

**T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BENZİMİDAZOL ÇEKİRDEĞİ İÇEREN KİNOKSALİN KÖPRÜLÜ  
N-HETEROSİKLİK KARBEN ÖNCÜLLERİ VE ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mehmet Hanifi ŞAHAN**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serpil DEMİR DÜŞÜNCELİ**

**AĞUSTOS 2021**

**T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BENZİMİDAZOL ÇEKİRDEĞİ İÇEREN KİNOKSALİN KÖPRÜLÜ  
N-HETEROSİKLİK KARBEN ÖNCÜLLERİ VE ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mehmet Hanifi ŞAHAN  
(36183613009)**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serpil DEMİR DÜŞÜNCELİ  
Eş Danışman: Doç. Dr. Murat KALOĞLU**

**AĞUSTOS 2021**

## TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu çalışmanın tez konusu olarak belirlenmesi, düzenlenmesi ve yürütülmesinde bana yön veren, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana her konuda öneri, desteğini ve ilgisini esirgemeyen, gelecekteki meslek hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım danışman hocam sayın Prof. Dr. Serpil DEMİR DÜŞÜNCELİ'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yine tez konusunun önerilmesi, düzenlenmesi ve deneysel çalışmaların yapılması açısından bana sürekli yardımda bulunarak yol gösteren, çalışmalarım boyunca bilimsel bilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana her konuda destek olan eş danışman hocam Doç. Dr. Murat KALOĞLU'na da sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilimsel bilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR ve Doç. Dr. Mert Olgun KARATAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Katalitik çalışmaların bir kısmında çalışmamı destek olan Kimya Bölümü lisans öğrencisi Hayrunnisa GÜNEL'e de teşekkürlerimi sunarım.

Son olarakta benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, bu çalışmamı yaparken bana sabırla katlanan ve bu hayattaki en büyük şansım olan eşim Gizem ŞAHAN'a, oğlum Barın ŞAHAN'a ve kızım Melin ŞAHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde finansal destek sunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (FYL-2020-2093 no'lu **“Benzimidazol Çekirdeği İçeren Kinoksalin Köprülü N-Heterosiklik Karben Öncülleri ve Özellikleri”** başlıklı proje)

teşekkürlerimi sunarım.

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Benzimidazol Çekirdeği İçeren Kinoksalin Köprülü *N*-Heterosiklik Karben Öncülleri ve Özellikleri” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Mehmet Hanifi ŞAHAN



## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ.....	i
ONUR SÖZÜ .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ŞİMGELER VE KISALTMALAR .....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT .....	xii
<b>1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>1</b>
1.1 Organometalik Kimya .....	1
1.2 Karbenler.....	2
1.3 <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler .....	3
1.4 <i>N</i> -Heterosiklik Karbenlerin Tarihçesi .....	5
1.5 Poly- <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler ve Geçiş Metal Kompleksleri .....	9
1.5.1 Poly-NHC ligandlarının türleri.....	9
1.5.2 Poly-NHC ligandlarının koordinasyon biçimleri .....	11
1.5.3 Poly-NHC ligandlarının sentezi .....	15
1.5.4 Poly-NHC ligandı içeren metal kompleksleri .....	15
1.5.4.1 Poly-NHC palladyum kompleksleri.....	15
1.5.4.2 Poly-NHC iridyum kompleksleri.....	22
1.5.4.3 Poly-NHC altın kompleksleri .....	24
1.5.4.4 Poly-NHC gümüş kompleksleri.....	25
1.5.4.5 Poly-NHC ligandı içeren diğer metal kompleksleri .....	27
1.5.5 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin uygulamaları.....	30
1.5.5.1 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin katalitik uygulamaları .....	31
1.5.5.1.1 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin C-C çapraz-eşleşme tepkimelerinde kullanımı .....	31
1.5.5.1.2 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin oksidasyon tepkimelerinde kullanımı .....	47
1.5.5.1.3 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin hidrojenasyon, transfer hidrojenasyon ve H-D değişimi tepkimelerinde kullanımı.....	49
1.5.5.1.4 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin dehidrojenasyon tepkimelerinde kullanımı .....	49
1.5.5.1.5 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin aminasyon, hidroaminasyon ve hidrosilasyon tepkimelerinde kullanımı .....	51
1.5.5.2 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin foto-fizik uygulamaları .....	53
1.5.5.3 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin medikal uygulamaları .....	54
1.6 Çalışmanın Amacı .....	56
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>58</b>
2.1 <i>N</i> -Süstitüye Benzimidazol Bileşiklerinin Sentezi .....	59
2.1.1 <i>N</i> -(4-triflorometilbenzil)benzimidazol sentezi, 1h.....	60
2.1.2 <i>N</i> -(4-triflorometoksibenzil)benzimidazol sentezi, 1i .....	60
2.1.3 <i>N</i> -(2-triflorometilbenzil)benzimidazol sentezi, 1j.....	61
2.1.4 <i>N</i> -(3-triflorometilbenzil)benzimidazol sentezi, 1k.....	61
2.1.5 <i>N</i> -(3,5-bis(triflorometilbenzil)) benzimidazol sentezi, 1l.....	62
2.2 Kinoksalin Köprülü Bis Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi .....	62
2.2.1 1, 1- [2,3 – Kinoksalinildiilbis (metilen) ]bis [3- (2, 2- dietoksietil)-1 <i>H</i> -benzimidazolyum] dibromür, 2a.....	63

2.2.2	1, 1- [2, 3- Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3- (4-fenoksibütil)-1 <i>H</i> -benzimidazolyum] dibromür, 2b .....	63
2.2.3	1,1-[2,3-Kinoksalinildiilbis(metilen)]bis[3-( <i>n</i> -butil)-1 <i>H</i> -benzimidazolyum] dibromür, 2c .....	64
2.2.4	1, 1- [2, 3- Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3-(4-siyanobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazolyum] dibromür, 2d .....	65
2.2.5	1, 1- [2, 3- Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3- (4-metoksibenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazolyum] dibromür, 2e.....	65
2.2.6	1, 1- [2, 3-Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3-(2-klorobenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazolyum] dibromür, 2f.....	66
2.2.7	1, 1- [2, 3-Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3- (4-fenilbenzil) -1 <i>H</i> -benzimidazolyum] dibromür, 2g .....	67
2.2.8	1, 1-[2,3-Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3- (4-triflorometilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazolyum] dibromür, 2h .....	67
2.2.9	1, 1- [2, 3- Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3- (4- triflorometoksibenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazolyum]dibromür, 2i.....	68
2.2.10	1, 1- [2,3- Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3-(2-triflorometilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazolyum] dibromür, 2j .....	69
2.2.11	1, 1- [2, 3- Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3- (3-triflorometilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazolyum] dibromür, 2j .....	70
2.2.12	1, 1- [2, 3-Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3- (3, 5-bis (triflorometilbenzil)) - 1 <i>H</i> -benzimidazolyum] dibromür, 2k .....	71
2.3	Kinoksalin Köprülü Bis(benzimidazolyum) Tuzları/Pd(OAc) <sub>2</sub> <i>in situ</i> Katalitik Sistemde Yapılan Çalışmalar.....	71
2.3.1	Heteroarenlerin palladyum katalizli direk arilasyonu .....	71
2.3.2	Palladyum katalizli C-C bağ oluşum tepkimeleri .....	72
2.3.2.1	Suzuki tepkimesi.....	72
2.3.2.2	Heck tepkimesi .....	72
<b>3.</b>	<b>ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>73</b>
3.1	N-Süstitüye Benzimidazollerin Sentezi .....	74
3.2	Kinoksalin Köprülü Bis(Benzimidazolyum) Tuzlarının Sentezi .....	85
3.3	LHX (2a-c)/Pd(OAc) <sub>2</sub> Sistemin Katalitik Özelliklerinin Araştırılması .....	110
3.3.1	LHX (2a-c)/Pd(OAc) <sub>2</sub> katalitik sistemin direkt arilasyonda kullanımı.....	110
3.3.2	LHX (2a, 2d-h, 2k) /Pd(OAc) <sub>2</sub> katalitik sistemin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimesinde kullanımı.....	123
3.3.3	LHX (2d-g) /Pd(OAc) <sub>2</sub> katalitik sistemin Heck eşleşme tepkimesinde kullanımı.....	126
<b>4.</b>	<b>SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>128</b>
<b>5.</b>	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>129</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>138</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1: 1h Bileşiğine ait $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	76
Çizelge 3.2: 1ı Bileşiğine ait $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ve $^{19}\text{F}$ -NMR verileri.....	78
Çizelge 3.3: 1i Bileşiğine ait $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ve $^{19}\text{F}$ -NMR verileri.....	80
Çizelge 3.4: 1j Bileşiğine ait $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ve $^{19}\text{F}$ -NMR verileri.....	82
Çizelge 3.5: 1k Bileşiğine ait $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ve $^{19}\text{F}$ -NMR verileri.....	84
Çizelge 3.6: 2a Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	86
Çizelge 3.7: 2b Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	88
Çizelge 3.8: 2c Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	90
Çizelge 3.9: 2d Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	92
Çizelge 3.10: 2e Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	94
Çizelge 3.11: 2f Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	96
Çizelge 3.12: 2g Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	98
Çizelge 3.13: 2h Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	101
Çizelge 3.14: 2ı Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	103
Çizelge 3.15: 2i Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	105
Çizelge 3.16: 2j Bileşiğine ait $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ve $^{19}\text{F}$ -NMR verileri.....	107
Çizelge 3.17: 2k Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	109
Çizelge 3.18: 3a Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	113
Çizelge 3.19: 3b Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	114
Çizelge 3.20: 3c Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	115
Çizelge 3.21: 3d Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	116
Çizelge 3.22: 3k Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	117
Çizelge 3.23: 3l Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	118
Çizelge 3.24: 3m Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	119
Çizelge 3.25: 3n Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.....	120
Çizelge 3.26: Pentaflorobenzen ve (hetero)aril bromürlerin LHX(2a-c)/Pd(OAc) <sub>2</sub> katalizli direkt arilasyonu. <sup>[a]</sup> .....	121
Çizelge 3.27: 3-Bromokinolin ile bazı heteroarenlerin 2a/Pd(OAc) <sub>2</sub> katalizli direkt arilasyonu. <sup>[a]</sup> .....	122
Çizelge 3.28: LHX /Pd(OAc) <sub>2</sub> katalitik sistemin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimesindeki optimum koşulların belirlenmesi.....	123
Çizelge 3.29: LHX /Pd(OAc) <sub>2</sub> katalitik sistemin Suzuki Eşleşme Tepkimesindeki Aktiviteleri.....	124
Çizelge 3.30: LHX /Pd(OAc) <sub>2</sub> katalitik sistemin Heck Eşleşme Tepkimesindeki Aktiviteleri.....	126

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Tetrametildiarsin'in ( <i>kakodil</i> ) yapısı. ....	1
Şekil 1.2: Zeise tuzunun yapısı. ....	1
Şekil 1.3: $sp^2$ hibritleşmesi yapmış singlet bir karbenin (II) ve $sp$ hibritleşmesi yapmış triplet bir karbenin (III) orbital diagramı. ....	2
Şekil 1.4: İmidazolin-2-iliden (V) ve imidazol-2-iliden (VI) bileşikleri. ....	3
Şekil 1.5: Farklı halka büyüklüğüne sahip bazı NHC yapıları. ....	4
Şekil 1.6: Diaminokarbenlerde azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektronların karbon karbonuna aktarılması. ....	5
Şekil 1.7: Karben kimyasının kronolojik gelişimi. ....	7
Şekil 1.8: Yaygın olarak kullanılan bazı <i>N</i> -heterosiklik karben yapıları. ....	8
Şekil 1.9: SCI/SCI-Expanded kapsamındaki dergilerde yayınlanmış Poly-NHC konulu çalışmaların yıllara göre dağılımı <sup>1</sup> . ....	9
Şekil 1.10: Bazı poly-NHC ligand türleri. ....	10
Şekil 1.11: a) <i>Janus-face</i> tipi NHC ligandı, b) Roma döneminden kalma bir <i>Janus</i> büstü. ....	11
Şekil 1.12: Bazı kiral poly-NHC ligandları. ....	11
Şekil 1.13: Bis-NHC ligandlarına ait farklı koordinasyon biçimleri. ....	12
Şekil 1.14: 1:1 ve 2:1 (Metal/ligand) oranına sahip bis-NHC kompleksleri. ....	13
Şekil 1.15: Bazı tris- ve tetrakis-NHC ligandları. ....	13
Şekil 1.16: Bis-NHC ligandlarının farklı koordinasyon biçimlerine sahip olmasına sebep olan faktörler. ....	14
Şekil 1.17: Bis-imidazolyum tuzlarının genel sentezi. ....	15
Şekil 1.18: Pd-(Bis-NHC) kompleksinin (XVII) sentezi. ....	16
Şekil 1.19: Suda çözünür Pd-(Bis-NHC) kompleksinin (XIX) sentezi. ....	17
Şekil 1.20: CNC kısaç tipi Pd-(Bis-NHC) komplekslerinin (XXI ve XXII) sentezi. ....	17
Şekil 1.21: CNC kısaç tipi Pd-(Bis-NHC) kompleksinin (XXIV) sentezi. ....	18
Şekil 1.22: CNC kısaç tipi Pd-(Bis-NHC) kompleksinin (XXVI) sentezi. ....	18
Şekil 1.23: CNC kısaç tipi Pd-(Bis-NHC) kompleksinin (XXVIII) sentezi. ....	18
Şekil 1.24: Dinükleer Pd-NHC kompleksinin (XXIX) yapısı. ....	19
Şekil 1.25: XXX ligandı ve XXXI-XXXIII komplekslerinin yapısı. ....	19
Şekil 1.26: Kaliks[4]aren bazlı Pd-NHC kompleksinin (XXXV) sentezi. ....	20
Şekil 1.27: Silika destekli manyetit Pd-(bis-NHC) kompleksinin (XXXVII) sentezi. ....	20
Şekil 1.28: Silika destekli manyetit Pd-NHC kompleksinin (XXXIX) immobilizasyonu. ....	21
Şekil 1.29: Suda çözünür şeker birimi içeren Pd-NHC kompleksinin (XL) yapısı. ....	21
Şekil 1.30: Suda çözünür Pt-NHC komplekslerinin (XLI-XLVI) sentezi. ....	22
Şekil 1.31: CCC Kısaç Ir-NHC kompleksinin (XLVIII ve XLIX) sentezi. ....	22
Şekil 1.32: Ir-NHC (L-LII) komplekslerinin yapısı. ....	22
Şekil 1.33: Volpe'nin sentezlediği LI ve LIII komplekslerinin yapısı. ....	23
Şekil 1.34: LIV-LVIII kompleksleri. ....	23
Şekil 1.35: LIX kompleksinin yapısı. ....	23
Şekil 1.36: LX-LXIII komplekslerinin yapısı. ....	24
Şekil 1.37: LXIV-LXVI kompleksleri. ....	25
Şekil 1.38: Youngs'un suda çözünür Ag-(bis-NHC) kompleksleri. ....	25
Şekil 1.39: İmidazolyum tuzu LXXI'den bir Ag-NHC kompleksi (LXXII) sentezi. ....	26
Şekil 1.40: Suda çözünür LXXV ve LXXVI gümüş komplekslerinin sentezi. ....	26



<b>Şekil 1.41:</b> LXXVII ve LXXVIII kompleksleri. ....	27
<b>Şekil 1.42:</b> Ag-(bis-NHC) (LXXIX-LXXXII) kompleksleri.....	27
<b>Şekil 1.43:</b> Rh-NHC kompleksi (LXXXIII) sentezi. ....	28
<b>Şekil 1.44:</b> LXXXIII kompleksi ve LXXXIV kompleksi arasındaki denge. ....	28
<b>Şekil 1.45:</b> LXXXV ve LXXXVI komplekslerinin sentezi. ....	29
<b>Şekil 1.46:</b> Ru-(bisNHC) (LXXXVII-LXXXIX) komplekslerinin sentezi. ....	29
<b>Şekil 1.47:</b> Ru-(bis-NHC) kompleksinin (XC) sentezi.....	29
<b>Şekil 1.48:</b> Ni-NHC kompleksi (XCI-XCIII) sentezi. ....	30
<b>Şekil 1.49:</b> Pt-NHC kompleksinin (XCIV) sentezi.....	30
<b>Şekil 1.50:</b> Taç eter yapıdaki bis-NHC kompleksi. ....	31
<b>Şekil 1.51:</b> Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme tepkimesi. ....	32
<b>Şekil 1.52:</b> XXIX katalizörü. ....	32
<b>Şekil 1.53:</b> Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme tepkimelerinde kullanılan XXXI- XXXIV kompleksleri.....	33
<b>Şekil 1.54:</b> XXXV Pd-NHC kompleksinin sentezi. ....	34
<b>Şekil 1.55:</b> Kiral Pd-NHC kompleksleri. ....	34
<b>Şekil 1.56:</b> Siklik enonlara arilboronik asitin asimetrik katılması.....	35
<b>Şekil 1.57:</b> Silika destekli manyetik nanopartikül temelli XXXVII Pd-(bis-NHC) kompleksi. ....	35
<b>Şekil 1.58:</b> XXXVIII kompleksinden XXXIX kompleksinin sentezi. ....	36
<b>Şekil 1.59:</b> XCVI ve XCVII ligandlarının genel yapısı.....	36
<b>Şekil 1.60:</b> Alkil köprülü bis-benzimidazolyum tuzlarının Pd(OAc) <sub>2</sub> ile Suzuki- Miyaura ve Mizoroki-Heck çapraz-eşleşme tepkimelerinde kullanımı. .....	37
<b>Şekil 1.61:</b> Bis-tetrahidropirimidinyum tuzlarının Pd(OAc) <sub>2</sub> ile Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme tepkimesinde kullanımı. ....	37
<b>Şekil 1.62:</b> XCVIII ve XCIX ligandları.....	38
<b>Şekil 1.63:</b> XCIX ve C ligandları. ....	38
<b>Şekil 1.64:</b> Aril bromürler ve stiren arasındaki Mizoroki-Heck çapraz-eşleşme tepkimesi. ....	38
<b>Şekil 1.65:</b> Ksilil köprülü bis-benzimidazolyum tuzlarının Pd(OAc) <sub>2</sub> ile Mizoroki- Heck çapraz-eşleşme tepkimesinde kullanımı .....	39
<b>Şekil 1.66:</b> CII-CVII ligandları.....	39
<b>Şekil 1.67:</b> Ru-(bis-NHC) komplekslerinin 2-fenilpridin arilasyonunda kullanımı. .....	40
<b>Şekil 1.68:</b> Tetradentat-NHC öncüllerinin rutenyum katalizli allilasyon tepkimelerinde kullanımı. ....	41
<b>Şekil 1.69:</b> Bütlen köprülü Pd-(bis-NHC) komplekslerinin benzotiyazolün aril bromürlerle direkt arilasyonunda kullanımı. ....	42
<b>Şekil 1.70:</b> Bütlen köprülü bis-benzimidazolyum tuzlarının Pd(OAc) <sub>2</sub> ile Mizoroki- Heck çapraz-eşleşme tepkimesinde kullanımı.....	43
<b>Şekil 1.71:</b> Taç eter yapıya sahip LXXIX kompleksi.....	44
<b>Şekil 1.72:</b> CVIII ligandının yapısı.....	44
<b>Şekil 1.73:</b> Poly-NHC ligandı içeren PEPPSI tipi palladyum komplekslerinin Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck ve Sonogashira-Hagihara tepkimelerinde kullanımı. ....	45
<b>Şekil 1.74:</b> <i>p</i> -Ksilen köprülü NHC ligandı içeren PEPPSI tipi palladyum komplekslerinin Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck ve Sonogashira- Hagihara tepkimelerinde kullanımı. ....	46

<b>Şekil 1.75:</b> Bütülen köprülü NHC ligandı içeren PEPPSI tipi palladyum komplekslerinin 2-süstitüye pirol ve furanın aril bromürlerle direkt C5 arilasyonunda kullanımı.....	47
<b>Şekil 1.76:</b> Pd-(bis-NHC) kompleksleri XCV ve XCVI .....	47
<b>Şekil 1.77:</b> Alkenlerin sudaki katalitik dioksijenasyonu. ....	48
<b>Şekil 1.78:</b> Kelat yapılı bis-karben kompleksleri. ....	48
<b>Şekil 1.79:</b> CXIV ve CXV komplekslerinin sentezi.....	48
<b>Şekil 1.80:</b> 1-Feniletanolün sudaki katalitik oksidasyonu. ....	48
<b>Şekil 1.81:</b> Ir-NHC kompleksleri L ve LI.....	49
<b>Şekil 1.82:</b> Karbondioksitin hidrojen varlığında katalitik indirgenmesi. ....	49
<b>Şekil 1.83:</b> Karbondioksitin alkol varlığında katalitik indirgenmesi.....	49
<b>Şekil 1.84:</b> CVXIII kompleksi.....	50
<b>Şekil 1.85:</b> XCI kompleksi. ....	50
<b>Şekil 1.86:</b> CXVI kompleksi. ....	50
<b>Şekil 1.87:</b> Gliserol'ün laktik aside katalitik dönüşümü.....	51
<b>Şekil 1.88:</b> Formik asidin katalitik ayrışması .....	51
<b>Şekil 1.89:</b> Pd-(bis-NHC) komplekslerinin Buchwald-Hartwig aminasyonunda kullanımı. ....	52
<b>Şekil 1.90:</b> CCC-NHC kısaç tipi Ir-NHC kompleksi XLIII. ....	53
<b>Şekil 1.91:</b> İkincil aminlerin aktifleştirilmemiş alkenlerle su içinde moleküller arası hidroaminasyonu ve siklizasyonu.....	53
<b>Şekil 1.92:</b> Ksilil köprülü rodyum-NHC komplekslerinin hidrosilasyon tepkimelerinde kullanımı. ....	53
<b>Şekil 1.93:</b> Foto-fiziksel özelliğe sahip CXVII-CXX Au-NHC kompleksleri.....	54
<b>Şekil 1.94:</b> LXVII ve LXVIII kompleksleri. ....	55
<b>Şekil 1.95:</b> LXXIX-LXXXII kompleksleri.....	55
<b>Şekil 1.96:</b> XCI-XCIII kompleksleri. ....	56
<b>Şekil 1.97:</b> CXXIV kompleksinin yapısı.....	56
<b>Şekil 3.1:</b> Tez kapsamında sentezlenen yeni kinoksalin köprülü bis benzimidazolium tuzları ve katalitik çalışmalar.....	73
<b>Şekil 3.2:</b> 1h Bileşiğine ait <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C-NMR spektrumları.....	75
<b>Şekil 3.3:</b> 1i Bileşiğine ait <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C ve <sup>19</sup> F-NMR spektrumları.....	77
<b>Şekil 3.4:</b> 1j Bileşiğine ait <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C ve <sup>19</sup> F-NMR spektrumları.....	79
<b>Şekil 3.5:</b> 1k Bileşiğine ait <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C ve <sup>19</sup> F-NMR spektrumları.....	81
<b>Şekil 3.6:</b> 1l Bileşiğine ait <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C ve <sup>19</sup> F-NMR spektrumları.....	83
<b>Şekil 3.7:</b> 2a Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumları.....	86
<b>Şekil 3.8:</b> 2b Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumları.....	88
<b>Şekil 3.9:</b> 2c Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumları.....	90
<b>Şekil 3.10:</b> 2d Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumları.....	92
<b>Şekil 3.11:</b> 2e Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumları.....	94
<b>Şekil 3.12:</b> 2f Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumları.....	96
<b>Şekil 3.13:</b> 2g Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumları.....	98
<b>Şekil 3.14:</b> 2h Bileşiğine ait <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C ve <sup>19</sup> F-NMR spektrumları.....	100
<b>Şekil 3.15:</b> 2i Bileşiğine ait <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C ve <sup>19</sup> F-NMR spektrumları.....	102
<b>Şekil 3.16:</b> 2j Bileşiğine ait <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C ve <sup>19</sup> F-NMR spektrumları.....	104
<b>Şekil 3.17:</b> 2k Bileşiğine ait <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C ve <sup>19</sup> F-NMR spektrumları.....	106
<b>Şekil 3.18:</b> 2l Bileşiğine ait <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C ve <sup>19</sup> F-NMR spektrumları.....	108
<b>Şekil 3.19:</b> Heteroarenlerin (hetero)aril bromürlerle direkt arilasyonu.....	110
<b>Şekil 3.20:</b> 3a Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumları.....	113
<b>Şekil 3.21:</b> 3b Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumları.....	114

<b>Şekil 3.22:</b> 3c Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.....	115
<b>Şekil 3.23:</b> 3d Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.....	116
<b>Şekil 3.24:</b> 3k Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.....	117
<b>Şekil 3.25:</b> 3l Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.....	118
<b>Şekil 3.26:</b> 3m Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.....	119
<b>Şekil 3.27:</b> 3n Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.....	120



## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b>NHC</b>	: <i>N</i> -Heterosiklik karben
<b>Bz</b>	: Benzil
<b>CH<sub>3</sub>Cl</b>	: Kloroform
<b>CH<sub>3</sub>CN</b>	: Asetonitril
<b>Cp</b>	: Siklopentadien
<b>Ar</b>	: Aril
<b>EtOH</b>	: Etil alkol
<b>DMAc</b>	: Dimetilasetamit
<b>DMF</b>	: Dimetilformamit
<b>DMSO</b>	: Dimetilsülfoksit
<b>e.n.</b>	: Erime Noktası
<b>Et</b>	: Etil
<b>IR</b>	: Infrared Spektroskopisi
<b>i-Pr</b>	: <i>i</i> -Propil
<b>Kat.</b>	: Katalizör
<b>Me</b>	: Metil
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>mmol</b>	: Milimol
<b>n-Bü</b>	: <i>n</i> -Bütil
<b>NMR</b>	: Nükleer Manyetik Rezonans
<b>Ph</b>	: Fenil
<b>THF</b>	: Tetrahidrofuran

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BENZİMİDAZOL ÇEKİRDEĞİ İÇEREN KİNOKSALİN KÖPRÜLÜ N-HETEROSİKLIK KARBEN ÖNCÜLLERİ VE ÖZELLİKLERİ

MEHMET HANİFİ ŞAHAN

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

138 sayfa + xii

2021

Danışman: Prof. Dr. Serpil DEMİR DÜŞÜNCELİ  
Eş Danışman: Doç. Dr. Murat KALOĞLU

Elektronik yapısı nedeni ile NHC ler güçlü  $\sigma$ -donör fakat zayıf  $\pi$ -akseptör ligantlardır. NHC ligandlarının metale benzersiz bağlanma özelliklerinden dolayı kelat yapılı ve çok dişli ligant gruplu NHC sistemleri ve bunlardaki bağlanma son yıllarda araştırılan çalışma konuları olmuştur. Özellikle çapraz eşleşme ve arilasyon tepkimeleri, çapraz yapılı organik bileşikler elde etmek için sıkça kullanılan önemli bir yöntemdir. Bu tepkimeyle iki organik maddenin ılımlı koşullarda istenilen özellikleri birleştirilebilir. Özellikle karbenlerin en önemli uygulama alanı olan katalitik eşleşme tepkimeleri ile birçok ilacın, doğal ürünlerin, endüstriyel başlangıç maddelerinin sentezi mümkün olmaktadır. Çapraz eşleşme tepkimelerinde aktif olarak palladyum temelli katalizörler kullanılmaktadır. Ligant sınıfının palladyum ile tepkimesinden oluşturulan ve izole edilen kompleksler katalizör olarak aktivite gösterirken katalitik ortamda ligant ve palladyumun oluşturduğu kompleks te oldukça iyi bir aktivite göstermektedir. İn situ dediğimiz (tepkime ortamında ligant ve metalin etkileşiminden aktif katalizörün oluşması) bu yöntem ile kompleksin izole edilmesine gerek kalmadan aktif katalizör oluşmaktadır. Bu sebeple biz de tez çalışmasında köprülü yapıdaki NHC öncüllerinin çapraz eşleşme ve arilasyon tepkimelerinde palladyum ile tepkime ortamında oluşturduğu katalitik sistemin aktivitesini araştırmayı amaçladık.

**Anahtar Kelimeler:** N-Heterosiklik karben, kelat ligant, kinoksalin, arilasyon tepkimesi, C-C bağ oluşum tepkimesi, palladyum.

## ABSTRACT

M.Sc.Thesis

### QUINOXALINE BRIDGED N-HETEROCYCLIC CARBENE PRECURSORS BEARING BENZIMIDAZOLE CORE AND PROPERTIES

MEHMET HANİFİ ŞAHAN

Inonu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Department

138 pages + xii

2021

Supervisor: Prof. Dr. Serpil DEMİR DÜŞÜNCELİ  
Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat KALOĞLU

Due to their electronic nature, NHCs are strong  $\sigma$ -donor but weak  $\pi$ -acceptor ligands. Due to the unique metal binding properties of NHC ligands, NHC systems with chelated and polydentate ligand groups and their binding have been the subject of research in recent years. In particular, cross coupling and arylation reactions are important method frequently used to obtain cross-structured organic compounds. The desired properties of two organic compound can be combined under mild conditions with this reaction. Especially with the catalytic coupling reactions, which is the most important application area of carbenes, the synthesis of many drugs, natural products and industrial starting materials is possible. Palladium based catalysts are actively used in cross coupling reactions. While the complexes formed and isolated from the reaction of the ligand class with palladium show activity as a catalyst, the complex formed by the ligand and palladium in the catalytic medium (*in situ*) also shows a very good activity. With this method, which we call *in situ* (the formation of active catalyst from the interaction of ligand and metal in the reaction medium), an active catalyst is formed without the need to isolate the complex. For this reason, we aimed to investigate the activity of the catalytic system formed by the bridged NHC precursors in the reaction medium with palladium in cross coupling and arylation reactions.

**Keywords:** *N*-Heterocyclic carbene, chelate ligand, quinoxaline, arylation reaction, C-C bond formation reaction, palladium.

# 1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

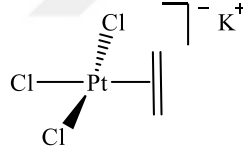
## 1.1 Organometalik Kimya

Organometalik kimya, metal-karbon bağı içeren bileşiklerin sentezini ve uygulamalarını konu alan bir bilim dalı olarak kabul edilir. Organometalik kimyanın uzun ve zengin bir geçmişi olmakla birlikte, günümüzde oldukça popüler bir kimya alanıdır. Nitekim çoğu bilim insanı, günümüzde "kakodil" olarak da bilinen tetrametildiarsin'in (Şekil 1.1), 1760 yılında Louis-Claude de Gassicourt tarafından bildirilmesinden dolayı, organometalik kimyanın başlangıç noktasının bu tarihe kadar uzandığını düşünmektedir [1].



Şekil 1.1: Tetrametildiarsin'in (kakodil) yapısı.

William Zeise 1831 yılında, günümüzde "Zeise tuzu" olarak da bilinen potasyum trikloro(etilen)platinat(II)'nin sentezini bildirdiğinden beri organometalik kimya alanında oldukça önemli ilerlemeler kaydedilmiştir (Şekil 1.2) [2].



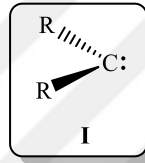
Şekil 1.2: Zeise tuzunun yapısı.

Bu öncü çalışmalardan sonra, organometalik kimya alanındaki çalışmalar hız kazanmış ve bu alandaki çalışmalardan bazıları Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülerek taçlandırılmıştır. Bunlar arasında 1912 Nobel Kimya Ödülü, Grignard reaktifinin keşfi ve organik kimyanın ilerlemesine yaptığı büyük katkılardan dolayı Victor Grignard'a verilmiştir [3]. 1963 Nobel Kimya Ödülü, yüksek polimerlerin kimyası ve teknolojisi alanındaki keşifleri için Karl Ziegler ve Giulio Natta'ya verilmiştir [4]. Bunu takiben 1973 Nobel Kimya Ödülü, sandviç tipi organometalik bileşiklerin kimyası üzerinde birbirinden bağımsız olarak gerçekleştirdikleri öncü çalışmalarından dolayı Ernst Otto Fischer ve Geoffrey Wilkinson'a verilmiştir [5]. 2005 Nobel Kimya Ödülü, organik sentezde geçiş-metal katalizli metatez kimyasının geliştirilmesinde çığır açan çalışmaları nedeniyle Yves Chauvin, Robert Grubbs ve

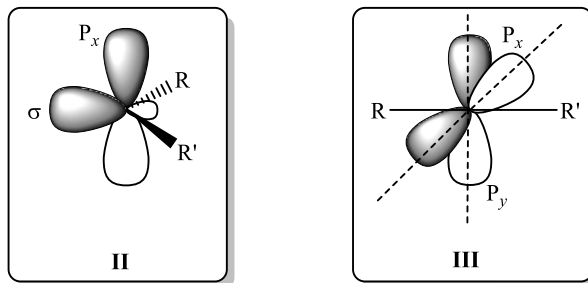
Richard Schrock arasında paylaştırılmıştır [6]. Nobel Ödüllü bu çalışma, karbenlerin geçiş-metal iyonlarının davranışını ve reaktivitesini etkileme konusundaki derin yeteneklerini güçlü bir şekilde göstermeye yardımcı olmaktadır. Yakın bir geçmişte, 2010 Nobel Kimya Ödülü, geçiş-metal-katalizli çapraz eşleşme tepkimeleri alanında yaptıkları başarılı çalışmalardan dolayı Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi ve Akira Suzuki arasında paylaştırılmıştır [7]. Sonuç olarak, organometalik kimya alanında gerçekleştirilen çalışmaların çok sayıda Nobel Kimya Ödülü kazanması, bu alanın ne kadar önemli olduğunun bir göstergesidir.

## 1.2 Karbenler

Karben (I), altı değerlik elektronuna sahip, yüksüz, iki değerlikli bir karbon merkezidir [8-10].



Karbon merkezinin,  $sp^2$  veya  $sp$  hibridi yapmasına bağlı olarak, karben açısıl veya doğrusal bir yörünge geometrisi benimser. Karbon merkezinde  $sp^2$  hibridi olan karbenler genellikle açısıl bir geometri benimser [8].  $Sp^2$  hibritleşmesinin bir sonucu olarak, yörünge dejenerasyonu bozulur ve böylece  $p_x$  orbitali bir miktar  $s$  orbitali karakteri ( $\sigma$ -orbital) kazanırken,  $p_y$  orbitali esasen değişmeden kalır ( $p_\pi$ -orbital).  $Sp^2$  hibritleşmesi yapmış ve dolayısıyla açısıl bir geometriye sahip karbenlere “*singlet karben*” adı verilir (II).  $Sp$  hibritleşmesi yapmış ve doğrusal geometriye sahip karbenlere ise “*triplet karben*” adı verilir (III).



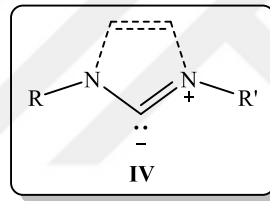
**Şekil 1.3:**  $sp^2$  hibritleşmesi yapmış singlet bir karbenin (II) ve  $sp$  hibritleşmesi yapmış triplet bir karbenin (III) orbital diagramı.



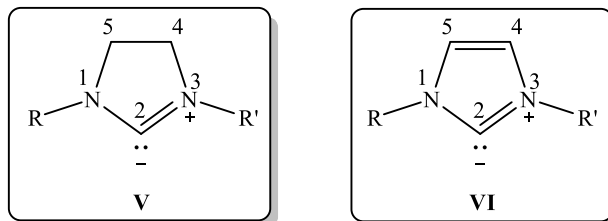
Karbenin singlet veya triplet yapıda olmasında, karbene bağlı diğer atomların sterik ve elektronik özellikleri belirleyicidir. Elektronegatif atomlar  $\sigma$  bağı yoluyla elektronları kendine doğru çekerek karben karbonunun daha elektrofilik olmasını sağlar. Böylece karben triplet yapıyı benimser. Elektropozitif atomlar karbene elektron akışı sağlayarak  $\sigma$  ve  $p_x$  orbitalleri arasındaki enerjiyi düşürler. Böylece karbenin nükleofilik özelliği artar ve triplet yapıyı benimser [9]. Sterik etkiler de karben geometrisinin belirlenmesinde çok önemlidir, ancak bu durum genel olarak yalnızca elektronik etkiler sınırlı olduğunda geçerlidir. Hacimli sübstitüentler, sterik engellemeden dolayı karben bağ açısının doğrusal olmasını sağlayabilir [10].

### 1.3 N-Heterosiklik Karbenler

N-Heterosiklik karbenler (NHC), dört ile sekiz halka atomuna sahip, en az bir azot atomu içeren heterosiklik karben türleridir (IV). Arduengo'nun, NHC'ler üzerinde yaptığı çalışmalardan dolayı bu bileşikler aynı zamanda "Arduengo karbenler" olarak da bilinir [11].

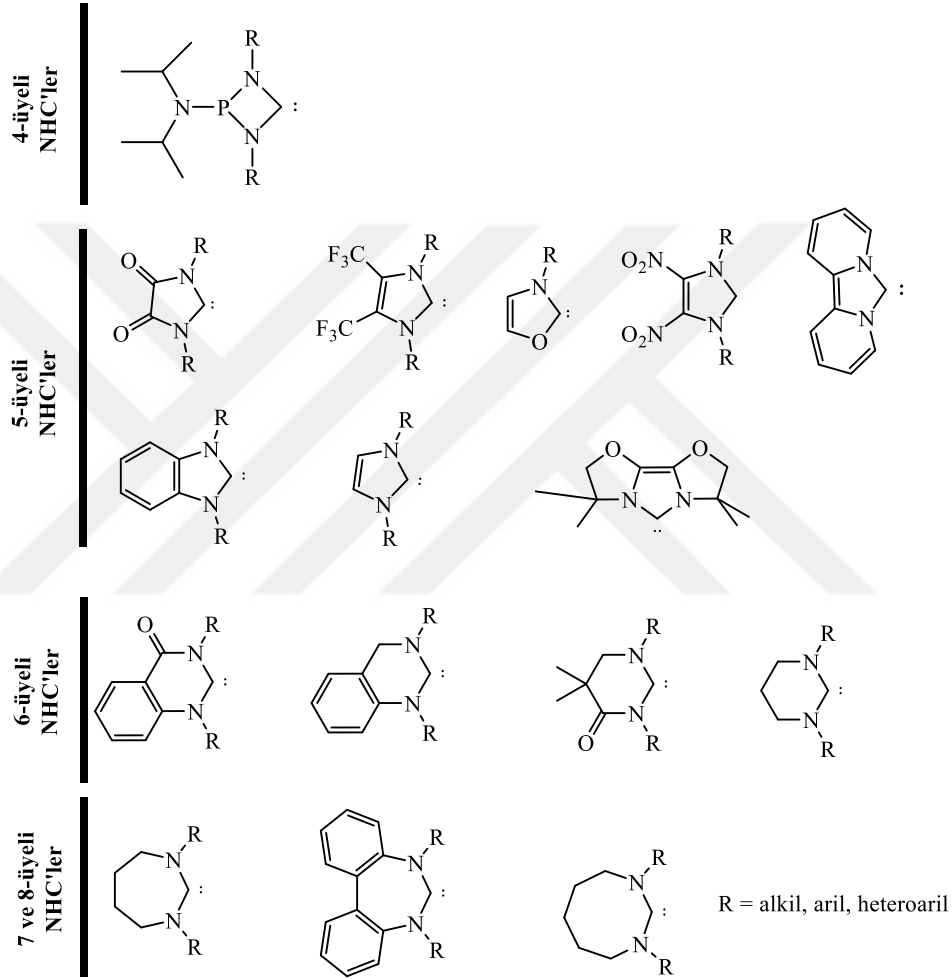


NHC'ler azot atomu üzerindeki sübstitüentlerin değiştirilmesi ile sterik, elektronik ve kimyasal açıdan en uygun yapının hazırlanmasına imkân verir. Aynı zamanda NHC'ler, güçlü  $\sigma$ -donör ve zayıf  $\pi$ -akseptör özellikleri sayesinde koordine olduğu metal ile güçlü bir etkileşime girerek metal merkezinden kolaylıkla dissosiyasyon olmazlar. Tüm bu özellikleri sayesinde benzerleri olan fosfin ligandlarına alternatif olarak yaygın bir şekilde kullanıldıkları gibi, fosfin ligandlarına kıyasla birtakım avantajlara da sahiptirler [12-14]. İmidazolin-2-iliden (V) ve imidazol-2-iliden (VI) bileşikler beş üyeli NHC'lerin en yaygın bilinen örneklerindedir.



**Şekil 1.4:** İmidazolin-2-iliden (V) ve imidazol-2-iliden (VI) bileşikler.

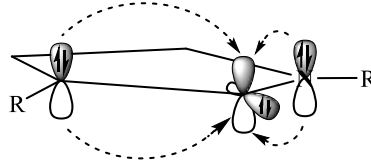
Azot atomları, karbenin kararlılığı üzerinde etkin rol oynadığından dolayı, çoğu NHC daha fazla kararlılık için N, O, S vb. ikinci bir heteroatoma sahiptir. NHC'lerin halka büyüklüğü açısından dört, beş, altı, yedi ve sekiz üyeli pek çok türü olmasına rağmen en yaygın kullanılan NHC'ler beş üyeli olanlardır [15-18]. NHC'lerin keşfinden bu güne kadar farklı halka büyüklüğüne sahip çok sayıda NHC ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen farklı halka büyüklüğüne sahip önemli bazı NHC yapıları şekil 1.5'de gösterilmiştir.



**Şekil 1.5:**Farklı halka büyüklüğüne sahip bazı NHC yapıları.

İki azot atomuna sahip diaminokarbonların R-N-C-N-R bağı her zaman düzlemseldir. Bu durum, azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektronların  $\pi$ -bağı yoluyla  $sp^2$  hibritleşmesi yapmış olan karben karbonunun boş  $p_\pi$  orbitaline aktarılması sonucu N-C-N bağında bir elektron delokalizasyonu olmasından kaynaklanır [9]. Bu nedenle, özellikle N-C-N bağına, önemli derecede çift bağ karakterine sahip olduğu söylenebilir. Elektron delokalizasyonu, NHC'lere kararlılık

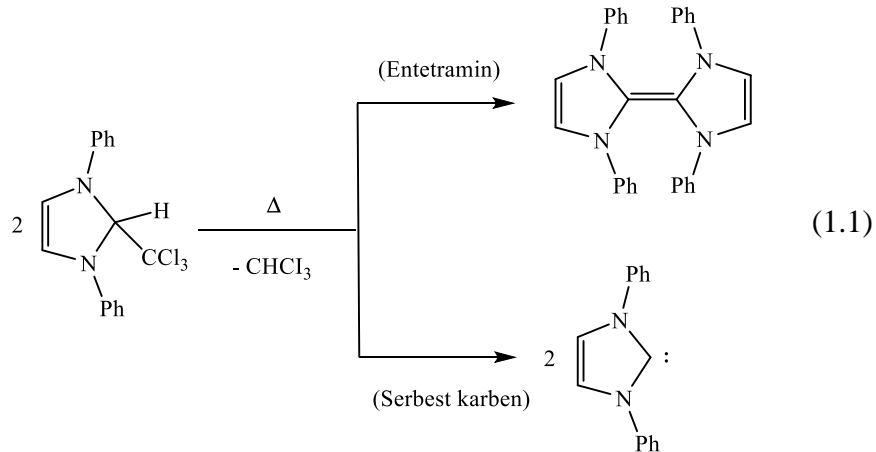
kazandırdığı gibi, NHC'lerin neden elektron açısından zengin nükleofilik türler olduğunu da açıklamaktadır.



**Şekil 1.6:** Diaminokarbenlerde azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektronların karben karbonuna aktarılması.

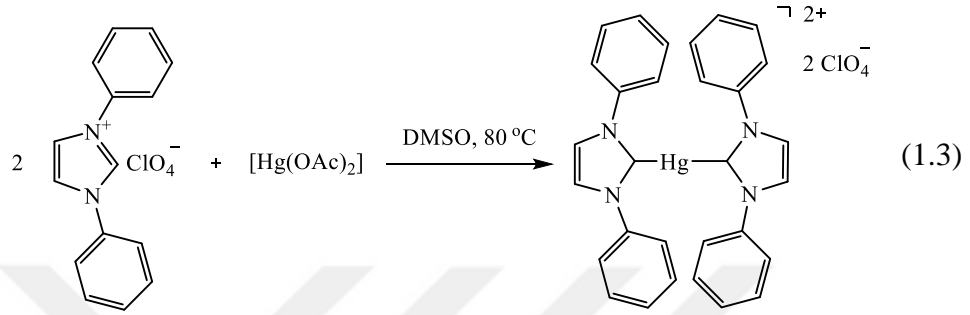
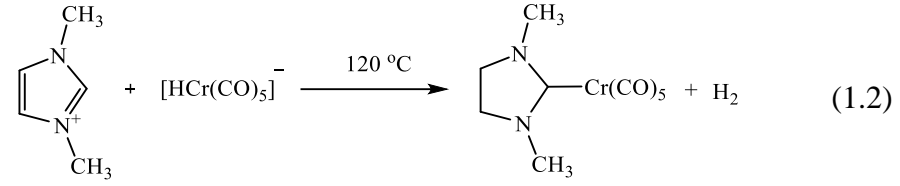
#### 1.4 N-Heterosiklik Karbenlerin Tarihçesi

N-Heterosiklik karbenlerin keşfi 1925'li yıllara kadar uzanmaktadır. Ancak karbenlerin izole edilemeyecek kadar reaktif olduğu düşüncesinden dolayı 1960'lı yıllara kadar karben kimyası alanında kapsamlı araştırmalar yapılamamıştır. 1962'de Wanzlick, karbenlerin kararlılığı ve reaktivitesi üzerine ilk kapsamlı araştırmayı yapmış ve karben türlerinin güçlü nükleofilik özelliklerine dikkat çekerek bu tür bileşiklerin daha fazla araştırılması gerektiğini öne sürmüştür. Fakat Wanzlick, o yıllarda sentezlediği karbenlerden izole serbest karben elde etmeyi başaramadığından bu bileşiklerin karakterizasyonunu gerçekleştirememiştir. Bununla birlikte Wanzlick, eşitlik 1.1'de gösterildiği gibi serbest karbenler ve entetraminler arasında bir dengenin olabileceğini öne sürmüştür [19].

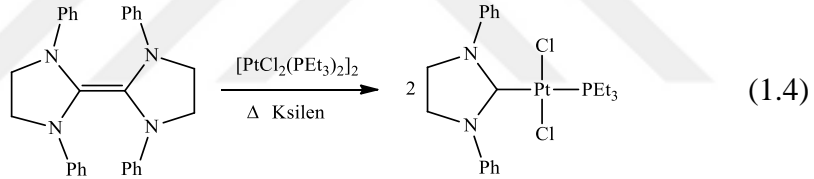


Bu çalışmadan yaklaşık altı yıl sonra, 1968'de Wanzlick ve Öfele birbirinden bağımsız olarak d-blok metallerin NHC komplekslerinin sentezini bildirmişlerdir. Her iki sentez de bir NHC öncüsü olan imidazolyum tuzunun, bazik bir metal reaktifi ile *in situ* metalasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu yöntem sonucu Öfele eşitlik

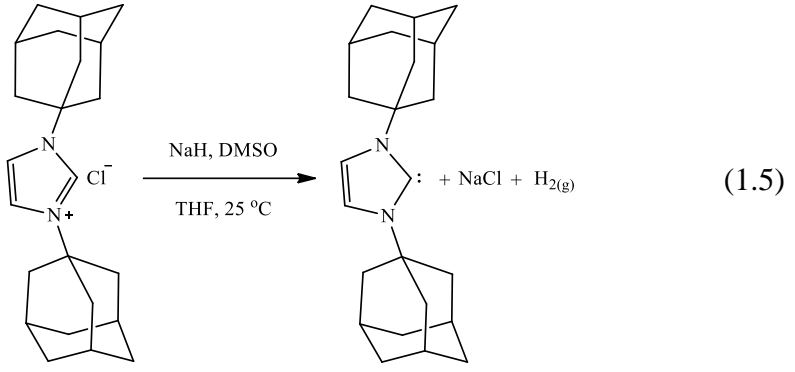
1.2’de gösterilen Cr-NHC kompleksini [20], Wanzlick ise eşitlik 1.3’de gösterilen Hg-NHC kompleksini [21], sentezlemeyi başarmıştır.



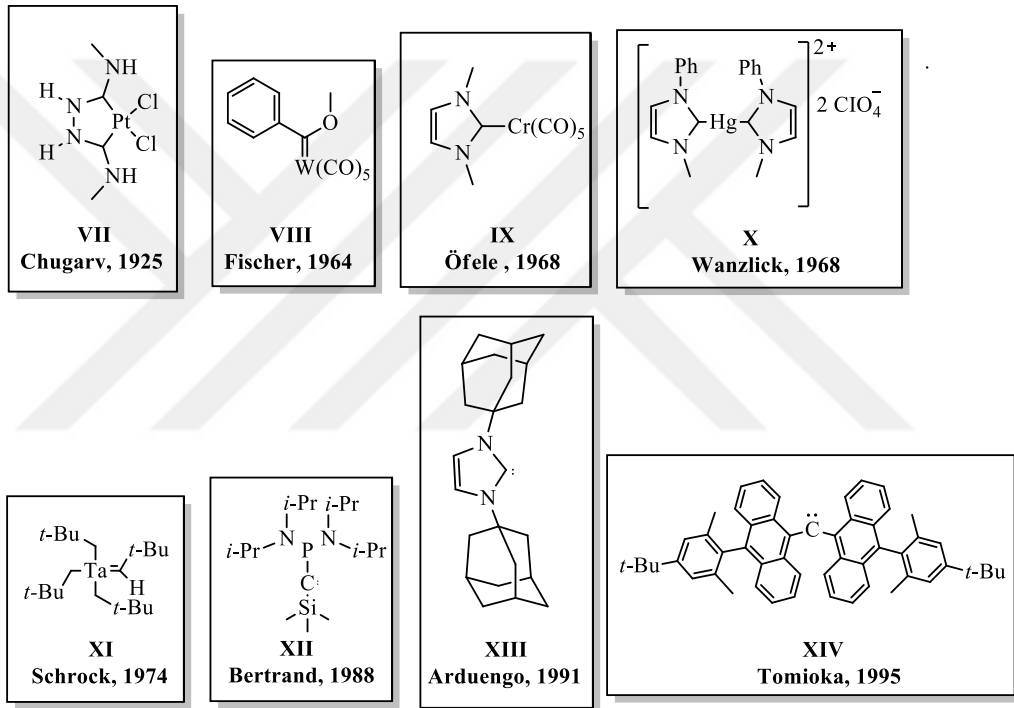
1971 yılında ise Lappert, entetraminler üzerinde yaptığı çalışmalarda *in situ* metalasyon yöntemiyle eşitlik 1.4’de gösterildiği gibi bir Pt-NHC kompleksi sentezlemiştir [22].



NHC’ler o yıllarda çok az ilgi gördüğünden Öfele, Wanzlick ve Lappert’in yaptığı bu öncü çalışmalardan sonra, ne yazık ki yaklaşık yirmi beş yıl gibi uzun bir süre NHC kimyası alanında önemli bir gelişme yaşanmamıştır. 1991’de Arduengo kararlı serbest NHC’nin ilk izolasyonunu ve karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir [23]. Adamantil süstitüentleri taşıyan bir imidazol-2-iliden ligandı, inert atmosfer ortamında, THF içinde, NaH bazı ve katalitik hacimde dimetil sülfoksit varlığında imidazolyum tuzunun deprotonasyonu eşitlik 1.5’de gösterildiği gibi sentezlenmiştir. Hacimli adamantil grupları hem sterik hem de elektronik açıdan karbenin dimerleşmesini önleyerek kararlı bir yapıya sahip olmasında önemli bir rol oynamıştır. Arduengo, yaptığı bu çalışmanın ardından serbest karbenlerle ilgili bulgularını azot içeren halkalı yapıdaki diğer karben türlerine de uygulamış ve bu tür bileşiklere “*N-heterosiklik karbenler*” adını vermiştir [24]. Arduengo’nun bu öncü çalışmasının ardından bu ligandlara olan ilgi katlanarak artmıştır.

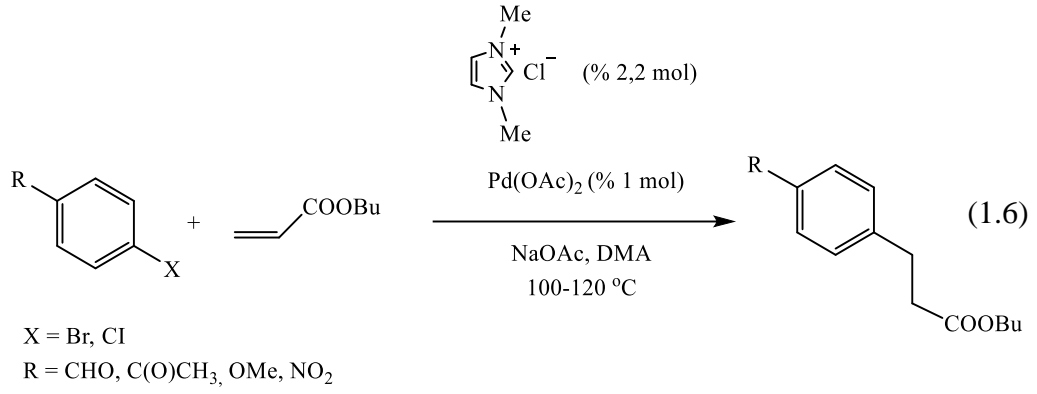


Karben kimyasının gelişimine ilişkin kronolojik geçmiş Şekil 1.7’de gösterilmiştir.

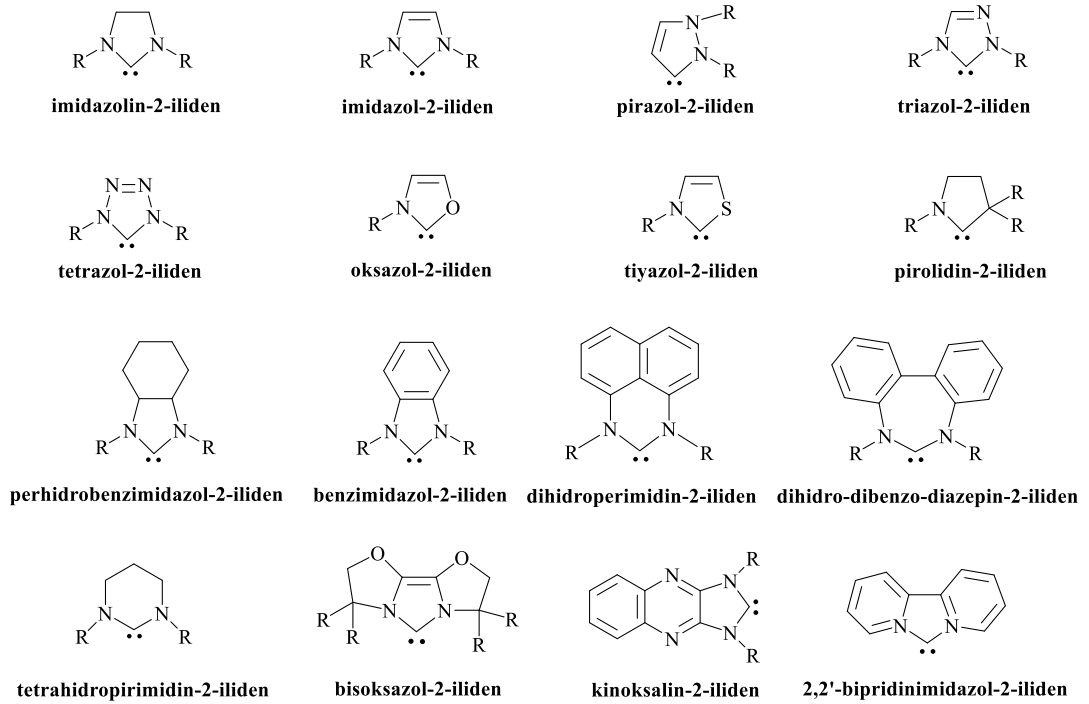


**Şekil 1.7:** Karben kimyasının kronolojik gelişimi.

Kararlı serbest NHC’nin 1991’de Arduengo tarafından ilk izolasyonu ve karakterizasyonundan yaklaşık dört yıl sonra, 1995’de Herrmann, NHC ligandları kullanılarak *in situ* oluşturulan Pd-NHC komplekslerini eşitlik 1.6’da gösterilen Heck tepkimesinde katalizör olarak kullanmıştır [25].



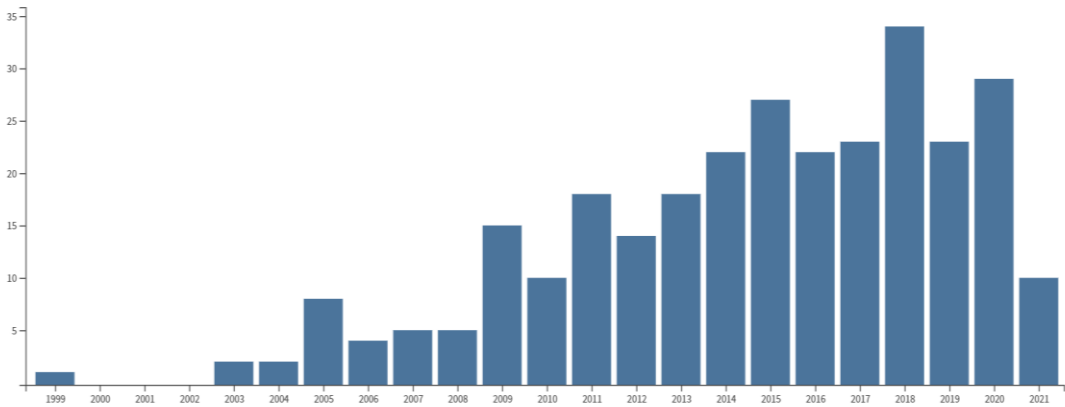
Bu çalışma geçiş metal-NHC komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı ilk ve öncü çalışma olarak literatürde yerini almıştır. NHC'lerin Pd-katalizli Heck tepkimelerinde ligand olarak ilk kullanımı ve başarılı sonuçlar alınması ile birlikte, NHC'ler organometalik kimya alanına yeni ve etkili bir ligand sınıfı olarak girmiştir. Gerçekleştirilen bu öncü çalışmalardan günümüze kadar çok sayıda NHC ligandı sentezlenmiş ve sentezlenen bu ligandlar özellikle geçiş-metal komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır (Şekil 1.8). Günümüzde NHC ligandları çeşitli medikal uygulamaların yanı sıra malzeme bilimi alanında da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı NHC'ler, başta organometalik kimya ve kataliz alanı olmak üzere birçok farklı alanda en yaygın kullanılan ligand sınıflarından biri haline gelmiştir.



**Şekil 1.8:** Yaygın olarak kullanılan bazı *N*-heterosiklik karben yapıları.

## 1.5 Poly-*N*-Heterosiklik Karbenler ve Geçiş Metal Kompleksleri

*N*-Heterosiklik karbenlerin çok sayıda türü olmasının yanı sıra, poly-NHC'ler birden fazla NHC birimi içeren çok dişli ligandlar olarak bilinirler ve bu tür ligandlar farklı geometrilere sahip çeşitli organometalik bileşiklerin sentezine imkân sağladığı için son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Günümüzde, bi-, tri- veya tetra-dentat NHC ligandları içeren ve kelat, köprü, kısaç, tripodal veya tetrapodal şeklinde bağlanmış ligandlara sahip farklı geçiş metal-NHC kompleksleri bilinmektedir. Poly-NHC'ler kelatlayıcı özellikleri sayesinde kompleksin kararlılığını arttırmanın yanı sıra, kompleksin kirallik ve sterik engel gibi önemli yapısal özelliklere sahip olmasında da etkin rol oynamaktadır. Diğer yandan, poly-NHC'ler köprü oluşturma özellikleri sayesinde çok merkezli homo- veya hetero-metalik komplekslerin oluşumuna da imkân vermektedir. Bu özelliklerinden dolayı poly-NHC'ler son zamanlarda araştırmacıların ilgisini yoğun bir şekilde çekmektedir ve özellikle 2000'li yılların başlarından beri poly-NHC'ler üzerinde yapılan çalışmaların sayısı büyük bir hızla artmaktadır. Şekil 1.9'da poly-NHC'lerin ve geçiş metal komplekslerinin sentezi ve uygulamaları kapsamında literatürde yer alan çalışmaların sayısının yıllara göre dağılımı verilmiştir.



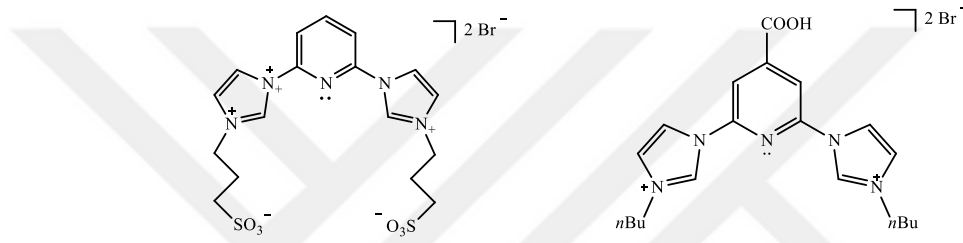
**Şekil 1.9:** SCI/SCI-Expanded kapsamındaki dergilerde yayınlanmış Poly-NHC konulu çalışmaların yıllara göre dağılımı<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Grafikteki veriler Web of Science veri tabanından, TOPIC: (Poly *N*-Heterocyclic Carbene) taraması sonucu 10.06.2021 tarihinde alınmıştır.

