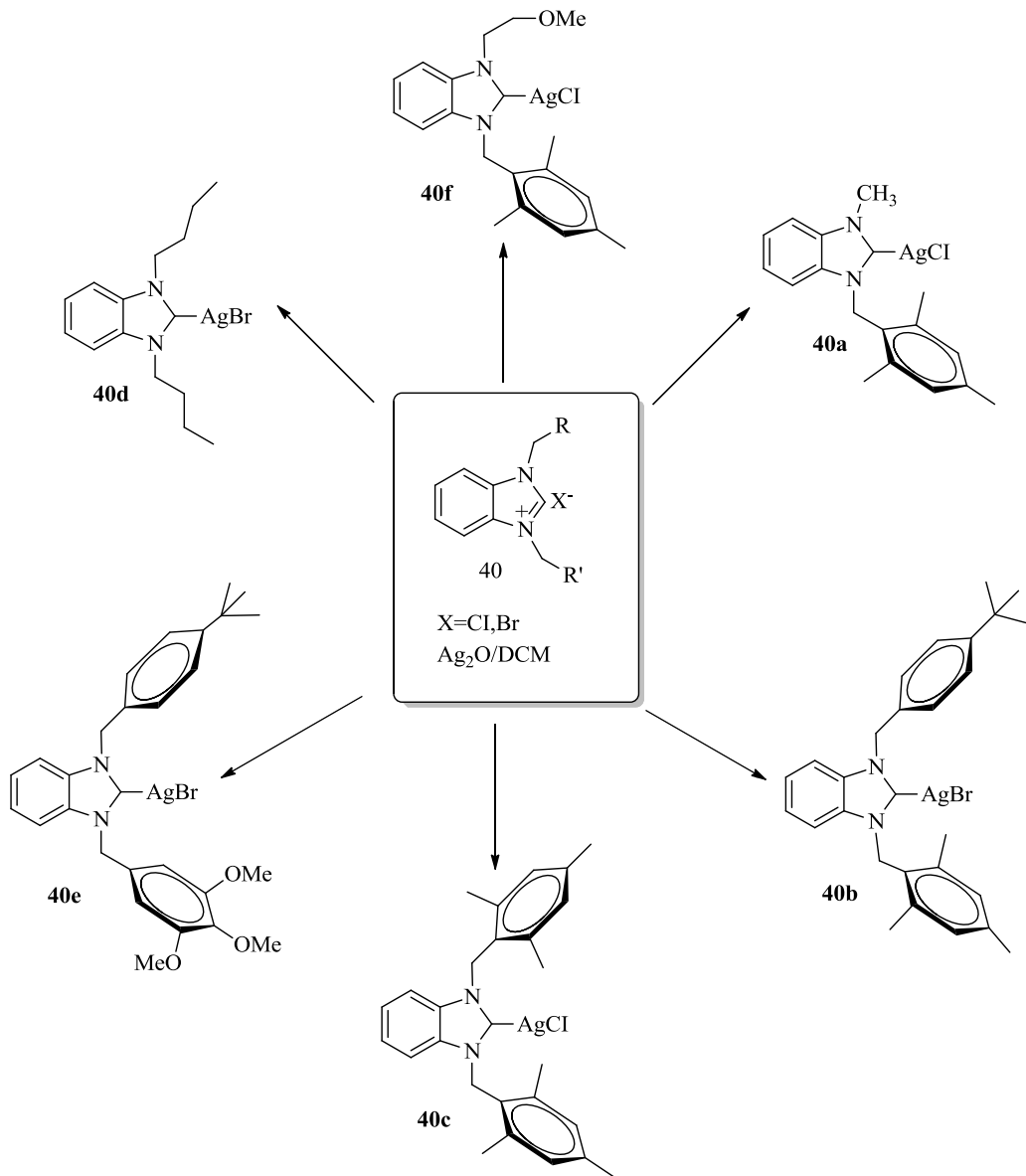
**37** ve **38** numaralı kompleksler ise suda çözünen komplekslerdir. Bu kompleksin kronik akciğer enfeksiyonu ve safra kesesi dokuları ile ilgili bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite gösterdiği gözlenmiştir.



39

Ksantinler, siklik adenozin monofosfat fosfodiesterazların (cAMP) inhibe etmesi sonucu düz kasların dinlenme süresini artırır, merkezi sinir sistemini uyarır ve diüretik olarak tıpta kullanılır. Metilenmiş kafein türevleri DMF içerisinde metil iyot ürününün aşırısı ile reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Oluşan bu imidazolyum tuzu suda çözünebilir ve havaya karşı hassas değildir. Bu tuzun metanol içerisinde AgOAc ile reaksiyona girmesiyle gümüş kompleksi yani kompleks **39** oluşmuştur. Bu gümüş kompleksinin antimikrobiyal aktivitesi incelenmiş ve sonuçta *E.Coli* bakterisine ve mantarlara karşı aktif olduğu görülmüştür.

2010 yılında Özdemir ve çalışma arkadaşları tarafından antimikrobiyal aktiviteye sahip yeni Ag-NHC kompleksleri sentezlenmiştir (**Şema 2.15**) ve sentezlenen bu komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri test edilmiştir (Özdemir ve ark. 2010).



**Şema 2.15** Özdemir ve grubu tarafından antimikrobiyal aktivite testi yapılan Ag-NHC kompleksleri

Ag-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktivitesi 800-25mg/mL konsantrasyonlarında sonuç gösterirmiştir ve bakteri, mantarlara karşı test edilmiştir. Yeni sentezlenen bu kompleksler Gram-negatif, Gram-pozitif bakteri ve mantarlara karşı aktivite göstermiştir.

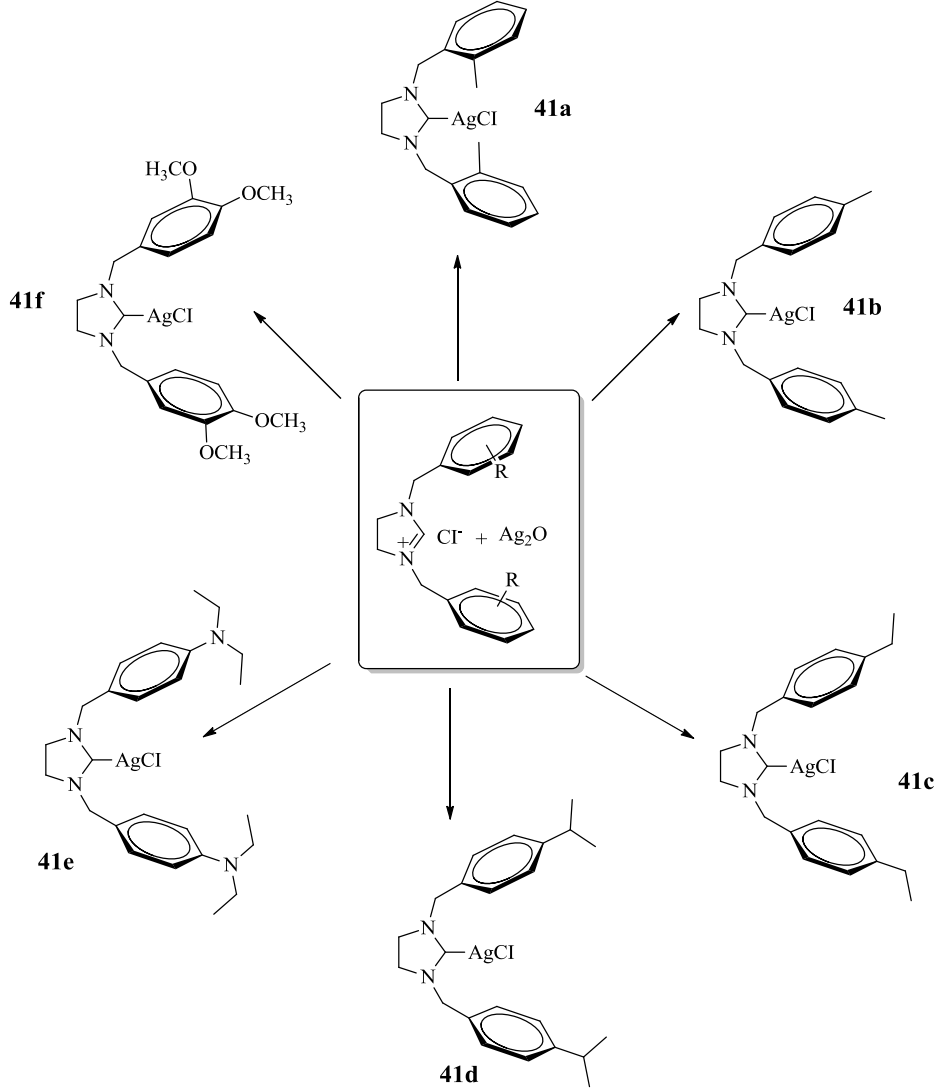


Bakteriler	40a	40b	40c	40d	40e	40f
<i>E.coli</i>	100	800	400	400	50	25
<i>Staphy.aureus</i>	200	100	400	800	50	50
<i>Entero.faecalis</i>	200	100	400	800	50	50
<i>Pseu.aeruginosa</i>	100	800	400	400	50	50
<i>Cand.albicans</i>	100	100	200	400	50	50
<i>Cand.tropicalis</i>	100	50	200	400	50	25

**Şema 2.16** Ag-NHC komplekslerinin Minimal inhibitör konsantrasyonları (MIC)  
(mg/mL)

Tabloya bakıldığında **40e** ve **40f** Ag-NHC komplekslerinin Gram-negatif ve Gram-pozitif bakterilerdeki MIC değerleri 25 ve 50 µg/mL olduğundan dolayı bakterilere karşı en iyi aktivite gösteren komplekslerdir. Kompleks **40b** nin ise Gram-pozitiflere karşı gösterdiği MIC değeri 50 µg/mL olduğundan dolayı en az aktivite gösteren komplekstir.

Gürbüz ve çalışma arkadaşları 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada imidazolidinyum tuzlarından yeni Ag-NHC komplekslerini sentezlemişlerdir. Yeni sentezlenen bu imidazolidin-Ag komplekslerinin bakterilere karşı antimikrobiyal aktiviteleri test edilmiştir (Gürbüz ve ark. 2010) (**Şema 2.17**).



**Şema 2.17** Gürbüz ve grubu tarafından antimikrobiyal aktivite testi yapılan Ag-NHC kompleksleri

Bakteriler	41a	41b	41c	41d	41e	41f	Ampicillin	Ciprofloxacin	Fluconazole
<i>E.coli</i>	100	200	200	200	100	100	3.12	1.56	-
<i>Staphy.aureus</i>	100	200	200	100	100	100	3.12	0.39	-
<i>Entero.faecalis</i>	100	200	200	100	100	100	1.56	0.78	-
<i>Pseu.aeruginosa</i>	100	200	200	200	100	100	-	3.12	-
<i>Cand.albicans</i>	50	100	6.25	100	25	50	-	-	3.12
<i>Cand.tropicalis</i>	12.5	50	6.25	100	25	6.25	-	-	3.12

**Şema 2.18** Ag-NHC komplekslerinin Minimal inhibitör konsantrasyonları (MIC) (mg/mL)

Tabloda görüldüğü gibi Ag-NHC komplekslerinin bakterilere karşı minimal inhibitör konsantrasyonlarının 200-6.25 µg/mL değerleri arasında olduğu gözlemlenmiştir. Bu komplekslerin mantarlara karşı gösterdikleri minimal inhibitör konsantrasyonları ise 6.24 ve 100 µg/mL değerleri arasında olduğu gözlemlenmiştir. Tüm kompleksler 100-200 µg/mL MIC arasında Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilere karşı aktivite göstermişlerdir. **41a**, **41c** ve **41f** kompleksleri *C.albicans* ve *C.tropicalis* bakterilerine karşı diğer komplekslere göre daha yüksek aktivite göstermişlerdir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen bazı bileşikler havanın nemi ve oksijenine karşı hassas olduklarından dolayı tüm deneyler inert atmosferde Schelenk tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Tepkimelerde kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki hava ve nem uzaklaştırılıp azot gazıyla dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler, kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı.

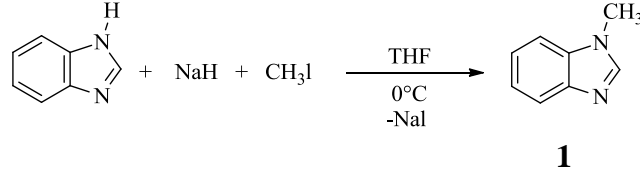
Tepkimelerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler: soydum hidrür, sodyum hidroksit, magnezyum sülfat, kalsiyum sülfat dihidrat, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür, 4-metilbenzil klorür, 2-metilbenzil klorür, 2,4,6 trimetilbenzil klorür, 2-morfolinetil klorür hidroklorür,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , diklorometan, dietil eter, metanol, hekzan, etil asetat, N’N-dimetil dormamid, tetrahidrofuran (Muller Hilton Broth Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir). Laboratuvarımızda sentezlenen reaktifler:  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ .

Bütün bileşiklerin saflıkları spektroskopik olarak kontrol edildi. NMR spektrumları, Bruker 400 MHz NMR’inde Gaziosmanpaşa Üniversitesi’nde alındı. Çözücü ve iç standart olarak  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}^6$  ve  $\text{D}_2\text{O}$  kullanıldı. FT-IR spektrumları KBr ile hazırlanarak Jasco 430 FT/IR spektrometresinde  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında alındı. Erime noktaları Elektrotermal 9100 Erime Noktası Tayin Cihazıyla belirlendi. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System de kolon uzunluğu 30 metre, kolon çapı 0.32 mm ve kolon dolgu büyüklüğü  $0.25\text{ }\mu\text{m}$ , sıcaklık aralığı  $60\text{ }^\circ\text{C}$  den  $325\text{ }^\circ\text{C}$  olan HP-5 kolonu ile yapıldı.

### 3.1. 1-(Metil) sübsititüye Benzimidazolyum ve 1-(etil morfolin) Sübsititüye Benzimidazolyum NHC Öncüllerinin Sentezi

#### 3.1.1. 1-(Metil) sübsititüye Benzimidazolyum NHC Öncüllerinin Sentezi

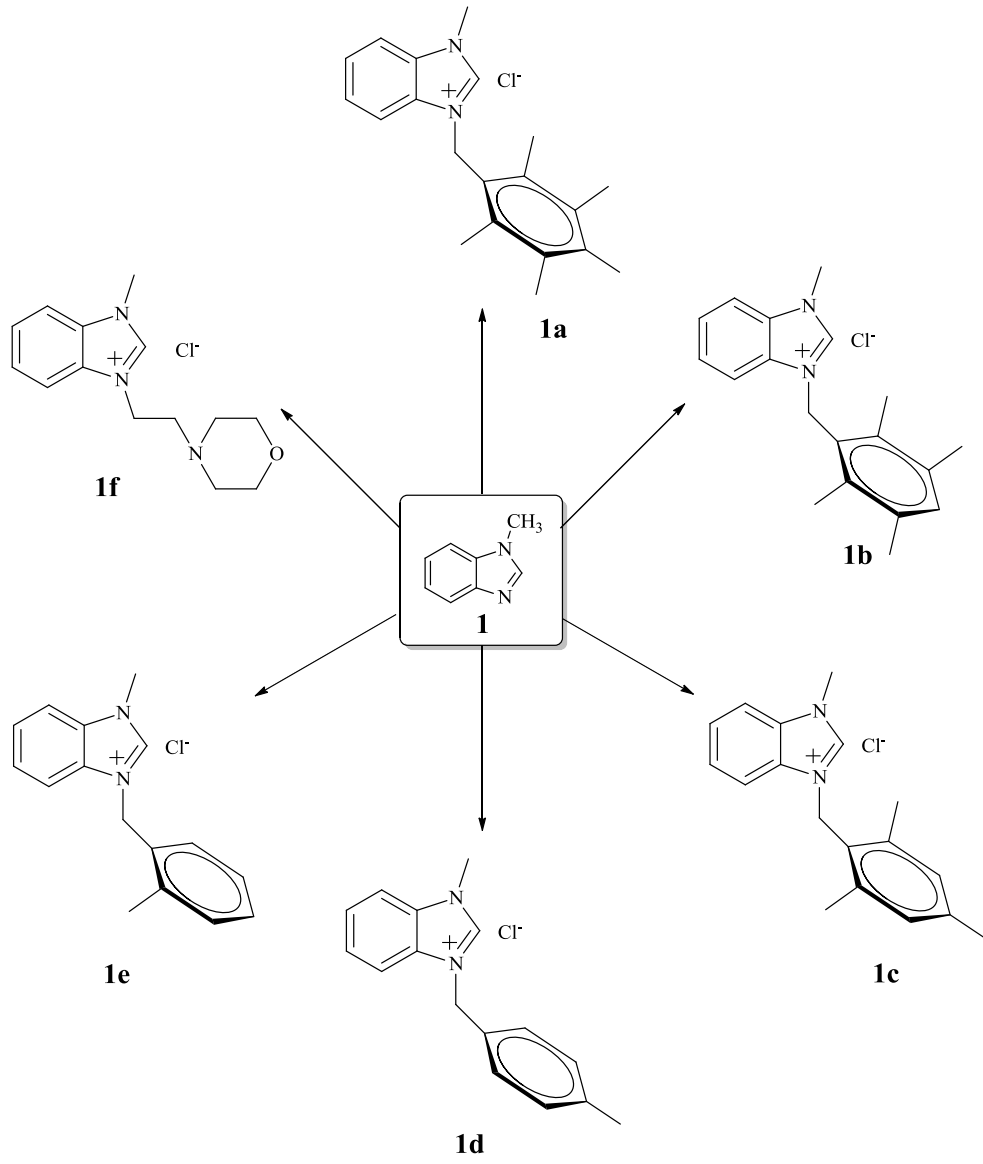
##### 3.1.1.2. 1-(Metil)benzimidazol Sentezi



Benzimidazol (12 gr; 10 mmol) ve sodyum hidrür NaH (2.43 g; 10 mmol) bir balona konularak 60 mL tetrahidrofuran içerisinde çözülerek 0°C sıcaklığında bir saat karıştırıldı. 1 saat sonra üzerine iyodometan (14.41 g; 1.1 mmol) eklendi ve 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. 2 saat reflüks edildikten sonra çöken NaI süzüldü ve THF vakumda uzaklaştırıldı. Ürün vakumda damıtılarak saflaştırıldı. Verim: % 87 (11.6 g)

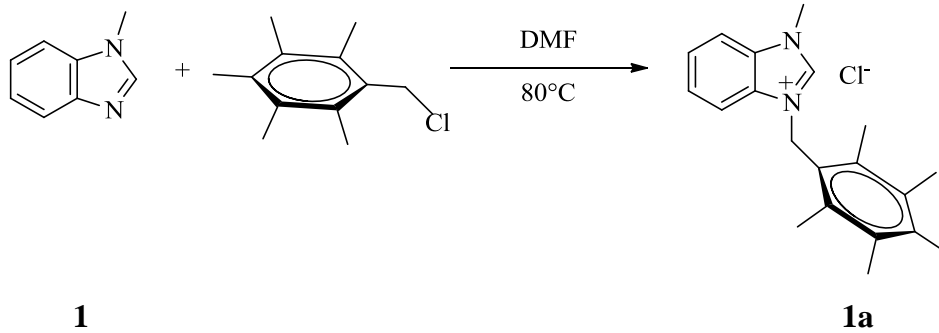
1-(Metil)benzimidazol çeşitli alkil halojenürlerle etkileştirilerek 1-(metil) benzimidazolyum tuzları yüksek verimler ile sentezlendi (**1a-f**) (Şema 3.1).

Özdemir ve grubu tarafından 1-(metil)-3-(2,4,6 tri metilbenzil) benzimidazolyum yani **1c** numaralı karben öncülü sentezlenmiştir (Özdemir ve ark. 2010).



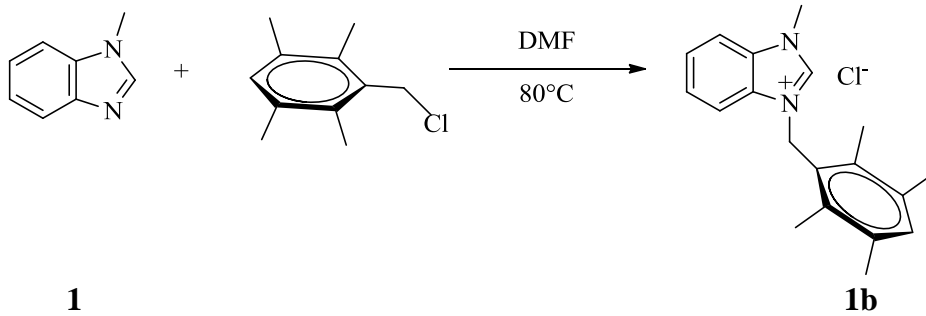
Şema 3.1. Sentezlenen 1-(Metil)benzimidazolyum tuzları

### 3.1.1.3. 1-(Metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1a



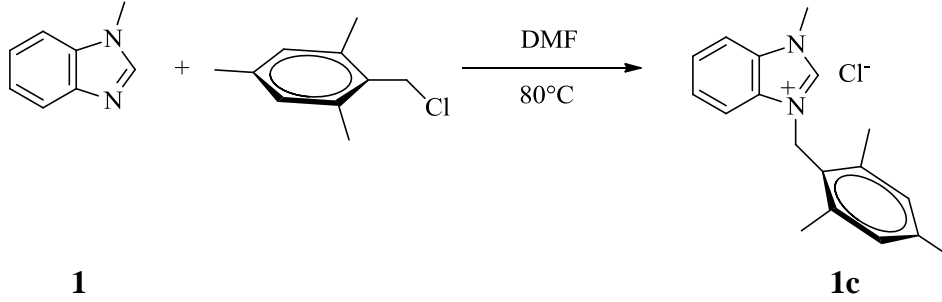
1-(Metil)benzimidazol (**1**) (1.15 g; 8.7 mmol) ve 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür (1.8 g; 9.1 mmol) 4 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde çözüldü. 80°C de 2 gün boyunca karıştırıldı. 2 gün sonunda katı çöktü. Oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımı üzerine dietil eter (15 mL) eklendi. Elde edilen beyaz renkli katı süzülüp dietileterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklorometan/ dietileter ile kristallendirildi. Verim: % 98 (2.84 g), e.n: 257°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1467 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Cl}$ : C, 73.04; H, 7.66; N, 8.52; bulunan: C, 73.10; H, 7.80; N, 8.65

### 3.1.1.4. 1-(Metil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1b



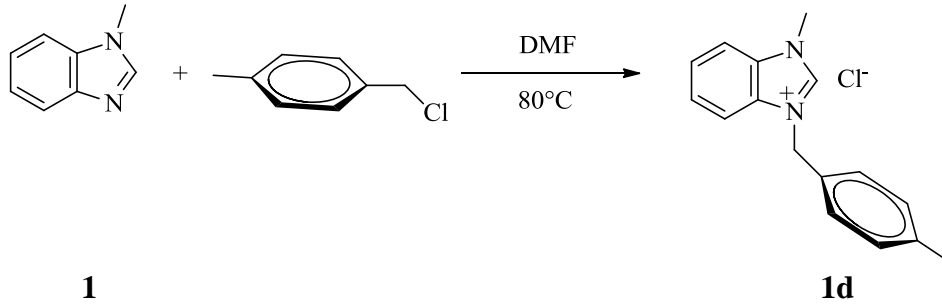
1-(Metil)benzimidazol (**1**) (0.7 g; 5.2 mmol) ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür (1 g; 5.5 mmol) 4 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde çözüldü. 80°C de 2 saat içerisinde renk beyaza döndü ve katılaşma meydana geldi. Oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımı üzerine dietil eter (15 mL) eklenerek elde edilen beyaz renkli katı süzülüp dietileterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklorometan/ dietileter ile kristallenme yapıldı. Verim: % 94 (1.6 g), e.n: 256-258°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1471 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}$ : C, 72.48; H, 7.36; N, 8.90; bulunan: C, 72.60; H, 7.45; N, 9.02

### 3.1.1.5. 1-(Metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1c



1-(Metil)benzimidazol (**1**) (1.2 g; 9.0 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorür (1.5 g; 8.9 mmol) 4 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde çözüldü. 80°C de 2 gün boyunca karıştırıldı. Katılaşma meydana gelmedi. Oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımı üzerine dietil eter (15 mL) eklenerek oluşan sarı renkli katı süzülüp dietileter ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklorometan/ dietileter ile kristallendirme yapıldı. Kristaller dietileter (2x10 mL) ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim : % 97 (2.65 g), e.n: 229-231°C,  $\nu_{(CN)}= 1455 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl}$ : C, 71.87; H, 7.04; N, 9.31; bulunan: C, 72.01; H, 7.21; N, 9.95

### 3.1.1.6. 1-(Metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1d

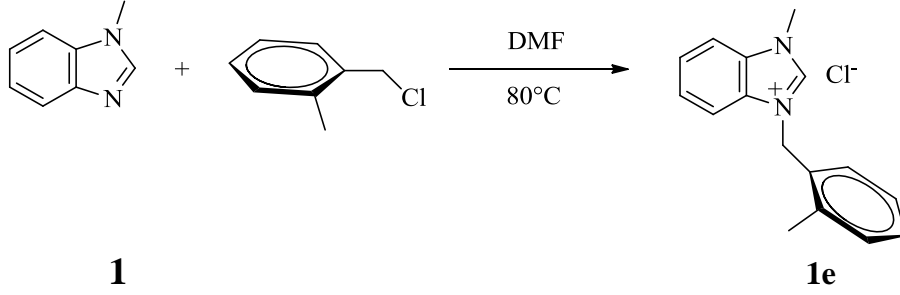


1-(Metil)benzimidazol (**1**) (1 g; 7.5 mmol) ve 4-metilbenzil klorür (1 g; 7.1 mmol) 4 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde çözüldü. 80°C de 2 gün karıştırıldı. Fakat katılaşma olmadı. Daha sonra üzerine 15 mL eter eklenip, 1 gece oda sıcaklığında karıştı ve açık pembe renkli katı meydana geldi. Oluşan katı süzülüp dietileter ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklorometan/ dietileter ile kristallendirme yapıldı. Kristaller dietileter ile yıkanıp (2x10 mL) vakumda kurutuldu. Verim: % 95 (2 g), e.n: 223-225°C,  $\nu_{(CN)}=$



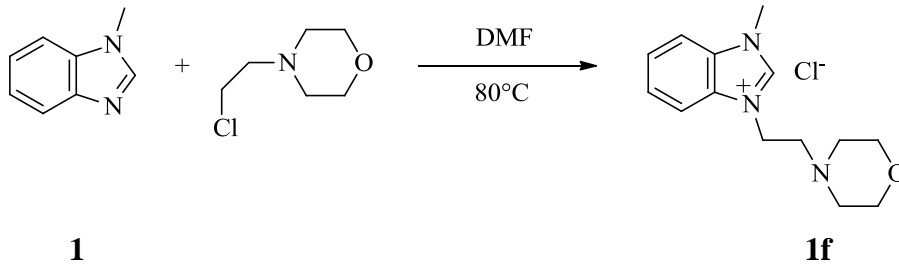
1452  $\text{cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$ : C, 70.45; H, 7.36; N, 8.90; bulunan: C, 70.60; H, 7.51; N, 9.03

### 3.1.1.7. 1-(Metil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1e



1-(Metil)benzimidazol (**1**) (1,4 g; 10.5 mmol) ve 2-metilbenzil klorür (1,6 g; 11.4 mmol) 4 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde çözüldü. 80°C de 2 gün karıştırıldı. Fakat herhangi bir katılaşma meydana gelmedi. Daha sonra üzerine 15 mL eter eklendi ve beyaz katı çöktü. Çöken katı süzüldü ve dietileter ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Diklorometan / dietil eter ile kristallendirme yapıldı. Oluşan kristaller dietileter ile yıkanıp (2x10 mL) vakumda kurutuldu. Verim : % 86 (2.4 g), e.n: 134-136°,  $\nu_{\text{CN}}=1490 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$ : C, 70.45; H, 7.36; N, 8.90; bulunan: C, 70.63; H, 7.56; N, 9.09

### 3.1.1.8. 1-(Metil)-3-(3-morfolinetil)benzimidazolyum klorür, 1f

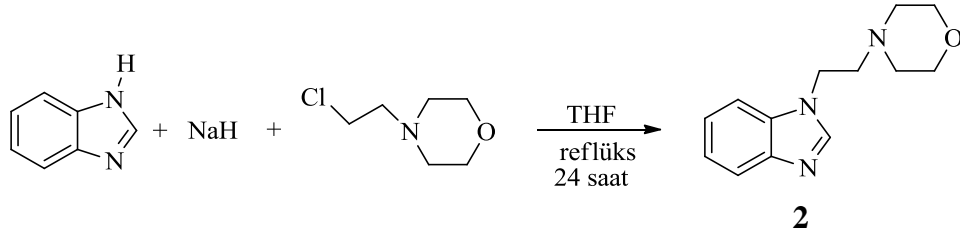


1-(Metil)benzimidazol (**1**) (2.5 g; 18.9 mmol) ve 4-(2-kloroetil)morfolin hidroklorür (2.8 g; 18.6 mmol) 4 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde çözüldü. 80°C de 2 gün karıştı. Herhangi bir katılaşma olmadı. Daha sonra üzerine 15 mL eter eklendi ve kahve renkli katı oluştu. Oluşan katı süzüldü, dietileter ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklorometan / dietileter ile kristallendirildi. Kristaller dietileter ile yıkanıp (2x10 mL)

vakumda kurutuldu. Verim: % 87 (4.6 g), e.n: 218-220°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1459 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{OCl}$ : C, 59.67; H, 7.15; N, 14.91; bulunan: C, 59.77; H, 7.32; N, 15.04

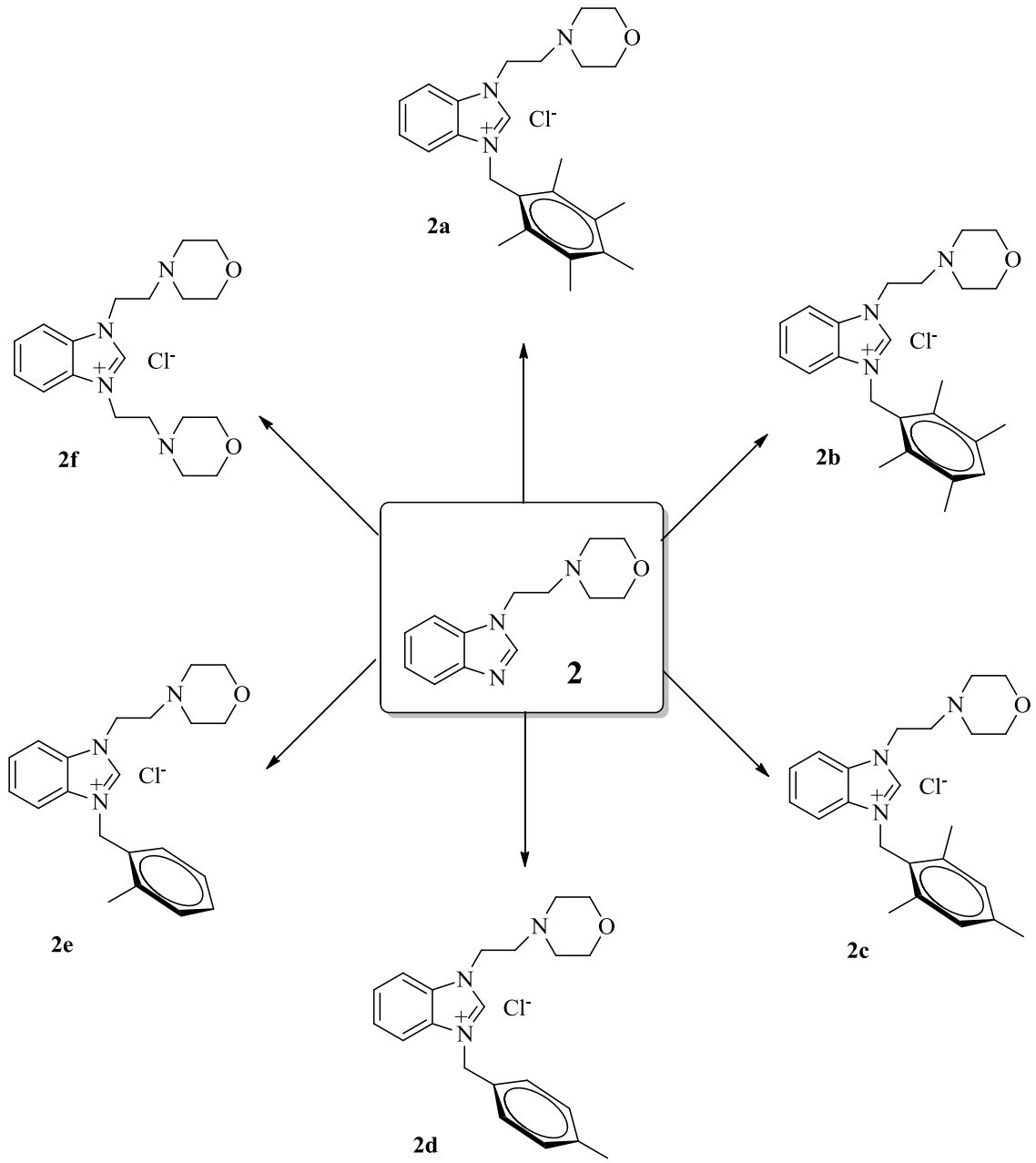
### 3.1.2. 1-(Morfolinetil) Sübsitüye Benzimidazolyum NHC Öncüllerinin Sentezi

#### 3.1.2.1. 1-( Morfolinetil)benzimidazol Sentezi



Benzimidazol (10 g ; 1 mmol ) ve sodyum hidrür ( 2.04 g; 1 mmol ) tetrahidrofuranda (60 mL) çözüldü. 1 saat oda sıcaklığında karıştıktan sonra tepkime ortamına 4-(2-kloroetil)morfolin hidroklorür (12.7g; 1 mmol) eklendi. 1 gece reflüks edildikten sonra karışım sıcaklığı oda sıcaklığına gelene kadar beklendi. Reaksiyon sırasında oluşan sodyum klorür süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı. Çözücü uzaklaştırılarak oluşan ürün vakum altında damıtıldı. Verim: % 86 (17 g).

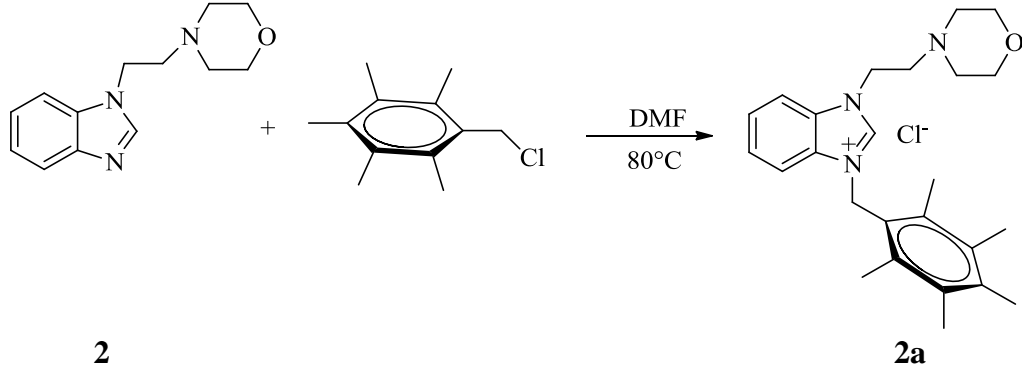
1-(morfolinetil)benzimidazol çeşitli alkil halojenürlerle etkileştirilerek 2- morfolinetil türevli benzimidazolyum tuzları literatüre göre yüksek verimler ile sentezlendi( **2a-2f** ).



**Şema 3.2.** Sentezlenen 1-(Morfolinetil)benzimidazol türevli benzimidazol tuzları

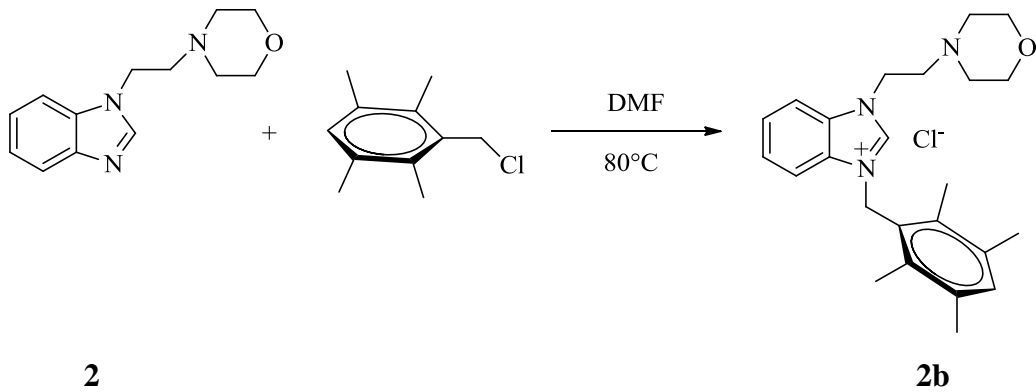
Yetkin GÖK ve arkadaşları tarafından Tübitak projesi kapsamında **2a**, **2c**, **2d** ve **2e** karben öncülleri sentezlenmiştir (Proje No: 107T419).

### 3.1.2.2. 1-(Morfolinetil)-3-(2,3,4,5-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2a



1-(Morfolinetil)benzimidazol (**2**) (1,0 g; 3.4 mmol) ve 2,3,4,5-pentametilbenzil klorür (0,6 g; 3.0 mmol) 4 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde çözüldü. 80°C de karışmaya bırakıldı. 2 gün karışıktan sonra katılaşma meydana geldi. Daha sonra üzerine 15 mL dietileter eklenip oluşan katı süzüldü ve vakumda kurutuldu. Diklorometan/ dietileter ile kristallendirildi. Oluşan kristaller dietileter ile yıkanıp vakumda kurutuldu. Verim : % 94 (1.38 g), e.n: 224-226°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1475 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{OCl}$ : C, 70.15; H, 8.00; N, 9.82; bulunan: C, 70.24; H, 8.08; N, 9.95

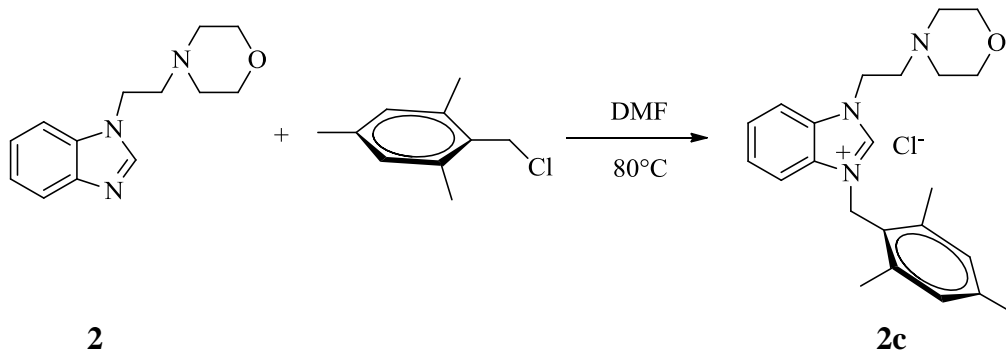
### 3.1.2.3. 1-(Morfolinetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2b



1-(Morfolinetil)benzimidazol (**2**) (1,0 g; 4.3 mmol) ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür (0,8 g; 4.4 mmol) 4 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde çözüldü. 80°C de 1 gün karıştırıldı ve bu karışma sonucunda katılaşma meydana geldi. Daha sonra üzerine 15 mL dietileter eklendi. Oluşan beyaz katı süzüldü, dietieter ile yıkanıp vakumda

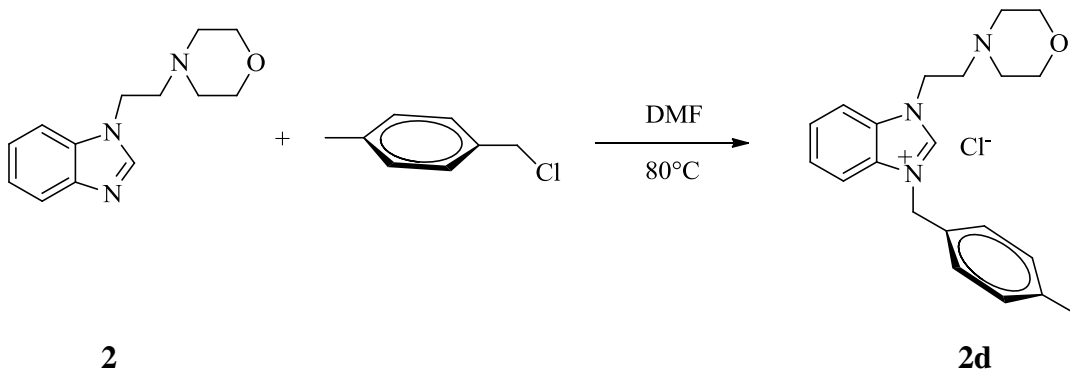
kurutuldu. Diklorometan / dietiler ile kristallendirme yapıldı . Oluşan kristaller dietiler ile yıkanıp (2x10 mL) vakumda kurutuldu. Verim : %93 (1.65 g), e.n: 257-259°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1432 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{OCl}$ : C, 69.63; H, 7.79; N, 10.15; bulunan: C, 69.71; H, 7.90; N, 10.28

### 3.1.2.4. 1-(Metilmorfolin)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2c



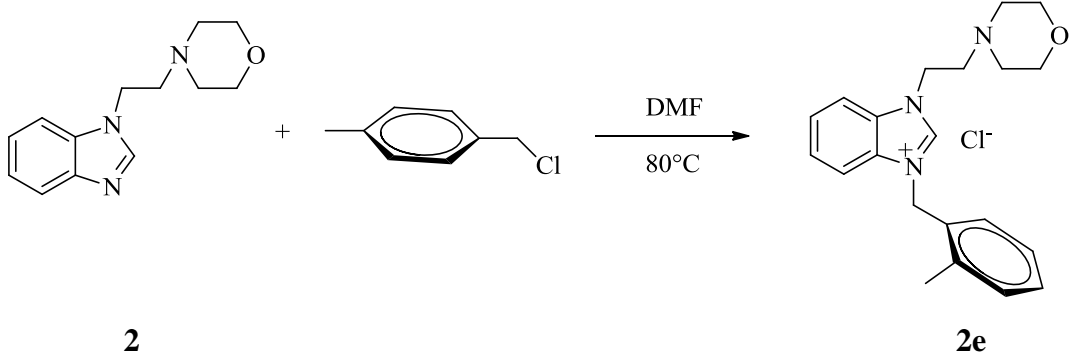
1-(Morfolinetil)benzimidazol (**2**) (1,3 g; 5.6 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorür (0,75 g; 5.3 mmol) 4 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde çözüldü. 80°C de karışmaya bırakıldı. 1 saat içinde renk koyulaşmaya ve katılaşmaya başladı. 1 gün sonunda üzerine 15 mL eter eklendi ve oluşan kahve renkli katı süzülüp vakumda kurutuldu. Diklorometan / dietiler ile kristallendirme yapıldı. Oluşan kristaller dietiler ile yıkanıp (2x10 mL) vakumda kurutuldu. Verim : %76 (1.7 g), e.n: 226-228°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1432 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{OCl}$ : C, 69.07; H, 7.56; N, 10.51; bulunan: C, 69.14; H, 7.63; N, 10.62

### 3.1.2.5. 1-(Morfolinetil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2d



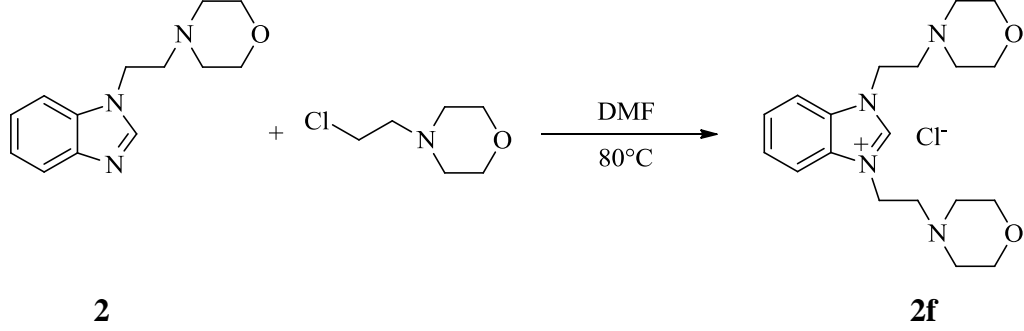
1-(Morfolinetil)benzimidazol (**2**) (0.4 g; 1.72 mmol) ve 4-metilbenzil klorür (0,25 g; 1.8 mmol) 4 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde çözüldü. 80°C de karışmaya bırakıldı. Renkte koyulaşma meydana geldi fakat katılaşma olmadı. 1 gün bu şekilde karışıktan sonra üzerine 15 mL eter eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı ve oluşan beyaz rekli katı süzüldü. Süzme işleminden sonra katı vakumda kurutulup diklorometan / dietileter ile kristallendirme yapıldı. Oluşan kristaller dietileter ile yıkanıp (2x10 mL) vakumda kurutuldu. Verim : % 84 (0.54 g), e.n:147-149°C,  $\nu_{(CN)}= 1448 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $C_{21}H_{26}N_3OCl$ : C, 67.82; H, 7.05; N, 11.30; bulunan: C, 67.89; H, 7.15; N, 11.42

### 3.1.2.6 1-(Morfolinetil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, **2e**



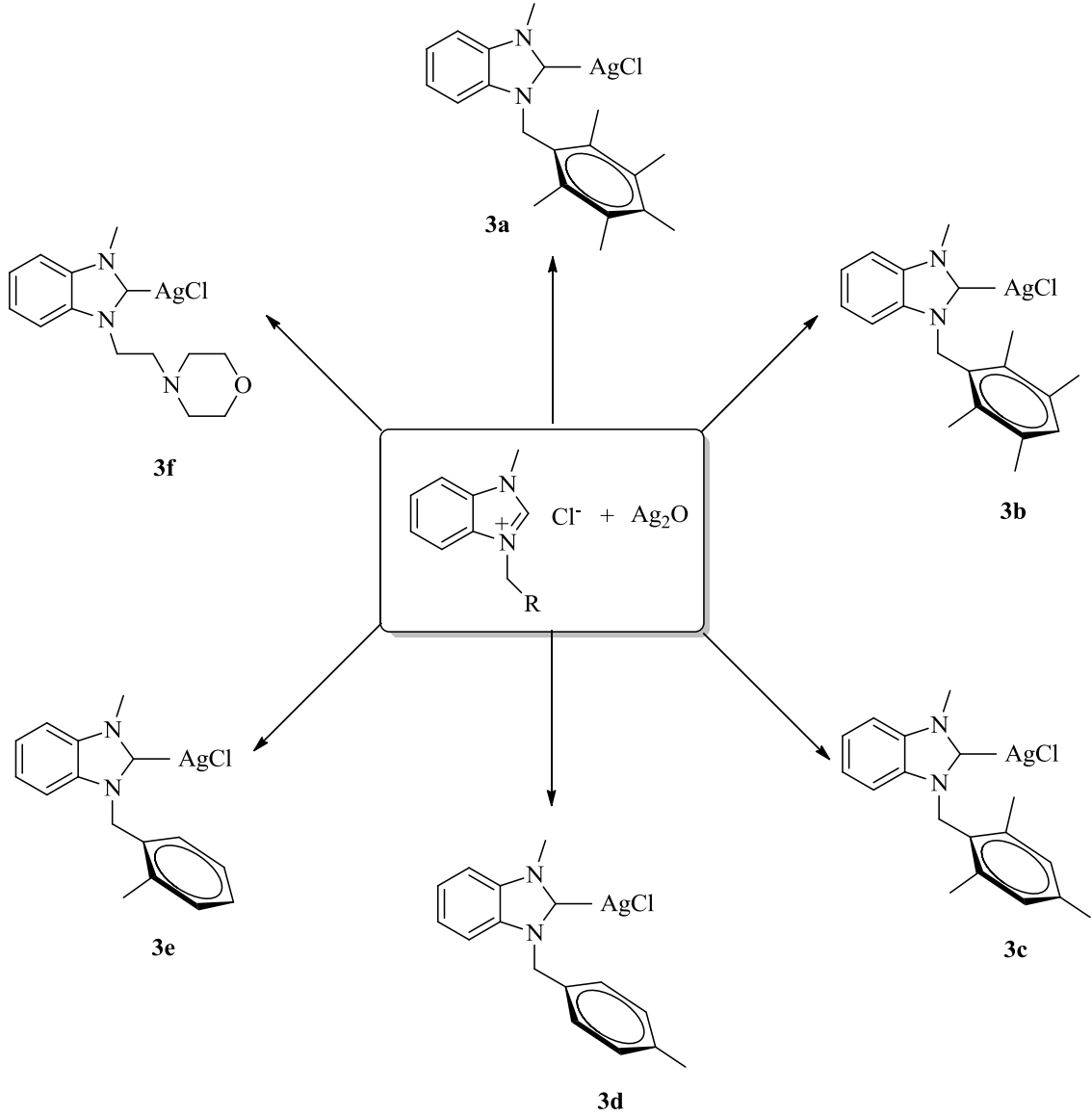
1-(Morfolinetil)benzimidazol (**2**) (2,0 g; 8.6 mmol) ve 2-metilbenzil klorür (1.2 g; 8.5 mmol) 4 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde çözüldü. 80°C de 1 gün karıştırıldı ve karışma sonucunda katı çöktü. Daha sonra üzerine 15 mL dietileter eklenip, oluşan beyaz katı süzüldü. Süzülen katı vakumda kurutulup diklorometan / dietileter ile kristallendirildi. Oluşan kristaller dietileter ile yıkanıp (2x10 mL) vakumda kurutuldu. Verim : % 96 (3.1 g), e.n : 237-239°C,  $\nu_{(CN)}= 1421 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $C_{21}H_{26}N_3OCl$ : C, 67.82; H, 7.05; N, 11.30; bulunan: C, 67.87; H, 7.12; N, 11.40

### 3.1.2.7. 1,3-di(Morfolinetil)benzimidazolyum klorür, 2f



1-(Morfolinetil)benzimidazol (**2**) (2,6 g; 11.2 mmol) ve 4-(2-kloroetil)morfolin hidroklorür (1,7 g; 11.3 mmol) 4 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde çözüldü. 80°C de 1 gün karıştırıldı ve açık kahve tonlarında bir katı çöktü. Daha sonra bu katının üzerine 15 mL eter eklenip, oluşan beyaz katı süzüldü. Süzülen katı vakumda kurutularak diklorometan / dietileter ile kristallendirildi. Oluşan kristaller dietileter ile yıkanıp (2x10 mL) vakumda kurutuldu. Verim : % 96 (4.15 g), e.n:115-117°C,  $\nu_{(\text{CN})}=1455 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$ : C, 59.91; H, 7.67; N, 14.71; bulunan: C, 59.98; H, 7.72; N, 14.80

### 3.2. Ag-Benzimidazol Komplekslerinin Sentezi

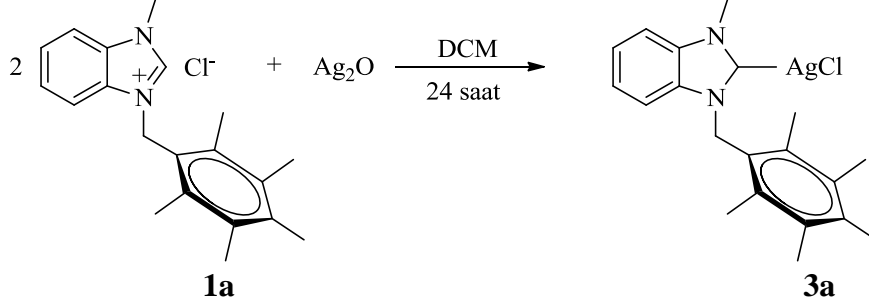


**Şema 3.3** 1-(Metil)benzimidazol karben öncüllerinden yola çıkarak sentezlenen Ag-benzimidazol karben kompleksleri

Özdemir ve grubu tarafından kloro-[1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) kompleksi yani **3c** numaralı Ag-karben kompleksi sentezlenmiştir (Özdemir ve ark. 2010).

