

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(1,3-DİALKİLBENZİMİDAZOL-2-İLİDEN)-GÜMÜŞ ve
PALLADYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve
ÖZELLİKLERİ

YAKUP SARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
2012

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

Tezi Hazırlayan: Yakup SARI

Sınav Tarihi: 16/07/2012

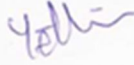
Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek KİMYA Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR



Prof. Dr. Yetkin GÖK



Yrd. Doç. Dr. Beyhan YİĞİT



İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Enstitü Müdürü

Ailem'e

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “(1,3-dialkilbenzimidazol-2-iliden)-gümüş ve palladyum komplekslerinin sentezi ve özellikleri” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Yakup SARI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

(1,3-DİALKİLBENZİMİDAZOL-2-İLİDEN)-GÜMÜŞ ve PALLADYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve ÖZELLİKLERİ

Yakup SARI

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ana Bilim Dalı

xviii + 125 sayfa

2012

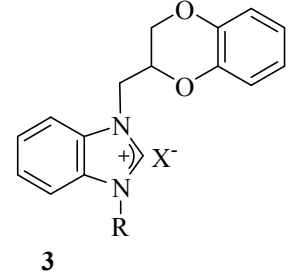
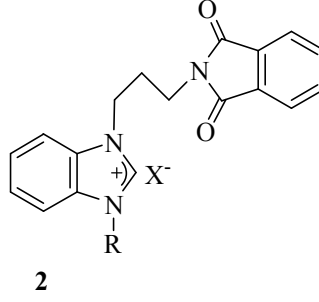
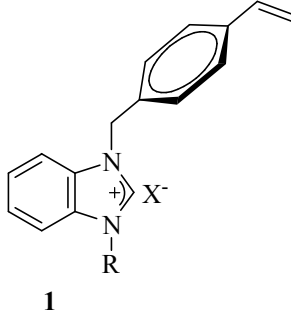
Danışman: Prof. Dr. Yetkin GÖK

Kimyasal madde ve malzemeler günlük yaşantımızın ayrılmaz parçası olduğu için, bunlar yüksek verimle, güvenilir ve çevreye zarar vermeyecek şekilde üretilmelidir. Kimyasal tepkimeler yalnız seçici değil, aynı zamanda atom ekonomisini de kapsmalı ve tüm atomlar tepkime sonunda ürüne dönüşmelidir. Bu nedenlerden dolayı organik tepkimeler, katalitik sistemler ve ayırma teknikleri için “Temiz Teknoloji”ye gereksinim duyulmaktadır. Kimyacılar açısından temiz teknolojinin geliştirilmesinde kararlı, etkin ve seçici katalizör sistemlerinin geliştirilmesi oldukça önemlidir.

N-Heterosiklik karbenler (NHC) ve bunlardan sentez edilen geçiş metal kompleksleri, organometalik kimya ve katalizde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler güçlü σ -donör ve zayıf π -akseptör özelliklerinden ve azot atomu üzerindeki sübstitüentlerin sterik ve elektronik etkileri kontrol edilebildiğinden seçici ve etkin katalizörler olarak önemlidirler. Bu nedenle daha kararlı, seçici ve etkin katalizörler hazırlamak amacıyla, azot atomu üzerinde vinil, dioksan ve ftalimit gibi fonksiyonel grup içeren karben öncülleri ve bunlardan türeyen karben kompleksleri sentezlenmiştir.

Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar beş başlık altında toplanabilir:

1) Benzimidazolyum tuzları (**1a-h**, **2a-f** ve **3a-f**) sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



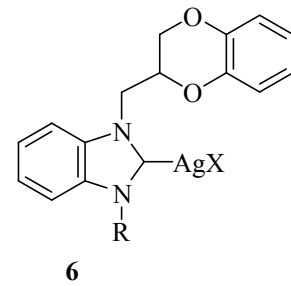
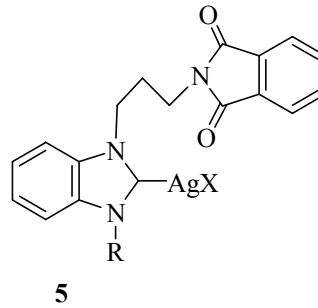
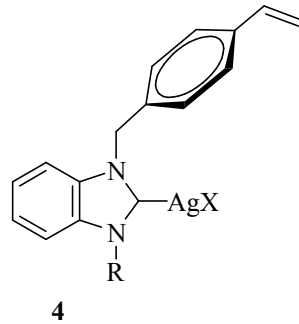
	<u>R</u>
1a	CH ₃
1b	CH ₂ C ₆ H ₅
1c	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-2
1d	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4
1e	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
1f	CH ₂ C ₆ H ₁ (CH ₃) ₄ -2,3,5,6
1g	CH ₂ C ₆ H ₄ (C ₂ H ₃)-4
1h	CH ₂ C ₇ H ₁₀

	<u>R</u>
2a	CH ₂ C ₆ H ₅
2b	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-3
2c	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4
2d	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
2e	CH ₂ C ₁₀ H ₇
2f	CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CO) ₂ C ₆ H ₄

	<u>R</u>
3a	CH ₂ C ₆ H ₅
3b	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-3
3c	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4
3d	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
3e	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6
3f	CH ₂ C ₆ H ₄ (C ₂ H ₃)-4

X: Cl, Br veya I

2) Hazırlanan benzimidazolyum tuzlarının Ag₂O ile etkileştirilmesi sonucunda Ag-NHC kompleksleri (**4a-f**, **5a-f** ve **6a-f**) sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



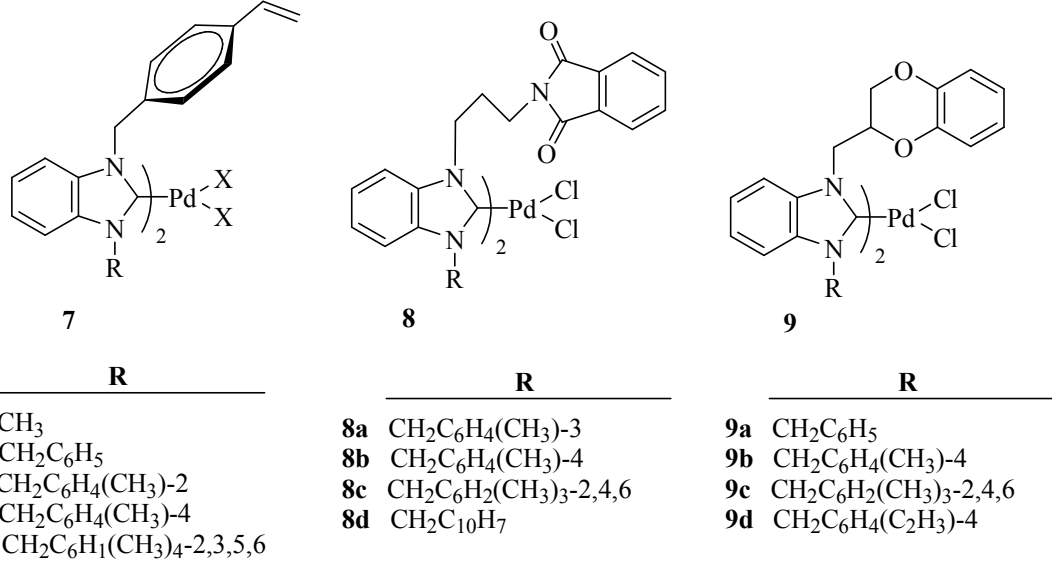
	<u>R</u>
4a	CH ₃
4b	CH ₂ C ₆ H ₅
4c	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-2
4d	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4
4e	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
4f	CH ₂ C ₆ H ₁ (CH ₃) ₄ -2,3,5,6
4g	CH ₂ C ₆ H ₄ (C ₂ H ₃)-4

	<u>R</u>
5a	CH ₂ C ₆ H ₅
5b	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-3
5c	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4
5d	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
5e	CH ₂ C ₁₀ H ₇
5f	CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CO) ₂ C ₆ H ₄

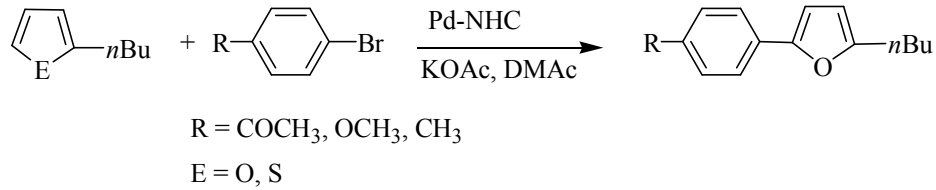
	<u>R</u>
6a	CH ₂ C ₆ H ₅
6b	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-3
6c	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4
6d	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
6e	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6
6f	CH ₂ C ₆ H ₄ (C ₂ H ₃)-4

X: Cl, Br veya I

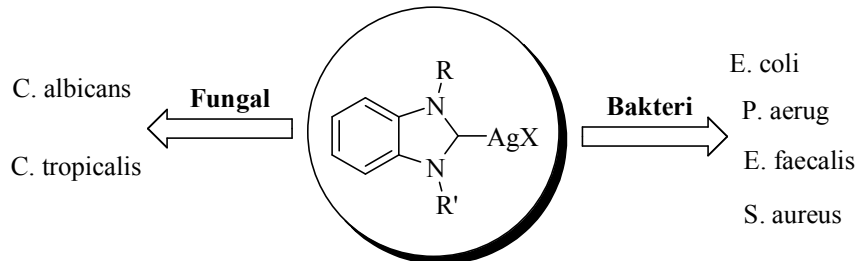
3) Hazırlanan Ag-NHC komplekslerinin PdCl₂(PhCN)₂ ile etkileştirilmesi sonucunda Pd-NHC kompleksleri (**7a-e**, **8a-d** ve **9a-d**) sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



4) Fonksiyonel grup içeren Pd-NHC komplekslerinin arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



5) Gümüş-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir.



ANAHTAR KELİMELELER: N-heterosiklik karben, Ag, Pd, arilasyon, benzimidazol, antimikrobiyal aktivite.

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

SYNTHESIS OF (1,3-DIALKILBENZIMIDAZOLE-2-ILIDENE)-SILVER AND PALLADIUM COMPLEXES AND PROPERTIES

Yakup SARI

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

xviii + 125 sayfa

2012

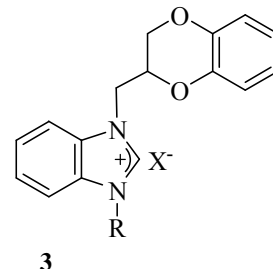
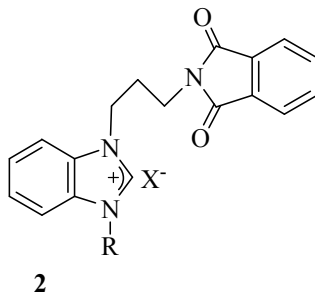
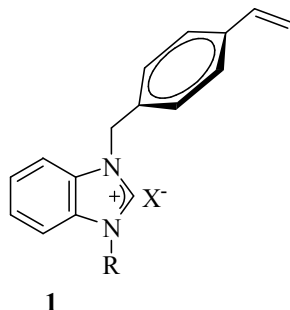
Supervisor: Prof. Dr. Yetkin GOK

Chemicals and materials derived from chemicals are an important site at everyday life, so that sustainable chemistry has to be applied for protecting environment. Chemical reaction is not also specific, but also all the atom could be used and high conversion rate should be obtained or aimed. For this reason, clean chemistry and technology are on demand nowadays for organic reaction and catalytic system. In order to that site specific and stable system should be established in terms of chemistry.

N-heterocyclic carbenes (NHC) and transition metal complexes prepared from them have been extremely used in organometallic chemistry and catalysis. These compounds are specific and efficient catalysis due to strong σ -donor and weak π -acceptor capacities; and the ease of substitution on nitrogen atom and the simplicity of the control electronic effects vinyl, dioxane, and phthalimide functional groups on nitrogen have been chosen to prepare more stable, more efficient catalysis, and the complexes derived from them.

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

1) In the first chapter, benzimidazolium salts (**1a-h**, **2a-f** and **3a-f**) were prepared and their structure were elucidated by spectroscopic techniques.



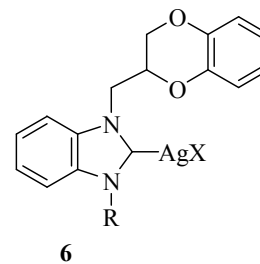
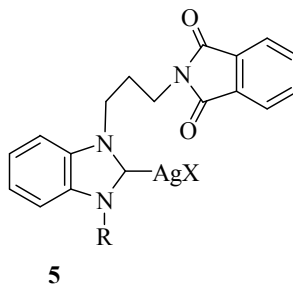
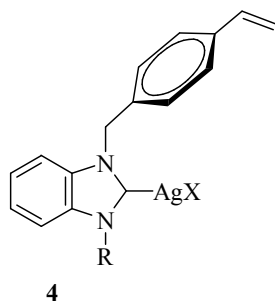
R
1a CH ₃
1b CH ₂ C ₆ H ₅
1c CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-2
1d CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4
1e CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
1f CH ₂ C ₆ H ₁ (CH ₃) ₄ -2,3,5,6
1g CH ₂ C ₆ H ₄ (C ₂ H ₅)-4
1h CH ₂ C ₇ H ₁₀

R
2a CH ₂ C ₆ H ₅
2b CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-3
2c CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4
2d CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
2e CH ₂ C ₁₀ H ₇
2f CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CO) ₂ C ₆ H ₄

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

X: Cl, Br or I

2) In the second part, Ag(I)-benzimidazolide (**4a-f**, **5a-f** and **6a-f**) complexes were synthesized from reaction of Ag₂O with the NHC precursors, and all complexes were structurally elucidated by means of spectroscopy.



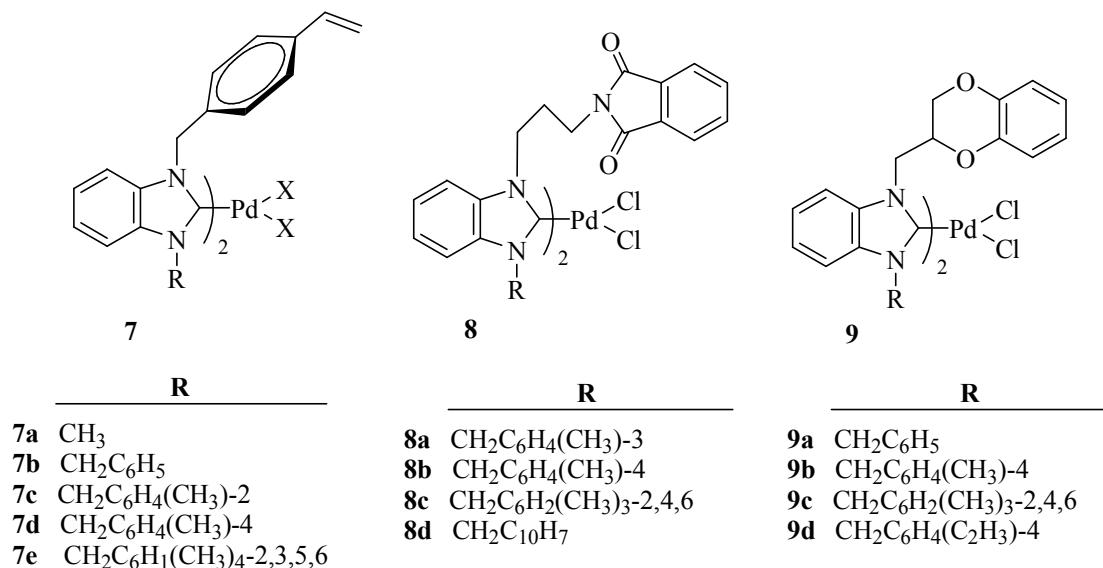
R
4a CH ₃
4b CH ₂ C ₆ H ₅
4c CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-2
4d CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4
4e CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
4f CH ₂ C ₆ H ₁ (CH ₃) ₄ -2,3,5,6
4g CH ₂ C ₆ H ₄ (C ₂ H ₅)-4

R
5a CH ₂ C ₆ H ₅
5b CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-3
5c CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4
5d CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
5e CH ₂ C ₁₀ H ₇
5f CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CO) ₂ C ₆ H ₄

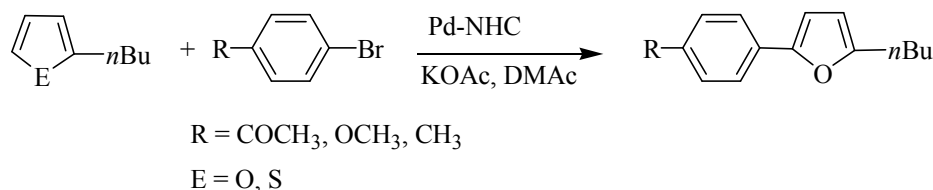
R
6a CH ₂ C ₆ H ₅
6b CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-3
6c CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4
6d CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
6e CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6
6f CH ₂ C ₆ H ₄ (C ₂ H ₅)-4

X: Cl, Br or I

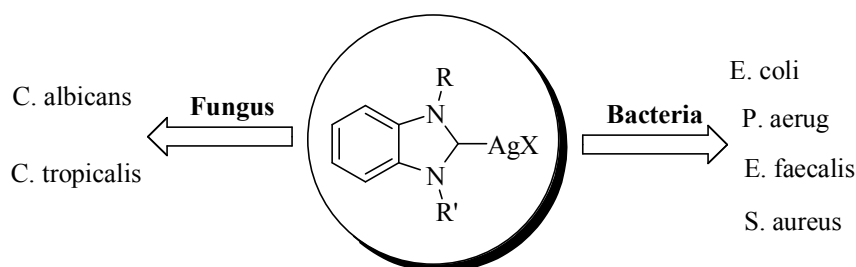
- 3) In the third part, Pd(II)-benzimidazolidine (**7a-e**, **8a-d** and **9a-d**) complexes were synthesized from reaction of PdCl₂(PhCN)₂ with the NHC precursors, and all complexes were structurally elucidated by means of spectroscopy.



- 4) Catalytic activities of Pd-NHC complexes have been tested in arylation reactions.



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



KEYWORDS: *N*-Heterocyclic carbene, Ag, Pd, arylation, benzimidazole, antimicrobial activity.

TEŞEKKÜR

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

Bugünlere gelene kadar hayatımın her aőamasında çok büyük emekleri olan, sürekli olarak destek vererek beni teővik eden değerli AİLEM'E teőekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalıőmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen Arő. Gör. Dr. Smeyya SERİN, Organik ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı yüksek lisans öğrencilerinden Aydın AKTAŐ, Yasemin GÖKÇE ve Hülya POLAT, doktora öğrencilerinden Glnihan ONAR'a ve Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı ekibine teőekkürlerimi sunarım.

Antimikrobiyal çalıőmalarımızda yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. İlknur ÖZDEMİR ve Yrd. Doç. Dr. Selami GNAL'a, doktora öğrencilerinden Nazan KALOğLU'na teőekkürlerimi sunarım.

Bu çalıőmayı gerçekleőtirmemde 2011/21 no'lu ve "(1,3-dialkilbenzimidazol-2-iliden)-gümüş ve palladyum komplekslerinin sentezi ve özellikleri" baőtlıklı proje ile finansal destek sunan, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
TABLolar DİZİNİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1. Karbenler.....	2
1.2. N-Heterosiklik Karbenler.....	4
1.3. Geçiş Metal-Karben Kompleksleri.....	6
1.4. N-Heterosiklik Karben Kompleksleri.....	8
1.5. Geçiş metal-NHC Komplekslerinin Sentezi	9
1.5.1 Diazolyum tuzlarının teprotonasyonu.....	10
1.5.2. Serbest NHC'lerin kompleksleşmesi.....	11
1.5.3. Entetraaminlerin bölünmesi.....	11
1.5.4 Ag-NHC kompleksleriyle transmetalasyon.....	12
1.6. NHC Komplekslerinin Uygulama Alanları.....	13
1.6.1 NHC komplekslerinin antimikrobiyal etkileri.....	14
1.6.1.1. Diazolyum tuzlarının antimikrobiyal etkileri.....	14
1.6.1.2. NHC komplekslerinin antimikrobiyal etkileri.....	15
1.6.2. NHC komplekslerin antitümör etkileri.....	16
1.6.3. NHC komplekslerinin sıvı kristal malzemeleri.....	18
1.6.4. NHC komplekslerinin fotoluminesans özelliği.....	20
1.6.5. NHC kompleksleriyle organometalik polimer oluşumu.....	22
1.6.6. NHC komplekslerinin katalitik uygulamaları.....	25
1.6.6.1. C-C bağ oluşum reaksiyonları.....	25
1.6.6.1.1. Mizoroki-Heck eşleşmesi.....	26
1.6.6.1.2. Negishi eşleşmesi.....	27

1.6.6.1.3.	Stille eşleşmesi.....	27
1.6.6.1.4.	Suzuki-Miyaura Eşleşmesi.....	28
1.6.6.2.	Olefin metatezi.....	28
1.6.6.3.	Hidroformilasyon.....	29
1.6.6.4.	Furan sentezi.....	29
1.6.6.5.	Hidrosilasyon.....	30
1.6.6.6.	Olefin siklopropanasyonu.....	30
1.6.6.7.	Aminasyon (C-N bağ oluşumu) reaksiyonları.....	31
1.6.6.8.	Hidrojenasyon.....	31
1.6.6.9.	Arilasyon.....	31
1.7.	Çalışmanın Amacı.....	34
2.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
2.1.	<i>N</i> -(4-vinilbenzil)benzimidazol.....	36
2.2.	<i>N</i> -(<i>N</i> -propilftalimit)benzimidazol.....	36
2.3.	<i>N</i> -(2-metil-1,4-benzodioksan)benzimidazol.....	37
2.4.	Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi, 1-3	37
2.4.1.	1-(4-vinilbenzil)-3-metilbenzimidazolyum iyodür, 1a	37
2.4.2.	1-(4-vinilbenzil)-3-benzilbenzimidazolyum klorür, 1b	38
2.4.3.	1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1c	38
2.4.4.	1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1d	39
2.4.5.	1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1e ...	39
2.4.6.	1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1f	40
2.4.7.	1,3-bis(4-vinilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1g	40
2.4.8.	1-(4-vinilbenzil)-3-naftalenometilbenzimidazolyum klorür, 1h	41
2.4.9.	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-benzilbenzimidazolyum klorür, 2a	41
2.4.10.	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2b	42
2.4.11.	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2c	42
2.4.12.	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2d .	43
2.4.13.	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-naftalenometilbenzimidazolyum klorür, 2e	43
2.4.14.	1,3-bis(<i>N</i> -propilftalimit)benzimidazolyum bromür, 2f	44
2.4.15.	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilbenzimidazolyum klorür, 3a	44
2.4.16.	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3b	45

2.4.17.	1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-(3-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3c	45
2.4.18.	1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3d	46
2.4.19.	1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3e	46
2.4.20.	1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-(4-vinilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3f	47
2.5.	Ag-NHC Komplekslerinin Sentezi, 4-6	47
2.5.1.	İyodo [1-(4-vinilbenzil)-3-metilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 4a	47
2.5.2.	Kloro [1-(4-vinilbenzil)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 4b	48
2.5.3.	Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 4c	48
2.5.4.	Kloro [1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 4d	49
2.5.5.	Kloro [1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 4e	49
2.5.6.	Kloro [1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 4f	50
2.5.7.	Kloro [1,3-bis(4-vinilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 4g	50
2.5.8.	Kloro [1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5a .	51
2.5.9.	Kloro [1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5b	51
2.5.10.	Kloro [1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5c	52
2.5.11.	Kloro [1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5d	52
2.5.12.	Kloro [1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-naftalenometilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5e	53
2.5.13.	Bromo [1,3-bis(<i>N</i> -propilftalimit)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5f	53
2.5.14.	Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6a	54

2.5.15.	Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6b	54
2.5.16.	Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6c	55
2.5.17.	Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6d	55
2.5.18.	Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6e	56
2.5.19.	Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-vinilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6f	56
2.6.	Benzimidazol-2-iliden-palladyum Komplekslerinin Sentezi 7-9.....	57
2.6.1.	Dikloro bis[1-(4-vinilbenzil)-3-(metil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 7a	57
2.6.2.	Diklorobis[1-(4-vinilbenzil)-3-(benzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 7b	57
2.6.3.	Diklorobis[1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 7c	58
2.6.4.	Diklorobis[1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 7d	58
2.6.5.	Dikloro bis[1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 7e	59
2.6.6.	Diklorobis[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 8a	59
2.6.7.	Diklorobis[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 8b	60
2.6.8.	Dikloro bis[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 8c	60
2.6.9.	Diklorobis[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-naftalenometilbenzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 8d	61
2.6.10.	Diklorobis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 9a	61
2.6.11	Dikloro bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 9b	62

2.6.12.	Diklorobis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil) benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 9c	62
2.6.13.	Dikloro bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-vinilbenzil) benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 9d	63
2.7.	Arilasyon Eşleşmesi.....	63
2.8.	Ag-NHC Komplekslerinin Antimikrobiyal Aktiviteleri.....	63
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	64
3.1.	<i>N</i> -Fonksiyonelli Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi, 1-3	65
3.1.1.	4-Vinilbenzil Sübstitüentli Benzimidazolyum Tuzları, 1	66
3.1.2.	<i>N</i> -propilftalimit Sübstitüentli Benzimidazolyum Tuzları, 2	72
3.1.3.	2-metil-1,4-benzodioksan Sübstitüentli Benzimidazolyum Tuzları, 3	77
3.2.	Ag-NHC Komplekslerinin Sentezi, 4-6	82
3.2.1.	4-vinilbezil Sübstitüentli Ag-NHC Kompleksleri, 4	82
3.2.2.	<i>N</i> -propilftalimit Sübstitüentli Ag-NHC Kompleksleri, 5	87
3.2.3.	2-metil-1,4-benzodioksan Sübstitüentli Ag-NHC Kompleksleri, 6	91
3.3.	Benzimidazol-2-iliden-palladyum Komplekslerinin Sentezi, 7-9	95
3.3.1.	4-vinilbezil Sübstitüentli Benzimidazol-2-iliden-palladyum Kompleksleri 7	95
3.3.2.	<i>N</i> -propilftalimit Sübstitüentli Benzimidazol-2-iliden palladyum Kompleksleri, 8	99
3.3.3.	2-metil-1,4-benzodioksan Sübstitüentli Benzimidazol-2-iliden palladyum Kompleksleri, 9	99
3.3.4.	Pd-NHC Komplekslerinin Arilasyon Tepkimelerindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi.....	106
3.3.4.1.	Pd-NHC Katalizörlüğünde 4- <i>n</i> -bütilfuran'ın Arilasyonu.....	107
3.4.2.	Pd-NHC Katalizörlüğünde 4- <i>n</i> -bütiltiyofen'in Arilasyonu.....	112
3.5.	Ag(I)-NHC Komplekslerinin Antimikrobiyal Aktivitesi.....	116
3.5.1.	Ag(I)-NHC Komplekslerinin Atimikrobiyal Sonuçları.....	116
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	119
5.	KAYNAKLAR.....	120
	ÖZGEÇMİŞ.....	125

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Benzimidazollerde tautomeri.....	1
Şekil 1.2.	Karbenlerin temel hal çeşitliliği çeşitliliği.....	2
Şekil 1.3.	Mezomerik etkileri gösteren gerginlik orbital diyagramı.....	3
Şekil 1.4.	Hacimli grupların karbenin temel hali üzerindeki etkileri.....	4
Şekil 1.5.	Sentezlenen bazı <i>N</i> -heterosiklik karbenler.....	6
Şekil 1.6.	Fischer ve Schrock karben kompleks örnekleri.....	8
Şekil 1.7.	Fischer, Schrock ve <i>N</i> -heterosiklik karbenlerin orbital gösterimi.....	8
Şekil 1.8.	Karben-metal komplekslerinin yapısal özellikleri.....	9
Şekil 1.9.	Bazı metal bazlı antikanser ilaç örnekleri.....	18
Şekil 3.1.	<i>N</i> -(4-vinilbenzil)benzimidazol bileşiğine ait ¹ H spektrumları.....	66
Şekil 3.2.	1g bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	68
Şekil 3.3.	<i>N</i> -(<i>N</i> -propilftalimit)benzimidazol bileşiğine ait ¹ H spektrumları.....	72
Şekil 3.4.	2f bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	74
Şekil 3.5.	<i>N</i> -(2-metil-1,4-benzodioksan)benzimidazol bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumları.....	77
Şekil 3.6.	3f bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	79
Şekil 3.7.	4d bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	84
Şekil 3.8.	5c bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	88
Şekil 3.9.	6e bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	92
Şekil 3.10.	7e bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	96
Şekil 3.11.	8c bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	100
Şekil 3.12.	9c bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	104
Şekil 3.13.	7a katalizörlüğünde oluşan bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumları.....	108
Şekil 3.14.	7b katalizörlüğünde oluşan bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumları.....	109
Şekil 3.15.	9b katalizörlüğünde oluşan bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumları.....	113

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	Schrock ve Fischer karbenin molekül orbital diyagramı.....	7
Şema 1.2.	Geçiş Metal-NHC komplekslerinin yaygın olan sentez yöntemleri.....	10
Şema 1.3.	NHC-M komplekslerinin uygulama alanları.....	14
Şema 1.4.	C-C bağ oluşum reaksiyonları.....	25
Şema 1.4.	Metal-NHC katalizli çapraz eşleşme reaksiyonlarına ait genel katalitik çevrim.....	26
Şema 3.1.	Yeni NHC öncülleri, NHC-metal kompleksleri ve katalitik tepkime.....	64
Şema 3.2.	4-Vinilbenzil sübstitüentli benzimidazolyum tuzlarının sentezi.....	67
Şema 3.3.	<i>N</i> -propilftalimit sübstitüentli benzimidazolyum tuzlarının sentezi.....	73
Şema 3.4.	2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli benzimidazolyum tuzlarının sentezi.	78
Şema 3.5.	4-vinilbezil sübstitüentli Ag-(NHC) komplekslerinin sentezi.....	83
Şema 3.6.	<i>N</i> -propilftalimit sübstitüentli Ag-(NHC) komplekslerinin sentezi.....	87
Şema 3.7.	2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli Ag-(NHC) komplekslerinin sentezi.	91
Şema 3.8.	4-vinilbenzil sübstitüentli Pd-NHC komplekslerinin sentezi.....	95
Şema 3.9.	<i>N</i> -propilftalimit sübstitüentli Pd-NHC komplekslerinin sentezi.....	99
Şema 3.10.	2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli Pd-NHC komplekslerinin sentezi...	103

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	<i>N</i> -(4-vinilbenzil)benzimidazol bileşiğine ait ¹ H spektrum verileri...	66
Çizelge 3.2.	1g bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrum verileri.....	68
Çizelge 3.3.	<i>N</i> -(<i>N</i> -propilftalimit)benzimidazol bileşiğine ait ¹ H spektrum verileri	72
Çizelge 3.4.	2f bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrum verileri.....	74
Çizelge 3.5.	<i>N</i> -(2-metil-1,4-benzodioksan)benzimidazol bileşiğine ait ¹ H NMR spektrum verileri.....	77
Çizelge 3.6.	3f bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrum verileri.....	79
Çizelge 3.7.	4d bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrum verileri.....	84
Çizelge 3.8.	5c bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrum verileri.....	88
Çizelge 3.9.	6e bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrum verileri.....	92
Çizelge 3.10.	7e bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrum verileri.....	96
Çizelge 3.11.	8c bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrum verileri.....	100
Çizelge 3.12.	9c bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrum verileri.....	104
Çizelge 3.13.	7a katalizörlüğünde oluşan bileşiğine ait ¹ H NMR spektrum verileri.	108
Çizelge 3.14.	7b katalizörlüğünde oluşan bileşiğe ait ¹ H NMR spektrum verileri...	109
Çizelge 3.15.	9b katalizörlüğünde oluşan bileşiğe ait ¹ H NMR spektrum verileri...	113

TABLolar DİZİNİ

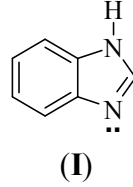
Tablo 1.1.	BazıMetal-NHC komplekslerinin d/b oranları	12
Tablo 3.1.	4-vinilbenzil sübstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde arilasyon tepkimeleri.....	107
Tablo 3.2.	<i>N</i> -propilftalimit sübstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde arilasyon tepkimeleri.....	110
Tablo 3.3.	2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde arilasyon tepkimeleri.....	111
Tablo 3.4.	4-vinilbenzil sübstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde arilasyon tepkimeleri.....	112
Tablo 3.5.	<i>N</i> -propilftalimit sübstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde arilasyon tepkimeleri.....	114
Tablo 3.6.	2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentliPd-NHC katalizörlüğünde arilasyon tepkimeleri.....	115
Tablo 3.7.	Sentezlenen bazı Ag-NHC komplekslerinin antimikrobiyal sonuçları...	117

SİMGE VE KISALTMALAR

NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
THF	Tetrahidrofüran
DMF	Dimetilformamit
DCM	Diklorometan
Et ₂ O	Dietyl eter
EtOH	Etil alkol
DMSO	Dimetilsülfoksit
Kat.	Katalizör
Pd	Palladyum
Ph	Fenil
Ar	Aril
Me	Metil
Et	Etil
OMe	Metoksi
Mes	Mesitil
e.n.	Erime noktası
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Infrared spektroskopisi
GC	Gaz kromatografisi
MS	Kütle spektrometresi
<i>o</i> -	Orto
<i>m</i> -	Meta
<i>p</i> -	Para
K	Kelvin
°C	Santigrat derece
DMAc	Dimetilasetamit

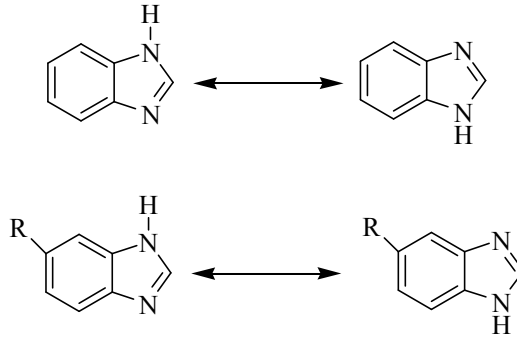
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

1,3-diazol halkasının yaygın adı imidazoldür. İmidazol halkasına 4,5-konumunda bir benzen halkasının kaynaşmasıyla oluşan halka sistemi benzimidazol (I) (1,3-benzodiazol) olarak bilinir. Benzimidazol halkası içerisinde var olan konjugasyon halkanın kararlılığını artıran bir etkendir.



Benzimidazoller, genellikle kristal yapı, polar çözücülerde çözünen, yüksek erime ve kaynama noktasına sahip katı bileşiklerdir. Benzimidazol ve türevleri hem asidik hem de bazik karaktere sahiptir. Benzimidazoldeki -NH- grubu çok zayıf bazik özellik gösterirken asidik özelliği daha fazladır. Benzimidazolün bazik özelliği tersiyer azottaki ortaklanmamış bir elektron çiftinden ileri gelmektedir. Bu nedenlerden dolayı çoğu benzimidazol sulu asit ve sulu baz çözeltilerinde çözünürler.

Benzimidazoller bir serbest imino hidrojeni içerdiği için tautomeri göstermektedirler (Şekil 1.1). Bu dengeden dolayı imino hidrojenindeki süstitüsyon erime ve kaynama noktalarının düşmesine neden olur.

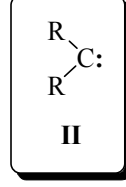


Şekil 1.1. Benzimidazollerde tautomeri.

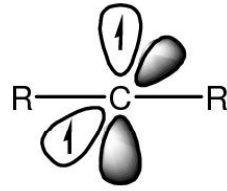
Benzimidazol ve türevleri çeşitli biyolojik aktiviteye sahip bileşiklerdir. Örneğin, antibakteriyel, antifungal, antihistaminik, antialerjik, lokal analjezik, antineoplastik, vazodilatör, hipotensif, antinematodal, antipiretik ve spazmolitik aktivite gösterirler [1].

1.1 Karbenler

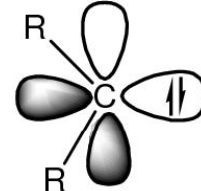
Karbenler (II), valens kabuğunda altı elektron taşıyan, üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunduran, iki değerlikli nötral türlerdir. Ayrıca reaktivite ömrü kısadır.



Karbenlerin merkez atomunda bulunan 2p orbitalindeki elektron dağılımı iki farklı şekilde gerçekleşir. Bu elektronların farklı dağılımı sayesinde singlet ve tripletkarben oluşmuştur (şekil 1.2)[2].



Triplet Karben



Singlet Karben

Şekil 1.2. Karbenlerin temel hal çeşitliliği.

Triplet karbenlerin 2p orbitalindeki ortaklanmamış elektronların spinleri aynı yönde olup farklı orbitallerde bulunmakta ve sp hibritleşmesi yapmaktadır. Singlet karbenlerde ise ortaklanmamış elektron spinleri farklı yönde olup aynı orbital üzerinde bulunmaktadır ve sp² hibritleşmesi yapmaktadır. Triplet karbenler radikaller gibi davranmakta ve genel itibariyle nükleofil özellik göstermektedir. Singlet karbenler ise hem boş p orbitaline elektron alarak elektrofil gibi davranmakta hem de aynı orbitalde bulunan ortaklanmamış elektron çifti sayesinde nükleofil özellik göstermektedir.

Karbenlerin temel hal çeşitliliğini σ ve p_π orbitalleri arasındaki enerji farkı etkilemektedir. Hoffmann'a göre σ - p_π boşluğu 1 eV'dan büyükse singlet karben, bu değer 1.5 eV'dan küçükse triplet karben temeldir. Karben atomu üzerine bulunan R grupları karbenin temel hali ve kararlılığına sterik ve elektronik olarak etki eder. Örneğin; metilen (CH₂) ve metil karben (CH₃CH) triplet özellik gösterirken, dimetilkarben (CH₃CCH₃) ve daha fonksiyonel dialkil veya diaril grupları da singlet

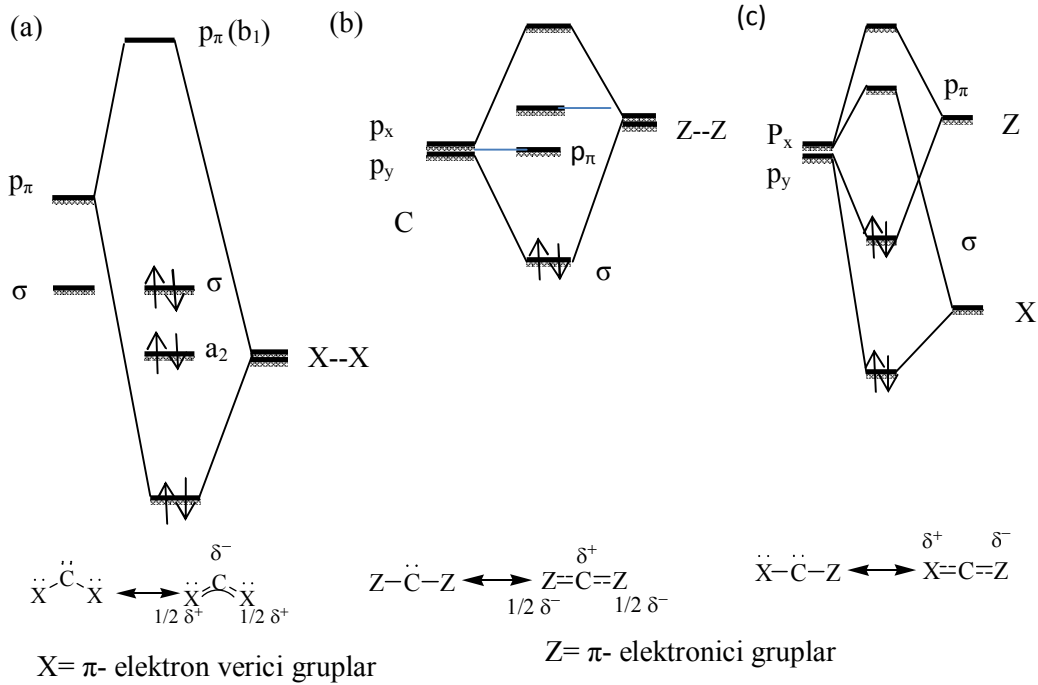
özelliik göstermektedir [3]. Ayrıca singlet karbenlerin π -elektron boşluğu, F, Cl, NR₂ OR, SR, PR₂ gibi güçlü π -donör gruplarıyla stabilize edilebilir[4-8].

Karbenin temel hali ve kararlılığı üzerine etki eden elektronik etkiler, indüktif ve mezomerik olmak üzere ikiye ayrılır. a) İndüktif etki: Sübstitüentlerin elektronegatifliği sonucu ortaya çıkar. σ -elektron çekici sübstitüentler varsa karbensinglet durumu tercih ederken σ -elektron verici sübstitüentler olduğunda triplet durumu tercih etmektedir. b) Mezomerik etki: Çoğu karbenlerde mezomerik etki indüktif etkiden daha önemli rol oynar. Karbenin temel hali, karben merkezine bağlı sübstitüentlere (X ve Z) göre üç yapıda sınıflandırılabilir (şekil 1.3).

* π elektron verici sübstitüentler (X): -F, -Cl, -Br, -I, -NR₂, -PR₂, -OR, -SR, -SR₃, gibi

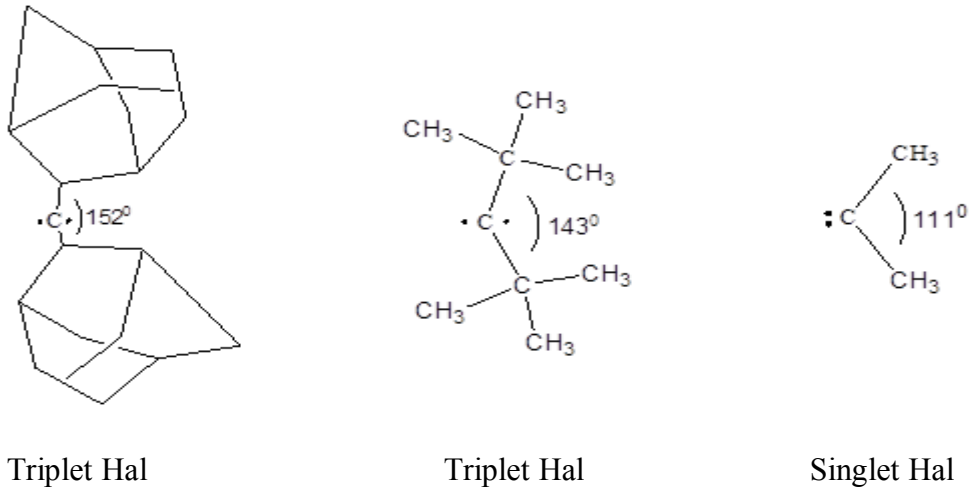
* σ -elektron verici gruplar için (Z): -COR, -CN, CF₃, -BR₂, -SiR₃, -PR³⁺, gibi

- i) (X,X)-Karbenler açısıl, singlet karbenler (a)
- ii) (Z,Z)-Karbenler doğrusal, triplet karbenler (b)
- iii) (X,Z)-Karbenler yarı doğrusal, singlet karbenler (c)



Şekil 1.3. Mezomerik etkileri gösteren gerginlik orbital diyagramları.

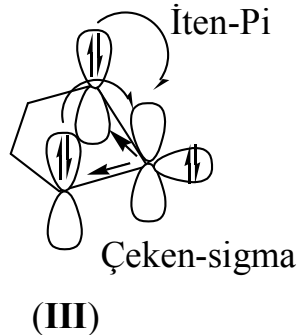
Sterik Etki: Hacimli tüm karben tiplerinin süstitüenleri açıkça kinetik olarak kararlı hale gelir. Karben sınır orbitalleri dejenere olduğunda singlet durumuna göre triplet durumun elektronik kararlılığı maksimum olduğundan, doğrusal bir geometri singlet durum lehinedir. Verilen örnekler incelendiğinde; 90° altında singlet metilen enerjisi triplet durumunun altına düşer. Aynı şekilde, artan hacimli karbon süstitüenlerin sterik etkisi karben bağ açısını genişletmekte ve bu nedenle triplet durum tercih edilmektedir (Şekil 1.4).



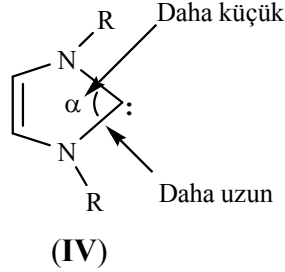
Şekil 1.4: Hacimli grupların karbenin temel hali üzerindeki etkileri.

1.2. N-Heterosiklik Karbenler

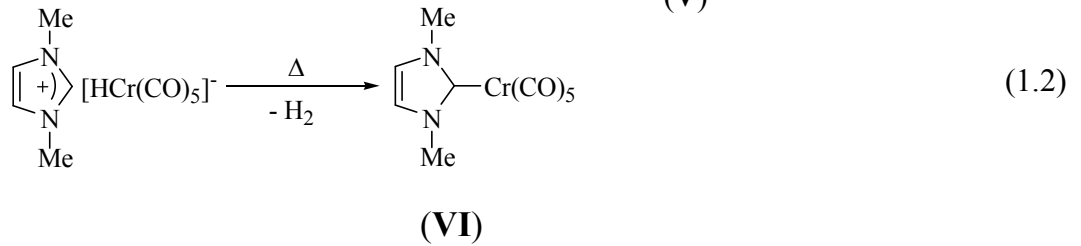
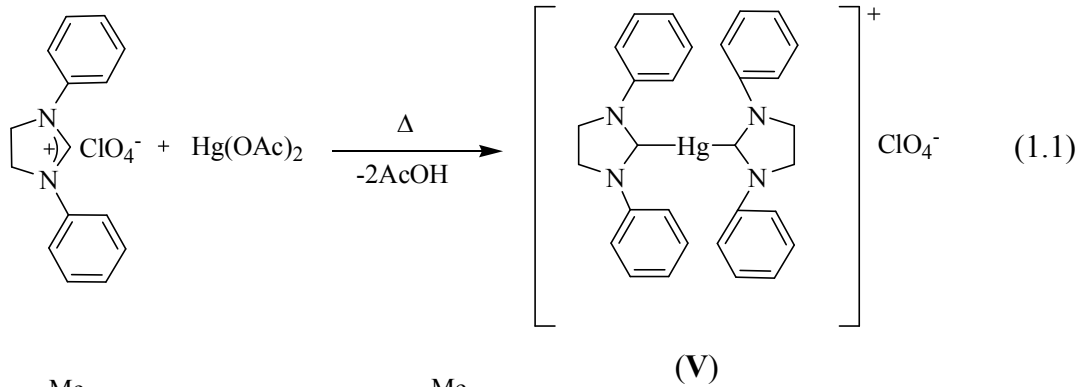
İmidazolyum, imidazolinyum, pirimidinyum veya benzimidazolyum gibi *N*-heterosiklik tuzların deprotonasyonundan elde edilen siklik karbenlere *N*-heterosiklik karbenler denir (III). NHC'ler eşsiz elektronik yapılarından dolayı mükemmel kararlılığa sahiptirler. Karben karbon atomu bitişik azot atomları ile iki tane siğma bağının (azotun büyük elektronegatifliğine bağlı çekme kararlılığı) ve kalan sp^2 orbitalinde bir elektron çiftinin eşlik ettiği sp^2 hibritleşmesine uğramıştır.



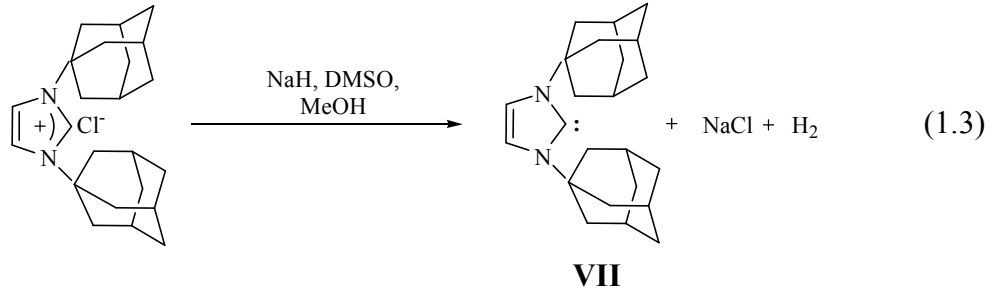
Karben durumunda N-C-N bağları, azolyum tuzlarındaki N-C-N bağından daha uzundur. Bağ açısı da daha küçüktür. Her iki duruma da sigma bağı karakterinde artış neden olmaktadır (IV). Karbenin temel hali singlettir.



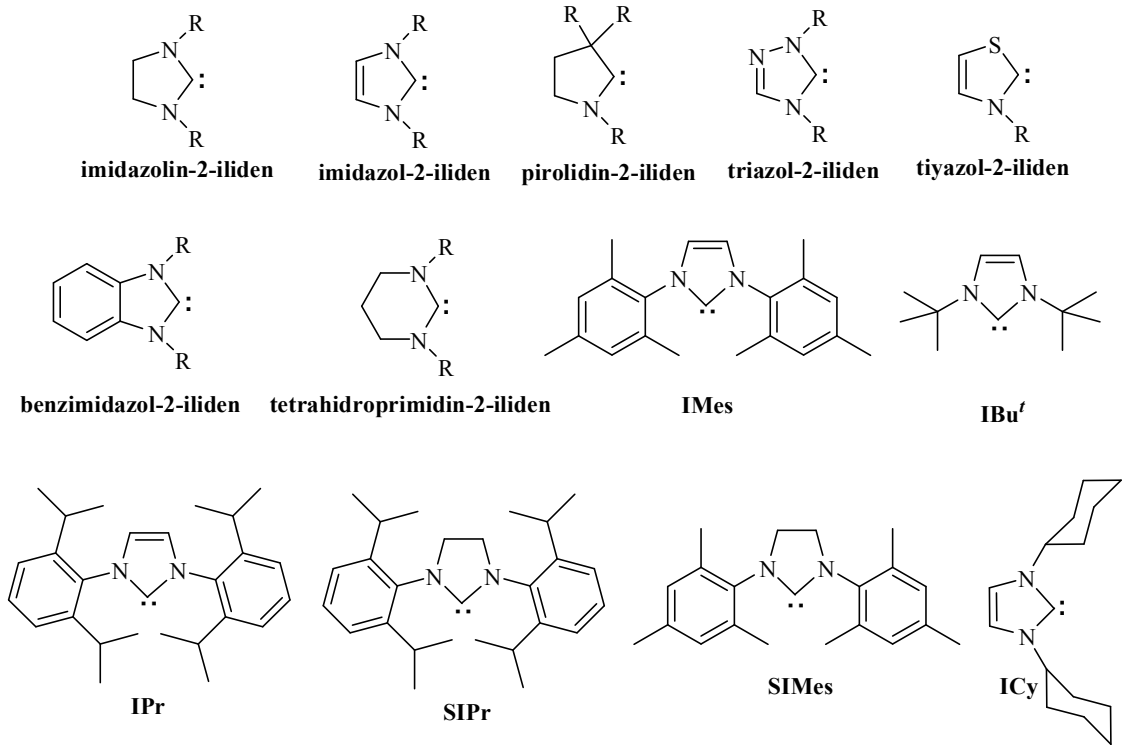
N-heterosiklik karbenler ilk olarak Wanzlick tarafından 1960 yılında keşfedilmiştir. Metal için ligant olarak kullanımı ise birbirinden bağımsız şekilde ilk olarak Wanzlick (V) ve Öfele (VI) tarafından 1968 yılında açıklanmıştır (1.1-2)[9,10].



20.yy'ın sonuna doğru NHC'lerin ligant olarak kullanımı konusunda büyük gelişmeler yaşanmıştır. NHC'lerin aşırı kararlılığı, kristallerinin izolasyonu ve depolanabilirliği gibi özellikleri Arduendo (VII) tarafından bulunan sonuçlar ışığında 1991 yılında keşfedilmiştir (1.3)[11].