### 1.5.1 Poly-NHC ligandlarının türleri

Poly-NHC'lerin en az iki veya daha fazla NHC birimi içeren politopik ligandlar olduğundan daha önce bahsedilmiştir. Bununla birlikte kısaç tipi poly-NHC'ler, birden fazla NHC parçası içeren kelat ligandlardır. Bu tip ligandlar, geçiş

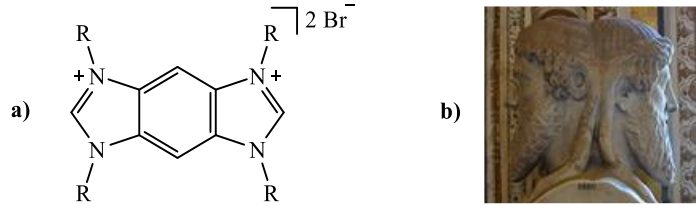
metalinin üç bitişik eşdüzlem bölgesine sıkıca bağlanan kelat ajanları olarak davranırlar ve yüksek kararlılıkları nedeniyle poly-NHC ligandları arasında özel bir yere sahiptirler. Aslında, bu tip poly-NHC'ler, iki karben ligandı arasına fonksiyonel bir donör grubun eklenmesiyle elde edilir. Bu durum genel olarak kompleksin reaktivitesini artırır. Örneğin, anyonik bir kısaç tipi poly-NHC ligandı, (iki karben kenarı arasında negatif bir grup olduğunda), merkezi geçiş metal iyonu üzerindeki yüksek pozitif yükü dengeleyebilir, daha az polar organik çözücüler içinde kolayca dağıtılabilen veya buharlaşabilen, böylece kimyada potansiyel uygulamalara sahip olan daha az yüklü bir geçiş metal kompleksi sağlar. Bu gibi ligandların örnekleri Şekil 1.10'te gösterilmiştir [26-30].



**Şekil 1.10:** Bazı poly-NHC ligand türleri.

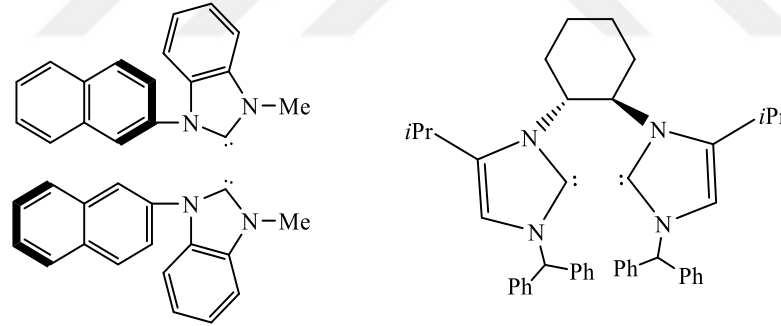
Poly-NHC komplekslerinin özel bir türü, *Janus-face* tipi ligandlardır (Şekil 1.11 a). Bis-NHC'lerin çoğu metal bir merkeze kenetleme tarzında bağlanır. Bununla birlikte, *Janus-face* tipi NHC ligandları için, iki karben parçasının doğrusal olarak zıt yerleşimi nedeniyle aynı metal iyonuna koordinasyondan kaçınılır ve bu tür ligandların doğası nedeniyle doğrusal olarak birbirine zıt iki yüze sahip olan Roma Tanrısı *Janus*'tan esinlenilmiş ve bu nedenle bu tür ligandlar ve *Janus-face* tipi ligandlar olarak isimlendirilmiştir (Şekil 1.11 b). Günümüzde bu tür NHC'ler, köprü koordinasyonunu destekledikleri ve bimetallik kompleksler veya NHC bazlı organometalik polimerler oluşturmaya yardımcı oldukları için yoğun ilgi görmektedir [31-35].





**Şekil 1.11:** a) *Janus-face* tipi NHC ligandı, b) Roma döneminden kalma bir *Janus* büstü.

Kiral bileşiklerin kataliz yoluyla sentezi, genel olarak kiral ligandlar içeren metal katalizörlerinin kullanımı ile gerçekleştirilebilir. Aynı zamanda bu tür kompleksler enansiyoselektif tepkimeler için organokatalizörler olarak da kullanılabilir. NHC ligandının iskelet yapısı doğası gereği kiral değildir, ancak kiralite özelliği uygun süstitüentlerin seçimi ile sağlanabilir. Kelat oluşumu, elde edilen metal kompleksinin kararlılığını arttırdığı için, bu bağlamda kelatlayıcı poly-NHC ligandlarının kullanılması avantajlı olabilir. Son zamanlarda, bu tür ligandlar üzerindeki araştırmalar önemli ölçüde artmıştır. Bununla birlikte, literatürde az sayıda kiral poly-NHC ligandı ve bunların geçiş metal kompleksleri bildirilmiştir. Bu tür kiral ligandların örnekleri Şekil 1.12'de gösterilmiştir [36-40].



**Şekil 1.12:** Bazı kiral poly-NHC ligandları.

### 1.5.2 Poly-NHC ligandlarının koordinasyon biçimleri

Bis-NHC'ler literatürde çalışılan en yaygın poly-NHC ligandlarıdır. Bu tür ligandlar genel olarak iki NHC birimi arasına bir bağlayıcı grup (köprü) eklenmesi ile hazırlanabilir. Bağlayıcı gruplar olarak alifatik zincirler [41-44], aromatik halkalar [45-47], eterler [48], aminler [49] vb. tercih edilebilir. Bu tür ligandların hazırlanmaları oldukça kolaydır ve özellikleri sadece köprünün değiştirilmesi veya köprü uzunluğunun artırılması ile kolayca değiştirilebilir [50-53]. İki NHC birimine ek olarak, bis-NHC'ler köprü olarak piridinil veya amino gibi başka koordinasyon

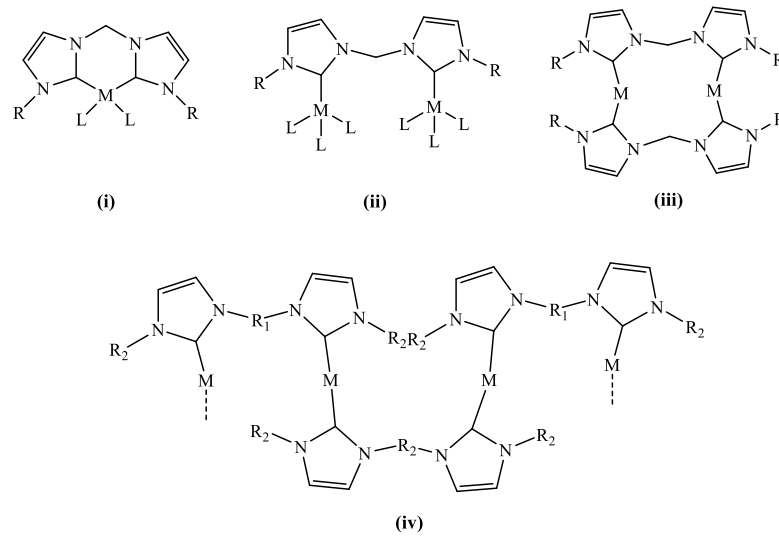
grupları da içerebilir. Bu nedenle NHC ligandı tri- veya tetra-dentat özellikte olabilir [54].

Bis-NHC'ler literatürde çok yaygın olduğundan bu tür ligandlar hakkında oldukça fazla sayıda çalışma yapılmıştır. Bu nedenle bis-NHC'lerin özellikleri, diğer poly-NHC ligandlarına oranla daha detaylı tanımlanmıştır. İki dişli bir bis-NHC ligandı, iki olası koordinasyon biçiminde metal merkezine koordine olabilir:

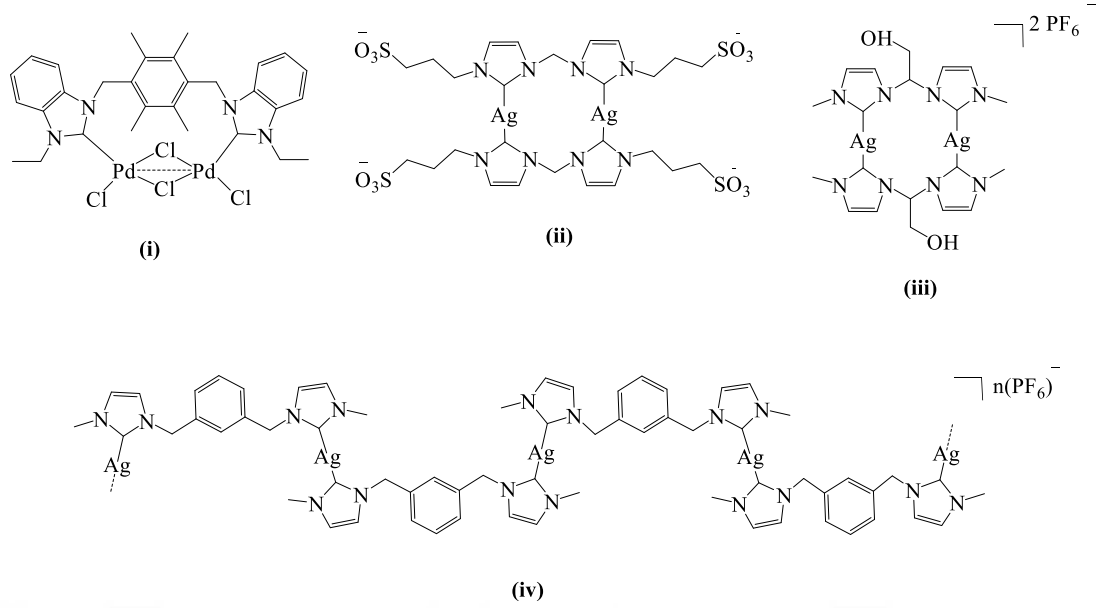
a) *Kelat koordinasyonu ile*

b) *Köprü koordinasyonu ile*

Kelat koordinasyonu durumunda, bis-NHC ligandı, Şekil 1.13 (i) 'de gösterildiği gibi bir metal merkezine monometalik bir yapı ile koordine olur. Köprü koordinasyonu durumunda ise, bis-NHC ligandı iki metal merkezine ayrı ayrı koordine olabilir. Böylece Şekil 1.13 (ii) 'de gösterildiği gibi 2:1 (metal/ligand) oranına sahip bimetalik yapıdaki kompleksler elde edilir. Diğer bir olasılık ise, iki bis-NHC ligandının, Şekil 1.13 (iii)'de gösterildiği gibi 1:1 (metal/ligand) oranına sahip ve iki metal merkezine koordine olan bağlanma biçimidir. Fazla sıklıkta görülmesine de, son zamanlarda Şekil 1.13 (iv)'de gösterildiği katı halde zincir benzeri bir polimerik yapıya sahip bileşik türü de bildirilmiştir [55]. Bu tür bileşiklerin örnekleri Şekil 1.14'de verilmiştir [56-60].

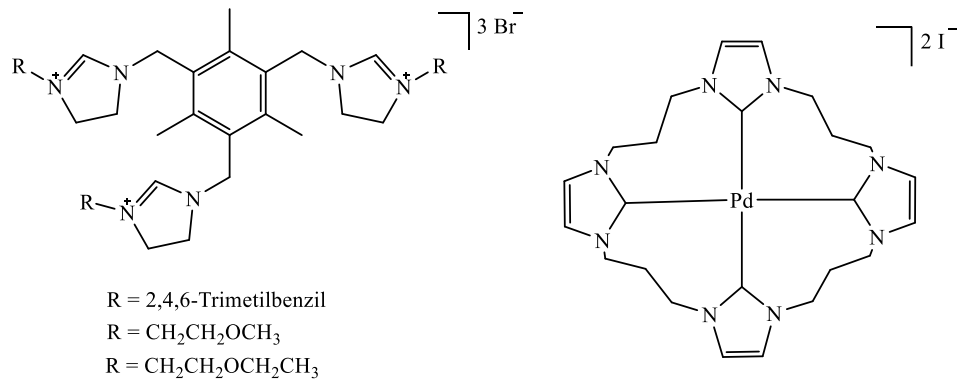


**Şekil 1.13:** Bis-NHC ligandlarına ait farklı koordinasyon biçimleri.



**Şekil 1.14:** 1:1 ve 2:1 (Metal/ligand) oranına sahip bis-NHC kompleksleri.

Tris- ve tetrakis-NHC'lerin sentezi karmaşık ve genel olarak çok aşamalı sentez süreçleri gerektirmektedir. Elde edilen bu tür ligandların organik çözücülerdeki sınırlı çözünürlükleri nedeniyle saflaştırılmaları da oldukça zordur. Tris- ve tetrakis- yapıdaki NHC ligandlarının literatürde nadir olmasının nedenlerinden birisi de budur. Tris- ve tetrakis-NHC ligandları ve bu ligandların geçiş metal-komplekslerinin bazı örnekleri Şekil 1.15'de verilmiştir [61-64].

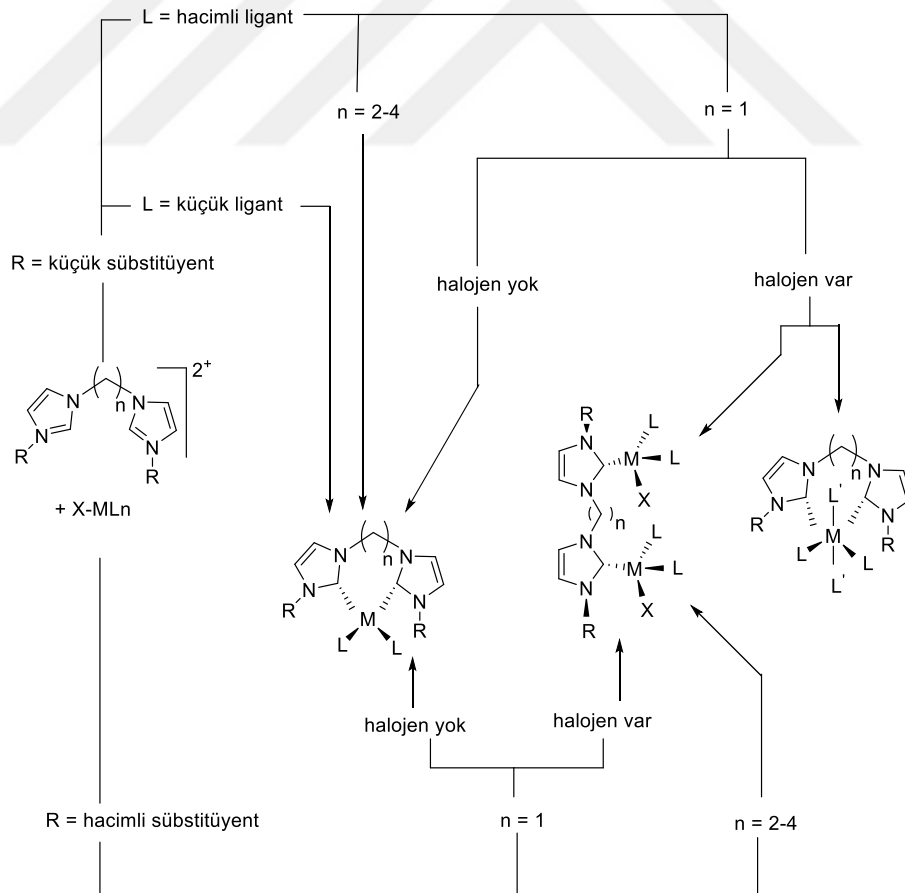


**Şekil 1.15:** Bazı tris- ve tetrakis-NHC ligandları.

Belirli bir yapı ve koordinasyon biçimine sahip geçiş metal kompleksinin oluşumu, sterik faktörlerin etkili olduğu bazı nedenlere bağlıdır. Ancak bu durum, bilinen tüm koordinasyon geometrilerini açıklamak için tek başına yeterli değildir. Bunu açıklamak için yapıda bulunan anyonun doğasının da önemli olduğu unutulmamalıdır [56,65]. Poyatos, Mata ve Peris'in gerçekleştirdiği bazı çalışmalar,

sterik faktörlerin olası etkilerini ve anyonların geçiş metal kompleksinin oluşumu üzerindeki rolünü ayrıntılı olarak açıklamaktadır [56,65]. Bununla birlikte, burada sadece anyonların etkisi tartışılmaktadır. Çünkü poly-NHC ligandı içeren geçiş metal komplekslerinin katalitik uygulamalarında, anyonlar çeşitli katkı maddelerinin bir parçası olarak büyük konsantrasyonlarda bulunmaktadır.

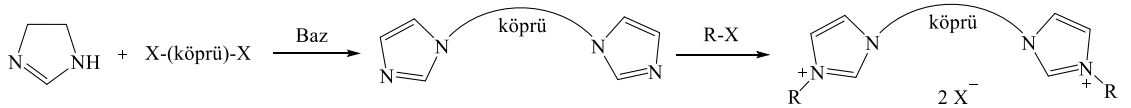
Kompleksin yapısında halojenür bulunmaması, kompleksin daha çok kelat koordinasyonu tercih etmesine neden olmakta (Şekil 1.6, **A**), köprü koordinasyonu daha az tercih edilmektedir (Şekil 1.6, **B**) [56,65]. Örneğin, halojensiz metal öncüllerinin ( $[M(COD)(OR)]_2$ ,  $M = Ir, Rh$  gibi) kullanılması, her zaman kelat koordinasyonuna neden olmaktadır (Şekil 1.6, **A**) [66]. Kompleksin yapısında halojenürün bulunması, genel olarak metalin oksidasyon basamağının değişmesine sebep olabilmektedir. Metalin oksidasyon basamağındaki böyle bir değişiklik, tetra-koordine  $M^+$  komplekslerinden, heksakoordine  $M^{3+}$  kompleksleri oluşabilir (Şekil 1.6, **C**) [56].



**Şekil 1.16:** Bis-NHC ligandlarının farklı koordinasyon biçimlerine sahip olmasına sebep olan faktörler.

### 1.5.3 Poly-NHC ligandlarının sentezi

Poly-NHC ligandlarının hazırlanması, basit tekli NHC ligandlarının hazırlanmasına benzer şekildedir, ancak genel olarak birkaç aşamalı olduğundan daha zordur. Bu tür NHC ligandlarının en yaygın öncülleri poly-imidazolyum tuzlarıdır. Bu öncüllerde imidazol birimlerinin her biri bazı bağlayıcı gruplarla birleştirilir. Örneğin, iki eşdeğer imidazol ve bir eşdeğer alkil veya aril dihalojenürün etkileştirilmesi ile iki imidazol birimi birbirine köprü olacak şekilde bağlanabilir. Bu bileşiğin bir eşdeğer molü çeşitli alkil veya aril halojenürlerin iki eşdeğer molü ile tepkimeye sokulduğunda alkil veya aril halojenürler, imidazol halkasındaki azot atomu üzerinden bağlanarak kuvaterner yapıdaki bis-imidazolyum tuzları elde edilir ve bu tuzlar poly-NHC öncülü olarak kullanılabilir. Bu senteze alternatif olarak kullanılacak ikinci bir yöntem ise, doğrudan *N*-alkil veya *N*-aril imidazolün kullanılmasıdır. İstenen bis-imidazolyum tuzunu elde etmek için bu bileşiklerin iki eşdeğer molü, alkil veya aril dihalojenürlerin bir eşdeğer molü ile tepkimeye sokulabilir. Poly-NHC öncüllerinin sentezine ilişkin genel sentez yöntemi Şekil 1.17'de gösterilmiştir. Böylece poly-NHC öncülleri olarak kullanılan azolyum tuzları, *N*-ikame edicilerin veya NHC birimleri arasındaki köprünün değiştirilmesi ile kolaylıkla modifiye edilebilir.



Şekil 1.17: Bis-imidazolyum tuzlarının genel sentezi.

### 1.5.4 Poly-NHC ligandı içeren metal kompleksleri

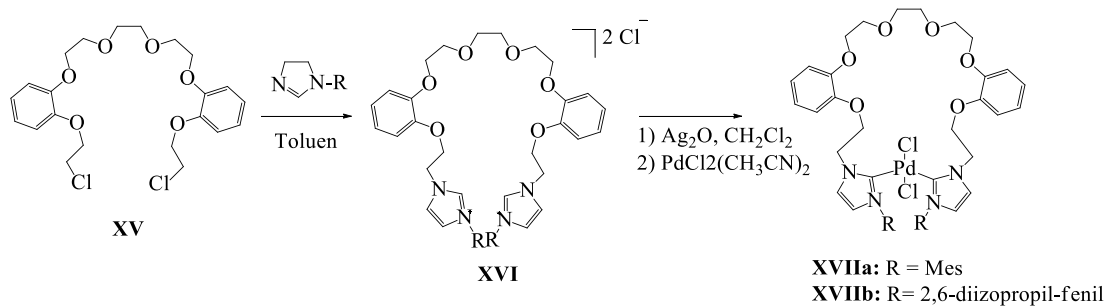
#### 1.5.4.1 Poly-NHC palladyum kompleksleri

Palladyum komplekslerinin sentezi için gerekli olan başlangıç bileşiklerinin kolay bulunabilir olması, basit sentez yöntemleri ile komplekslerin elde edilebilmesi, fonksiyonel gruplara karşı yüksek toleransa sahip olması gibi özellikler, poly-NHC palladyum komplekslerinin sentezi için büyük bir avantaj sağlar [67]. Poly-NHC palladyum komplekslerinin sentezi için bilinen çok sayıda yöntem olmasına rağmen,

bu yöntemler arasında en yaygın kullanılanları Ag-NHC bileşiklerinin palladyum ile transmetalasyonu ve bisazolyum karben öncüllerinin çözücü olarak genellikle DMSO'da palladyum tuzları ile doğrudan tepkimesidir.

Sentezlenen poly-NHC palladyum komplekslerinin karakterizasyonu için, özellikle  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümü ile karben karbonunun rezonansı çok karakteristik olduğundan, çözelti ortamındaki Pd-(poly-NHC) komplekslerinin varlığının bir kanıtı olarak NMR spektroskopisi oldukça yararlıdır. Karakterizasyona yardımcı ve yapı aydınlatmasında kullanılan çeşitli MS teknikleri (örneğin FAB, MALDI, ESI) de geniş çapta uygulanmaktadır ve bazı durumlarda elemental analiz ölçümleri ile desteklenmektedir. Bununla birlikte, şimdiye kadar literatürde var olan Pd-NHC komplekslerinin sadece %30'unun yapısı tek kristal X-ışını kırınımı ile aydınlatılmıştır. Katı desteklere tutturulmuş birkaç kompleks de TGA-DTG, XPS, SEM ve TEM gibi katı hal teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bunun yanı sıra FT-IR ve UV-Vis spektroskopileri gibi tekniklerin Pd-(poly-NHC) komplekslerinin karakterizasyonu için daha az yararlı olduğu görülmüştür.

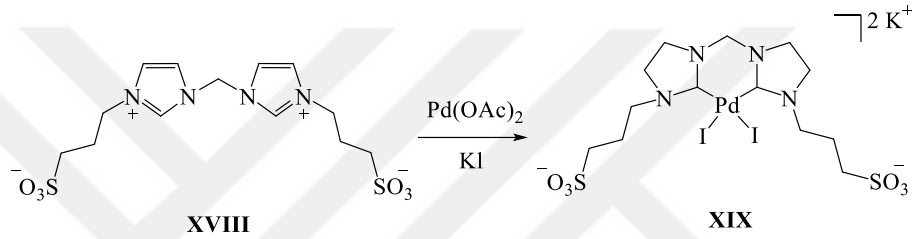
Bis-NHC ligandı **XVI**, iki eşdeğer *N*-süstitüye imidazol halkasının bir eşdeğer dihalojenür **XV** ile tepkimeye sokulmasıyla hazırlanmıştır. Pd kompleksleri **XVIIa** ve **XVIIb**, elde edilen Ag-NHC kompleksinden transmetalasyon yoluyla sentezlenmiştir (Şekil 1.18). XRD analizinden, Pd'deki koordinasyon geometrisinin neredeyse kare düzlemsel olduğu bulunmuştur. **XVIIa** ve **XVIIb** oluşumu,  $^{13}\text{C}$  NMR'da Pd-karben kompleksleri için karakteristik Pd-C<sub>karben</sub> rezonansları olan 171.01 ppm ve 171.03 ppm'de görünen karben karbonu sinyalleri ile doğrulanmıştır [68-70].



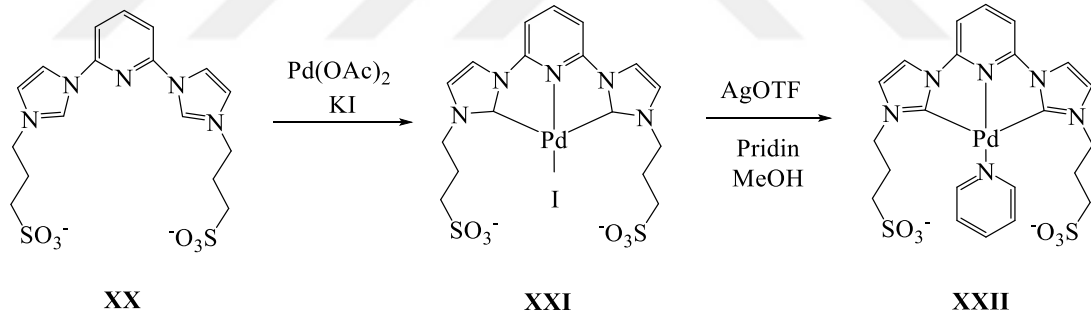
**Şekil 1.18:** Pd-(Bis-NHC) kompleksinin (XVII) sentezi.

2011 Yılında Peris ve arkadaşları bir dizi suda çözünür Pd-(bis-NHC) kompleksi sentezlemiştir. Zwitteriyonik yapıdaki **XVIII** ligandı,

bis(imidazolil)metanın 1,3-propansülton ile tepkimesi sonucu hazırlanmıştır [58]. Bu ligand daha sonra palladyum kompleksi elde etmek amacıyla Pd(OAc)<sub>2</sub> ile etkileştirilmiş ve %29 verimle **XIX** kompleksi elde edilmiştir (Şekil 1.19). <sup>13</sup>C NMR spektrumunda 169.3 ppm'de gözlenen küçük sinyal, Pd-C<sub>karben</sub> bağının varlığını kanıtlamaktadır [28]. Aynı çalışmada bildirilen diğer iki Pd-(bis-NHC) kompleksi, CNC kısıkaç tipi komplekslerdir. Burada ligand **XX**, %18 gibi düşük bir verimle **XXI** kompleksini elde etmek için Pd(OAc)<sub>2</sub> ile KI varlığında etkileştirilmiştir. **XXI** kompleksi, **XXII** kompleksini elde etmek amacıyla piridin ile tekrar tepkimeye sokularak %98 gibi çok yüksek bir verimle **XXII** kompleksi elde edilmiştir (Şekil 1.18) [28].

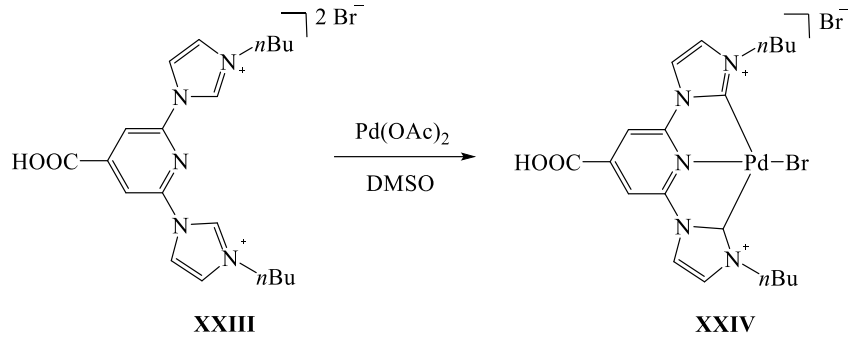


**Şekil 1.19:** Suda çözünür Pd-(Bis-NHC) kompleksinin (XIX) sentezi.



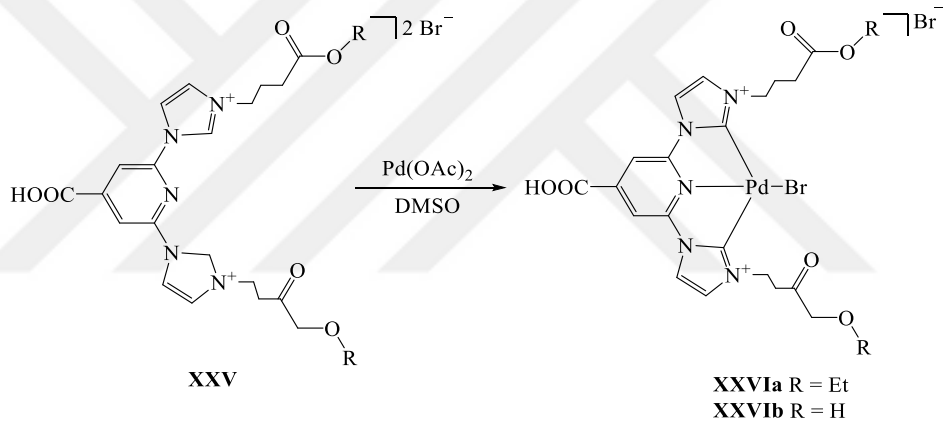
**Şekil 1.20:** CNC kısıkaç tipi Pd-(Bis-NHC) komplekslerinin (XXI ve XXII) sentezi.

Churruca ve arkadaşları **XXIII** ligandını DMSO içerisinde Pd(OAc)<sub>2</sub> ile etkileştirerek %99 verimle suda çözünebilir CNC kısıkaç tipi bir Pd-(bis-NHC) kompleksi olan **XXIV**'i sentezlemişlerdir (Şekil 1.20) [29].

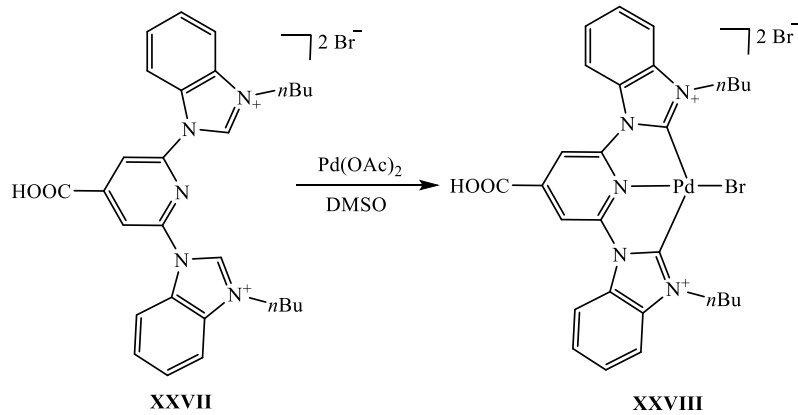


**Şekil 1.21:** CNC kısaç tipi Pd-(Bis-NHC) kompleksinin (XXIV) sentezi.

Aynı yöntemle Ines ve arkadaşları, ligand **XXV**'ten yola çıkarak **XXVI** komplekslerini hazırlamışlardır (Şekil 1.22) [71]. Başka bir CNC kısaç tipi Pd-(bis-NHC) kompleksi **XXVII** Tu ve arkadaşları tarafından ligand **XXVIII**'dan yola çıkılarak mikrodalga yardımıyla hazırlanmıştır (Şekil 1.21) [72].



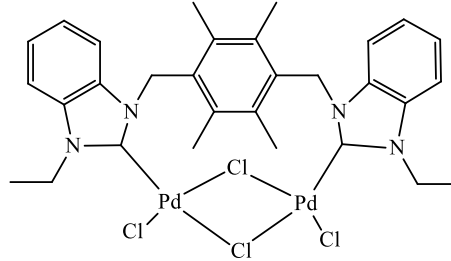
**Şekil 1.22:** CNC kısaç tipi Pd-(Bis-NHC) kompleksinin (XXVI) sentezi.



**Şekil 1.23:** CNC kısaç tipi Pd-(Bis-NHC) kompleksinin (XXVIII) sentezi.

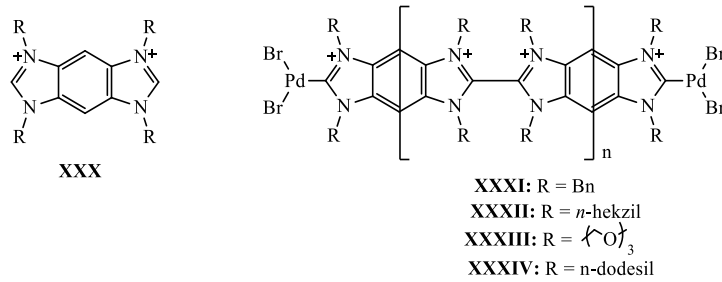


Liu ve arkadaşları, sentezledikleri Ag-NHC kompleksinden yola çıkarak transmetalasyon yöntemi ile Pd-NHC kompleksi **XXIX**'ü %55 verimle sentezlemişlerdir (Şekil 1.14). Kompleksin karakterizasyonu için  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, element analizi ve XRD yöntemleri kullanılmıştır [73].



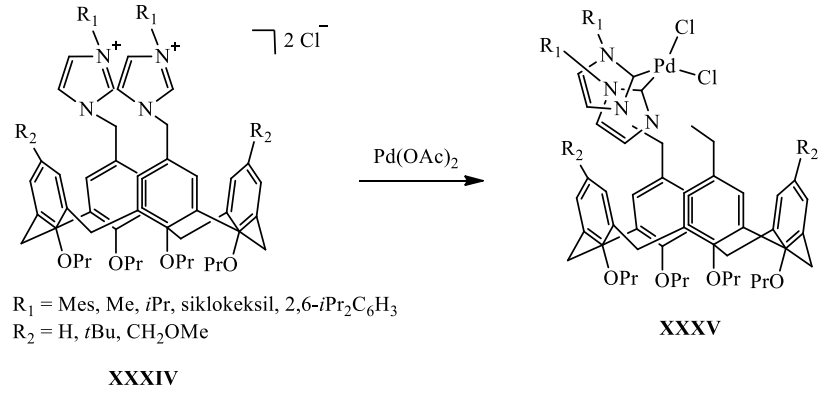
**Şekil 1.24:** Dinükleer Pd-NHC kompleksinin (XXIX) yapısı.

Karimi ve Akhavan, **XXX** ligandını DMSO içerisinde  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  ile etkileştirerek NHC bazlı organometalik bir polimer olan **XXXI**'ün sentezini bildirmişlerdir (Şekil 1.25). **XXXII**, NHC temelli ilk organometalik polimerdir. **XXXIII** polimerleri için DMSO muhtemelen, palladyum üzerindeki serbest koordinasyon bölgelerine koordine olmaktadır ve bu nedenle polimerler -(düşük çözünürlüğe sahip olsa da)- suda çözünür özellik göstermektedir. Bununla birlikte, **XXXI**'deki *N*-benzil gruplarının trietilen glikol grupları ile yer değiştirmesi sonucu daha yüksek oranda suda çözünebilir bir Pd-NHC polimeri olan **XXXIV** sentezlenmiştir. [35,74,75].



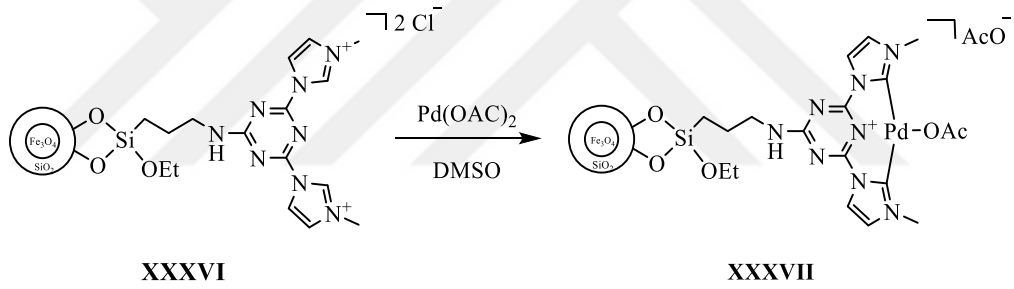
**Şekil 1.25:** XXX ligandı ve XXXI-XXXIII komplekslerinin yapısı.

Schatz ve arkadaşları, kaliks[4]aren bazlı imidazolyum tuzlarından türetilen bir dizi Pd-(bis-NHC) kompleksi üzerinde çalışmışlardır. Kaliks[4]aren bazlı imidazolyum tuzu **XXXIV**'in  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  ile etkileştirilmesi sonucu Pd-NHC kompleksi **XXXV** hazırlanmıştır (Şekil 1.26) [76].



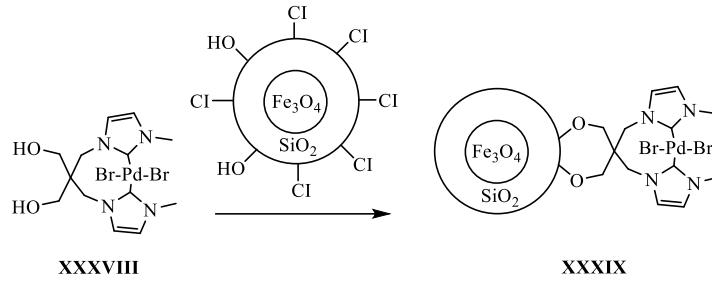
**Şekil 1.26:** Kaliks[4]aren bazlı Pd-NHC kompleksinin (XXXV) sentezi.

Sulu sistemlerdeki katalitik uygulamalar için Ghotbinejad ve arkadaşları DMSO içerisinde bis-imidazolium tuzu **XXXVI**'nın Pd(OAc)<sub>2</sub> ile tepkimesi sonucu sentezlenen ve silika destekli manyetit Pd-(bis-NHC) kompleksini **XXXVII** bildirmişlerdir (Şekil 1.27). **XXXVII**'in karakterizasyonu için FT-IR, ICP, XPS, TGA-DTG, SEM ve TEM gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır [77].



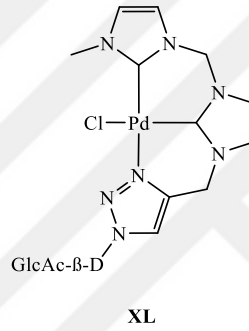
**Şekil 1.27:** Silika destekli manyetit Pd-(bis-NHC) kompleksinin (XXXVII) sentezi.

Silika destekli manyetit nanopartiküllerinin sentezlendiği bir başka palladyum kompleksi ise 2016 yılında Fareghi-Alamdari ve arkadaşları tarafından farklı bir yöntemle sentezlenen Pd-(bis-NHC) kompleksi **XXXIX**'dur. Bunun için ilk olarak, **XXXVIII** kompleksi hazırlanmıştır ve daha sonra **XXXIX** kompleksini elde etmek için **XXXVIII** kompleksi klorlu silika destekli manyetit nanoparçacık ile tepkimeye sokulmuştur (Şekil 1.28). Spektroskopik tekniklerin yanı sıra **XXXIX** kompleksi, SEM, TEM ve XRD yöntemleri ile karakterize edilmiştir. XRD yöntemi ile **XXXVIII**'nin manyetik nanoparçacıklara kovalent olarak bağlandığı kanıtlanmıştır [78].



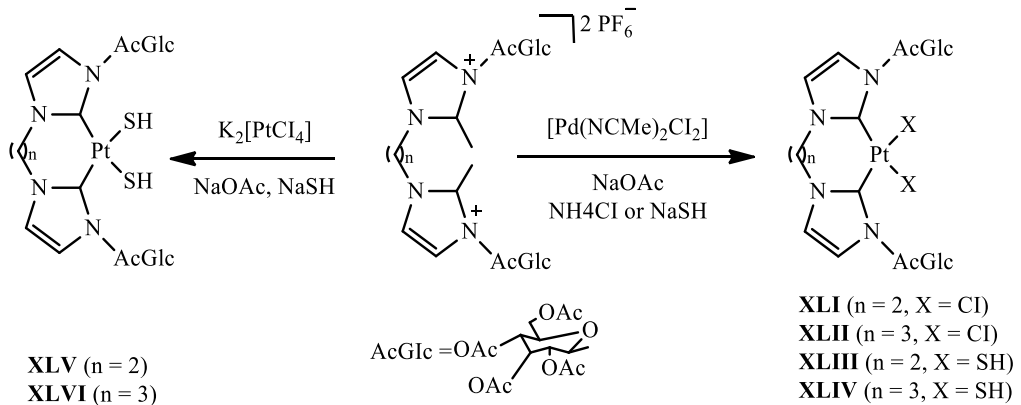
**Şekil 1.28:** Silika destekli manyetit Pd-NHC kompleksinin (XXXIX) immobilizasyonu.

Nishioka ve araştırma grubu, suda çözünür bir şeker birimi içeren bir CCN kıskacına sahip bir Pd-NHC kompleksi **XL** sentezlemeyi başarmıştır (Şekil 1.29) [79].



**Şekil 1.29:** Suda çözünür şeker birimi içeren Pd-NHC kompleksinin (XL) yapısı.

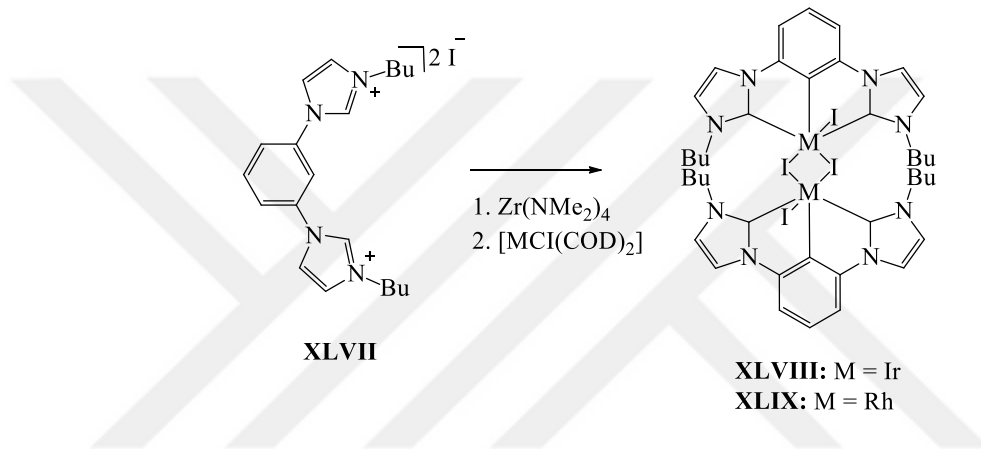
Aynı araştırma grubu daha sonra, şekerin dahil olduğu bir dizi suda çözünür Pt-NHC kompleksleri olan **XLI-XLIV** komplekslerini sentezlemiştir (Şekil 1.30). Bu kompleksler arasında, **XL1** ve **XLII** kompleksleri,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, elemental analiz ve kütle spektroskopisi (ESI) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sadece **XLII**'in kristal yapısı mevcuttur, diğer iki kompleks **XLIII-XLIV** *in situ* yöntemle hazırlanmış ve sadece  $^1\text{H}$  NMR ile karakterize edilmiştir [80].



**Şekil 1.30:** Suda çözünür Pt-NHC komplekslerinin (XLI-XLVI) sentezi.

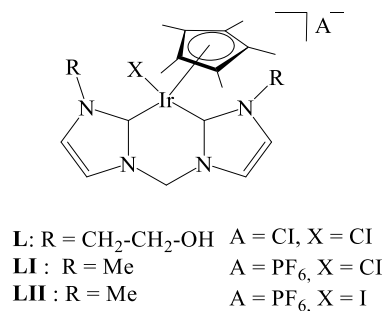
#### 1.5.4.2 Poly-NHC iridyum kompleksleri

Poly-NHC iridyum kompleksleri, palladyumdan sonra en çok uygulama bulan komplekslerdir. 2008 yılında Hollis ve araştırma grubu, bis-imidazolyum tuzu **XLVII**'den yola çıkarak bir CCC kıskacı olan Ir-NHC kompleksi **XLVIII**'i sentezlemiştir (Şekil 1.31). Bu kompleks, çeşitli spektroskopik teknikler ve X-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir [81].



**Şekil 1.31:** CCC Kıskacı Ir-NHC kompleksinin (XLVIII ve XLIX) sentezi.

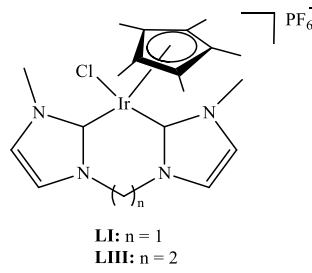
2010 yılında Peris ve arkadaşları, **L-LI** komplekslerini sentezlemeyi başarmışlardır. **LI** ve iyodür anyonuna sahip analogu olan **LII** ilk olarak Vogt ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir (Şekil 1.32) [82-84].



**Şekil 1.32:** Ir-NHC (L-LII) komplekslerinin yapısı.

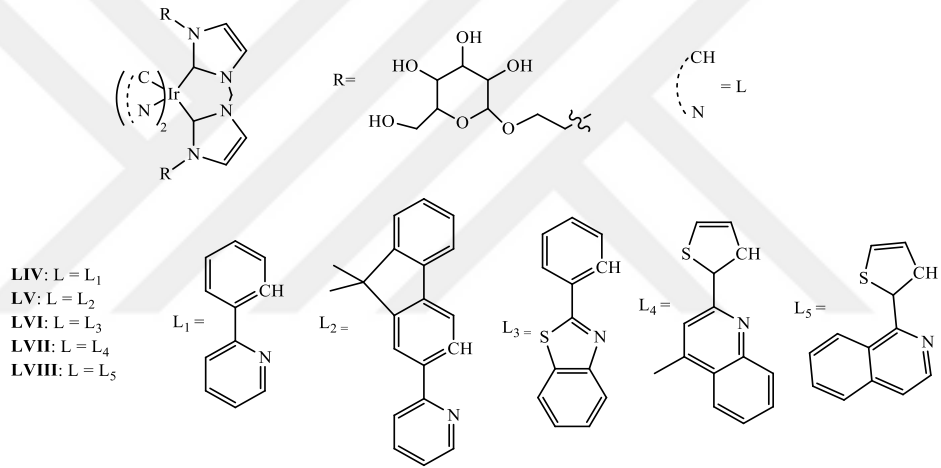
Volpe ve arkadaşları, **LI**'ün sentezini Vogt'un yönteminden başka bir yolla sentezlemeyi başarmıştır [84]. **LI** ve **LIII** kompleksleri karşılık gelen Ag-NHC komplekslerinin  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$  ( $\text{Cp}^* = \text{pentametilsiklopentadienil}$ ) ile

transmetalasyonu yoluyla sentezlenmiştir (Şekil 1.33). Sentezlenen kompleksler arasında sadece **LIII**'in kristalografik karakterizasyonu yapılabilmektedir [85].



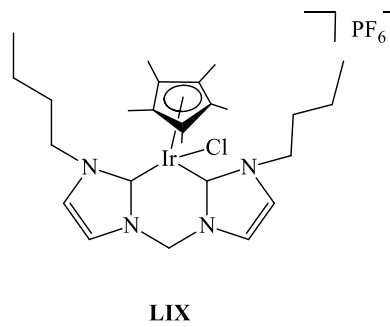
**Şekil 1.33:** Volpe'nin sentezlediği LI ve LIII komplekslerinin yapısı.

2016 yılında Yang ve arkadaşları, şeker fonksiyonelize suda çözünür bir dizi Ir-NHC kompleksinin sentezini **LIV-LVIII** bildirmiştir (Şekil 1.34) [86].



**Şekil 1.34:** LIV-LVIII kompleksleri.

2018'de Finn ve arkadaşları, bis-imidazolyum tuzundan yola çıkarak bir Ir-(bis-NHC) kompleksi **LIX**'yi sentezlemiştir (Şekil 1.35). Kompleksin karakterizasyonu, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, ESI ve XRD yöntemleri ile yapılmıştır [87].

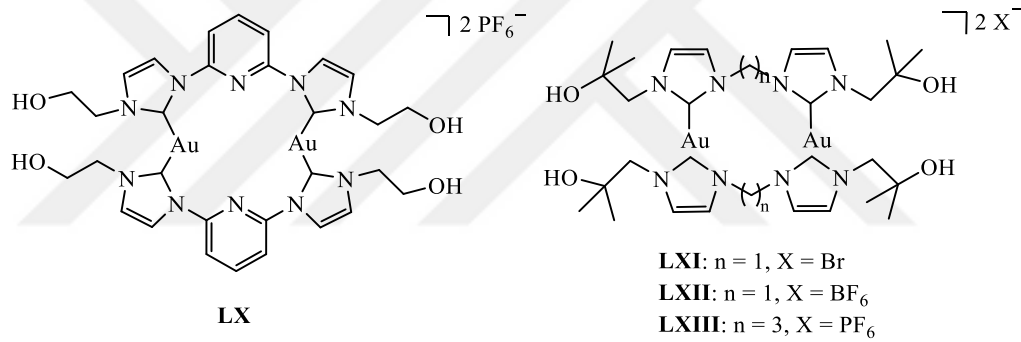


**Şekil 1.35:** LIX kompleksinin yapısı.

### 1.5.4.3 Poly-NHC altın kompleksleri

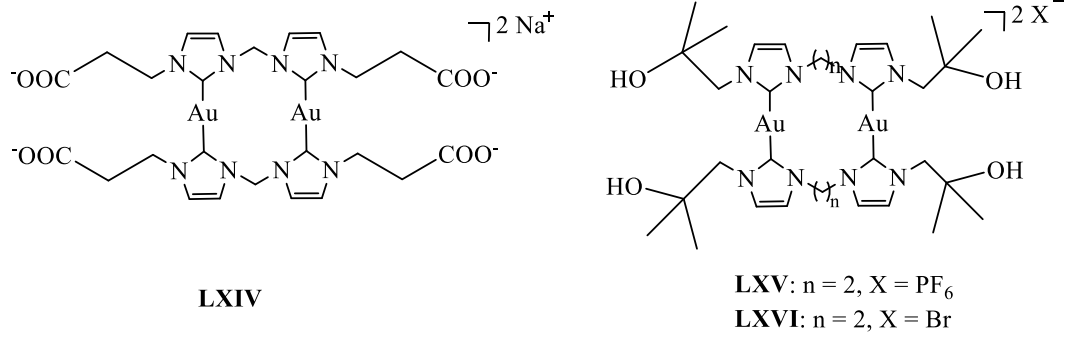
Diğer geçiş metallerine kıyasla, altın homojen kataliz alanında daha az kullanılmaktadır. Bu durumun birincil nedeni altın metalinin inertliği ve maliyetinin yüksek olmasıdır. Bununla birlikte, son yıllarda, özellikle karben kimyası alanında altın içeren metal komplekslerine olan ilgi artmaktadır. Au-NHC komplekslerinin sentezi ve uygulamaları bu bileşiklerin katalizörler, farmasötik ajanlar, optik cihazlar, sıvı kristaller gibi önemli uygulamaları nedeniyle önemli ölçüde artmıştır [56,88,89].

Hemmert ve araştırma grubu, kısmen suda çözünür bir dizi Au-(bis-NHC) kompleksini **LX-LXIII** sentezlemeyi başarmıştır (Şekil 1.36). Bu bileşiklerin spektroskopik karakterizasyonuna ek olarak **LX**, **LXI** ve **LXIII** komplekslerinin kristal yapıları da aydınlatılmıştır [90].



Şekil 1.36: LX-LXIII komplekslerinin yapısı.

Cure ve arkadaşları, suda çözünür üç Au-NHC kompleksinin sentezini **LXIV-LXVI** bildirmiştir. **LXV** ve **LXVI** aynı liganda sahiptir, sadece anyon farklıdır (Şekil 1.37). **LXIV** ve **LXVI** karşılık gelen gümüş komplekslerinden transmetallasyon yoluyla sentezlenirken, **LXV** karşılık gelen bis-imidazolyum tuzunun doğrudan AuCl(SMe<sub>2</sub>) ile etkileştirilmesi sonucu hazırlanmıştır. Hazırlanan kompleksler, **LXIV** için IR ve UV-Vis ölçümleri de dahil olmak üzere çeşitli spektroskopik teknikler ile karakterize edilmiştir. Ayrıca komplekslerin kristalografik verileri de mevcuttur [91].

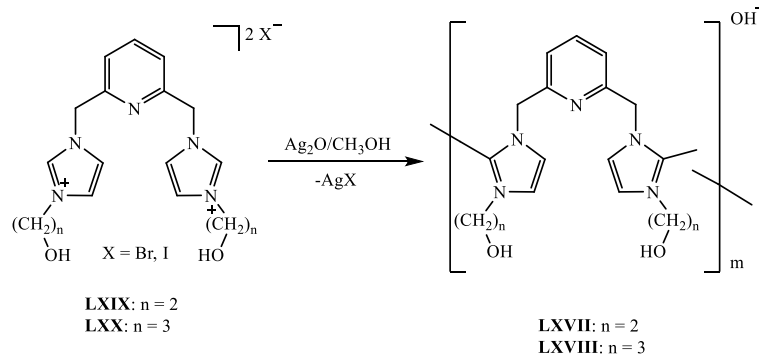


**Şekil 1.37:** LXIV-LXVI kompleksleri.

#### 1.5.4.4 Poly-NHC gümüş kompleksleri

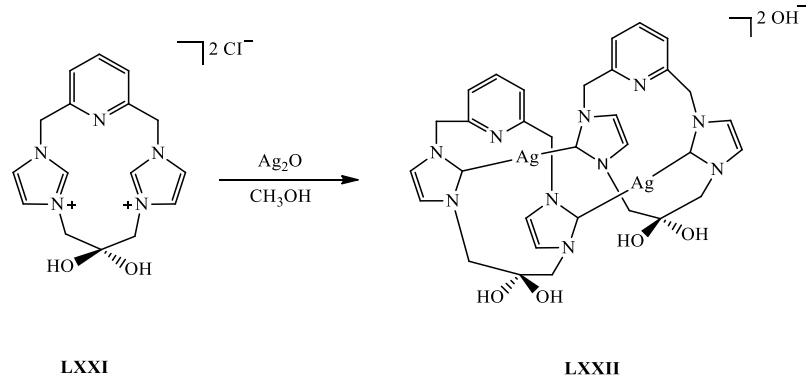
Gümüş, eski çağlardan beri insan sağlığını korumak amacıyla çeşitli şekillerde ve yaygın olarak kullanılan bir metaldir. Gümüş-NHC komplekslerinin birçoğunun oldukça iyi antimikroyal veya antikanser ajan olduğu bilinmekle birlikte, bu komplekslerin ilaç adayı olarak yüksek bir potansiyele sahip olduğu da kanıtlanmıştır. Ayrıca, çok sayıda metal-NHC kompleksi, Ag-NHC komplekslerinden transmetallasyon yoluyla kolayca hazırlanabilir. Bu nedenle Ag-NHC komplekslerinin kullanımı oldukça yaygındır [92,93].

Youngs ve arkadaşları, suda çözünür iki Ag-(bis-NHC) kompleksini (**LXVII** ve **LXVIII**), karşılık gelen bis-imidazolyum tuzlarının (**LXIX** ve **LXX**) Ag<sub>2</sub>O ile etkileştirilmesi sonucu sentezlemiştir (Şekil 1.38) [94].



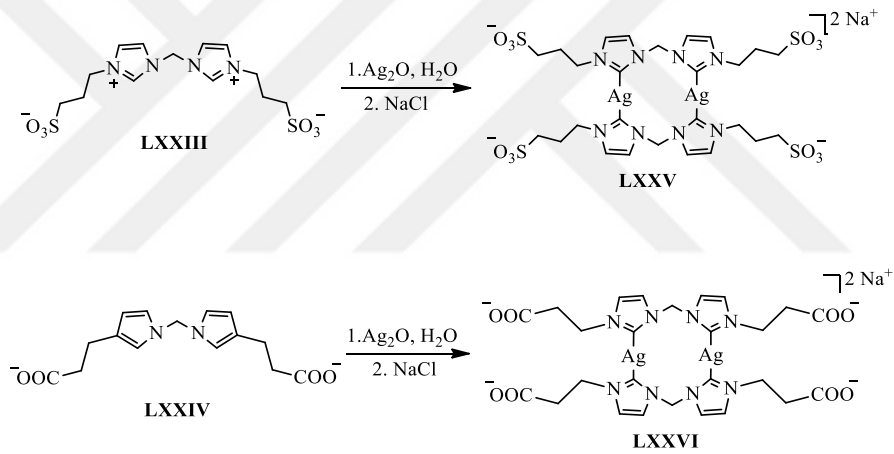
**Şekil 1.38:** Youngs'un suda çözünür Ag-(bis-NHC) kompleksleri.

Aynı araştırma grubu, imidazolyum tuzu **LXXI**'den bir Ag-NHC kompleksinin (**LXII**) sentezini de bildirmiştir (Şekil 1.39) [95].



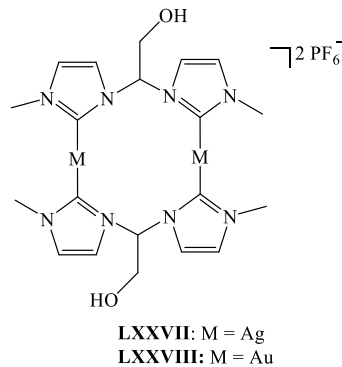
**Şekil 1.39:** İmidazolyum tuzu LXXI'den bir Ag-NHC kompleksi (LXXII) sentezi.

Papini ve arkadaşları, bis-imidazolyum tuzları **LXXIII** ve **LXXIV**'dan iki suda çözünür gümüş kompleksi (**LXXV** ve **LXXVI**) bildirmişlerdir (Şekil 1.40) [58].



**Şekil 1.40:** Suda çözünür LXXV ve LXXVI gümüş komplekslerinin sentezi.

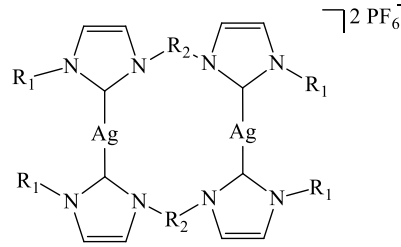
Kühn ve araştırma grubu tarafından 2015 yılında hidroksimetil ile fonksiyonelleştirilmiş metilen köprülü dinükleer Ag-(bis-NHC) **LXXVII** ve Au-(bis-NHC) **LXXVIII** kompleksleri bildirilmiştir (Şekil 1.41) [60].





**Şekil 1.41:** LXXVII ve LXXVIII kompleksleri.

Habib ve arkadaşları, dinükleer Ag-(bis-NHC) (**LXXIX-LXXXII**) komplekslerini Ag<sub>2</sub>O'nun metanol içerisinde uygun bis-imidazolyum tuzları ile tepkimesi sonucu sentezlemiştir (Şekil 1.42) [55]. Bu kompleksler sulu sistemlerde potansiyel antikanser ajanlar olarak incelenmiştir.



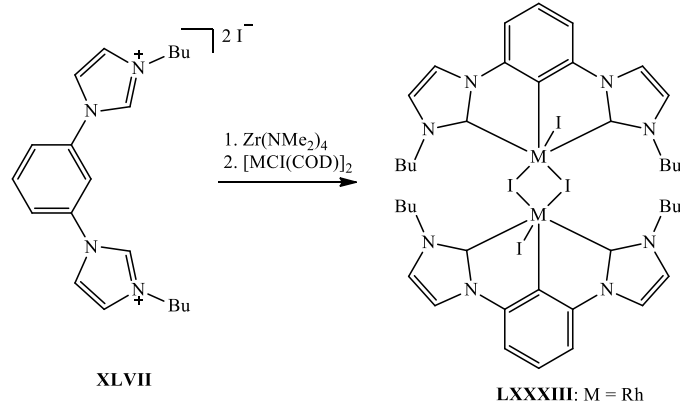
- LXXIX** : R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>  
**LXXX** : R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>  
**LXXXI** : R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = -1,3-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
**LXXXII** : R<sub>1</sub> = CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = -1,4-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**Şekil 1.42:** Ag-(bis-NHC) (LXXIX-LXXXII) kompleksleri.

**1.5.4.5 Poly-NHC ligandı içeren diğer metal kompleksleri**

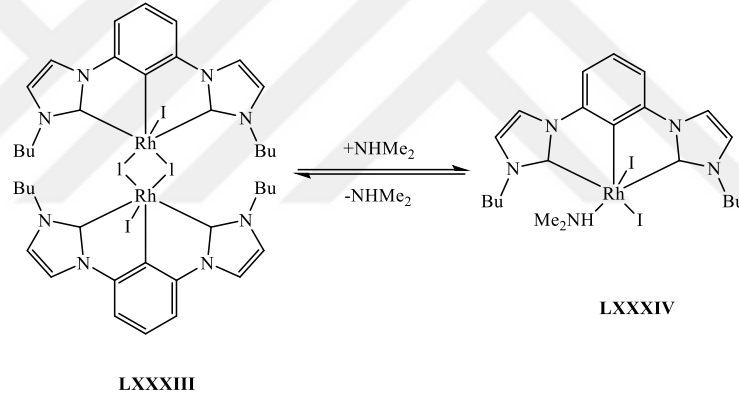
Poly-NHC ligandı içeren rodyum, rutenyum, nikel, ve platin kompleksleri yukarıda bahsedilen metal komplekslerine oranla literatürde daha az çalışılmıştır. Bununla birlikte az sayıda da olsa literatürde var olan bazı poly-NHC geçiş-metal kompleksleri aşağıda vurgulanmıştır.

Rodyum metali, NHC kompleksi oluşturma potansiyeline sahip çok aktif geçiş metallerinden biridir. Rh-NHC komplekslerinin iridyum-NHC komplekslerine çok benzediğine dikkat edilmelidir. Hollis ve arkadaşları, Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> bileşiği kullanarak transmetallasyon yöntemiyle bir Rh-NHC kompleksi (**LXXXIII**) sentezlemeyi başarmıştır (Şekil 1.43) [81].



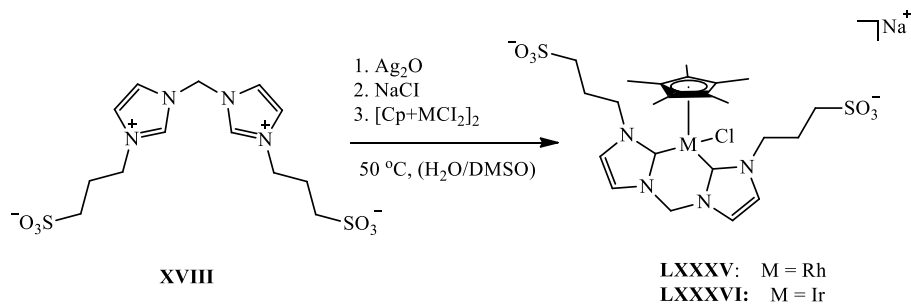
**Şekil 1.43:** Rh-NHC kompleksi (LXXXIII) sentezi.

Sentezlenen **LXXXIII** kompleksi, **LXXXIV** kompleksi ile denge halindedir ve **LXXXIII** kristallerinin oluşması sırasında yavaş buharlaştırma sırasında **LXXXIV** kompleksinden  $\text{NHMe}_2$ 'nin kaybedilmesiyle **LXXXVIII** oluşturulabilir (Şekil 1.44). **LXXXIII** kompleksinin kristalografik verileri literatürde mevcuttur.