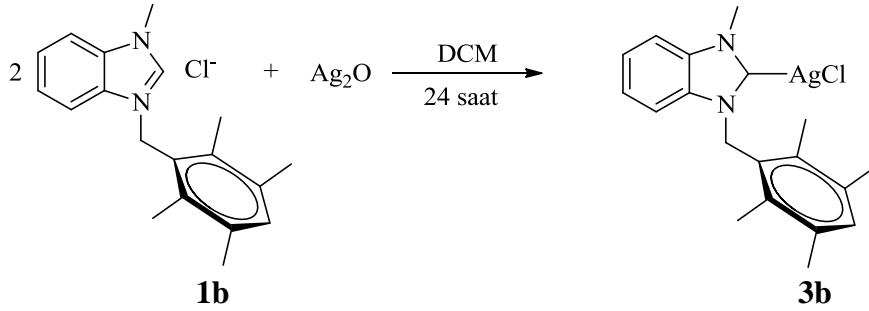


### 3.2.1. Kloro-[1-(metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3a



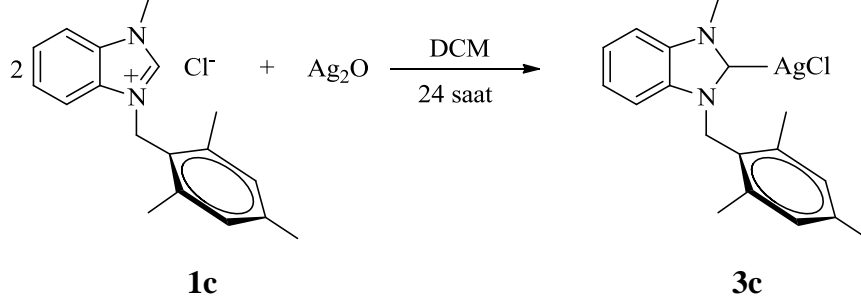
1-(Metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür (**1a**) (0.47 g; 1.4 mmol) ve Ag<sub>2</sub>O (0.17 g; 0.7 mmol) inert sistemde schlenk içerisine konuldu, üzerine kuru 15 mL diklorometan ve moleküler elek eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti süzüldü ve fazla çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ürün diklorometan /dietileter yardımıyla kristallendirildi. Verim: % 68 (0.42 g), e.n:301-302°C,  $\nu_{(CN)}=1604\text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>ClAg: C, 55.13; H, 5.55; N, 6.43; bulunan: C, 55.19; H, 5.63; N, 6.52

### 3.2.2. Kloro-[1-(metil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3b



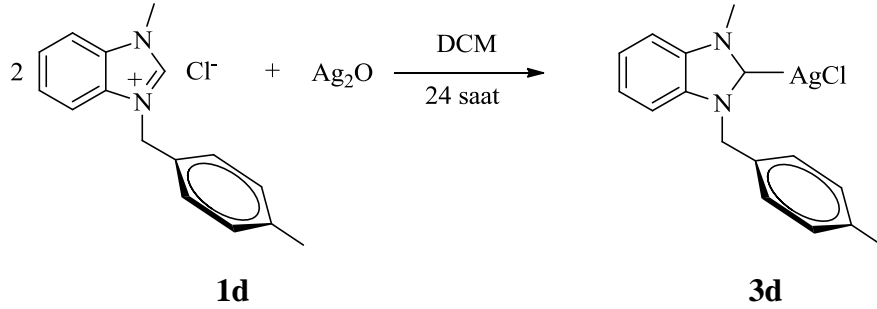
1-(Metil)-3-(2,3,4,5-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür (**1b**) (0.2 g; 0.6 mmol) ve Ag<sub>2</sub>O (0.07 g; 0.3 mmol) inert sistemde schlenk içerisine konuldu, üzerine kuru 15 mL diklorometan ve moleküler elek eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti süzüldü ve fazla çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ürün diklorometan /dietileter yardımıyla kristallendirildi. Verim : %70 (0.19 g), e.n : 227-229°C,  $\nu_{(CN)}=1602\text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>ClAg: C, 55.86; H, 5.71; N, 6.61; bulunan: C, 55.92; H, 5.23; N, 6.74

### 3.2.3. Kloro-[1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3c



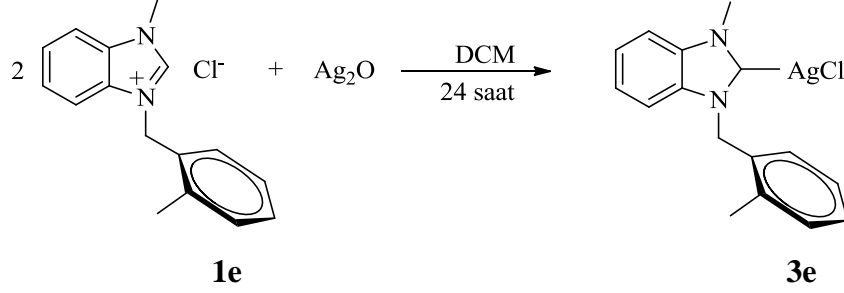
1-(Metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (**1c**) (0.2 g; 0.7 mmol) ve  $\text{Ag}_2\text{O}$  (0.07 g; 0.3 mmol) inert sistemde schlenk içerisine konuldu, üzerine kuru 15 mL diklorometan ve moleküler elek eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti süzüldü ve fazla çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ürün diklorometan /dieterler yardımıyla kristallendirildi. Verim: % 50 (0.15 g), e.n : 224-226°C,  $\nu_{\text{CN}}= 1608 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{ClAg}$ : C, 53.03; H, 4.94; N, 6.87; bulunan: C, 53.10; H, 5.01; N, 7.02

### 3.2.4. Kloro-[1-(metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3d



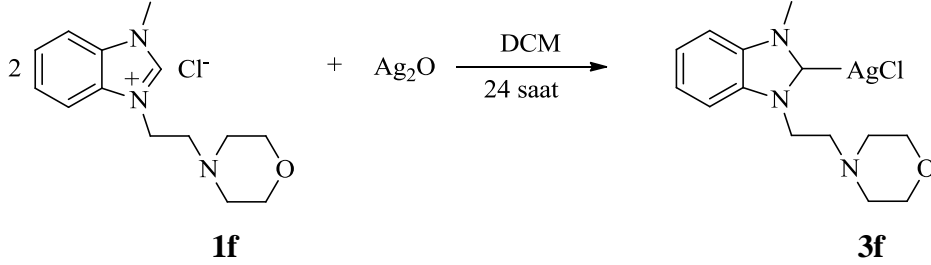
1-(Metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (**1d**) (0.4 g; 1.5 mmol) ve  $\text{Ag}_2\text{O}$  (0.17 g; 0.7 mmol) inert sistemde bir schlenk içerisine konuldu, üzerine kuru 15 mL diklorometan ve moleküler elek eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan gümüş kompleksi çözeltisi süzüldü ve fazla çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ürün diklorometan /dieterler yardımıyla kristallendirildi. Verim : % 67 (0.4 g), e.n : 202-206°C,  $\nu_{\text{CN}}= 1604 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{ClAg}$ : C, 50.62; H, 4.25; N, 7.38; bulunan: C, 50.67; H, 4.34; N, 7.50

### 3.2.5. Kloro-[1-(metil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3e

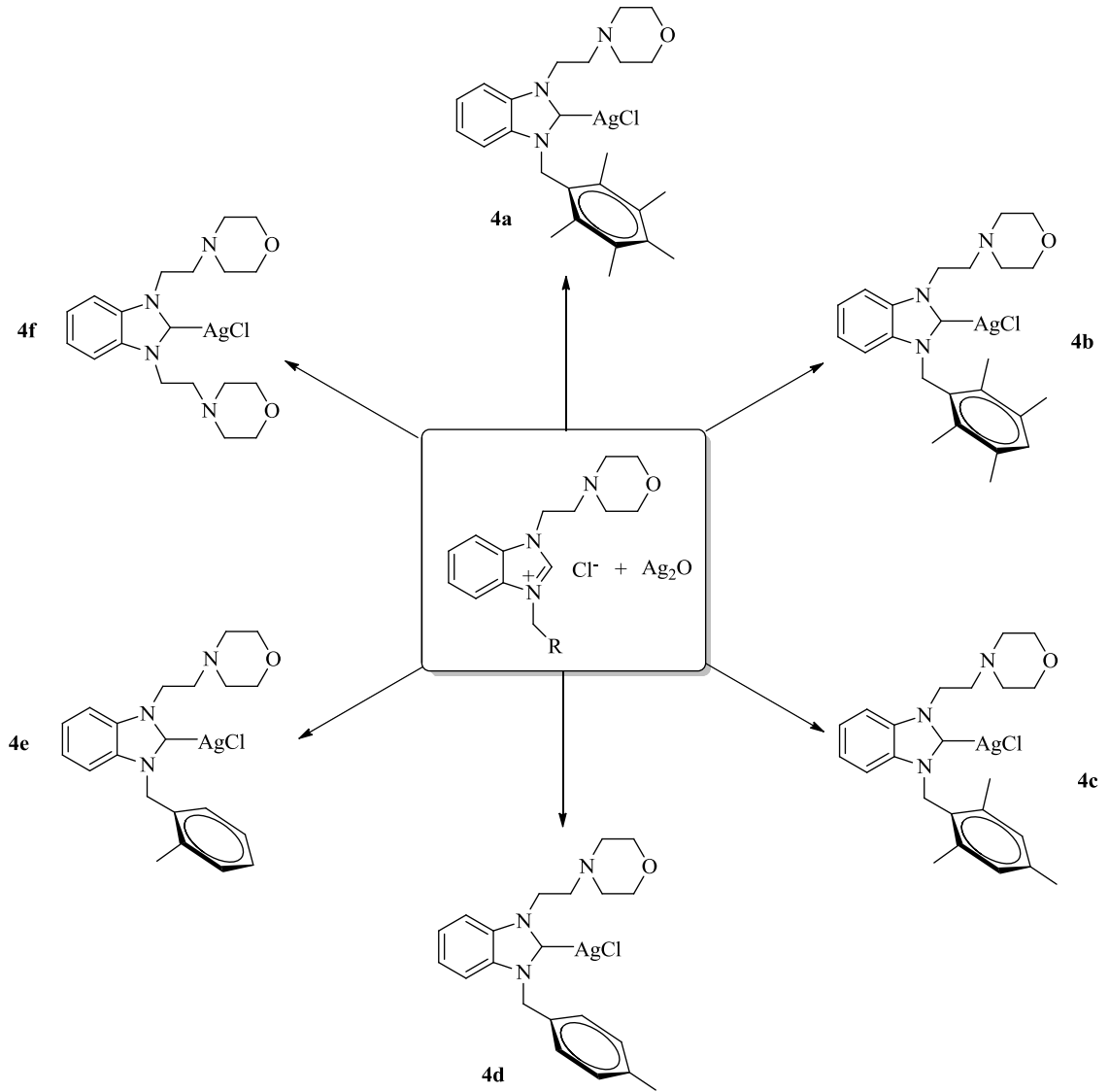


1-(Metil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (**1e**) (0.3 g; 1.2 mmol) ve  $\text{Ag}_2\text{O}$  (0.14 g; 0.6 mmol) inert sistemde bir schlenk içerisinde konuldu, üzerine kuru 15 mL diklorometan ve moleküler elek eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan çözelti süzüldü ve fazla çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ürün diklorometan/dietilerle yardımcıyla kristallendirildi. Verim : % 70 (0.35 g), e.n : 190-192°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1602 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{ClAg}$ : C, 50.62; H, 4.25; N, 7.38; bulunan: C, 50.69; H, 4.37; N, 7.51

### 3.2.6. Kloro-[1-(metil)-3-(3-morfolinetil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3f



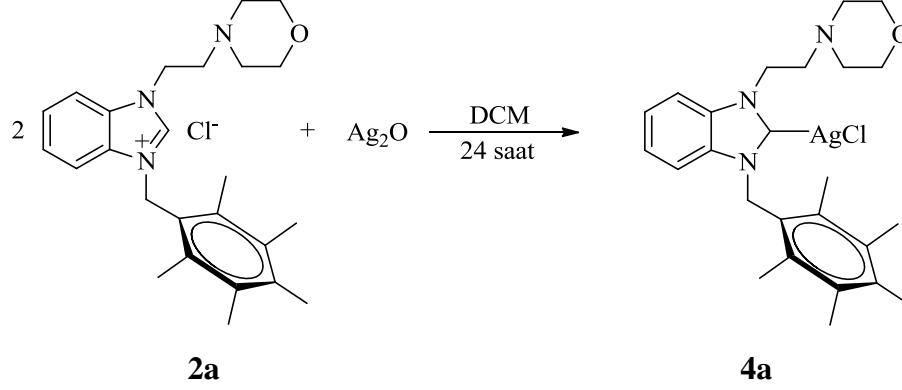
1-(Metil)-3-(3-Morfolinetil)benzimidazolyum klorür (**1f**) (0.18 g; 0.6 mmol) ve  $\text{Ag}_2\text{O}$  (0.07 g; 0.3 mmol) inert sistemde bir schlenk içerisinde konuldu, üzerine kuru 15 mL diklorometan ve moleküler elek eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan çözelti süzüldü ve fazla çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Oluşan ürün diklorometan / dietieter yardımcıyla kristallendirildi. Verim : % 54 (0.13 g), E.N : 184-186°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1605 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OClAg}$ : C, 43.27; H, 4.93; N, 10.81; bulunan: C, 43.32; H, 4.99; N, 10.92



**Şema 3.4** 1-(Morfolinetil)benzimidazol karben öncülerinden yola çıkılarak sentezlenen Ag-benzimidazol karben kompleksleri

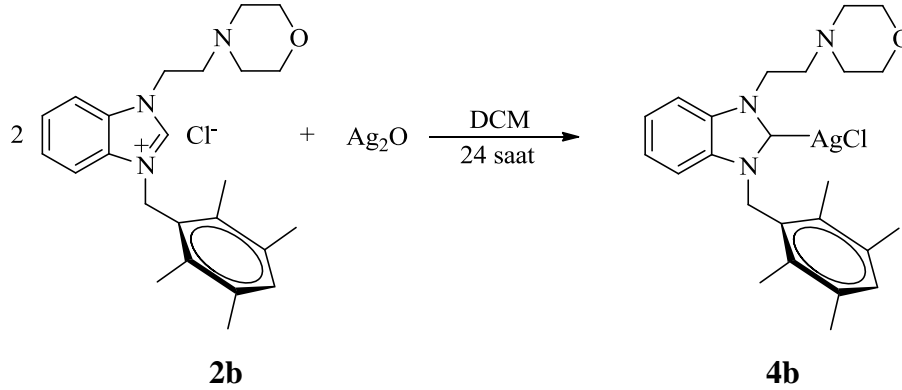
1-(Morfolinetil)benzimidazol karben öncülleri  $\text{Ag}_2\text{O}$  ile etkileştirilerek Ag-benzimidazol kompleksleri (**4a-f**) yüksek verimler ile sentezlendi (**Şema 3.1**).

### 3.2.7. Kloro-[1-(Morfolinetil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 4a



1-(Morfolinetil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolium klorür (**2a**) (0.5 g; 1.2 mmol) ve  $\text{Ag}_2\text{O}$  (0.13 g; 0.56 mmol) inert sistemde bir schlenk içerisine konuldu. Üzerine kuru 15 mL diklorometan ve moleküler elek eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan çözelti süzüldü ve fazla çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Oluşan ürün diklorometan / dietileter yardımıyla kristallendirildi. Verim : % 34 (0.21 g), e.n : 223-225°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1643 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{OClAg}$ : C, 56.14; H, 6.22; N, 7.86; bulunan: C, 56.18; H, 6.27; N, 7.93

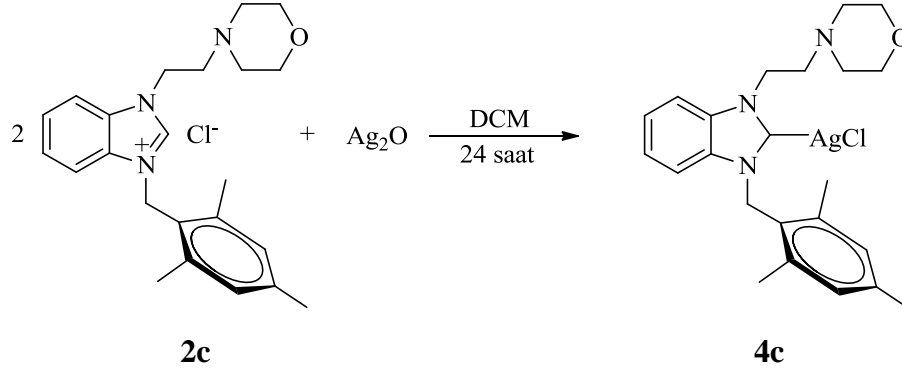
### 3.2.8. Kloro-[1-(Morfolinetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 4b



1-(Morfolinetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolium klorür (**2b**) (0.2 g; 0.48 mmol) ve  $\text{Ag}_2\text{O}$  (0.06 g; 0.21 mmol) inert sistemde bir schlenk içerisine konuldu. Üzerine kuru 15 mL diklorometan ve moleküler elek eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan çözelti süzüldü ve fazla çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Oluşan ürün diklorometan / dietileter yardımıyla kristallendirildi. Verim : %52 (0.13 g), e.n :227-

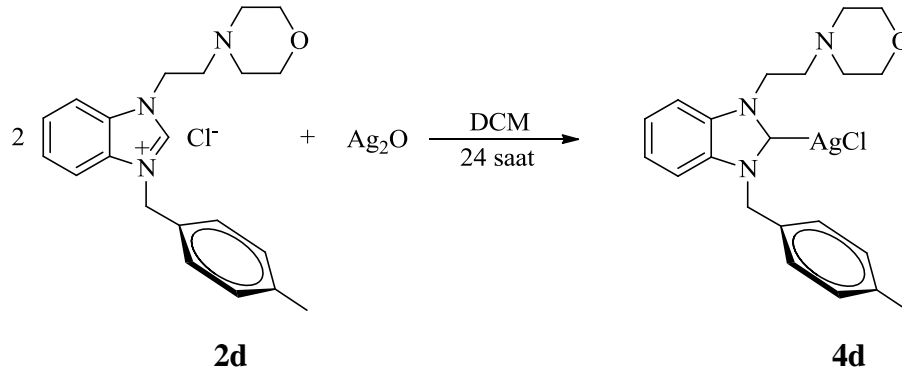
230°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1602 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{OClAg}$ : C, 55.34; H, 6.00; N, 8.07; bulunan: C, 55.37; H, 6.09; N, 8.19

### 3.2.9. Kloro-[1-(Morfolinetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 4c



1-(Morfolinetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-ylidene klorür (**2c**) (0.2 g; 0.5 mmol) ve  $\text{Ag}_2\text{O}$  (0.06 g; 0.3 mmol) inert sistemde bir schlenk içerisinde konuldu. Üzerine kuru 15 mL diklorometan ve moleküler elek eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan çözelti süzülde ve fazla çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Oluşan ürün diklorometan / dietileter yardımıyla kristallendirildi. Verim : %48 (0.12 g), e.n : 158-160°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1612 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{OClAg}$ : C, 54.51; H, 5.77; N, 8.29; bulunan: C, 54.56; H, 5.82; N, 8.40

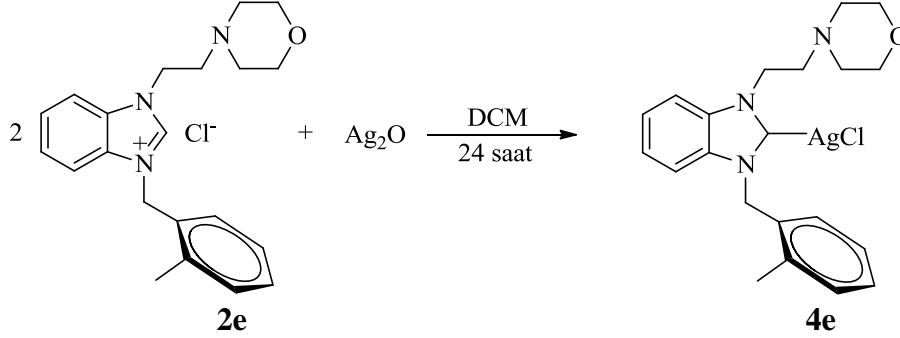
### 3.2.10. Kloro-[1-(Morfolinetil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 4d



1-(Morfolinetil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-ylidene klorür (**2d**) (0.1 g; 0.3 mmol) ve  $\text{Ag}_2\text{O}$  (0.06 g; 0.12 mmol) inert sistemde bir schlenk içerisinde konuldu. Üzerine kuru 15 mL diklorometan ve moleküler elek eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan çözelti süzülde ve fazla çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Oluşan ürün diklorometan /

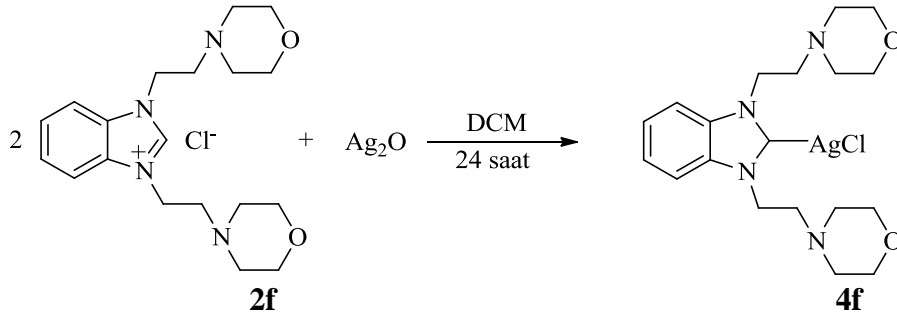
dietileter yardımıyla kristallendirildi. Verim : %62 (0.08 g), e.n : 123-125°C,  $\nu_{(\text{CN})}=1631 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OClAg}$ : C, 52.68; H, 5.26; N, 8.78; bulunan: C, 52.74; H, 5.32; N, 8.88

### 3.2.11. Kloro-[1-(Morfolinetil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 4e



1-(Morfolinirtil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (2e) (0.2 g; 0.53 mmol) ve Ag<sub>2</sub>O (0.06 g; 0.3 mmol) inert sistemde bir schlenk içerisinde konuldu. Üzerine kuru 15 mL diklorometan ve moleküler elek eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan çözelti süzüldü ve fazla çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Oluşan ürün diklorometan / dietileter yardımıyla kristallendirildi. Verim : %54 (0.26 g), e.n : 150-152°C,  $\nu_{(\text{CN})}=1602 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OClAg}$ : C, 52.68; H, 5.26; N, 8.78; bulunan: C, 52.74; H, 5.33; N, 8.86

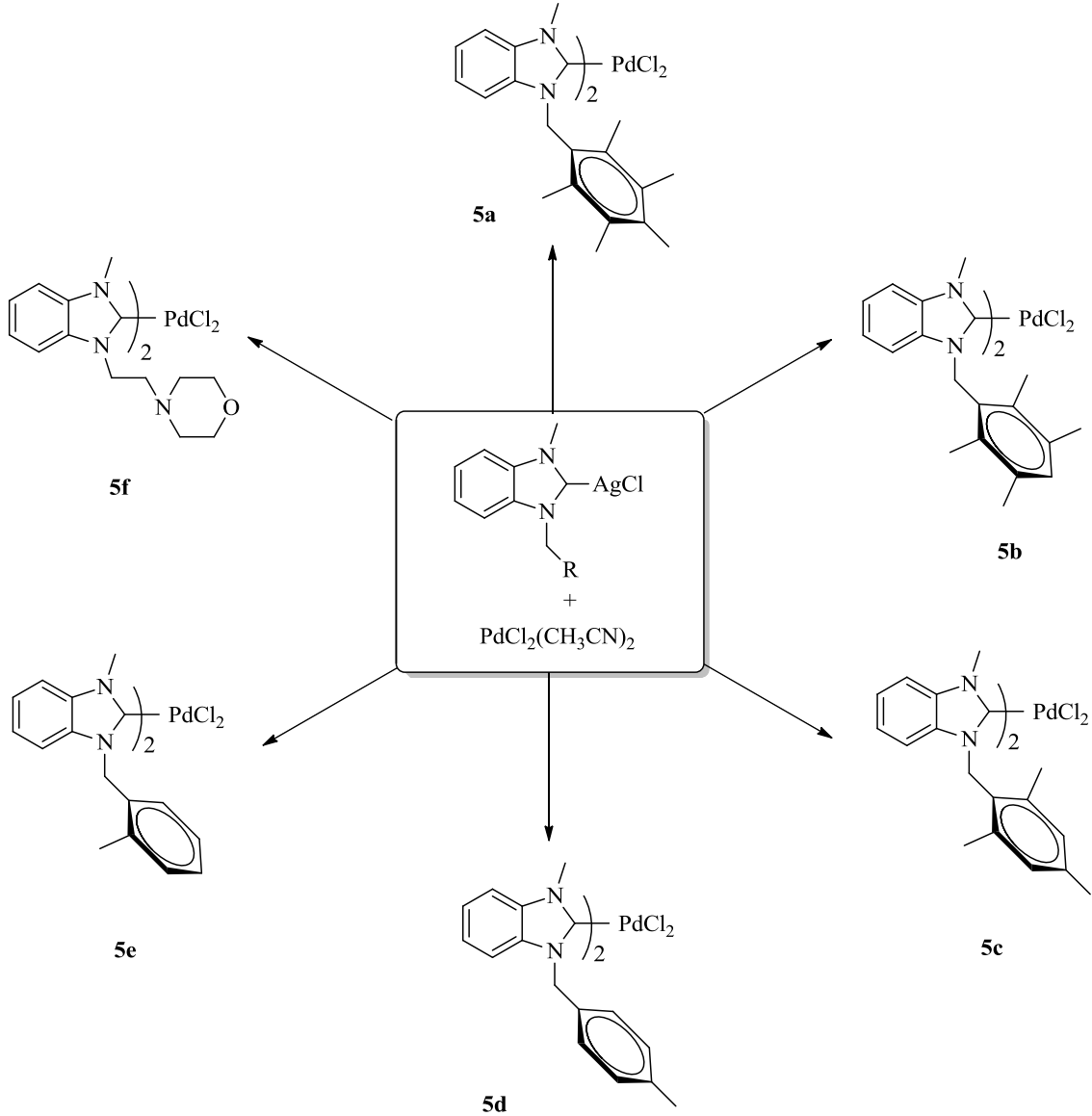
### 3.2.12. Kloro-[1,3-di(Morfolinetil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 4f



1,3-di(morfolinetil)benzimidazolyum klorür (2f) (0.3 g; 0.75 mmol) ve Ag<sub>2</sub>O (0.09 g; 0.38 mmol) inert sistemde bir schlenk içerisinde konuldu. Üzerine kuru 15 mL diklorometan ve moleküler elek eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan çözelti süzüldü ve fazla çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Oluşan ürün diklorometan / dietileter yardımıyla kristallendirildi. Verim : %62 ( 0.26 g ), e.n :201-204°C,  $\nu_{(\text{CN})}=$

1675  $\text{cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{ClAg}$ : C, 46.78; H, 5.79; N, 11.49; bulunan: C, 46.83; H, 5.85; N, 11.61

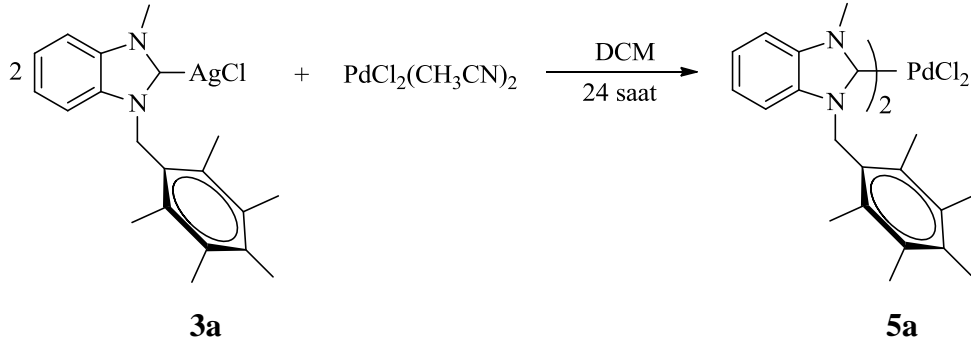
### 3.3. Benzimidazol Palladyum Komplekslerinin Sentezi



**Şema 3.5** Senetzlenen 1-(Metil)benzimidazol türevli Pd-benzimidazol karben kompleksleri

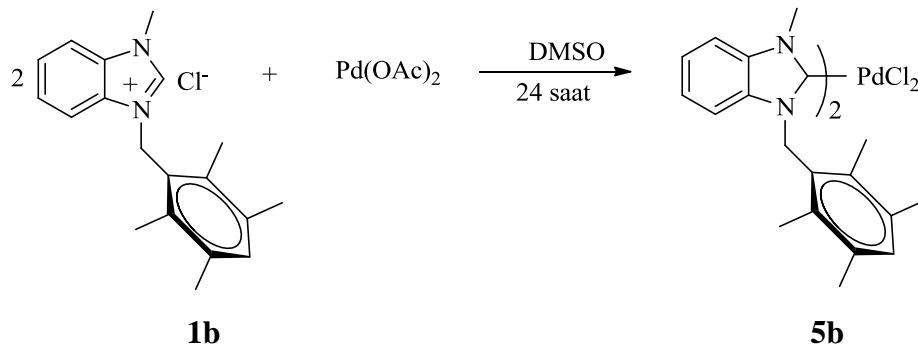


### 3.3.1. -cis, -trans-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,3,4,5,6pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 5a



**3a** Ag kompleksi (0.36 g; 0.82 mmol) ve  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (0.1 g; 0.38 mmol) kompleksi bir schlenk içerisine konuldu ve üzerine kuru DCM eklenip oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. 1 gün sonunda çözelti süzüldü. Fazla çözücü vakum yardımıyla uzaklaştırıldı. DCM / dietiler ile kristallendirildi. Oluşan kristaller dietiler ile yıkanıp vakumda kurutuldu. Verim: % 58 (0.18 g), e.n : 340-342°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1631 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}$ : C, 63.03; H, 6.35; N, 7.35; bulunan: C, 63.09; H, 6.43; N, 7.44

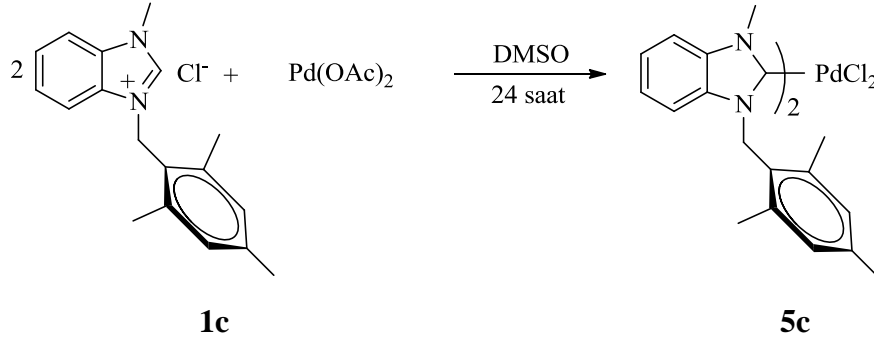
### 3.3.2. -cis, -trans-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,3,4,5-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 5b



1-(Metil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür yani **1b** karben (0.13 g; 0.4 mmol) ve  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.05 g; 0.22 mmol) kompleksi bir schlenk içerisine konuldu ve üzerine 3-4 mL DMSO eklenip oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Renkte değişiklik meydana gelmedi ve sıcaklık 50°C ye çıkartıldı. Renkte hafif açılma meydana geldi. Sıcaklık kademeli olarak arttırıldı. 1 gün boyunca bu şekilde karıştırıldı. 1 gün

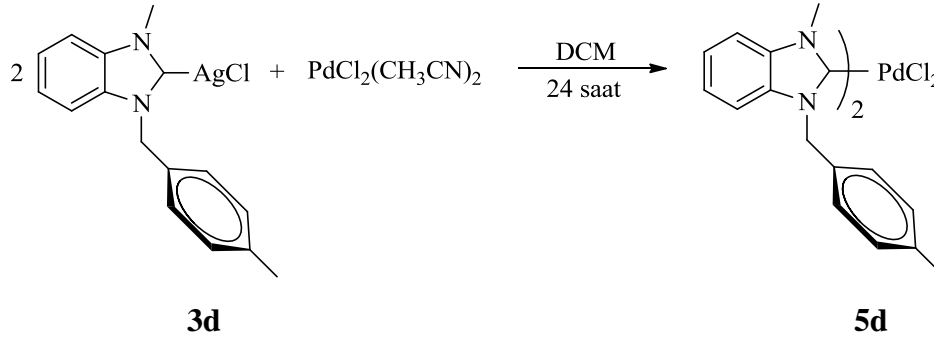
sonunda DMSO vakumda uzaklaştırıldı ve kompleks diklorometanda çözüldü. Daha sonra dietileter ile kristallendirildi. Oluşan kristaller dietileter ile yıkanıp vakumda kurutuldu. Verim: %60 (0.18 g), e.n : 284-286°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1631 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}$ : C, 62.17; H, 6.04; N, 7.63; bulunan: C, 62.21; H, 6.10; N, 7.74

### 3.3.3. -cis, -trans-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 5c



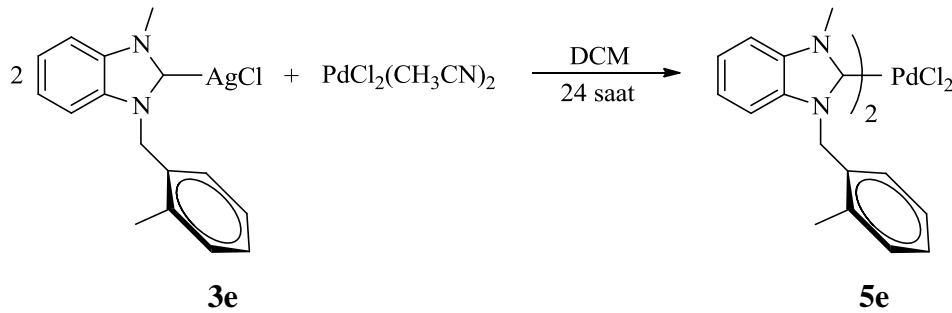
1-(Metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür yani **1c** karben(0.36 g; 1.2 mmol) ve  $\text{Pd(OAc)}_2$  (0.14 g; 0.62 mmol) kompleksi bir schlenk içerisine konuldu ve üzerine 3-4 mL DMSO eklenip oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Renkte değişiklik meydana gelmedi ve sıcaklık 50°C ye çıkartıldı. Renkte hafif açılma meydana geldi. Sıcaklık kademeli olarak arttırıldı. 1 gün boyunca bu şekilde karıştırıldı. 1 gün sonunda DMSO vakumda uzaklaştırıldı ve kompleks diklorometanda çözüldü. Daha sonra dietileter ile kristallendirildi. Oluşan kristaller dietileter ile yıkanıp vakumda kurutuldu. Verim: % 76 (0.64 g), e.n:276-278°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1612 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}$ : C, 61.24; H, 5.71; N, 7.94; bulunan: C, 61.27; H, 5.75; N, 8.02

### 3.3.4. -*cis*, -*trans*-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 5d



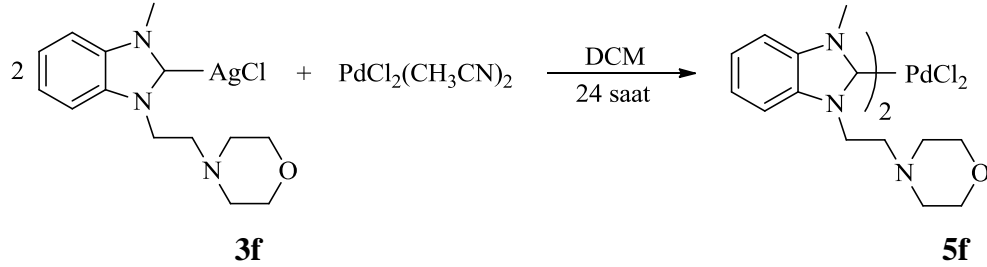
**3d** Ag kompleksi (0.16 g; 0.42 mmol) ve  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (0.06 g; 0.23 mmol) kompleksi bir schlenk içerisinde konuldu ve üzerine kuru DCM eklenip oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. 1 gün sonunda çözelti süzüldü. Fazla çözücü vakum yardımıyla uzaklaştırıldı. DCM / dietileter ile kristallendirildi. Oluşan kristaller dietileter ile yıkanıp vakumda kurutuldu. Verim: % 48 (0.13 g), e.n: 264-268°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1612 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}$ : C, 59.13; H, 4.96; N, 8.62; bulunan: C, 59.18; H, 5.01; N, 8.69

### 3.3.5. -*cis*, -*trans*-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 5e

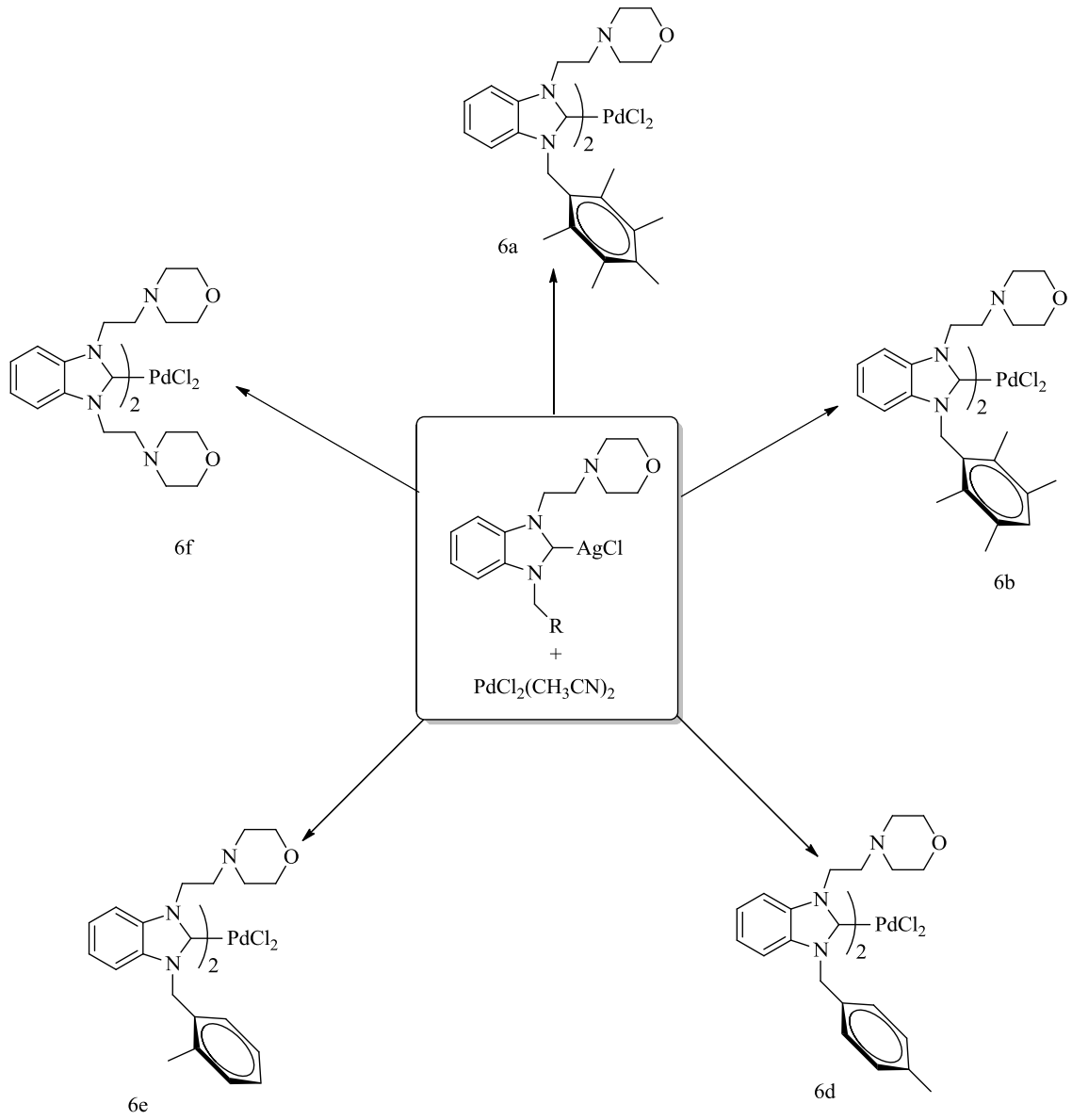


**3e** Ag kompleksi (0.22 g; 0.58 mmol) ve  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (0.075 g; 0.29 mmol) kompleksi bir schlenk içerisinde konuldu ve üzerine kuru DCM eklenip oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. 1 gün sonunda çözelti süzüldü. Fazla çözücü vakum yardımıyla uzaklaştırıldı. DCM / dietileter ile kristallendirildi. Oluşan kristaller dietileter ile yıkanıp vakumda kurutuldu. Verim: % 40 (0.15 g), e.n : 213-216°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1639 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}$ : C, 59.13; H, 4.96; N, 8.62; bulunan: C, 59.19; H, 5.04; N, 8.72

**3.3.6. -cis, -trans-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(morfolinetil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 5f**