Yıllarca bu konu üzerine sayısız araştırmalar yapılmış ve birçok *N*-heterosiklik karben ve bunların geçiş metalleriyle yaptığı kompleksler sentezlenmiştir. Sentezlenen bazı *N*-heterosiklik karbenler aşağıdaki şekilde verilmiştir (şekil 1.5).



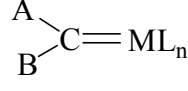
şekil 1.5. Sentezlenen bazı *N*-heterosiklik karbenler

1.3. Geçiş Metal-Karben Kompleksleri

Geçiş metalleriinin karbenlere kısmi çift bağ ile bağlanması sonucu geçiş metal-karben kompleksleri oluşmaktadır.



Karben



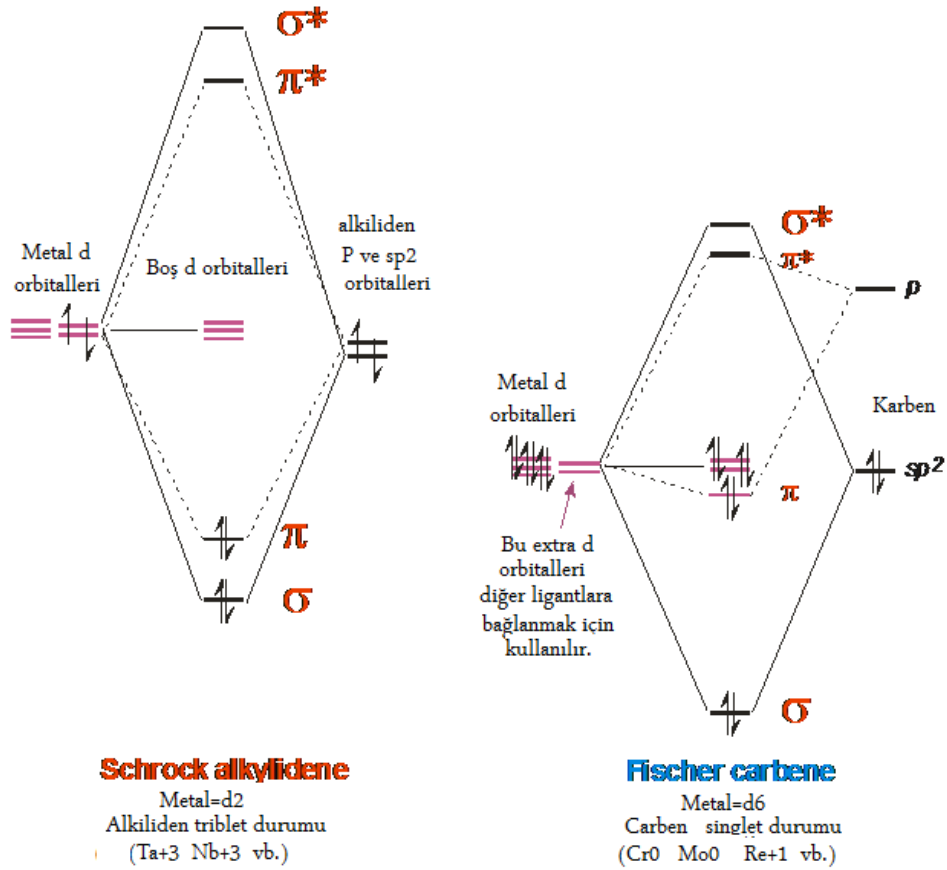
Metal-Karben Kompleksi

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

A ve B: Karbon atomuna bağlı gruplar

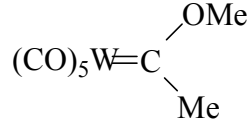
Geçiş metal-karben kompleksleri, Fischer ve Schrock karben kompleksleri olmak üzere iki temel grupta incelenmektedir.

Fischer karben kompleksleri, singlet yapıda bulunan elektrofilik karbenlerden oluşmaktadır. Karben karbonuna bağlı gruplardan en az bir veya iki tanesinde heteroatom bulunmaktadır (A: alkil, aril; B: O, N, S veya A ve B: O, N, S gruplarını içerir)[12].

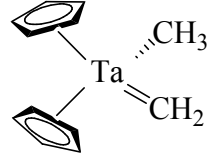


Şema 1.1. Schrock ve Fischer karbenin molekül orbital diyagramı.

Schrock karben kompleksleri, triplet yapıda bulunan nükleofilik karbenlerden oluşmaktadır. Karben karbonuna bağlı gruplarda karbon ve hidrojen içeren gruplar bulunmaktadır (alkil, aril ve hidrojen atomu) (şekil 1.6).



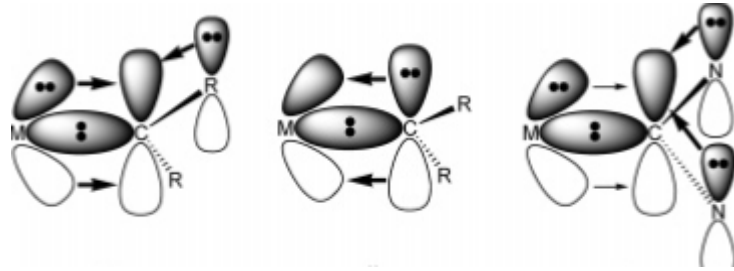
Fischer türü karben



Schrock türü karben

Şekil 1.6. Fischer ve Schrock karben kompleks örnekleri.

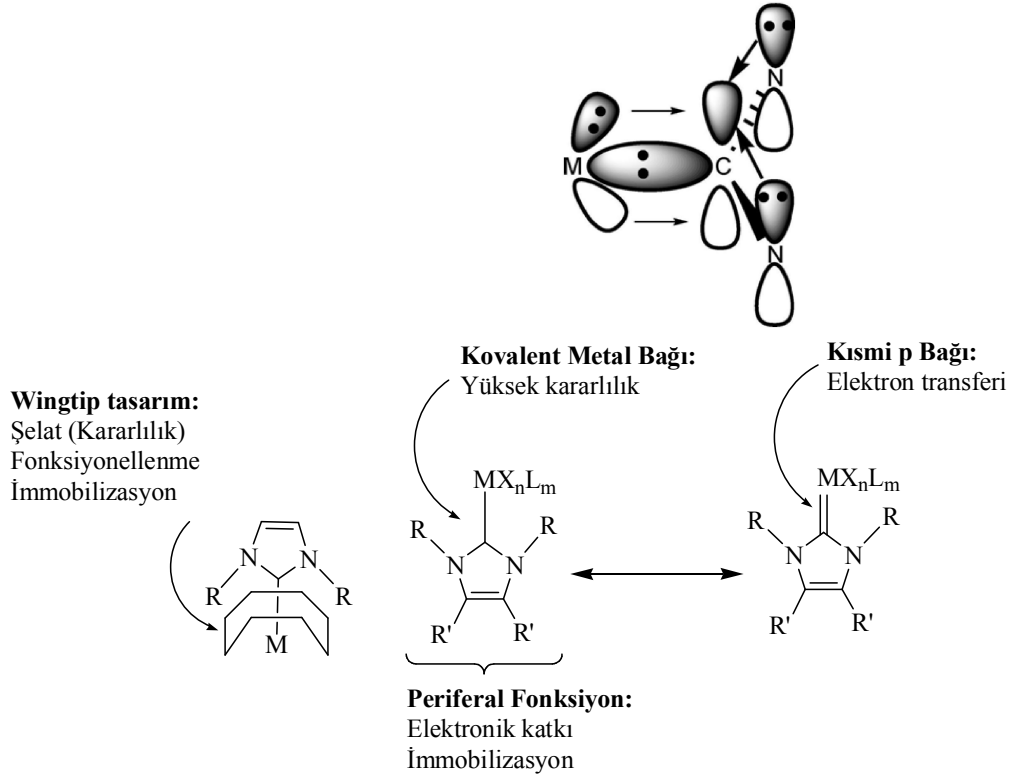
Şekil 1.7’de Fischer, Schrock ve *N*-heterosiklik karbenlerin orbitalleri ve metal ile etkileşimleri görülmektedir.



Şekil 1.7. Fischer, Schrock ve *N*-heterosiklik karbenlerin orbital gösterimi

1.4. *N*-Heterosiklik Karben Kompleksleri

N-heterosiklik karbenler, singlet karbenlerden oluşan ve içerisinde azot atomu bulunduran heterosiklik bileşiklerdir. İki donör elektronu sayesinde neredeyse bütün geçiş metalleriyle bağ oluşturabilmektedirler. Bu iki donör elektronlarından σ -donör sağlam bağ yapısına sahipken, π -akseptör elektronu zayıf bir bağ yapısına sahiptir. Bu özelliğinden dolayı koordine olduğu metal ile güçlü bir etkileşime girerek metal merkezinden kolaylıkla dissosiyeye olmazlar. Azot atomları üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlar π bağı yolu ile karben karbonuna iletilirken, metal atomu π -geri bağlanması ile metal-NHC bağının güçlenmesine katkıda bulunur [10-13]. Ayrıca fonksiyonel gruplardaki değişim (özellikle de azot atomunun bağlı olduğu grup) *N*-heterosiklik karbenlere sentetik esneklik gibi birçok özellik katmaktadır (şekil 1.8).



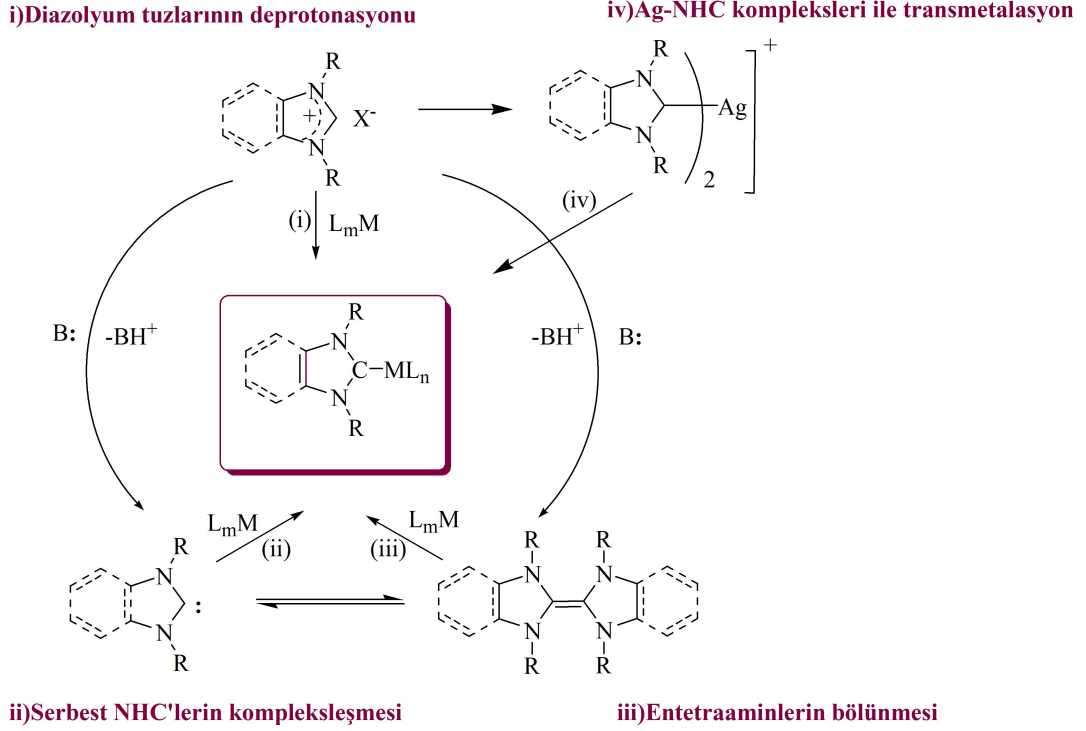
Şekil 1.8. Karben-metal komplekslerinin yapısal özellikleri.

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

1.5. Geçiş metal-NHC Komplekslerinin Sentezi

Geçiş metal-NHC kompleksleri için yaygın olarak kullanılan sentez yöntemleri aşağıda verilmiştir. Ayrıca şematik olarak da özetlenmiştir (Şema 1.2).

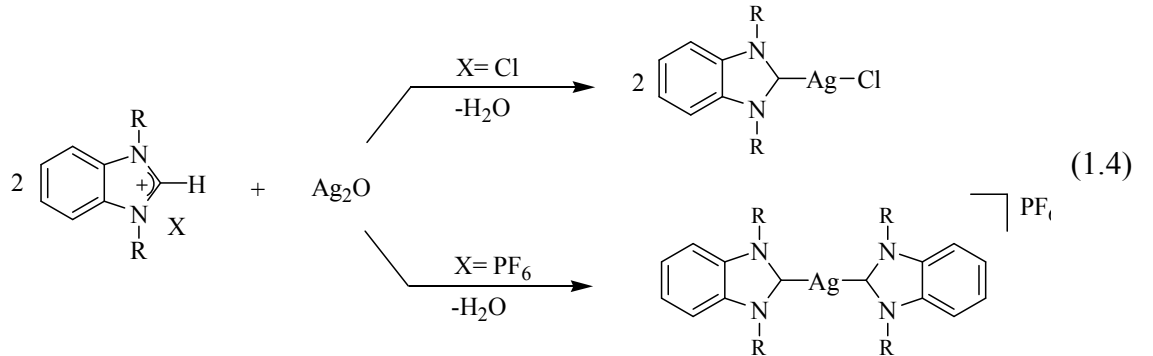
- i) Diazolyum tuzlarının deprotonasyonu
- ii) Serbest NHC'lerin kompleksleşmesi
- iii) Entetraaminlerin bölünmesi
- iv) Ag-NHC kompleksleriyle transmetalasyon



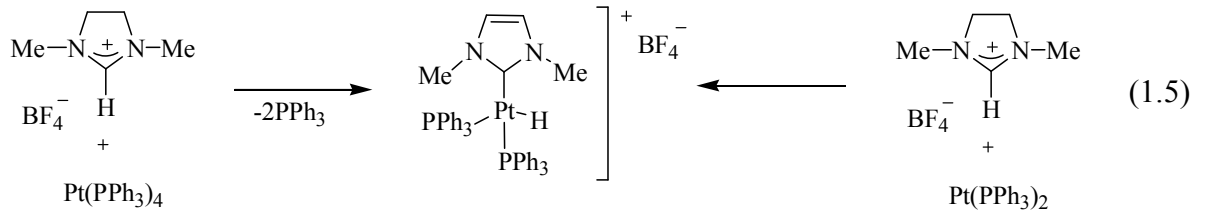
Şema 1.2. Geçiş Metal-NHC komplekslerinin yaygın olan sentez yöntemleri.

1.5.1. Diazolyum tuzlarının deprotonasyonu

N-heterosiklik karben komplekslerinin sentezlenmesi için kullanılan bu yöntem çok önemli bir yere sahiptir. Yöntem, azolyum tuzlarının *in situ* koşullarında bir baz ile muamele edilmesiyle oluşan karbenin geçiş metal bileşiğine koordine olması sonucu geçiş metal karben kompleksi sentezlenmesi esasına dayanır. Özellikle son zamanlarda yaygın olarak kullanılan Ag_2O gibi metal oksit bileşikleri hem baz kaynağı hem de metal kaynağı olarak kullanılmaktadır (1.4).



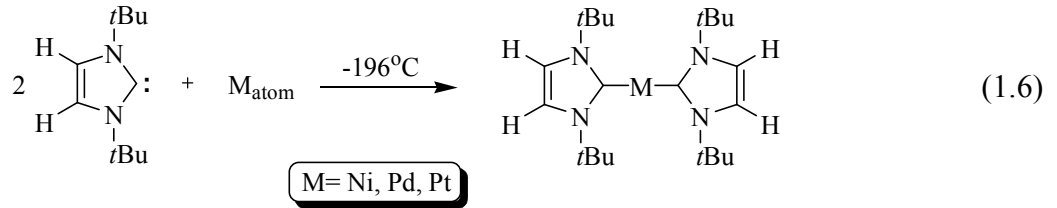
Azolyum tuzları, Ag_2O ve Ag_2CO_3 gibi bileşikler dışında elektronca zengin $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ ve $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ gibi d^{10} kompleksleriyle de geçiş metal karben kompleksi oluşturmaktadır (1.5) [14].



B. Çetinkaya, İ. Özdemir ve H. Küçükbay tarafından yürütülmüş lisansüstü çalışmalar kapsamında yukarıda belirtilen sentez yöntemleri kullanılarak pek çok imidazolin, pirimidin, perimidin ve benzimidazol kompleksleri sentezlenmiştir [15-36].

1.5.2. Serbest NHC'lerin kompleksleşmesi

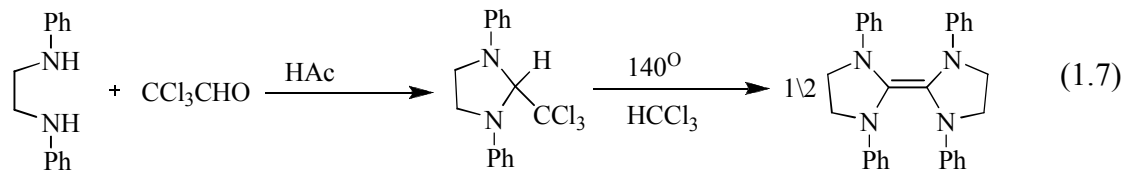
Azolyum tuzlarının güçlü bir baz ile etkileştirilmesi sonucu serbest karbenler oluşmaktadır. Oluşturulan bu serbest karbenler uygun geçiş metallerine bağlanarak geçiş metal-NHC kompleksleri hazırlanmaktadır (1.6) [37].



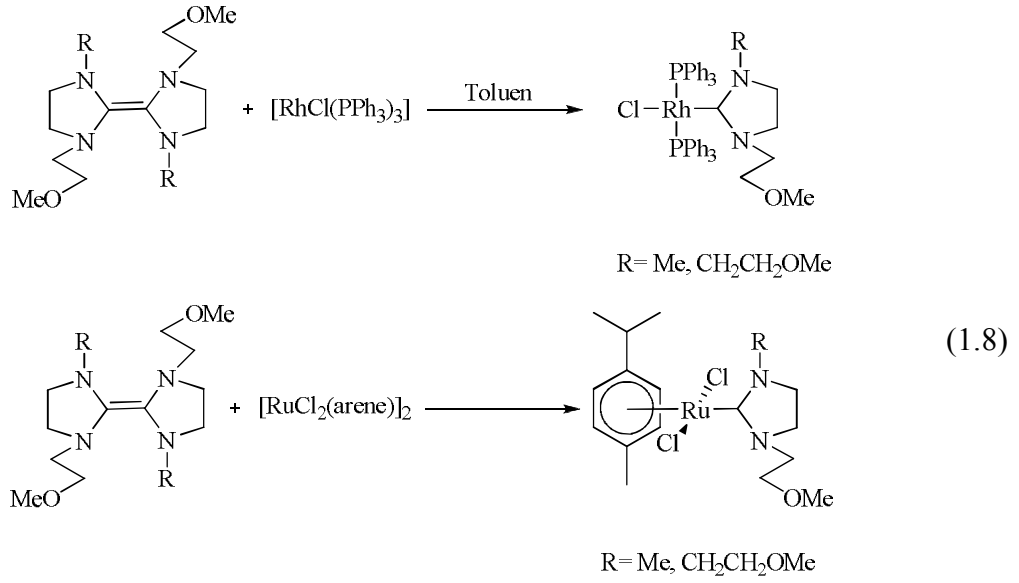
1.5.3. Entetraaminlerin bölünmesi

Entetraaminler (elektronca zengin olefinler) nükleofilik özellik gösterirler ve uygun geçiş metal kompleksleri ile etkileştirilmeleri sonucu termal bölünmeye uğrayarak metal-NHC komplekslerini oluştururlar.

Elektronca zengin olefinlerle ilgili ilk sistematik çalışma 1960 yılında Wanzlick ve arkadaşları tarafından başlatılmıştır (1.7) [38].



Çetinkaya ve arkadaşları elektronca zengin olefinlerin bölünmesi yöntemi ile rodyum ve rutenyum NHC kompleksleri sentezlemişlerdir (1.8) [39].



1.5.4. Ag-NHC kompleksleriyle transmetalasyon

Ag-NHC kompleksleri, diğer metal-NHC komplekslerinin gelişiminde çok önemli bir rol oynamıştır. NHC transferleri ile Au(I), Cu(I), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(I), Rh(III), Ir(I), Ir(III), Ru(II), Ru(III) ve Ru(IV) gibi metallerin NHC kompleksleri rahatlıkla sentezlenebilmektedir [40,41].

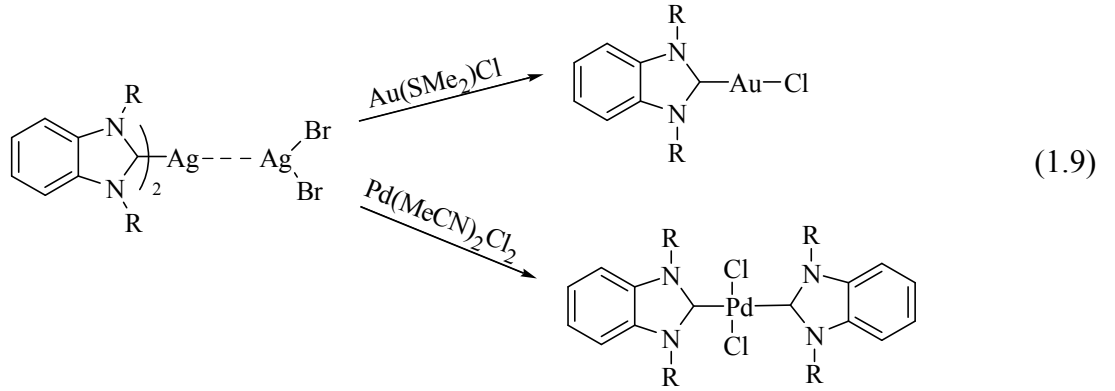
Ghost ve çalışma arkadaşları, çeşitli metal-NHC kompleksleriyle ilgili yapmış olduğu araştırmalarda önemli bilgiler edinmişlerdir. Özellikle, metal-ligant ve donör-alıcı etkileşimini CDA yöntemini kullanarak incelemişlerdir. CDA; kantitatif analiz ile NHC-metal bağındaki σ -bağının (d) π -geri bağına (b) oranını tespit edebilmek için kullanılan yöntemdir. d/b oranının yüksek olması σ -donör bağının daha baskın olduğunu ispatlamaktadır (Tablo 1.1).

Tablo 1.1. Bazı Metal-NHC komplekslerinin d/b oranları

Metal-NHC	d/b Oranı
Pd-NHC	2.59-3.99
Au-NHC	5.23-5.88
Ag-NHC	7.80-12.68

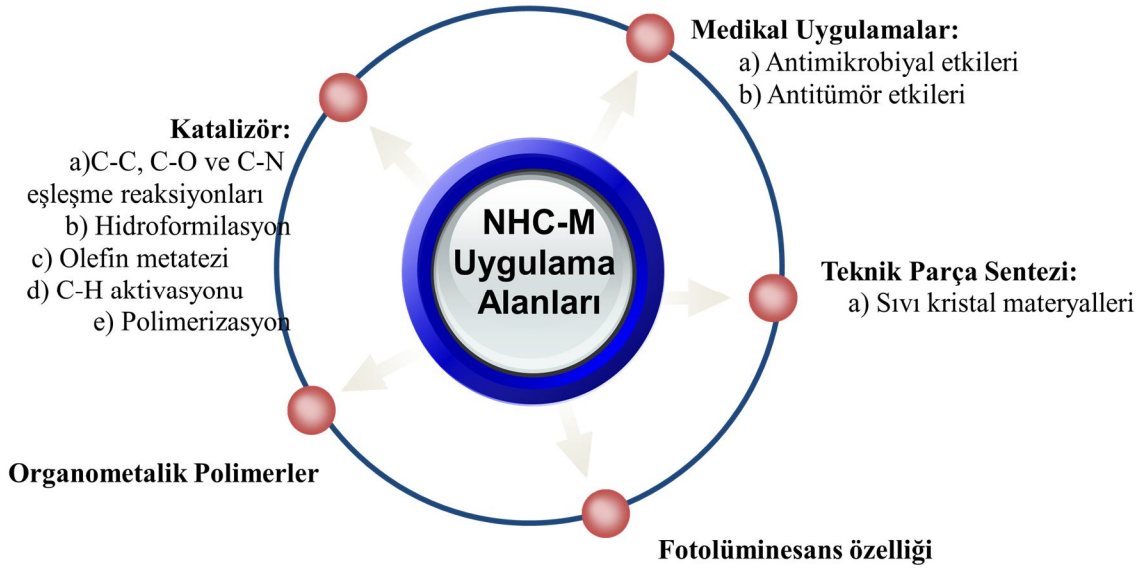
Yapılan bu çalışmalarda d/b oranları Pd-NHC'in 2.59-3.99, Au-NHC'in 5.23-5.88, Ag-NHC kompleksinin ise 7.8-12.68 arasında olduğu gözlenmiştir. Bu gözlemler sonucunda Ag-NHC komplekslerinin transmetalasyon özelliğinin en üst seviyede olduğu ispatlanmıştır [42-47].

Lin ve Wang, 1998 yılında Ag_2O bileşiğini kullanarak, Danopoulos ve arkadaşları da 2000 yılında Ag_2CO_3 bileşiğini kullanarak Ag-NHC komplekslerini sentezlemişlerdir (1.9) [48]. Elde edilen bu kompleksler çeşitli metal bileşikleriyle etkileştirilerek M-NHC kompleksleri sentezlenebilmektedir.



1.6. NHC Komplekslerinin Uygulama Alanları

N-heterosiklik karbenlerin geçiş metalleriyle oluşturduğu kompleksleri organometalik kimyada çok geniş bir uygulama alanına sahiptir [49]. Bu bileşikler güçlü σ -donör ve zayıf π -akseptör özelliklerinden dolayı fosfinligantlarından daha iyi aktivite göstermektedir. Ayrıca metallerle oluşturdukları bağlar fosfinlerden daha kuvvetlidir. M-NHC bağının gösterdiği yüksek kararlılık katalitik reaksiyonlarda oldukça aktif rol oynamasına neden olmaktadır. Bunun yanı sıra M-NHC kompleksleri likit kristal malzemelerin üretiminde, polimer kimyasında, antikanser ve antimikrobiyal aktivitesinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Şema1.3.).

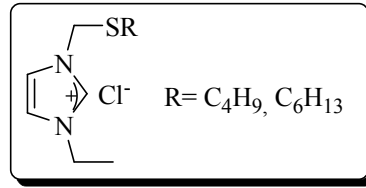


Şema 1.3. NHC-M komplekslerinin uygulama alanları.

1.6.1. NHC komplekslerinin antimikrobiyal etkileri

1.6.1.1. Diazolyum tuzlarının antimikrobiyal etkileri:

Azolyum tuzları metal-NHC komplekslerinin öncülleri olarak ve son zamanlarda *in situ* katalitik tepkimelerde metal bileşiği ve tuz sistemi sıklıkla kullanılır. Bu bileşikler M-NHC komplekslerinin bozunması ile oluşan yan ürünlerden biridir. N-süstitüye azolyum tuzlarının antimikrobiyal ve antifungal özellikleri üzerine çalışmalar çok azdır. İlk çalışmalardan biri 1-etilimidazol ile uygun klorometil alkil sülfür'ün etkileştirilmesi ile elde edilen 3-alkiltiyometil-1-etilimidazolyum klorürlerin (VIII) özellikleri incelenmiştir [50].



VIII

Alkil zinciri uzun olan tuzların diğerlerinden fazla aktivite gösterdiği gözlenmiştir. X yerine hekzaflorofosfat ya da tetraflorofosfat kullanıldığında bileşiğin tamamıyla antimikrobiyal aktiviteyi kaybettiği gözlenmiştir.

İmidazolyum tuzları pirimidinyum tuzlarından daha fazla antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Bu bileşiklerin aktivite mekanizması tam olarak bilinmemektedir, fakat

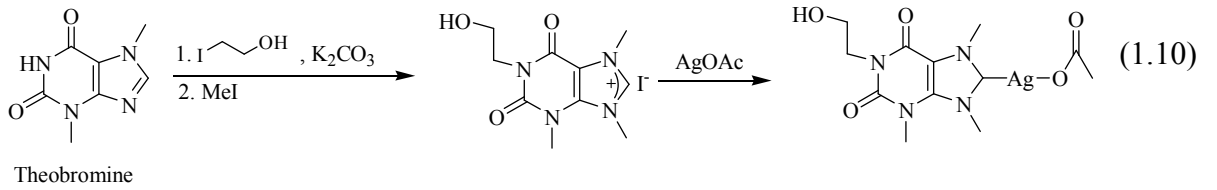
lipofilik yan zincirler molekül içi etkileşime engel olması sonucu bakteri hücrelerinin hücre membranlarından ayrılmasına sebep olduğu düşünülmektedir [51].

1.6.1.2. Metal-NHC komplekslerinin antimikrobiyal etkileri

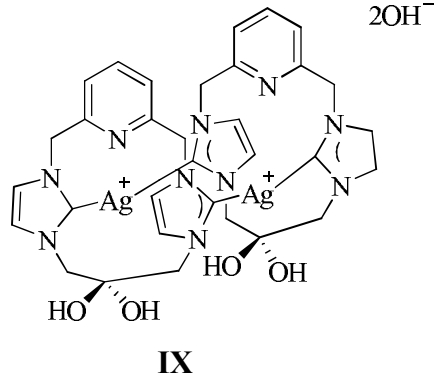
Yapılan araştırmalar sonucunda, bilinen ilk medeniyetlerin gümüş metalini suların depolanması ve saflaştırılmasında kullandıkları gözlenmiştir. Özellikle Ag ve Au-NHC kompleksleri üzerinde yapılan çalışmalar bu hipotezi doğrulamaktadır. Ag-NHC bağında kısmi kovalent karakterin olması kararlılığı artırmakta ve mikrobiyal açıdan yüksek aktivite göstermesini sağlamaktadır. Biyolojik açıdan da kullanılabilen gümüş iyonları sayesinde Ag-NHC kompleksleri bu alanda uzun süre denenmiş ve başarılı olmuştur [52].

İyonik gümüş bileşiklerinin antimikrobiyal ajan olarak kullanılması 18. yüzyıla dayanmaktadır. Gümüş nitrat, 17. ve 18. yy.'da antimikrobiyal ajan olarak, 19. yy.'da da kronik deri ve cilt ülserlerinin tedavisinde yaygın olarak kullanılmıştır. 1968 yılında ilk olarak gümüş sülfadiazin bileşiği yanık tedavisinde kullanılmıştır. Ag-NHC kompleksinin, *E.Coli*, *Staph. Aureus* ve *P. Aeruginosa* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivitesi ilk olarak Youngs tarafından 2004 yılında yayınlanmıştır [53].

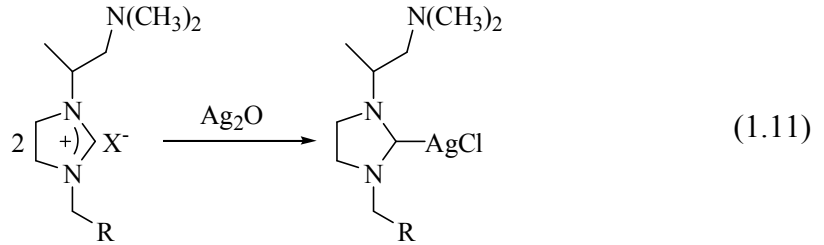
Theobromine ve kafein gibi ligantların gümüş metaliyle oluşturduğu kompleksler, sudaki çözünürlüğü ve antimikrobiyal aktiviteyi belirgin bir şekilde artırmaktadır (1.10) [54,55].



Tecophilic (**IX**), *gem*-diol tuzu ile 1,3-dikloroaseton[2,6-bis(imidazolmetil)piridin]'in sentezlenmesiyle hazırlanan siklopan-NHC tuzunun gümüş kompleksli türevidir. Bu kompleks suyu çok iyi absorblama özelliğine sahiptir. Gümüş iyonları da bu sebepten dolayı kolayca serbest hale geçmekte ve kompleksin antimikrobiyal özelliğinin yüksek olmasını sağlamaktadır. Özellikle yaraların tedavisinde kullanılmakta ve bu yaraların hızla iyileştiği gözlenmektedir [56].



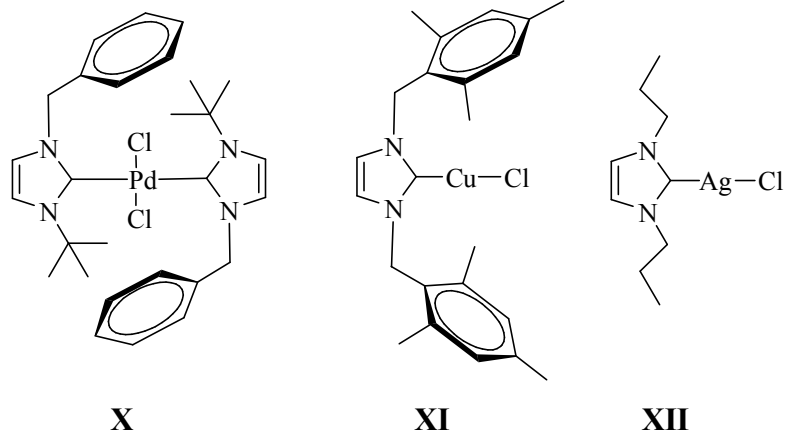
Karben öncülleri ve bunlardan sentezlenen NHC-Ag komplekslerinin antimikrobal aktiviteleri incelenmiş ve gümüş komplekslerinin karben öncüllerinden daha aktif oldukları gözlenmiştir (1.11) [57].



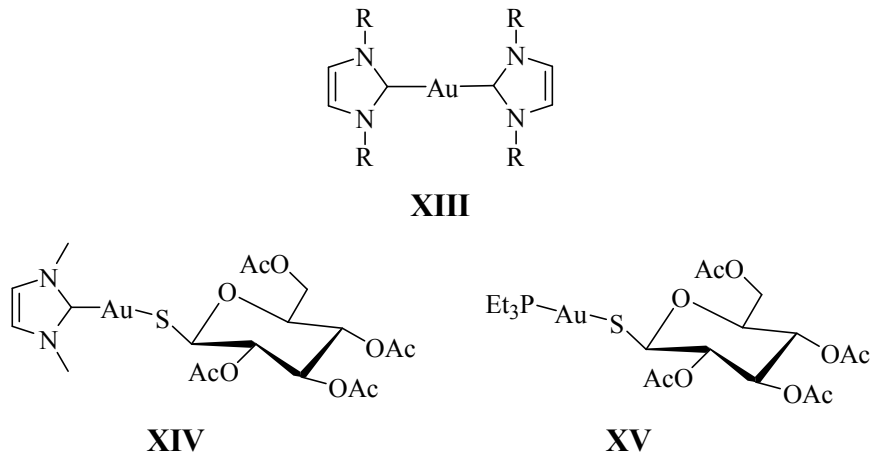
1.6.2. NHC komplekslerin antitümör etkileri

Cis-platin, hücresel bölünmeyi ve gelişmeyi engelleyen (anti neoplastik) bir ilaçtır. Bu ilaç, kanser hücrelerinin çoğalmasına engel olur, vücuttaki gelişmelerini ve yayılımlarını yavaşlatır.

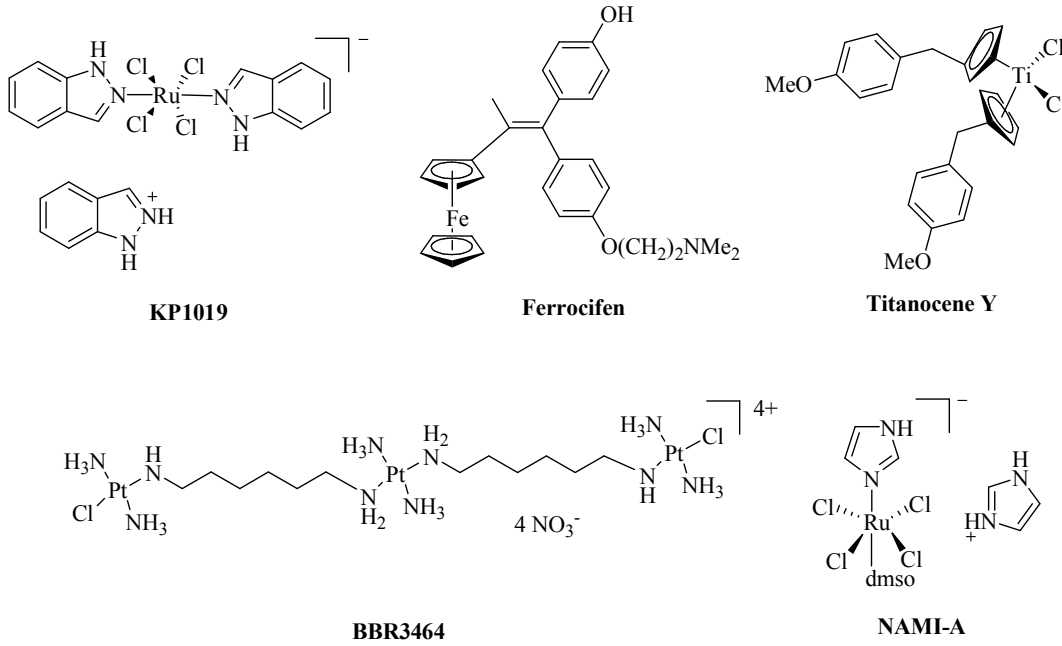
Metal-NHC komplekslerinin antikanser aktivitesi son zamanlarda ilgi çekici konumdadır [58]. NHC bağlı metaller sitoksisite aktivitesi göstermektedir. Özellikle palladyum, bakır, gümüş ve altın-NHC komplekslerinin gösterdikleri antitümör aktiviteleri cis-platinin aktivitesinden daha fazladır. Bu metaller bu aktiviteleri farklı yollarla ve aşamalarla göstermektedir. **X** numaralı kompleks gibi Pd-NHC kompleksleri cis-platin ile benzer özellikler göstermektedir. Bununla beraber, **XI** numaralı kompleksteki gibi Cu-NHC kompleksleri metal bağlı apoptosise neden olmaktadır. **XII** numaralı kompleks gibi çok aktif Gümüş-NHC kompleksleri, çeşitli hücre serilerinde analiz edildiğinde mikromolardan daha az inhibitör konsantrasyonuna sahip olmaktadır [59].



Mitokondriyal hücre ölüm yollarının bulunması için birçok kez altın kompleksleri denenmiştir. Bernard ve Berners-Price, çeşitli katyonik Altın(I) biskarben (**XIII**) kompleksleri gibi kemoterapide oldukça etkili maddeler sentezlemiştir. Bu altın bileşikleri üzerinde yapılan deneyler, $[\text{Au}(\text{NHC})_2]^+$ gibi komplekslerin, sağlıklı hücrelerde değil de seçici olarak kanser hücrelerinde hücre ölümüne neden olduğunu göstermiştir [60].



Benzer şekilde, **XIV** numaralı komplekste olduğu gibi monokarben kompleksleri, güçlü antitümör ilaçları olan Auranofin'in (**XV**) NHC merkezli benzerleri olarak kabul edilmiştir. Auranofin, tetraasetiltiyoglukoz gümüş(I) kompleksleriyle birlikte Ridaura markası adı altında ticarileştirilmiştir. NHC türevlerinin antitümör aktiviteleri gayet iyi olmasına karşın, Auranofin'in daha güçlü bir ilaç olduğu kabul edilmektedir [61].



Şekil 1.9. Bazı metal bazlı antikanser ilaç örnekleri

1.6.3. NHC komplekslerinin sıvı kristal malzemeleri

Genel bir ifadeyle, maddeler üç farklı ana halde bulunurlar. Ancak 19.yy'ın ortalarına doğru bilim adamları bazı sıcaklıklarda maddelerin olağan dışı davrandığını, çeşitli renklerde bulutlar oluştuğunu ve alışılmadık dışında optik özellikler sergilediğini gözlemlemişlerdir. Sıvı kristal yapının keşfedilmesi de bu araştırmalar ışığında gerçekleşmiştir. Sıvı kristaller 3 farklı metodla belirlenmektedir;

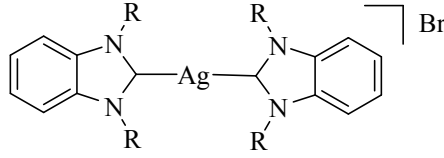
- X-ray kırınım cihazıyla,
- Diferansiyel ısı taramasıyla (DSC), (Faz geçişleri hakkında bilgi verir.)
- Polarize optik mikroskoplarla, (çapraz polarizörde likit kristalin türü belirlenir.)

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

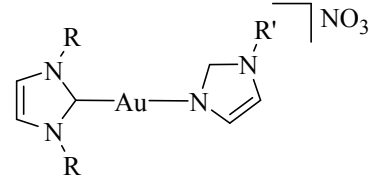
Kırınımlı malzemeler içerisindeki hem hidrofilik hem de hidrofobik metal NHC kompleksleri, kendinden monte (self-assembly) metal-sıvı içeren kristaller halinde hazırlanması için uygun bir yaklaşım sağlamaktadır. M-NHC kovalent bağı

komplekslerin hava ve neme karşı kararlılığını artırmaktadır. Dolayısıyla sıvı-kristal koordinasyon bileşiklerinde sık görülen boşlukların da oluşmasını engellemektedir [62].

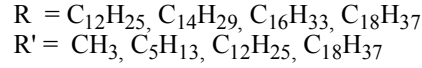
Lin ve arkadaşları uzun alkil zincirli benzimidazolyum-altın(I) tuzlarından biskarben kompleksleri elde etmişlerdir ($R > C_{12}H_{25}$) [63]. $240^{\circ}C$ 'ye kadar dayanıklıdır ve sıvı kristalleri de wingtip uzunluğuna bağlı olarak $90-160^{\circ}C$ 'ye arasında dayanıklılık göstermektedir. X-ray kırınım analizleri ise; $\pi-\pi$ ve hidrojen bağları ile hidrofobik etkileşimler sonucu lamellerde β mezofazların oluşumu gözlenmektedir. **XVI** numaralı kompleks gibi farklı bir anyonla birlikte alkil zincirlerinin sayısının azalması mezofaz oluşumunu engellemektedir [64]. Örneğin dodesil-süstitüe olan **XVII** kompleksi ($R = C_{12}H_{25}$) $60K$ üzerinde sıvı-kristal oluşturmaktadır.



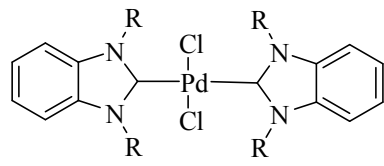
XVI



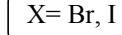
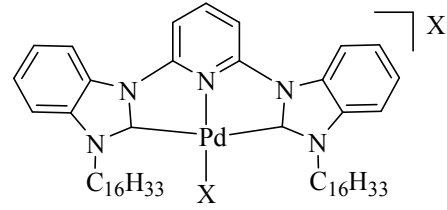
XVII



Sıvı-kristal palladyum(II) biskarben kompleksleri (**XVIII**), palladyum koordinasyon düzlemine dik yerleşir [65]. Bu bileşikler $55^{\circ}C$ 'ye kadar sıvı-kristal mezofazları gösterir. İkinci tür çekirdek-çekirdek etkileşimleri göz önüne alındığında, imidazolin kompleksleri daha düşük erime sıcaklığına ($54.3-79.4^{\circ}C$ veya $90-103.8^{\circ}C$) sahiptir. Özellikle, **XIX** kompleksindeki metalik çekirdek tamamen düzlemsel ve tüm heterosikliklerin wingtipleri palladyum koordinasyon düzlemi ile örtüşmektedir. Bu kompleks çeşitli protik ve aprotik çözümlerde jel halinde bulunmamaktadır ve ayrıca piridyum ve imidazolyum gibi iyonik sıvı özelliği taşımaktadır.



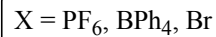
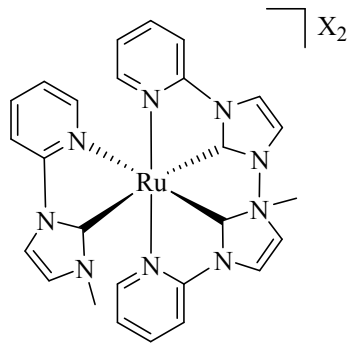
XVIII



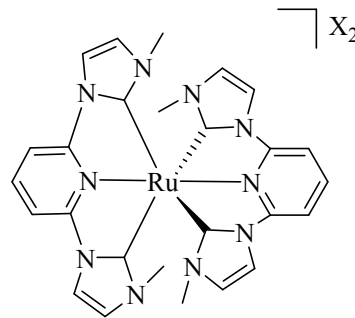
XIX

1.6.4. NHC komplekslerinin fotolüminesans özelliği

Chug ve arkadaşları, fotokimyasal özelliklerinden etkilenecek çeşitli rutenyum kompleksleri sentezlemişlerdir. Bu kompleksleri $RuCl_3 \cdot xH_2O$ ile imidazolyum tuzlarından sentezlemişlerdir. Karben ligantının yüksek trans etkisi termodinamik olarak daha kullanışlı olmasını sağlamıştır. Mer-izomer prevelansı (yaygınlığı), NHC'deki wingtip grubunun sterik etkisine bağlanmıştır. Ayrıca H_2O içerisinde uzun ömürlü ve güçlü bir yapıya sahip fotosentez modelleri oluşturmak için tercih edilmiştir [66].

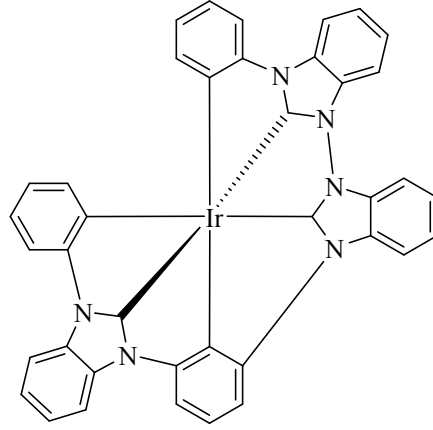


XX



XXI

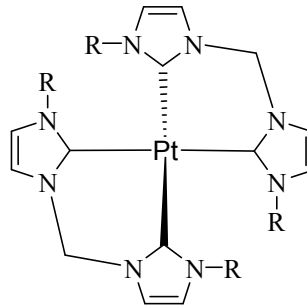
Mavi yayıcılar, özellikle organik ışık yayan diyotların (OLED) üretimi açısından çok önemli yere sahiptir. Bu amaçla Thompson ve arkadaşları İridyum-NHC (**XXII**) kompleksini sentezlemişlerdir. Bu güçlü karben ligandları yüksek ısıyı kontrol altına almak için kullanılmıştır. Bu komplekslerin pirazolil merkezli sistemlerden ışıklı kuantumunun verimi yüksektir. Ayrıca, bu komplekslerden üretilen OLED'lerin polistiren filmleri daha uzun ömürlüdür [67].



XXII

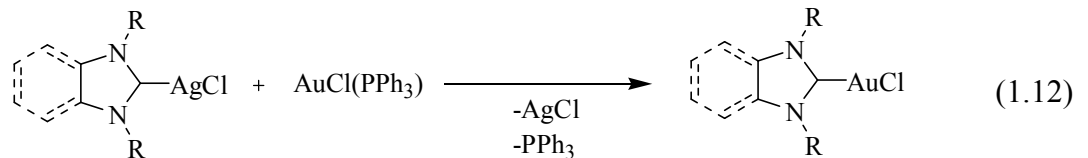
Son zamanlarda benzil yerine NHC'ler 2-piridiltriazolat gibi şelat ligand içeren heteroleptik iridyum kompleksleri kullanılmıştır. Kuantum verimliliği % 6'ya kadar çıkabilen çok katlı OLED'ler mavi yayıcı olarak bu komplekslerden elde edilmiştir.

Strassner ve arkadaşları bir dizi homo ve heteroleptik platin(II)bis(dikarben) (**XXIII**) kompleksleri sentezlemiştir. Bu bileşikler 325 nm dalgaboyunda 180 dakikayı aşan fotostabiliteleri ve % 45 kuantum verimiyle derin mavi bölgede ışık yayarlar. Azot atomuna bağlı olan grupların etkisiyle kuantum verimi değişiklik gösterir. Küçük gruplar kuantum verimini artırıcı yönde etkili olmaktadır [68].



XXIII

Çeşitli altın kompleksleri de lüminesans özellik göstermektedir. Ag-NHC kompleksiyle AuCl(PPh₃) bileşiğinin transmetalasyonu sonucu oluşan (AuCl(NHC)) 'nin emisyon enerjisi yüksektir ve 25 µs civarında ve yaklaşık 580 nm düşük enerji bandı seviyesindedir (1.12) [69].



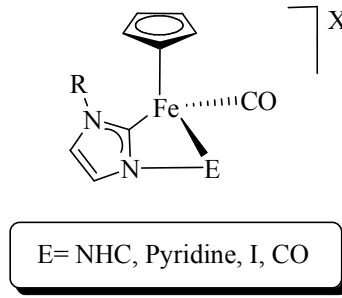
Düşük enerjili emisyon için metal-metal arası mesafe göz önüne alındığında etil veya metil wingtips gruplar kullanılmıştır. İki heterosiklik grup karşılıklı olarak yönlendirildiğinde moleküler arası etkileşim az olacaktır. Buna bağlı olarak katyonik komplekslerde yüksek dalgaboyunda herhangi bir emisyon değişimi gözlenmemiştir. Emisyon dalgaboyu liganda bağlı metal-metal bağı ile doğrudan ilişkili değildir. Çoğu durumda lüminesans metal merkezinden çok ligand üzerinde etkili olmuştur.

1.6.5. NHC kompleksleriyle organometalik polimer oluşumu

Polimer malzemelerin içerisine metal NHC-syntonları eklenerek polimer yan zincirlerinin etkileri incelenmiştir. Ana zincirli metal-NHC polimerleri daha az ilgi görmüştür. Fakat organik moleküllerle organometalik komplekslerin avantajlı özelliklerini bir araya getirmiştir. Böylece organometalik kompleksler çok fonksiyonlu malzemelerin üretimi için çeşitli olanaklar sağlamıştır. Ditopik ligandlar da ana zincir metal-NHC polimerlerin üretimi için temel oluşturmuşlardır [70].

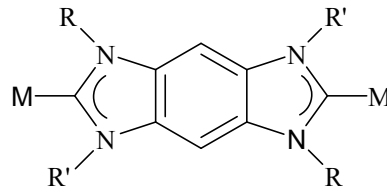
Polimerik kompleksler, ya serbest bir karben yoluyla, ya da C-H bağı aktivasyonu kullanılarak doğrudan metalasyon üzerinden oluşturulur. Ayrıca nem ve havaya daha az duyarlı olarak Pd(II), Pt(II), Ni(II) ve Cu(I) metallere herhangi birisi bağlanabilir. Bu şekilde şelat ve wingtip R gruplarında M-C_{NHC}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

Moleküler elektronik bileşenlere benzeyen ditopik karben ligandlarını araştırmak için son yıllarda önemli çalışmalar yapılmıştır. Potansiyel iletken özellikleri mixed-valent türlerin erişimini ve iletken tel bağı metal merkezlerden elektrik akımını sağlamak için çok uygundur. Bu uygulama **XXIV** kompleksi üzerinde yapılan çalışmalarla desteklenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, ditopik karben ligandları birbiriyle bağlantılı iki redoks aktif metal merkezleri arasında elektronik iletişim sağlamıştır. Beklendiği gibi, bibenzimidazolyum kaynaklı bimetallik kompleksleri, 4,4'-bipiridin gibi dinükleer komplekslerin intermetalik iletişimi yok denecek kadar azdır [71].