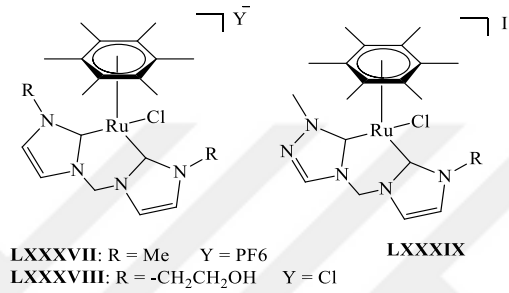
**Şekil 1.44:** LXXXIII kompleksi ve LXXXIV kompleksi arasındaki denge.

Jantke ve arkadaşları Rh-NHC kompleksi **LXXXV**'i, bis-imidazolyum tuzu **XVIII**'den yola çıkarak sentezledikleri Ag-NHC kompleksinden transmetallasyon yoluyla sentezlemişlerdir (Şekil 1.43). Kompleks,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, element analizi ve kütle spektroskopisi (ESI) ile karakterize edilmiştir (Şekil 1.45) [96].



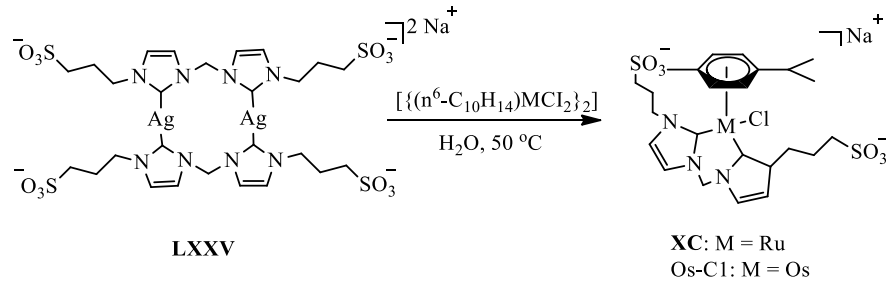
**Şekil 1.45:** LXXXV ve LXXXVI komplekslerinin sentezi.

Metal-NHC kompleksleri arasında, özellikle Ru-NHC kompleksleri geniş uygulama alanları nedeniyle uzun süredir ilgi odağı olmaktadır [54,97-105]. 2010'da Peris ve araştırma grubu, bis-imidazolyum tuzlarından Ru-(bis-NHC) (LXXXVII-LXXXIX) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.46). LXXXVII ve LXXXVIII kompleksleri, Ag-NHC komplekslerinden transmetalasyon yoluyla sentezlenirken, LXXXIX kompleksi klasik doğrudan sentez yöntemi olan bis-imidazolyum tuzlarının deprotonasyonu ile hazırlanmıştır [82].



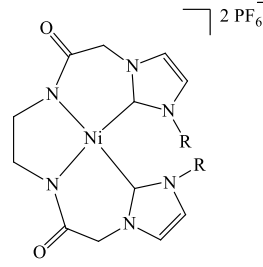
**Şekil 1.46:** Ru-(bisNHC) (LXXXVII-LXXXIX) komplekslerinin sentezi.

Kühn ve arkadaşları, sülfonat fonksiyonize LXXV gümüş-NHC kompleksini [RuCl<sub>2</sub>(*p*-simen)]<sub>2</sub> dimeri ile transmetalize ederek sudaki çözünürlüğü daha yüksek Ru-(bis-NHC) kompleksini (XC) sentezlemeyi başarmışlardır (Şekil 1.47) [96,106].



**Şekil 1.47:** Ru-(bis-NHC) kompleksinin (XC) sentezi.

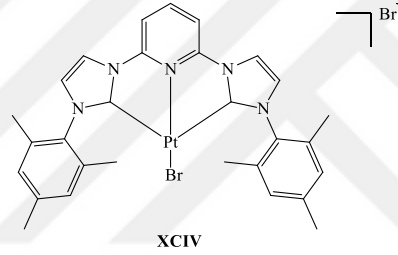
Son yirmi yıldır, nikel-NHC komplekslerinin organik bileşiklerin sentezine yönelik katalitik uygulamalarda yüksek aktivite gösterdiği bilinmektedir [107-113]. 2009'da Ray ve arkadaşları, benzer yapıdaki poly-NHC ligandlarından yola çıkarak bir dizi Ni-NHC kompleksi (XCI-XCIII) sentezlemişlerdir (Şekil 1.48).



XCI: R = Me  
 XCII: R = *i*Pr  
 XCIII: R = Bn

**Şekil 1.48:** Ni-NHC kompleksi (XCI-XCIII) sentezi.

NHC kimyası alanında, platin kompleksleri de önemli ölçüde ilgi çekmektedir. Limbach ve araştırma grubu 2011 yılında yaptığı çalışmalarda poly-NHC ligandı içeren bir Pt-NHC kompleksi (**XCIV**) sentezlemeyi başarmıştır (Şekil 1.49) [114,115].



**Şekil 1.49:** Pt-NHC kompleksinin (XCIV) sentezi.

### 1.5.5 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin uygulamaları

Poly-NHC metal komplekslerinin kimyası sadece karakteristik özelliklere sahip yeni komplekslerin hazırlanmasıyla sınırlı değildir, aynı zamanda bu komplekslerin çeşitli alanlardaki farklı uygulamaları da oldukça dikkat çekicidir. Kataliz, tüm NHC kompleksleri için her zaman ana uygulama alanı olduğu gibi, poly-NHC kompleksleri için de en önemli uygulama alanlarından biridir. Son zamanlarda poly-NHC kompleksleri ve bu komplekslerin katalizör olarak kullanımı hakkında oldukça fazla araştırma yapılmıştır [12,36,56,116-121].

Şimdiye kadar, poly-NHC geçiş metal kompleksleri tarafından katalizlenen tepkimeler üzerinde ayrıntılı bir mekanik çalışma yapılmamıştır. Çoğu durumda C-C çapraz-eşleşme tepkimeleri, hidrojenasyon, hidrasyon, vb. iyi bilinen katalitik

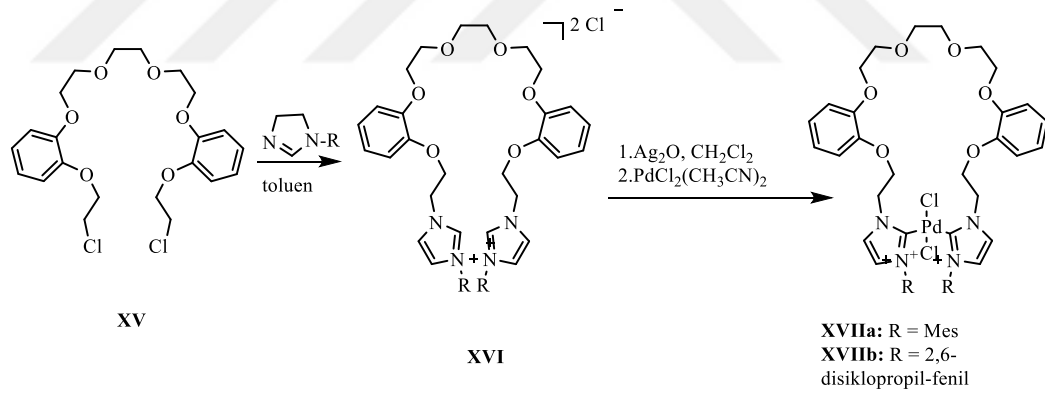
tepkimelerin NHC veya fosfin ligandına sahip geçiş metal katalizörleri ile organik çözücülerde bilinen mekanizmalara göre ilerlediği varsayılmıştır. Bununla birlikte, poly-NHC geçiş metal komplekslerinin kataliz uygulamalarının yanı sıra, son zamanlarda bu komplekslerin diğer önemli kullanım alanları olan foto-fiziksel ve medikal uygulamalar da yaygın bir şekilde kullanılmaya başlandığı bilinmektedir.

### 1.5.5.1 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin katalitik uygulamaları

Organometalik kimya ve kataliz alandaki geniş uygulamaları nedeniyle özellikle palladyum komplekslerinin kimyası her zaman çok büyük ilgi görmektedir. Bu nedenle poly-NHC palladyum komplekslerinin çok önemli bir bölümü C-C çapraz-eşleşme tepkimelerinde kullanılmıştır.

#### 1.5.5.1.1 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin C-C çapraz-eşleşme tepkimelerinde kullanımı

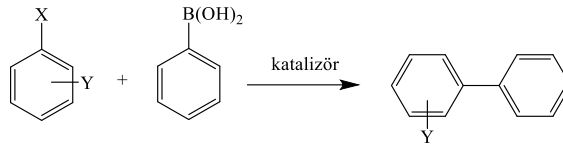
**XVIIa** ve **XVIIb** kompleksleri (Şekil 1.50), taç eter yapıdaki bis-NHC komplekslerinin ilk temsilcilerindendir.



**Şekil 1.50:** Taç eter yapıdaki bis-NHC kompleksi.

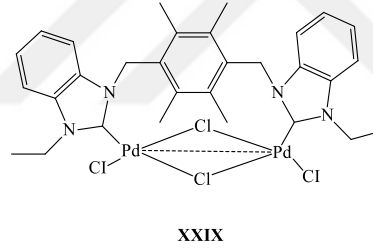
Her iki kompleks de hava ve neme karşı oldukça karardır ve Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme tepkimeleri için katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 1.51). **XVIIb** kompleksinin çeşitli aril bromürler ve fenilboronik asit için daha etkili bir katalizör olduğu bulunmuştur. Optimum koşullar olarak, %0.001-0.1 mol katalizör yüklemesi varlığında, çözücü olarak su, baz olarak ise *t*BuOK kullanılmış ve tepkime 100 °C'de gerçekleştirilmiştir. Katalitik tepkimelerde %99'a varan tepkime verimi ve 84.000'e kadar TON değeri elde edilmiştir. Tepkimenin mekanizması ile ilgili olarak, NHC ligandlarından birinin tepkime sırasında ayrıldığı ve metal üzerinde

koordinasyon boşluğu oluşturduğu düşünülmektedir. Kompleksin taç eter yapısı tepkimeyi etkilememiştir [68].



**Şekil 1.51:** Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme tepkimesi.

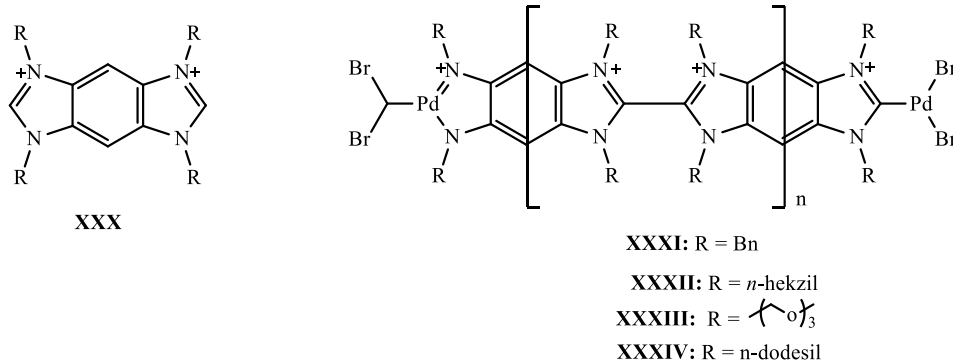
Aril halojenürler ve fenilboronik asit arasındaki çapraz-eşleşme tepkimeleri, havaya açık ortamda, 60 °C'de **XXIX** katalizörü (Şekil 1.52) varlığında denenmiş ve çözücü olarak MeOH/su (5:1) karışımı, baz olarak  $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$  kullanılarak çok iyi verimlerde çapraz-eşleşme ürünleri elde edilmiştir. Diğer tüm koşullar aynı tutularak yapılan denemelerde, çözücü olarak sadece su kullanıldığında %11 verim, MeOH:su (1:5) karışımı kullanıldığında ise %50 verim elde edilmiştir. Çözücü ortamının tepkime verimi üzerindeki bu etkisi katalizörün, substratların ve bazın metanolde daha iyi çözünebilmesiyle açıklanmıştır [73].



**XXIX**

**Şekil 1.52:** XXIX katalizörü.

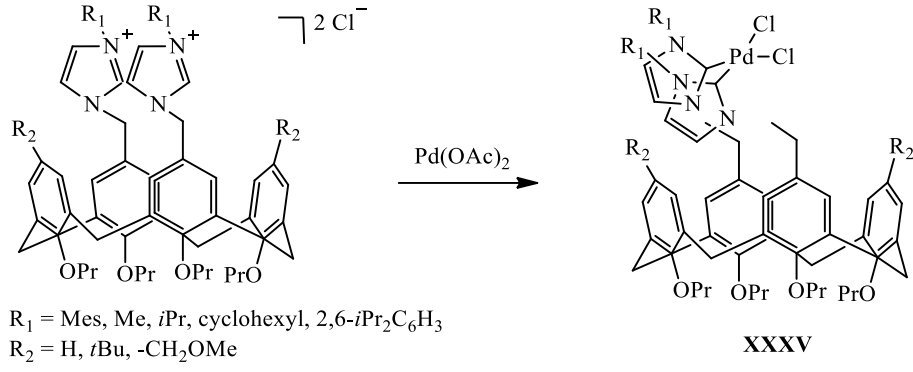
Organometalik polimerler **XXXI-XXXIV** (Şekil 1.53), aril halojenürler ve arilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmıştır. İlk NHC bazlı organometalik polimer **XXXI**, düşük katalizör yüklemesine rağmen aril klorürler ve hatta aril florürler için bile yüksek aktivite göstermiştir. Bu katalizör %0.05 mol katalizör yüklemesi ile 6 kez yeniden kullanılmış ve tepkimelerde %92'ye varan verimler elde edilmiştir [75].



**Şekil 1.53:** Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme tepkimelerinde kullanılan XXXI-XXXIV kompleksleri.

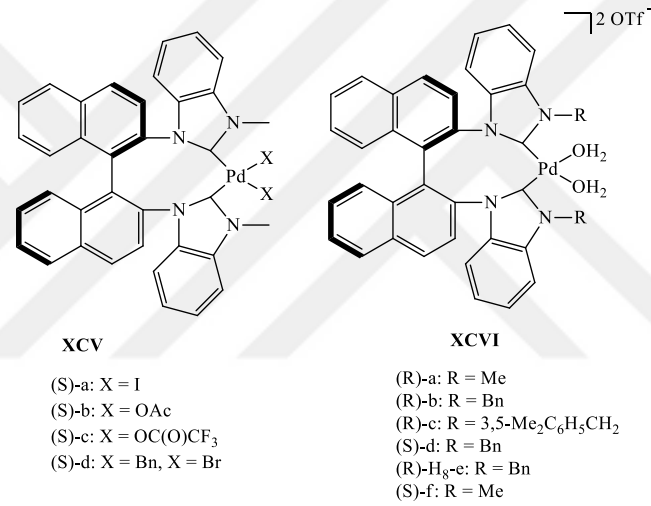
**XXXII** ve **XXXIII** kompleksleri karşılaştırıldığında, **XXXIII** kompleksinin çözücü olarak suda 60 °C'de %0.005 mol katalizör yüklemesi varlığında bile 3-bromoasetofenon ile etkili olduğu bulunmuştur. Bazı deneylerde eser miktarda palladyum nanopartiküllerinin oluşumu gözlenmiştir. **XXXIII** katalizörü, 7. kez tekrar kullanıldığında bile iyi verimler elde edilmiştir [35]. Yüksek oranda suda çözünür özelliğe sahip organometalik bir polimer olan **XXXIV** katalizörü, arilboronik asitler ve aril halojenürlerin (inert ve sterik olarak engellenmiş substratlar dahil) eşleşmesinde çözücü olarak suda, oda sıcaklığında ve düşük katalizör yüklemesi varlığında etkili sonuçlar göstermiştir. Sterik olarak engellenmiş substratlar için daha yüksek katalizör yüklemesinin ve sıcaklık artışının gerekli olduğu bulunmuştur. Hg ile yapılan katalizör zehirlenmesi deneyleri, **XXXIV**'ün katalitik aktivitesinin diğer üç organometalik polimer olan **XXXI-XXXIII**'ün aksine Pd nano yapılarının oluşumundan kaynaklanmadığını ortaya koymuştur [74].

**XXXV** Pd-NHC komplekslerinin (Şekil 1.54) 4-klorotoluen ile fenilboronik asit arasındaki çapraz eşleşme tepkimelerinde aktif katalizörler olduğu bulunmuştur. En iyi sonuçlar, %3 mol katalizör yüklemesi varlığında, 80 °C'de ve baz olarak Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile elde edilmiştir. Çözücü olarak, 1,4-dioksan veya 1,4-dioksan/su (1:1) karışımı denenmiştir. Fakat yapılan çalışmalarda su oranının arttırılmasının, çözünürlük problemleri nedeniyle verimin düşmesine neden olduğu gözlenmiştir [76].



**Şekil 1.54:** XXXV Pd-NHC kompleksinin sentezi.

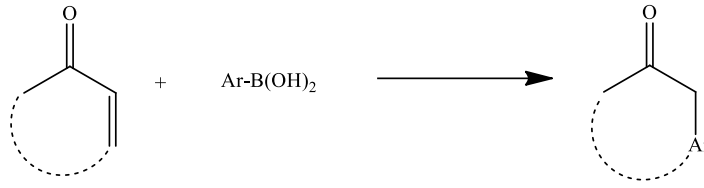
Kiral Pd-NHC kompleksleri **XCVa-c** (Şekil 1.55), siklik enonlara arilboronik asidin asimetrik katılmasında katalizör olarak kullanılmıştır.



**Şekil 1.55:** Kiral Pd-NHC kompleksleri.

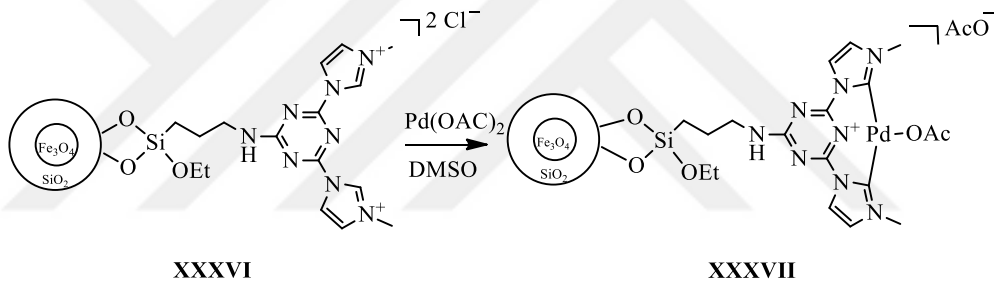
**XCVa** katalizörü düşük katalitik aktivite göstermiştir. **XCvb** ve **XCvc** katalizörleri için optimum koşullar olarak, % 40 mol KOH bazı varlığında, çözücü olarak THF/H<sub>2</sub>O (10:1) karışımı ve %3 mol katalizör yüklemesi seçilmiştir. Optimum koşullar altında, **XCvb** katalizörü, fenilboronik asit ve 2-sikloheksenon arasındaki tepkime %95 verimle ve %93'lük bir enantiyomerik fazlalık ile gerçekleştirilmiştir. **XCvc** katalizörü kullanıldığında verim %97, enantiyomerik fazlalık ise %97 olarak hesaplanmıştır. **XCvb** ve **XCvc** katalizörlerinin siklik enonlara arilboronik asidin asimetrik katılmasını katalizlemek için kullanılan ilk kiral Pd-NHC kompleksleri olduğuna dikkat edilmelidir (Şekil 1.56) [38,122].





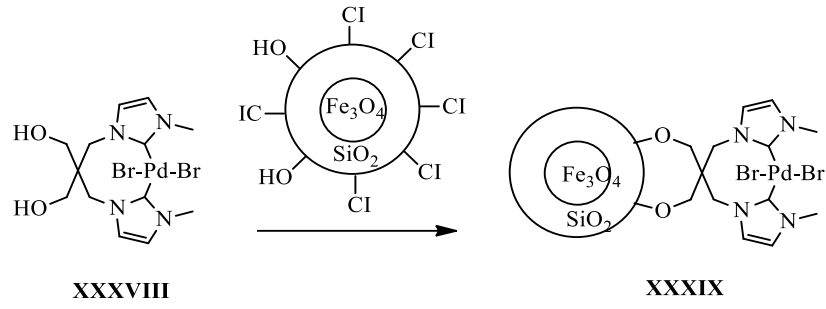
**Şekil 1.56:** Siklik enonlara arilboronik asitin asimetrik katılması.

Silika destekli manyetik nanopartikül temelli Pd-(bis-NHC) kompleksi **XXXVII** (Şekil 1.57), aril bromürler ve aril iyodürler kullanılarak arilboronik asitler ile Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme tepkimelerinde kullanılmış ve baz olarak  $K_2CO_3$ , çözücü olarak su/DMF (2:1) karışımı varlığında etkili sonuçlar alınmıştır. Katalizörün tepkime bittikten sonra ortamdaki çıkarılması basit bir mıknatıs kullanılarak yapılmıştır. **XXXVII** katalizörü tepkime ortamından çıkarılıp yıkandıktan sonra yedi döngüye kadar etkili bir şekilde kullanılmış ve böylece iyi bir geri dönüştürülebilirlik özelliği göstermiştir [77].



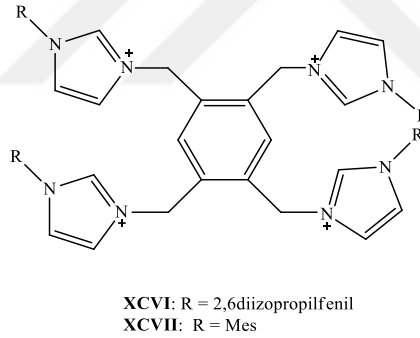
**Şekil 1.57:** Silika destekli manyetik nanopartikül temelli **XXXVII** Pd-(bis-NHC) kompleksi.

Aril halojenürlerin arilboronik asitlerle Suzuki-Miyaura C-C çapraz-eşleşmesi için katalizör olarak **XXXIX** katalizörü (Şekil 1.58) kullanıldığında, en iyi sonuçlar DMF/H<sub>2</sub>O (2:1) karışımı içerisinde, 80 °C'de, baz olarak  $K_2CO_3$  kullanıldığında ve %0.12 mol katalizör yüklemesi varlığında elde edilmiştir. Çözücü olarak sadece DMF veya sadece H<sub>2</sub>O içeren denemelerde etkili sonuçlar alınamamıştır. **XXXIX** katalizörü 6. kez tekrar kullanıldığında bile %88'lik bir verim gözlenmiş ve kompleksin yeniden kullanılabilirlik özelliğine sahip olduğunu kanıtlamıştır [78].



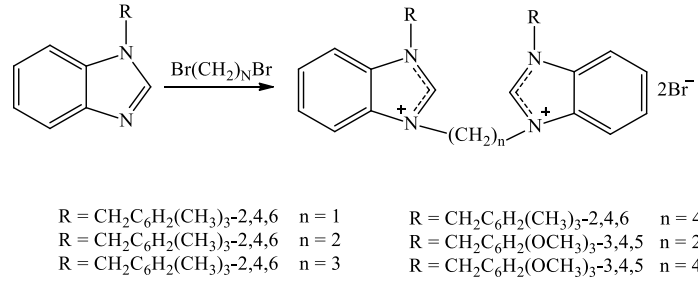
**Şekil 1.58:** XXXVIII kompleksinden XXXIX kompleksinin sentezi.

2003 yılında Zhang ve araştırma grubu, Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme tepkimelerine kullanılmak üzere tetradentat NHC öncülleri olan **XCVI** ve **XCVII**'i sentezlemiştir (Şekil 1.59). Bu NHC öncülleri, aril bromürler ve fenilboronik asit arasındaki çapraz eşleşme tepkimelerinde Pd(OAc)<sub>2</sub> ile *in situ* koşullarda sulu etanol veya *n*-butanol içerisinde etkileştirilmiş gayet iyi verimler elde edilmiştir. Benzer deneyler, **XCIV** ligand öncülünün Pd(OAc)<sub>2</sub> ile *in situ* koşullarda suda tepkimeye sokulmasıyla da gerçekleştirilmiştir, ancak tüm denemeler Pd siyahı oluşumu ile sonuçlanmış ve iyi verimler elde edilememiştir [123].



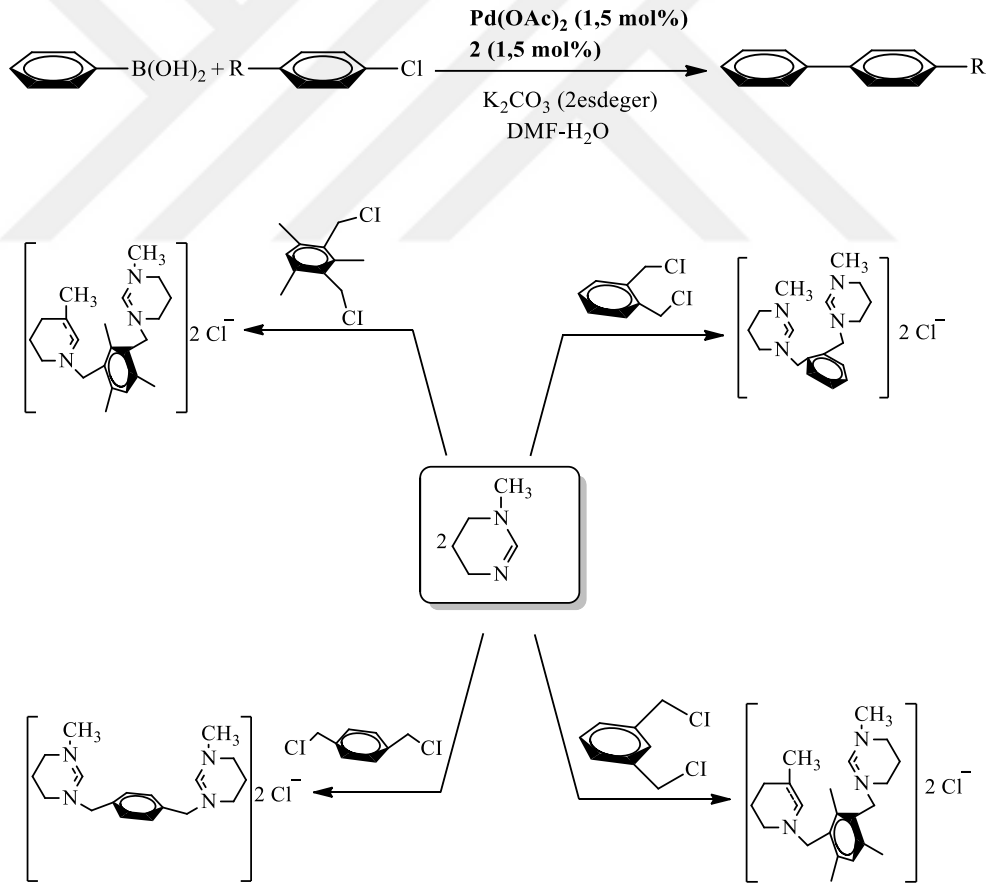
**Şekil 1.59:** XCVI ve XCVII ligandlarının genel yapısı.

2006 yılında Özdemir ve arkadaşları tarafından bir dizi alkil köprülü bis-benzimidazolyum tuzu sentezlenmiştir. Sentezlenen bis-benzimidazolyum tuzlarının Pd(OAc)<sub>2</sub> ile *in situ* koşullarda etkileştirilmesiyle elde edilen katalitik sistem Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck çapraz-eşleşme tepkimelerinde kullanılmıştır (Şekil 1.60) [124].



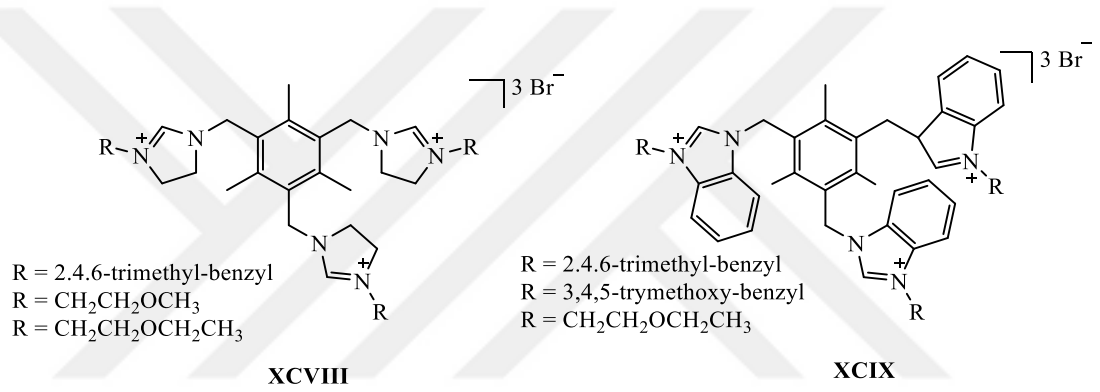
**Şekil 1.60:** Alkil köprülü bis-benzimidazolium tuzlarının Pd(OAc)<sub>2</sub> ile Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck çapraz-eşleşme tepkimelerinde kullanımı.

2007 yılında Özdemir ve çalışma arkadaşları, poly-NHC öncülü olarak bir dizi bis-tetrahidropirimidinyum tuzu sentezlemiştir. Sentezlenen bis-tetrahidropirimidinyum tuzlarının Pd(OAc)<sub>2</sub> ile *in situ* koşullarda etkileştirilmesiyle elde edilen Pd-(bis-NHC) kompleksleri Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme tepkimesinde kullanılmıştır (Şekil 1.61) [125].

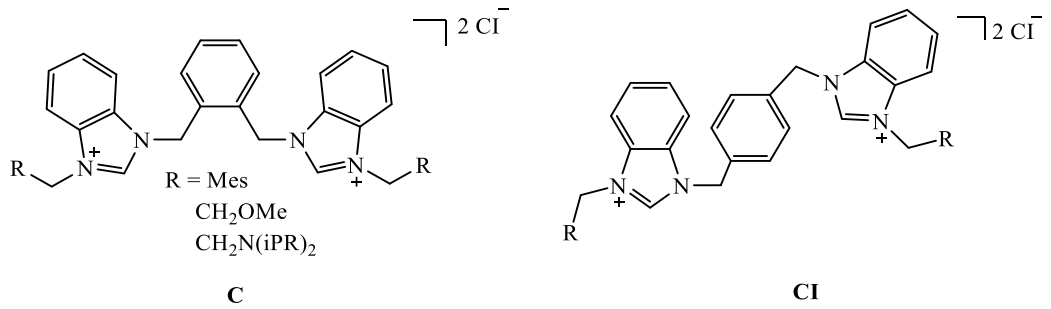


**Şekil 1.61:** Bis-tetrahidropirimidinyum tuzlarının Pd(OAc)<sub>2</sub> ile Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme tepkimesinde kullanımı.

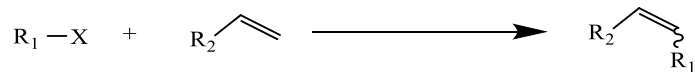
2009 yılında Özdemir ve araştırma grubu, tridentat NHC öncülleri **XCVIII**, **XCIX**'yi (Şekil 1.62) ve bidentat NHC öncülleri **C**, **CI**'u sentezlemiştir (Şekil 1.62). Sentezlenen NHC öncülleri Pd(OAc)<sub>2</sub> ile etkileştirilerek elde edilen katalitik sistem aril bromürler ve stiren arasındaki Mizoroki-Heck çapraz-eşleşme tepkimelerinde kullanılmıştır (Şekil 1.54). Pd-NHC katalizörleri, azolyum tuzlarının Pd(OAc)<sub>2</sub> ile *in situ* koşullarda etkileştirilmesi sonucu üretilmiştir. Tepkimelerde çözücü sistemi olarak su/DMF (1:1) karışımı kullanılmıştır. Gerçekleştirilen denemelerde Pd(OAc)<sub>2</sub> ve azolyum tuzunun *in situ* koşullarda kullanılmasının, Pd(OAc)<sub>2</sub>'ın tek başına kullanımından daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur. Substrat olarak aril klorürlerle de eşleşme tepkimeleri denenmiş, ancak istenen verimler elde edilememiştir [61,126].



**Şekil 1.62:** XCVIII ve XCIX ligandları.



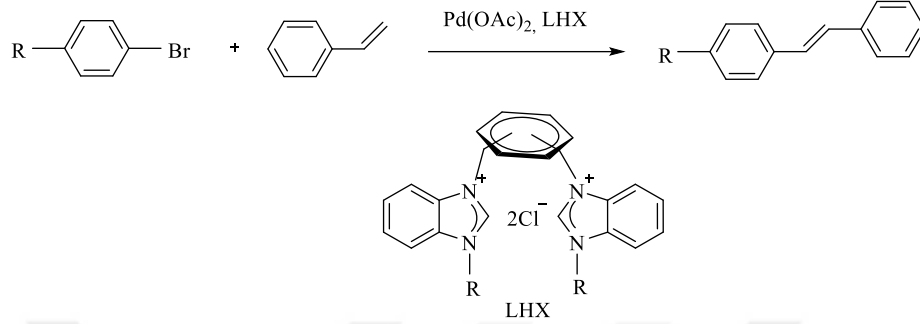
**Şekil 1.63:** XCIX ve C ligandları.



**Şekil 1.64:** Aril bromürler ve stiren arasındaki Mizoroki-Heck çapraz-eşleşme tepkimesi.

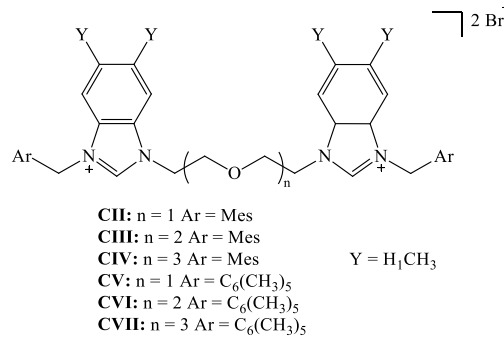
2009 yılında Özdemir ve çalışma grubu, poly-NHC öncülleri olarak ksilil köprülü bis-benzimidazolyum tuzları sentezlemiştir. Sentezlenen NHC öncülleri

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$  ile *in situ* koşullarda etkileştirilerek elde edilen katalitik sistem aril bromürler ve stiren arasındaki Mizoroki-Heck çapraz-eşleşme tepkimelerinde kullanılmıştır (Şekil 1.65) [127].



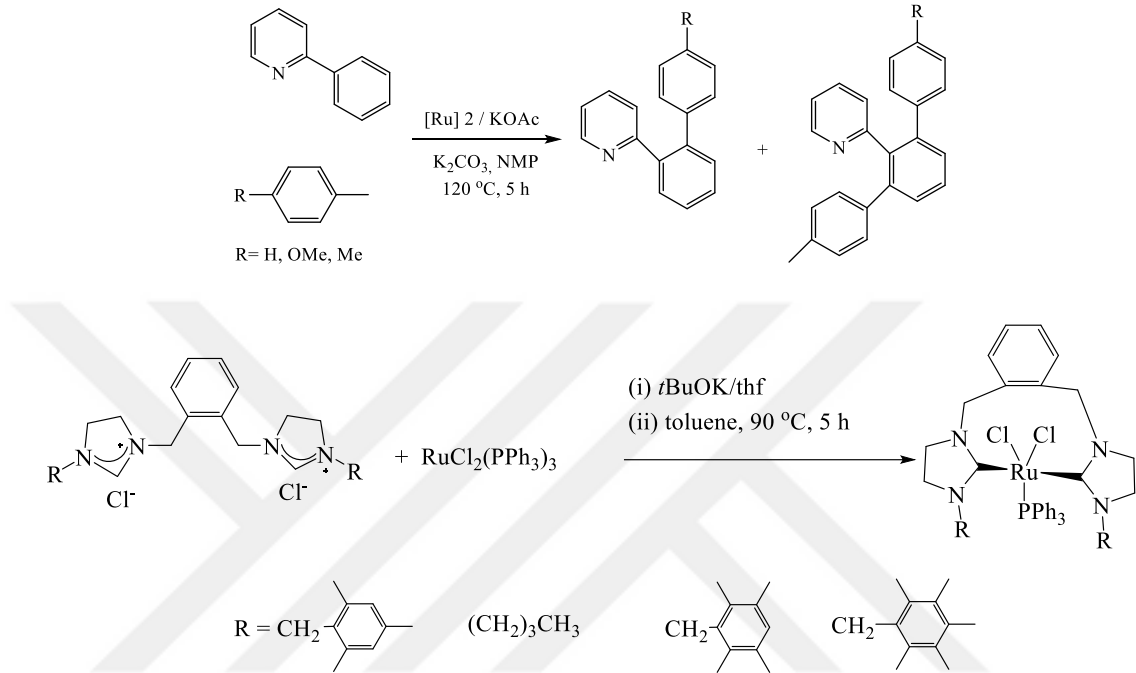
**Şekil 1.65:** Ksilil köprülü bis-benzimidazolyum tuzlarının  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  ile Mizoroki-Heck çapraz-eşleşme tepkimesinde kullanımı

2009 yılında Gülcemal ve arkadaşları tarafından bir dizi *N*-oligoeter sübstitüe bis-benzimidazolyum tuzları **CII-CVII** sentezlenmiştir (Şekil 1.66). Bu tuzlar  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  ile *in situ* koşullarda etkileştirilerek *p*-bromoasetofenon ve stiren arasındaki Mizoroki-Heck çapraz-eşleşme tepkimelerinde kullanılmıştır. Tepkimede baz olarak  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ve çözücü olarak su kullanılmış ve deneyler 100 °C'de gerçekleştirilmiştir. Tüm tuzların  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  ile *in situ* koşullarda genel olarak iyi verim sağladığı bulunmuştur. Ancak benzimidazol halkasının 5 ve 6 konumlarında metil gruplarının bulunduğu, sübstitüyent olarak pentametilfenil gruplarının bağlı olduğu ve daha uzun bir oligo(oksietilen) zincirine sahip olan ( $n = 3$ ) tuzların daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür [128].



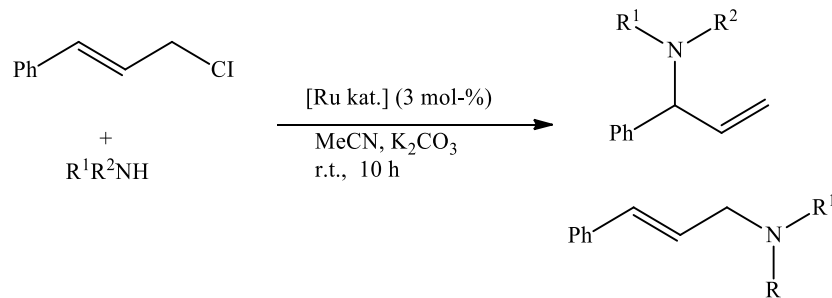
**Şekil 1.66:** CII-CVII ligandları.

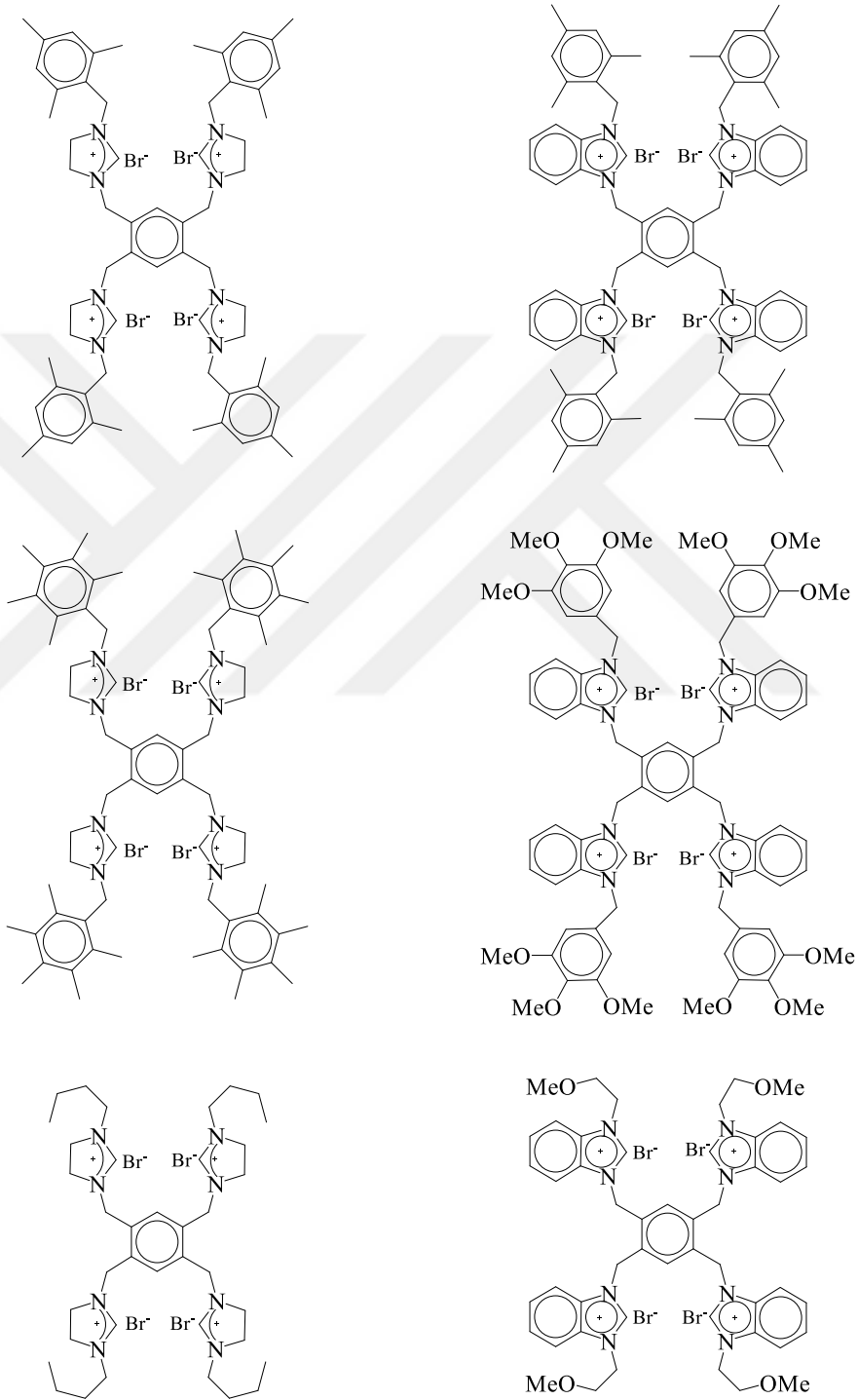
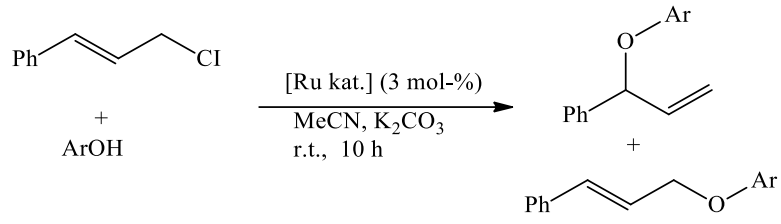
2009 yılında Özdemir ve arkadaşları, poly-NHC öncülleri olarak *o*-ksilil köprülü bis-imidazolinium tuzlarından yola çıkarak bir dizi Ru-(bis-NHC) kompleksleri sentezlemiş ve yapılarını karakterize etmiştir. Sentezlenen Ru-(bis-NHC) kompleksleri 2-fenilpridin ve aril klorürler arasındaki arilasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 1.67) [129].



**Şekil 1.67:** Ru-(bis-NHC) komplekslerinin 2-fenilpridin arilasyonunda kullanımı.

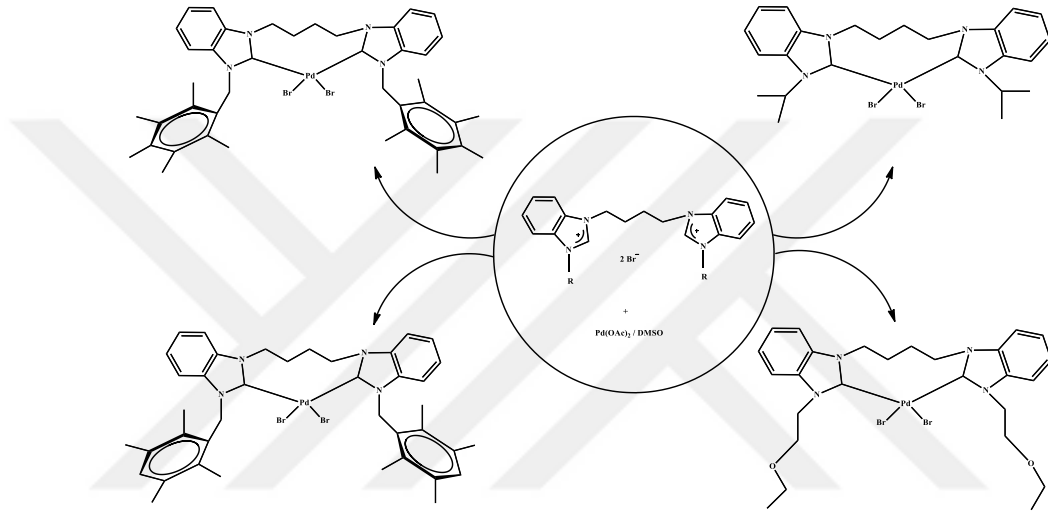
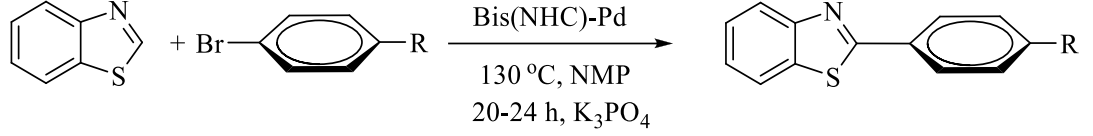
2010 yılında Özdemir ve arkadaşları, tetradentat-NHC öncülleri olarak tetrakis-imidazolinium ve tetrakis-benzimidazolyum tuzları sentezlemiş ve yapılarını karakterize etmiştir. Sentezlenen tetradentat-NHC öncülleri  $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$  dimeri ile *in situ* koşullarda etkileştirilerek elde edilen katalitik sistem rutenyum katalizli allilasyon tepkimelerinde kullanılmıştır (Şekil 1.68) [130].





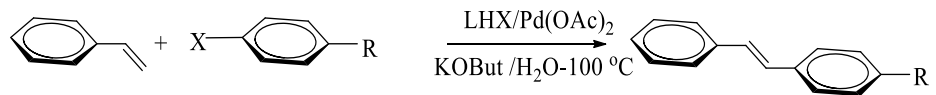
**Şekil 1.68:** Tetradentat-NHC öncüllerinin rutenyum katalizli allilasyon tepkimelerinde kullanımı.

2011 yılında Özdemir ve araştırma grubu, poly-NHC öncülleri olarak bütülen köprülü bis-benzimidazolyum tuzlarından yola çıkarak bir dizi Pd-(bis-NHC) kompleksleri sentezlemiş ve yapılarını karakterize etmiştir. Sentezlenen Pd-(bis-NHC) kompleksleri benzotiyazol ve aril bromürler arasındaki direkt arilasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 1.69) [131].

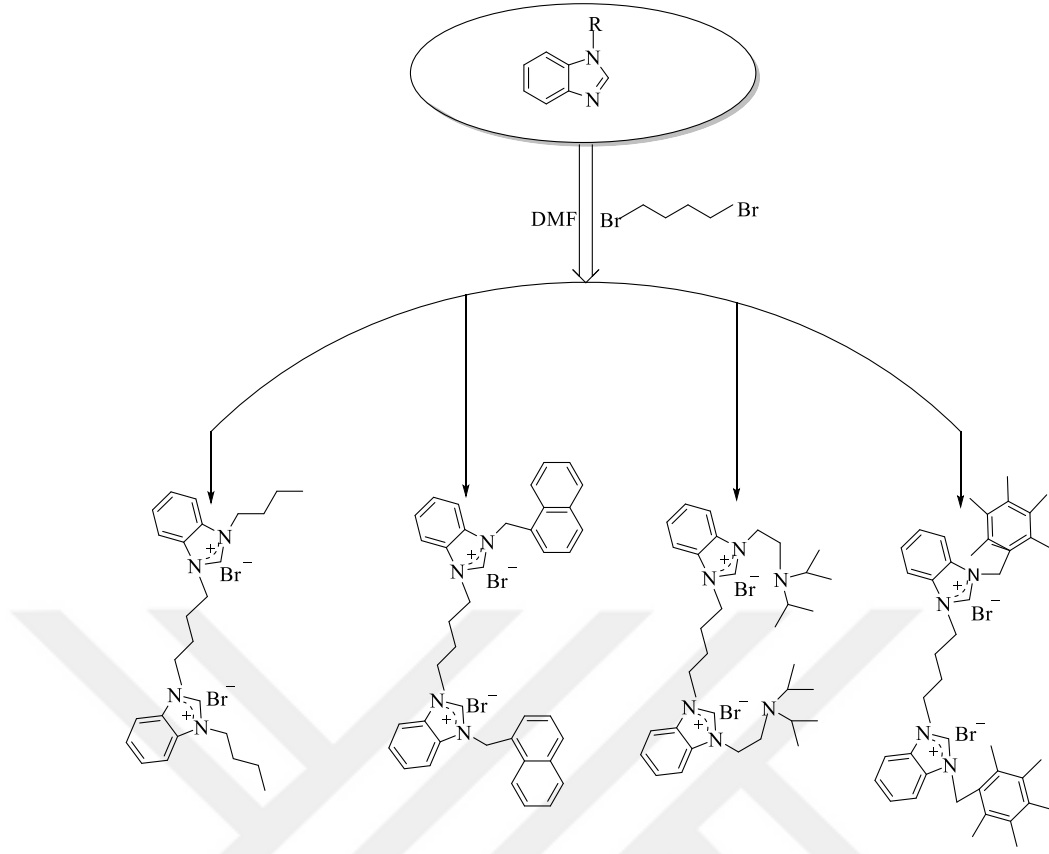


**Şekil 1.69:** Bütülen köprülü Pd-(bis-NHC) komplekslerinin benzotiyazolün aril bromürlerle direkt arilasyonunda kullanımı.

2012 yılında Özdemir ve çalışma grubu, poly-NHC öncülleri olarak bütülen köprülü bis-benzimidazolyum tuzları sentezlemiştir. Sentezlenen NHC öncülleri Pd(OAc)<sub>2</sub> ile *in situ* koşullarda etkileştirilerek elde edilen katalitik sistem aril bromürler ve stiren arasındaki Mizoroki-Heck çapraz-eşleşme tepkimelerinde kullanılmıştır (Şekil 1.70) [132].

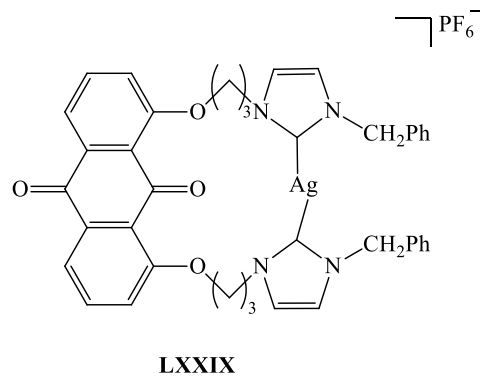






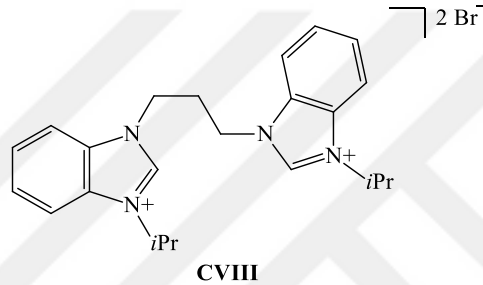
**Şekil 1.70:** Bütülen köprülü bis-benzimidazolyum tuzlarının Pd(OAc)<sub>2</sub> ile Mizoroki-Heck çapraz-eşleşme tepkimesinde kullanımı.

2013 yılında, Ag-NHC kompleksi **LXXIX** (Şekil 1.71) ve palladyum kaynağı olarak [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] kompleksinin *in situ* koşullarda etkileştirilmesiyle elde edilen taç eter yapıya sahip Pd-NHC kompleksi, Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmıştır. Su içinde faz transfer katalizörü olarak TBAB ve baz olarak K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O ilavesinin, arilboronik asitler ve aril halojenürler için iyi verimler sağladığı bulunmuştur. Gümüş kompleksi veya Pd kaynağı olmadan yapılan kontrol deneylerinde beklenen verimler elde edilememiştir [133].



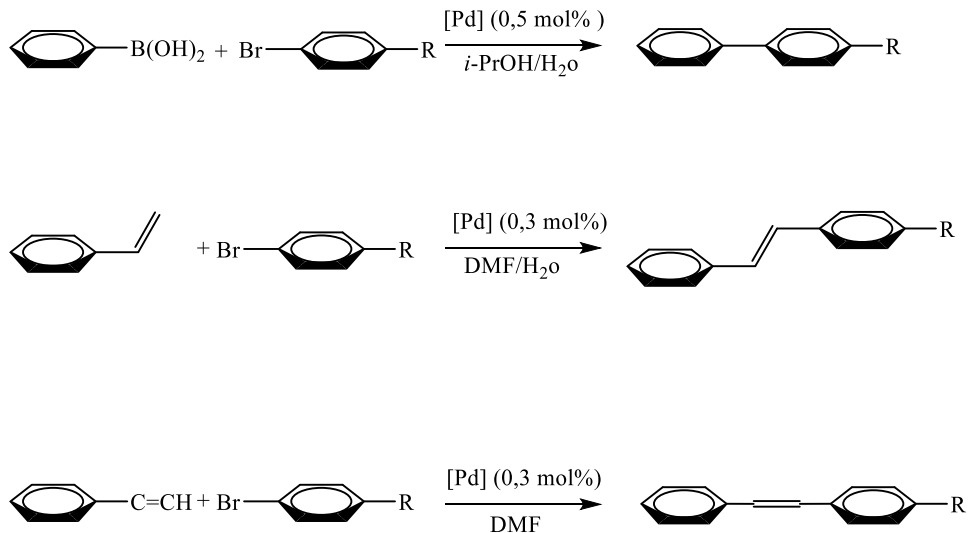
**Şekil 1.71:** Taç eter yapıya sahip LXXIX kompleksi.

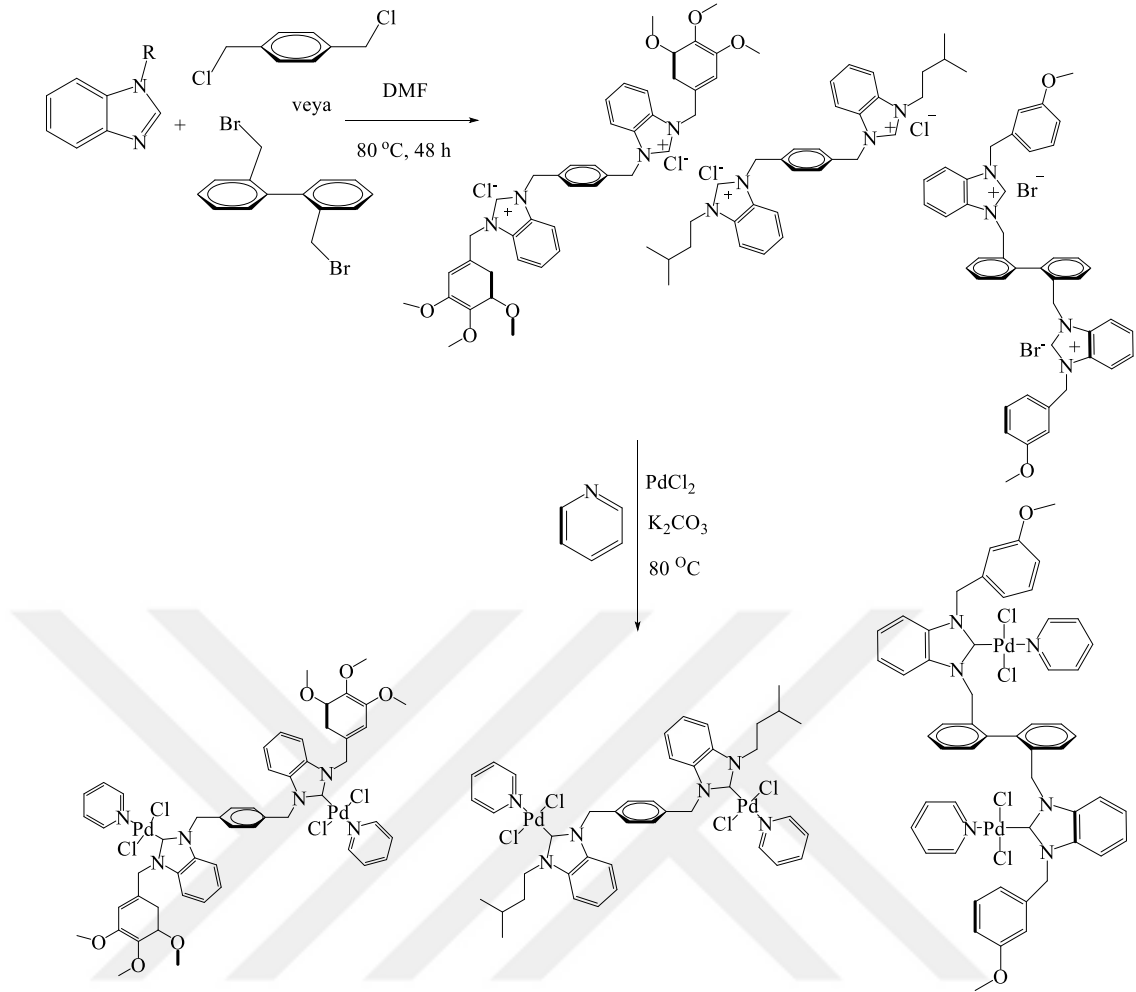
2017'de Lin ve arkadaşları, bidentat NHC tuzu **CVIII**'yi sentezlemişlerdir (Şekil 1.72). Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme tepkimelerinde Pd(OAc)<sub>2</sub> ile **CVIII** tuzununun *in situ* koşullarda etkileştirilmesi ile hazırlanan Pd-NHC kompleksi su/*t*BuOH (4:6) karışımı içinde, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O bazı ile etkileyici sonuçlar (%99'a kadar) sergilemiştir. Deneyler çözücü olarak yalnızca su ile yapıldığında, iyi verimlerin sadece yüksek sıcaklıkta elde edildiği görülmüştür. Ancak birinci döngüde Pd siyahının oluşması nedeniyle tekrar eden döngü deneylerinde geri dönüştürülmüş katalizörün aktivitesinin azalması nedeniyle verim de düşmüştür [134].



**Şekil 1.72:** CVIII ligandının yapısı.

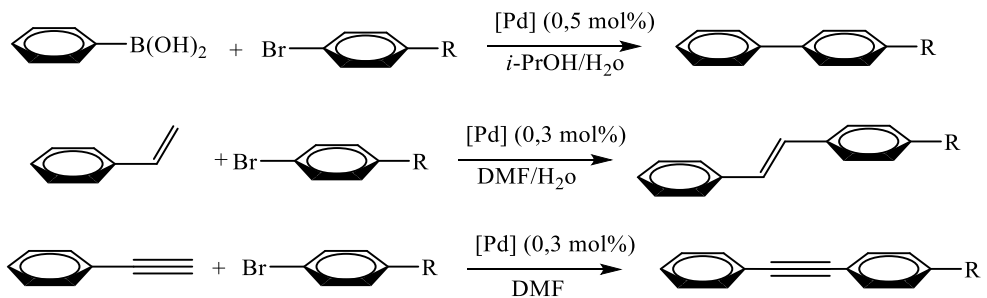
2019 yılında Özdemir ve arkadaşları tarafından köprülü bis-benzimidazolium tuzlarından yola çıkarak bir dizi PEPPSI tipi palladyum kompleksi sentezlenmiş ve yapıları karakterize edilmiştir. Sentezlenen PEPPSI tipi palladyum kompleksi Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck ve Sonogashira-Hagihara çapraz-eşleşme tepkimelerinde kullanılmıştır (Şekil 1.73) [135].

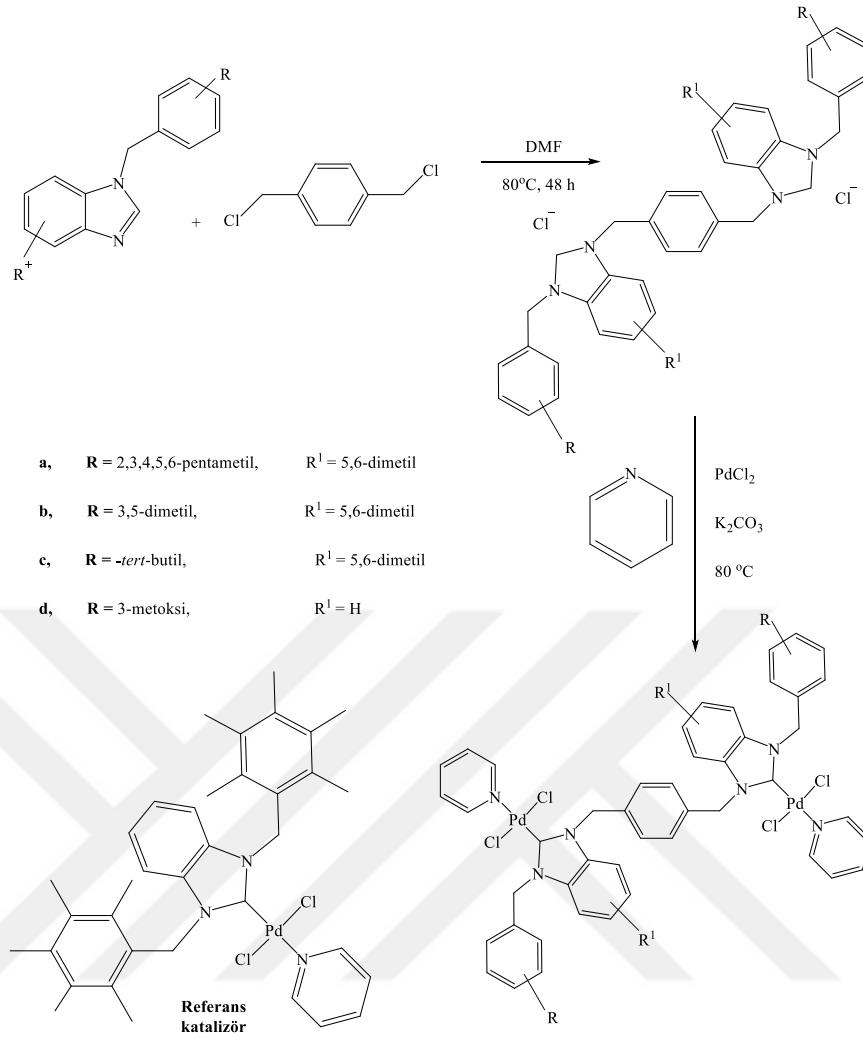




**Şekil 1.73:** Poly-NHC ligandı içeren PEPPSI tipi palladyum komplekslerinin Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck ve Sonogashira-Hagihara tepkimelerinde kullanımı.