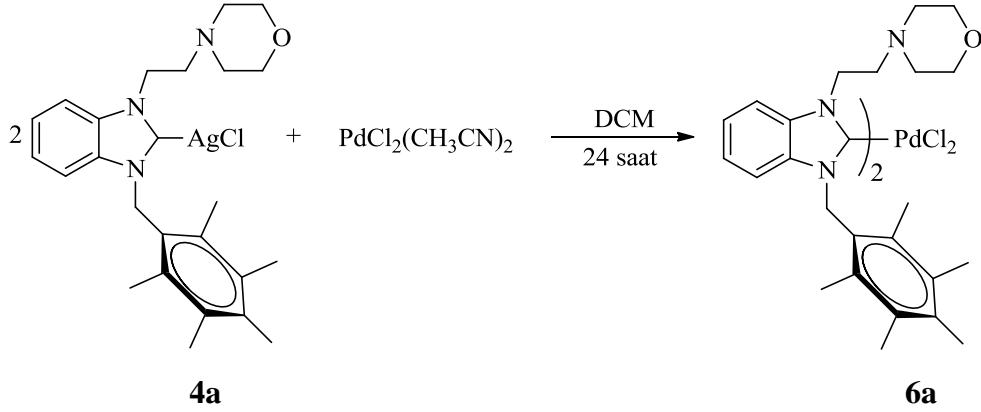


**3f** Ag kompleksi (0.15 g; 0.39 mmol) ve  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (0.05 g; 0.19 mmol) kompleksi bir schlenk içerisine konuldu ve üzerine kuru DCM eklenip oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. 1 gün sonunda çözelti süzüldü. Fazla çözücü vakum yardımıyla uzaklaştırıldı. DCM / dietileter ile kristallendirildi. Oluşan kristaller dietileter ile yıkanıp vakumda kurutuldu. Verim: % 52 (0.18 g), e.n :214-216°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1646 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ : C, 50.35; H, 5.73; N, 12.58; bulunan: C, 50.41; H, 5.83; N, 12.69



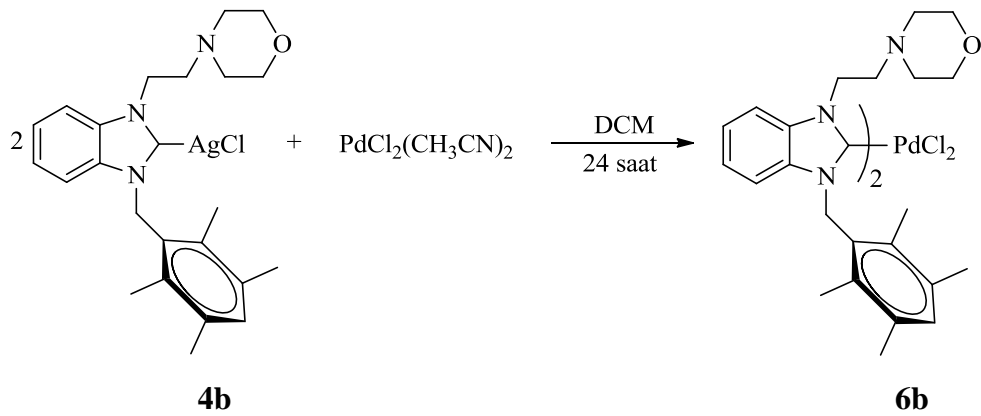
**Şema 3.6** Sentezlenen 1-(morfolinetil)benzimidazol türevli Pd-benzimidazol karben kompleksleri

**3.3.7. -cis, -trans-Dikloro-bis[1-(morfolinetil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil) benzimidazol-2-iliden]paadyum(II), 6a**



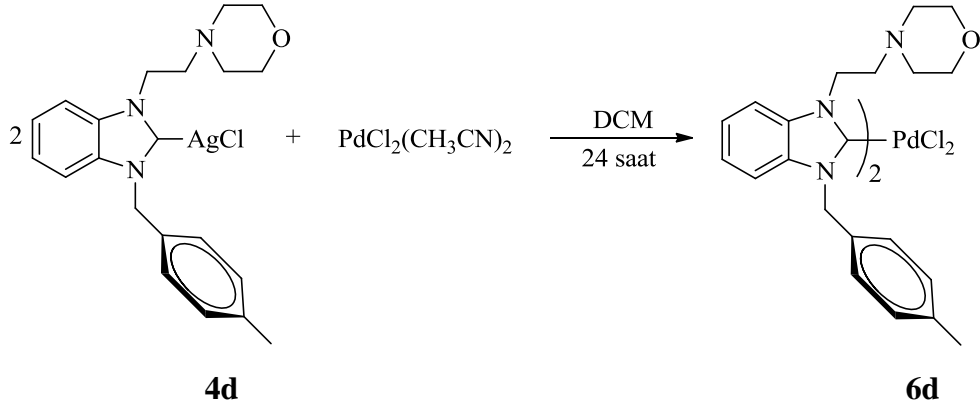
**4a** Ag kompleksi (0.2 g, 0.37 mmol) ve PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> (0.07 g; 0.28 mmol) kompleksi bir schlenk içerisinde konuldu ve üzerine kuru DCM eklenip oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. 1 gün sonunda çözelti süzüldü. Fazla çözücü vakum yardımıyla uzaklaştırıldı. DCM / dietileter ile kristallendirildi. Oluşan kristaller dietileter ile yıkanıp vakumda kurutuldu. Verim: % 45 (0.10 g), e.n : 263-266°C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1643 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan C<sub>50</sub>H<sub>66</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pd: C, 62.53; H, 6.93; N, 8.75; bulunan: C, 63.57; H, 6.99; N, 8.86

**3.3.8. -cis, -trans-Dikloro-bis[1-(morfolinetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil) benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 6b**



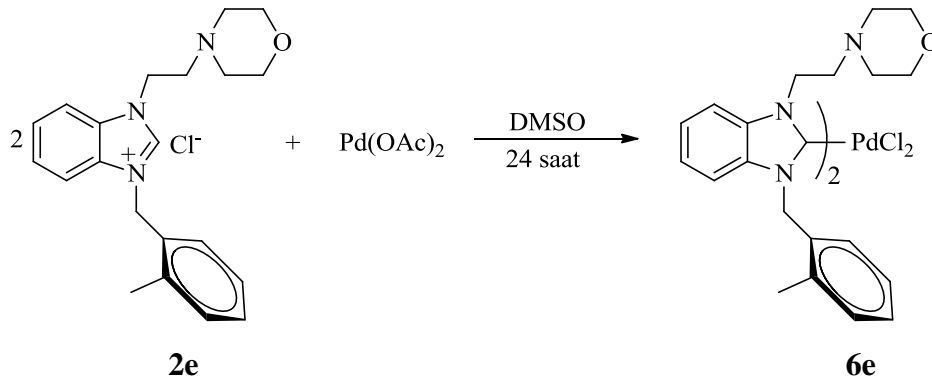
**4b** Ag kompleksi (0.2 g; 0.38 mmol) ve  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (0.05 g; 0.02 mmol) kompleksi bir schlenk içerisine konuldu ve üzerine kuru DCM eklenip oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. 1 gün sonunda çözelti süzüldü ve fazla çözücü vakum yardımıyla uzaklaştırıldı. DCM / dietileter ile kristallendirildi. Oluşan kristaller dietileter ile yıkanıp vakumda kurutuldu. Verim: %60 (0.13 g), e.n : 284-287°C,  $\nu_{\text{CN}}= 1604 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ : C, 61.83; H, 6.70; N, 9.01; bulunan: C, 61.88; H, 6.77; N, 9.11

### 3.3.9. -cis-, -trans-Dikloro-bis[1-(morfolinetil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 6d



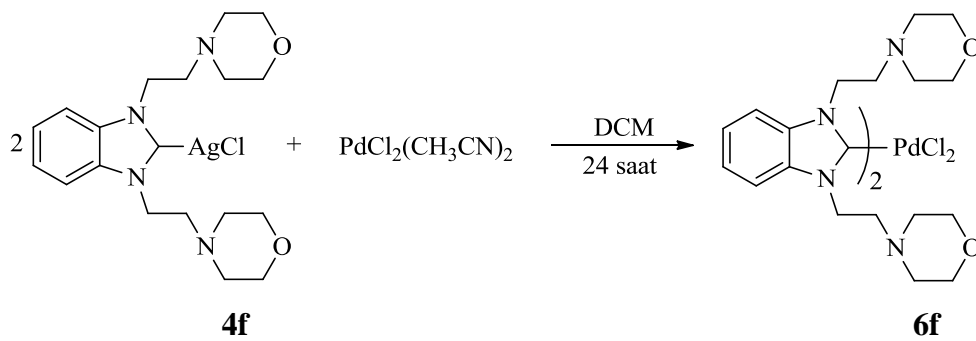
**4d** Ag kompleksi (0.2 g, 0.41 mmol) ve  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (0.05 g; 0.19 mmol) kompleksi bir schlenk içerisine konuldu ve üzerine kuru DCM eklenip oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. 1 gün sonunda çözelti süzüldü ve fazla çözücü vakum yardımıyla uzaklaştırıldı. DCM / dietileter ile kristallendirildi. Oluşan kristaller dietileter ile yıkanıp vakumda kurutuldu. Verim: % 59 (0.13 g), e.n : 257-259°C,  $\nu_{\text{CN}}= 1612 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan  $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ : C, 61.09; H, 6.46; N, 9.29; bulunan: C, 61.15; H, 6.52; N, 9.38

**3.3.10. -cis, -trans-Dikloro-bis[1-(morfolinetil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 6e**



1-(morfolinetil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-ilyum klorür yani **2e** tuzu (0.2 g; 0.41 mmol) ve Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.05 g; 0.22 mmol) kompleksi bir schlenk içerisinde konuldu ve üzerine 3-4 mL DMSO eklenip oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Renkte değişiklik meydana gelmedi ve sıcaklık 50°C ye çıkartıldı. Renkte hafif açılma meydana geldi. Sıcaklık kademeli olarak arttırıldı. 1 gün boyunca bu şekilde karıştırıldı. 1 gün sonunda DMSO vakumda uzaklaştırıldı ve kompleks diklorometanda çözüldü. Daha sonra dietiler ile kristallendirildi. Oluşan kristaller dietiler ile yıkanıp vakumda kurutuldu. Verim: %68 ( 0.15 g ), e.n :202-205°C,  $\nu_{\text{CN}}= 1608 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan C<sub>42</sub>H<sub>50</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pd: C, 59.47; H, 5.94; N, 9.91; bulunan: C, 59.54; H, 5.98; N, 10.04

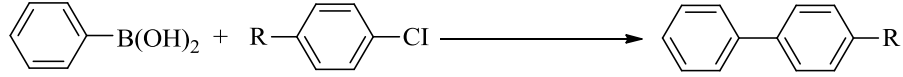
**3.3.11. -cis, -trans-Dikloro-bis[1,3-di(morfolinetil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 6f**





**4f** Ag kompleksi (0.18 g; 0.33 mmol) ve PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> (0.04 g; 0.17 mmol) kompleksi bir schlenk içerisine konuldu ve üzerine kuru DCM eklenip oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. 1 gün sonunda çözelti süzüldü ve fazla çözücü vakum yardımıyla uzaklaştırıldı. DCM / dietileter ile kristallendirildi. Oluşan kristaller dietileter ile yıkanıp vakumda kurutuldu. Verim: % 56 (0.1 g), e.n : 263-265°C,  $\nu_{\text{CN}}= 1639 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi Hesaplanan C<sub>42</sub>H<sub>50</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pd: C, 59.47; H, 5.94; N, 9.91; bulunan: C, 59.53; H, 5.97; N, 10.02

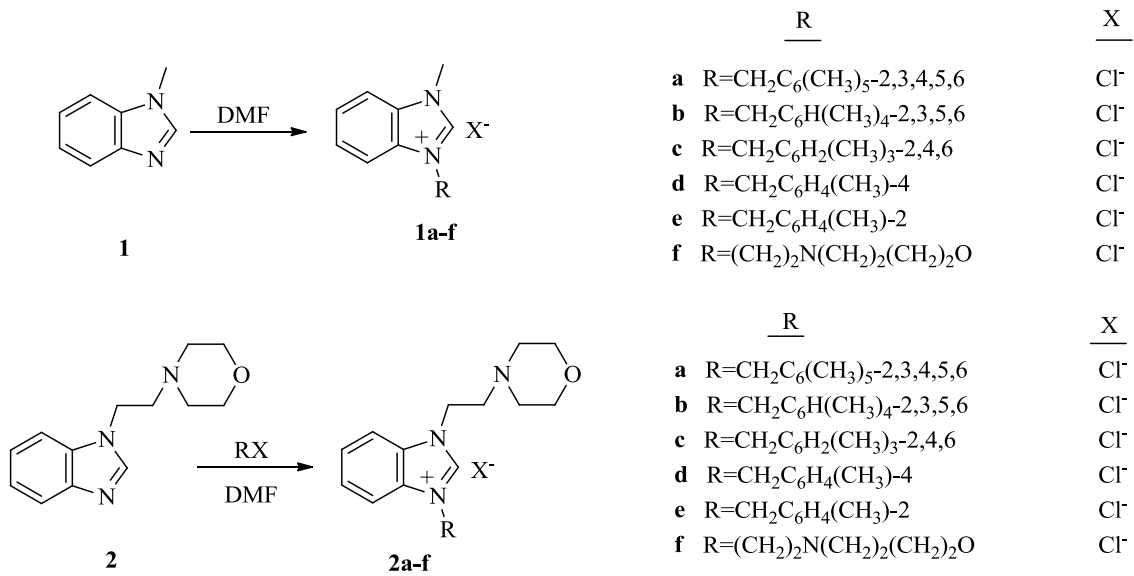
### 3.4. N-Heterosiklik Karbenlerin Suzuki Eşleşme Tepkimesi



Hazırlanan *N*-heterosiklik karbenlerin Suzuki eşleşme tepkimesinde katalitik aktiviteleri incelendi. Benzimidazol tuzları (**1a-1f** ve **2a-2f**) (% 1 mmol) ile Pd(OAc)<sub>2</sub> (% 1 mmol), aril klorür (1,0 mmol), fenilboronik asit (1,5 mmol), KO<sup>t</sup>Bu (2,0 mmol) ve DMF/H<sub>2</sub>O (3 mL) Schlenk içerisine oda koşullarında konuldu. Karışım 50 °C'de üç saat ısıtıldı. Deney sonunda karışım oda sıcaklığına soğutularak etil asetat ile ekstrakte edildi. Kalsiyum sülfat dihidrat yardımıyla kurutuldu. Çözelti deriştirilerek silikajel üzerinden flash kromatografisi ile saflaştırıldı ve dönüşümler gaz kromatografisi ile kontrol edildi.

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

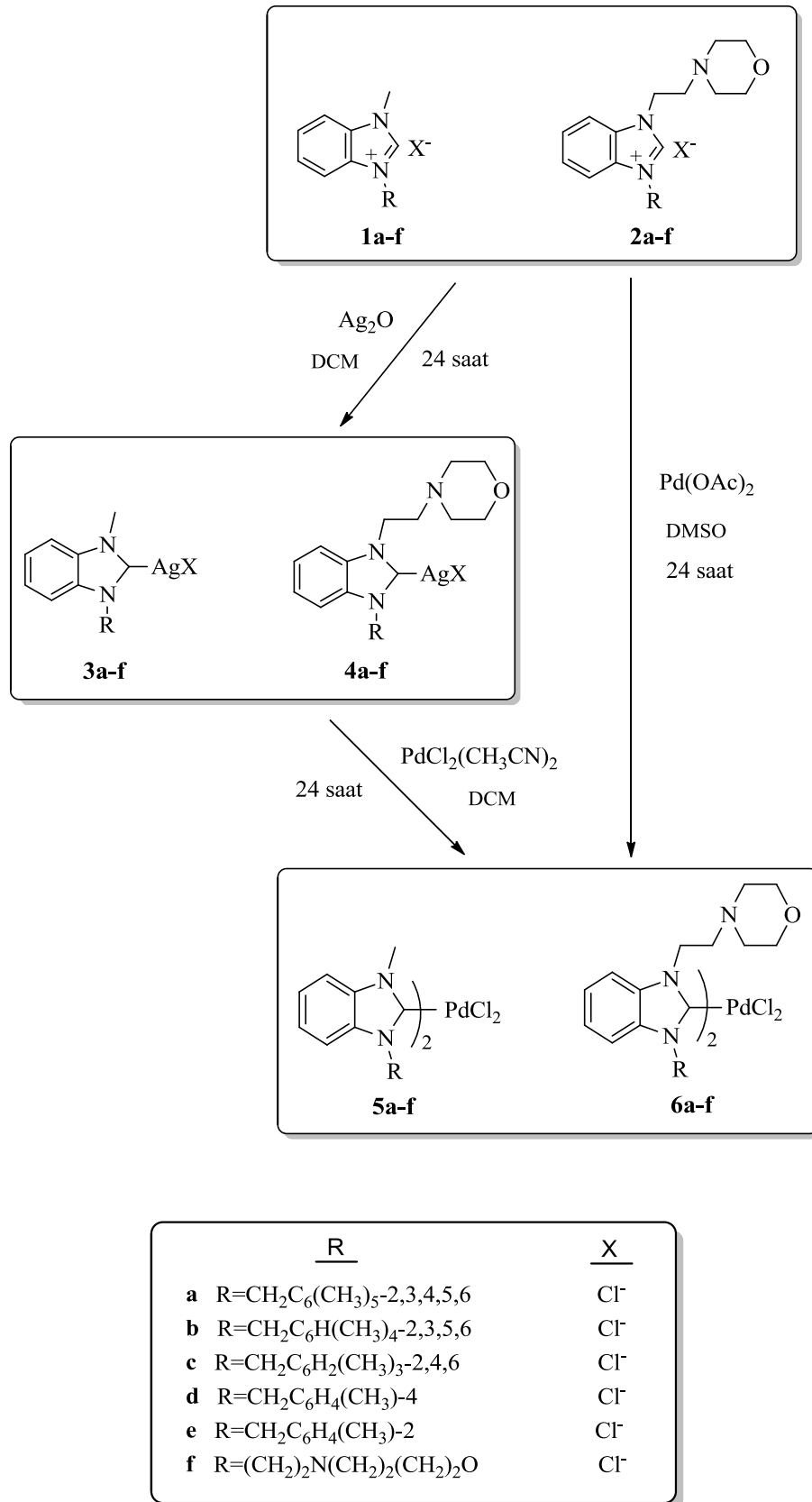
Bu çalışmada tez konusuna uygun olarak 12 adet (**1a-f** ve **2a-f**) benzimidazol karben öncülü sentezlenmiştir (Şema 4.1). Sentezlenen bu NHC öncülleri yaygın olarak kullanılan çapraz eşleşme reaksiyonlarından biri olan Suzuki eşleşme reaksiyonlarında ligant olarak kullanılarak tepkime ortamında oluşturulan Pd-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Ayrıca sentezlenen karben öncüllerinden yola çıkarak NHC-Ag kompleksleri ve NHC-Pd kompleksleri sentezlenmiştir.



Şema 4.1 Sentezlenen karben öncüllerinin genel gösterimi

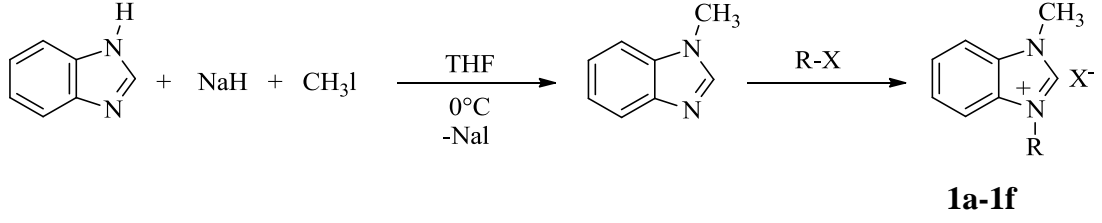
Bulunan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- 1) *N*-üzerinde *metil* grubu ve morfolin grubu içeren karben öncüllerinin sentezi
- 2) Sentezlenen karben öncüllerinden Ag-NHC komplekslerinin sentezi
- 3) Transmetalasyon yöntemiyle Ag-NHC komplekslerinden Pd-NHC komplekslerinin sentezi ya da bazı karben öncüllerinden yola çıkarak Pd(OAc)<sub>2</sub> yardımıyla Pd-NHC komplekslerinin sentezi.
- 4) Sentezlenen karben öncüllerinin *in situ* şartlarında Suzuki eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi.



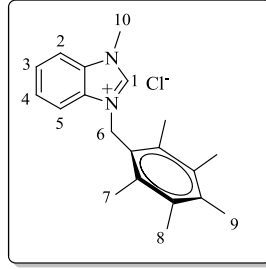
**Şema 4.2** Sentezlenen karben öncülleri ve metal komplekslerinin genel gösterimi

#### 4.1. 1-(Metil)benzimidazolyum karben öncüllerinin sentezi



Sentezlenen benzimidazolyum karben öncüllerine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları verileri Çizelge 4.1-4.6 da sunulmuştur.

#### 1-(Metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür



**1a**

Çizelge 4.1. **1a** bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

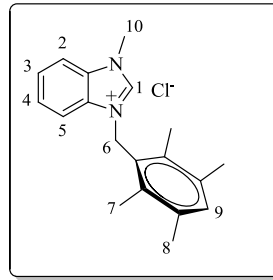
Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	10.50(1H,s)	143.0	-
2	7.73(1H,d)	137.3	12
3	7.60(1H,t)	132.3, 133.6, 133.9	12
4	7.51(1H,t)	124.9, 127.2, 131.2	12
5	7.40(1H,d)	112.9, 113.4	12
6	5.77(2H,s)	47.8	-
10	4.28(3H,s)	34.0	-
7	2.26(6H,s)	17.2	-
9	2.25(3H,s)	17.0	-
8	2.21(6H,s)	16.9	-

**1a** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.1)  $^2\text{C}$ 'ye bağlı asidik karakterdeki hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=10.50$  ppm'de singlet; benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenler  $\delta=7.73$  ppm ve  $\delta=7.40$  ppm de dublet ( $J=12$  Hz),  $\delta=7.60$  ppm ve  $\delta=7.51$  ppm de triplet ( $J=12$  Hz); 2,3,4,5,6-( $\text{CH}_3$ ) $_4\text{C}_6\text{-CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.77$  ppm'de singlet;  $\text{NCH}_3$

grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=4.28$  ppm'de singlet; 2,3,4,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub> grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.21$ ,  $\delta=2.25$  ve  $\delta=2.26$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**1a** Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Çizelge 4.1) asidik karakterdeki hidrojenin bağlı olduğu <sup>2</sup>CH karbonu  $\delta=143.0$  ppm'de; aromatik halkalara ait C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> karbonları  $\delta=137.3$ , 132.3, 133.6, 133.9, 124.9, 127.2, 131.2, 112.9 ve 113.4 ppm'de; benzilik 2,3,4,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub> karbonu  $\delta=47.8$  ppm'de; NCH<sub>3</sub> karbonu  $\delta=34.0$  ppm'de; 2,3,4,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>6</sub> metil karbonu  $\delta=16.9$ , 17.0 ve 17.2 ppm'de gözlemlendi.

### 1-(Metil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür



**1b**

**Çizelge 4.2.** **1b** bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri. Çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

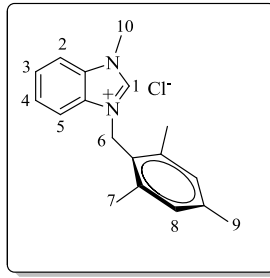
Konum	<sup>1</sup> H NMR ( $\delta$ ppm)	<sup>13</sup> C NMR ( $\delta$ ppm)	<i>J</i> (Hz)
1	10.73(1H,s)	143.0	-
2	7.72 (1H,d)	134.0, 135.0	8.4
3	7.55(2H,t)	133.5, 133.9	7.4
4	7.46(2H,t)	130.2, 132.2	7.4
5	7.36(1H,d)	126.2, 127.5	8.4
9	6.97 (1H,s)	111.9, 112.3, 113.0, 113.4	-
6	5.74(2H,s)	47.3	-
10	4.23 (3H,s)	33.9	-
7	2.15(6H,s)	15.0 ve 16.0	-
8	2.16(6H,s)	19.4 ve 20.5	-

**1b** Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Çizelge 4.2) <sup>2</sup>C'ye bağlı asidik karakterdeki hidrojen <sup>2</sup>CH  $\delta=10.73$  ppm'de singlet; benzimidazol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> aromatik hidrojenlerinden birisi  $\delta=7.72$  ppm ve  $\delta=7.36$  de dublet (*J*=8.4 Hz),  $\delta=7.55$  ppm ve  $\delta=7.46$  ppm de

triplet ( $J=7$  Hz); benzimidazol 2,3,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H aromatik hidrojeni  $\delta=6.97$  ppm'de singlet; 2,3,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H-CH<sub>2</sub> hidrojenleri  $\delta=5.74$  ppm'de singlet; NCH<sub>3</sub> grubundaki metil hidrojeni  $\delta= 4.23$  ppm'de singlet; 2,3,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.15$  ve  $2.16$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**1b** Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Çizelge 4.2) asidik karakterdeki hidrojenin bağlı olduğu <sup>2</sup>CH karbonu  $\delta=143.0$  ppm'de; aromatik halkalara ait C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> karbonları  $\delta=134.0, 135.0, 133.5, 133.9, 130.2, 132.2, 126.2$  ve  $127.5$  ppm'de; 2,3,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H grubuna ait karbonlar  $\delta= 111.9, 112.3, 113.0$  ve  $113.4$  ppm de; benzilik 2,3,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H-CH<sub>2</sub> karbonu  $\delta=47.3$  ppm'de; NCH<sub>3</sub> karbonu  $\delta=33.9$  ppm de; 2,3,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H metil karbonları  $\delta=15.0, 16.0, 19.4, 20.5$  ppm'de gözlemlendi.

### 1-(Metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür



**1c**

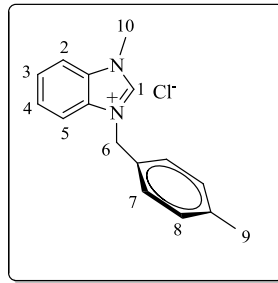
**Çizelge 4.3.** **1c** bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri.Çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

Konum	<sup>1</sup> H NMR ( $\delta$ ppm)	<sup>13</sup> C NMR ( $\delta$ ppm)	<i>J</i> (Hz)
1	10.98(1H,s)	143.2	-
2	7.72 (1H,d)	137.8, 139.6	8.4
3	7.51(1H,t)	131.1, 132.1	7.6
4	7.41(1H,t)	130.0, 127.2, 127.1	7.6
5	7.24(1H,d)	124.9	8.4
8	6.81(2H,s)	113.0, 113.5	-
6	5.70(2H,s)	46.9	-
10	4.20 (3H,s)	33.9	-
7	2.20(6H,s)	20.1	-
9	2.16(3H,s)	20.9	-

**1c** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.3)  $^2\text{C}$ 'ye bağlı asidik karakterdeki hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=10.98$  ppm'de singlet; benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenler  $\delta=7.72$  ppm ve  $\delta=7.36$  de dublet ( $J=8.4$  Hz),  $\delta=7.52$  ppm ve  $\delta=7.48$  ppm de triplet ( $J=7$  Hz) ; 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$  aromatik hidrojenleri  $\delta=6.81$  ppm'de singlet; benzilik 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.70$  ppm'de singlet;  $\text{NCH}_3$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=4.04$  ppm'de singlet; 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.20$  ve  $\delta=2.16$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**1c** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.3) asidik karakterdeki hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=143.2$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=137.8, 139.6, 131.1, 132.1, 130.0, 127.2, 127.1$  ve  $124.9$  ppm'de; 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$  grubuna ait karbonlar  $\delta=111.9, 112.3, 113.0$  ve  $113.5$  ppm' de; benzilik 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  karbonu  $\delta=46.9$  ppm'de;  $\text{NCH}_3$  karbonu  $\delta=33.9$  ppm de; 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$  grubundaki metil karbonları  $\delta=20.9$  ve  $\delta=20.1$  ppm'de gözlemlendi.

#### 1-(Metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür



**1d**

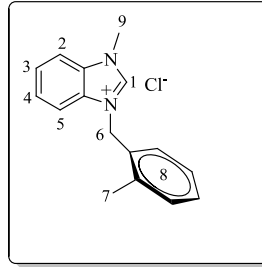
**Çizelge 4.4.** **1d** bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri.Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	11.67(1H,s)	142.7	-
2	7.65(1H,d)	138.5	8
3.4.5	7.53-7.57(3H,m)	126.7, 128.0, 129.5, 130.6	-
		131.8	
7	7.33(2H,d)	112.9	8
8	7.12(2H,d)	113.4	8
6	5.75(2H,s)	50.4	-
10	4.22(3H,s)	33.3	-
9	2.26(3H,s)	20.8	-

**1d** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Çizelge 4.4)  $^2\text{C}$  ye bağlı asidik karakterdeki hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=11.67$  ppm'de singlet; benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  deki aromatik hidrojenlerden birisi  $\delta=7.65$  ppm de dublet ( $J=8$  Hz) pik verirken diğer hidrojenler  $\delta=7.53-7.57$  ppm arasında multipler; 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  grubundaki hidrojenler  $\delta=7.33$  ppm de dublet ( $J=8$  Hz) ve  $\delta=7.33$  pmm de dublet ( $J=8$  Hz) ; benzilik 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.75$  ppm'de singlet;  $\text{NCH}_3$  grubundaki metil hidrojeni  $\delta= 4.22$  ppm'de singlet, 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.26$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**1d** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Çizelge 4.4) asidik karakterdeki hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=142.7$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=138.5, 126.7, 128.0, 129.5, 130.6$  ve  $131.8$  ppm'de; 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$  grubuna ait karbonlar  $\delta= 112.9$  ve  $\delta=113.4$  ppm'de; benzilik 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  karbonu  $\delta=50.4$  ppm'de;  $\text{NCH}_3$  karbonu  $\delta=33.3$  ppm de; 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$  metil karbonu  $\delta=20.8$  ppm'de gözlemlendi.

### 1-(Metil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür



**1e**

**Çizelge 4.5.** **1e** bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

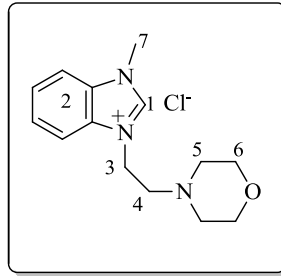
Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	11.47(1H,s)	144.2	-
2	7.75(1H,d)	132.2, 136.4	8.4
3	7.61(2H,t)	130.5, 131.2	7.6
4	7.50(2H,t)	128.1, 129.2	7.6
5	7.41(1H,d)	126.7, 127.2	8.4
8	7.07-7.23(4H,m)	112.9, 113.6	-
6	5.84(2H,s)	49.7	-
9	4.30 (3H,s)	33.8	-
7	2.39(3H,s)	19.5	-



**1e** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.5)  $^2\text{C}$  ye bağlı asidik karakterdeki hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=11.47$  ppm'de singlet pik; benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  deki aromatik hidrojenlerden birisi  $\delta=7.75$  ppm ve  $\delta=7.41$  ppm de dublet ( $J=8.4$  Hz),  $\delta=7.61$  ppm ve  $\delta=7.50$  ppm de triplet ( $J=7.6$  Hz); 2-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$  deki hidrojenler  $\delta=7.07$ - $7.23$  ppm arasında multipler; benzilik 2-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.84$  ppm'de singlet;  $\text{NCH}_3$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=4.30$  ppm'de singlet; 2-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.39$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**1e** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.5) asidik karakterdeki hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=144.2$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=112.9$ ,  $113.6$ ,  $126.7$ ,  $127.2$ ,  $128.1$ ,  $129.2$ ,  $130.5$ ,  $131.2$ ,  $132.2$  ve  $136.4$  ppm'de; 2-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$  grubuna ait karbonlar  $\delta=112.9$  ve  $\delta=113.6$  ppm de; benzilik 2-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  karbonu  $\delta=49.7$  ppm'de;  $\text{NCH}_3$  karbonu  $\delta=33.8$  ppm de; 2-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$  grubundaki metil karbonu  $\delta=19.5$  ppm'de gözlemlendi.

### 1-(Metil)-3-(3-Morfolinetil)benzimidazolyum klorür



**1f**

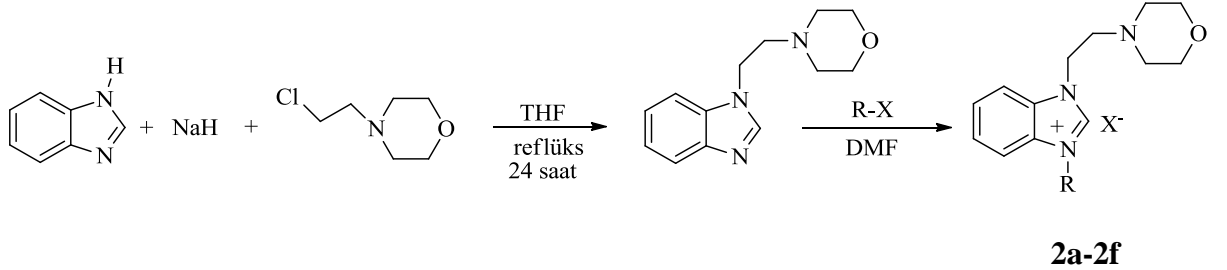
**Çizelge 4.6.** **1f** bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	11.36(1H,s)	144.1	-
2	7.62-7.78 (4H,m)	131.8, 131.2, 127.1, 112.9	-
3	4.72(2H,t)	44.3	6
7	4.27(3H,s)	33.6	-
6	3.61 (4H,t)	66.8	4
4	2.90(2H,t)	56.6	6
5	2.54(4H,d)	53.5	4

**1f** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Çizelge 4.6)  $^2\text{C}$  ye bağlı asidik karakterdeki hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=11.36$  ppm'de singlet; benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  deki aromatik hidrojenlerden birisi  $\delta=7.62-7.78$  ppm de multipler;  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$  hidrojenleri  $\delta=4.72$  ppm'de triplet ( $J=6$  Hz);  $\text{NCH}_3$  grubundaki metil hidrojeni  $\delta=4.27$  ppm'de singlet;  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$  deki oksijene bağlı olan  $\text{CH}_2$  grupları ise  $\delta=3.61$  ppm'de dublet ( $J=4$  Hz);  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$  deki diğer  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=2.90$  ppm'de triplet ( $J=6$  Hz);  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$ deki azota bağlı  $\text{CH}_2$  grupları  $\delta=2.54$  ppm'de triplet ( $J=4$  Hz) şeklinde pik vermektedir.

**1f** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Çizelge 4.6) asidik karakterdeki hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=144.1$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=131.8, 131.2, 127.1$  ve  $112.9$  ppm'de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları  $\delta=53.5$  ve  $\delta=66.8$  ppm'de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=44.3$  ve  $\delta=56.6$  ppm de;  $\text{NCH}_3$  karbonu  $\delta=33.6$  ppm de gözlemlendi.

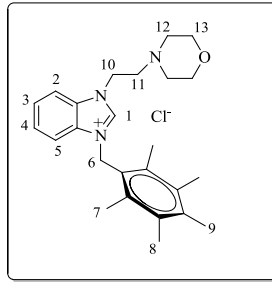
#### 4.2 1-(Morfolinetil)benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi



Sentezlenen 1-(Morfolinetil) sübsititüye benzimidazolyum tuzlarına ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum verileri **Çizelge 4.7-4.12** de sunulmuştur.

Yetkin GÖK ve arkadaşları tarafından Tübitak projesi dahilinde 2a, 2c, 2d ve 2e karben öncülleri sentezlenmiştir (Proje No: 107T419).

**1-(Morfolinetil)-3-(2,3,4,5-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür**



**2a**

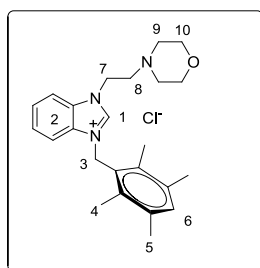
**Çizelge 4.7. 2a** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	10.35(1H,s)	143.6	-
2	7.78(1H,d)	134.0, 137.4	8.4
3	7.62(1H,t)	131.2, 131.5, 133.5	7.6
4	7.56(1H,t)	125.0, 126.8, 126.9	7.6
5	7.51(1H,d)	112.9, 113.2	8.4
6	5.77(2H,s)	47.5	-
10	4.91(2H,t)	44.1	5.4
13	3.43(4H,s)	66.6	-
11	2.79(2H,t)	58.2	5.4
12	2.51(4H,s)	53.2	-
7	2.33(6H,s)	17.0	-
9	2.29(3H,s)	18.4	-
8	2.27(6H,s)	17.3	-

**2a** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.7)  $^{13}\text{C}$ 'ye bağlı asidik karakterdeki hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=10.35$  ppm'de singlet; benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenler  $\delta=7.78$  ppm ve  $\delta=7.81$  ppm de dublet ( $J=8.4$  Hz),  $\delta=7.62$  ppm ve  $\delta=7.56$  ppm de triplet ( $J=7.6$  Hz); 2,3,4,5,6-( $\text{CH}_3$ ) $_5\text{C}_6\text{-CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.77$  ppm'de singlet;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=4.91$  ve  $\delta=2.79$  ppm de triplet ( $J=5.4$  Hz);  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$  grubundaki azota bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=2.51$  ppm de singlet; aynı gruptaki oksijene bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=3.43$  ppm de singlet; 2,3,4,5,6-( $\text{CH}_3$ ) $_5\text{C}_6\text{-CH}_2$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.33$ ,  $\delta=2.29$  ve  $\delta=2.16$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**2a** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.7) asidik karakterdeki hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=143.6$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=134.0, 137.4, 131.2, 131.5, 133.5, 125.0, 126.8, 126.9, 112.9$  ve  $113.2$  ppm' de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=44.1$  ve  $\delta=58.2$  ppm de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları ise  $\delta=53.2$  ve  $\delta=66.6$  ppm'de;  $2,3,4,5,6-(\text{CH}_3)_5\text{C}_6-\text{CH}_2$  karbonu  $\delta=47.5$  ppm' de;  $2,3,4,5,6-(\text{CH}_3)_5\text{C}_6-\text{CH}_2$  grubundaki metil karbonları ise  $\delta=17.0, \delta=18.4$  ve  $\delta=17.3$  ppm gözlemlendi.

### 1-(etil morfolin)-3-(2,3,5,6 tetra metil benzil) benzimidazolyum klorür



**2b**

**Çizelge 4.8. 2b** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{D}_2\text{O}$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

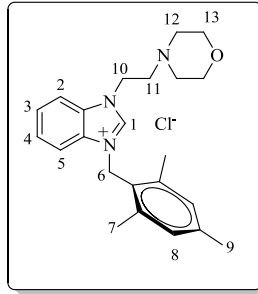
Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	8.39(1H,s)	139.6	-
2	7.59-7.91 (4H,m)	127.0, 128.1, 131.4, 131.5 133.1, 134.5, 135.4	-
6	7.08(1H,s)	112.9	-
3	5.50(2H,s)	45.5	-
7	3.42(2H,t)	43.0	5.6
10	3.28 (4H,t)	66.2	-
8	2.64(2H,t)	55.0	5.6
9	2.26(4H,t)	52.0	-
4	2.12(6H,s)	14.6	-
5	2.02(6H,s)	19.4	-

**2b** bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.8)  $^2\text{C}'$ ye bağlı asidik karakterdeki hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=8.39$  ppm'de singlet; benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenleri ise  $\delta=7.59-7.91$  ppm de multipler; benzimidazol  $2,3,5,6-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}$  aromatik hidrojeni  $\delta=7.08$  ppm'de singlet;  $2,3,5,6-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}-\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.50$  ppm'de singlet;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=3.42$  ve  $\delta=2.64$  ppm de triplet ( $J=5.6$

Hz);  $(N(CH_2CH_2)(N(CH_2)_2(CH_2)_2O))$  grubundaki azota bağlı olan  $CH_2$  grubu  $\delta=2.26$  ppm de singlet; aynı gruptaki oksijene bağlı olan  $CH_2$  grubu  $\delta=3.28$  ppm de singlet; 2,3,5,6- $(CH_3)_4C_6H-CH_2$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.12$  ve  $\delta=2.02$  ppm'de singlet şekilde pik vermektedir.

**2b** bileşinin  $^{13}C$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.8) asidik karakterdeki hidrojenin bağlı olduğu  $^2CH$  karbonu  $\delta=139.6$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $C_6H_4$  karbonları  $\delta=127.0, 128.1, 131.4, 131.5, 133.1, 134.5$  ve  $135.4$  ppm' de; 2,3,5,6- $(CH_3)_4C_6H-CH_2$  grubundaki karbon ise  $\delta=112.9$  ppm'de;  $NCH_2CH_2N$  karbonları  $\delta=43.0$  ve  $\delta=55.0$  ppm de;  $NCH_2CH_2O$  karbonları  $\delta=52.0$  ve  $\delta=66.2$  ppm'de; 2,3,5,6- $(CH_3)_4C_6H-CH_2$  karbonu  $\delta=45.5$  ppm de; 2,3,5,6- $(CH_3)_4C_6H-CH_2$  grubundaki metil karbonları ise  $\delta=14.6$  ve  $\delta=19.4$  ppm de gözlemlendi.

**1-(Morfolinetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür**



**2c**

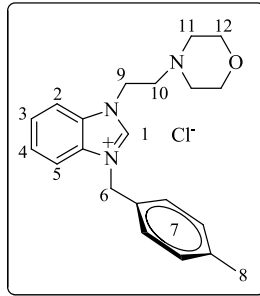
**Çizelge 4.9.** **2c** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	10.67(1H,s)	143.6	-
2	7.85(1H,d)	139.8	8
3	7.57(1H,t)	137.9	8
4	7.47(1H,t)	130.1, 131.1, 131.3	8
5	7.39(1H,d)	127.0, 125.1	8
8	6.92(2H,s)	113.1, 113.4	-
6	5.74(2H,s)	46.6	-
10	4.87(2H,s)	43.7	-
13	3.51(4H,s)	66.4	-
11	2.89(2H,s)	55.9	-
12	2.56(4H,s)	53.1	-
9	2.30(3H,s)	21.0	-
7	2.26(6H,s)	20.2	-

**2c** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.9)  $^2\text{C}$ 'ye bağlı asidik karakterdeki hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=10.67$  ppm'de singlet pik verirken, benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenleri ise  $\delta=7.85$  ppm de dublet ( $J=8$  Hz),  $\delta=7.57$  ppm de triplet ( $J=8$  Hz),  $\delta=7.47$  ppm de triplet ( $J=8$  Hz) ve  $\delta=7.39$  ppm de dublet ( $J=8$  Hz); benzimidazol 2,4,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$  aromatik hidrojenleri  $\delta=6.92$  ppm'de singlet; 2,4,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.74$  ppm'de singlet;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=4.87$  ve  $\delta=2.89$  ppm de singlet;  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$  grubundaki azota bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=2.56$  ppm de singlet; aynı gruptaki oksijene bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu ise  $\delta=3.51$  ppm de singlet; 2,4,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.26$  ve  $\delta=2.30$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**2c** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.9) asidik karakterdeki hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=143.6$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=130.1, 131.1, 131.3, 127.0$  ve  $125.1$  ppm' de; 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  grubundaki karbon ise  $\delta=113.1$  ve  $\delta=113.4$  ppm de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları  $\delta=53.1$  ve  $\delta=66.4$  ppm'de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=43.7$  ve  $\delta=55.9$  ppm de; 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  karbonu  $\delta=46.6$  ppm de; 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  grubundaki metil karbonları ise  $\delta=20.2$  ve  $\delta=21.0$  ppm de gözlemlendi.

### 1-(Morfolinetil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür



**2d**

**Çizelge 4.10.** **2d** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	11.48(1H,s)	144.2	-
2	7.77(1H,d)	139.2	8
3	7.61(1H,t)	131.0, 131.4	12
4	7.54(1H,t)	128.2, 129.9, 130.0	12
5	7.39(1H,d)	126.9	8
7	7.15-7.18(4H,m)	112.9, 113.6	-
6	5.80(2H,s)	51.1	-
9	4.83(2H,t)	44.1	8
12	3.65(4H,t)	66.7	12
10	2.97(2H,t)	56.0	8
11	2.52(4H,t)	53.3	12
8	2.31(3H,s)	21.1	-

**2d** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Çizelge 4.10)  $^2\text{C}$  ye bağlı asidik karakterdeki hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=11.48$  ppm'de singlet pik verirken; benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  deki aromatik hidrojenler  $\delta=7.77$  ppm de dublet ( $J=8$  Hz),  $\delta=7.61$  ppm'de triplet ( $J=12$  Hz),  $\delta=7.54$  ppm'de triplet ( $J=8$  Hz) ve  $\delta=7.29$  ppm'de dublet ( $J=12$  Hz); 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  grubundaki hidrojenler ise  $\delta=7.15$ - $7.18$  ppm de multipler; benzilik 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.80$  ppm'de singlet;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=4.83$  ve  $\delta=2.97$  ppm de triplet ( $J=5.6$  Hz); ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$ ) grubundaki azota bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=2.52$  ppm de singlet; aynı gruptaki oksijene bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=3.65$  ppm de singlet; 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  grubundaki metil hidrojenleri ise  $\delta=2.31$  ppm de singlet şekilde pik vermektedir.

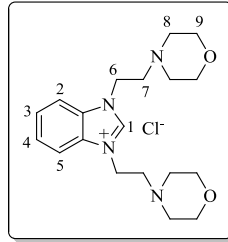
**2d** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Çizelge 4.10) asidik karakterdeki hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=144.2$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=139.2$ ,  $131.0$ ,  $131.4$ ,  $128.2$ ,  $129.9$ ,  $130.0$  ve  $126.9$  ppm' de; 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  grubundaki karbonlar ise  $\delta=112.9$  ve  $\delta=113.6$  ppm de; 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  karbonu  $\delta=51.1$  ppm de pik;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları  $\delta=53.3$  ve  $\delta=66.7$  ppm'de; benzilik  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=44.1$  ve  $\delta=56.0$  ppm de; 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  grubundaki metil karbonu ise  $\delta=21.1$  ppm de görüldü.





**2e** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.11) asidik karakterdeki hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=144.5$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=136.6, 130.8, 131.2, 131.3, 128.3, 129.3, 126.8$  ve  $127.0$  ppm'de;  $2-(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$  grubundaki karbonlar ise  $\delta=112.9$  ve  $\delta=113.7$  ppm de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları  $\delta=53.3$  ve  $\delta=66.8$  ppm'de; benzilik  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=44.1$  ve  $\delta=56.1$  ppm de;  $2-(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$  karbonu  $\delta=49.7$  ppm de;  $2-(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$  grubundaki metil karbonu ise  $\delta=19.6$  ppm de gözlemlendi.