XXIV

Ancak π konjuge dikarben bağı içeren **XXV** kompleksinin elektronik iletimi daha dikkat çekicidir. Bu bimetalik kompleksler demire bağlandığında (**XXVa**), metal oksidasyonu için boşluk gösterdiği gibi orta seviyede intermetalik iletişim de göstermektedir ($\Delta E_{1/2}=80\text{mV}$). Rutenyum(II) (**XXVb**) ya da İridyum(I) (**XXVc**) merkezlerine bağlandığında iletişim büyük oranda azalırken, İridyum(III) (**XXVd**) komplekslerinde ise gözlenmemektedir. İkinci bir etki ise; fenil wingtip grubundaki C-H aktivasyon bağı, metalin d orbitaliyle düzlemsel haldedir [72].



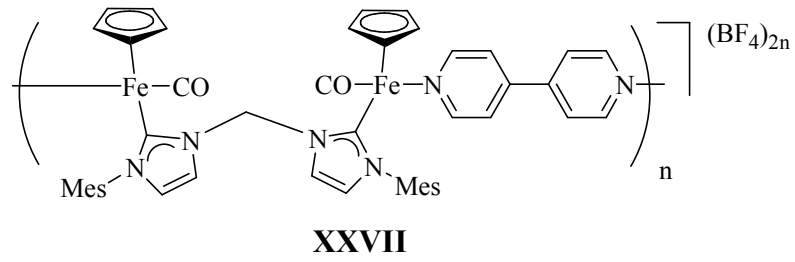
[M]	R, R'	$E_{1/2}$
a Fe(cp)I(CO)	Bu, Bu	80 mV
b RuCl ₂ (cymene)	Bu, Bu	58 mV
c IrCl(cod)	Me, Ph	60 mV
d Ir(2-fenilpiridin) ₂	Me, C ₆ H ₄	---

XXV

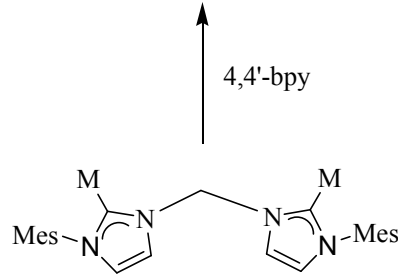
NHC ligandları azot atomuna bağlı olduğunda, metal-metal iletişimi oldukça yüksektir. Bimetalik **XXVI** kompleksinin redoks özelliklerinin elektrokimyasal analizine bakıldığında; iki metal merkezinde oksidasyon potansiyellerinde büyük boşluklar gözlenmektedir. Bu sonuçlara dayanarak ana zincir organometalik polimerler farklı ditopik imin ligandlarıyla birlikte iki demir türünden üretilmiştir. 4,4'- bipiridin kullanıldığında oluşan **XXVII** polimeri oldukça keskin bir oksidasyon dalgasına sahiptir. Buna karşın; pirazin bağlantılı polimerik yapısı ise (**XXVIII**), çok geniş bir potansiyelle okside olmuştur. Ayrıca komşu metal merkezleriyle multimetallik iletişim

içerisinde kuvvetli oksidasyon yaşanmıştır. Örneğin **XXVIII** kompleksinin polimer yapısı, elektronik uygulamalar için yeni moleküler tel halinde kullanımı oldukça ümit vericidir.

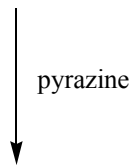
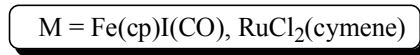
Ditiyofen süstitüe Altın(I) kompleksinin elektro polimerizasyonu, ana zincirin parçası olarak NHC kompleksleri içeren polimerik malzemelerine yönelik farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir. 0,2 ila 1,5 V arasında platin disk veya indiyum kalay oksit cam üzerinde polimerizasyon sağlamaktadır. Polimer filmin oksidasyon akımı, filmde büyümeyle birlikte iyi bir iletkenlik göstererek artar. Bu tür cihazlar moleküler elektronik uygulama için son derece çekici haldedir (1.13-14) [73].



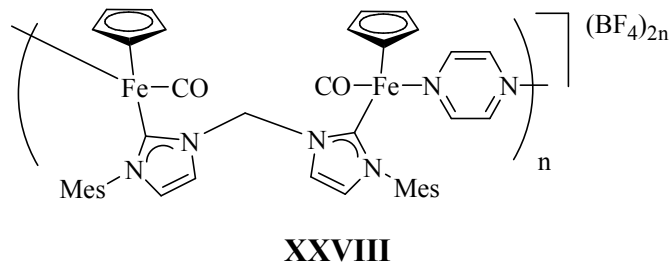
(1.13)



(1.13)

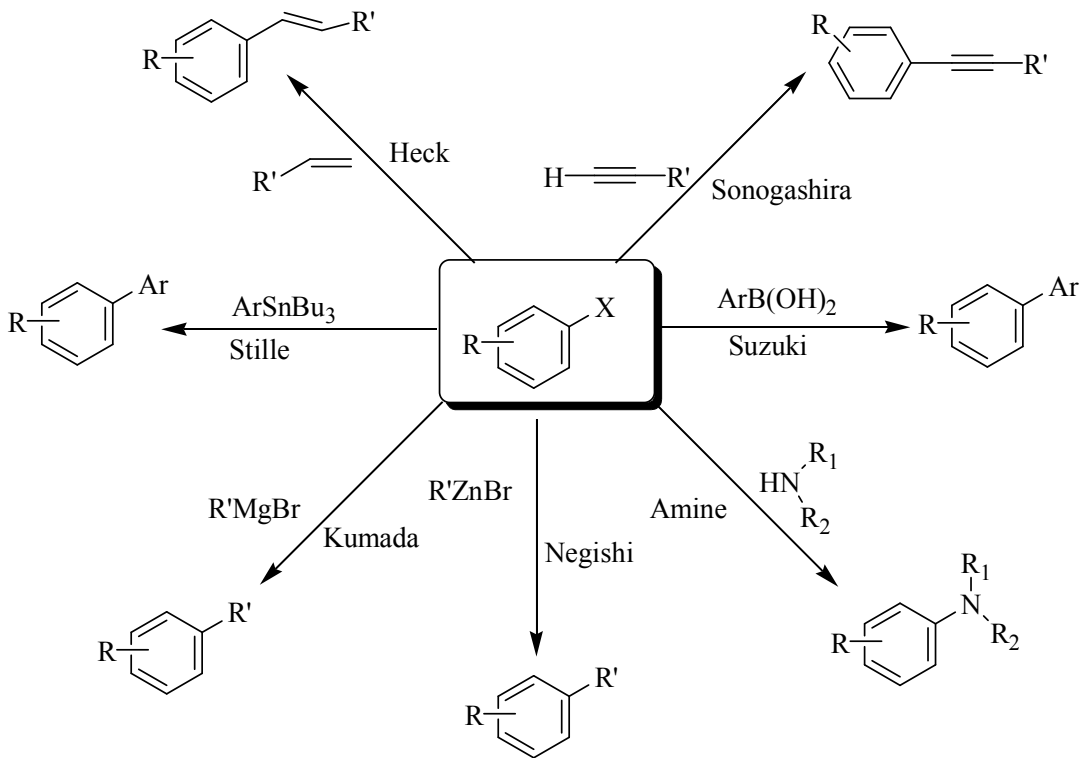


(1.14)



1.6.6. NHC komplekslerinin katalitik uygulamaları

NHC kompleksleri gösterdikleri yüksek kararlılık sayesinde, çeşitli organik tepkimelerde katalizör olarak kullanımı son derece yaygın hale gelmiştir. Özellikle son yirmi yılda NHC komplekslerinin (özellikle imidazolin ve benzimidazol türevlerinin) katalitik aktivitesi incelendiğinde, yaygın olarak kullanılan fosfin komplekslerinden daha verimli olduğu gözlenmiştir. Bu bileşikler C-C bağ oluşum reaksiyonları, olefin metatezi, furan sentezi, siklopropanasyon, arilasyon, hidrosilasyon, hidrojenasyon, hidroformilasyon ve C-H aktivasyonu gibi birçok reaksiyonda etkin katalizörler olarak kullanılmaktadır (şema 1.4).



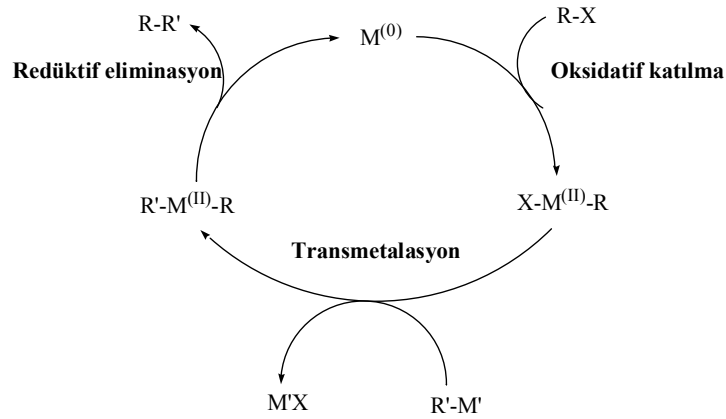
Şema 1.4. C-C bağ oluşum reaksiyonları

1.6.6.1. C-C bağ oluşum reaksiyonları

Hayatımızın birçok alanında kullandığımız kimyasal maddeler C-C ve C-N bağlarına sahiptir. Bu nedenle bu reaksiyonların oluşması sanayi alanında çok önemli gelişmelere neden olmaktadır.

Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura, Negishi, Sonogashira-Hagihara, Stille, Kumada-Tamao-Corriuve, Hiyama reaksiyonları önemli C-C bağ oluşum reaksiyonlarıdır ve genellikle katalizör olarak palladyum kompleksleri kullanılır [74].

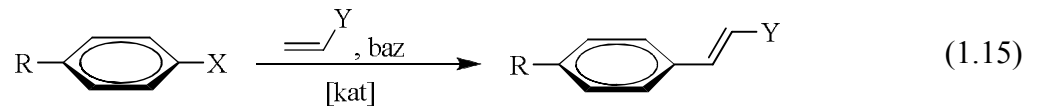
NHC-metal katalizli çapraz eşleşme reaksiyonlarına ait genel katalitik çevrim şema 1.5’de gösterilmiştir. Çapraz eşleşme reaksiyonlarının mekanizmasında, aktif katalizör olan tek ligantlı metal-NHC kompleksi ile katalitik çevrimin başladığı görülmektedir. Ardından gelen tepkimede ise elektron sağlayıcı NHC’nin yardımı ile R-X grubunun metal merkezine oksidatif katılımı gerçekleşmektedir. Transmetalasyondan sonra redüktif eliminasyon ile ürün ayrılır. Bu basamakta NHC’nin sterik etkisi oldukça önemlidir. En son basamakta da aktif katalizörün katalitik çevrime devam ettiği görülmektedir.



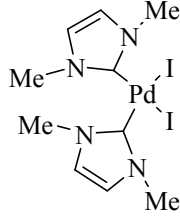
Şema 1.5. Metal-NHC katalizli çapraz eşleşme reaksiyonlarına ait genel katalitik çevrim.

1.6.6.1.1. Mizoroki-Heck eşleşmesi

Heck ve Mizoroki bu reaksiyonu 1970’ün başlarında birbirinden bağımsız olarak keşfetmişlerdir. Heck eşleşmesi, aril halojenürlerin alkenler ile palladyum katalizörü ve baz varlığında sübstitüye alkenleri oluşturma reaksiyonudur. Heck eşleşmesine ait genel katalitik çevrim şema 1.5’de gösterilmiştir (1.15).



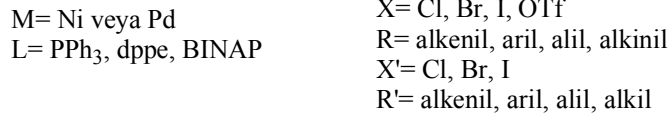
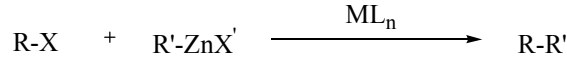
Herrmann ve arkadaşları imidazolyum tuzlarından palladyum (II) asetat ile Pd-NHC kompleksleri (**XXIX**) hazırladılar ve palladyum katalizli Heck reaksiyonlarının aktivitesini araştırmışlardır. Tepkime sonucunda elde edilen yüksek verim, yapılan çalışmanın doğruluğunu ispatlamaktadır [75].



XXIX

1.6.6.1.2. Negishi eşleşmesi

Negishi eşleşmesi ilk kez 1977 yılında keşfedilmiş olup, alüminyum, çinko, zirkonyum, magnezyum gibi metaller içeren çeşitli organometalik bileşikler ile aril halojenürlerin palladyum veya nikel katalizörlüğündeki eşleşme reaksiyonudur. Bu tepkimede daha çok organoçinko bileşikleri kullanılmaktadır (1.16) [76].

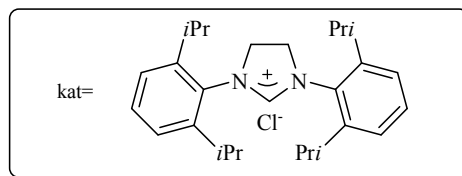
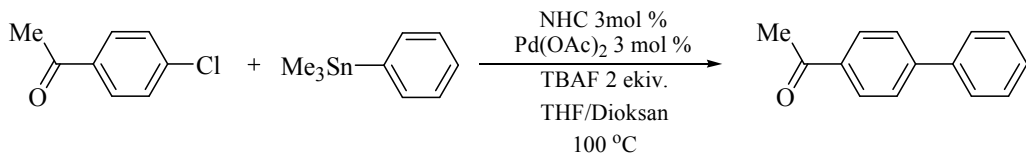


(1.16)

1.4.6.1.3. Stille eşleşmesi

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

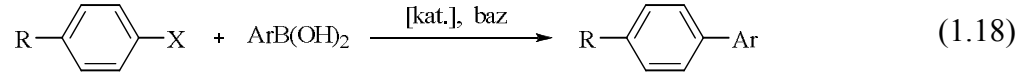
Herrmann ve arkadaşları *in situ* şartlarında oluşturduğu Pd-NHC kompleksleri ile yaptığı katalitik çalışmalarda yüksek verimli sonuçlar elde etmişlerdir (1.17) [77].



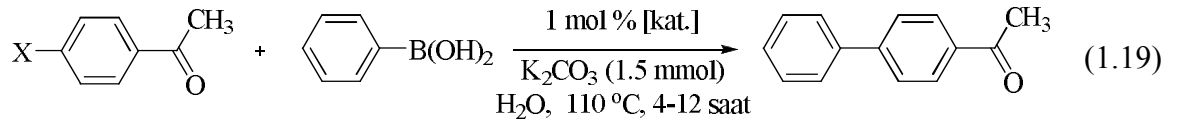
(1.17)

1.6.6.1.4. Suzuki-Miyaura eşleşmesi

Çapraz eşleşme reaksiyonlarında en fazla çalışılan türdür. Yöntem olarak, aril halojenürlerin organoboran türevleri ile palladyum katalizörü ve baz varlığında biaril türevlerini oluşturma reaksiyonudur (1.18) [78].

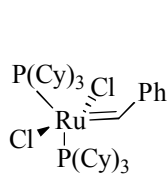


Godoy ve arkadaşları suda çözünebilir Pd-NHC komplekslerini Suzuki-Miyaura eşleşmesinde katalizör olarak kullanmışlar ve yüksek verimli sonuçlar elde etmişlerdir (1.19) [79].

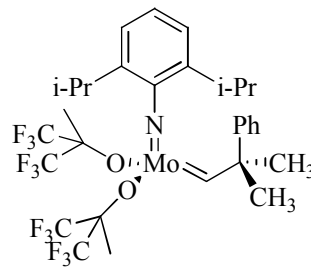


1.6.6.2. Olefin metatezi

Olefin metatezi; çift bağların yer değiştirme tepkimesidir. Bu tepkimenin keşfi, ilaç ve polimer gibi ürünlerin hazırlanmasında geniş bir uygulama alanı olmuştur. Yves Chauvin, Robert H. Grubbs (XXX) ve Richard R. Schrock (XXXI) sentezledikleri katalizörleri metatezde kullanarak bu alandaki başarılarından ötürü 2005 yılı Nobel kimya ödülünü almaya hak kazanmışlardır [80].

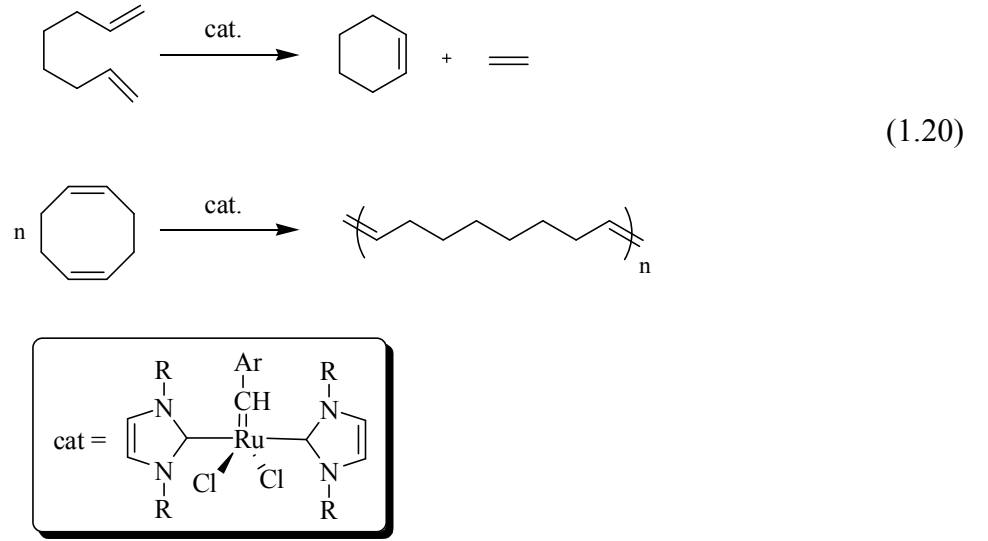


XXX



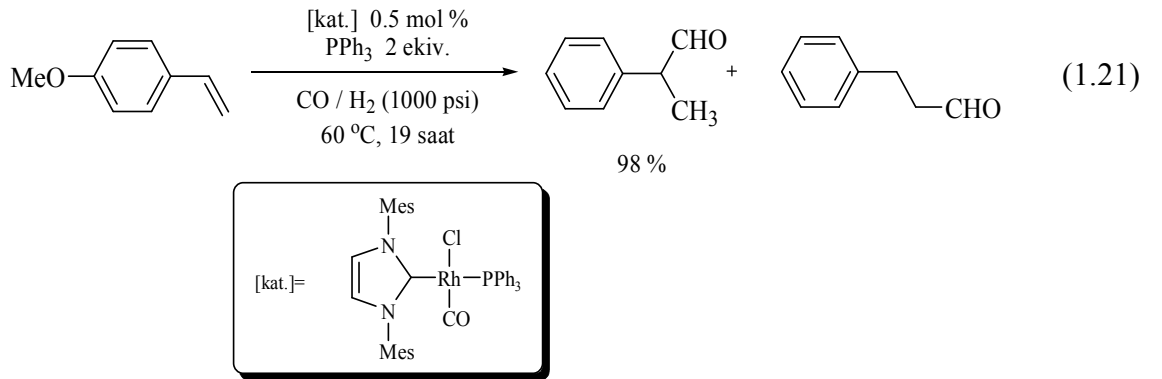
XXXI

Olefin metatezi için rutenyum (II)-karben komplekslerinin katalitik özellikler son zamanlarda sıklıkla incelenmiştir (1.20) [81].



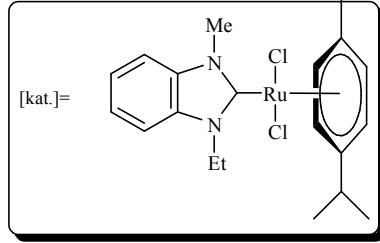
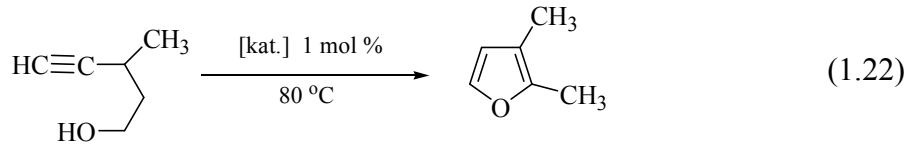
1.6.6.3. Hidroformilasyon

Rodyum(I)-NHC kompleksleri olefinlerin hidroformilasyonu açısından test edilmiştir. Crudden ve arkadaşları Rh-NHC komplekslerini vinil arenlerin hidroformilasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanmış ve yüksek seçicilikte hidroformilasyon ürünü elde etmişlerdir (1.21) [82].



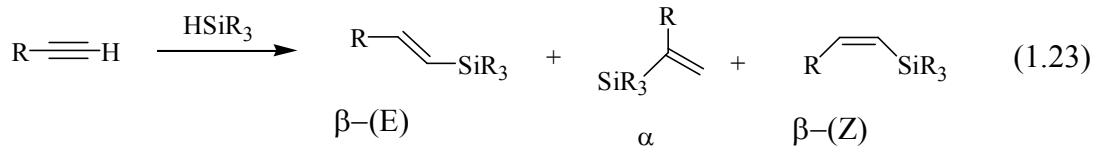
1.6.6.4. Furan sentezi

Dixneuf ve arkadaşları sübstitüye benzimidazol-2-iliden ligandı içeren rutenyum kompleksleri sentezleyerek bu komplekslerin furan oluşumundaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (1.22) [83].



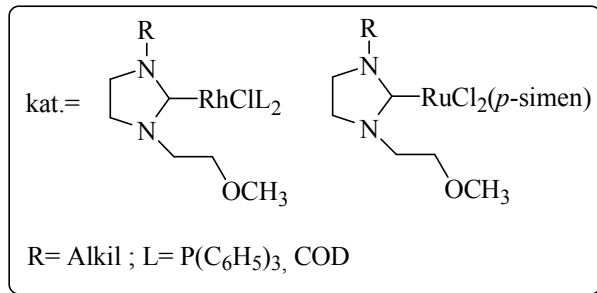
1.6.6.5. Hidrosilasyon

Hidrosilasyon reaksiyonları dendrimer, organik kimya, polimer kimyasında ve ketonların sekonder alkollere indirgenmesinde de kullanılmaktadır. Hem Z hem de E alkenil silanların sentezi için yeni katalizörlerin hazırlanması hidrosilasyon reaksiyonları açısından önemlidir (1.23).



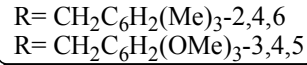
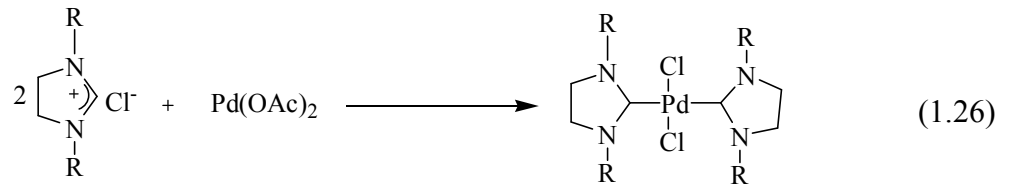
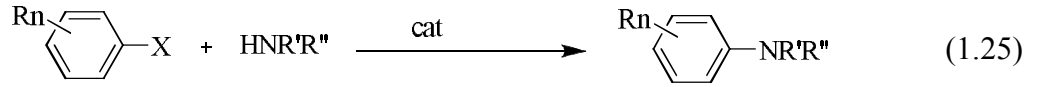
1.6.6.6. Olefin siklopropanasyonu

Çetinkaya ve arkadaşları azot üzerinde metoksietil grubu içeren *N*-heterosiklik karbenlerin Rh(I) ve Ru(II) komplekslerini, diazoalkanlarla olefinlerin siklopropanasyonunda katalizör olarak kullandıklarında yüksek verimli siklopropanasyon ürünü elde etmişlerdir (1.24) [84].



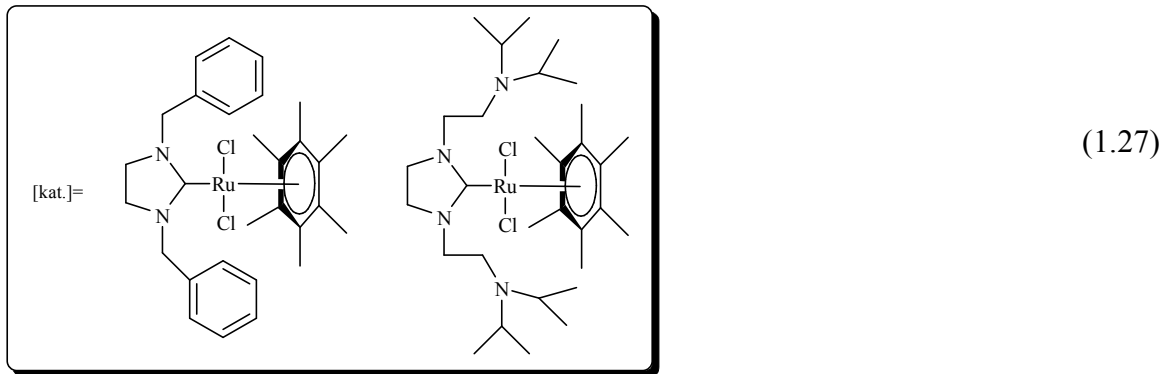
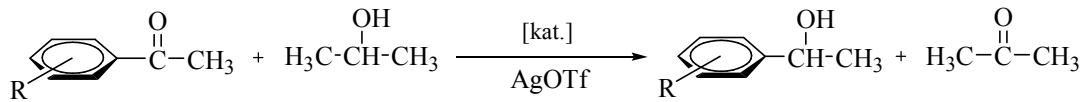
1.6.6.7. Aminasyon (C-N bağ oluşumu) reaksiyonları

2004 yılında Çetinkaya ve arkadaşları imidazol ve benzimidazol tuzlarından sentezlenen Pd komplekslerini aminasyonda katalizör olarak kullanmış ve yüksek oranda verim elde etmişlerdir (1.25-26) [85].



1.6.6.7. Hidrojenasyon

Özdemir ve arkadaşları Ru-NHC komplekslerini ketonların transfer hidrojenasyonunda kullanmış ve oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.27) [86].

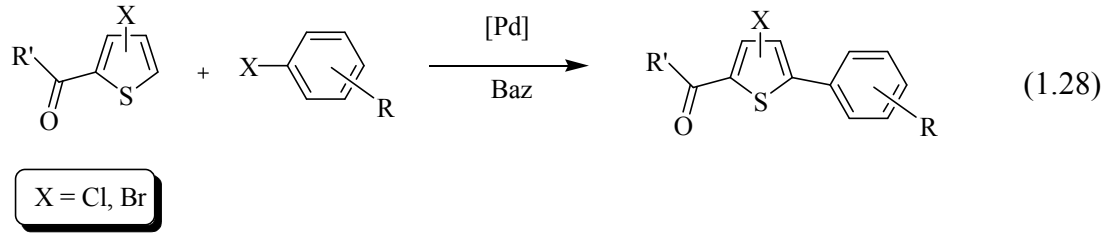


1.6.6.8. Arilasyon

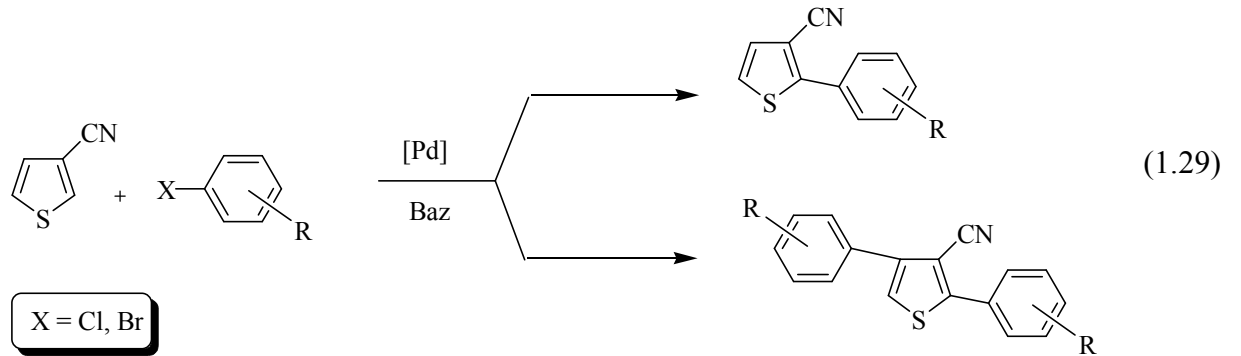
Tiyofen, furan, pirol, tiazol veya oksazol gibi heteroaromatik bileşiklerin arilasyon tepkimeleri, biyolojik ve fiziksel özellikleri sebebiyle organik sentezlerin araştırmaları için önemli bir alandır. Palladyum katalizörlü Suzuki, Stille veya Negishi

çapraz eşleşme reaksiyonları gibi arilasyon tepkimeleri de en önemli yöntemler arasında yer almaktadır [87].

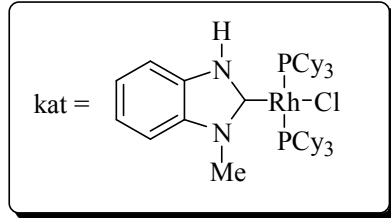
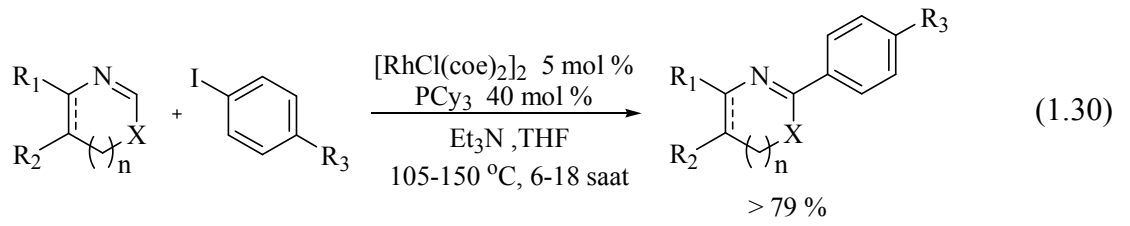
1990 yılında, Ohta ve arkadaşları furan ve tiyofen gibi heteroarenleri kullanarak aril halojenlerle arilasyon tepkimesi incelemişlerdir. % 5 Pd katalizörü kullanarak yaptıkları bu çalışmada oldukça verimli sonuçlar elde etmişlerdir (1.28) [88].



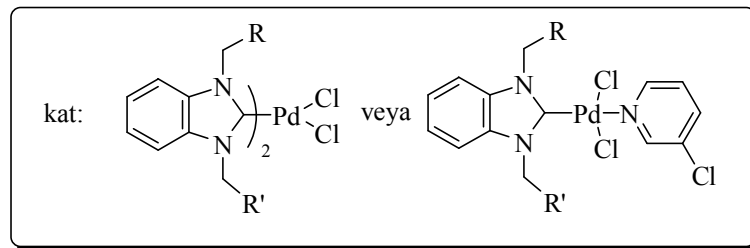
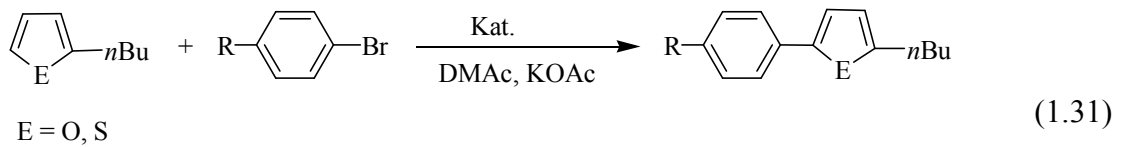
Lemaire ve arkadaşları 1998 yılında, 3-formiltiyofen ya da 3-siyanotiyofenin doğrudan arilasyonu ile yaptıkları çalışmalarda ürün olarak 2-ariltiyofen ve 2,4-diariltiyofen'den oluşan bir karışım verdiğini gözlemlemişlerdir (1.29) [89].



Ellman ve arkadaşları Rh-NHC komplekslerini heterohalkalı bileşiklerin arilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanarak katalitik aktivitelerini incelemişler ve iyi derecede bir verim yakalamışlardır (1.30) [90].



NHC-Pd ve 3-kloropiridin koordineli NHC-Pd komplekslerinin katalizörlüğünde tiyofen, furan ve tiyazol halkalarının doğrudan arilasyonu incelenmiş ve iyi verimlerle arilasyon gerçekleşmiştir (1.31) [91].



1.7. Çalışmanın Amacı

N-heterosiklik karbenler, birçok katalitik tepkime için popüler ligand olma özelliği taşımaktadır. Bu hızlı gelişim ve gösterilen ilgiye rağmen NHC 'lerin diğer alanlardaki kullanımı kısıtlı seviyede kalmıştır. Ayrıca NHC'lerin eşiz özelliklerinden dolayı ilgi giderek artmaktadır. Bu özellikleri neticesinde malzeme sentezi, fotokimya ve biyolojik sistemlerde çok önemli bir yere sahiptir. Çeşitli kimyasal alanda, optik ve manyetik özelliklerinden de yararlanılmakta ve bu özellikleri üzerinde günümüzde çok sayıda çalışmalar mevcuttur.

Özellikle molekül içi kararlılık sorunu ele alındığı zaman metal-karben bağı, tipik metal koordinasyon bağlarından daha fazla kovalent karaktere sahip olduğu görülmektedir. Buna ek olarak, $M=C$ π -bağının elektron transferinde etkin rol aldığı deneysel ve teorik olarak ispatlanmıştır. Ayrıca fonksiyonel gruplardaki değişim (özellikle de azot atomunun bağlı olduğu grup) *N*-heterosiklik karbenlere sentetik esneklik gibi birçok özellik katmaktadır.

N-heterosiklik karben ligantları, katalitik çalışmalarda yaygın olarak kullanılan fosfin ligantlarından çok daha avantajlı konumdadır. Fosfin ligantlarının havaya ve neme karşı hassas olmaları, fosfor-metal bağının sıcaklığa karşı dayanıksız olması *N*-heterosiklik karben ligantlarını daha cazip hale getirmiştir. Çünkü *N*-heterosiklik karben ligantları güçlü σ -donör özellik göstermekte ve metal merkezinde kararlı bir yapı oluşturmaktadır.

Ghost ve çalışma arkadaşları, çeşitli NHC-metal kompleksleriyle ilgili yapmış olduğu araştırmalarda önemli bilgiler edinmişlerdir. Özellikle, metal-ligant ve donör-alıcı etkileşimini CDA yöntemini kullanarak incelemişlerdir. CDA; kantitatif analiz ile NHC-metal bağındaki σ -bağının (d) π -geri bağına (b) oranını tespit edebilmek için kullanılan yöntemdir. d/b oranının yüksek olması σ -donör bağının daha baskın olduğunu ispatlamaktadır. Yapılan analiz sonucunda Pd-NHC komplekslerinin d/b oranı en düşük, Ag-NHC komplekslerinin ise en yüksek değere sahip olduğu görülmüştür. Bu sebepten ötürü Ag-NHC komplekslerinin transmetalasyon özelliğinden faydalanılmış ve Pd-NHC kompleksleri başta olmak üzere çeşitli metal-karben kompleksleri sentezlenmiştir.

Yukarda belirtilen nedenlerden dolayı bu çalışmada vinil, benzodioksan, ftalimit gibi fonksiyonel grup içeren karben öncüller, gümüş-NHC ve palladyum-NHC komplekslerinin sentezlenmesi, NHC-Pd katalizörlüğünde heteroarenlerin arilasyonu ve NHC-Ag komplekslerinin antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

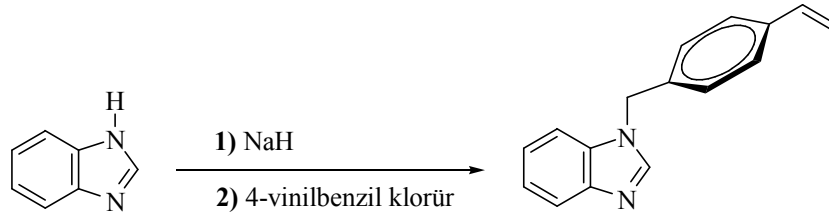
Sentezlenen bileşiklerin bir kısmı havanın nemine ve oksijene karşı duyarlı oldukları için, deneyler inert ortamda kurutulmuş çözenler içerisinde ve schlenk tekniği uygulanarak yapıldı. Bu amaçla kullanılan cam malzemeler, önce vakumda ısıtılarak içinde bulunan nem ve oksijenden arındırıldı. Daha sonra içerisine argon gazı dolduruldu. Kullanılan çözücü ve reaktifler de literatürde verilen yöntemler ışığında inert ortamda kurutulup saflaştırıldı.

Kullanılan reaktiflerin bir kısmı ticari olarak temin edildi. Ticari olarak temin edilen reaktif ve çözücüler; dietil eter, hekzan, diklorometan, pentan, etilasetat, etilalkol, aseton, *N,N*-dimetilasetamit, *N,N*-dimetilformamit, tetrahidrofuran, potasyum asetat, 4-*n*-bütiltiyofen, 4-*n*-bütilfuran, *o*-fenilendiamin, formik asit, sodyum hidrür, potasyum hidroksit, aktif kömür, Ag₂O, [PdCl₂(PhCN)₂], *p*-bromtoluen, *p*-bromanisol, *p*-bromasetofenon, metil iyodür, benzil klorür, 2-metilbenzil klorür, 3-metilbenzil klorür, 4-metilbenzil klorür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür, naftalenometil klorür, 4-vinilbenzil klorür, 2-metil-1,4-benzodioksan, *N*-(3-brompropil)ftalimit. Bu çözücü ve reaktifler Aldrich ve Merck firmaları tarafından temin edilmiştir.

Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI) tarafından tavsiye edilen agardilüsyon yöntemi takip edilerek Ag(I)-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Bakteri suşları; *Staphylococcus aureus* ATCC 25922, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 American Type Culture Collection (ATCC) Rockville, MD tarafından elde edilmiştir. *Candida albicans* ve *Candida tropicalis* mantar suşları da Ege Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji A.B.D tarafından tavsiye edilmiştir.

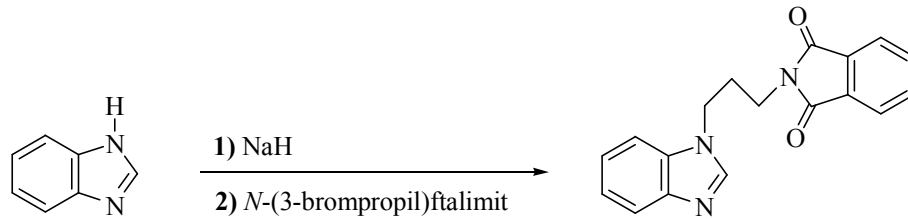
Sentez edilen ürünlerin yapıları çeşitli spektroskopik aletler kullanılarak aydınlatıldı. NMR spektrumları İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Bruker Ultra Shield 300 MHz NMR spektroskopisinde alındı. Çözücü olarak CDCl₃ ve DMSO-d₆ kullanıldı. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spektrum 100 spektrometresinde 400-4000 cm⁻¹ aralığında alındı. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System'de kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0,32 m, kolon dolgu büyüklüğü 0,25 µm ve 50°C'den 300°C'ye kadar sıcaklık aralığı olan HP-5 kolonu ile yapıldı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazıyla belirlendi. Element analizleri CHNS-932 LECO cihazında İnönü Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında yapıldı.

2.1. *N*-(4-vinilbenzil)benzimidazol



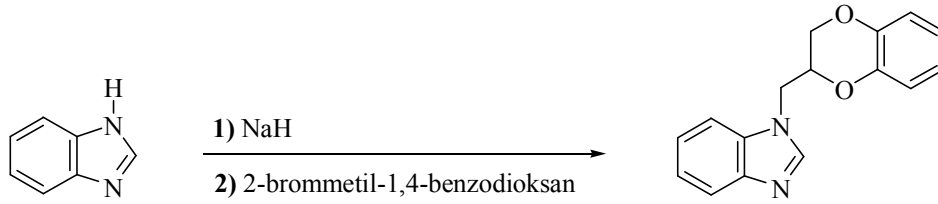
Benzimidazol'ün (1.189 / 1 mmol) kurutulmuş THF'deki (30 ml) çözeltisine parafinden arındırılmış olan NaH (0.24 g / 1mmol) eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Bir saat karıştıktan sonra çözeltinin üzerine 4-vinilbenzil klorür (1.52 g / 0.01 mol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karışan çözelti daha sonra su banyosunda yaklaşık dört saat reflüks edildi. Bu işlemin sonunda çözelti içerisindeki THF vakumla uzaklaştırıldı ve üzerine diklorometan (DCM) (40 ml) eklenerek filtreden süzüldü. Elde edilen ürün DCM / Et₂O (1:2) karışımında kristallendirildi. Verim: % 81 (1.88 g), e.n.: 88-89 °C

2.2. *N*-(*N*-propilftalimit)benzimidazol



Benzimidazol'ün (1.189 / 1 mmol) kurutulmuş THF'deki (30 ml) çözeltisine parafinden arındırılmış olan NaH (0.24 g / 1 mmol) eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Bir saat karıştıktan sonra çözeltinin üzerine *N*-(3-bromopropil)ftalimit (2,68 g / 0,01 mol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karışan çözelti daha sonra su banyosunda yaklaşık dört saat reflüks edildi. Bu işlemin sonunda çözelti içerisindeki THF vakumla uzaklaştırıldı ve üzerine diklorometan (DCM) (40 ml) eklenerek filtreden süzüldü. Elde edilen ürün DCM / Et₂O (1:2) karışımında kristallendirildi. Verim: % 85 (2.59 g), e.n.: 115-116 °C

2.3. *N*-(2-metil-1,4-benzodioksan)benzimidazol

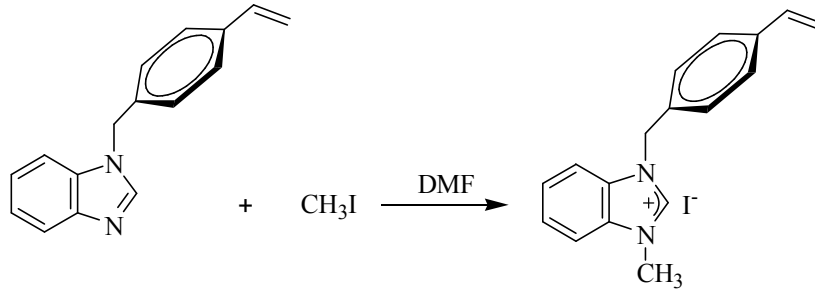


Benzimidazol'ün (1.189 / 1 mmol) kurutulmuş THF'deki (30 ml) çözeltisine parafinden arındırılmış olan NaH (0.24 g / 1 mmol) eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Bir saat karıştıktan sonra çözeltinin üzerine 2-brommetil-1,4-benzodioksan (2,29 g / 0,01 mol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karışan çözelti daha sonra su banyosunda yaklaşık dört saat refluks edildi. Bu işlemin sonunda soğutulan çözelti içerisindeki THF vakumla uzaklaştırıldı ve üzerine diklorometan (DCM) (40 ml) eklenerek filtreden süzüldü. Elde edilen ürün DCM/Et₂O (1:2) karışımında kristallendirildi. Verim: %80 (2,13 g), e.n.: 100-101 °C,

2.4. Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi, 1-3

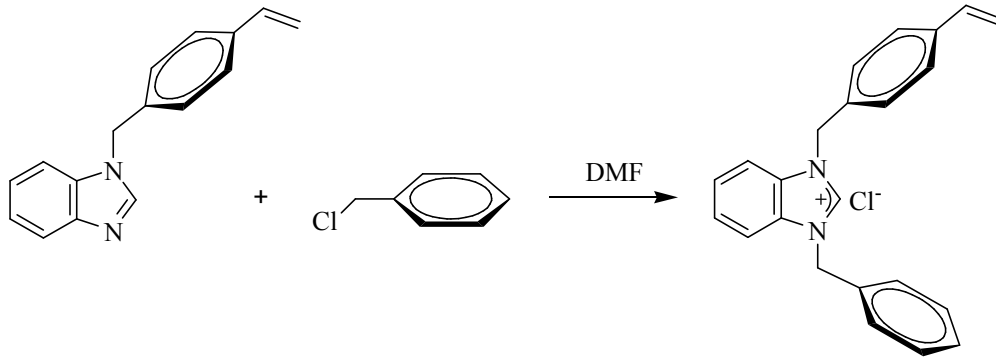
4-vinilbenzil, ftalimit ve dioksan sübstitüentli benzimidazolyum tuzları kuarternizasyon yöntemi ile sentezlendi.

2.4.1. 1-(4-vinilbenzil)-3-metilbenzimidazolyum iyodür, 1a



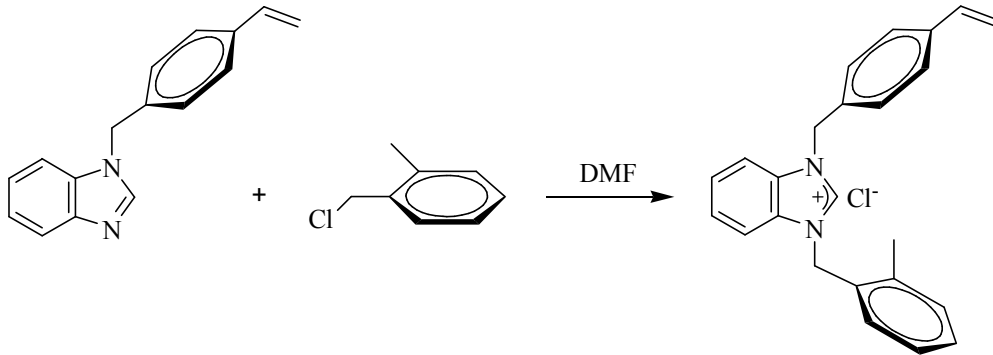
N-(4-vinilbenzil)benzimidazol (1 gr / 4.27 mmol) DMF'de çözüldü ve üzerine metil iyodür (0.61 g / 4.27 mmol) ilave edildi. Elde edilen çözelti 65°C'de iki gün, 75°C'de de bir gün karıştırıldı. Oda sıcaklığında soğutulan tepkime karışımı üzerine dietil eter (20ml) ilave edilerek oluşan tuz çöktürüldü ve filtreden süzülerek vakumda kurutuldu. Ürün etil alkol /Et₂O karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 87 (1,40 g), e.n.: 97-98°C, $\nu_{(CN)} = 1515 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₁₇H₁₇IN₂: Hesaplanan C: 71.70, H: 6.02, N: 9.84. Bulunan C: 76.68, H: 5.99, N: 9.86.

2.4.2. 1-(4-vinilbenzil)-3-benzilbenzimidazolyum klorür, 1b



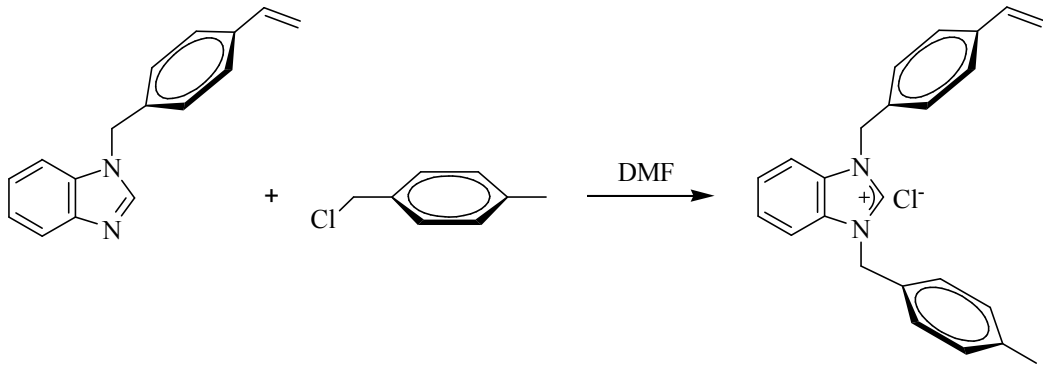
1b bileşiği, *N*-(4-vinilbenzil)benzimidazol (1 g / 4.27 mmol) ve benzilchlorür'ün (0.54 g / 4.27 mmol) etkileştirilmesiyle **1a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 74 (1,14 g), e.n.: 117-118 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1507 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₂₃H₂₁ClN₂: Hesaplanan C: 76.55, H: 5.87, N: 7.76. Bulunan C: 76.57, H: 5.85, N: 7.71.

2.4.3. 1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1c



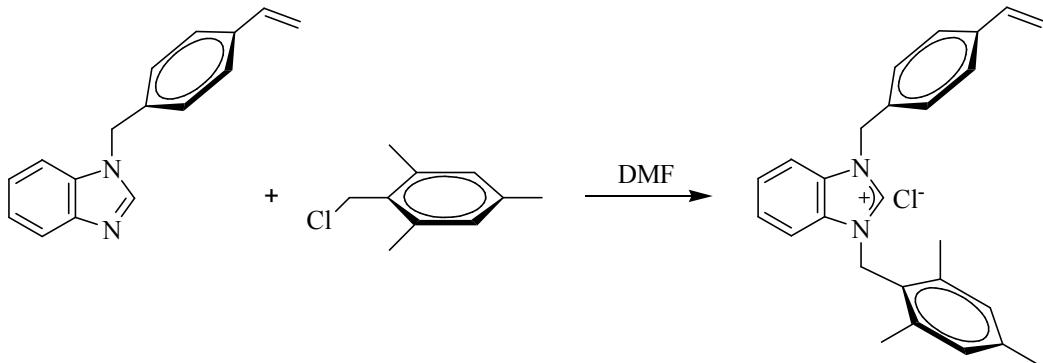
1c bileşiği, *N*-(4-vinilbenzil)benzimidazol (1 g / 4.27 mmol) ve 2-metilbenzil klorür'ün (0.60 g / 4.27 mmol) etkileştirilmesiyle **1a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 83 (1,32 g), e.n.: 140-141 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1504 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₂₄H₂₃ClN₂: Hesaplanan C: 76.89, H: 6.18, N: 7.47. Bulunan C: 76.85, H: 6.21, N: 7.49.

2.4.4. 1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1d



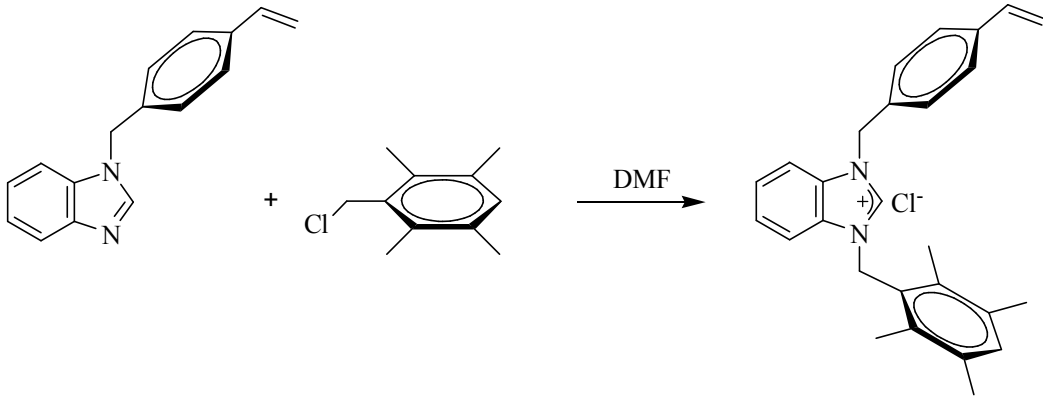
1d bileşiği, *N*-(4-vinilbenzil)benzimidazol (1 g / 4.27 mmol) ve 4-metilbenzil klorür'ün (0.60 g / 4.27 mmol) etkileştirilmesiyle **1a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 72 (1,16 g), e.n.: 211-211 °C, $\nu_{\text{CN}}=1509 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{ClN}_2$: Hesaplanan C: 76.89, H: 6.18, N: 7.47. Bulunan C: 76.86, H: 6.20, N: 7.45.