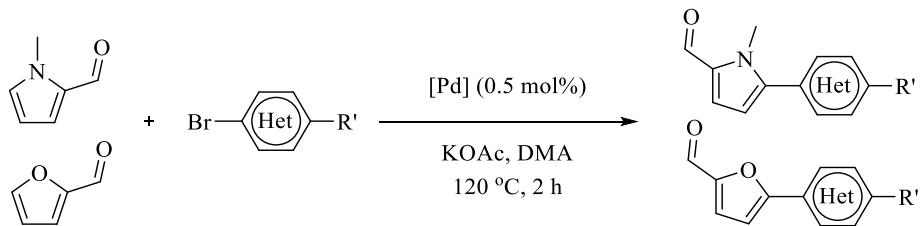
2019 yılında Özdemir ve çalışma grubu tarafından *p*-ksilen köprülü bis-benzimidazolyum tuzlarından yola çıkarak bir dizi PEPPSI tipi palladyum kompleksi sentezlenmiş ve yapıları karakterize edilmiştir. Sentezlenen PEPPSI tipi palladyum kompleksi Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck ve Sonogashira-Hagihara çapraz-eşleşme tepkimelerinde kullanılmıştır (Şekil 1.74) [136].

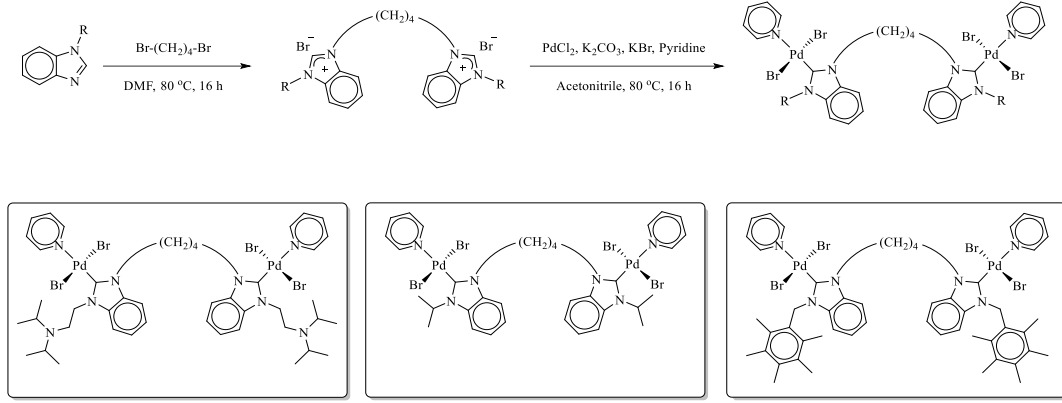




**Şekil 1.74:** *p*-Ksilen köprülü NHC ligandı içeren PEPPSI tipi palladyum komplekslerinin Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck ve Sonogashira-Hagihara tepkimelerinde kullanımı.

2020 yılında Özdemir ve arkadaşları tarafından bütülen köprülü bis-benzimidazolium tuzlarından yola çıkarak bir dizi PEPPSI tipi palladyum kompleksi sentezlenmiş ve yapıları karakterize edilmiştir. Sentezlenen PEPPSI tipi palladyum kompleksi 2-sübstitüye pirol ve furan bileşiklerinin aril bromürlerle direkt C5 arilasyonunda kullanılmıştır (Şekil 1.75) [137].

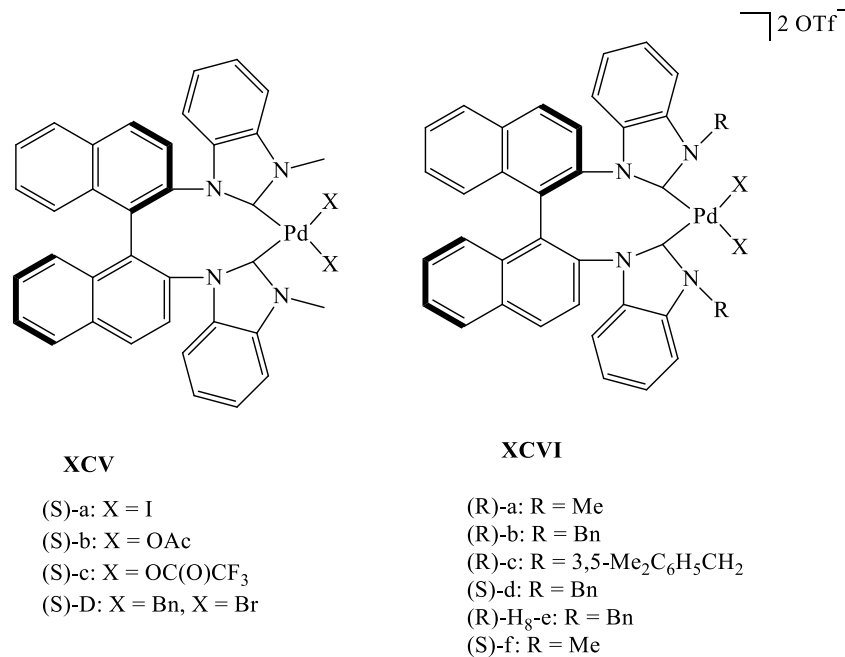




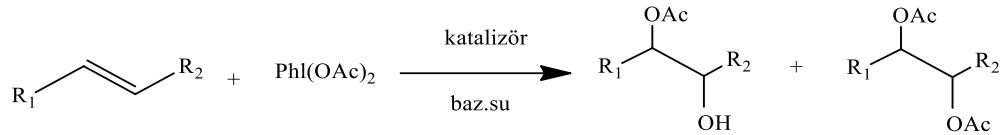
**Şekil 1.75:** Bütilen köprülü NHC ligandı içeren PEPSI tipi palladyum komplekslerinin 2-süstitüye pirol ve furanın aril bromürlerle direkt C5 arilasyonunda kullanımı.

### 1.5.5.1.2 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin oksidasyon tepkimelerinde kullanımı

Pd-(bis-NHC) kompleksleri **XCV** ve **XCVI** (Şekil 1.76) alkenlerin sudaki dioksijenasyonunun katalizlenmesi için kullanılmıştır (Şekil 1.77). **XCVI** katalizörü *trans*-stilben ile %90 *syn*-diastereoseçicilik ile %63 izole ürün verirken, en aktif katalizör olarak bulunmuştur. Susuz koşullar altında gerçekleştirilen kontrol deneyleri, diasetat ürününün seçici oluşumuyla sonuçlanmıştır. Beklendiği gibi, su ilavesi hidroksiasetat ürün oluşumu için çok önemlidir [138].

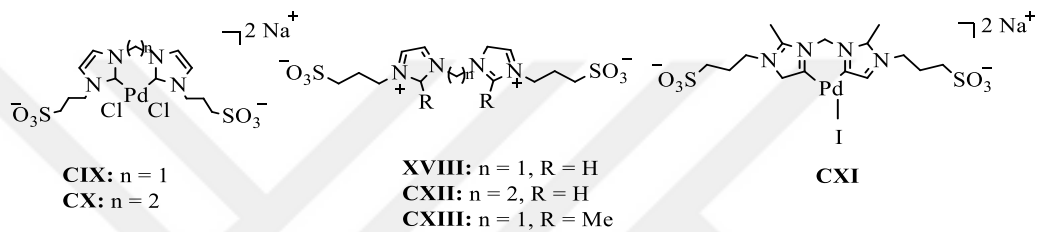


**Şekil 1.76:** Pd-(bis-NHC) kompleksleri XCV ve XCVI

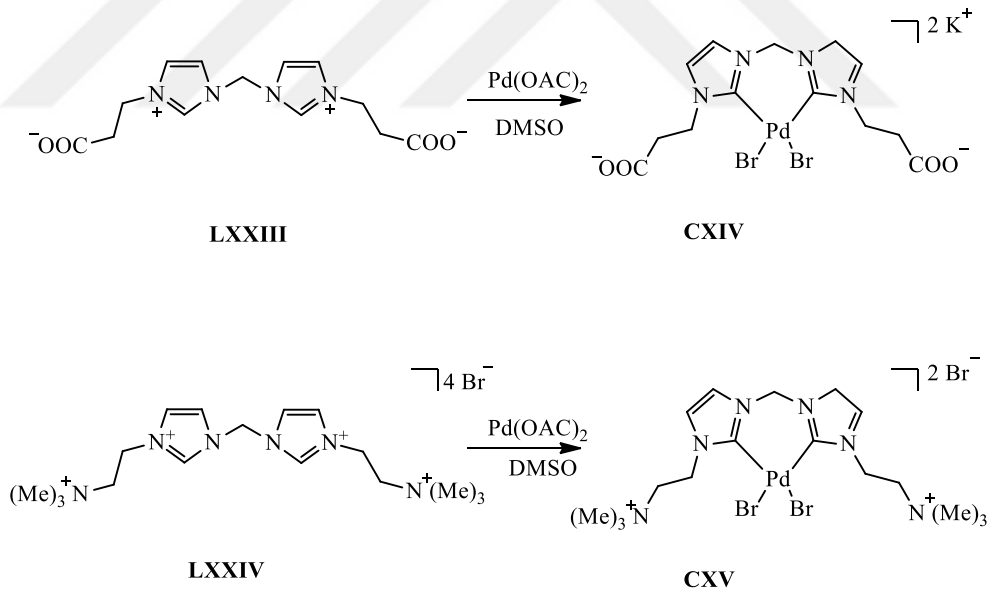


**Şekil 1.77:** Alkenlerin sudaki katalitik dioksijenasyonu.

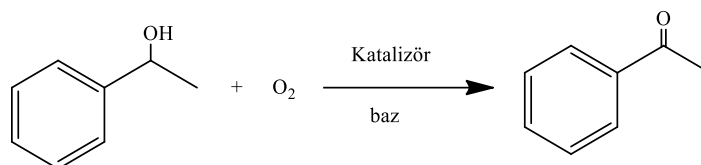
Kelat yapıları bis-karben kompleksleri, **CIX-CXIII** (Şekil 1.78, Şekil 1.79) moleküler oksijenin yükseltgen olarak kullanıldığı 1-feniletanolün sudaki oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 1.80). **CIX** kompleksinin 100 °C'de, 15 saat süreyle, 2 bar oksijen basıncı altında ve %0.25 mol katalizör yüklemesi ile tam dönüşüm sağlayan en aktif katalizör olduğu bulunmuştur [57].



**Şekil 1.78:** Kelat yapıları bis-karben kompleksleri.



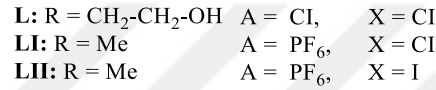
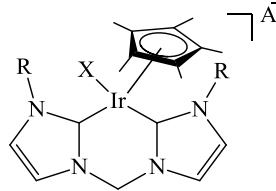
**Şekil 1.79:** CXIV ve CXV komplekslerinin sentezi.



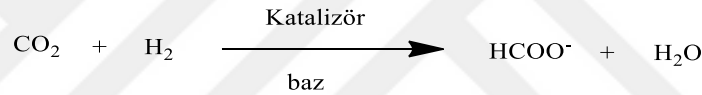
**Şekil 1.80:** 1-Feniletanolün sudaki katalitik oksidasyonu.

### 1.5.5.1.3 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin hidrojenasyon, transfer hidrojenasyon ve H-D değişimi tepkimelerinde kullanımı

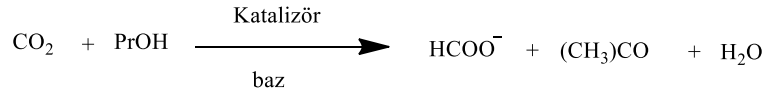
Ir-NHC kompleksleri **L** ve **LI** (Şekil 1.81), CO<sub>2</sub>'nin indirgenmesinde hidrojen kaynağı olarak hem moleküler hidrojen (Şekil 1.82), hem de alkol varlığında 1 M KOH<sub>(aq)</sub> içerisinde kullanılmıştır (Şekil 1.84).



Şekil 1.81: Ir-NHC kompleksleri L ve LI.



Şekil 1.82: Karbondioksitin hidrojen varlığında katalitik indirgenmesi.



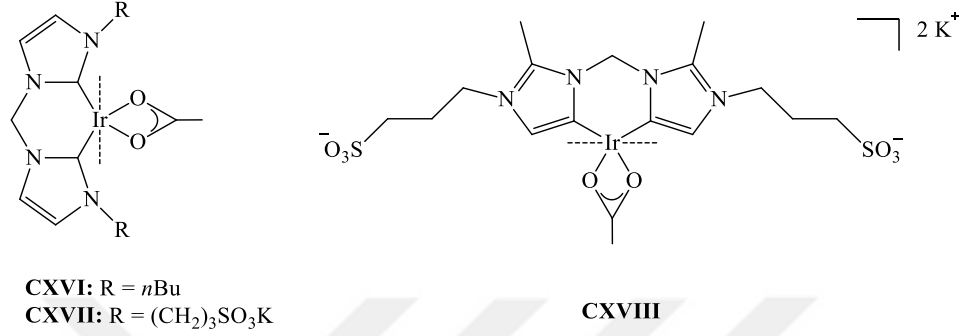
Şekil 1.83: Karbondioksitin alkol varlığında katalitik indirgenmesi.

CO<sub>2</sub>'nin hidrojenasyonu, 80 °C'de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (1:1) karışımı (60 bara kadar) kullanılarak yapılmıştır. **LI** kompleksi, 2M KOH<sub>(aq)</sub> kullanıldığında **L** kompleksinden daha iyi sonuçlar vermiştir. **L** kompleksi yalnızca yüksek sıcaklıkta etkili sonuçlar vermiştir. Karbon dioksitin *i*PrOH ile transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında, her iki kompleks daha yüksek sıcaklıklarda bile başarılı sonuçlar verememiştir [82,83].

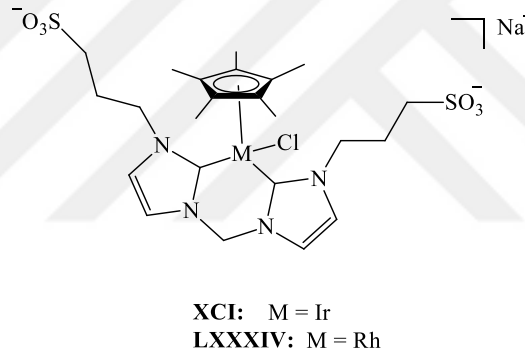
### 1.5.5.1.4 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin dehidrojenasyon tepkimelerinde kullanımı

**CXVII** (Şekil 34), **LXXXIX** (Şekil 1.64) ve **CXVIII** (Şekil 1.84) kompleksleri su/gliserol (1:1) karışımında ve 150 °C sıcaklıkta gliserolün laktik aside

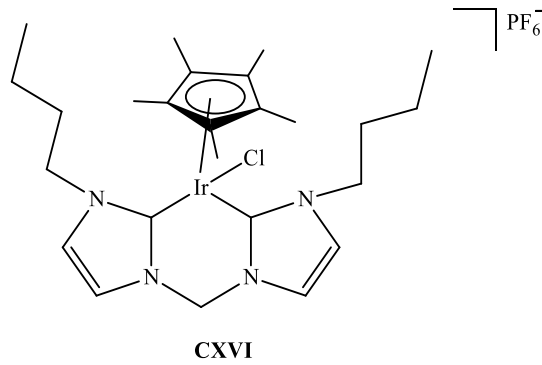
katalitik dönüşümünde katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 1.85). Bu koşullarda **CXVIII** kompleksinin, diğer iki kompleksten yarı yarıya daha az aktif olduğu gözlenmiştir. Tepkime klasik mikrodalga yöntemiyle gerçekleştirildiğinde, aynı koşullar altında katalizör ömrü değişmeksizin TOF değerinde önemli bir artış sağlanmıştır [87].



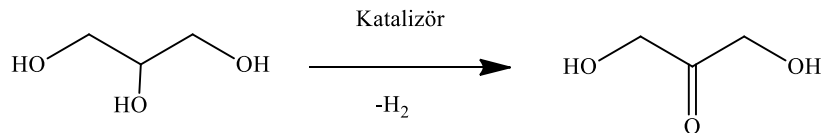
**Şekil 1.84:** CVXIII kompleksi.



**Şekil 1.85:** XCI kompleksi.



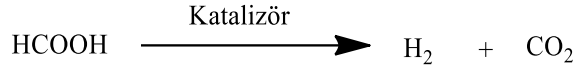
**Şekil 1.86:** CXVI kompleksi.





**Şekil 1.87:** Gliserol'ün laktik aside katalitik dönüşümü.

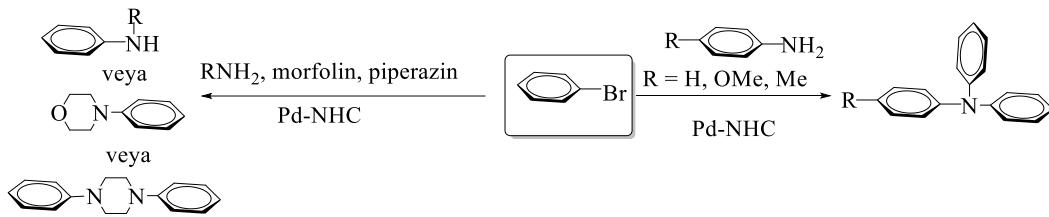
2009 yılında Kühn ve araştırma grubu, yukarıda bahsedilen Ir-NHC kompleksi **XCI**'un (Şekil 1.87) sulu çözeltisini formik asidin ayrışması ve hidrojenin salınması için bir katalizör olarak test etmiştir (Şekil 1.88). **XCI** katalizörünün 80 °C'de ve 1 mM katalizör konsantrasyonunda 50 h<sup>-1</sup> TOF değeri ile oldukça aktif olduğu bulunmuştur [96].

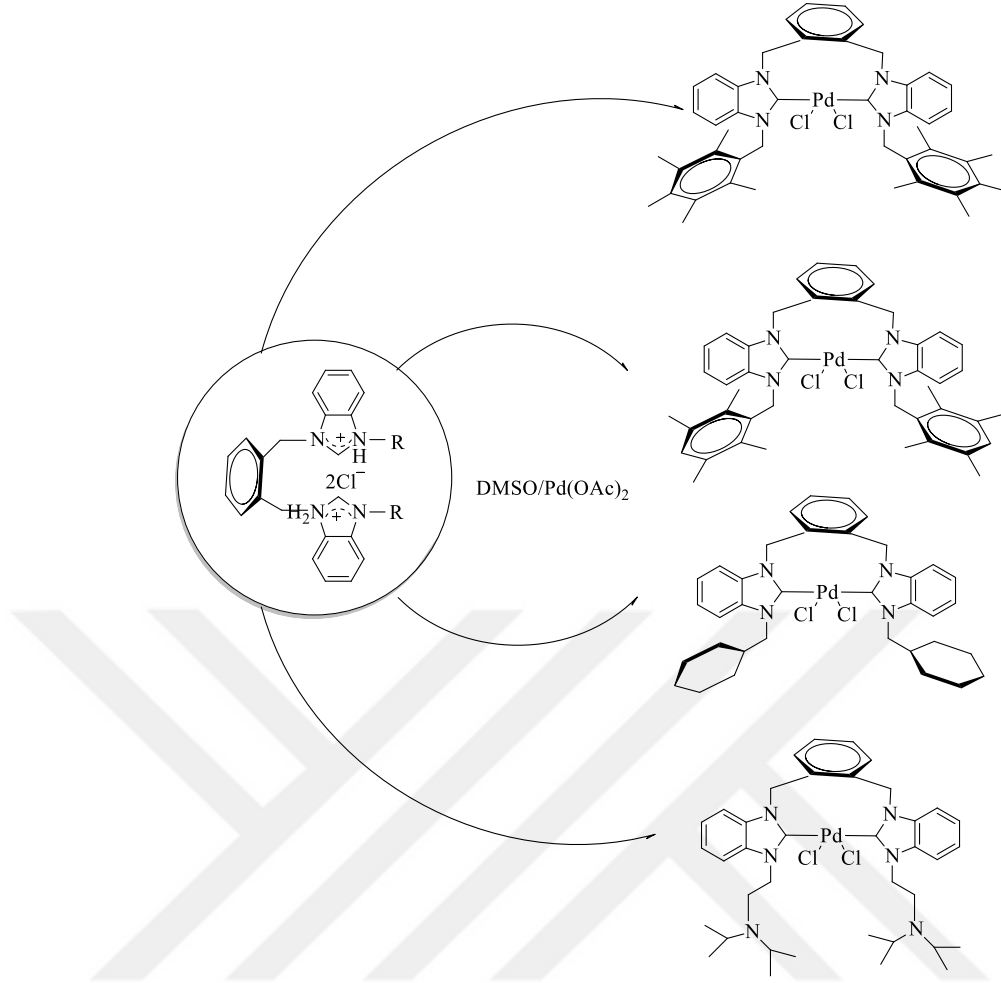


**Şekil 1.88:** Formik asidin katalitik ayrışması.

### 1.5.5.1.5 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin aminasyon, hidroaminasyon ve hidrosilasyon tepkimelerinde kullanımı

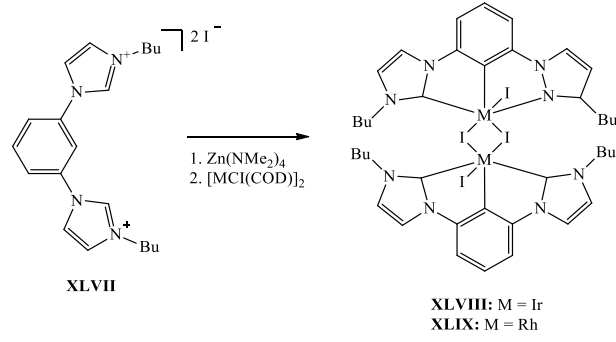
2011 yılında Özdemir ve arkadaşları, poly-NHC öncülleri olarak *o*-ksilil köprülü bis-imidazolinyum tuzlarından yola çıkarak bir dizi Pd-(bis-NHC) kompleksleri sentezlemiş ve yapılarını karakterize etmiştir. Sentezlenen Pd-(bis-NHC) kompleksleri aril aminler ve brombenzen arasındaki Buchwald-Hartwig aminasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 1.89) [139].



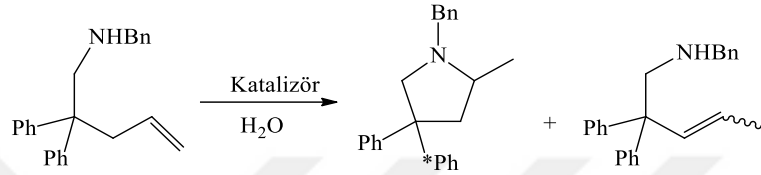


**Şekil 1.89:** Pd-(bis-NHC) komplekslerinin Buchwald-Hartwig aminasyonunda kullanımı.

CCC-NHC kısaçap tipi Ir-NHC kompleksi **XLVIII**'nin (Şekil 1.90), ikincil aminlerin su içinde aktifleştirilmemiş alkenlerle moleküller arası hidroaminasyonunda ve siklizasyonunda etkili bir katalizör olduğu bulunmuştur. %2.5 mol **XLVIII** katalizörü varlığında, aminoalken **S1**, eser miktarda **P2** oluşumu ile birlikte %98'den fazla **P1** ürünü vermiştir (Şekil 1.90). Katalizörün sudaki aktivitesinin THF, benzen veya toluen gibi çözücülerdekine benzer olduğu daha sonra yapılan testler sonucunda bulunmuştur [81].

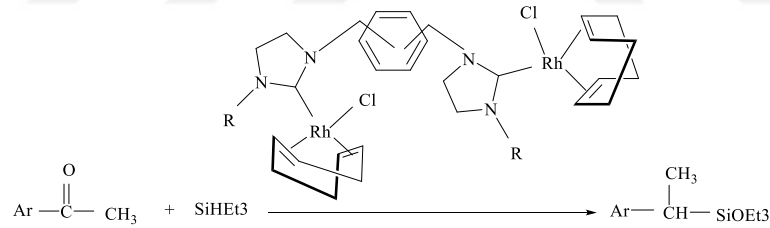


**Şekil 1.90:** CCC-NHC kıskaç tipi Ir-NHC kompleksi XLIII.



**Şekil 1.91:** İkincil aminlerin aktifleştirilmemiş alkenlerle su içinde moleküller arası hidroaminasyonu ve siklizasyonu.

2008 yılında Özdemir ve çalışma grubu, ksilil köprülü rodyum-NHC kompleksleri sentezlemiş ve hazırladıkları bu kompleksleri hidrosilasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanmıştır (Şekil 1.92) [140].



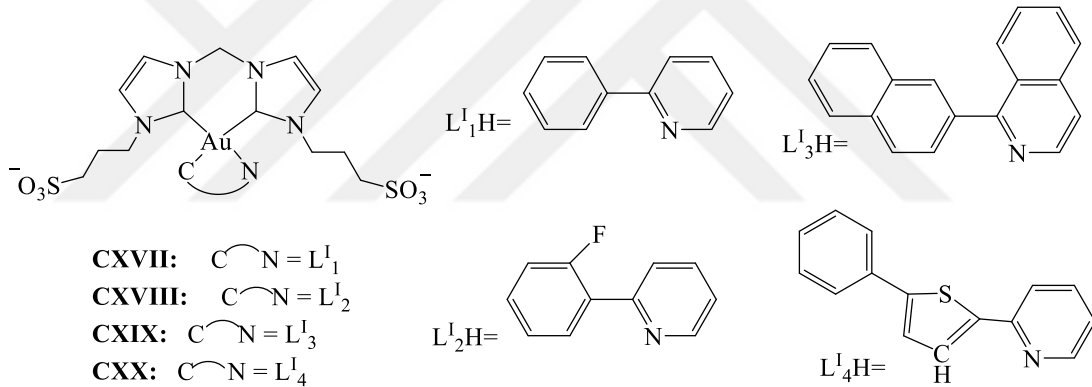
**Şekil 1.92:** Ksilil köprülü rodyum-NHC komplekslerinin hidrosilasyon tepkimelerinde kullanımı.

### 1.5.5.2 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin foto-fizik uygulamaları

Fotoluminesans hızla büyüyen bir araştırma alanıdır ve günümüzde organometalik kimya alanında çalışan araştırmacılar, NHC ligandlarının ve ilgili metal komplekslerinin foto-fiziksel özellikleriyle de yakından ilgilenmektedir. Metal-NHC komplekslerindeki, NHC ligandlarının yüksek kabiliyete sahip olması beklenir ve bu ligandların güçlü  $\sigma$ -donör özelliklerinin, yüksek enerji emisyonları ile doğrudan ilişkili olduğuna inanılmaktadır. Literatürde NHC komplekslerinin foto-fiziksel özelliklerinin araştırıldığı oldukça az araştırma vardır. Bu alanda

gerçekleştirilmiş sınırlı sayıdaki çalışmada ise periyodik tablonun özellikle 7-11. grupları arasında yer alan d-blok metallerinin foto-fiziksel özellikler sergilediği vurgulanmıştır [141,142].

**CXVII-CXX** Au-NHC komplekslerinin (Şekil 1.93), oda sıcaklığında gazdan arındırılmış su içerisinde lüminesans özellik sergilediği bulunmuştur. Bu kompleksler arasında **CXXI** kompleksi %10.1'lik en yüksek emisyon kuantum verimini, 57 ms'ye karşılık gelen emisyon ömrü ile sergilemiştir. **CXVII** ve **CXIX** komplekslerinin emisyonlarının oksijen-queching çalışması da yapılmış ve fosforesan özelliklerinin oksijen varlığında belirgin bir şekilde düştüğü, ancak floresan özelliklerinin aynı kaldığı bulunmuştur. Dolayısıyla, bu kompleksler oksijenin oransal olarak algılanmasında yararlı olabilir. Ayrıca, suda iyi çözünürlüğe sahip olmasından dolayı, bu kompleksler biyolojik ortamda da oksijen algılama ve benzeri uygulamalarda kullanılabilir [143].

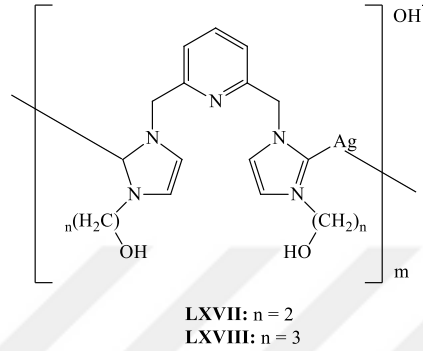


**Şekil 1.93:** Foto-fiziksel özelliğe sahip CXVII-CXX Au-NHC kompleksleri.

### 1.5.5.3 Poly-NHC geçiş metal komplekslerinin medikal uygulamaları

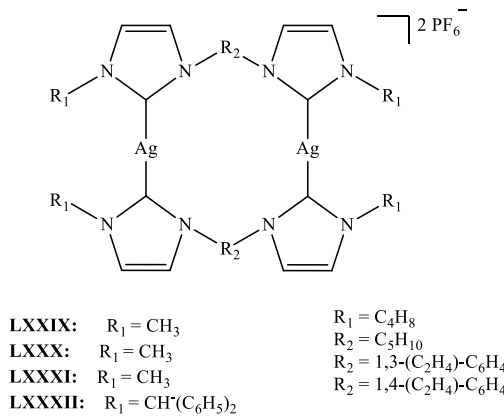
Poly-NHC komplekslerinin biyoorganometalik kimya alanındaki uygulamaları henüz yeni gelişmekte birlikte, bu bileşiklerin medikal uygulamaları halen keşfedilmemiş alanlardan biri olarak da düşünülebilir. Bu nedenle henüz çok fazla çalışmanın yapılmadığı araştırma alanlarından biri olarak araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Yüksek kararlılık ve fonksiyonelize edilebilme kolaylığı, metal-NHC komplekslerini yeni metalo-ilaçların geliştirilmesi için potansiyel medikal ajanlar haline getirmektedir [121,144-150].

**LXVII** ve **LXVIII** kompleksleri (Şekil 1.94), *E. coli*, *S. aureus* ve *P. aeruginosa* gibi çeşitli mikrobiyal organizmalara karşı antimikrobiyal aktivite gösteren poly-NHC ligandına sahip ilk gümüş kompleksleridir. Minimum inhibitör konsantrasyonlarına (MIC) dayanarak, bileşiklerin AgNO<sub>3</sub>'ten daha düşük bakteri konsantrasyonunda bile daha iyi antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur [94].



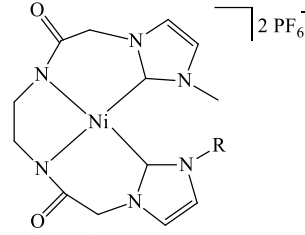
**Şekil 1.94:** LXVII ve LXVIII kompleksleri.

Habib ve arkadaşları, insan meme kanseri hücresi (MDA-MB-2312) ve kolon kanseri hücrelerine (HCT-116) karşı antikanser ajanlar olarak **LXXIX-LXXXII** komplekslerini test etmişlerdir (Şekil 1.95) [55]. Yapılan çalışmalarda NHC ligandlarının Ag<sup>+</sup> iyonu ile güçlü koordinasyonunun yüksek sitotoksik aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca aril bağlayıcısının yanı sıra, bağlayıcının zincir uzunluğunun artmasının incelenen hücre hatlarına karşı gümüş komplekslerinin sitotoksik potansiyelini arttırdığı da bulunmuştur. Bu durum aynı zamanda Ag-(bis-NHC) komplekslerinin sürece dahil olması anlamı da taşımaktadır.



**Şekil 1.95:** LXXIX-LXXXII kompleksleri.

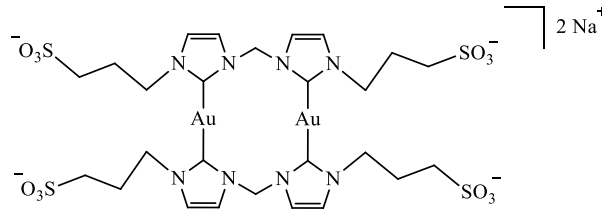
**XCI-XCIII** kompleksleri (Şekil 1.96), Ni(II) bileşiklerinin toksisitesi üzerindeki kompleksleşmenin etkisini incelemek için hazırlanmıştır. Yüksek miktarlarda Ni(II) canlı organizmalar için oldukça toksiktir. Bu çalışmada NHC ligandlarının tetradentat yapısı nedeniyle metal merkezinin toksisitesinin önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle, bu tip NHC ligandları Ni toksisitesini azaltmak için kullanılabilir [151].



XCI: R = Me  
XCII: R = *i*Pr  
XCIII: R = Bn

**Şekil 1.96:** XCI-XCIII kompleksleri.

2017 yılında, suda çözünabilir özelliği yüksek bir altın kompleksi olan **CXXI**, bir antitümör ajanı olarak bildirilmiştir (Şekil 1.97). Bu kompleks, insan yumurtalık hücreleri üzerinde yaşam beklentisi analizleri (MTT) yöntemiyle incelenmiş, ancak etkisiz olduğu bulunmuştur [152].



CXXI

**Şekil 1.97:** CXXIV kompleksinin yapısı.

## 1.6 Çalışmanın Amacı

*N*-Heterosiklik karben kompleksleri üzerindeki ilk çalışmalar 1960-1970'li yıllarda Wanzlick, Öfele ve Lappert tarafından yapılmıştır. Bu tür komplekslerin katalitik uygulamaları ise ilk kez Herrmann tarafından hayata geçirilmiştir. Özellikle fosfinlere göre daha üstün katalitik aktivite göstermeleri bu tür komplekslere olan ilgiyi hızla arttırmıştır. Bu çalışmaları takiben yeni bir ligand tipi olan kelat özellikli

donör-fonksiyonelli *N*-heterosiklik karben komplekslerinin sentezi ve katalitik uygulamaları literatürde yer almaya başlamıştır. *N*-heterosiklik karben ve geçiş metali arasındaki bağın kuvvetli olmasından dolayı katalizör kimyasında bu tarz komplekslerin uygulamaları geniş bir yer bulmuştur. Araştırma laboratuvarımızda da bu konu ile ilgili lisansüstü tez çalışmaları yürütülmüştür [153-154].

NHC iskeletindeki sterik ve yapısal faktörler üzerinde değişiklikler yapmak mümkündür. Kelat biskarben ligantlarında birkaç nokta dikkate alınmasına rağmen ligantın elektronik ve sterik etkisini ayarlamak genellikle zordur. Azota bağlı süstitüent, temelde ligantın sterik özelliğini ayarlar, bu grubun elektron sunma yeteneği ligant özelliğine daha az etki eder. Köprü grubu, metal kompleksinin ekvatorial düzlemi ve azol halkasının yönelmesi arasındaki ilişkiyi belirler ve kelat bağ açısını tespit etmede yol gösterir. Bu bilgiler ışığında tez çalışmamızdaki amaç, köprü konumunda üzerinde çok çalışılmamış bir grup olarak kinoksalin grubu içeren bis benzimidazolyum tuzlarını sentezlemektir. Azot atomuna bağlı süstitüent olarak elektron çekici, elektron salıcı ve sterik engelli gruplar ile çalışılarak katalitik aktiviteye etkileri araştırılmıştır. Katalitik çalışmalar arasında özellikle çapraz eşleşme tepkimeleri (Suzuki ve Heck eşleşme tepkimeleri) ve arilasyon tepkimeleri (Heteroarenlerin C4 ve C5 arilasyonu) yer almaktadır. Katalitik ürün olarak elde edilen bileşikler, doğal ürünlerin ve biyolojik olarak aktif çoğu organik bileşiğin yapı taşını oluşturmaktadır. Biyolojik ve fiziksel özelliklerinden dolayı, biarillerin hazırlanması organik sentezde önemli bir araştırma alanıdır. Çapraz eşleşme tepkimelerinde geçiş metalinin katalizörlüğünde biaril bileşiklerinin hazırlanması hem akademik hem de endüstriyel alanda geleneksel organik sentez yöntemlerine bir alternatif oluşturmuştur. Bu tepkimelerde özellikle palladyum metali kompleksleri aktivite göstermektedir. Ligant sınıfının palladyum ile tepkimesinden oluşturulan ve izole edilen kompleksler katalizör olarak aktivite gösterirken katalitik ortamda ligant ve palladyumun oluşturduğu kompleks te oldukça iyi bir aktivite göstermektedir. *İn situ* dediğimiz (tepkime ortamında ligant ve metalin etkileşiminden aktif katalizörün oluşması) bu yöntem ile kompleksin izole edilmesine gerek kalmadan aktif katalizör oluşmaktadır. Bu sebeple biz de tez çalışmasında köprülü yapıdaki NHC öncüllerinin çapraz eşleşme ve arilasyon tepkimelerinde Pd(OAc)<sub>2</sub> ile tepkime ortamında oluşturduğu katalitik sistemin aktivitesini araştırmayı amaçladık.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

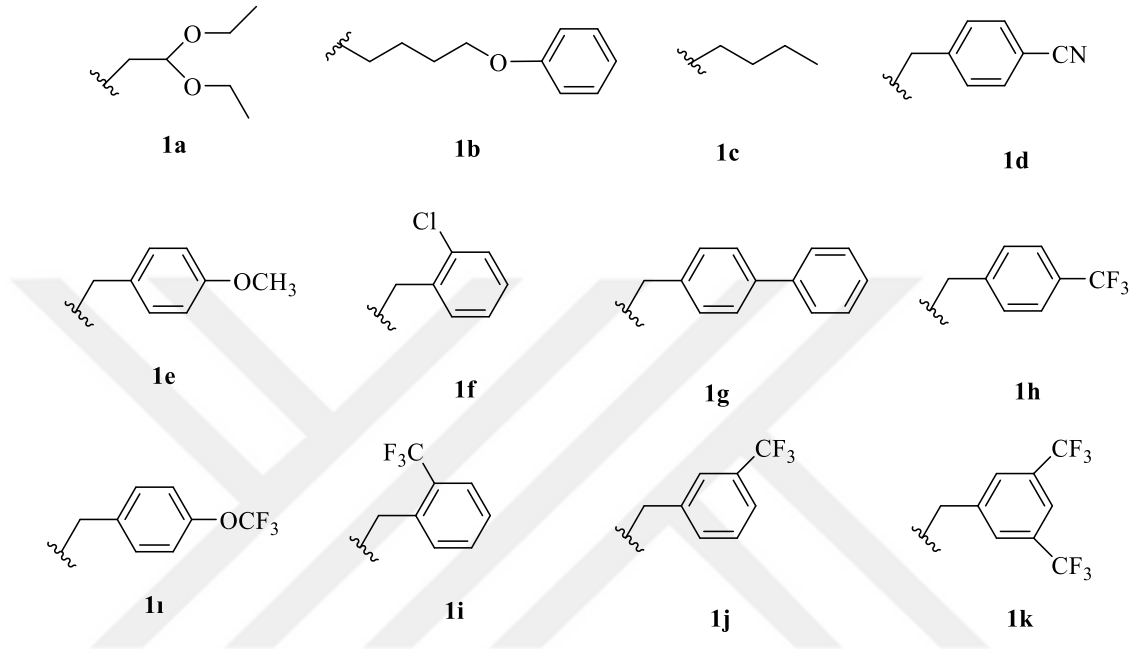
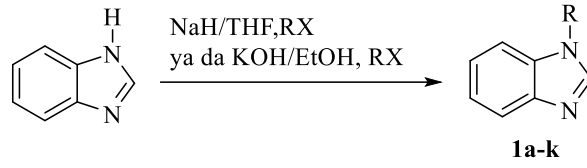
Sentezlenen bazı bileşikler havanın nemi ve oksijenine karşı hassas olmaları sebebiyle bir kısım deneyler inert atmosferde Schlenk Tekniği ile sentezi gerçekleştirildi. Bu nedenle tepkimelerde kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum altında ısıtıldı ve içerisindeki hava ve nem uzaklaştırıldıktan sonra 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 etanol, hekzan, diklorometan, dimetilformamit (DMF), dietil eter, tetrahidrofuran (THF), dimetilasetamit (DMA), potasyum hidroksit, sodyum hidrür, Pd(OAc)<sub>2</sub>, 2-bromo-1,1-dietoksietan, 4-fenoksibütil bromür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzilklorür, *n*-bütil klorür, 4-siyanobenzilbromür, 4-metoksibenzil klorür, 2-klorobenzil klorür, 4-fenilbenzil bromür, 4-(triflorometil)benzil bromür, 4-(triflorometoksi)benzil bromür, 2-(triflorometil)benzil bromür, 3,5-bis(triflorometil)benzil bromür, 3-(triflorometil)benzil bromür, aril halojenürler, stiren, fenil boronik asit, bazlar ve Pd(OAc)<sub>2</sub> Aldrich, Merck ve Fluka firmaları tarafından temin edilmiştir.

Bütün bileşiklerin saflıkları spektroskopik olarak kontrol edildi. NMR spektrumları, İnönü Üniversitesi Kataliz Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan Bruker Avance III 400 MHz NMR cihazları ile alındı. Çözücü ve iç standart olarak CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub> kullanıldı. Erime noktaları, Stuart Automatic Melting Point SMP40 tayin cihazı ile belirlendi. FT-IR Spektrumları, PerkinElmer Spectrum 100 GladiATR cihazında 400-4000 cm<sup>-1</sup>aralığında alındı.



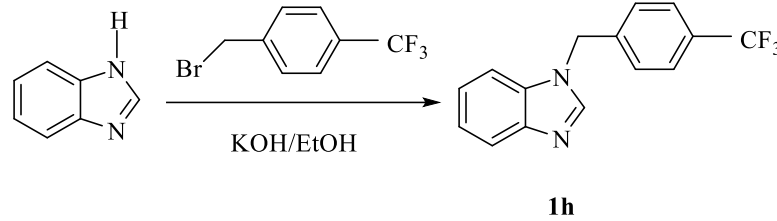
## 2.1 N-Sübstitüye Benzimidazol Bileşiklerinin Sentezi



Hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (1.0 mol) havası boşaltılmış schlenke eklenerek üzerine THF (50 mL) ilave edildi ve elde edilen süspansiyona oda sıcaklığında benzimidazol (1.0 mol) ilave edildi. Gaz çıkışı bittikten sonra çözeltiliye alkil halojenür (1.1 mol) eklendi. Oluşan çözelti bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çözelti soğutuldu ve THF vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı üzerine diklormetan (40 mL) ilave edildi ve filtreden süzülde. Ham ürün DCM/Et<sub>2</sub>O (1:2) karışımında kristallendirildi. İkinci bir yöntem olarak ise oda koşullarında benzimidazol (1.0 mol) 100 mL lik balona eklenerek üzerine 50 mL etil alkol ilave edildi. Çözelti içerisine KOH (1.0 mol) eklenerek 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltiye alkil halojenür (1.1 mol) eklendi. Karışım bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çöken KX tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, viskoz yağimsı kısım sıcak su eklenerek (20 mL) tepkimeye girmeyen benzimidazolün uzaklaşması için 2 kez yıkandı. Yağimsı kısma diklormetan (40 mL) eklenerek susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinde bekletildi, berraklaşan çözelti süzülüp çözücü vakumda uzaklaştırıldı, Diklormetan/dietileter (1/2) çözücü

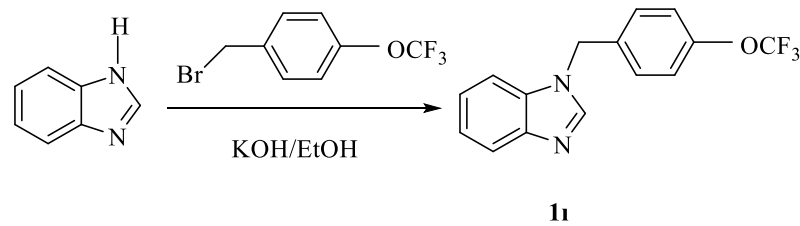
karışımında kristallendirildi. Elde edilen **1a-1g** bileşikleri daha önce laboratuvarımızda bazı araştırmacılar tarafından sentezlenmiş olup yapıları belirtilmiştir [155-159]. Ancak CF<sub>3</sub> grubu içeren **1h-1k** bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu ilk kez bu tez çalışmasında yapılmıştır.

### 2.1.1 N-(4-triflorometilbenzil)benzimidazol sentezi, **1h**



Benzimidazol (1.0 mol) 100 mL lik balona eklenerek üzerine 50 mL etil alkol ilave edildi. Çözelti içerisine KOH (1.0 mol) eklenerek 1 sat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltiye 4-triflorometil benzil bromür ( 1.1 mol) eklendi. Karışım bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çöken KBr tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, viskoz yağimsı kısım sıcak su eklenerek (20 mL) tepkimeye girmeyen benzimidazolün uzaklaşması için 2 kez yıkandı. Yağimsı kısma diklormetan (40 mL) eklenerek susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinde bekletildi, berraklaşan çözelti süzülüp çözücü vakumda uzaklaştırıldı, Diklormetan/dietileter (1/2) çözücü karışımında kristallendirildi. Verim: % 89 (4.16 g), e.n: 74-75 °C,  $\nu_{C-N}$ :1494 cm<sup>-1</sup>.

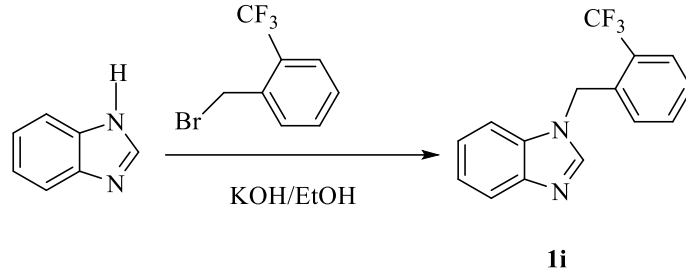
### 2.1.2 N-(4-triflorometoksibenzil)benzimidazol sentezi, **1i**



Benzimidazol (1.0 mol) 100 mL lik balona eklenerek üzerine 50 mL etil alkol ilave edildi. Çözelti içerisine KOH (1.0 mol) eklenerek 1 sat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltiye 4-triflorometoksi benzil bromür ( 1.1 mol) eklendi. Karışım bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çöken KBr tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, viskoz yağimsı kısım sıcak su eklenerek (20 mL) tepkimeye girmeyen benzimidazolün uzaklaşması için 2 kez yıkandı. Yağimsı kısma diklormetan (40 mL) eklenerek susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinde bekletildi, berraklaşan

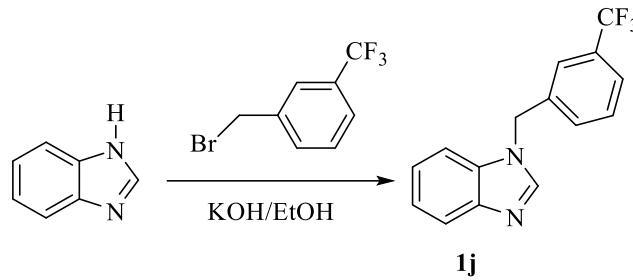
çözelti süzülüp çözücü vakumda uzaklaştırıldı, Diklormetan/dietileter (1/2) çözücü karışımında kristallendirildi. Verim: % 83 (4.10 g), e.n: 65-66 °C,  $\nu_{C-N}$ :1494  $cm^{-1}$ .

### 2.1.3 N-(2-triflorometilbenzil)benzimidazol sentezi, 1i



Benzimidazol (1.0 mol) 100 mL lik balona eklenerek üzerine 50 mL etil alkol ilave edildi. Çözelti içerisine KOH (1.0 mol) eklenerek 1 sat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltiye 2-triflorometil benzil bromür ( 1.1 mol) eklendi. Karışım bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çöken KBr tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, viskoz yağimsı kısım sıcak su eklenerek (20 mL) tepkimeye girmeyen benzimidazolün uzaklaşması için 2 kez yıkandı. Yağimsı kısma diklormetan (40 mL) eklenerek susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinde bekletildi, berraklaşan çözelti süzülüp çözücü vakumda uzaklaştırıldı, Diklormetan/dietileter (1/2) çözücü karışımında kristallendirildi. Verim: % 75 (3.51 g), e.n: 81-82 °C,  $\nu_{C-N}$ :1496  $cm^{-1}$ .

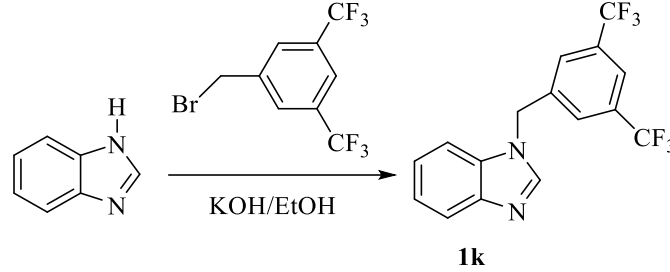
### 2.1.4 N-(3-triflorometilbenzil)benzimidazol sentezi, 1j



Benzimidazol (1.0 mol) 100 mL lik balona eklenerek üzerine 50 mL etil alkol ilave edildi. Çözelti içerisine KOH (1.0 mol) eklenerek 1 sat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltiye 3-triflorometil benzil bromür ( 1.1 mol) eklendi. Karışım bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çöken KBr tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, viskoz yağimsı kısım sıcak su eklenerek (20 mL) tepkimeye girmeyen benzimidazolün uzaklaşması için 2 kez yıkandı. Yağimsı kısma diklormetan (40 mL) eklenerek susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinde bekletildi, berraklaşan

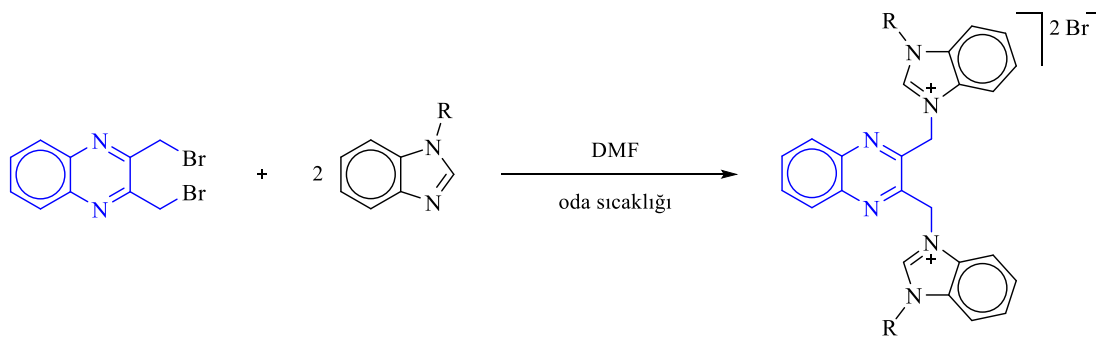
çözelti süzülüp çözücü vakumda uzaklaştırıldı, Diklormetan/dietileter (1/2) çözücü karışımında kristallendirildi. Verim: % 86 (4.02 g), e.n: 100-101 °C,  $\nu_{C-N}$ :1492  $cm^{-1}$ .

### 2.1.5 N-(3,5-bis(triflorometilbenzil)) benzimidazol sentezi, 1k



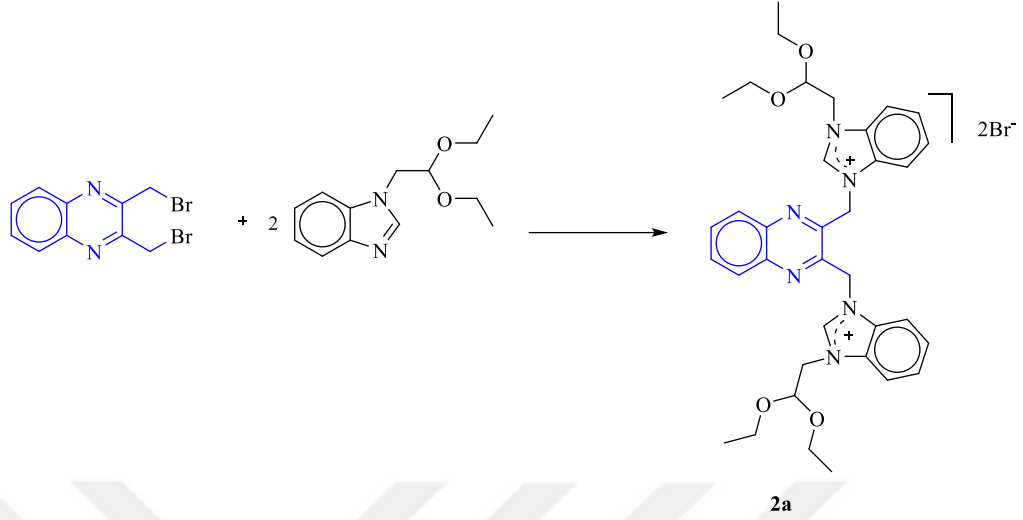
Benzimidazol (1.0 mol) 100 mL lik balona eklenerek üzerine 50 mL etil alkol ilave edildi. Çözelti içerisine KOH (1.0 mol) eklenerek 1 sat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltiye 3,5-bis(triflorometilbenzil) bromür ( 1.1 mol) eklendi. Karışım bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çöken KBr tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, viskoz yağimsı kısım sıcak su eklenerek (20 mL) tepkimeye girmeyen benzimidazolün uzaklaşması için 2 kez yıkandı. Yağimsı kısma diklormetan (40 mL) eklenerek susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinde bekletildi, berraklaşan çözelti süzülüp çözücü vakumda uzaklaştırıldı, Diklormetan/dietileter (1/2) çözücü karışımında kristallendirildi. Verim: % 74 (4.31 g), e.n: 99-100 °C,  $\nu_{C-N}$ :1489  $cm^{-1}$ .

### 2.2 Kinoksalin Köprülü Bis Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi



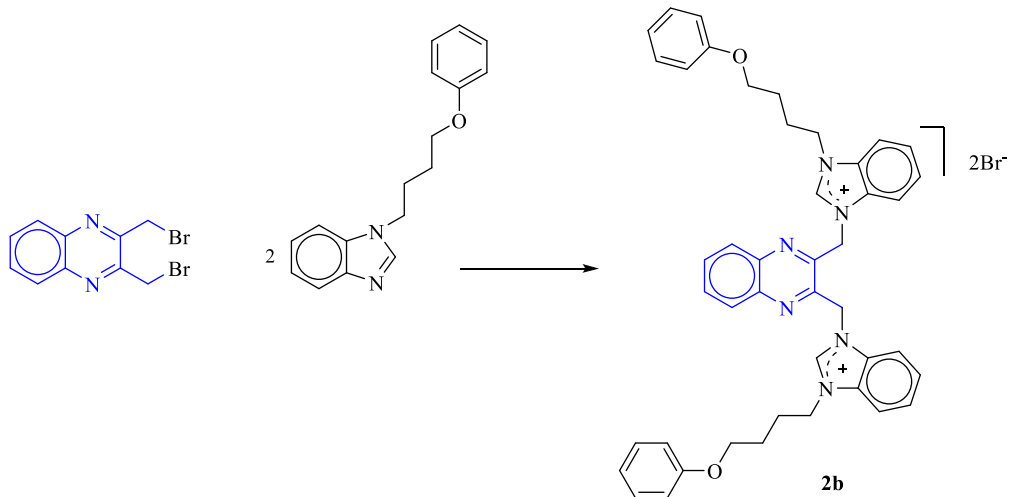
N-sübstitüye benzimidazol (2 mol) DMF de (5 mL) çözümlü üzerine 1,3-bis-bromometilkinoksalin (1.0 mol) eklenerek oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı, oluşan beyaz katı üzerine dietil eter (25 mL) eklenerek ham ürün süzülüp kristallendirildi.

**2.2.1 1, 1- [2,3 – Kinoksalinildiilbis (metilen) ]bis [3- (2, 2- dietoksietil)-1H- benzimidazolyum] dibromür, 2a**



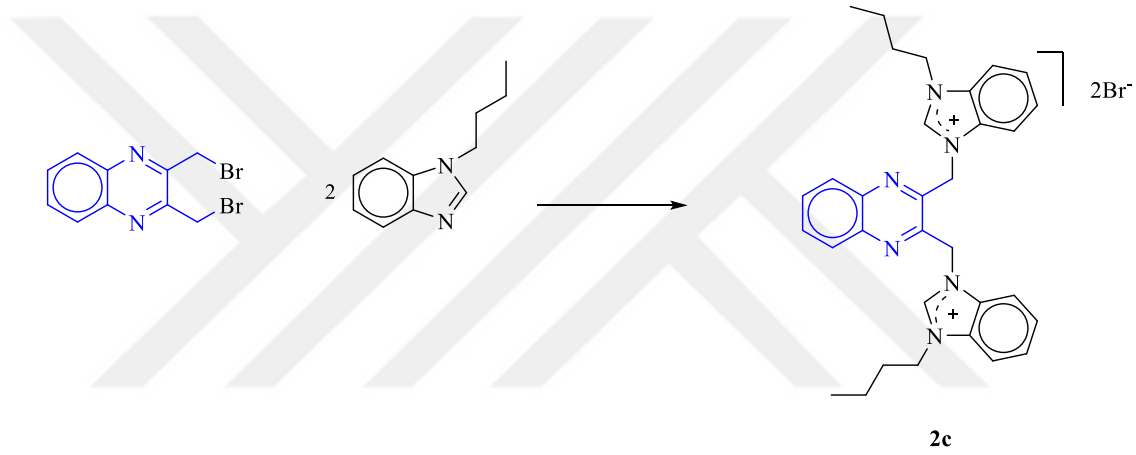
1-(2,2-Dietoksietil)benzimidazol (2.0 mol) üzerine 5 mL dimetilformamit (DMF) eklenerek elde edilen çözeltiliye 2,3-bis(bromometil)kinoksalin (1.0 mol) ilave edilip oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Beyaz katı oluşumu gözlemlendi, ham ürün üzerine dietil eter (25 mL) eklenerek çökme tamamlandı. Katı madde filtrede süzülerek eterle yıkandı (3x10mL). Vakumda kurutulan ham ürün etil alkol/eter çözücü karışımında (1/3) kristallendirildi. Ürünün alkolde çözünürlüğü çok fazla olmadığı için alkol kaynama noktasına kadar ısıtılıp ürünün çözünmesi sağlandı. Verim: % 78 (2.03 g), e.n: 267-268 °C,  $\nu_{C-N}$ :1562  $cm^{-1}$ .

**2.2.2 1, 1- [2, 3- Kinoksalinildiilbis (metilen) ] bis [3- (4-fenoksibütül)-1H- benzimidazolyum] dibromür, 2b**



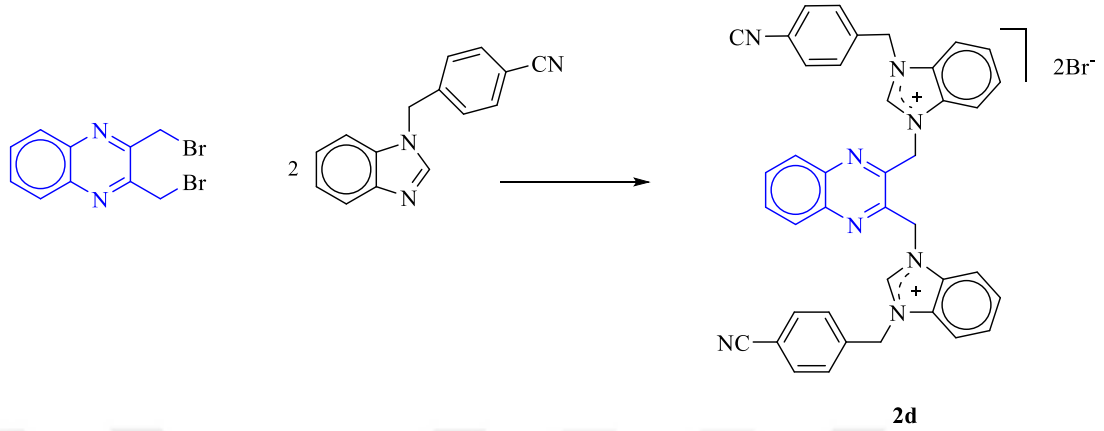
1-(4-fenoksibütil)benzimidazol (2.0 mol) üzerine 5 mL dimetilformamit (DMF) eklenerek elde edilen çözeltiye 2,3-bis(bromometil)kinoksalin (1.0 mol) ilave edilip oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Beyaz katı oluşumu gözlemlendi, ham ürün üzerine dietil eter (25 mL) eklenerek çökme tamamlandı. Katı madde filtrede süzülerek eterle yıkandı (3x10mL). Vakumda kurutulan ham ürün etil alkol/eter çözücü karışımında (1/3) kristallendirildi. Ürünün alkolde çözünürlüğü çok fazla olmadığı için alkol kaynama noktasına kadar ısıtılıp ürünün çözünmesi sağlandı. Verim: % 94 (3.37 g), e.n: 219-220 °C,  $\nu_{C-N}$ :1563  $cm^{-1}$ .