### 1,3-Di(morfolinetil)benzimidazolium klorür



**2f**

**Çizelge 4.12.** **2f** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

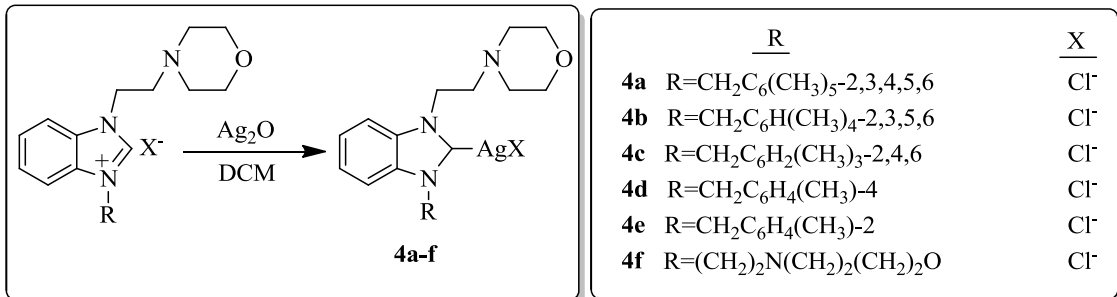
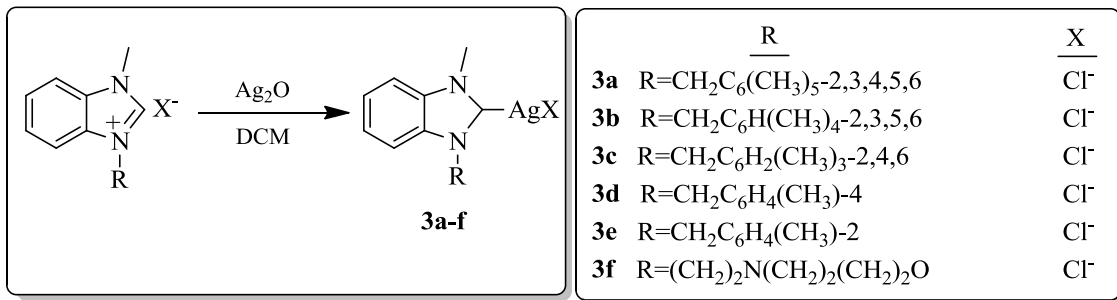
Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	11.29(1H,s)	144.4	-
2,3	7.76-7.79(2H,dd)	131.3	8,4
4,5	7.65-7.68(2H,dd)	113.0, 126.9	8,4
6	4.78(2H,t)	44.4	8
9	3.66(4H,t)	66.8	8
7	3.00(2H,t)	56.5	8
8	2.62(4H,t)	53.5	8

**2f** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.12)  $^2\text{C}$  ye bağlı asidik karakterdeki hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=11.29$  ppm'de singlet; benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenleri  $\delta=7.76-7.79$  ppm de dubletin dubleti ( $J=8,4$  Hz) ( $\text{AA}^1\text{BB}^1$  sistemi) ve  $\delta=7.65-7.68$  ppm de dubletin dubleti ( $J=8,4$  Hz) ( $\text{AA}^1\text{BB}^1$  sistemi) şeklinde;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=4.78$  ve  $\delta=3.00$  ppm de triplet ( $J=8$  Hz); ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$ ) grubundaki oksijene bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=3.66$

ppm de triplet ( $J=8$  Hz); aynı gruptaki azota bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu ise  $\delta=2.62$  ppm de triplet ( $J=8$  Hz) şeklinde pik vermektedir.

**2f** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.12) asidik karakterdeki hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=144.4$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=113.0, 126.9$  ve  $131.3$  ppm'de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları  $\delta=53.5$  ve  $\delta=66.8$  ppm'de; benzilik  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=44.4$  ve  $\delta=56.5$  ppm de gözlemlendi.

### 4.3. Ag-Benzimidazol Komplekslerinin Sentezi

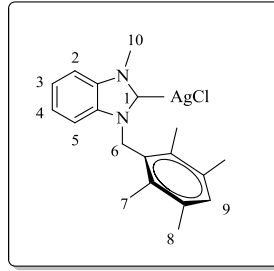


**Şema 4.3** Sentezlenen Ag-NHC kompleksleri

Sentezlenen Ag-NHC komplekslerine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum verileri **Çizelge 4.13-4.18** ve **Çizelge 4.19-4.24** de sunulmuştur.



**Kloro-[1-(metil)-3-(2,3,4,5-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I)**



**3b**

**Çizelge 4.14.** **3b** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	<i>J</i> (Hz)
1	-	-	-
2,3,4,5	7.43-7.51 (4H,m)	124.1, 124.4, 129.6, 133.4 134.2, 134.4, 135.3	-
9	7.16(1H,s)	111.2, 111.3	-
6	5.47(2H,s)	47.2	-
10	4.00(3H,s)	36.6	-
7	2.31(6H,s)	20.7	-
8	2.16(6H,s)	16.1	-

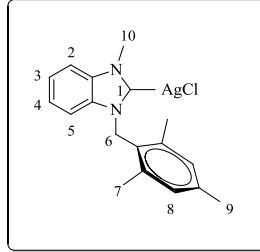
**3b** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.14) benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenler  $\delta=7.73$ - $7.51$  ppm arasında multiplet; benzimidazol 2,3,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}$  aromatik hidrojeni  $\delta=7.16$  ppm'de singlet; 2,3,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}-\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.47$  ppm'de singlet;  $\text{NCH}_3$  grubundaki metil hidrojeni  $\delta=4.00$  ppm'de singlet; 2,3,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}-\text{CH}_2$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.16$  ve  $\delta=2.31$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**3b** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.14) aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=124.1$ ,  $124.4$ ,  $129.6$ ,  $133.4$ ,  $134.2$ ,  $134.4$  ve  $135.3$  ppm'de; 2,3,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}$  grubuna ait karbonlar  $\delta=111.2$ ,  $111.3$  ppm de; benzilik 2,3,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}-\text{CH}_2$  karbonu  $\delta=47.2$  ppm'de;  $\text{NCH}_3$  karbonu  $\delta=36.6$  ppm' de; 2,3,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}$  karbonu  $\delta=16.1$  ve  $\delta=20.7$  ppm'de pik vermektedir.

**3b** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda karben karbonuna ait pik gözlenmemiştir. N-heterosiklik karben komplekslerinin değişken davranışlarından dolayı karben karbonuna ait pik bazen gözlenmemektedir. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda da benzer

sonuçlar elde edilmiştir (Yaşar ve ark. 2011; Cavell ve ark. 2003; Hu ve ark. 2004; Pytkowicz ve ark. 2001; Coleman ve ark. 2003; Lee ve ark. 2005).

**Kloro-[1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I)**



**3c**

**Çizelge 4.15.** 3c Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

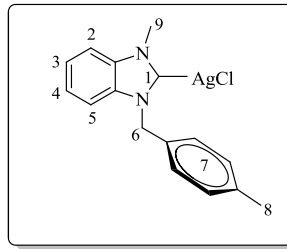
Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	-	-	-
2,3,4,5	7.33-7.49(4H,m)	139.5, 137.5, 134.5, 130.2, 126.5, 124.3	-
8	6.99(2H,s)	111.2, 111.5	-
6	5.47(2H,s)	47.6	-
10	4.02(3H,s)	36.4	-
9	2.35(3H,s)	21.2	-
7	2.24(6H,s)	20.3	-

**3c** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.3) benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenlerinden birisi  $\delta=7.33-7.49$  ppm de multiplet; 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$  aromatik hidrojenleri  $\delta=6.99$  ppm'de singlet; 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.47$  ppm'de singlet;  $\text{NCH}_3$  grubundaki metil hidrojeni  $\delta=4.02$  ppm'de singlet; 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.24$  ve  $\delta=2.35$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**3c** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.15) aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=124.1, 124.4, 129.6, 133.4, 134.2, 134.4, 135.3$  ppm'de; 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  grubuna ait karbonlar  $\delta=111.2$  ve  $\delta=111.3$  ppm de; benzilik 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  karbonu  $\delta=47.6$  ppm'de;  $\text{NCH}_3$  karbonu  $\delta=36.6$  ppm de; 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  metil karbonu  $\delta=20.3$  ve  $\delta=21.2$  ppm'de gözlemlendi.

**3c** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda karben karbonuna ait pik gözlenmemiştir. N-heterosiklik karben komplekslerinin değişken davranışlarından dolayı karben karbonuna ait pik bazen gözlenmemektedir. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Yaşar ve ark. 2011; Cavell ve ark. 2003; Hu ve ark. 2004; Pytkowicz ve ark. 2001; Coleman ve ark. 2003; Lee ve ark. 2005)

**Kloro-[1-(metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I)**



**3d**

**Çizelge 4.16.** **3d** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	<i>J</i> (Hz)
1	-	-	-
2,3,4,5	7.23-7.35 (4H,m)	123.1, 126.5, 128.9, 129.4 132.2, 133.1, 134.2, 137.1	-
7	7.02-7.22(3H,s)	110.4, 111.0, 111.2	-
6	5.73(2H,s)	52.0	-
9	4.12(3H,s)	35.1	-
8	2.29(3H,s)	20.5	-

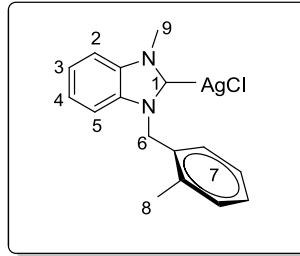
**3d** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.16) benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  deki aromatik hidrojenler  $\delta=7.23-7.35$  ppm de multipler; 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  grubundaki hidrojenler  $\delta=7.02-7.22$  ppm de multipler; benzilik 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.73$  ppm'de singlet;  $\text{NCH}_3$  grubundaki metil hidrojeni  $\delta=4.12$  ppm'de singlet; 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  grubundaki metil hidrojeni  $\delta=2.29$  ppm'de singlet şekilde pik vermektedir.

**3d** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.16) aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=123.1, 126.5, 128.9, 129.4, 132.2, 133.1, 134.2$  ve  $137.1$  ppm'de; 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$  grubuna ait karbonlar  $\delta=110.4, 111.0$  ve  $111.2.3$  ppm de; benzilik 4-

(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> karbonu  $\delta=52.0$  ppm'de; NCH<sub>3</sub> karbonu  $\delta=35.1$  ppm de; 4-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> grubunda metil karbonu  $\delta=20.5$  ppm'de gözlemlendi.

**3d** Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda karben karbonuna ait pik gözlenmemiştir. N-heterosiklik karben komplekslerinin değişken davranışlarından dolayı karben karbonuna ait pik bazen gözlenmemektedir. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Yaşar ve ark. 2011; Cavell ve ark. 2003; Hu ve ark. 2004; Pytkowicz ve ark. 2001; Coleman ve ark. 2003; Lee ve ark. 2005).

### Kloro-[1-(metil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I)



**3e**

**Çizelge 4.17.** **3e** Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri. Çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

Konum	<sup>1</sup> H NMR ( $\delta$ ppm)	<sup>13</sup> C NMR ( $\delta$ ppm)	<i>J</i> (Hz)
1	-	189.8	-
2	7.52(1H,d)	134.5, 135.4	8.4
3	7.43(1H,t)	132.7, 133.8	7.2
4	7.34(1H,t)	128.3, 130.9	8.4
5	7.31(1H,d)	124.3, 126.5	7.2
7	7.10-7.24(4H,m)	112.0, 111.3	-
6	5.60(2H,s)	51.2	-
9	4.10(3H,s)	36.0	-
8	2.40(3H,s)	19.6	-

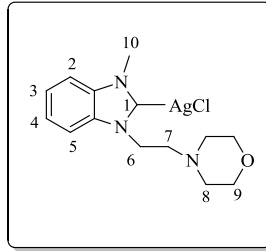
**3e** Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Çizelge 4.17) benzimidazol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> deki aromatik hidrojenler  $\delta=7.52$  ppm de dublet ( $J=8.4$  Hz),  $\delta=7.43$  ppm de triplet ( $J=7.2$  Hz),  $\delta=7.34$  ppm de triplet ( $J=8.4$  Hz) ve  $\delta=7.31$  ppm de dublet ( $J=7.2$  Hz); 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> deki hidrojenler  $\delta=7.10-7.24$  ppm arasında multiplet; benzilik 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> hidrojenleri  $\delta=5.60$  ppm'de singlet; NCH<sub>3</sub> grubundaki metil hidrojeni



$\delta = 4.10$  ppm'de singlet; 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> grubundaki metil hidrojenleri  $\delta = 2.40$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**3e** Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Çizelge 4.17) Ag-NCN karbonu  $\delta = 189.8$  ppm'de; aromatik halkalara ait C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> karbonları  $\delta = 134.5, 135.4, 132.7, 133.8, 128.3, 130.9, 124.3$  ve  $126.5$  ppm'de; 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> grubuna ait karbonlar  $\delta = 112.0$  ve  $\delta = 111.3$  ppm de; benzilik 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> karbonu  $\delta = 51.2$  ppm'de; NCH<sub>3</sub> karbonu  $\delta = 36.0$  ppm de; 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> grubunda metil karbonu  $\delta = 19.6$  ppm'de gözlemlendi.

### Kloro [1-(metil)-3-(3-morfolinetil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I)



### 3f

**Çizelge 4.18.** 3f Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri. Çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

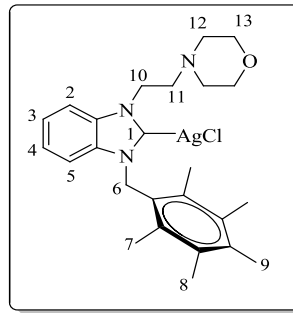
Konum	<sup>1</sup> H NMR ( $\delta$ ppm)	<sup>13</sup> C NMR ( $\delta$ ppm)	J (Hz)
1	-	188.7	-
2	7.44-7.53 (4H,m)	111.1, 111.3, 11.5, 124.1 124.3, 133.6, 134.2	-
6	4.50(2H,t)	46.8	6.4
10	4.06(3H,s)	36.0	-
9	3.72(4H,t)	66.8	4.4
7	2.82(2H,t)	58.3	6.4
8	2.55(4H,t)	54.0	4.4

**3f** Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Çizelge 4.18) benzimidazol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> deki aromatik hidrojenler  $\delta = 7.44-7.53$  ppm de multiplet; (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)) deki CH<sub>2</sub> grubu  $\delta = 4.50$  ppm'de triplet ( $J = 4.4$  Hz); NCH<sub>3</sub> grubundaki metil hidrojeni  $\delta = 4.06$  ppm'de singlet; (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)) deki oksijene bağlı olan CH<sub>2</sub> grupları ise  $\delta = 3.72$  ppm'de dublet ( $J = 4.4$  Hz); (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)) hidrojenleri  $\delta = 2.82$  ppm'de triplet ( $J = 6.4$  Hz) olarak pik verirken

(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O))deki azota bağılı CH<sub>2</sub> grupları  $\delta=2.55$  ppm'de triplet ( $J=4.4$  Hz) şeklinde pik vermektedir.

**3f** Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Çizelge 4.18) Ag-NCN karbonu  $\delta=188.7$  ppm'de; aromatik halkalara ait C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> karbonları  $\delta=111.1, 111.3, 11.5, 124.1, 124.3, 133.6$  ve  $134.2$  ppm'de; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O karbonları ise  $\delta=54.0$  ve  $\delta=66.8$  ppm'de; benzilik NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N karbonları  $\delta=46.8$  ve  $\delta=58.3$  ppm de; NCH<sub>3</sub> karbonu  $\delta=36.0$  ppm de gözlemlendi.

**Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I)**



**4a**

**Çizelge 4.19.** **4a** Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri. Çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

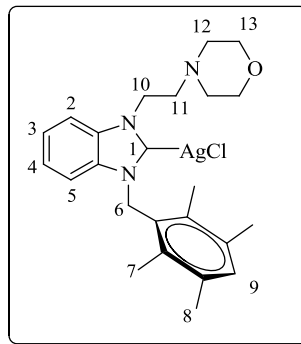
Konum	<sup>1</sup> H NMR ( $\delta$ ppm)	<sup>13</sup> C NMR ( $\delta$ ppm)	<i>J</i> (Hz)
1	-	-	-
2	7.52(1H,d)	137.2	2
5	7.61(1H,d)	134.7, 134.3	2
3,4	7.42-7.46(2H,m)	124.3, 126.6, 132.8, 111.4	-
6	5.47(2H,s)	47.6	-
10	4.44(2H,t)	47.5	6.4
13	3.63(4H,d)	66.8	4
11	2.75(2H,t)	57.9	6.4
12	2.48(4H,d)	53.9	4
9	2.33(3H,s)	17.4	-
7	2.28(6H,s)	17.1	-
8	2.20(6H,s)	17.1	-

**4a** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Çizelge 4.19) benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenlerinden ikisi  $\delta=7.52$  ppm ve  $\delta=7.61$  de dublet ( $J=2$  Hz), diğer iki tanesi  $\delta=7.42-7.46$  ppm de multipler; 2,3,4,5,6-( $\text{CH}_3$ ) $_5\text{C}_6\text{-CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.47$  ppm'de singlet; ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$ ) gruptaki oksijene bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=3.63$  ppm de dublet ( $J=4$  Hz); ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$ ) grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=4.44$  ve  $\delta=2.74$  ppm de triplet ( $J=6.4$  Hz); ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$ ) grubundaki azota bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=2.33$  ppm de dublet ( $J=4$  Hz); 2,3,4,5,6-( $\text{CH}_3$ ) $_5\text{C}_6\text{-CH}_2$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.33$ ,  $\delta=2.28$  ve  $\delta=2.20$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**4a** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Çizelge 4.19) aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=137.2$ ,  $134.7$ ,  $134.3$ ,  $124.3$ ,  $126.6$ ,  $132.8$  ve  $111.4$  ppm'de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları  $\delta=53.9$  ve  $\delta=66.8$  ppm'de; benzilik  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=47.5$  ve  $\delta=57.9$  ppm de; 2,3,4,5,6-( $\text{CH}_3$ ) $_5\text{C}_6\text{-CH}_2$  karbonu  $\delta=47.6$  ppm de; 2,3,4,5,6-( $\text{CH}_3$ ) $_5\text{C}_6\text{-CH}_2$  grubundaki metil karbonları  $\delta=17.4$ ,  $\delta=17.1$  ve  $\delta=17.1$  ppm de gözlemlendi.

**4a** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda karben karbonuna ait pik gözlenmemiştir. N-heterosiklik karben komplekslerinin değişken davranışlarından dolayı karben karbonuna ait pik bazen gözlenmemektedir. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Yaşar ve ark. 2011; Cavell ve ark. 2003; Hu ve ark. 2004; Pytkowicz ve ark. 2001; Coleman ve ark. 2003; Lee ve ark. 2005).

#### Kloro-[1-( morfolinetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2iliden]gümüş(I)



**4b**

**Çizelge 4.20.** **4b** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

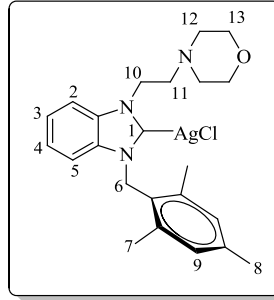
Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	-	-	-
2,3,4,5	7.41-7.53(4H,m)	124.1, 124.3, 129.7, 133.4 133.6, 134.3, 135.3	-
9	7.15(3H,s)	111.4	-
6	5.48(2H,s)	47.5	-
10	4.46(2H,t)	47.3	6.8
13	3.63(4H,t)	66.8	4.4
11	2.76(2H,t)	57.8	6.8
12	2.49(4H,t)	53.9	4.4
7	2.30(6H,m)	16.2	-
8	2.15(6H,m)	20.7	-

**4b** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.20) benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenleri ise  $\delta=7.41-7.53$  ppm de multiplet; benzimidazol 2,3,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}$  aromatik hidrojeni  $\delta=7.15$  ppm'de singlet; 2,3,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}-\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.48$  ppm'de singlet;  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$  grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=4.46$  ve  $\delta=2.76$  ppm de triplet ( $J=6.8$  Hz);  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$  grubundaki azota bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=2.49$  ppm de triplet ( $J=4.4$  Hz); aynı gruptaki oksijene bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=3.63$  ppm de triplet ( $J=4.4$  Hz); 2,3,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}-\text{CH}_2$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.15$  ve  $\delta=2.30$  ppm'de singlet şekilde pik vermektedir.

**4b** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.20) aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=124.1, 124.3, 129.7, 133.4, 133.6, 134.3$  ve  $135.3$  ppm' de; 2,3,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}-\text{CH}_2$  grubundaki karbon ise  $\delta=111.4$  ppm de; 2,3,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}-\text{CH}_2$  karbonu  $\delta=47.5$  ppm de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları  $\delta=53.9$  ve  $\delta=66.8$  ppm'de; benzilik  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=47.3$  ve  $\delta=57.8$  ppm de; 2,3,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}-\text{CH}_2$  grubundaki metil karbonları ise  $\delta=16.2$  ve  $\delta=20.7$  ppm de gözlemlendi.

**4b** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda karben karbonuna ait pik gözlenmemiştir. N-heterosiklik karben komplekslerinin değişken davranışlarından dolayı karben karbonuna ait pik bazen gözlenmemektedir. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Yaşar ve ark. 2011; Cavell ve ark. 2003; Hu ve ark. 2004; Pytkowicz ve ark. 2001; Coleman ve ark. 2003; Lee ve ark. 2005).

**Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2iliden]gümüş(I)**



**4c**

**Çizelge 4.21.** 4c Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

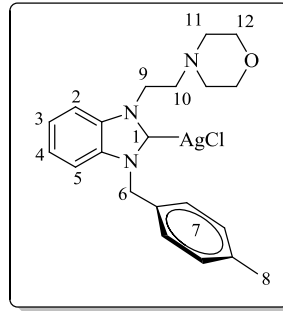
Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	-	-	-
2	7.50(1H,d)	139.6	8
3	7.41(1H,t)	134.1, 137.4	6.8
4	7.34(1H,t)	126.6, 130.3, 133.7	6.8
5	7.30(1H,d)	124.1	8
9	6.99(2H,s)	111.8	-
6	5.50(2H,s)	47.8	-
10	4.48(2H,t)	47.3	6.4
13	3.66(4H,t)	66.8	4.4
11	2.78(2H,t)	57.9	6.4
12	2.51(4H,t)	53.9	4.4
8	2.36(3H,s)	21.2	-
7	2.25(6H,s)	20.4	-

4c Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.21) benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenleri ise  $\delta=7.50$  ppm de dublet ( $J=8$  Hz),  $\delta=7.41$  ppm de triplet ( $J=6.8$  Hz),  $\delta=7.34$  ppm de triplet ( $J=6.8$  Hz) ve  $\delta=7.30$  ppm de dublet ( $J=8$  Hz); benzimidazol 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$  aromatik hidrojenleri  $\delta=6.99$  ppm'de singlet; 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.50$  ppm'de singlet;  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$  grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=4.48$  ve  $\delta=2.78$  ppm de triplet ( $J=6.4$  Hz);  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$  grubundaki oksijene bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=3.66$  ppm de triplet ( $J=4.4$  Hz); aynı gruptaki azota bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu ise  $\delta=2.51$  ppm de triplet ( $J=4.4$  Hz); 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.25$  ve  $\delta=2.36$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**4c** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.21) aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=139.6, 134.1, 137.4, 126.6, 130.3$  ve  $133.7$  ppm' de;  $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  grubundaki karbon ise  $\delta=111.8$  ppm de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları  $\delta=53.9$  ve  $\delta=66.8$  ppm'de; benzilik  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=47.3$  ve  $\delta=57.9$  ppm de;  $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  karbonu  $\delta=47.8$  ppm de;  $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  grubundaki metil karbonları ise  $\delta=20.4$  ve  $\delta=21.2$  ppm de gözlemlendi.

**4c** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda karben karbonuna ait pik gözlenmemiştir. N-heterosiklik karben komplekslerinin değişken davranışlarından dolayı karben karbonuna ait pik bazen gözlenmemektedir. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Yaşar ve ark. 2011; Cavell ve ark. 2003; Hu ve ark. 2004; Pytkowicz ve ark. 2001; Coleman ve ark. 2003; Lee ve ark. 2005).

#### Kloro-[1-( morfolinetil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2iliden]gümüş(I)



**4d**

**Çizelge 4.22.** **4d** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

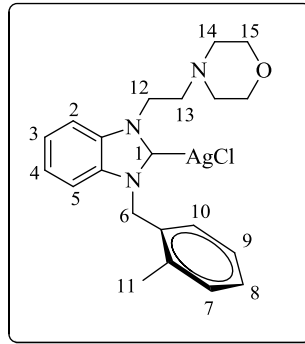
Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	-	-	-
2	7.51(1H,d)	138.4	7.6
3,4,5	7.33-7.41(3H,m)	124.2, 127.1, 129.7, 131.8	-
7	7.12-7.18(4H,dd)	133.6	8 ve 4.8
6	5.58(2H,s)	112.2	-
9	4.54(2H,t)	53.2	-
12	3.71(4H,t)	47.0	6.4
10	2.84(2H,t)	66.8	4.8
11	2.54(4H,t)	58.0	6.4
8	2.32(3H,s)	54.0	4.8
		21.1	-

**4d** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Çizelge 4.22) benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenleri ise  $\delta=7.51$  ppm de dublet ( $J=7.6$  Hz),  $\delta=7.33-7.41$  ppm de multipler; Benzimidazol 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenleri  $\delta=7.12-7.18$  ppm'de dubletin dubleti ( $J=8$  ve  $4.8$  Hz); 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.58$  ppm'de singlet; ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$ ) grubundaki oksijene bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=3.71$  ppm de triplet ( $J=4.8$  Hz); aynı gruptaki oksijene bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=2.54$  ppm de triplet ( $J=4.4$  Hz); ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$ ) grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=4.54$  ve  $\delta=2.84$  ppm de triplet ( $J=6.4$  Hz); 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.32$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**4d** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Çizelge 4.22) aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=138.4, 124.2, 127.1, 129.7, 131.8$  ve  $133.6$  ppm' de; 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$  grubundaki karbonlar ise  $\delta=112.2$  ppm de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları  $\delta=54.0$  ve  $\delta=66.8$  ppm'de; benzilik  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=47.0$  ve  $\delta=58.0$  ppm de; 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$  karbonu  $\delta=53.2$  ppm de; 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$  grubundaki metil karbonu  $\delta=21.1$  ppm de gözlemlendi.

**4d** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda karben karbonuna ait pik gözlenmemiştir. N-heterosiklik karben komplekslerinin değişken davranışlarından dolayı karben karbonuna ait pik bazen gözlenmemektedir. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Yaşar ve ark. 2011; Cavell ve ark. 2003; Hu ve ark. 2004; Pytkowicz ve ark. 2001; Coleman ve ark. 2003; Lee ve ark. 2005).

#### Kloro-[1-( morfolinetil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2iliden]gümüş(I)



**4e**

**Çizelge 4.23.** **4e** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak d-DMSO ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	-	190.0	-
2	7.88(1H,d)	136.1, 137.1	8
5	7.57(1H,d)	132.3, 133.8, 135.0	8
3	7.44(1H,t)	127.1, 129.3, 130.9	7.6
4	7.37(1H,t)	124.4, 126.5	7.6
7	7.25(1H,d)	112.7	7.2
8	7.19(1H,t)	112.7	7.2
9	7.05(1H,t)	112.7	7.6
10	6.64(1H,d)	112.7	7.6
6	5.71(2H,s)	50.3	-
12	4.59(2H,t)	46.6	5.6
15	3.50(4H,t)	66.6	4.4
13	2.75(2H,t)	58.0	5.6
14	2.50(4H,t)	55.3	2
11	2.43(3H,s)	19.5	-

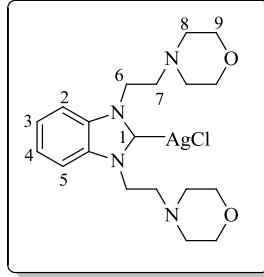
**4e** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.23) benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenleri ise  $\delta=7.88$  ppm de dublet ( $J=8$  Hz),  $\delta=7.57$  ppm de dublet ( $J=8$  Hz),  $\delta=7.44$  ppm de triplet ( $J=7.6$  Hz) ve  $\delta=7.37$  ppm de triplet ( $J=7.6$  Hz); benzimidazol 2-( $\text{CH}_3$ ) $_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$  aromatik hidrojenleri  $\delta=7.25$  ppm'de dublet ( $J=7.2$  Hz),  $\delta=7.19$  ppm de triplet ( $J=7.2$  Hz),  $\delta=7.05$  ppm de triplet ( $J=7.6$  Hz) ve  $\delta=6.64$  ppm de dublet ( $J=7.6$  Hz); 2-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H-CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.71$  ppm'de singlet; ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$ ) grubundaki oksijenebağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=3.50$  ppm de triplet ( $J=4.4$  Hz) ; ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$ ) grubundaki azota bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu ise  $\delta=2.50$  ppm de triplet ( $J=2$  Hz); ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$ ) grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=4.59$  ve  $\delta=2.75$  ppm de triplet ( $J=5.6$  Hz); 2-( $\text{CH}_3$ ) $_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.43$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**4e** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.23) Ag-NCN karbonu  $\delta=190.0$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=136.1, 137.1, 132.3, 133.8, 135.0, 127.1, 129.3, 130.9, 124.4$  ve  $126.5$  ppm' de; 2-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$  grubundaki karbonlar ise  $\delta=112.7$  ppm de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları  $\delta=55.3$  ve  $\delta=66.6$  ppm'de; benzilik



NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N karbonları  $\delta=46.6$  ve  $\delta=58.0$  ppm de; 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> karbonu  $\delta=50.3$  ppm de; 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> grubundaki metil karbonu ise  $\delta=19.5$  ppm de gözlemlendi.

**Kloro-[1,3-di(morfolinetil) benzimidazol-2-iliden]gümüş(I)**



**4f**

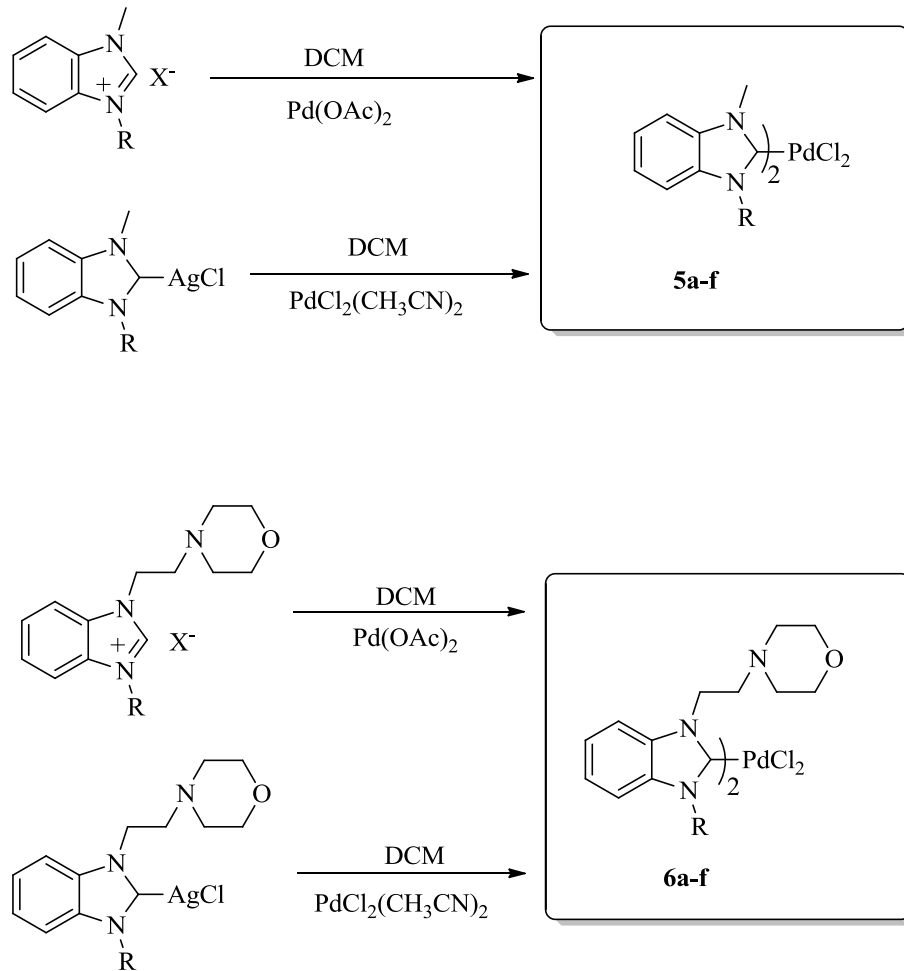
**Çizelge 4.24.** 4f Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri. Çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

Konum	<sup>1</sup> H NMR ( $\delta$ ppm)	<sup>13</sup> C NMR ( $\delta$ ppm)	J (Hz)
1	-	188.3	-
2,3	7.51-7.54(2H,dd)	123.3, 126.0, 130.6, 132.9	6, 3
4,5	7.42-7.44(2H,dd)	106.9, 110.7, 112.2, 120.3	6, 3.2
6	4.53(4H,t)	46.1	6.4
9	3.70(8H,t)	66.0	4.4
7	2.83(4H,t)	57.4	6.4
8	2.54(8H,t)	53.2	4.4

4f Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Çizelge 4.24) benzimidazol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> aromatik hidrojenleri  $\delta=7.51-7.54$  ppm de dubletin dubleti ( $J=6, 3$  Hz) (AA<sup>1</sup>BB<sup>1</sup> sistemi) ve  $\delta=7.42-7.44$  ppm de dubletin dubleti ( $J=6, 3.2$  Hz) (AA<sup>1</sup>BB<sup>1</sup> sistemi); (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)) grubundaki oksijene bağlı olan CH<sub>2</sub> grubu  $\delta=3.70$  ppm de triplet ( $J=4.4$  Hz); aynı gruptaki azota bağlı olan CH<sub>2</sub> grubu ise  $\delta=2.54$  ppm de triplet ( $J=4.4$  Hz); (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)) grubundaki CH<sub>2</sub> hidrojenleri  $\delta=4.53$  ve  $\delta=2.83$  ppm de triplet ( $J=6.4$  Hz) şeklinde pik vermektedir.

4f Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Çizelge 4.24) Ag-NCN karbonu  $\delta=188.3$  ppm'de; aromatik halkalara ait C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> karbonları  $\delta=123.3, 126.0, 130.6, 132.9, 106.9, 110.7, 112.2$  ve  $120.3$  ppm'de; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O karbonları  $\delta=53.2$  ve  $\delta=66.0$  ppm'de; benzilik NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N karbonları  $\delta=46.1$  ve  $\delta=57.4$  ppm de gözlemlendi.

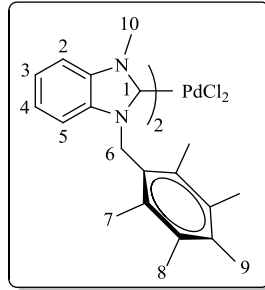
#### 4.4. Pd-Benzimidazol Komplekslerinin Sentezi



R	X
<b>1a</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>1b</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -2,3,5,6	Cl <sup>-</sup>
<b>1c</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -2,4,6	Cl <sup>-</sup>
<b>1d</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-4	Cl <sup>-</sup>
<b>1e</b> R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )-2	Cl <sup>-</sup>
<b>1f</b> R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>

Şema 4.4 Sentezlenen Pd-NHC kompleksleri

*cis, trans*-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II)



**5a**

**Çizelge 4.25.** **5a** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

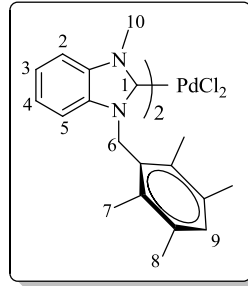
Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	-	173.6	-
2	7.36(1H,d)	136.6	8.4
3	7.21(1H,t)	126.7, 133.9, 135.3	7.6
4	6.92(1H,t)	123.3, 123.6	7.6
5	6.15(1H,d)	110.0, 111.8	8.4
6	6.34 ve 5.39(2H,d)	51.4	14
10	4.59(3H,s)	36.3	-
7	2.30(6H,s)	16.8	-
9	2.19(6H,s)	17.2	-
8	2.08(3H,s)	17.2	-

**5a** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.25) benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenler  $\delta=7.36$  ppm de dublet ( $J=8.4$  Hz ),  $\delta=7.21$  ppm de triplet ( $J=7.6$  Hz ),  $\delta=6.92$  ppm de triplet ( $J=7.6$  Hz ) ve  $\delta=6.15$  ppm de dublet ( $J=8.4$  Hz); 2,3,4,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{-CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.39$  ve  $\delta=6.34$  ppm'de AB sisteminin görülmesinden dolayı dublet ( $J_A=14$  Hz ve  $J_B=14$  Hz );  $\text{NCH}_3$  grubundaki metil hidrojeni  $\delta=4.59$  ppm'de singlet; 2,3,4,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{-CH}_2$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.08$ ,  $\delta=2.19$  ve  $\delta=2.30$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**5a** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.25) Pd-NCN karbonu  $\delta=173.6$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=136.6$ , 126.7, 133.9, 135.3, 123.3, 123.6, 110.0 ve 111.8 ppm'de; benzilik 2,3,4,5,6- $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{-CH}_2$  karbonu  $\delta=51.4$

ppm'de; 2,3,4,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>6</sub> karbonu δ=,16.8, 17.2 ve 17.2 ppm'de; NCH<sub>3</sub> karbonu δ=36.3 ppm de pik gözlemlendi.

***cis,trans*-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II)**



**5b**

**Çizelge 4.26.** **5b** Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri. Çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

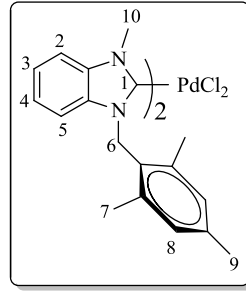
Konum	<sup>1</sup> H NMR (δ ppm)	<sup>13</sup> C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	-	173.8	-
2,3,4,5	6.90-7.39(4H,m)	135.3, 134.6, 133.8, 132.9, 129.3, 123.7	-
9	6.38 ve 6.13(2H,d)	110.0, 111.7	16
6	5.41(2H,s)	50.9	-
10	4.60(3H,s)	36.3	-
7,8	2.22(12H,s)	20.5	-

**5b** bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Çizelge 4.26) Benzimidazol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> aromatik hidrojenler δ=7.73-7.51 ppm arasında multipler; benzimidazol 2,3,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H aromatik hidrojenleri δ= 6.38 ve 6.13 ppm'de dublet (J= 16 Hz); 2,3,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H-CH<sub>2</sub> hidrojenleri δ=5,41 ppm'de singlet; NCH<sub>3</sub> grubundaki metil hidrojeni δ= 4.60 ppm'de singlet; 2,3,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H-CH<sub>2</sub> grubundaki metil hidrojenleri δ=2.22 ppm'de singlet şekilde pik vermektedir.

**5b** bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Çizelge 4.26) Pd-NCN karbonu δ=173.8 ppm'de; aromatik halkalara ait C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> karbonları δ=135.3, 134.6, 133.8, 132.9, 129.3 ve 123.7 ppm'de; 2,3,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub> grubuna ait karbonlar δ= 110.0 ve δ=111.7ppm de;

benzilik 2,3,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub> karbonu  $\delta=50.9$  ppm'de; NCH<sub>3</sub> karbonu  $\delta=36.3$  ppm de; 2,3,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub> metil karbonu  $\delta=20.5$  ppm'de gözlemlendi.

***cis, trans*-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II)**



**5c**

**Çizelge 4.27.** 5c Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri. Çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

Konum	<sup>1</sup> H NMR ( $\delta$ ppm)	<sup>13</sup> C NMR ( $\delta$ ppm)	J (Hz)
1	-	181.6	-
2,3,4,5	7.19-7.39(4H,m)	138.4, 135.3, 129.6, 128.2, 126.4, 123.7, 122.9	-
8	6.96(2H,s)	109.9, 111.6	-
6	6.32(2H,s)	49.7	-
10	4.55(3H,s)	34.6	-
9	2.43(3H,s)	21.0	-
7	2.34(6H,s)	20.9	-

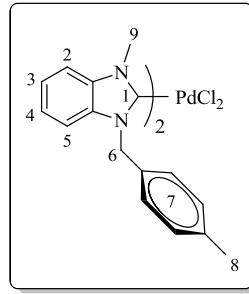
5c Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Çizelge 4.27) benzimidazol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> aromatik hidrojenler  $\delta=7.19-7.39$  ppm de multiplet; 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> aromatik hidrojenleri  $\delta=6.96$  ppm'de singlet; 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> hidrojenleri  $\delta=6.32$  ppm'de singlet; NCH<sub>3</sub> grubundaki metil hidrojeni  $\delta= 4.55$  ppm'de singlet; 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.34$  ve  $\delta=2.43$  ppm'de singlet şekilde pik vermektedir.

5c Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Çizelge 4.27) Pd-NCN karbonu  $\delta=181.6$  ppm'de; aromatik halkalara ait C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> karbonları  $\delta=138.4, 135.3, 129.6, 128.2, 126.4, 123.7$  ve  $122.9$  ppm'de; 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> grubuna ait karbonlar  $\delta= 109.9$  ve

$\delta=111.6$  ppm de; benzilik 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> karbonu  $\delta=49.7$  ppm'de; NCH<sub>3</sub> karbonu  $\delta=34.6$  ppm de; 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> metil karbonu  $\delta=20.9$  ve  $\delta=21.0$  ppm'de gözlendi.

***cis,trans*-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum**

(II)



**5d**

**Çizelge 4.28.** 5d Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri. Çözücü olarak d-DMSO ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

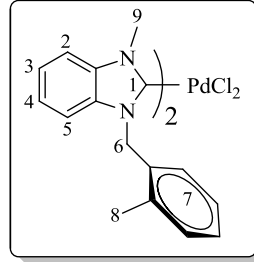
Konum	<sup>1</sup> H NMR ( $\delta$ ppm)	<sup>13</sup> C NMR ( $\delta$ ppm)	J (Hz)
1	-	181.4	-
2,3,4,5	7.33-7.56(4H,m)	137.8, 134.9, 133.4, 129.7, 128.4, 124.3, 123.6	-
7	7.01-7.26(4H,m)	112.0	-
6	6.06(2H,s)	51.7	-
9	3.29(3H,s)	35.1	-
8	2.29(3H,s)	21.1	-

**5d** Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Çizelge 4.28) benzimidazol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> deki aromatik hidrojenler  $\delta=7.33-7.56$  ppm de multipler; 4-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> grubundaki hidrojenler  $\delta=7.01-7.26$  ppm de multipler; benzilik 4-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> hidrojenleri  $\delta=6.06$  ppm'de singlet; NCH<sub>3</sub> grubundaki metil hidrojeni  $\delta= 3.29$  ppm'de singlet; 4-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> grubundaki metil hidrojeni  $\delta=2.29$  ppm'de singlet şekilde pik vermektedir.

**5d** Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Çizelge 4.28) Pd-NCN karbonu  $\delta=181.4$  ppm'de; aromatik halkalara ait C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> karbonları  $\delta=123.1, 126.5, 128.9, 129.4, 132.2, 133.1, 134.2$  ve  $137.1$  ppm'de; 4-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> grubuna ait karbonlar  $\delta= 110.4, 111.0$  ve

111.2.3 ppm de; benzilik 4-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> karbonu δ=52.0 ppm'de; . NCH<sub>3</sub> karbonu δ=35.1 ppm de; 4-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> grubunda metil karbonu δ=20.5 ppm'de gözlemlendi.

***cis, trans*-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum (II)**



**5e**

**Çizelge 4.29.** 5e Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri. Çözücü olarak d-DMSO ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

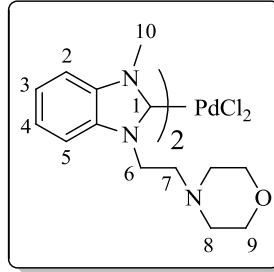
Konum	<sup>1</sup> H NMR (δ ppm)	<sup>13</sup> C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	-	167.4	-
2,3,4,5	7.34-7.86(4H,m)	124.6, 126.6, 127.7, 130.9, 134.5, 136.4	-
7	6.87-7.26(4H,m)	112.0	-
6	5.98(2H,d)	49.0	4
9	4.30(3H,s)	35.2	-
8	2.51(3H,s)	19.7	-

5e Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Çizelge 4.29) benzimidazol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> deki aromatik δ=7.34-7.86 ppm arasında multipler; 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> deki hidrojenler δ=6.87-7.26 ppm arasında multipler; benzilik 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> hidrojenleri δ=5.98 ppm'de dublet (J=4 Hz); NCH<sub>3</sub> grubundaki metil hidrojeni δ= 4.30 ppm'de singlet; 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> grubundaki metil hidrojenleri δ=2.51 ppm'de singlet şekilde pik vermektedir.

5e Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Çizelge 4.29) Pd-NCN karbonu δ=167.4 ppm'de; aromatik halkalara ait C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> karbonları δ=124.6, 126.6, 127.7, 130.9, 134.5 ve 136.4 ppm'de; 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> grubuna ait karbonlar δ=112.0 ppm de; benzilik 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> karbonu δ=49.0 ppm'de; NCH<sub>3</sub> karbonu δ=35.2 ppm de; 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> grubunda metil karbonu δ=19.7 ppm'de gözlemlendi.

*cis, trans*-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(morfolinetil)benzimidazol-2-iliden]palladyum

(II)

**5f**

**Çizelge 4.30.** **5f** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

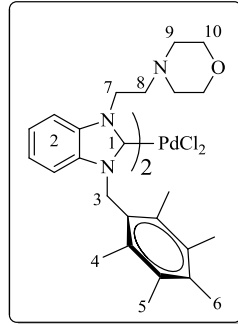
Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	<i>J</i> (Hz)
1	-	180.5	-
2,3,4,5	7.31-7.49(4H,m)	134.1, 133.8, 123.1, 122.2, 109.8	-
6	5.04( 2H,t)	45.1	8
10	4.41(3H,s)	33.8	-
9	3.70-3.75(4H,m)	66.3	-
7	3.28(2H,t)	57.3	8
8	2.67-2.72(4H,m)	53.3	-

**5f** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.30) benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenler  $\delta=7.31-7.49$  ppm de multiplet;  $(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N})(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$  hidrojenleri  $\delta=5.04$  ppm'de triplet ( $J=8$  Hz);  $\text{NCH}_3$  grubundaki metil hidrojeni  $\delta=4.41$  ppm'de singlet;  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$  deki oksijene bağlı olan  $\text{CH}_2$  grupları  $\delta=3.70-3.75$  ppm arasında multiplet;  $(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N})(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$  deki diğer  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=3.28$  ppm'de triplet ( $J=8$  Hz);  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$ deki azota bağlı  $\text{CH}_2$  grupları  $\delta=2.67-2.72$  ppm'de multiplet şekilde pik vermektedir.

**5f** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.30) Pd-NCN karbonu  $\delta=180.5$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=134.1, 133.8, 123.1, 122.2$  ve  $109.8$  ppm'de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları  $\delta=53.3$  ve  $\delta=66.3$  ppm'de; benzilik  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=45.1$  ve  $\delta=57.3$  ppm de;  $\text{NCH}_3$  karbonu  $\delta=33.8$  ppm de gözlemlendi.