2.4.5. 1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1e



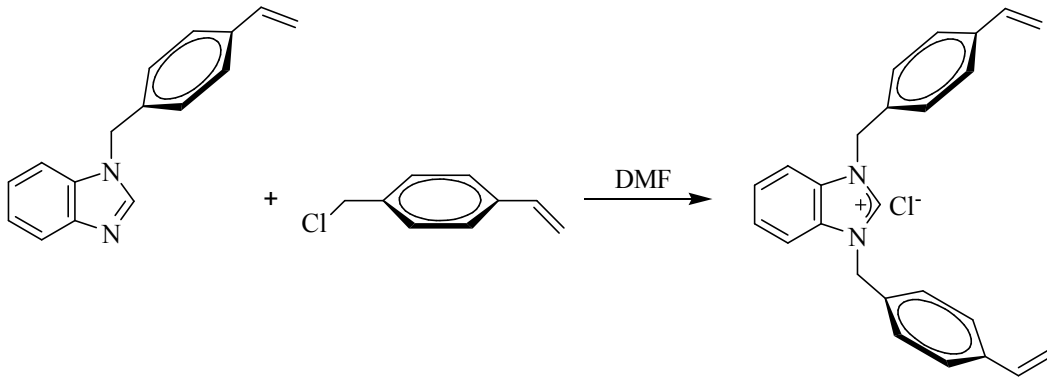
1e bileşiği, *N*-(4-vinilbenzil)benzimidazol (1 g / 4.27 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorür'ün (0,72 g / 4.27 mmol) etkileştirilmesiyle **1a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 84 (1.44 g), e.n.: 193-194 °C, $\nu_{\text{CN}}=1514 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{ClN}_2$: Hesaplanan C: 77.50, H: 6.75, N: 6.95. Bulunan C: 77.49, H: 6.77, N: 6.92.

2.4.6. 1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, **1f**



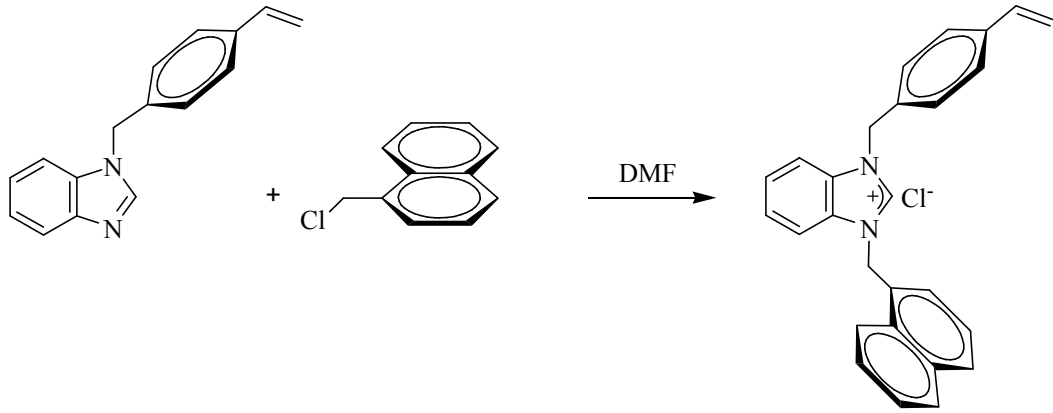
1f bileşiği, *N*-(4-vinilbenzil)benzimidazol (1 g / 4.27 mmol) ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür'ün (0.78 g / 4.27 mmol) etkileştirilmesiyle **1a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 88 (1,56 g), e.n: 207-208 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1514 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{ClN}_2$: Hesaplanan C: 77.77, H: 7.01, N: 6.72. Bulunan C: 77.80, H: 7.05, N: 6.70.

2.4.7. 1,3-bis(4-vinilbenzil)benzimidazolyum klorür, **1g**



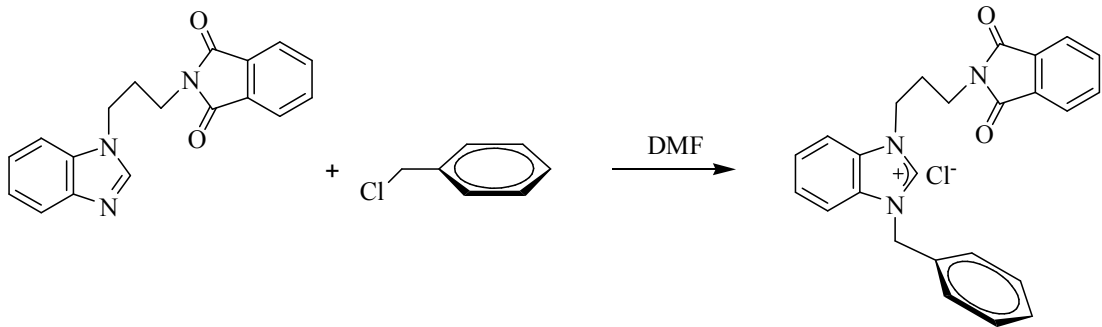
1g bileşiği, *N*-(4-vinilbenzil)benzimidazol (1 g / 4.27 mmol) ve 4-vinilbenzil klorür'ün (0.65 g / 4.27 mmol) etkileştirilmesiyle **1a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 65 (1.07 g), e.n.: 235-236 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1515 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ClN}_2$: Hesaplanan C: 77.61, H: 5.99, N: 7.24. Bulunan C: 77.57, H: 5.95, N: 7.21.

2.4.8. 1-(4-vinilbenzil)-3-naftalenometilbenzimidazolyum klorür 1h



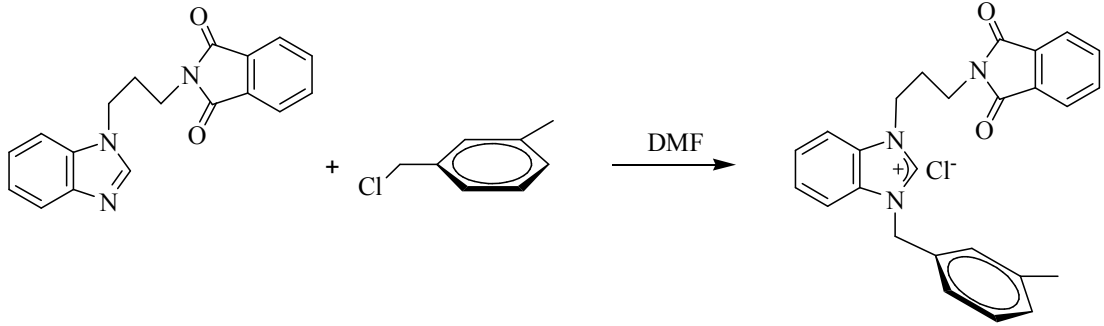
1h bileşiği, *N*-(4-vinilbenzil)benzimidazol (1 g / 4.27 mmol) ve 1-klorometilnaftalen'in (0.75 g / 4.27 mmol) etkileştirilmesiyle **1a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 65 (1.07 g), e.n.: 235-236 °C, $\nu_{\text{CN}}= 1515 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ClN}_2$: Hesaplanan C: 77.61, H: 5.99, N: 7.24. Bulunan C: 77.57, H: 5.95, N: 7.21.

2.4.9. 1-(*N*-propilftalimit)-3-benzilbenzimidazolyum klorür 2a



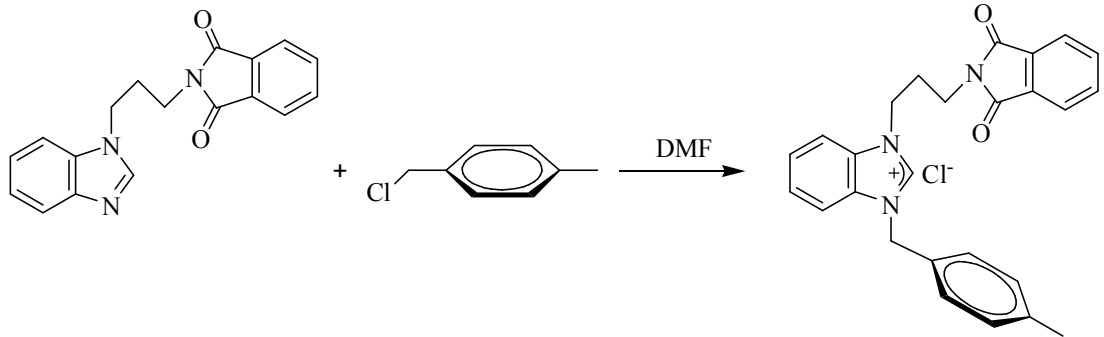
N-(*N*-propilftalimit)benzimidazol (1 gr / 3,28 mmol) DMF'de çözüldü ve üzerine benzil klorür (0,42 g / 3,28 mmol) ilave edildi. Elde edilen çözelti 65 °C'deiki gün, 75 °C'de de bir gün karıştırıldı. Oda sıcaklığında soğutulan tepkime karışımı üzerine dietil eter (20ml) ilave edilerek oluşan tuz çöktürüldü ve filtreden süzülerek vakumda kurutuldu. Ürün etil alkol /Et₂O karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 72 (1.02 g), e.n.: 225-226 °C, $\nu_{\text{CN}}= 1499 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_2$: Hesaplanan C: 69.52, H: 5.13, N: 9.73. Bulunan C: 69.55, H: 5.15, N: 9.71.

2.4.10. 1-(*N*-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2b



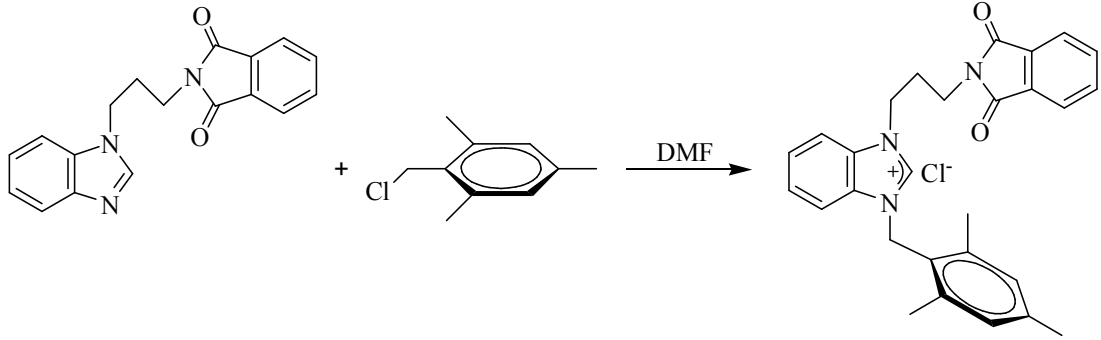
2b bileşiği, *N*-(*N*-propilftalimit)benzimidazol (1 g / 3,28 mmol) ve 3-metilbenzil klorür'ün (0,46 g / 3,28 mmol) etkileştirilmesiyle **2a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 87 (1,28 g), e.n.: 212-213 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1486 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{O}_2$: Hesaplanan C: 70.03, H: 5.42, N: 9.42. Bulunan C: 69.99, H: 5.40, N: 9.40.

2.4.11. 1-(*N*-propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2c



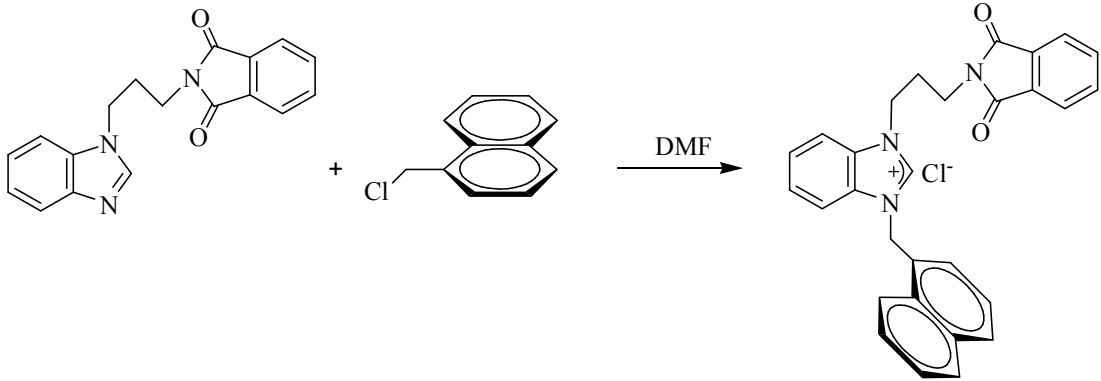
2c bileşiği, *N*-(*N*-propilftalimit)benzimidazol (1 g / 3,28 mmol) ve 4-metilbenzil klorür'ün (0,46 g / 3,26 mmol) etkileştirilmesiyle **2a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 84 (1,22 g), e.n.: 168-169 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1482 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{O}_2$: Hesaplanan C: 70.03, H: 5.42, N: 9.42. Bulunan C: 70.01, H: 5.39, N: 9.39.

2.4.12. 1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2d



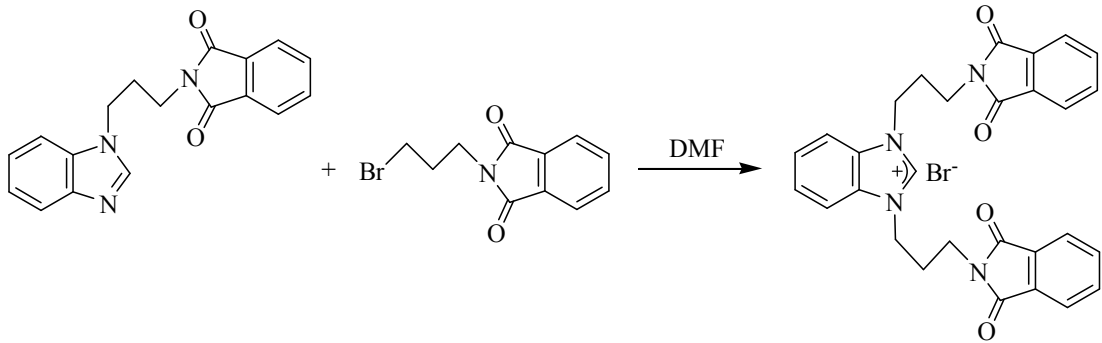
2d bileşiği, *N*-(*N*-propilftalimit)benzimidazol (1 g / 3,28 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorür'ün (0,51 g / 3,26 mmol) etkileştirilmesiyle **2a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 80 (1,21 g), e.n: 222-223 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1474 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{ClN}_3\text{O}_2$: Hesaplanan C: 70.95, H: 5.95, N: 8.87. Bulunan C: 70.93, H: 5.93, N: 8.84.

2.4.13. 1-(*N*-propilftalimit)-3-naftalenometilbenzimidazolyum klorür, 2e



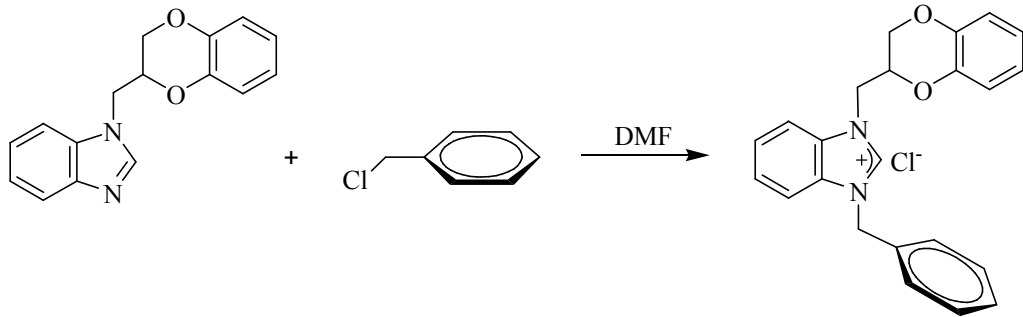
2e bileşiği, *N*-(*N*-propilftalimit)benzimidazol (1 g / 3,28 mmol) ve 1-klorometilnaftalen'in (0.58 g / 3,28 mmol) etkileştirilmesiyle **2a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 87 (1,33 g), e.n.: 242-243 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1488 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{O}_2$: Hesaplanan C: 72.27, H: 5.02, N: 8.72. Bulunan C: 72.25, H: 5.05, N: 8.75.

2.4.14. 1,3-bis(*N*-propilftalimit)benzimidazolyum bromür, 2f



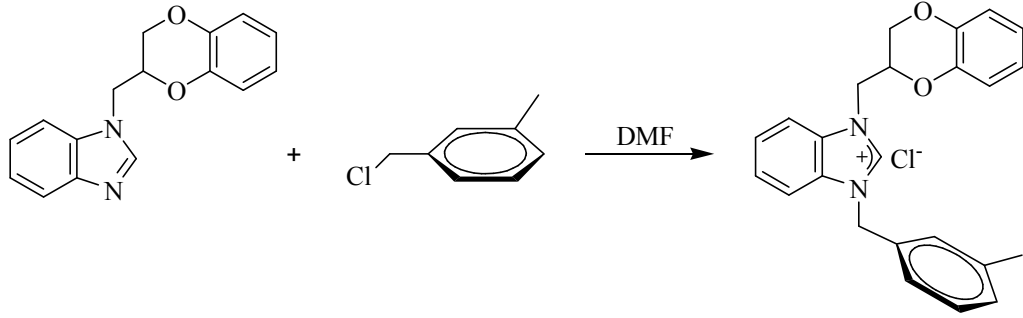
2f bileşiği, *N*-(*N*-propilftalimit)benzimidazol (1 g / 3,28 mmol) ve *N*-(3-bromopropil)ftalimit'in (0,88 g / 3,28 mmol) etkileştirilmesiyle **2a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 81 (1,52 g), e.n: 222-223 °C, $\nu_{(CN)}= 1492 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $C_{29}H_{25}ClN_4O_4$: Hesaplanan C: 65.84, H: 4.76, N: 10.59. Bulunan C: 65.82, H: 4.73, N: 10.56.

2.4.15. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilbenzimidazolyum klorür, 3a



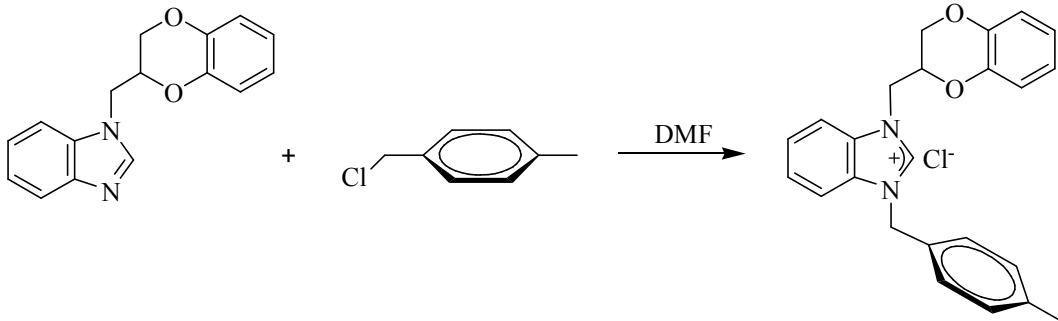
N-(2-metil-1,4-benzodioksan)benzimidazol (1 gr / 3,76 mmol) DMF'de çözüldü ve üzerine benzil klorür (0,48 g / 3,76mmol) ilave edildi. Elde edilen çözelti 65 °C'de iki gün, 75 °C'de de bir gün karıştırıldı. Oda sıcaklığında soğutulan tepkime karışımı üzerine dietil eter (20ml) ilave edilerek oluşan tuz çöktürüldü ve filtreden süzülerek vakumda kurutuldu. Ürün etil alkol /Et₂O karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 72 (1.07 g), e.n: 176-177 °C, $\nu_{(CN)}= 1462 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $C_{23}H_{21}ClN_2O_2$: Hesaplanan C: 70.31, H: 5.39, N: 7.13. Bulunan C: 70.33, H: 5.41, N: 7.15.

2.4.16. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3b



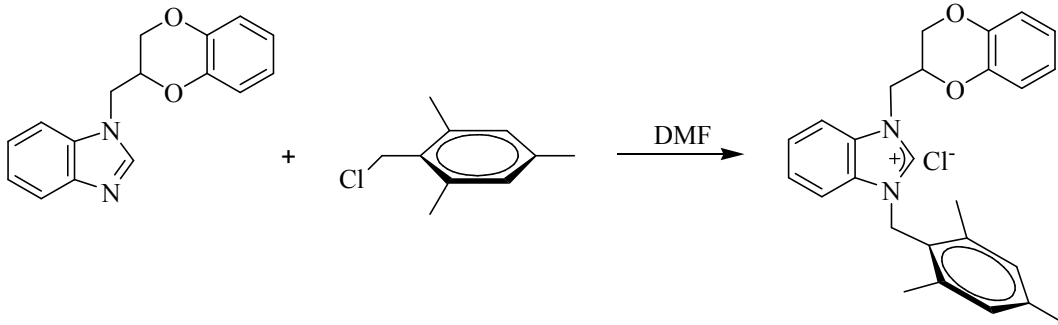
3b bileşiği, *N*-(2-metil-1,4-benzodioksan)benzimidazol (1 g / 3,76 mmol) ve 3-metilbenzil klorür (0,53 g / 3,76 mmol) etkileştirilmesiyle **3a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 72 (1,10 g), e.n.: 140-141 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1493 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan C: 70.84, H: 5.70, N: 6.88. Bulunan C: 70.81, H: 5.72, N: 6.85.

2.4.17. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3c



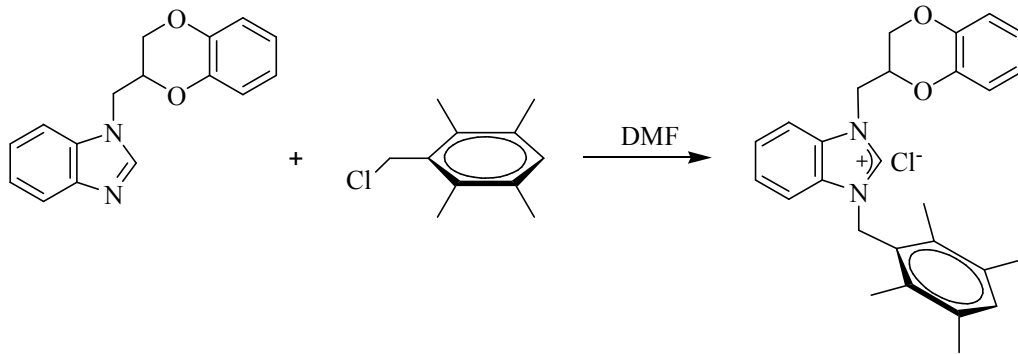
3c bileşiği, *N*-(2-metil-1,4-benzodioksan)benzimidazol (1 g / 3,76 mmol) ve 4-metilbenzil klorür (0,53 g / 3,76 mmol) etkileştirilmesiyle **3a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 75 (1,15 g), e.n.: 138-139 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1493 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan C: 70.84, H: 5.70, N: 6.88. Bulunan C: 70.85, H: 5.73, N: 6.89.

2.4.18. 1-(2-metil-1,4-benzodioxan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3d



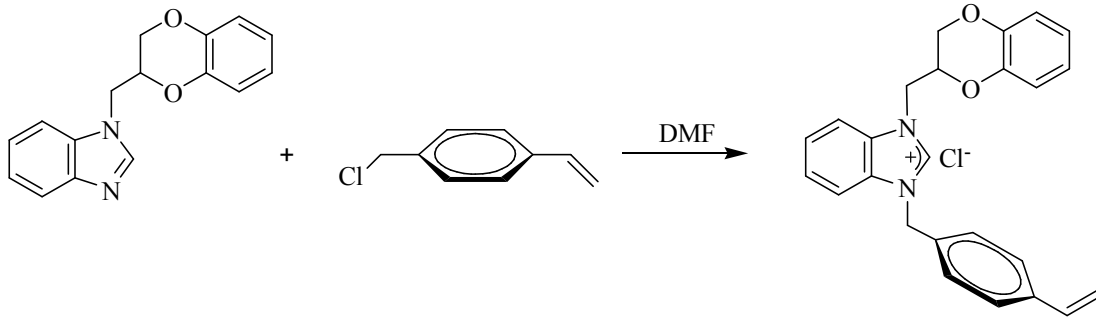
3d bileşiği, *N*-(2-metil-1,4-benzodioxan)benzimidazol (1 g / 3,76 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorür (0,63 g / 3,76 mmol) etkileştirilmesiyle **3a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 70 (1,14 g), e.n: 203-204 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1494 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan C: 71.80, H: 6.26, N: 6.44. Bulunan C: 70.82, H: 6.24, N: 6.45.

2.4.19. 1-(2-metil-1,4-benzodioxan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3e



3e bileşiği, *N*-(2-metil-1,4-benzodioxan)benzimidazol (1 g / 3,76 mmol) ve 4-metilbenzil klorür (0,69 g / 3,76 mmol) etkileştirilmesiyle **3a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 70 (1,19 g), e.n.: 222-223 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1495 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan C: 72.23, H: 6.51, N: 6.24. Bulunan C: 72.25, H: 6.53, N: 6.26

2.4.20. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-vinilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3f

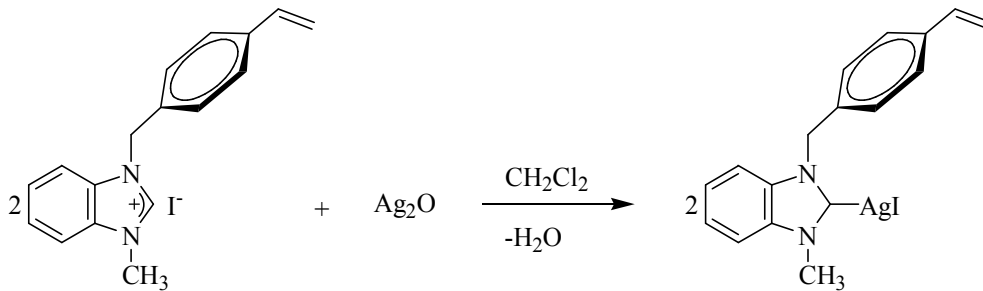


3f bileşiği, *N*-(2-metil-1,4-benzodioksan)benzimidazol (1 g / 3,76 mmol) ve 4-vinilbenzil klorür (0,57 g / 3,76 mmol) etkileştirilmesiyle **3a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 68 (1,07 g), e.n.: 196-197 °C, $\nu_{(CN)} = 1497 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $C_{25}H_{23}ClN_2O_2$: Hesaplanan C: 71.68, H: 5.53, N: 6.69. Bulunan C: 70.70, H: 5.51, N: 6.71.

2.5. Ag-NHC Komplekslerinin Sentezi, 4-6

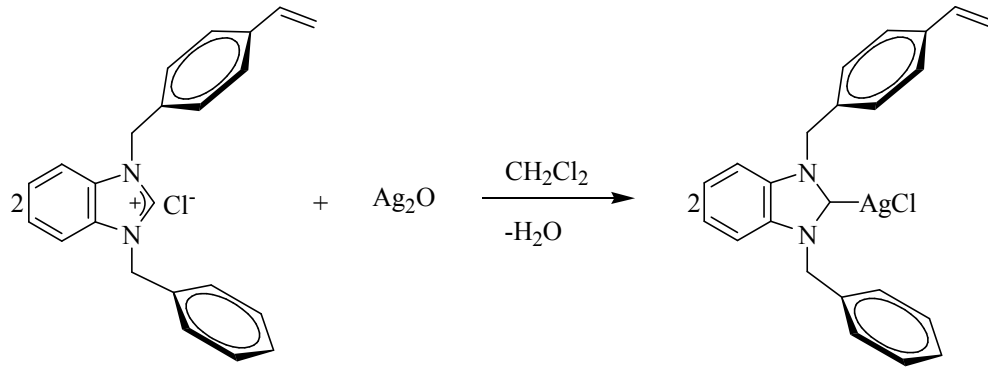
Vinil, ftalimit ve dioksan gibi işlevsel grup içeren Ag-NHC kompleksleri, benzimidazolyum tuzlarının Ag_2O ile etkileştirilmesi sonucunda sentezlendi.

2.5.1. İyodo [1-(4-vinilbenzil)-3-metilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 4a



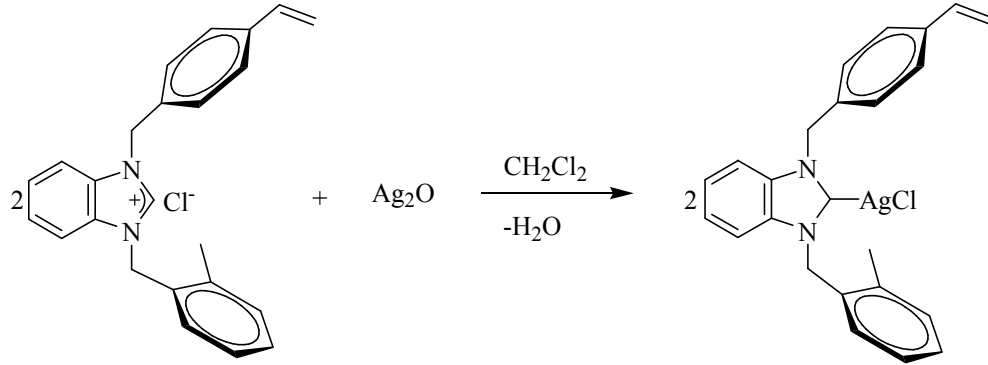
1-(4-vinilbenzil)-3-metilbenzimidazolyum iyodür (0,4 g / 1,06 mmol), Ag_2O (0,12 g / 0,53 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et_2O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 85 (0,45 g), e.n.: 146-148 °C, $\nu_{(CN)} = 1445 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $C_{17}H_{17}AgIN_2$: Hesaplanan C: 42.18, H: 3.54, N: 5.79. Bulunan C: 42.16, H: 3.52, N: 5.76.

2.5.2. Kloro [1-(4-vinilbenzil)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 4b



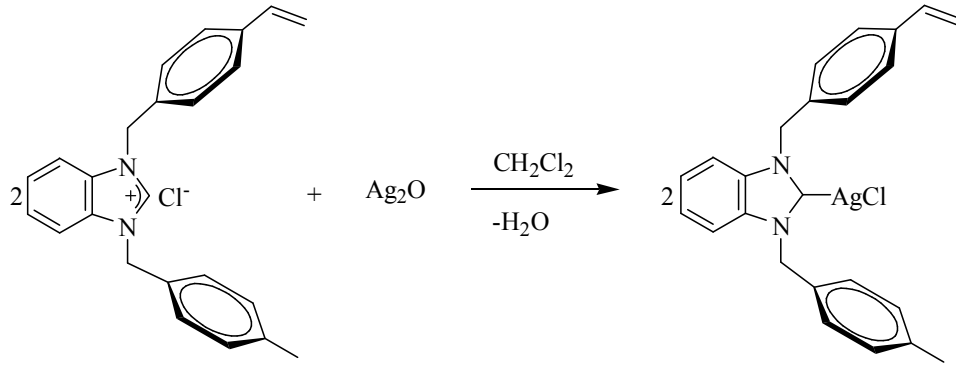
1-(4-vinilbenzil)-3-benzilbenzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,39 mmol), Ag_2O (0,16 g / 0,69 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et_2O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 75 (0,49 g), e.n.: 127-129 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1445 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{AgClN}_2$: Hesaplanan C: 58.93, H: 4.52, N: 5.98. Bulunan C: 58.91, H: 4.50, N: 5.95.

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



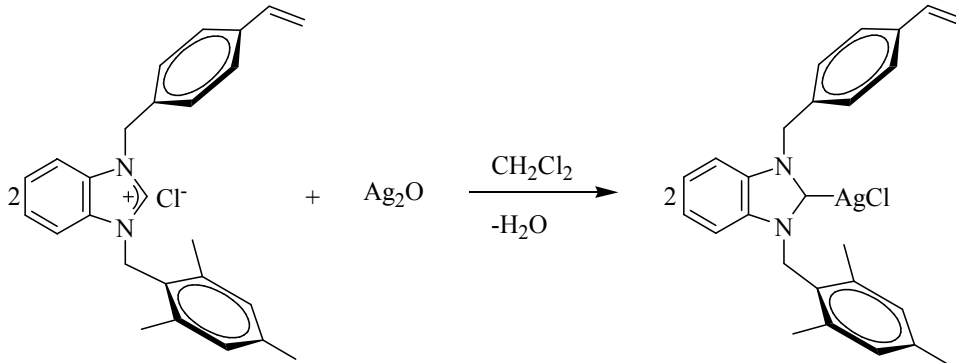
1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,34 mmol), Ag_2O (0,15 g / 0,65 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et_2O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 72 (0,47 g), e.n.: 210-211 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1445 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{AgClN}_2$: Hesaplanan C: 59.71, H: 4.80, N: 5.80. Bulunan C: 59.73, H: 4.78, N: 5.83.

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



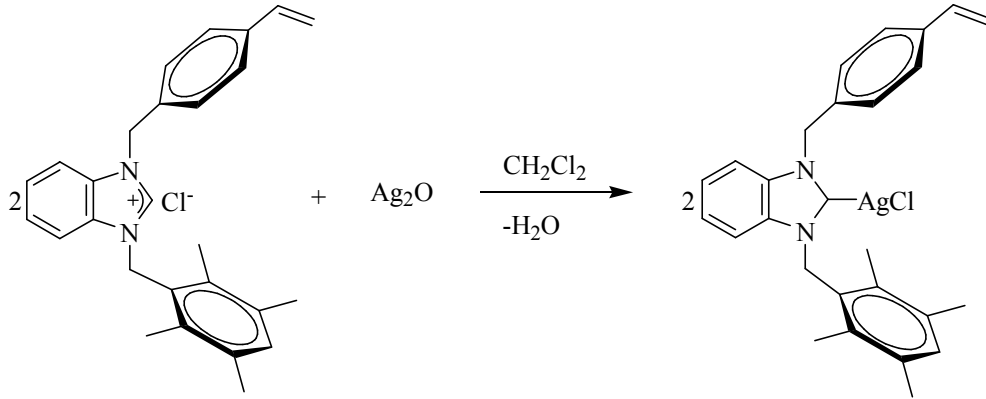
1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,34 mmol) ile Ag₂O (0,16 g / 0,69 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et₂O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 79 (0,51 g), e.n.: 216-217 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1439 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₂₄H₂₃AgClN₂: Hesaplanan C: 59.71, H: 4.80, N: 5.80. Bulunan C: 59.74, H: 4.82, N: 5.82.

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



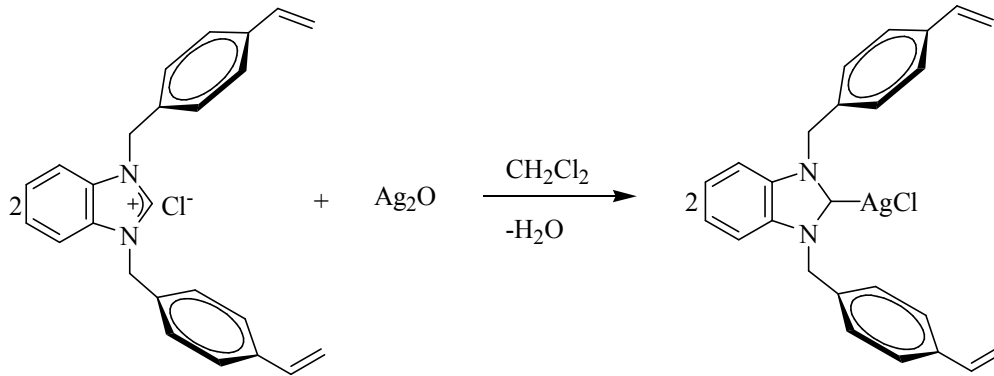
1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil) benzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,24 mmol), Ag₂O (0,15 g / 0,65 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et₂O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 82 (0,52 g), e.n.: 230-231 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1403 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₂₆H₂₇AgClN₂: Hesaplanan C: 61.13, H: 5.33, N: 5.48. Bulunan C: 61.10, H: 5.35, N: 5.45.

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



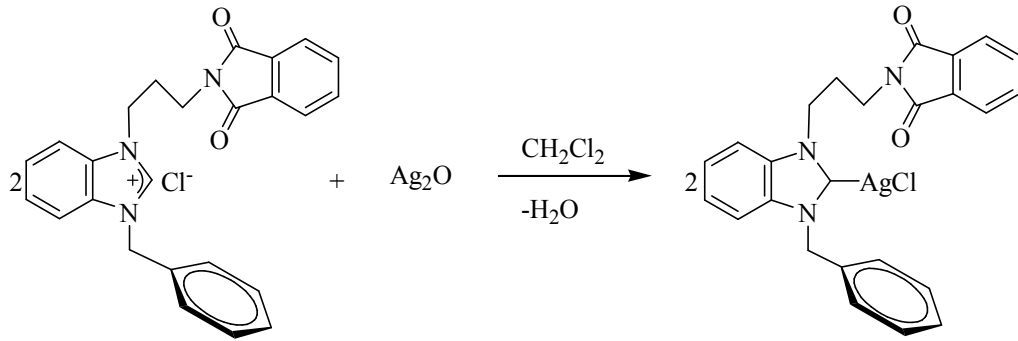
1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,20 mmol) ile Ag_2O (0,14 g / 0,60 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et_2O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 78 (0,49 g), e.n.: 237-238 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1449 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{AgClN}_2$: Hesaplanan C: 61.79, H: 5.57, N: 5.34. Bulunan C: 61.77, H: 5.55, N: 5.36.

2.5.7. Kloro [1,3-bis(4-vinilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 4g



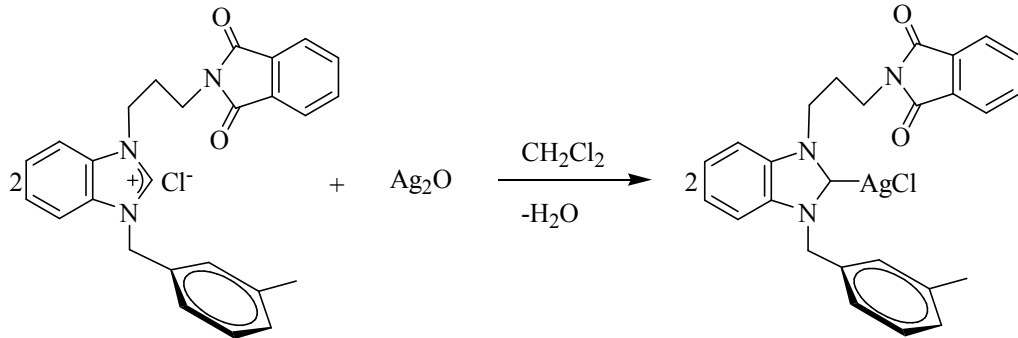
1,3-bis(4-vinilbenzil)benzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,29 mmol), Ag_2O (0,15 g / 0,65 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et_2O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 81 (0,52 g), e.n.: 249-250 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1440 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{AgClN}_2$: Hesaplanan C: 60.69, H: 4.69, N: 5.66. Bulunan C: 60.67, H: 4.67, N: 5.64.

2.5.8. Kloro [1-(*N*-propilftalimit)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5a



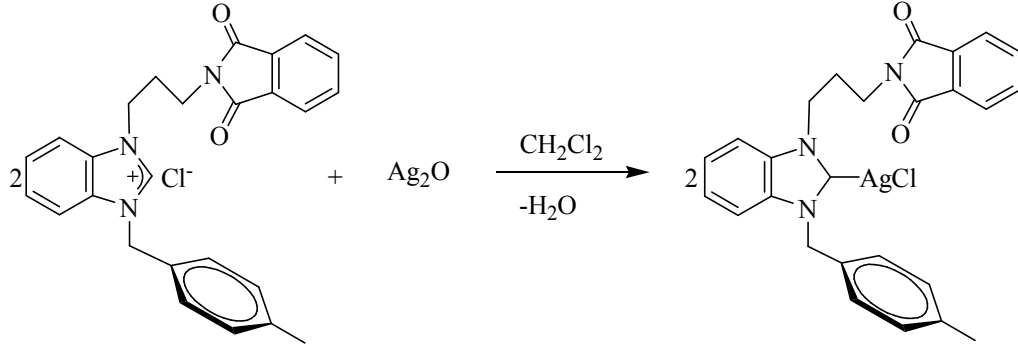
1-(*N*-propilftalimit)-3-benzilbenzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,16 mmol), Ag₂O (0,14 g / 0,58 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et₂O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 72 (0,45 g), e.n.: 212-213 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1431 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₂₅H₂₂AgClN₃O₂: Hesaplanan C: 55.63, H: 4.11, N: 7.78. Bulunan C: 55.61, H: 4.08, N: 7.75.

2.5.9. Kloro [1-(*N*-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5b



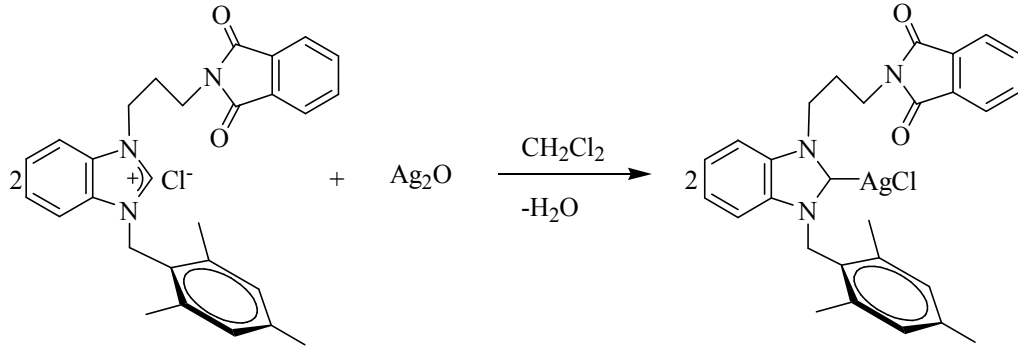
1-(*N*-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,12 mmol), Ag₂O (0,13 g / 0,56 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et₂O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 77 (0,48 g), e.n.: 175-176 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1433 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₂₆H₂₄AgClN₃O₂: Hesaplanan C: 56.39, H: 4.37, N: 7.59. Bulunan C: 56.41, H: 4.39, N: 7.61.

2.5.10. Kloro [1-(*N*-propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5c



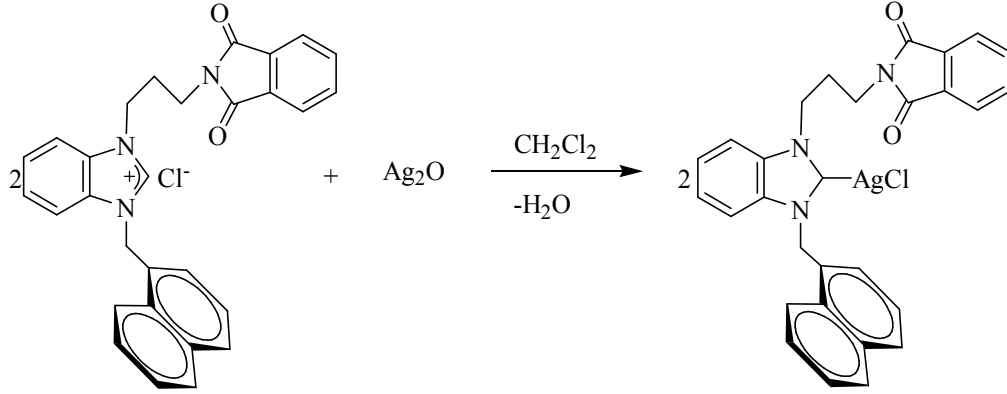
1-(*N*-propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,12 mmol), Ag_2O (0,13 g / 0,56 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et_2O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 82 (0,51 g), e.n.: 170-171 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1433 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{AgClN}_3\text{O}_2$: Hesaplanan C: 56.39, H: 4.37, N: 7.59. Bulunan C: 56.40, H: 4.35, N: 7.63.

2.5.11. Kloro [1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5d



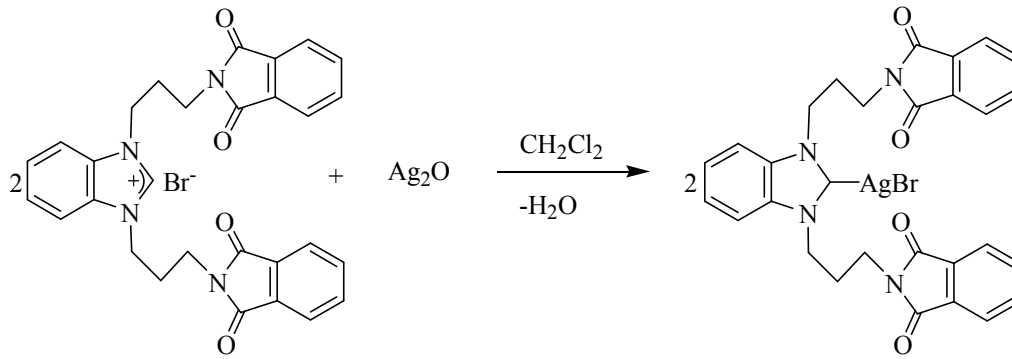
1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,08 mmol), Ag_2O (0,13 g / 0,56 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et_2O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 81 (0,50 g), e.n.: 123-124 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1433 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{AgClN}_3\text{O}_2$: Hesaplanan C: 57.80, H: 4.85, N: 7.22. Bulunan C: 57.81, H: 4.83, N: 7.24.

2.5.12. Kloro [1-(*N*-propilftalimit)-3-naftalenometilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5e



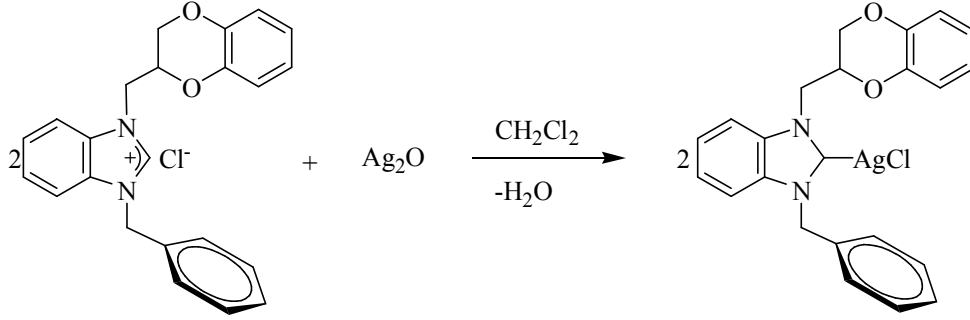
1-(*N*-propilftalimit)-3-naftalenometilbenzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,04 mmol), Ag_2O (0,12 g / 0,52 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et_2O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 83 (0,51 g), e.n.: 195-196 °C, $\nu_{\text{CN}}=1430\text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{AgClN}_3\text{O}_2$: Hesaplanan C: 59.05, H: 4.10, N: 7.12. Bulunan C: 59.03, H: 4.08, N: 7.15.

2.5.13. Bromo [1,3-bis(*N*-propilftalimit)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5f



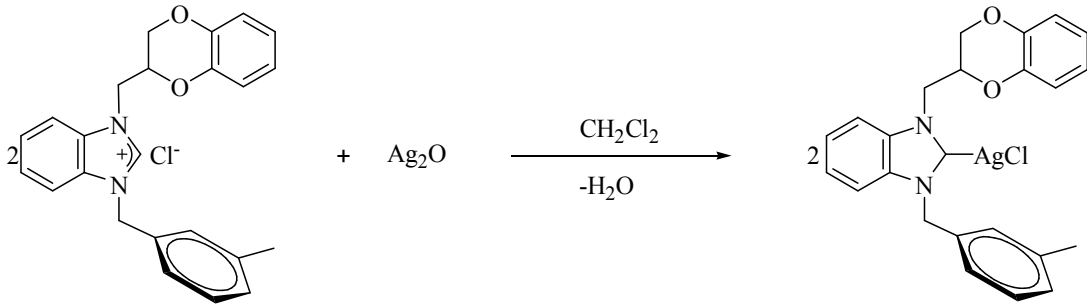
1,3-bis(*N*-propilftalimit)benzimidazolyum bromür (0,5 g / 0,87 mmol), Ag_2O (0,10 g / 0,44 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et_2O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 86 (0,51 g), e.n.: 246-247 °C, $\nu_{\text{CN}}=1434\text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{AgClN}_3\text{O}_2$: Hesaplanan C: 54.69, H: 3.96, N: 8.80. Bulunan C: 54.71, H: 4.00, N: 8.82.

2.5.14. Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6a



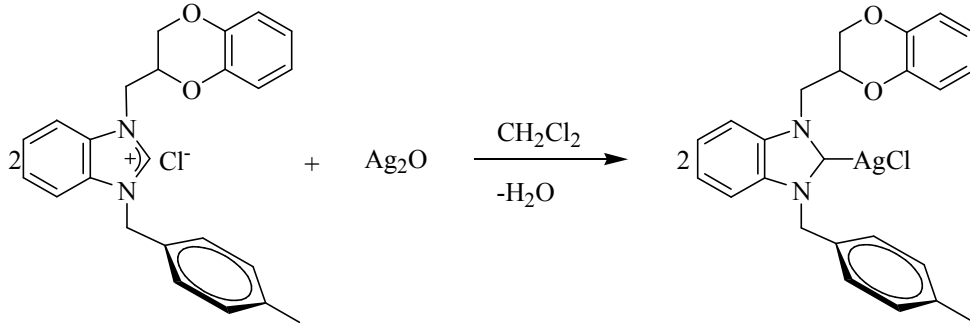
1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilbenzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,27 mmol), Ag₂O (0,15 g / 0,64 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et₂O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 80 (0,51 g), e.n.: 166-167 °C, $\nu_{(CN)}$ = 1454 cm⁻¹. % Element Analizi C₂₃H₂₁AgClN₂O₂: Hesaplanan C: 55.17, H: 4.23, N: 5.59. Bulunan C: 55.14, H: 4.21, N: 5.56.

2.5.15. Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6b



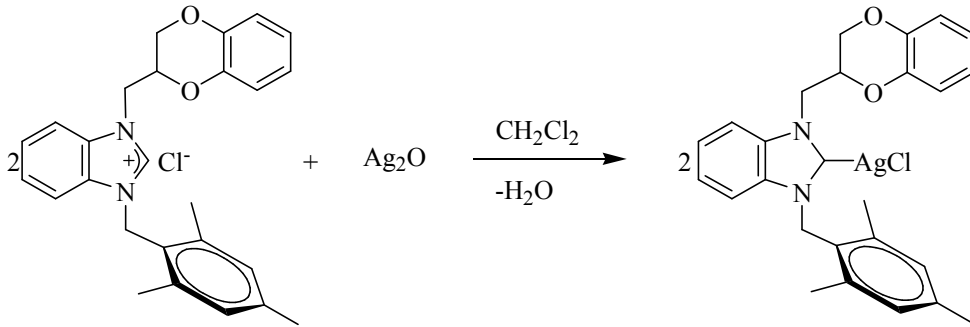
1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,23 mmol), Ag₂O (0,14 g / 0,62 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et₂O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 75 (0,48 g), e.n.: 206-207 °C, $\nu_{(CN)}$ = 1443 cm⁻¹. % Element Analizi C₂₄H₂₃AgClN₂O₂: Hesaplanan C: 56.00, H: 4.50, N: 5.44. Bulunan C: 56.04, H: 4.47, N: 5.41.