### 2.2.3 1,1-[2,3-Kinoksalinildiilbis(metilen)]bis[3-(*n*-butil)-1*H*-benzimidazolyum] dibromür, 2c



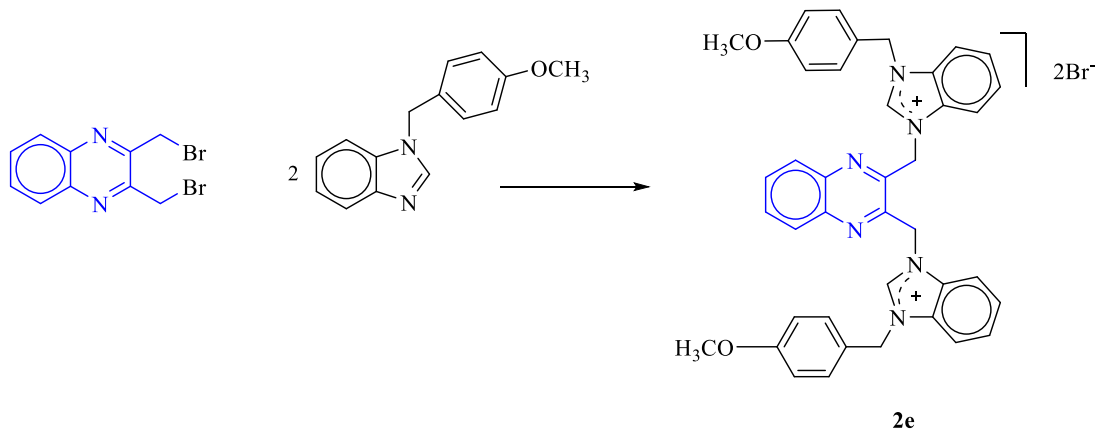
1-(*n*-Bütil)benzimidazol (2.0 mol) üzerine 5 mL dimetilformamit (DMF) eklenerek elde edilen çözeltiye 2,3-bis(bromometil)kinoksalin (1.0 mol) ilave edilip oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Beyaz katı oluşumu gözlemlendi, ham ürün üzerine dietil eter (25 mL) eklenerek çökme tamamlandı. Katı madde filtrede süzülerek eterle yıkandı (3x10mL). Vakumda kurutulan ham ürün etil alkol/eter çözücü karışımında (1/3) kristallendirildi. Ürünün alkolde çözünürlüğü çok fazla olmadığı için alkol kaynama noktasına kadar ısıtılıp ürünün çözünmesi sağlandı. Verim: % 83 (2.34 g), e.n: 276-277 °C,  $\nu_{C-N}$ :1559  $cm^{-1}$ .

**2.2.4 1, 1- [2, 3- Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3-(4-siyanobenzil)-1H-benzimidazolyum] dibromür, 2d**



1-(4-Siyanobenzil)benzimidazol (2.0 mol) üzerine 5 mL dimetilformamit (DMF) eklenerek elde edilen çözeltiye 2,3-bis(bromometil)kinoksalin (1.0 mol) ilave edilip oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Beyaz katı oluşumu gözlemlendi, ham ürün üzerine dietil eter (25 mL) eklenerek çökme tamamlandı. Katı madde filtrede süzülerek eterle yıkandı (3x10mL). Vakumda kurutulan ham ürün etil alkol/eter çözücü karışımında (1/3) kristallendirildi. Ürünün alkolde çözünürlüğü çok fazla olmadığı için alkol kaynama noktasına kadar ısıtılıp ürünün çözünmesi sağlandı. Verim: % 81 (2.68 g), e.n: 275-276 °C,  $\nu_{C-N}$ :1558 cm<sup>-1</sup>.

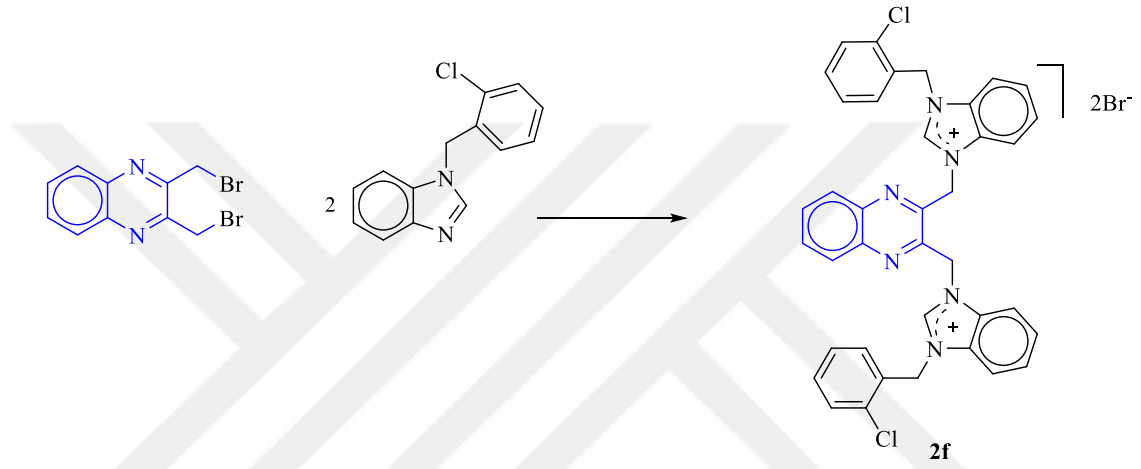
**2.2.5 1, 1- [2, 3- Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3- (4-metoksibenzil)-1H-benzimidazolyum] dibromür, 2e**



1-(4-Metoksibenzil)benzimidazol (2.0 mol) üzerine 5 mL dimetilformamit (DMF) eklenerek elde edilen çözeltiye 2,3-bis(bromometil)kinoksalin (1.0 mol) ilave

edilip oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Beyaz katı oluşumu gözlemlendi, ham ürün üzerine dietil eter (25 mL) eklenerek çökme tamamlandı. Katı madde filtrede süzülerek eterle yıkandı (3x10mL). Vakumda kurutulan ham ürün etil alkol/eter çözücü karışımında (1/3) kristallendirildi. Ürünün alkolde çözünürlüğü çok fazla olmadığı için alkol kaynama noktasına kadar ısıtılıp ürünün çözünmesi sağlandı. Verim: % 87 (2.93 g), e.n: 270-271 °C,  $\nu_{C-N}$ :1560  $cm^{-1}$ .

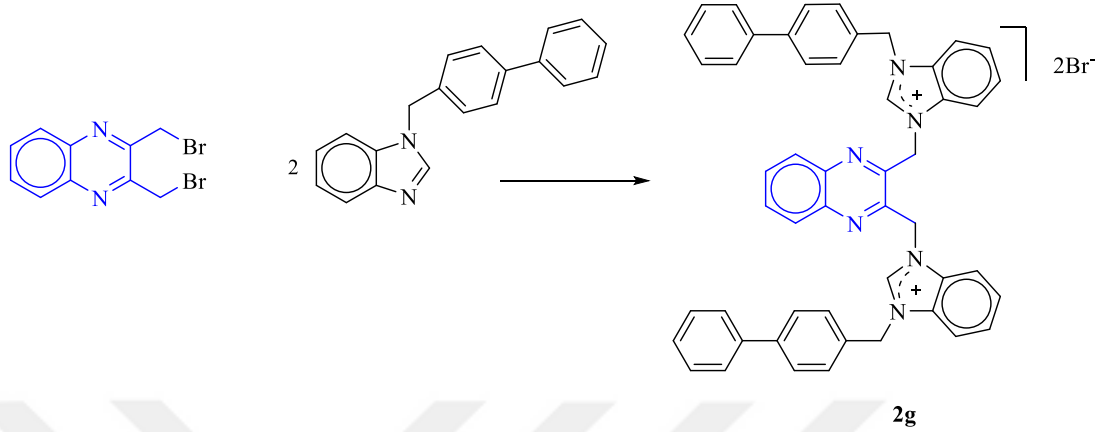
### 2.2.6 1, 1- [2, 3-Kinoksalinildüilbis (metilen)] bis [3-(2-klorobenzil)-1H-benzimidazolyum] dibromür, 2f



1-(2-Klorobenzil)benzimidazol (2.0 mol) üzerine 5 mL dimetilformamit (DMF) eklenerek elde edilen çözeltiye 2,3-bis(bromometil)kinoksalin (1.0 mol) ilave edilip oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Beyaz katı oluşumu gözlemlendi, ham ürün üzerine dietil eter (25 mL) eklenerek çökme tamamlandı. Katı madde filtrede süzülerek eterle yıkandı (3x10mL). Vakumda kurutulan ham ürün etil alkol/eter çözücü karışımında (1/3) kristallendirildi. Ürünün alkolde çözünürlüğü çok fazla olmadığı için alkol kaynama noktasına kadar ısıtılıp ürünün çözünmesi sağlandı. Verim: % 76 (2.57 g), e.n: 274-275 °C,  $\nu_{C-N}$ :1566  $cm^{-1}$ .

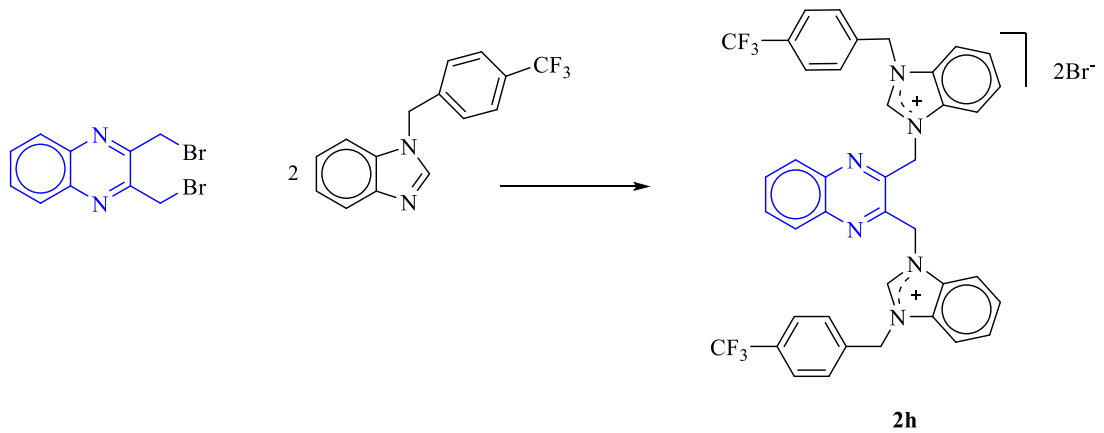


**2.2.7 1, 1- [2, 3-Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3- (4-fenilbenzil) -1H-benzimidazolyum] dibromür, 2g**



1-(4-Fenilbenzill)benzimidazol (2.0 mol) üzerine 5 mL dimetilformamit (DMF) eklenerek elde edilen çözeltiye 2,3-bis(bromometil)kinoksalin (1.0 mol) ilave edilip oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Beyaz katı oluşumu gözlemlendi, ham ürün üzerine dietil eter (25 mL) eklenerek çökme tamamlandı. Katı madde filtrede süzülerek eterle yıkandı (3x10mL). Vakumda kurutulan ham ürün etil alkol/eter çözücü karışımında (1/3) kristallendirildi. Ürünün alkolde çözünürlüğü çok fazla olmadığı için alkol kaynama noktasına kadar ısıtılıp ürünün çözünmesi sağlandı. Verim: % 85 (3.19 g), e.n: 264-265 °C,  $\nu_{C-N}$ :1561  $cm^{-1}$ .

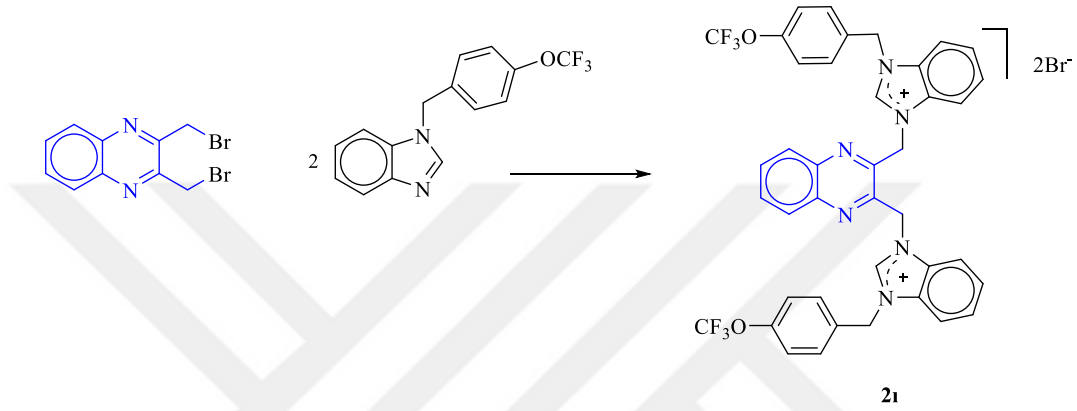
**2.2.8 1, 1-[2,3-Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3- (4-triflorometilbenzil)-1H-benzimidazolyum] dibromür, 2h**



1- (4-Triflorometilbenzill) benzimidazol (2.0 mol) üzerine 5 mL dimetilformamit (DMF) eklenerek elde edilen çözeltiye 2,3-bis (bromometil) kinoksalin (1.0 mol) ilave edilip oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Beyaz katı

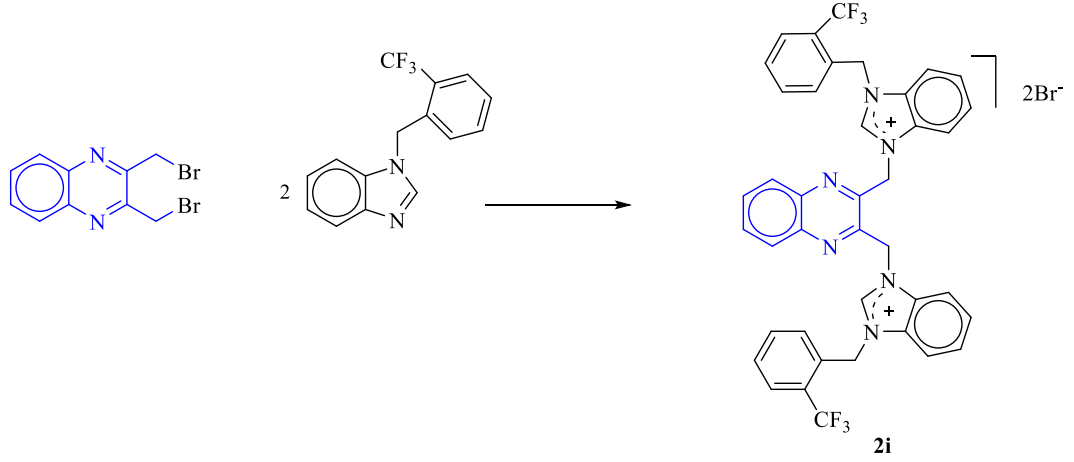
oluşumu gözlemlendi, ham ürün üzerine dietil eter (25 mL) eklenerek çökme tamamlandı. Katı madde filtrede süzülerek eterle yıkandı (3x10mL). Vakumda kurutulan ham ürün etil alkol/eter çözücü karışımında (1/3) kristallendirildi. Ürünün alkolde çözünürlüğü çok fazla olmadığı için alkol kaynama noktasına kadar ısıtılıp ürünün çözünmesi sağlandı. Verim: % 73 (2.69 g), e.n: 255-256 °C,  $\nu_{C-N}$ :1562  $cm^{-1}$ .

### 2.2.9 1, 1- [2, 3- Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3- (4- triflorometoksibenzil)-1H-benzimidazolyum]dibromür, 2<sub>1</sub>



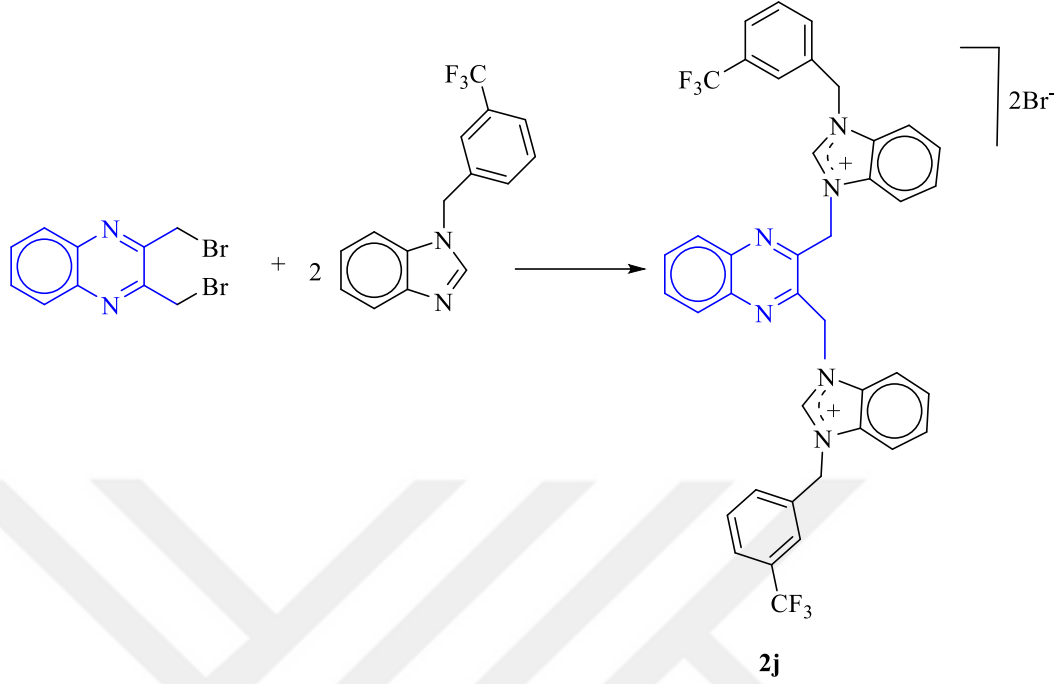
1-(4-Triflorometoksibenzil)benzimidazol (2.0 mol) üzerine 5 mL dimetilformamit (DMF) eklenerek elde edilen çözeltiye 2,3-bis(bromometil) kinoksalin (1.0 mol) ilave edilip oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Beyaz katı oluşumu gözlemlendi, ham ürün üzerine dietil eter (25 mL) eklenerek çökme tamamlandı. Katı madde filtrede süzülerek eterle yıkandı (3x10mL). Vakumda kurutulan ham ürün etil alkol/eter çözücü karışımında (1/3) kristallendirildi. Ürünün alkolde çözünürlüğü çok fazla olmadığı için alkol kaynama noktasına kadar ısıtılıp ürünün çözünmesi sağlandı. Verim: % 84 (3.20 g), e.n: 249-250 °C,  $\nu_{C-N}$ :1561  $cm^{-1}$ .

**2.2.10 1, 1- [2,3- Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3-(2-triflorometilbenzil)-1H-benzimidazolyum] dibromür, 2i**



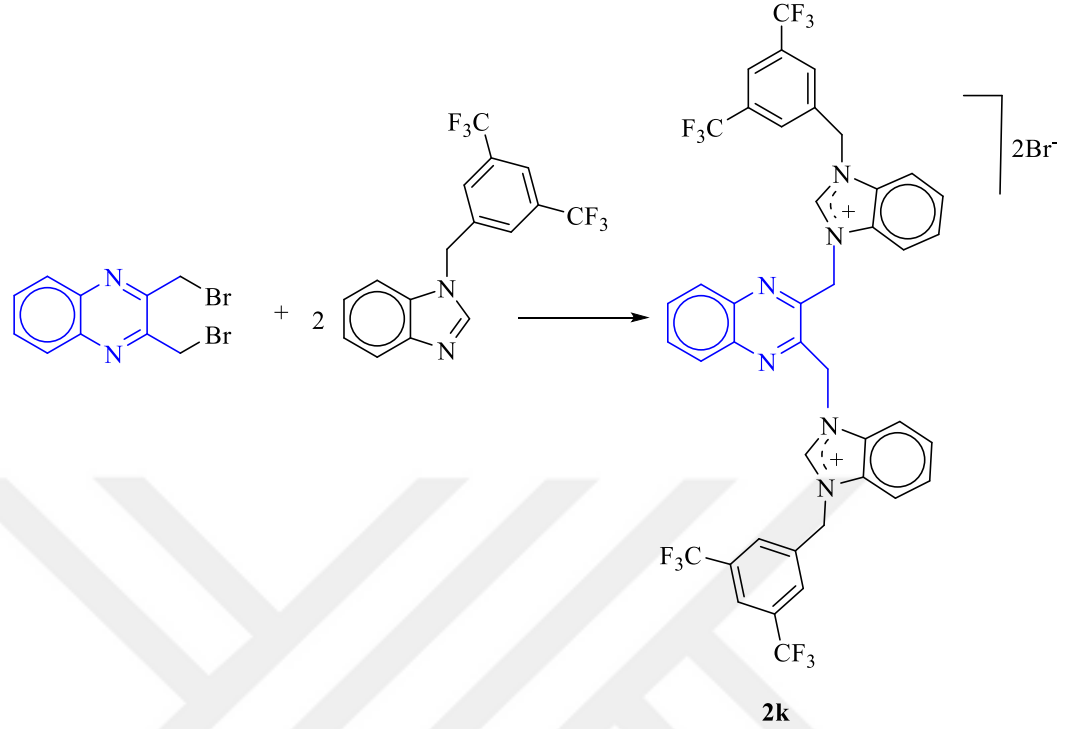
1-(2-Triflorometilbenzill )benzimidazol (2.0 mol) üzerine 5 mL dimetilformamit (DMF) eklenerek elde edilen çözeltiye 2,3-bis (bromometil) kinoksalin (1.0 mol) ilave edilip oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Beyaz katı oluşumu gözlemlendi, ham ürün üzerine dietil eter (25 mL) eklenerek çökme tamamlandı. Katı madde filtrede süzülerek eterle yıkandı (3x10mL). Vakumda kurutulan ham ürün etil alkol/eter çözücü karışımında (1/3) kristallendirildi. Ürünün alkolde çözünürlüğü çok fazla olmadığı için alkol kaynama noktasına kadar ısıtılıp ürünün çözünmesi sağlandı. Verim: % 89 (3.27 g), e.n: 259-260 °C,  $\nu_{C-N}$ :1560  $cm^{-1}$ .

**2.2.11 1, 1- [2, 3- Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3- (3-triflorometilbenzil)-1H-benzimidazolyum] dibromür, 2j**



1-(3-Triflorometilbenzil) benzimidazol (2.0 mol) üzerine 5 mL dimetiformamit (DMF) eklenerek elde edilen çözeltiye 2,3-bis (bromometil) kinoksalin (1.0 mol) ilave edilip oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Beyaz katı oluşumu gözlemlendi, ham ürün üzerine dietil eter (25 mL) eklenerek çökme tamamlandı. Katı madde filtrede süzülerek eterle yıkandı (3x10mL). Vakumda kurutulan ham ürün etil alkol/eter çözücü karışımında (1/3) kristallendirildi. Ürünün alkolde çözünürlüğü çok fazla olmadığı için alkol kaynama noktasına kadar ısıtılıp ürünün çözünmesi sağlandı. Verim: % 78 (2.87 g), e.n: 265-266 °C,  $\nu_{C-N}$ :1568  $cm^{-1}$ .

**2.2.12 1, 1- [2, 3-Kinoksalinildiilbis (metilen)] bis [3- (3, 5-bis (triflorometilbenzil)) - 1H-benzimidazolyum] dibromür, 2k**



1-(3,5-Bis(triflorometilbenzil)) benzimidazol (2.0 mol) üzerine 5 mL dimetilformamit (DMF) eklenerek elde edilen çözeltiye 2,3-bis (bromometil) kinoksalin (1.0 mol) ilave edilip oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Beyaz katı oluşumu gözlemlendi, ham ürün üzerine dietil eter (25 mL) eklenerek çökme tamamlandı. Katı madde filtrede süzülerek eterle yıkandı (3x10mL). Vakumda kurutulan ham ürün etil alkol/eter çözücü karışımında (1/3) kristallendirildi. Ürünün alkolde çözünürlüğü çok fazla olmadığı için alkol kaynama noktasına kadar ısıtılıp ürünün çözünmesi sağlandı. Verim: % 82 (3.49 g), e.n: 273-274 °C,  $\nu_{C-N}$ :1562 cm<sup>-1</sup>.

**2.3 Kinoksalin Köprülü Bis(benzimidazolyum) Tuzları/Pd(OAc)<sub>2</sub> *in situ* Katalitik Sistemde Yapılan Çalışmalar**

**2.3.1 Heteroarenlerin palladyum katalizli direk arilasyonu**

Schlenk tüpü içerisine heteroaren türevleri, (1.2 ekiv.), aril bromür (1.0 ekiv.), KOAc (2.0equiv), NHC öncülü olarak kinoksalin köprülü bis(benzimidazolyum) tuzu (**2a-c**) (0.01 ekiv.), ve Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.01 ekiv.) ve DMA (2 mL) içeren karışım 120 °C de 1-8 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda karışım oda sıcaklığına soğutulurak içerisine diklormetan (2 mL) eklendi. Çözelti pamuk içeren damlalıktan geçirilerek

ürüne dönüşüm miktarını belirlemek için GC analizinde kullanıldı. Aril bromüre göre ürüne dönüşüm oranları belirlendi.

### **2.3.2 Palladyum katalizli C-C bağ oluşum tepkimeleri**

#### **2.3.2.1 Suzuki tepkimesi**

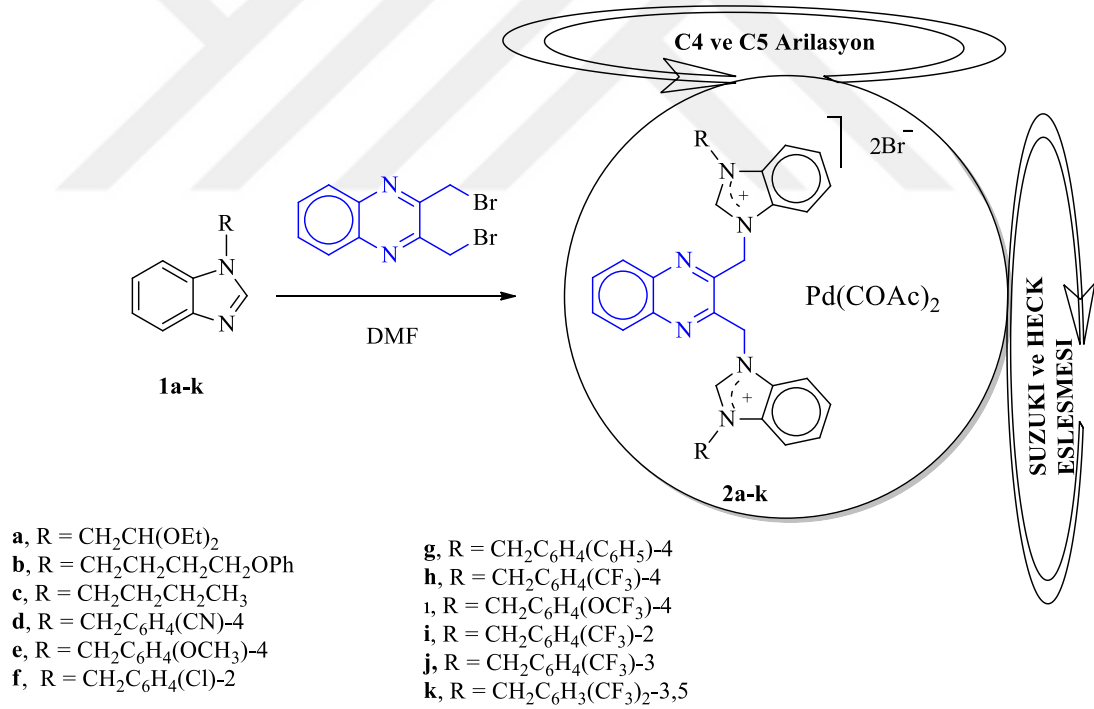
Schlenk tüpü içerisine fenilboronik asit (1.2 ekiv.), aril halojenür (1.0 equiv), baz (2.0 ekiv.), NHC öncülü olarak kinoksalin köprülü bis(benzimidazolyum) tuzu (**2a**, **2d-h**, **2k**) (0.01 ekiv.), ve Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.01 ekiv.) ve çözücü (DMF/H<sub>2</sub>O) (1mL/1mL) içeren karışım 80 °C de ½ saat-20 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda karışım oda sıcaklığına soğutulularak içerisine diklormetan (10 mL) eklendi. Organik faz ayrılarak susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinde bekletildi. Çözelti damlalık kolondan geçirilerek ürüne dönüşüm miktarını belirlemek için GC analizinde kullanıldı. Aril halojenüre göre ürüne dönüşüm oranları belirlendi.

#### **2.3.2.2 Heck tepkimesi**

Schlenk tüpü içerisine stiren (1.2 ekiv), aril bromür (1.0 ekiv), baz (2.0equiv), NHC öncülü olarak kinoksalin köprülü bis(benzimidazolyum) tuzu (**2d-g**) (0.01 ekiv.), ve Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.01 ekiv.) ve çözücü (DMF/H<sub>2</sub>O) (1mL/1mL) içeren karışım 80 °C de ½ saat-2 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda karışım oda sıcaklığına soğutulularak içerisine diklormetan (10 mL) eklendi. Organik faz ayrılarak susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinde bekletildi. Çözelti damlalık kolondan geçirilerek ürüne dönüşüm miktarını belirlemek için GC analizinde kullanıldı. Aril bromüre göre ürüne dönüşüm oranları belirlendi.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında kinoksalin köprülü bis(benzimidazolyum) tuzlarının sentezi gerçekleştirilip tepkime ortamında Pd(OAc)<sub>2</sub> ile *in situ* olarak oluşturduğu katalitik sistemin bazı katalitik dönüşümlerdeki katalizör aktiviteleri incelendi. Bu bağlamda öncelikle 1-süstitüye benzimidazol sentezi gerçekleştirildi. 1-süstitüye benzimidazollerden **1a-g** bileşikleri laboratuvarımızda yapılan çalışmalarda daha önce belirtilmiş olmasına rağmen **1h-k** bileşikleri ilk kez bu çalışma kapsamında sentezlenmiştir. 2,3-bis(bromometil)kinoksalin ile 1-süstitüye benzimidazollerin tepkimesinden kinoksalin köprülü yeni 12 adet benzimidazolyum tuzunun sentezi gerçekleştirilmiştir. NHC öncülü olarak kullanılan bu bileşikler Pd(OAc)<sub>2</sub> ile *in situ* ortamda oluşturulan katalitik sistemin heteroarenlerin direk arilasyonu, ve C-C eşleşme tepkimelerindeki katalizör özellikleri araştırıldı. (Şekil 3.1).

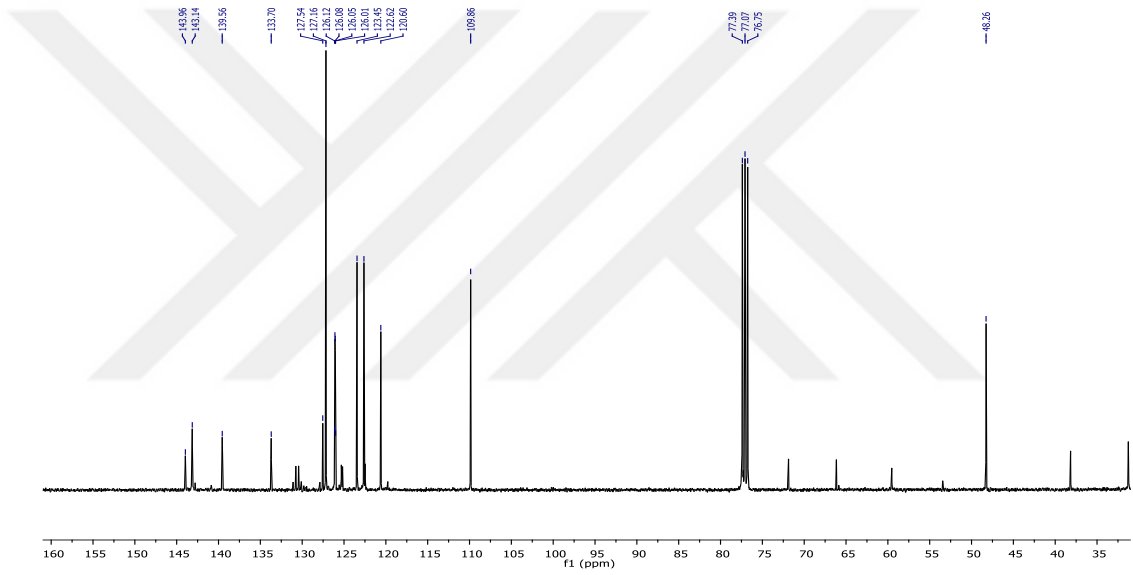
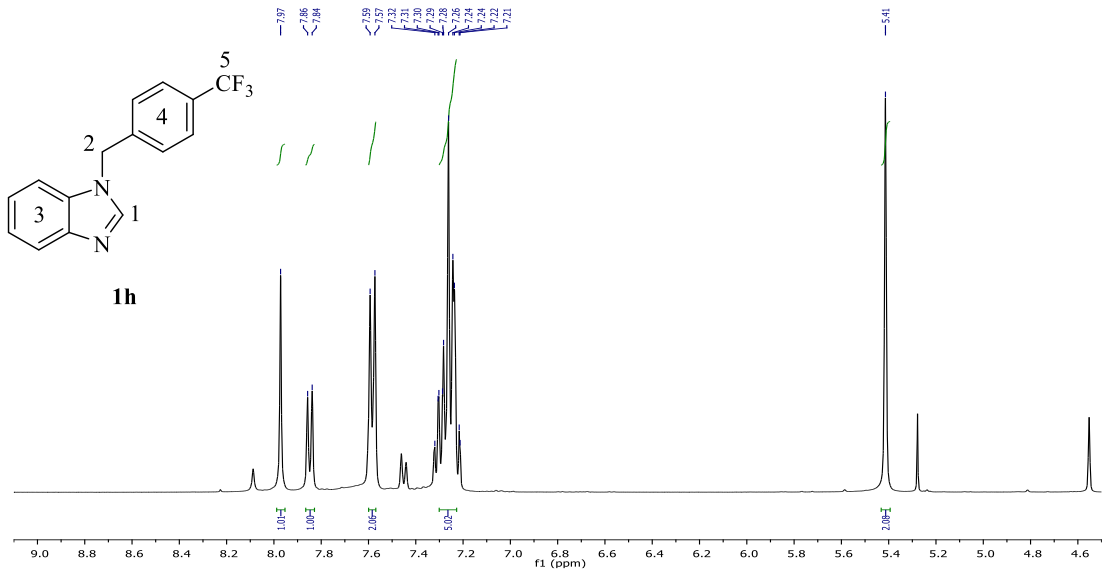


**Şekil 3.1:** Tez kapsamında sentezlenen yeni kinoksalin köprülü bis benzimidazolyum tuzları ve katalitik çalışmalar

### 3.1 N-Sübstitüye Benzimidazollerin Sentezi

Öncelikle N-sübstitüye benzimidazol sentezi için NaH/THF, RX ve KOH/EtOH, RX yöntemi kullanılarak oniki adet N-sübstitüye benzimidazol sentezlendi. Bunlar içerisinde **1a-g** bileşiklerinin sentez ve karakterizasyonu daha önce yapılan çalışmalarda belirtilmiş olup **1h-k** bileşiklerinin sentez ve karakterizasyonu ilk kez bu çalışma kapsamında belirtilmiştir. Yeni sentezlenen bu bileşiklere ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları şekil 3.1-3.5’de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri de çizelge 3.1-3.5’de verilmiştir.





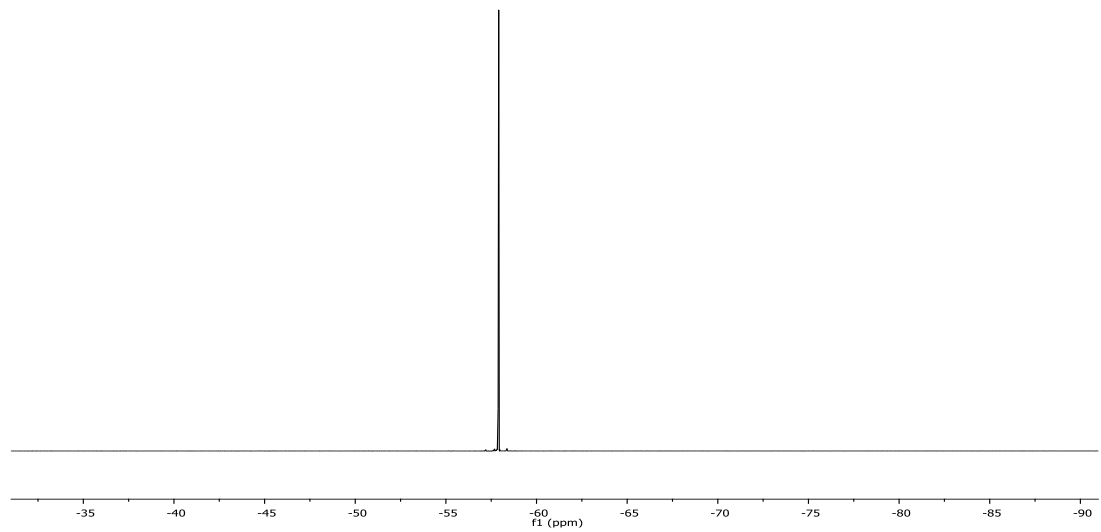
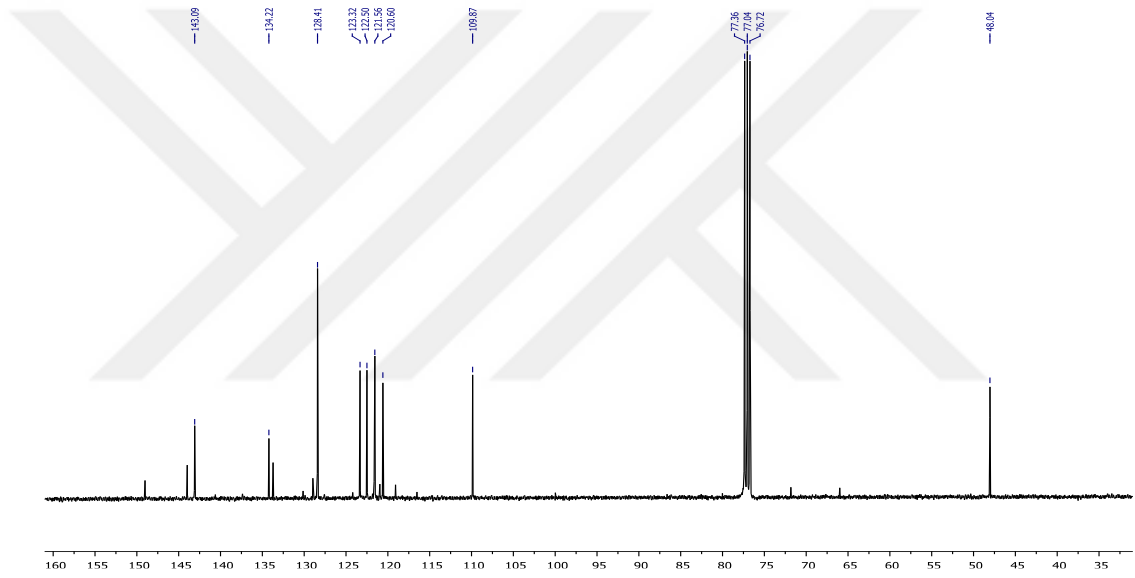
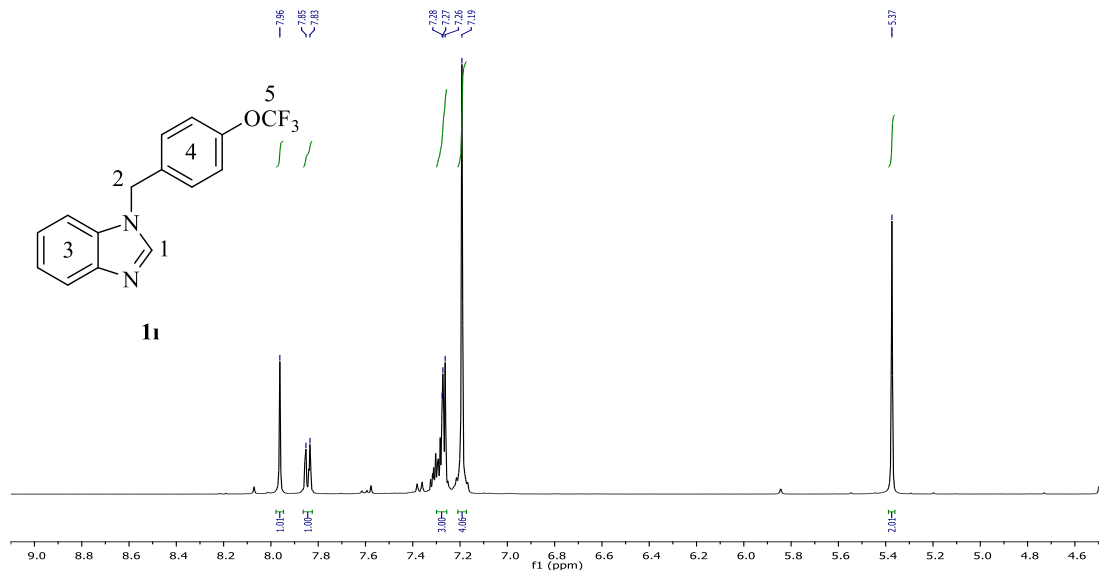
Şekil 3.2: 1h Bileşiğine ait <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR spektrumları.

**Çizelge 3.1:** **1h** Bileşiğine ait <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR verileri.

Konum	<sup>1</sup> H NMR (δ ppm)	<sup>13</sup> C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	7.97 (s, 1H)	143.1	-
2	5.41 (s, 2H)	48.2	-
3,4	7.21-7.32 (m, 5H)	120.6, 122.6, 123.4,	-
	7.58 (d, 2H)	126.0, 126.1, 127.1,	8.1
	7.85 (d, 1H)	127.5, 133.7, 139.6	7.7
5	-	109.8	-

**1h** Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin δ = 7.97 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 4-(triflorometil)benzil grubuna ait benzilik CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4 hidrojenleri δ = 5.41 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol ve 4-(triflorometil)benzil yapılarındaki aromatik hidrojenler δ = 7.21-7.85 ppm arasında sinyal vermektedir.

**1h** Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun δ = 143.1 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 4-(triflorometil)benzil grubuna ait benzilik CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4 karbon δ = 48.2 ppm'de gözlenmiştir. Benzimidazol ve 4-(triflorometil)benzil yapılarındaki aromatik karbonlar δ = 120.6-139.6 ppm arasında sinyal vermektedir. 4-(Triflorometil)benzil grubuna ait alifatik CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4 karbonu δ = 109.8 ppm'de gözlenmektedir.



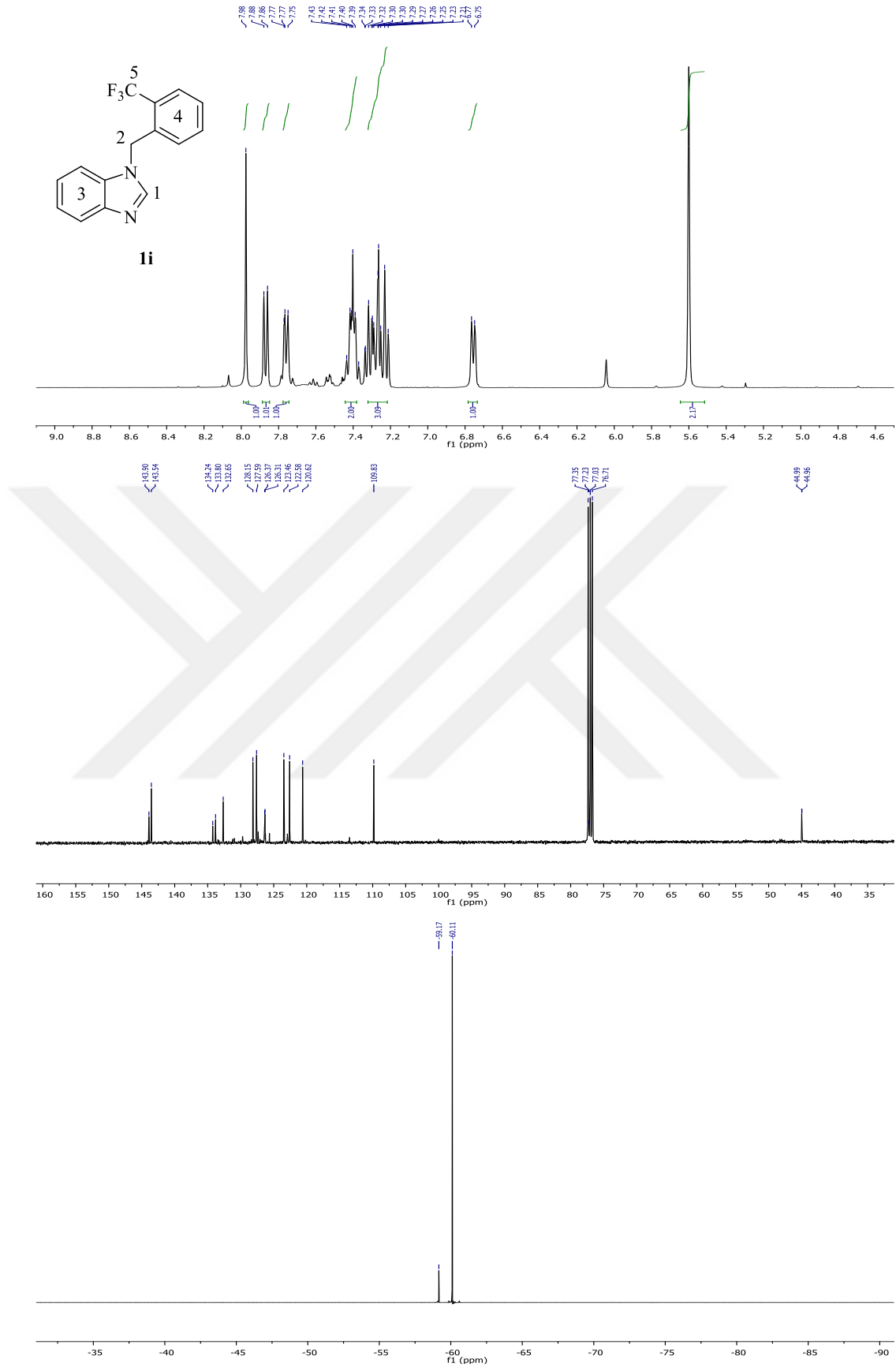
Şekil 3.3: **11** Bileşiğine ait <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ve <sup>19</sup>F-NMR spektrumları.

**Çizelge 3.2. 11** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{19}\text{F}$ -NMR verileri.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{19}\text{F}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	7.96 (s, 1H)	143.1	-	-
2	5.37 (s, 2H)	48.0	-	-
3,4	7.19 (s, 4H)	120.6, 121.6, 122.5,	-	-
	7.26-7.28 (m, 3H)	123.3, 128.4, 134.2	-	-
	7.84 (d, 1H)		-	6.8
5	-	109.9	-57.9	-

**11** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin  $\delta = 7.96$  ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 4-(triflorometoksi)benzil grubuna ait benzilik  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)$ -4 hidrojenleri  $\delta = 5.37$  ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol ve 4-(triflorometoksi)benzil yapılarındaki aromatik hidrojenler  $\delta = 7.19$ -7.84 ppm arasında sinyal vermektedir.

**11** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun  $\delta = 143.1$  ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 4-(triflorometoksi)benzil grubuna ait benzilik  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)$ -4 karbon  $\delta = 48.0$  ppm'de gözlenmiştir. Benzimidazol ve 4-(triflorometoksi)benzil yapılarındaki aromatik karbonlar  $\delta = 120.6$ -134.2 ppm arasında sinyal vermektedir. 4-(Triflorometoksi)benzil grubuna ait alifatik  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)$ -4 karbonu  $\delta = 109.9$  ppm'de gözlenirken aynı gruba ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)$ -4 flor atomları  $^{19}\text{F}$ -NMR sinde  $\delta = -57.9$  ppm'de gözlenmiştir.



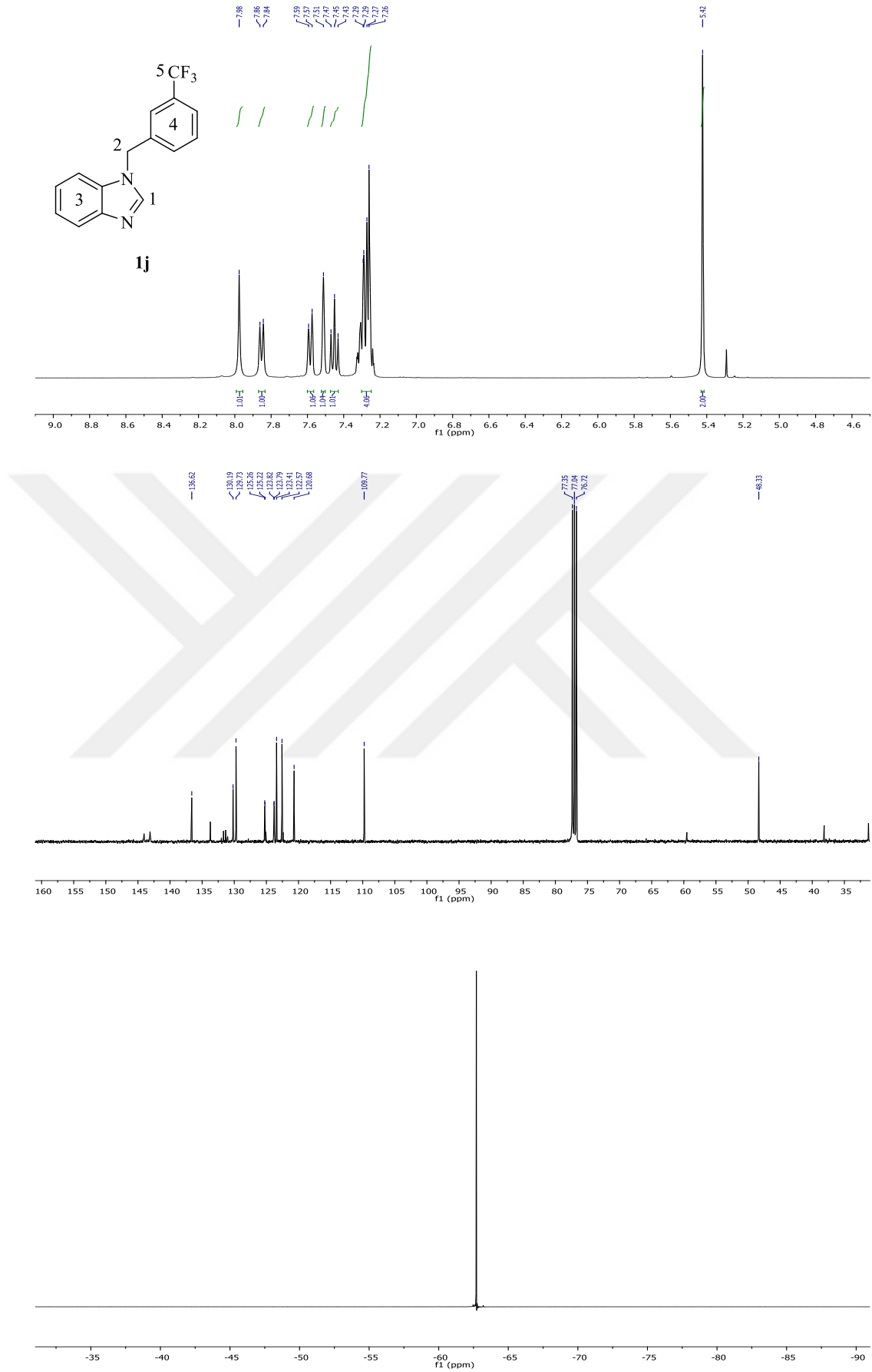
Şekil 3.4: 1i Bileşiğine ait <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ve <sup>19</sup>F-NMR spektrumları.

**Çizelge 3.3:** **1i** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{19}\text{F}$ -NMR verileri.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{19}\text{F}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	7.98 (s, 1H)	143.5	-	-
2	5.60 (s, 2H)	45.0	-	-
3,4	6.76 (d, 1H)	120.6, 122.6, 123.5,	-	6.7
	7.21-7.33 (m, 3H)	126.3, 126.4, 127.6,	-	-
	7.37-7.43 (m, 2H)	128.1, 132.6	-	-
	7.76 (d, 1H)		-	6.7
	7.87 (d, 1H)		-	7.9
5	-	109.8	-60.1	-

**1i** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin  $\delta = 7.98$  ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 2-(triflorometil)benzil grubuna ait benzilik  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -2 hidrojenleri  $\delta = 5.60$  ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol ve 2-(triflorometil)benzil yapılarındaki aromatik hidrojenler  $\delta = 6.76$ -7.87 ppm arasında sinyal vermektedir.

**1i** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun  $\delta = 143.5$  ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 2-(triflorometil)benzil grubuna ait benzilik  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -2 karbon  $\delta = 45.0$  ppm'de gözlenmiştir. Benzimidazol ve 2-(triflorometil)benzil yapılarındaki aromatik karbonlar  $\delta = 120.6$ -132.6 ppm arasında sinyal vermektedir. 2-(Triflorometil)benzil grubuna ait alifatik  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -2 karbonu  $\delta = 109.8$  ppm'de gözlenirken aynı gruba ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -2 flor atomları  $^{19}\text{F}$ -NMR sinde  $\delta = -60.1$  ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 3.5: 1j Bileşiğine ait <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ve <sup>19</sup>F-NMR spektrumları.

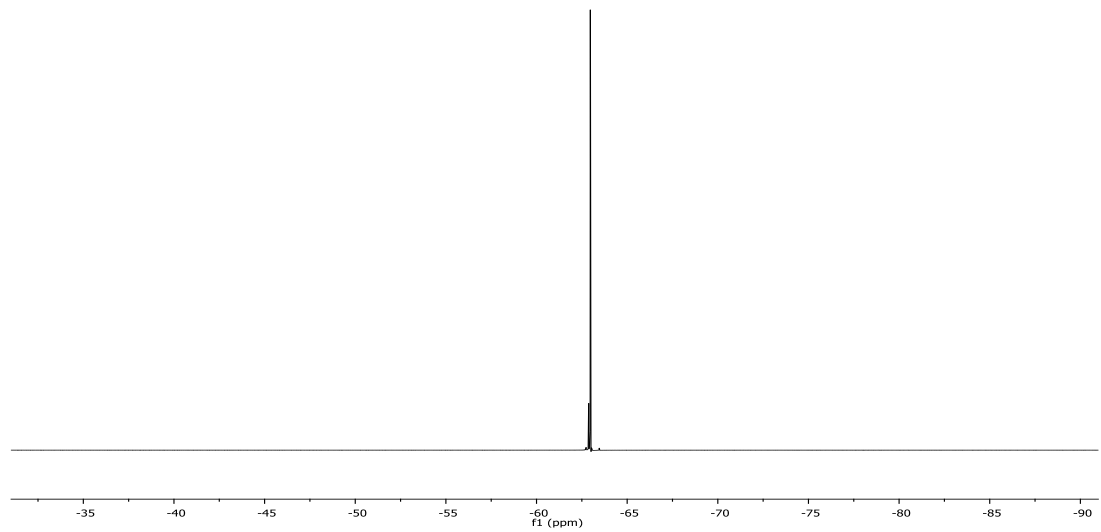
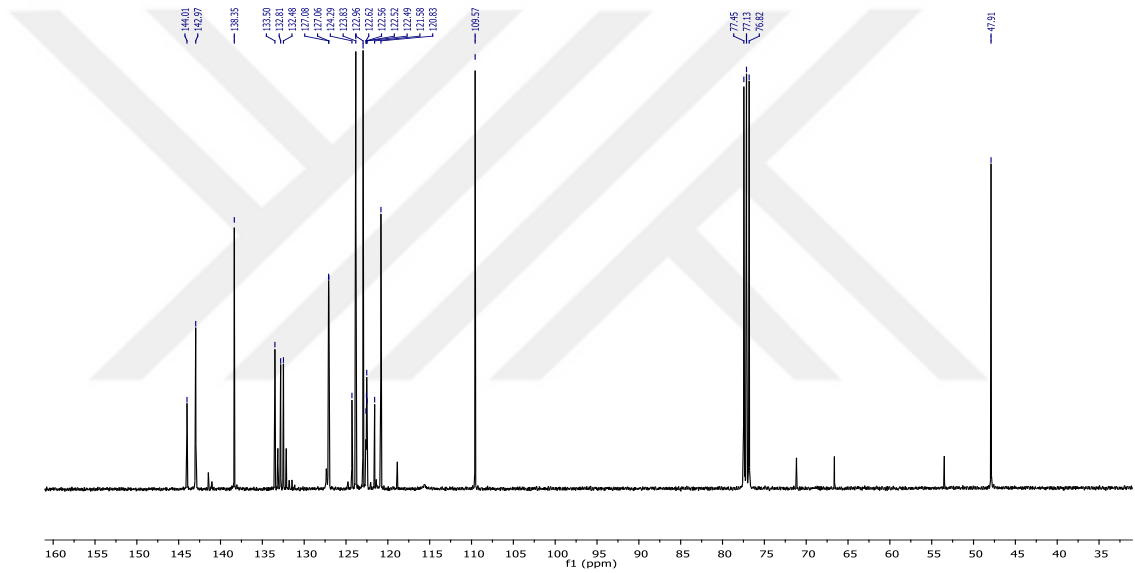
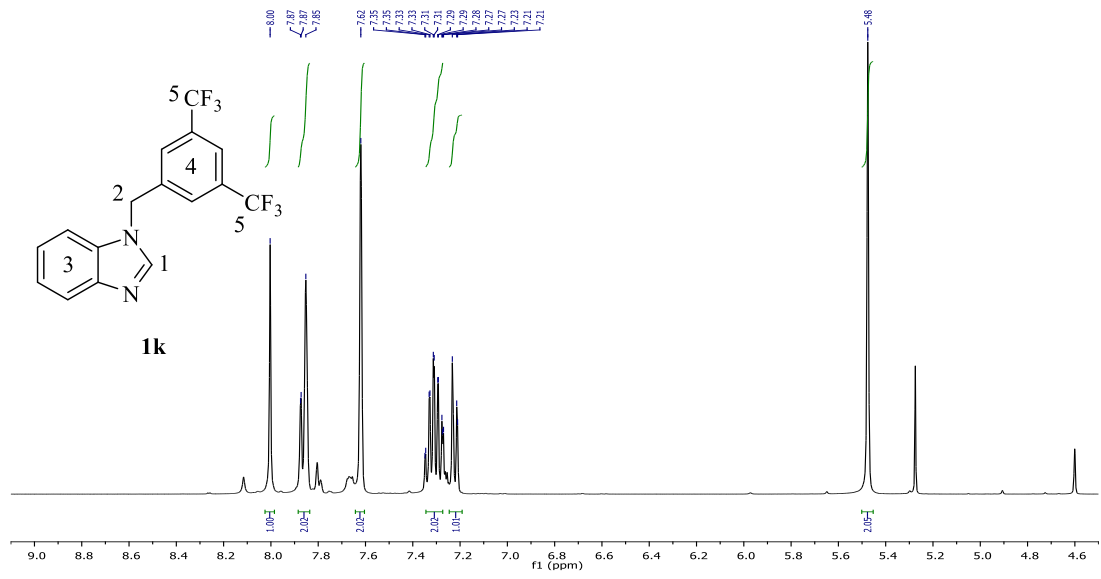
**Çizelge 3.4. 1j** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{19}\text{F}$ -NMR verileri.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{19}\text{F}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	7.98 (s, 1H)	143.1	-	-
2	5.42 (s, 2H)	48.3	-	-
3,4	7.26-7.29 (m, 4H)	120.7, 122.6, 123.4,	-	-
	7.45 (t, 1H)	123.8, 125.2, 129.7,	-	7.8
	7.51 (s, 1H)	130.2, 136.6	-	-
	7.58 (d, 1H)		-	7.8
	7.85 (d, 1H)		-	7.5
5	-	109.7	-62.7	-

**1j** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin  $\delta = 7.98$  ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 3-(triflorometil)benzil grubuna ait benzilik  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -3 hidrojenleri  $\delta = 5.42$  ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol ve 3-(triflorometil)benzil yapılarındaki aromatik hidrojenler  $\delta = 7.26$ -7.85 ppm arasında sinyal vermektedir.

**1j** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun  $\delta = 143.1$  ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 3-(triflorometil)benzil grubuna ait benzilik  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -3 karbon  $\delta = 48.3$  ppm'de gözlenmiştir. Benzimidazol ve 3-(triflorometil)benzil yapılarındaki aromatik karbonlar  $\delta = 120.7$ -136.6 ppm arasında sinyal vermektedir. 3-(Triflorometil)benzil grubuna ait alifatik  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -3 karbonu  $\delta = 109.7$  ppm'de gözlenirken aynı gruba ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -3 flor atomları  $^{19}\text{F}$ -NMR sinde  $\delta = -62.7$  ppm'de gözlenmiştir.





Şekil 3.6: 1k Bileşiğine ait  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{19}\text{F}$ -NMR spektrumları.

**Çizelge 3.5: 1k Bileşiğine ait <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ve <sup>19</sup>F-NMR verileri.**

Konum	<sup>1</sup> H NMR (δ ppm)	<sup>13</sup> C NMR (δ ppm)	<sup>19</sup> F NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	8.00 (s, 1H)	142.9	-	-
2	5.48 (s, 2H)	47.9	-	-
3,4	7.21-7.35 (m, 3H)	120.8, 121.6, 122.5,	-	-
	7.62 (s, 2H)	123.0, 123.8, 124.3,	-	-
	7.85-7.87 (m, 2H)	127.1, 132.8, 138.3	-	-
5	-	109.5	-62.9	-

**1k** Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin δ = 8.00 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 3,5-bis(triflorometil)benzil grubuna ait benzilik CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2-3,5</sub> hidrojenleri δ = 5.48 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol ve 3,5-bis(triflorometil)benzil yapılarındaki aromatik hidrojenler δ = 7.21-7.87 ppm arasında sinyal vermektedir.