***cis,trans*-Dikloro-bis[1-(morfolinetil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil )benzimidazol-2-iliden]palladyum (II)**



**6a**

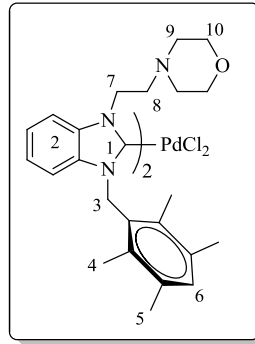
**Çizelge 4.31.** 6a Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak d-DMSO ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	-	182.2	-
2	6.40-7.41(4H,m)	135.9, 134.9, 134.3, 133.1, 127.9, 122.3, 112.1, 110.0	-
3	5.11(2H,t)	51.5	6.8
7	3.26(2H,t)	45.7	8
10	3.76 ve 3.46(4H,t)	66.7	4
8	2.72(2H,s)	58.2	-
9	2.58(4H,s)	54.1	-
4	2.38(6H,s)	17.6	-
6	2.35(3H,s)	17.2	-
5	2.32(6H,s)	16.8	-

**6a** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.31) benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenler  $\delta=6.40-7.41$  ppm arasında multiplet; 2,3,4,5,6-( $\text{CH}_3$ ) $_5\text{C}_6\text{-CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.11$  ppm'de dublet ( $J=6.8$  Hz); 2,3,4,5,6-( $\text{CH}_3$ ) $_5\text{C}_6\text{-CH}_2$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.32$ ,  $\delta=2.35$  ve  $\delta=2.38$  ppm'de singlet olarak pik vermektedir. ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$ ) grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=3.26$  ppm de dublet ( $J=8$  Hz); ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$ ) grubundaki oksijene bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu ise  $\delta=3.76$  ve  $\delta=3.46$  ppm de triplet ( $J=4$  Hz); ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$ ) grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=2.72$  ppm de singlet; ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$ ) grubundaki azota bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=2.58$  ppm de singlet şeklinde pik vermektedir.

**6a** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.31) Pd-NCN karbonu  $\delta=182.2$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=135.9, 134.9, 134.3, 133.1, 127.9, 122.3, 112.1$  ve  $110.0$  ppm'; 2,3,4,5,6-( $\text{CH}_3$ ) $_5\text{C}_6\text{-CH}_2$  karbonu  $\delta=51.5$  ppm de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları ise  $\delta=54.1$  ve  $\delta=66.7$  ppm'de; benzilik  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=44.7$  ve  $\delta=58.2$  ppm de; 2,3,4,5,6-( $\text{CH}_3$ ) $_5\text{C}_6\text{-CH}_2$  grubundaki metil karbonları ise  $\delta=17.6, \delta=17.2$  ve  $\delta=16.8$  ppm de gözlemlendi.

*cis, trans*-Dikloro-bis[1-(morfolinetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum (II)



**6b**

**Çizelge 4.32.** **6b** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak d-DMSO ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

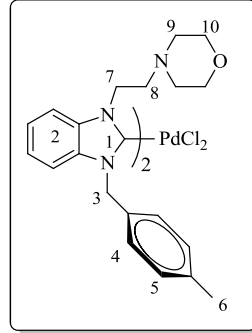
Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	<i>J</i> (Hz)
1	-	182.2	-
2	6.92-7.42(4H,m)	135.0, 134.9, 134.3, 132.5, 130.6, 122.8, 122.3	-
3	5.10(2H,t)	51.0	8
10	3.76 ve 3.45(4H,t)	66.7	4
7	3.24(2H,t)	45.7	4
8	2.72(2H,s)	58.2	-
9	2.58(4H,s)	54.2	-
5	2.37(6H,s)	20.6	-
4	2.31(6H,s)	16.6	-
6	6.34(2H,s)	111.9, 110.4	-

**6b** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.32) benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenler  $\delta=6.92-7.42$  ppm'de multipllet; 2,3,5,6-( $\text{CH}_3$ ) $_4\text{C}_6\text{H-CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.10$  ppm'de triplet ( $J=8$  Hz); ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O})$ ) grubunda oksijene bağlı

olan  $\text{CH}_2$  grubu ise  $\delta=3.76$  ve  $\delta=3.45$  ppm de triplet ( $J=4$  Hz);  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$  grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=3.24$  ppm de triplet ( $J=4$  Hz);  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$  grubundaki azota bağı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=2.58$  ppm de singlet;  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$  grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=2.72$  ppm de singlet; ;2,3,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}-\text{CH}_2$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.31$  ve  $\delta=2.37$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**6b** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.32) Pd-NCN karbonu  $\delta=182.2$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=135.0, 134.9, 134.3, 132.5, 130.6, 122.8$  ve  $122.3$  ppm'de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları ise  $\delta=54.2$  ve  $\delta=66.7$  ppm'de benzilik  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=45.7$  ve  $\delta=58.2$  ppm de; 2,3,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}-\text{CH}_2$  karbonu  $\delta=51.0$  ppm de pik vermektedir.; pik vermektedir; 2,3,5,6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}-\text{CH}_2$  grubundaki metil karbonları ise  $\delta=20.6$  ve  $\delta=16.6$  ppm'de gözlemlendi.

***cis,trans*-Dikloro-bis[1-(morfolinetil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum (II)**



**6d**

**Çizelge 4.33.** 6d Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

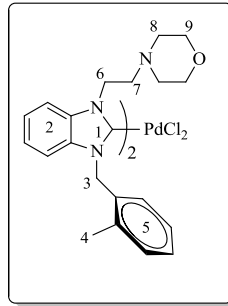
Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	-	182.3	-
2	7.32-7.58(4H,m)	123.3, 126.8, 127.5, 128.0, 130.4, 133.4, 134.8, 135.0	-
4,5	7.15-7.24(4H,s)	110.5, 110.7, 111.2	-
3	6.20(2H,s)	49.8	8
7	4.98(2H,t)	45.8	4
10	3.46(4H,t)	66.9	8
8	3.09(2H,t)	58.1	-
9	2.41(4H,s)	54.1	-
6	2.34(3H,s)	19.8	-

**6d** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.33) benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenler  $\delta=7.32-7.58$  ppm de multiplet; 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=6.20$  ppm'de singlet; (N( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ )(N( $\text{CH}_2$ ) $_2$ ( $\text{CH}_2$ ) $_2$ O)) grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=3.09$  ppm de triplet ( $J=8$  Hz) ve  $\delta=4.98$  ppm de triplet ( $J=8$  Hz); (N( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ )(N( $\text{CH}_2$ ) $_2$ ( $\text{CH}_2$ ) $_2$ O)) grubundaki azota bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=2.41$  ppm de singlet pik verirken; aynı gruptaki oksijene bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu ise  $\delta=3.46$  ppm de triplet ( $J=4$  Hz); 4-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.34$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**6d** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.33) Pd-NCN karbonu  $\delta=182.3$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=123.3, 126.8, 127.5, 128.0, 130.4, 133.4, 134.8$  ve  $135.0$  ppm' de; 2-( $\text{CH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{CH}_2$  grubundaki karbonlar  $\delta=110.5,$

110.7 ve 111.2 ppm de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları ise  $\delta=54.1$  ve  $\delta=66.9$  ppm'de; benzilik  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=45.8$  ve  $\delta=58.1$  ppm'de;  $2-(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$  karbonu  $\delta=49.8$  ppm'de;  $2-(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$  grubundaki metil karbonları ise  $\delta=19.8$  ppm'de gözlemlendi.

***cis, trans*-Dikloro-bis[1-(morfolinetil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum (II)**



**6e**

**Çizelge 4.34.** **6e** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

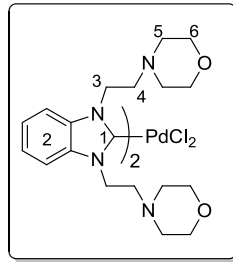
Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	<i>J</i> (Hz)
1	-	182.2	-
2	7.30-7.47(4H,m)	134.9, 133.8, 133.1, 130.3, 128.0, 127.5, 126.8	-
5	6.93-7.27(4H,m)	110.9, 111.2	-
3	5.78 ve 6.22(2H,s)	49.8	-
6	4.89-5.03(2H,m)	45.6	-
9	3.47 ve 3.74(4H,s)	66.8	-
7	3.01-3.11(2H,m)	57.7	-
8	2.61-2.72(4H,s)	53.7	-
4	2.37 ve 2.46(3H,s)	19.8	-

**6e** bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.34) benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenler  $\delta=7.30\text{-}7.47$  ppm de multiplet;  $2-(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$  grubundaki hidrojenler ise  $\delta=6.93\text{-}7.27$  ppm'de multiplet;  $2-(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.78$  ve  $\delta=6.22$  ppm'de singlet;  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$  grubunda oksijene bağlı olan  $\text{CH}_2$  grubu  $\delta=3.47$  ve  $3.74$  ppm de singlet;  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}))$  grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=4.89\text{-}5.03$  ppm ve  $\delta=3.01\text{-}3.11$  ppm de multiplet;

(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)) grubundaki azota bağı olan CH<sub>2</sub> grubu  $\delta=2.61-2.72$  ppm de singlet; 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> grubundaki metil hidrojenleri  $\delta=2.37$  ve  $\delta=2.46$  ppm'de singlet şeklinde pik vermektedir.

**6e** Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Çizelge 4.34) Pd-NCN karbonu  $\delta=182.2$  ppm'de; aromatik halkalara ait C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> karbonları  $\delta=134.9, 133.8, 133.1, 130.3, 128.0, 127.5$  ve  $126.8$  ppm' de; 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> grubundaki karbonlar  $\delta=110.9$  ve  $111.2$  ppm de; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O karbonları ise  $\delta=53.7$  ve  $\delta=66.8$  ppm'de; benzilik NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N karbonları  $\delta=45.6$  ve  $\delta=57.7$  ppm de; 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> karbonu  $\delta=49.8$  ppm de; 2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> grubundaki metil karbonları ise  $\delta=19.8$  ppm de gözlemlendi.

***cis, trans*-Dikloro-bis[1,3-di(morfolinetil)benzimidazolidin-2-iliden]palladyum (II)**



**6f**

**Çizelge 4.35.** **6f** Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri. Çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır.

Konum	<sup>1</sup> H NMR ( $\delta$ ppm)	<sup>13</sup> C NMR ( $\delta$ ppm)	<i>J</i> (Hz)
1	-	181.5	-
2	7.32-7.48(4H,m)	134.9, 133.6, 123.7, 122.9, 110.7	-
3	5.00(4H,t)	46.0	8
6	3.73(8H,t)	67.0	4
4	3.25(4H,t)	57.0	8
5	2.69(8H,t)	54.1	4

**6f** Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Çizelge 4.35) benzimidazol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> aromatik hidrojenleri ise  $\delta=7.32-7.48$  ppm de multipler; (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)) grubundaki oksijene bağı olan CH<sub>2</sub> grubu ise  $\delta=3.73$  ppm de triplet (*J*=4 Hz); (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)) grubundaki CH<sub>2</sub> hidrojenleri  $\delta=5.00$  ve  $\delta=3.25$  ppm

de triplet ( $J=8$  Hz);  $(N(CH_2CH_2)(N(CH_2)_2(CH_2)_2O))$  grubundaki azota bağlı olan  $CH_2$  grubu  $\delta=2.69$  ppm de triplet ( $J=4$ . Hz) şeklinde pik vermektedir.

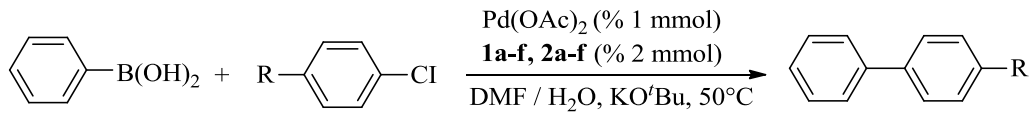
**6f** Bileşiğinin  $^{13}C$ -NMR spektrumunda (Çizelge 4.35) Pd-NCN karbonu  $\delta=181.5$  ppm'de; aromatik halkalara ait  $C_6H_4$  karbonları  $\delta=134.9$ , 133.6, 123.7, 122.9 ve 110.7 ppm'de;  $NCH_2CH_2O$  karbonları ise  $\delta=54.1$  ve  $\delta=67.0$  ppm'de; benzilik  $NCH_2CH_2N$  karbonları  $\delta=46.0$  ve  $\delta=57.0$  ppm'de gözlendi.

#### 4.5. Suzuki Eşleşme Tepkimesi

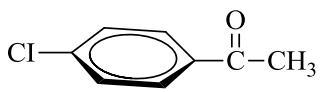
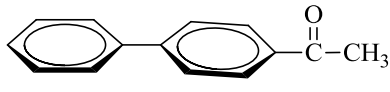

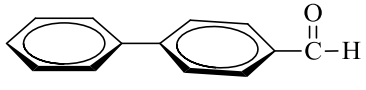
##### 4.5.1. 1a-f ve 2a-f Tuzlarının Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Hazırlanan **1a-f** ve **2a-f** tuzlarının Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Bileşikler (% 2,0 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (% 1,0 mmol), aril klorür (1,0 mmol), fenilboronik asit (1,5 mmol), KO<sup>t</sup>Bu (2,0 mmol) ve DMF (3 mL) / H<sub>2</sub>O (3 mL) 50°C’de 3 saat ısıtıldı. Deney sonunda ürünler kolon kromatografisi tekniği kullanılarak (etil asetat) saflaştırıldı ve Agilent 6890N Network GC System de kontrol edildi. Kolon uzunluğu 30 metre, kolon çapı 0.32 mm ve kolon dolgu büyüklüğü 0.25 µm, sıcaklık aralığı 60 °C’den 325 °C olan HP-5 kolonu.




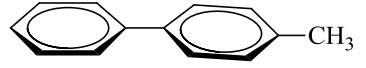

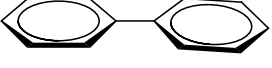
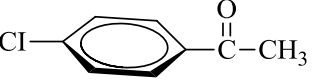


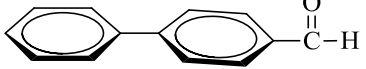
**1a-f** Tuzlarının katalizörlüğünde fenilboronik asit; *p*-kloroasetofenon, *p*-kloroanisol, *p*-klorobenzaldehit, *p*-klorotoluen ve klor benzen ile etkileştirilerek biariller elde edilmiştir.




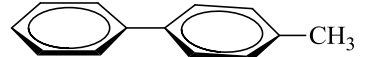

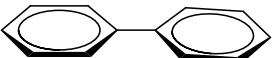


**Çizelge 4.36** 1a-f ve 2a-f tuzlarının fenilboronik asit ile aril klorürlerin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri

Deney No	Substrat	Ürün	NHC	Verim (%)
1			<b>1a</b>	33
2			<b>1b</b>	31
4			<b>1c</b>	15
4			<b>1d</b>	40
5			<b>1e</b>	39
6			<b>1f</b>	50
7			<b>1a</b>	94
8			<b>1b</b>	87
9			<b>1c</b>	84
10			<b>1d</b>	83
11			<b>1e</b>	89
12			<b>1f</b>	99



13			<b>1a</b>	30
14			<b>1b</b>	59
15			<b>1c</b>	40
16			<b>1d</b>	63
17			<b>1e</b>	73
18			<b>1f</b>	58
19			<b>1a</b>	86
20			<b>1b</b>	70
21			<b>1c</b>	57
22			<b>1d</b>	81
23			<b>1e</b>	67
24			<b>1f</b>	94
25			<b>1a</b>	70
26			<b>1b</b>	92
27			<b>1c</b>	93
28			<b>1d</b>	77
29			<b>1e</b>	55
30			<b>1f</b>	60
31			<b>2a</b>	100
32			<b>2b</b>	99
33			<b>2c</b>	100
34			<b>2d</b>	40
35			<b>2e</b>	96
36			<b>2f</b>	58
37			<b>2a</b>	98
38			<b>2b</b>	84
39			<b>2c</b>	100
40			<b>2d</b>	97
41			<b>2e</b>	77
42			<b>2f</b>	75

43			<b>2a</b>	90
44			<b>2b</b>	58
45			<b>2c</b>	76
46			<b>2d</b>	96
47			<b>2e</b>	47
48			<b>2f</b>	52
49			<b>2a</b>	74
50			<b>2b</b>	93
51			<b>2c</b>	38
52			<b>2d</b>	60
53			<b>2e</b>	79
54			<b>2f</b>	80
55			<b>2a</b>	100
56			<b>2b</b>	100
57			<b>2c</b>	80
58			<b>2d</b>	68
59			<b>2e</b>	92
60			<b>2f</b>	72

Çizelge 4.36'de görüldüğü gibi **1a-f** tuzlarının katalizlediği Suzuki tepkimesinde tepkime verimlerinin %30-99 arasında, **2a-f** tuzlarının katalizlediği Suzuki tepkimesinde tepkime verimlerinin %38-100 arasında değiştiği görülmektedir.

Çizelge 4.36 incelendiğinde tuz aktivitesinin genelde iyi olduğu ancak substrata ve liganda bağlı olarak tuz aktivitesinin değiştiği görülmektedir. **1a-f** Tuzlarının en iyi aktiviteyi *p*-klorobenzaldehit substratına karşı gösterdiği görülmektedir. **2a-f** Tuzlarının en iyi aktiviteyi *p*-kloroasetofenon substratına karşı gösterdiği görülmektedir.

Sonuç olarak; **2a-f** tuzlarının **1a-f** tuzlarına göre Suzuki eşleşme tepkimelerinde aynı substrata karşı daha iyi katalitik aktivite gösterdiği görülmektedir. Metil grubu içeren **1a-f** tuzları hemen hemen bütün substratlarda, morfolin halkası içeren **2a-f** tuzlarından

daha zayıf aktivite sergilemişlerdir. Bu durumun **2a-f** tuzlarında bulunan morfolin halkasının **1a-f** tuzlarında bulunan metil grubuna göre sterik etkisinin büyük olmasından kaynaklandığı ve bu sebepten dolayı katalizörün aktivitesini arttırdığı düşünülmektedir.

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada 1-(metil) sübsititüye benzimidazolyum NHC öncülleri (**1a-f**) ve 1-(morfolinetal) sübsititüye benzimidazolyum NHC öncülleri (**2a-f**) sentezlenerek yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Sentezlenen bu yeni karben öncülleri  $Ag_2O$  ile etkileştirilerek Ag-NHC kompleksleri hazırlandı (**3a-f** ve **4a-f**). Ag-NHC kompleksleri  $PdCl_2(CH_3CN)_2$  ile etkileştirilerek transmetalasyonla Pd-NHC kompleksleri (**5a**, **5d**, **5e**, **5f**, **6a**, **6b**, **6d** ve **6f**) sentezlendi. Sentezlenen komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Bazı Pd-NHC komplekslerinin (**5b**, **5c** ve **6e**) sentezi karben öncüllerinin  $Pd(OAc)_2$  ile etkileştirilmesi sonucunda gerçekleştirildi ve sentezlenen bu komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Sentezlenen benzimidazol karben öncüllerinin  $Pd(OAc)_2$  ile *in situ* şartlarında oluşturulan katalitik sistemde C-C bağ oluşum tepkimeleri olan Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelendi. Bu çalışma ile benzimidazol karben öncüllerinin (**1a-f** ve **2a-f**) taşıdığı R gruplarının ligantda ve dolayısı ile bu ligandı taşıyan komplekslerin katalitik reaksiyondaki davranışları incelenmeye çalışıldı.

İleride;

- i) Hazırlanan Ag(I)-NHC komplekslerinin medikal uygulamaları araştırılacaktır.
- ii) Sentezlenen karben öncüllerinden Ru-NHC ve Ir-NHC kompleksleri hazırlanacaktır ve bu komplekslerin katalitik sistemdeki aktiviteleri incelenecektir.
- iii) Hazırlanan Pd-NHC komplekslerinin de C-C bağ oluşum tepkimeleri olan Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck ve diğer eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenecektir.
- iv) Çalışma kapsamında sentezlenen bileşikler yayınlanmak üzere saygın dergilere gönderilecektir.

**KAYNAKLAR**

- Albrecht, M., Miecznikowski, J.R., Samuel, A., Faller, J.W., Crabtree, R.H., Chelated Iridium(III) bis-carbene complexes as air stable catalysis for transfer hydrogenation, *Organometallics*, 21 (2002) 3596-3604.
- Alcarazo, M., Roseblade, S.J., Cowley, A.R., Fernandez, R., Brown, J.M., Lassaletta, J.M., Imidazo[1,5-a]pyridine: A Versatile Architecture for Stable N-Heterocyclic Carbenes, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 3290-3291.
- Alcarazo, M., Fernández, R., Alvarez, E., Lassaletta, J.M., *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 5979.
- Alder, R.W., Blake, M.E., *Chem. Commun.* 1997, 1513.
- Alder, R.W., Blake, M.E., Bortolotti, C., Bufali, S., Butts, C.P., Linehan, E., Oliva, J.M., Orpen, A.G., Quayle, M.J., *Chem Commun*, 241(1999).
- Apeloig, Y., Heinemann, C., Müller, T., Schwarz, H., *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 2003.
- Arduengo AJ, Tapu D, Marshall WJ, *J Am Chem Soc* 127(2005) 16400.
- Arduengo III AJ, Krafczyk R, Schmutzler R, *Tetrahedron* 55(1999) 1452.
- Arduengo, A.J., III; Dias, H.V.R., Calabrese, J.C., Davidson, F.J. *Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 9724.
- Arduengo III, A.J., Harlow, R.L., Kline, M., A stable crystalline carbene, *JAm.Chem. Soc.*, 113 (1991) 361-363.
- Arduengo, A.J., Dias, H.V.R., Harlow, R.L., Kline, M., Electronic stabilization of nucleophilic carbenes, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5530-5534.
- Arduengo, A.J., Goerlich, J.R., Marshall, W.J., A stable diaminocarbene, *J. Am. Chem. Soc.* 117(1995) 11027-11028.
- Arduengo, A.J., Goerlich, J.R., Marshall, W., *J. Liebig's Ann.* 1997, 365.
- Arduengo, A.J., III; Dias, H.V.R., Calabrese, J.C., Davidson, F.J. *Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5530.
- Backvall, J.-E., *Journal of Organometallic Chemistry*, 2002, 652, 105-111.
- Bazinet, P., Yap, G.P.A., Richeson, D.S., *J Am Chem Soc* 125(2003) 13314.
- Bellina, F., Carpita, A., Rossi, R., Palladium catalysts for the Suzuki cross-coupling reaction: An overview of recent advances, *Synthesis*, (2004) 2419-2440.
- Bertrand, G., Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F.P., *Chem. Rev.* 100 (2000) 39.
- Bertrand, G., Lavallo, V., Canac, Y., Präsaug, C., Donnadiou B., Stable cyclic (Alkyl)(Amino)carbenes as rigid or flexible, bulky, electron-rich ligands for transition-metal Catalysts: A Quaternary Carbon Atom Makes the Difference, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 5705
- Bertrand, G.J., Jassar, R., Liang, H., Donnadiou, B., *J.Organometallic Chem.* 2006, 691, 3201.
- Bilstein, B., Malaun, M., Kopacka, H., Ongania, K.H., Wurst, K., N-heterocyclic carbenes with N-ferrocenyl-N'-methyl substitution: Synthesis, reactivity, structure and electrochemistry, *J. Organomet. Chem.*, 572 (1999) 177-187.
- Bonnet LG, Douthwaite RE, Hodgson R, *Organometallics* 22(2003) 4384.
- Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, FP., Bertrand, G., *Chem Rev* 100(2000) 39.
- Boyd, G.V., Summers, A.H., *J. Chem. Soc.* 3 (1971) 409.

- Brzse, S., De Meijere, A., in *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*, Vol. 1, 2nd ed. (Eds.: A. DeMeijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, 2004, pp. 217 – 315.
- Butler, W.M., Enemark, J.H., Parks, J., A.L. Balch, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 451.
- Calo, V., Del Sole, R., Nacci, A., Schingaro, E., Scordani, F., Synthesis and crystal structure of bis (2,3-dihydro-3-methylbenzothiazole-2-ylidene) palladium (II) diiodide: The first palladium complex with benzothiazole carben ligands suitable for homogeneous catalysis, *Eur. J. Org. Chem.*, (2000) 869-871.
- Calo, V., Nacci, A., Lopez, L., Napola, A., Arylation of -substituted acrylates in ionic liquids catalyzed by a Pd benzothiazole carbene complex, *Tetrahedron Lett.*, 42 (2001) 4701-4703.
- Calo, V., Nacci, A., Monopoli, A., Lopez, L., Di Cosmo, A., Heck reaction of -substituted acrylates in ionic liquids catalyzed by a Pd benzothiazole carbene complex, *Tetrahedron*, 57 (2001) 6071-6077.
- Cardin, D.J., Çetinkaya, B., Lappert, M.F., Muir, L.J.M., Muir, K.W., An electron-rich olefin as a source of coordinated carbene; synthesis of  $\text{trans-PtCl}_2[\text{C}(\text{NPhCH}_2)_2]\text{PEt}_3$ , *Chem. Commun.*, 8 (1971) 400-401.
- Cardin, D. J., Cetinkaya, B., Lappert, M. F., Transition metal-carbene complexes, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 545.
- Cavell, K.J., Nielsen, K.J., Skelton, B.W., White, A.H., *Inorg. Chim. Acta* 352 (2003) 143.
- Cavell, K.J., Magill, A.M., Yates, B.F., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 8717.
- Cavell, K.J., Lu, W.Y., Wixey, J.S., Kariuki, B., *Organometallics* 2011, 30, 5649-5655.
- Chianese, R., X. L., M. C. Janzen, J. W. Faller, Robert H. Crabtree, Rhodium and iridium complexes of N-heterocyclic carbenes via transmetalation: Structure and dynamics, *Organometallics*, 22 (2003) 1663-1667.
- Chen, J.C.C., Lin, I.J.B., Palladium complexes containing a hemilabile pyridylcarbene ligand, *Organometallics*, 19 (2000) 5113-5121.
- Cho, S., Kim, H., Yim, H., Kim, M., Lee, J., Kim, J., Yoon, Y., Suzuki-Miyaura coupling reaction of aryl chlorides using di(2,6-dimethylmorpholino)phenylphosphine as ligand, *Tetrahedron*, 63 (2007) 1345-1352.
- Chugaev, L., Skanavy-Grigorizeva, M., *Russ. J., Chem. Soc.* 47 (1915) 776.
- Chugaev, L., Skanavy-Grigorizeva, M., Posniak, A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 148 (1925) 37.
- Clavier, H., Coutable, L., Guillemin, J.-C., Mauduit, M., *Tetrahedron: Asymmetry* 17 (2005) 921.
- Crabtree, R. H., Chianese, A.R., Li, X., C. M., Faller, J.J.W.; *Organometallics* 2003, 22, 1663-1667.
- Cioslowski, J. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* 1993, 27, 309
- Coleman, K.S., Chamberlayne, H.T., Turberville, S., Gren, M.L.H., Cowley, A.R., *Dalton Trans.* (2003) 2917.
- Coulebrier, O., Lohmeijer, B.G.G., Dove, A.P., Pratt, R.C., Mespouille, L., Culkin, D.A., Benight, S.J., Dubois, P., Waymouth, R.M., Hedrick, J.L., *Macromolecules* 39 (2006) 5617.

- Çetinkaya, B., Özdemir, İ., Dixneuf, P. H., Synthesis and catalytic properties of N-functionalized carbene complexes of rhodium(I) and ruthenium(II), *J. Organomet. Chem.*, 534 (1997) 153-158.
- Çetinkaya, B., Özdemir, İ., Bruneau, C., Ruthenium-carbene catalysts for the synthesis of 2,3-dimethylfuran, *J. Mol. Catal. A-Chem* 118 (1997) L1-L4.
- Çetinkaya, E., Denizci, A., Özdemir, İ., Öztürk, H.T., Karaboş, I., Çetinkaya, B., Remarkable Substituent Effects on Antimicrobial Activities of 1,3-diorganylimidazolium Salts, *J. Chemother.* 14 (2002) 241–245.
- Çetinkaya, B., Özdemir, İ., Demir, S., Gök, Y., Çetinkaya, E., Synthesis of novel palladium–carbene complexes as efficient catalysts for amination of aryl chlorides in ionic liquid, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 222 (2004) 97-102.
- Danopoulos, A.A., Pugh, D., *Coordination Chemistry Reviews* 251 (2007) 610-641
- Dastgir, S., Coleman, K.S., Cowley A.R., and Green, M.L.H., A stable crystalline imino-N-heterocyclic carbene ligand and its corresponding palladium(II) and rhodium(I) complexes, *Organometallics.*, 25 (2006) 300-306
- Demonceau, A., Noels, A.F., Saive, E., Hubert, A.J., Ruthenium-catalysed ring-opening metathesis polymerization of cycloolefins initiated by diazoesters, *J. Mol. Catal.*, 76 (1992) 123.
- Demir, S., *Kelat Yapılı N-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007.
- Denk, M.K., Thadani, A., Hatano, K., Lough, A.J., *Angew. Chem., Int. Ed.* 36 (1997)2607.
- Despagnet-Ayoub E, Grubbs RH, *J Am Chem Soc* 126 (2004) 10198.
- Donnadieu, B., Präsang, C., Bertrand, G., *J Am Chem Soc* 127(2005) 10182.
- Douthwaite RE, Green MLH, Silcock PJ, Gomes PT (2002) *J Chem Soc, Dalton Trans* p 1386.
- Dörwald, F.Z., *Metal carbenes in organic synthesis*. Wiley-Vc/ı Verlag, 1999, 1-5.
- Elsome, A.M., Hamilton-Miller, A.M., Brumfitt, J.M.T., Noble, W., Antimicrobial activities in vitro and in vivo of transition element complexes containing gold(I) and osmium(VI), *W. C. J. Antimicrob. Chemother.*, 37 (1996) 911–918.
- Enders, D., Gielen, H., *J. Organomet. Chem.* 617/618 (2001) 70.
- Enders, D., Breuer, K., Kallfass, U., Balensiefer, T., *Synthesis* (2003) 1292.
- Enders, D., Breuer, K., Raabe, G., Preparation, structure and reactivity of 1, 3, 4-triphenyl-4,5-dihydro-1 H- 1,2,4-tiazol-5-ylidene, a new stable carbene, *Angew. Chem. Int. Edit.* 34 (9): (2005) 1021-1023 .
- Fehlhammer WP, Bliss T, Kernbach U, Brudgam I, *J Organomet Chem* 490(1995) 149.
- Fischer, E.O., Öfele, K., *Angew. Chem.* 73 (1961) 581.
- Fischer, E.O., Maasböl, A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 580.
- Frémont, P., Scott, N.M., Stevens, E.D., Ramnial, T., Lightbody, O.C., Mac-Donald, C.L.B., Clyburne, J.A.C., Nolan, S.P., *Organometallics* 24 (2005) 6301.
- Furstner, A., Krause, H., Practical method for the rhodium-catalyzed addition of aryl- and alkenylboronic acids to aldehydes, *Adv. Synth. Catal.*, 4 (2001) 343.
- Gletier, R., Hoffmann, R.J. *Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 1475.
- Glorius, F., Altenhoff, G., Goddard, R., Lehmann, C.W., *Chem. Commun.* (2002) 2704.
- Glorius, G., Goddard, R., Lehmann, C.W., Glorius, F., *J. Am. Chem. Soc.* 126(2004) 15195.

- Glorius, F., Burstein, C., Lehmann, C. W., Imidazo[1,5-a]pyridine-3-ylidenes - Pyridine Derived N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Tetrahedron* 2005, 61, 6207–6217.
- Green, J.C., Scurr, R.G., Arnold, P.L., Cloke, F.G.N., An experimental and theoretical investigation of the electronic structure of Pd and Pt bis(carbene) complexes, *Chem. Commun.*, (1997) 1963-1964.
- Gridnev, A.A., Mihaltseva, I.M., *Synth. Commun.* 24 (1994) 1547.
- Grubbs, R.H., Scholl, M., Ding, S., Lee, C.W., Synthesis and Activity of a new generation of ruthenium. Based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3- dimesityl-4,5dihydroimidazol-2-ylidene ligands, *Org. Lett.* 1 (1999) 953-954.
- Grubbs R.H., Despagnet-Ayoub E., *J Am Chem Soc* 126 (2004) 10198.
- Gürbüz, N., Özdemir, İ., Özcan, E.Ö., Günal, S., *Molecules* 2010, 15, 2499-2508.
- Hadei, N., Assen, E., Kantchev, B., O'Brien, C. J., Organ, M.G., *Org. Lett.*, Vol. 7, No. 10, 2005.
- Han, Y., Huynh, H.V., *Chem. Commun.* 2007, 1089.
- Hahn, F.E., Fath, M., Palladium complexes with bridged and unbridged benzimidazol-2-ylidene ligands, *J. Organomet. Chem.*, 585 (1999) 241-245
- Hahn, F.E., Wittenbecher, L., Boese, R., D. Bläster, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 1931.
- Hahn, F.E., Wittenbecher, L., Le Van, D., *Angew Chem. Int. Ed.* 39(2000) 541.
- Hahn, F.E., Paas, M., Le Van, D., Lügger, T., *Angew. Chem., Int. Ed.* 42 (2003) 5243.
- Hahn, F.E., Le Van, D., Paas, M., Fröhlich, R., *Dalton Trans.* (2006) 860.
- Hanks, T.W., Ekeland, R.A., Emerson, K., Larsen, R.D., Jennings, P.W. Reactions of diazomethane derivatives with platinum(II): a facile method for platinum ylide pre-ption, *Organometallics*, 6 (1987) 28-32.
- Heinemann, C., Thiel, W., *Chem. Phys. Lett.* 217 (1994) 11.
- Heinemann, C., Müller, T., Apeloig, Y., Schwarz, H., On the question of stability, conjugation, and "Aromaticity" in imidazol-2-ylidenes and their silicon analogs, *J. Am. Chem. Soc.*, 118(1996) 2023.
- Herrmann, W. A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C., Artus, G. R. J., Metal complexes of N-heterocyclic carbenes - A new structural principle for catalysts in homogeneous catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 2371.
- Herrmann, W.A., Köcher, C., Goossen, L.J., Artus, G.R.J., Heterocyclic carbenes: A high-yielding synthesis of novel functionalized N-heterocyclic carbenes in liquid ammonia, *Chem. Eur. J.*, 2 (1996) 1627-1636.
- Herrmann, W.A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C., Artus, G.R.J., *Chem. Eur. J.* 2(1996) 772.
- Herrmann, W.A., Fischer, J., Öfele, K., Artus, G.R.J., N-heterocyclic carbene complexes of palladium and rhodium: cis trans isomers, *J. Organomet. Chem.*, 530 (1997) 259-262.
- Herrmann, W.A., Reisinger, C-P., Spiegler, M., *J Organomet Chem* 557(1998) 93.
- Herrmann, W. A., Schwarz, J., Gardiner, M.G., N-heterocyclic carbenes. 23. High yield synthesis of sterically demanding bis(N-heterocyclic carbene) complexes of palladium, *Organometallics*, 18 (1999) 4082-4089.
- Herrmann, W. A., Schwarz, J., Gardiner, M.G., Spiegler, M., N-Heterocyclic carbenes. 20. Homoleptic chelating N-heterocyclic carbene complexes of palladium and nickel, *J. Organomet. Chem.*, 575 (1999) 80-86.



- Herrmann, W.A., Böhm, V.P.W., Coordination chemistry and mechanisms of metal-catalyzed C-C coupling reactions, Part 12 Nonaqueous ionic liquids: Superior reaction media for the catalytic Heck-vinylation of chloroarenes, *Chem. Eur. J.*, 6 (2000) 1017-1025.
- Herrmann, W.A., *Angew. Chem., Int. Ed.* 41 (2002) 1290.
- Herrmann, W. Gstötmayr, C. W. K., Böhm, V. P. W., Herdtweck, E., Grosche, M., A., A defined N-heterocyclic carbene complex for the palladium-catalyzed Suzuki cross-coupling of aryl chlorides at ambient temperatures, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 1363-1365.
- Herrmann W.A., Gstötmayr, C.W.K., Böhm, W.P.W Herdtweck, E., Grosche, M., A defined N-heterocyclic carbene complex for the palladium-catalyzed Suzuki cross-coupling of aryl chlorides at ambient temperatures, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 1363-1365.
- Hillier, A.C., Sommer, W.J., Yong, B.S., Petersen, J.L., Jeffrey, L., Cavallo, L., Nolan, S.P., *Organometallics* 2003, 22, 4322.
- Hintermann, L., *Beilstein J. Org. Chem.* 3 (2007) 22.
- Hocker, J., Merten, R., *Chem. Ber.* 105 (1972) 1651.
- Hoffmann, R., Zeiss, G.D., Van Dine, G.W. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 1485.
- Hoffmann, R., Gleiter, R.; *J Am Chem Soc* 90(1968) 1475.
- Hoffmann, R., Gleiter, R., Mallory, F.B., *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 1460.
- Hu, X., Castro-Rodriguez, I., Olsen, K., Meyer, K., *Organometallics* 23 (2004) 755.
- Jacobsen, H., Ziegler, T., *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 3667.
- Kernbach U, Ramm M, Luger P, Fehlhammer WP, *Angew Chem Int Ed Engl* 35(1996) 310.
- Kirmse, W., *Carbene chemistry*, Academic press, Newyork (1971).
- Köcher, C., Herrmann, W.A., Heterocyclic carbenes. One-pot synthesis of rhodium and iridium carben complexes, *J. Organomet. Chem.*, 532 (1997) 261-265.
- Knochel, P., Calaza, M. I., Hupe, E., in metal-catalyzed crosscoupling reactions, Vol. 2, 2nd ed. (Eds.: A. De Meijere, F.Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, 2004, pp. 619-670.
- Kuhn, N., Kratz, T., *Synthesis* (1993) 561.
- Lansdown, A. B., Silver Toxicity in mammals and how its products aid wound repair. *J. Wound Care*, 11 (2002) 173-177.
- Lappert, M.F., Cardin, D.J., B., Cetinkaya, Transition metal-carbene complexes, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 545.
- Lassaletta, J., Alcarazo, M., Roseblade, S. J., Cowley, A. R., Fernandez, R., Brown, J. M., M. Imidazo[1,5-a]pyridine: A Versatile Architecture for Stable N-Heterocyclic Carbenes. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127 (10), 3290-3291.
- Lehmann, J.F., Urguhart, S.G., Ennios, L.E.; Hitchcock, A.P., Hatano, K., Gupta, S., Denk, M.K., *Organometallics* 1999, 18, 18624.
- Lee D., Kim J., Jun B., Kang H., Park J., Lee Y., *Organic Letters*, 2008, 10, 1609-1612.
- Lee, H.M., Chiu, P.L., Hu, C.H., Lai, C.L., Chou, Y.C., *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 403.
- Littke, A.F., Fu, G.C., *Angew. Chem. Int. Ed* 41:4176 (2002).
- Maas, G., Ruthenium-catalysed carbenoid cyclopropanation reactions with diazo compounds, *Chem. Soc. Rev.*, 33 (2004) 183.
- Matsuda, K., Yanagisawa, I., Isomura, Y., Mase, T., Shibamura, T., *Synth. Commun.* 27 (1997) 3565.

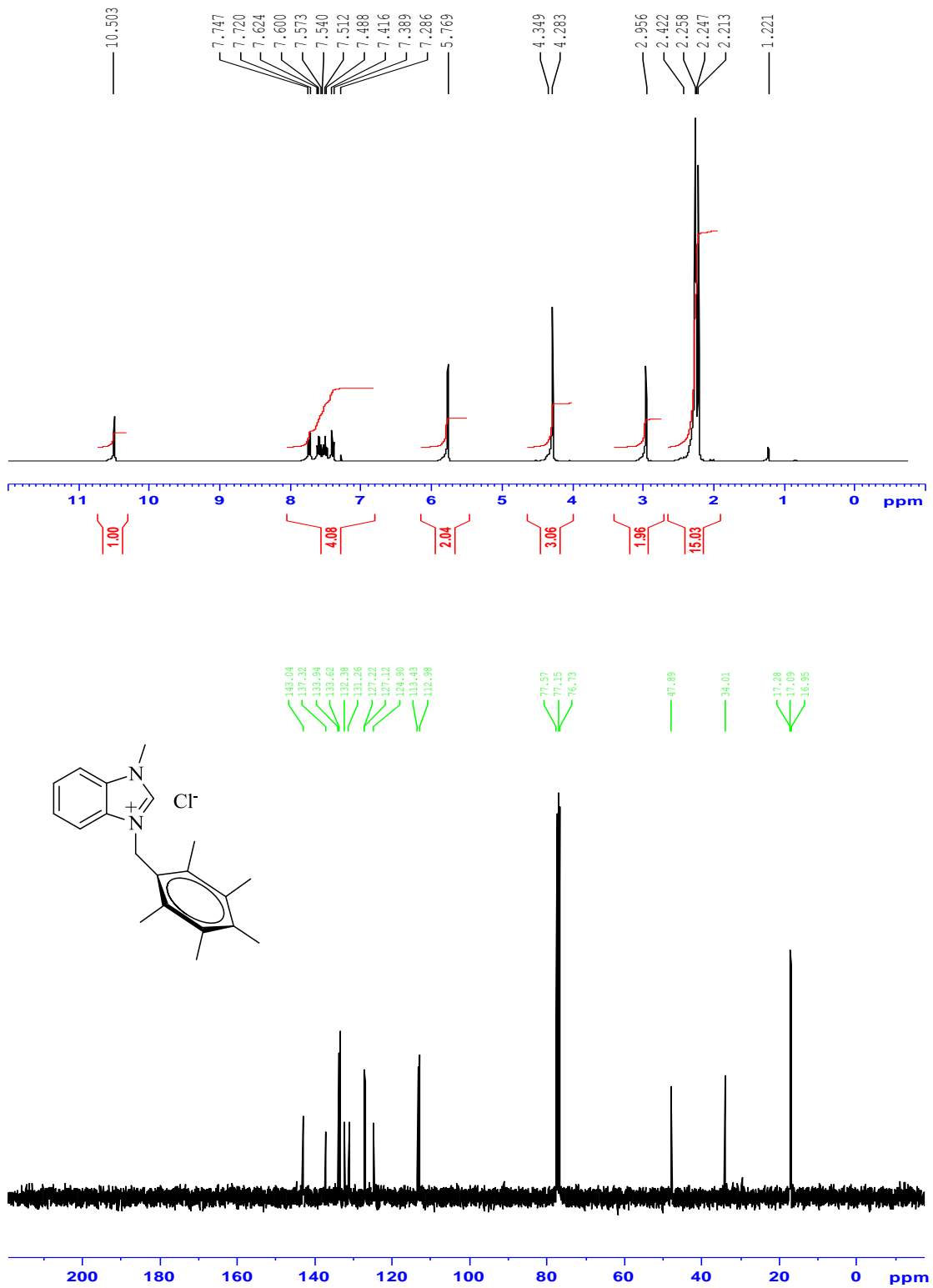
- McGuinness DS, Cavell KJ, Yates BF, Skelton BW, White AH, *J Am Chem Soc* 123(2001) 8317.
- McGuinness, D.S., Cavell, K.J., Yates, B.F., Unprecedented C-H bond oxidative addition of the imidazolium cation to Pt<sup>0</sup>: a combined density functional analysis and experimental study, *Chem. Commun.*, 4 (2001) 355-356.
- McGuinness, D.S., Green, M.J., Cavell, K. J., Skelton, B.W., White, A.H., Oxidative addition of imidazolium salts to Ni<sup>0</sup> and Pd<sup>0</sup>: Synthesis and structural characterization of unusually stable metal-hydride complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 1277-1279.
- Melaiye, A.; Youngs, W. Silver and its application as an antimicrobial agent. *Expert Opin. Ther. Pat.*, 15 (2005) 125–130.
- Melaiye, A., Simons, R.S., Milsted, A., Pingitore, F., Wesdemiotis, C., Tessier, C.A., Youngs, Formation of Water-Soluble Pincer Silver(I)-Carbene Complexes: A Novel Antimicrobial Agent, *W. J. J. Med. Chem.*, 47 (2004) 973–977.
- Merceron, N., Miwueu, K., Baceiredo, A., Bertrand, G.J., *Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 6806
- Miyaura, N., Yanagi, T., Suzuki, A., *Synth. Commun.*, 11 (1981) 513519].
- Monisola, I., Vincent, N., Muhammad, B., *Tetrahedron Letters* 53 (2012)4925-4928.
- Murahashi, S.I., *Ruthenium in Organic Synthesis*, (Ed.), Wiley-VCH Weinheim 2004.
- Nolan, S. P., Luo, L.; Relative Binding Energies of Sterically Demanding Tertiary Phosphine Ligands to the Cp<sup>\*</sup>RuCl (Cp<sup>\*</sup> ) η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> Moiety. Thermochemical Investigation of Coordinatively Unsaturated Organoruthenium Complexes. *Organometallics* 1994, 13, 4781–4786.
- Nolan, S.P., Huang, J., Schanz, H-J., Stevens, E.D., *Organometallics.*, 1999, 18, 2370
- Nolan, S. P., Grasa, G. A., Viciu, M. S., Huang, J., Zhang, C., Trudell, M. L., Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions mediated by palladium/imidazolium salt systems, *Organometallics*, 21 (2002) 2866-2873.
- Nolan, Steven P., Hillier, Anna C., Sommer, William J., Yong, Ben S., Petersen, Jeffrey L., Cavallo, L., *Organometallics* 2003, 22, 4322.
- Nolan, S.P., Viciu, M.S., Navarro, O., Germaneau, R.F., Kelly, R.A., Marion N., Stevens, E.D., Cavallo, L., *Organometallics* 2004, 23, 1629.
- Nolan, S. P., Diez-Gonzalez, S.; Stereoelectronic Parameters Associated with N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands: A Quest for Understanding. *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251, 874–883.
- O'Brien, C. J.; Kantchev, E. A. B.; Chass, G. A.; Hadei, N.; Hopkinson, A. C.; Organ, M. G.; Setiadi, D. H.; Tang, T.-H.; Fang, D.-C. Towards the Rational Design of Palladium-N-Heterocyclic Carbene Catalysts by a Combined Experimental and Computational Approach. *Tetrahedron* 2005, 61, 9723–9735.
- O'Brien, C. J., Kantchev, E. A. B., Valente, C., Hadei, N., Chass, G. A., Lough, A., Hopkinson, A. C., Organ, M. G., Easily prepared air- and moisture-stable Pd-NHC (NHC=N-heterocyclic carbene) complexes: A reliable, user-friendly, highly active palladium precatalyst for the Suzuki-Miyaura reaction, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 4743-4748.
- Ohta, K., Davidson, E.R., Morokuma, K., *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3466.