2.5.16. Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6c



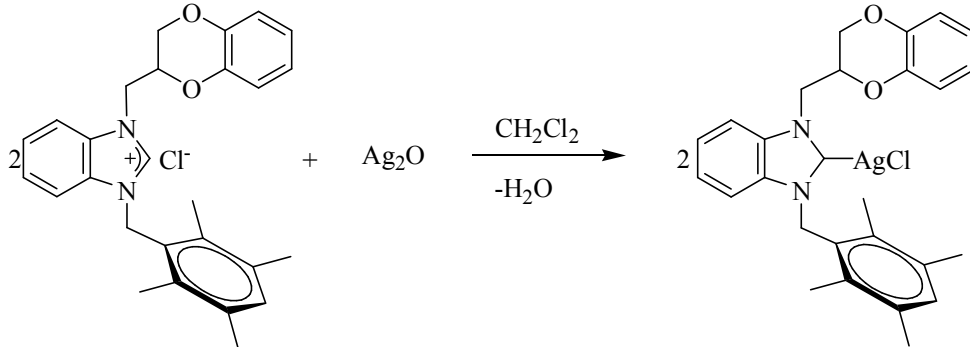
1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,23 mmol), Ag_2O (0,14 g / 0,62 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et_2O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 77 (0,49 g), e.n.: 172-173 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1443 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{AgClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan C: 56.00, H: 4.50, N: 5.44. Bulunan C: 56.03, H: 4.52, N: 5.46.

2.5.17. Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6d



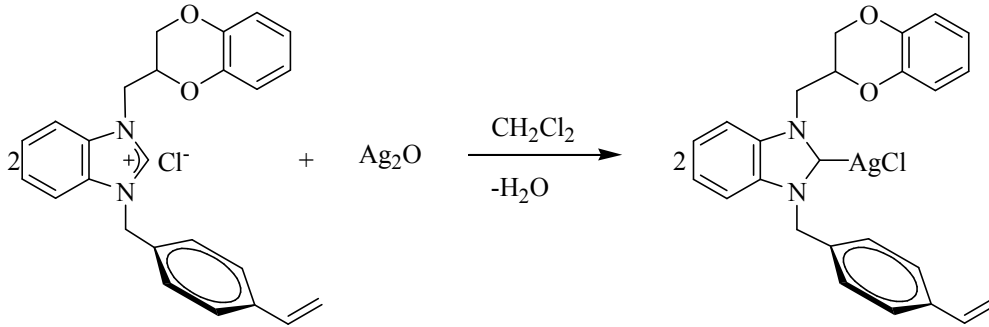
1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (0,45 g / 1,04 mmol), Ag_2O (0,12 g / 0,52 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et_2O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 83 (0,46 g), e.n.: 191-192 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1463 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{AgClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan C: 57.53, H: 5.01, N: 5.89. Bulunan C: 57.54, H: 5.04, N: 5.86.

2.5.18. Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodiyoksolan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6e



1-(2-metil-1,4-benzodiyoksolan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,11 mmol) ile Ag_2O (0,13 g / 0,56 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et_2O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 76 (0,47 g), e.n.: 161-162 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1445 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{AgClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan C: 58.24, H: 5.25, N: 5.03. Bulunan C: 58.26, H: 5.23, N: 5.01.

2.5.19. Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodiyoksolan)-3-(4-vinilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6f

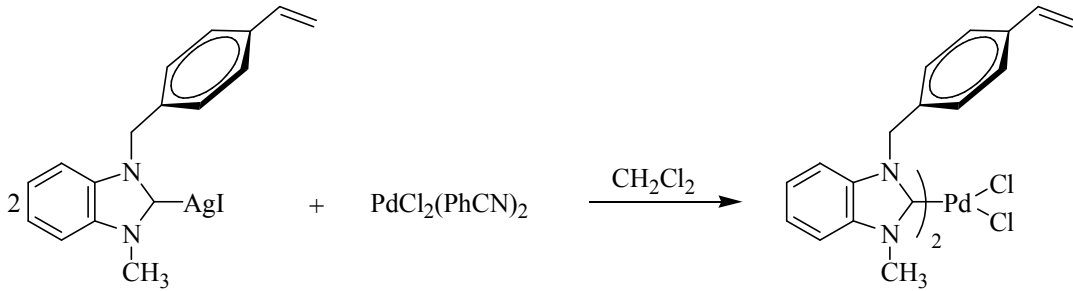


1-(2-metil-1,4-benzodiyoksolan)-3-(4-vinilbenzil)benzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,19 mmol), Ag_2O (0,14 g / 0,60 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et_2O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 71 (0,45 g), e.n.: 142-143 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1445 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{AgClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan C: 57.00, H: 4.40, N: 5.32. Bulunan C: 57.02, H: 4.38, N: 5.31.

2.6. Benzimidazol-2-iliden-palladyum Komplekslerinin Sentezi 7-9

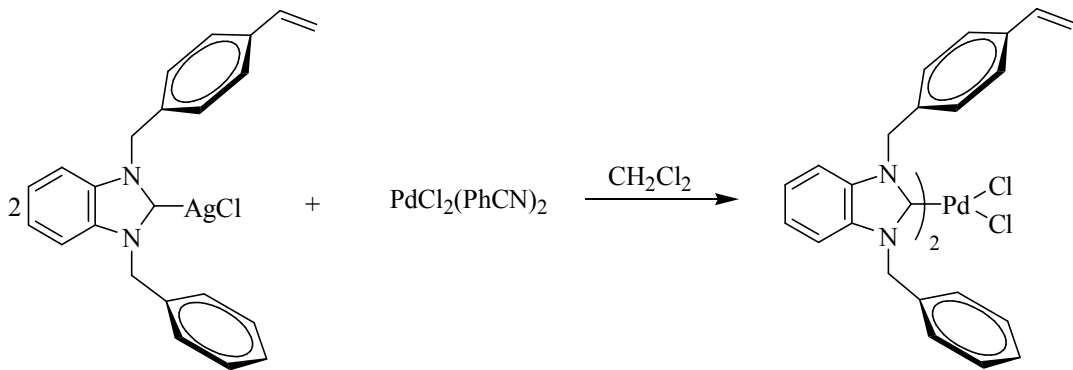
Transmetalasyon yöntemi ile Ag-NHC komplekslerinden Pd-NHC kompleksleri sentezlendi.

2.6.1. Dikloro bis[1-(4-vinilbenzil)-3-(metil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 7a



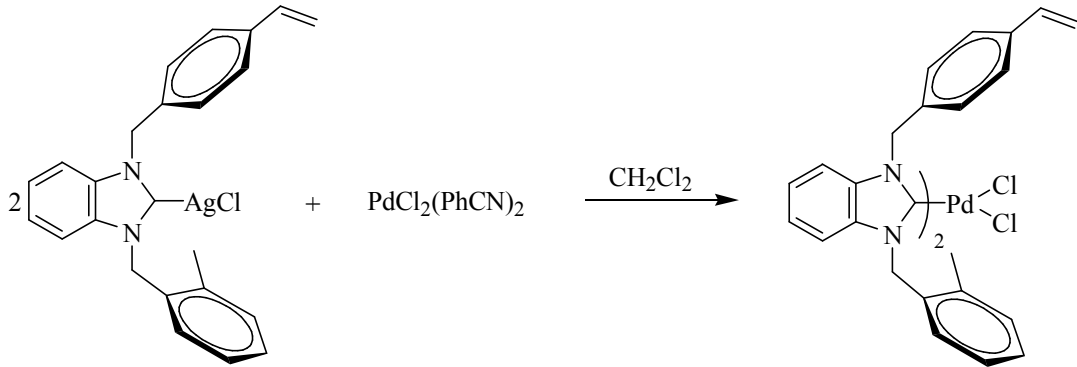
İyodo [1-(4-vinilbenzil)-3-metilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I) (0,23 g / 0,46 mmol) ve PdCl₂(PhCN)₂ (0,09 g / 0,23 mmol) diklorometanda (20 ml) üç gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Gümüş klorür selit üzerinden süzülerek uzaklaştırıldı. Daha sonra DCM'nin de fazlası vakumda uzaklaştırılıp CH₂Cl₂ / Et₂O'de kristallendirildi. Verim: % 85 (0,17 g), e.n.: 206-207 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1446 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₃₄H₃₄N₄PdCl₂: Hesaplanan C: 60.41, H: 5.07, N: 8.24. Bulunan C: 60.42, H: 5.09, N: 8.26.

2.6.2. Dikloro bis[1-(4-vinilbenzil)-3-(benzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 7b



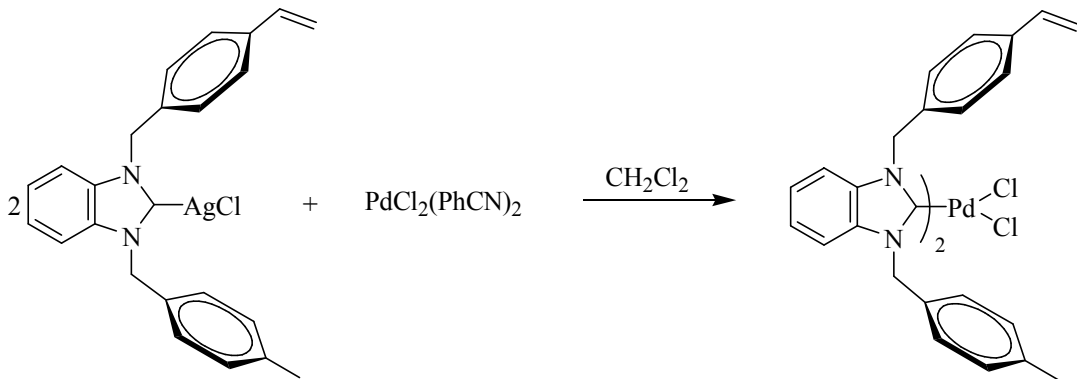
7b bileşiği, kloro [1-(4-vinilbenzil)-3-(benzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş (I)'in (0,22 g / 0,47 mmol) PdCl₂(PhCN)₂ (0,09 g / 0,23 mmol) ile etkileştirilmesi sonucunda **7a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 82 (0,16 g), e.n.: 236-237 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1447 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₄₆H₄₂N₄PdCl₂: Hesaplanan C: 66.71, H: 5.11, N: 6.77. Bulunan C: 66.73, H: 5.09, N: 6.75.

2.6.3. Dikloro bis[1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 7c



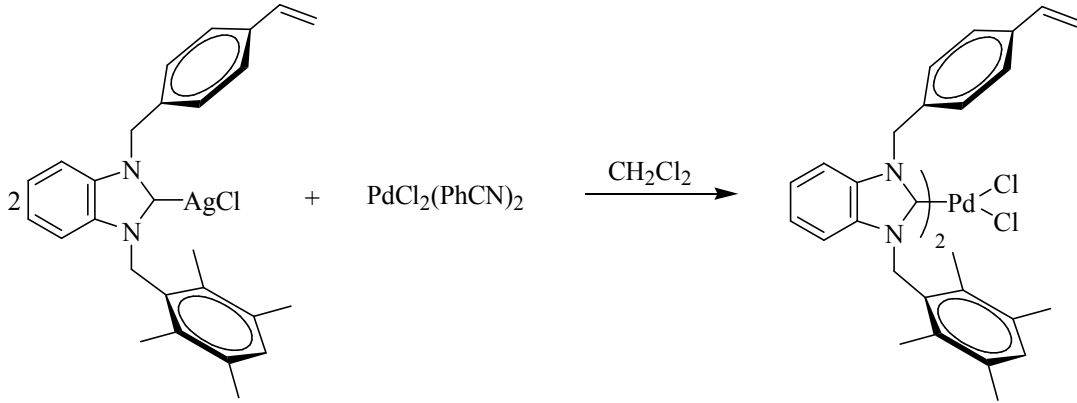
7c bileşiği, kloro [1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I)'in (0,23 g / 0,47 mmol) PdCl₂(PhCN)₂ (0,09 g / 0,23 mmol) ile etkileştirilmesi sonucunda 7a bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: %76 (0,15 g), e.n.: 265-266°C, $\nu_{\text{CN}} = 1439 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₄₈H₄₆N₄PdCl₂: Hesaplanan C: 67.33, H: 5.42, N: 6.54. Bulunan C: 67.35, H: 5.44, N: 6.57.

2.6.4. Dikloro bis[1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] paladyum(II), 7d



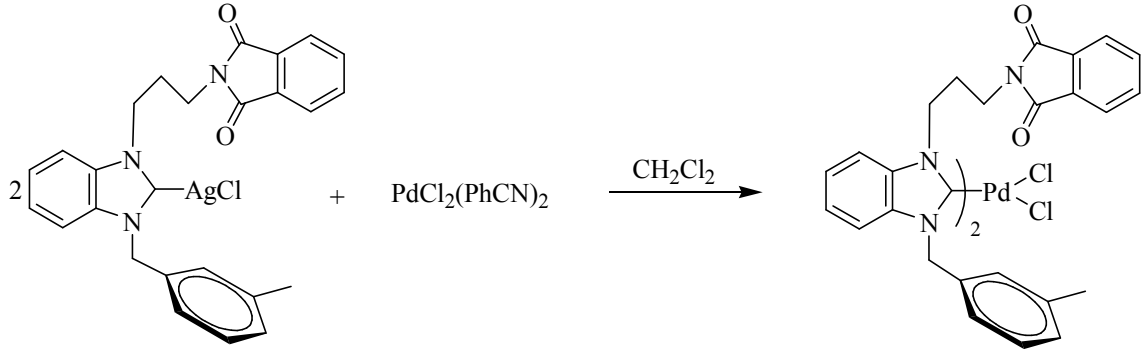
7d bileşiği, kloro [1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I)'in (0,23 g / 0,47 mmol) PdCl₂(PhCN)₂ (0,09 g / 0,23 mmol) ile etkileştirilmesi sonucunda 7a bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 85 (0,17 g), e.n.: 244-245 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1436 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₄₈H₄₆N₄PdCl₂: Hesaplanan C: 67.33, H: 5.42, N: 6.54. Bulunan C: 67.36, H: 5.45, N: 6.55.

2.6.5. Dikloro bis[1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 7e



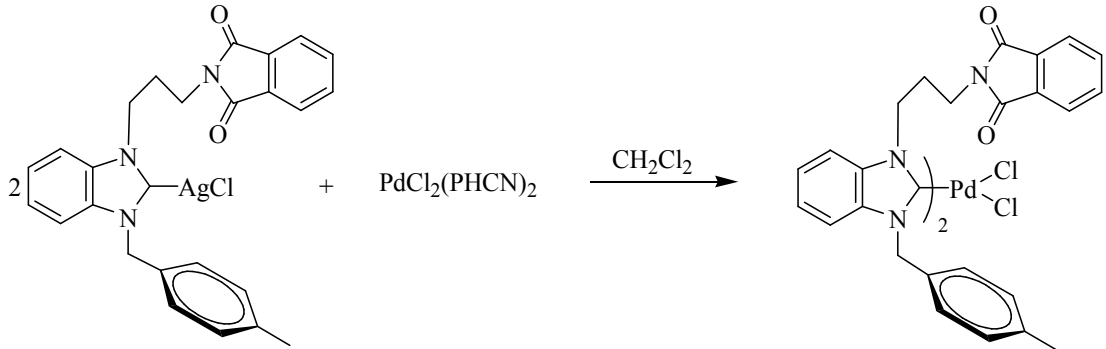
7e bileşiği, kloro [1-(4-vinilbenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I)'in (0,25 g / 0,47 mmol) PdCl₂(PhCN)₂ (0,09 g / 0,23 mmol) ile etkileştirilmesi sonucunda 7a bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: %83 (0,19 g), e.n.: 248-249 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1446 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₅₄H₅₇N₄PdCl₂: Hesaplanan C: 69.04, H: 6.12, N: 5.96. Bulunan C: 69.01, H: 6.10, N: 5.91.

2.6.6. Dikloro bis[1-(N-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 8a



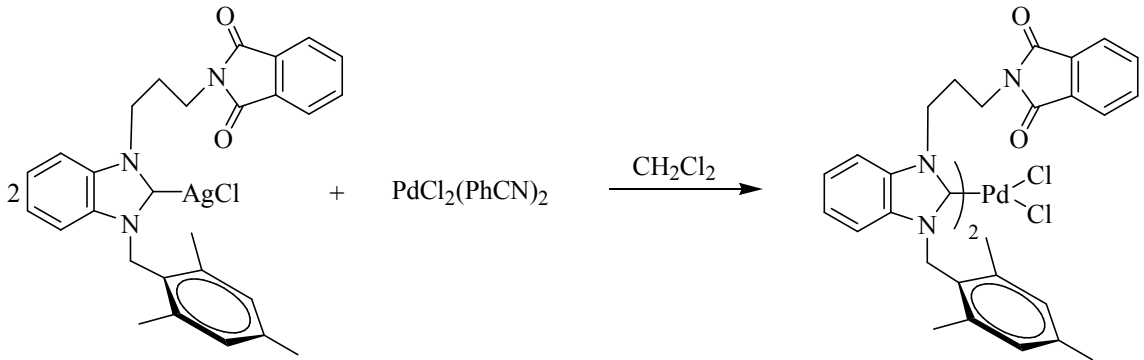
Kloro [1-(N-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I) (0,26 g / 0,47 mmol) ve PdCl₂(PhCN)₂ (0,09 g / 0,23 mmol) diklorometanda (20 ml) üç gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Gümüş klorür selit üzerinden süzülerek uzaklaştırıldı. Daha sonra DCM'nin de fazlası vakumda uzaklaştırılıp CH₂Cl₂ / Et₂O'de kristallendirildi. Verim: % 81 (0,19 g), e.n.: 204-205 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1432 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₅₂H₄₇N₆O₄PdCl₂: Hesaplanan C: 62.63, H: 4.75, N: 8.43. Bulunan C: 62.65, H: 4.73, N: 8.41.

2.6.7. Dikloro bis[1-(*N*-propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 8b



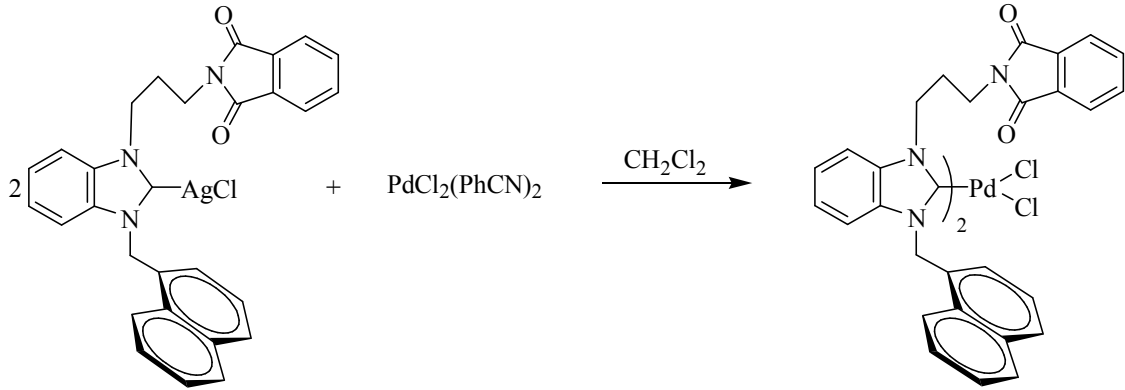
8b bileşiği, kloro [1-(*N*-propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I)'in (0,26 g; 0,47 mmol) PdCl₂(PhCN)₂ (0,09 g; 0,23 mmol) ile etkileştirilmesi sonucunda **8a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 78 (0,18 g), e.n.: 254-255 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1440 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₅₂H₄₇N₆O₄PdCl₂: Hesaplanan C: 62.63, H: 4.75, N: 8.43. Bulunan C: 62.66, H: 4.77, N: 8.45.

2.6.8. Dikloro bis[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 8c



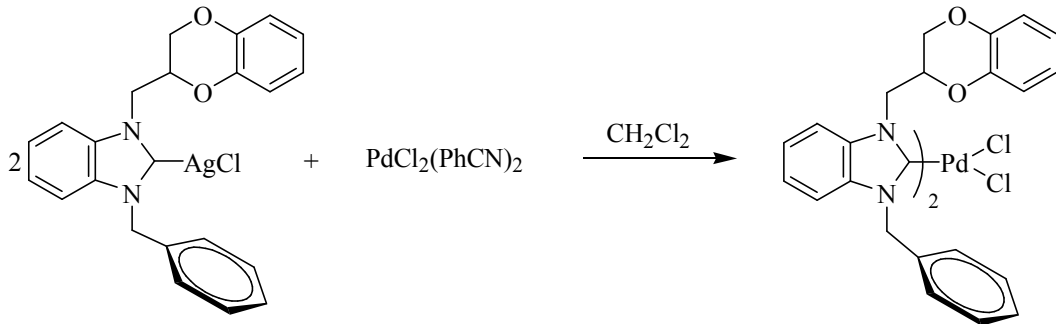
8c bileşiği, kloro [1-(*N*-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I)'in (0,27 g; 0,47 mmol) PdCl₂(PhCN)₂ (0,09 g; 0,23 mmol) ile etkileştirilmesi sonucunda **8a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 87 (0,22 g), e.n.: 276-277 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1429 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₅₆H₅₅N₆O₄PdCl₂: Hesaplanan C: 63.85, H: 5.26, N: 7.98. Bulunan C: 63.82, H: 5.24, N: 7.85.

2.6.9. Dikloro bis[1-(*N*-propilftalimit)-3-naftalenometilbenzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 8d



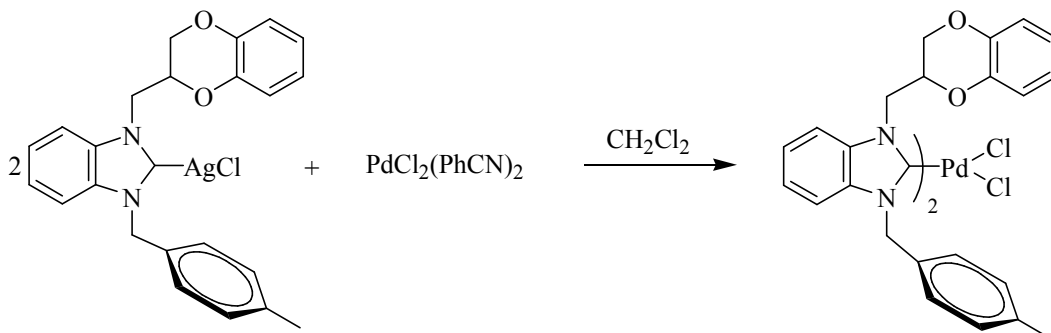
8d bileşiği, kloro [1-(*N*-propilftalimit)-3-(naftalenometil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I)'in (0,28 g; 0,47 mmol), PdCl₂(PhCN)₂ (0,09 g; 0,23 mmol) ile etkileştirilmesi sonucunda **8a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 84 (0,21 g), e.n.: 225-227 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1432 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₅₆H₄₃N₆O₄PdCl₂: Hesaplanan C: 64.59, H: 4.16, N: 8.07. Bulunan C: 64.57, H: 4.13, N: 8.05.

2.6.10. Dikloro bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 9a



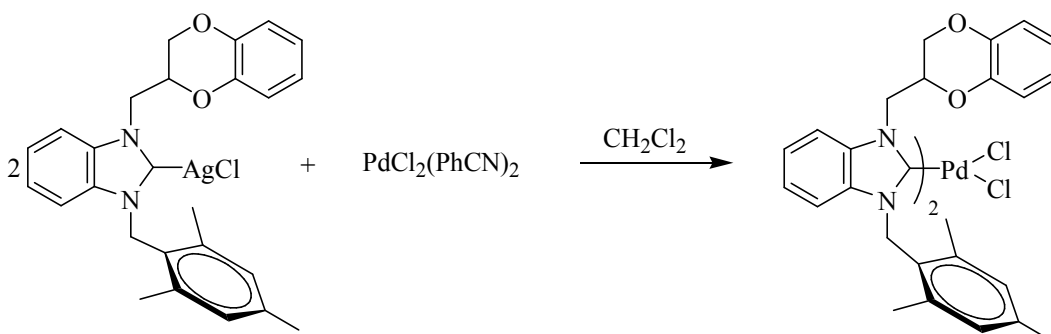
Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I) (0,23 g; 0,47 mmol) ve PdCl₂(PhCN)₂ (0,09 g; 0,23 mmol) diklorometanda (20 ml) üç gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Gümüş klorür selit üzerinden süzülerek uzaklaştırıldı. Daha sonra DCM'nin de fazlası vakumda uzaklaştırılıp CH₂Cl₂/Et₂O'de kristallendirildi. Verim: % 81 (0,17 g), e.n.: 237-238 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1445 \text{ cm}^{-1}$, % Element Analizi C₄₆H₄₂N₄O₄PdCl₂: Hesaplanan C: 61.93, H: 4.74, N: 6.28. Bulunan C: 61.90, H: 4.72, N: 6.30.

2.6.11. Dikloro bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 9b



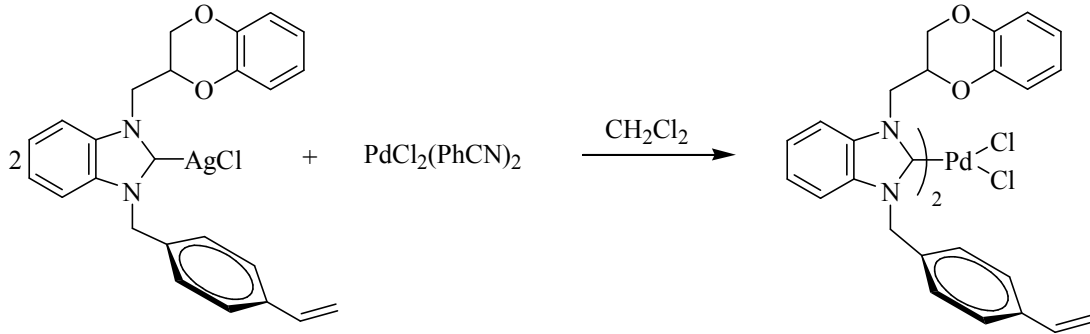
9b bileşiği, kloro [1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I)'in (0,24 g; 0,47 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0,09 g; 0,23 mmol) ile etkileştirilmesi sonucunda **9a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 86 (0,18 g), e.n.: 146-147 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1447 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_4\text{PdCl}_2$: Hesaplanan C: 62.65, H: 5.04, N: 6.09. Bulunan C: 62.63, H: 5.02, N: 6.07.

2.6.12. Dikloro bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 9c



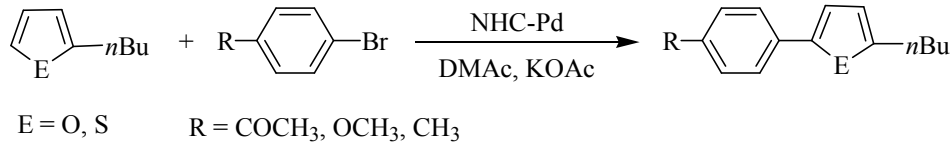
9c bileşiği, kloro [1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I)'in (0,25 g; 0,47 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0,09 g; 0,23 mmol) ile etkileştirilmesi sonucunda **9a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 85 (0,19 g), e.n.: 288-289 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1445 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_4\text{PdCl}_2$: Hesaplanan C: 63.97, H: 5.57, N: 5.74. Bulunan C: 63.94, H: 5.52, N: 5.72.

2.6.13. Dikloro bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-vinilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 9d



9d bileşiği, kloro [1-(4-vinilbenzil)-3-(4-vinilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I)'in (0,25 g; 0,47 mmol) PdCl₂(PhCN)₂ (0,09 g; 0,23 mmol) ile etkileştirilmesi sonucunda **9a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 83 (0,18 g), e.n.: 230-231 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1447 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₅₀H₄₆N₄O₄PdCl₂: Hesaplanan C: 63.60, H: 4.91, N: 5.93. Bulunan C: 63.63, H: 4.92, N: 5.95.

2.7. Arilasyon Eşleşmesi



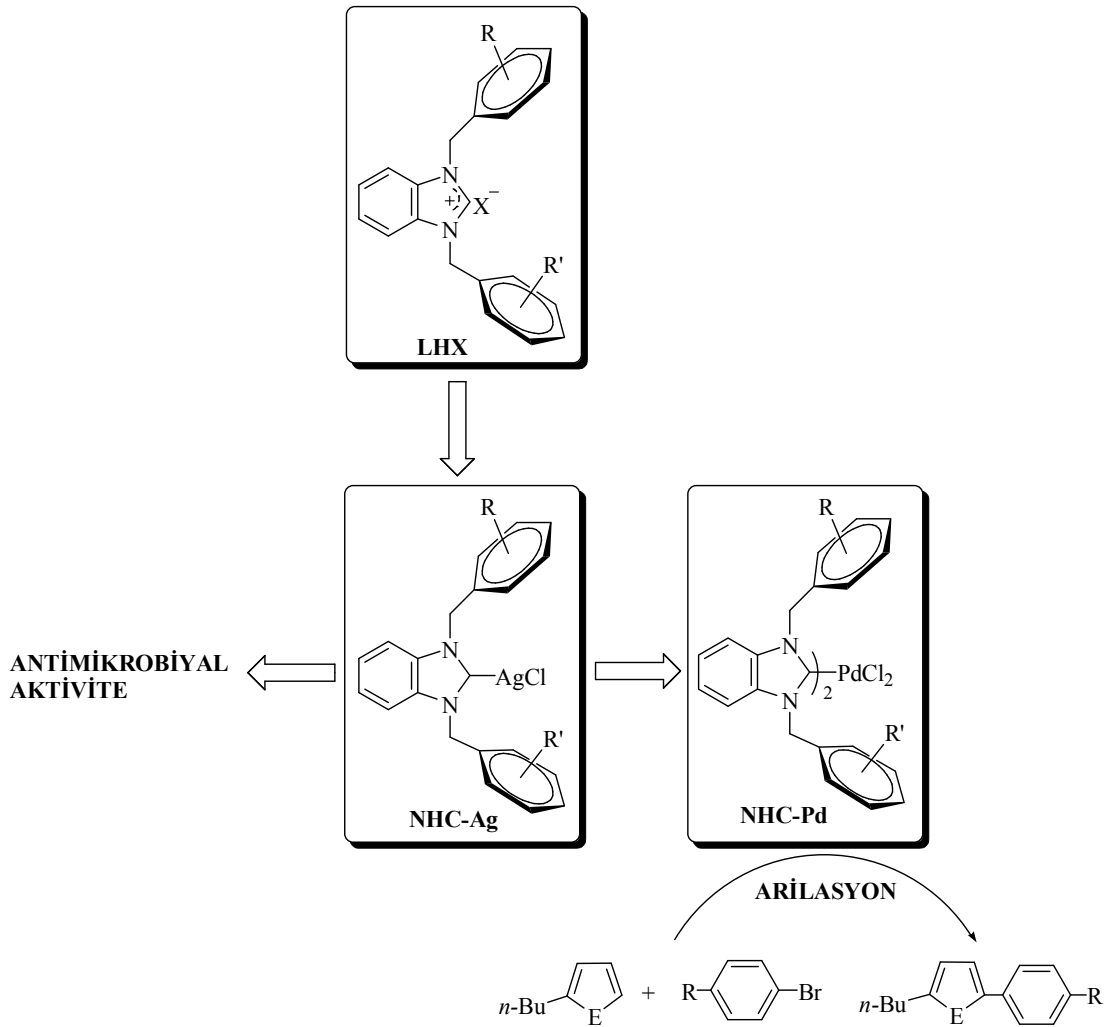
4-n-bütülfuran veya 4-n-bütüliyofen (0.50 mmol), aril bromür (0.25 mmol), KOAc (0.26 mmol) ve Pd-NHC (0.01 mmol) DMAc'de (2 ml) 130°C'de 1 saat karıştırıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün, eter/hekzan (veya pentan) (1:5) karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve yapı analizi NMR, GC ve GC-MS ile yapıldı.

2.8. Ag-NHC Komplekslerinin Antimikrobiyal Aktiviteleri

Ag-NHC kompleksleri 2 ml DMSO'da çözüldü ve derişimleri 800, 400, 200, 100, 50, 25, 12.5, 6.25 µg/ml'e kadar seyreltildi. Bakteri ve mantarların (10⁶ CFU s/ml) standart inoculumları (ekim yapılan miktar) steril plastik halka uçlu özeyele (0.01 ml) agar plaklarına ekim yapıldı. Ekim yapılan tüm plaklar 35 °C'de etüvde, mantarlar için 48 saat, bakteriler için 16-20 saat bekletilmiştir. Minimal inhibitör konsantrasyonu, bakteri ve mantarların çoğalmasını önleyen en düşük derişimlerle belirlenmiştir.

3.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Organik maddeler günlük yaşantımızın ayrılmaz parçası olduğu için yüksek verimle, güvenli ve çevreye zarar vermeyecek şekilde üretilmelidir. Ekonomik ve ekolojik nedenlerle kimyacılar büyük bir baskı altındadır. Temiz teknolojinin oluşturulmasında üç unsur vardır: i) çevre bilincinin uyandırılması, ii) endüstriyel atıkların en aza indirilmesi, iii) etkili ve seçici katalizörler. Katalizörler; ham madde ve enerji kaynaklarını, toksik reaktifleri, yan ve toksik ürünleri minimumda tutarak işletim masraflarını azaltır.



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

Yukarda belirtilen nedenlerden dolayı, bu çalışmada vinil, dioksan ve ftalimit gibi süstitüentler içeren benzimidazolyum tuzları (LHX, karben öncülü ligandlar), NHC-Ag ve NHC-Pd kompleksleri sentezlendi. Yeni ligandların NHC komplekslerinin yapısal özelliklerinde önemli değişikliklere yol açabileceği düşünölmüştür(Şema 3.1).

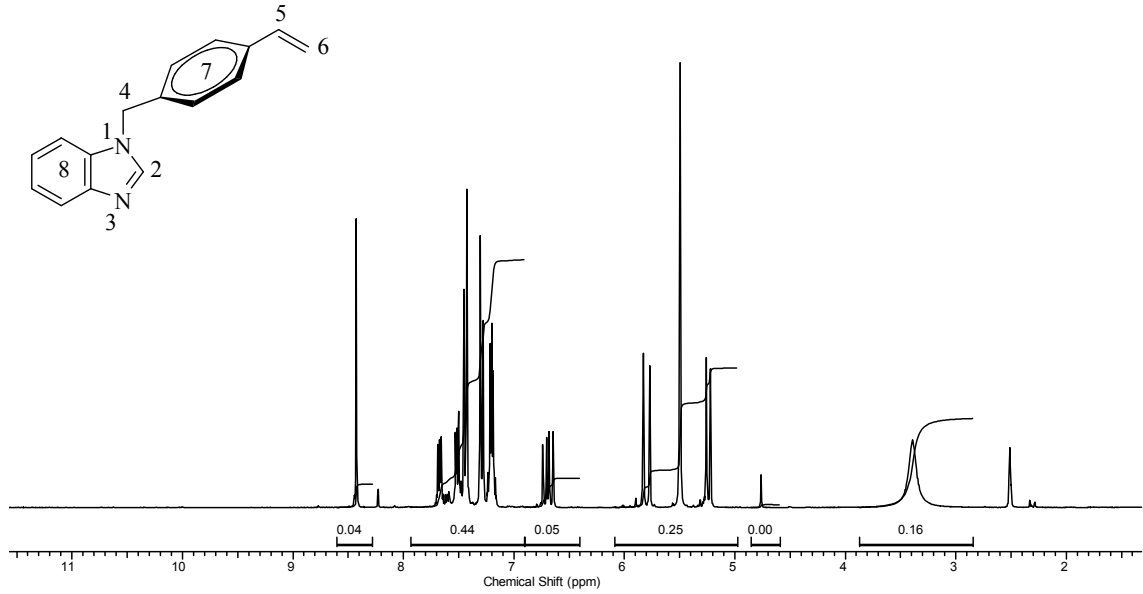
Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar beş başlık altında özetlenebilir:

- i) Vinil, benzodioksan ve ftalimit gibi süstitüent içeren benzimidazolyum tuzları sentezi.
- ii) Sentezlenen karben öncüllerinden Ag-NHC komplekslerinin hazırlanması.
- iii) Sentezlenen Ag-NHC kompleksleri transfer belirteci olarak kullanılarak Pd-NHC komplekslerinin sentezi.
- iv) Pd-NHC komplekslerinin arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi.
- v) Ag-NHC komplekslerinin antimikrobiyal ve antifungal aktivitelerinin incelenmesi.

3.1. N-Fonksiyonelli Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi, 1-3

Çeşitli organik prosesler için sentezlenen azolyum tuzlarının önemi son yıllarda giderek artmaktadır. Bu tuzlar, sentez kolaylığı, hava ve neme karşı kararlı oluşu, katalitik aktivite üzerine etki edebilecek seçicilik ve elektronik özelliklerinin değiştirilebilmesi, sterik etkilerinin arttırılabilmesi gibi özellikleri nedeniyle son derece ilgi çekici konumdadır. Bu nedenlerden dolayı çalışmada, vinil, benzodioksan, ftalimit gibi süstitüentler içeren benzimidazolyum tuzları sentezlenmiştir. Bu tuzların sentezinde kuarternizasyon yöntemi kullanılmıştır.

Benzimidazolün sodyum tuzunun 4-vinilbenzil klorür ile etkileştirilmesinden elde edilen *N*-(4-vinilbenzil)benzimidazol karben öncüllerinin sentezinde kullanılmıştır. Bu bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu şekil 3.1.'de ve spektrum verileri çizelge 3.1'de verilmiştir.



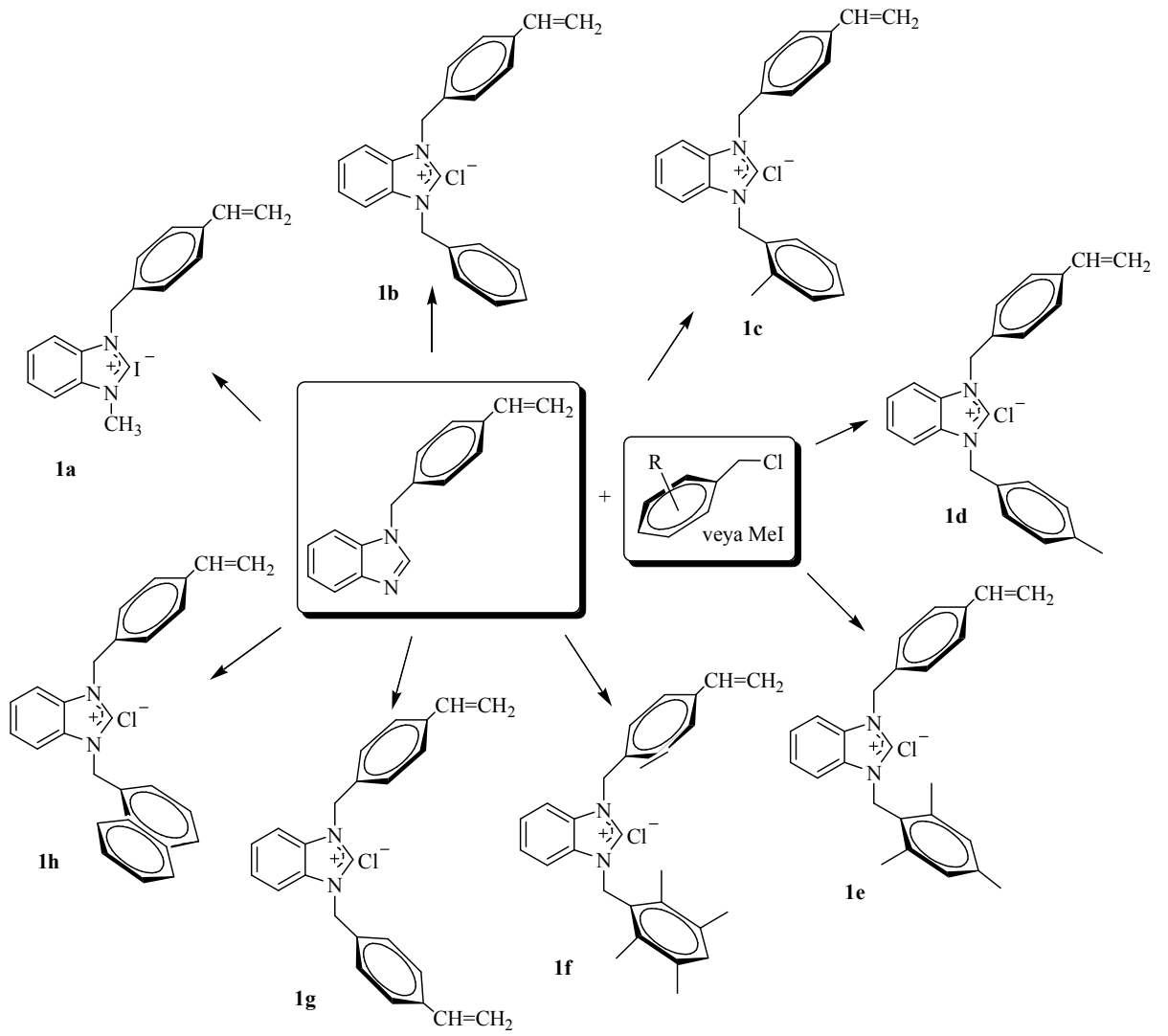
Şekil 3.1. *N*-(4-vinilbenzil)benzimidazol bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

Çizelge 3.1. *N*-(4-vinilbenzil)benzimidazol bileşiğine ait ^1H spektrum verileri.

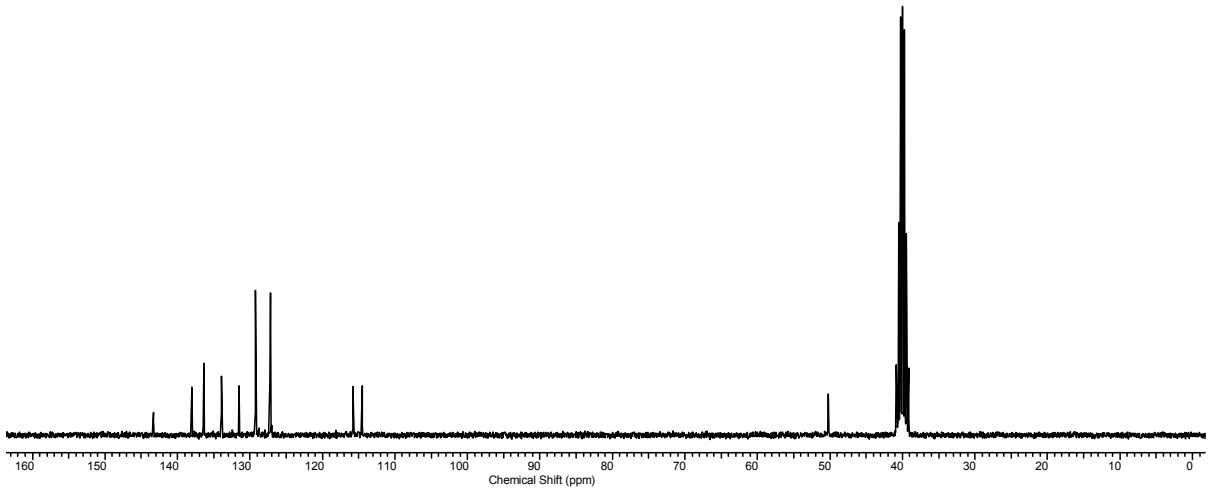
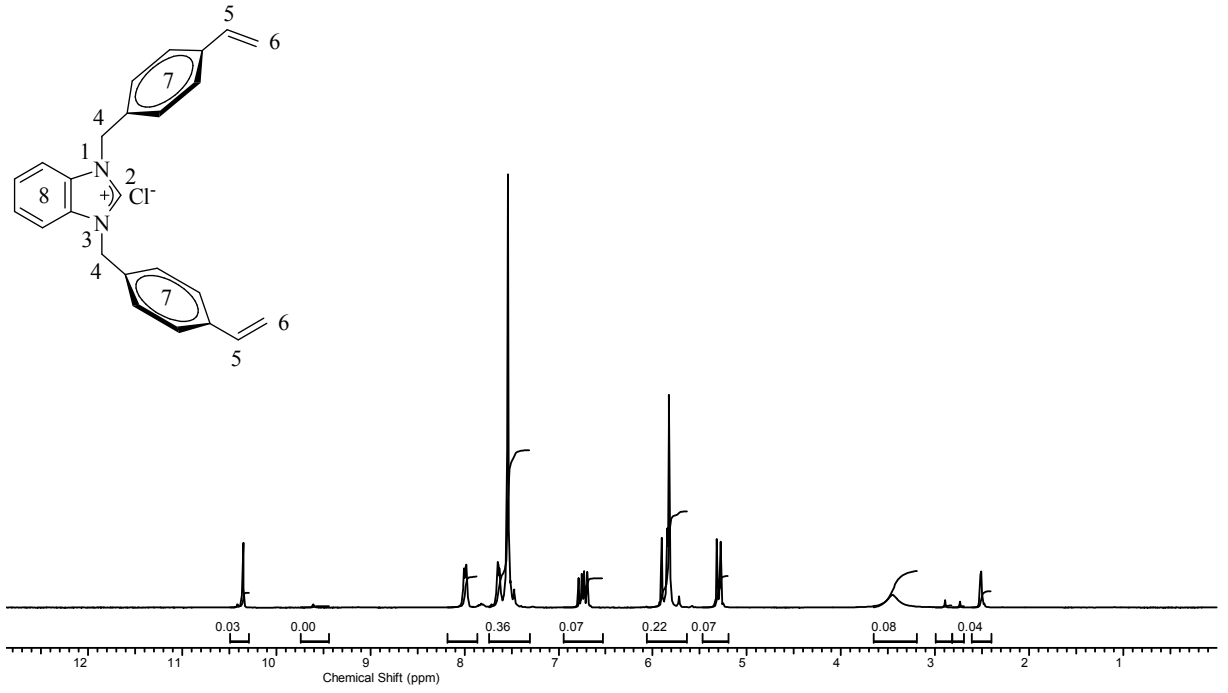
Konum	^1H NMR (δ ppm)	<i>J</i> (Hz)
2	8.43 (s, 1H)	-
4	5.49 (s, 2H)	-
5	6.69 (dd, 1H)	11.1
6	5.22 ve 5.77 (q, 2H)	10.2
7 ve 8	7.16-7.69 (m, 8H)	-

3.1.1. 4-Vinilbenzil sübstitüentli benzimidazolyum tuzları, 1

Benzimidazolün 4-vinilbenzil klorür ile etkileştirilmesinden elde edilen 1-(4-vinilbenzil)benzimidazol'ün çeşitli alkil halojenürlerle tepkimesinden 4-vinilbenzil sübstitüentli benzimidazolyum tuzları sentezlendi (Şema 3.2). Bu tuzların yapıları ^1H NMR, ^{13}C NMR ile aydınlatıldı. **1a** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.2.'de ve bu spektruma ait NMR verileri Çizelge 3.2.'de verilmiştir.



Şema 3.2. 4-Vinilbenzil süstitüentli benzimidazolyum tuzlarının sentezi.



Şekil 3.2. 1g bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.2. 1g bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.35 (s, 1H)	143.3	-
4	5.83 (s, 4H)	50.2	-
5	6.75 (dd, 2H)	114.5	10.5
6	5.28 ve 5.90 (dd, 4H)	136,4	8.7
7 ve 8	7.48-8.01 (m, 12H)	114.5, 115.8, 127.0, 127.1, 127.2, 128.8, 129.2, 131.5, 133.9, 136.4 ve 138.0	-

Diğer tuzlara ait ¹H ve ¹³C NMR spektrum verileri:

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

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 5.40 ve 5.97 (dd, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, *J*: 6.9 Hz); 6.83 (dd, 1H, C₆H₄CH=CH₂, *J*: 10.8 Hz); 5.89 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 4.22 (s, 3H, CH₃); 7.48-8.15 (m, 8H, Ar-H); 10.08 (s, 1H, 2-CH).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 33.9 (CH₃); 50.1 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 114.1, 115.8, 126.6, 126.9, 127.1, 128.3, 129.2, 129.8, 131.1, 132.5, 133.9, 134.9, 136.4 ve 138.3 (Ar-C ve CH=CH₂); 143.5 (2-CH).

1-(4-vinilbenzil)-3-benzilbenzimidazolyum klorür, 1b

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 5.30 ve 5.94 (dd, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, *J*: 8.4 Hz); 6.73 (dd, 1H, C₆H₄CH=CH₂, *J*: 10.8 Hz); 5.87 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 5.84 (s, 2H, CH₂C₆H₅); 7.46-8.64 (m, 13H, Ar-H); 10.65 (s, 1H, 2-CH).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 36.5 (CH₂C₆H₅); 51.5 (CH₂C₆H₄CH=CH₂) 113.8, 115.2, 115.4, 126.1, 126.8, 127.5, 128.3, 128.6, 129.2, 129.4, 129.6, 131.4, 132.1, 132.8, 133.1, 135.8, 138.4, 138.7, 143.8 ve 143.9 (Ar-C ve CH=CH₂); 162.6 (2-CH).

1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1c

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 5.30 ve 5.90 (dd, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, *J*: 11.1 Hz); 6.73 (dd, 1H, C₆H₄CH=CH₂, *J*: 10.8 Hz); 5.86 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 2.36 (s, 3H, CH₂C₆H₄CH₃); 5.84 (s, 2H, CH₂C₆H(CH₃)₄); 7.18-8.03 (m, 12H, Ar-H); 10.11 (s, 1H, 2-CH).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 19.3 (CH₂C₆HCH₃); 49.0 (CH₂C₆HCH₃); 50.2 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 114.5, 115.8, 126.9, 127.1, 127.3, 128.5, 128.8, 129.1, 129.2, 129.3, 131.3, 131.5, 131.9, 132.3, 132.4, 134.0, 136.4, 137.0, 137.1 ve 137.9 (Ar-C ve CH=CH₂); 143.4 (2-CH).

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

^1H NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 5.30 ve 5.90 (dd, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, J : 8.4 Hz); 6.74 (dd, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, J : 10.8 Hz); 5.83 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 2.27 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 5.78 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$); 7.20-8.01 (m, 12H, Ar-H); 10.36 (s, 1H, 2-CH).

^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 21.2 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 50.2 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 50.3 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 113.2, 114.5, 114.6, 115.8, 127.0, 127.1, 127.2, 128.8, 128.9, 130.0, 131.3, 131.4, 131.5, 133.9, 136.4, 138.0 ve 138.7 (Ar-C ve $\text{CH}=\text{CH}_2$); 143.2 (2-CH).

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

^1H NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 5.30 ve 5.88 (dd, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, J : 5.7 Hz); 6.80 (dd, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, J : 8.4 Hz); 5.83 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 2.29 ve 2.30 (s, 9H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3$); 5.73 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3$); 6.98-8.13 (m, 10H, Ar-H); 9.65 (s, 1H, 2-CH).

^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 19.9 ve 21.1 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3$); 45.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3$); 50.2 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 114.5, 115.7, 126.4, 127.0, 127.2, 127.3, 128.8, 129.2, 129.9, 130.0, 131.5, 132.3, 133.9, 134.3, 136.4, 137.8, 138.0, 138.5, 138.9 ve 139.2 (Ar-C ve $\text{CH}=\text{CH}_2$); 142.1 (2-CH).

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

^1H NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 5.28 ve 5.87 (dd, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, J : 10.8 Hz); 6.71 (dd, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, J : 10.8 Hz); 5.80 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 2.20 ve 2.27 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$); 5.73 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$); 7.13-8.21 (m, 9H, Ar-H); 9.54 (s, 1H, 2-CH).

^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 15.9 ve 20.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$); 46.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$); 50.0 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 114.6, 115.7, 127.0, 127.2, 127.3, 128.7, 129.0, 131.5, 132.3, 133.4, 134.3, 134.6, 134.7, 134.9, 136.4 ve 137.8 (Ar-C ve $\text{CH}=\text{CH}_2$); 141.9 (2-CH).