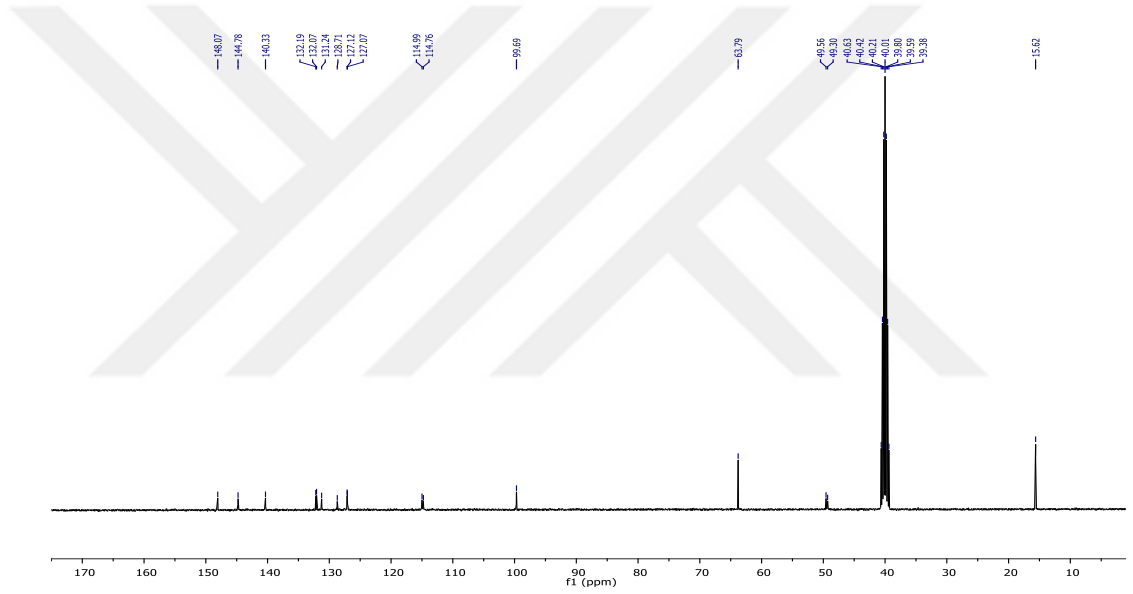
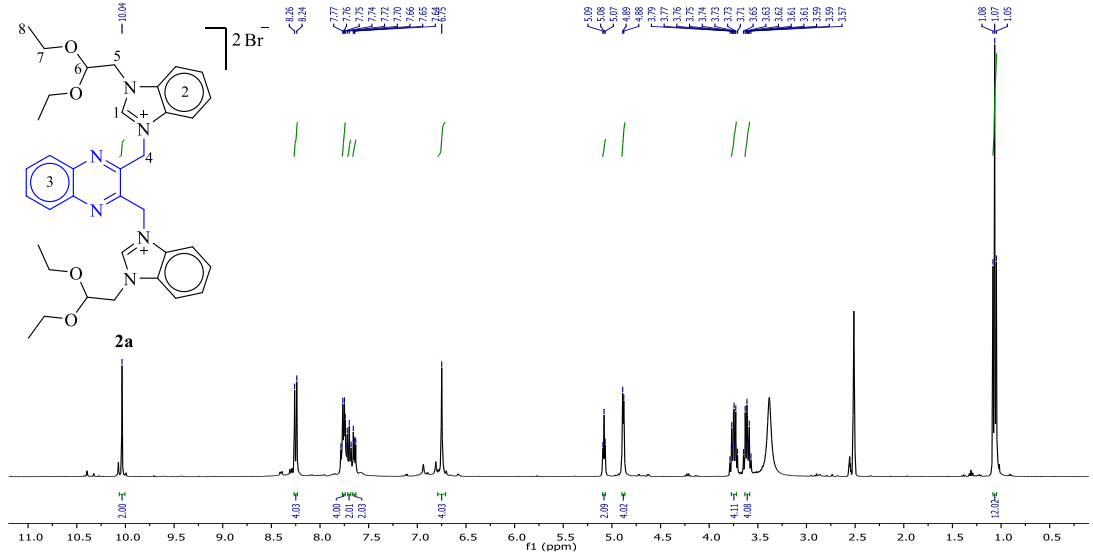
**1k** Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun δ = 142.9 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 3,5-bis(triflorometil)benzil grubuna ait benzilik CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2-3,5</sub> karbon δ = 47.9 ppm'de gözlenmiştir. Benzimidazol ve 3,5-bis(triflorometil)benzil yapılarındaki aromatik karbonlar δ = 120.8-138.3 ppm arasında sinyal vermektedir. 3,5-Bis(triflorometil)benzil grubuna ait alifatik CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2-3,5</sub> karbonu δ = 109.5 ppm'de gözlenirken aynı gruba ait CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2-3,5</sub> flor atomları <sup>19</sup>F-NMR sinde δ = -62.9 ppm'de gözlenmiştir.

### 3.2 Kinoksalin Köprülü Bis(Benzimidazolyum) Tuzlarının Sentezi

Bir Schkenk içerisinde *N*-Süstitüye benzimidazol ve alkil halojenür eklenerek üzerine DMF çözücüsü ilave edildi. Bu yöntemle toplam oniki adet yeni kinoksalin köprülü bis(benzimidazolyum) tuzu sentezlendi (**2a-k**). Sentezlenen bis (benzimidazolyum) tuzları daha önce Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

Sentezlenen **2a-k** tuzlarına ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları şekil 3.6-3.17’de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri de çizelge 3.6-3.17’de verilmiştir.





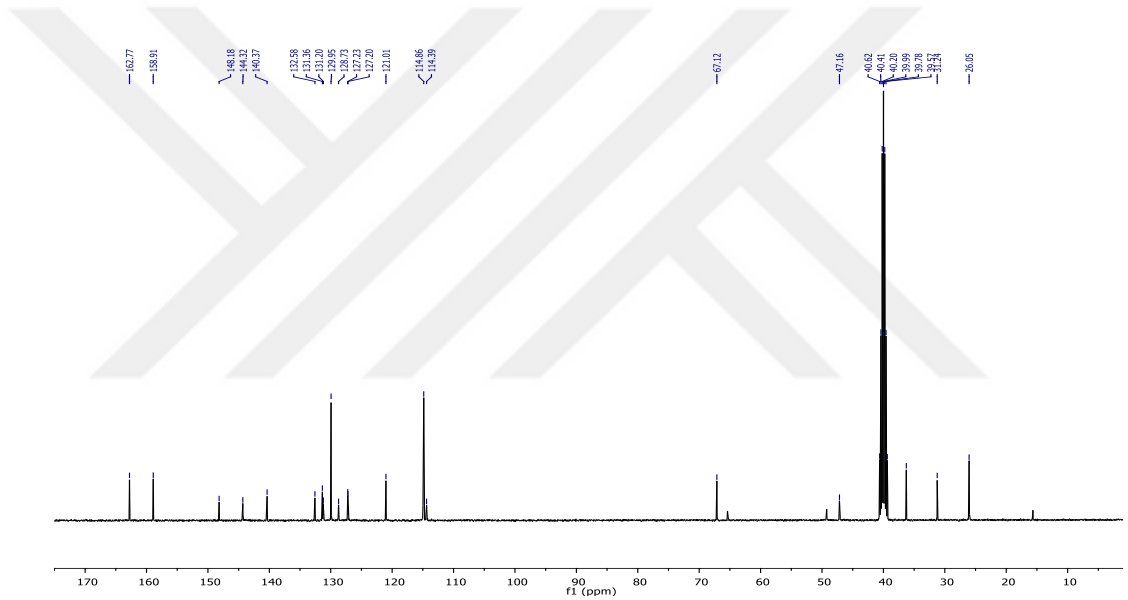
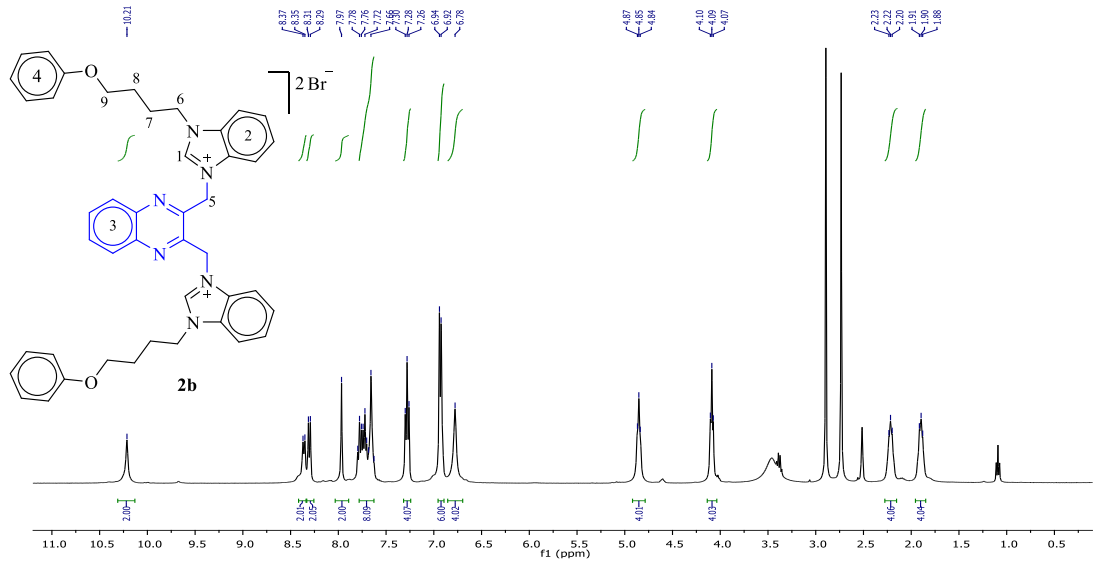
Şekil 3.7: 2a Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.6. 2a Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR verileri.

Konum	<sup>1</sup> H NMR (δ ppm)	<sup>13</sup> C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	10.03 (s, 2H)	144.8	
2,3	8.25 (d, 4H)	148.1, 140.3, 132.2, 132.1, 131.2,	8
	7.79-7.63 (m, 8H)	128.7, 127.1, 127.0, 114.9, 114.8	
4	6.75 (s, 4H)	49.3	
5	4.88 (d, 4H)	49.6	4
6	5.08 (t, 2H)	99.7	4
7	3.61 (qq, 4H)	63.8	4
	3.75 (qq, 4H)		
8	1.07 (t, 12H)	15.6	4

**2a** Tuzunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin  $\delta = 10.03$  ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 2,2-dietoksietil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri  $\delta = 4.88$  ppm'de dublet olarak ( $J = 4$  Hz) gözlenirken,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  hidrojeni  $\delta = 5.08$  ppm'de triplet olarak ( $J = 4$  Hz) gözlenmektedir. Aynı gruba ait  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri  $\delta = 3.61$  ve  $3.75$  ppm'de kvartetin kvarteti olarak ( $J = 4$  Hz) gözlenirken,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  hidrojeni  $\delta = 1.07$  ppm'de triplet olarak ( $J = 4$  Hz) gözlenmektedir. Kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen protonları ise  $\delta = 6.75$  ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kinoksalin ve benzimidazol halkalarına ait aromatik hidrojenler  $\delta = 7.63-8.25$  ppm arasında sinyal vermektedir. **2a** Bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 2.5-3.5 ppm arasında DMSO çözücüsünden gelen bazı pikler yer almaktadır.

**2a** Tuzunun  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun  $\delta = 144.8$  ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 2,2-dietoksietil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  karbonu  $\delta = 49.6$  ppm'de gözlenirken,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  karbonu  $\delta = 99.7$  ppm'de gözlenmiştir. Aynı gruba ait  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  karbonu  $\delta = 63.8$  ppm'de gözlenirken,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  karbonu  $\delta = 15.6$  ppm'de gözlenmektedir. Kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen karbonu ise  $\delta = 49.3$  ppm'de gözlenmiştir. Kinoksalin ve benzimidazol halkalarına ait aromatik karbonlar  $\delta = 114.8-148.1$  ppm arasında sinyal vermektedir.



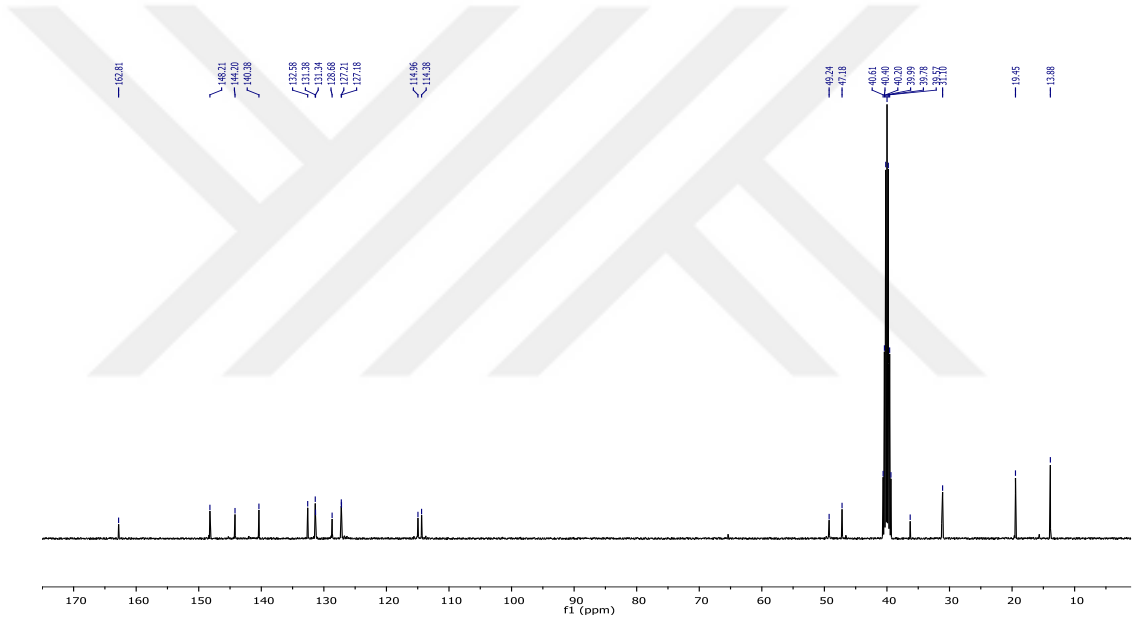
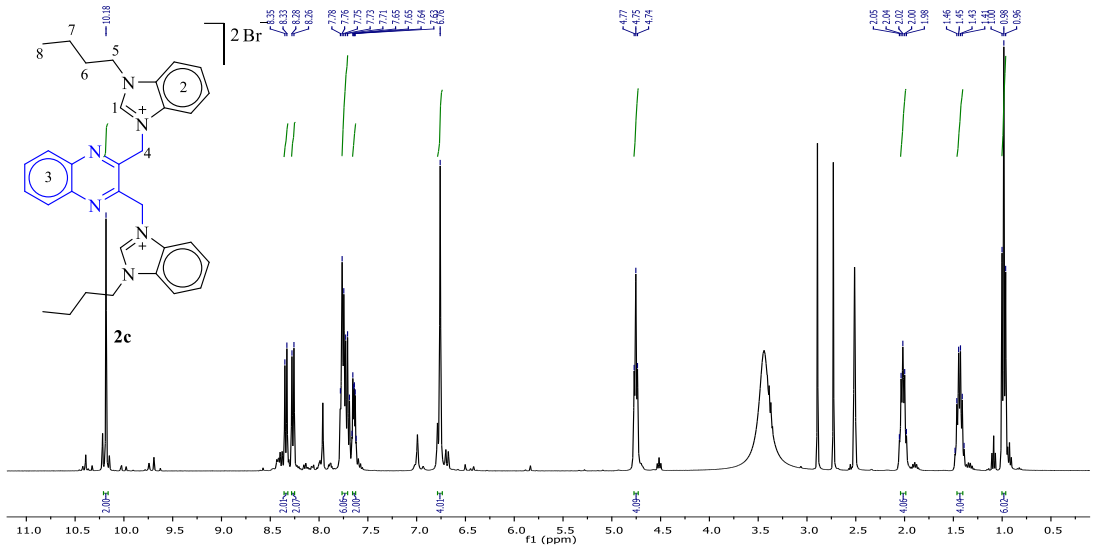
**Şekil 3.8:** 2b Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

**Çizelge 3.7:** 2b Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	10.21 (s, 2H)	144.3	
2,3,4	8.36 (d, 2H)	162.8, 158.9, 148.2, 140.4, 132.6,	8
	8.30 (d, 2H)	131.4, 129.9, 127.2, 127.1, 121.0,	8
	7.80-7.63 (m, 8H)	114.9, 114.8, 114.4	8
	7.28 (t, 4H)		
	6.93 (d, 6H)		
5	6.78 (s, 4H)	49.2	
6	4.85 (t, 4H)	67.1	8
7	2.22 (p, 4H)	31.2	8
8	1.90 (p, 4H)	26.0	8
9	4.09 (t, 12H)	47.2	8

**2b** Tuzunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin  $\delta = 10.21$  ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 4-fenoksibütil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$  hidrojenleri  $\delta = 4.85$  ppm'de triplet olarak ( $J = 8$  Hz) gözlenirken,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$  hidrojeni  $\delta = 2.22$  ppm'de pentet olarak ( $J = 8$  Hz) gözlenmektedir. Aynı gruba ait  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$  hidrojenleri  $\delta = 1.90$  ppm'de pentet olarak ( $J = 8$  Hz) gözlenirken,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$  hidrojeni  $\delta = 4.09$  ppm'de triplet olarak ( $J = 8$  Hz) gözlenmektedir. Kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen protonları ise  $\delta = 6.78$  ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kinoksalin ve benzimidazol halkalarına ait aromatik hidrojenler  $\delta = 6.93$ - $8.36$  ppm arasında sinyal vermektedir. **2b** Bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 1.1-3.5 ppm arasında DMSO, DMF ve  $\text{Et}_2\text{O}$  çözücülerinden gelen bazı pikler yer almaktadır.

**2b** Tuzunun  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun  $\delta = 144.3$  ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 4-fenoksibütil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$  karbonu  $\delta = 67.1$  ppm'de gözlenirken,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$  karbonu  $\delta = 31.2$  ppm'de gözlenmiştir. Aynı gruba ait  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$  karbonu  $\delta = 26.0$  ppm'de gözlenirken,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$  karbonu  $\delta = 47.2$  ppm'de gözlenmektedir. Kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen karbonu ise  $\delta = 49.2$  ppm'de gözlenmiştir. Kinoksalin ve benzimidazol halkalarına ait aromatik karbonlar  $\delta = 114.4$ - $162.8$  ppm arasında sinyal vermektedir.



Şekil 3.9: 2c Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

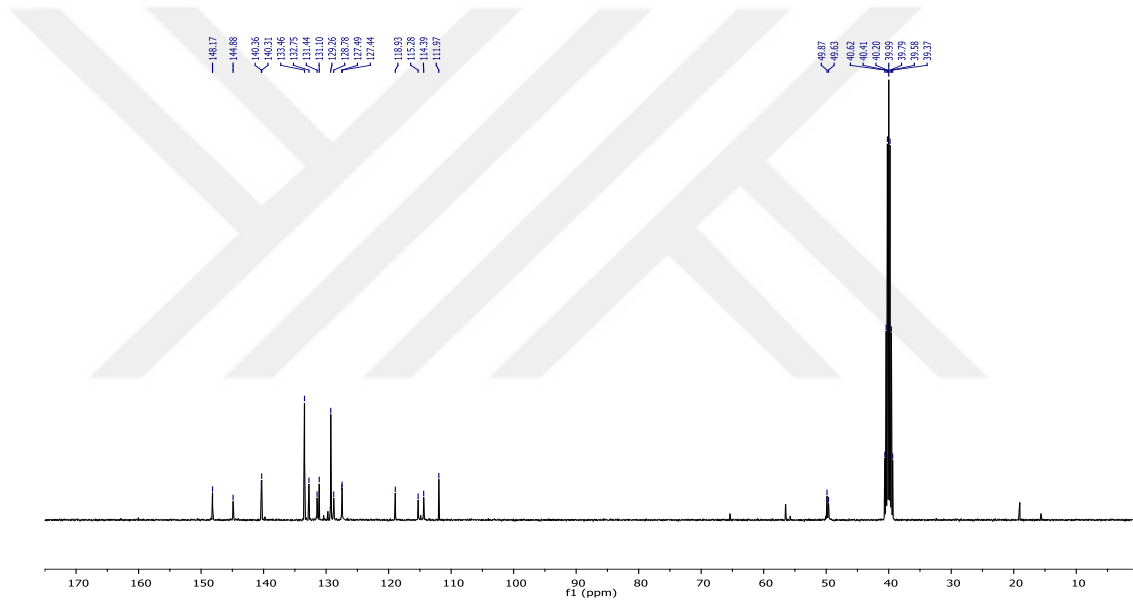
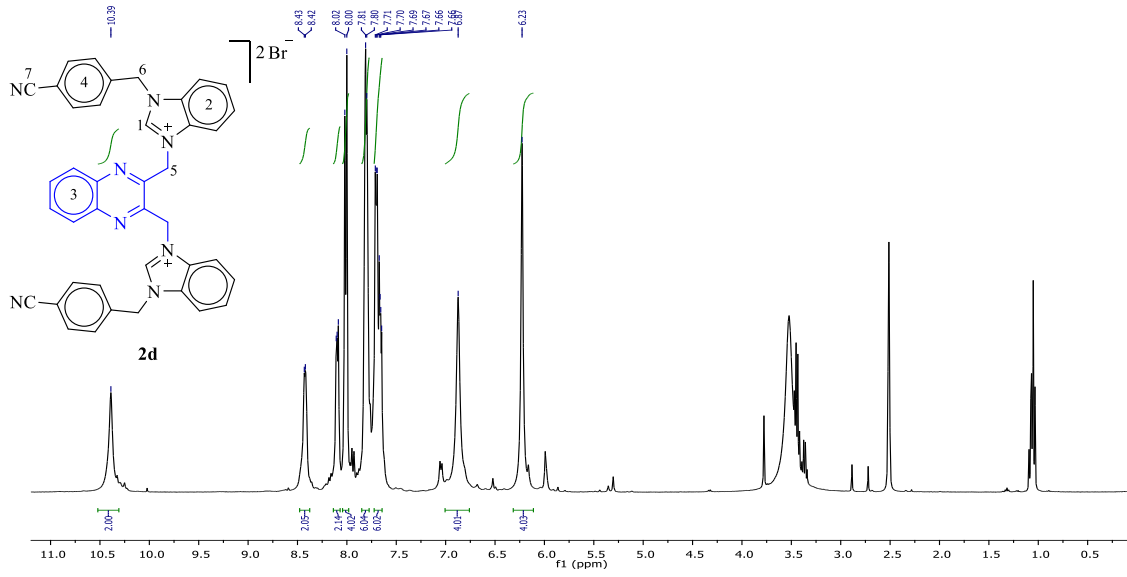
Çizelge 3.8: 2c Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	J (Hz)
1	10.16 (s, 2H)	144.2	
2,3	8.32 (d, 2H)	148.2, 140.4, 132.6, 131.4, 128.7,	8
	8.27 (d, 2H)	127.2, 127.1, 114.9, 114.4	8
	7.78-7.64 (m, 8H)		
4	6.73 (s, 4H)	49.1	
5	4.75 (t, 4H)	47.2	8
6	2.02 (p, 4H)	31.1	8
7	1.44 (hex, 4H)	19.5	8
8	0.99 (t, 6H)	13.9	8



**2c** Tuzunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin  $\delta = 10.16$  ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı *n*-bütil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 4.75$  ppm'de triplet olarak ( $J = 8$  Hz) gözlenirken,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  hidrojeni  $\delta = 2.02$  ppm'de pentet olarak ( $J = 8$  Hz) gözlenmektedir. Aynı gruba ait  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  hidrojenleri  $\delta = 1.44$  ppm'de hekstet olarak ( $J = 8$  Hz) gözlenirken,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  hidrojeni  $\delta = 0.99$  ppm'de triplet olarak ( $J = 8$  Hz) gözlenmektedir. Kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen protonları ise  $\delta = 6.73$  ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kinoksalin ve benzimidazol halkalarına ait aromatik hidrojenler  $\delta = 7.64-8.32$  ppm arasında sinyal vermektedir. **2c** Bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 1.1-3.7 ppm arasında DMSO, DMF ve Et<sub>2</sub>O çözücülerinden gelen bazı pikler yer almaktadır.

**2c** Tuzunun  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun  $\delta = 144.2$  ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı *n*-bütil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  karbonu  $\delta = 47.2$  ppm'de gözlenirken,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  karbonu  $\delta = 31.1$  ppm'de gözlenmiştir. Aynı gruba ait  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  karbonu  $\delta = 19.5$  ppm'de gözlenirken,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  karbonu  $\delta = 13.9$  ppm'de gözlenmektedir. Kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen karbonu ise  $\delta = 49.1$  ppm'de gözlenmiştir. Kinoksalin ve benzimidazol halkalarına ait aromatik karbonlar  $\delta = 114.4-148.2$  ppm arasında sinyal vermektedir.



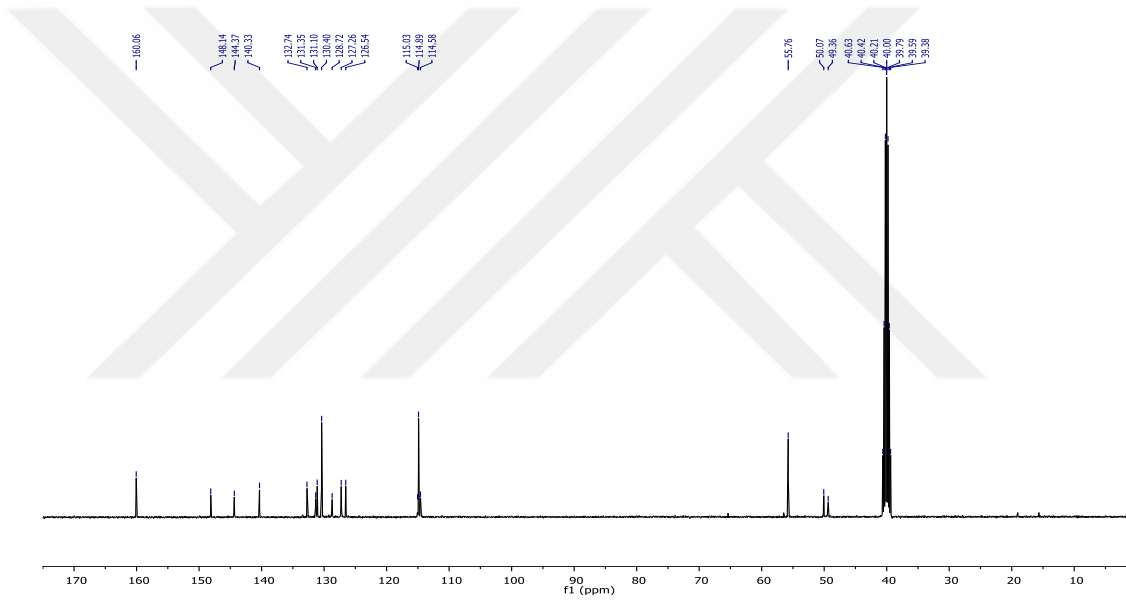
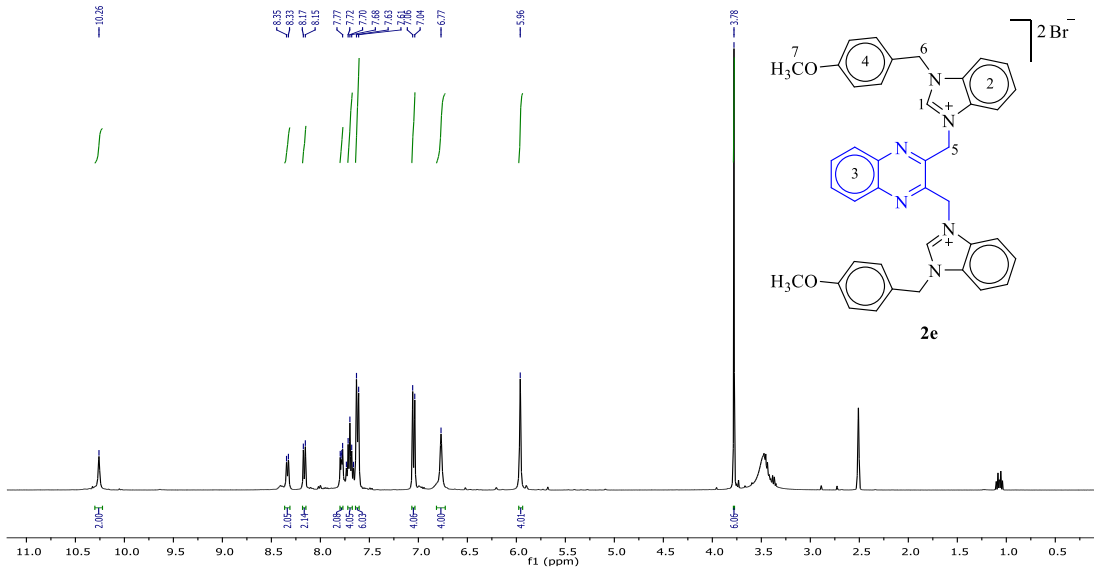
Şekil 3.10: 2d Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

Çizelge 3.9: 2d Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	10.35(s, 2H)	144.9	
2,3,4	8.39-7.67(m, 20H)	160.1, 148.1, 133.5, 132.7 131.1, 129.2, 127.4, 118.9, 115.2 114.3, 111.9	
5	6.83 (s, 4H)	49.5	
6	6.21 (s, 4H)	49.9	
7		140.3	

**2d** Tuzunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin  $\delta = 10.35$  ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 4-siyanobenzil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})$ -4 hidrojenleri  $\delta = 6.21$  ppm'de singlet olarak gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen protonları ise  $\delta = 6.83$  ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kinoksalin, 4-siyanobenzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik hidrojenler  $\delta = 7.67$ - $8.39$  ppm arasında sinyal vermektedir. **2d** Bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 2.5-3.5 ppm arasında DMSO çözücüsünden gelen bazı pikler yer almaktadır.

**2d** Tuzunun  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun  $\delta = 144.9$  ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 4-siyanobenzil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})$ -4 karbonu  $\delta = 49.9$  ppm'de gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen karbonu ise  $\delta = 49.5$  ppm'de gözlenmiştir. Kinoksalin, 4-siyanobenzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik karbonlar  $\delta = 111.9$ - $160.1$  ppm arasında sinyal vermektedir. 4-siyanobenzil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})$ -4 karbonu  $\delta = 140.3$  ppm'de gözlenmiştir.



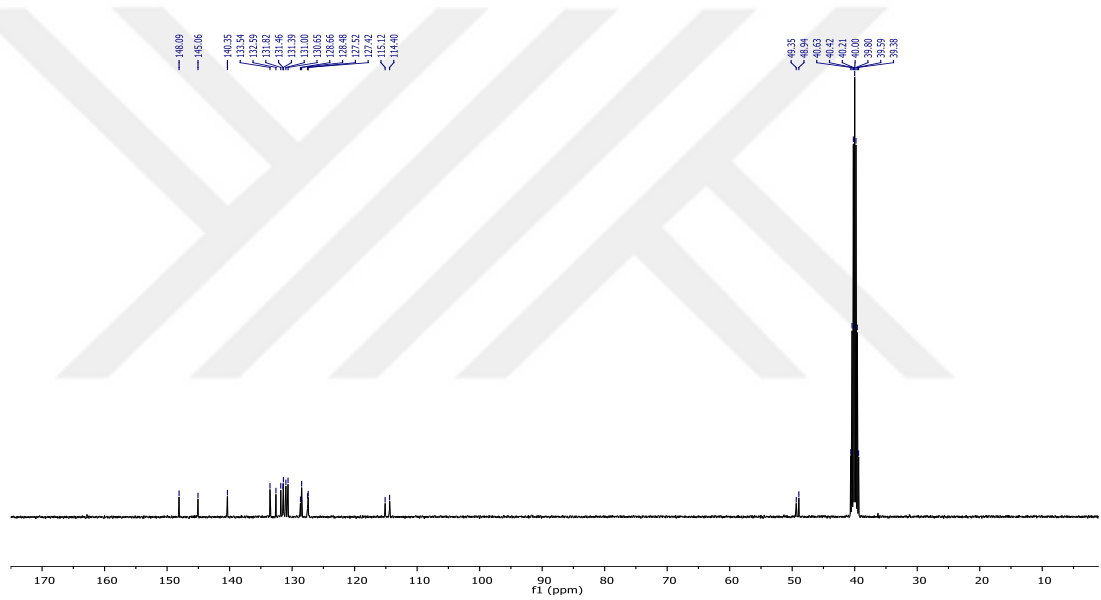
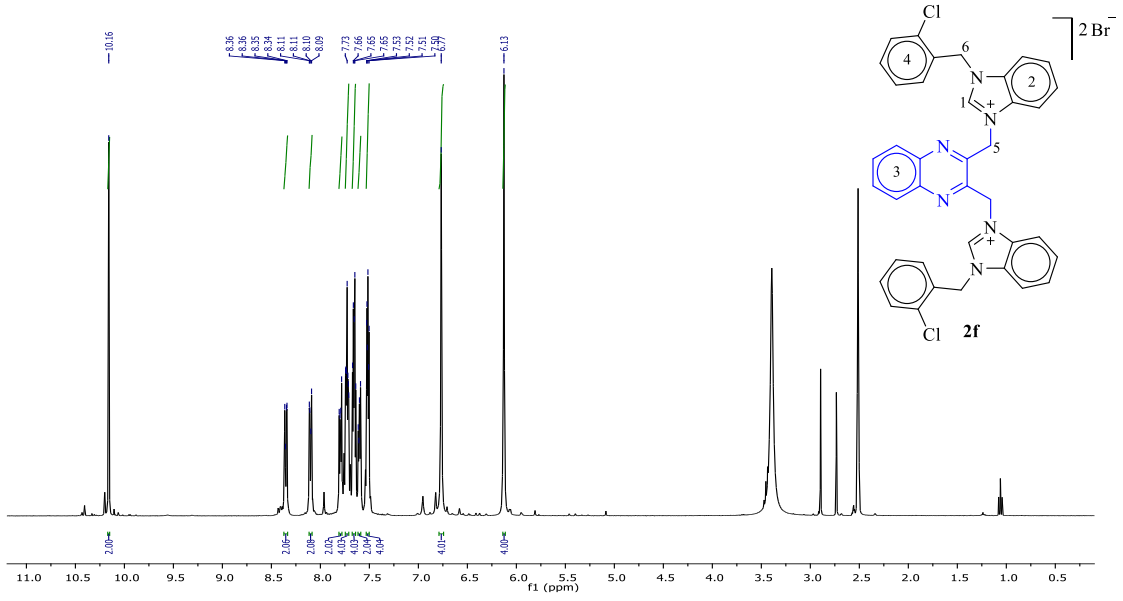
Şekil 3.11: 2e Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

Çizelge 3.10: 2e Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	10.27 (s, 2H)	144.4	
2,3,4	8.34 (s, 2H), 8.17 (s, 2H), 7.79-7.63 (m, 12H), 7.06 (s, 4H)	160.1, 148.1, 140.3, 132.7, 131.1, 130.4, 128.7, 127.3, 126.5	
5	6.78 (s, 4H)	49.4	
7	3.78 (s, 6H)	55.8	
6	5.97 (s, 4H)	50.1	

**2e** Tuzunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin  $\delta = 10.27$  ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 4-metoksibenzil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 hidrojenleri  $\delta = 5.97$  ppm'de singlet olarak gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen protonları ise  $\delta = 6.78$  ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-metoksibenzil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 hidrojenleri  $\delta = 3.78$  ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kinoksalin, 4-metoksibenzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik hidrojenler  $\delta = 7.06$ - $8.34$  ppm arasında sinyal vermektedir. **2e** Bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 2.5-3.5 ppm arasında DMSO çözücüsünden gelen bazı pikler yer almaktadır.

**2e** Tuzunun  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun  $\delta = 144.4$  ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 4-metoksibenzil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonu  $\delta = 50.1$  ppm'de gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen karbonu ise  $\delta = 49.4$  ppm'de gözlenmiştir. 4-metoksibenzil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 55.8$  ppm'de gözlenmektedir. Kinoksalin, 4-siyanobenzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik karbonlar  $\delta = 114.6$ - $160.1$  ppm arasında sinyal vermektedir.



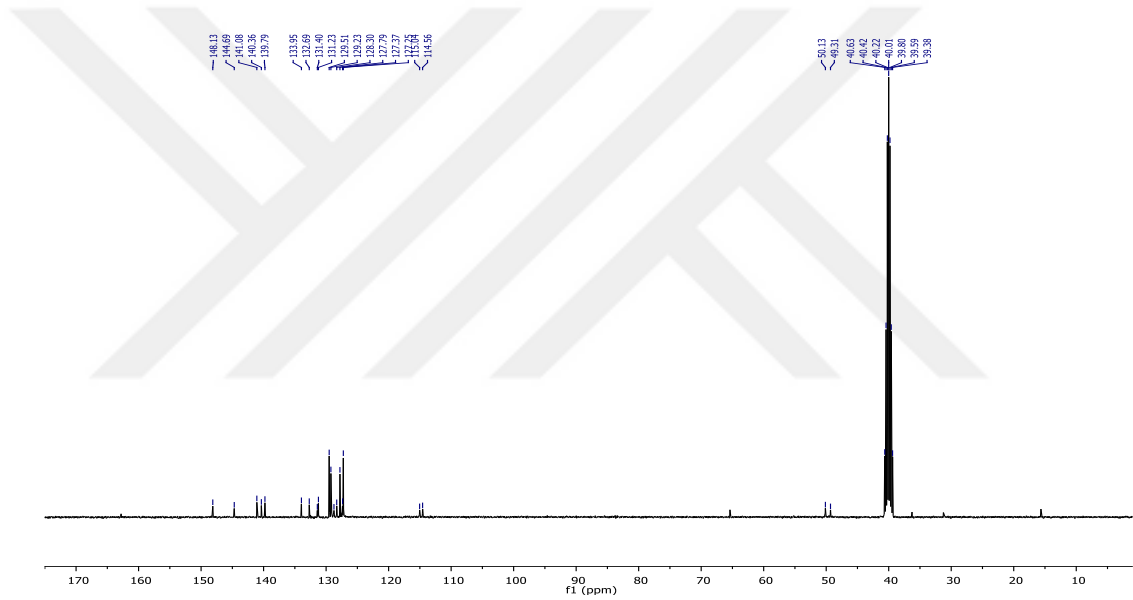
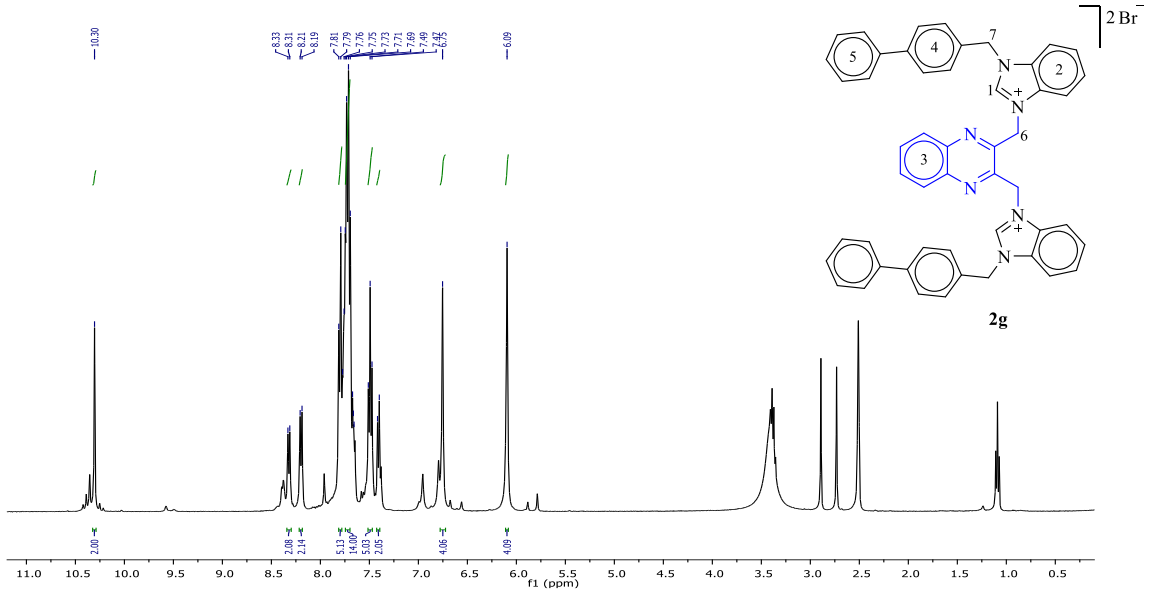
Şekil 3.12: 2f Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

Çizelge 3.11: 2f Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	10.16 (s, 2H)	145.1	
2,3,4	8.36-8.34 (m, 2H), 8.08-8.11 (m, 2H), 7.50-7.73 (m, 16H)	148.1, 140.4, 133.5, 131.8, 131.5 131.0, 130.6, 128.5, 127.3, 115.1	
5	6.77 (s, 4H)	49.4	
6	6.13 (s, 4H)	48.9	

**2f** Tuzunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin  $\delta = 10.16$  ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 2-klorobenzil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -2 hidrojenleri  $\delta = 6.13$  ppm'de singlet olarak gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen protonları ise  $\delta = 6.77$  ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kinoksalin, 2-klorobenzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik hidrojenler  $\delta = 7.73$ - $8.36$  ppm arasında sinyal vermektedir. **2f** Bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 2.5-3.5 ppm arasında DMSO çözücüsünden gelen bazı pikler yer almaktadır.

**2f** Tuzunun  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun  $\delta = 145.1$  ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 2-klorobenzil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -2 karbonu  $\delta = 48.9$  ppm'de gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen karbonu ise  $\delta = 49.4$  ppm'de gözlenmiştir. Kinoksalin, 2-klorobenzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik karbonlar  $\delta = 114.4$ - $148.1$  ppm arasında sinyal vermektedir.



Şekil 3.13: 2g Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

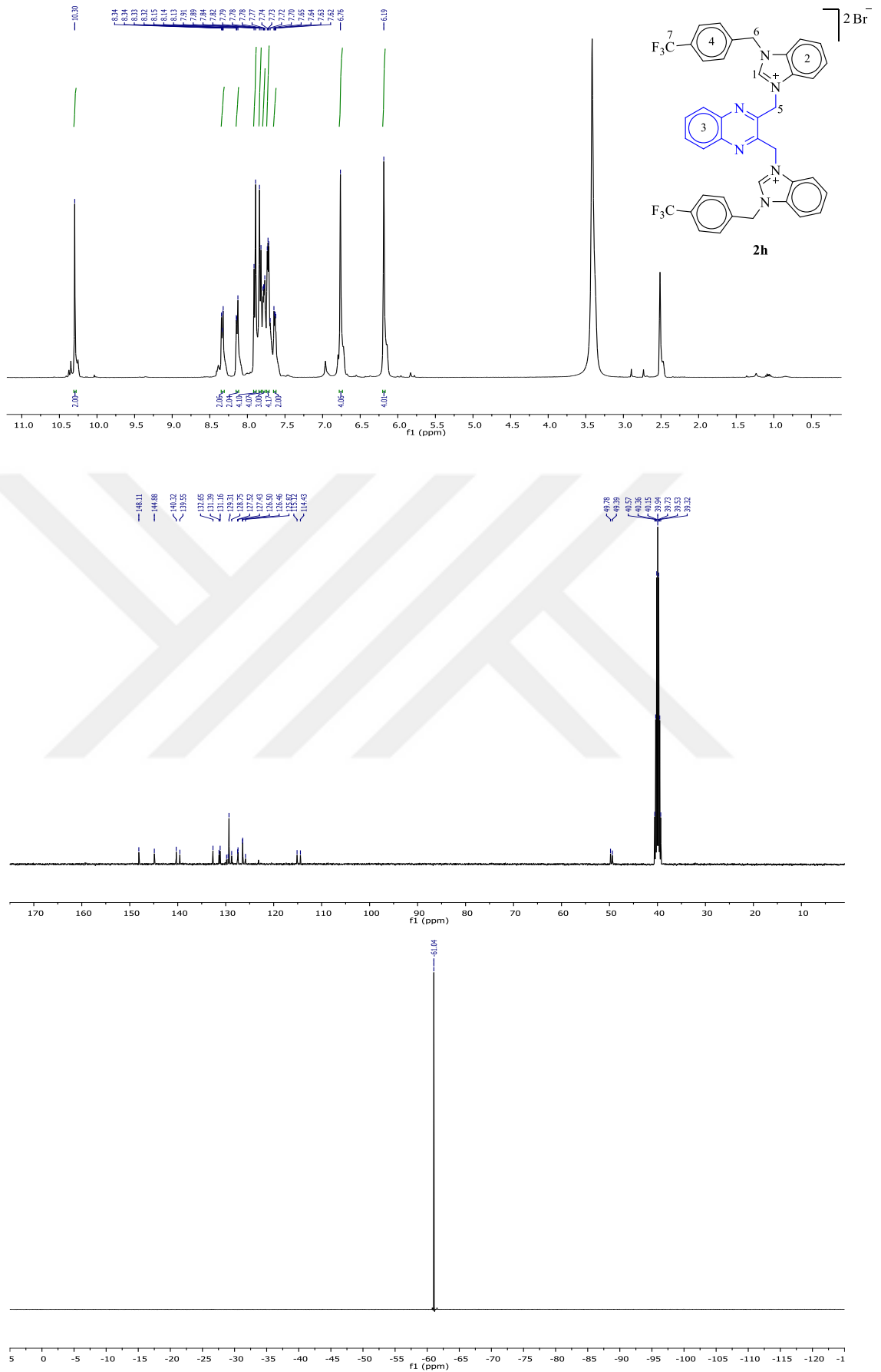
Çizelge 3.12: 2g Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	10.30 (s, 2H)	144.7	
2,3,4,5	8.32 (d, 2H) 8.20 (d, 2H) 7.81-7.65 (m, 20H) 7.49 (t, 4H) 7.40 (t, 2H)	148.1, 141.1, 140.3, 139.8, 133.9 132.7, 131.4, 131.2, 129.5, 129.2, 128.7, 128.3, 127.8, 127.3, 127.2, 115.0 114.6	8
6	6.75 (s, 4H)	49,3	
7	6.09 (s, 4H)	50.1	



**2g** Tuzunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin  $\delta = 10.30$  ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 4-fenilbenzil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)$ -4 hidrojenleri  $\delta = 6.09$  ppm'de singlet olarak gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen protonları ise  $\delta = 6.75$  ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kinoksalin, 4-fenilbenzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik hidrojenler  $\delta = 7.40$ - $8.32$  ppm arasında sinyal vermektedir. **2g** Bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 2.5-3.5 ppm arasında DMSO çözücüsünden gelen bazı pikler yer almaktadır.

**2g** Tuzunun  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun  $\delta = 144.7$  ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 4-fenilbenzil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)$ -4 karbonu  $\delta = 50.1$  ppm'de gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen karbonu ise  $\delta = 49.3$  ppm'de gözlenmiştir. Kinoksalin, 4-fenilbenzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik karbonlar  $\delta = 114.6$ - $148.1$  ppm arasında sinyal vermektedir.



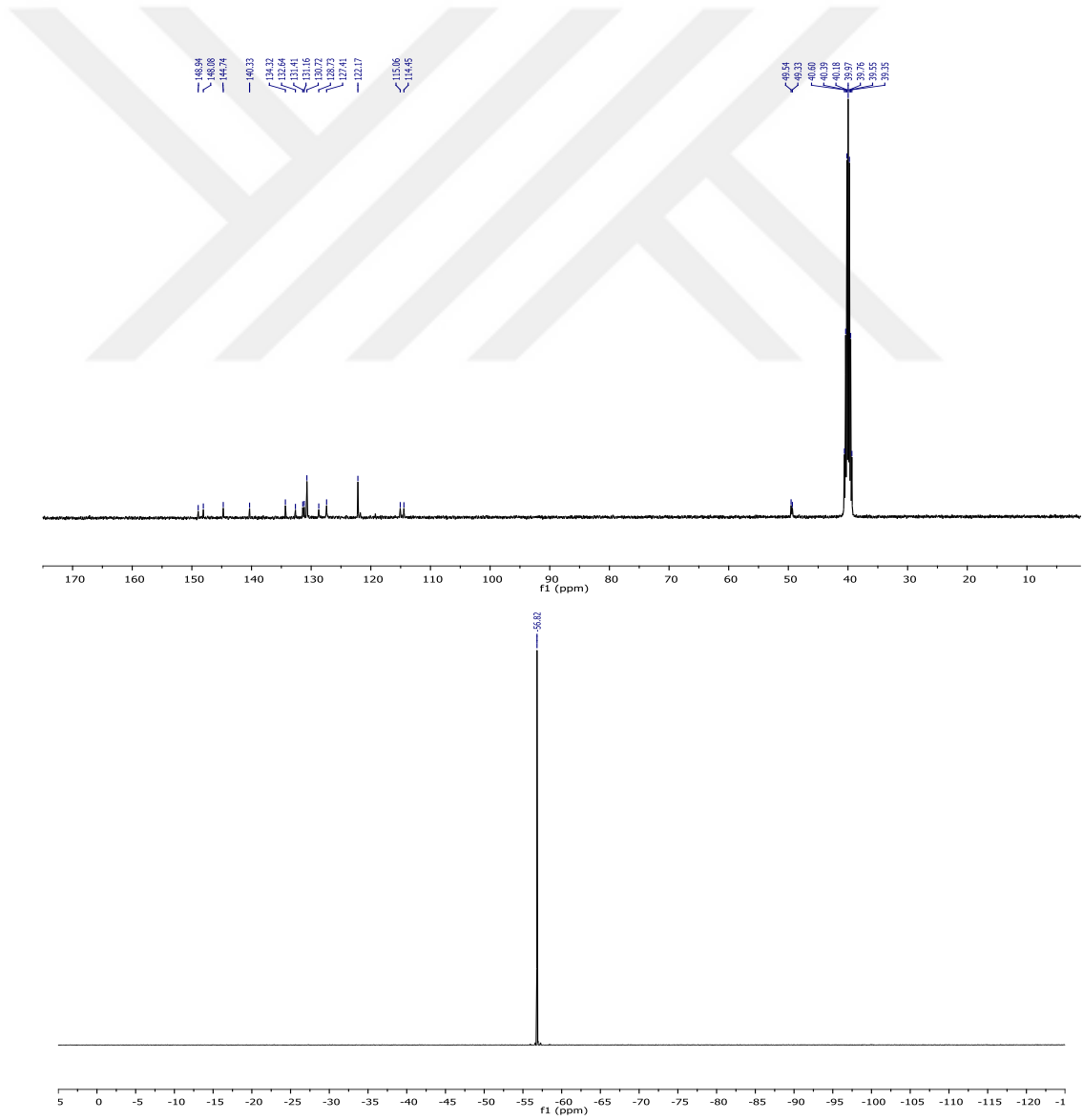
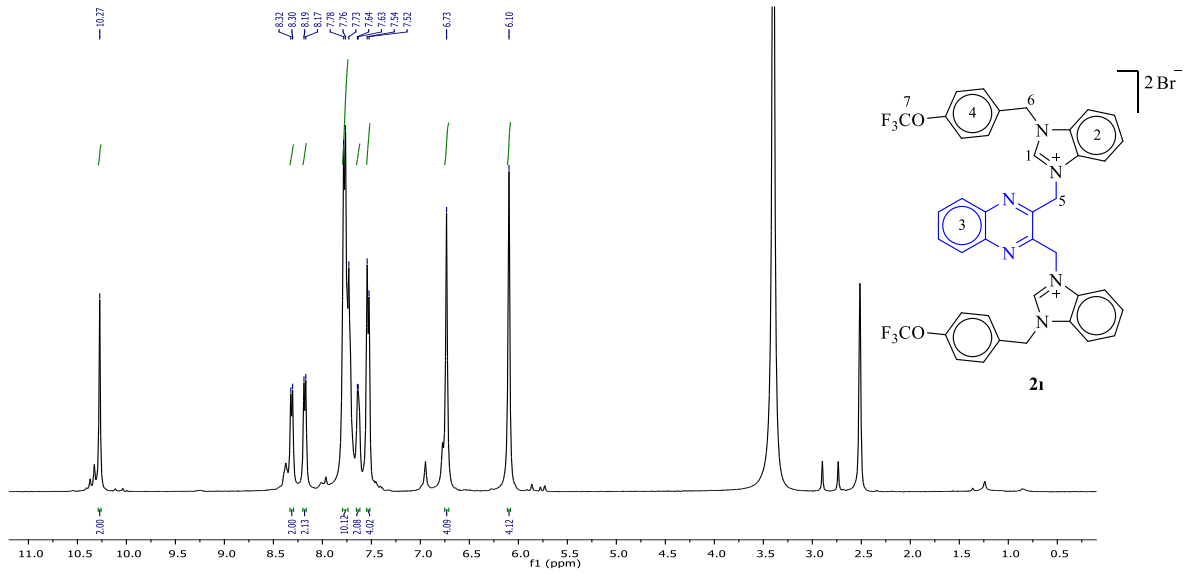
Şekil 3.14: 2h Bileşiğine ait <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ve <sup>19</sup>F-NMR spektrumları.

**Çizelge 3.13: 2h Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR verileri.**

Konum	<sup>1</sup> H NMR (δ ppm)	<sup>13</sup> C NMR (δ ppm)	<sup>19</sup> F NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	10.30 (s, 2H)	144.8		
2,3,4,7	8.33 (d, 2H)	148.1, 140.3,	-61.06	8
	8.14 (d, 2H)	139.5, 132.6,		8
	7.91-7.64 (m, 16H)	131.2, 129.3,		
		127.4, 136.5,		
		126.4, 115.1, 114.4		
5	6.76 (s, 4H)	49.3		
6	6.19 (s, 4H)	49.7		

**2h** Tuzunun <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin δ = 10.30 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 4-triflorometilbenzil grubuna ait CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4 hidrojenleri δ = 6.19 ppm'de singlet olarak gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen protonları ise δ = 6.76 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kinoksalin, 4-triflorometilbenzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik hidrojenler δ = 7.64-8.33 ppm arasında sinyal vermektedir. **2h** Bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 2.5-3.5 ppm arasında DMSO çözücüsünden gelen bazı pikler yer almaktadır.

**2h** Tuzunun <sup>13</sup>C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun δ = 144.8 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 4-triflorometilbenzil grubuna ait CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4 karbonu δ = 49.7 ppm'de gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen karbonu ise δ = 49.3 ppm'de gözlenmiştir. Kinoksalin, 4-triflorometilbenzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik karbonlar δ = 114.6-148.1 ppm arasında sinyal vermektedir. 4-triflorometilbenzil grubuna ait CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4 karbonu aromatik bölgede gözlenirken aynı gruba ait flor NMR sinde CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4 sinyali ise δ = -61.06 ppm'de gözlenmiştir.



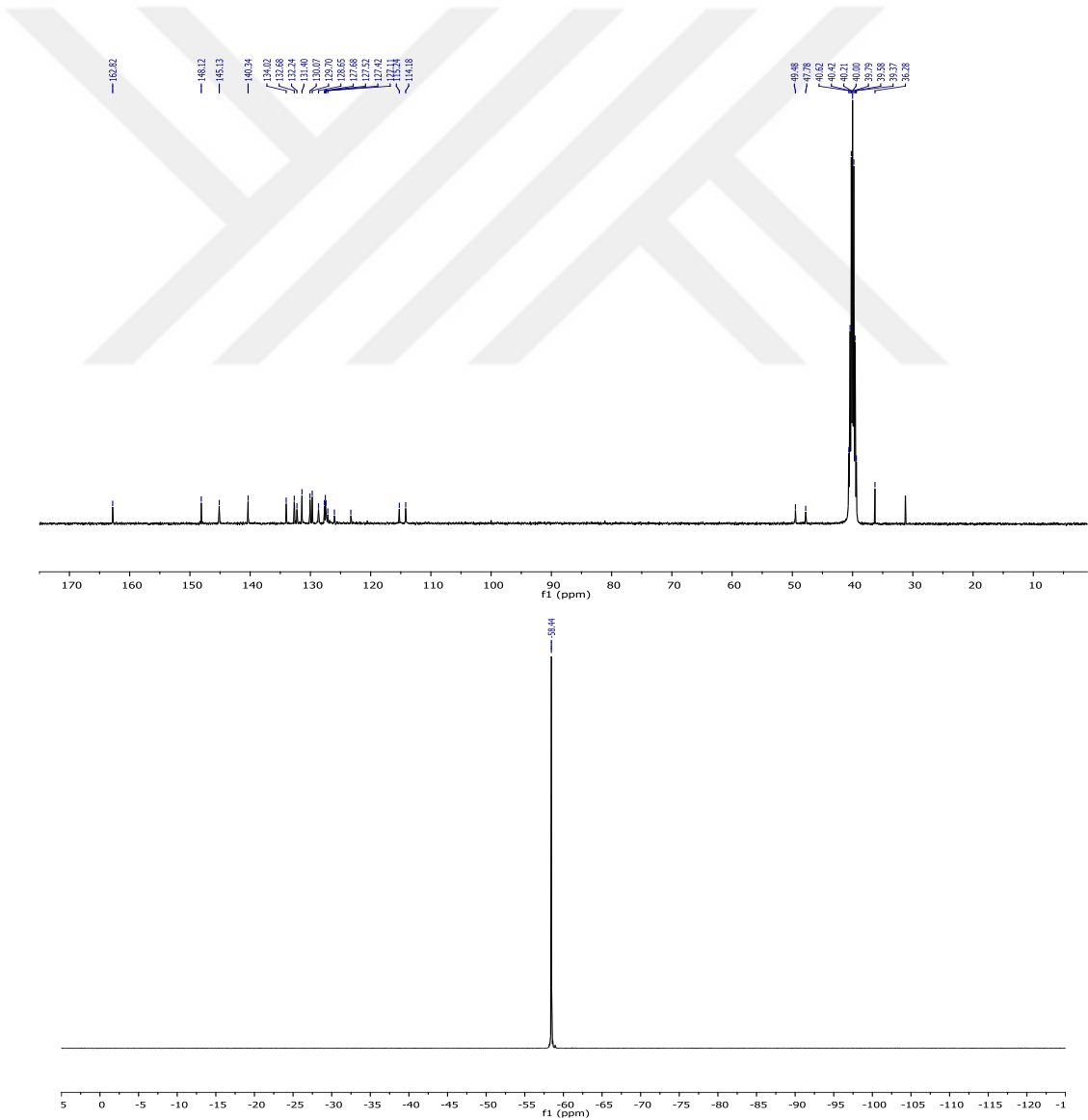
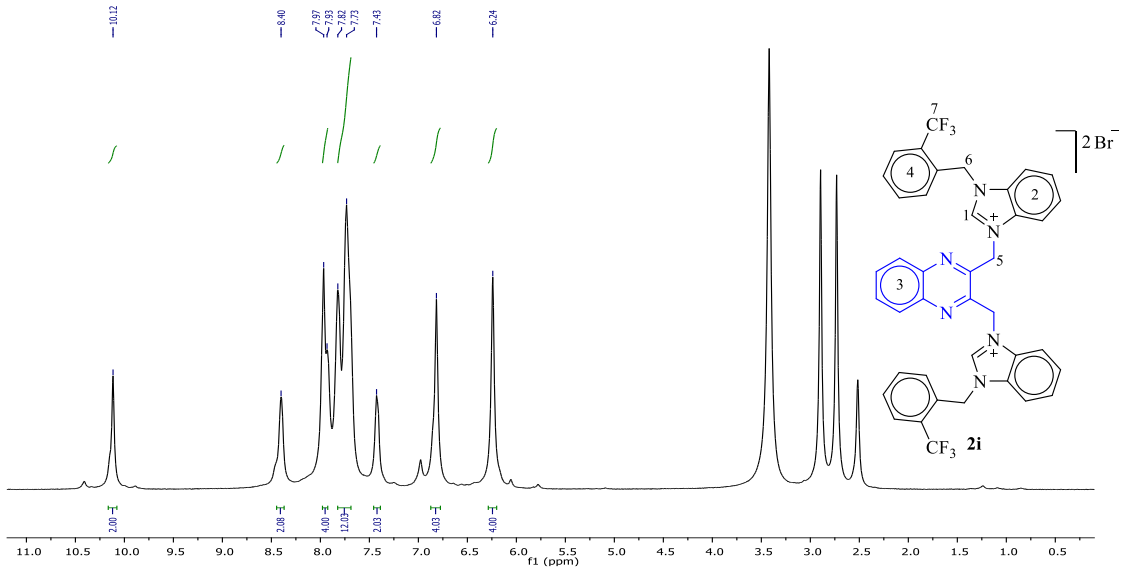
Şekil 3.15: 21 Bileşiğine ait  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{19}\text{F}$ -NMR spektrumları.

**Çizelge 3.16:** **21** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{19}\text{F}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	10.27 (s, 2H)	144.7		
2,3,4,7	8.31 (d, 2H)	148.9, 148.1, 140.3,	-56.8	8
	8.18 (d, 2H)	134.3, 132.6, 131.4,		8
	7.78-7.52 (m, 16H)	131.1, 130.7, 128.7, 127.4, 122.2, 121.8, 115.1, 114.5		
5	6.73 (s, 4H)	49.5		
6	6.10 (s, 4H)	49.3		

**21** Tuzunun  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin  $\delta = 10.27$  ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 4-triflorometoksibenzil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)$ -4 hidrojenleri  $\delta = 6.10$  ppm'de singlet olarak gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen protonları ise  $\delta = 6.73$  ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kinoksalin, 4-triflorometoksibenzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik hidrojenler  $\delta = 7.52$ -8.31 ppm arasında sinyal vermektedir. **21** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda 2.5-3.5 ppm arasında DMSO çözücüsünden gelen bazı pikler yer almaktadır.

**21** Tuzunun  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun  $\delta = 144.7$  ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 4-triflorometoksibenzil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)$ -4 karbonu  $\delta = 49.3$  ppm'de gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen karbonu ise  $\delta = 49.5$  ppm'de gözlenmiştir. Kinoksalin, 4-triflorometoksibenzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik karbonlar  $\delta = 114.5$ -148.9 ppm arasında sinyal vermektedir. 4-triflorometoksibenzil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)$ -4 karbonu aromatik bölgede gözlenirken aynı gruba ait flor NMR sinde  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)$ -4 sinyali ise  $\delta = -56.8$  ppm'de gözlenmiştir.