- Oppenauer, R.V., Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 56 (1937) 137. Trocha, J., Henbest, H.B., Chem. Commun., 1967, 545.(b) H.B. Henbest, Proc. Chem. Soc., 1964, 361.
- Öfele, K., J. Organomet. Chem. 12 (1968) 42.
- Öfele, K., 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchromein neuerübergangsmetall-carben-complex, J. Organomet. Chem., 12 (1968) 42-43.
- Öfele, K., Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7 (1968) 950.
- Özdemir, İ., Demir, S., Gök, Y., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B., Synthesis of novel palladium-carbene complexes as efficient catalysts for amination of aryl chlorides in ionic liquid, J. Mol. Catal. A, 222 (2004) 97-102.
- Özdemir, İ., Demir, S., Çetinkaya, B., Use of tetrahydropyrimidinium salts for highly efficient palladium-catalyzed cross-coupling reactions of aryl bromides and chlorides, Tetrahedron, 61 (2005) 9791-9798.
- Özdemir, İ., Yaşar, S., Demir, S., Çetinkaya, B., Suzuki reaction of aryl chlorides using saturated N-heterocarbene ligands, Heteroatom Chem., 16 (2005) 557-561.
- Özdemir, İ., Gürbüz, N., Gök, Y., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B., Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction of aryl chlorides in aqueous media using tetrahydrodiazepinium salts as carbene ligands, Synlett, 15 (2005) 2394-2396
- Özdemir, İ., Demir, S., Çetinkaya, B., Synthesis of novel rhodium-carbene complexes as efficient catalysts for addition of phenylboronic acid to aldehydes, J. Mol. Catal. A, 215 (2004) 45-48.
- Özdemir, İ., Özdemir, İ., Demir, S., Günel, S., Arıcı, C., Ülkü, D., Inorganica Chimica Acta 363(2010)3803-3808.
- Paczal, A., Bényei, A.C., Kotschy, A., J. Org. Chem. 71 (2006) 5969.
- Perry MC, Burgess K, Tetrahedron: Asymmetry 14(2003) 951.
- Pruett, R., Barr, J.T., Rapp, K. E., Bahner, L.T., Gibson, J.D., Lafferty, R.H., Reactions of Polyfluoro Olefins. II.<sup>1</sup> Reactions with Primary and Secondary Amines, J. Am. Chem. Soc., 72 (1950) 3646-3650.
- Pernak, P., Skrzypczak, 3-Alkylthiomethyl-1-ethylimidazolium chlorides. Correlation between critical micelle concentrations and minimum inhibitory concentrations, A. Eur. J. Med. Chem., 31(1996) 901-903.
- Pernak, J., Sobaszekiewicz, K., Mirska, Anti-microbial activities of ionic liquids, Green Chem., 5 (2003) 52-56.
- Poyatos, MA., François, M., Laponnaz, S. B., Gade, L. H., Coordination Chemistry of a Modular N,C-Chelating Oxazole-Carbene Ligand and Its Applications in Hydrosilylation Catalysis, Organometallics, 25 (10) (2006) 2634-2641.
- Poyatos, M., Corberán, R., Ramírez, J., Peris E., Fernández, E., Coinage metal complexes with N-heterocyclic carbene ligands as selective catalysts in diboration reaction, Tetrahedron Asymmetry, 17 (2006) 1759.
- Pytkowicz, J., Roland, S., Mangeney, P., J. Organomet. Chem. 631(2001)157.
- Ray, L., Shaikh, M., Ghosh, M., "Shorter Argentophilic Interaction than Auophilic Intercation in a Pair of Dimeric  $\{(NHC)MCl\}_2$  (M = Ag, Au) Complexes Supported Over a N/O functionalized N-heterocyclic Carbene (NHC) Ligand." P. Inorg. Chem., 47 (2008) 230-240.

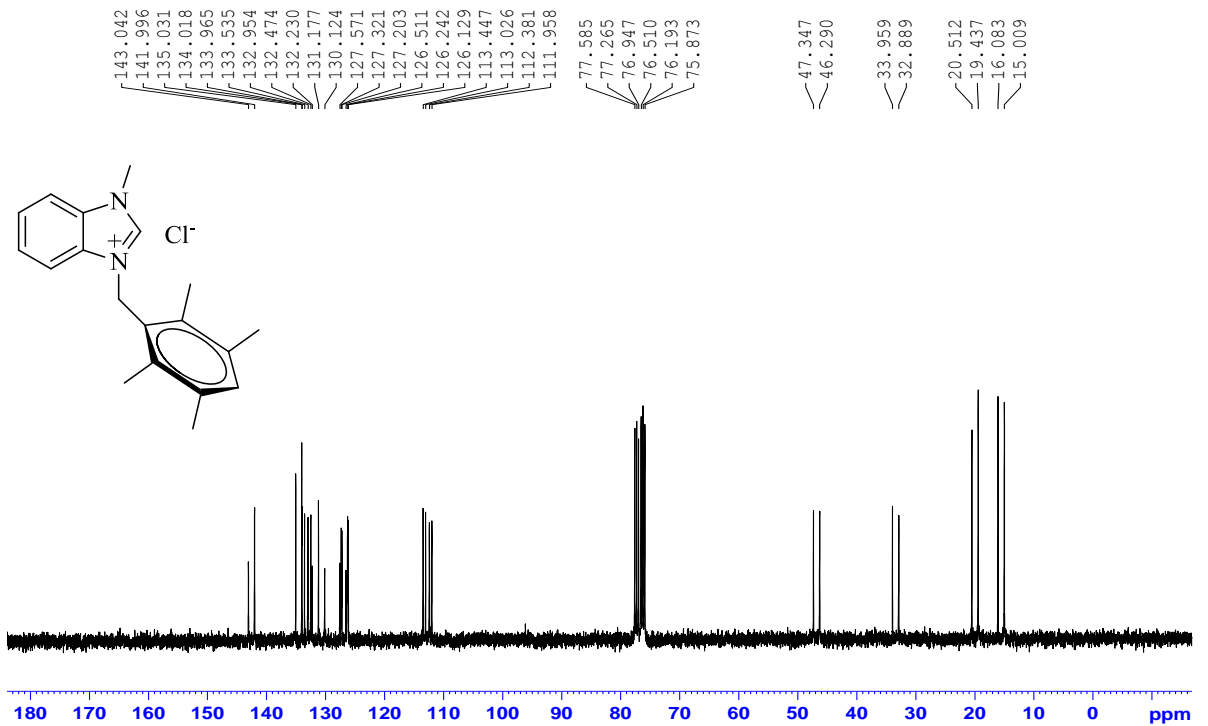
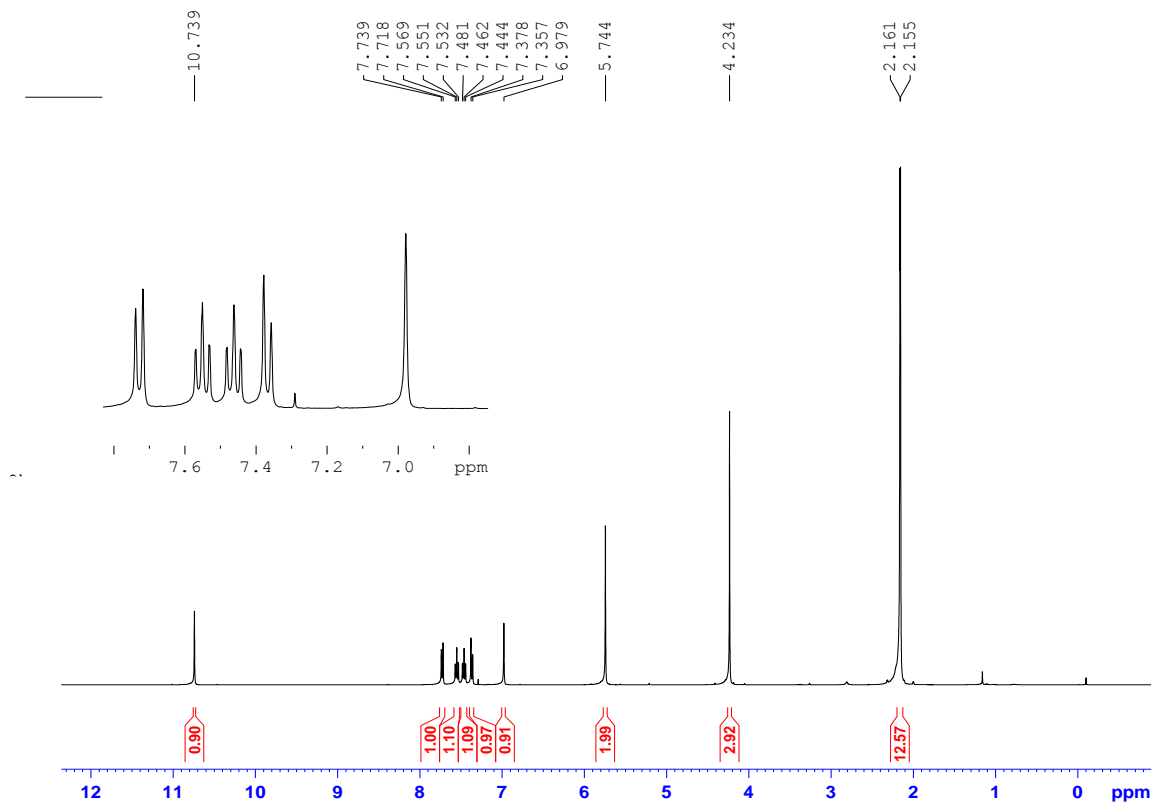
- Raubenheimer, H.G., Cronje, S., Dalton. Trans. 2008, 1265.
- Richard, B., Devereux, M.D., Randi Kramer-Fox, M.S., M. K. Shear M.D, P. Kligfield M.D, Riccardo Pini M.D and Daniel D. Savage M.D., Ph.D, Diagnosis and classification of severity of mitral valve prolapse: Methodologic, biologic, and prognostic considerations, A. H. Journal.,113 (1987) 1265-1280.
- Roseblade, S.J., Monge, D., Alcarazo, M., Alvarez, E., Lassaletta, J.M., Fernandez, R., Organometallics 2007, 26, 2570.
- Rouschias, G., Shaw, B.L., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1970) 183.
- Schrock, R.R., J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 6796.
- Schrock, R.R., Albagli, D., Bazan, G.C., Wrighton, M. Well-defined redox-active Polymers and block copolymers prepared by living ring-opening metathesis polymerisation, J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 4150-4158.
- Schneider, S. K., Julius, G. R., Loschen, C., Raubenheimer, H.G., Frenking, G., Herrmann, W. A., A first structural and theoretical comparison of pyridinylidene-type rNHC (remote N-heterocyclic carbene) and NHC complexes of Ni(II) obtained by oxidative substitution, Dalton Trans., (2006) 1226.
- Schuster, M., Blechert, S., Olefin metathesis in organic chemistry, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 36 (1997) 2036.
- Scarborough, C.C., Grady, M.J.W., Guzei, I.A., Gandhi, B.A., Bunel, E.E., Stahl, S.S., Angew Chem Int Ed 44(2005)5269.
- Shi, M., Xu, Q., Duan, W.L., Lei, Z.Y., Zhu, Z.B., Tetrahedron 61 (2005) 11225-11229.
- Stahl, S.S., Scarborough, C.C., Grady, M.J.W., Guzei, I.A., Gandhi, B.A., Bunel, E.E., Angew. Chem., Int. Ed. 2005, 44, 5269.
- Simons, R.S., Custer, P., Tessier, C.A., Youngs, W.J., Formation of N-Heterocyclic Complexes of Rhodium and Palladium from a Pincer Silver(I) Carbene Complex, Organometallics, 22 (2003) 1979-1982.
- Segarra C., Godoy, F., Poyatos M., Peris E., Organometallics 2011, 30, 684–688.
- Taton, T.A., Chen, P., Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 35 (1996) 1011.
- Teles, J.H., Breuer, K., Enders, D., Gielen, H., Synth. Commun. 29 (1999) 1.
- Teles, J.H., Breuer, K., Enders, D., Gielen, H., European Patent 0947510 (1999).
- Taylor, E.C., Ehrhart, W.A., J. Org. Chem. 28 (1963) 1108.
- Trinquier, G., Malrieu, J.P., J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 5303.
- Tolman, C.A., Chem. Rev. 77 (1997) 313.
- Vyboishchikov, S.F., Bühl, M., Thiel, W., Mechanism of olefin metathesis with catalysis by ruthenium carbene complexes: density functional studies on model systems, Chem. Eur. J., 8 (2002) 3962 .
- Wanzlick, H. W., Schikora, W., Ein neuer Zugang zur Carben-Chemie, Angew. Chem., 72 (1960) 494-500.
- Wanzlick, H.W., Fjedor, E., K.H. Jerg, Chem. Ber. 96 (1963) 1208.
- Wanzlick, R.W., Schoenberr, R.J., Direct synthesis of a mercury salt carbene complex, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 7 (1968) 141-142.
- Wang, J.L., Toscano, M.S., Nikolaev, V., Popik, V.J. Am. Chem. Soc. 1195, 1988 117, 5477.
- Wang, C.C., Wang, Y., Liu R.J., Lin, K.J., Chou, L.K., Chan, K.S., Bond characterization of chromium-Fischer carbene complexes: A combined study of experiment and theory, J. Phys. Chem. A, 101 (1997) 8887-8901.

- Wang J.L., Lin J.B., *Organometallics* 17(1998) 972.
- Wang A-E, Xie J-H, Wang L-X, Zhou Q-L, *Tetrahedron* 61(2005) 259.
- Wang, X., Liu, S., Weng, L.-H., Jin, G.-X., A trinuclear silver(I) functionalized N-heterocyclic carbene complex and its use in transmetalation: Structure and catalytic activity for olefin polymerization, *Organometallics*, 25 (2006) 3565.
- Weskamp T, Bohm VPW, Herrmann WA, *J Organomet Chem* 600(2000) 12.
- Weskamp, T., Böhm V.P.W., and Herrmann, W.A., Combining N-heterocyclic carbenes and phosphines: improved palladium(II) catalysts for aryl coupling reactions, *J. Organomet. Chem.*, 585 (2001) 348-352.
- Williams, D. B. G., Pretorius, M., Synthesis and evaluation of phosphine-N ligands in transition metal-catalysed C-C bond forming reactions, *J. Mol. Catal.*, 284 (2008) 77-84.
- Xu, L., Chen, W., Bickley, J.F., Steiner, A., Xiao, J., Fluoroalkylated N-heterocyclic carbene complexes of palladium, *J. Organomet. Chem.*, 598 (2000) 409-416
- Yang, D., Chen, Y.-C., Zhu, N.-Y., *Org. Lett.* 6 (2004) 1577.
- Yaşar, S., Karbon-Halojenür Bağlarının N-heterosiklik Karben Katalizörleri ile Aktivasyonu, 2008.
- Yaşar, S., Cavell, K.J., Benjamin, D., Benson, K., *Apply. Organometal. Chem.* ,2011 ,25, 374-382.
- Yiğit, M., Özdemir, İ., Çetinkaya, B., Çetinkaya, E., Novel N-heterocyclic-carbene-rhodium complexes as hydrosilylationcatalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 241(2005) 88-92.
- Zhang, C., Trudell, M., *Tetrahedron Letters* 41 (2000) 595–598).

# **EKLER**

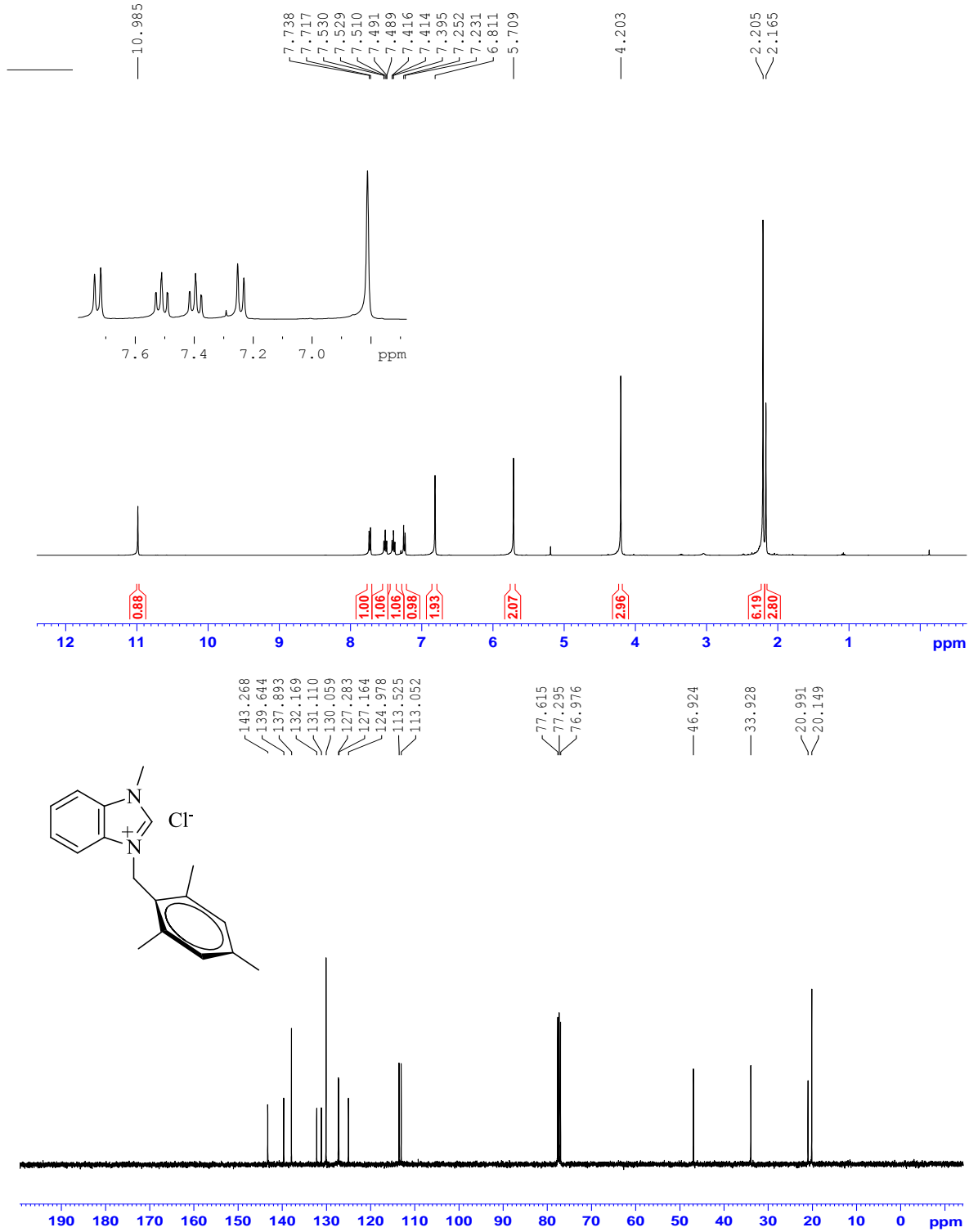


**Şekil 1.** 1-(Metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolium klorür (**1a**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

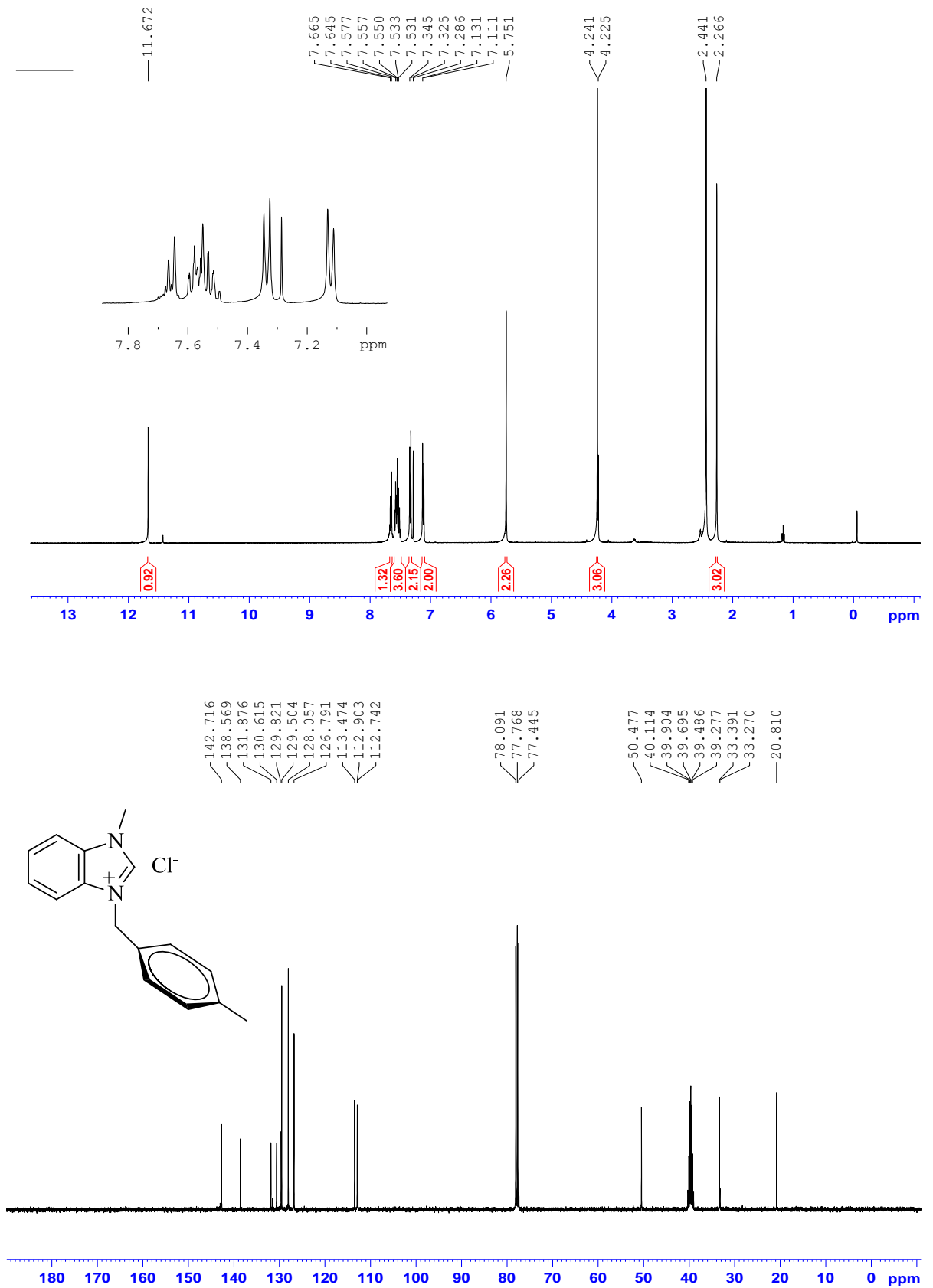


Şekil 2. 1-(Metil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür (**1b**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

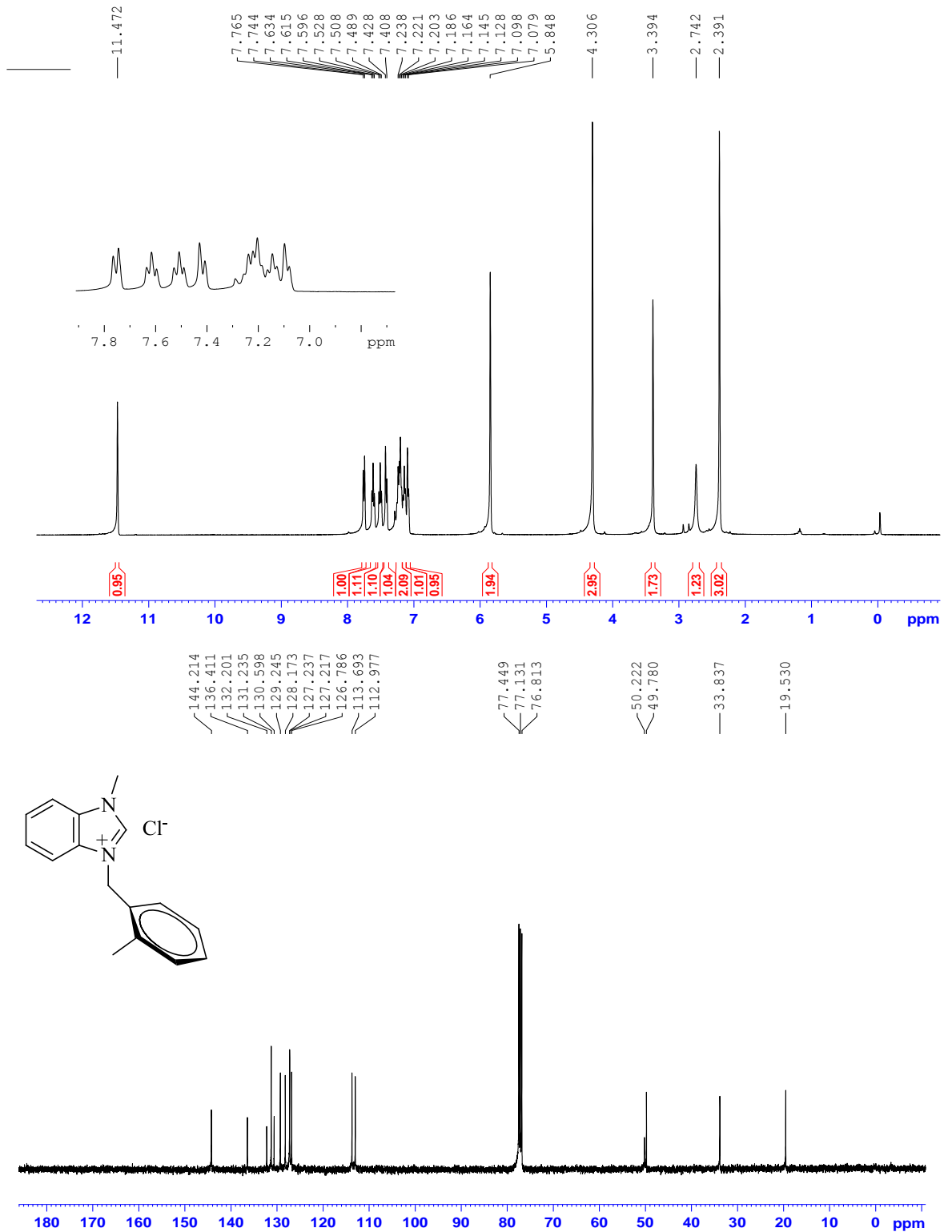




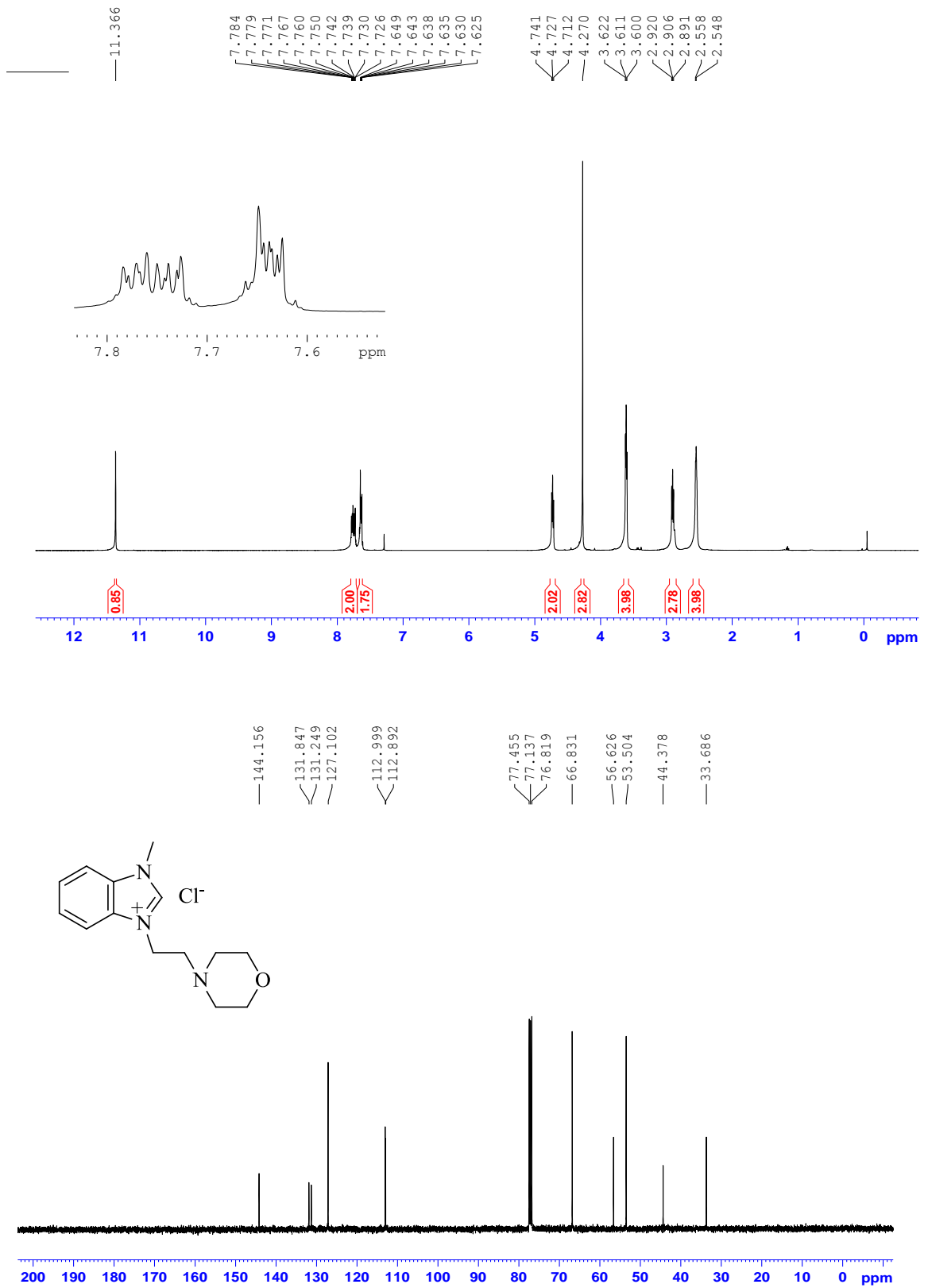
Şekil 3. 1-(Metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (**1c**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



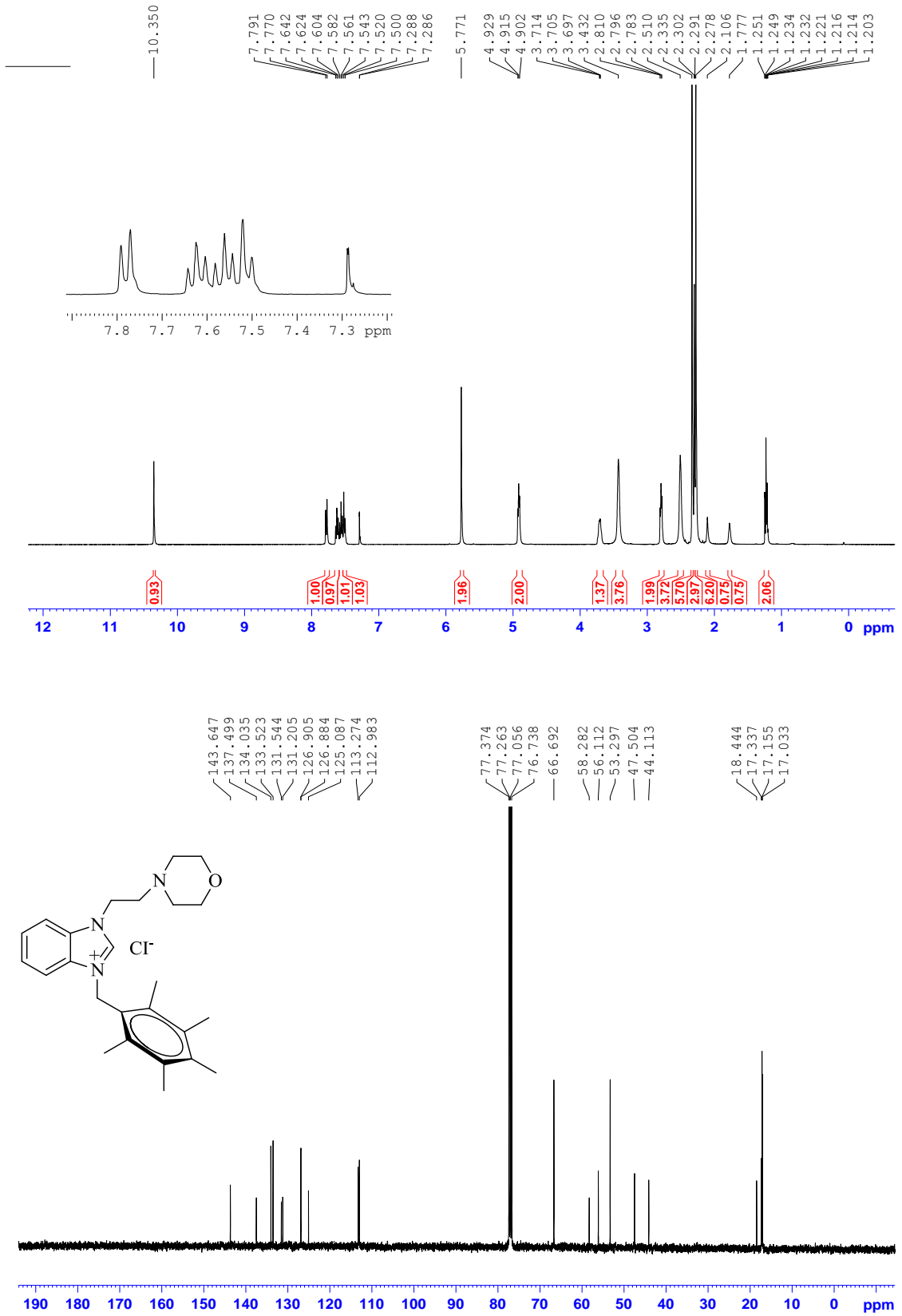
**Şekil 4.** 1-(Metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (**1d**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



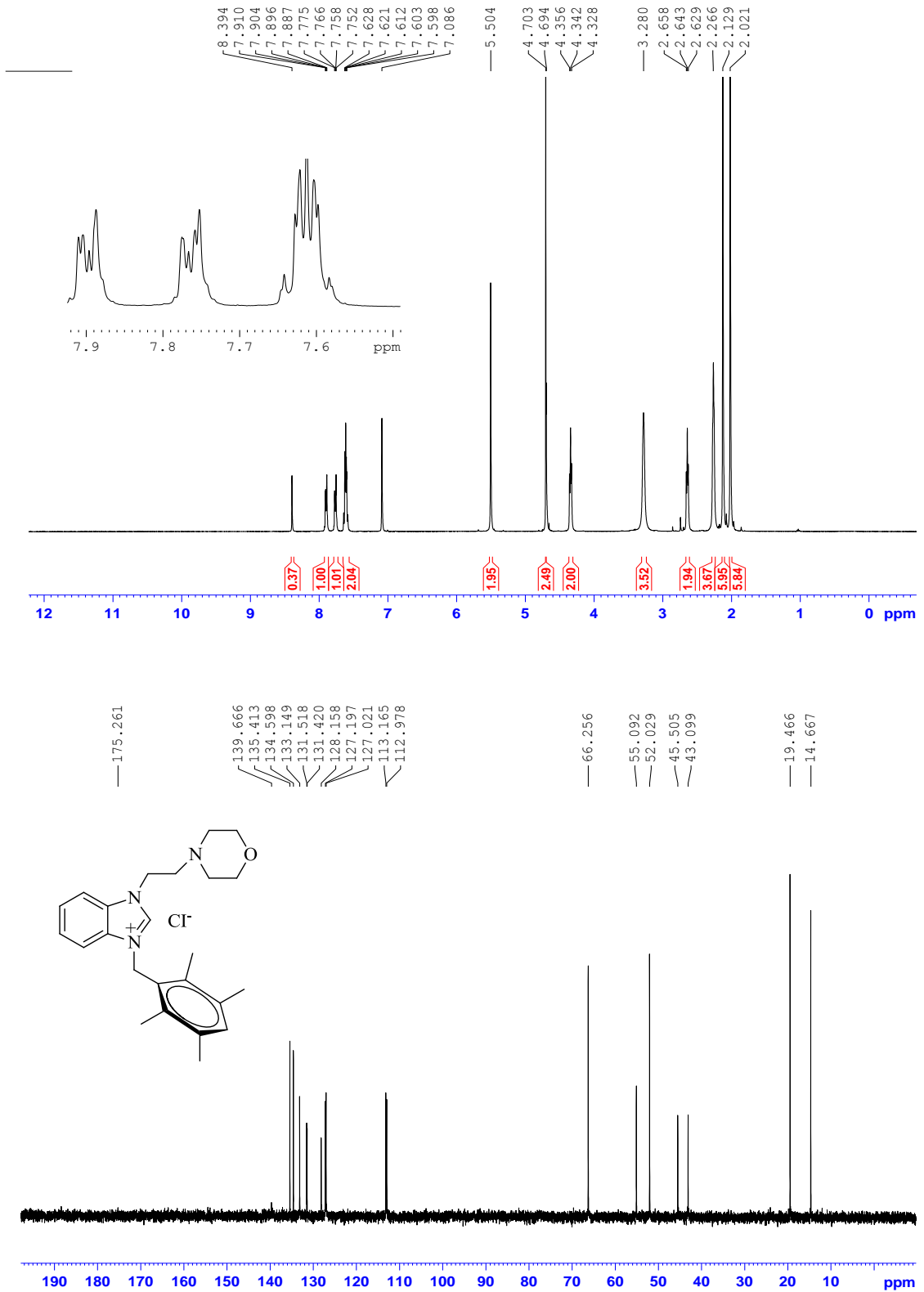
Şekil 5. 1-(Metil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (**1e**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



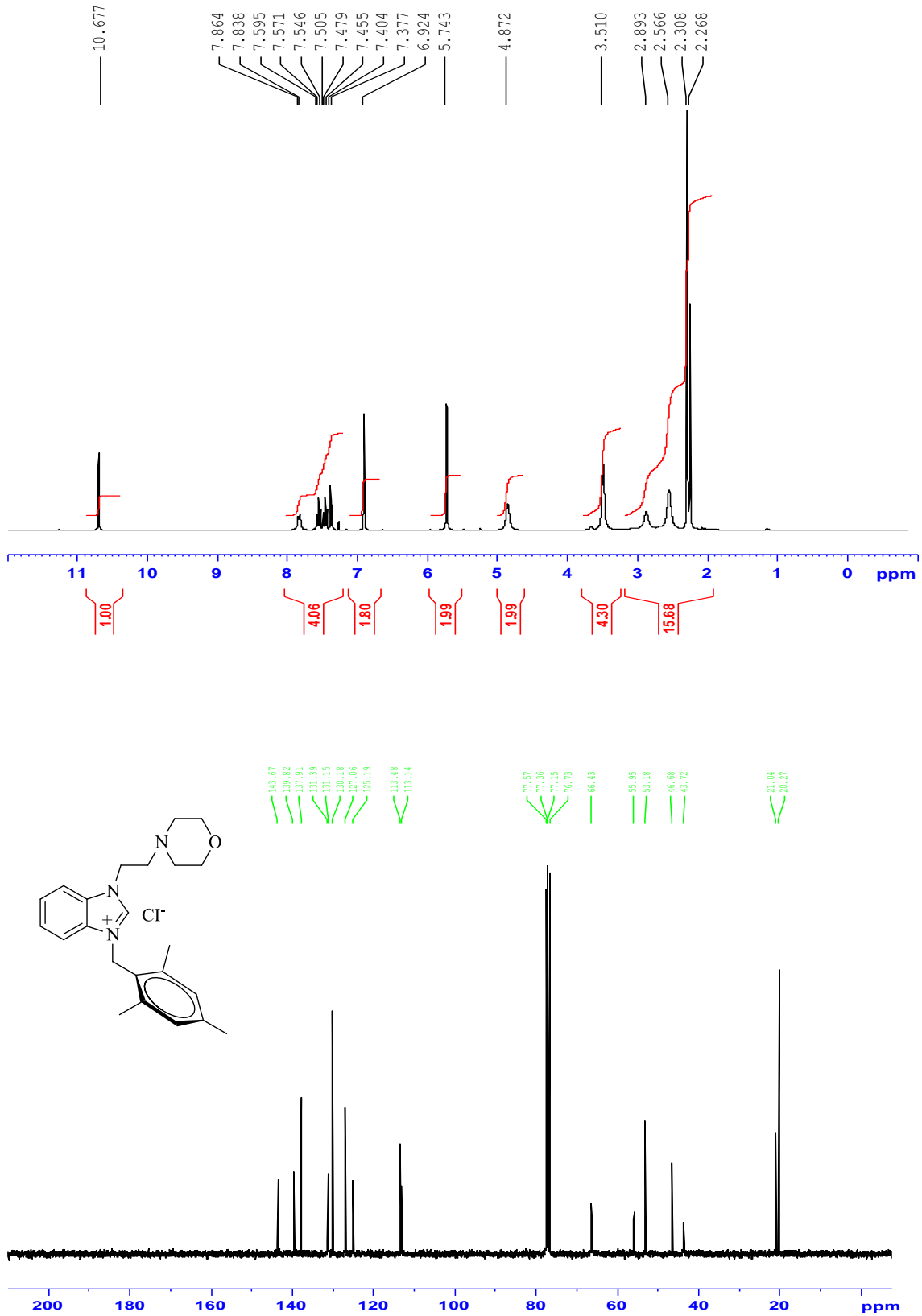
**Şekil 6.** 1-(metil)-3-(morfolinetil)benzimidazolium klorür (**1f**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



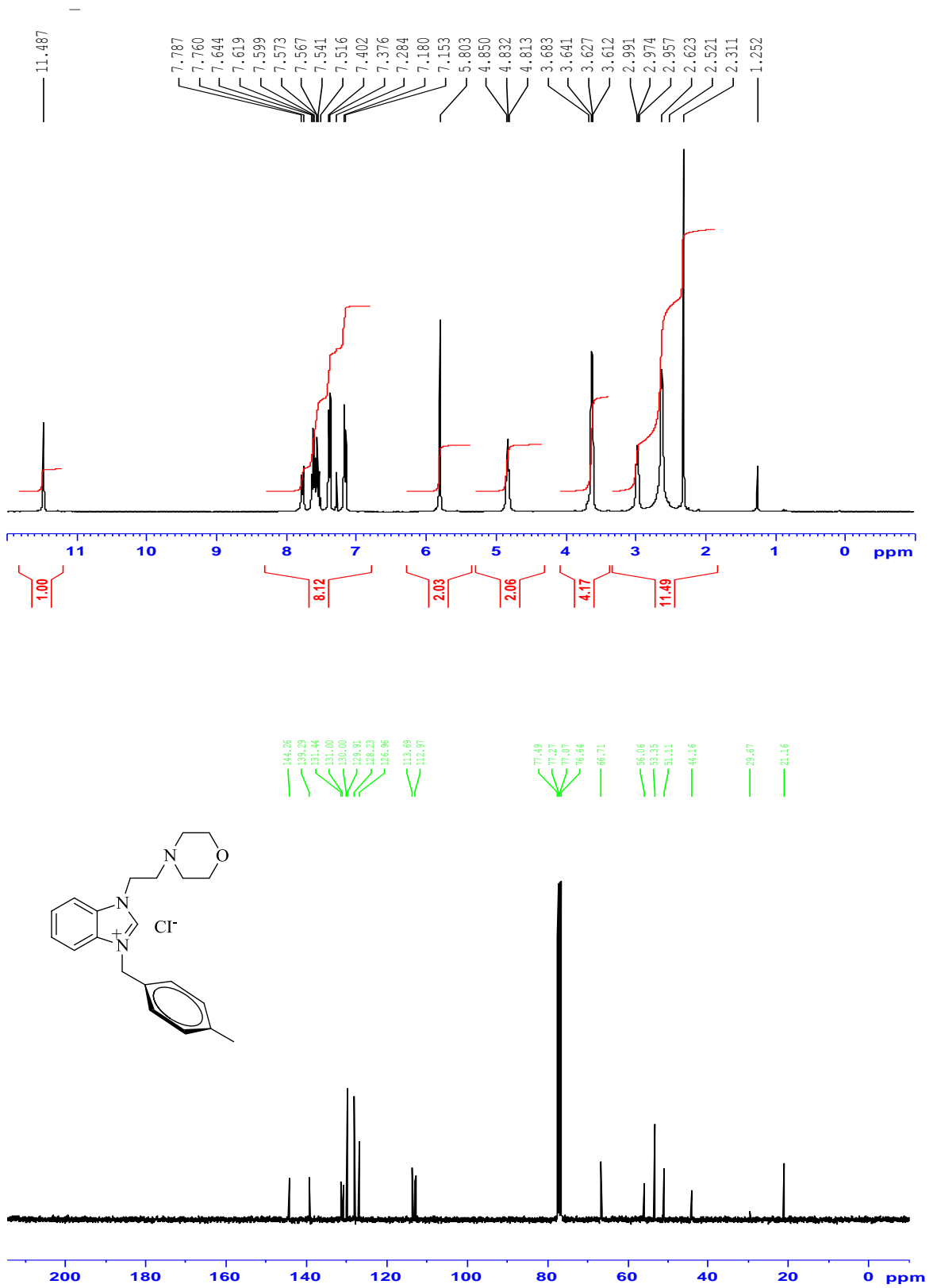
**Şekil 7.** 1-(Morfolinetil)-3-(2,3,4,5-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür (**2a**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



**Şekil 8.** 1-(Morfolinetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolium klorür (**2b**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

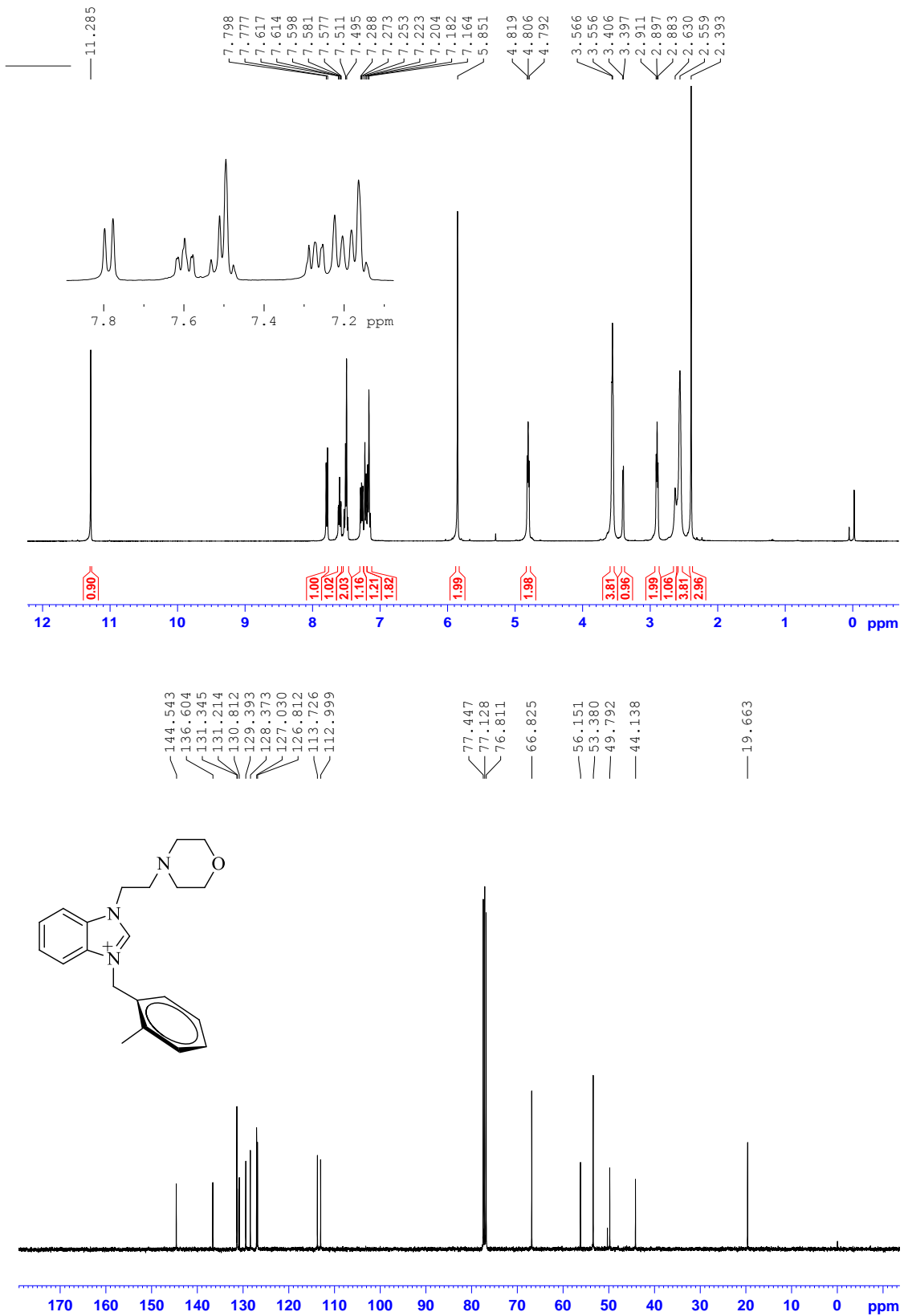


Şekil 9. 1-(Morfolinetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (2c) bileşiğine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

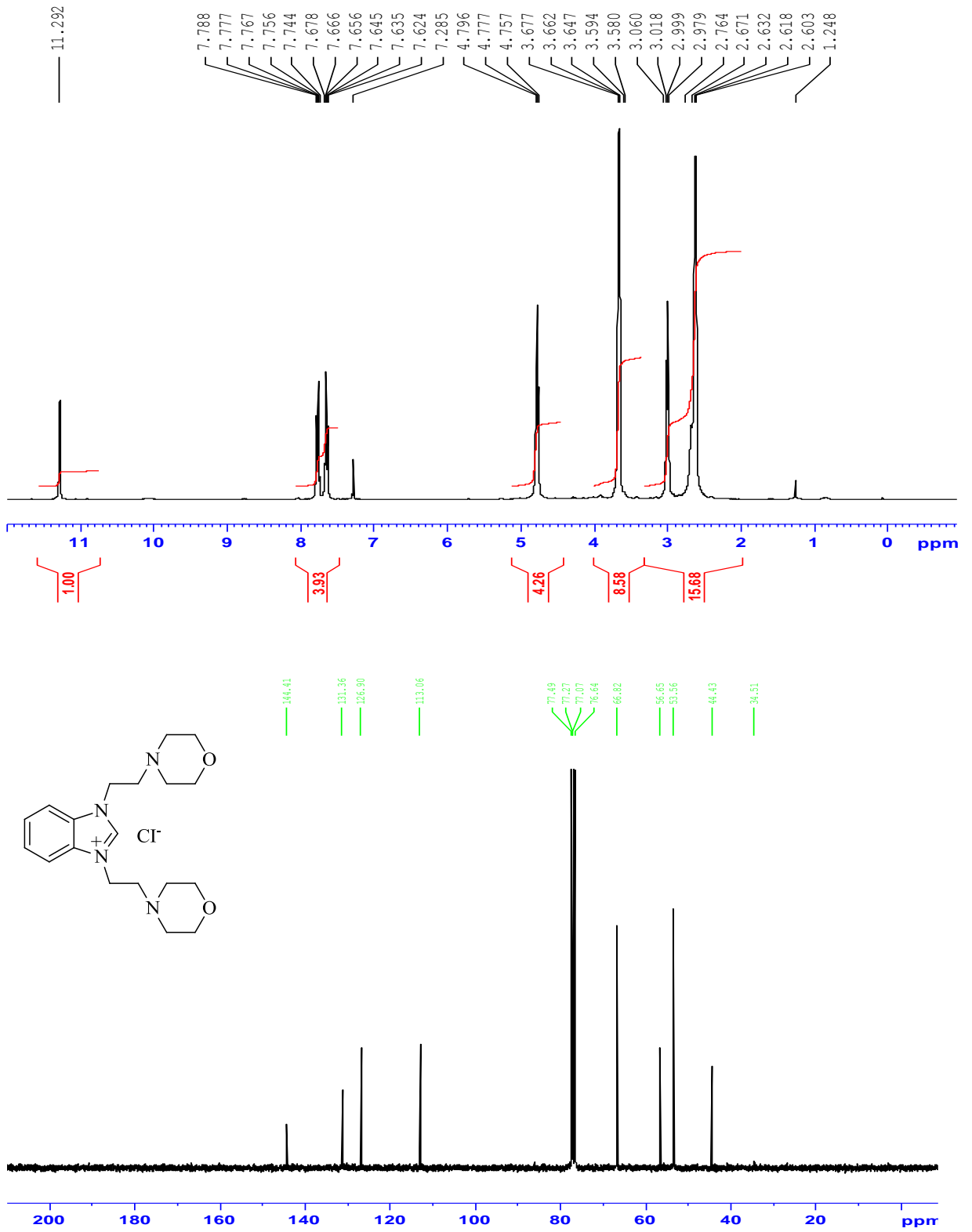


Şekil 10. 1-(Morfolinetil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (**2d**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

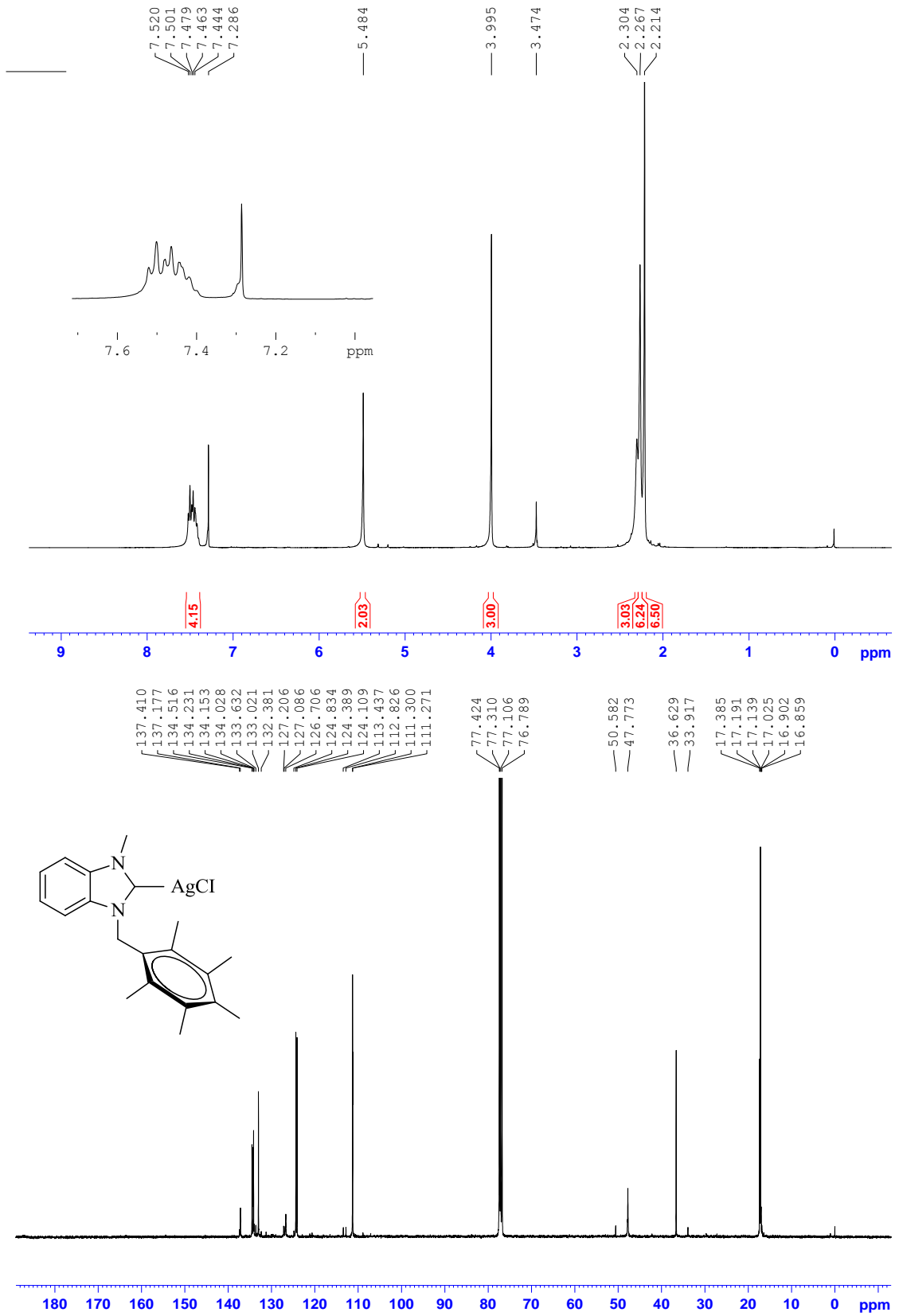




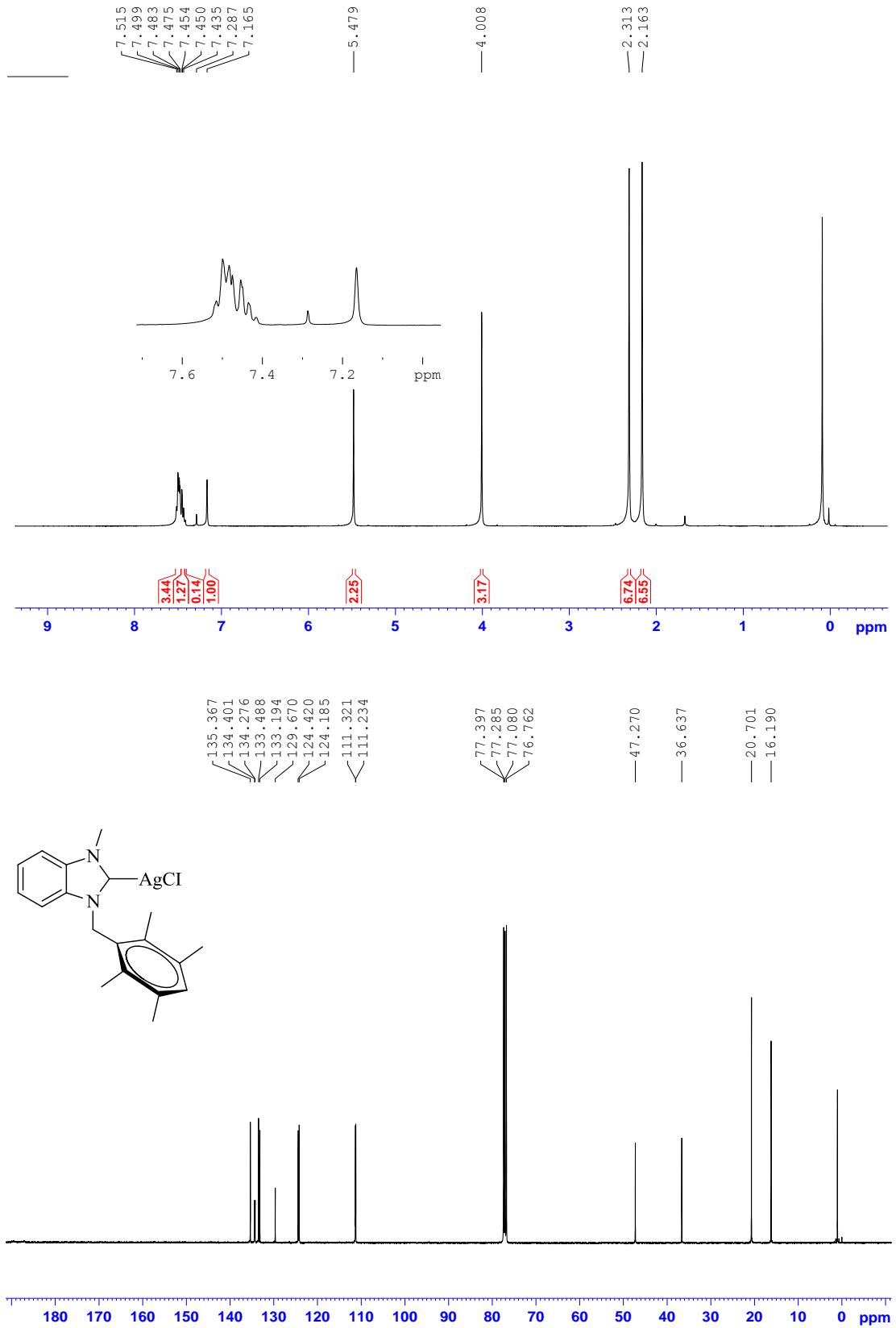
Şekil 11. 1-(Morfolinetil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (**2e**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



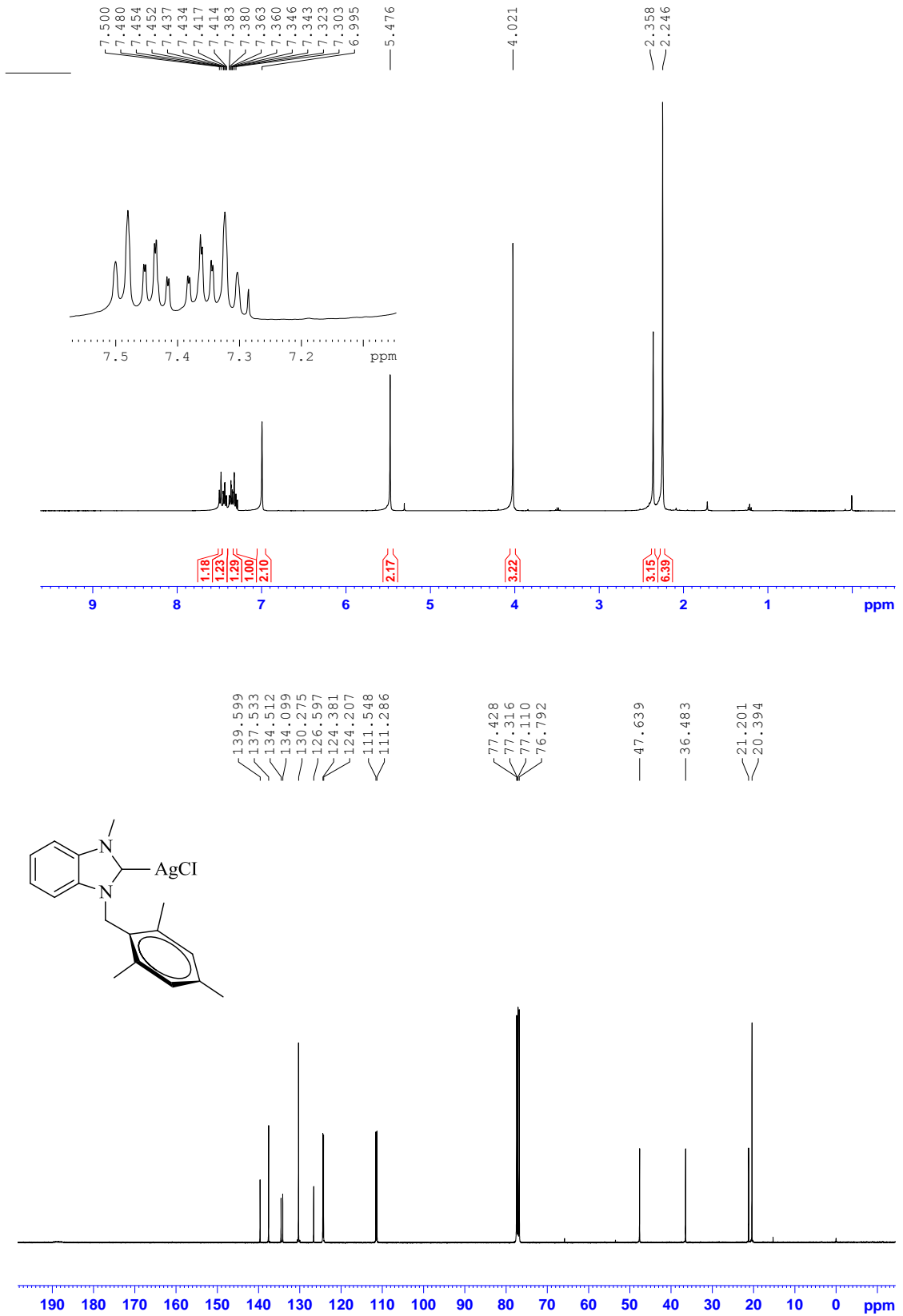
Şekil 12. 1,3-Di(morfolinetil)benzimidazolyum klorür (**2f**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



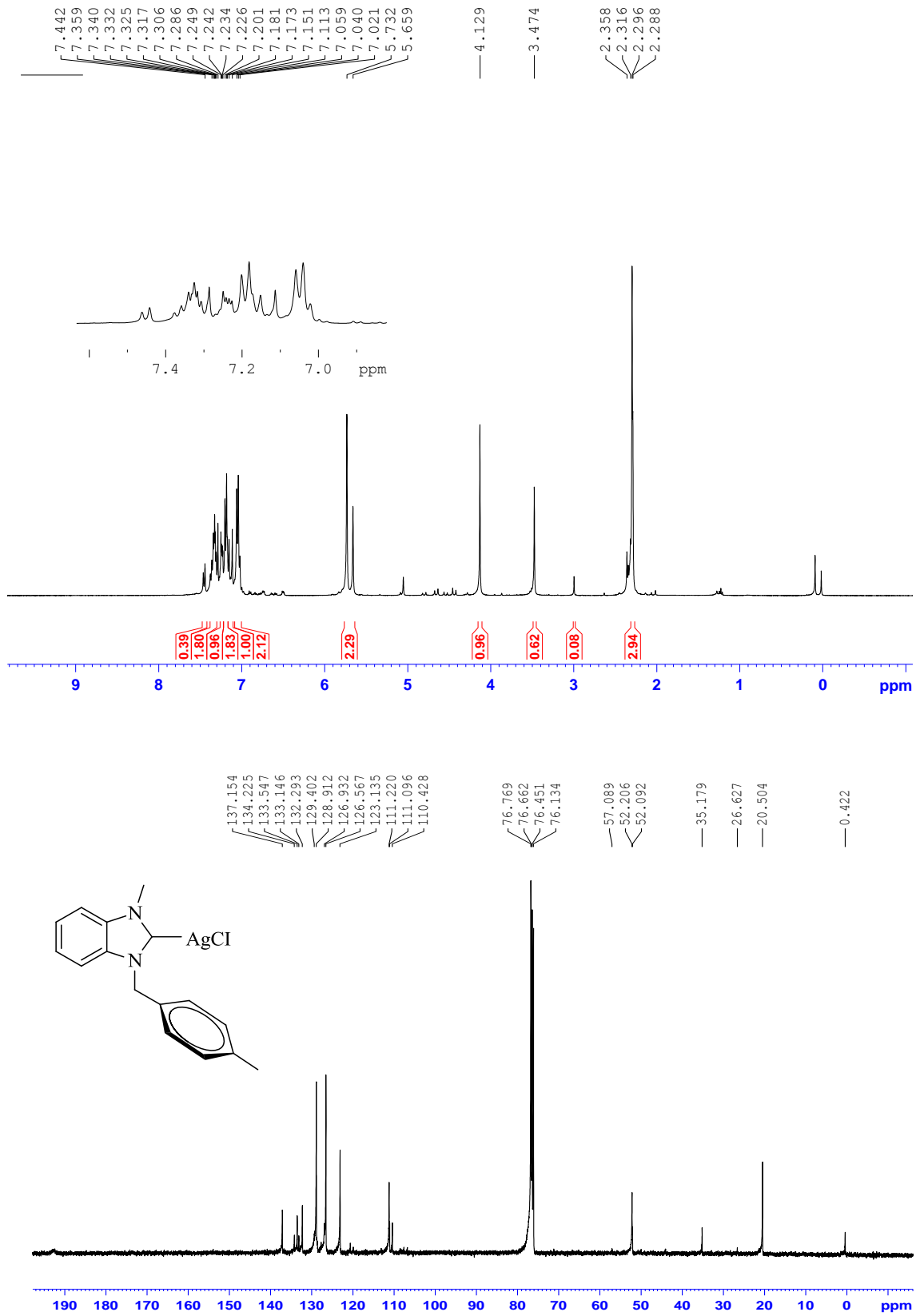
**Şekil 13.** Kloro-[1-(metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (**3a**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



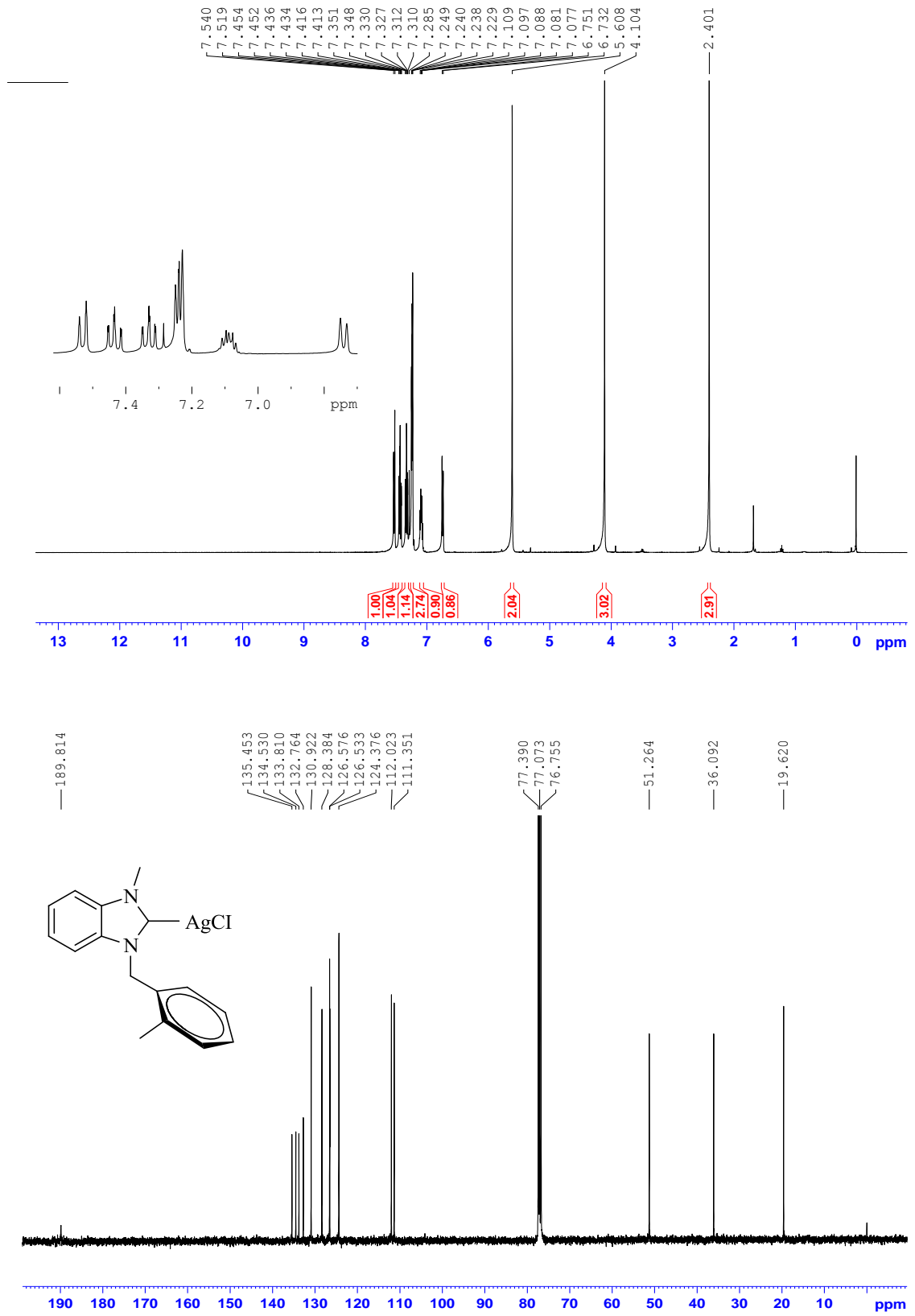
**Şekil 14.** Kloro-[1-(metil)-3-( 2,3,4,5-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (**3b**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



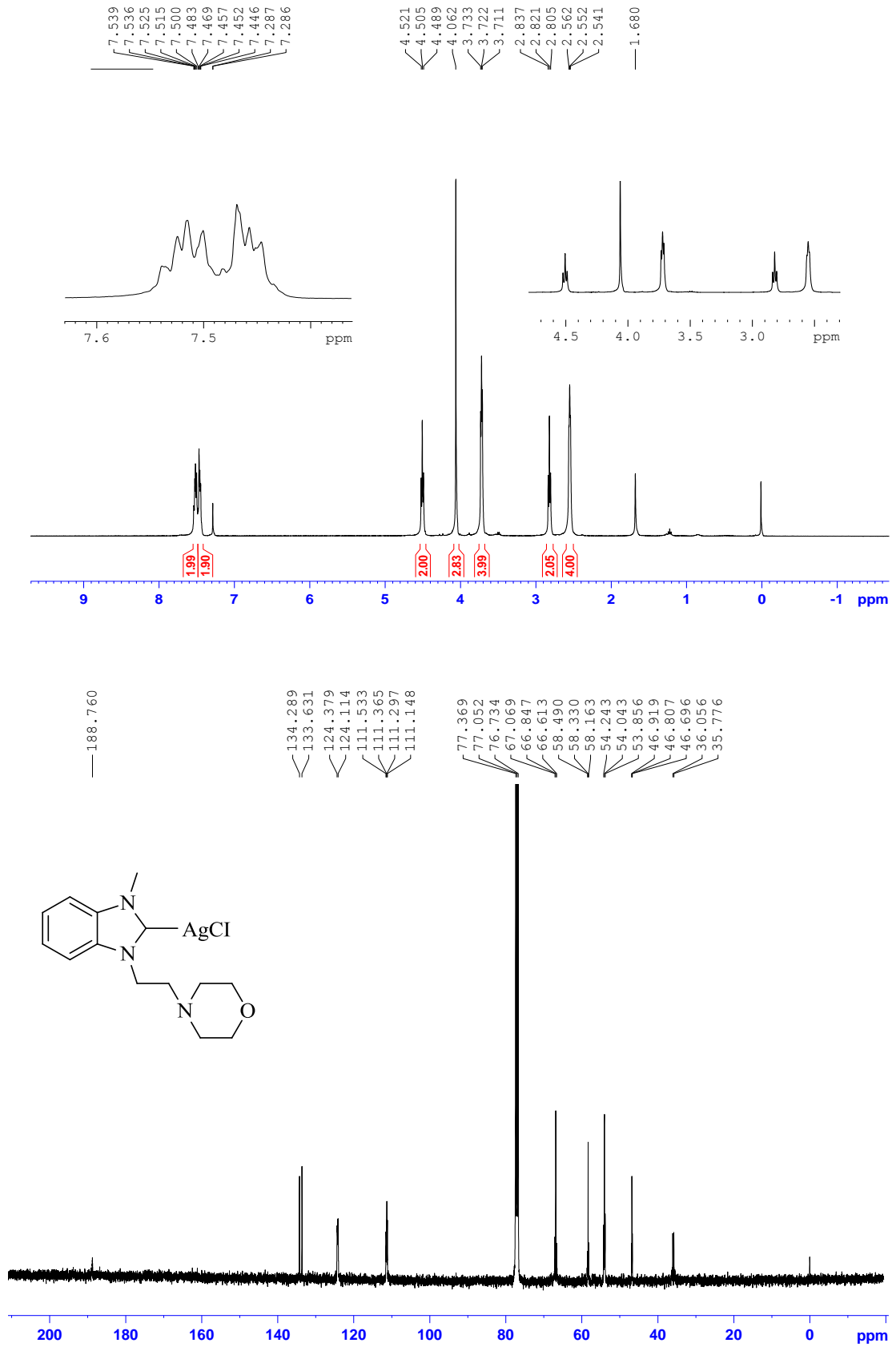
Şekil 15. Kloro-[1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (**3c**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Şekil 16. Kloro-[1-(metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (**3d**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

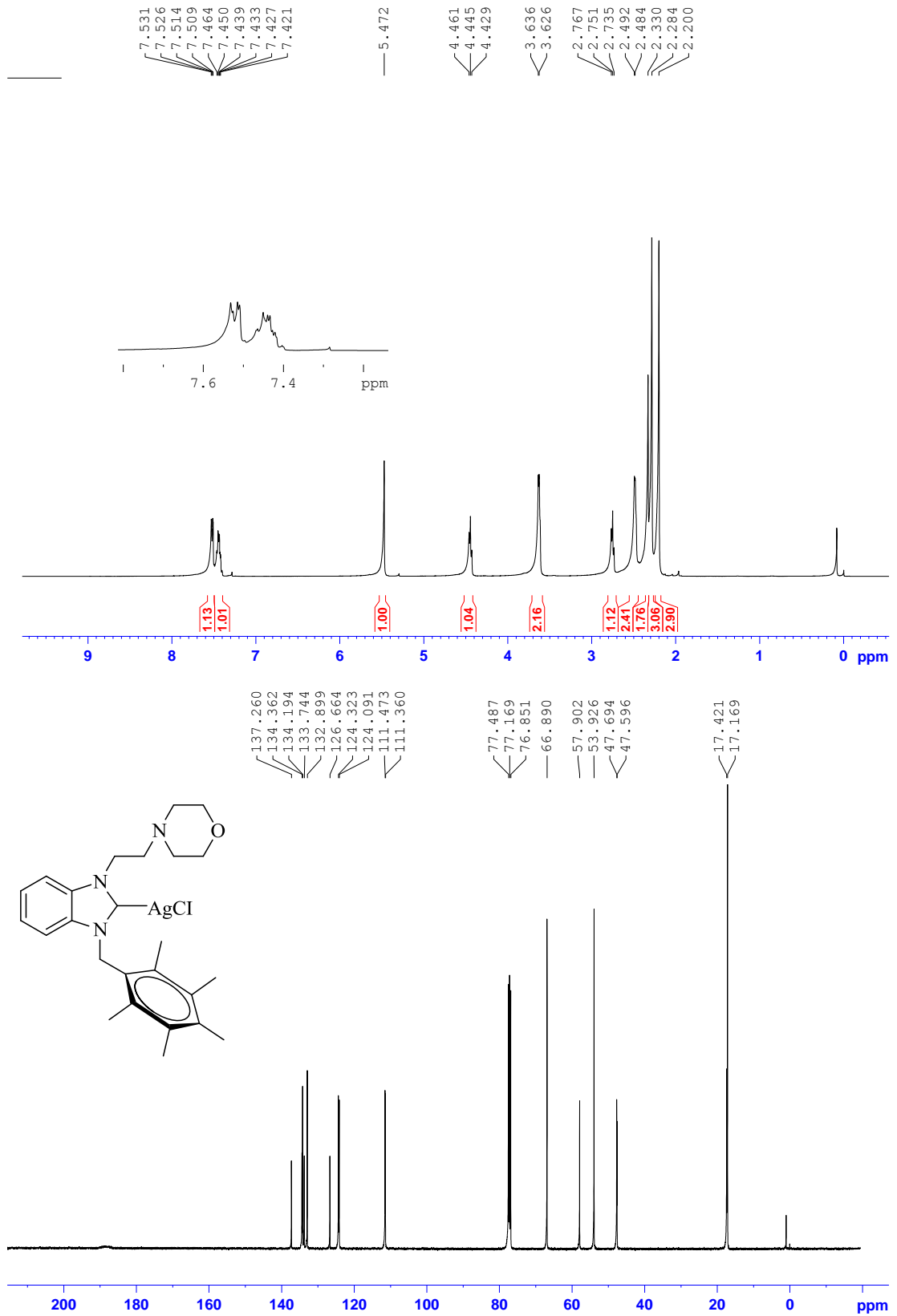


**Şekil 17.** Kloro-[1-(metil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (3e) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

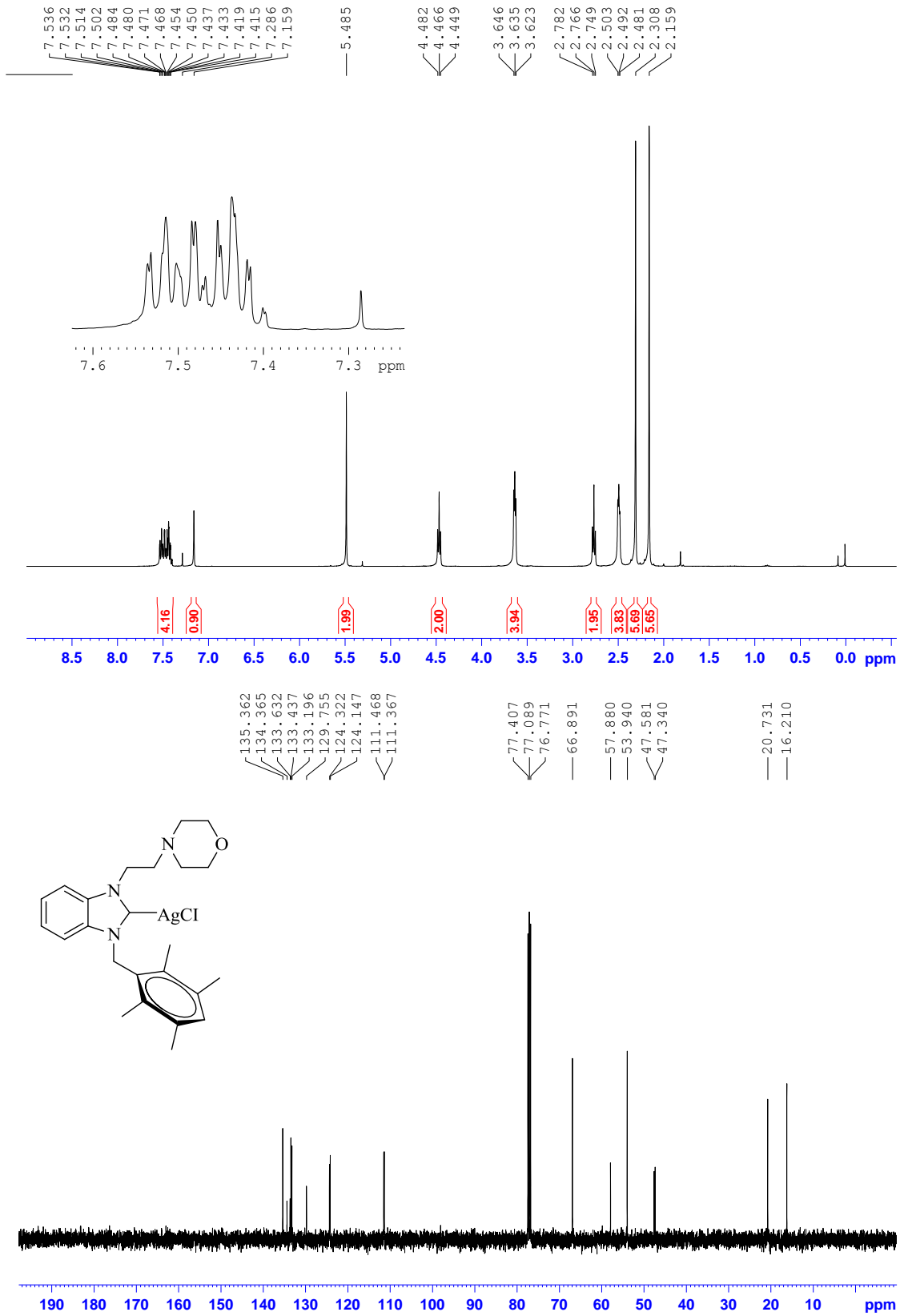


**Şekil 18.** Kloro-[1-(metil)-3-(morfolinetyl)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (**3f**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

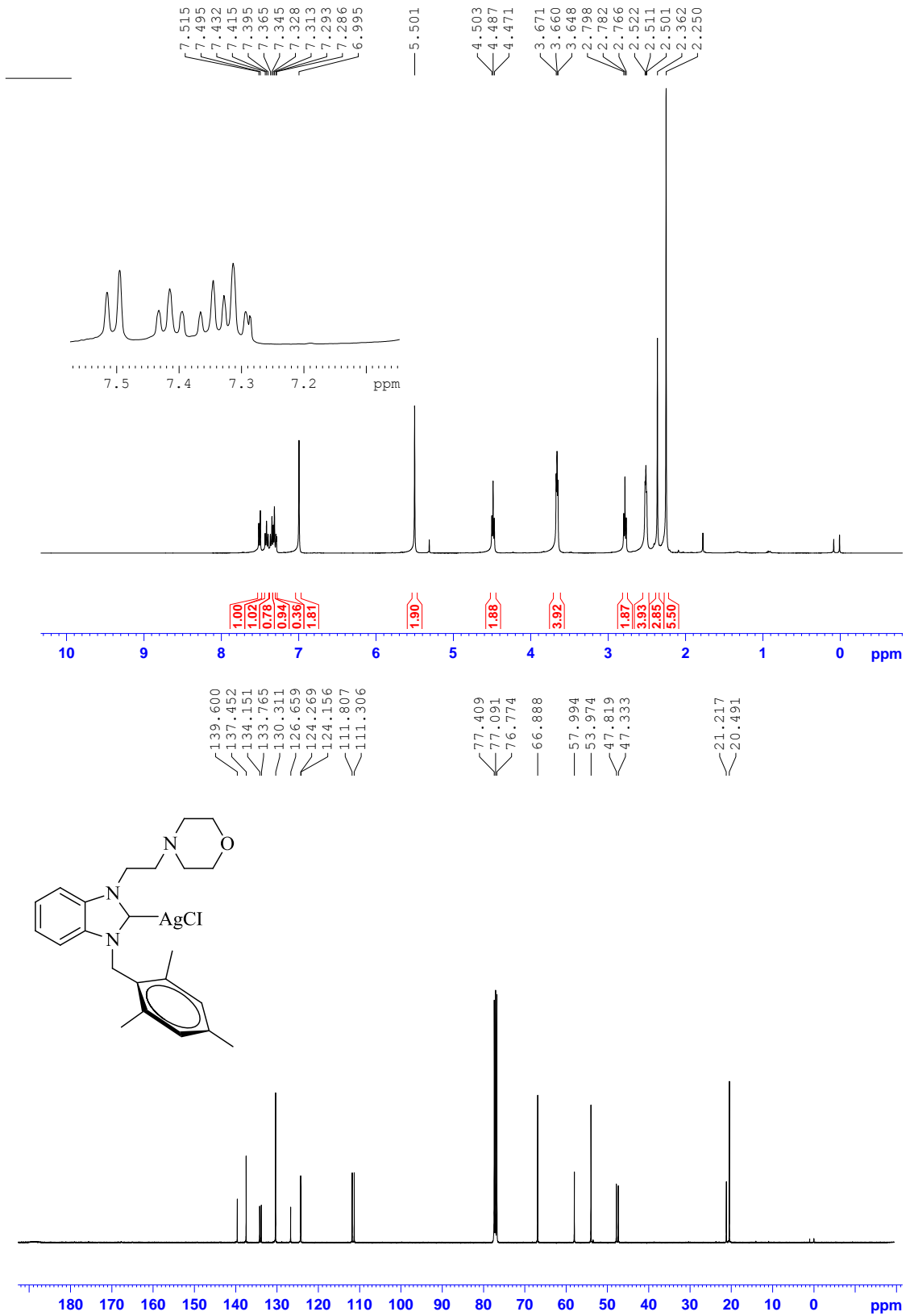




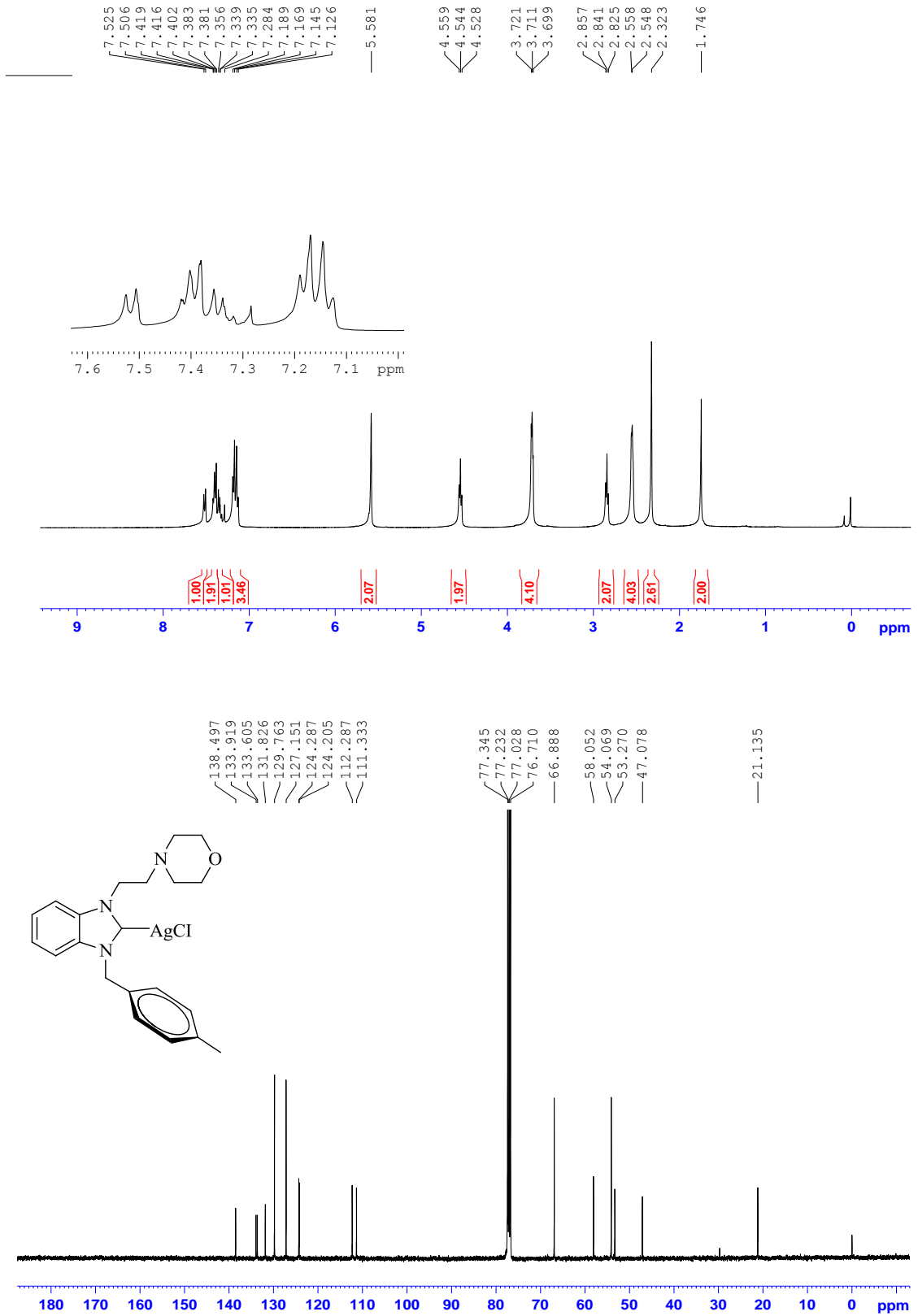
Şekil 19. Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) (**4a**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



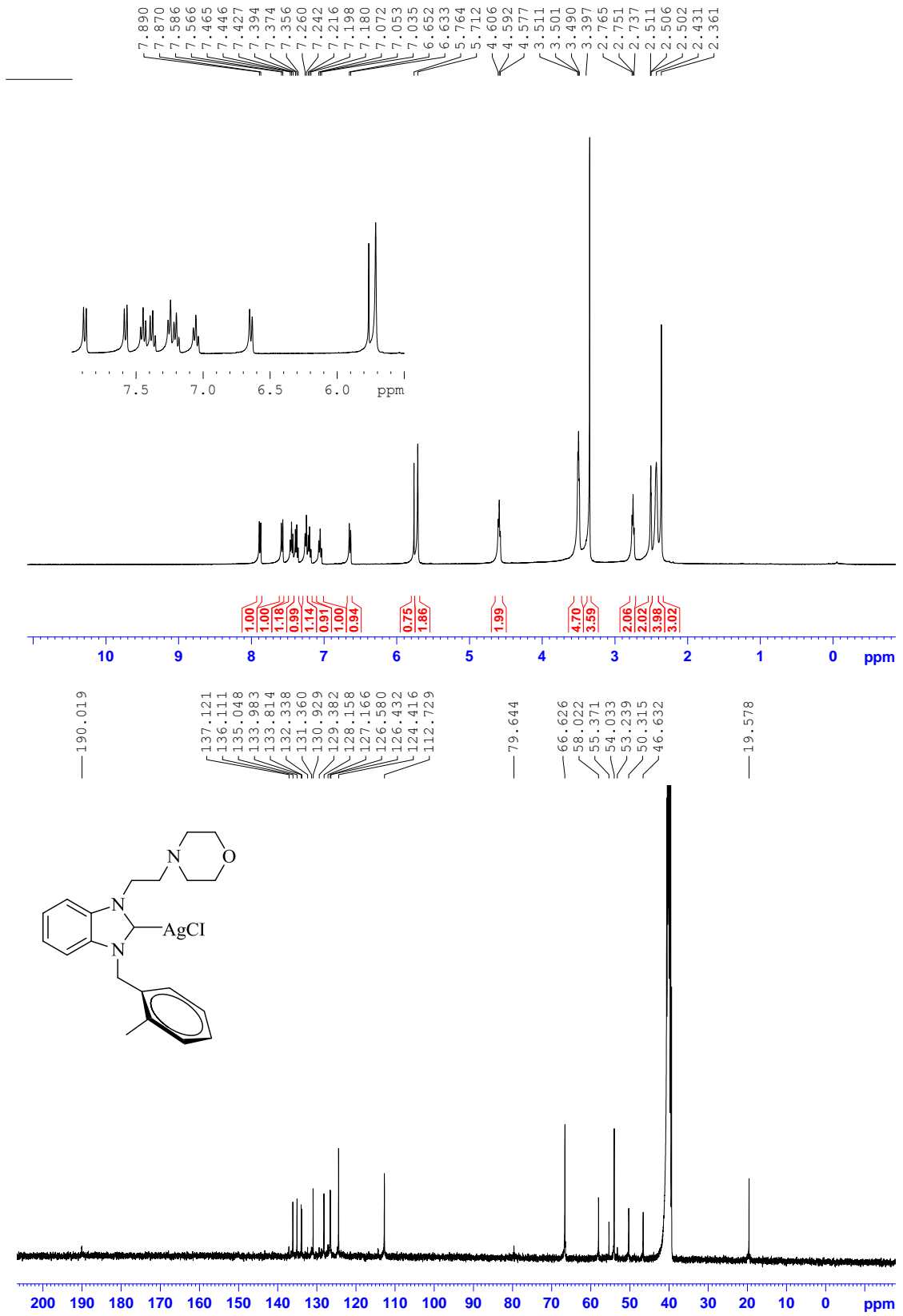
Şekil 20. Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2iliden]gümüş(I) (**4b**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