1-(4-vinilbenzil)-3-naftilbenzimidazolyum klorür, 1h

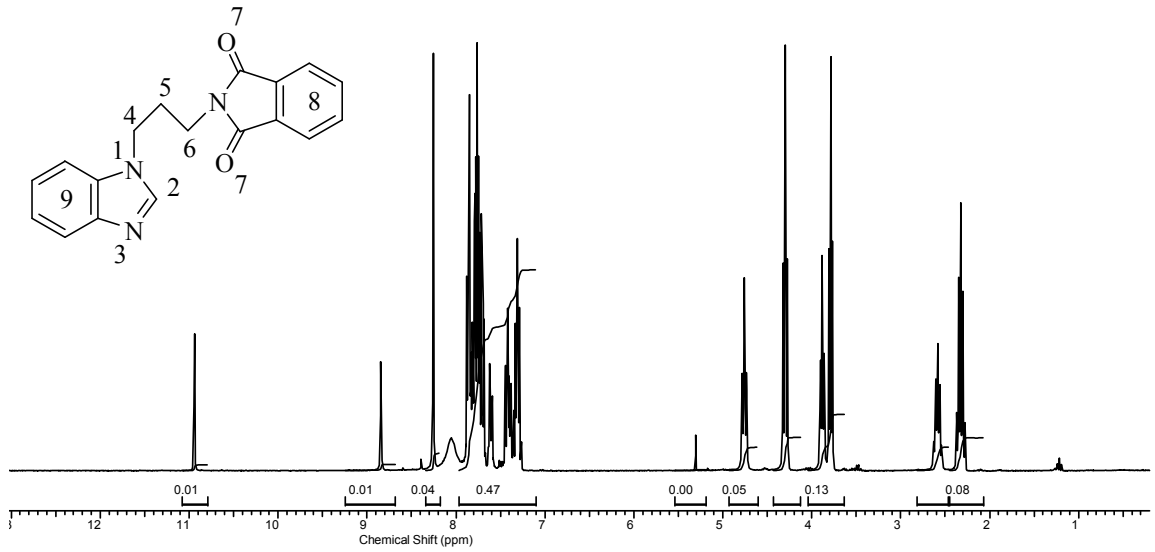
¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 5.25 ve 5.75 (dd, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, *J*: 15.0 Hz); 6.65 (dd, 1H, C₆H₄CH=CH₂, *J*: 15 Hz); 5.80 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 5.73 (s, 2H, CH₂C₁₀H₇); 7.25-8.26 (m, 15H, Ar-H); 11.90 (s, 1H, 2-CH).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 51.4 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 65.9 (CH₂C₁₀H₇); 113.8, 115.2, 116.8, 122.5, 125.3, 126.0, 126.8, 127.0, 127.1, 127.3, 127.7, 128.0, 128.5, 129.2, 129.5, 130.1, 130.6, 131.3, 131.7, 133.2, 133.9, 135.8, 138.4 ve 138.7 (Ar-C ve CH=CH₂); 143.3 (2-CH).

1-(4-vinilbenzil)-3-alkilbenzimidazolyum tuzlarının (**1a-h**) ¹H NMR spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, bu bileşiklere ait asidik hidrojenlerin kimyasal kayma değerleri sırası ile 10.08, 10.65, 10.11, 10.36, 9.65, 9.54, 10.35 ve 11.90 ppm'de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre *N*-atomu üzerindeki alkil grubunun sterik etkisi ve elektron verme özelliği arttıkça yukarı alana kaydığı gözlenmiştir. ¹³C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, 2-karbonuna ait kimyasal kayma değerleri sırası ile 143.5, 143.9, 143.4, 143.2, 142.1, 141.9, 143.3 ve 143.3 ppm'de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki grupların 2-karbonu üzerine belirgin bir etkisi olduğu görülmemektedir.

3.1.2. *N*-propilftalimit substitüentli benzimidazolyum tuzları, 2

Benzimidazol'ün sodyum tuzunun *N*-(3-brompropil)ftalimit ile etkileştirilmesinden elde edilen *N*-(*N*-propilftalimit)benzimidazol karben öncüllerinin sentezinde kullanılmıştır. Bu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu şekil 3.3.'de ve spektrum verileri çizelge 3.3'de verilmiştir.

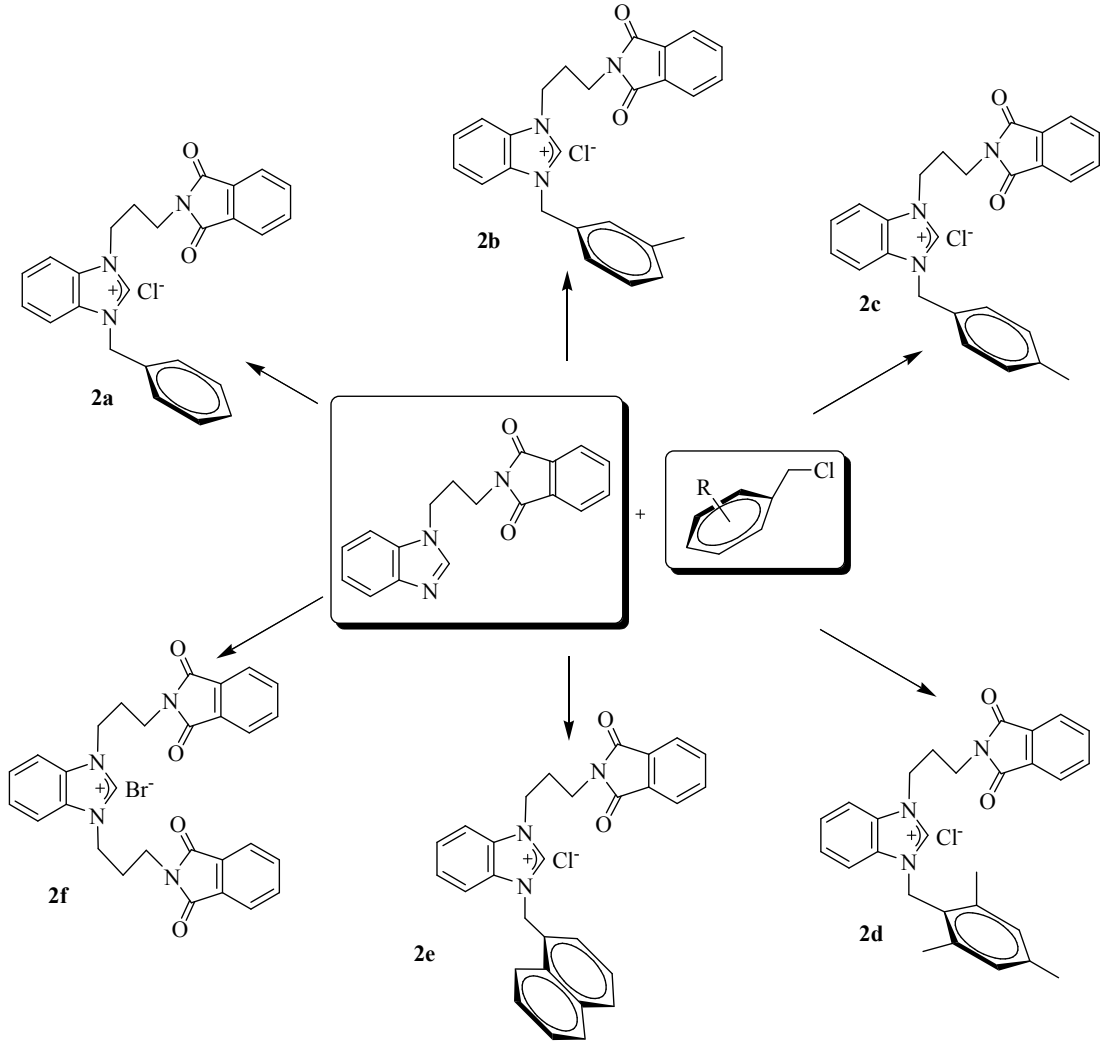


Şekil 3.3. *N*-(*N*-propilftalimit)benzimidazol bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

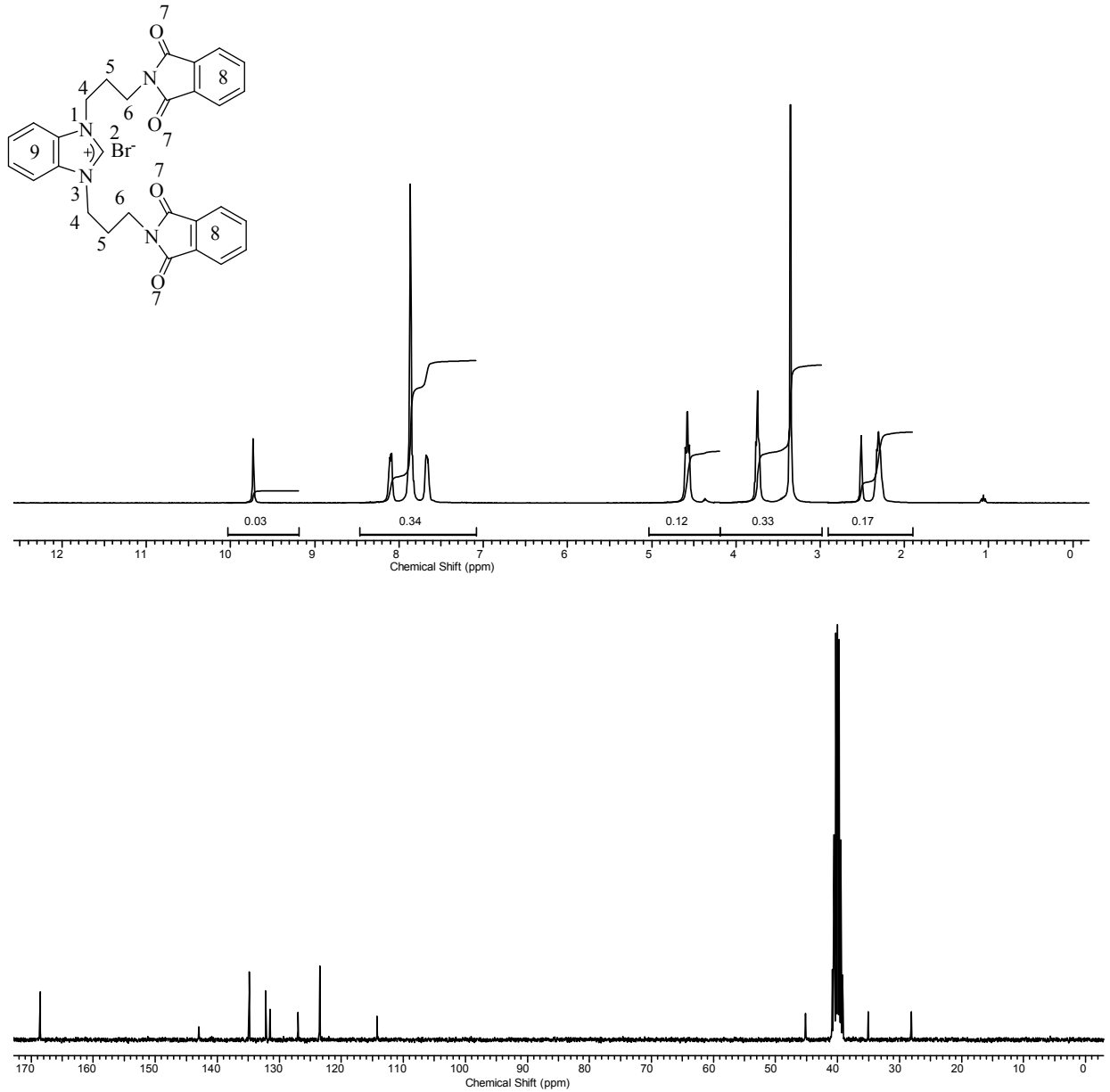
Çizelge 3.3. *N*-(*N*-propilftalimit)benzimidazol bileşiğine ait ^1H spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	<i>J</i> (Hz)
2	10.90 (s, 1H)	-
4ve 6	3.79 ve 4.30 (t, 4H)	7.2
5	2.33 (p, 2H)	7.2
8 ve 9	7.39-7.85 (m, 8H)	-

Benzimidazol'ün *N*-(3-brompropil)ftalimit ile etkileştirilmesinden elde edilen 1-(*N*-propilftalimit)benzimidazol'ün çeşitli alkil halojenürlerle tepkimesinden *N*-propilftalimit sübstütentli benzimidazolyum tuzları sentezlendi (Şema 3.3.). Bu tuzların yapıları ¹H ve ¹³C NMR ile aydınlatıldı. **2f** bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.4.'de ve bu spektrumlara ait NMR verileri Çizelge 3.4.'de verilmiştir.



Şema 3.3. *N*-propilftalimit sübstütentli benzimidazolyum tuzlarının sentezi



Şekil 3.4. 2f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.4. 2f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.73 (s, 1H)	143.0	-
4ve 6	3.74 ve 4.58 (t, 8H)	35.1 ve 45.2	6.0
5	2.31 (t, 4H)	28.2	6.0
7	-	168.6	-
8 ve 9	7.66-8.12 (m, 12H)	114.2, 123.5, 127.0, 131.5, 132.2 ve 134.9	-

Diğer tuzlara ait ¹H ve ¹³C NMR spektrum verileri:

1-(*N*-propilftalimit)-3-benzilbenzimidazolyum klorür, 2a

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 2.60 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 3.88 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 6.3 Hz); 4.76 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 5.92 (s, 2H, CH₂C₆H₅); 7.29-8.03 (m, 13H, Ar-H); 11.44 (s, 1H, 2-CH).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 28.3 (CH₂CH₂CH₂N); 34.7 (CH₂CH₂CH₂N); 45.5 (CH₂CH₂CH₂N); 51.7 (CH₂C₆H₅); 113.1, 113.9, 123.5, 127.3, 128.4, 129.3, 129.4, 131.3, 131.5, 131.8, 132.6 ve 134.3 (Ar-C); 143.1 (2-CH); 162.6 ve 168.3 (C=O).

1-(*N*-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2b

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 2.61 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 3.88 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 6.3 Hz); 4.77 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 2.32 (s, 3H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 5.92 (s, 2H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 7.13-8.05 (m, 12H, Ar-H); 11.35 (s, 1H, 2-CH).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 21.4 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 28.3 (CH₂CH₂CH₂N); 34.7 (CH₂CH₂CH₂N); 45.5 (CH₂CH₂CH₂N); 51.7 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 114.3, 114.4, 123.5, 125.9, 127.1, 127.2, 129.3, 129.4, 129.8, 131.4, 131.5, 132.2, 134.3, 134.9 ve 138.8 (Ar-C); 143.0 (2-CH); 168.3 (C=O).

1-(*N*-propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2c

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 2.59 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 6.9 Hz); 3.87 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 6.3 Hz); 4.76 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 6.9 Hz); 2.30 (s, 3H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 5.85 (s, 2H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 7.14-8.05 (m, 12H, Ar-H); 11.35 (s, 1H, 2-CH).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 21.2 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 28.3 (CH₂CH₂CH₂N); 34.7 (CH₂CH₂CH₂N); 45.5 (CH₂CH₂CH₂N); 51.6 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 113.2, 114.0, 123.5, 127.2, 128.2, 128.5, 129.6, 130.0, 131.2, 131.5, 131.8, 134.3 ve 139.2 (Ar-C); 142.9 (2-CH); 168.3 (C=O).

1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2d

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 2.51 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.5 Hz); 3.66 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 6.3 Hz); 4.54 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.5 Hz); 2.23 ve 2.28 (s, 9H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 5.64 (s, 2H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 7.02-8.18 (m, 10H, Ar-H); 9.11 (s, 1H, 2-CH).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 19.8 ve 21.2 (CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 28.3 (CH₂CH₂CH₂N); 35.1 (CH₂CH₂CH₂N); 45.5 (CH₂CH₂CH₂N); 65.4 (CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 114.2, 114.4, 123.5, 126.1, 127.1, 127.2, 129.9, 131.7, 132.1, 132.2, 134.8, 138.9 ve 139.2 (Ar-C); 141.7 (2-CH); 162.8 ve 168.5 (C=O).

1-(*N*-propilftalimit)-3-naftalenometilbenzimidazolyum klorür, 2e

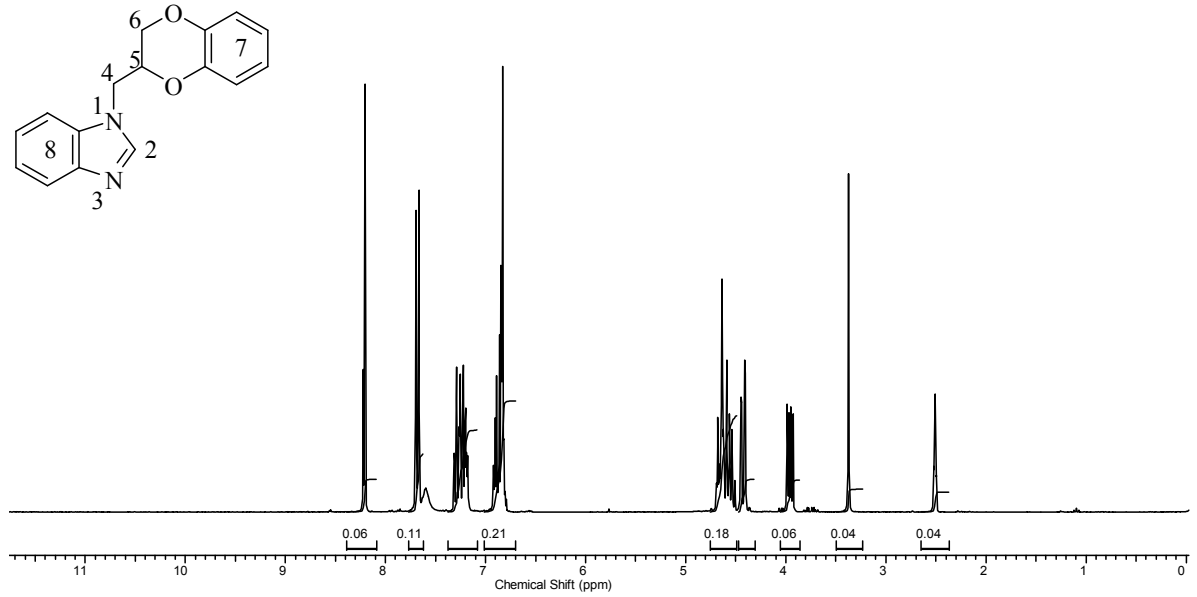
¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 2.58 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 3.86 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 6.3 Hz); 4.75 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 6.38 (s, 2H, CH₂C₁₀H₇); 7.28-8.20 (m, 15H, Ar-H); 11.14 (s, 1H, 2-CH).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 28.3 (CH₂CH₂CH₂N); 34.7 (CH₂CH₂CH₂N); 45.5 (CH₂CH₂CH₂N); 49.8 (CH₂C₆H₅); 113.2, 114.1, 122.4, 123.5, 125.3, 126.6, 127.2, 127.5, 127.6, 127.8, 129.2, 130.2, 130.7, 131.4, 131.7, 133.9 ve 134.2 (Ar-C); 143.5 (2-CH); 168.3 (C=O).

1-(*N*-propilftalimit)-3-alkilbenzimidazolyum tuzlarının (**2a-f**) ¹H NMR spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, bu bileşiklere ait asidik hidrojenlerin kimyasal kayma değerleri sırası ile 11.44, 11.35, 11.35, 9.11, 11.14 ve 9.73 ppm'de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre *N*-atomu üzerindeki alkil grubunun sterik etkisi ve elektron verme özelliği arttıkça yukarı alana kaydığı gözlenmiştir. ¹³C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, 2-karbonuna ait kimyasal kayma değerleri sırası ile 143.1, 143.0, 142.9, 141.7, 143.5 ve 143.0 ppm'de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki grupların 2-karbonu üzerine belirgin bir etkisi görülmemektedir.

3.1.3. 2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli benzimidazolyum tuzları, 3

Benzimidazol'ün sodyum tuzunun 2-brommetil-1,4-benzodioksanile etkileştirilmesinden elde edilen *N*-(2-metil-1,4-benzodioksan)benzimidazol karben öncüllerinin sentezinde kullanılmıştır. Bu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu şekil 3.5.'de ve spektrum verileri çizelge 3.5.'de verilmiştir.

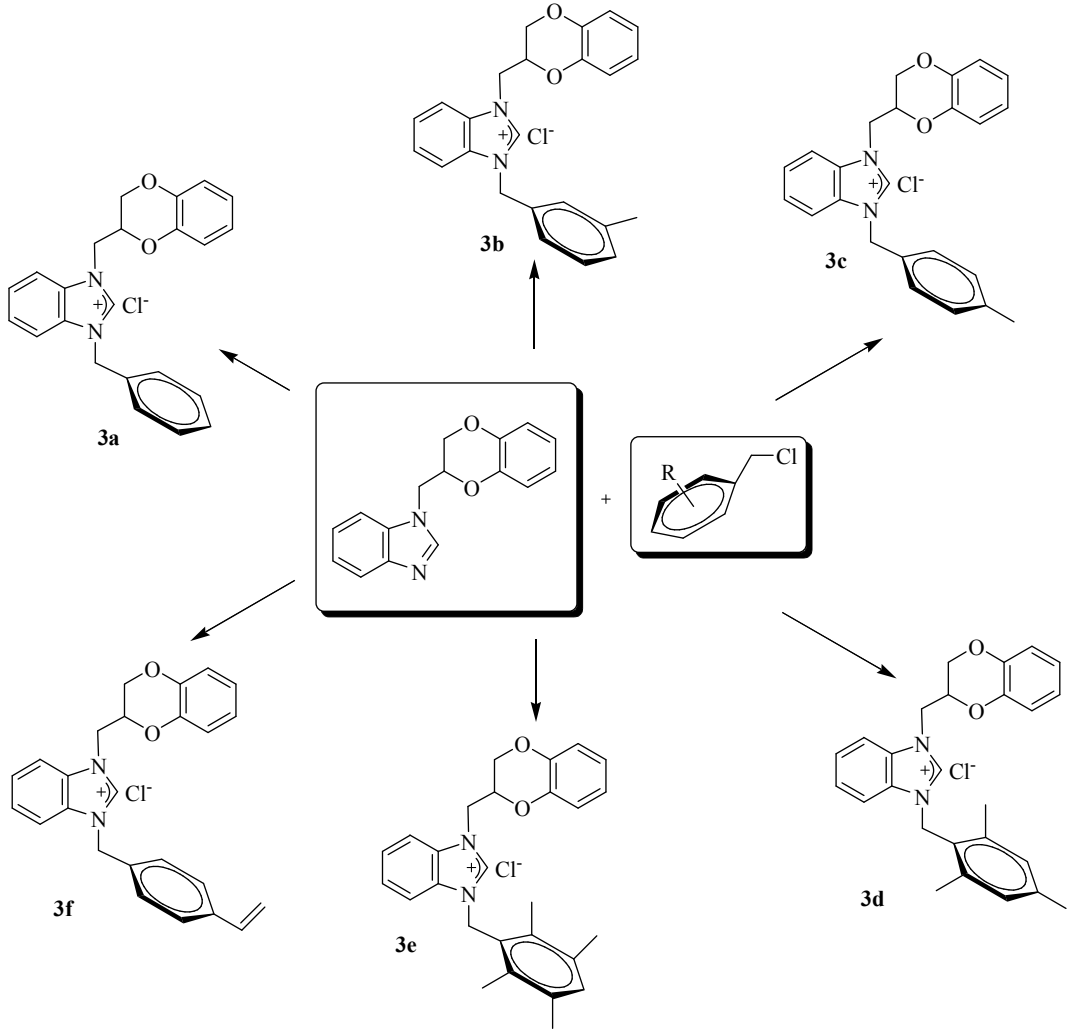


Şekil 3.5. *N*-(2-metil-1,4-benzodioksan)benzimidazol bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

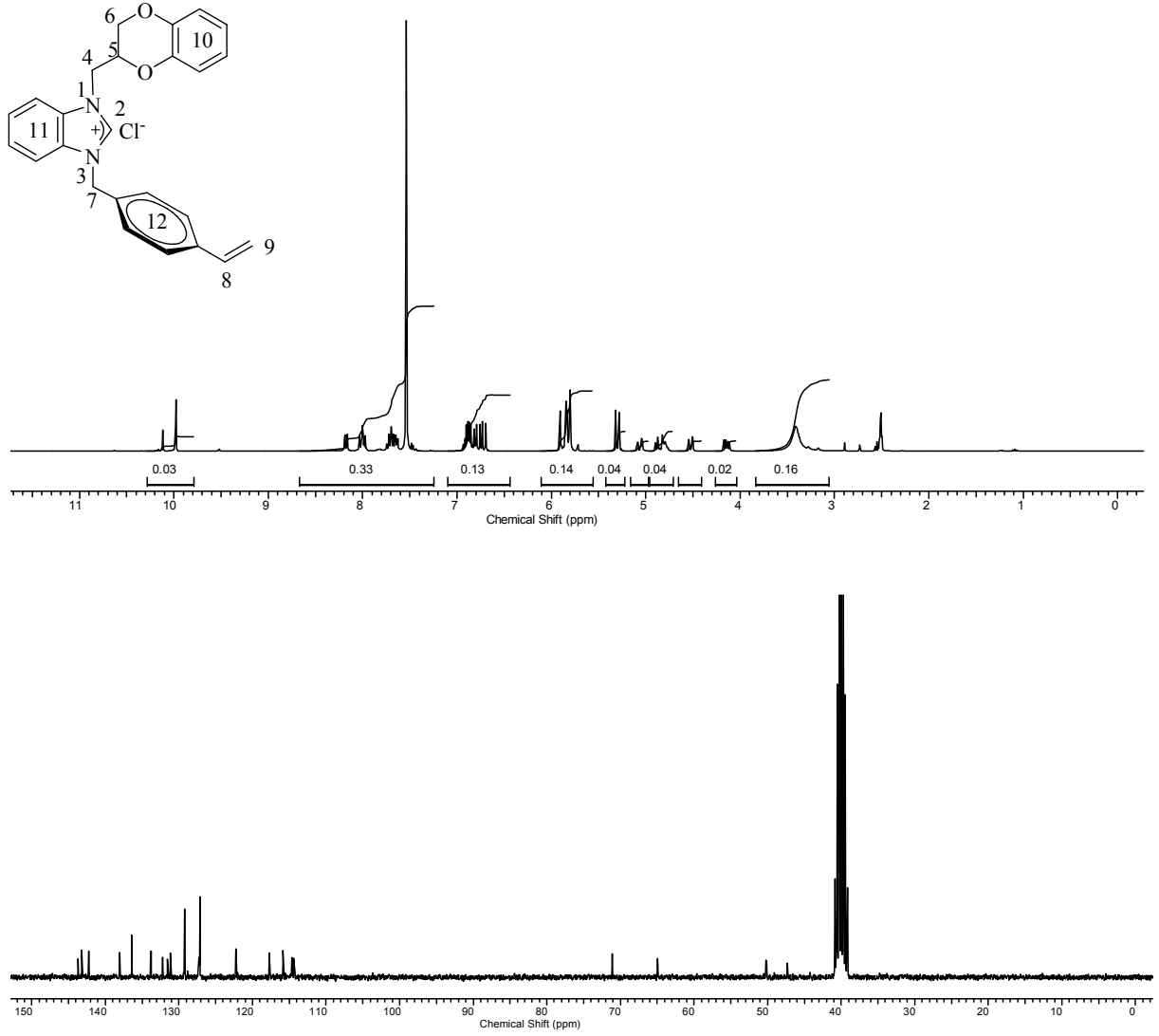
Çizelge 3.5. *N*-(2-metil-1,4-benzodioksan)benzimidazol bileşiğine ait ^1H NMR spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	<i>J</i> (Hz)
2	12.45 (s, 1H)	-
4	4.54 (dd, 2H)	9.6
5	4.57 (m, 1H)	-
6	3.96 (dd, 2H)	9.6
7 ve 8	6.81-8.22 (m, 8H)	-

Benzimidazol'ün 2-brommetil-1,4-benzodioksan ile etkileştirilmesinden elde edilen 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)benzimidazol'ün çeşitli alkil halojenürlerle tepkimesinden 2-metil-1,4-benzodioksan sübstütentli benzimidazolyum tuzları sentezlendi (Şema 3.4). Bu tuzların yapıları ^1H NMR, ^{13}C NMR ile aydınlatıldı. **3f** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.6.'da ve bu spektruma ait NMR verileri Çizelge 3.6.'da verilmiştir.



Şema 3.4. 2-metil-1,4-benzodioksan sübstütentli benzimidazolyum tuzlarının sentezi.



Şekil 3.6. 3f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.6. 3f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.98 (s, 1H)	143.2	-
4	4.88 ve 5.06 (dd, 2H)	64.9	11.7
5	4.85 (m, 1H)	50.2	-
6	4.14 ve 4.53 (dd, 2H)	47.3	9.3
7	5.83 (s, 2H)	71.1	7.0
8	6.74 (dd, 1H)	114.4	10.5
9	5.30 ve 5.88 (dd, 2H)	136.4	10.5
10,11,12	6.81-8.19 (m, 12H)	114.5, 114.7, 115.8, 117.6, 122.2, 127.1, 127.3, 128.8, 129.2, 129.3, 131.1, 131.5, 132.2, 133.8, 138.0, 142.3	-

Diğer tuzlara ait ¹H ve ¹³C NMR spektrum verileri:

1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilbenzimidazolyum klorür, 3a

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 4.33 ve 4.54 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 9.3 Hz); 4.93 (m, 1H, OCH₂CHO); 4.92 ve 5.40 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*:9.6 Hz); 5.82 (s, 2H, CH₂C₆H₅); 6.69-7.70 (m, 13H, Ar-H); 11.48 (s, 1H, 2-CH).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 47.7 (OCH₂CH(CH₂)O); 51.8 (OCH₂CH(CH₂)O); 64.8 (OCH₂CH(CH₂)O); 72.2 (CH₂C₆H₅); 113.4, 113.8, 114.1, 117.4, 117.7, 122.1, 127.2, 127.8, 128.3, 129.3, 129.4, 129.5, 130.7, 132.3, 132.5, 141.4, 142.4 ve 142.8 (Ar-C); 143.4 (2-CH).

1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3b

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 4.34 ve 4.54 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 6.3 Hz); 5.00 (m, 1H, OCH₂CHO); 4.95 ve 5.60 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 6.3 Hz); 2.33 (s, 3H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 5.76 (s, 2H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 6.83-7.70 (m, 12H, Ar-H); 11.40 (s, 1H, 2-CH).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 21.4 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 47.7 (OCH₂CH(CH₂)O); 51.8 (OCH₂CH(CH₂)O); 64.8 (OCH₂CH(CH₂)O); 72.2 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 113.4, 114.1, 117.4, 122.1, 125.2, 126.6, 127.2, 128.7, 128.9, 129.3, 130.1, 130.8, 131.8, 132.1, 132.5, 139.5 ve 141.4 (Ar-C); 142.9 (2-CH).

1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3c

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 4.35 ve 4.54 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 9.6 Hz); 4.97 (m, 1H, OCH₂CHO); 4.92 ve 5.47 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 9.6 Hz); 2.32 (s, 3H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 5.70 (s, 2H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 6.68-8.95 (m, 12H, Ar-H); 11.46 (s, 1H, 2-CH).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 21.2 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 47.7 (OCH₂CH(CH₂)O); 51.7 (OCH₂CH(CH₂)O); 64.8 (OCH₂CH(CH₂)O); 72.2 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 111.2, 113.4, 114.0, 117.4, 118.4, 121.7, 122.1, 124.6, 127.2, 128.3, 129.1, 130.2, 131.0, 132.5, 138.7, 139.6, 141.4 ve 142.9 (Ar-C); 143.2 (2-CH).

1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3d

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ : 4.07 ve 4.45 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 9.6 Hz); 4.75 (m, 1H, OCH₂CHO); 4.78 ve 4.99 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 9.6 Hz); 2.27 ve 2.31 (s, 9H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 5.70 (s, 2H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 6.58-8.21 (m, 10H, Ar-H); 9.62 (s, 1H, 2-CH).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ : 19.8 ve 21.2 (CH₂C₆H₄(CH₃)₃); 45.6 (OCH₂CH(CH₂)O); 47.0 (OCH₂CH(CH₂)O); 64.8 (OCH₂CH(CH₂)O); 71.0 (CH₂C₆H₄(CH₃)₃); 114.3, 114.7, 114.9, 117.4, 117.7, 122.3, 126.1, 126.5, 127.4, 130.0, 131.0, 131.9, 132.2, 138.6, 139.1, 139.3, 141.2 ve 142.1 (Ar-C); 143.2 (2-CH).

1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür,

3e

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ : 4.31 ve 4.52 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 9.3 Hz); 4.85 (m, 1H, OCH₂CHO); 5.61 ve 5.72 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 9.3 Hz); 2.25 ve 2.30 (s, 12H, CH₂C₆H(CH₃)₄); 5.89 (s, 2H, CH₂C₆H(CH₃)₄); 6.52-7.97 (m, 9H, Ar-H); 10.06 (s, 1H, 2-CH).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ : 16.1 ve 20.6 (CH₂C₆H(CH₃)₄); 47.7 (OCH₂CH(CH₂)O); 48.0 (OCH₂CH(CH₂)O); 65.7 (OCH₂CH(CH₂)O); 71.9 (CH₂C₆H(CH₃)₄); 112.9, 113.8, 114.6, 117.1, 117.7, 121.9, 122.1, 126.9, 127.2, 127.8, 131.0, 131.8, 132.5, 133.5, 133.9, 135.1, 141.2 ve 142.0 (Ar-C); 143.0 (2-CH).

1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-alkilbenzimidazolyum tuzlarının (**3a-f**) ¹H NMR spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, bu bileşiklere ait asidik hidrojenlerin kimyasal kayma değerleri sırası ile 11.48, 11.40, 11.46, 9.62, 10.06 ve 9.98 ppm de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre *N*-atomu üzerindeki alkil grubunun sterik etkisi ve elektron verme özelliği arttıkça yukarı alana kaydığı gözlenmiştir. ¹³C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, 2-karbonuna ait kimyasal kayma değerleri sırası ile 143.4, 142.9, 143.2, 143.2, 143.0 ve 143.2 ppm'de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki grupların 2-karbonu üzerine belirgin bir etkisi görülmemektedir.

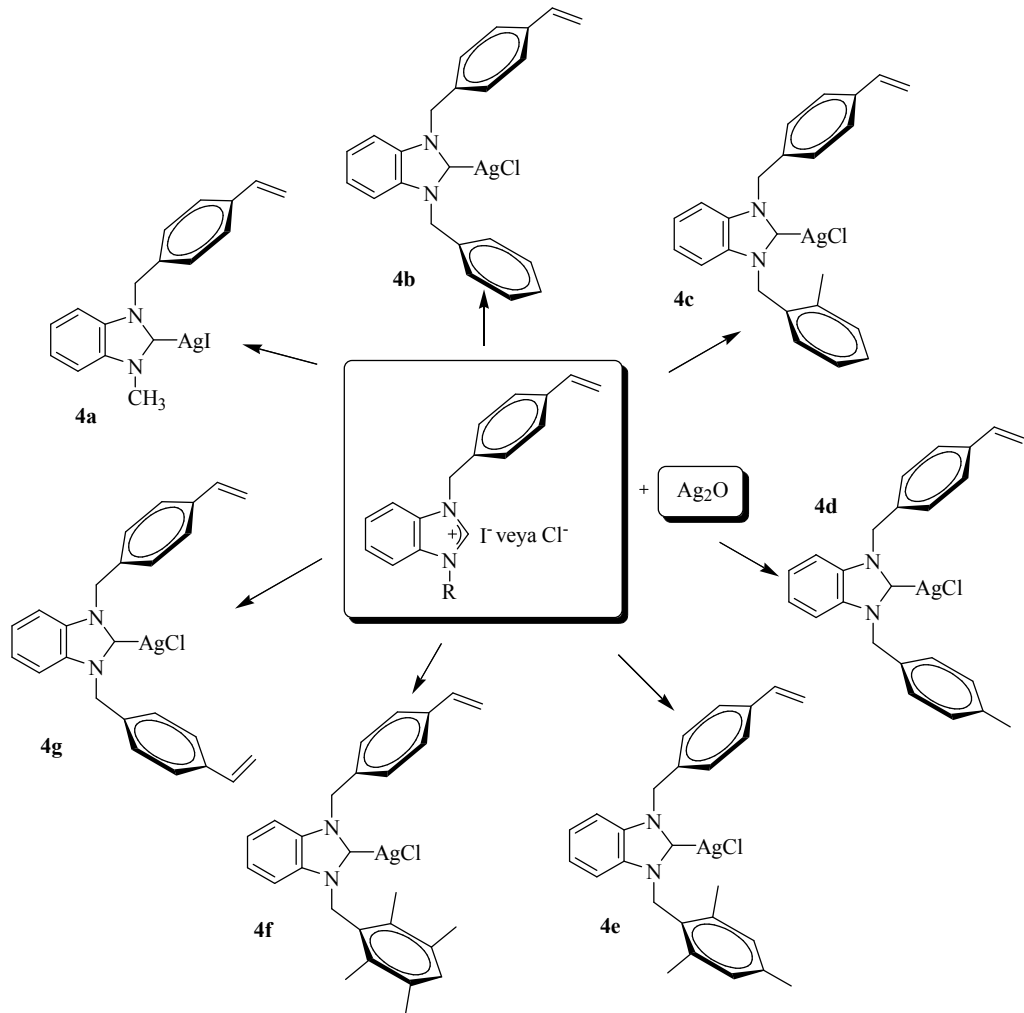
3.2. Ag-NHC Komplekslerinin Sentezi, 4-6

Gümüş-NHC kompleksleri: i) gümüş tuzları ile serbest karbenlerin reaksiyonu (Ag-NHC komplekslerinin ilk sentez yöntemleri), ii) azolyum tuzları ile gümüş tuzlarının reaksiyonu ve iii) azolyum tuzlarının Ag_2O , Ag_2CO_3 ve $AgOAc$ gibi gümüş bileşikleri ile reaksiyonunda sentezlenebilmektedir. Gümüş-NHC kompleksleri iki önemli kullanım alanlarından dolayı büyük ilgi çekmektedir: i) Tıbbi uygulama alanları. ii) NHC-gümüş bağındaki σ -bağının(d) π -geri bağına (b) oranının (d/b) yüksek olmasından dolayı çeşitli metal komplekslerinin (M: Au, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Ir) sentezinde transfer belirteci olarak oldukça sık kullanılması.

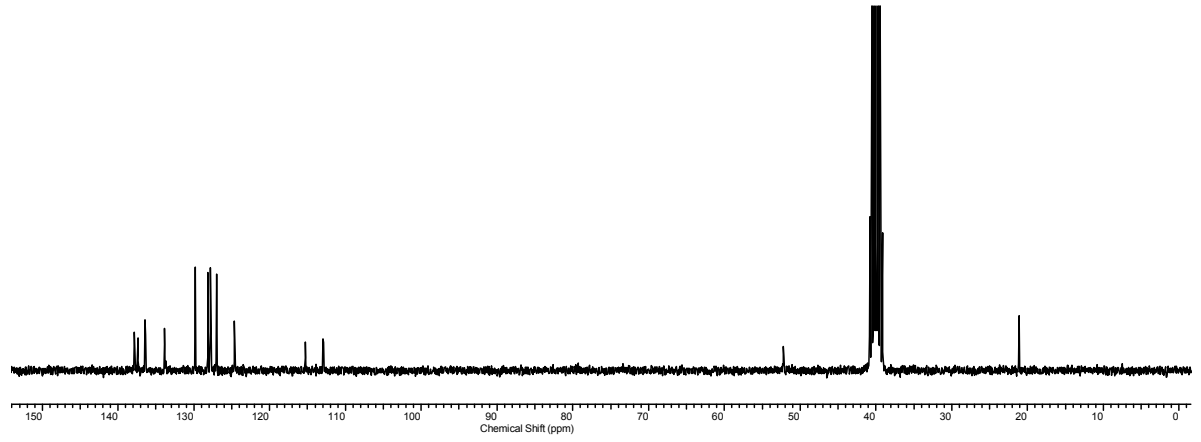
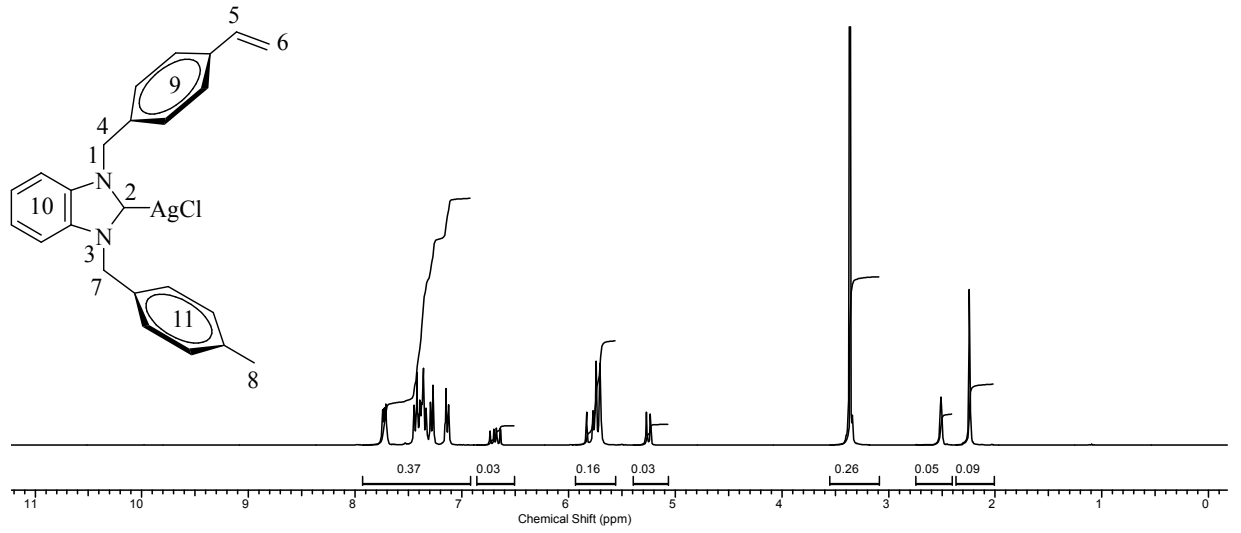
Bu çalışmada, sentezlenen Ag-NHC kompleksleri hem antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesinde ve hem de Pd-NHC komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır.

3.2.1. 4-vinilbenzil sübstitüentli Ag-NHC kompleksleri, 4

4-vinilbenzil sübstitüentli benzimidazolyum tuzları (**1a-g**), diklorometan içerisinde Ag_2O bileşiğiyle karanlık ortamda etkileştirerek çeşitli Ag-NHC kompleksleri (**4a-g**) sentezlendi (Şema 3.5). Sentezlenen bu komplekslerinin yapıları 1H ve ^{13}C NMR ile aydınlatıldı. **4d** bileşiğine ait 1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.7'de ve bu spektrumlara ait NMR verileri Çizelge 3.7'de verilmiştir.



Şema 3.5. 4-vinilbezil süstitüentli Ag-(NHC) komplekslerinin sentezi



Şekil 3.7. 4d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.7. 4d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
4	5.75 (s, 2H)	52.1	-
5	6.69 (dd, 1H)	114.8	7.2
6	5.25 ve 5.83 (dd, 2H)	136.0	10.8
7	5.71 (s, 3H)	52.2	-
8	2.24 (s, 3H)	21.13	-
9, 10, 11	6.69-8.18 (m, 10H)	112.9, 124.5, 126.5, 126.7, 126.9, 128.5, 131.0, 132.6, 133.8, 134.2, 135.5 ve 137.9	-

Diğer komplekslere ait ¹H ve ¹³C NMR spektrum verileri:

İyodo [1-(4-vinilbenzil)-3-metilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 4a

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 5.23 ve 5.81 (dd, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, *J*: 9.6 Hz); 6.65 (dd, 1H, C₆H₄CH=CH₂, *J*: 11.4 Hz); 5.69 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 4.02 (s, 3H, CH₃); 7.21 ve 7.77(m, 8H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 36.1 (CH₃); 52.0 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 112.5, 115.3, 115.6, 124.4, 124.5, 125.8, 126.3, 126.9, 127.4, 128.2, 129.6, 133.6, 134.6, 136.4, 136.6, 137.2, 137.4 ve 138.0 (Ar-C ve CH=CH₂); 189.0 (C-Ag).

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

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 5.29 ve 5.77 (dd, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, *J*: 8.1 Hz); 6.65 (dd, 1H, C₆H₄CH=CH₂, *J*: 8,4 Hz); 5.71 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 5.67 (s, 2H, CH₂C₆H₅); 7.16-7.43 (m, 13H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 53.4 (CH₂C₆H₅); 53.6 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 112.2, 114.8, 115.1, 124.5, 125.0, 126.3, 126.9, 127.2, 127.5, 128.6, 129.2, 129.4, 133.9, 134.2, 134.8, 135.2, 136.0, 136.1, 137.9 ve 138.5 (Ar-C ve CH=CH₂).

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

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 5.28 ve 5.78 (dd, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, *J*: 11.1 Hz); 6.67 (dd, 1H, C₆H₄CH=CH₂, *J*: 10.8 Hz); 5.73 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 2.42 (s, 3H, CH₂C₆H₄CH₃); 5.66 (s, 2H, CH₂C₆H(CH₃)₄); 7.01-7.53 (m, 12H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 19.7 (CH₂C₆H₄CH₃); 51.6 (CH₂C₆HCH₃); 53.5 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 112.2, 114.8, 124.5, 126.5, 126.7, 126.9, 127.4, 128.5, 131.0, 132.6, 133.8, 134.2, 135.5, 136.0, 137.9 ve 143.4 (Ar-C ve CH=CH₂).

Kloro [1-(4-vinilbenzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 4e
¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 5.25 ve 5.82 (dd, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, *J*: 10.8 Hz); 6,65 (dd, 1H, C₆H₄CH=CH₂, *J*: 10.8 Hz); 5.62 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 2.19 ve 2.26 (s, 9H, CH₂C₆H(CH₃)₃); 5.57 (s, 2H, CH₂C₆H(CH₃)₃); 6.93-8.10 (m, 10H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 19.8 ve 21.1 (CH₂C₆HCH₃); 52.1 (CH₂C₆HCH₃); 52.2 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 112.9, 114.8, 124.5, 126.5, 126.7, 126.9, 128.5, 131.0, 132.6, 133.8, 134.2, 135.5, 136.0 ve 137.9 (Ar-C ve CH=CH₂).

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

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 5.23 ve 5.81 (dd, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, *J*: 10.5 Hz); 6.66 (dd, 1H, C₆H₄CH=CH₂, *J*: 10.5 Hz); 5.76 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 2.10 ve 2.19 (s, 12H, CH₂C₆H(CH₃)₄); 5.60 (s, 2H, CH₂C₆H(CH₃)₄); 7.04-7.93 (m, 9H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 16.4 ve 20.8 (CH₂C₆H(CH₃)₄); 46.8 (CH₂C₆H(CH₃)₄); 52.9 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 112.5, 112.9, 115.3, 124.6, 124.8, 126.9, 127.8, 131.8, 132.6, 133.3, 133.9, 134.7, 134.9, 136.2, 136.4 ve 137.3 (Ar-C ve CH=CH₂).

Kloro [1,3-bis(4-vinilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 4g

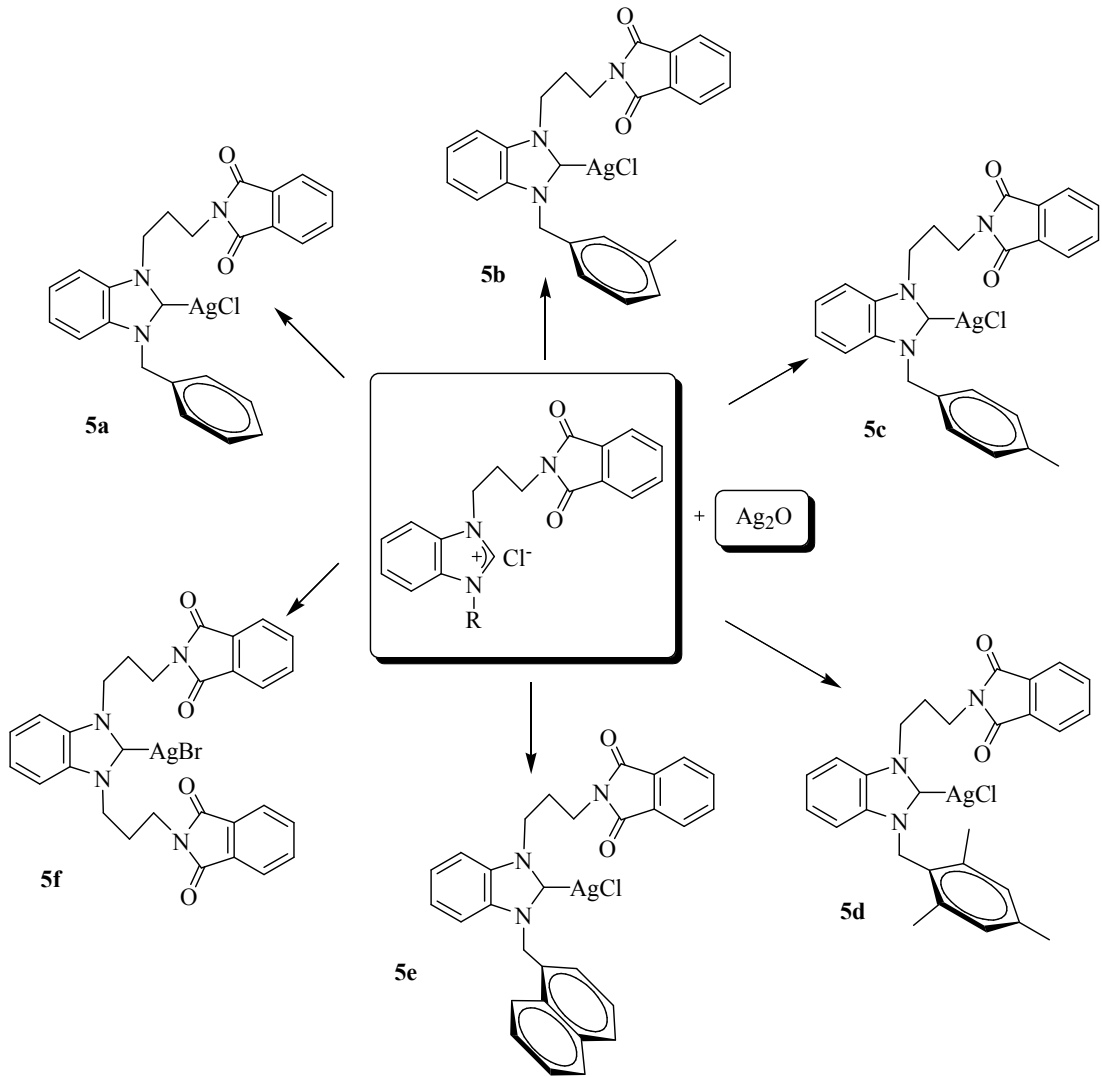
¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 5.25 ve 5.83 (dd, 4H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, *J*: 10.8 Hz); 6.69 (dd, 2H, C₆H₄CH=CH₂, *J*: 10.8 Hz); 5.76 (s, 4H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 7.13-7.75 (m, 12H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 52.2 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 112.9, 115.3, 124.7, 127.0, 127.8, 128.1, 129.8, 133.9, 136.3, 136.5 ve 137.4 (Ar-C ve CH=CH₂).