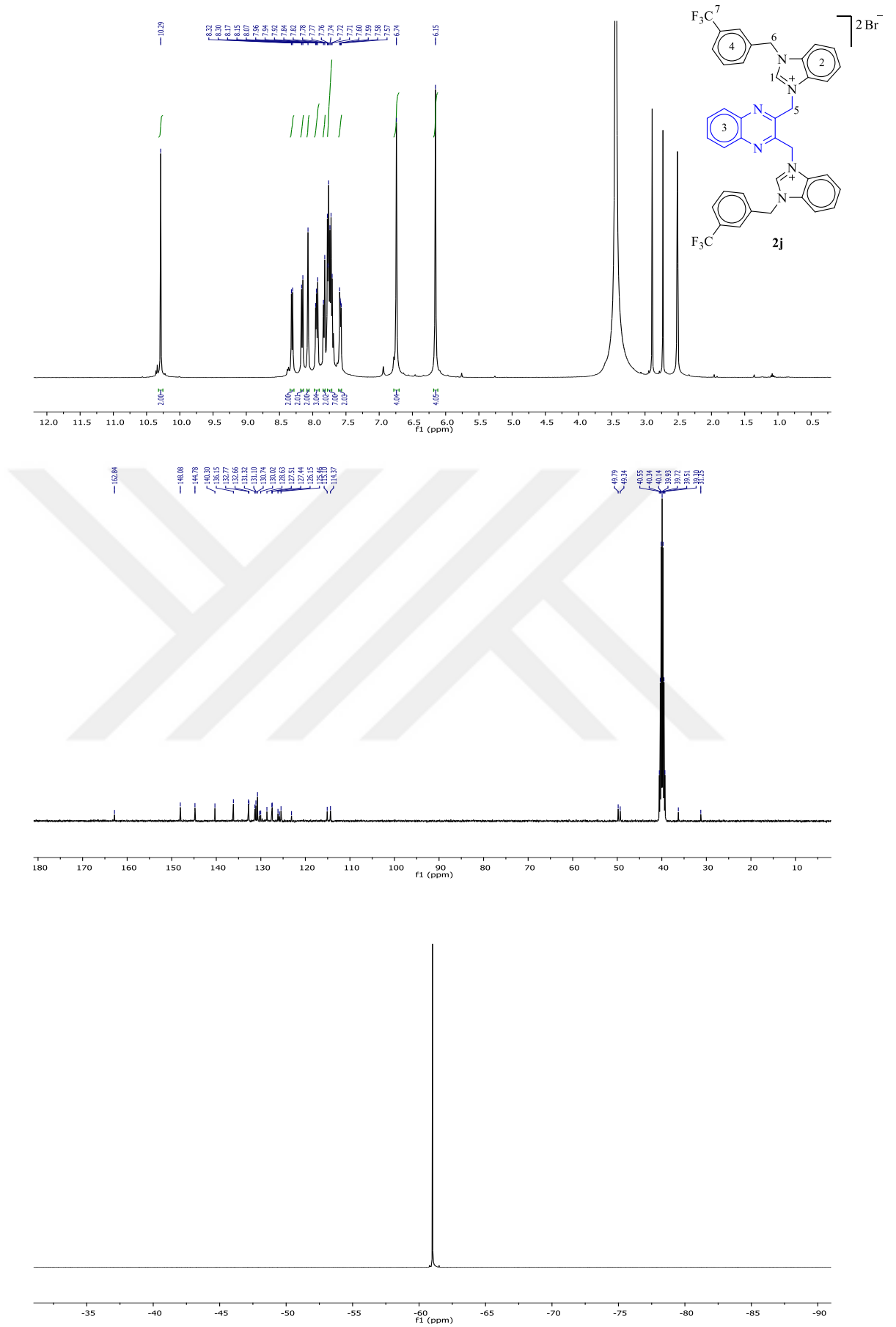
Şekil 3.16: 2i Bileşiğine ait  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{19}\text{F}$ -NMR spektrumları.

**Çizelge 3.15:** **2i** Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR verileri.

Konum	<sup>1</sup> H NMR (δ ppm)	<sup>13</sup> C NMR (δ ppm)	<sup>19</sup> F NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	10.12 (s, 2H)	145.1		
2,3,4,7	8.40 (s, 2H)	162.8, 148.1, 140.3,	-58.5	
	7.97-7.73 (m, 16H)	134.0, 132.7, 131.4,		
	7.43 (s, 2H)	131.1, 130.1, 129.7,		
		127.6, 127.5, 115.2,		
		114.2		
5	6.82 (s, 4H)	49.5		
6	6.24 (s, 4H)	47.8		

**2i** Tuzunun <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin δ = 10.12 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 2-triflorometilbenzil grubuna ait CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-2 hidrojenleri δ = 6.24 ppm'de singlet olarak gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen protonları ise δ = 6.82 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kinoksalin, 2-triflorometilbenzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik hidrojenler δ = 7.43-8.40 ppm arasında sinyal vermektedir. **2i** Bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 2.5-3.5 ppm arasında DMSO çözücüsünden gelen bazı pikler yer almaktadır.

**2i** Tuzunun <sup>13</sup>C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun δ = 145.1 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 2-triflorometilbenzil grubuna ait CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-2 karbonu δ = 47.8 ppm'de gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen karbonu ise δ = 49.5 ppm'de gözlenmiştir. Kinoksalin, 2-triflorometilbenzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik karbonlar δ = 114.2-162.8 ppm arasında sinyal vermektedir. 2-triflorometilbenzil grubuna ait CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-2 karbonu aromatik bölgede gözlenirken aynı gruba ait flor NMR sinde CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-2 sinyali ise δ = -58.5 ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 3.17: 2j Bileşiğine ait <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ve <sup>19</sup>F-NMR spektrumları.

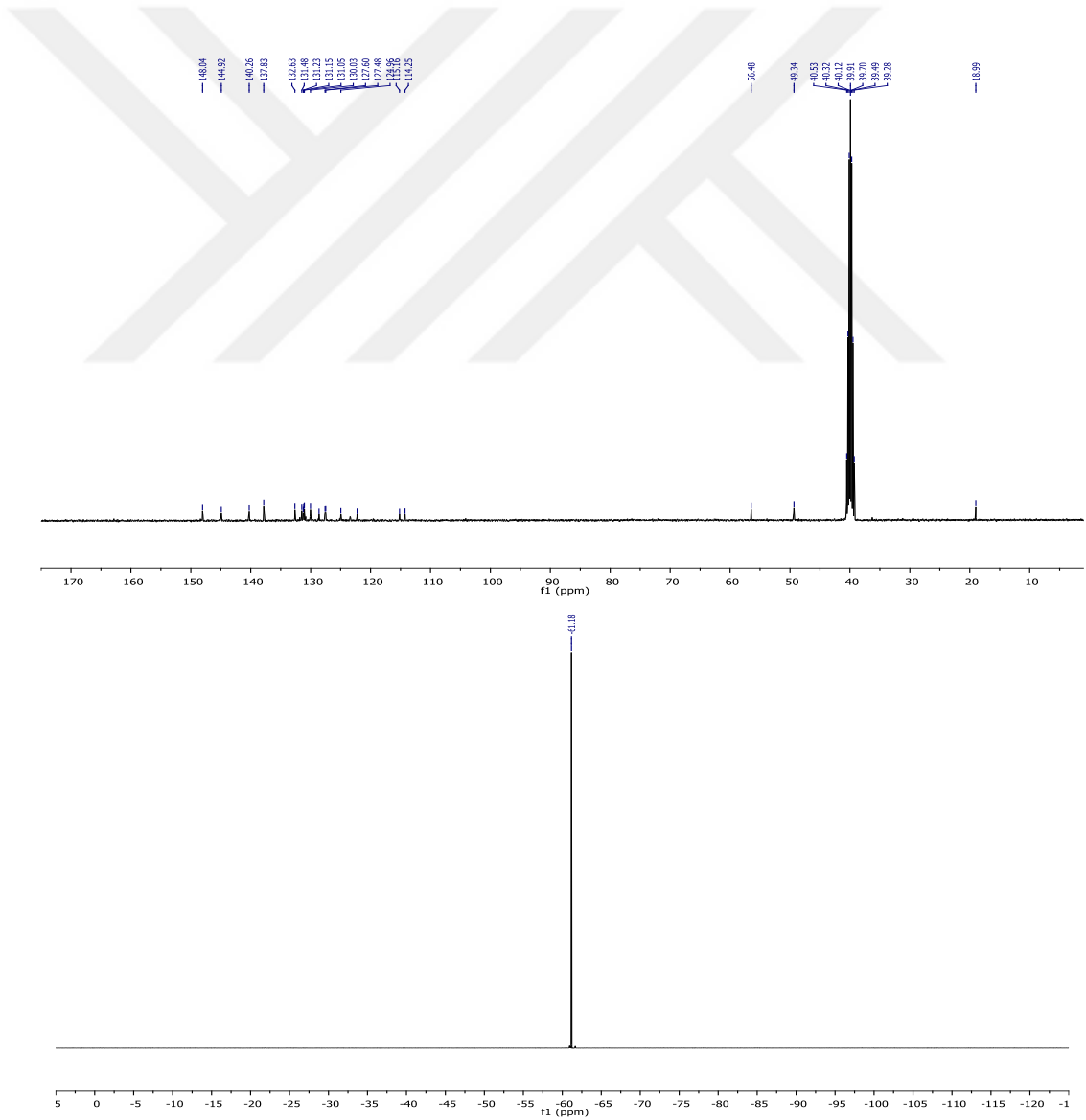
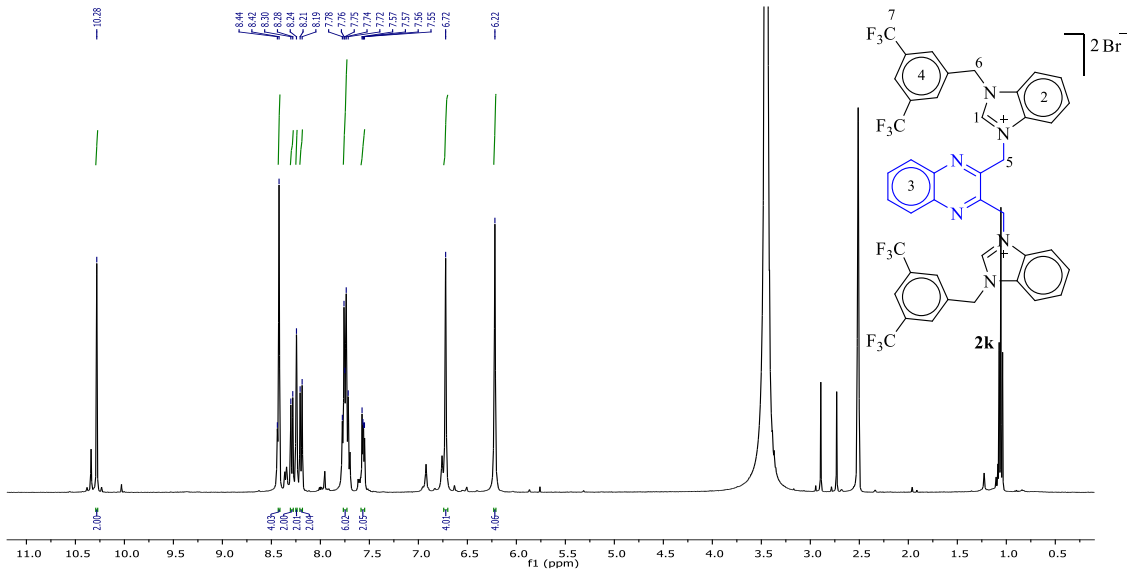


**Çizelge 3.19: 2j Bileşiğine ait <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ve <sup>19</sup>F-NMR verileri.**

Konum	<sup>1</sup> H NMR (δ ppm)	<sup>13</sup> C NMR (δ ppm)	<sup>19</sup> F NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	10.29 (s, 2H)	144.8		
2,3,4,7	7.57-7.60 (m, 2H) 7.71-7.78 (m, 7H) 7.83 (d, 2H) 7.92-7.96 (m, 3H) 8.07 (s, 2H) 8.16 (d, 2H) 8.31 (d, 2H)	162.8, 148.1, 140.3, 136.1, 132.7, 132.6, 131.3, 131.1, 130.7, 130.3, 128.6, 127.5, 115.1, 114.3	-61.0	7.7 7.5 7.4
5	6.74 (s, 4H)	49.8		
6	6.15 (s, 4H)	49.3		

**2j** Tuzunun <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin δ = 10.29 ppm’de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 3-triflorometilbenzil grubuna ait CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-3 hidrojenleri δ = 6.15 ppm’de singlet olarak gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen protonları ise δ = 6.74 ppm’de singlet olarak gözlenmektedir. Kinoksalin, 3-triflorometilbenzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik hidrojenler δ = 7.57-8.31 ppm arasında sinyal vermektedir. **2j** Bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 2.5-3.5 ppm arasında DMSO çözücüsünden gelen bazı pikler yer almaktadır.

**2j** Tuzunun <sup>13</sup>C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun δ = 144.8 ppm’de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 3-triflorometilbenzil grubuna ait CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-3 karbonu δ = 49.3 ppm’de gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen karbonu ise δ = 49.8 ppm’de gözlenmiştir. Kinoksalin, 3-triflorometilbenzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik karbonlar δ = 114.3-162.8 ppm arasında sinyal vermektedir. 3-Triflorometilbenzil grubuna ait CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-3 karbonu aromatik bölgede gözlenirken aynı gruba ait flor NMR sinde CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-3 sinyali ise δ = -61.0 ppm’de gözlenmiştir.



Şekil 3.18: 2k Bileşiğine ait <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ve <sup>19</sup>F-NMR spektrumları.

**Çizelge 3.17:** **2k** Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR verileri.

Konum	<sup>1</sup> H NMR (δ ppm)	<sup>13</sup> C NMR (δ ppm)	<sup>19</sup> F NMR (δ ppm)	<i>J</i> (Hz)
1	10.28 (s, 2H)	144.9		
2,3,4,7	8.42 (s, 2H) 8.30-8.19 (m, 6H) 7.78-7.72 (m, 8H) 7.57-7.55 (m, 2H)	148.1, 140.3, 137.8, 132.6, 131.5, 131.2, 131.1, 130.0, 128.6, 127.6, 127.5, 124.9, 122.3, 115.2, 114.2	-61.16	
5	6.72 (s, 4H)	49.3		
6	6.22 (s, 4H)	56.5		

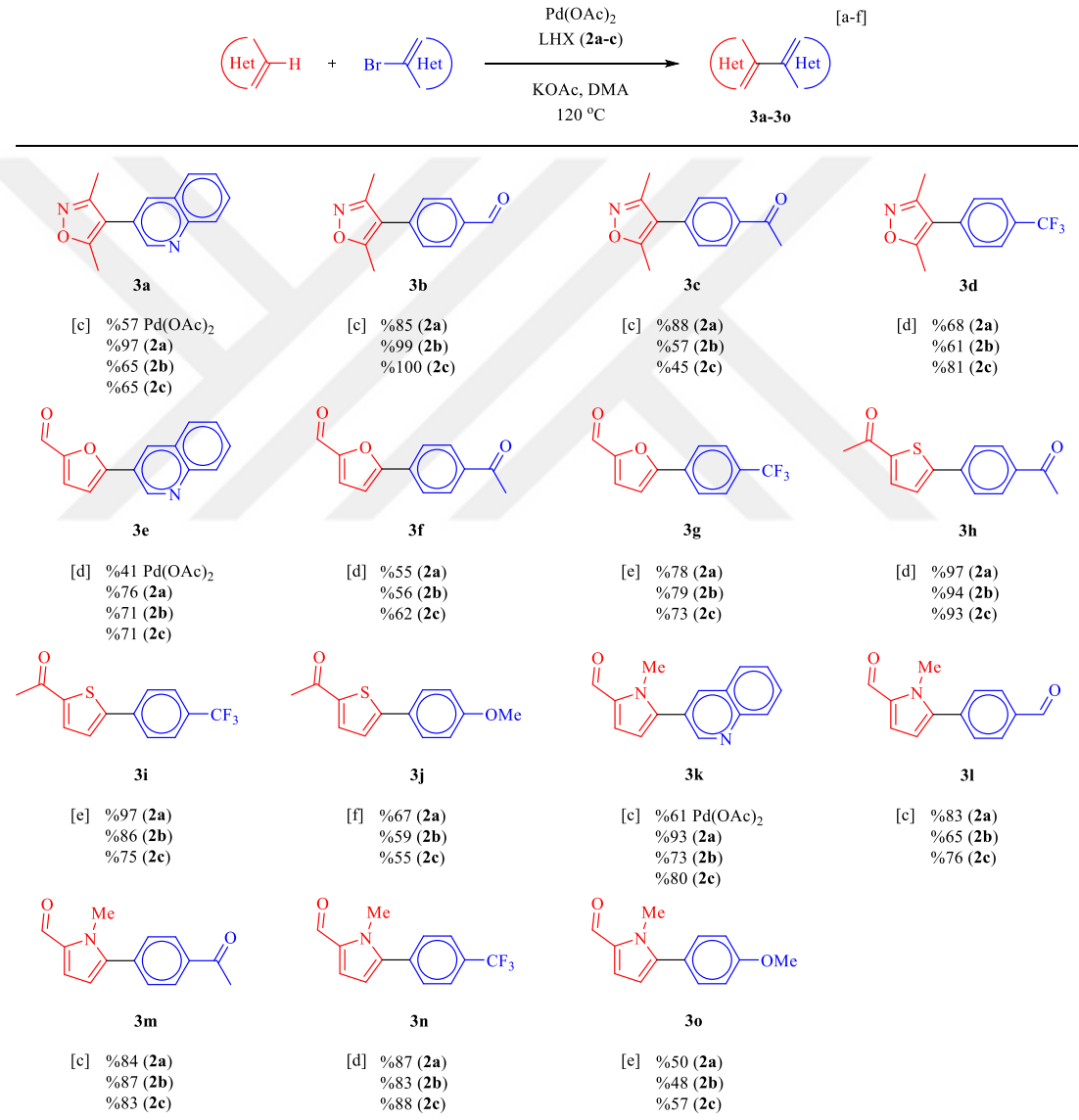
**2k** Tuzunun <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik karaktere sahip NCHN hidrojeninin δ = 10.28 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 3,5-(bistriflorometil)benzil grubuna ait CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2-3,5</sub> hidrojenleri δ = 6.22 ppm'de singlet olarak gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen protonları ise δ = 6.72 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kinoksalin, 3,5-(bistriflorometil)benzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik hidrojenler δ = 7.55-8.42 ppm arasında sinyal vermektedir. **2k** Bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 2.5-3.5 ppm arasında DMSO çözücüsünden gelen bazı pikler yer almaktadır.

**2k** Tuzunun <sup>13</sup>C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17), benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan asidik hidrojenin bağlı olduğu NCHN karbonunun δ = 144.9 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı 3,5-(bistriflorometil)benzil grubuna ait CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2-3,5</sub> karbonu δ = 56.5 ppm'de gözlenirken, kinoksalin ve benzimidazol halkalarını birbirine bağlayan metilen karbonu ise δ = 49.3 ppm'de gözlenmiştir. Kinoksalin, 3,5-(bistriflorometil)benzil ve benzimidazol halkalarına ait aromatik karbonlar δ = 114.2-148.1 ppm arasında sinyal vermektedir. 3,5-(bistriflorometil)benzil grubuna ait CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2-3,5</sub> karbonu aromatik bölgede gözlenirken aynı gruba ait flor NMR sinde CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2-3,5</sub> sinyali ise δ = -61.16 ppm'de gözlenmiştir.

### 3.3 LHX (2a-c)/Pd(OAc)<sub>2</sub> Sistemin Katalitik Özelliklerinin Araştırılması

#### 3.3.1 LHX (2a-c)/Pd(OAc)<sub>2</sub> katalitik sistemin direkt arilasyonda kullanımı

Kinoksalin köprülü bis(benzimidazolyum) tuzlarının (**2a-c**), Pd(OAc)<sub>2</sub> ile tepkime ortamında oluşturulan katalitik sistemin heteroarenlerin (hetero)aryl bromürlerle direkt arilasyon tepkimesindeki katalitik özelliği araştırıldı. Çözücü olarak DMA, baz olarak KOAc kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.2'de verilmektedir.



[a] Tepkime koşulları (0.01 ekiv., %1 mol), LHX (**2a-c**) (0.01 ekiv., %1 mol) Pd(OAc)<sub>2</sub>, heteroaren (2 ekiv.), (hetero)aryl bromür (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL), 120 °C. [b] Verimler heteroaryl bromüre göre iç satandart olarak dodekan ile GC spektrometresinin sonuçlarına göre verilmiştir.

[c] Tepkime süresi: 1 saat.

[d] Tepkime süresi: 2 saat.

[e] Tepkime süresi: 4 saat.

[f] Tepkime süresi: 8 saat.

**Şekil 3.19:** Heteroarenlerin (hetero)aryl bromürlerle direkt arilasyonu.

3,5-Dimetilizoksazolün farklı aril bromürlerle direkt C4 arilasyonunda tepkime verebilecek konum olarak C4 pozisyonu uygun olduğundan eşleşme ürünleri olarak sadece C4 konumundan arillenmiş bileşikler elde edilmiştir. 3-Bromokinolinle 3,5-dimetilizoksazolün *in situ* oluşturulan Pd(OAc)<sub>2</sub>/LHX katalitik sisteminde etkileşiminden seçici olarak sadece 3,5-dimetil-4-(kinolin-3-il)izoksazol (**3a**) %65-97 verimlerle elde edilmiştir. Katalizör olarak ligant olmadan sadece Pd(OAc)<sub>2</sub> aynı tepkimede aynı koşullarda kullanıldığında ise %57 verimle istenen ürüne dönüşüm gerçekleşmiştir. 3,5-Dimetilizoksazol brombenzaldehit ile aynı koşullarda etkileştirildiğinde istenilen ürün olarak 4-(3,5-dimetilizoksazol-4-il)benzaldehit (**3b**) 1 saat içerisinde %85-100 gibi yüksek verimlerle elde edilmiştir. Aril bromür olarak 4-bromoasetofenon 3,5-dimetilizoksazol ile etkileştirildiğinde istenilen ürün olarak 1-(4-(3,5-dimetilizoksazol-4-il)fenil)etan-1-on (**3c**) *in situ* oluşturulan Pd(OAc)<sub>2</sub>/LHX katalitik sistemde 1 saat içerisinde %45-88 verimlerle elde edilmiştir. 4-bromobenzotriflorür ile 3,5-dimetilizoksazolün 2 saatte aynı koşullarda etkileşiminden 61-81% verimlerle 3,5-dimetil-4-(4-(triflorometil)fenil)izoksazol (**3d**) elde edilmiştir.

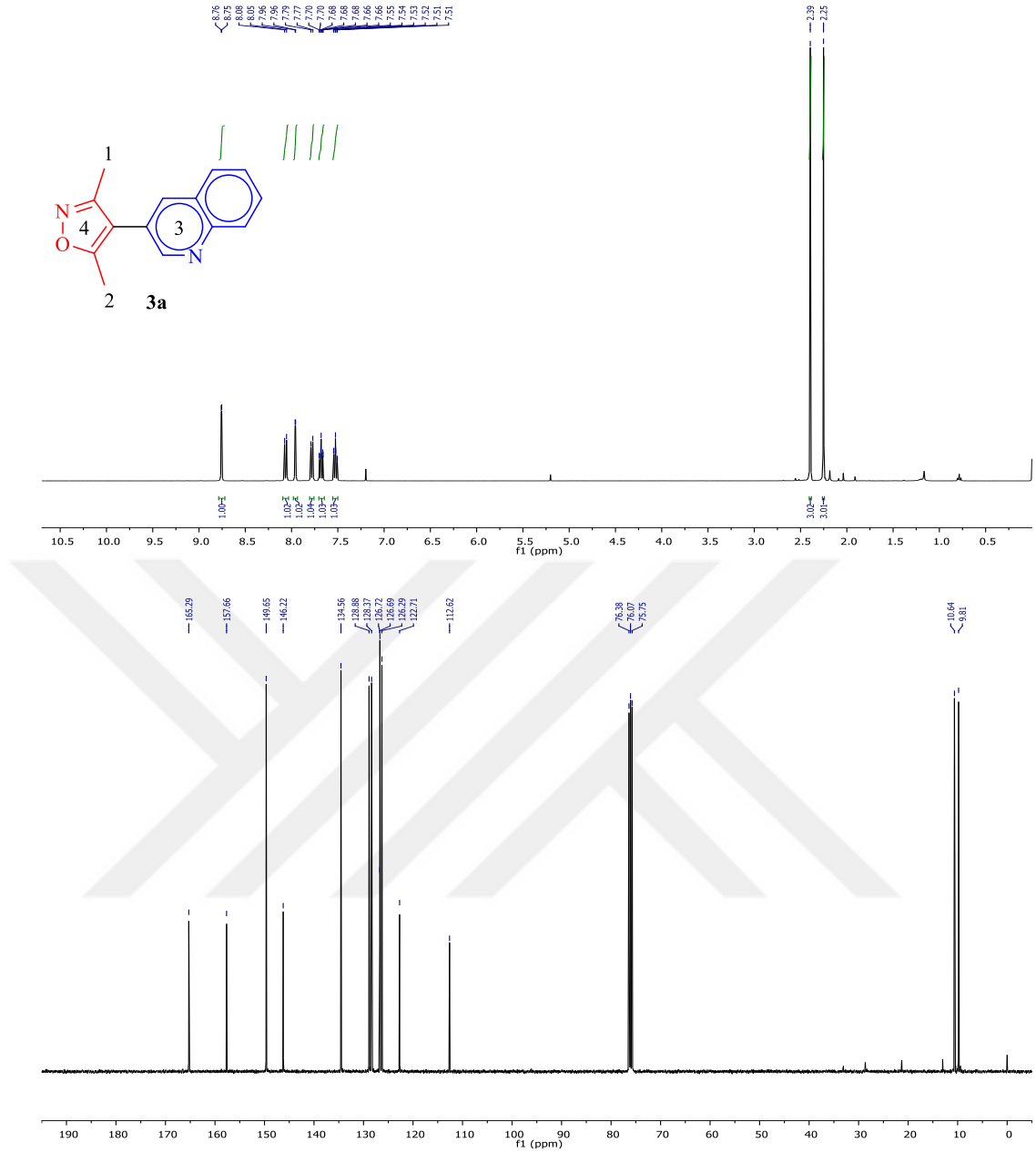
Ardından, heteroaril bromürlerle 2-furaldehitin direkt C5 arilasyon tepkimesi denemeleri gerçekleştirildi. 3-Bromokinolin, 4-bromoasetofenon ve 4-bromobenzotriflorür gibi *p*-süstitüye aril bromürler 2-furaldehit ile etkileştirilerek istenilen ürünler iyi verimlerle elde edilmiştir. 2-Furaldehit 3-bromokinolin ile ligant olmadan sadece Pd(OAc)<sub>2</sub> varlığında 2 saat sonunda 5-(kinolin-3-il)furan-2-karbaldehit (**3e**) %41 verimle elde edilmiştir. *In situ* oluşturulan Pd(OAc)<sub>2</sub>/LHX katalitik sistemi kullanıldığı zaman ise aynı koşullarda %71-76 verimlerle ürün oluşumu gözlemlendi. 2-Furaldehit ile 4-bromoasetofenonun aynı koşullarda etkileşiminden %55-62 verimlerle istenilen ürün olarak 5-(4-asetilfenil)furan-2-karbaldehit (**3f**) elde edilmiştir. 2-Furaldehit ile aril bromür olarak *p*-konumunda elektron çeken -CF<sub>3</sub> grubu bulunan 4-bromobenzotriflorür etkileşiminden istenilen ürün olarak 5-(4-(triflorometil)fenil)furan-2-karbaldehit (**3g**) 4 saat sonunda %73-79 verimlerle elde edilmiştir.

2-Furaldehitten sonra aynı katalitik sistemin 2-asetiltiyofenin direkt C5 arilasyonunda 4-bromoasetofenon, 4-bromobenzotriflorür, ve 4-bromoanisol gibi *para*-süstitüye aril bromürlerle etkileşimindeki katalitik özellikleri araştırıldı. 2-Asetiltiyofenin 4-bromoasetofenonla olan tepkimesi 2 saatte gerçekleştirilmiştir.

İstenilen ürün olarak 1-(5-(4-asetilfenil)tiyofen-2-il)etan-1-on (**3h**), tüm NHC öncülleri ile %93-97 gibi oldukça iyi verimlerle elde edilmiştir. 2-Asetiltiyofenin 4-bromobenzotriflorür ile etkileşimi *in situ* oluşturulan Pd(OAc)<sub>2</sub>/LHX katalitik sistemin varlığında 4 saatte %75-97 verimle 1-(5-(4-(triflorometil)fenil)tiyofen-2-il)etan-1-on (**3i**) bileşiği elde edilmiştir. Aynı katalitik sistemde 8 saatte substrat olarak 4-bromoanisol kullanıldığında ise 1-(5-(4-metoksifenil)tiyofen-2-il)etan-1-on (**3j**) ürünü daha düşük verimlerle elde edilmiştir. 2-Asetiltiyofenin aril bromürlerle C5 arilasyonunda elde edilen sonuçlardan NHC öncülü olarak **2a** bileşiğinin etkili bir katalizör olduğu görülmektedir.

Şekil 3.2 de belirtildiği gibi 1-metil-1*H*-pirol-2-karboksaldehitin *para*-substitüye aril bromürler ve 3-bromokinolin ile *in situ* oluşturulan Pd(OAc)<sub>2</sub>/LHX katalitik sistemin varlığında istenilen C5 arillenmiş ürünlerin yüksek verimlerle elde edildikleri görülmektedir (**3k-o**). 1-Metil-1*H*-pirol-2-karboksaldehit ile 3-bromokinolin'in Pd(OAc)<sub>2</sub> varlığında 1 saat etkileşimi sonucu 1-metil-5-(kinolin-3-il)-1*H*-pirol-2-karbaldehit (**3k**) %61 verimle elde edilmiştir. *In situ* oluşturulan Pd(OAc)<sub>2</sub>/LHX katalitik sistem aynı koşullarda kullanıldığında ise %73-93 verimlerle ürün oluşumu gözlenmiştir. 1-Metil-1*H*-pirol-2-karboksaldehitin 4-bromobenzaldehit ile aynı katalitik sistemde 1 saat etkileşiminden %65-83 verimle istenilen ürün olarak 5-(4-formilfenil)-1-metil-1*H*-pirol-2-karbaldehit (**3l**) oluşumu gözlenmiştir. 4-Bromoasetofenon ile 1-metil-1*H*-pirol-2-karboksaldehitin *in situ* oluşturulan Pd(OAc)<sub>2</sub>/LHX katalitik sisteminde 1 saat içerisinde %83-87 verimle 5-(4-asetilfenil)-1-metil-1*H*-pirol-2-karbaldehit (**3m**) oluşumu gözlenmiştir. 1-Metil-1*H*-pirol-2-karboksaldehitin 4-bromobenzotriflorür ile 2 saat etkileşimi sonucunda 1-metil-5-(4-(triflorometil)fenil)-1*H*-pirol-2-karbaldehit (**3n**) %83-88 verimlerle elde edilmiştir. 1-Metil-1*H*-pirol-2-karboksaldehitin C5 arilasyonunda en düşük verim elde ettiğimiz substrat 4-bromoanisol olup sırasıyla %50, %48 ve %57 verimlerle 1-metil-5-(4-(metoksi)fenil)-1*H*-pirol-2-karbaldehit ürün oluşumu (**3o**) gözlenmiştir.

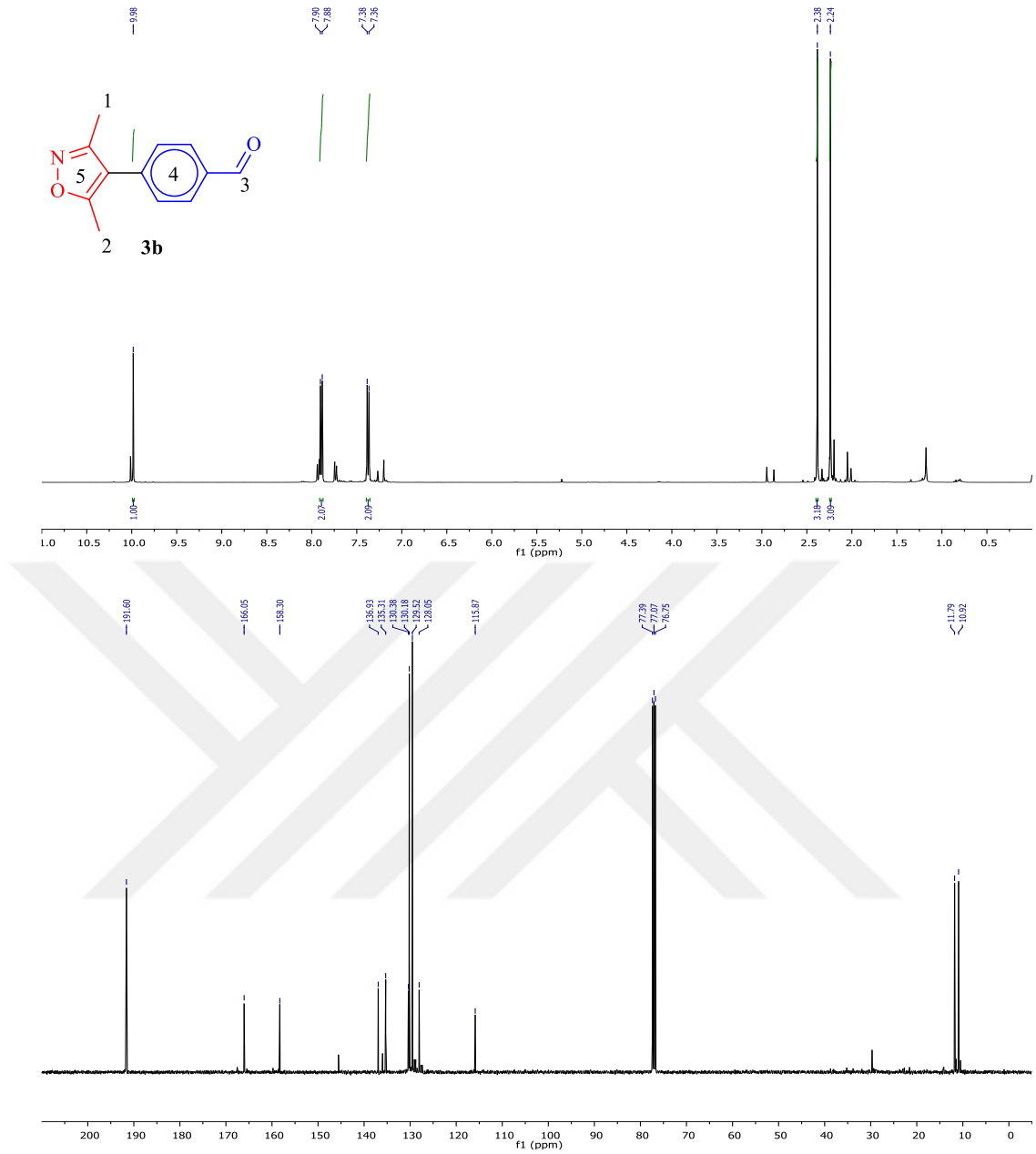
Heteroarenlerin (hetero)aril bromürlerle, LHX (**2a-c**)/Pd(OAc)<sub>2</sub> katalizli direkt arilasyonu sonucu elde edilen eşleşme ürünlerinden (**3a-o**) bazıları kolon kromatografisi yöntemiyle izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Elde edilen bazı eşleşme ürünlerine ait NMR spektrumları Şekil 3.18-3.25'de verilmiştir.



Şekil 3.20: 3a Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

Çizelge 3.18: 3a Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.

Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	2.25 (s, 3H)	9.81	-
2	2.39 (s, 3H)	10.64	-
3,4	7.53-8.76 (m, 6H)	112.62, 122.71, 126.29, 126.69, 126.72, 128.37, 128.88, 134.56, 146.22, 149.66, 157.66, 166.29	-

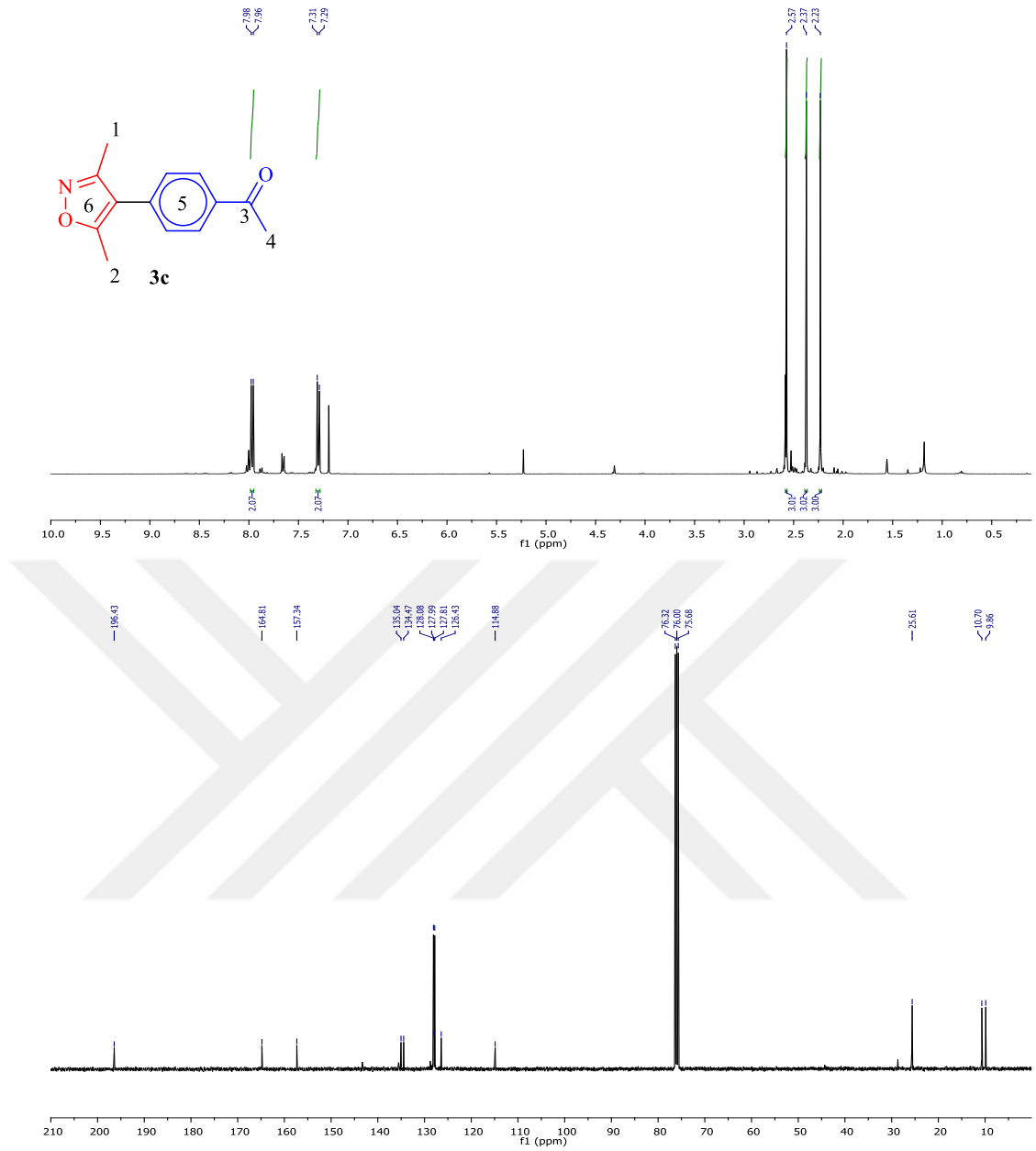


Şekil 3.21: 3b Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.19: 3b Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR verileri.

Konum	<sup>1</sup> H NMR (δ ppm)	<sup>13</sup> C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	2.24 (s, 3H)	10.92	-
2	2.38 (s, 3H)	11.79	-
3	9.98 (s, 1H)	191.60	-
4,5	7.37 (d, 2H)	115.87, 128.05, 129.52, 130.18,	8.2
	7.89 (d, 2H)	130.38, 135.31, 136.93, 158.30	8.3

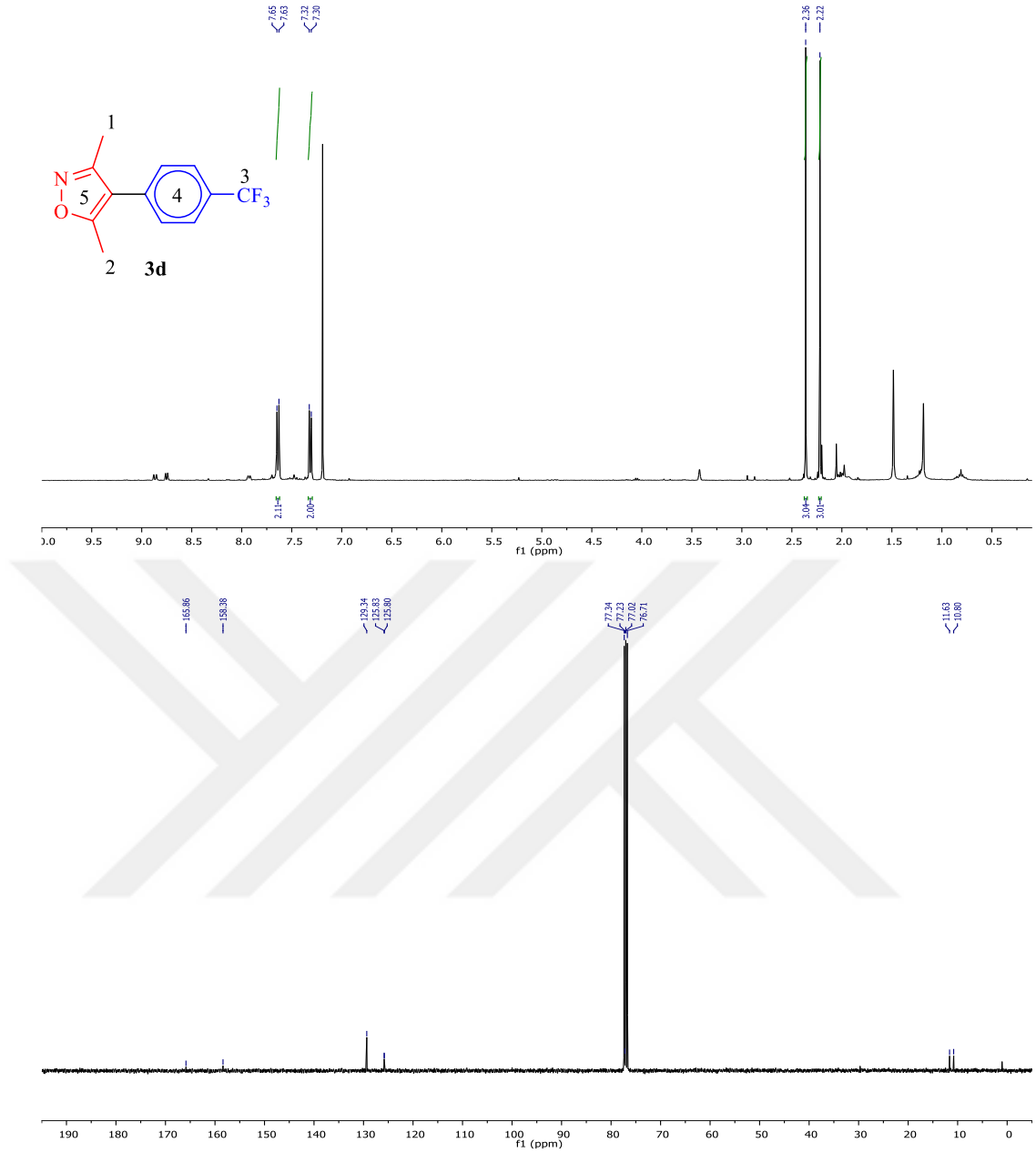




Şekil 3.22: 3c Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.20: 3c Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR verileri.

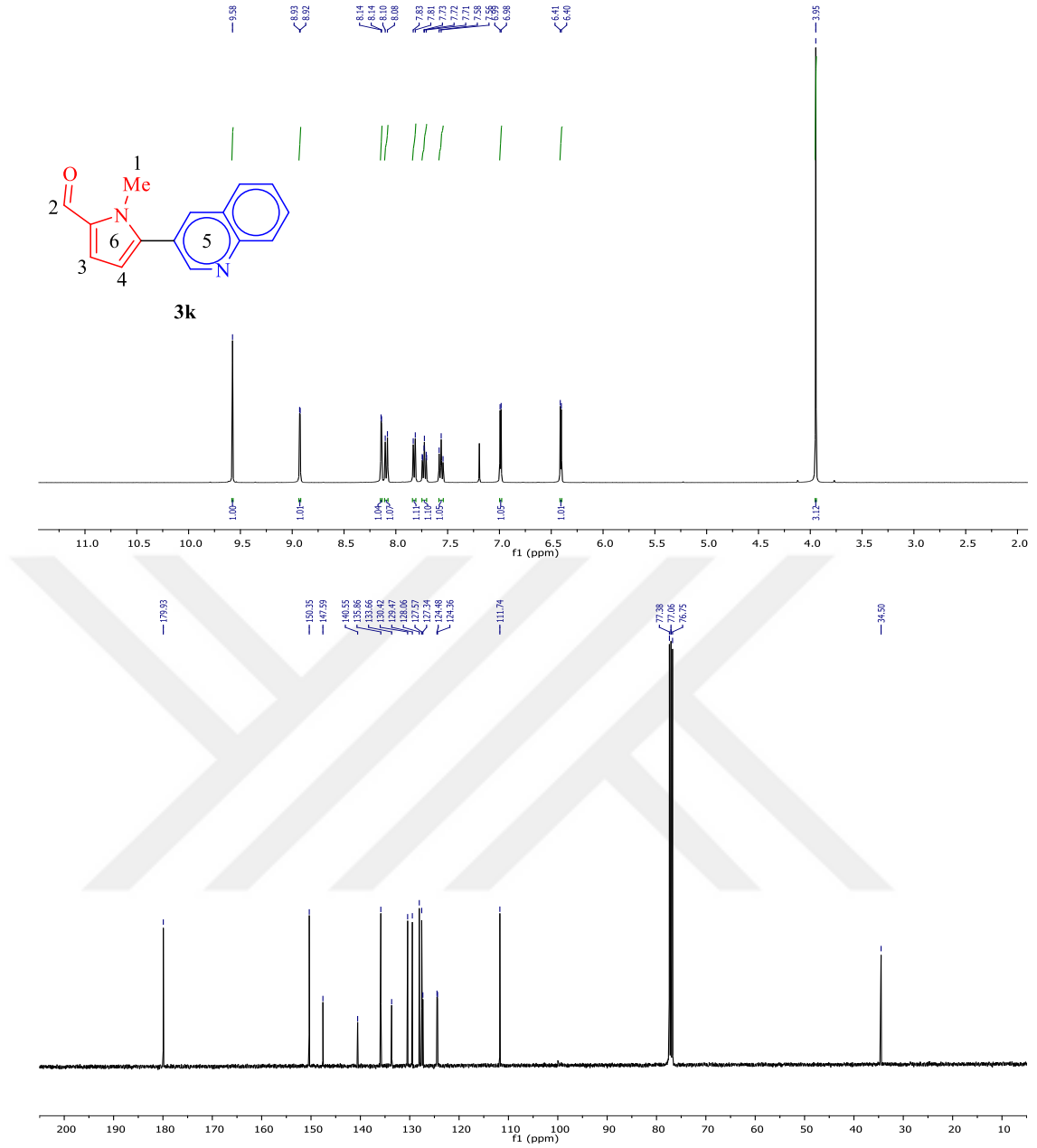
Konum	<sup>1</sup> H NMR (δ ppm)	<sup>13</sup> C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	2.23 (s, 3H)	9.87	-
2	2.37 (s, 3H)	10.71	-
3	-	196.43	-
4	2.57 (s, 3H)	25.61	-
5,6	7.30 (d, 2H)	114.89, 126.43, 127.82, 127.99,	8.5
	7.97 (d, 2H)	128.08, 134.47, 135.04, 157.34	8.5



Şekil 3.23: 3d Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

Çizelge 3.21: 3d Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.

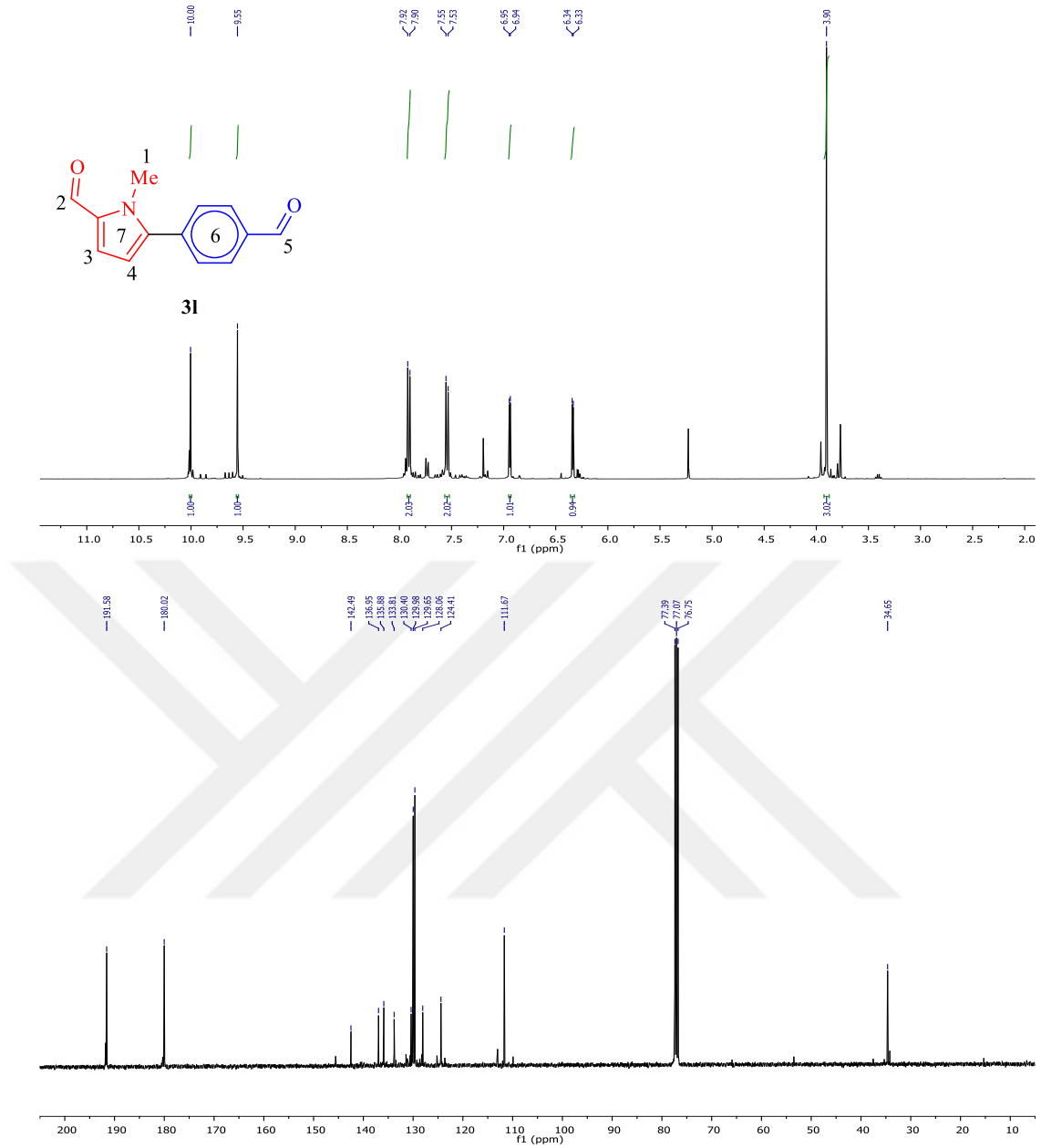
Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	2.22 (s, 3H)	10.80	-
2	2.36 (s, 3H)	11.63	-
3	-	166.86	-
4,5	7.31 (d, 2H)	125.80, 125.83, 158.38	8.0
	7.64 (d, 2H)		8.1



Şekil 3.24: 3k Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

Çizelge 3.22: 3k Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.

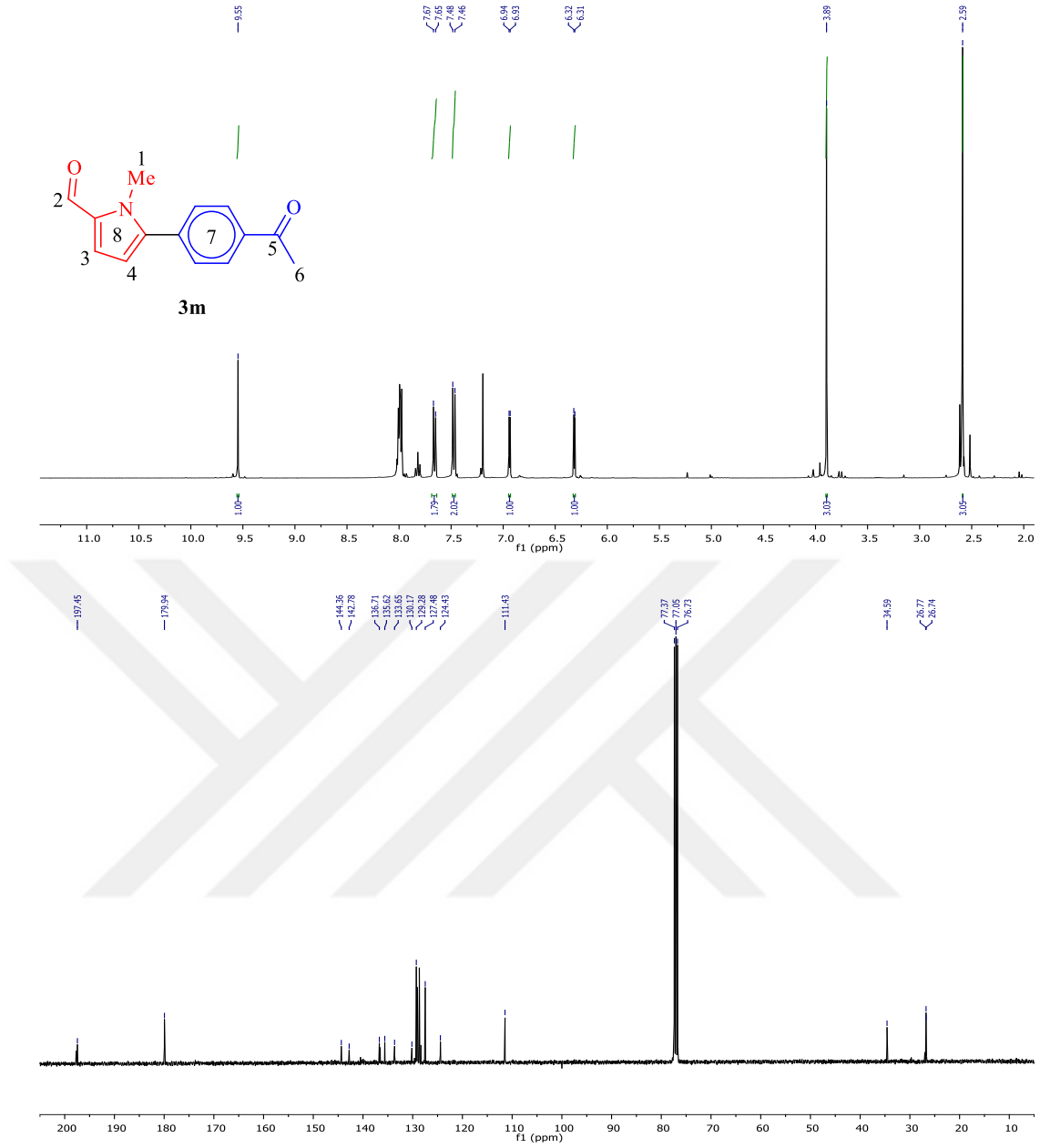
Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	J (Hz)
1	3.95 (s, 3H)	34.50	-
2	9.58 (s, 1H)	179.93	-
3	6.99 (d, 2H)	124.48	4.1
4	6.41 (d, 2H)	111.74	4.1
5,6	7.54-8.93 (m, 6H)	124.36, 127.34, 127.57, 128.06, 129.47, 130.42, 133.66, 135.86, 140.55, 147.59, 150.35	-



Şekil 3.25: 31 Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

Çizelge 3.23: 31 Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri.

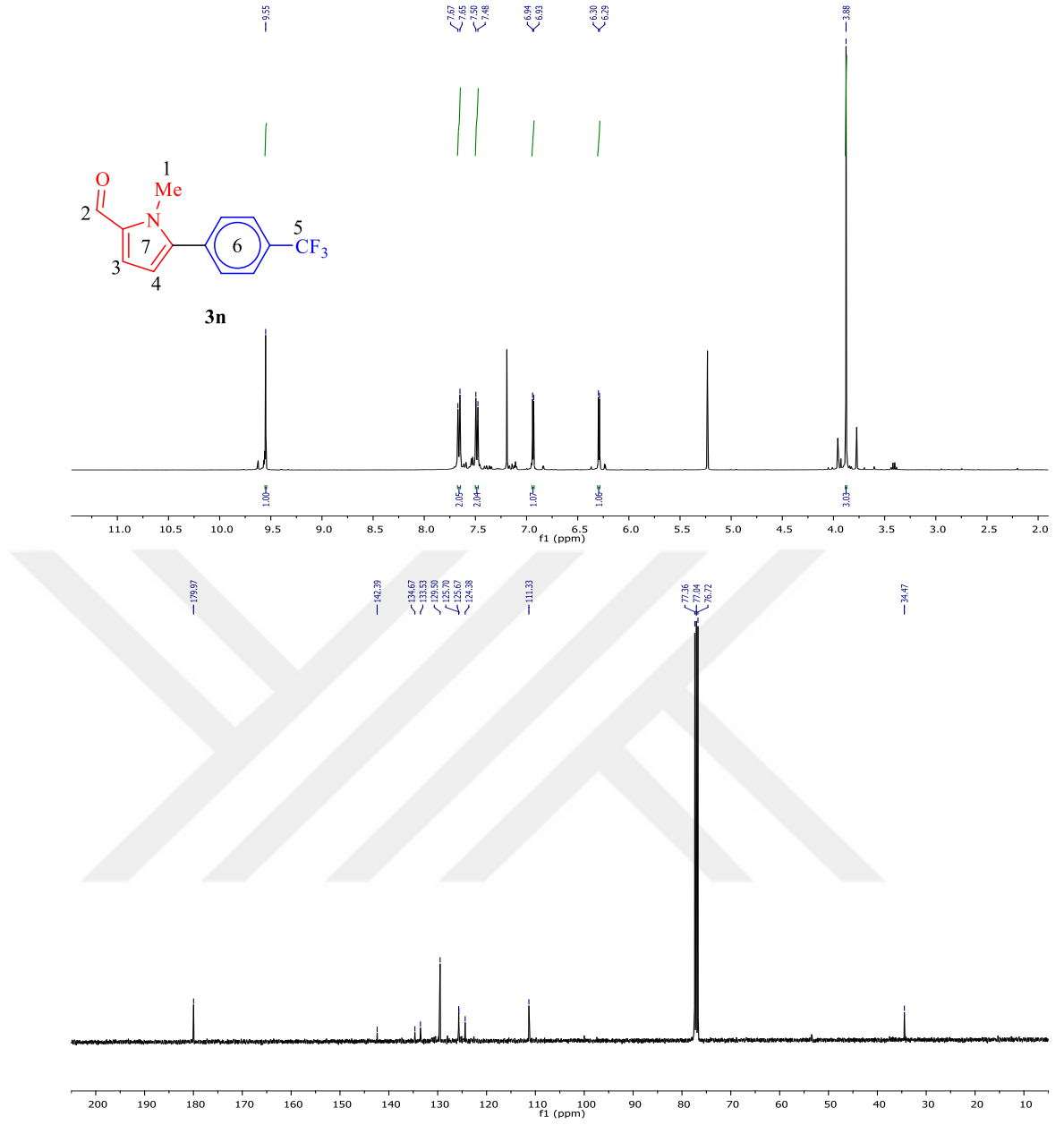
Konum	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)	$J$ (Hz)
1	3.90 (s, 3H)	34.65	-
2	9.55 (s, 1H)	180.02	-
3	6.94 (d, 2H)	124.41	4.1
4	6.34 (d, 2H)	111.67	4.1
5	10.00 (s, 1H)	191.58	-
6,7	7.54 (d, 2H)	128.05, 129.66, 129.98, 130.40,	8.4
	7.91 (d, 2H)	133.81, 135.88, 136.95, 142.49	8.3



Şekil 3.26: 3m Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.24: 3m Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR verileri.

Konum	<sup>1</sup> H NMR (δ ppm)	<sup>13</sup> C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	3.89 (s, 3H)	34.59	-
2	9.55 (s, 1H)	179.94	-
3	6.94 (d, 2H)	124.43	4.1
4	6.32 (d, 2H)	111.43	4.1
5	-	197.45	-
6	2.59 (s, 3H)	26.74	-
7,8	7.47 (d, 2H)	127.48, 129.28, 130.17, 133.66,	8.4
	7.66 (d, 2H)	136.62, 136.71, 142.78, 144.36	8.4



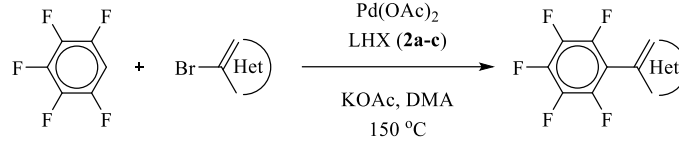
Şekil 3.27: 3n Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları.

Çizelge 3.25: 3n Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR verileri.

Konum	<sup>1</sup> H NMR (δ ppm)	<sup>13</sup> C NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	3.88 (s, 3H)	34.47	-
2	9.55 (s, 1H)	179.97	-
3	6.94 (d, 2H)	124.38	4.1
4	6.29 (d, 2H)	111.30	4.1
5	-	142.39	-
6,7	7.49 (d, 2H)	125.67, 125.70, 129.50, 133.53,	8.0
	7.66 (d, 2H)	134.67	8.1

Bu çalışmanın ardından (hetero)aryl bromürlerin pentaflorobenzen ile LHX (**2a-c**) /Pd(OAc)<sub>2</sub> katalizli direkt arilasyonu çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 3.26’da verilmektedir.

**Çizelge 3.26:** Pentaflorobenzen ve (hetero)aryl bromürlerin LHX(**2a-c**)/Pd(OAc)<sub>2</sub> katalizli direkt arilasyonu.<sup>[a]</sup>



Deney No	(Hetero)aryl bromür	LHX	Ürün	Süre (saat)	% Verim
1		<b>2a</b>		2	92
2		<b>2b</b>		2	80
3		<b>2c</b>		2	82
4		<b>2a</b>		4	67
5		<b>2b</b>		4	70
6		<b>2c</b>		4	71
7		<b>2a</b>		4	80
8		<b>2b</b>		4	88
9		<b>2c</b>		4	59
10		<b>2a</b>		8	60
11		<b>2b</b>		8	64
12		<b>2c</b>		8	73
13		<b>2a</b>		24	71
14		<b>2b</b>		24	63
15		<b>2c</b>		24	58

[a] Tepkime koşulları: Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.01 ekiv., 1 mol%), LHX (**2a-c**) (0.01 ekiv., 1 mol%), pentaflorobenzen (1.2 ekiv.), (hetero)aryl bromür (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL), 150 °C.