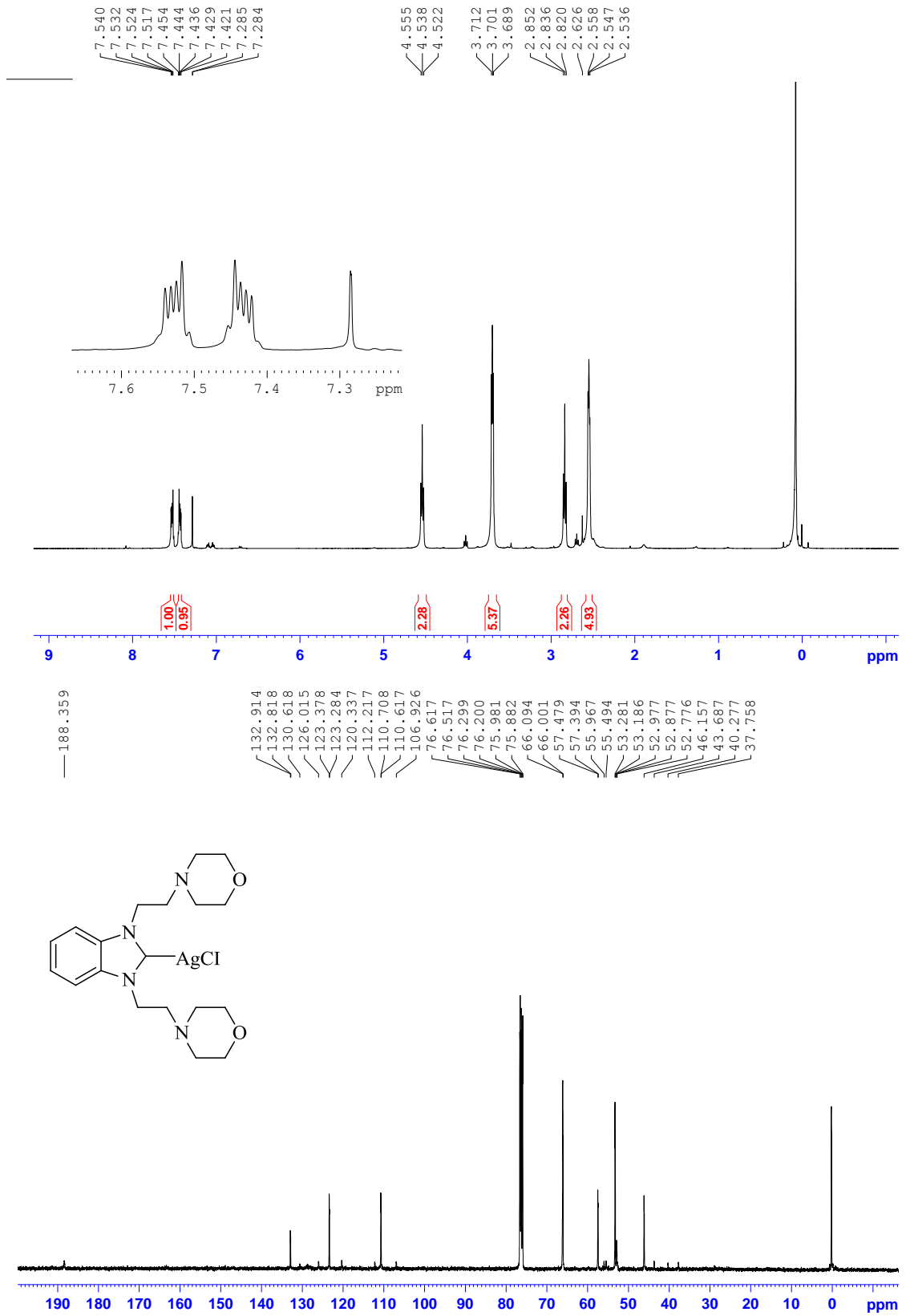
**Şekil 21.** Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2iliden]gümüş(I) (**4c**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



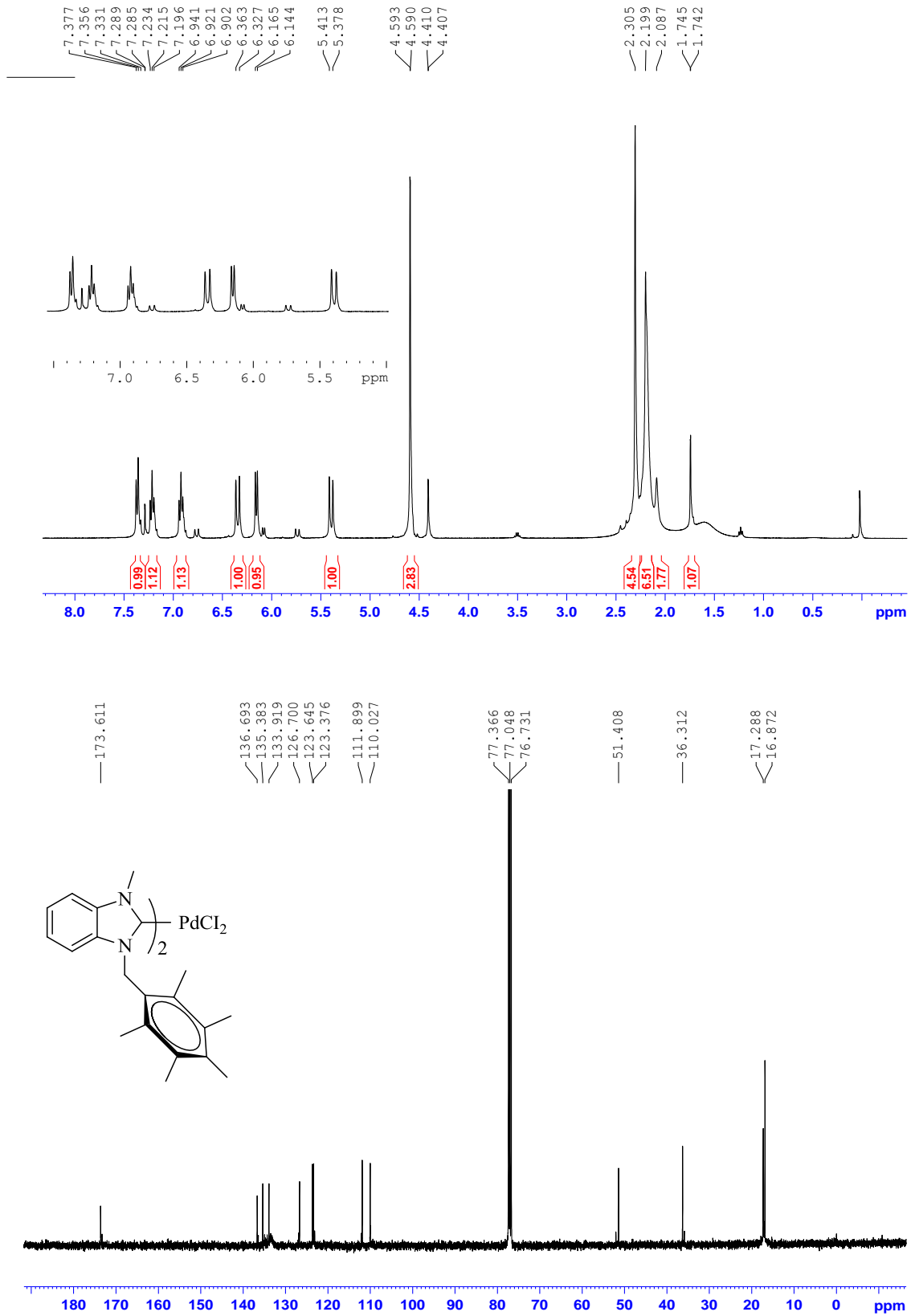
**Şekil 22.** Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2iliden]gümüş(I) (**4d**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



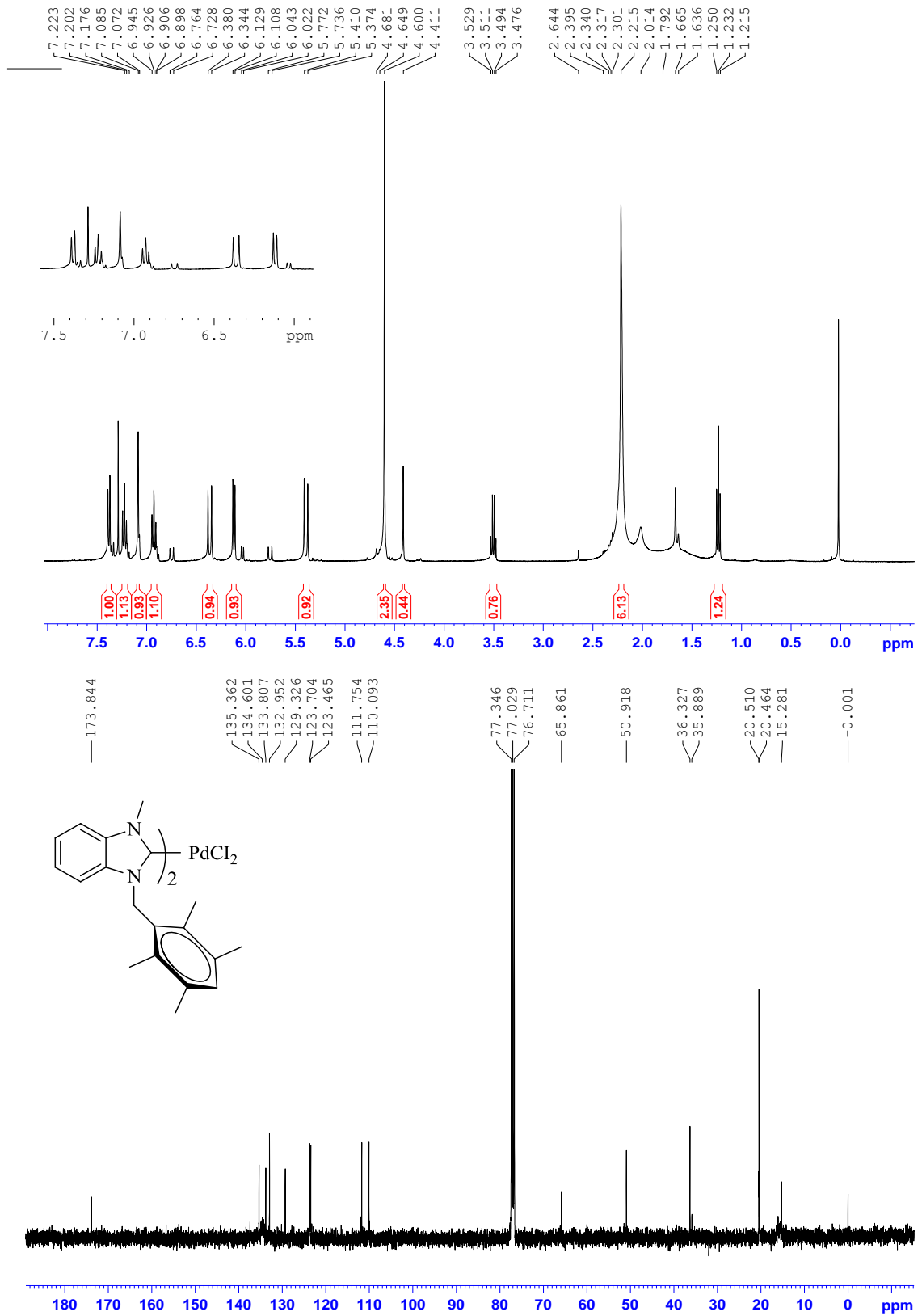
Şekil 23. Kloro-[1-(morfolinetil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2iliden]gümüş(I) (**4e**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Şekil 24. Kloro-[1,3-di(morfolinetil)benzimidazol-2iliden]gümüş(I) (**4f**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

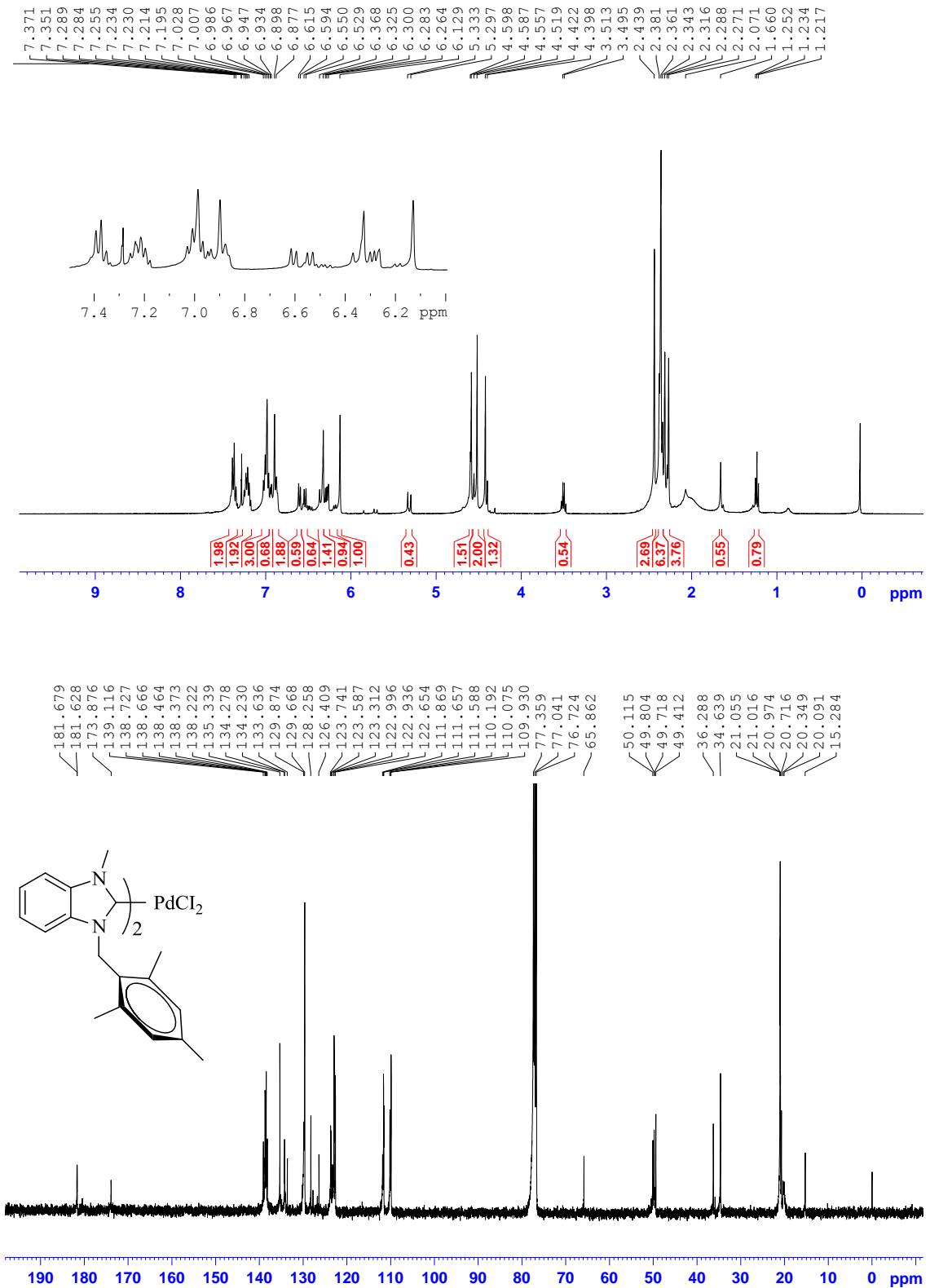


**Şekil 25.** *cis, trans*-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,3,4,5,6pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum (II) (**5a**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

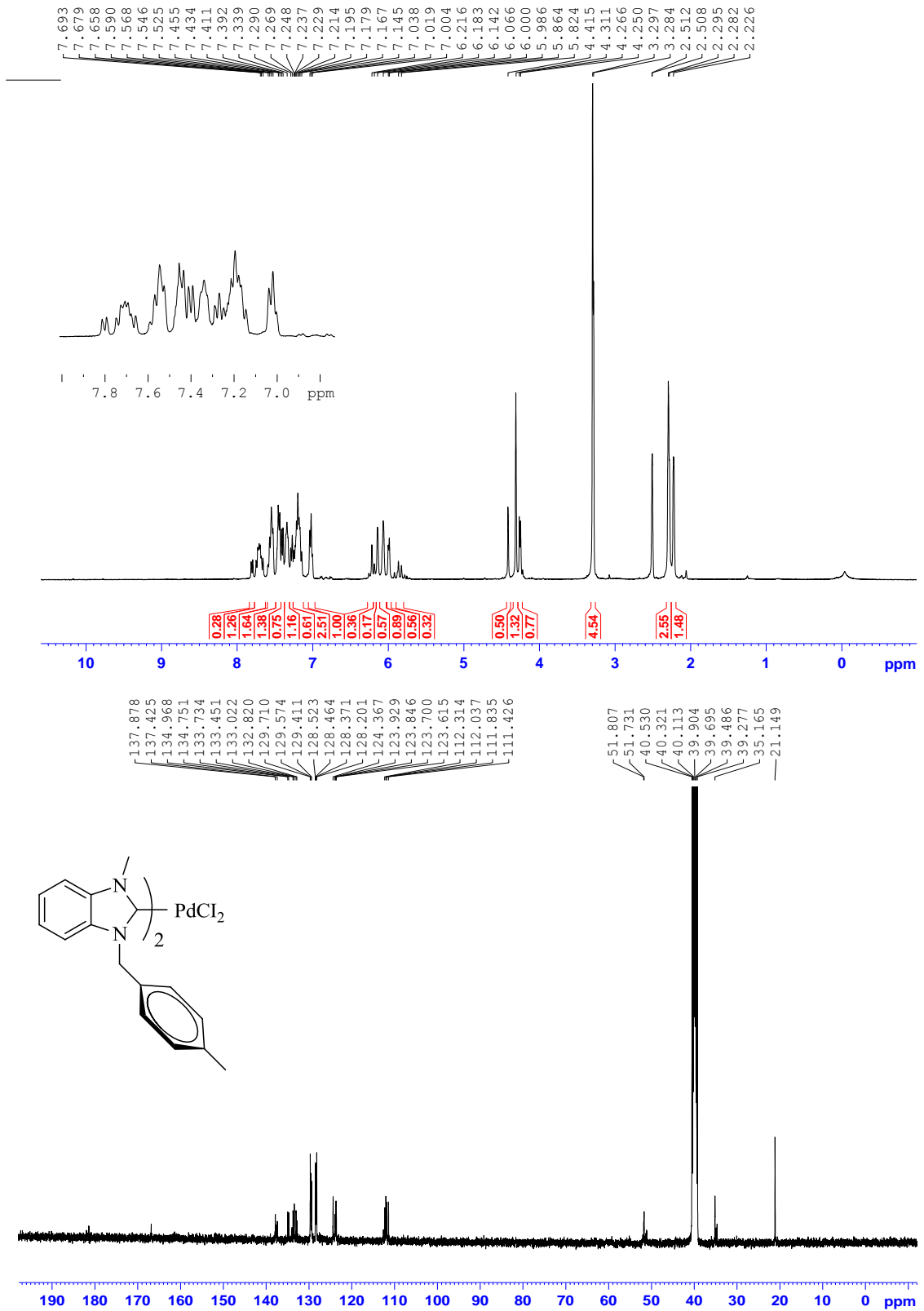


**Şekil 26.** *cis, trans*-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum (II) (**5b**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

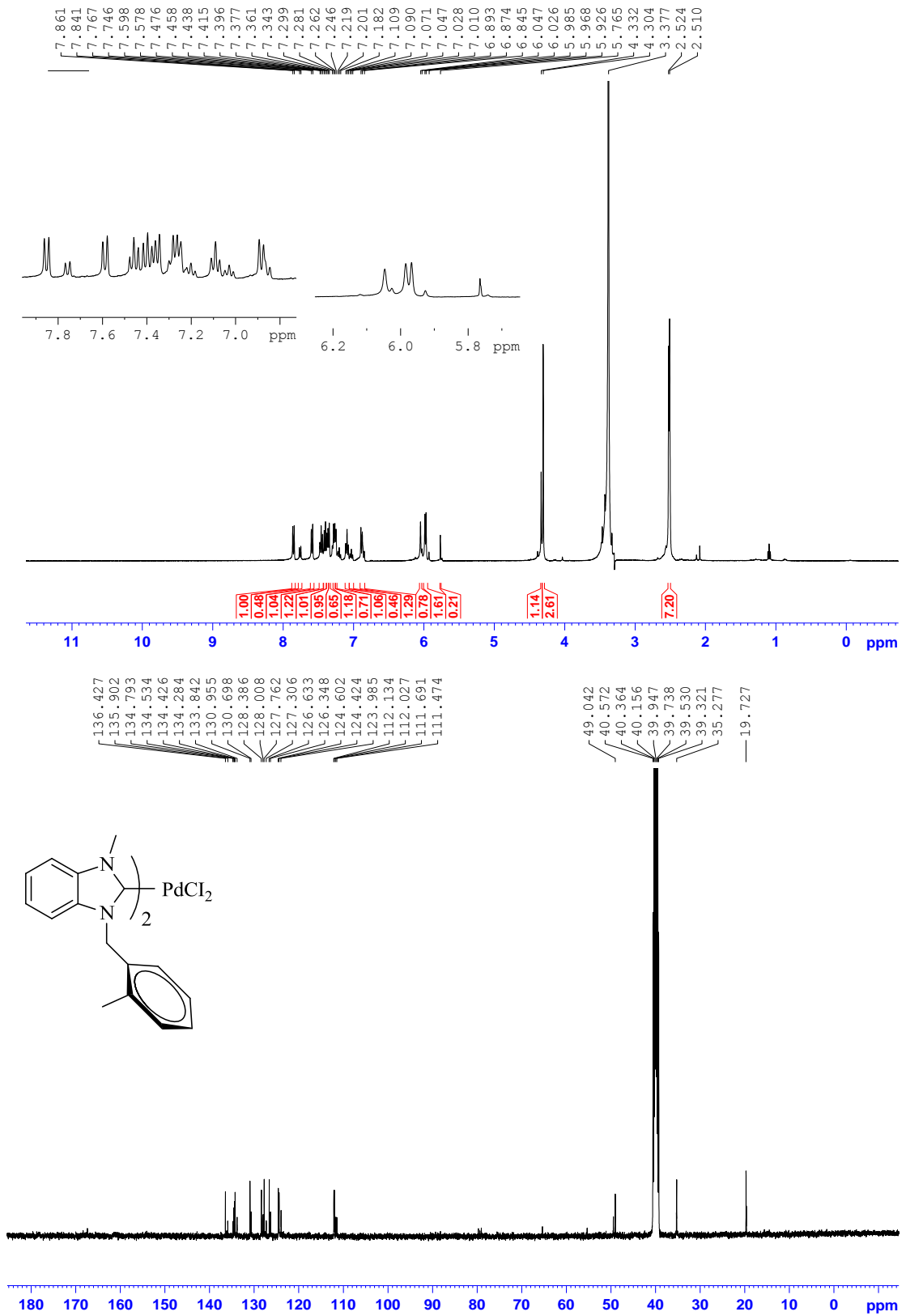




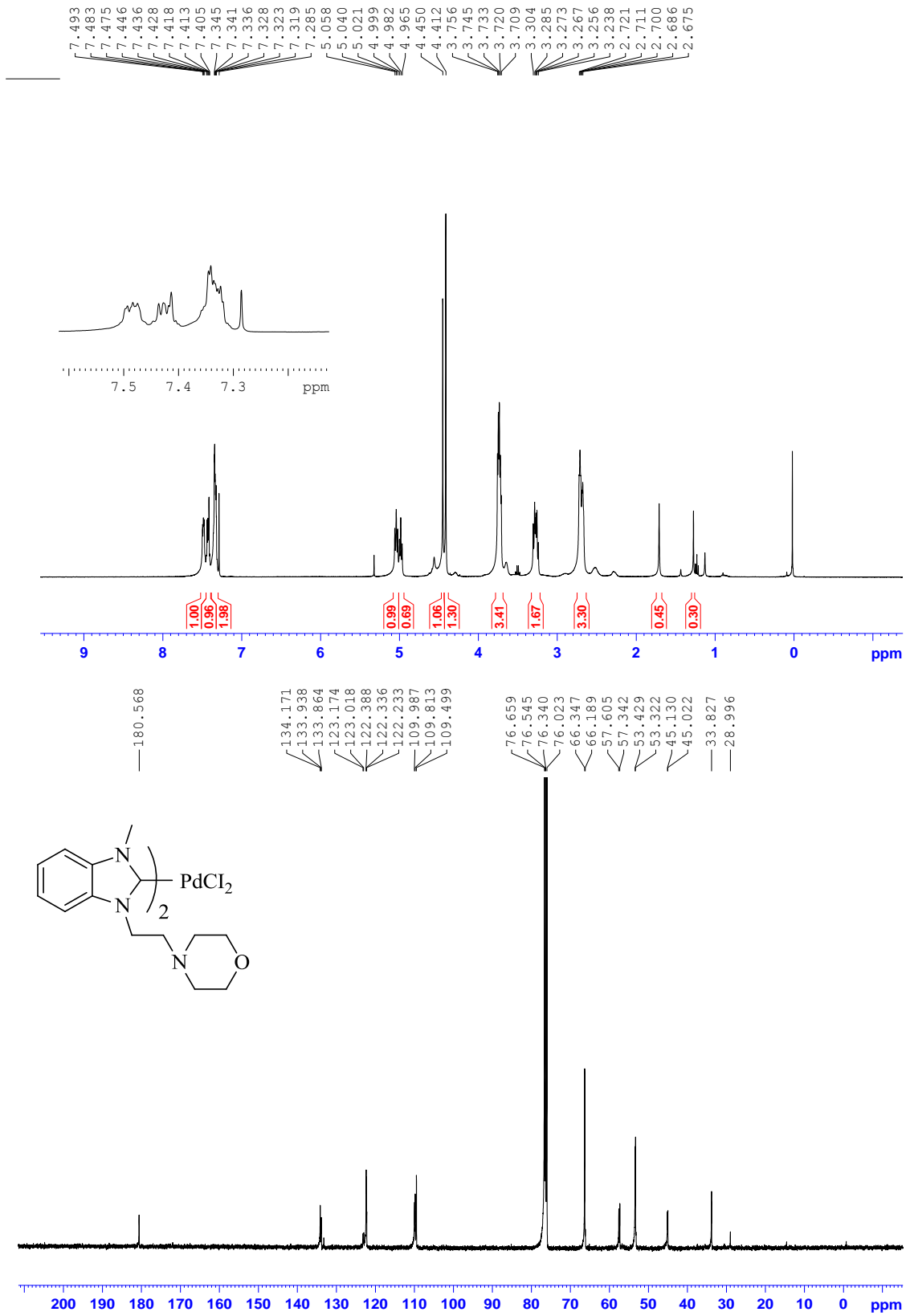
**Şekil 27.** *cis, trans*-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum (II) (**5c**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



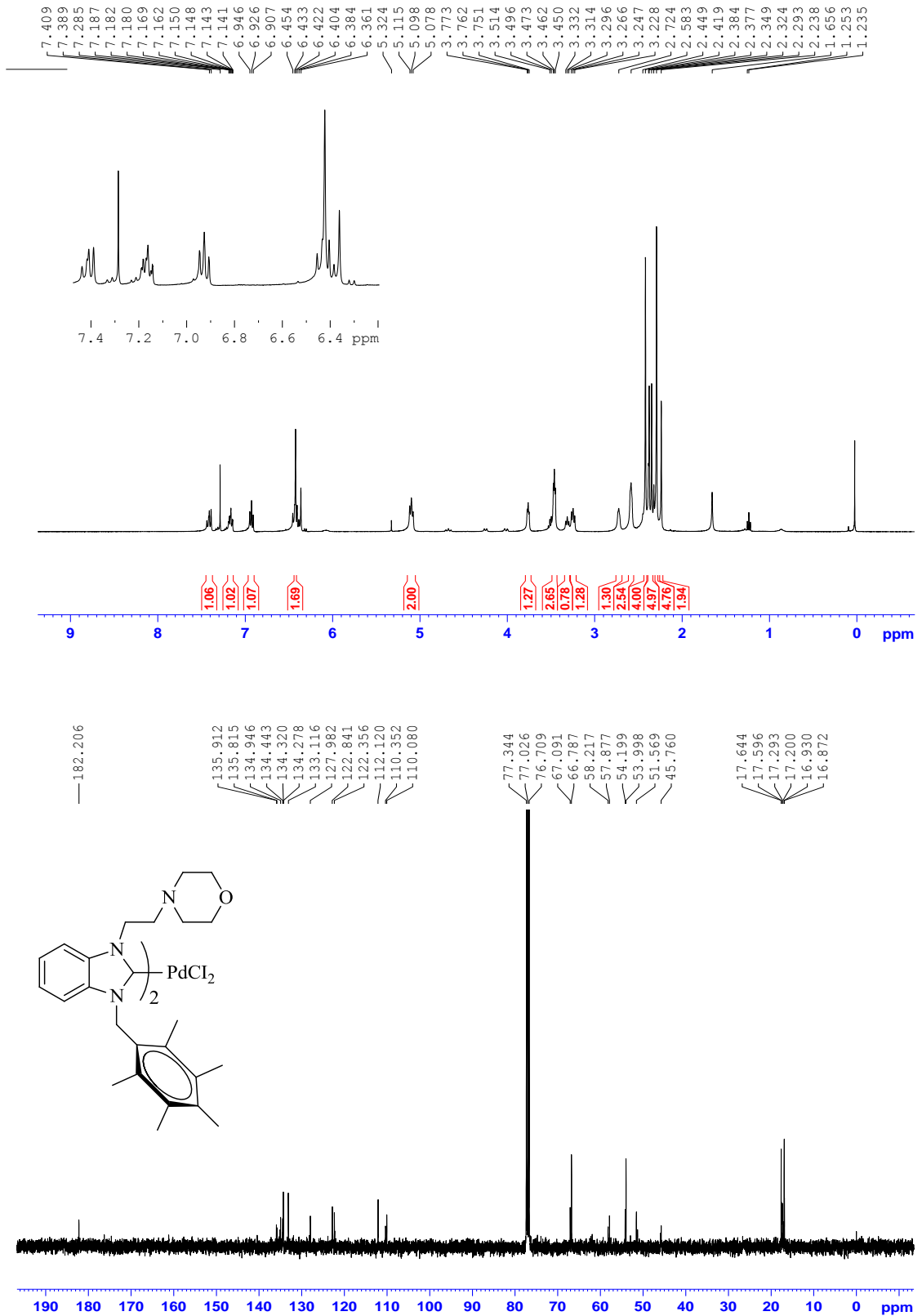
Şekil 28. *cis, trans*-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II) (**5d**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



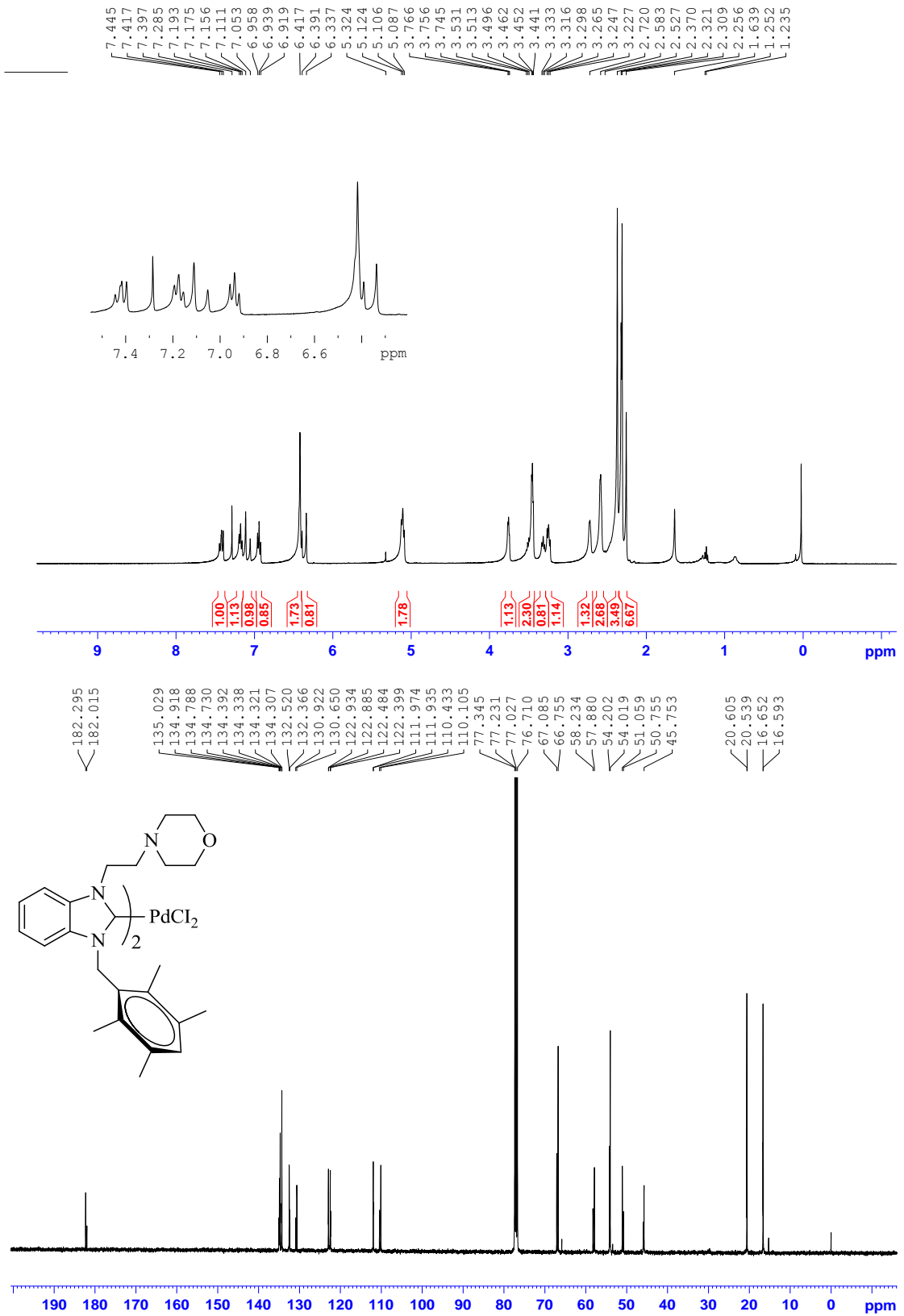
Şekil 29. *cis, trans*-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II) (**5e**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



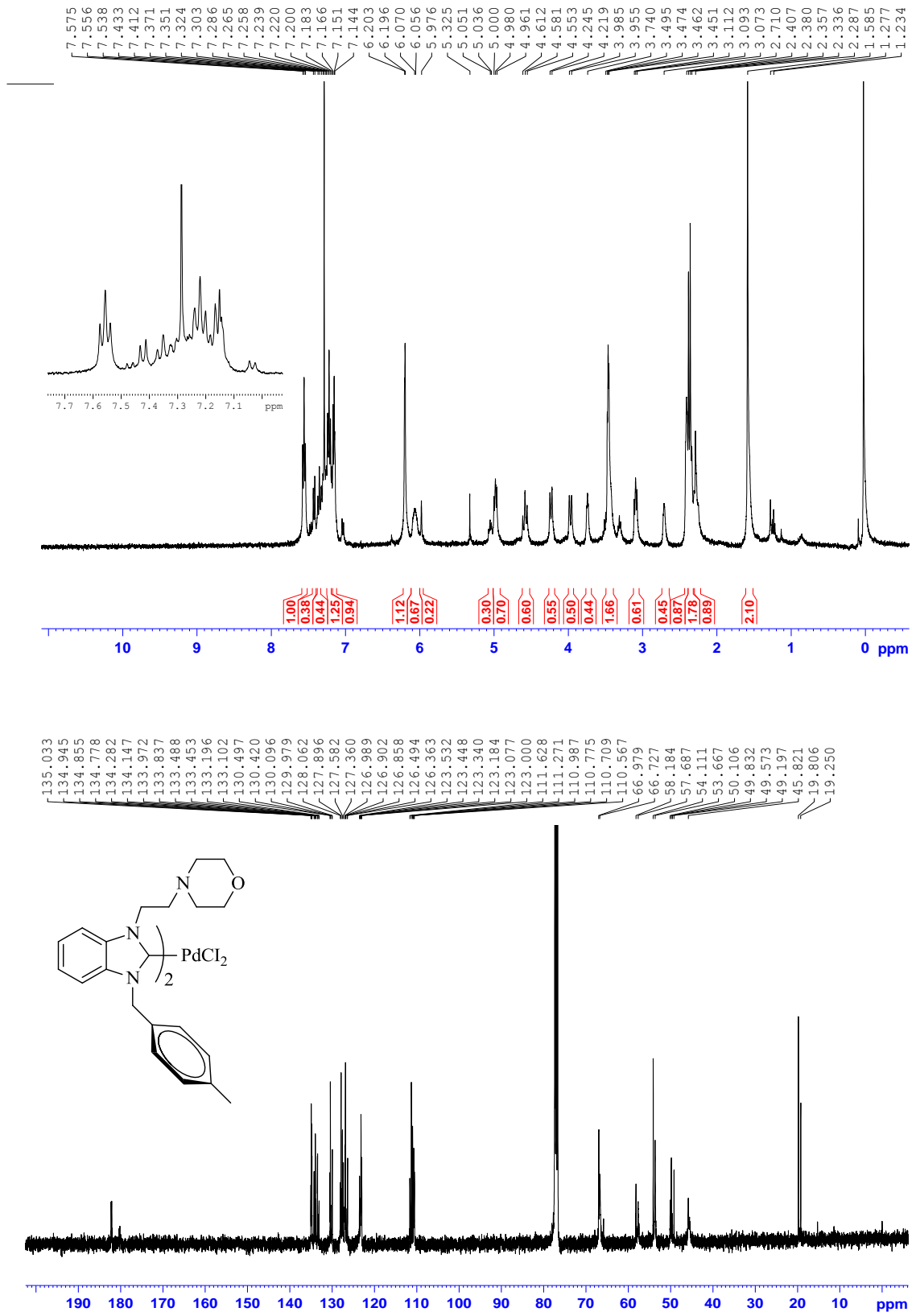
Şekil 30. *cis, trans*-Dikloro-bis[1-(metil)-3-(morfolinetil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II) (**5f**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



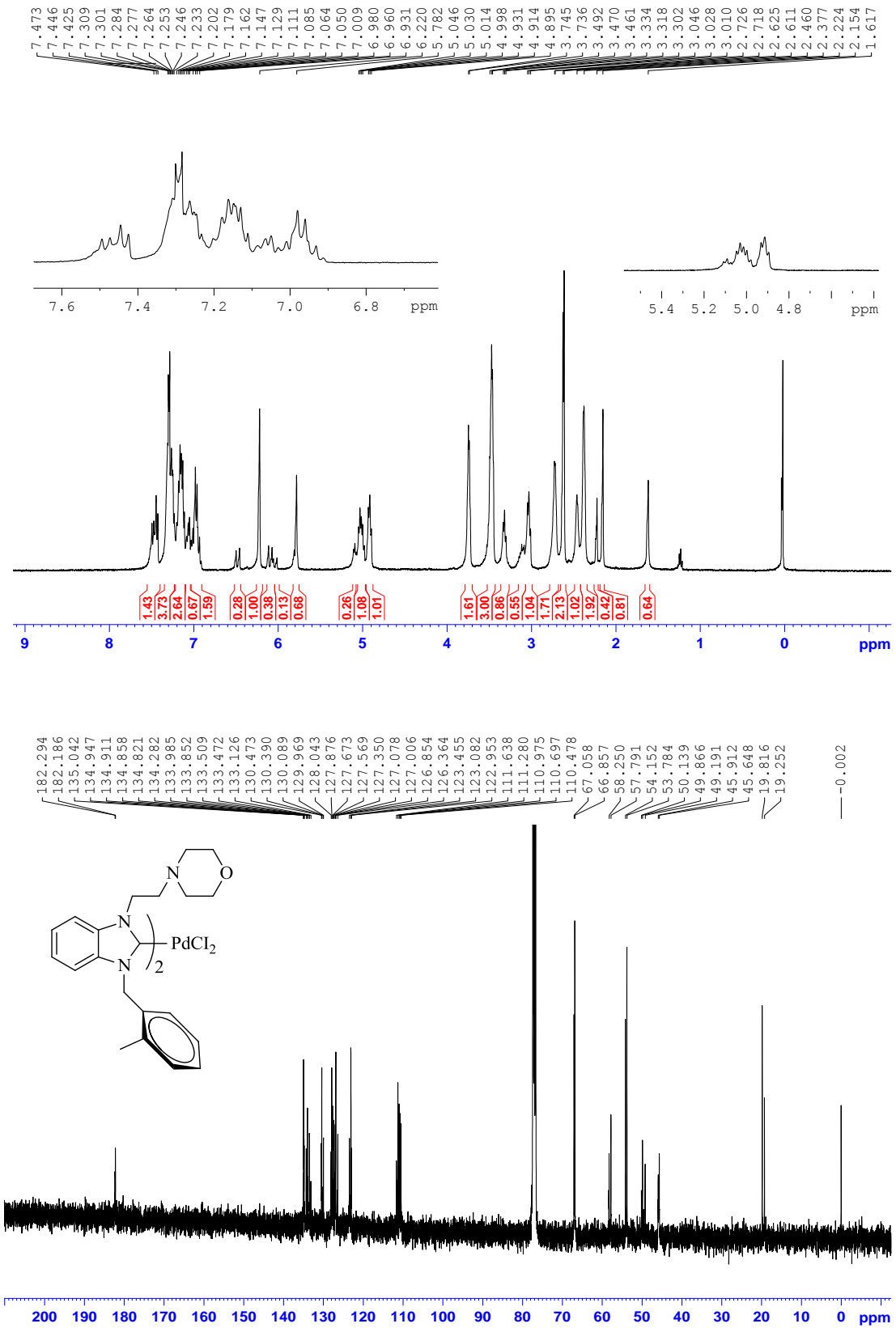
**Şekil 31.** *cis, trans*-Dikloro-bis[1-(morfolinetil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum (II) (**6a**) kompleksine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



**Şekil 32.** *cis, trans*-Dikloro-bis-[1-(morfolinetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil) benzimidazol-2-iliden]palladyum (II) (**6b**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

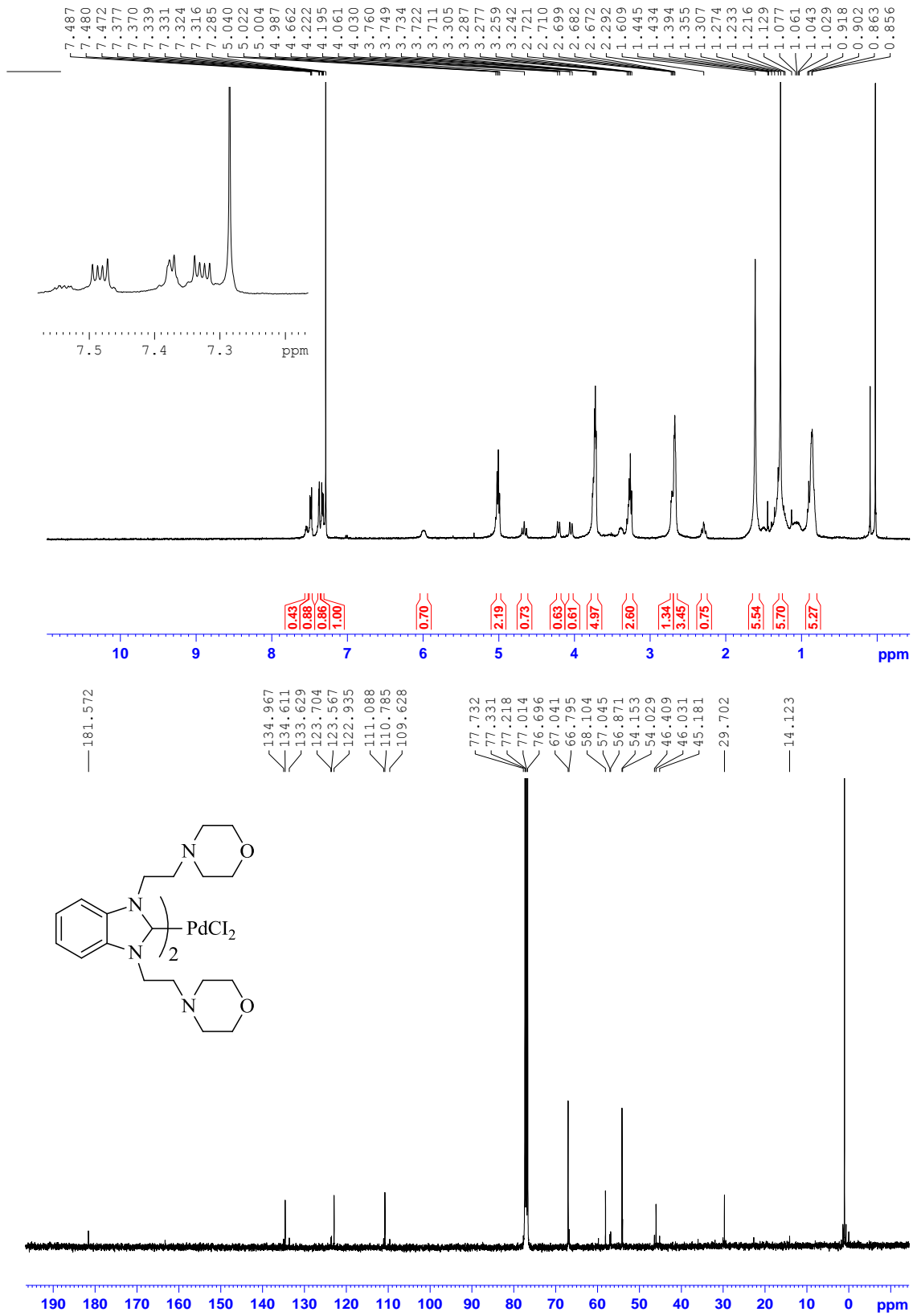


**Şekil 33.** *cis, trans*-Dikloro-bis-[1-(morfolinetyl)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum (II) (**6d**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



**Şekil 34.** *cis, trans*-Dikloro-bis[1-(morfolinetil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum (II) (**6e**) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu





Şekil 35. *cis, trans*-Dikloro-bis[1,3-di(morfolinetil)benzimidazol-2-iliden]palladyum (II) (6f) kompleksine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Suzan ÇEKİRDEK

Doğum Tarihi ve Yeri: 17/05/1988-ANKARA

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Telefon: 05053927746

E-mail: suzancekirdek88@gmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Yılı
Yüksek Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi Anorganik Kimya Anabilim Dalı	2011- 2013
Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümü	2007-2011
Lise	Kalecik Lisesi	2002-2006

### Yayınlar

- 1) An efficient ligand-free method for the transfer hydrogenation of ketones and aldehydes catalyzed by different complexes
- 2) Synthesis, characterization and catalytic application of Ru(II)- *N*-heterocyclic carbene complexes