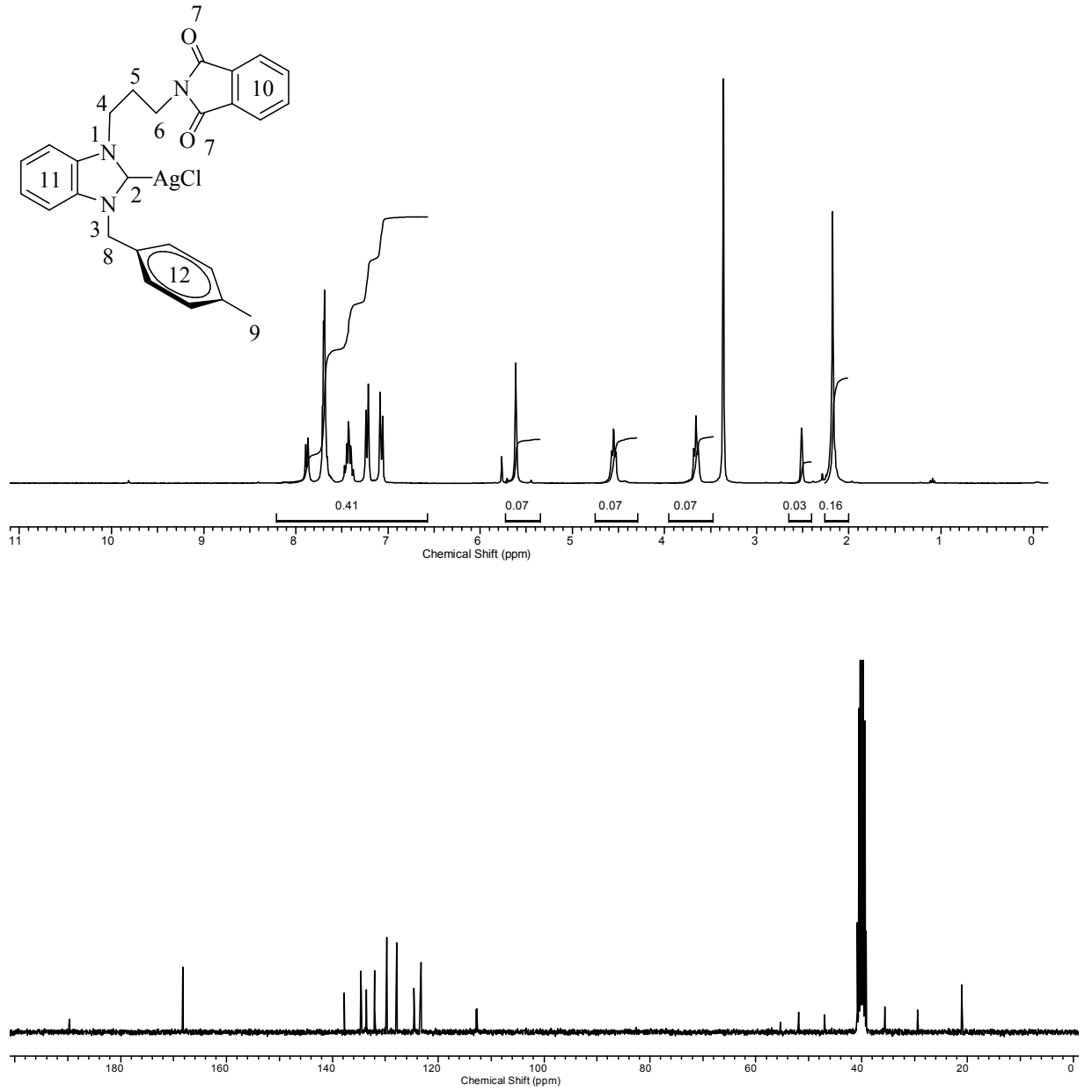
Ag(I)-NHC (**4a-g**)¹H NMR spektrumları incelendiğinde, benzimidazolyum tuzlarında (**1a-g**) bulunan asidik hidrojene ait piklerin gözlenmemesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Ag(I)-NHC komplekslerinin ¹³C NMR spektrumları incelendiğinde karben karbonuna ait pik sadece **4a** kompleksinde (189.0 ppm) gözlenmiştir.

3.2.2. *N*-propilftalimit süstitüentli Ag-NHC kompleksleri, 5

N-propilftalimit süstitüentli benzimidazolyum tuzları (**2a-f**) diklorometan içerisinde Ag₂O bileşiğiyle karanlık ortamda etkileştirerek Ag-(NHC) kompleksleri (**5a-f**) sentezlendi (Şema 3.6.). Sentezlenen bu komplekslerinin yapıları ¹H ve ¹³C NMR ile aydınlatıldı. **5c** bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.8.'de ve bu spektrumlara ait NMR verileri Çizelge 3.8'de verilmiştir.



Şema 3.6. *N*-propilftalimit süstitüentli Ag-(NHC) komplekslerinin sentezi



Şekil 3.8. 5c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.8. 5c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	189.7	-
4ve 6	3.66 ve 4.55 (t, 4H)	35.6 ve 47.0	7.2
5	2.51 (t, 2H)	29.5	7.2
7	-	168.7	-
8	5.62 (s, 2H)	52.0	-
9	2.18 (s, 3H)	21.1	-
10,11,12	7.06-7.89 (m, 12H)	112.7, 112.8, 123.3, 123.5, 124.5, 124.9, 127.9, 129.2, 129.8, 132.0, 133.6, 133.8, 134.6, 136.6 ve 137.7	-

Diğer komplekslere ait ¹H ve ¹³C NMR spektrum verileri:

Kloro [1-(*N*-propilftalimit)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5a

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 2.40 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 3.84 ve 4.61 (t, 4H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 5.66 (s, 2H, CH₂C₆H₅); 7.26-7.87 (m, 13H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 29.3 (CH₂CH₂CH₂N); 35.4 ve 45.5 (CH₂CH₂CH₂N); 53.4 (CH₂C₆H₅); 111.3, 112.3, 123.5, 124.3, 127.2, 128.5, 129.1, 131.9, 133.8, 134.1 ve 134.9 (Ar-C); 168.2 (C=O).

Kloro [1-(*N*-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5b

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 2.51 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 3.65 ve 4.56 (t, 4H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 2.19 (s, 3H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 5.62 (s, 2H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 7.03-7.94 (m, 12H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 21.3 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 29.4 (CH₂CH₂CH₂N); 35.6 ve 47.0 (CH₂CH₂CH₂N); 52.2(CH₂C₆H₄(CH₃)); 112.7, 112.8, 123.3, 123.5, 124.6, 124.9, 128.4, 129.2, 132.0, 133.7, 133.8, 134.6, 136.6 ve 138.5 (Ar-C); 168.3 (C=O); 189.8 (C-Ag).

Kloro [1-(*N*-propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5c

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 2.51 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 6,9 Hz); 3.66 ve 4.55 (t, 4H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 2.18 (s, 3H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 5.62 (s, 2H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 7.06-7.89 (m, 12H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 21.1 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 29.5 (CH₂CH₂CH₂N); 35.6 ve 47.0 (CH₂CH₂CH₂N); 52.0(CH₂C₆H₄(CH₃)); 112.7, 112.8, 123.3, 123.5, 124.5, 124.9, 127.9, 129.2, 129.8, 132.0, 133.6, 133.8, 134.6, 136.6 ve 137.7(Ar-C); 168.7 (C=O); 189.7 (C-Ag).

Kloro [1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5d

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 2.51 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 6.6 Hz); 3.57 ve 4.46 (t, 4H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 6.6 Hz); 2.16 (s, 9H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 5.47 (s, 2H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 6.87-7.91 (m, 10H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 15.6 ve 20.2 (CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 28.3 (CH₂CH₂CH₂N); 35.6 ve 47.7 (CH₂CH₂CH₂N); 65.4 (CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 112.5, 112.7, 123.3, 124.5, 124.7, 128.6, 130.1, 131.9, 133.5, 134.4, 134.6, 137.9 ve 138.2 (Ar-C); 168.3 (C=O).

Kloro [1-(*N*-propilftalimit)-3-naftalenometilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5e

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 2.10 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 3.56 ve 4.46 (t, 4H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7,2 Hz); 6.10 (s, 2H, CH₂C₁₀H₇); 6.89-8.08 (m, 15H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 29.4 (CH₂CH₂CH₂N); 35.5 ve 47.5 (CH₂CH₂CH₂N); 50.4 (CH₂C₁₀H₇); 112.8, 123.3, 124.7, 124.9, 125.1, 125.9, 126.7, 127.2, 128.9, 129.2, 130.7, 132.2, 133.6, 133.8, 134.2, 134.6 ve 134.9 (Ar-C); 168,5 (C=O).

Bromo [1,3-bis(*N*-propilftalimit)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 5f

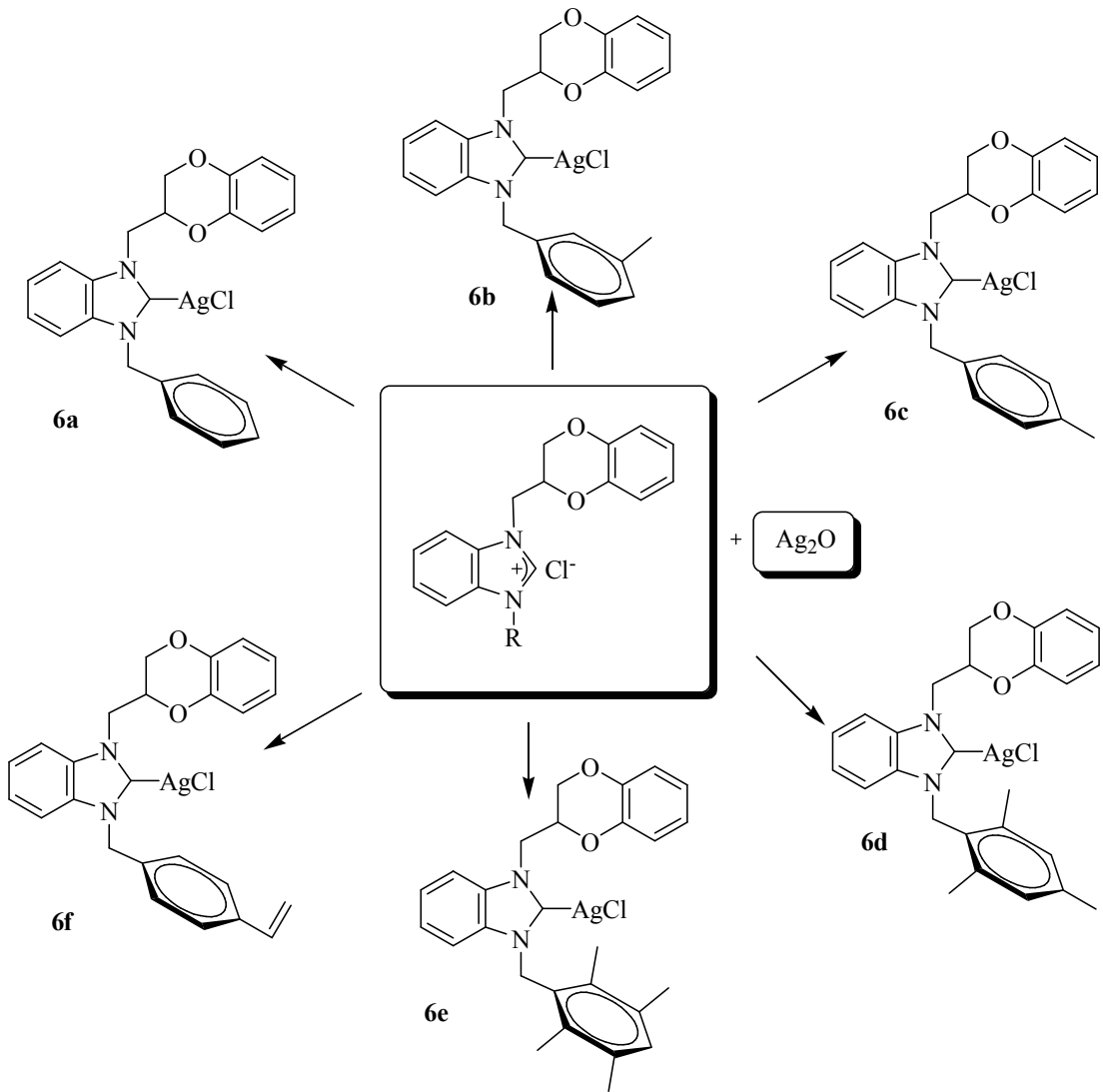
¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 2.51 (p, 4H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.5 Hz); 3.64 ve 4.42 (t, 8H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.5 Hz); 7.47-7.85 (m, 12H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 29.3 (CH₂CH₂CH₂N); 35.1 ve 45.2 (CH₂CH₂CH₂N); 112.6, 123.1, 124.6, 131.8, 133.4 ve 134.4 (Ar-C); 168.2 (C=O).

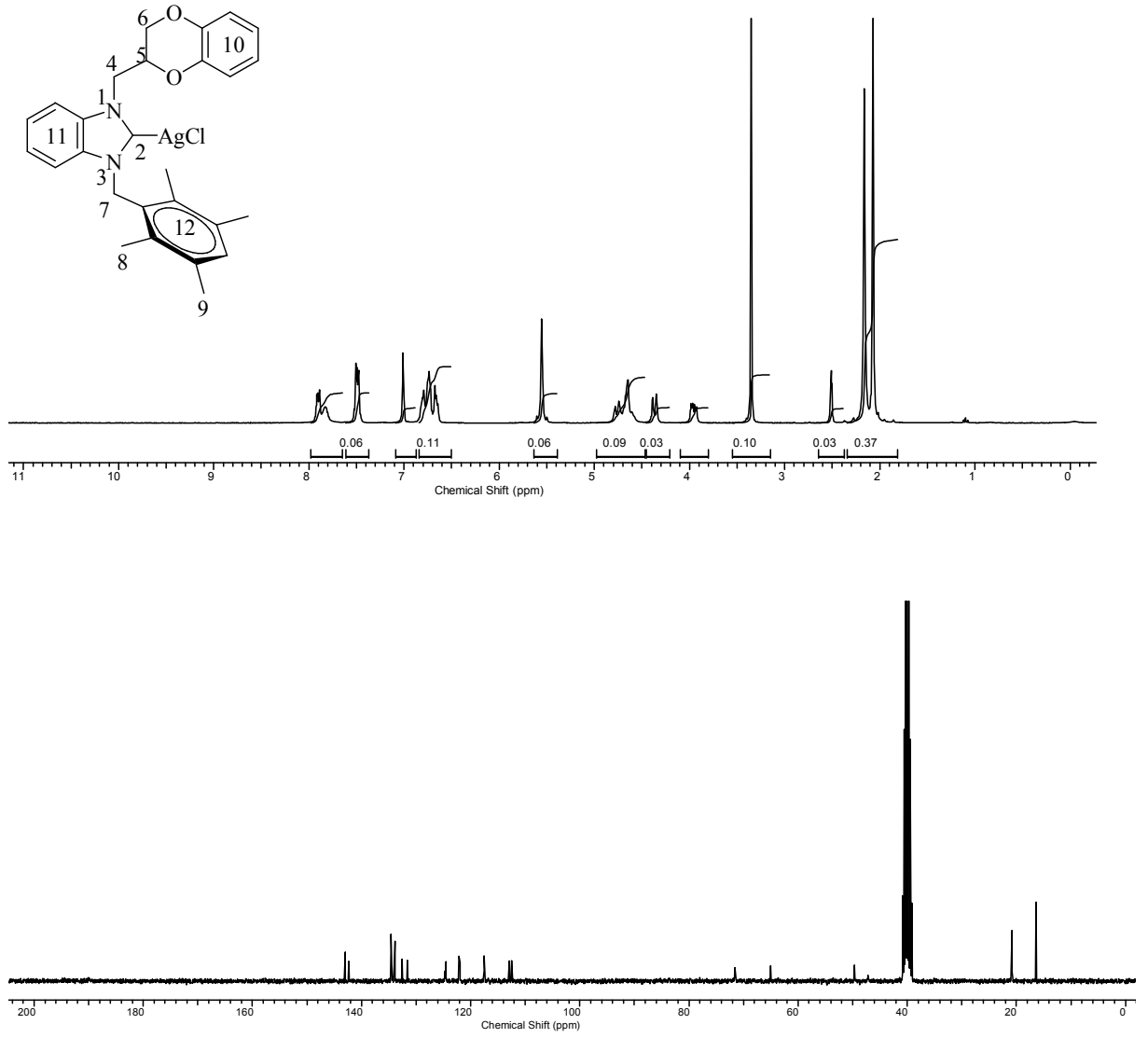
Ag(I)-NHC (**5a-f**) ¹H NMR spektrumları incelendiğinde, benzimidazolyum tuzlarında (**2a-f**) bulunan asidik hidrojene ait piklerin gözlenmemesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Ag(I)-NHC komplekslerinin ¹³C NMR spektrumları incelendiğinde karben karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri sadece **5c** ve **5d** komplekslerinde (189.8 ve 189.7 ppm) gözlenmiştir.

3.2.3. 2-metil-1,4-benzodioksan süstitüentli Ag-NHC kompleksleri, 6

2-metil-1,4-benzodioksan süstitüentli benzimidazolyum tuzları (**3a-f**) diklorometan içerisinde Ag_2O bileşiğiyle karanlık ortamda etkileştirerek Ag-(NHC) kompleksleri (**6a-f**) sentezlendi (Şema 3.7). Sentezlenen bu komplekslerinin yapıları, ^1H ve ^{13}C NMR ile aydınlatıldı. **6e** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.9'de ve bu spektruma ait NMR verileri Çizelge 3.9'de verilmiştir.



Şema 3.7. 2-metil-1,4-benzodioksan süstitüentli Ag-(NHC) komplekslerinin sentezi.



Şekil 3.9. 6e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.9. 6e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
4	4.76 (dd, 2H)	65.1	10.8
5	4.65 (m, 1H)	49,7	-
6	3.95 ve 4.36 (dd, 2H)	47.1	10.8
7	5.53 (s, 2H)	71.6	-
8 ve 9	2.07 ve 2.16 (s, 12H)	16.4 ve 20.8	-
10,11,12	6.64-7.92 (m, 9H)	112.6, 112.7, 117.4, 121.4, 122.3, 122.5, 122.7, 128.7, 130.5, 134.1, 134.4, 137.7, 138.2, 138.9, 142.3, 143.0 ve 143.3	-

Diğer komplekslere ait ¹H ve ¹³C NMR spektrum verileri:

Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6a

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 4.06 ve 4.22 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 9.9 Hz), 4.88 (m, 1H, OCH₂CHO); 4.71 ve 4.79 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 9.9 Hz); 5.74 (s, 2H, CH₂C₆H₅); 6.68-7.90 (m, 13H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 49.0 (OCH₂CH(CH₂)O); 55.6 (OCH₂CH(CH₂)O); 65.1 (OCH₂CH(CH₂)O); 71.8 (CH₂C₆H₅); 112.8, 112.9, 117.6, 117.7, 121.9, 122.0, 122.2, 124.6, 124.7, 127.8, 128.5, 129.2, 133.6, 134.4, 136.7, 142.3 ve 143.2 (Ar-C).

Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(3-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6b

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 4.03 ve 4.43 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 9.9 Hz); 4.76 (m, 1H, OCH₂CHO); 4.81 ve 4.95 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 10.8 Hz); 2.22 (s, 3H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 5.71 (s, 2H, CH₂C₆H₄(CH₃)), 6.84-8.02 (m, 12H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 48.9 (OCH₂CH(CH₂)O); 52.3 (OCH₂CH(CH₂)O); 65.1 (OCH₂CH(CH₂)O); 21.1(CH₂C₆H₄(CH₃)); 71.9 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 112.8, 112.9, 117.6, 121.9, 122.2, 124.6, 124.9, 125.9, 127.3, 128.5, 129.1, 129.3, 133.6, 134.4, 136.6, 138.5, 142.4 ve 143.2 (Ar-C); 191.7 (C-Ag).

Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6c

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 4.07 ve 4.20 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 9.9 Hz); 4.93 (m, 1H, OCH₂CHO); 4.75 ve 4.81 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 10.8 Hz); 2.30 (s, 3H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 5.67 (s, 2H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 6.69-7.87 (m, 12H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 49.0 (OCH₂CH(CH₂)O); 52.2 (OCH₂CH(CH₂)O); 65.3 (OCH₂CH(CH₂)O); 21.1 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 71.9 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 112.8, 112.9, 117.6, 117.7, 121.9, 122.2, 124.5, 127.8, 129.7, 133.6, 133.7, 134.4, 137.8, 142.3 ve 143.2 (Ar-C); 191.4 (C-Ag).

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

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 4.01 ve 4.38 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 12.0 Hz); 4.71 (m, 1H, OCH₂CHO); 4.74 ve 4.80 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 10.8 Hz); 2.17 ve 2.24 (s, 9H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 5.52 (s, 2H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 6.66-8.16 (m, 10H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 20.6 ve 21.1 (CH₂C₆H₄(CH₃)₃); 47.2 (OCH₂CH(CH₂)O); 49.5 (OCH₂CH(CH₂)O); 65.1 (OCH₂CH(CH₂)O); 71.7 (CH₂C₆H₄(CH₃)₃); 112.5, 112.9, 117.5, 121.9, 122.1, 122.5, 122.7, 128.5, 130.1, 134.1, 134.3, 137.9, 138.3, 138.9, 142.3, 143.1 ve 143.2 (Ar-C).

Kloro [1-(2-metil-1,4-benzodiyoksan)-3-(4-vinilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6f

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 4.06 ve 4.43 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 7.2 Hz); 4.89 (m, 1H, OCH₂CHO); 4.76 ve 4.82 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 7.2 Hz); 5.24 ve 5.76 (dd, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, *J*: 7.2 Hz); 6.65 (dd, 1H, C₆H₄CH=CH₂, *J*: 7.2 Hz); 5.72 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 6.72-7.88 (m, 12H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 49.0 (OCH₂CH(CH₂)O); 52.1 (OCH₂CH(CH₂)O); 65.4 (OCH₂CH(CH₂)O); 71.9 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 112.8, 115.3, 117.6, 121.9, 122.2, 124.6, 126.9, 127.2, 128.1, 128.2, 129.2, 133.6, 133.9, 134.4, 136.3, 137.4, 142.4 ve 143.2 (Ar-C ve CH=CH₂); 191.4 (C-Ag).

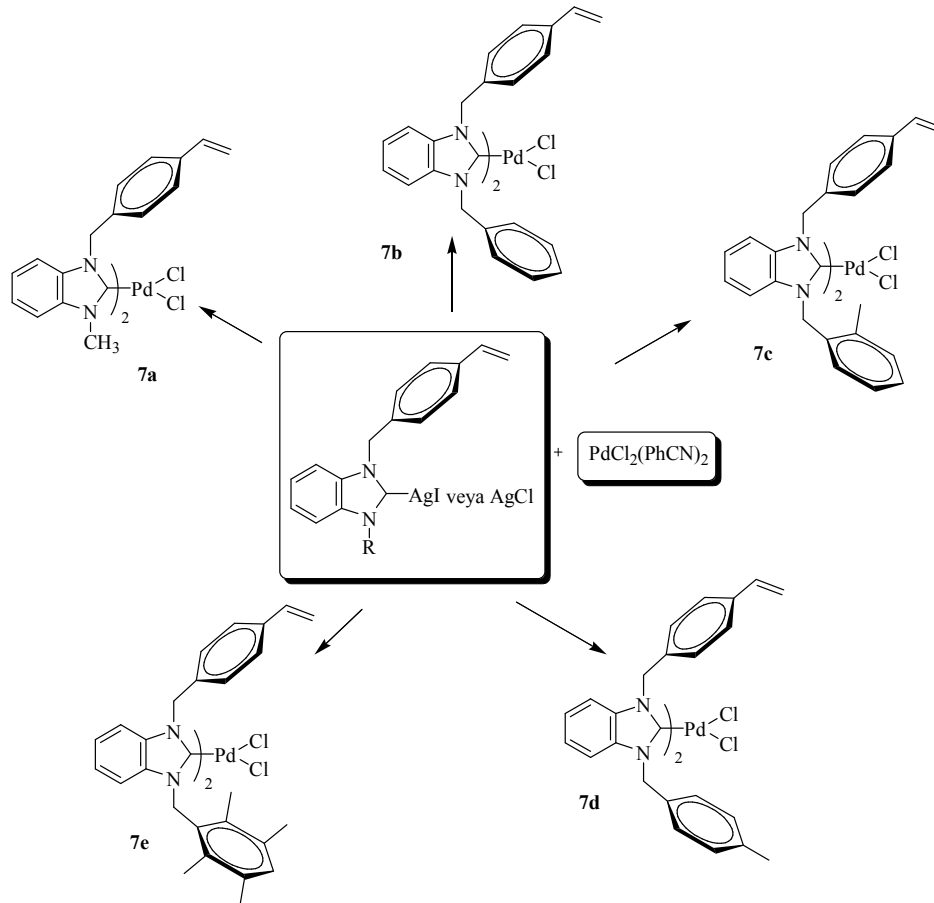
Ag(I)-NHC (**6a-f**) ¹H NMR spektrumları incelendiğinde, benzimidazolyum tuzlarında (**3a-f**) bulunan asidik hidrojene ait piklerin gözlenmemesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Ag(I)-NHC komplekslerinin ¹³C NMR spektrumları incelendiğinde karben karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri sadece **6b**, **6c** ve **6f** komplekslerinde (191.7, 191.4 ve 191.1 ppm) gözlenmiştir.

3.3. Benzimidazol-2-iliden-palladyum Komplekslerinin Sentezi, 7-9

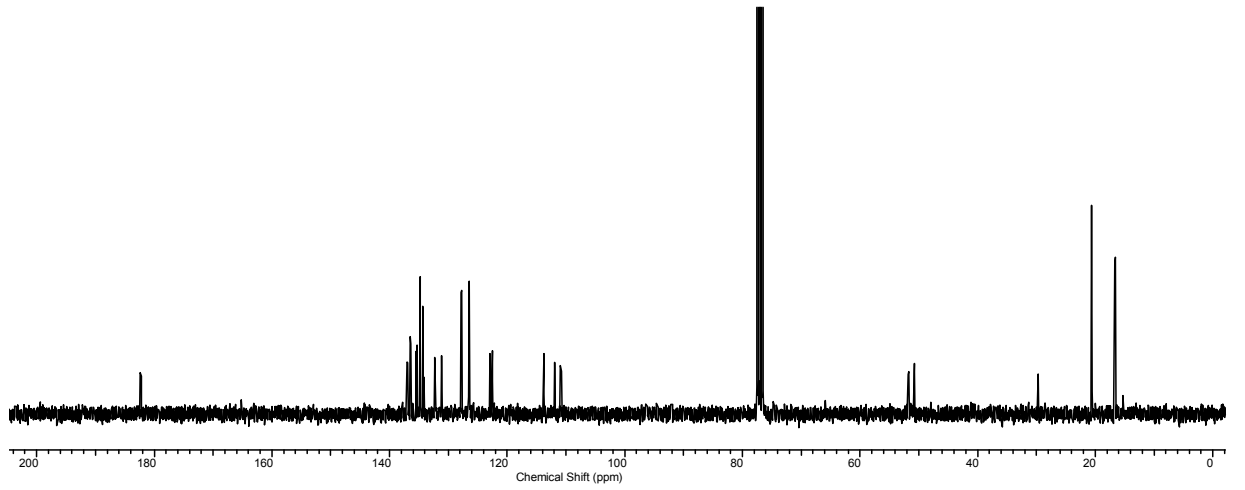
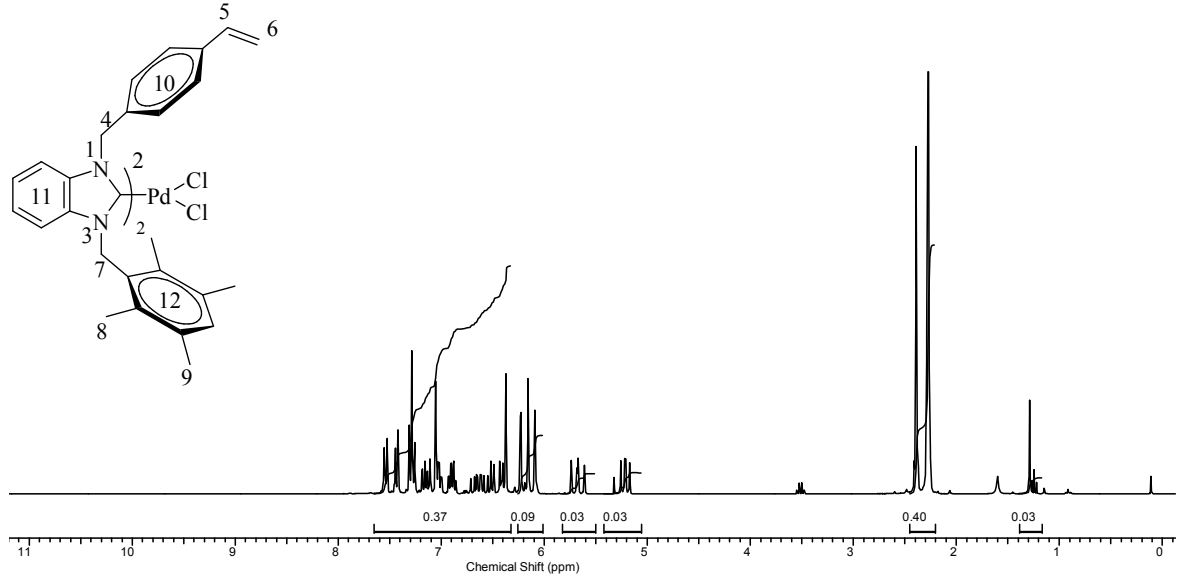
Ag(I)-NHC komplekslerinin $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ bileşiği ile etkileştirilmesinden Pd-NHC (7-9) kompleksleri elde edildi. Sentez edilen paladyum komplekslerinin heteroaromatik bileşiklerin doğrudan arilasyonundaki katalitik aktiviteleri incelendi.

3.3.1. 4-vinilbenzil sübstitüentli benzimidazol-2-iliden-palladyum kompleksleri, 7

4-vinilbenzil sübstitüentli Ag-NHC kompleksleri, diklorometan içerisinde $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ bileşiğiyle karanlık ortamda etkileştirilerek çeşitli benzimidazol-2-iliden-palladyum kompleksleri (7a-e) sentezlendi (Şema 3.8). Sentezlenen bu komplekslerin yapıları ^1H ve ^{13}C NMR ile aydınlatıldı. 7f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.10'da ve bu spektruma ait NMR verileri Çizelge 3.10'da verilmiştir.



Şema 3.8. 4-vinilbenzil sübstitüentli Pd-NHC komplekslerinin sentezi.



Şekil 3.10. 7e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.10. 7e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	182.3	-
4	6.37 (s, 2H)	51.8	-
5	6.55 (dd, 1H)	136.9	7.2
6	5.21 ve 5.67 (dd, 2H)	113.7	7.5
7	6.16 (s, 2H)	50.8	-
8 ve 9	2.28 ve 2.39 (s, 12H)	15.3, 16.7, 20.6, 29.7	-
10,11,12	6.86-7.55 (m, 9H)	110.7, 111.9, 122.6, 123.0, 127.8, 131.1, 132.2, 134.2, 134.4, 134.5, 134.6, 134.8, 135.3, 135.5 ve 137.0	-

Diğer komplekslere ait ¹H ve ¹³C NMR spektrum verileri:

Dikloro bis[1-(4-vinilbenzil)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 7a

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 5.25 ve 5.96 (dd, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, *J*: 5.4 Hz); 6.65 (dd, 1H, C₆H₄CH=CH₂, *J*: 4.5 Hz); 6.22 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 4.49 (s, 3H, CH₃); 7.13 ve 7.93 (m, 8H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 34.7 (CH₃); 51.2 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 110.2, 111.2, 113.9, 114.2, 114.8, 123.1, 125.5, 126.0, 126.5, 126.7, 127.4, 127.7, 128.1, 128.8, 134.1, 135.3, 135.9, 136.4, 137.0, 138.3 (Ar-C ve CH=CH₂); 181.5 (C-Pd).

Dikloro bis[1-(4-vinilbenzil)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 7b

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 5.22 ve 5.71 (dd, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, *J*: 8.1 Hz); 6.62 (dd, 1H, C₆H₄CH=CH₂, *J*: 8.4 Hz); 6.10 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 6.01 (s, 2H, CH₂C₆H₅); 7.08-7.72 (m, 13H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), 40.4 (CH₂C₆H₅); 51.8 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 111.2, 113.9, 114.5, 123.1, 125.5, 125.8, 126.5, 127.1, 127.7, 127.9, 128.4, 128.8, 134.5, 135.1, 135.3, 135.9, 136.4, 137.1 ve 138.1 (Ar-C ve CH=CH₂); 182.4 (C-Pd).

Diklorobis[1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 7c

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 5.23 ve 5.69 (dd, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, *J*: 5.4 Hz); 6.72 (dd, 1H, C₆H₄CH=CH₂, *J*: 6.3 Hz); 6.02 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 2.27 (s, 3H, CH₂C₆H₄CH₃); 5.88 (s, 2H, CH₂C₆H(CH₃)₄); 6.95-7.51 (m, 12H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 19.4 (CH₂C₆H₄CH₃); 49.5 (CH₂C₆HCH₃), 51.9 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 110.9, 111.2, 113.9, 123.1, 126.4, 126.6, 127.2, 127.4, 127.9, 130.1, 133.6, 134.2, 134.7, 135.1, 135.4, 136.5 ve 137.1 (Ar-C ve CH=CH₂); 182.7 (C-Pd).

**Diklorobis[1-(4-vinilbenzil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II),
7d**

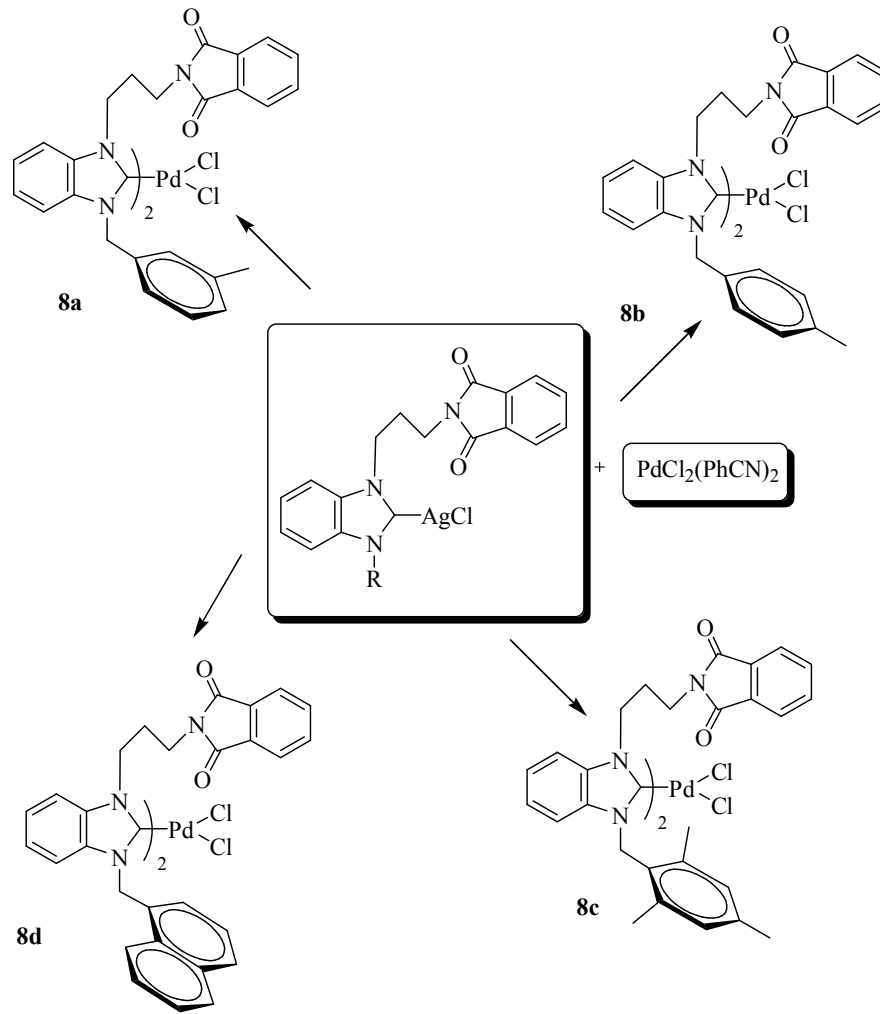
^1H NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 5.35 ve 5.83 (dd, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, J : 7.5 Hz); 6.71 (dd, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, J : 7.5 Hz); 6.05 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 2.35 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 5.65 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$); 7.04-7.45 (m, 12H, Ar-H).

^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 21.2 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 52.1 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{HCH}_3$); 54.0 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 111.2, 112.2, 113.9, 114.8, 123.0, 124.4, 126.6, 127.4, 127.8, 129.8, 131.7, 132.7, 133.9, 134.5, 135.9, 136.5, 137.4, 137.9 ve 138.6 (Ar-C ve $\text{CH}=\text{CH}_2$); 182.1 (C-Pd).

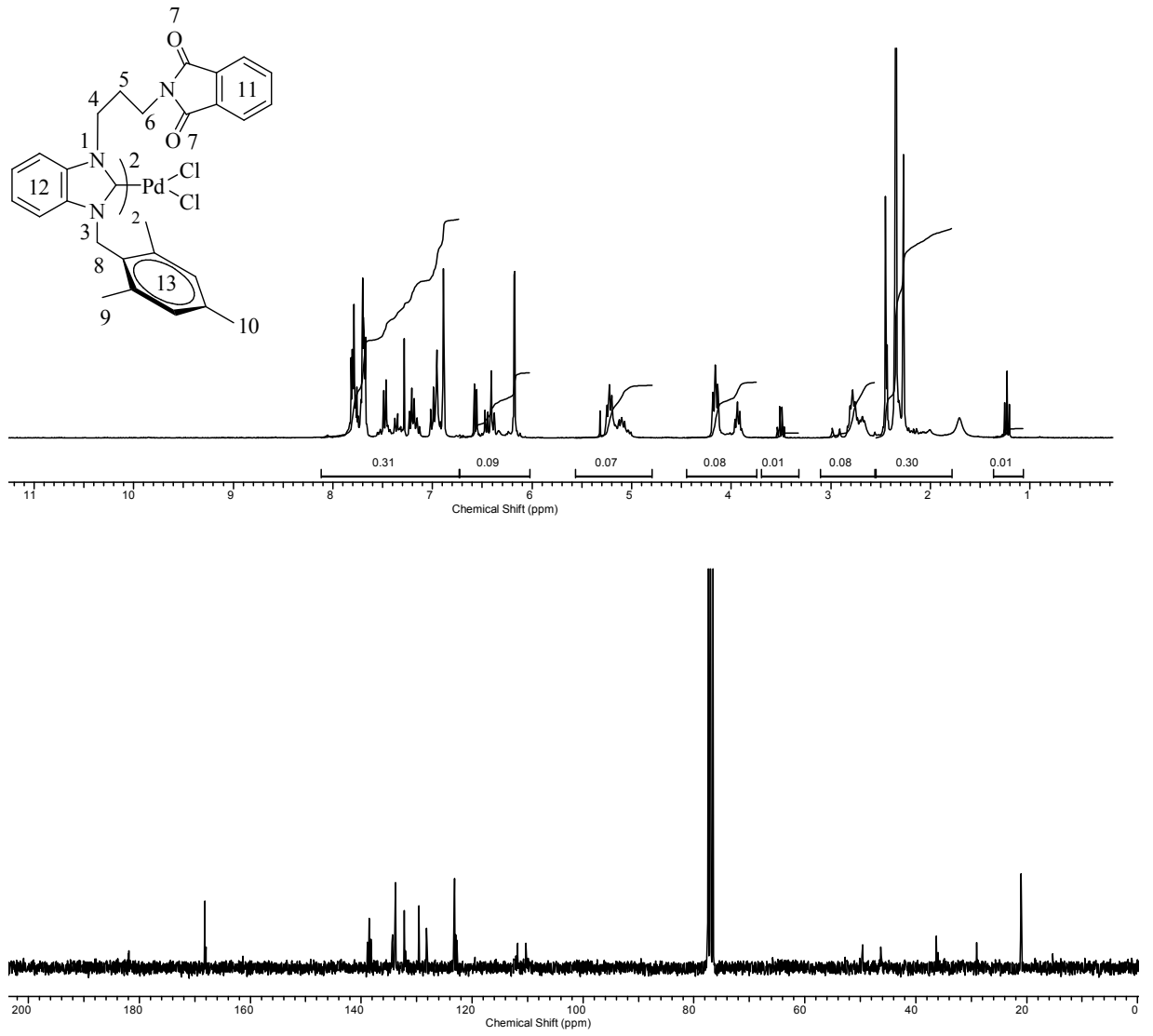
Pd(II)-NHC komplekslerinin ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde karben karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 181.5, 182.4, 182.7, 182.1 ve 182.3 ppm'de gözlenmiştir.

3.3.2. *N*-propilftalimit sübstitüentli benzimidazol-2-iliden paladyum kompleksleri, 8

N-propilftalimit sübstitüentli Ag-NHC kompleksleri, diklorometan içerisinde $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ bileşiğiyle karanlık ortamda etkileştirilerek benzimidazol-2-iliden-palladyum kompleksleri (**8a-d**) sentezlendi (Şema 3.9). Sentezlenen bu komplekslerin yapıları ^1H ve ^{13}C NMR ile aydınlatıldı. **8c** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.11’de ve bu spektrumlara ait NMR verileri Çizelge 3.11’de verilmiştir.



Şema 3.9. *N*-propilftalimit sübstitüentli Pd-NHC komplekslerinin sentezi.



Şekil 3.11. 8c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.11. 8c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	182.0	-
4ve 6	4.16 ve 5.23 (t, 4H)	36.3 ve 46.3	7.5
5	2.77 (p, 2H)	29.1	6.6
7	-	168.1	-
8	6.18 (s, 2H)	49.6	-
9,10	2.27 ve 2.35 (s, 9H)	20.9 ve 21.12	-
11,12,13	6.38-7.82 (m, 10H)	110.3, 111.8, 122.8, 123.2, 128.2, 129.6, 132.0, 132.2, 133.8, 134.3, 134.5, 138.2, 138.5 ve 138.9	-

Diger komplekslere ait ¹H ve ¹³C NMR spektrum verileri:

Diklorobis[1-(*N*-propilftalimit)-3-(3-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] paladyum (II), 8a

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 2.81 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 4.19 ve 5.14 (t, 4H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 2.32 (s, 3H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 5.97 (s, 2H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 6.99-7.83 (m, 12H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 21.3 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 29.0 (CH₂CH₂CH₂N); 36.3 ve 46.3 (CH₂CH₂CH₂N); 52.7(CH₂C₆H₄(CH₃)); 110.2, 111.4, 123.1, 124.7, 124.9, 128.4, 128.7, 132.1, 133.9, 134.2, 134.3, 134.5, 135.4, 135.6, 138.3 ve 138.6 (Ar-C); 168.2 (C=O); 182.1 (C-Pd).

Diklorobis[1-(*N*-propilftalimit)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] paladyum (II), 8b

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 2.59 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 3.71 ve 4.91 (t, 4H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 2.27 (s, 3H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 5.96 (s, 2H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 7.02-7.86 (m, 12H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 21.1 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 28.9 (CH₂CH₂CH₂N); 36.3 ve 46.1 (CH₂CH₂CH₂N); 52.3 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 110.2, 110.5, 111.5, 123.0, 123.3, 127.6, 127.8, 129.3, 132.1, 132.5, 132.7, 133.9, 134.2, 134.3, 134.5, 137.3 ve 137.5 (Ar-C); 167.9 ve 168.2 (C=O); 181.9 (C-Pd).

Dikloro bis[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] paladyum(II), 8c

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 2.77 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.5 Hz); 4.16 ve 5.23 (t, 4H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.5 Hz); 2.27 ve 2.35 (s, 9H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 6.18 (s, 2H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 6.38-7.82 (m, 10H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 20.9 ve 21.1 (CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 29.0 (CH₂CH₂CH₂N); 36.3 ve 46.3 (CH₂CH₂CH₂N); 49.6 (CH₂C₆H₂(CH₃)₃); 110.3, 111.8, 122.8, 123.2,

128.2, 129.6, 132.0, 132.2, 133.8, 134.3, 134.5, 138.2, 138.5 ve 138.9 (Ar-C); 168.1 (C=O); 182.0 (C-Pd).

Dikloro bis[1-(*N*-propilftalimit)-3-naftalenometilbenzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 8d

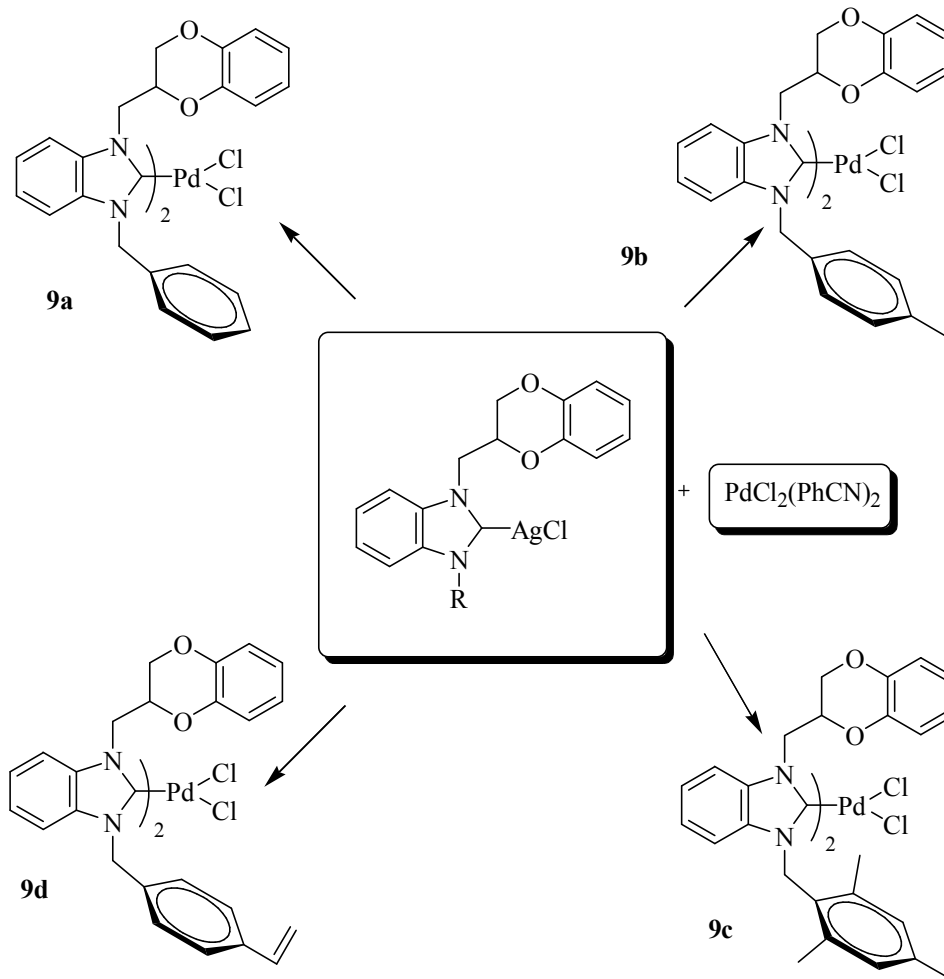
¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ : 2.83 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 4.21 ve 5.18 (t, 4H, CH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 6.19 (s, 2H, CH₂C₁₀H₇); 6.72-7.88 (m, 15H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ : 29.1 (CH₂CH₂CH₂N); 36.3 ve 46.3 (CH₂CH₂CH₂N); 49.5(CH₂C₁₀H₇); 110.4, 111.3, 122.3, 123.2, 125.2, 125.9, 126.2, 126.8, 128.3, 128.9, 130.3, 130.9, 132.3, 133.1, 133.9, 134.7 ve 134.8 (Ar-C); 168.3 (C=O); 182.6 (C-Pd).

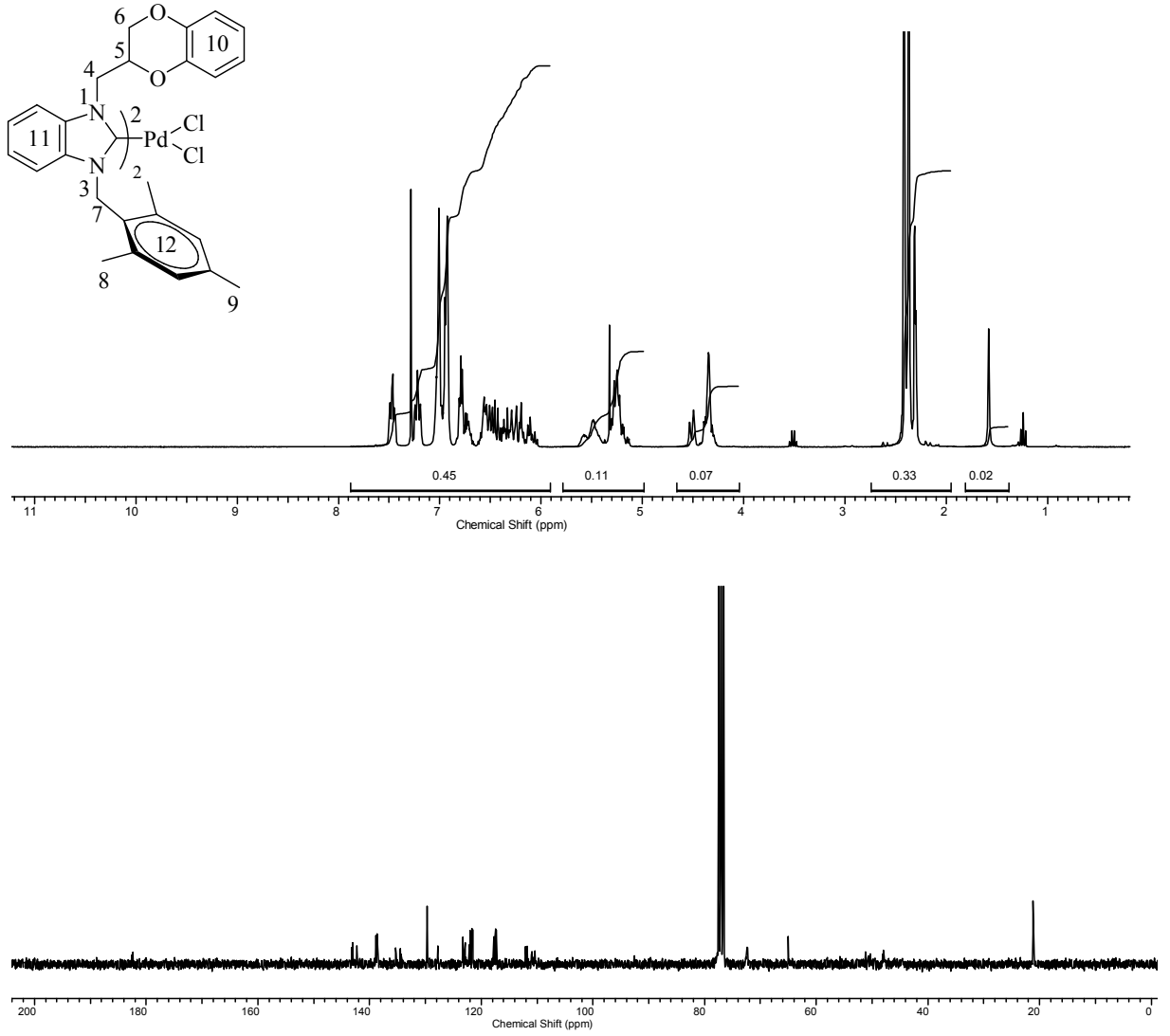
Pd(II)-NHC komplekslerinin ¹³C NMR spektrumları incelendiğinde karben karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla; 182.1, 181.9, 182.0 ve 182.6 ppm'de gözlenmiştir.

3.3.3. 2-metil-1,4-benzodioksan süstitüentli benzimidazol-2-iliden paladyum kompleksleri, 9

2-metil-1,4-benzodioksan süstitüentli Ag-NHC kompleksleri, diklorometan içerisinde $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ bileşiğiyle karanlık ortamda etkileştirilerek benzimidazol-2-iliden-paladyum kompleksleri sentezlendi (Şema 3.10.). Sentezlenen bu komplekslerin yapıları ^1H ve ^{13}C NMR ile aydınlatıldı. **9c** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.12’de ve bu spektruma ait NMR verileri Çizelge 3.12’de verilmiştir.