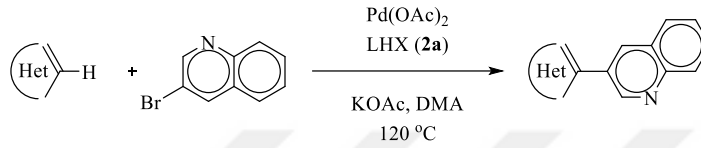
[b] Verimler (hetero)aryl bromüre göre GC spektrometresinin sonuçlarına göre verilmiştir.

Çizelge 3.26’da görüldüğü gibi pentaflorobenzenin (hetero)aryl bromürler ile direkt arilasyonu 150 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Pentaflorobenzenin C-H aktivasyonu için yalnızca tek bir konumu mevcut olduğundan direkt arilasyon sonucu seçici bir şekilde tek ürün oluşmaktadır. 3-Bromokinolinin bu arilasyon en aktif aril bromür olduğu gözlenmiştir (Çizelge 3.26, Deney no: 1-3). 4-Bromobenzaldehyt ve 4-bromoasetofenon kullanıldığında aynı süre içerisinde benzer verimler gözlenmiştir (Çizelge 3.26, Deney no: 4-6 ve 7-9). 4-Bromobenzotriflorür kullanıldığında tepkime süresi 8 saate çıkmaktadır. Bu sürenin sonunda bile çok yüksek verimler gözlenememiştir (Çizelge 3.26, Deney no: 10-12). Direkt arilasyon tepkimelerinde etkinliğinin yüksek olmadığı biline 4-bromoanisol

kullandığında ise tepkime süresi 24 saate kadar çıkarılmasına rağmen verimler orta seviyede kalmaktadır (Çizelge 3.26, Deney no: 13-15).

Gerçekleştirilen direkt arilasyon tepkimelerinde en aktif katalitik sistemin **2a** tuzu ve Pd(OAc)<sub>2</sub> ile oluşturulan katalitik sistem olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle **2a**/Pd(OAc)<sub>2</sub> katalitik sistemi, 3-bromokinolin ile bazı heteroarenlerin direkt arilasyonunda denenmiştir. Elde edilen bazı veriler çizelge 3.27’de özetlenmiştir.

**Çizelge 3.27:** 3-Bromokinolin ile bazı heteroarenlerin **2a**/Pd(OAc)<sub>2</sub> katalizli direkt arilasyonu.<sup>[a]</sup>



Deney No	Heteroaren	Ürün	Süre (saat)	% Verim
1			24	31
4			24	40
7			20	18
10			20	33

[a] Tepkime koşulları: Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.01 ekiv., 1 mol%), LHX (**2a**) (0.01 ekiv., 1 mol%), heteroaren (2 ekiv.), 3-bromokinolin (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL), 120 °C.

[b] Verimler 3-bromokinoline göre GC spektrometresinin sonuçlarına göre verilmiştir.

2,3-Benzofuran, 1,2,4-triazolo[1,5-a]primidin, etiloksazol-4-karboksilat ve 2,3,5,6-tetraflorofenol gibi bazı heteroarenler 3-bromokinolin ile etkileştirilerek eşleşme ürünleri elde edilmeye çalışılmıştır. 2,3-Benzofuran, 3-bromokinolin ile 24 saat süre sonunda yalnızca %21 verimle eşleşme ürünü vermiştir (Çizelge 3.27, Deney no: 1). 1,2,4-Triazolo[1,5-a]primidin kullanıldığında ise aynı süre sonunda yalnızca %40 gibi düşük bir verimle eşleşme ürünü elde edilmiştir (Çizelge 3.27, Deney no: 2). Etiloksazol-4-karboksilat ve 3-bromokinolinin 20 saatlik **2a**/Pd(OAc)<sub>2</sub> katalizli direkt arilasyonu sonucu %18 gibi oldukça düşük bir verim gözlenmiştir

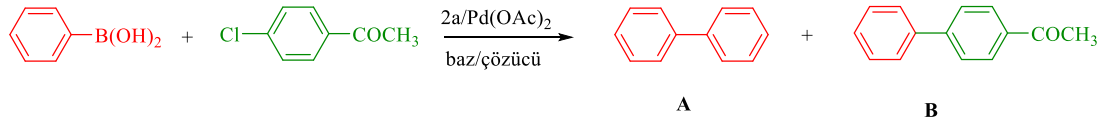


(Çizelge 3.27, Deney no: 3). Son olarak 2,3,5,6-tetraflorofenol denenmiş ve 20 saatlik tepkime sonucunda %33 verim gözlenmiştir (Çizelge 3.27, Deney no: 4). Pentaflorobenzenin aksine, 2,3,5,6-tetraflorofenolün aynı heteroaril bromür ile eşleşmesine rağmen oldukça düşük verim sergilemesi, 2,3,5,6-tetraflorofenol bileşiğindeki –OH grubunun halkanın aktifliğini azaltması ve bunun sonucu olarak arilasyonun daha zor gerçekleşmesiyle açıklanabilir.

### 3.3.2 LHX (2a, 2d-h, 2k) /Pd(OAc)<sub>2</sub> katalitik sistemin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimesinde kullanımı

NHC öncülü olarak aktivite gösteren bis(benzimidazolyum) tuzlarında benzimidazol halkasının azot atomuna bağlı gruplardan hem elektron verici hem de elektron çekici grup içeren kinoksalin köprülü bisbenzimidazolyum tuzları seçilerek (2a, 2d-h, 2k) Pd(OAc)<sub>2</sub> ile tepkime ortamında oluşturulan katalitik sistemin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalizör özellikleri araştırılarak elde edilen sonuçlar aşağıda çizelge olarak verilmektedir. Katalitik çalışmalarda öncelikle optimum koşulların belirlenmesi gerektiğinden katalizör öncülü olarak 2a tuzu, substrat olarak ise 4-kloroasetofenon seçilerek uygun çözücü, uygun baz, uygun süre ve sıcaklık denemeleri yapılmış olup elde edilen sonuçlar çizelge 3.28’de verilmektedir.

**Çizelge 3.28:** LHX /Pd(OAc)<sub>2</sub> katalitik sistemin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimesindeki optimum koşulların belirlenmesi.



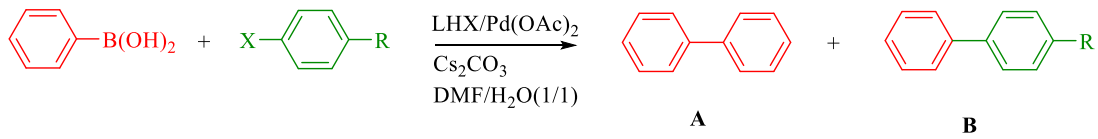
Deney no	Baz	Çözücü	Süre /Sıcaklık	% Verim	
				A	B
1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DEC	1 saat/80 °C	25	-----
2	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DEC	1 saat/80 °C	41	-----
3	KOBü <sup>t</sup>	DEC	1 saat/80 °C	39	4
4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DEC	1 saat/80 °C	45	-----
5	KOAc	DEC	1 saat/80 °C	36	-----
6	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DEC	5 saat/80 °C	36	6
7	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DEC	5 saat/80 °C	49	3
8	KOBü <sup>t</sup>	DEC	5 saat/80 °C	50	4

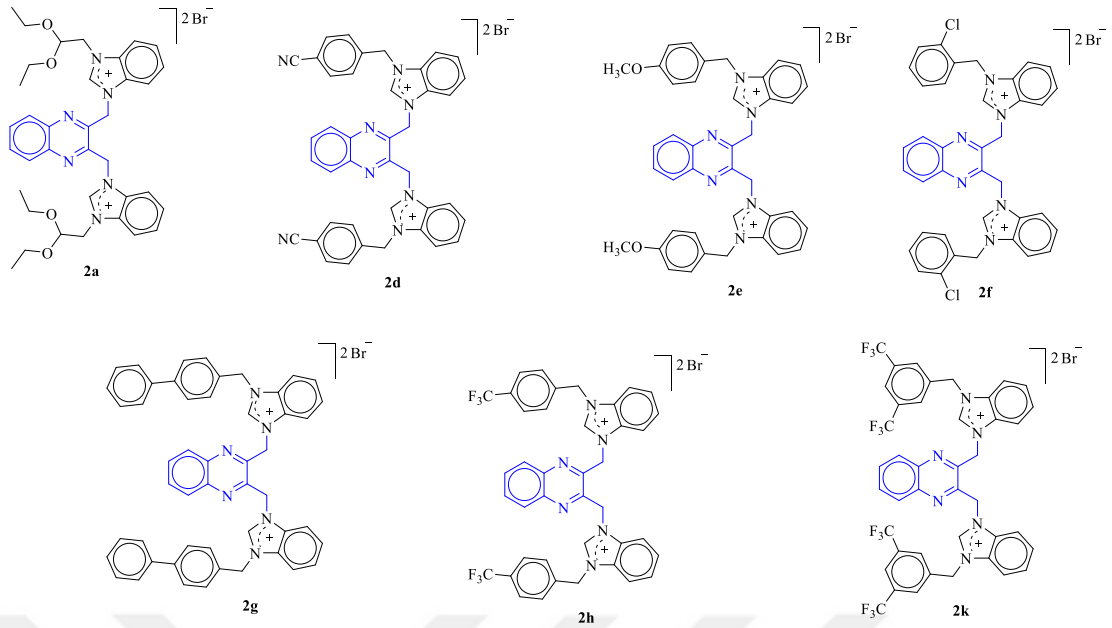
9	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DEC	5 saat/80 °C	49	-----
10	KOAc	DEC	5 saat/80 °C	49	2
11	KOBü <sup>t</sup>	Dioksan	3 saat/100 °C	37	19
12	KOBü <sup>t</sup>	DMF/H <sub>2</sub> O (1:1mL)	2 saat/80 °C	45	10
13	KOBü <sup>t</sup>	DEC	3 saat/100 °C	48	6
14	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Dioksan	3 saat/100 °C	23	32
15	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF/H <sub>2</sub> O (1:1mL)	2 saat/80 °C	15	62
16	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DEC	2 saat/100 °C	44	11
17	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF/H <sub>2</sub> O (1:1mL)	1 saat/80 °C	29	68
18	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	2 saat/80 °C	36	-----
19	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	2 saat/80 °C	40	34
20	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF/H <sub>2</sub> O (2:0.5mL)	1 saat/80 °C	38	13
21	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF/H <sub>2</sub> O (1:1mL)	5 saat/80 °C	8	91

Tepkime koşulları: Fenilboronik asit (1.2 ekiv.), aril klorür (1.0 ekiv), baz (2.0 ekiv.), **2a** (0.01 ekiv.), ve Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.01 ekiv.), çözücü, 80 °C, 1-5 saat. Verimlerde arilklorüre göre GC spektrometresinin sonuçlarından verilmiştir.

Çizelge 3.28’de görüldüğü gibi çapraz eşleşme ürünü olan B bileşiğine dönüşüm en iyi verimle DMF/H<sub>2</sub>O (1:1mL) çözücüsü içerisinde Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bazı ile 5 saat boyunca 80 °C de gerçekleştirilen tepkimeden (Deney no:21) elde edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarımızda bu optimum koşullar kullanılarak farklı katalizörlerin aktiviteleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 3.29’da verilmektedir.

**Çizelge 3.29:** LHX /Pd(OAc)<sub>2</sub> katalitik sistemin Suzuki Eşleşme Tepkimesindeki Aktiviteleri





Deney no	LHX	R/X	Süre /Sıcaklık	% Verim	
				A	B
1	2d	COCH <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	35	60
2	2e	COCH <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	28	72
3	2f	COCH <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	23	75
4	2g	COCH <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	18	81
5	2a	COCH <sub>3</sub> /Cl	5 saat/50 °C	38	47
6	2a	COCH <sub>3</sub> /Cl	1 saat/80 °C	36	18
7	2a	COCH <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	42	18
8	2d	CN/Cl	5 saat/80 °C	18	74
9	2e	CN/Cl	5 saat/80 °C	7	89
10	2f	CN/Cl	5 saat/80 °C	4	91
11	2g	CN/Cl	5 saat/80 °C	7	88
12	2d	CHO/Cl	5 saat/80 °C	29	48
13	2e	CHO/Cl	5 saat/80 °C	29	61
14	2f	CHO/Cl	5 saat/80 °C	20	56
15	2e	CHO/Cl	5 saat/80 °C	23	59
16	2d	CH <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	55	13
17	2e	CH <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	55	15
18	2f	CH <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	64	30
19	2g	CH <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	35	22
20	2d	OCH <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	45	11
21	2e	OCH <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	40	18
22	2f	OCH <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	30	33
23	2g	OCH <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	56	30
24	2d	CH <sub>3</sub> /Cl	20 saat/80 °C	74	2
25	2e	CH <sub>3</sub> /Cl	20 saat/80 °C	72	7
26	2d	OCH <sub>3</sub> /Cl	20 saat/80 °C	45	18
27	2f	OCH <sub>3</sub> /Cl	20 saat/80 °C	43	18
28	2d	CF <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	10	88
29	2e	CF <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	15	82
30	2f	CF <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	13	76

31	<b>2g</b>	CF <sub>3</sub> /Cl	5 saat/80 °C	15	80
32	<b>2f</b>	OCH <sub>3</sub> /Br	2 saat/80 °C	12	88
33	<b>2f</b>	CH <sub>3</sub> /Br	2 saat/80 °C	11	85
34	<b>2f</b>	CHO/Br	2 saat/80 °C	11	88
35	<b>2f</b>	COCH <sub>3</sub> /Br	2 saat/80 °C	7	92
36	<b>2f</b>	OCH <sub>3</sub> /Br	1/2 saat/80 °C	32	68
37	<b>2h</b>	OCH <sub>3</sub> /Br	1/2 saat/80 °C	9	85
38	<b>2k</b>	OCH <sub>3</sub> /Br	1/2 saat/80 °C	10	72
39	<b>2f</b>	CH <sub>3</sub> /Br	1/2 saat/80 °C	20	80
40	<b>2h</b>	CH <sub>3</sub> /Br	1/2 saat/80 °C	10	75
41	<b>2k</b>	OCH <sub>3</sub> /Br	1/2 saat/80 °C	9	84
42	<b>2h</b>	OCH <sub>3</sub> /Br	1/2 saat/80 °C	9	85
43	<b>2f</b>	CHO/Br	1/2 saat/80 °C	13	87
44	<b>2h</b>	CHO/Br	1/2 saat/80 °C	24	76
45	<b>2k</b>	CHO/Br	1/2 saat/80 °C	23	77
46	<b>2f</b>	COCH <sub>3</sub> /Br	1/2 saat/80 °C	11	89
47	<b>2h</b>	COCH <sub>3</sub> /Br	1/2 saat/80 °C	9	91
48	<b>2k</b>	COCH <sub>3</sub> /Br	1/2 saat/80 °C	33	67

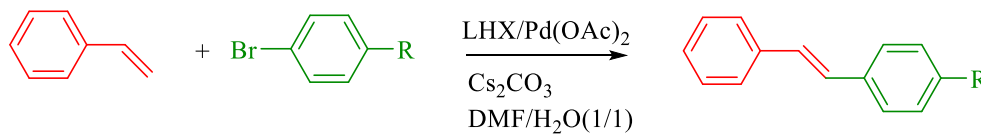
Tepkime koşulları: Fenilboronik asit (1.2 ekiv.), aril halojenür (1.0 ekiv.), baz (2.0 ekiv.), **2a**, **2d-h**, **2k** (0.01 ekiv.), ve Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.01 ekiv.), (DMF/H<sub>2</sub>O) (1mL/1 mL), 80 °C, ½-20 saat. Verimlerde arilhalojenürlere göre GC spektrometresinin sonuçlarından verilmiştir.

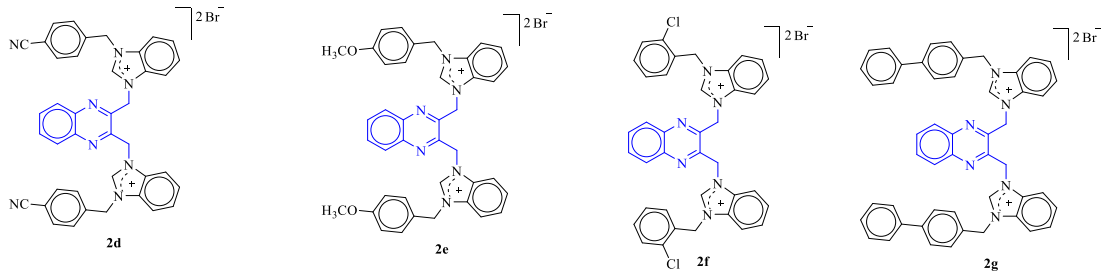
Çizelge 3.28 de görüldüğü gibi Suzuki eşleşme tepkimesinde aril klorürler kullanıldığı zaman 80 °C de 5 saatte ürüne dönüşüm gözlenirken süre artırılarak 20 saate çıkarıldığında dahi ürün oluşumunda bir artış gözlenmemiştir (Deney no:24-27). Aril klorürde süstitüyant olarak CN ve CF<sub>3</sub> gibi elektron çekici grup yer aldığı zaman ürüne dönüşüm miktarı artmaktadır (Deney no: 8-11 ve 28-31). Aril bromürlerle yapılan deneylerde ise daha kısa sürede ürüne dönüşüm gözlenmektedir. Kullanılan katalizörlerin aktifliklerine bakıldığı zaman LHX grubunda azot atomuna bağlı olan grubun elektronik özelliğinin aktiviteyi değiştirmedığı gözlenmektedir.

### 3.3.3 LHX (**2d-g**) /Pd(OAc)<sub>2</sub> katalitik sistemin Heck eşleşme tepkimesinde kullanımı

NHC öncülü olarak aktivite gösteren bis(benzimidazolyum) tuzlarından (**2d-g**) Pd(OAc)<sub>2</sub> ile tepkime ortamında oluşturulan katalitik sistemin Heck eşleşme tepkimesindeki katalizör özellikleri araştırılarak elde edilen sonuçlar aşağıda çizelge olarak verilmektedir.

**Çizelge 3.30:** LHX /Pd(OAc)<sub>2</sub> katalitik sistemin Heck Eşleşme Tepkimesindeki Aktiviteleri





Deney no	LHX	R	Süre /Sıcaklık	% Verim
1	<b>2d</b>	COCH <sub>3</sub>	2 saat/80 °C	96
2	<b>2e</b>	COCH <sub>3</sub>	2 saat/80 °C	91
3	<b>2f</b>	COCH <sub>3</sub>	2 saat/80 °C	88
4	<b>2g</b>	COCH <sub>3</sub>	2 saat/80 °C	93
5	<b>2d</b>	CHO	2 saat/80 °C	69
6	<b>2e</b>	CHO	2 saat/80 °C	69
7	<b>2f</b>	CHO	2 saat/80 °C	74
8	<b>2g</b>	CHO	2 saat/80 °C	65
9	<b>2d</b>	H	2 saat/80 °C	83
10	<b>2e</b>	H	2 saat/80 °C	60
11	<b>2f</b>	H	2 saat/80 °C	52
12	<b>2g</b>	H	2 saat/80 °C	48
13	<b>2d</b>	OCH <sub>3</sub>	2 saat/80 °C	44
14	<b>2e</b>	OCH <sub>3</sub>	2 saat/80 °C	46
15	<b>2f</b>	OCH <sub>3</sub>	2 saat/80 °C	64
16	<b>2g</b>	OCH <sub>3</sub>	2 saat/80 °C	85
17	<b>2d</b>	CH <sub>3</sub>	2 saat/80 °C	92
18	<b>2e</b>	CH <sub>3</sub>	2 saat/80 °C	91
19	<b>2f</b>	CH <sub>3</sub>	2 saat/80 °C	92
20	<b>2g</b>	CH <sub>3</sub>	2 saat/80 °C	95
21	<b>2f</b>	COCH <sub>3</sub>	1/2 saat/80 °C	95
22	<b>2f</b>	CHO	1/2 saat/80 °C	76
23	<b>2f</b>	H	1/2 saat/80 °C	65
24	<b>2f</b>	OCH <sub>3</sub>	1/2 saat/80 °C	82
25	<b>2f</b>	CH <sub>3</sub>	1/2 saat/80 °C	81

Tepkime koşulları: Stiren (1.2 ekiv), aril bromür (1.0 ekiv), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.0ekiv), **2d-g** (0.01 ekiv), ve Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.01 ekiv.), (DMF/H<sub>2</sub>O)(1mL/1mL), 80 °C ½-2 saat. Verimlerde arilbromüre göre GC spektrometresinin sonuçlarından verilmiştir.

Çizelge 3.30’da görüldüğü gibi aril bromürlerin stiren ile Heck eşleşme tepkimesinde 30 dakika ve 2 saat süreyle 80 °C de ürün oluşumu yüksek verimlerle elde edilmiştir. Özellikle süre azaltıldığında ürüne dönüşüm oranının arttığı görülmektedir (Deney no: 21-24).

## 4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, kelat yapılı NHC öncülü olarak yeni oniki adet kinoksalin köprülü bis benzimidazolyum tuzları sentezlenip yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Pd(OAc)<sub>2</sub> ile NHC öncüllerinin tepkime ortamında oluşturdukları katalitik sistemin heteroarenlerin arilasyonu ve C-C bağ oluşum tepkimelerindeki (Suzuki ve Heck eşleşmesi) katalitik özellikleri araştırıldı.

Tez kapsamında,

1. N-süstitüye benzimidazoller (**1a-k**) sentezlenerek yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.
2. 2,3-bis(bromometil)kinoksalin ile etkileştirilen N-süstitüye benzimidazoller karşılık gelen NHC öncüllerine dönüştürüldü (**2a-k**). Yeni sentezlenen kinoksalin köprülü bisbenzimidazolyum tuzlarının yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.
3. Sentezlenen **2a-c** tuzlarının Pd(OAc)<sub>2</sub> ile tepkime ortamında oluşturduğu katalitik sistem (*in situ*) heteroarenlerin arilasyonunda katalizör olarak kullanıldı.
4. Sentezlenen **2a**, **2d-h**, **2k** tuzlarının Pd(OAc)<sub>2</sub> ile tepkime ortamında oluşturduğu katalitik sistem (*in situ*) Suzuki ve Heck tepkimelerinde katalizör olarak kullanıldı.

Tez kapsamında yapılan çalışmalara ilave olarak ileride;

- i. Sentezlenen kelat yapılı NHC öncüllerinin bazı metal kompleksleri (Pd, Rh, Ru gibi) sentezlenerek katalitik tepkimelerdeki aktiviteleri araştırılacaktır.
- ii. **2a-k** bileşiklerinin ve bunlardan elde edilecek Ag komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri araştırılacaktır.
- iii. Sentezlenen kelat yapılı NHC öncüllerinin rutenyum kompleksleri ile tepkime ortamında oluşturacağı katalitik sistemin de H-transfer, aminlerin N-alkilasyonu veya aromatik bileşiklerin C-H aktivasyon tepkimelerindeki katalizör özellikleri araştırılacaktır.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] **Seyferth, D.** (2001). Cadet's Fuming Arsenical Liquid and the Cacodyl Compounds of Bunsen, *Organometallics*, **20**, 1488-1498.
- [2] **Zeise, W. C.** (1831). Von der Wirkung zwischen Platinchlorid und Alkohol, und von den dabei entstehenden neuen Substanzen, *Annalen der Physik*, **97**, 497-541.
- [3] **The Nobel Prize in Chemistry 1912**, Erişim tarihi: 10 Haziran 2021.  
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1912/summary/>
- [4] **The Nobel Prize in Chemistry 1963**, Erişim tarihi: 10 Haziran 2021.  
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1963/summary/>
- [5] **The Nobel Prize in Chemistry 1973**, Erişim tarihi: 10 Haziran 2021.  
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1973/summary/>
- [6] **The Nobel Prize in Chemistry 2005**, Erişim tarihi: 10 Haziran 2021.  
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2005/summary/>
- [7] **The Nobel Prize in Chemistry 2010**, Erişim tarihi: 10 Haziran 2021.  
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/>
- [8] **Liddle, S. T., Edworthy, I. S., Arnold, P. L.** (2007). Anionic tethered *N*-heterocyclic carbene chemistry, *Chemical Society Reviews*, **36**, 1732-1744.
- [9] **Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P., Bertrand, G.** (2000). Stable carbenes, *Chemical Reviews*, **100**, 39-92.
- [10] **Clavier, H. ve Nolan, S. P.** (2010). Percent buried volume for phosphine and *N*-heterocyclic carbeneligands: steric properties in organometallic chemistry, *Chem. Commun.*, **46**, 841-861.
- [11] **Herrmann, W. A. ve Köcher, C.** (1997). *N*-Heterocyclic Carbenes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2162-2187.
- [12] **Hopkinson, M. N., Richter, C., Schedler, M., Glorius F.** (2014). An overview of *N*-heterocyclic carbenes, *Nature*, **510**, 485-496.
- [13] **Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P., Bertrand, G.** (2000). Stable carbenes, *Chem. Rev.* **100**, 39-92.
- [14] **de Frémont, P., Marion, N., Nolan, S. P.** (2009). Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry, *Coordination Chemistry Reviews*, **253**, 862-892.
- [15] **Dunsford, J. J. ve Cavell, K. J.** (2014). Pd-PEPPSI-type expanded ring *N*-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, characterization, and catalytic activity in Suzuki-Miyaura cross coupling, *Organometallics*, **33**, 2902-2905.
- [16] **Davies, C. J. E., Page, M. J., Ellul, C. E., Mahon, M. F., Whittlesey, M. K.** (2010). Ni(I) and Ni(II) ring-expanded *N*-heterocyclic carbene complexes: C-H activation, indole elimination and catalytic hydrodehalogenation, *Chem. Commun.*, **46**, 5151-5153.
- [17] **Iglesias, M., Beetstra, D. J., Cavell, K. J., Dervisi, A., Fallis, I. A., Kariuki, B., Harrington, R. W., Clegg, W., Horton, P. N., Coles, S. J., Hursthouse, M. B.** (2010). Expanded-Ring and Backbone-Functionalised *N*-Heterocyclic Carbenes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1604-1607.
- [18] **Page, M. J., Lu, W. Y., Poulten, R. C., Carter, E., Algarra, A. G., Kariuki, B. M., Macgregor, S. A., Mahon, M. F., Cavell, K. J., Murphy, D. M., Whittlesey, M. K.** (2013). Three-Coordinate Nickel(I) Complexes Stabilised by Six-, Seven- and Eight-Membered Ring *N*-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, EPR/DFT Studies and Catalytic Activity, *Chem. Eur. J.*, **19**, 2158-2167.
- [19] **Wanzlick, H. W.** (1962). Aspects of nucleophilic carbene chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1**, 75-80.

- [20] **Öfele, K.** (1968). 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylyden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer Übergangsmetall-carben-komplex, *J. Organometal. Chem.*, **12**, 42-43.
- [21] **Wanzlick, H. W., Schönherr, H. J.** (1968). Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **7**, 141-142.
- [22] **Cardin, D. J., Çetinkaya, B., Lappert, M. F., Muir, L. J. M., Muir, K. W.** (1971). An electron-rich olefin as a source of coordinated carbene; synthesis of trans-PtCl<sub>2</sub>[C(NPhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]PEt<sub>3</sub>, *Chem. Commun.*, **8**, 400-401.
- [23] **Arduengo, A. J., Harlow, R. L., Kline, M.** (1991). A stable crystalline carbene, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 361-363.
- [24] **Arduengo III, A. J., Goerlich, J. R., Marshall, W. J.** (1995). A stable diaminocarbene, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11027-11028.
- [25] **Herrmann, W. A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C., Arthus, G. R.** (1995). Metal Complexes of *N*-Heterocyclic Carbenes-A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 2371-2374.
- [26] **Pugh, D. ve Danopoulos, A. A.** (2007). Metal complexes with 'pincer'-type ligands incorporating *N*-heterocyclic carbene functionalities, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 610-641.
- [27] **Morales-Morales, D. ve Jensen, C. M.** (2007). The chemistry of pincer compounds, Elsevier, Amsterdam, Oxford. Erişim tarihi: 10 Haziran 2021. <http://site.ebrary.com/id/10185731>.
- [28] **Godoy, F., Segarra, C., Poyatos, M., Peris, E.** (2011). Palladium catalysts with sulfonatefunctionalized-NHC ligands for suzuki\_miyaura cross-coupling reactions in water, *Organometallics*, **30**, 684-688.
- [29] **Churruca, F., SanMartin, R., Inés, B., Tellitu, I., Domínguez, E.** (2006). Hydrophilic CNC pincer palladium complexes: a source for highly efficient, recyclable homogeneous catalysts in Suzuki-Miyaura cross-coupling, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 1836-1840.
- [30] **Morales-Morales, D.** (2019). Pincer Compounds, Elsevier. Erişim tarihi: 8 Ağustos, 2019. <https://www.elsevier.com/books/pincer-compounds/morales-morales/978-0-12-812931-9>.
- [31] **Bunz, U. H. F.** (2003). New carbon-rich organometallic architectures based on cyclobutadienecyclopentadienylcobalt and ferrocene modules, *J. Organomet. Chem.*, **683**, 269-287.
- [32] **Moorlag, C., Sih, B. C., Stott, T. L., Wolf, M. O.** (2005). Metal-containing conjugated materials: oligomers, polymers, and nanomaterials, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2433-2436.
- [33] **Gianneschi, N. C., Masar, M. S., Mirkin, C. A.** (2005). Development of a coordination chemistry-based approach for functional supramolecular structures, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 825-837.
- [34] **Williams, K. A., Boydston, A. J., Bielawski, C. W.** (2007). Main-chain organometallic polymers: synthetic strategies, applications, and perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 729-744.
- [35] **Karimi, B. ve Fadavi Akhavan, P.** (2011). A study on applications of *N*-substituted mainchain NHC-palladium polymers as recyclable self-supported catalysts for the Suzuki-Miyaura coupling of aryl chlorides in water, *Inorg. Chem.*, **50**, 6063-6072.
- [36] **Biffis, A., Baron, M., Tubaro, C.** (2015). Poly-NHC complexes of transition metals: recent applications and new trends, in: P.J. Pérez (Ed.), *Adv. Organomet. Chem.*, Academic Press, pp. 203-288.
- [37] **Douglas, J., Churchill, G., Smith, A. D.** (2012). NHCs in asymmetric organocatalysis: recent advances in azolium enolate generation and reactivity, *Synthesis*, **44**, 2295-2309.
- [38] **Wang, F., Liu, L., Wang, W., Li, S., Shi, M.** (2012). Chiral NHC-metal-based asymmetric catalysis, *Coord. Chem. Rev.*, **256**, 804-853.



- [39] **Duan, W.-L., Shi, M., Rong, G.-B.** (2003). Synthesis of novel axially chiral Rh-NHC complexes derived from BINAM and application in the enantioselective hydrosilylation of methyl ketones, *Chem. Commun.*, 2916-2917.
- [40] **Bonnet, L. G., Douthwaite, R. E., Hodgson, R.** (2003). Synthesis of constrained-geometry chiral Di-*N*-Heterocyclic carbene ligands and their silver(I) and palladium(II) complexes, *Organometallics*, **22**, 4384-4386.
- [41] **Herrmann, W. A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C., Artus, G. R. J.** (1995). Metal complexes of *N*-heterocyclic carbenes—a new structural principle for catalysts in homogeneous catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2371-2374.
- [42] **Herrmann, W. A., Schwarz, J., Gardiner, M. G., Spiegler, M.** (1999). Homoleptic chelating *N*-heterocyclic carbene complexes of palladium and nickel, *J. Organomet. Chem.*, **575**, 80-86.
- [43] **Strassner, T., Muehlhofer, M., Zeller, A., Herdtweck, E., Herrmann, W. A.** (2004). The counterion influence on the CH-activation of methane by palladium(II) biscarbene complexes - structures, reactivity and DFT calculations, *J. Organomet. Chem.*, **689**, 1418-1424.
- [44] **Muehlhofer, M., Strassner, T., Herrmann, W. A.** (2002). New Catalyst Systems for the Catalytic Conversion of Methane into Methanol, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1745-1747.
- [45] **Biffis, A., Tubaro, C., Buscemi, G., Basato, M.** (2008). Highly efficient alkyne hydroarylation with chelating dicarbene palladium(II) and platinum(II) complexes, *Adv. Synth. Catal.*, **350**, 189-196.
- [46] **Baker, M. V., Skelton, B. W., White, A. H., Williams, C. C.** (2001). Palladium carbene complexes derived from imidazolium-linked ortho-cyclophanes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 111-120.
- [47] **Douthwaite, R. E., Green, M. L. H., Silcock, P. J., Gomes, P. T.** (2002). Cationic and neutral palladium(II) methyl complexes of di-*N*-heterocyclic carbenes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1386-1390.
- [48] **Nielsen, D. J., Cavell, K. J., Skelton, B. W., White, A. H.** (2006). Silver(I) and palladium(II) complexes of an ether-functionalized quasi-pincer bis-carbene ligand and its alkyl analogue, *Organometallics*, **25**, 4850-4856.
- [49] **Houghton, J., Dyson, G., Douthwaite, R. E., Whitwood, A. C., Kariuki, B. M.** (2007). Structural variation, dynamics, and catalytic application of palladium(II) complexes of di-*N*-heterocyclic carbene-amine ligands, *Dalton Trans.*, 3065-3073.
- [50] **Poyatos, M., Mas-Marzá, E., Mata, J. A., Sanaú, M., Peris, E.** (2003). Synthesis, reactivity, crystal structures and catalytic activity of new chelating bisimidazolium carbene complexes of Rh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1215-1221.
- [51] **Viciano, M., Poyatos, M., Sanaú, M., Peris, E., Rossin, A., Ujaque, G., Lledós, A.** (2006). C-H oxidative addition of bisimidazolium salts to iridium and rhodium complexes, and *N*-heterocyclic carbene generation. A combined experimental and theoretical study, *Organometallics*, **25**, 1120-1134.
- [52] **Mata, J. A., Peris, E., Incarvito, C., Crabtree, R. H.** (2003). A methylene-bis-triazolium ligand precursor in an unusual rearrangement of norbornadiene to nortricycyl, *Chem. Commun.*, 184-185.
- [53] **Viciano, M., Feliz, M., Corberán, R., Mata, J. A., Clot, E., Peris, E.** (2007). Aliphatic versus aromatic C-H activation in the formation of abnormal carbenes with iridium: a combined experimental and theoretical study, *Organometallics*, **26**, 5304-5314.
- [54] **Normand, A. T. ve Cavell, K. J.** (2008). Donor-functionalised *N*-heterocyclic carbene complexes of group 9 and 10 metals in catalysis: trends and directions, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2781-2800.
- [55] **Habib, A., Iqbal, M. A., Bhatti, H. N.** (2019). Polynuclear Ag(I)-*N*-heterocyclic carbene complexes: synthesis, electrochemical and *in vitro* anticancer study against human breast cancer and colon cancer, *J. Coord. Chem.*, **72**, 2065-2079.

- [56] **Poyatos, M., Mata, J. A., Peris, E.** (2009). Complexes with poly(*N*-heterocyclic carbene) ligands: structural features and catalytic applications, *Chem. Rev.*, **109**, 3677-3707.
- [57] **Asensio, J. M., Gómez-Sal, P., Andrés, R., de Jesús, E.** (2017). Synthesis of water-soluble palladium(II) complexes with *N*-heterocyclic carbene chelate ligands and their use in the aerobic oxidation of 1-phenylethanol, *Dalton Trans.*, **46**, 6785-6797.
- [58] **Papini, G., Pellei, M., Lobbia, G. G., Burini, A., Santini, C.** (2009). Sulfonate- or carboxylate-functionalized *N*-heterocyclic bis-carbene ligands and related water soluble silver complexes, *Dalton Trans.*, 6985-6990.
- [59] **Zhong, R., Pöthig, A., Haslinger, S., Hofmann, B., Raudaschl-Sieber, G., Herdtweck, E., Herrmann, W. A., Kühn, F. E.** (2014). Toward tunable immobilized molecular catalysts: functionalizing the methylene bridge of bis(*N*-heterocyclic carbene) ligands, *ChemPlusChem*, **79**, 1294-1303.
- [60] **Zhong, R., Pöthig, A., Mayer, D. C., Jandl, C., Altmann, P. J., Herrmann, W. A., Kühn, F. E.** (2015). Spectroscopic and structural properties of bridge-functionalized dinuclear coinage-metal (Cu, Ag, and Au) NHC complexes: a comparative study, *Organometallics*, **34**, 2573-2579.
- [61] **Özdemir, İ., Demir, S., Çetinkaya, B.** (2007). Palladium-catalyzed heck reaction of aryl bromides in aqueous media using tris(*N*-heterocyclic carbene) ligands, *Synlett*, **2007**, 889-892.
- [62] **Hu, X. ve Meyer, K.** (2005). New tripodal *N*-heterocyclic carbene chelators for small molecule activation, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 5474-5484.
- [63] **McKie, R., Murphy, J. A., Park, S. R., Spicer, M. D., Zhou, S.** (2007). Homoleptic crown *N*-heterocyclic carbene complexes, *Angew. Chem.*, **119**, 6645-6648.
- [64] **Hahn, F. E., Langenhahn, V., Lügger, T., Pape, T., Van, D. L.** (2005). Template synthesis of a coordinated tetracarbene ligand with crown ether topology, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3759-3763.
- [65] **Leung, C. H., Incarvito, C. D., Crabtree, R. H.** (2006). Interplay of linker, *N*-substituent, and counterion effects in the formation and geometrical distortion of *N*-heterocyclic biscarbene complexes of rhodium(I), *Organometallics*, **25**, 6099-6107.
- [66] **Burling, S., Field, L. D., Li, H. L., Messerle, B. A., Turner, P.** (2003). Mononuclear rhodium(I) complexes with chelating *N*-heterocyclic carbene ligands catalytic activity for intramolecular hydroamination, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3179-3184.
- [67] **Kantchev, E. A. B., O'Brien, C. J., Organ, M. G.** (2007). Palladium complexes of *N*-heterocyclic carbenes as catalysts for cross-coupling reactions - a synthetic chemist's perspective, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2768-2813.
- [68] **Zhang, X., Qiu, Y., Rao, B., Luo, M.** (2009). Palladium(II)-*N*-heterocyclic carbene metallacrown ether complexes: synthesis, structure, and catalytic activity in the Suzuki-Miyaura reaction, *Organometallics*, **28**, 3093-3099.
- [69] **Gründemann, S., Albrecht, M., Loch, J. A., Faller, J. W., Crabtree, R. H.** (2001). Tridentate carbene CCC and CNC pincer palladium(II) complexes: structure, fluxionality, and catalytic activity, *Organometallics*, **20**, 5485-5488.
- [70] **Chianese, A. R., Li, X., Janzen, M. C., Faller, J. W., Crabtree, R. H.** (2003). Rhodium and iridium complexes of *N*-heterocyclic carbenes *via* transmetalation: structure and dynamics, *Organometallics*, **22**, 1663-1667.
- [71] **Inés, B., SanMartín, R., Moure, M. J., Domínguez, E.** (2009). Insights into the role of new palladium pincer complexes as robust and recyclable precatalysts for Suzuki-Miyaura couplings in neat water, *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 2124-2132.
- [72] **Tu, T., Feng, X., Wang, Z., Liu, X.** (2010). A robust hydrophilic pyridine-bridged bis-benzimidazolylidene palladium pincer complex: synthesis and its catalytic application towards Suzuki-Miyaura couplings in aqueous solvents, *Dalton Trans.*, **39**, 10598-10600.

- [73] **Liu, Q.-X., Hu, Z.-L., Yu, S.-C., Zhao, Z.-X., Wei, D.-C., Li, H.-L.** (2018). NHC Pd(II) and Ag(I) complexes: synthesis, structure, and catalytic activity in three types of C-C coupling reactions, *ACS Omega*, **3**, 4035-4047.
- [74] **Karimi, B. ve Akhavan, P. F.** (2011). A novel water-soluble NHC-Pd polymer: an efficient and recyclable catalyst for the Suzuki coupling of aryl chlorides in water at room temperature, *Chem. Commun.*, **47**, 7686-7688.
- [75] **Karimi, B. ve Akhavan, P. F.** (2009). Main-chain NHC-palladium polymer as a recyclable self-supported catalyst in the Suzuki-Miyaura coupling of aryl chlorides in water, *Chem. Commun.*, 3750-3752.
- [76] **Brendgen, T., Frank, M., Schatz, J.** (2006). The Suzuki Coupling of aryl chlorides in aqueous media catalyzed by in situ generated calix[4]arene-based *N*-heterocyclic carbene ligands, *Eur. J. Org. Chem.*, 2378-2383.
- [77] **Ghotbinejad, M., Khosropour, A. R., Mohammadpoor-Baltork, I., Moghadam, M., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V.** (2014). SPIONs-bis(NHC)-palladium(II): a novel, powerful and efficient catalyst for Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura C-C coupling reactions, *J. Mol. Catal. Chem.*, **385**, 78-84.
- [78] **Fareghi-Alamdari, R., Saeedi, M. S., Panahi, F.** (2017). New bis(*N*-heterocyclic carbene) palladium complex immobilized on magnetic nanoparticles: as a magnetic reusable catalyst in Suzuki-Miyaura cross coupling reaction, *Appl. Organomet. Chem.*, **31**, e3870.
- [79] **Imanaka, Y., Hashimoto, H., Kinoshita, I., Nishioka, T.** (2014). Incorporation of a sugar unit into a C-C-N pincer Pd complex using click chemistry and its dynamic behavior in solution and catalytic ability toward the suzuki-miyaura coupling in water, *Chem. Lett.*, **43**, 687-689.
- [80] **Imanaka, Y., Nakao, K., Maeda, Y., Nishioka, T.** (2017). Sugar-incorporated chelating bis-*N*-heterocyclic carbene palladium complexes. Synthesis, structures, and catalytic ability for Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions in water, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 1050-1057.
- [81] **Bauer, E. B., Andavan, G. T. S., Hollis, T. K., Rubio, R. J., Cho, J., Kuchenbeiser, G. R., Helgert, T. R., Letko, C. S., Tham, F. S.** (2008). Air- and water-stable catalysts for hydroamination/cyclization. Synthesis and application of CCC-NHC pincer complexes of Rh and Ir, *Org. Lett.*, **10**, 1175-1178.
- [82] **Sanz, S., Azua, A., Peris, E.** (2010).  $(\eta^6\text{-arene})\text{Ru}(\text{bis-NHC})$  complexes for the reduction of  $\text{CO}_2$  to formate with hydrogen and by transfer hydrogenation with *i*PrOH, *Dalton Trans.*, **39**, 6339-6343.
- [83] **Sanz, S., Benítez, M., Peris, E.** (2010). A new approach to the reduction of carbon dioxide:  $\text{CO}_2$  reduction to formate by transfer hydrogenation in *i*PrOH, *Organometallics*, **29**, 275-277.
- [84] **Vogt, M., Pons, V., Heinekey, D. M.** (2005). Synthesis and characterization of a dicationic dihydrogen complex of iridium with a bis-carbene ligand set, *Organometallics*, **24**, 1832-1836.
- [85] **Volpe, A., Sartorel, A., Tubaro, C., Meneghini, L., Di Valentin, M., Graiff, C., Bonchio, M.** (2014). *N*-heterocyclic dicarbene iridium(III) catalysts enabling water oxidation under visible light irradiation, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 665-675.
- [86] **Yang, C., Mehmood, F., Lam, T. L., Chan, S. L.-F., Wu, Y., Yeung, C.-S., Guan, X., Li, K., Chung, C. Y.-S., Zhou, C.-Y., Zou, T., Che, C.-M.** (2016). Stable luminescent iridium(III) complexes with bis(*N*-heterocyclic carbene) ligands: photostability, excited state properties, visible-light-driven radical cyclization and  $\text{CO}_2$  reduction, and cellular imaging, *Chem. Sci.*, **7**, 3123-3136.
- [87] **Finn, M., Ridenour, J. A., Heltzel, J., Cahill, C., Voutchkova-Kostal, A.** (2018). Nextgeneration water-soluble homogeneous catalysts for conversion of glycerol to lactic acid, *Organometallics*, **37**, 1400-1409.
- [88] **Almássy, A., Nagy, C. E., Bényei, A. C., Joó, F.** (2010). Novel sulfonated *N*-heterocyclic carbene gold(I) complexes: homogeneous gold catalysis for the hydration of terminal alkynes in aqueous media, *Organometallics*, **29**, 2484-2490.

- [89] **Lin, I. J. ve Vasam, C. S.** (2005). Review of gold(I) *N*-heterocyclic carbenes, *Can. J. Chem.* **83**, 812-825.
- [90] **dit Dominique, F.J.-B., Gornitzka, H., Sournia-Saquet, A., Hemmert, C.** (2008). Dinuclear gold(I) and gold(III) complexes of bridging functionalized bis(*N*-heterocyclic carbene) ligands: synthesis, structural, spectroscopic and electrochemical characterizations, *Dalton Trans.*, 340-352.
- [91] **Cure, J., Poteau, R., Gerber, I. C., Gornitzka, H., Hemmert, C.** (2012). Dimeric gold bis (carbene) complexes by transmetalation in water, *Organometallics*, **31**, 619-626.
- [92] **Garrison, J. C. ve Youngs, W. J.** (2005). Ag(I) *N*-heterocyclic carbene complexes: synthesis, structure, and application, *Chem. Rev.*, **105**, 3978-4008.
- [93] **Arduengo, A. J., Dias, H. V. R., Calabrese, J. C., Davidson, F.** (1993). Homoleptic carbenesilver(I) and carbene-copper(I) complexes, *Organometallics*, **12**, 3405-3409.
- [94] **Melaiye, A., Simons, R. S., Milsted, A., Pingitore, F., Wesdemiotis, C., Tessier, C. A., Youngs, W. J.** (2004). Formation of water-soluble pincer silver(I)-carbene complexes: a novel antimicrobial agent, *J. Med. Chem.*, **47**, 973-977.
- [95] **Melaiye, A., Sun, Z., Hindi, K., Milsted, A., Ely, D., Reneker, D. H., Tessier, C. A., Youngs, W. J.** (2005). Silver(I)-imidazole cyclophane gem-diol complexes encapsulated by electrosponed hydrophilic nanofibers: formation of nanosilver particles and antimicrobial activity, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2285-2291.
- [96] **Jantke, D., Pardatscher, L., Drees, M., Cokoja, M., Herrmann, W. A., Kühn, F. E.** (2016). Hydrogen production and storage on a formic acid/bicarbonate platform using water-soluble *N*-heterocyclic carbene complexes of late transition metals, *ChemSusChem*, **9**, 2849-2854.
- [97] **Saha, B., Sengupta, G., Sarbajna, A., Dutta, I., Bera, J. K.** (2014). Amide synthesis from alcohols and amines catalyzed by a RuII-*N*-heterocyclic carbene (NHC)- carbonyl complex, *J. Organomet. Chem.*, **771**, 124-130.
- [98] **Dakkach, M., Fontrodona, X., Parella, T., Atlamsani, A., Romero, I., Rodríguez, M.** (2014). Polypyrrole-functionalized ruthenium carbene catalysts as efficient heterogeneous systems for olefin epoxidation, *Dalton Trans.*, **43**, 9916-9923.
- [99] **Chung, L.-H., Cho, K.-S., England, J., Chan, S.-C., Wieghardt, K., Wong, C.-Y.** (2013). Ruthenium(II) and osmium(II) complexes bearing bipyridine and the *N*-heterocyclic carbene-based C-N-C pincer ligand: an experimental and density functional theory study, *Inorg. Chem.*, **52**, 9885-9896.
- [100] **Fernández, F. E., Puerta, M. C., Valerga, P.** (2011). Half-sandwich ruthenium(II) picolyl-NHC complexes: synthesis, characterization, and catalytic activity in transfer hydrogenation reactions, *Organometallics*, **30**, 5793-5802.
- [101] **Corberán, R., Mas-Marzá, E., Peris, E.** (2009). Mono-, bi- and tridentate *N*-heterocyclic carbene ligands for the preparation of transition-metal-based homogeneous catalysts, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1700-1716.
- [102] **Horn, S., Gandolfi, C., Albrecht, M.** (2011). Transfer hydrogenation of ketones and activated olefins using chelating NHC ruthenium complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2863-2868.
- [103] **De Pasquale, J., Kumar, M., Zeller, M., Papish, E. T.** (2013). Variations on an NHC theme: which features enhance catalytic transfer hydrogenation with ruthenium complexes?, *Organometallics*, **32**, 966-979.
- [104] **Yang, D., Tang, Y., Song, H., Wang, B.** (2015). *o*-Aryloxy-*N*-heterocyclic carbenes: efficient synthesis of the proligands and their *p*-cymene ruthenium complexes, *Organometallics*, **34**, 2012-2017.
- [105] **Chen, C., Zhang, Y., Hong, S. H.** (2011). *N*-heterocyclic carbene based ruthenium-catalyzed direct amide synthesis from alcohols and secondary amines: involvement of esters, *J. Org. Chem.*, **76**, 10005-10010.

- [106] **Jantke, D., Cokoja, M., Pöthig, A., Herrmann, W. A., Kühn, F. E.** (2013). Synthesis and characterization of highly water soluble ruthenium(II) and osmium(II) complexes bearing chelating sulfonated *N*-heterocyclic carbene ligands, *Organometallics*, **32**, 741-744.
- [107] **Díez-González, S., Marion, N., Nolan, S. P.** (2009). *N*-heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis, *Chem. Rev.*, **109**, 3612-3676.
- [108] **Tennyson, A. G., Lynch, V. M., Bielawski, C. W.** (2020). Arrested catalysis: controlling kumada coupling activity via a redox-active *N*-heterocyclic carbene, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9420-9429.
- [109] **Huynh, H. V., Wong, L. R., Ng, P. S.** (2008). Anagostic interactions and catalytic activities of sterically bulky benzannulated *N*-heterocyclic carbene complexes of nickel (II), *Organometallics*, **27**, 2231-2237.
- [110] **Desmarests, C., Kuhl, S., Schneider, R., Fort, Y.** (2002). Nickel(0)/imidazolium chloride catalyzed reduction of aryl halides, *Organometallics*, **21**, 1554-1559.
- [111] **Berini, C., Winkelmann, O. H., Otten, J., Vicic, D. A., Navarro, O.** (2010). Rapid and selective catalytic oxidation of secondary alcohols at room temperature by using (*N*-heterocyclic carbene)-Ni<sup>0</sup> systems, *Chem.-Eur. J.*, **16**, 6857-6860.
- [112] **Schaub, T., Backes, M., Radius, U.** (2006). Catalytic C-C bond formation accomplished by selective C-F activation of perfluorinated arenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15964-15965.
- [113] **Chaulagain, M. R., Mahandru, G. M., Montgomery, J.** (2006). Alkyne hydrosilylation catalyzed by nickel complexes of *N*-heterocyclic carbenes, *Tetrahedron*, **62**, 7560-7566.
- [114] **Serra, D., Cao, P., Cabrera, J., Padilla, R., Rominger, F., Limbach, M.** (2011). Development of platinum(II) and -(IV) CNC pincer complexes and their application in a hydrovinylation reaction, *Organometallics*, **30**, 1885-1895.
- [115] **Cao, P., Cabrera, J., Padilla, R., Serra, D., Rominger, F., Limbach, M.** (2012). Hydroamination of unactivated alkenes catalyzed by novel platinum(II) *N*-heterocyclic carbene complexes, *Organometallics*, **31**, 921-929.
- [116] **Mata, J. A., Poyatos, M., Peris, E.** (2007). Structural and catalytic properties of chelating bis- and tris-*N*-heterocyclic carbenes, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 841-859.
- [117] **Velazquez, H. D. ve Verpoort, F.** (2012). *N*-heterocyclic carbene transition metal complexes for catalysis in aqueous media, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 7032-7060.
- [118] **Schaper, L.-A., Hock, S. J., Herrmann, W. A., Kühn, F. E.** (2013). Synthesis and application of water-soluble NHC transition-metal complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 270-289.
- [119] **Levin, E., Ivry, E., Diesendruck, C. E., Lemcoff, N. G.** (2015). Water in *N*-heterocyclic carbene-assisted catalysis, *Chem. Rev.*, **115**, 4607-4692.
- [120] **Charra, V., de Frémont, P., Braunstein, P.** (2017). Multidentate *N*-heterocyclic carbene complexes of the 3d metals: synthesis, structure, reactivity and catalysis, *Coord. Chem. Rev.*, **341**, 53-176.
- [121] **Valdés, H., Canseco-González, D., Germán-Acacio, J. M., Morales-Morales, D.** (2018). Xanthine based *N*-heterocyclic carbene (NHC) complexes, *J. Organomet. Chem.*, **867**, 51-54.
- [122] **Zhang, T. ve Shi, M.** (2008). Chiral bidentate bis(*N*-heterocyclic carbene)-based palladium complexes bearing carboxylate ligands: highly effective catalysts for the enantioselective conjugate addition of arylboronic acids to cyclic enones, *Chem. Eur. J.*, **14**, 3759-3764.
- [123] **Zhao, Y., Zhou, Y., Ma, D., Liu, J., Li, L., Zhang, T. Y., Zhang, H.** (2003). Suzuki cross-coupling mediated by tetradentate *N*-heterocyclic carbene (NHC)-palladium complexes in an environmentally benign solvent, *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 1643-1646.
- [124] **Demir, S., Özdemir, İ., Çetinkaya, B.** (2006). Use of bis (benzimidazolium)-palladium system as a convenient catalyst for Heck and Suzuki coupling reactions of aryl bromides and chlorides, *Appl. Organometal. Chem.*, **20**, 254-259.

- [125] **Özdemir, İ., Demir, S., Çetinkaya, B.** (2007). *Arkivoc*, **8**, 71-78.
- [126] **Demir, S., Özdemir, İ., Çetinkaya, B.** (2009). Synthesis and catalytic activity of novel xylyl-linked benzimidazolium salts, *Appl. Organomet. Chem.*, **23**, 520-523.
- [127] **Demir, S., Özdemir, İ., Çetinkaya, B.** (2009). Synthesis and catalytic activity of novel xylyl-linked benzimidazolium salts, *Appl. Organometal. Chem.*, **23**, 520-523.
- [128] **Gülcemal, S., Kahraman, S., Daran, J.-C., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B.** (2009). The synthesis of oligoether-substituted benzimidazolium bromides and their use as ligand precursors for the Pd-catalyzed Heck coupling in water, *J. Organomet. Chem.*, **694**, 3580-3589.
- [129] **Özdemir, İ., Demir, S., Gürbüz, N., Çetinkaya, B., Toupet, L., Bruneau, C., Dixneuf, P. H.** (2009). Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of New *N*-Heterocyclic Bis (carbene) ruthenium Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1942-1949.
- [130] **Gürbüz, N., Demir, S., Özdemir, İ., Çetinkaya, B., Bruneau, C.** (2010). New 1,2,4,5-tetrakis-(*N*-imidazoliummethyl)benzene and 1,2,4,5-tetrakis-(*N*-benzimidazoliummethyl)benzene salts as *N*-heterocyclic tetracarbene precursors: synthesis and involvement in ruthenium-catalyzed allylation reactions, *Tetrahedron*, **66**, 1346-1351.
- [131] **Demir, S., Özdemir, İ., Arslan, H., VanDerveer, D.** (2011). Butylene linked palladium *N*-heterocyclic carbene complexes: Synthesis and catalytic properties, *J. Organomet. Chem.*, **696**, 2589-2593.
- [132] **Slamani, A., Demir, S., Özdemir, İ.** (2012). Use of benzimidazolium salts for *in situ* generation of palladium catalysts in Heck reactions in water, *Catal. Commun.*, **29**, 141-144.
- [133] **Tang, W., Yuan, W.-G., Zhao, B., Zhang, H.-L., Xiong, F., Jing, L.-H., Qin, D.-B.** (2013). *N*-Heterocyclic carbene metallacrown ethers based on 1,8-dihydroxy-9,10-anthraquinone: synthesis, structures and application in situ palladiumcatalyzed Suzuki-Miyaura reaction, *J. Organomet. Chem.*, **743**, 147-155.
- [134] **Lin, Y.-R., Chiu, C.-C., Chiu, H.-T., Lee, D.-S., Lu, T.-J.** (2018). Bis-benzimidazoliumpalladium system catalyzed Suzuki-Miyaura coupling reaction of aryl bromides under mild conditions, *Appl. Organomet. Chem.*, **32**, e3896.
- [135] **İmik, F., Yaşar, S., Özdemir, İ.** (2019). Synthesis and investigation of catalytic activity of phenylene - And biphenylene bridged bimetallic Palladium-PEPPSI complexes, *J. Organomet. Chem.*, **896**, 162-167.
- [136] **İmik, F., Yaşar, S., Özdemir, İ.** (2019). Synthesis of bridged palladium-PEPPSI complexes and catalytic studies in C-C cross-coupling reactions, *Inorg. Chim. Acta*, **495**, 118969.
- [137] **Kaloğlu, M., Demir Düşünceli, S., Özdemir, İ.** (2020). The first used butylene linked bis(*N*-heterocyclic carbene)-palladium-PEPPSI complexes in the direct arylation of furan and pyrrole, *J. Organomet. Chem.*, **915**, 121236.
- [138] **Wang, W., Wang, F., Shi, M.** (2010). Bis(NHC)-palladium(II) complex-catalyzed dioxygenation of alkenes, *Organometallics*, **29**, 928-933.
- [139] **Demir, S., Özdemir, İ., Çetinkaya, B., Arslan, H., VanDerveer, D.** (2011). Synthesis and characterization of bidentate NHC-Pd complexes and their role in amination reactions, *Polyhedron*, **30**, 195-200.
- [140] **Özdemir, İ., Demir, S., Şahin, O., Büyükgüngör, O., Çetinkaya, B.** (2008). Synthesis of novel rhodium-xylyl linked *N*-heterocyclic carbene complexes as hydrosilylation catalysts, *Appl. Organometal. Chem.*, **22**, 59-66.
- [141] **Mercs, L. ve Albrecht, M.** (2010). Beyond catalysis: *N*-heterocyclic carbene complexes as components for medicinal, luminescent, and functional materials applications, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1903-1912.
- [142] **Visbal, R. ve Gimeno, M. C.** (2014). *N*-heterocyclic carbene metal complexes: photoluminescence and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 3551-3574.
- [143] **Hung, F.-F., To, W.-P., Zhang, J.-J., Ma, C., Wong, W.-Y., Che, C.-M.** (2014). Water-soluble luminescent cyclometalated Gold(III) complexes with cis-chelating

- bis(*N*-heterocyclic carbene) ligands: synthesis and photophysical properties, *Chem. Eur. J.*, **20**, 8604-8614.
- [144] **Hindi, K. M., Panzner, M. J., Tessier, C. A., Cannon, C. L., Youngs, W. J.** (2009). The medicinal applications of imidazolium carbene-metal complexes, *Chem. Rev.*, **109**, 3859-3884.
- [145] **Gautier, A. ve Cisnetti, F.** (2012). Advances in metal–carbene complexes as potent anticancer agents, *Metallomics*, **4**, 23-32.
- [146] **Cisnetti, F. ve Gautier, A.** (2013). Metal/*N*-heterocyclic carbene complexes: opportunities for the development of anticancer metallodrugs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 11976-11978.
- [147] **Liu, W. ve Gust, R.** (2012). Metal *N*-heterocyclic carbene complexes as potential antitumor metallodrugs, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 755-773.
- [148] **De, S., Malik, S., Ghosh, A., Saha, R., Saha, B.** (2015). A review on natural surfactants, *RSC Adv.*, **5**, 65757-65767.
- [149] **Liu, W. ve Gust, R.** (2016). Update on metal *N*-heterocyclic carbene complexes as potential anti-tumor metallodrugs, *Coord. Chem. Rev.*, **329**, 191-213.
- [150] **Aher, S. B., Muskawar, P. N., Thenmozhi, K., Bhagat, P. R.** (2014). Recent developments of metal *N*-heterocyclic carbenes as anticancer agents, *Eur. J. Med. Chem.*, **81**, 408-419.
- [151] **Ray, S., Asthana, J., Tanski, J. M., Shaikh, M. M., Panda, D., Ghosh, P.** (2009). Design of nickel chelates of tetradentate *N*-heterocyclic carbenes with subdued cytotoxicity, *J. Organomet. Chem.*, **694**, 2328-2335.
- [152] **Karaca, Ö., Scalcon, V., Meier-Menches, S. M., Bonsignore, R., Brouwer, J. M. J. L., Tonolo, F., Folda, A., Rigobello, M.P., Kühn, F. E., Casini, A.** (2017). Characterization of hydrophilic Gold(I) *N*-heterocyclic carbene (NHC) complexes as potent TrxR inhibitors using biochemical and mass spectrometric approaches, *Inorg. Chem.*, **56**, 14237-14250.
- [153] **S. Demir**, *Kelat Yapılı N-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007.
- [154] **F. İmik**, *Palladyum N-heterosiklik karben komplekslerinin sentezi ve C-C bağ oluşum reaksiyonlarındaki aktivitelerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2019.
- [155] **N. Temelli**, *Gümüş ve Altın N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2010.
- [156] **Z. Şahin**, *Metal Katalizli Sübstitüye Amin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2014.
- [157] **F. Coşkun**, *Azot Koordine Metal Karbonil Kompleksleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2014.
- [158] **M. Kaloğlu**, *Fonksiyonel Grup İçeren Metal-NHC Kompleksleri ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2017.
- [159] **D. Ayaz**, *Gümüş Metalinin Benzimidazol-2-iliden Liganlı Komplekslerinin Sentezi ve Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2019.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Mehmet Hanifi ŞAHAN

**Adres:**

### YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN ÇALIŞMALAR

- **Kaloğlu, M., Şahan, M.H., Düşünceli, S.D. & Özdemir, İ.** (2021). Synthesis of Quinoxaline-Linked Bis(Benzimidazolium) Salts and Their Catalytic Application in Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Heteroarenes. *Catalysis Letters*. (Kabul edildi). DOI: <https://10.1007/s10562-021-03787-2>