Şema 3.10. 2-metil-1,4-benzodioksan süstitüentli Pd-NHC komplekslerinin sentezi.



Şekil 3.12. 9c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.12. 9c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	182.4	-
4	5.23 ve 5.30 (dd, 2H)	51.1	9.9
5	5.48 (m, 1H)	72,3	-
6	4.35 ve 4.50 (dd, 2H)	47.9	6.6
7	5.32 (s, 2H)	65.1	-
8 ve 9	2.31 ve 2.41 (s, 9H)	21.0 ve 21.2	-
10,11,12	6.03-7.51 (m, 10H)	110.4, 111.7, 112.1, 117.3, 117.7, 121.5, 121.9, 122.2, 122.9, 123.3, 127.8, 129.7, 134.5, 135.3, 138.6, 138.8, 142.3 ve 143.2	-

Diger komplekslere ait ¹H ve ¹³C NMR spektrum verileri:

Dikloro bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 9a

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 3.78 ve 4.05 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 9.9 Hz); 4.93 (m, 1H, OCH₂CHO); 4.39 ve 4.57 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 9.9 Hz); 5.21 (s, 2H, CH₂C₆H₅); 6.68-7.67 (m, 13H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 48.1 (OCH₂CH(CH₂)O), 52.5 (OCH₂CH(CH₂)O), 65.1 (OCH₂CH(CH₂)O); 72.6 (CH₂C₆H₅); 111.1, 117.3, 117.7, 121.5, 121.9, 122.2, 123.5, 127.4, 127.8, 128.2, 128.7, 129.1, 133.9, 134.1, 135.2, 135.4, 142.3 ve 143.2 (Ar-C); 182.5 (C-Pd).

Dikloro bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 9b

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 3.85 ve 4.06 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 10.8 Hz); 4.52 (m, 1H, OCH₂CHO); 4.91 ve 4.96 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 10.8 Hz); 2.29 (s, 3H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 5.33 (s, 2H, CH₂C₆H₄(CH₃)); 6.32-7.59 (m, 9H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 21.2 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 48.1 (OCH₂CH(CH₂)O); 53.3 (OCH₂CH(CH₂)O); 65.8 (OCH₂CH(CH₂)O); 72.8 (CH₂C₆H₄(CH₃)); 111.1, 117.3, 117.7, 121.5, 121.7, 122.1, 123.3, 129.4, 129.7, 132.2, 133.9, 134.2, 135.4, 137.5, 142.2 ve 143.2 (Ar-C); 182.3 (C-Pd).

Dikloro bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(4-vinilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 9d

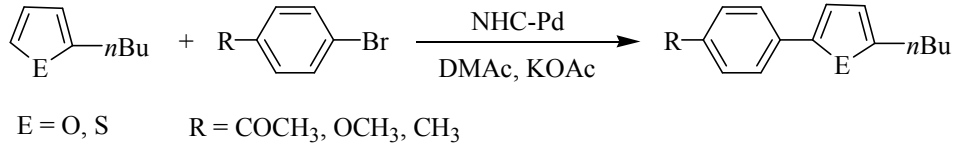
¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ; 3.88 ve 4.07 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 7.2 Hz); 4.32 (m, 1H, OCH₂CHO); 4.53 ve 4.57 (dd, 2H, OCH₂CH(CH₂)O, *J*: 7.2 Hz); 5.23 ve 5.75 (dd, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, *J*: 7.5 Hz); 6.60 (dd, 1H, C₆H₄CH=CH₂, *J*: 7.5 Hz); 5.84 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 6.74-7.67 (m, 12H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 48.3 (OCH₂CH(CH₂)O); 51.4 (OCH₂CH(CH₂)O); 65.4 (OCH₂CH(CH₂)O); 71.6 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 113.8 ve 136.3

(CH₂C₆H₄CH=CH₂); 111.3, 115.2, 117.5, 117.8, 123.5, 126.6, 126.8, 127.1, 127.8, 128.2, 128.7, 131.1, 132.2, 135.9 ve 138.4 (Ar-C); 182.1 (C-Pd).

Pd(II)-NHC komplekslerinin ¹³C NMR spektrumları incelendiğinde karbon karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla; 182.5, 182.3, 182.4 ve 182.1 ppm'de gözlenmiştir.

3.4. Pd-NHC komplekslerinin arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi

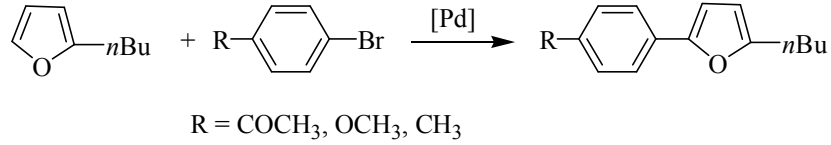


Pd(II)-NHC komplekslerinin (**7a-e**, **8a-d** ve **9a-d**) arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Kurutulmuş katalitik tüpünün içerisine Pd(II)-NHC (0,01 mmol), aril bromür (0,25mmol), 4-*n*-bütiliyofen (0,50 mmol) veya 4-*n*-bütilfuran (0,50 mmol) ve KOAc (0,26mmol) DMAc (2 ml) içerisinde 130°C'de bir saat ısıtıldı. Tepkime sonunda çözücü vakumda uzaklaştırılarak dietil eter / hekzan (veya pentan) (1:5) karışımında çözüldükten sonra silika jel üzerinden geçirilerek saflaştırıldı. Oluşan ürünlerin analizi GC-MS ve NMR ile yapıldı.

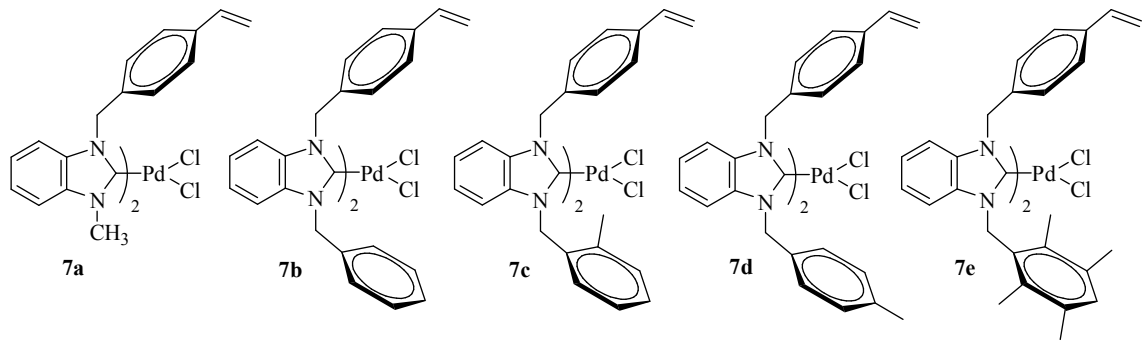
Arilasyon tepkimelerinde iki farklı heteroatom (4-*n*-bütilfuran ve 4-*n*-bütiliyofen) ve üç farklı aril bromür (4-bromasetofenon, 4-bromtoluen ve 4-bromanisol) kullanıldı.

3.4.1. Pd-NHC Katalizörlüğünde 4-*n*-bütilfuran'ın Arilasyonu

Vinil (7), ftalimit (8) ve dioksan (9) süstitüentli Pd-NHC komplekslerinin katalizörlüğünde 4-*n*-bütilfuran'ın 5 konumundaki arilasyonu incelendi. Elde edilen sonuçlar tablo 3.1, 3.2 ve 3.3'de verilmiştir.



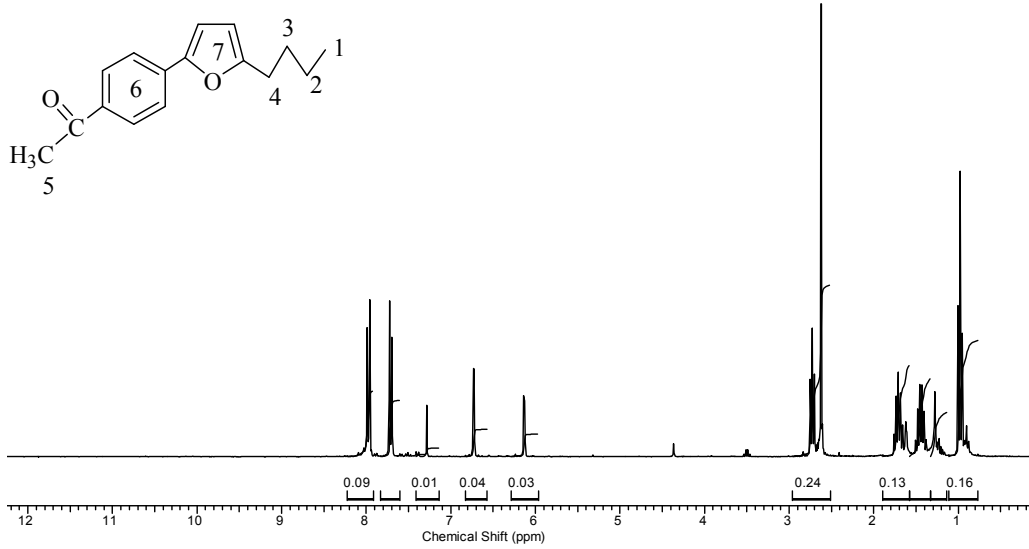
Tablo 3.1. 4-vinilbenzil süstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde arilasyon tepkimeleri



Giriş	Ar-Br	Ürün	Katalizör	Verim(%)
1			7a	88
2			7b	94
3			7c	84
4			7d	77
5			7e	89
6			7a	96
7			7b	91
8			7c	87
9			7d	84
10			7e	90
11			7a	93
12			7b	95
13			7c	88
14			7d	82
15			7e	84

^aTepkime şartları: Pd(II)-NHC (0,01 mmol), aril bromür (0,25mmol), 4-n-bütilfuran (0,50 mmol) ve KOAc (0,26mmol) DMAc (2 ml)130°C, 1 saat. ^bÜrünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi.

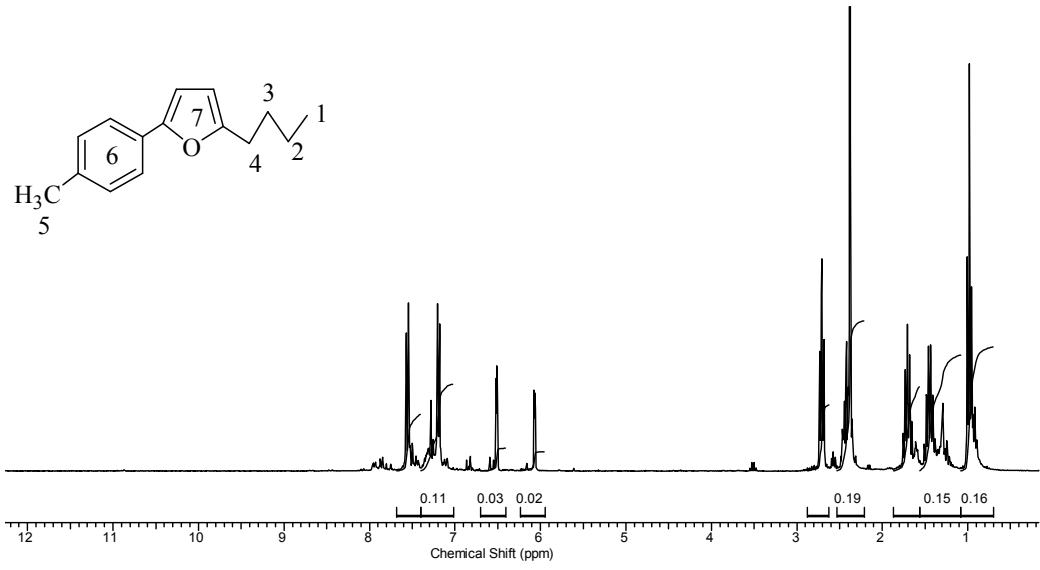
Vinil sübstitüentli Pd(II)-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında **7d** kompleksi dışında bütün komplekslerin mükemmel yakın sonuç verdiğini görülmüştür. **7** katalizörlüğünde 4-n-bütilfuran ile 4-bromoasetofenon ve 4-bromtoluenin reaksiyonunda elde edilen ürüne ait ¹H NMR spektrumları şekil 3.13 ile 3.14’de ve spektrum verileri de çizelge 3.13 ile 1.14’de verilmiştir.



Şekil 3.13 **7a** katalizörlüğünde oluşan bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu.

Çizelge 3.13.7a katalizörlüğünde oluşan bileşiğe ait ¹H NMR spektrum verileri.

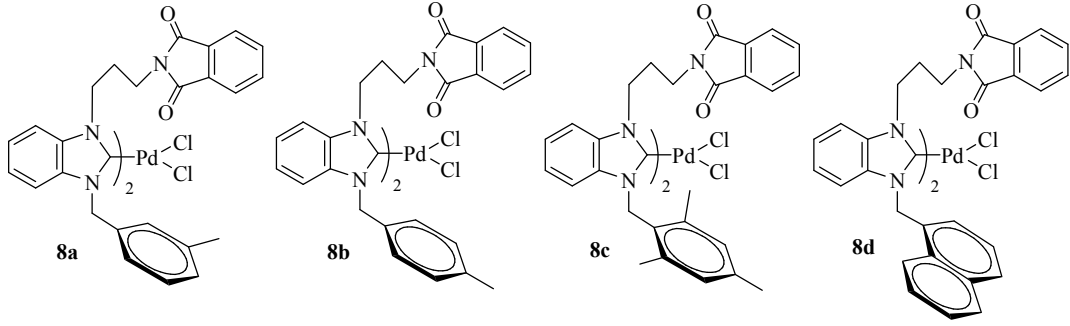
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	0.98 (t, 3H)	7.5
2	1.43 (m, 2H)	-
3	1.71 (p, 2H)	7.5
4	2.73 (t, 2H)	7.5
5	2.62 (s, 3H)	-
6 ve 7	6.13-7.99 (m, 6H)	-



Şekil 3.14. 7b katalizörlüğünde oluşan bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu.

Çizelge 3.14.7b katalizörlüğünde oluşan bileşiğe ait ^1H NMR spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	0.98 (t, 3H)	6.0
2	1.44 (m, 2H)	-
3	1.71 (p, 2H)	6.9
4	2.71 (t, 2H)	7.5
5	2.38 (s, 3H)	-
6 ve 7	6.06-7.57 (m, 6H)	-

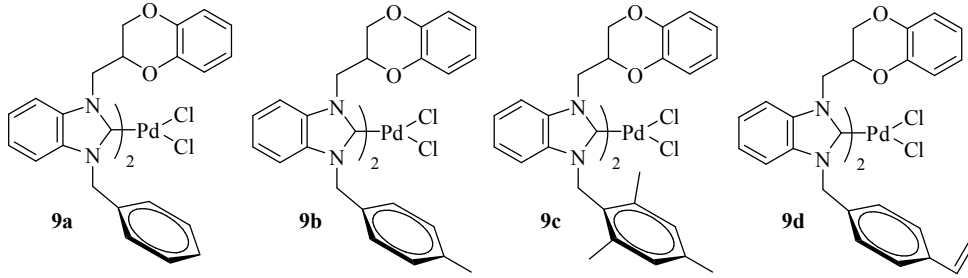
Tablo 3.2. *N*-propilftalimit süstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde arilasyon tepkimeleri

Giriş	Ar-Br	Ürün	Katalizör	Verim(%)
1			8a	77
2			8b	84
3			8c	93
4			8d	97
5			8a	93
6			8b	75
7			8c	84
8			8d	60
9			8a	74
10			8b	80
11			8c	86
12			8d	84

^aTepkime şartları: Pd(II)-NHC (0,01 mmol), aril bromür (0,25mmol), 4-*n*-bütilfuran (0,50 mmol) ve KOAc (0,26mmol) DMAc (2 ml) 130°C, 1 saat. ^bÜrünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi.

Ftalimit süstitüentli Pd(II)-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında en iyi verim **8c** bileşğinde görülmüş, diğer bileşiklerde de beklenene yakın verim gözlenmiştir.

Tablo 3.3. 2-metil-1,4-benzodioksan süstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde arilasyon tepkimeleri.



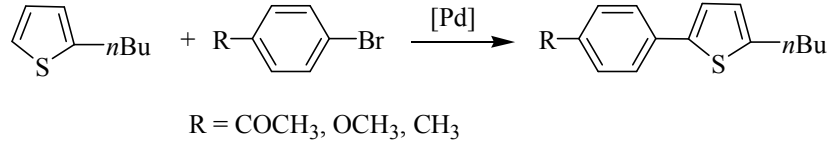
Giriş	Ar-Br	Ürün	Katalizör	Verim(%)
1			9a	95
2			9b	86
3			9c	92
4			9d	92
5			9a	96
6			9b	64
7			9c	70
8			9d	59
9			9a	93
10			9b	82
11			9c	82
12			9d	75

^aTepkime şartları: Pd(II)-NHC (0,01 mmol), aril bromür (0,25mmol), 4-n-bütülfuran (0,50 mmol) ve KOAc (0,26mmol) DMAc (2 ml)130°C, 1 saat. ^bÜrünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi.

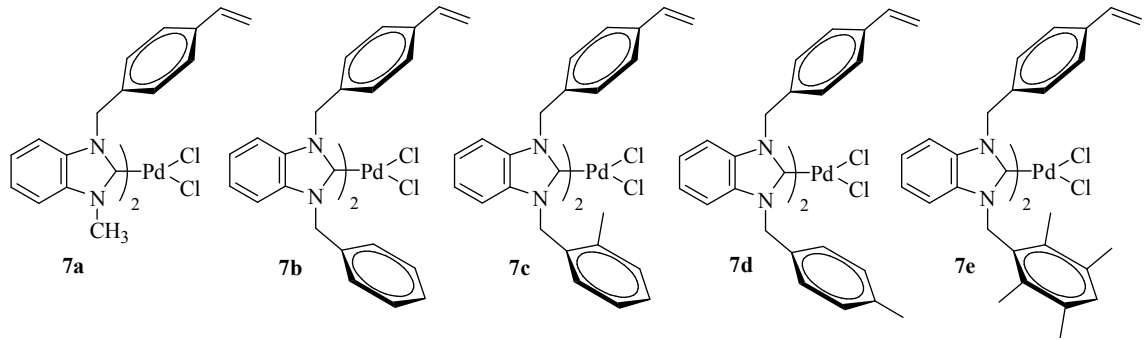
Dioksan süstitüentli Pd(II)-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında, brom anisol'de düşük verimli bir arilasyon gözlenmiştir. Diğer reaktiflerle yapılan deneylerde daha iyi verimler elde edilmiştir.

3.4.2. Pd-NHC Katalizörlüğünde 4-*n*-bütiltiyofen'in Arilasyonu

Vinil (7), flalimit (8) ve dioksan (9) sübtitüentli Pd-NHC komplekslerinin katalizörlüğünde 4-*n*-bütiltiyofen'in 5 konumundaki arilasyonu incelendi. Elde edilen sonuçlar tablo 3.4, 3.5 ve 3.6'da verilmiştir.



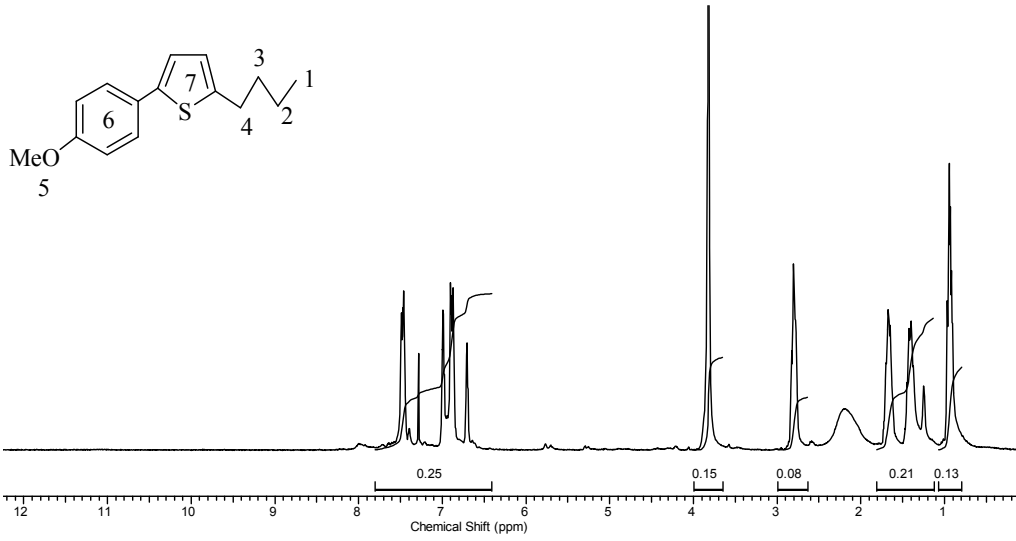
Tablo 3.4. 4-vinilbenzil sübtitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde arilasyon tepkimeleri



Giriş	Ar-Br	Ürün	Katalizör	Verim(%)
1			7a	99
2			7b	96
3			7c	99
4			7d	96
5			7e	98
6			7a	95
7			7b	93
8			7c	89
9			7d	87
10			7e	95
11			7a	94
12			7b	87
13			7c	95
14			7d	93
15			7e	94

^aTepkime şartları: Pd(II)-NHC (0,01 mmol), aril bromür (0,25mmol), 4-n-bütilyofen (0,50 mmol) ve KOAc (0,26mmol) DMAc (2 ml) 130°C, 1 saat. ^bÜrünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi.

Vinil sübstitüentli Pd(II)-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında, mükemmel sonuç verdiği gözlenmiştir. **9** katalizörlüğünde 4-n-bütilyofenin bromanisol ile reaksiyonundan elde edilen ürüne ait ¹H NMR spektrumu şekil 3.15'te ve spektrum verileri çizelge 3.15'te verilmiştir.

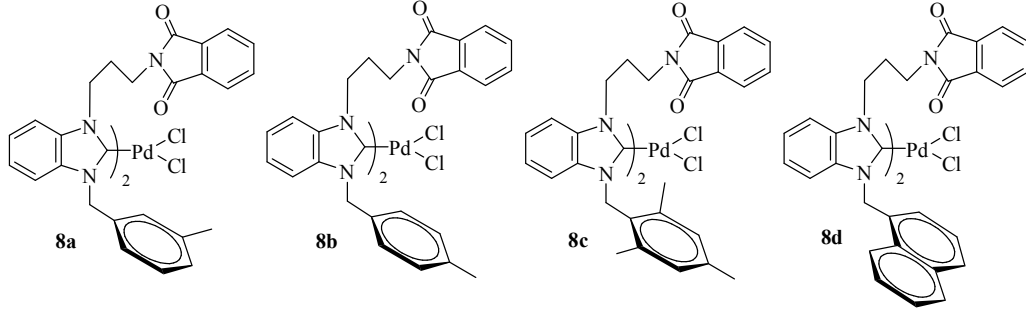


Şekil 3.15. **9b** katalizörlüğünde oluşan bileşiğine ait ¹H NMR spektrumları.

Çizelge 3.15. **9b** katalizörlüğünde oluşan bileşiğine ait ¹H NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)
1	0.94 (t, 3H)	6.6
2	1.42 (m, 2H)	-
3	1.67 (p, 2H)	7.5
4	2.80 (t, 2H)	7.5
5	3.82 (s, 3H)	-
6 ve 7	6.70-7.49 (m, 6H)	-

Tablo 3.5. *N*-propilftalimit süstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde arilasyon tepkimeleri

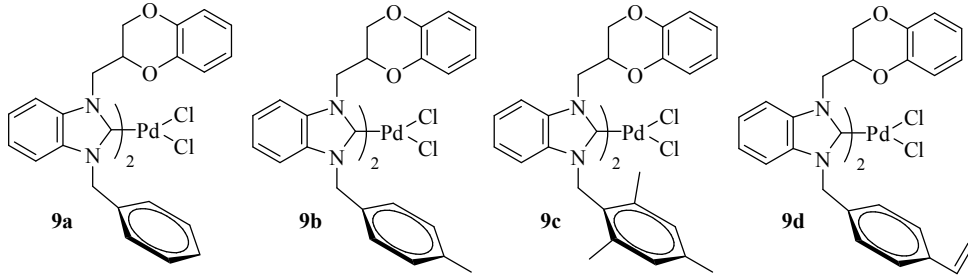


Giriş	Ar-Br	Ürün	Katalizör	Verim(%)
1			8a	94
2			8b	93
3			8c	89
4			8d	98
5			8a	51
6			8b	68
7			8c	74
8			8d	57
9			8a	93
10			8b	85
11			8c	98
12			8d	63

^aTepkime şartları: Pd(II)-NHC (0,01 mmol), aril bromür (0,25mmol), 4-*n*-bütiltiyofen (0,50 mmol) ve KOAc (0,26mmol) DMAc (2 ml) 130°C, 1 saat. ^bÜrünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi.

Ftalimit süstitüentli Pd(II)-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında, brom anisolün arilasyonunda düşük verim gözlenmiştir. Diğer sonuçlar ise gayet yüksek verimde gerçekleşmiştir.

Tablo 3.6. 2-metil-1,4-benzodioksan süstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde arilasyon tepkimeleri



Giriş	Ar-Br	Ürün	Katalizör	Verim(%)
1			9a	93
2			9b	93
3			9c	91
4			9d	89
5			9a	75
6			9b	96
7			9c	82
8			9d	91
9			9a	94
10			9b	91
11			9c	96
12			9d	90

^aTepkime şartları: Pd(II)-NHC (0,01 mmol), aril bromür (0,25mmol), 4-n-bütilyofen (0,50 mmol) ve KOAc (0,26mmol) DMAc (2 ml) 130°C, 1 saat. ^bÜrünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi.

Dioksan süstitüentli Pd(II)-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında, mükemmel yakın bir verimle oluştukları gözlenmiştir.

3.5. Ag(I)-NHC Komplekslerinin Antimikrobiyal Aktivitesi

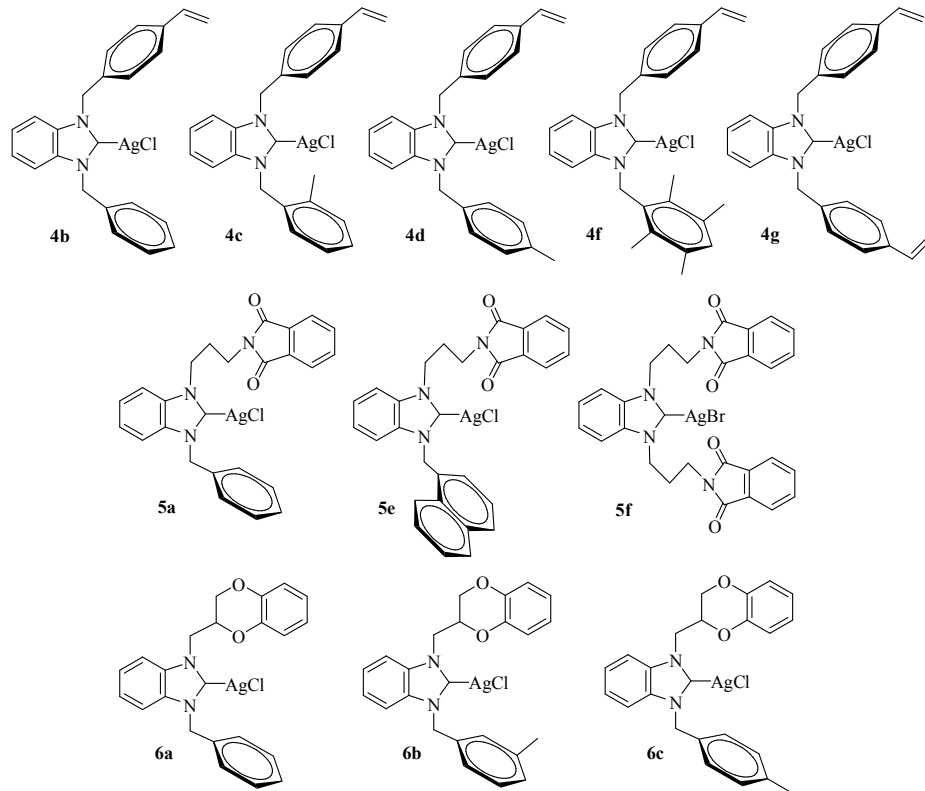
Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI) tarafından tavsiye edilen agar dilüsyon yöntemi takip edilerek Ag(I)-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Minimal inhibitör konsantrasyonları (MİK) bakteri ve mantar suşlarına karşı test edilmiştir. Bakteri suşları; *Staphylococcus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

Bakteri suşları Muller Hinton Broth (Hi Media Laboratories Pvt. Ltd. Mumbai-India) besiyerinde, mantar suşları ise RPMI 1640 Broth (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Taufkirchen, Germany) besiyerinde üretilmiştir. Bütün bileşikler DMSO çözeltisi içerisinde hazırlanmıştır. Sulandırmada distile su kullanılmıştır. Bileşiklerin derişimleri 800, 400, 200, 100, 50, 25, 12.5 ve 6.25 µg/ml değerine göre ayarlanmıştır.

Bakteriler için Ciprofloxacın ve Ampicillin, mantarlar için de Flukonazole ilaçları kullanılmıştır. Bakteri ve mantarların ekimleri, agar plakalarına steril plastik halka uçlu öze ile (0.01 ml) yapılmıştır. Tüm plaklar 35 °C'de etüvde, mantarlar için 48 saat, bakteriler için 16-20 saat bekletilmiştir. Minimal inhibitör konsantrasyonu, bakteri ve mantarların çoğalmasını önleyen en düşük derişimlerle belirlenmiştir.

Sentezlenen ve yapıları aydınlatılan bazı Ag-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri Tablo 3.7. ile verilmiştir.

Tablo 3.7. Sentezlenen bazı Ag-NHC komplekslerinin antimikrobiyal sonuçları



Ag(I)-NHC kompleksleri	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. faecalis</i>	<i>P. aerug</i>	<i>C. albicans</i>	<i>C. tropicalis</i>
4b	50	50	50	50	50	25
4c	200	200	200	200	200	200
4d	200	200	200	200	200	200
4f	50	50	50	50	25	25
4g	200	200	200	200	200	200
5a	200	200	200	200	200	200
5e	50	50	50	50	25	25
5f	200	200	200	200	200	200
6a	100	100	100	100	100	100
6c	50	100	100	50	50	50
Ampicillin	3.12	3.12	1.56	-	-	-
Ciprofloxacin	1.56	0.39	0.78	3.12	-	-
Fluconazole	-	-	-	-	3.12	3.12

Yapılan analiz sonuçları şu şekilde ifade edilebilir:

- İncelenen bütün Ag-NHC kompleksleri 25-200 µg/ml aralığındaki MİK değerine sahiptir.
- **4c, 4d, 4g, 5a ve 5f** kompleksleri mantar ve bakterilerin tümüne karşı aynı etkiyi göstermiştir (200µg/ml). Ayrıca **6a** kompleksi de mantar ve bakterilerin tümüne karşı aynı etkiyi göstermiştir (100µg/ml).
- **4f ve 5e** komplekslerinin mantarlara karşı daha etkili olduğu gözlenmiştir.
- **4b** kompleksinin *C. Tropicalis* mantarına karşı daha etkili olduğu gözlenmiştir.
- **6c** kompleksi *S. Aureus* ve *E. Faecalis* bakterilerine karşı etkinliği diğerlerinden daha düşüktür.
- Komplekslerin bir çoğu farklı antimikrobiyal aktiviteye sahiptir. Sonuçlara bakıldığında antimikrobiyal aktivitesi en yüksek olan kompleksler ise **4f ve 5e**'dir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Organik sentezde aktif, kararlı, toksik olmayan, maliyeti düşük ve yenilikçi sentez yöntemlerine olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Günümüzde özellikle organometalik kimya ve kataliz alanındaki gelişmeler ile birlikte yeni sentez yöntemlerinin sayısı hızla artmıştır. Homojen kataliz kimyasındaki bu gelişmeler endüstriyel açıdan önemli bileşiklerin sentezlenmesinde büyük rol oynamaktadır.

Kimyasal tepkimeler yalnız seçici değil, aynı zamanda atom ekonomisini de kapsamlı ve tüm atomlar tepkime sonunda ürüne dönüşmelidir. Bu nedenlerden dolayı organik tepkimeler, katalitik sistemler ve ayırma teknikleri için “Temiz Teknoloji”ye gereksinim duyulmaktadır. Kimyacılar açısından temiz teknolojinin geliştirilmesinde kararlı, etkin ve seçici katalizör sistemlerinin geliştirilmesi oldukça önemlidir. .

Bu amaçla tez kapsamında:

- a) Yeni benzimidazolyum (**1a-h**, **2a-f** ve **3a-f**) tuzları sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.
- b) Literatüre uygun olarak hazırlanan benzimidazolyum tuzlarının Ag_2O ile etkileştirilmesi sonucunda Ag-NHC kompleksleri (**4a-f**, **5a-f** ve **6a-f**) sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.
- c) Hazırlanan Ag-NHC komplekslerinin $PdCl_2(PhCN)_2$ ile etkileştirilmesi sonucunda Pd-NHC kompleksleri (**7a-e**, **8a-d** ve **9a-d**) sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.
- d) Sentezlenen palladyum-NHC komplekslerinin (**7a-e**, **8a-d** ve **9a-d**) arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi.
- e) Sentezlenen Ag-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktivitesi test edildi.

Ayrıca;

- i) Sentezlenen benzimidazolyum tuzlarından yeni Pd(II)-NHC kompleksleri hazırlanacaktır.
- ii) Hazırlanan yeni Pd(II)-NHC komplekslerinin arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenecektir.
- iii) Sentezlendiği halde antimikrobiyal aktivitesi incelenmeyen Ag-NHC komplekslerinin en kısa sürede antimikrobiyal aktiviteleri incelenecektir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Wolfgang A. Herrmann ve Christian Kocher, *N-Heterocyclic Carbenes*, **An Rev.Chem. Inr. Ed. Engl.** (1997), 36, 2162-2187.
- [2] S. Matzinger and M. P. Fulscher, *Methyl Substitution in Carbenes. A Theoretical Prediction of the Singlet-Triplet Energy Separation of Dimethyl carbene* **J. Phys.Chem.**, (1995) 99, 10747.
- [3] C. A. Richard, Jr., S. J. Kim, Y. Yamaguchi ve H. F. Schaefer, **J. Am.Chem. Soc.**, 1995, 117, 10104.
- [4] B. Smith, M. T. Nguyen, W. Bouma and L. Radom, **J. Am. Chem. Soc.**, (1991), 91, 6452.
- [5] M. T. Nguyen, T. L. Nguyen ve H. T. Le, *Theoretical Study of Dithioformic Acid, Dithiohydroxy Carbene and Their Radical Cations: Unimolecular and Assisted Rearrangements*, **J. Phys. Chem. A**, 1999, 103, 5758.
- [6] H. T. Le, T. L. Nguyen, D. Lahem, R. Flammang ve M. T.N guyen, *Potential energy surfaces related to thioxy-hydroxy-carbene (HSvCvOH) and its radical cation* **Phys. Chem. Chem. Phys.**, (1999), 1, 755.
- [7] L. Nyulaszi, D. Szieberth ve T. Veszpremi, *Phosphinin-2-ylidene: An Isomer of Phosphinine with a Phosphino carbene Unit*, **J. Org. Chem.**, (1995), 60, 1647.
- [8] L. Nyulaszi, D. Szieberth, R. Rey ve T. Veszpremi, *H₂PCH: a phosphino carbene or a phospho acetylene? a revisited problem*, **J. Mol.Struct. (Theochem)**, (1998), 91, 453
- [9] Öfele, K. **J. Organomet. Chem.** (1968), 12, P42.
- [10] Wanzlick, H.-W.; Schönher, H.-J. **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.** (1968), 7, 141
- [11] Arduengo, A. J., III; Harlow, R. L.; Kline, M. **J. Am. Chem. Soc.** (1991), 113, 361.
- [12] Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed.; **Wiley&Sons: New York**, (1999); pp 677-678.
- [13] O. Köhl, *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*, **John Wiley&Sons, Ltd.**, (2010) 7-8.
- [14] D.S.Mc Guinness, K.J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *Oxidative addition of the imidazolium cation to zero valent Ni, Pd, and Pt: A combined density functional and experimental study*, **J. Am. Chem. Soc.**, 123(2001) 8317-8320.
- [15] H. Küçükbay, *Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993.
- [16] İ. Özdemir, *Azot üzerinde işlevsel grup taşıyan tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [17] B. Alıcı, *Pirimidin çekirdeği içeren tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [18] N. Gürbüz, *Geçiş metal karben komplekslerinin sentezi ve katalitik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [19] B. Binbaşıoğlu, *p-süstitüye benzil grubu içeren tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998.
- [20] Y. Gök, *İşlevsel tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999.
- [21] M. Yiğit, *Kiral merkezli entetraaminlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [22] N. Gürbüz, *Polimer destekli karben kompleksleri ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.

- [23] S. Demir, *Hacimli benzil grubu içeren diamino karben komplekslerinin sentezi ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [24] S. Yaşar, *İşlevsel grup içeren diamino karben kompleksleri ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004.
- [25] K. Karaaslan, *1-sübstitüye ve 1,3-disübstitüye perimidinlerin sentezi ve tepkimeleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003.
- [26] Y. Arıkan, *İyonik sıvı katalizörlüğünde bazı organik tepkimeler ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [27] B. Yiğit, *Bazı fonksiyonlu N-heterosiklik karben kompleksleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [28] E. Orhan, *Benzimidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefinlerin sentez ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [29] M. Güven, *Benzimidazol türevlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2000.
- [30] S. Çelik, *Heterosiklik sübstitüe bis benzimidazolidin türevlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2006.
- [31] S. Demir, *Kelat yapıları N-heterosiklik karben öncüllerinin sentezi ve katalitik özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007.
- [32] S. Yaşar, *Karbon-halojenür bağlarının N-heterosiklik karben katalizörleriyle aktivasyonu*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [33] Ö. Doğan, *N-Heterosiklik Karben Katalizli C-H Aktivasyonu*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [34] E. Özge Özcan, *Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [35] M. Akkoç, *N-Heterosiklik Karben Katalizörlüğünde Eterifikasyon*, Yüksek Lisans İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [36] Ö. Özeroğlu, *İyonik Sıvıda Amin Ve Ester Oluşumu*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [37] S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands: Synthetic, Structural, and Spectroscopic Studies of (NHC) Platinum(II) Complexes*, **Organometallics**, 26 (2007) 5880-5889.
- [38] H. W. Wanzlick, W. Schikora, *Ein neuer Zugang zur Carben-Chemie*, **Angew. Chem.**, 72 (1960) 494-500.
- [39] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, P. H. Dixneuf, *Synthesis and catalytic properties of N-functionalized carbene complexes of rhodium(I) and ruthenium(II)*, **J. Organomet. Chem.**, 534 (1997) 153-158.
- [40] Arnold, P. L. **Heteroat. Chem.** (2002), 13, 534.
- [41] Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Silver(I) N-Heterocyclic carbenes* **Comments Inorg. Chem.** (2004), 25, 75.
- [42] Samantaray, M. K.; Roy, D.; Patra, A.; Stephen, R.; Saikh, M.; Sunoj, R. B.; Ghosh, P. *Experimental and theoretical studies of a silver complex of O-functionalized N-heterocyclic carbene* **J. Organomet. Chem.** (2006), 691, 3797-3805.
- [43] Samantaray, M. K.; Katiyar, V.; Roy, D.; Pang, K.; Nanavati, H.; Stephen, R.; Sunoj, R. B.; Ghosh, P. *A Cationic (N-Heterocyclic carbene) silver Complex as Catalyst for Bulk Ring-Opening Polymerization of L-Lactides* **Eur. J. Inorg. Chem.** (2006), 2975-2984.

- [44] Ray, L.; Shaikh, M. M.; Ghosh, P. *Air-stable, convenient to handle Pd based PEPSI (pyridine enhanced precatalyst preparation, stabilization and initiation) themed precatalysts of N/O-functionalized N-heterocyclic carbenes and its utility in Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction* **Dalton Trans.** (2007), 4546–4555.
- [45] Ray, L.; Barman, S.; Shaikh, M. M.; Ghosh, P. *Highly Convenient Amine-Free Sonogashira Coupling in Air in a Polar Mixed Aqueous Medium by trans- and cis-[(NHC)2PdX2] (X=Cl, Br) Complexes of N/O-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes* **Chem. Eur. J.** (2008), 6646–6655.
- [46] Ray, L.; Shaikh, M. M.; Ghosh, P. *Shorter Argentophilic Interaction than Auophilic Interaction in a Pair of Dimeric {(NHC)MCl}2 (M = Ag, Au) Complexes Supported over a N/O-Functionalized N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligand*, **Inorg. Chem.** (2008), 47, 230–240.
- [47] Samantaray, M. K.; Pang, K.; Shaikh, M. M.; Ghosh, P. *From Large 12-Membered Macrometallacycle to Ionic (NHC)2M+Cl− Type Complexes of Gold and Silver by Modulation of the N-Substituent of Amido-Functionalized N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands*, **Inorg. Chem.** (2008), 47, 4153–4165.
- [48] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Facile Synthesis of Silver(I)-Carbene Complexes Useful Carbene Transfer Agents*, **Organometallics**, 17 (1998) 972–975.
- [49] F. E. Hahn and M. C. Jahnke, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 2008, 47, 3122.
- [50] J. Pernak.; Skrzypczak, *3-Alkylthiomethyl-1-ethylimidazolium chlorides. Correlation between critical micelle concentrations and minimum inhibitory concentrations*, **A. Eur. J. Med. Chem.**, 31(1996) 901–903
- [51] E. Çetinkaya, A. Denizci, İ. Özdemir, H.T. Öztürk, I. Karaboz, B. Cetinkaya, *Remarkable Substituent Effects on Antimicrobial Activities of 1,3-diorganyl imidazolidinium Salts*, **J. Chemother.** 14 (2002) 241–245.
- [52] Melaiye, A.; Youngs, W. *Silver and its application as an antimicrobial agent*. **Expert Opin. Ther. Pat.**, 15 (2005) 125–130.
- [53] A. Melaiye, R.S. Simons, A. Milsted, F. Pingitore, C. Wesdemiotis, C.A. Tessier, Youngs, *Formation of Water-Soluble Pincer Silver(I)-Carbene Complexes: A Novel Antimicrobial Agent*, **W. J. J. Med. Chem.**, 47 (2004) 973–977.
- [54] A. Kascatan-Nebioglu, A. Melaiye, K. Hindi, S. Durmus, M. Panzner, A. Milsted, D. Ely, C. A. Tessier, L. A. Hogue, R. J. Mallett, C. E. Hovis, M. Coughenour, S. D. Crosby, C. L. Cannon and W. J. Youngs, *Synthesis from Caffeine of a Mixed N-Heterocyclic Carbene–Silver Acetate Complex Active against Resistant Respiratory Pathogens* **J. Med. Chem.**, 2006, 49, 6811.
- [55] M. J. Panzner, K. M. Hindi, B. D. Wright, J. B. Taylor, D. S. Han, W. J. Youngs and C. L. Cannon, *A theobromine derived silver N-heterocyclic carbene: synthesis, characterization, and antimicrobial efficacy studies on cystic fibrosis relevant pathogens*, **Dalton Trans.**, (2009), 7308.
- [56] A. Melaiye, Z. Sun, K. Hindi, A. Milsted, D.H. Ely Reneker, C.A. Tessier, Youngs, *Silver(I)-imidazole cyclophane particles and antimicrobial activity*. **W. J. J. Am. Chem. Soc.**, 127 (2005) 2285–2291
- [57] Yigit Beyhan; Gok Yetkin; Ozdemir Ilknur; et al. [*Synthesis and antimicrobial studies of 1-methyl-2-dimethylaminoethyl-substituted benzimidazolium salts and N-heterocyclic carbene-silver complexes*](#) : **Journal of Coordination Chemistry**, Volume: 65 Issue: 3 371-379 Published: (2012)
- [58] M.-L. Teyssot, A.-S. Jarrousse, M. Manin, A. Chevy, S. Roche, F. Norre, C. Beaudoin, L. Morel, D. Boyer, R. Mahiou and A. Gautier, **Dalton Trans.**, (2009), 6894.

- [59] Laszlo Mercsa ve Martin Albrecht, *N-heterocyclic carbene complexes as Components for medicinal, luminescent, and functional materials applications* **Chem. Soc. Rev.**, (2010), 39, 1903–1912 | 1903
- [60] P. J. Barnard, R. A. Ruhayel, M. M. Jellicoe, J. L. Hickey, M. V. Baker and S. J. Berners-Price, *The Rational Design of Gold(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes That Are Selectively Toxic to Cancer Cells and Target Protein Selenols in Preference* **J. Am. Chem. Soc.**, (2008), 130, 12570
- [61] M. V. Baker, P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton and A. H. White, *Synthesis and structural characterisation of linear Au(I) N-heterocyclic carbene complexes: New analogues of the Au(I) phosphine drug Auranofin*, **J. Organomet. Chem.**, (2005), 690, 5625
- [62] B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux and D. W. Bruce, *Compr. Metallomesogens: Synthesis Properties and Applications*, **Coord. Chem. II**, (2004), 7, 357
- [63] K. M. Lee, C. K. Lee ve I. J. B. Lin, *Angew. A Facile Synthesis of Unusual Liquid-Crystalline Gold(I) Dicarbene Compounds*, **Chem., Int. Ed. Engl.**, (1997), 36, 1850
- [64] R. T. W. Huang, W. C. Wang, R. Y. Yang, J. T. Lu and I. J. B. Lin, *Liquid crystals of gold(I) N-heterocyclic carbene complexes* **Dalton Trans.**, (2009), 7121.
- [65] C. K. Lee, J. C. C. Chen, K. M. Lee, C. W. Liu and I. J. B. Lin, *Thermally Stable Mesomorphic Palladium(II)–Carbene Complexes* **Chem. Mater.**, (1999), 11, 1237.
- [66] S. U. Son, K. H. Park, Y.-S. Lee, B. Y. Kim, C. H. Choi, M. S. Lah, Y. H. Jang, D.-J. Jang and Y. K. Chung, *Synthesis of Ru(II) Complexes of N-Heterocyclic Carbenes and Their Promising Photoluminescence Properties in Water*, **Inorg. Chem.**, (2004), 43, 6896
- [67] T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, R. J. Holmes and S. R. Forrest, *Blue and Near-UV Phosphorescence from Iridium Complexes with Cyclometalated Pyrazolyl or N-Heterocyclic Carbene Ligands* **Inorg. Chem.**, (2005), 44, 7992
- [68] Y. Unger, A. Zeller, S. Ahrens and T. Strassner, *Blue phosphorescent emitters: new N-heterocyclic platinum(II) tetracarbene complexes*, **Chem. Commun.**, 2008, 3263.
- [69] H. M. J. Wang, C. Y. L. Chen and I. J. B. Lin, *Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Gold(I)–Carbene Complexes*, **Organometallics**, (1999), 18, 1216.
- [70] L. Mercs, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers and M. Albrecht, *Piano-Stool Iron(II) Complexes as Probes for the Bonding of N-Heterocyclic Carbenes: Indications for π -Acceptor Ability*, **Organometallics**, (2006), 25, 5648
- [71] D. M. Khramov, V. M. Lynch and C. W. Bielawski, *N-Heterocyclic Carbene–Transition Metal Complexes: Spectroscopic and Crystallographic Analyses of π -Back-bonding Interactions*, **Organometallics**, (2007), 26, 6042.
- [72] A. G. Tennyson, E. L. Rosen, M. S. Collins, V. M. Lynch and C. W. Bielawski, *Bimetallic N-Heterocyclic Carbene–Iridium Complexes: Investigating Metal–Metal and Metal–Ligand Communication via Electrochemistry and Phosphorescence Spectroscopy*, **Inorg. Chem.**, (2009), 48, 6924
- [73] L. Mercs, A. Neels, H. Stoeckli-Evans and M. Albrecht, *Main-chain organo metallic polymers comprising redox-active iron(II) centers connected by ditopic N-heterocyclic carbenes* **Dalton Trans.**, (2009), 7168.
- [74] M. Beller, X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann; *From Noble Metal to Nobel Prize: Palladium-Catalyzed Coupling Reactions as Key Methods in Organic Synthesis*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 49 (2010) 9047–9050.

- [75] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Kocher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2602; **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** 1995, 34, 2371
- [76] E. Negishi, Q. Hu, Z. Huang, M. Qian, G. Wang, *Palladium-Catalyzed Alkenylation by the Negishi Coupling*, **Aldrichimica Acta**, 38 (2005) 71-87.
- [77] T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Combining N-heterocyclic carbenes and phosphines: improved palladium(II) catalysts for aryl coupling reactions*, **J. Organomet. Chem.**, 585 (2001) 348-352.
- [78] F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Palladium catalysts for the Suzuki cross-coupling reaction: An overview of recent advances*, **Synthesis**, (2004) 2419-2440.
- [79] F. Godoy, C. Segarra, M. Poyatos, E. Peris, *Palladium Catalysts with Sulfonate-Functionalized-NHC Ligands for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions in Water*, **Organometallics**, 30 (2011), 684-688.
- [80] Y. Chauvin, R. H. Grubbs, R. R. Schrock; The Nobel Prize in Chemistry 2005. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005
- [81] Scholl, M.; Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Grubbs, R. H. **Tetrahedron Lett.** (1999), 40, 2247.
- [82] A. C. Chen, D. P. Allen, C. M. Crudden, R. Wang, A. Decken, *Synthesis, structure determination, and hydroformylation activity of N-heterocyclic carbene complexes of rhodium(I)*, **Can. J. Chem.**, 83 (2005) 943-957.
- [83] H. Küçükbay, B. Çetinkaya, S. Guesmi, P. H. Dixneuf, *New (Carbene) ruthenium-Arene Complexes: Preparation and Uses in Catalytic Synthesis of Furans*, **Organometallics**, 15 (1996) 2434-2439
- [84] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, P. H. Dixneuf, *Synthesis and catalytic properties of N-functionalized carbene complexes of rhodium(I) and ruthenium(II)*, **J. Organomet. Chem.**, 534 (1997) 153-158.
- [85] İ. Özdemir, S. Demir, Y. Gök, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Synthesis of novel palladium-carbene complexes as efficient catalysts for amination of aryl chlorides in ionic liquid*, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 222 (2004) 97-102
- [86] M. Yiğit, B. Yiğit, İ. Özdemir, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Active ruthenium-(N-heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones*, **Appl. Organomet. Chem.**, 20 (2006) 322-327.
- [87] J. J. Li, G. W. Gribble, *Palladium in Heterocyclic Chemistry*. Pergamon, Amsterdam, (2000)
- [88] A. Ohta, Y. Akita, T. Ohkuwa, M. Chiba, R. Fukunaga, A. Miyafuji, T. Nakata, N. ani, Y. Aoyagi, **Heterocycles** 31, (1990), 1951
- [89] Lavenot, L.; Gozzi, C.; Ilg, K.; Orlova, I.; Penalva, V.; Lemaire, M. **J. Organomet. Chem.** (1998), 567, 49-55;
- [90] J. C. Lewis, S. H. Wiedemann, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Arylation of Heterocycles via Rhodium-Catalyzed C-H Bond Functionalization*, **Org. Lett.**, 6 (2004) 35-38
- [91] Ozdemir Ismail; Gok Yetkin; Ozeroglu Ozlem; et al., *N-Heterocyclic Carbenes: Useful Ligands for the Palladium-Catalyzed Direct C5 Arylation of Heteroaromatics with Aryl Bromides or Electron-Deficient Aryl Chlorides*, **European Journal of Inorganic Chemistry**, Issue: 12 Pages: 1798-1805 DOI: 10.1002/ejic.200901195 Published: APR 2010

ÖZGEÇMİŞ

Yakup Sarı, 1987 yılında Yozgat'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Yozgat'ta tamamladı. 2006 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne kayıt yaptırdı ve 2010 yılında aynı bölümden mezun oldu. Aynı yıl İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı.