

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİMERİK PALLADYUM *N*-HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TUBA FIRAT

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sedat YAŞAR

Ocak 2022

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİMERİK PALLADYUM *N*-HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TUBA FIRAT
(36183613026)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sedat YAŞAR

Ocak 2022

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalıőmasının her aőamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgmeden beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sedat YAŞAR'a,

Ayrıca, deneylerin yapılması, yorumlanması ve tezin yazımında desteklerini esirgemeyen sayın Dr. Nesrin BUĞDAY hocama,

Çalıőmalarımda ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalıőmalarım süresince benden her türlü desteklerini esirgemeyen aileme,

Tezin uygulama aőamasında vermiő oldukları maddi ve manevi destekten dolayı, TÜBİTAK veya İnönü Üniversitesi BAP birimine (İÜ BAP-FYL-2020-2131)

teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Doktora veya yüksek lisans tezi olarak sunduđum “Dimerik Palladyum *N*-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi” bařlıklı bu çalıřmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı dűşecek bir yardıma bařvurmaksızın tarafımdan yazıldıđına ve yararlandıđım bűtűn kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yűntemine uygun biçimde gűsterilenlerden oluřtuđunu belirtir, bunu onurumla dođrularım.

Tuba FIRAT



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ.....	i
ONUR SÖZÜ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ŞEMA DİZİNİ.....	x
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Karbenler.....	1
1.2 Metal Karben Kompleksleri.....	2
1.2.1 Fischer Karben Kompleksleri.....	3
1.2.2 Schrock Karben Kompleksleri.....	3
1.3 <i>N</i> -Heterosiklik Karben ve Tarihçesi.....	3
1.4. <i>N</i> -Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi.....	10
1.4.1 Serbest Karbenlerin Geçiş Metal Öncülleri İle Reaksiyonu.....	10
1.4.2 Azolyum Tuzlarının Deprotonasyonu.....	11
1.4.3 Elektronca Zengin Olefinlerin bölünme reaksiyonu.....	12
1.4.4 Transmetalasyon.....	13
1.5 En Yaygın Sentezlenen Geçiş Metal-NHC Kompleksleri.....	14
1.5.1 Rh-NHC Kompleksleri.....	14
1.5.2 Ru-NHC Kompleksleri.....	15
1.5.3 Hoveyda- Grubbs Metatez Katalizörü.....	17
1.5.4 Cu-NHC Kompleksleri.....	18
1.5.5 Ag-NHC Kompleksleri.....	20
1.5.6 Pd- NHC Karben Kompleksleri.....	22
1.6. Pd-NHC komplekslerinin Çapraz Eşleşme Reaksiyonlarındaki Uygulamaları	31
1.6.1 Pd-NHC katalizli Çapraz-Eşleşme Reaksiyonlarının Katalitik Çevrimi	33
1.6.2 Suzuki Miyaura C-C çapraz eşleşme Reaksiyonu.....	33
1.7. C-H Aktivasyon Reaksiyonları.....	39
1.8. Çalışmanın Amacı.....	51
2. MATERYAL VE YÖNTEM.	52
2.1 Materyal.....	52
2.2 Kullanılan Cihazlar.....	52
2.3 Yöntem.....	52
2.3.1 N-Alkil Benzimidazolyum Türevlerinin Sentezi, 1a-e.....	56
2.3.1.1 1-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol, 1a.....	56
2.3.1.2 1-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol, 1b.....	56
2.3.1.3 1-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol, 1c.....	57
2.3.1.4 1-(3,5-Dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol, 1d.....	57
2.3.1.5 1-(2-Metoksietil)benzimidazol, 1e.....	57
2.3.1.6 1-(2-Metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol, 1f.....	58
2.3.2 Benzimidazol <i>N</i> -heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi, 2a-e.....	58
2.3.2.1 1,3-Bis(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2a...	58
2.3.2.2 1,3-Bis(3,5-dimetilbenzil)benzimidazolyum bromür, 2b.....	59
2.3.2.3 1,3-Bis(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2c.....	59
2.3.2.4 1,3-Bis(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum bromür, 2d.....	60

2.3.2.5 1-(2-Metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil) benzimidazolyum klorür, 2e.....	60
2.3.2.6 1-(3,5-Dimetilbenzil)-3-(2-metilbenzil)-5,6- dimetilbenzimidazolyum bromür, 2f.....	61
2.3.3 Gümüş <i>N</i> -heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi, 3a-e	61
2.3.3.1 Kloro[1,3-Bis(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2- iliden] gümüş(I), 3a.....	61
2.3.3.2 Bromo[(1,3-Bis(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3b.....	62
2.3.3.3 Kloro[(1,3-bis(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3c	62
2.3.3.4 Bromo[1,3-Bis(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2- iliden] gümüş(I), 3d.....	63
2.3.3.5 Kloro[(1-(2-metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil) benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3e.....	63
2.3.2.6 Bromo[1-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2- iliden] gümüş(I), 3f.....	64
2.3.4 Köprülü Dimerik Palladyum <i>N</i> -heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi, 4a-e.....	64
2.3.4.1 Di- μ -kloro-bis[1,3-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2- ilidendiklorodipalladyum(II)], 4a.....	64
2.3.4.2 Di- μ -kloro-bis[1,3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol-2- ilidendiklorodipalladyum(II)], 4b.....	65
2.3.4.3 Di- μ -kloro-bis[1,3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2- ilidendikloro dipalladyum(II)], 4c	65
2.3.4.4 Di- μ -kloro-bis[1,3-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol- 2-iliden dikloro dipalladyum(II)], 4d.....	66
2.3.4.5 Di- μ -kloro-bis[1-(2-metoksietil)-3-(2,3,4,5,6- pentametilbenzil)benzimidazol-2-ilidendiklorodipalladyum(II)], 4e.....	66
2.3.4.6 Di- μ -kloro-bis[1-(2-metilbenzil)-3-(3,5-dimetilbenzil)-5,6- dimetilbenzimidazol-2-ilidendiklorodipalladyum(II)], 4f.....	67
2.4 Köprülü Dimerik Palladyum-NHC kompleks katalizörlüğünde 2- izobütilyazolun direk C5 reaksiyonu.....	68
3. BULGULAR	69
3.1 Benzimidazol Temelli Karben Öncüllerinin Sentezi.....	71
3.1.1 1,3-Bis(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2a.....	71
3.1.2 1,3-Bis(3,5-dimetilbenzil)benzimidazolyum bromür, 2b.....	73
3.1.3 1,3-Bis-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2c.....	74
3.1.4 1,3-Bis(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum bromür, 2d....	76
3.1.5 1-(2-Metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2e.....	78
3.1.6 1-(3,5-dimetilbenzil)-3-(2-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum bromür, 2f.....	79
3.2 Gümüş NHC Komplekslerinin Sentezi	80
3.2.1 Kloro[1,3-Bis-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3a.....	80
3.2.2 Bromo[(1,3-bis-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I),3b	82
3.2.3 Kloro[(1,3-bis-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3c.....	83

3.2.4 Bromo[1,3-Bis-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3d.....	85
3.2.5 Kloro[1-(2-metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3e.....	87
3.2.6 Bromo[1-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3f.....	89
3.3 Köprülü-Dimerik Palladyum NHC Komplekslerinin Sentezi.....	90
3.3.1 Di- μ -kloro-bis[1,3-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-ilidendiklorodipalladyum(II)], 4a.....	90
3.3.2 Di- μ -kloro-bis[1,3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol-2-ilidendiklorodipalladyum(II)], 4b.....	93
3.3.3 Di- μ -kloro-bis[1,3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-ilidendikloro dipalladyum(II)], 4c	94
3.3.4 Di- μ -kloro-bis[1,3-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden dikloro dipalladyum(II)], 4d.....	96
3.3.5 Di- μ -kloro-bis[1-(2-metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-ilidendiklorodipalladyum(II)], 4e.....	99
3.3.6 Di- μ -kloro-bis[1-(2-metilbenzil)-3-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-ilidendiklorodipalladyum(II)], 4f.....	101
3.4 Köprülü-Dimerik Palladyum NHC Komplekslerinin Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi.....	103
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	107
KAYNAKLAR.....	108
ÖZGEÇMİŞ.....	118

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1: Tepkimelere ait şartlar ve aril bromürlere göre hesaplanmış tepkime verimleri	103
---	------------



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Karbenlerin elektronik yapısı.....	2
Şekil 1.2: B1 vitamini.....	4
Şekil 1.3: Nükleofilik NHC türleri.....	5
Şekil 1.4: Literatürde olan NHC türleri.....	6
Şekil 1.5: İmidazolyum tuzlarının sentezi.....	6
Şekil 1.6: Karben öncülleri olarak kullanılan imidazolyum tuzları.....	7
Şekil 1.7: Diiminlerin klorometil pivalat ile siklizasyonu.....	7
Şekil 1.8: <i>N</i> - alkilimidazollerin sentezi ve <i>N</i> - alkilasyonu.....	7
Şekil 1.9: İmidazollerin kademeli alkilasyonları.....	8
Şekil 1.10: İmidazolinium tuzlarının sentezi.....	8
Şekil 1.11: Benzimidazolyum tuzlarının genel sentez ve yapı formülleri.....	9
Şekil 1.12: Beş, altı ve yedi üyeli doumuş NHC ligandlarının sentezi.....	9
Şekil 1.13: Metal-NHC komplekslerinin sentezinde sıklıkla kullanılan yöntemler...	10
Şekil 1.14: Sentezlenen M-NHC kompleksleri.....	11
Şekil 1.15: Yaşar ve arkadaşlarının sentezlediği Ag-NHC kompleksleri.....	12
Şekil 1.16: NHC ve onun dimeri arasındaki denge.....	12
Şekil 1.17: Sentezlenen M-NHC kompleksleri.....	13
Şekil 1.18: Transmetalasyon ve karben transferi.....	13
Şekil 1.19: Ag-NHC ve Cu-NHC komplekslerinin transmetalasyonu.....	14
Şekil 1.20: Sentezlenen ilk Rh-NHC kompleksi.....	14
Şekil 1.21: Sentezlenen Rh-NHC kompleksi.....	15
Şekil 1.22: Deprotonasyon yöntemi ile sentezlenen Rh-NHC kompleksi.....	15
Şekil 1.23: Antikanser ajanı olarak kullanılan Ru-NHC kompleksleri.....	16
Şekil 1.24: 1.Nesil Grubbs katalizörü.....	16
Şekil 1.25: 2.Nesil Grubbs katalizörü.....	17
Şekil 1.26: 1. ve 2. Nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü.....	18
Şekil 1.27: Ru-NHC komplekslerinin hidrojenasyonu.....	18
Şekil 1.28: Literatürde yer alan Cu-NHC kompleksleri.....	19
Şekil 1.29: Yaşar ve arkadaşlarının sentezlediği Cu(I)-NHC kompleksleri.....	20
Şekil 1.30: Literatürde var olan bazı Ag-NHC kompleksleri.....	21
Şekil 1.31: Yaşar ve arkadaşlarının sentezlediği Ag(I)-NHC kompleksleri.....	21
Şekil 1.32: Willans tarafında sentezlenen Ag-NHC kompleksleri.....	22
Şekil 1.33: Sentezlenen Pd-NHC kompleksleri.....	24
Şekil 1.34: Lee ve arkadaşları tarafından Sentezlenen Pd-NHC kompleksleri.....	24
Şekil 1.35: Herrmann ve arkadaşları tarafından Sentezlenen Pd-NHC kompleksleri.....	25
Şekil 1.36: Gardiner ve arkadaşları tarafından Sentezlenen Pd-NHC kompleksleri..	26
Şekil 1.37: Sentezlenen bazı Pd(II)-NHC kompleksleri	27
Şekil 1.38: Sentezlenen halojen köprülü dimerik Pd-NHC kompleksleri.....	28
Şekil 1.39: Organ ve arkadaşlarının sentezlediği Pd-NHC kompleksleri.....	29
Şekil 1.40: Herrmann ve arkadaşları tarafından sentezlenen Pd-NHC kompleksleri.....	29
Şekil 1.41: Nolan ve arkadaşları tarafından sentezlenen Pd-NHC kompleksleri.....	30
Şekil 1.42: Özdemir ve arkadaşları tarafından sentezlenen Pd-NHC kompleksleri...	30
Şekil 1.43: C-C bağ oluşum reaksiyonları.....	32
Şekil 1.44: P-NHC katalizli eşleşme reaksiyonlarına ait genel katalitik çevrim.....	33
Şekil 1.45: <i>N,N'</i> -diarilimidazolyum tuzları.....	35
Şekil 1.46: <i>N,N'</i> -diaril-4,5-dihidroimidazolyum tuzları.....	35
Şekil 1.47: <i>N,N'</i> -dialkilimidazolyum tuzları.....	35

Şekil 1.48: Yöntem A: KOtBu, <i>i</i> PrOH, 25 °C, Yöntem B: K ₂ CO ₃ , dioksan, 60 °C, Yöntem.C: K ₂ CO ₃ , metanol, 60 °C, Yöntem D:KOH, dioksan, 25 °C....	36
Şekil 1.49: Suzuki-Miyura Eşleşmesi.....	37
Şekil 1.50: Suzuki-miyaura C-C bağ oluşum reaksiyonlarında kullanılan katalizörler.....	38
Şekil 1.51: <i>İn-situ</i> yöntemiyle Suzuki-Miyaura Tepkimesi.....	38
Şekil 1.52: C-H aktivasyon reaksiyonlarında kullanılan NHC'ler.....	40
Şekil 1.53: Pd-NHC katalizli C(sp ²)-H aktivasyon reaksiyonu.....	42
Şekil 1.54: Özdemir ve arkadaşlarının sentezlediği, aldehitlerin C-H aktivasyon reaksiyonu.....	43
Şekil 1.55: Doğan ve arkadaşlarının sentezlediği, aldehitlerin C-H aktivasyon reaksiyonu.....	44
Şekil 1.56: Pd(II)-NHC komplekslerinin aril klorürler ile arilasyon tepkimeleri	45
Şekil 1.57: Heterosiklik bileşiklerin direk C(sp ²)-H aktivasyonu.....	45
Şekil 1.58: Pd-NHC katalizli heterohalkaların C(sp ²)-H aktivasyonu.....	46
Şekil 1.59: Özdemir ve arkadaşlarının Pd-NHC katalizli direkt C(sp ²)-H arilasyon reaksiyonu.....	47
Şekil 1.60: Lee ve arkadaşlarının aril klorür ile C ⁵ -H arilasyon reaksiyonu.....	48
Şekil 1.61: Nolan ve arkadaşlarının C-H arilasyon reaksiyonu.....	48
Şekil 1.62: Biaril sentezinde kullanılan Pd-NHC kompleksleri.....	49
Şekil 1.63: Arilasyon reaksiyonlarında kullanılan Pd-NHC katalizörleri.....	49
Şekil 1.64: Doucet ve arkadaşlarının aril halojenürlerin C-H arilasyon reaksiyonu..	50
Şekil 3.1: 2a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	71
Şekil 3.2: 2a Bileşiğine ait IR spektrumu.....	72
Şekil 3.3: 2b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	73
Şekil 3.4: 2b Bileşiğine ait IR spektrumu.....	74
Şekil 3.5: 2c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	75
Şekil 3.6: 2c Bileşiğine ait IR spektrumu.....	75
Şekil 3.7: 2d Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	77
Şekil 3.8: 2d Bileşiğine ait IR spektrumu.....	77
Şekil 3.9: 2e Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	78
Şekil 3.10: 2e Bileşiğine ait IR spektrumu.....	79
Şekil 3.11: 2f Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	80
Şekil 3.12: 2f Bileşiğine ait IR spektrumu.....	80
Şekil 3.13: 3a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	81
Şekil 3.14: 3a Bileşiğine ait IR spektrumu.....	81
Şekil 3.15: 3b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	82
Şekil 3.16: 3b Bileşiğine ait IR spektrumu.....	83
Şekil 3.17: 3c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	84
Şekil 3.18: 3c Bileşiğine ait IR spektrumu.....	84
Şekil 3.19: 3d Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	86
Şekil 3.20: 3d Bileşiğine ait IR spektrumu.....	86
Şekil 3.21: 3e Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	88
Şekil 3.22: 3e Bileşiğine ait IR spektrumu.....	88
Şekil 3.23: 3f Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	89
Şekil 3.24: 3f Bileşiğine ait IR spektrumu.....	90
Şekil 3.25: 4a Bileşiğine ait ¹ H, ¹³ C NMR, FT-IR ve HRMS spektrumları	92
Şekil 3.26: 4b Bileşiğine ait ¹ H, ¹³ C NMR, FT-IR ve HRMS spektrumları	94
Şekil 3.27: 4c Bileşiğine ait ¹ H, ¹³ C NMR, FT-IR ve HRMS spektrumları.....	96
Şekil 3.28: 4d Bileşiğine ait ¹ H, ¹³ C NMR, FT-IR ve HRMS spektrumları.....	98

Şekil 3.29: 4e Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C NMR, FT-IR ve HRMS spektrumları.....	100
Şekil 3.30: 4f Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C NMR, FT-IR ve HRMS spektrumları	102
Şekil 3.31: Köprülü-dimerik Pd-NHC katalizli C-H bağ aktivasyon için önerilen katalitik çevrim.	106



ŞEMA DİZİNİ

Şema 2.1: Sentezlenen benzimidazolyum tuzları, 2a-e	53
Şema 2.2: Sentezlenen Ag-NHC kompleksleri, 3a-e	54
Şema 2.3: Sentezlenen köprülü-dimerik Pd-NHC kompleksleri, 4a-e	55
Şema 2.4: Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen 5-alkil-2-izobütiltiyazollerin genel gösterimi	68
Şema 3.1: Sentezlenen benzimidazol temelli NHC öncülleri ve bu öncüllerden elde edilen gümüş-NHC ve köprülü-dimerik Pd-NHC komplekslerinin sentezi.....	70



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

NHC	: <i>N</i> - heterosiklik karben
THF	: Tetrahidrofur
DMA	: Dimetilasetamit
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
CH₃CN	: Asetonitril
Kat	: Katalizör
Ph	: Fenil
Ar	: Aril
Me	: Metil
E.N.	: Erime noktası
IR	: Infrared Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
GC	: Gaz kromatografisi
ERO	: Elektronca zengin olefinler

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DİMERİK PALLADYUM *N*-HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

TUBA FIRAT

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
KİMYA Anabilim Dalı

118+XV sayfa

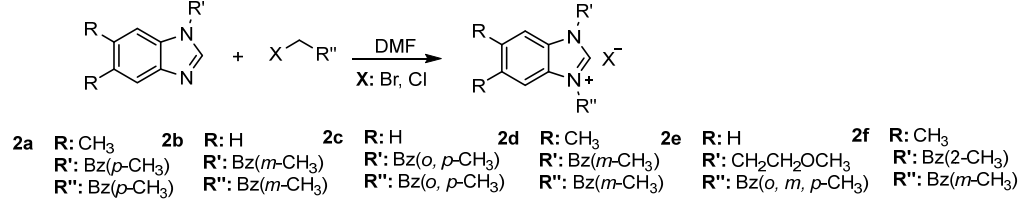
2022

Danışman: Prof. Dr. Sedat YAŞAR

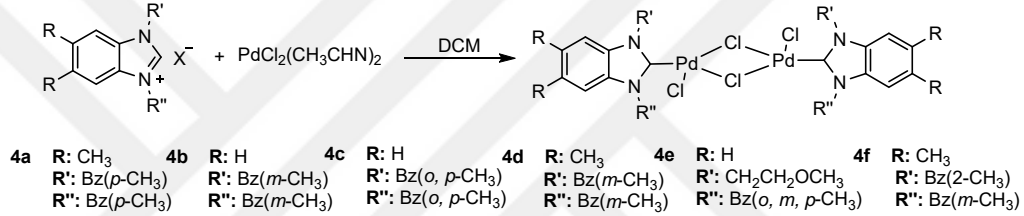
Son yıllarda *N*-heterosiklik karbenler koordinasyon kimyasının ve organik dönüşüm reaksiyonlarında aranan ligant olmuştur. NHC'lerin doğal olarak güçlü σ -donör yeteneği, karbenlerin metal merkezlerine olağanüstü bağlanmasını ve metal ile karbenin yapmış olduğu bağın kararlılığını artırır. Buna ek olarak, hem karben p-orbitaline π -geri bağlaması ile elektron transferi hem de karben p-orbitalinden π -verici olarak metale elektron transferi metal-ligand bağlanmasına sinerjik etki yaratır. *N*-heterosiklik karbenlerin güçlü σ -donör ve zayıf π -alıcı özelliklerinden ötürü fosfin ligantlarına göre metal merkezinde veya etrafında daha yüksek elektron yoğunluğu ile sterik hacim yaratır. NHC'lerin bu eşsiz özellikleri sayesinde M-NHC kompleksleri katalitik reaksiyonlarda yüksek kararlılıkla beraber oldukça iyi katalitik performans sergiler. Organik bileşiklerin değişik metal kompleksleri varlığında organik dönüşüm reaksiyonları ile sentezi endüstri ve akademi için oldukça önemlidir. C-H aktivasyon reaksiyonları son yıllarda endüstri ve özellikle farmasötik kimyada olmak üzere pek çok alanda kullanılan sübstitüye heteroarenlerin veya organik moleküllerin sentezinde oldukça önemlidir. Organometalik reaktifler oluşturulmadan direkt olarak hedeflenen sübstitüye heterosiklik bileşiklerin sentezi kullanılan katalizör ve ılımlı reaksiyon şartlarından ötürü oldukça ekonomik ve çevre dostu bir reaksiyondur. Pd-NHC komplekslerinin bu alandaki kullanımı her geçen gün arttığından bu alanda yeni nesil Pd-NHC komplekslerinin geliştirilmesi akademi ve sanai için oldukça önemlidir. Bu sebeplerden ötürü bu tez kapsamında simetrik ve asimetrik NHC öncülleri ve bu öncüllerin dimerik-köprülü palladyum komplekslerinin sentezi gerçekleştirilerek 2-izobütilyazolün aril bromürler ile direkt C-H aktivasyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında bulunan sonuçlar 3 genel başlık altında sıralanabilir;

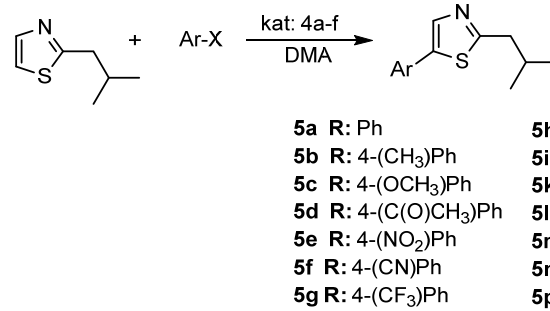
- 1) Benzimidazol temelli simetrik ve asimetrik NHC öncülleri (**2a-f**) sentezlenmiş ve yapısal karakterizasyonları değişik spektroskopik yöntemler ile yapılmıştır.



- 2) Benzimidazol temelli simetrik ve asimetrik NHC öncüllerinin dimerik köprülü palladyum kompleksleri (**4a-f**) sentezlenip yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



- 3) Sentezlenen dimerik-köprülü Pd-NHC komplekslerinin (**4a-f**) 2-izobütilyazolün aril bromürler ile C-H aktivasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



Anahtar Kelimeler: Dimerik palladyum NHC kompleksi, Köprülü palladyum NHC kompleksi, C-H aktivasyonu, *N*-heterosiklik karben

ABSTRACT

Phd. or Master Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITIES OF DIMERIC PALLADIUM N-HETEROCYCLIC CARBENE COMPLEXES

TUBA FIRAT

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Chemistry

118+XV pages

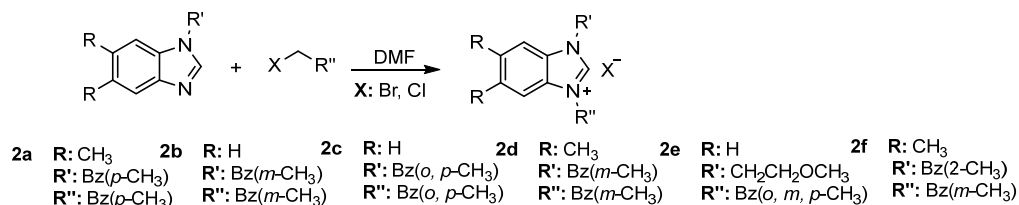
2022

Supervisor: Prof. Dr. Sedat YAŞAR

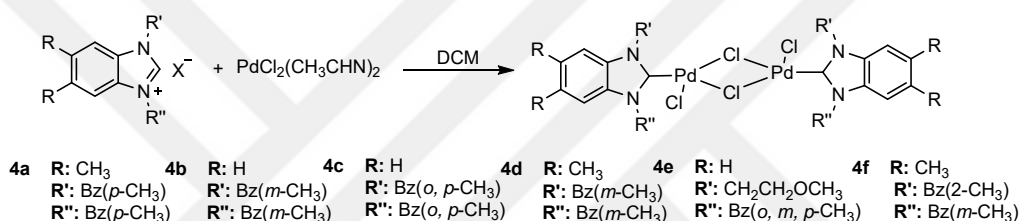
Recently, *N*-heterocyclic carbenes have become a sought-after ligand in coordination chemistry and organic conversion reactions. The inherently strong σ -donor ability of NHCs enhances the exceptional bonding of carbenes to metal centers and the stability of the metal-carbene bond. In addition, both electron transfer from the carbene p-orbital by π -backlinking and electron transfer from the carbene p-orbital to the metal as a π -donor create synergistic effects on metal-ligand bonding. Due to the strong σ -donor and weak π -acceptor properties of *N*-heterocyclic carbenes, it creates a steric volume with a higher electron density at or around the metal center than phosphine ligands. Thanks to these unique properties of NHCs, M-NHC complexes exhibit very good catalytic performance with high stability in catalytic reactions. The synthesis of organic compounds by organic transformation reactions in the presence of different metal complexes is very important for industry and academia. In recent years C-H activation reactions are very important in the synthesis of substituted heteroarenes or organic molecules used in many fields especially in pharmaceutical chemistry. The synthesis of directly targeted substituted heterocyclic compounds without the formation of organometallic reagents is a very economical and environmentally friendly synthetic procedure due to the catalyst used and the mild reaction conditions. Since the use of Pd-NHC complexes in this field is increasing day by day, the development of new generation Pd-NHC complexes in this field is very important for academia and industry. For these reasons, within the scope of this thesis, the catalytic activities of synthesized Pd-NHC complexes were investigated for 2-isobutylthiazole with aryl bromides in direct C-H activation.

The results of this thesis can be listed under three general headings;

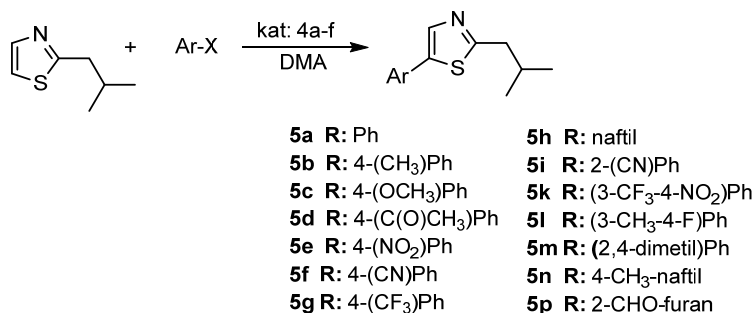
1) Benzimidazole-based symmetric and asymmetric NHC precursors (**2a-f**) were synthesized and their structural characterizations were made by different spectroscopic methods.



2) Dimeric-bridged palladium complexes (**4a-f**) of benzimidazole-based symmetric and asymmetric NHC precursors were synthesized and their structures were elucidated by appropriate spectroscopic methods.



3) The catalytic activities of the synthesized dimeric-bridged Pd-NHC complexes (**4a-f**) were investigated for 2-isobutylthiazole with aryl bromides in C-H activation reactions.

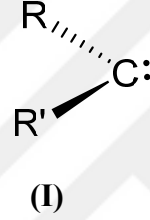


Keywords: Dimeric palladium NHC complex, Bridged palladium NHC complex, C-H activation, *N*-heterocyclic carbene.

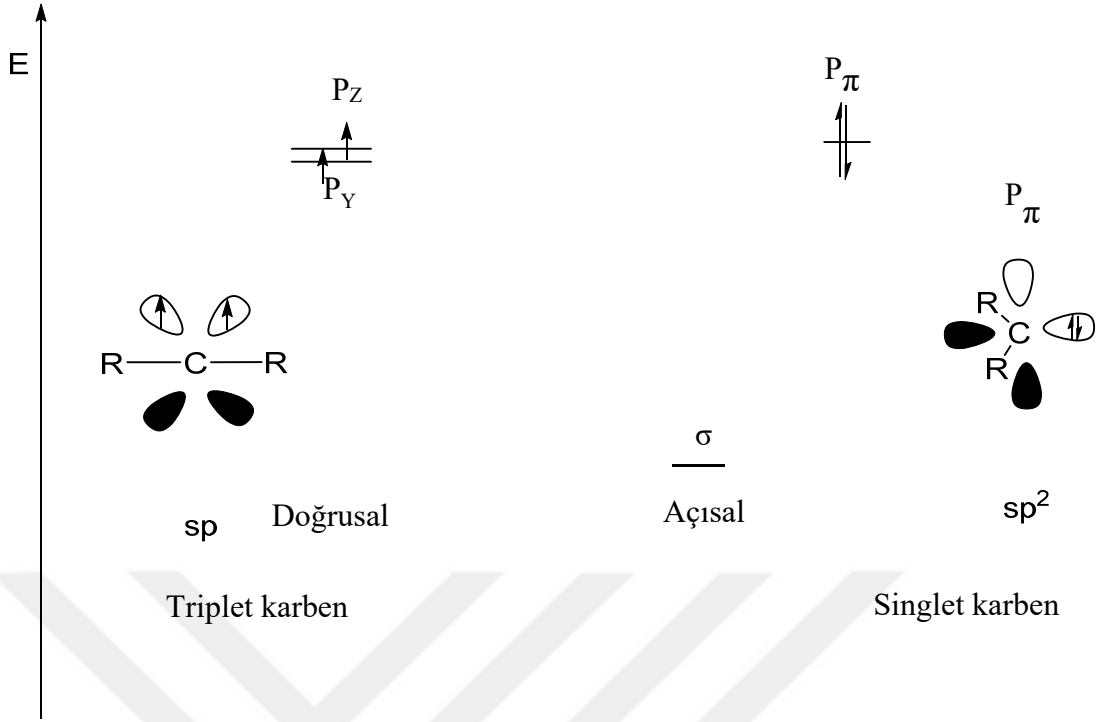
1.GİRİŞ

1. 1 Karbenler

Karbenler **(I)**, karbon atomunun iki bağ yaptığı, değerlik kabuğunda altı elektron bulunduran nötral yapılı bileşiklerdir. Karbenler son derece aktif ve kısa ömürlü kimyasal türlerdir. Karbenler de karben karbonunun sahip olduğu hibritleşmenin türüne göre karbenler doğrusal (sp hibriti) veya açısız (sp^2 hibriti) geometriye sahiptirler (Hahn ve Jahnke, 2008).



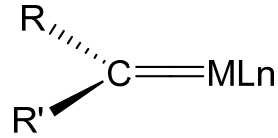
Bir karbende karben karbonu sp^2 hibritleşmesi yapmış ve ortaklanmamış elektronlar spinleri birbirine zıt yönde olacak şekilde aynı orbitalde bulunur ise bu tip karbenlere singlet karbenler denir ve açısız geometriye sahiptirler. Karben karbonu sp hibritleşmesine sahip bir karbende ise ortaklanmamış elektronlar spinleri aynı yönde olacak şekilde farklı orbitallerde bulunur. Bu karbenlere de triplet karben adı verilir ve geometrisi doğrusaldır (Bourissou vd., 2000).



Şekil 1.1: Karbenlerin elektronik yapısı.

1.2 Metal-Karben Kompleksleri

Karbenlerin değişik geçiş metallerine bağlanmasıyla metal-karben kompleksleri oluşur. Bu komplekslere alkiliden kompleksleri de denir ve (II) şeklindeki yapı ile gösterilir.



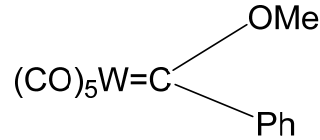
(II)

II formülündeki M; simgesi geçiş metalini, L; ligantları R ve R' ise karben karbonuna bağlı süstitüentleri temsil eder.

Karben komplekslerinin Fischer ve Schrock karben kompleksleri olmak üzere iki türü vardır.

1.2.1 Fischer Karben Kompleksleri

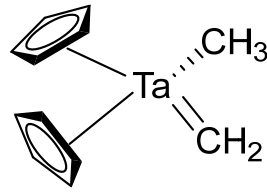
Fischer karben komplekslerinde R ve R' gruplarından bir veya ikisi O, S, N gibi heteroatomlardır ve (III) yapısı ile gösterilir. Fischer karben komplekslerinde karben ligandı singlet yapıda bulunan ve elektrofilik özelliğe sahip bir karbona sahiptir. Metale bağlı ligandlar π -alıcı karakterine sahiptir ve Fe, Mo, Cr gibi periyodik tablonun orta ve son geçiş metalleri ile kompleks oluştururlar.



(III)

1.2.2 Schrock Karben Kompleksleri

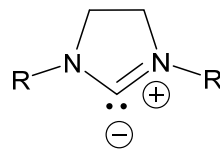
Nükleofilik karakterdeki bir karben karbonuna sahip olan Schrock karben kompleksleri (IV) yapısı ile gösterilir. Schrock karben komplekslerindeki karben ligantları iyi π -verici ve iyi σ -alıcı özellik gösterirler. Bu sebeple periyodik tabloda elektronca fakir Ti(IV) ve Ta(V) gibi yüksek yükseltgenme basamağına sahip ilk geçiş metalleri ile kompleks verirler.



(IV)

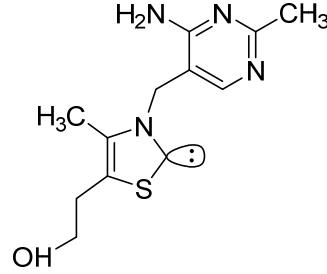
1.3 N-Heterosiklik Karbenler ve Tarihçesi

N-heterosiklik karbenler (NHC), halkalı yapıda C, N, H atomlarını içeren karben karbonunun iki azot atomuna bağlı olduğu nötral yapıli ligantlardır ve (V) yapısı ile gösterilir (Herrmann vd., 1997).



(V)

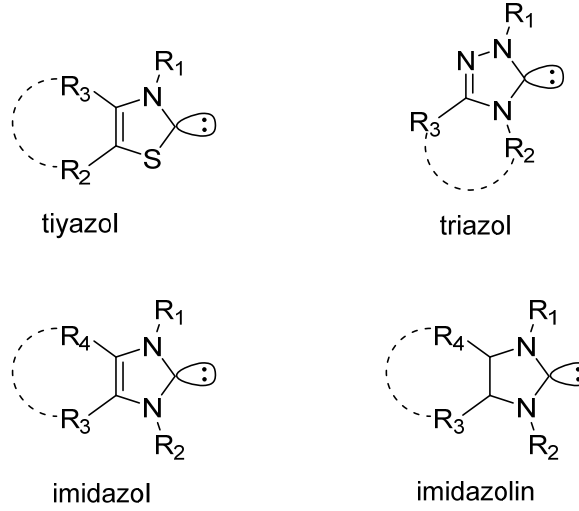
1951 yılında Mizuhara ve arkadaşlarının biyokimyasal reaksiyonlarda önemli bir role sahip B1 vitamininin yapısında bir nükleofilik NHC kısmının keşfedilmesi NHC'lerin sentezi için başlangıç olmuştur.



Şekil 1.2: B1 vitamini.

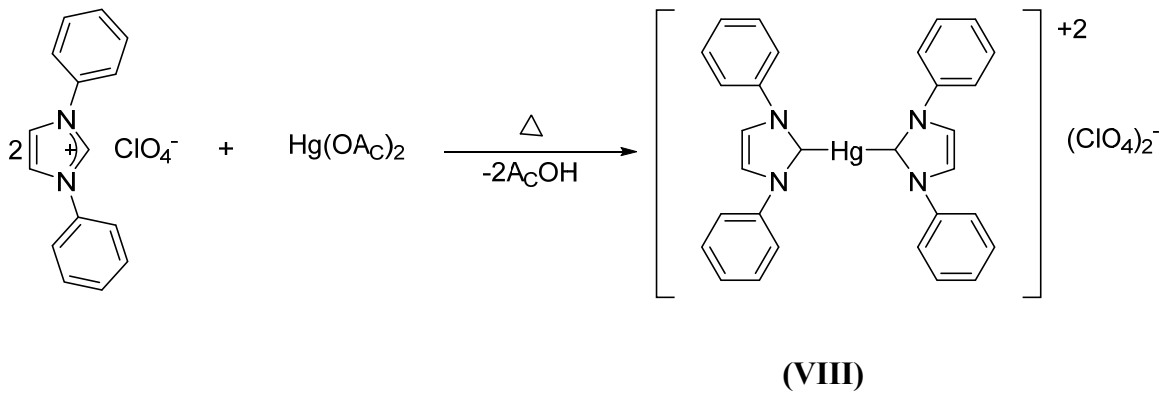
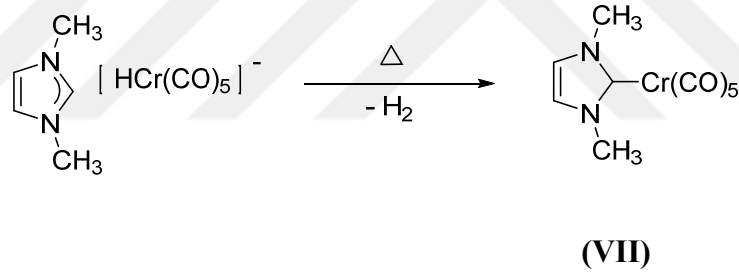
1980'lerin sonu ve 1990'ların başlarında Bertrand ve Arduengo birbirlerinden bağımsız olarak kararlı nükleofilik karbenleri sentezlemeyi ve izole etmeyi başarmışlardır (Igau vd., 1989; Iguá vd., 1988; Arduengo vd., 1991). Bu gelişmeden sonra NHC'ler organik sentez alanında oldukça sık kullanılmaya başlanmıştır. İlk başlarda, NHC'ler organometalik kimyacılar tarafından metaller için ligant olarak kullanılan geleneksel ve elektronca zengin fosfin ligantlarının yerine kullanılarak etkili organometalik katalizörler geliştirmişlerdir (César vd., 2004; Garrison ve Youngs, 2004; Díez-González vd., 2009).

Son yıllarda ise NHC'ler organokatalizör olarak benzoin kondenzasyonunda, Stetter reaksiyonunda, olefin metatez reaksiyonlarında, transesterifikasyon ve halka açılma polimerizasyonu gibi klasik organik reaksiyonlarda kullanılmaya başlanmıştır (Nair vd., 2008; Enders vd., 2007; Nair vd., 2004; Marion vd., 2007; Christmann, 2005; Enders ve Balensiefer, 2004). Genel olarak nükleofilik NHC'lere tiyazol, triazol, imidazol ve imidazolin örnek verilebilir.



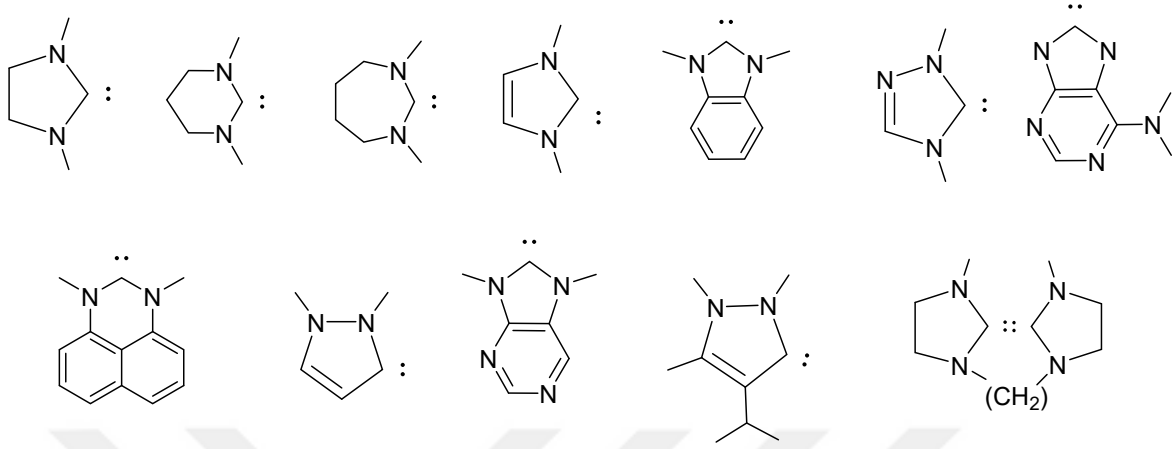
Şekil 1.3: Nükleofilik NHC türleri.

Öfele ve Wanzlick tarafından ligant olarak *N*-heterosiklik karbenler kullanılarak (VII) ve (VIII) bileşikleri sentezlenmiştir (Öfele 1968; Wanzlick ve Schnherr 1968). Bu bileşikler imidazolyum tuzlarından ve organik substratları içeren metallere elde edilmiştir.



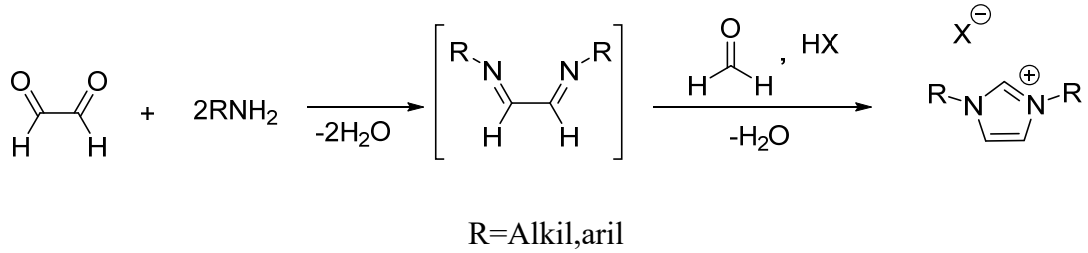
N-heterosiklik karbenlerin heterohalkadaki atom sayısına göre beş, altı, yedi ve sekiz üyeli türlerinin olduğu bilinmektedir. En çok kullanılan NHC türü beş üyeli olanıdır (Harvey vd., 1998). Halkalı yapıda azot içeren moleküller *N*-heterosiklik olarak isimlendirilir.

Genellikle *N*-heterosiklik karben komplekslerinin sentezi NHC karben öncülü olarak da isimlendirilen *N*-sübstitüye azolyum tuzları ile başlar. Bu tuzlar genellikle havanın nemine ve oksijenine karşı kararlıdır.



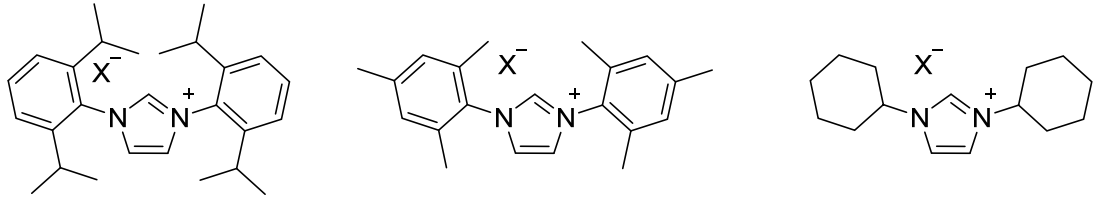
Şekil 1.4: Literatürde olan NHC türleri.

N-heterosiklik karbenlerin sentezinde değişik yöntemler kullanılmaktadır (Herrmann, 2002). Bunlardan en önemli olanı NHC'lerin tek seferde sentezlendiği primer amin ile formaldehitin kullanıldığı yöntemdir (Herrmann, 2002). Asidik reaksiyon koşullarında amin ile glioksalın etkileşmesi sonucunda Schiff bazı oluşumu gözlenir. Formaldehitin katılımı ile suyun kondenzasyonu sonucunda imidazolyum tuzu oluşur.

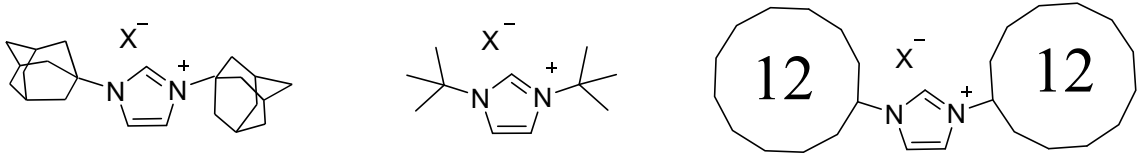


Şekil 1.5: İmidazolyum tuzlarının sentezi.

Bu reaksiyon Schiff bazının izole edilmesi ile iki temel bölüme ayrılabilir. Schiff bazlarının bu izolasyonu Schiff bazlarından simetrik *N,N'*-sübstitüye alkil ve aril gruplarından oluşan pek çok NHC öncüllerinin sentezini sağlar (Frémont vd., 2005).

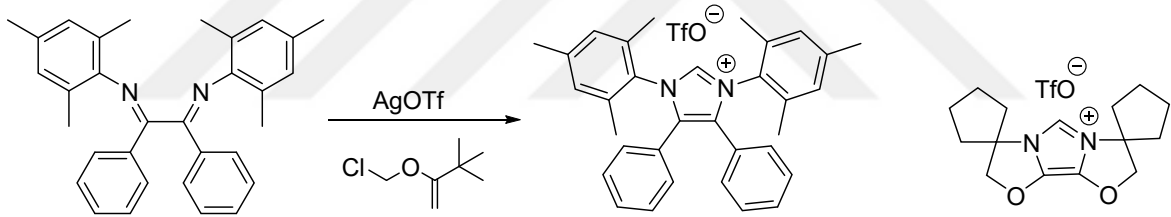


X= Cl, Br, OTf, BF₄, PF₆



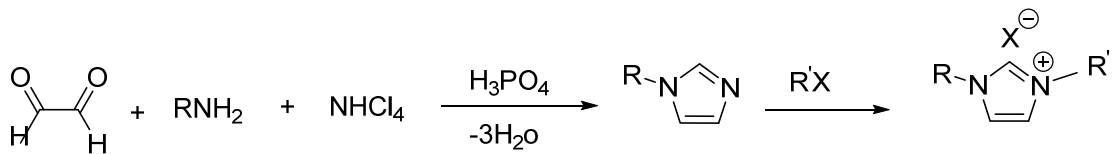
Şekil 1.6: Karben öncülleri olarak kullanılan imidazolyum tuzları.

Glorius ve arkadaşları büyük sterik hacme sahip NHC'lerin sentezini farklı bir yöntem ile başarmışlardır (Glorius vd., 2002; Altenhoff vd., 2004). *In situ* şartlarında gümüştrifalat ile klorometil pivalat'ın reaksiyonu bir alkilleyici reaktif ara ürünü oluşturur. Bu alkilleyici reaktif başarılı şekilde hacimli veya hacimsiz diiminleri halkalaştırır.



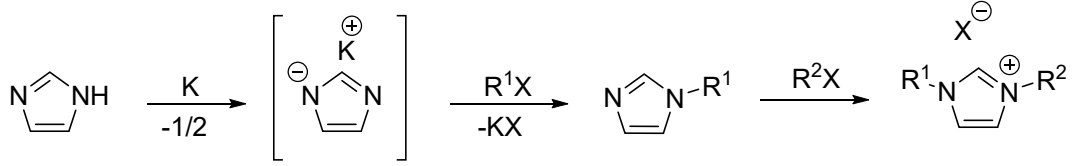
Şekil 1.7: Diiminlerin klorometil pivalat ile siklizasyonu.

Glioksal, amonyum klorür, paraformaldehit ve bir eşdeğer primer aminin reaksiyonu mono-*N*-süstitüye imidazolü verir. Bu mono-*N*-alkil imidazolün tekrardan alkil halojenürler ile reaksiyonu sonucunda simetrik ve simetrik olmayan *N,N'*-süstitüye imidazolyum tuzları oluşur (Herrmann, 2002).



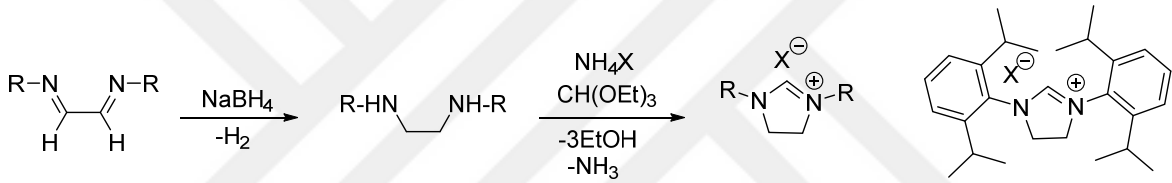
Şekil 1.8: *N*- alkilimidazollerin sentezi ve *N*- alkilasyonu.

Simetrik olmayan NHC'lerin sentezinde başka bir yöntem ise imidazol ile potasyum metalinin etkileştirilmesi sonucunda elde edilen imidazol anyonunun alkilasyon reaksiyonudur (Herrmann, 2002).



Şekil 1.9: İmidazollerin kademeli alkilasyonları.

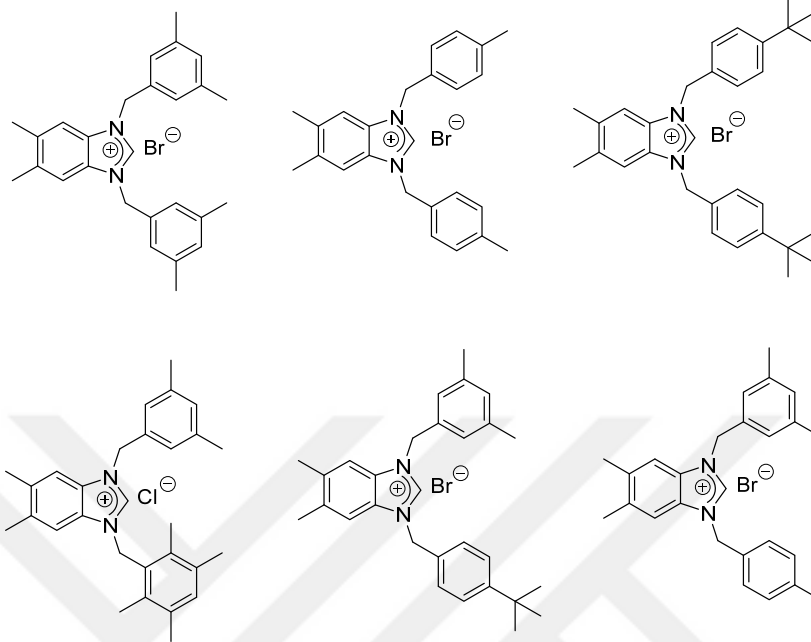
Tiyoure ile 3-hidroksi-2-bütanon'un kondenzasyon reaksiyonu ile imidazol-2-tiyon sentezlenebilir. Oldukça zor reaksiyon şartları olmasına rağmen yüksek verimler ile 1,3,4,5-tetrametilimidazol-2-tiyon, 1,3-diizopropil-4,5-dimetilimidazol-2-tiyon gibi tetraalkil imidazol-2-tiyon'lar yüksek verimler ile sentezlenebilir (Kuhn ve Kratz, 1993).



Şekil 1.10: İmidazolinyum tuzlarının sentezi.

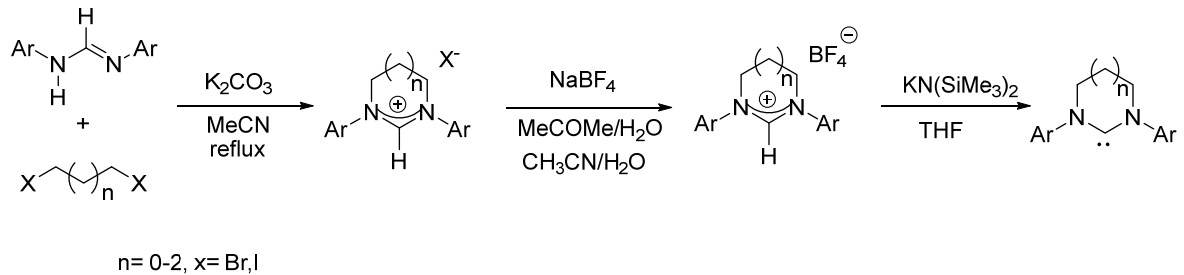
Schiff bazlarının NaBH_4 veya kırmızı -Aliminyum ile indirgenmesi ile elde edilen aminler asidik koşullarda trietilortoformat ile etkileştirildiğinde imidazolyum tuzları oluşur (Arduengo vd., 1999; Jafarpour vd., 2000; Hintermann, 2007). Bu reaksiyonda reaksiyon süresi mikrodalga ile dakikalara düşürülebilir (Aidouni vd., 2006). Bu yöntem ile N,N' -süstitüye simetrik pek çok imidazolyum tuzları sentezlenebilir (Frémont vd., 2005).

Benzimidazolyum tuzları benzimidazolün bir baz varlığında alkil veya aril halojenürler ile etil alkol içerisinde etkileştirilmesi ile elde edilebilir. Boubakri ve arkadaşları bu yöntemle bir seri simetrik benzimidazol tuzları sentezlemiştir (Boubakri. Vd., 2019)



Şekil 1.11: Benzimidazolyum tuzlarının genel sentezi ve Boubakri ve arkadaşlarının sentezlediği simetrik benzimidazol tuzları.

Genişlemiş halkaya sahip NHC'lerin sentezi son yıllarda Cavell ve grubu tarafından yaygın şekilde çalışılmıştır. *N,N*'simetrik amidinyumlar K_2CO_3 varlığında dihalojenür alkanlar ile asetonitril içerisinde etkileştirilerek 5, 6, 7 ve 8 halka üyeli simetrik NHC'leri sentezlemişlerdir. Bu yöntem oldukça kolay ve yüksek verimler ile NHC'lerin sentezini mümkün kılmaktadır (Iglesias vd., 2008).

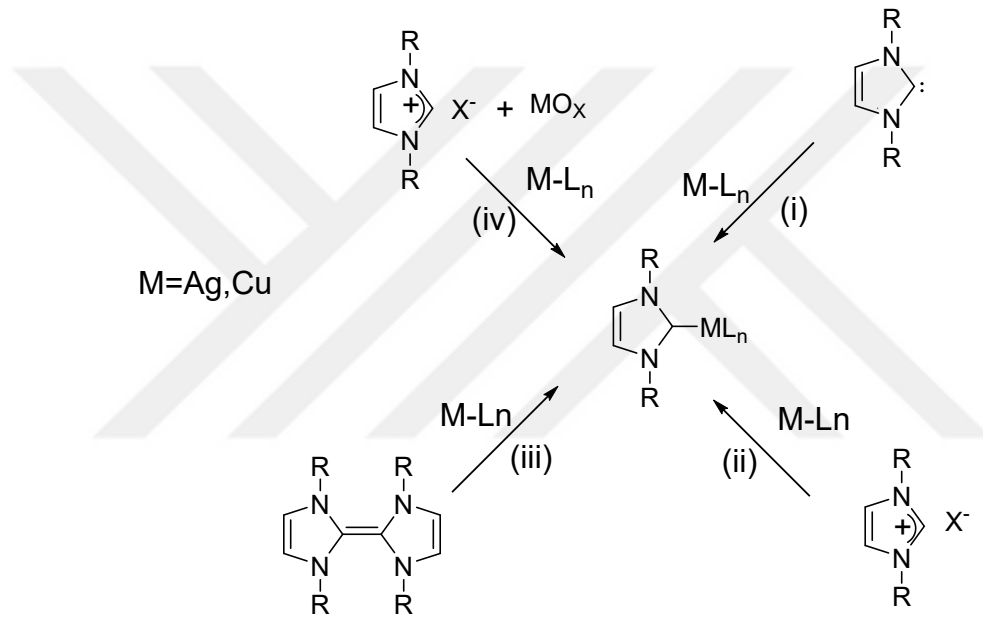


Şekil 1.12: Beş, altı ve yedi üyeli doymuş NHC ligandlarının sentezi.

1.4 N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi

N-Heterosiklik karben komplekslerinin sentezinde değişik yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılan en yaygın yöntemler şu şekilde verilebilir;

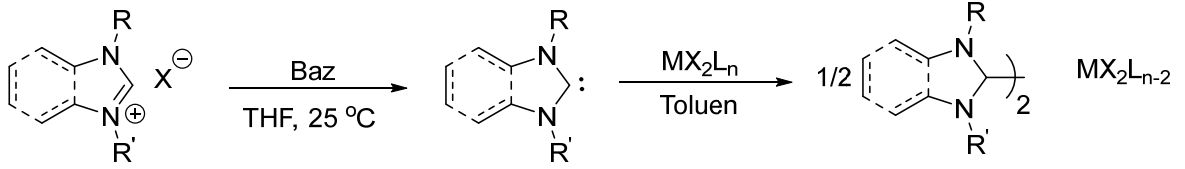
- Serbest karbenlerin değişik geçiş metaller ile reaksiyonu,
- Diazolyum tuzlarının bazik şartlarda deprotonasyonu,
- Elektronca zengin olefinlerin bölünme reaksiyonu,
- Gümüş-veya bakır-NHC kompleksleri ile transmetalasyon yöntemi.



Şekil 1.13: Metal-NHC komplekslerinin sentezinde sıklıkla kullanılan yöntemler.

1.4.1 Serbest Karbenlerin Geçiş Metal Öncülleri İle Reaksiyonu

Bu yöntemle azolyum tuzlarından inert atmosfer şartlarında kuru THF veya kuru eter gibi protik olmayan çözücüler içerisinde değişik bazlar ile etkileştirilerek C2 karbonuna bağlı hidrojenin uzaklaştırılması ile serbest karbenler sentezlenir. Sentezlenen serbest karben izole edilerek uygun metal öncülleri ile etkileştirilip M-NHC kompleksleri sentezlenir (Arnold vd., 2007).

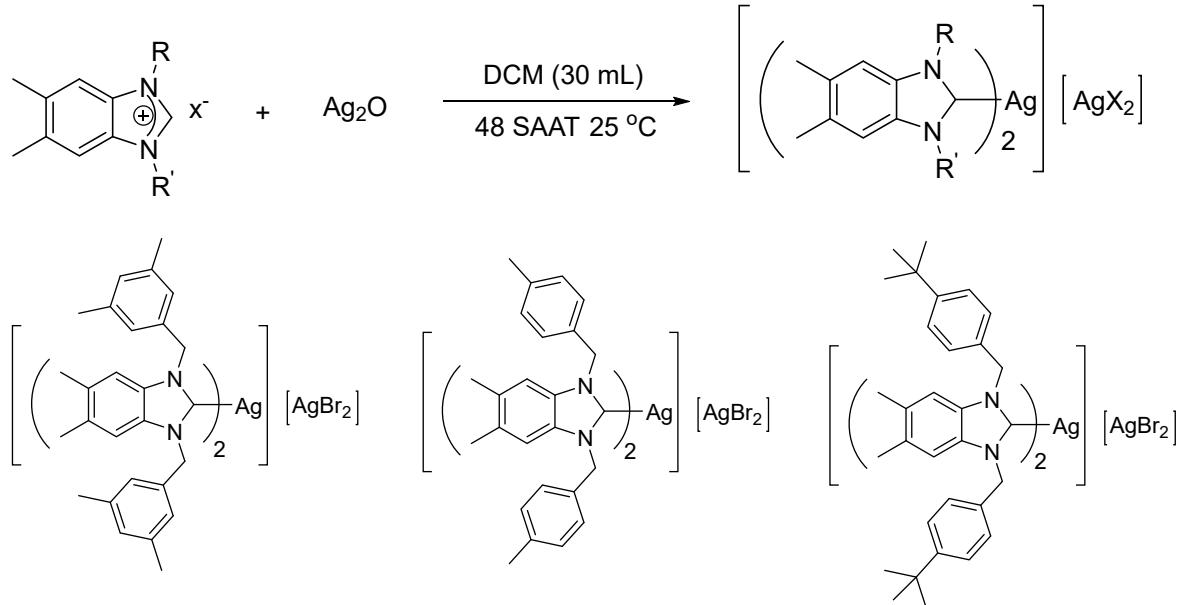


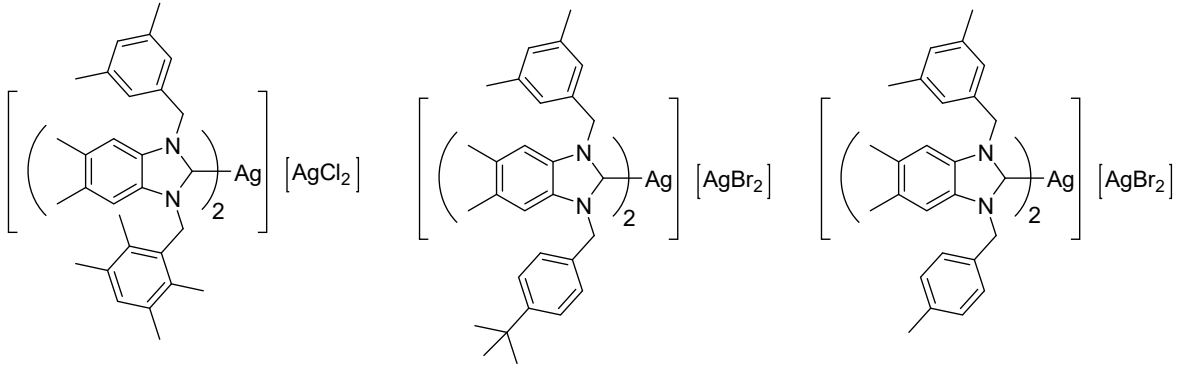
Şekil 1.14: Sentezlenen M-NHC kompleksleri.

1.4.2 Azolyum Tuzlarının Deprotonasyonu

Bu yöntem diğer yöntemlere göre daha kolay olmakla beraber serbest karbenin izolasyonunu gerektirmemektedir. Bu yöntemin temelinde serbest karbenin *in situ* şartlarda oluşturulması yatmaktadır. Bu yöntemle serbest karben iki şekilde *in situ* olarak hazırlanabilir: i) Azolyum tuzlarına dışarıdan bir baz eklenmesi ile *in situ* şartlarda azolyum tuzunun deprotonasyonu gerçekleştirilir. ii) Alkoksi, metoksi gibi bazik grupları içeren metal tuzlarının azolyum tuzlarını deprotone ederek serbest karbeni oluşturması ve oluşan serbest karbenlerin ortamda var olan metal öncülleri ile reaksiyona girmesi sonucunda M-NHC kompleksleri oluşur. (Schneider vd., 2006).

Yaşar ve arkadaşları azolyum tuzlarının deprotonasyonu yöntemi ile değişik türdeki NHC tuzlarını Ag_2O ve $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile etkileştirerek Ag-NHC ve Pd-NHC kompleksleri sentezlemiştir (Yaşar vd., 2004).

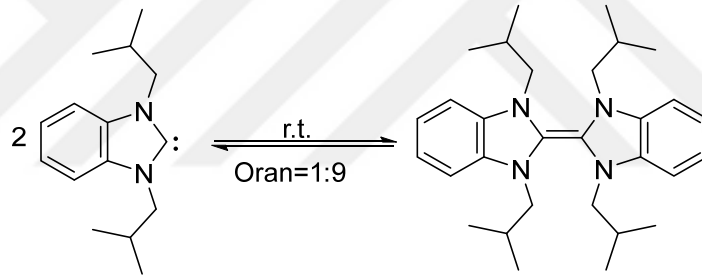




Şekil 1.15: Yaşar ve arkadaşlarının sentezlediği Ag-NHC kompleksleri.

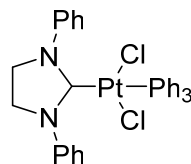
1.4.3 Elektronca Zengin Olefinlerin bölünme reaksiyonu

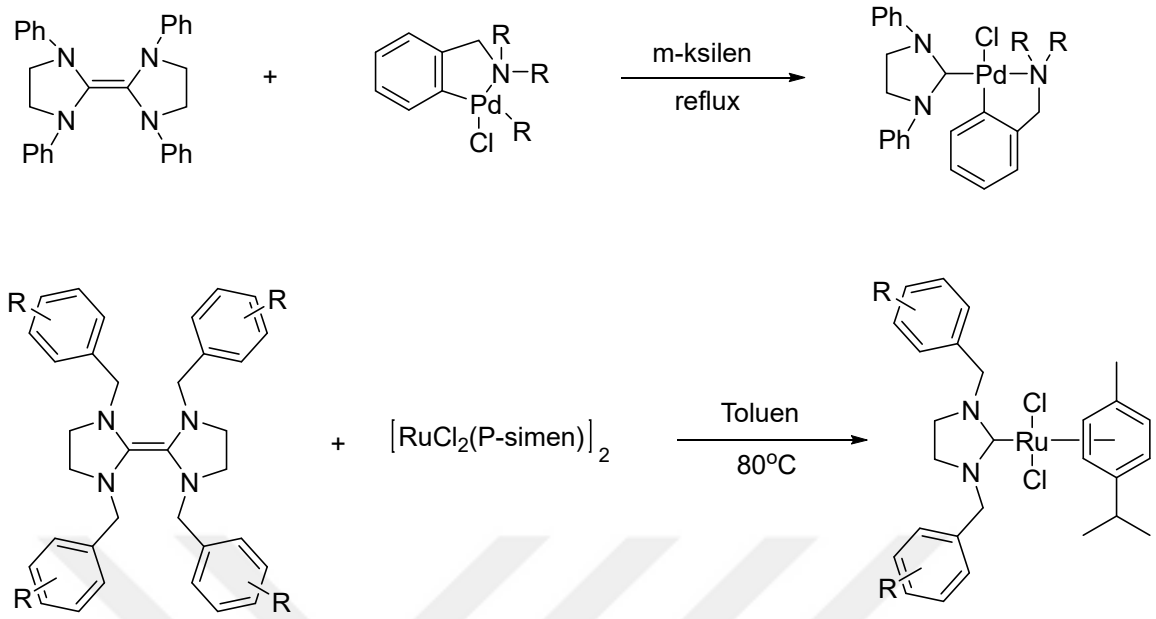
Serbest karbenlerin dimerleşmesi sonucu oluşan elektronca zengin olefinler (ERO) ilk olarak Wanzlik tarafından bildirilmiştir. Wanzlik dimeri olarak bilinen ERO'larda serbest karben ile dimer arasında bir dengenin olduğu bildirilmiştir (Fischer ve Beck, 1970).



Şekil 1.16: NHC ve onun dimeri arasındaki denge.

Dimer oluşumunda *N*-alkil gruplarının sterik etkisinin önemli olduğu, sterik etkinin az olduğu serbest karbenlerde dimer oluşumunun gerçekleştiği belirtilmektedir (Casey vd., 1975; Aumann ve Fischer, 1981). Elektronca zengin olefinlerden Çetinkaya ve arkadaşları Pt-NHC kompleksini sentezlemişlerdir (Çetinkaya, 1988). Pek çok M-NHC kompleksi bu yöntem ile sentezlenebilmektedir.

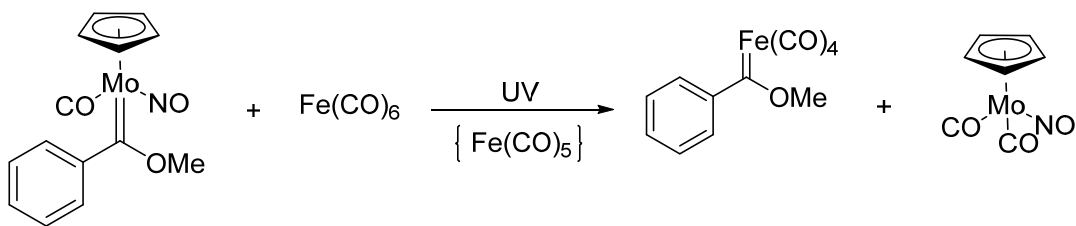




Şekil 1.17: ERO'lardan sentezlenen M-NHC kompleksleri.

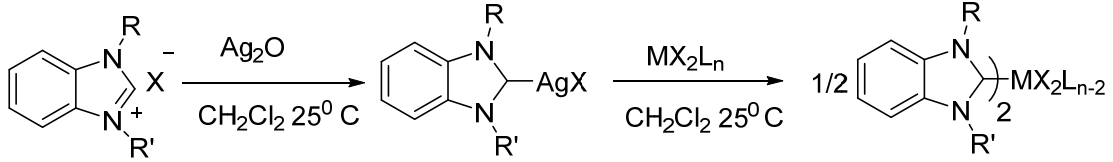
1.4.4 Transmetalasyon

Metal iyonları arasındaki stokiometrik karben ligandı transferinin ilk örneği 1970 yılında Fischer ve Beck tarafından bildirilmiştir (Fischer ve Beck, 1970). Molibden karben kompleksinin fotokimyasal olarak oluşturulan pentakarbonil demir(0) ile reaksiyonunda yeni demir(0) kompleksi transmetalasyon ile elde edilmiştir. Mekanistik çalışmalar, transmetalasyon reaksiyonunda serbest karbenin oluşumunun gözlemlenmediği, karbenin iki metal merkezi arasında transferini içeren bir mekanizma üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir (Casey vd., 1975; Aumann ve Fischer, 1981). Bu yüzden karben dimerizasyonu sonucunda alken formasyonunun (bozunma ürünü) olmadığı fakat eliminasyon reaksiyonu ile bir bis-karben kompleksinin ikinci bir transmetalasyon reaksiyonu ile oluştuğu görülmüştür (Liu ve Reddy, 1999).



Şekil 1.18: Transmetalasyon ve karben transferi.

Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au-karben kompleksleri 6. grup metallerinin (Cr, Mo, W) karben kompleksleri kullanılarak sentezlenebilir. Bununla beraber pekçok geçiş metalinin NHC komplekslerinin transmetalasyon yöntemi ile sentezinde Ag-NHC ve Cu-NHC kompleksleri sıklıkla kullanılmaktadır (Wang ve Lin, 1998).



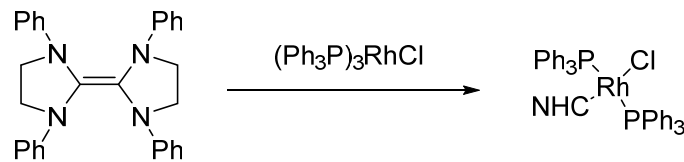
Şekil 1.19: Ag-NHC komplekslerinin kullanıldığı transmetalasyon reaksiyonu.

1.5 En Yaygın Sentezlenen Geçiş Metal-NHC Kompleksleri

Son yıllarda son geçiş metalleri olarak bilinen Ru, Pd, Au, Ag, Rh, Ir, Pt, Cu gibi metallerinin değişik NHC ligantlı kompleksleri sentezlenmiştir. Bunlar arasında Pd ve Ru-NHC kompleksleri en fazla çalışılanlar arasında olup ticari olarak pek çok organik reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadır. Metatez reaksiyonlarında kullanılan Grubbs ve Hoveyda katalizörleri ticari olarak kullanılan Ru-NHC komplekslerine örneklerdir.

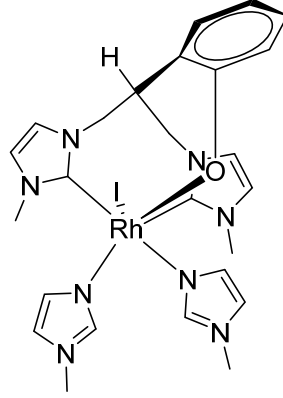
1.5.1 Rh-NHC Kompleksleri

Literatürde pek çok örneği olan Rh-NHC komplekslerinin ilk örneği Lappert ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir. İlk Rh(I)-NHC kompleksi elektronca zengin olefinlerin (Ph₃P)₃RhCl veya (CO)(Ph₃P)₂RhCl ile uygun şartlarda etkileştirilmesi sonucunda sentezlenmiştir (Cardin vd., 1972).



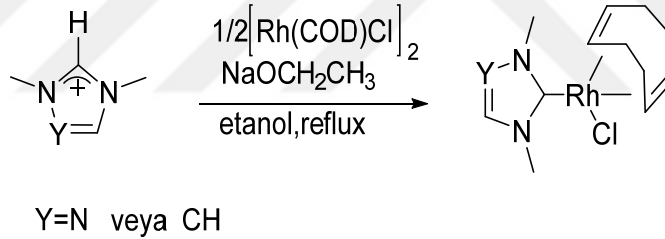
Şekil 1.20: Sentezlenen ilk Rh-NHC kompleksi.

2004 yılında Allen ve arkadaşları Rh-NHC komplekslerini sentezlemeyi başarmışlardır. (Allen vd., 2004). Yaşar ve arkadaşları 2009 yılında bis-Rh-NHC komplekslerini sentezlemiş ve komplekslerin yapılarını X-ışını ile aydınlatmışlardır (J Cavell vd.,2011).



Şekil 1.21: Sentezlenen Rh-NHC kompleksi.

Rodyum NHC sentezinde en çok kullanılan yöntemlerden biride azolyum tuzlarının deprotonasyonudur. Uygun NHC veya triazolyum tuzları ile $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ dimeri etkileştirilerek Rh-NHC kompleksleri sentezlenmiştir (Herrmann vd., 2006).

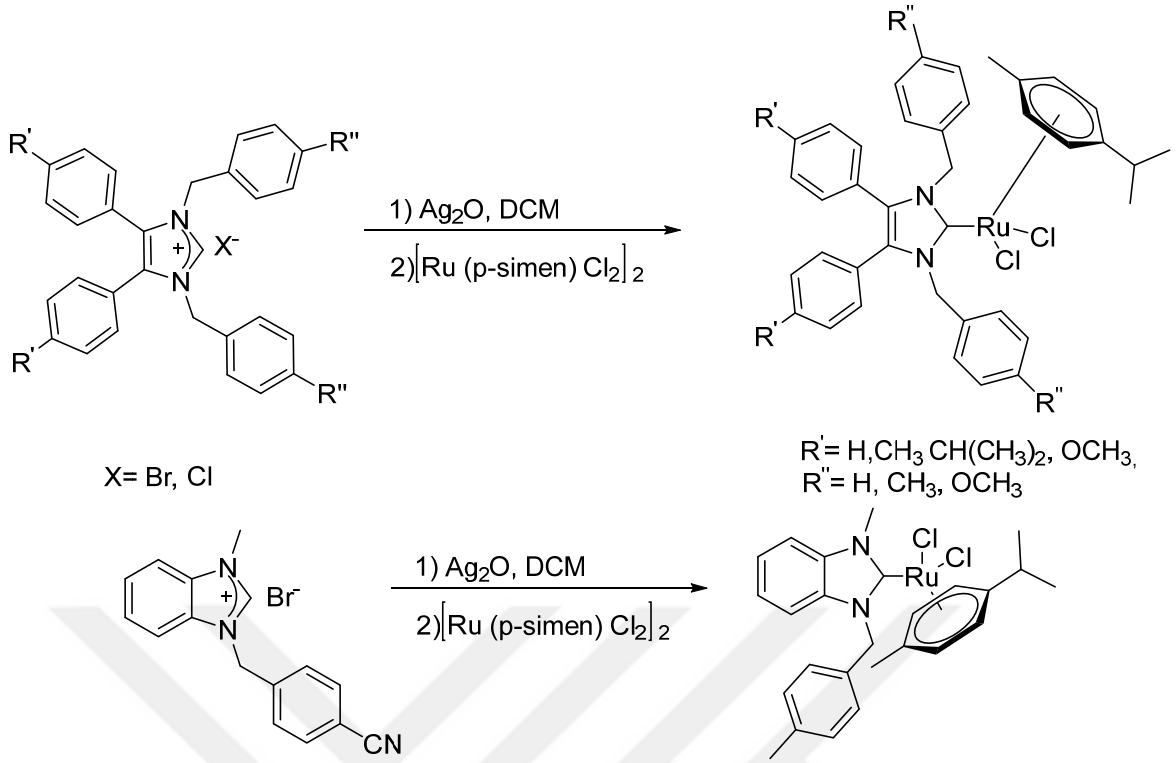


Y=N veya CH

Şekil 1.22: Deprotonasyon yöntemi ile sentezlenen Rh-NHC kompleksi.

1.5.2 Ru-NHC Kompleksleri

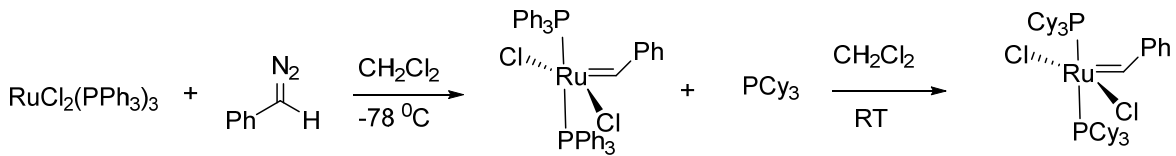
Pek çok organik reaksiyonda katalizör olarak ve biyomedikal uygulamalarda antikanser ajan olarak kullanılan Ru-NHC kompleksleri, son yıllarda oldukça ilgi çekmiştir (Hackenberg vd., 2013).



Şekil 1.23: Antikanser ajanı olarak kullanılan Ru-NHC kompleksleri.

Ru-NHC komplekslerinin yaygın olarak kullanıldığı önemli katalitik uygulamalardan biri olefin metatez tepkimesidir. 1992 yılında Grubbs ve grubu Ru-NHC kompleksini metatez tepkimesinde katalizör olarak kullanıp başarılı sonuçlar alınması Ru-NHC komplekslerinin gelişiminde bir çığır açmıştır.

Grubbs katalizörünün birinci, ikinci nesil ve Hoveyda-Grubbs gibi farklı türleri sentezlenmiş ve bunların metatez reaksiyonlarındaki aktiviteleri detaylı araştırılmıştır (Grubbs, 2007).

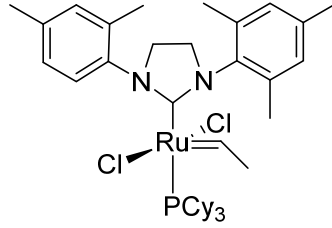


1. Nesil Grubbs katalizörü

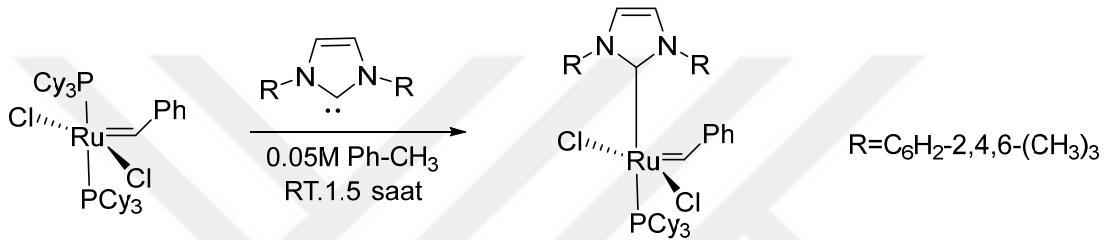
Şekil 1.24: 1. Nesil Grubbs katalizörü.

Grubbs katalizöründe var olan bir fosfin ligandının NHC ligandı ile yer değiştirilerek elde edilen ikinci nesil Grubbs katalizörü, birinci nesil Grubbs katalizörüne göre daha iyi katalitik performans sergilemesinden dolayı daha çok ön plana çıkmıştır (Georgios vdğ., 2010). NHC ligandının metal merkezine sağlanmış olduğu kararlılık ile beraber sterik ve

elektronik etkiler 2. Nesil Grubbs katalizörünün yüksek reaktivitesinin nedenleri olarak sayılabilir. Birinci nesil Grubbs katalizörüne göre 2. Nesil katalizörün nem ve hava koşullarında daha kararlı olması nedeniyle laboratuvar ortamında sentezlenmesi daha kolaydır.



2.Nesil grubbs katalizörü

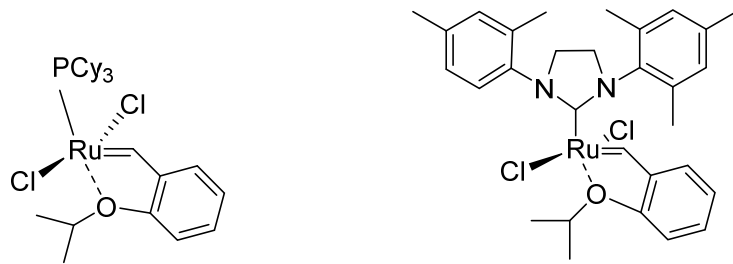


2.Nesil Grubbs katalizörü

Şekil 1.25: 2.Nesil Grubbs katalizörü.

1.5.3 Hoveyda-Grubbs Metatez Katalizörü

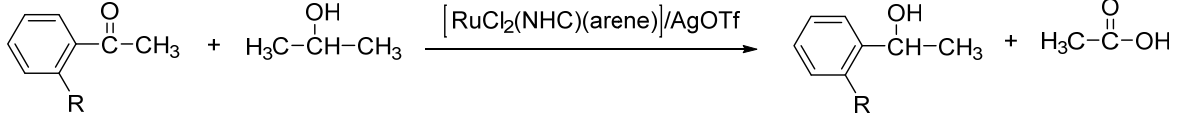
Hoveyda ve arkadaşları tarafından Grubbs tipi katalizörler modifiye edilerek stireneter grubu ihtiva eden Ru-NHC kompleksi sentezlenmiştir. Daha sonra bu Ru-NHC kompleksinin ikinci bir türevi sentezlenmiştir. Hoveyda-Grubbs katalizörleri metatez reaksiyonlarını daha yavaş başlatması vede çok daha pahalı olması gibi dezavantajlara sahip olmasına rağmen reaksiyon şartlarında hava ve neme karşı oldukça iyi bir kararlılığa sahip olmasından ötürü daha çok tercih edilmektedir (Michalek vd., 2006).



1. Nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü 2. Nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü

Şekil 1.26: 1. ve 2. Nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü.

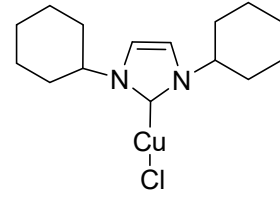
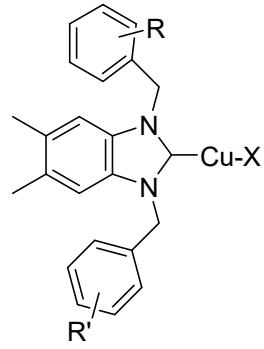
2005 Yılında Özdemir ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda, Ru-NHC komplekslerinin ketonların transfer hidrojenasyonu reaksiyonundaki aktiviteleri incelenmiştir.



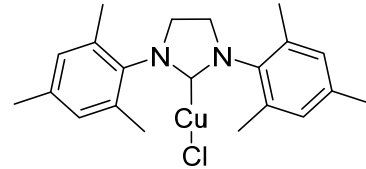
Şekil 1.27: Ru-NHC komplekslerinin hidrojenasyonu.

1.5.4 Cu-NHC Kompleksleri

NHC metal kompleksleri arasında Cu-NHC kompleksleri bu alanda en çok sentezlenen ve çalışılan karben kompleksleridir. Cu-NHC kompleksleri pek çok katalitik reaksiyonda katalizör olarak (Gomberg, 1900), diğer M-NHC komplekslerinin sentezinde transmetalasyon ajanı olarak (Nahra vd., 2017), ve anti-tümör ajanı (Santini vd., 2014) olarak kullanılmıştır. Literatürde Cu(I)-NHC kompleksleri çoğunlukla tek çekirdekli veya tek metal merkezli olarak bildirilmiştir. Katyonik Cu kompleksleri nötral ligantlardan (NHC, PR₃) (Staudinger ve Kupfer, 1912), nötral Cu kompleksleri de anyonik ligantlardan (halojenler, alkoller, tiyoller) elde edilir (Kimse, 1964). Çift çekirdekli veya çift metal merkezli Cu-NHC kompleksleri literatürde azda olsa mevcuttur. Diğer yandan ikiden fazla metal merkezine sahip Cu(I)-NHC kompleksleri de literatürde mevcut olmakla beraber çoklu metal merkezinin katalitik reaksiyonlara etkisi iyi değildir. Bakır metali geçiş metallerine göre daha ucuz ve daha kolay bulunabilir. Literatürde var olan bazı Cu-NHC kompleks türleri aşağıda Şekil 1.28’de verilmiştir.

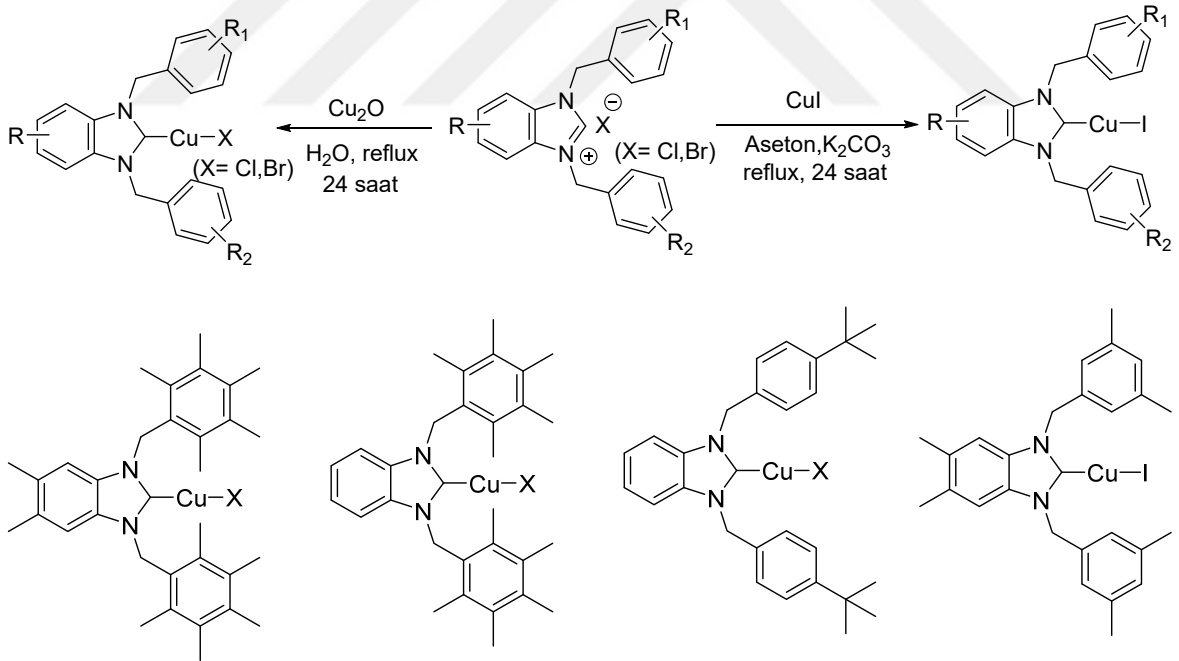


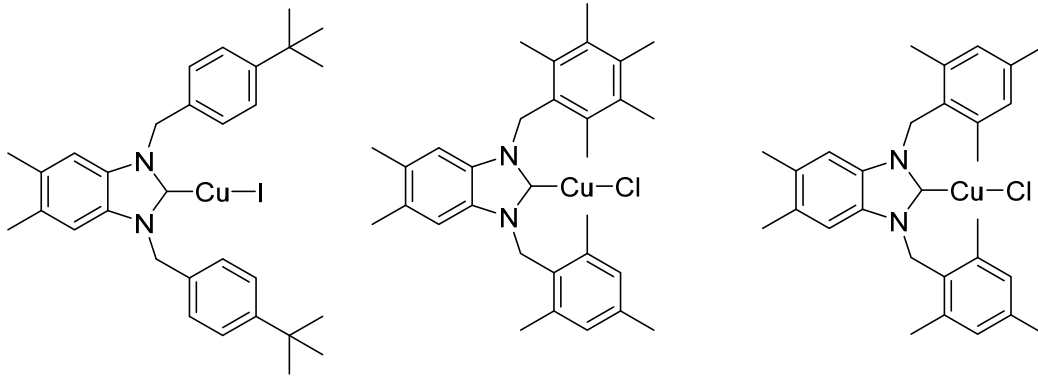
R=CH₃, OMe, ter-bütil
 X=Br, Cl
 R=2,3,4,5,6-pentametil, R'=2,4,6-trimetil
 R=R'=2,4,6-trimetil
 R=4-ter-bütil, R'=4-metil



Şekil 1.28: Literatürde yer alan Cu-NHC kompleksleri.

Yaşar ve arkadaşları monometalik Cu(I)-NHC kompleksleri sentezleyerek bu komplekslerin 1,2,3-triazolerin sentez reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (Yaşar vd., 2020).

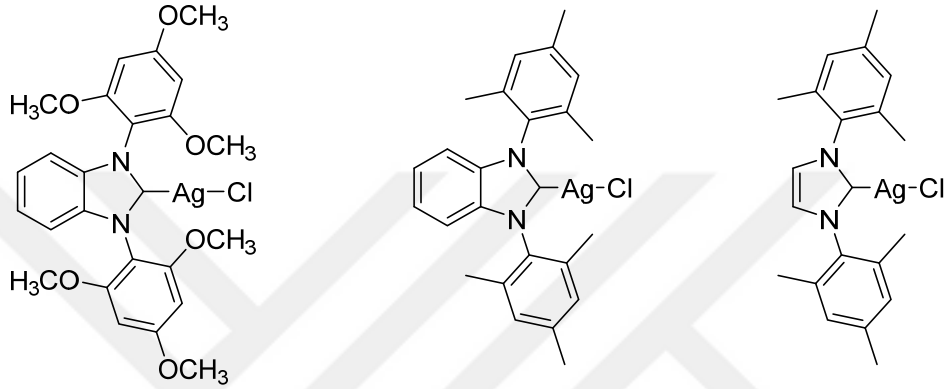
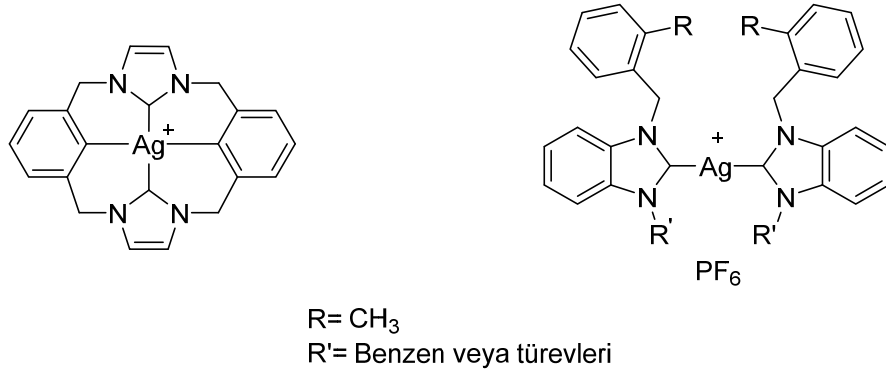




Şekil 1.29: Yaşar ve arkadaşlarının sentezlediği Cu(I)-NHC kompleksleri.

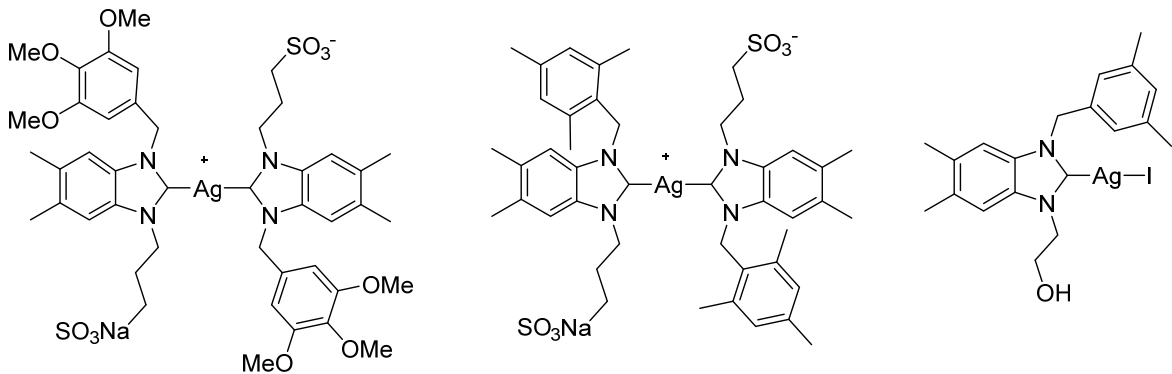
1.5.5 Ag-NHC Kompleksleri

Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi çok iyi bilinen yöntemler ile gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemler; i) serbest karbenin uygun gümüş kaynakları ile etkileştirilmesi (Trose vd., 2017), ii) azolyum tuzlarının Ag_2O , Ag_2CO_3 , ve $AgOAc$ gibi bazik karakterdeki gümüş kaynakları ile etkileştirilmesi (Stollenz vd., 2016), iii) azolyum tuzlarının gümüş tuzları ile bir baz varlığında bazik -faz transfer şartlarında etkileştirilmesi ile sentezlenir (Köhler vd., 2003). Bugünlerde Ag-NHC komplekslerinin sentezinde azolyum tuzlarının *in situ* şartlarında Ag_2O ile deprotonasyonu en çok tercih edilen ve güvenilir yöntem olmuştur (Wang vd., 1998). Ag-NHC kompleksleri güçlü Ag-karbon bağına sahip olmalarından ötürü gümüş içeren antibiyotiklerin hızlı aktivite kaybetme ve patojenlerin sülfonamid direnç probleminin üstesinden gelmektedir.



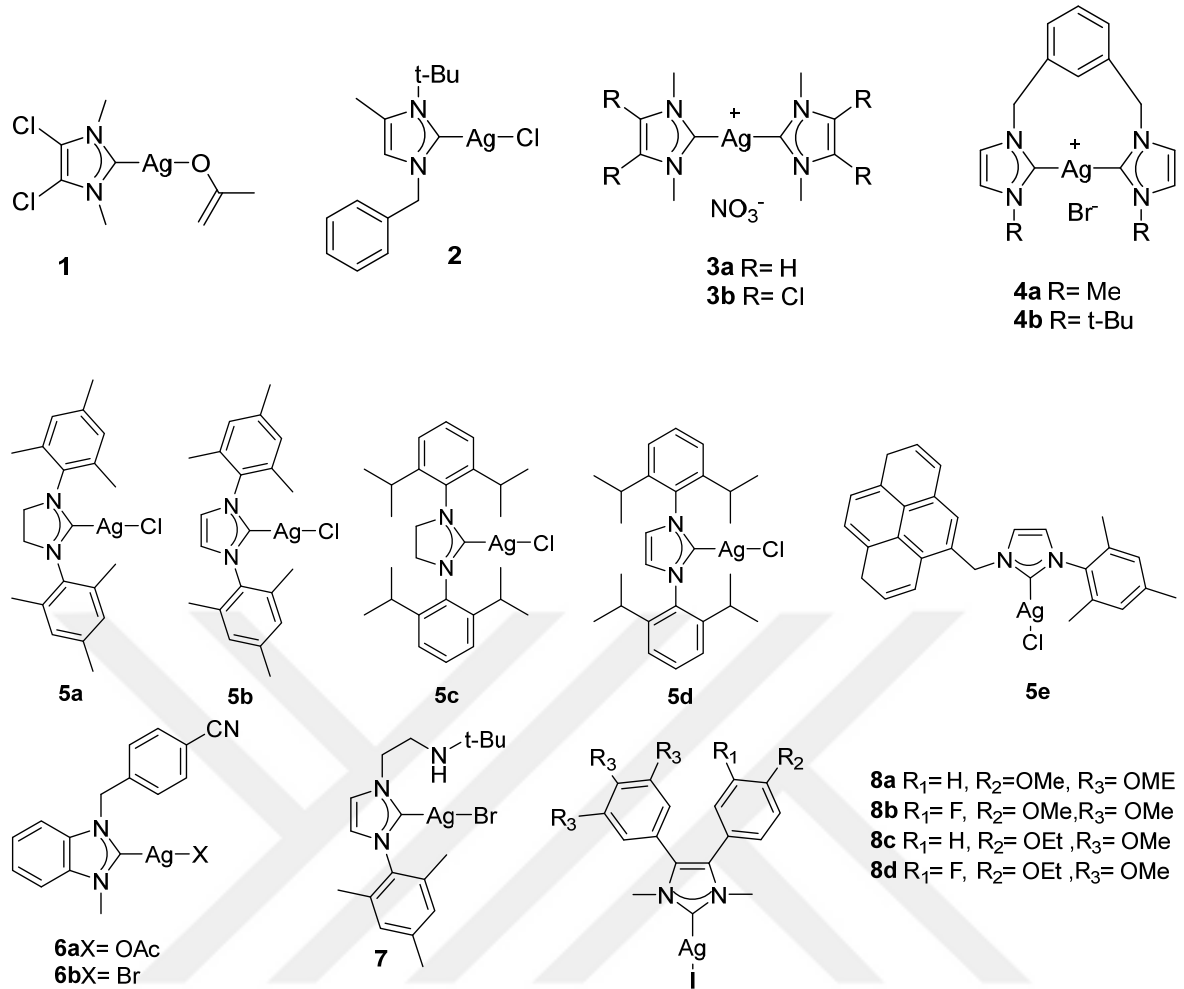
Şekil 1.30: Literatürde var olan bazı Ag-NHC kompleksleri.

Özdemir ve arkadaşları, pek çok Ag(I)-NHC komplekslerini sentezlemiş ve bunların antimikrobiyal ve anti-kanser aktivitelerini incelemişlerdir. Bu komplekslerin kanserli hücre hatlarında etkili ve seçici oldukları bildirilmiştir (Yaşar vd., 2018). Sentezlenen bu komplekslerden bazıları aşağıda Şekil 1.31’de gösterilmiştir.



Şekil 1.31: Yaşar ve arkadaşlarının sentezlediği Ag(I)-NHC kompleksleri.

Willans ve ekibi tarafından monodentat, bidentat ve makrosiklik kationik Ag-bis(NHC) kompleksleri sentezlenmiştir (Monterio vd., 2012).



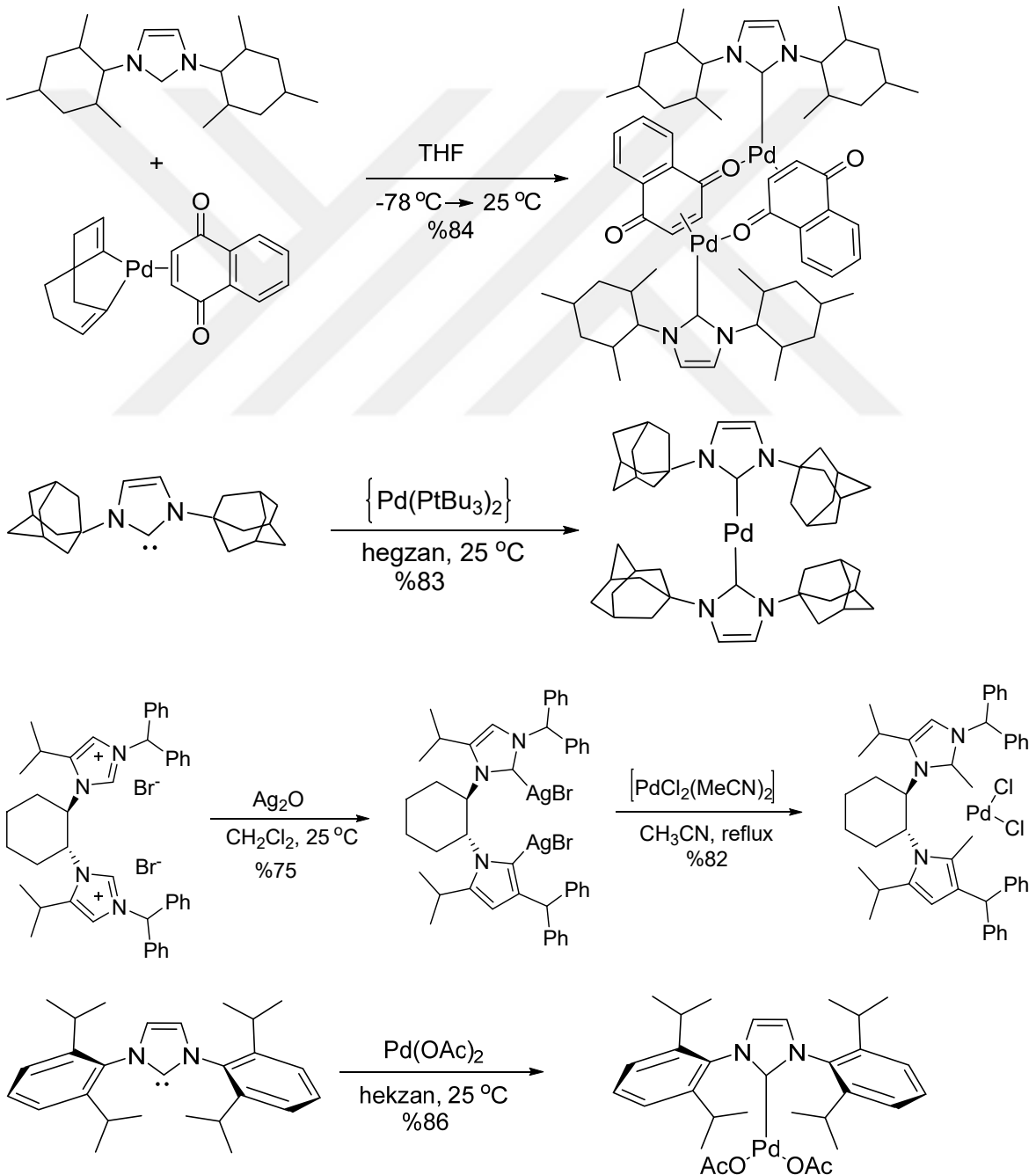
Şekil 1.32: Willans tarafında sentezlenen Ag-NHC kompleksleri.

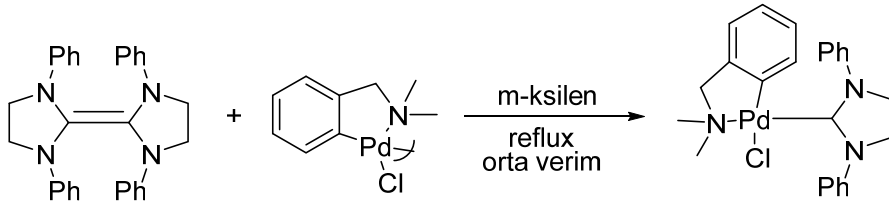
1.5.6 Pd- NHC Karben Kompleksleri

Palladyum, organik sentez reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılan yaygın metallere biridir. Palladyum metalinin nikel ve platin metallere göre yüksek kararlılığı değişik Pd komplekslerinin sentezinde oldukça önemlidir.

Ayrıca yüksek reaktiviteye sahip olmasının yanında (0) ve (+2) gibi yükseltgenme basamaklarına sahip olması ve Pd metalinin kullanıldığı reaksiyonlarda yan ürün oluşumunun minimum olması Pd metal komplekslerini ön plana çıkarmaktadır. Bununla beraber, oksijenli ve nemli ortamlarda kararlı olabilmesi Pd komplekslerini avantajlı kılmaktadır (Cornils ve ark., 2000).

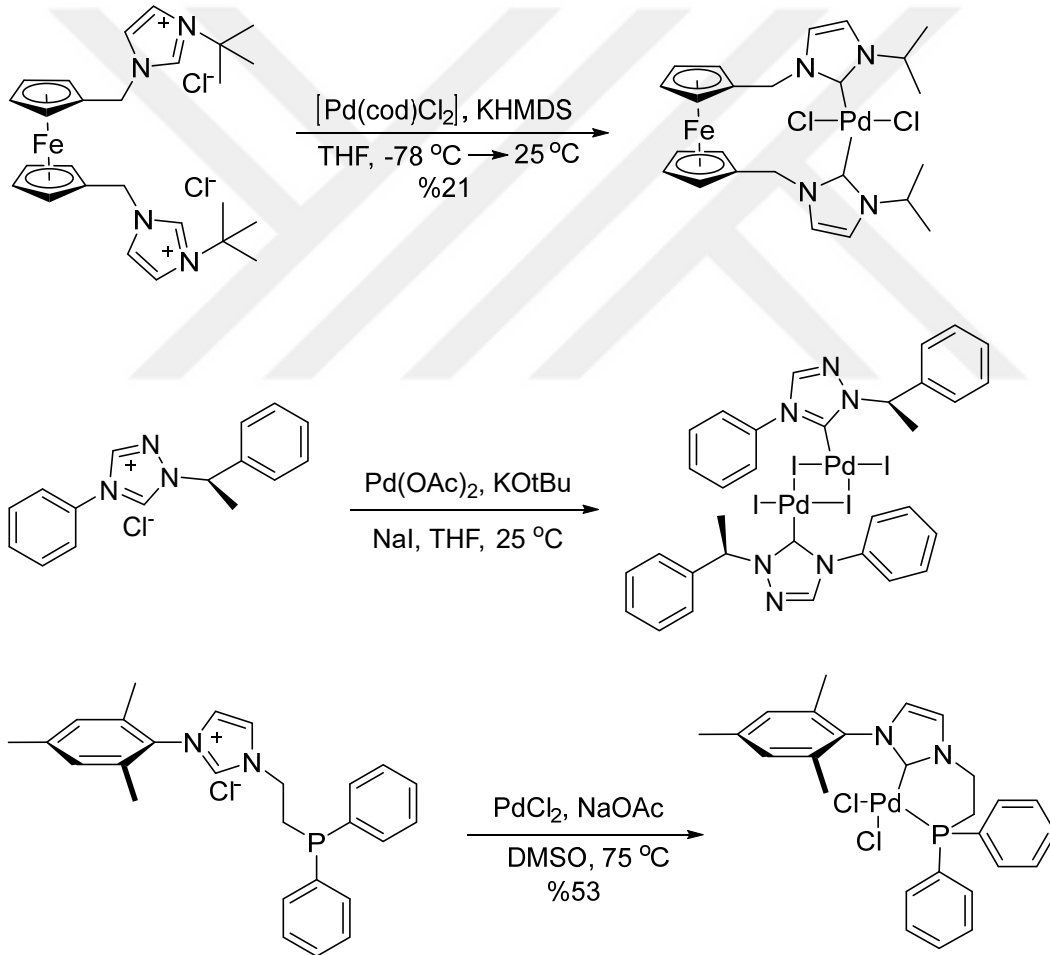
Palladyum-NHC komplekslerinin sentezi son yıllarda oldukça fazla çalışılmaktadır. Pd(0) veya Pd(II) metal merkezine sahip pek çok mono veya di ligantlı NHC komplekslerinde yüksek koordinasyon sayısına sahip kompleksler sadece küçük NHC ligantları ile sentezlenebilmiştir (Clement vd., 2004; Herrmann vd., 1999). Pd-NHC komplekslerinin sentezinde NHC komplekslerinin sentezinde kullanılan yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Pd-NHC bağının kuvveti Pd-NHC komplekslerinin Pd-Alken (Selvakumar vd., 2002), Pd-fosfan (Gstöttmayr vd., 2002), Pd-azot (Bonnet vd., 2003) ve klorür (Lyer vd., 1978) veya asetat köprülü (Viciu vd., 2004) Pd komplekslerinden, Ag-NHC komplekslerinden, karben dimerlerinden kolayca sentezlenmesine olanak sağlar.





Şekil 1.33: Sentezlenen Pd-NHC kompleksleri.

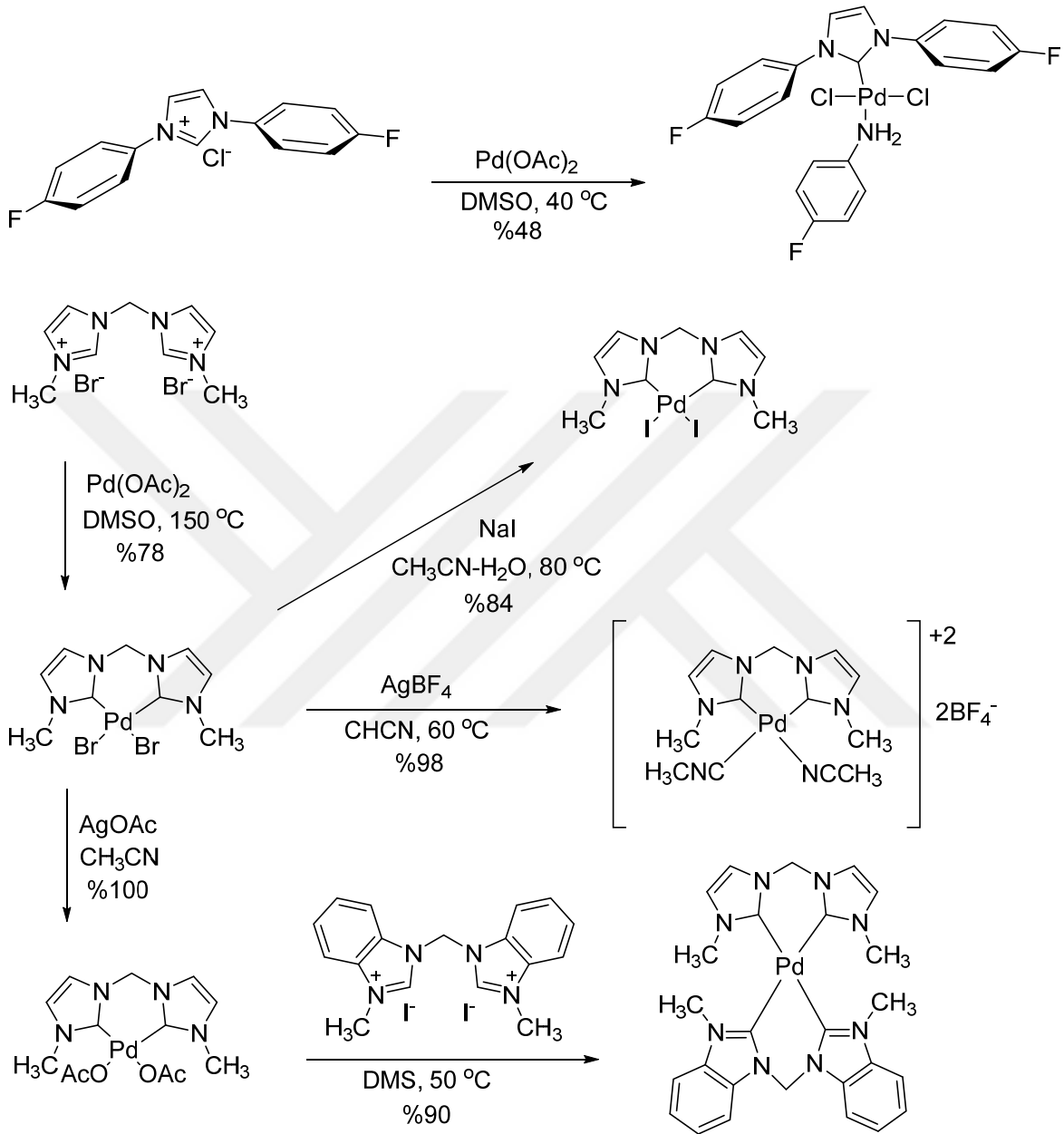
Pd-NHC komplekslerinin bir başka sentez yöntemi ise azolyum tuzlarının bir baz ile deprotonasyonu ile *in situ* şartlarda oluşturulan serbest NHC'nin Pd ile etkileşmesidir. KHMDS (Coleman vd., 2005) veya KO^tBu (Enders ve Gielen, 2011) gibi kuvvetli bazların kullanımının yanı sıra sıklıkla Cs₂CO₃ (Lebel vd., 2004) veya NaOAc (Lee vd., 2004) gibi daha zayıf bazlarda kullanılmaktadır.



Şekil 1.34: Lee ve arkadaşları tarafından Sentezlenen Pd-NHC kompleksleri.

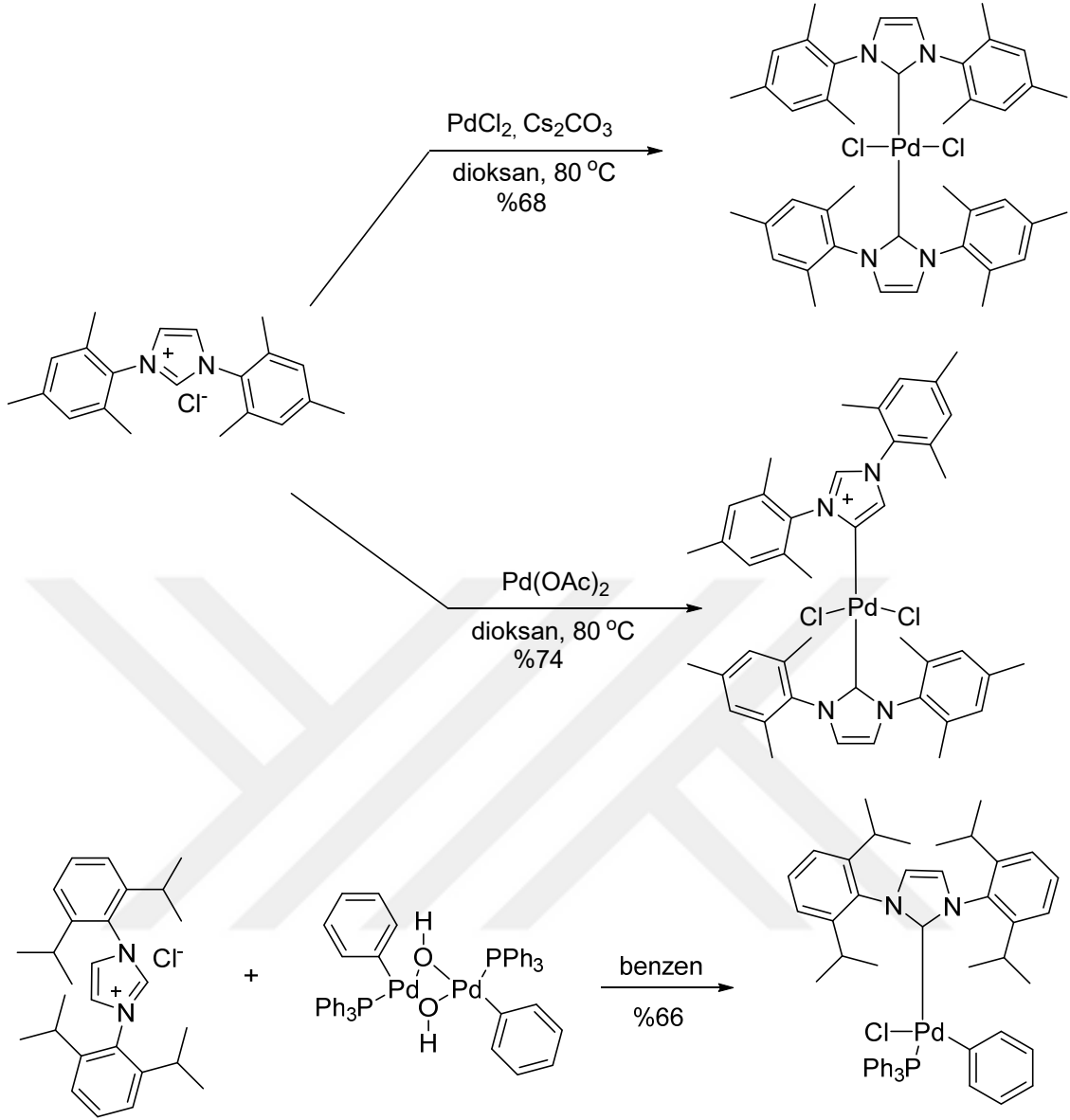
Bununla beraber zayıf baz ile oluşturulan NHC'nin ve bu NHC'nin transferinin mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Pd(OAc)₂ hem Pd kaynağı hemde zayıf baz

olarak davranan bir metal tuzudur. Bu metal tuzu reaksiyonlarda atom ekonomisi kavramı bakımından oldukça dikkat çekicidir (Randell vd., 2006; Herrmann vd., 1999; Gardiner vd., 1999; Herrmann vd., 1998).



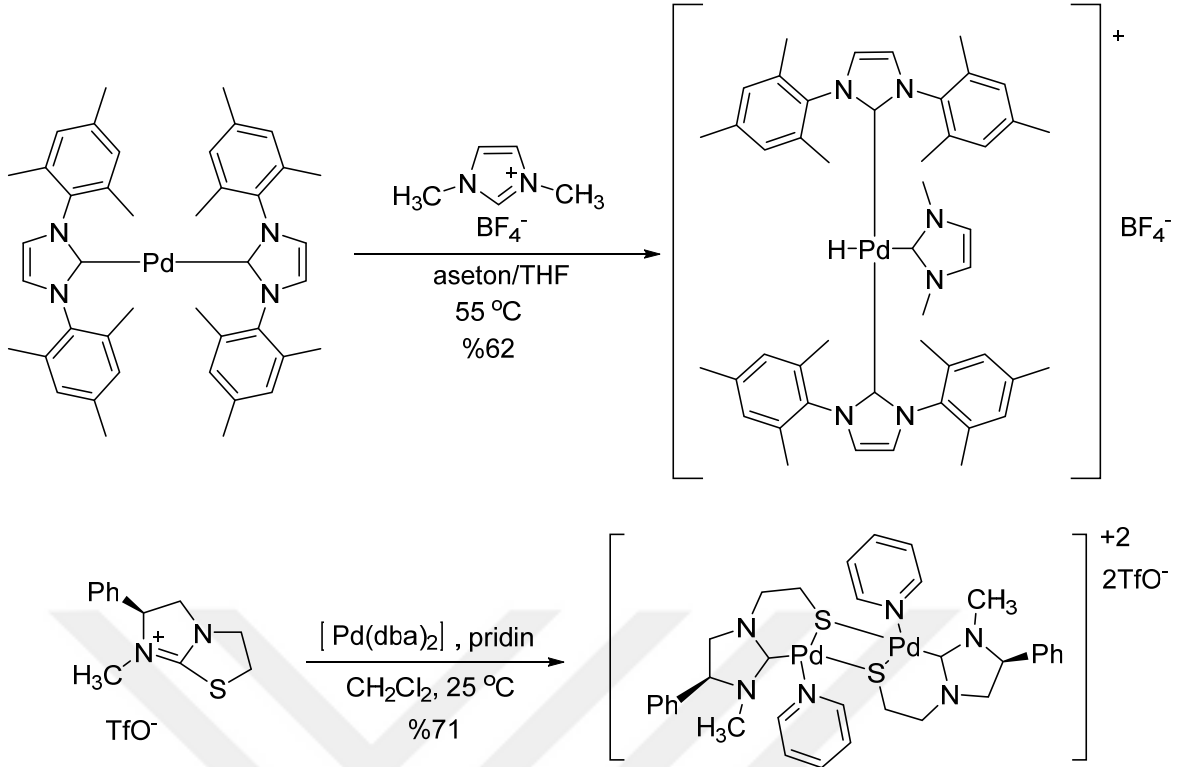
Şekil 1.35: Herrmann ve arkadaşları tarafından Sentezlenen Pd-NHC kompleksleri.

Pd-NHC halojenür kompleksleri azolyum tuzlarındaki halojenlerin veya dışarıdan halojen katılımı ile Pd'un koordinasyon küresine dahil olarak oluşur (Herrmann vd., 1999; Gardiner vd., 1999).



Şekil 1.36: Gardiner ve arkadaşları tarafından Sentezlenen Pd-NHC kompleksleri.

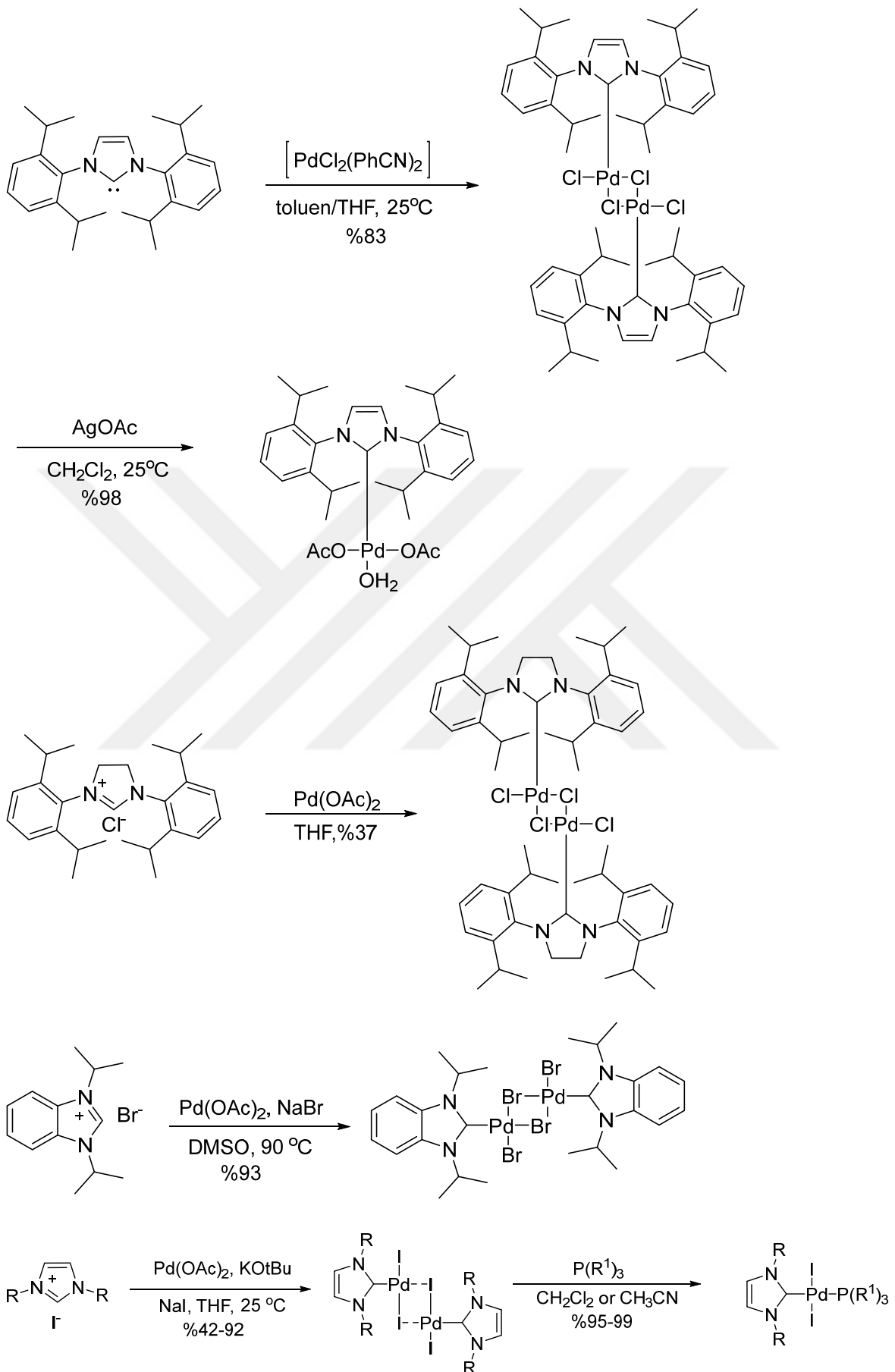
Palladyuma bağlı halojenlerin hareketli olmasından (labil) dolayı gümüş veya bir alkali metal tuzunun varlığında yüksek koordinasyon affinitesine sahip çözücüler ile anyon değişimi gerçekleştirir. BF_4^- veya PF_6^- gibi koordine olmayan anyonların asetonitril ile kullanılması sonucu katyonik Pd-asetonitril komplekslerinin oluşumu gerçekleşir (Herrmann vd., 1999; Gardiner vd., 1999). Sonuç olarak Pd(0) türleri oksidatif olarak C-H (Clement vd., 2004), C-Cl (Kremzow vd., 2005) ve C-S (Cabeza vd., 2006) bağlarına katılımı veya yerleşimi ile Pd(II)-NHC kompleksleri oluşur.



Şekil 1.37: Sentezlenen bazı Pd(II)-NHC kompleksleri.

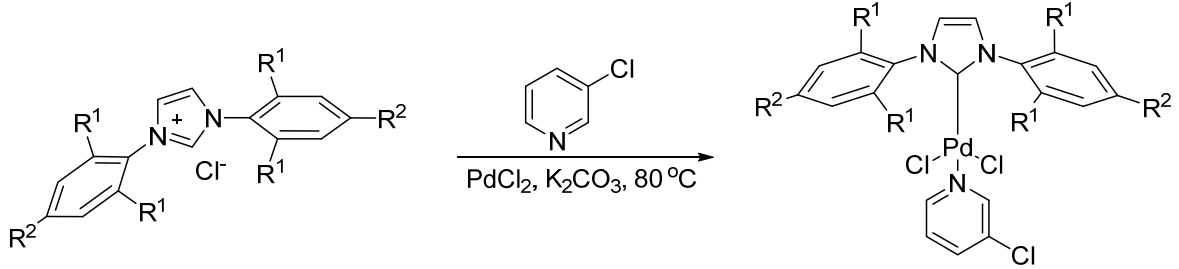
Palladyum NHC komplekslerinin yaygın sentez yöntemlerinden biri de benzimidazol ve imidazol tuzlarının metal öncülleri ile etkileştirilmesi sonucu metal-karben kompleksleri oluşmasıdır.

Halojen köprülü dimerik Pd-NHC kompleksleri, ilgili NHC'lerin baz varlığında deprotonasyonu ve bu serbest NHC'nin uygun Pd öncülü ile etkileştirilmesinden veya Ag-NHC komplekslerinden transmetalasyon yöntemi ile sentezlenir. Bu iki yöntemden transmetalasyon yöntemi diğer yöntemlere göre daha kullanışlı bir yöntem olarak bilinmektedir (Viciu vd., 2002; Huynh vd., 2006).



Şekil 1.38: Sentezlenen halojen köprülü dimerik Pd-NHC kompleksleri.

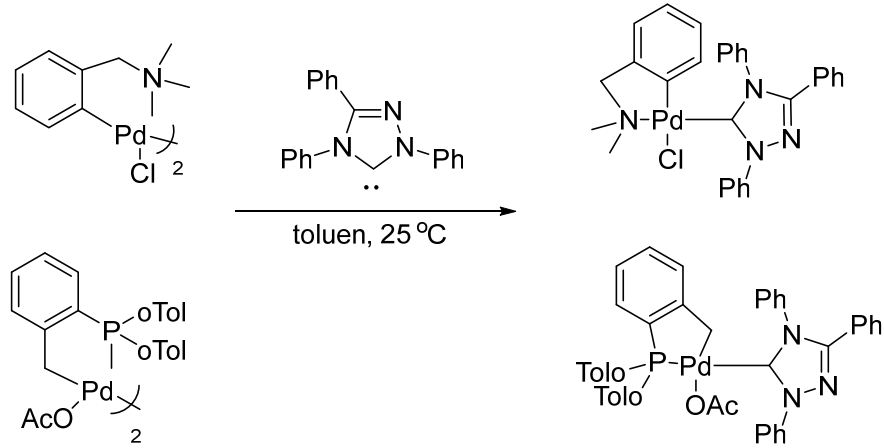
2008 yılında Organ ve ekibi PEPPSI diye bilinen Pd-NHC komplekslerini azolyum tuzları, PdCl₂, K₂CO₃ ile 3-klor piridin içerisinde inert ortama ihtiyaç duymadan yüksek verimler ile sentezlemeyi başarmışlardır (Brien vd., 2006)



R ¹ ,R ² = Me,	IMes-HCl	R ¹ ,R ² = Me,	PEPPSI- IMes
R ¹ =Et, R ² = H	IEt-HCl	R ¹ =Et, R ² = H	PEPPSI-IEt
R ¹ = IPr, R ² = H	IPr-HCl	R ¹ = IPr, R ² = H	PEPPSI-IPr

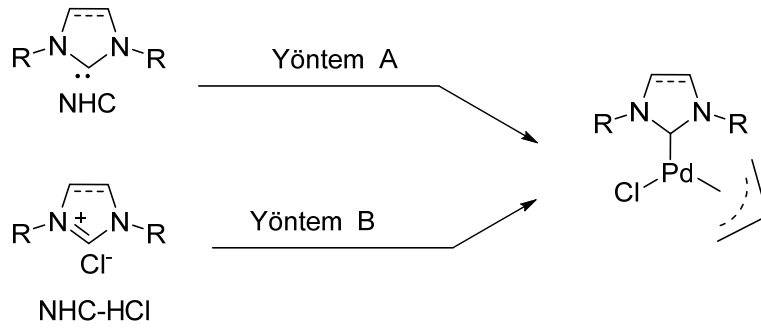
Şekil 1.39: Organ ve arkadaşlarının sentezlediği Pd-NHC kompleksleri.

Yerdeğiştirebilir bidentat ligantlı Pd kompleksleri de ilgi çekmektedir. Herman ve arkadaşları tarafından NHC palladyum halkası içeren kompleksler serbest karben ile ilgili dimerik palladyum halkalı bileşiğin etkileştirilmesi sonucunda sentezlenmiştir (Frey vd., 2005).



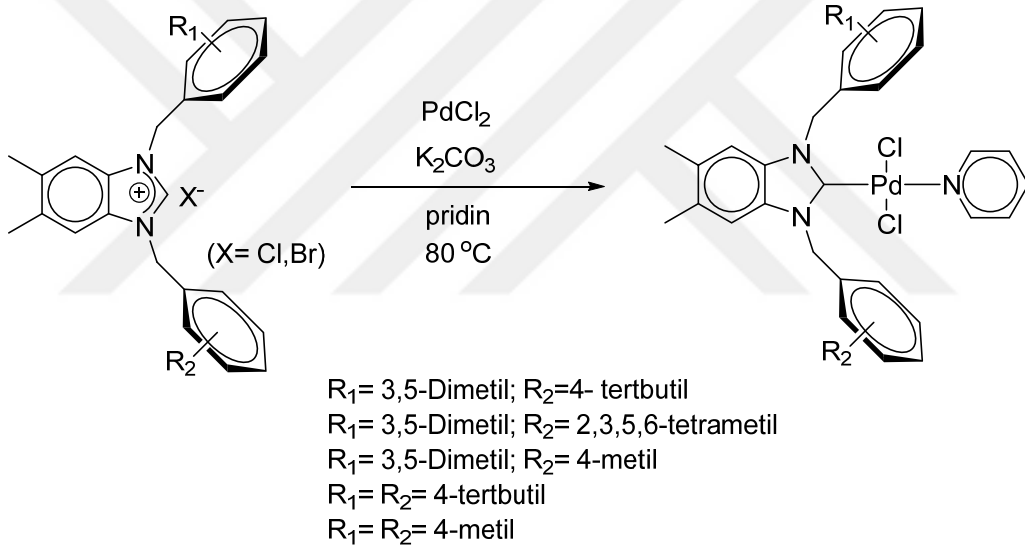
Şekil 1.40: Herrmann ve arkadaşları tarafından sentezlenen Pd-NHC kompleksleri.

Nolan ve arkadaşları allil grubu içeren Pd-NHC komplekslerini sentezlemişlerdir. Uygun dimerin serbest NHC ile susuz şartlarda etkileştirilmesi monomerik Pd-NHC kompleksini oluşturmaktadır (Navarro ve Nolan, 2006; Viciu vd., 2002).



Şekil 1.41: Nolan ve arkadaşları tarafından sentezlenen Pd-NHC kompleksleri.

Özdemir ve grubu pek çok sayıda Pd(NHC)₂X₂ türü kompleksler başta olmak üzere pek çok değişik yapıdaki Pd-NHC komplekslerini sentezleyip değişik katalitik reaksiyonlardaki aktivitelerini incelemişlerdir (Boubakri vd., 2019).



Şekil 1.42: Özdemir ve arkadaşları tarafından sentezlenen Pd-NHC kompleksleri.

Pd metalinin dört koordinasyonlu kompleksleri koordinasyonca doymuş ve 16 veya 18e⁻ lu kompleksler olup değerlik e⁻ sayısına göre (0) veya (+2) yükseltgenme basamağına sahiptirler. Değişik ligantlar ile yapılan çalışmalar sterik hacme sahip IPr, SIPr, IMes, SIMes ligantlarının Pd-NHC kompleks katalizli reaksiyonlarda en uygun ligantlar olduğunu göstermiştir. Bu karben ligantları koordinasyonca doymamış veya tek ligantlı Pd-NHC komplekslerinin kararlı kılınmasında oldukça önemli rol oynamaktadırlar. Pd-NHC komplekslerinin tek ligantlı Pd ve hacimli fosfinlerin Pd kompleks analogları çapraz eşleşme reaksiyonlarında mükemmel aktivite gösterdikleri için Pd-NHC komplekslerinde yüksek aktivite için yeterli oldukları görülmüştür (Christmann ve Vilar, 2005). Tek ligantlı

Pd-NHC komplekslerinin bu yüksek aktivitesinin Pd metalinin koordinasyon küresinde yerdeğişim sonucunda doldurulabilecek üç tane koordinasyon boşluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak palladyum merkezinin yükseltgenme basamağının değeri ile beraber bu yükseltgenme basamağına göre daha az etkili olan değiştirilebilir ligantların doğası Pd kompleksinin kararlılığında rol oynayan iki önemli parametredir.

Pd(II)-NHC komplekslerinin hava, nem, ısıya karşı kararlılıkları ve değişmeden uzun depolanabilir özellikleri bu kompleksleri oldukça çekici kılmaktadır. Pd-NHC kompleksleri sıklıkla organik reaksiyonlarda ko-katalizör olarak kullanılmaktadır. Aşağıda Pd-NHC komplekslerinin ko-katalizör olarak kullanıldığı bazı katalitik dönüşüm reaksiyonları verilmiştir.

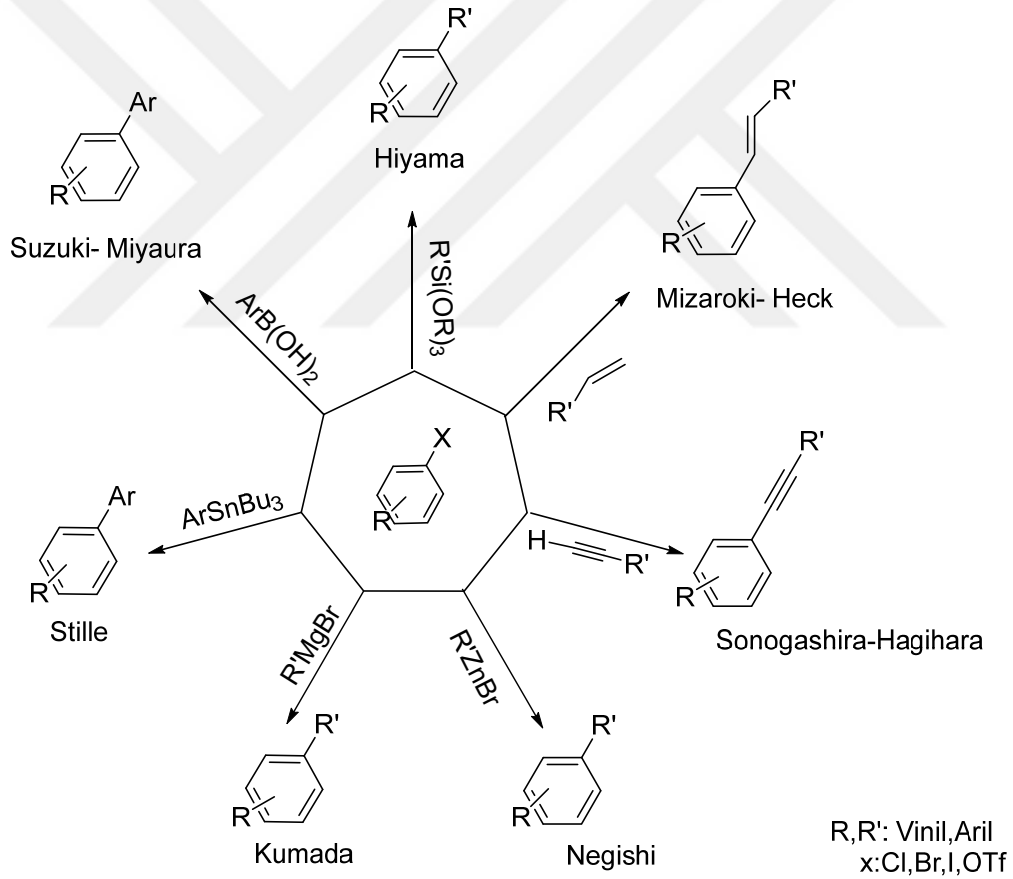
1.6 Pd-NHC komplekslerinin Çapraz-Eşleşme Reaksiyonlarındaki Uygulamaları

Metal katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları bir nükleofilik tür ile (genellikle organometalik bir tür, amin veya alkol) elektrofilik bir tür (organik halojenür, veya psedohalojenür) arasında bir yeni karbon-karbon bağının oluşum reaksiyonlarıdır (Diederich ve Stang, 2004). Reaksiyon termodinamik olarak bir inorganik tuzun oluşumu tarafından yürütülür. Bu reaksiyonlarda pek çok metal eşliğinde denense de palladyum metalinin sunmuş olduğu avantajlar ve performans eşsizdir (Negishi ve Meijere, 2002). Bu reaksiyonlarda Pd metali ile beraber NHC ligantlarının kullanılması: 1) NHC'lerin güçlü σ -donör özelliğinden dolayı Pd merkezinin klor aren (Bedford ve Cazin, 2004) ve alkil halojenür (Crdenas, 2003; Luh vd., 2000) gibi gruplar ile oksidatif katılımı daha kolay olur. 2) NHC'lerin sterik etkisi katalitik reaksiyonlarda görülen indirgen ayrılma (redüktif eliminasyon) reaksiyonunu analogları olan fosfin komplekslerine göre daha kolay verir (Crdenas, 2003; Luh vd., 2000). 3) Güçlü Pd-NHC bağının sınırlı bozunmaya uğraması metalin çözünür kalmasına ve katalitik olarak aktif olmasına neden olur. Öyleki bu kararlılık tek NHC ligandının bağlı olduğu aktif türde bile görülür. Sonuç olarak Pd-NHC kompleksleri çok iyi bilinen, kararlı, sentezi kolay ve aktif katalitik türlere *in situ* şartlarında dönüşümü kolay komplekslerdir. Bu tür katalizörlerin sentezinde havanın nemi ve oksijene karşı hassas olan serbest karbeni izole etmeden ilgili imidazolyum tuzlarından direkt olarak sentezlenmesi oldukça avantaj sağlamaktadır. Bununla beraber kompleks sentezinde verimlerin yüksek olması ayrı bir avantaj sağlamaktadır. Her ne kadar Pd-NHC

kompleksleri yüksek katalitik aktiviteye sahip olsalarda kolay sentez, düşük fiyat, ticari olarak bulunabilirlik kolay kullanım gibi parametreler çapraz eşleşme reaksiyonlarında çok daha önemlidir. Akademik ve endüstri için çapraz eşleşme reaksiyonları, ticari ürün sentezinde kullanılan oldukça önemli reaksiyon türleridir. Bu reaksiyonlarda Pd-NHC komplekslerinin analogları olan komplekslere göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür (Diez-Gonzalez vd., 2009; Izquierdo vd., 2015).

Aşağıda şekil 1.43 de yaygın olarak çalışılan çapraz eşleşme reaksiyonları görülmektedir. Bu reaksiyonlar arasında en çok çalışılan ve 2011 yılında Nobel ödülü verilen Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonudur.

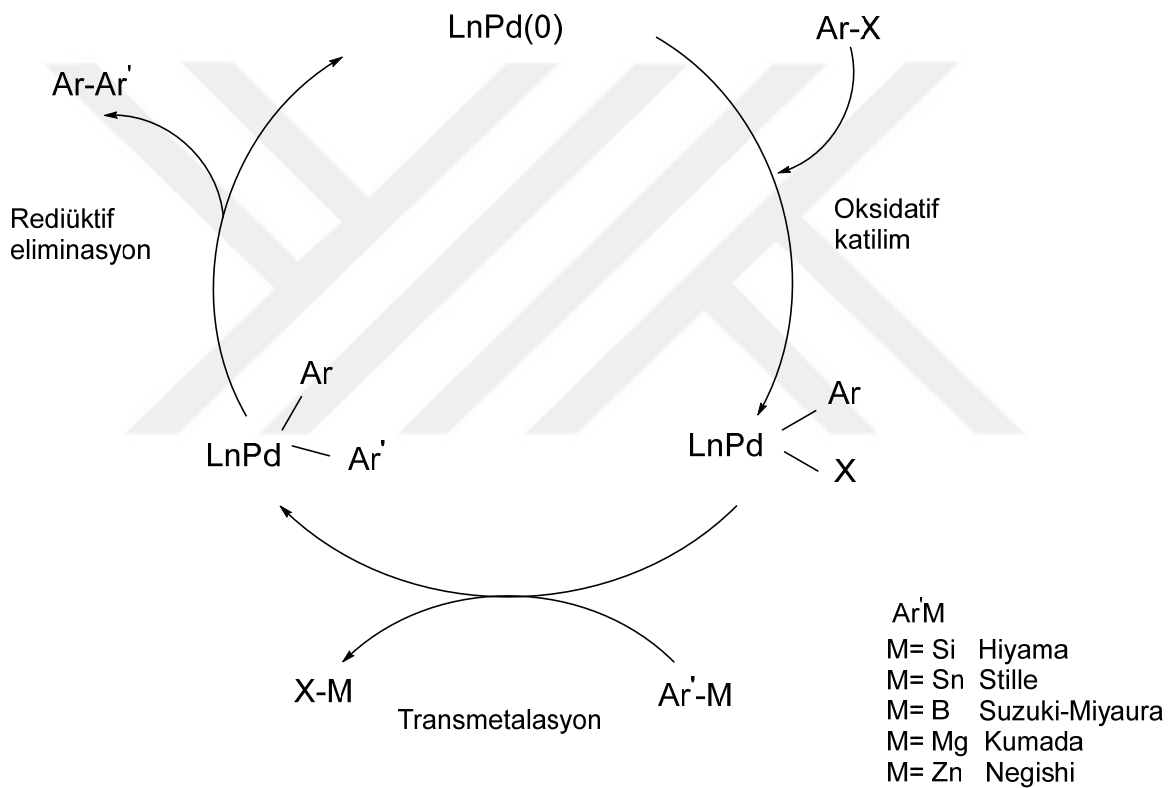
Bu tür çapraz eşleşme reaksiyonlarında genellikle palladyum-NHC katalizörleri sıklıkla tercih edilmektedir (Beller vd., 2010).



Şekil 1.43: C-C bağ oluşum reaksiyonları.

1.6.1 Pd-NHC katalizli Çapraz-Eşleşme Reaksiyonlarının Katalitik Çevrimi

Pd-NHC katalizli karbon-karbon bağ oluşum çapraz eşleşme reaksiyonlarının katalitik çevrimi için pek çok mekanizma önerilmiştir (Brien vd., 2005; Green vd., 2005). Elde edilen bilgilere ilave olarak, Pd-fosfin katalizli reaksiyonlarda elde edilen veriler Pd-NHC katalizli mekanizmayı açıklamak için oldukça faydalı olmuştur. *In situ* veya direkt sentez ile sentazlenen Pd-NHC katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması ve yapısı iyi aydınlatılmış Pd-NHC komplekslerin kullanıldığı reaksiyonlarda ilgili ara ürünlerde belirlenmiştir. Pd-NHC katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları için önerilen genel katalitik çevrim aşağıda şekil 1.44’de verilmiştir.



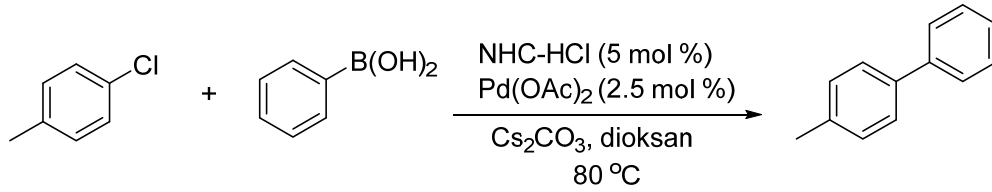
Şekil 1.44: Pd-NHC katalizli eşleşme reaksiyonlarına ait genel katalitik çevrim.

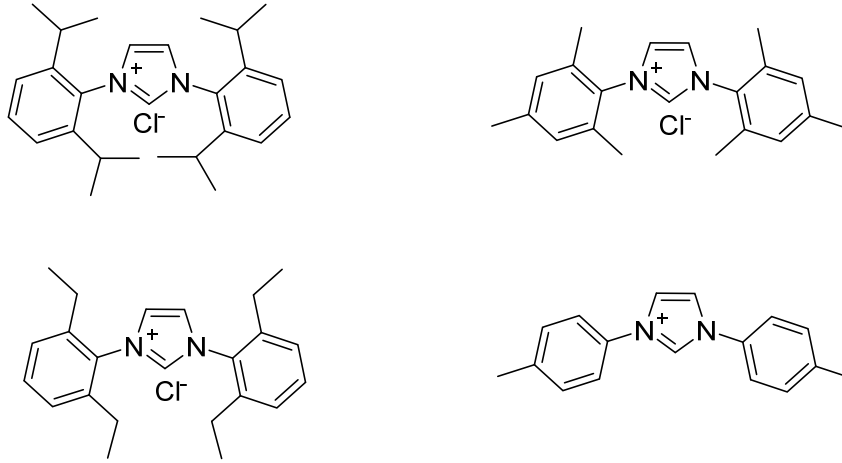
1.6.2 Suzuki-Miyaura C-C çapraz eşleşme Reaksiyonu

Çapraz eşleşme reaksiyonları arasında en çok bilinen ve çalışılan Suzuki-Miyaura reaksiyonu, bu reaksiyonu ilk bulan Suzuki'ye 2011 yılı Nobel ödülünü kazandırmıştır (Kalyani ve diğ. 2005; Miyaura ve Suzuki 1979). Organoboran türevlerinin aril-alkil halojenürler ile çapraz eşleşmesi olarak bilinen Suzuki-Miyaura reaksiyonu en çok çalışılan reaksiyondur. Bu reaksiyonun çok çalışılmasının sebebi substratın ticari olarak bulunabilirliği ile beraber boronik asidin hava ve neme karşı kararlılığı gösterilebilir.

Bununla beraber reaksiyonda oluşan yan ürünlerin toksik olmaması ve reaksiyonun su, alkol gibi toksik olmayan pek çok çözücü içerisinde gerçekleşebiliyor olması Suzuki reaksiyonunu oldukça avantajlı kılmaktadır. Bununla beraber pek çok fonksiyonel grup içeren substratlar ile reaksiyonun etkili çalışması bir diğer avantajıdır. Bu reaksiyonda stokiometrik oranda bir bazın ilavesi gereklidir. Baz eklenmeden ürün eldesi mümkün olmamakla beraber eklenen baz boron türlerinin aktivasyonunda görev almaktadır. Bununla beraber kullanılan öncül katalizörün, çözücünün ve baz türünün seçimi reaksiyonun başarısı için kritik öneme sahiptir.

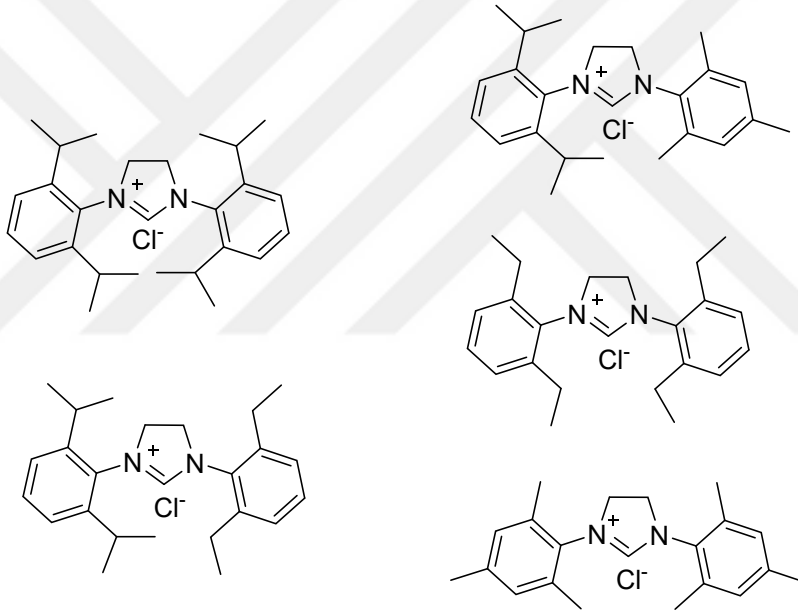
Aril boronik asitler Suzuki reaksiyonlarında en sık kullanılan nükleofilik türlerdir. Basit veya yalın aril boronik asitler ile aril iyodür bromür ve aktive edilmiş aril klorürlerin Pd-NHC katalizli Suzuki reaksiyonları pek çok farklı kompleksler ile çalışılmıştır (Lee vd., 2004; Loch vd., 2002; Cesar vd., 2002; Magill vd., 2001; Lye vd., 1978; Kremzow vd., 2005; Dastgir vd., 2006; Baker vd., 2001). Bununla beraber polimer türevli malzemeler ile veya iyonik sıvılar kullanılarak kararlılıkları artırılan katalizörler Suzuki reaksiyonlarında denenmiştir (Schoenfelder vd., 2005; Albercht ve Stoeckli-Evans, 2005). Aril klorürler ticari olarak bol ve türevlerinin çok olması ile beraber ucuz olmaları sebebi ile oldukça dikkat çekicidir ancak pek çok kez Suzuki reaksiyonlarındaki aktiviteleri analogları olan aril iyodür ve bromürlere göre çok düşüktür. Bu sebeple aril klorürler ile yüksek verimlerin elde edildiği katalitik sistemlerin geliştirilmesi için yapılan yoğun çalışmalar sürpriz değildir (Bedford ve Cazin, 2004). *In situ* şartlarında imidazolyum tuzu ile yaygın Pd kaynaklarından oluşturulan Pd-NHC katalizörünün basit aril klorürler ile aril boronik asitlerin Suzuki reaksiyonu yüksek verimle sonuçlanmıştır. Nolan ve arkadaşları klorarenlerin Suzuki reaksiyonlarında değişik diaril imidazolyum tuzları ile bu konuda oldukça fazla çalışmalar yürütmüştür.



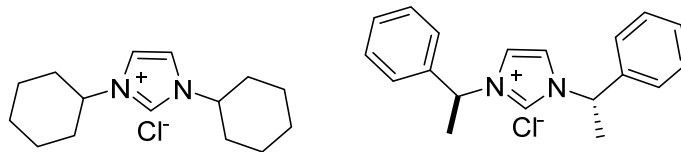


Şekil 1.45: Nolan ve arkadaşlarının klorarenlerin Suzuki reaksiyonlarında kullandıkları

N,N'-diarilimidazolyum tuzları.



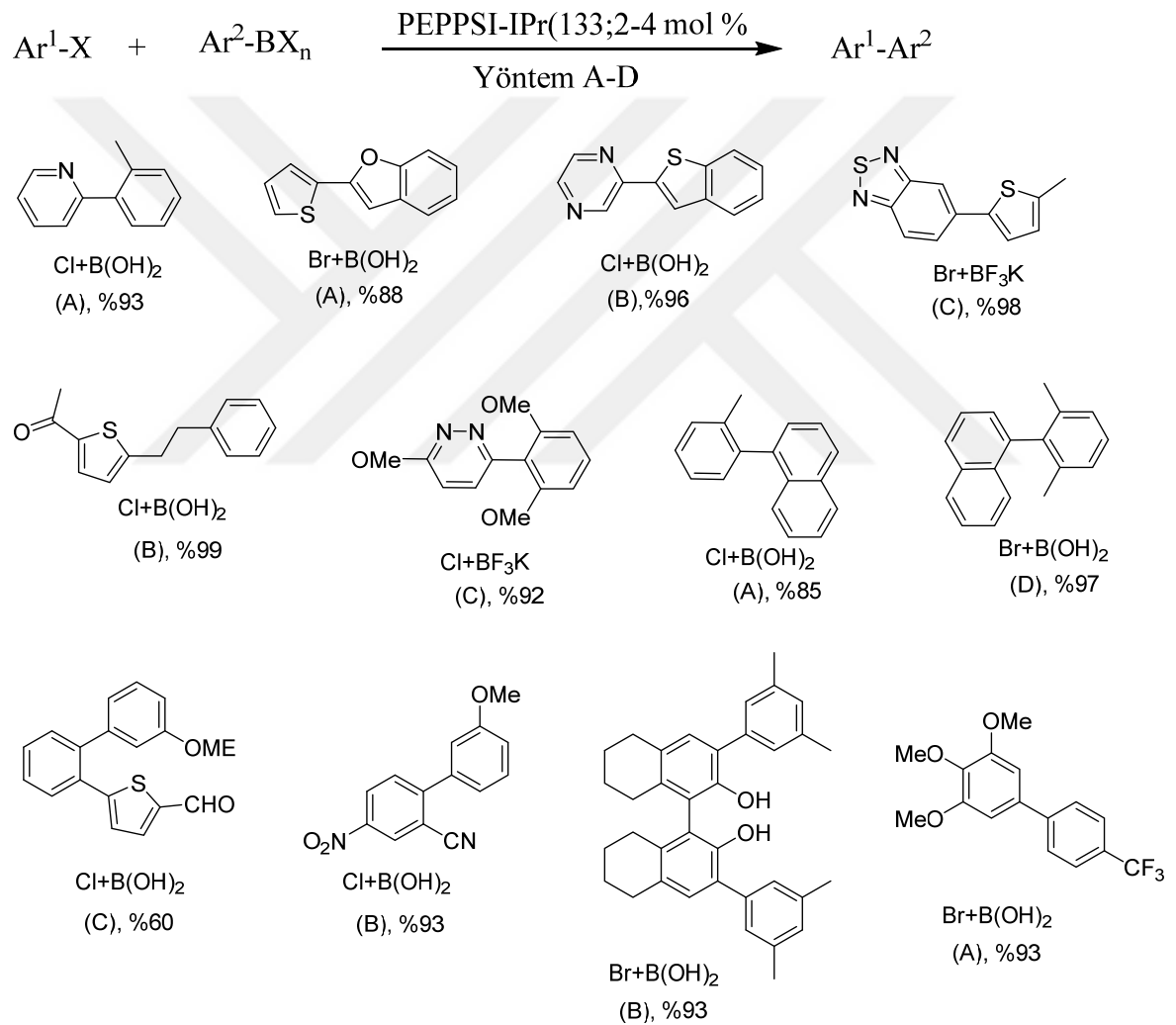
Şekil 1.46: *N,N'*-diaril-4,5-dihidroimidazolyum tuzları.



Şekil 1.47: *N,N'*-dialkilimidazolyum tuzları.

Optimize edilmiş reaksiyon şartlarında IPr.HCl/[Pd(dba)₂] veya IMes.HCl/Pd(OAc)₂ ile dioksan içerisinde Cs₂CO₃ bazı varlığında oluşturulan katalitik sistem ile sübstitüye bifeniller yüksek verimler ile sentezlenmiştir (Grasa vd., 2002). Bununla beraber yapılan çalışmalar imidazolyum tuzu ile [Pd(dba)₂]'nin kullanılması sonucunda elde edilen yüksek verimler ve hızlı reaksiyon öncül katilzörün aktivasyonunun ne kadar önemli olduğunu ortaya koymaktadır.

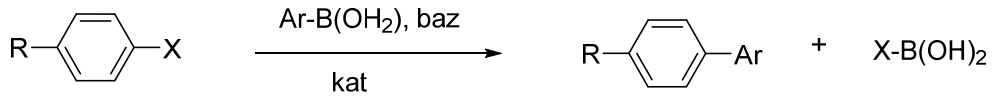
Şekil 1.48 de gösterilen PEPPSI-IPr kompleksleri ile katalizlenen reaksiyonlarda da oldukça yüksek verimler elde edilmiştir (Brien vd., 2006).



Şekil 1.48: Yöntem A: KO*t*Bu, *i*PrOH, 25 °C, Yöntem B: K₂CO₃, dioksan, 60 °C, Yöntem C: K₂CO₃, metanol, 60 °C, Yöntem D: KOH, dioksan, 25 °C.

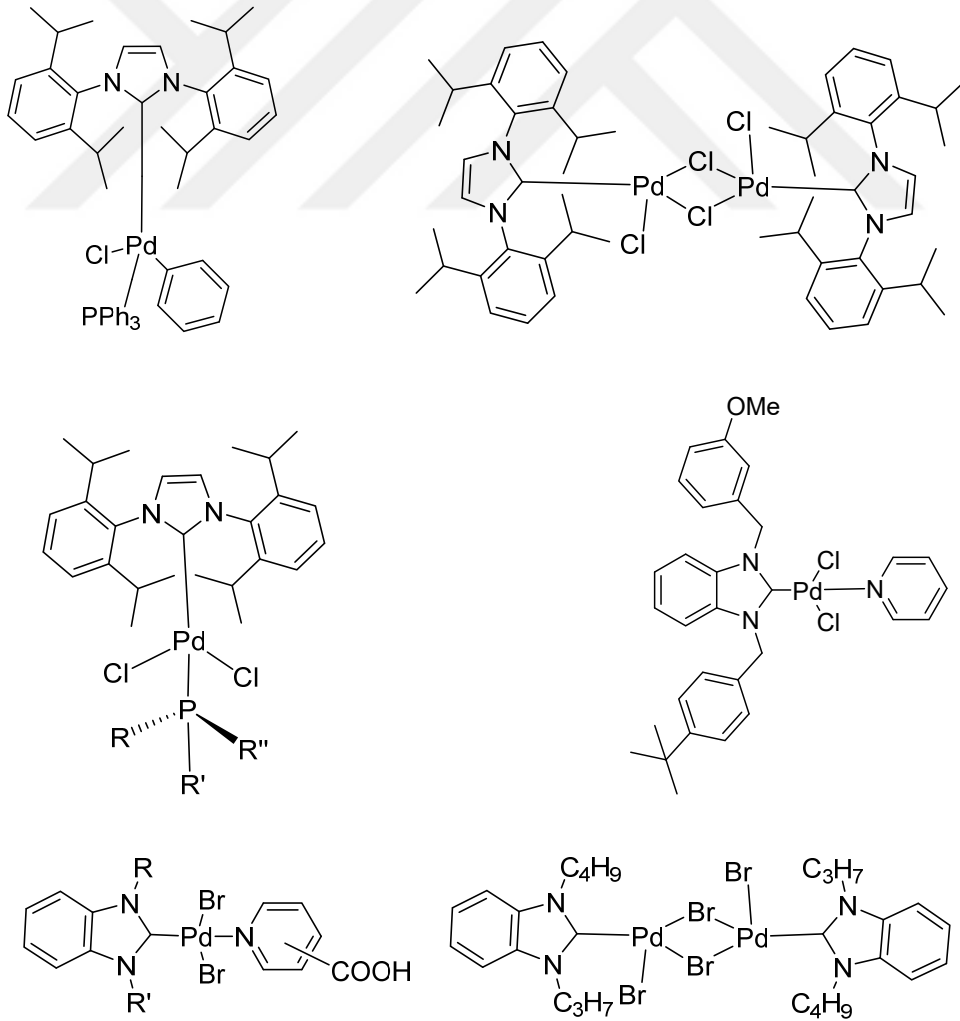
Bununla beraber bu kompleksler ile havanın nemine oldukça duyarlı güçlü bir baz olan KO*t*Bu kullanıldığında katalizörlerin verimleri düşmüştür. Bu dezavantajı ortadan

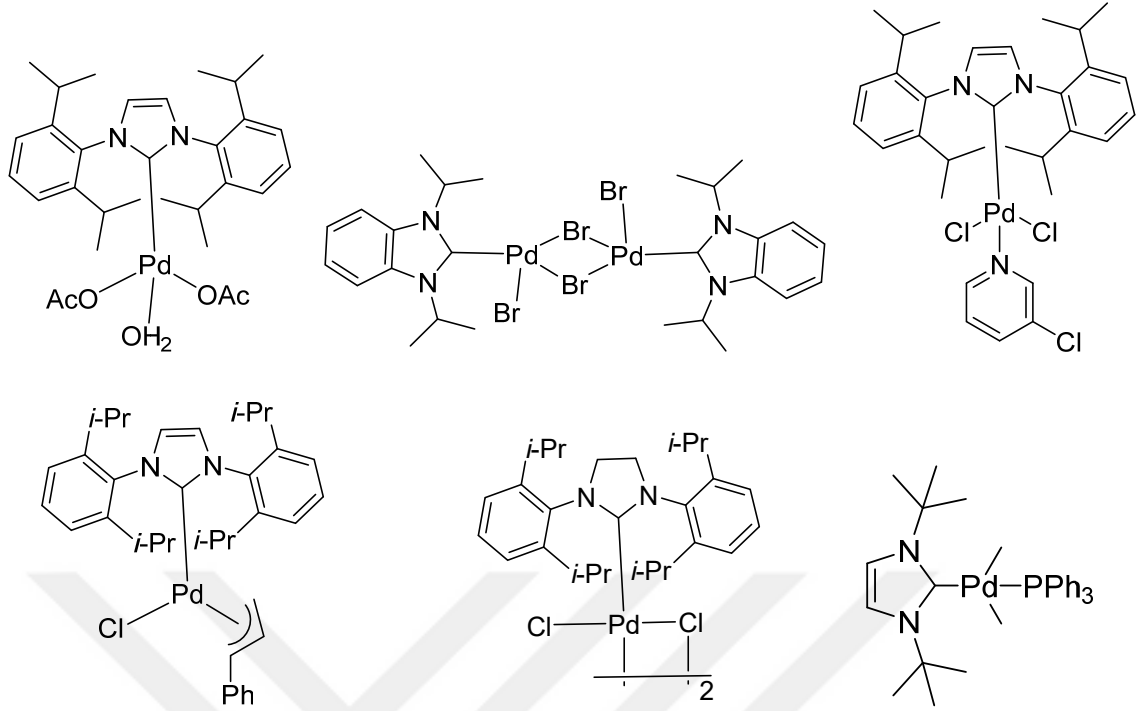
kaldırmak için Organ ve ekibi orta kuvvette bir bazı kullanarak substratların baza karşı göstermiş oldukları hassasiyeti düşüren yeni bir metod önermişlerdir. Bu çalışmalara ilave olarak Özdemir ve arkadaşları değişik türden imidazol, imidazolidin ve benzimidazol tuzları ile uygun bir Pd kaynağı eşliğinde *in situ* şartlarda oluşturulan Pd-NHC katalizli Suzuki reaksiyonlarını denemişler ve oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir (Yaşar vd., 2014). Bununla beraber değişik Pd-NHC komplekslerini direkt olarak aril halojenürlerle boronik asitleri Suzuki reaksiyonlarında denemişlerdir (Gürbüz vd., 2017).



Şekil 1.49: Suzuki-Miyura Eşleşmesi.

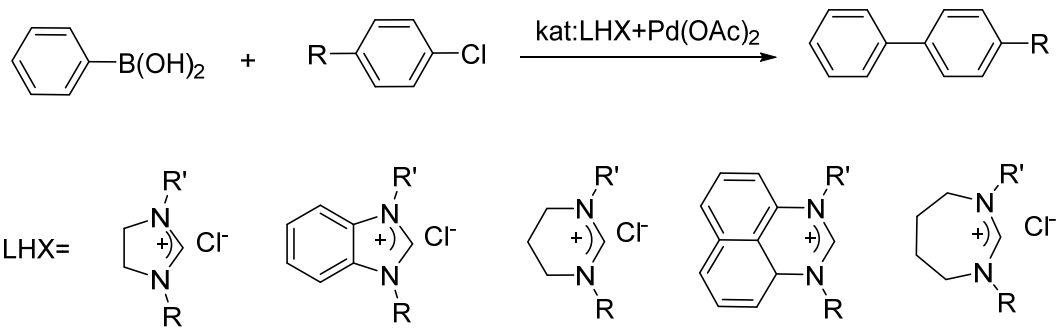
Suzuki-miyaura C-C bağ oluşum reaksiyonlarında kullanılan değişik yapılarıdaki katalizörler şekilde gösterilmiştir.





Şekil 1.50: Suzuki-miyaura C-C bağ oluşum reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılan Pd-NHC kompleksleri.

Özdemir ve arkadaşları 1,3-azolyum tuzları ile Pd(OAc)₂'ın etkileştirilmesi ile *in situ* şartlarında Pd-NHC komplekslerini oluşturarak bu komplekslerin Suzuki tepkimelerindeki aktivitelerini incelemişlerdir. (Özdemir 2004, 2005).



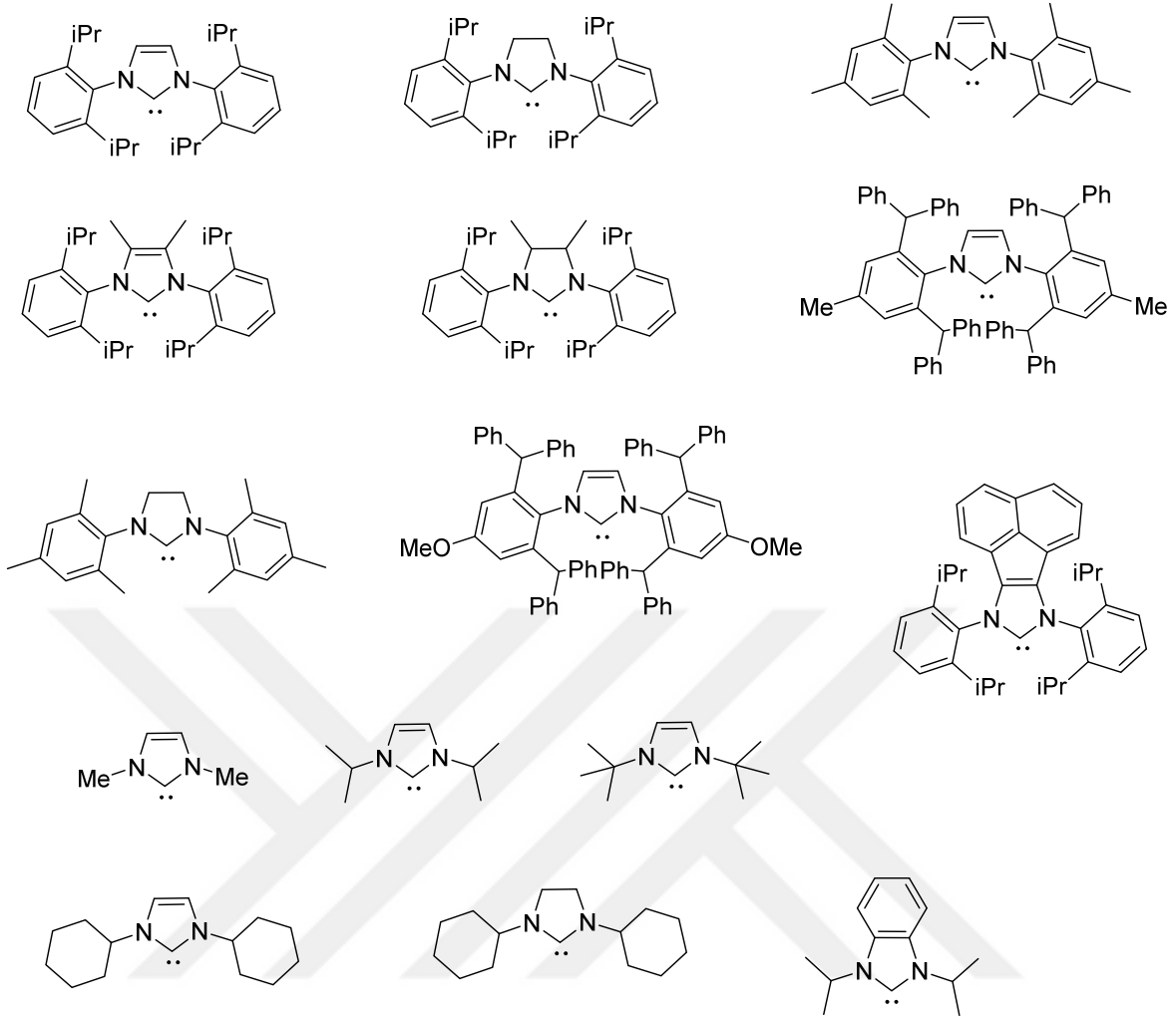
Şekil 1.51: *In situ* yöntemiyle Suzuki-Miyaura Tepkimesi.

1.7 C-H Aktivasyon Reaksiyonları

C-C bağ oluşumu için nükleofilik organometalik türler ile elektrofilik organik halojenürlerin palladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları oldukça önemlidir. Bu tür reaksiyonlar özellikle malzeme ve tıp biliminde sıklıkla kullanılmaktadır. Heteroaromatik substratlar ile bu reaksiyonlar sonucunda sübstitüye heteroaromatik ürünler elde edilmektedir. Bu yöntemin en önemli dezavantajı organometalik türün hazırlanması gerekliliğidir. Son zamanlarda, bu organometalik türlerin hazırlanmasından kaçınmak için araştırmacılar heteroaromatik substratların direkt arilasyonunun C-H aktivasyon reaksiyonları ile gerçekleştirmeye başlamışlardır. Bu C-H aktivasyon reaksiyonu ile aynı zamanda stokiyometrik oranda metalik yan ürünlerin oluşumunda engellenmekte ki bu yan ürünler farmasötik kimyada, tarım kimyasallarında ve alakalı biyolojik uygulamalarda kullanılan sübstitüye heteroaromatiklerde kontaminasyon yaratabilmektedir.

Geçen son 20 yıl içerisinde, C-H aktivasyon reaksiyonlarında inanılmaz gelişmeler yaşanmıştır (Yu, 2015; Gandeepan vd., 2019). Şimdilerde ise seçici C-H bağ aktivasyonu ile hedef moleküllerin sentezi geçiş metali kataliz ve sentetik kimya için oldukça önemli bir hedef haline gelmiştir (Yu, 2015; Gench vd., 2016). C-H bağlarının direk dönüşümü için yeni C-H aktivasyon metodları sentetik organik teknolojilerin atom, fiyat ve fonksiyonel grupların tek basamakta kullanımı alanlarında oldukça önemlidir (Dauglis vd., 2015; Gandeepan vd., 2019). Sonuç olarak, C-H bağ fonksiyonelleştirme metodları oldukça geniş akademik ve endüstriyel öneme sahip olmakla beraber farmasötik kimyasalların, tarım kimyasallarının, doğal ürünlerin, fonksiyonel materyallerin, polimerlerin ve diğer kimyasalların üretiminde çok geniş uygulama alanlarına sahiptir. Potansiyel ekonomik kazanımından dolayı yeni ve etkili bir C-H aktivasyon metodunun geliştirilmesi organik moleküllerin etkili bir şekilde sentezi için oldukça önemlidir (Yu, 2015; Gench vd., 2016). Son 30 yılda, NHC ligantları ve bu ligantların geçiş metal kompleksleri ile katalizlenen C-H aktivasyon reaksiyonları organik kimyada ve katalizde paha biçilmez gelişmelerdir.

C-H aktivasyonunda katalizör olarak en fazla kullanılan metal palladyum metalidir. C-H aktivasyon reaksiyonlarında sıklıkla kullanılan NHC'lerin yapıları aşağıda şekil 1.52.de verilmiştir.



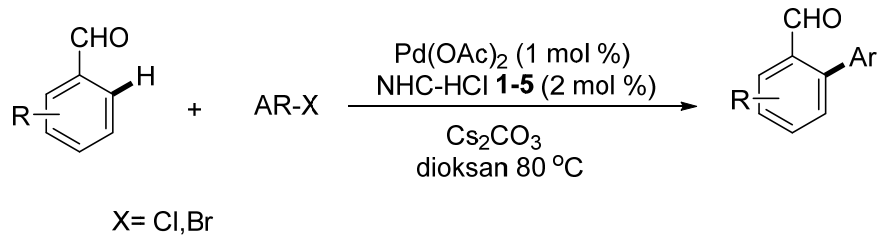
Şekil 1.52: C-H aktivasyon reaksiyonlarında kullanılan NHC'ler.

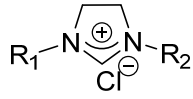
C-H aktivasyon reaksiyonlarında değişik Metal-NHC'lerin kullanımındaki amaç farklı aktif türleri oluşturarak C-H bağ aktivasyon reaksiyonunun etkinliğini geliştirmektir (Nolan, 2006; Huynh, 2017; Diez-Gonzalez vd., 2009; Scott ve Nolan, 2005). En yaygın kullanılan yöntem kararlı bir NHC tuzunun *in situ* şartlarında deprotonasyonu ve bir metal ile kompleks oluşturmalarıdır. Bazı C-H aktivasyon yöntemleri bazın varlığından etkilendikleri için bu durumlarda serbest NHC'lerin kullanılması gerekmektedir. Bunlara ilave olarak tartışmasız en etkili metod, yapısı iyi bilinen bir M-NHC kompleksi kullanılarak *in situ* şartlarında katalitik olarak aktif türlerin oluşturulduğu yöntemdir.

C-H aktivasyon reaksiyonlarında kullanılan NHC ligantların diğer ligantlara göre üstün ve kilit rolü vardır. Bunlardan ilki güçlü σ -donör olmalarından ötürü nükleofilik C-H aktivasyon reaksiyonlarında oksidatif katılımı oldukça kolaylaştırır. Toolman elektronik parametre (LEP) ile NHC'lerin ve analogları fosfin komplekslerinin donör yetenekleri

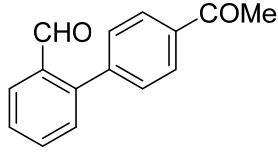
[L(Ir(CO)₂Cl)] kompleksi baz alınarak karşılaştırıldığında; NHC ligantlarının yaygın olarak kullanılan genel fosfin ligantlarından (PPH₃, PCy₃) daha güçlü donör kabiliyet sergiledikleri görülmüştür. Bu güçlü σ -donör özellik ligandın metale daha güçlü bağlanmasına, nem ve oksijene karşı daha kararlı olmasına sebep olur. Ayrıca NHC'ler metalin oksidatif katılımını analogları olan fosfin ligantlarına göre daha fazla kolaylaştırır. Jacobsen vd., 2009; Kelly vd., 2008). Buna ilave olarak NHC'lerin güçlü σ -donör özelliği yüksek oksidasyon basamaklarındaki metalleri yüksek kararlılığa ulaştırır ki bu durum fosfinlerde tam tersidir ve fosfinler kolay indirgenerek fosfin oksitlere dönüşür. İkinci olarak NHC'ler metal merkezi etrafında sterik olarak fosfinlerden çok daha büyük hacim kaplamaktadırlar. Bu durum NHC'lerin ve fosfinlerin metaller ile yapmış oldukları bağların ayrışma analizi sonucunda ortaya çıkmıştır. Üçüncü olarak NHC'ler fosfinlere göre *N*-gruplarının değişimi, NHC halkasının süsbitüye gruplar ile modifikasyonu ve NHC türünün değiştirilmesi ile çok daha kolay bir şekilde modifiye edilebilirler. Bu modifikasyonlar ligandın katalizde optimum şekilde performans göstermesine neden olabilmektedir.

Çetinkaya ve arkadaşları ilk defa 2005 yılında Pd-NHC katalizli C(sp²)-H aktivasyon reaksiyonunu bildirmişlerdir. Bu çalışma C-H aktivasyon reaksiyonu ile küçük moleküllerin sentezinde M-NHC komplekslerinin kullanıldığı ilk çalışmadır (Gürbüz vd., 2005).

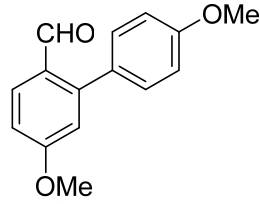




- 1:** R₁=R₂= (2,4,6-Me₃)-C₆H₂
2: R₁=R₂= (2,4,6-OMe₃)-C₆H₂
3: R₁=R₂= (3,4,5-OMe₃)-C₆H₂
4: R₁= CH₂CH₂OCH₃, R₂= (2,4,6-OMe₃)-C₆H₂
5: R₁= CH₂CH₂OC₂H₅, R₂= (2,4,6-OMe₃)-C₆H₂



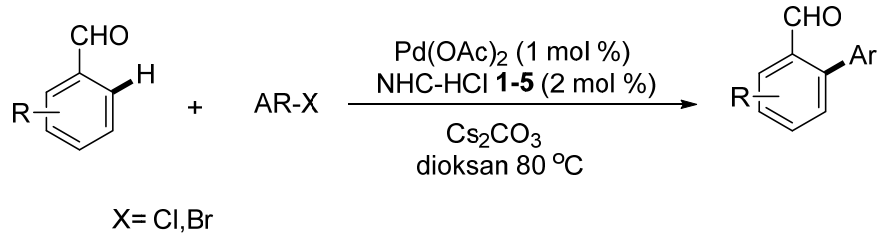
1: %92, **2:** %90, **3:** %83, **4:** %81, **5:** %78



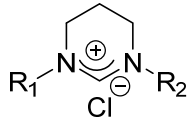
1: %91, **2:** %94, **3:** %79, **4:** %76, **5:** %78

Şekil 1.53: Pd-NHC katalizli C(sp²)-H aktivasyon reaksiyonu.

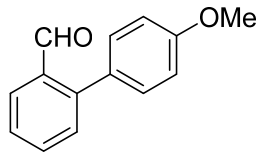
Bu çalışma ile benzaldehyitlerin direkt C(sp²)-H arilasyonu hacimli elektronca zengin NHC ligantları ile Pd(OAc)₂ varlığında oluşturulan Pd-NHC kompleksleri ile katalizlenmiştir. Yine aynı grup 5-üyelı imidazolidinler ile 6-üyelı tetrahidroprimidinleri kullanarak aldehitlerin C-H aktivasyonu reaksiyonunda oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir (Özdemir vd., 2005).



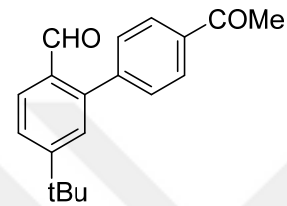
X= Cl,Br



- 1: R₁ = R₂ = CH₂(2,4,6-Me₃)-C₆H₂
2: R₁ = R₂ = CH₂(2,4,6-OMe₃)-C₆H₂
3: R₁ = R₂ = CH₂(3,4,5-OMe₃)-C₆H₂
4: R₁ = C₆H₁₁, R₂ = CH₂(2,4,6-Me₃)-C₆H₂
5: R₁ = CH₂CH₂OCH₃, R₂ = CH₂(2,4,6-Me₃)-C₆H₂



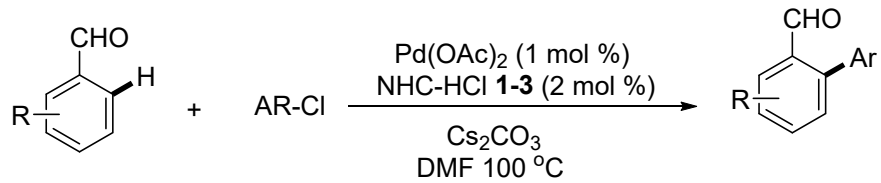
1: %76, 2: %79, 3: %83, 4: %78, 5: %84

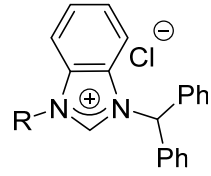


1: %83, 2: %77, 3: %82, 4: %86, 5: %85

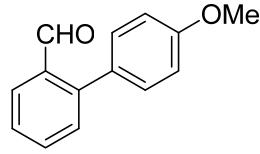
Şekil 1.54: Özdemir ve arkadaşlarının sentezlediği, aldehitlerin C-H aktivasyon reaksiyonu.

2008 yılında yine aynı grup benzimidazolidin ligantlarında aynı reaksiyonda oldukça etkili olduklarını bildirmişlerdir (Dogan vd., 2008).

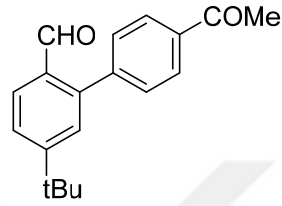




- 1: R= CH₂(2,4,6-Me₃)-C₆H₂
 2: R= CH₂CH₂OCH₃
 3: R= CH₂CH₂OC₂H₅



- 1: %92, 2: %96, 3: %81

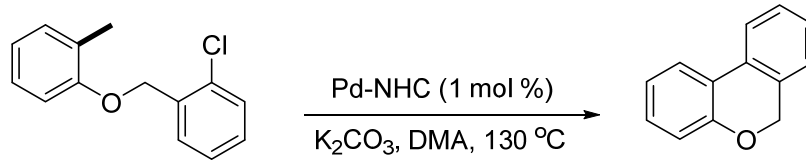


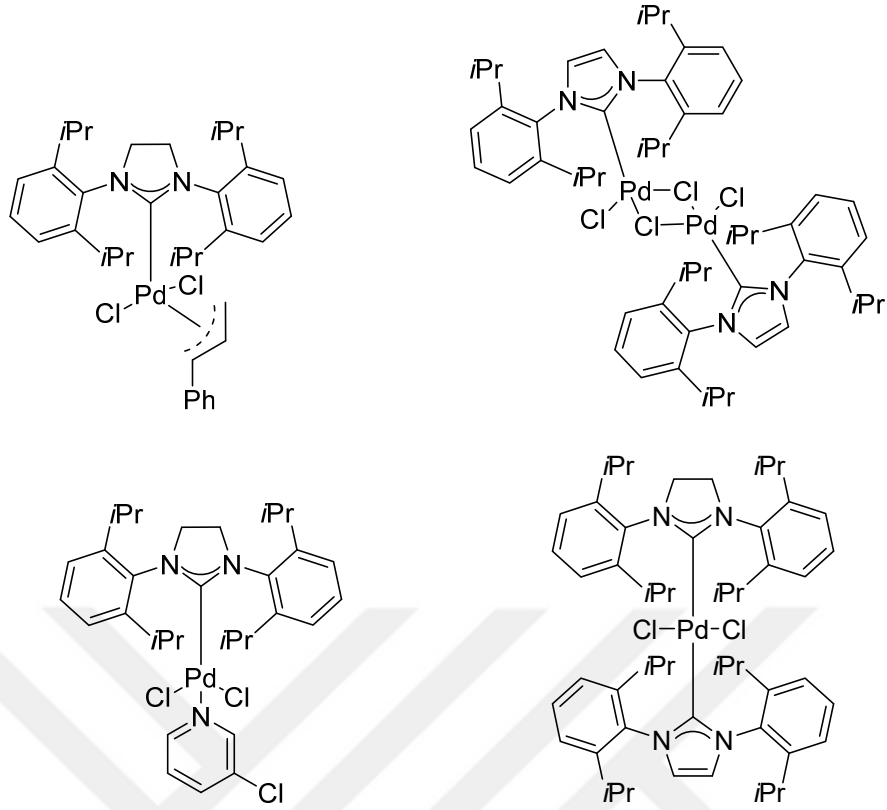
- 1: %86, 2: %95, 3: %83

Şekil 1.55: Doğan ve arkadaşlarının sentezlediği, aldehytlerin C-H aktivasyon reaksiyonu.

Bu çalışmalar sonucunda *in situ* olarak oluşturulan Pd-NHC komplekslerinin direkt olarak kullanılan Pd-NHC komplekslerinden çok daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Bu durum reaksiyonda kullanılan bazın çokda masum olmadığını ve reaksiyon verimini etkilediği düşünülmektedir.

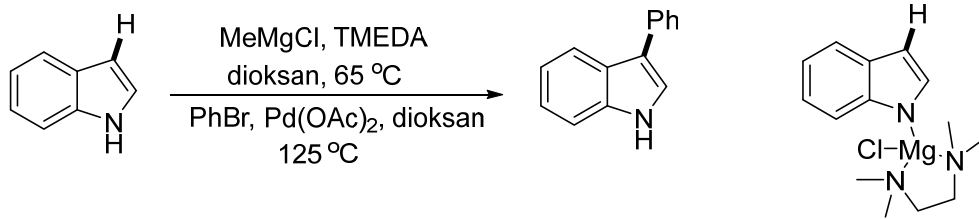
Farklı türlerdeki Pd(II)-NHC komplekslerinin aril klorürler ile inromoleküler C(sp²)-H arilasyon tepkimelerindeki aktiviteleri Sefkow ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir (Coy vd., 2010).





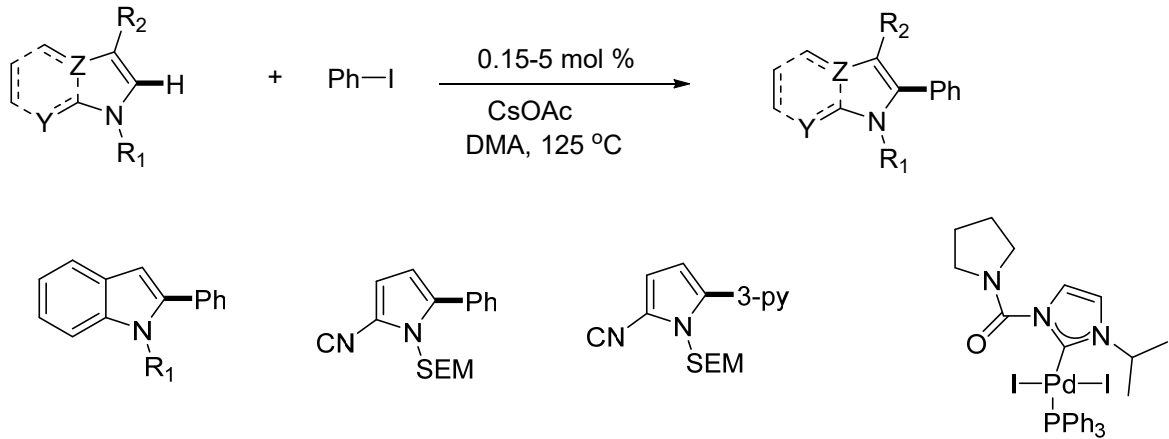
Şekil 1.56: Pd(II)-NHC komplekslerinin aril klorürler ile arilasyon tepkimeleri.

Yapılan bu çalışmada en zayıf aktiviteyi [(IPr)₂PdCl₂] kompleksi göstermiştir. Bildirilen bu metod intramoleküler C-H/C-Cl eşleşmesinde oldukça etkili bir metot olup kolayca elde edilebilen komplekslerin düşük konsantrasyonları ile kolayca katalizlenebilmektedir. Heterosiklik bileşiklerin direkt C(sp²)-H aktivasyonu ilk defa 2005 yılında Sames ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir (Lane vd., 2005).



Şekil 1.57: Heterosiklik bileşiklerin direkt C(sp²)-H aktivasyonu.

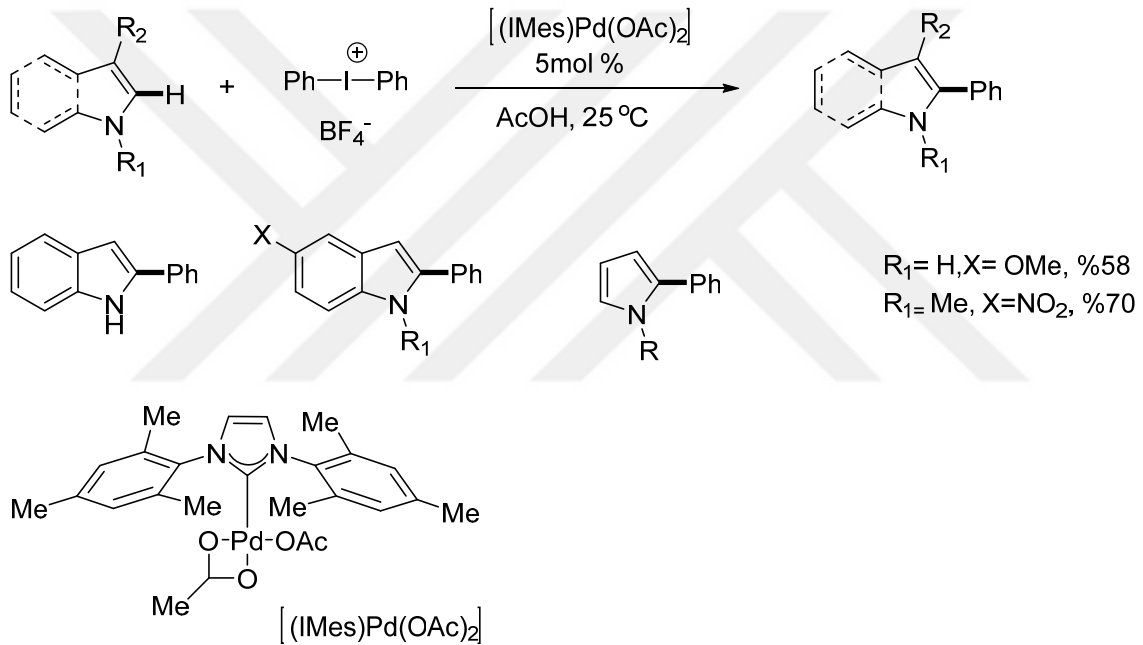
2006 yılında Sames ve Sanford'un (Toure vd., 2006; Deprez vd., 2006) araştırma grupları birbirlerinden bağımsız olarak Pd-NHC katalizli heterohalkaların C(sp²)-H aktivasyonunu bildirmişleridir.



R₁= Me, %91

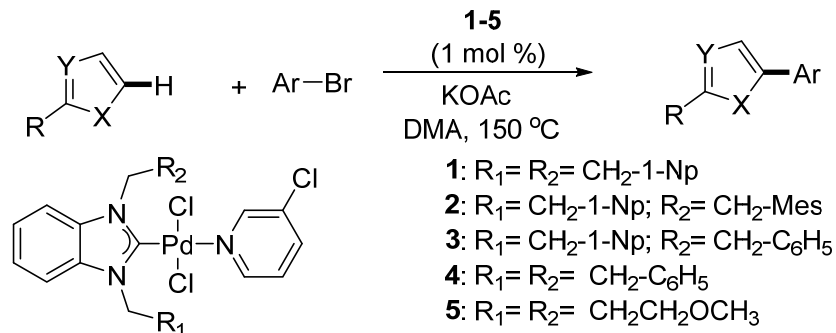
R₁= SEM, %77

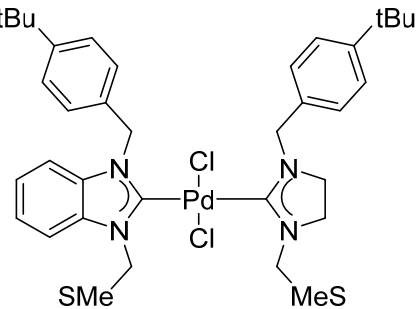
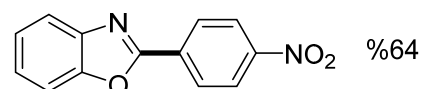
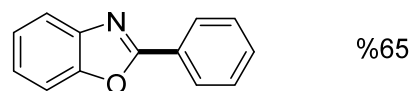
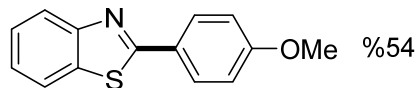
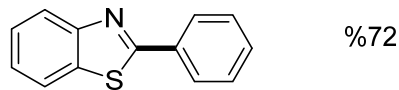
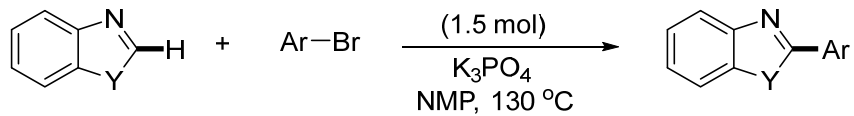
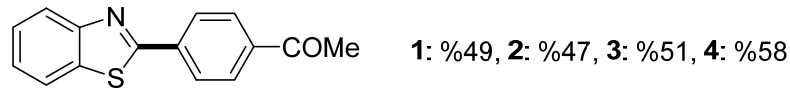
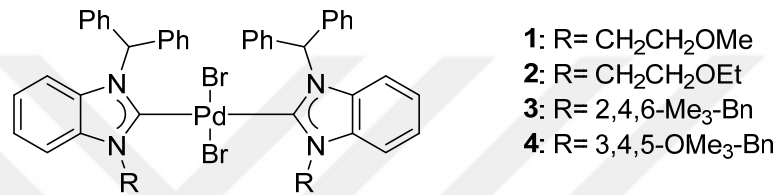
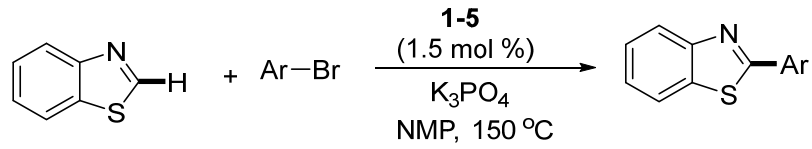
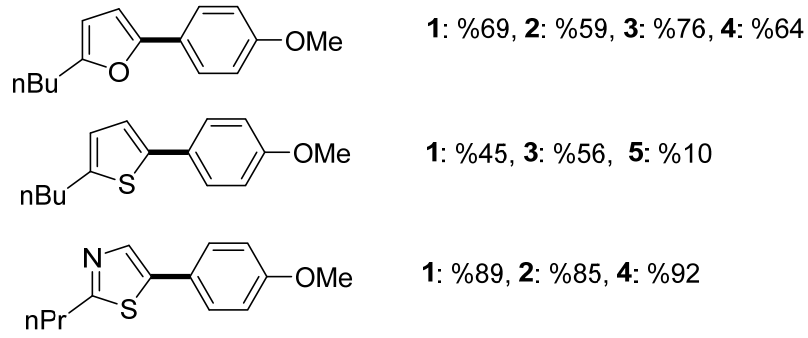
SEM= 2-(trimetilsilil)etoksimetil



Şekil 1.58: Pd-NHC katalizli heterohalkaların C(sp²)-H aktivasyonu.

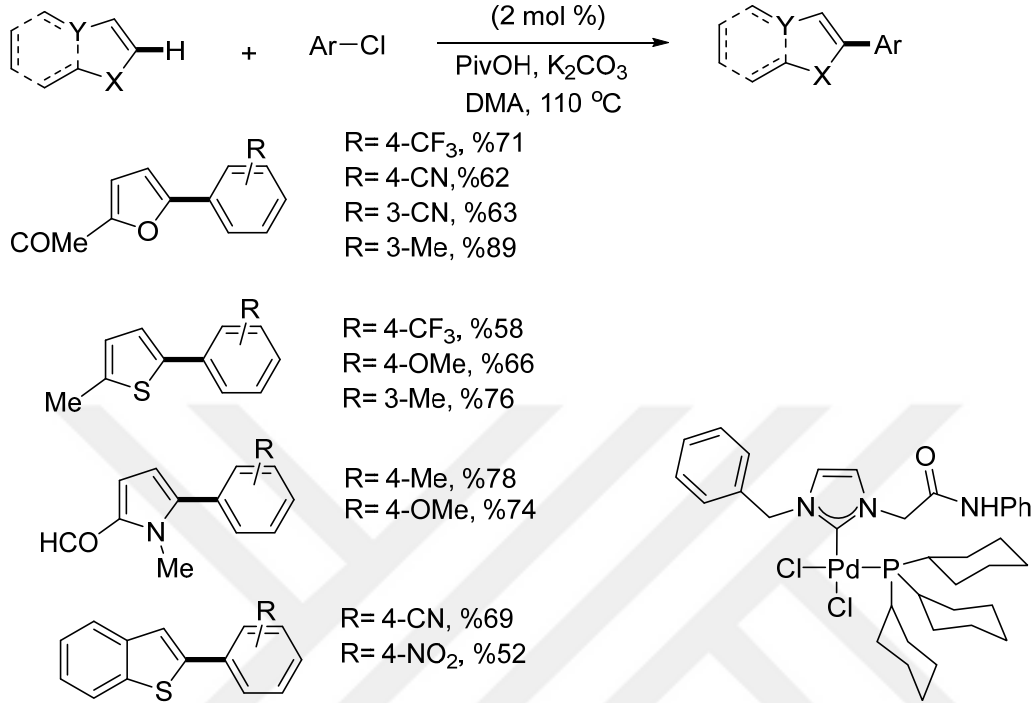
Özdemir ve arkadaşları 2010 yılında furan, tiyofen ve tiyazol türevlerinin aril bromürler ile Pd-NHC katalizli direkt C(sp²)-H arilasyonunu bildirmişlerdir (Özdemir vd., 2010).





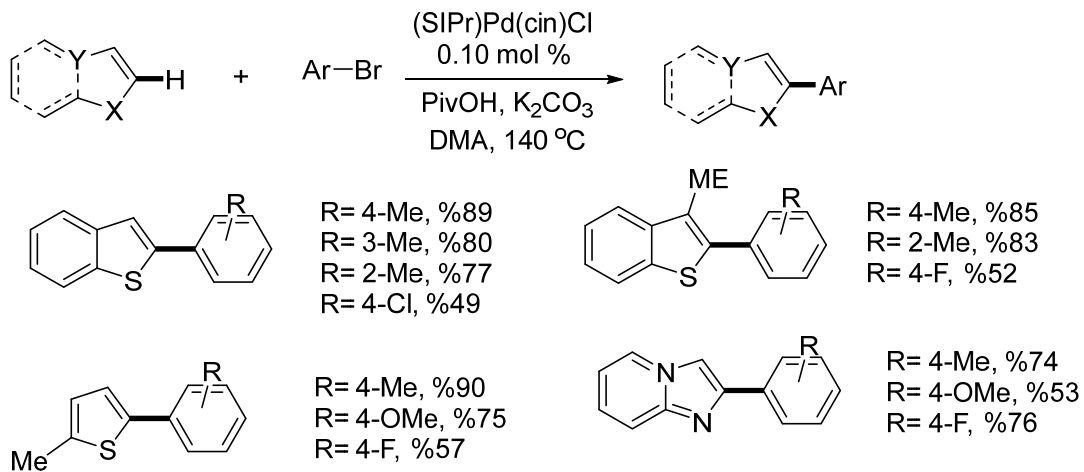
Şekil 1.59: Özdemir ve arkadaşlarının Pd-NHC katalizli direkt C(sp²)-H arilasyon reaksiyonu.

2012 yılında Lee ve arkadaşları elektronca zengin [(NHC)Pd(PCy₃)Cl₂] kompleksi ile furanların, tiyofenlerin ve tiyazollerin aril klorürler ile C5-H arilasyonunu bildirmişlerdir (Ghosh ve Lee, 2012).



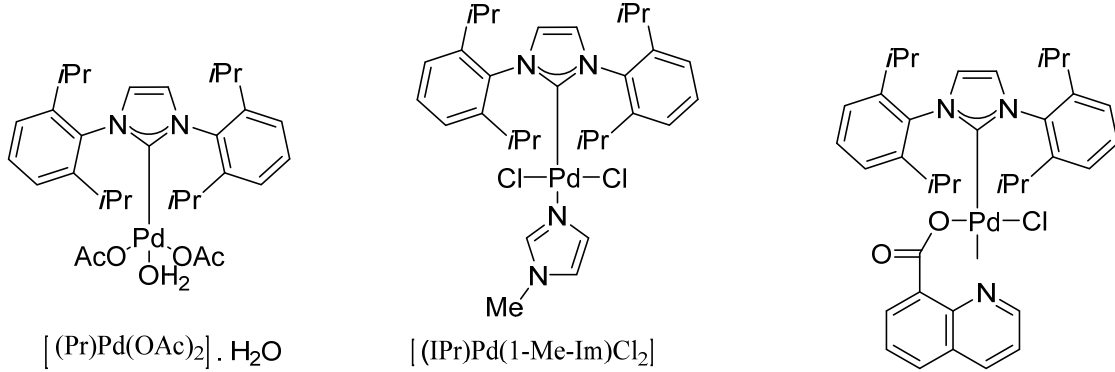
Şekil 1.60: Lee ve arkadaşlarının aril klorür ile C5-H arilasyon reaksiyonu.

Benzer zamanda Nolan ve grubunda tiyofenlerin, benzotiyofenlerin ve imidazopiridinlerin C-H arilasyonunu Pd-NHC kompleksi ile katalizlemişleridir (Martin vd., 2012).



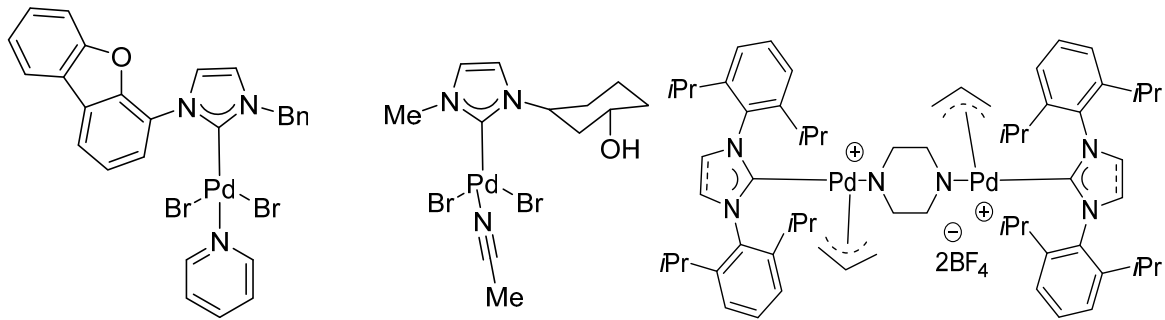
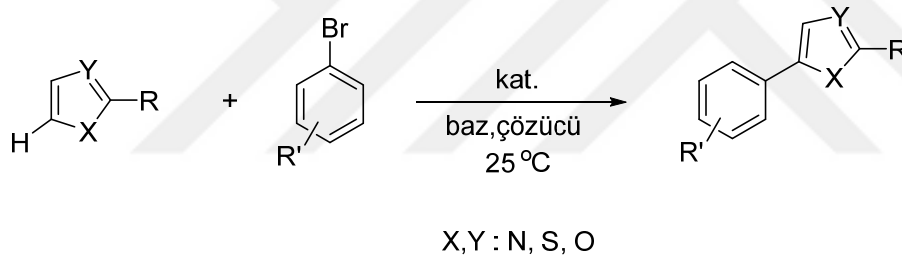
Şekil 1.61: Nolan ve arkadaşlarının C-H arilasyon reaksiyonu.

C-H aktivasyonu yoluyla aromatik bileşiklerin türevlendirilmesi özellikle farmasötik kullanımlar açısından oldukça önemlidir. Bu sebeple yapılan biaryl sentezlerinde Pd-NHC kompleksleri yoğun olarak kullanılmaktadır (Zhao vd., 2020).



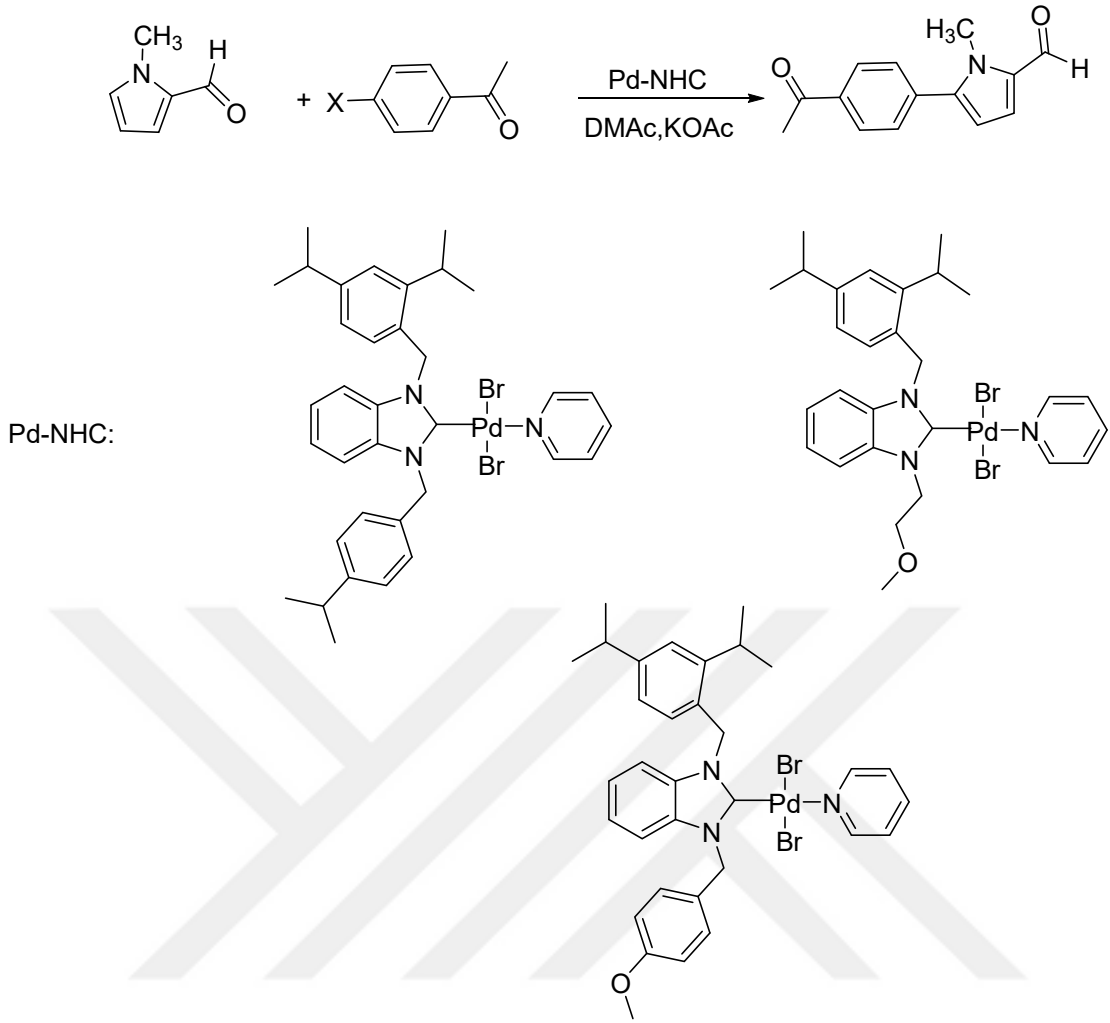
Şekil 1.62: Biaryl sentezinde kullanılan Pd-NHC kompleksleri.

Furan, tiyofen ve tiyazollerin arilasyon reaksiyonlarında kullanılan bazı Pd-NHC katalizör örnekleri aşağıdaki gibidir (Zhao vd., 2020).



Şekil 1.63: Arilasyon reaksiyonlarında kullanılan Pd-NHC katalizörleri.

Doucet ve grubu, Pd-NHC kompleks katalizli karboksialdehit ile aril halojenürlerinin C-H arilasyonunu bildirmişleridir. (Kaloğlu vdiğ., 2017).



Şekil 1.64: Doucet ve arkadaşlarının aril halojenürlerinin C-H arilasyon reaksiyonu.

Literatürde yapılan incelemelerde C-H aktivasyon reaksiyonlarında dimerik köprülü Pd-NHC komplekslerinin katalizör olarak kullanılmadığı görülmüştür. Bu sebeple bu komplekslerin aktivitelerinin incelenip literatüre kazandırılması önemlidir.

1.8 Çalışmanın Amacı

N-heterosiklik karbenlerin Arduengo tarafından 1991’de karakterize edilmesinden sonra NHC’ler pek çok alanda sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Koordinasyon kimyasında pek çok geçiş metali için fosfinlere alternatif ligant olarak tercih edilmektedir. Bu ligantların tercih edilmesindeki temel sebeplerden bazıları NHC’lerin güçlü sigma donör ve zayıf pi akseptör özelliği sergileyerek pek çok katalitik reaksiyonda oksidatif katılımı kolaylaştırmasıdır. Bununla beraber metal ile yapmış olduğu bağın kararlılığından dolayı reaksiyon ortamında kararlı kalabilen katalizörlerin eldesini mümkün kılmasıdır. Sterik etki olarak NHC’lerin azot atomlarına bağlanan grupları fonksiyonelleştirerek yüksek sterik hacme sahip NHC ligantlarının sentezi fosfinlere kıyasla oldukça kolaydır. Bu yüksek sterik etki sayesinde katalitik reaksiyonlarda genelde ürünün oluşma basamağı olarak bilinen indirgen ayrılma basamağında ürünün aktif katalizörden ayrılmasını kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle geçiş metal-NHC komplekslerinin son yıllarda pek çok katalitik süreçte katalizör olarak sıklıkla kullanıldığı görülmektedir. Bununla beraber geçiş metal-NHC komplekslerinin biyomedikal uygulamalardaki etkinlikleri ve kullanım alanları oldukça fazladır. Özellikle antimikrobiyal ve antikanser çalışmalarda kullanılan NHC komplekslerinin oldukça yüksek biyolojik aktiviteye sahip oldukları yapılan çalışmalardan anlaşılmaktadır.

NHC ligantlarının yukarıda bahsedilen üstün özelliklerinden ötürü geniş uygulama alanına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu sebeple, bu çalışmada değişik NHC öncülleri sentezlenerek (I) bu öncüllerden elde edilen gümüş ve dimerik palladyum (II, III) NHC komplekslerinin sentezi, değişik spektroskopik yöntemler ile yapısal karakterizasyonu ve dimerik palladyum komplekslerinin 2-izobütilyazol’ün direkt C5 arilasyon reaksiyonundaki aktivitelerini incelemek amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

Tez kapsamında kullanılan metanol, etanol, hekzan, diklormetan, dimetilformamit (DMF), dietileter, tetrahidrofuran (THF), dimetilasetamit (DMA), 2-izobütilyazol, potasyum hidroksit, potasyum asetat, bromasetofenon, brombenzen, bromtoluen, bromanisol, 4-brombenzonitril, 1-bromnaftalin, 2-brombenzonitril, 2-brom-5-flortoluen, 1-brom-4-metilnaftalin, 5-bromfuraldehit, 5-brom-2,6-dimetilpridin, 1-brom-4-nitrobenzen çözücü ve kimyasallar Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir.

2.2 Kullanılan Cihazlar

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen bütün bileşik ve komplekslerin yapısal karakterizasyonları ve saflıkları değişik spektroskopik teknikler ile kontrol edildi. Bu amaçla kullanılan cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin:

NMR spektrumları, İnönü Üniversitesi Kataliz Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan Bruker Avance III 400 MHz cihazları ile kaydedildi.

Erime noktaları Stuart Automatic Melting Point SMP40 tayin cihazı ile belirlendi.

FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 GladiATR cihazında 400-4000cm⁻¹ aralığında alındı.

Q-TOF/LC/MS analizleri Atatürk Üniversitesi DAYTAM'da Agilent 6530 Accurate Mass Q-TOF/LC/MS cihazı ile yapıldı.

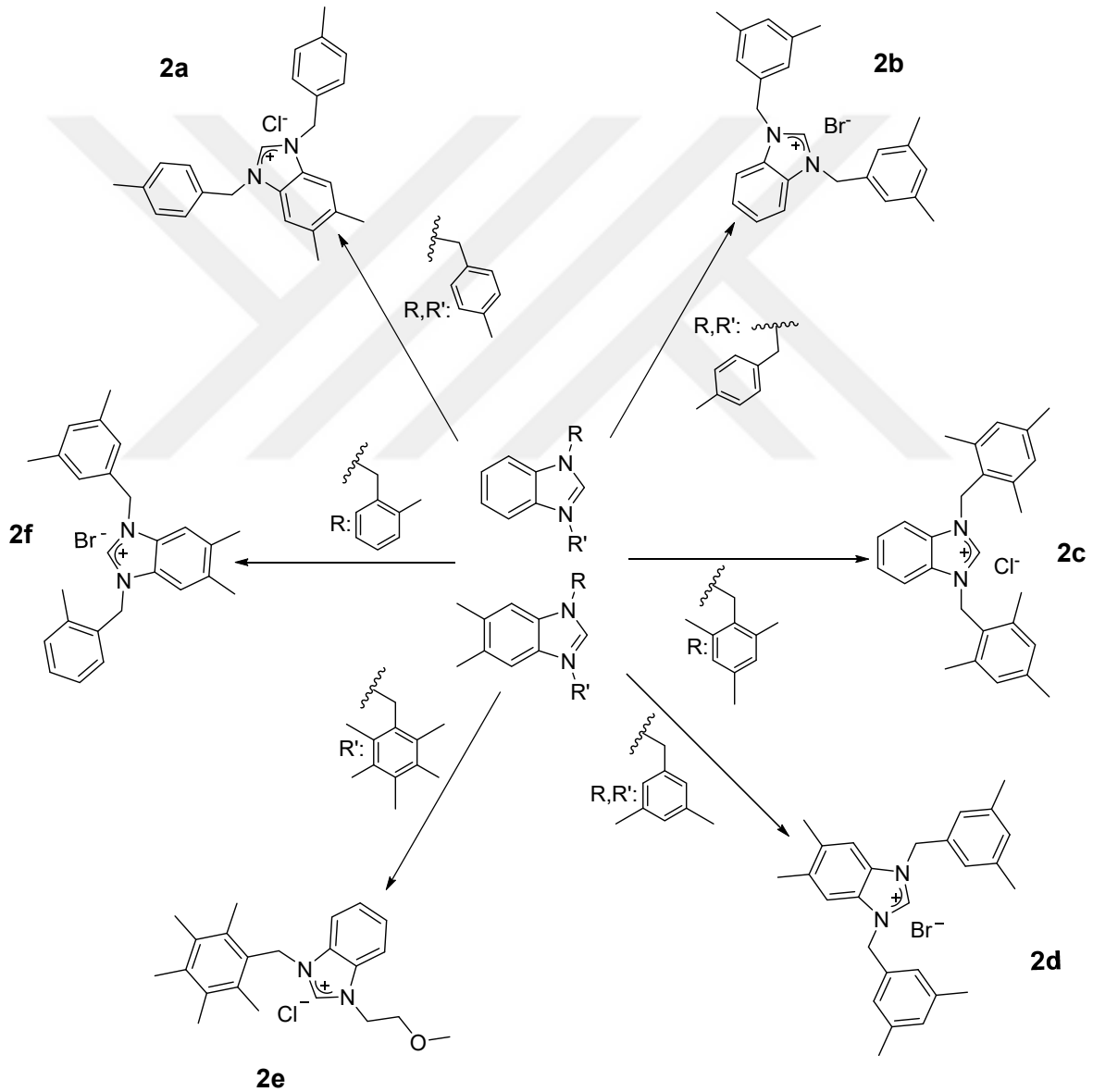
Katalitik reaksiyonlar da elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda ve reaksiyon verimlerinin belirlenmesinde Shimadzu GC 2010 Plus ve Shimadzu GCMS 2010 cihazları ile uzunluğu 30 metre, kolon çapı 0.32 mm ve kolon dolgu büyüklüğü 0.25 µm olan HP-5 kolonu kullanıldı.

2.3 Yöntem

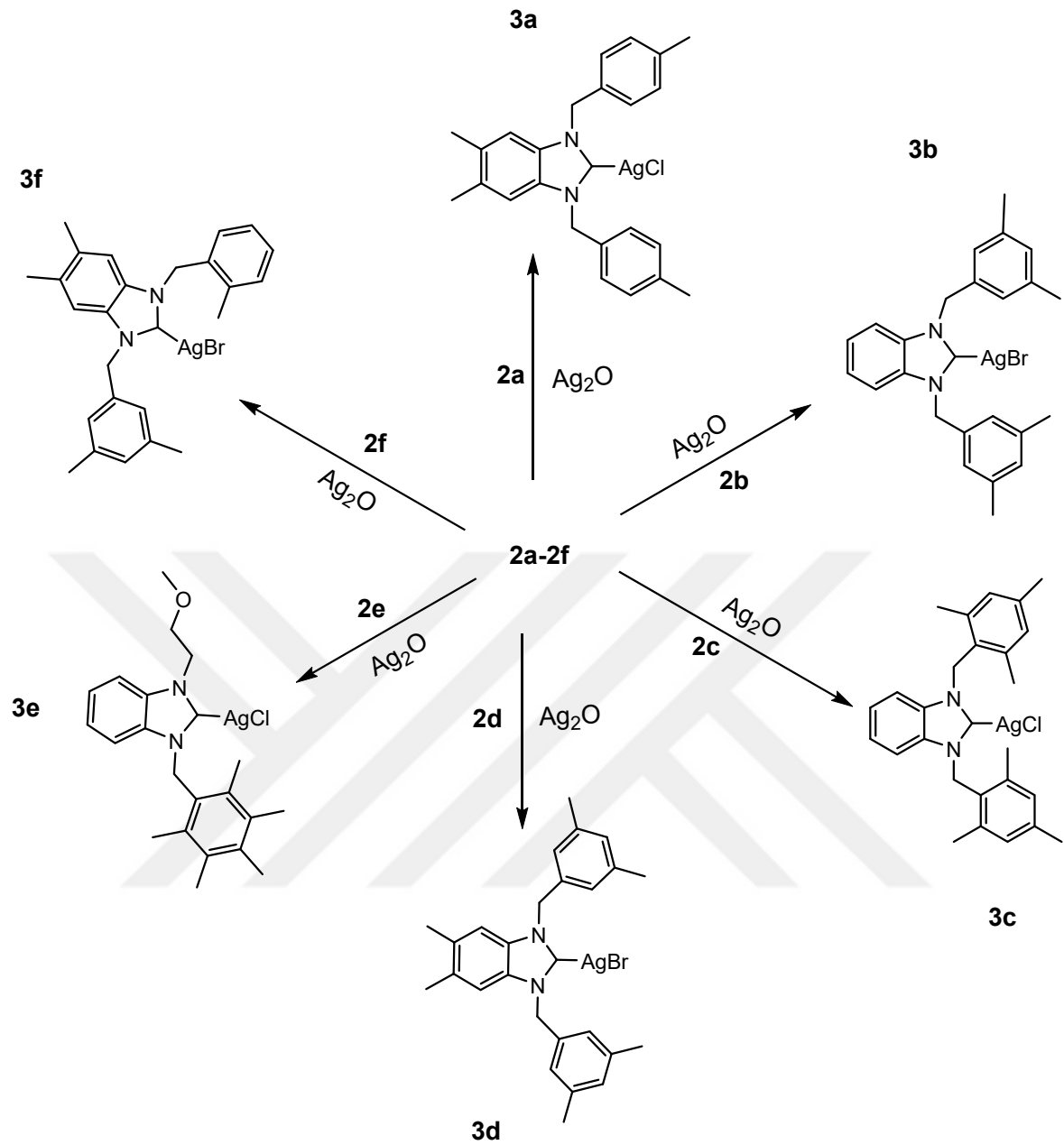
Elde edilen bileşiklerin bazılarının havanın nemi ve oksijene karşı hassas olmaları nedeniyle, ilgili deneyler Ar veya N₂ atmosfer koşullarında Schlenk tekniği kullanılarak

gerçekleştirildi. Bu nedenle tepkimede kullanılan cam malzemeler, tepkimeden önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldı. Çözücüler MBraun SPS-800 cihazı ile kurutuldu. Tepkimelerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvar ortamında sentezlenirken bir kısmı ticari olarak satın alındı.

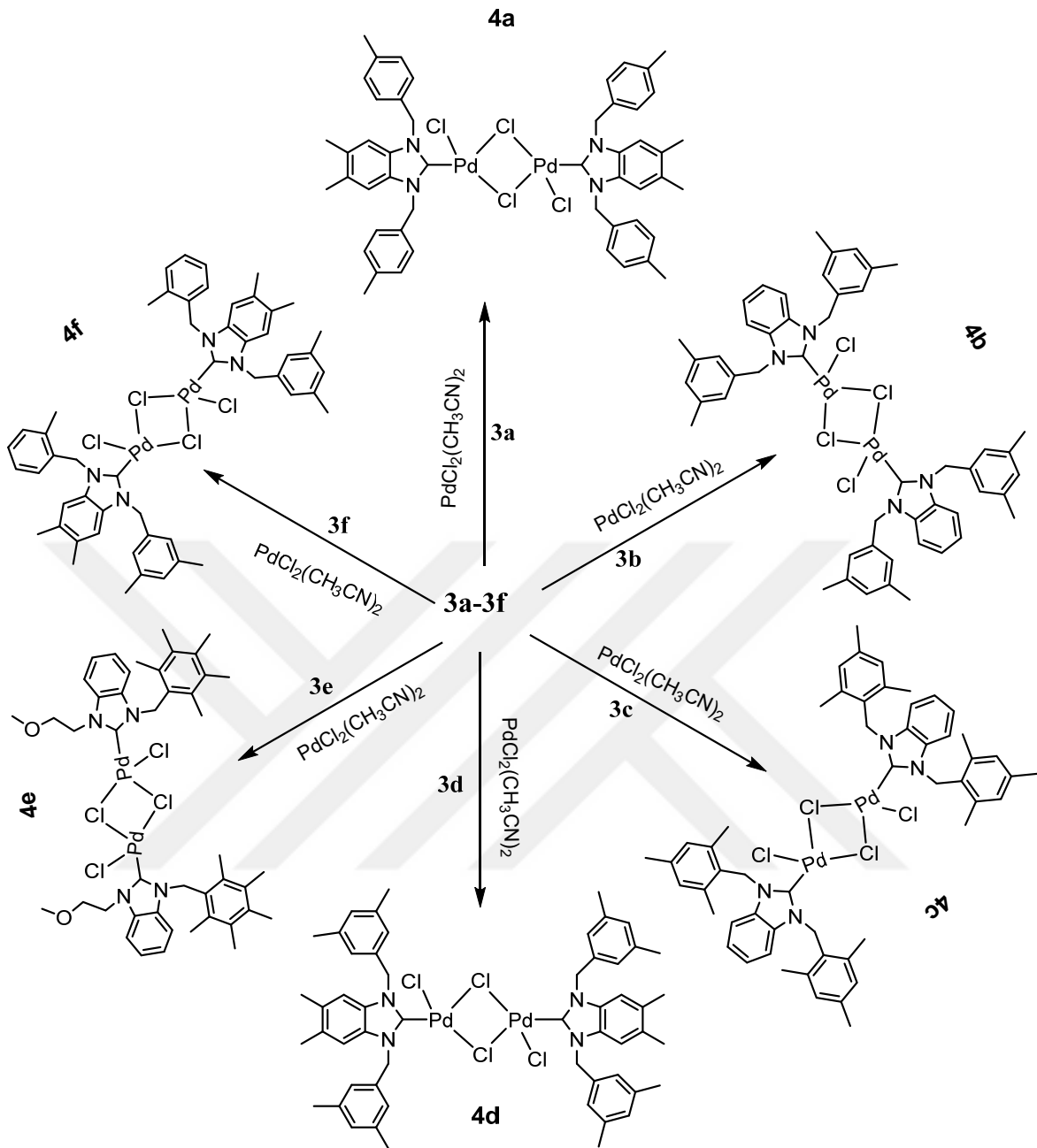
Tez kapsamında sentezlenen NHC öncülleri (**2a-e**), gümüş (**3a-e**) ve Pd (**4a-e**) komplekslerinin yapısal formülleri ve bu bileşiklerin sentez yöntemleri Şema 1,2 ve 3. de gösterilmiştir.



Şema 2.1: Sentezlenen benzimidazolyum tuzları, **2a-e**.



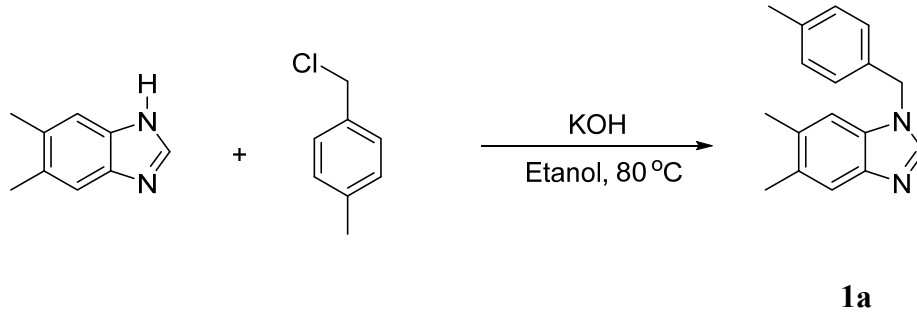
Şema 2.2: Sentezlenen Ag-NHC kompleksleri, 3a-e.



Şema 2.3: Sentezlenen köprülü-dimerik Pd-NHC kompleksleri, 4a-e.

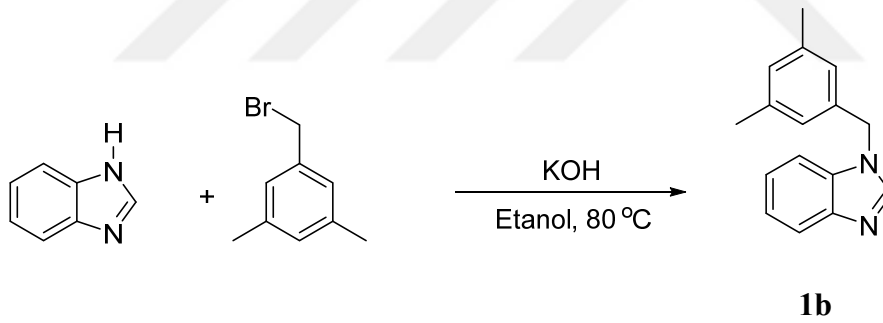
2.3.1 N-Alkil Benzimidazolyum Türevlerinin Sentezi, 1a-e.

2.3.1.1 1-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol, 1a



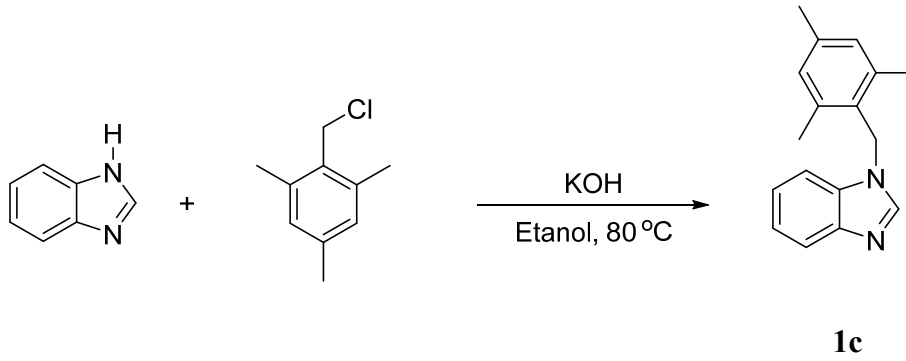
250 mL bir balon içerisinde, benzimidazol (5 g, 34 mmol) ve KOH (1.92 g, 38 mmol) 100 mL etanol içerisinde oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Daha sonra 4- klormetilbenzen (4.32 g, 36 mmol) eklenip 24 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan çözeltideki katı KCl filtre kağıdı ile süzüldü. Etanol vakumda uzaklaştırıldıktan sonra ürün vakum altında damıtılarak saflaştırıldı. Verim: % 88 , 7.5 g

2.3.1.2 1-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol, 1b



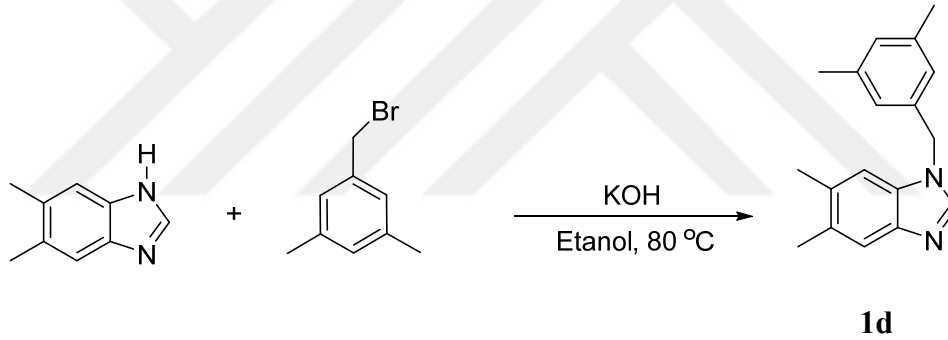
1b bileşiği, **1a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak benzimidazol (5 g, 42 mmol), KOH (2.37 g, 42 mmol) ve 1-(bromometil)-3,5-dimetilbenzen (3.22 g, 16 mmol)'den sentezlendi. Verim: % 80 , 8.1 g

2.3.1.3 1-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol, 1c



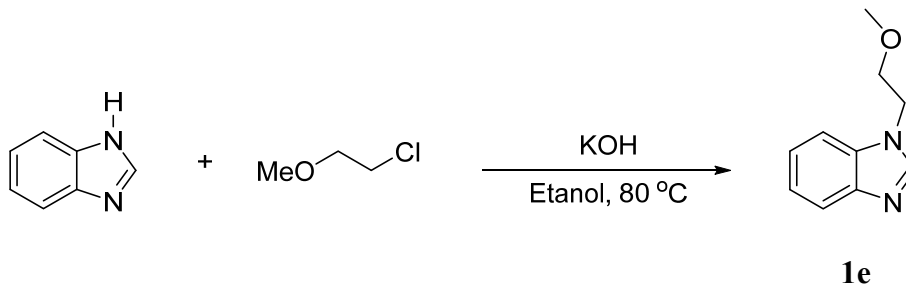
1c bileşiği, 1a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak benzimidazol (5 g, 42 mmol), KOH (2.37 g, 42 mmol) ve 2-(klorometil)-1,3,5-trimetilbenzen (7.12 g, 42 mmol)'den sentezlendi. Verim: % 78 , 8.2 g

2.3.1.4 1-(3,5-Dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol, 1d



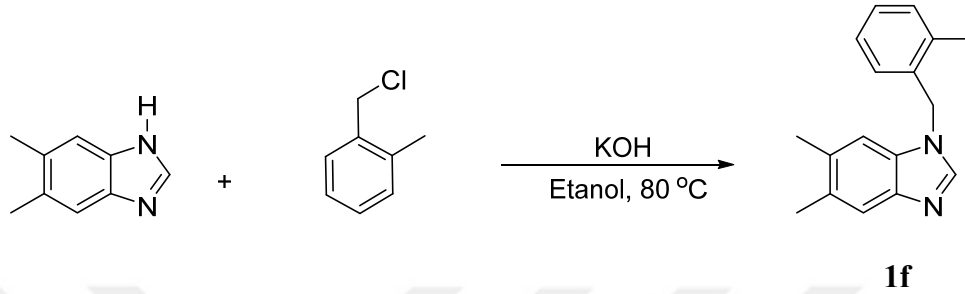
1d bileşiği, 1a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak benzimidazol (5 g, 34 mmol), KOH (1.92 g, 34 mmol) ve 1-(bromometil)-3,5-dimetilbenzen (5.27 g, 34 mmol)'den sentezlendi. Verim:% 88 , 7.8 g

2.3.1.5 1-(2-Metoksietil)benzimidazol, 1e



1e bileşiği, **1a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak benzimidazol (5 g, 42 mmol), KOH (2.37 g, 42 mmol) ve 1-kloro-2-metoksietan (3.98 g, 42 mmol)'den sentezlendi. Verim: % 79 , 5.9 g

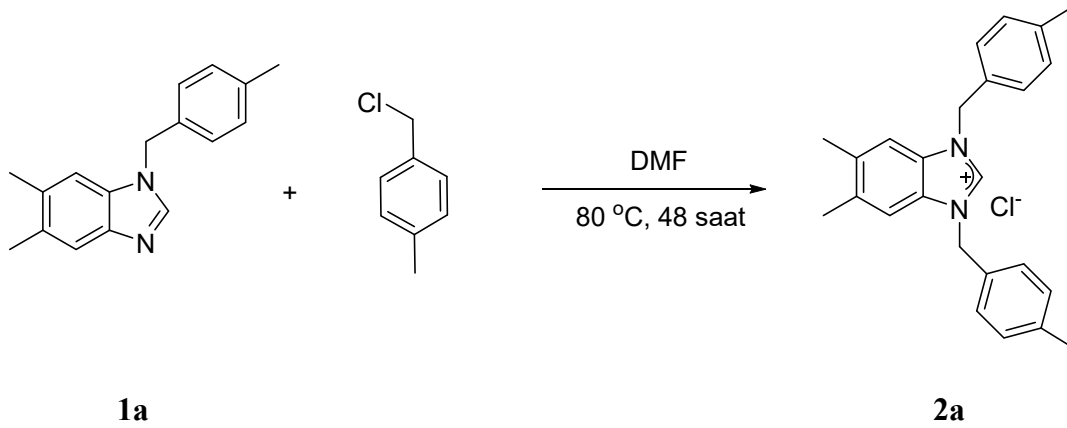
2.3.1.6 1-(2-Metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol, **1f**



1f bileşiği, **1a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak benzimidazol (5 g, 34 mmol), KOH (1.92 g, 34 mmol) ve 1-(klorometil)-2-metilbenzen (4.79 g, 34 mmol)'den sentezlendi. Verim: % 81 , 6.9 g

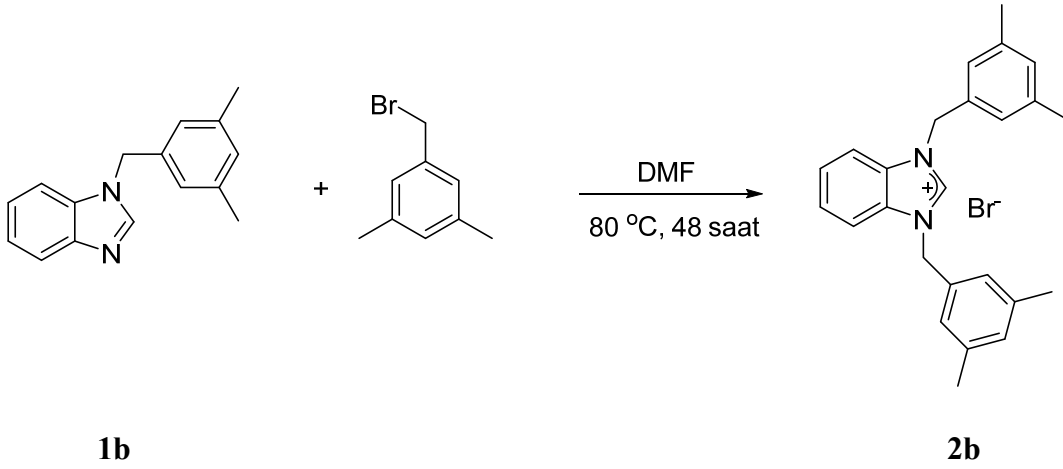
2.3.2 Benzimidazol *N*-heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi, **2a-e**.

2.3.2.1 1,3-Bis(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, **2a**



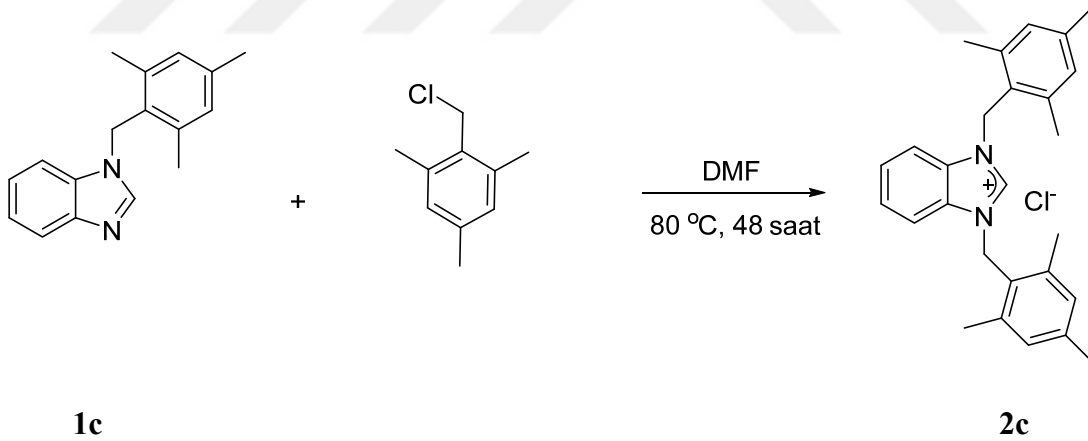
100 mL lik bir Schlenk içerisinde 1-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1 g, 3.99 mmol) 5 mL DMF içerisinde çözüldü ve 1-(klorometil)-4-metilbenzen (0,56 g, 3.99 mmol) çözeltiye ilave edildi. Çözelti 80°C de iki gün ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan çözeltinin üzerine dietiler (25 mL) eklendi ve beyaz katı oluşumu gözlemlendi. Beyaz katı filtre kağıdı ile süzülüp dietiler (3x10 mL) ile yıkandıktan sonra DCM/dietil eter (1:3) ile kristallendirildi. Verim: % 64 , 1.0 g

2.3.2.2 1,3-Bis(3,5-dimetilbenzil)benzimidazolyum bromür, 2b



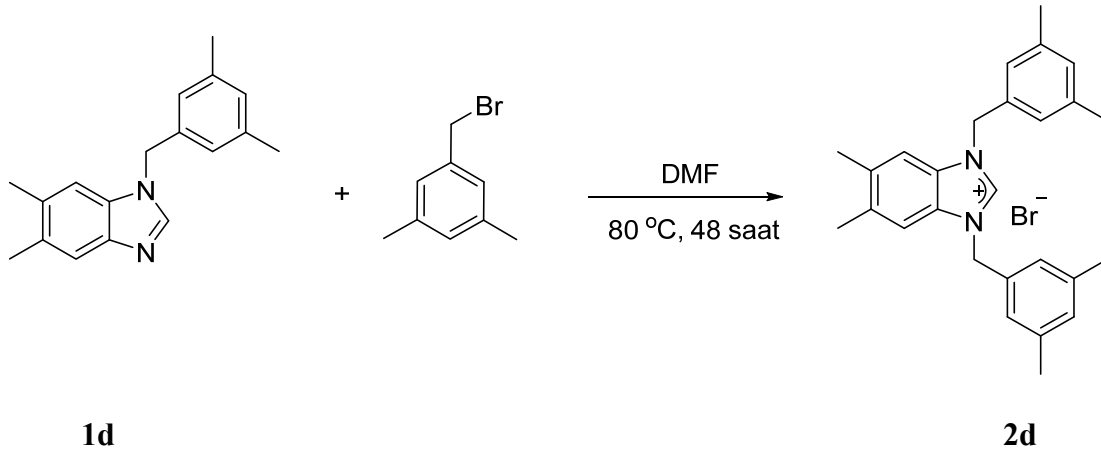
2b bileşiği, **2a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 1-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol (0.8 g, 5.06 mmol), DMF (3-4 mL) ve Brommetil-3,5-dimetilbenzen (0.99 g, 5.75 mmol)'den sentezlendi. Verim: % 72 , 1.6 g.

2.3.2.3 1,3-Bis(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2c



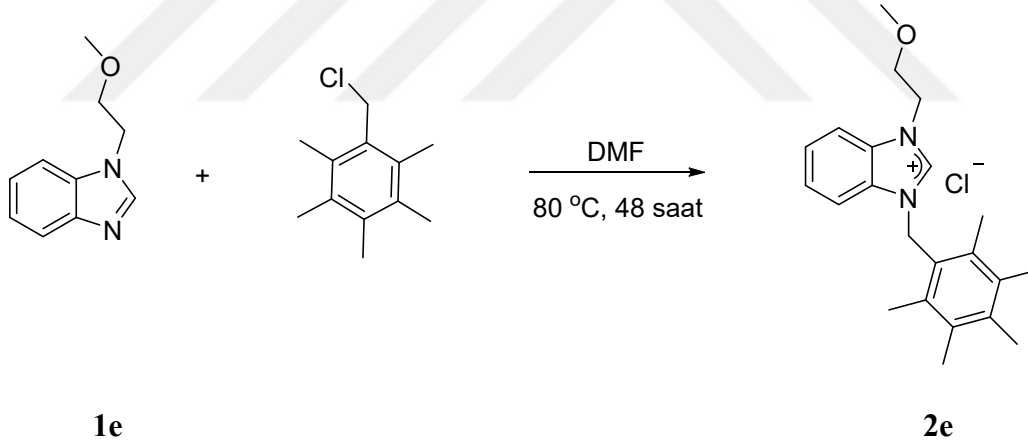
2c bileşiği, **2a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 1-(2,4,6-trimetil-benzil)benzimidazol (1 g, 3.99 mmol), DMF (3-4 mL) ve 2-(klorometil)-1,3,5-trimetilbenzen (0.67 g, 3.98 mmol)'den sentezlendi. Verim: % 84 , 1.4 g

2.3.2.4 1,3-Bis(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum bromür, 2d



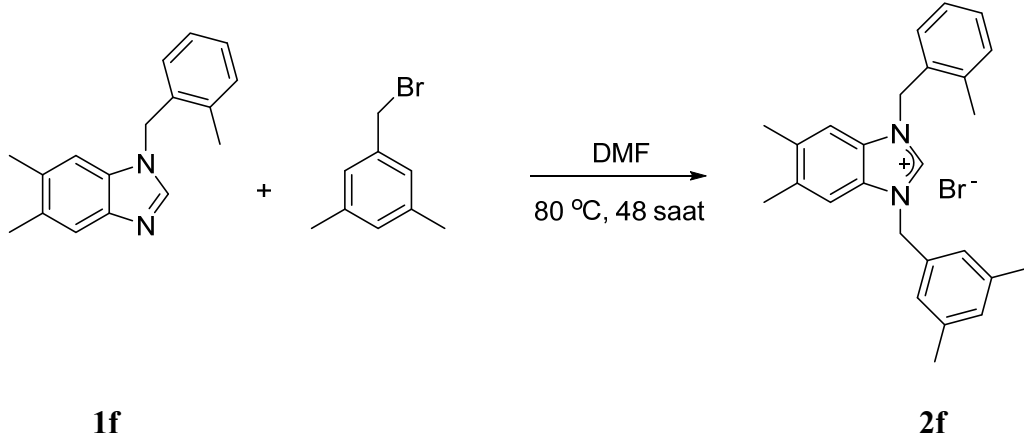
2d bileşiği, **2a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 1-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1g, 3.78 mmol), DMF (3-4 mL) ve 1-(bromometil)-3,5-dimetilbenzen (0.75 g, 3.78 mmol)'den sentezlendi. Verim: % 85 , 1.5 g

2.3.2.5 1-(2-Metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2e



2e bileşiği, **2a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 1-(2-Metoksietil)benzimidazol (1.5 g, 8.51 mmol), DMF (3-4 mL) ve 1-(klorometil)-2,3,4,5,6-pentametilbenzen (1.67 g, 8.51 mmol)'den sentezlendi. Verim: % 82 , 2.6 g

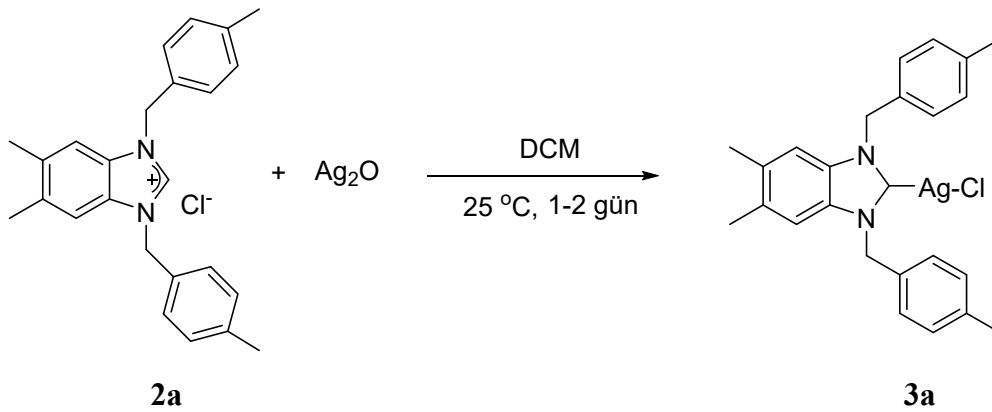
2.3.2.6 1-(3,5-Dimetilbenzil)-3-(2-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum bromür, 2f



2f bileşiği, 2a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 1-(2-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1.67 g, 6.68 mmol), DMF (3-4 mL) ve 1-(bromometil)-2-metilbenzen (1.22 g, 6.63 mmol)'den sentezlendi. Verim: % 93 , 2.3 g

2.3.3 Gümüş *N*-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi, 3a-e.

2.3.3.1 Kloro[1,3-Bis(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3a



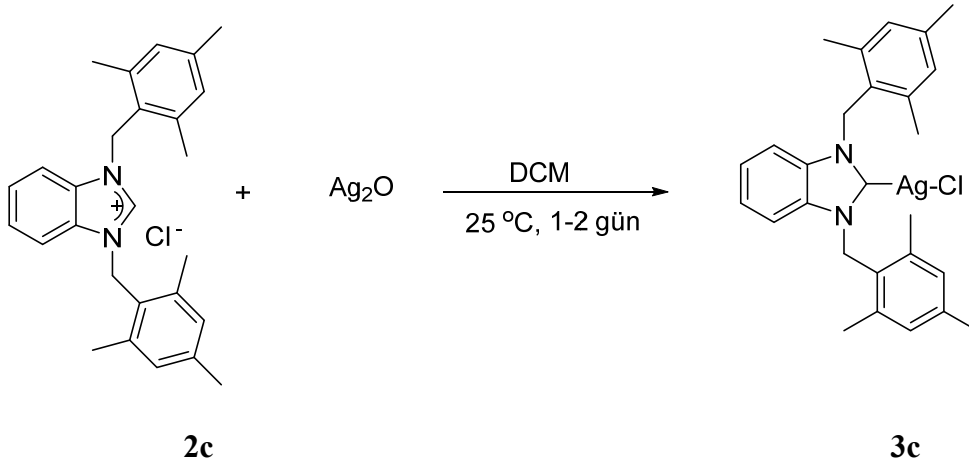
100 mL lik bir Schlenk içerisine 1,3-Bis(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür (0.533 g, 1.36 mmol) üzerine (0.158 g, 0.68 mmol) Ag₂O eklendi. Üzerine DCM 30 mL ilave edilerek oda sıcaklığında ve karanlıkta 1-2 gün karıştırıldı. Tepkime sonunda karışım Selit üzerinden süzülerek berrak çözelti elde edildi. Çözelti yaklaşık 5mL kalana kadar deriştirilip üzerine 10 mL eter eklenerek kristallendirildi. Oluşan beyaz kristaller süzülüp dietileter ile yıkandı, vakumda kurutuldu. Verim: % 66 , 0.45g

2.3.3.2 Bromo[(1,3-Bis(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3b



3b bileşiği, **3a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 1,3-Bis(3,5-dimetilbenzil)benzimidazolyum bromür (0.434 g , 1 mmol) ve (0.232 g, 1 mmol) Ag₂O ile 30 mL DCM içerisinde sentezlendi. Verim: % 64 , 0.35 g

2.3.3.3 Kloro[(1,3-bis(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3c



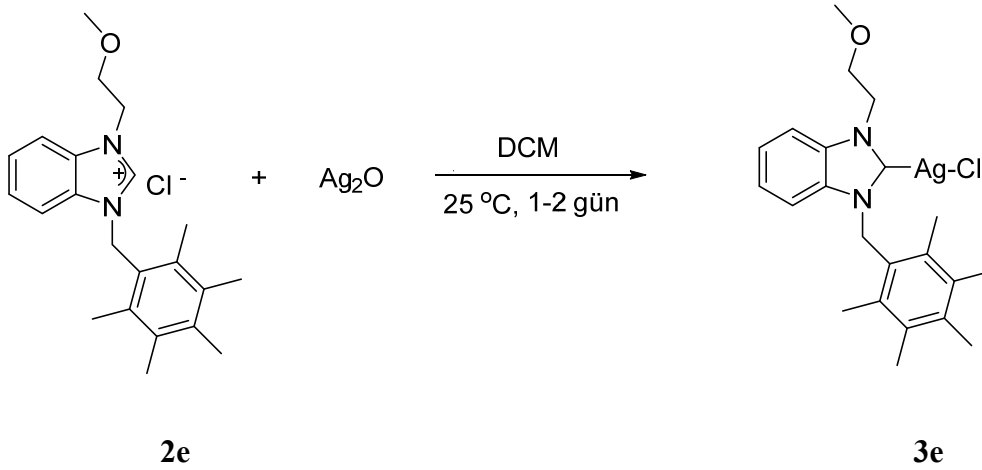
3c bileşiği, **3a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 1,3-Bis-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (0.418 g , 1 mmol) ve (0.232 g, 1 mmol) Ag₂O ile 30 mL DCM içerisinde sentezlendi. Verim: % 56 , 0.3

2.3.3.4 Bromo[1,3-Bis(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3d



3d bileşiği, **3a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 1,3-Bis-(3,5-dimetil-benzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum bromür (0.461 g , 1 mmol) ve (0.232 g, 1 mmol) Ag₂O ile 30 mL DCM içerisinde sentezlendi. Verim: % 57 , 0.33 g

2.3.3.5 Kloro[(1-(2-metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3e



3e bileşiği, **3a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 1-(2-metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür (0.373 g ,1 mmol) ve (0.232 g ,1 mmol) Ag₂O ile 30 mL DCM içerisinde sentezlendi. Verim: % 62 , 0.3 g

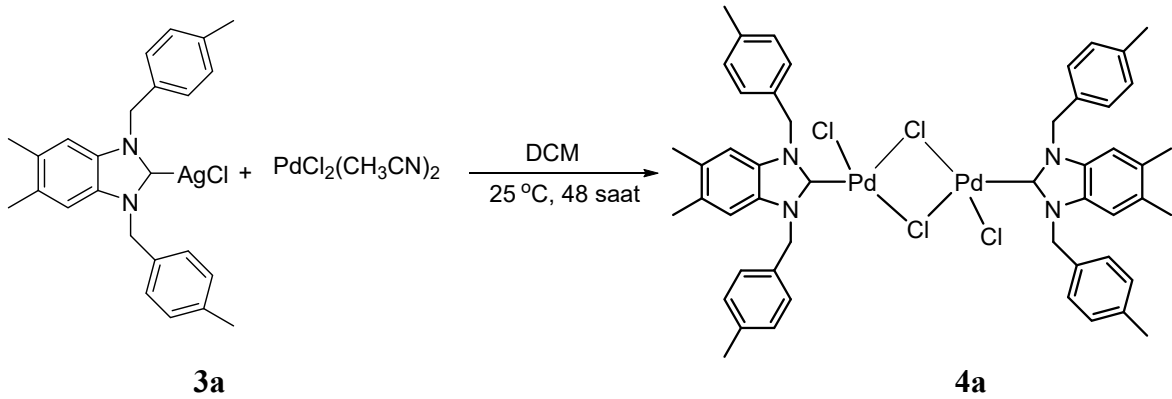
2.3.3.6 Bromo[1-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3f



3f bileşiği, 3a bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak 1-(3,5-dimetilbenzil)-3-(2-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum bromür (0.448 g, 1 mmol) ve (0.232 g, 1 mmol) Ag₂O ile 30 mL DCM içerisinde sentezlendi. Verim: % 70 , 0.39 g

2.3.4 Köprülü Dimerik Palladyum *N*-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi, 4a-e.

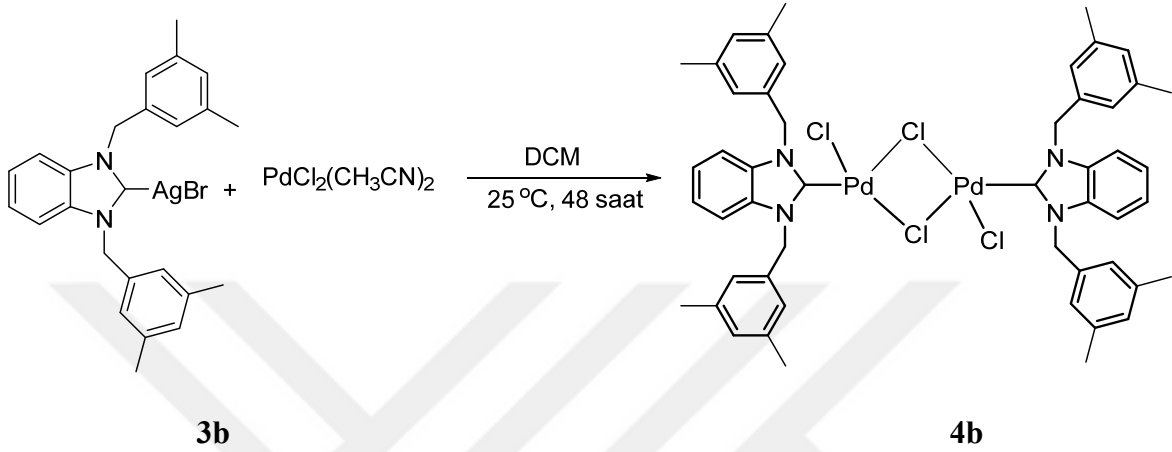
2.3.4.1 Di- μ -kloro-bis[1,3-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-ilidendikloro dipalladyum(II)], 4a



100 mL lik Schlenk içerisine 1-Kloro[1,3-Bis-(4-metilbenzil)-5,6-Dimetilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I) (0.114 g, 0.23 mmol), (0.07 g, 0.27 mmol) PdCl₂(CH₃CN)₂ ve DCM 20 mL ilave edilerek oda sıcaklığında ve karanlıkta 2 gün karıştırıldı. Tepkime sonunda karışım selit üzerinden süzülerek çöken AgCl ayrıldı ve berrak çözelti elde edildi. DCM

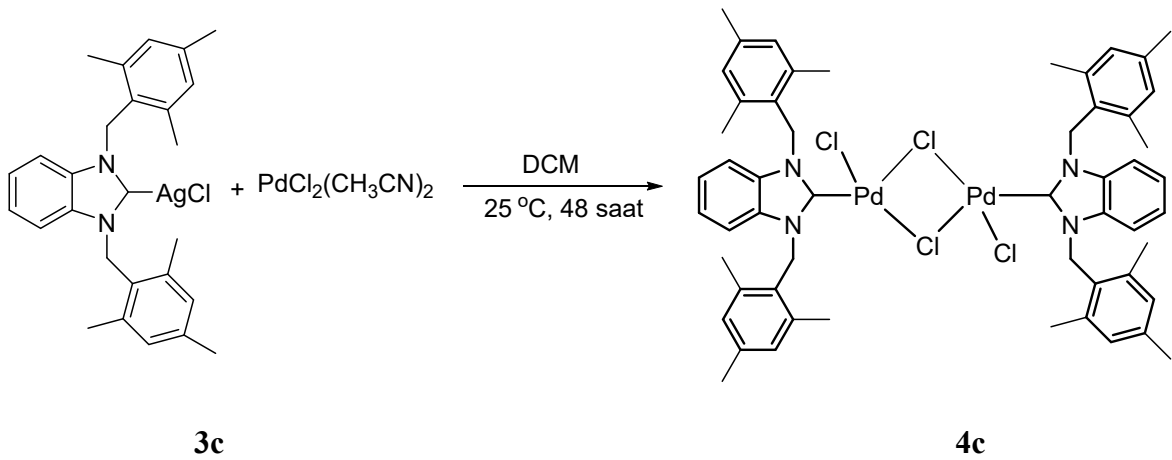
vakumda bir miktar uzaklaştırıldı ve hekzan ekleyip oda sıcaklığında kristallendirildi. Oluşan kristal ürünler süzülüp vakumda kurutuldu. Verim: % 62 , 0.15 g

2.3.4.2 Di- μ -kloro-bis[1,3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden dikloro dipalladyum(II)], 4b



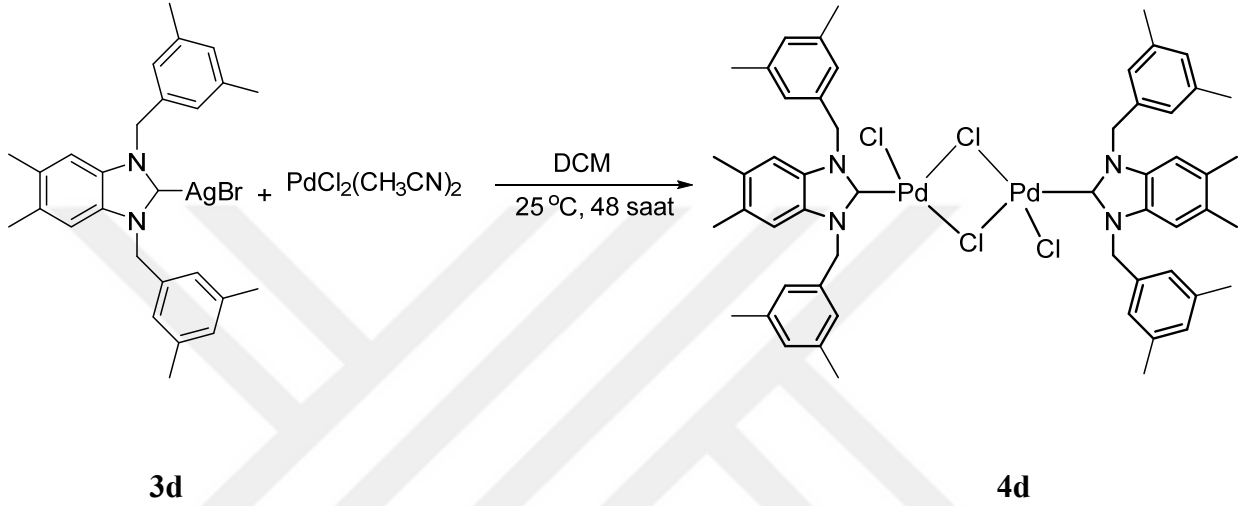
4b bileşiği, **4a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak Bromo[(1,3-Bis-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I) (0.15 g, 0.28 mmol) ve (0.07 g, 0.27 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ile 20 mL DCM içerisinde sentezlendi. Verim: % 67 , 0.2g

2.3.4.3 Di- μ -kloro-bis[1,3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden dikloro dipalladyum(II)], 4c



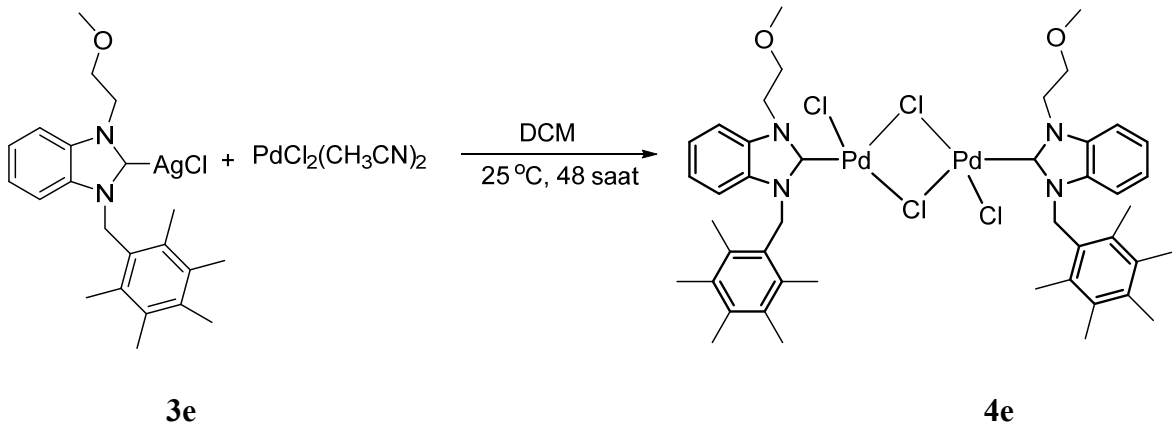
4c bileşiği, **4a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak Kloro[(1,3-Bis-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I) (0.16 g, 0.31 mmol) ve (0.08 g, 0.31 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ile 20 mL DCM içerisinde sentezlendi. Verim: % 57 , 0.2 g

2.3.4.4 Di- μ -kloro-bis[1,3-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden dikloro dipalladyum(II)], **4d**



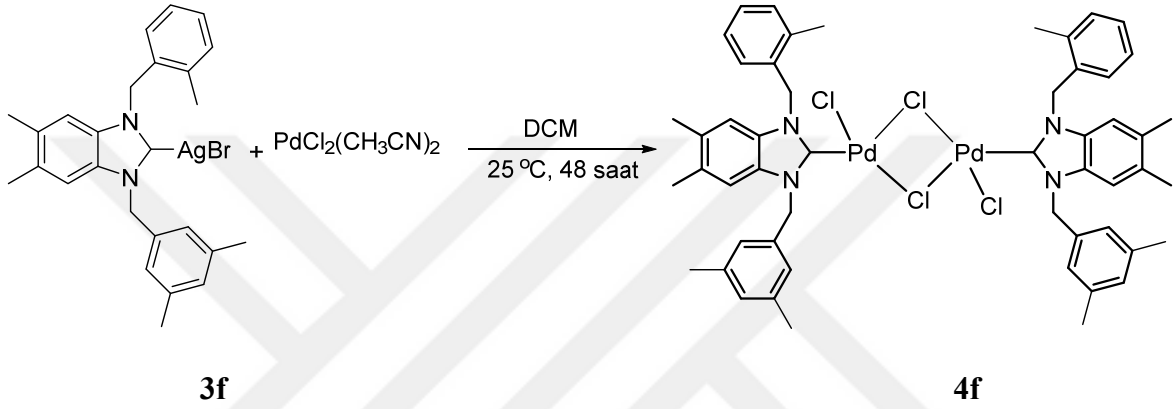
4d bileşiği, **4a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak Bromo[1,3-Bis-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I) (0.2 g, 0.35 mmol) ve (0.09 g, 0.35 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ile 20 mL DCM içerisinde sentezlendi. Verim: % 51 , 0.2 g

2.3.4.5 Di- μ -kloro-bis[1-(2-metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-ilidindiklorodipalladyum(II)], **4e**



4e bileşiği, **4a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak Kloro[(1-(2-metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentemetilbenzil)-benzimidazol-2-iliden] gümüş(I) (0.21 g, 0.44 mmol) ve (0.11 g, 0.43 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ile 20 mL DCM içerisinde sentezlendi. Verim: % 64 , 0.29 g

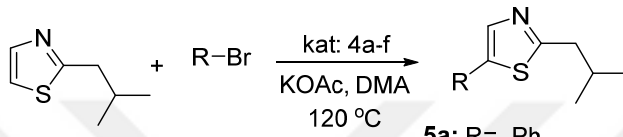
2.3.4.6 Di- μ -kloro-bis[1-(2-metilbenzil)-3-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-ilidendiklorodipalladyum(II)], **4f**



4f bileşiği, **4a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılarak Bromo[1-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I) (0.2 g, 0.36 mmol) ve (0.09 g, 0.35 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ile 20 mL DCM içerisinde sentezlendi. Verim: % 72 , 0.28 g

2.4 Köprülü Dimerik Palladyum-NHC kompleks katalizörlüğünde 2-izobütilyazolun direk C5 reaksiyonu

Vakum altında alev ile kurutulmuş bir Schlenk'e **4a-f** komplekslerinden biri (1.4 mmol), brombenzen (19 mmol), potasyum asetat (25 mmol), 2-izobütilyazol (18 mmol) ve dimetilasetamid (1mL) ilave edilerek 120°C'de belli sürede karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon çözeltisinden 1 mL alınarak silika üzerinden geçirildi. Elde edilen süzüntü belli oranlarda seyreltilerek GC ile reaksiyon verimleri, GCMS ile yapısal karakterizasyon gerçekleştirildi.

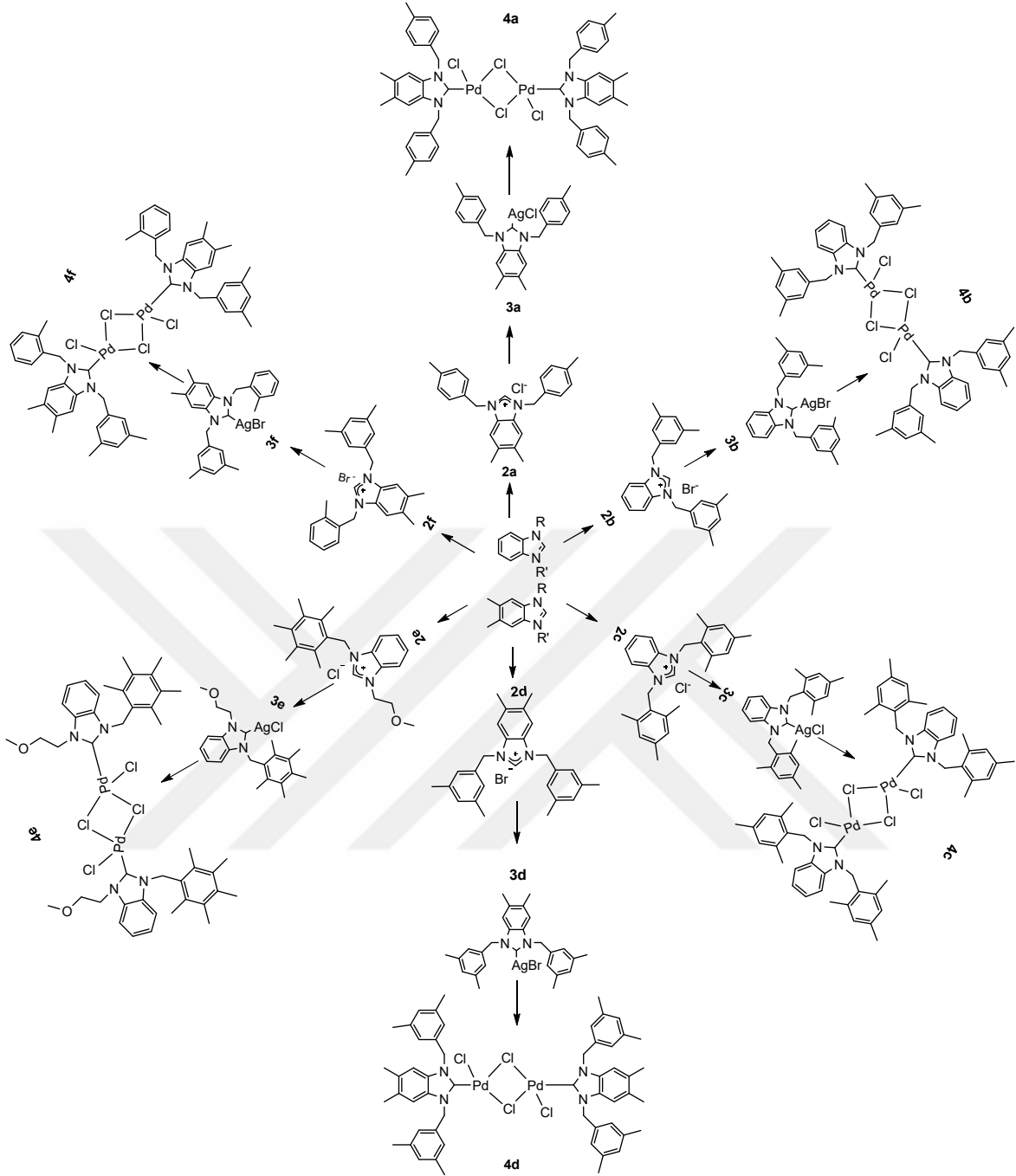


- | | |
|--|---|
| 5a: R= -Ph | 5h: R= naphthyl |
| 5b: R= 4-(CH ₃)Ph | 5i: R= 2-(CN)Ph |
| 5c: R= 4-(OCH ₃)Ph | 5k: R: (3-CF ₃ -4-NO ₂)Ph |
| 5d: R= (C(O)CH ₃)Ph | 5l: R: (2-CH ₃ -4-F)Ph |
| 5e: R= 4-(NO ₂)Ph | 5m: R: (2,4-dimethyl)Pyr |
| 5f: R= 4-(CN)Ph | 5n: R: 4-CH ₃ -naphthyl |
| 5g: R= 4-(CF ₃)Ph | 5p: R: 2-CHO-furan |

Şema 2.4: Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen 5-alkil-2-izobütilyazollerin genel gösterimi

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Son 30 yılda *N*-heterosiklik karben ligantlarının geçiş metal kompleksleri pek çok organik reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadır. Tezin birinci bölümünde bu kompleksler ve komplekslerin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlar hakkında bilgi verilmiştir. Bu tez kapsamında C-H bağ aktivasyonu veya diğer adı ile direkt arilasyon tepkimelerinde sentezlenen köprülü dimerik palladyum komplekslerinin katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bu amaçla dimerik palladyum NHC komplekslerinin sentezi için öncelikle tuz yapısında olan benzimidazol temelli NHC öncüllerinin sentezi gerçekleştirilip bu tuzlardan gümüş-NHC kompleksleri sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen gümüş-NHC kompleksleri uygun Pd öncülleri ile DCM içerisinde etkileştirilerek köprülü dimerik yapıdaki Pd-NHC kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır..



Şema 3.1: Sentezlenen benzimidazol temelli NHC öncülleri ve bu öncüllerden elde edilen Ag-NHC ve köprülü-dimerik Pd-NHC komplekslerinin sentezi.

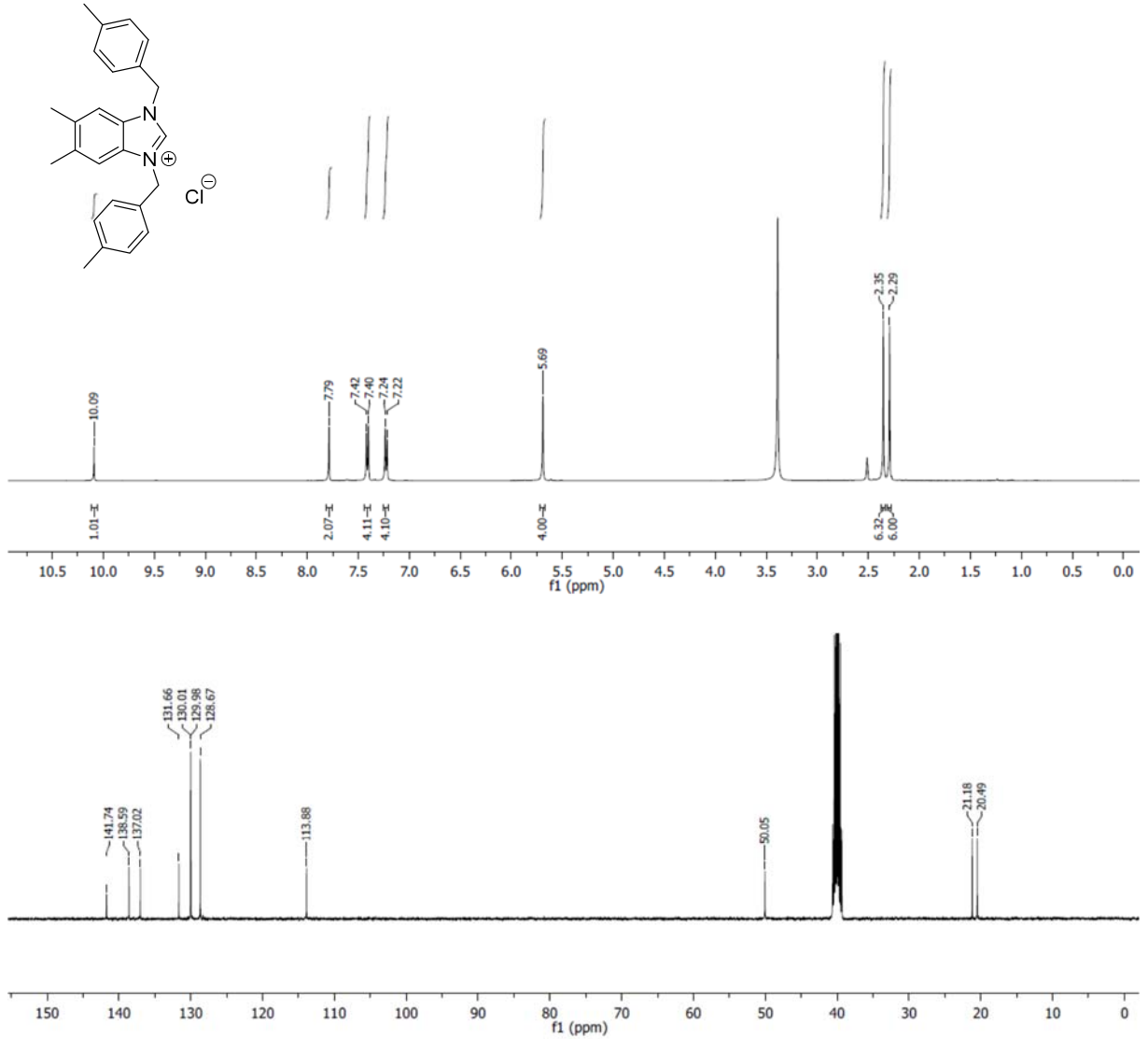
Bu çalışma kapsamında bulunan sonuçlar dört genel başlık altında incelenebilir.

- i) Benzimidazol temelli NHC öncüllerinin sentezi **2a-e**,
- ii) Gümüş-NHC komplekslerinin sentezi **3a-e**,
- iii) Köprülü dimerik Palladyum-NHC komplekslerinin sentezi **4a-e**,
- iv) Dimerik palladyum-NHC komplekslerinin 2-izobütiltiyazolün C5-direkt arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi.

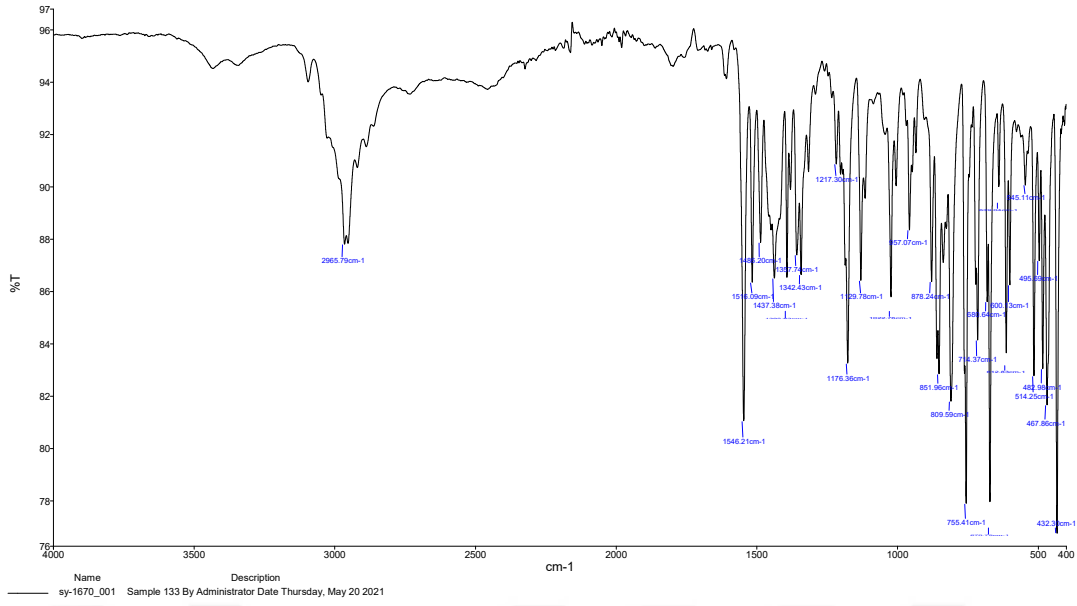
3.1 Benzimidazol Temelli Karben Öncüllerinin Sentezi

3.1.1 1,3-Bis(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür, 2a

Verim % 64, en: 252-254 °C, ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 10.09 (s, 1H, NCHN), 7.79 (s, 2H, Ar-H), 7.41 (d, 4H, Ar-H, $J=8$ Hz), 7.23 (d, 4H, Ar-H, $J=8$ Hz), 5.69 (s, 4H, NCH $_2$ Ph), 2.35 (s, 6H, CH $_3$), 2.29 (s, 6H, CH $_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ 141.7 (NCHN), 138.6, 137.0, 131.7, 130.0, 130.0, 128.7, 113.9 (Ar-C), 50.1 (NCH $_2$ Ph), 21.2 (CH $_3$), 20.5 (CH $_3$). C $_{25}$ H $_{27}$ N $_2$ Cl (390.96 g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C:76.81, H:6.96, N:7.17; Bulunan C:76.79, H:6.94, N:7.20. ν_{CN} : 1546(cm^{-1}).



Şekil 3.1: 2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 3.2: 2a Bileşiğine ait IR spektrumu

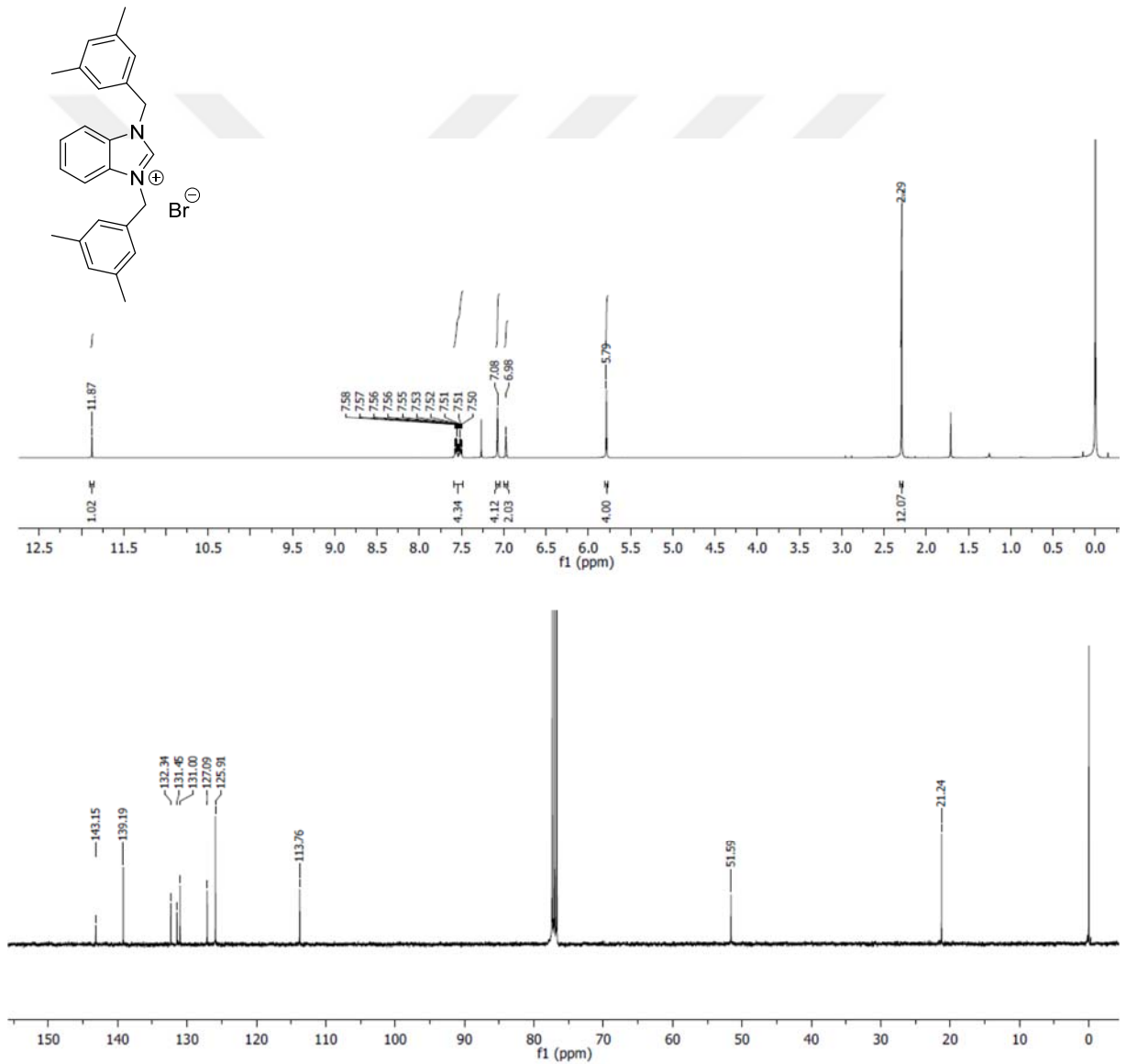
2a bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 5,6-dimetilbenzimidazole ait NCHN piki 10.09 ppm'de singlet, benzen grubuna ait aromatik pikler ise 7.79 ppm'de singlet, 7.41 ppm ve 7.23 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir. Benzil pikleri 5.69 ppm'de singlet, benzimidazolün 5,6-konumuna bağlı metil pikleri 2.35 ppm'de singlet ve p-metil pikleri 2.29 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.

2a bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde 5,6-dimetilbenzimidazole ait C_2 karbon piki 141.7 ppm'de ve benzen grubuna ait aromatik pikler 138.6, 137.0, 131.7, 130.0, 130.0, 128.7, 113.9 ppm'de gözlenmiştir. Benzil karbon 50.1 ppm'de, benzimidazolün 5,6-konumuna bağlı metil pikleri 21.2 ppm'de ve p-metil karbon pikleri 20.5 ppm'de gözlenmiştir.

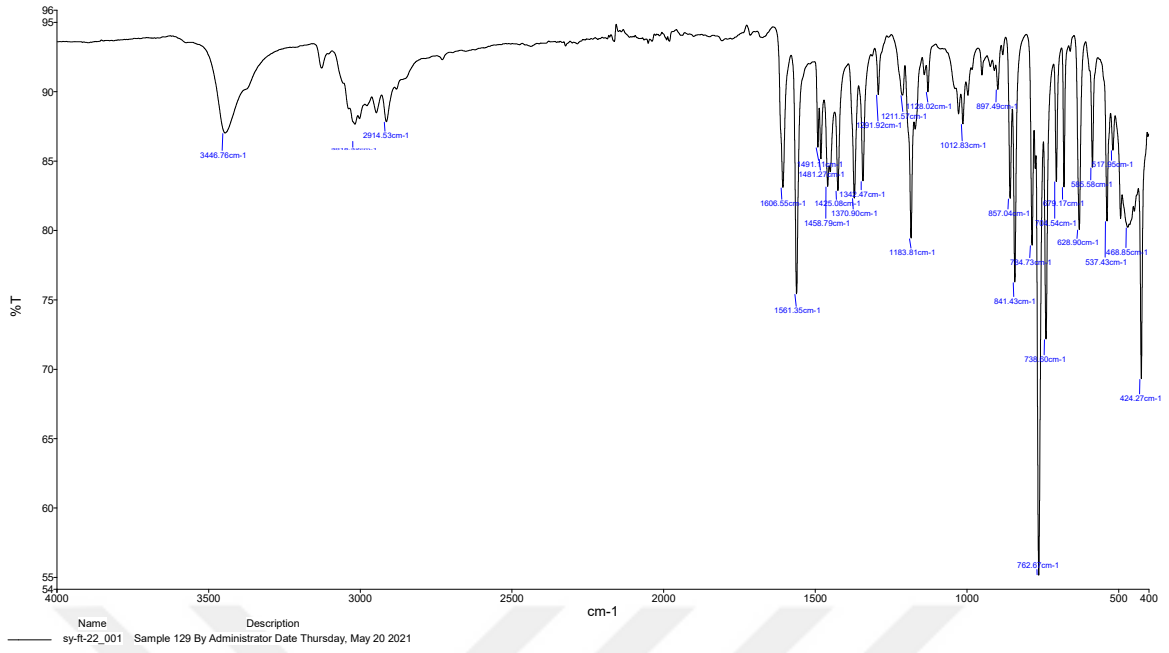
2a bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1546 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

3.1.2 1,3-Bis(3,5-dimetilbenzil)benzimidazolyum bromür, 2b

Verim % 72, en: 245-247 °C, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 11.87 (s, 1H, NCHN), 7.58-7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.08 (s, 4H, Ar-H), 6.98 (s, 2H, Ar-H), 5.79 (s, 4H, NCH₂Ph), 2.29 (s, 12H, CH₃). ^{13}C { ^1H } NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 143.2 (NCHN), 140.0, 132.3, 131.5, 131.0, 127.1, 125.9, 113.8 (Ar-C), 52.0 (NCH₂Ph), 21.2 (CH₃). C₂₅H₂₇N₂Br (434.41 g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C: 68.96, H: 6.25, N: 6.43; Bulunan C: 68.93, H: 6.23, N: 6.47. $\nu(\text{CN})$: 1561 (cm^{-1}).



Şekil 3.3: 2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 3.4: 2b Bileşiğine ait IR spektrumu

2b bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazole ait NCHN piki 11.87 ppm'de singlet, benzen grubuna ait aromatik pikler ise 7.58-7.50 ppm aralığında multipler, 7.08 ppm ve 6.98 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Benzil pikleri 5.79 ppm'de singlet ve benzimidazolün 1,3-konumuna bağlı grupların 3,5 konumundaki metil pikleri 2.29 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.

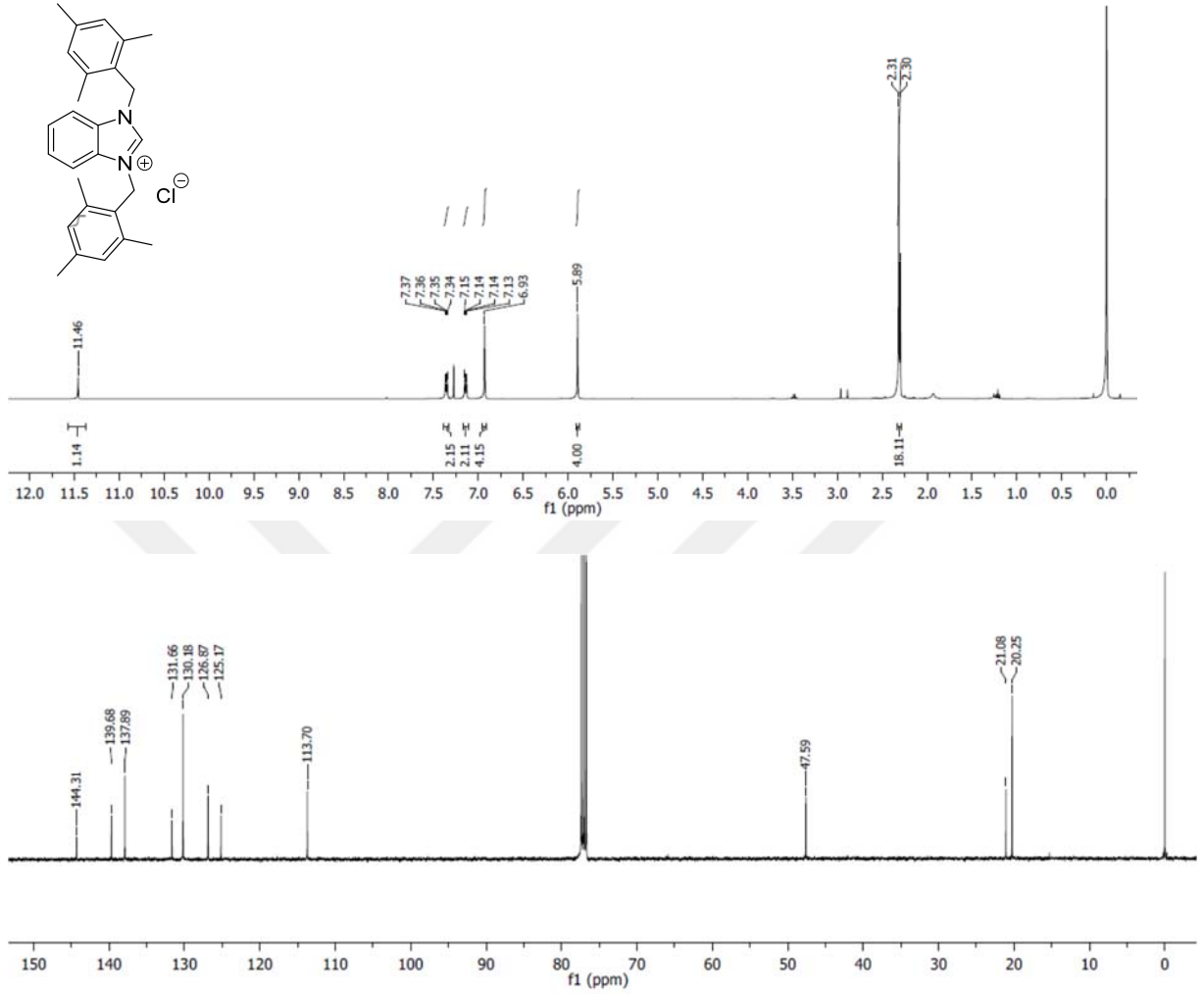
2b bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazole ait C_2 karbon piki 143.2 ppm'de ve benzen grubuna ait aromatik pikler 132.3, 131.5, 131.0, 127.1, 125.9, 113.8 ppm'de gözlenmiştir. Benzil karbon 52.0 ppm'de ve benzimidazolün 1,3-konumuna bağlı grupların 3,5 konumundaki metil pikleri 21.2 ppm'de gözlenmiştir.

2b bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1561 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

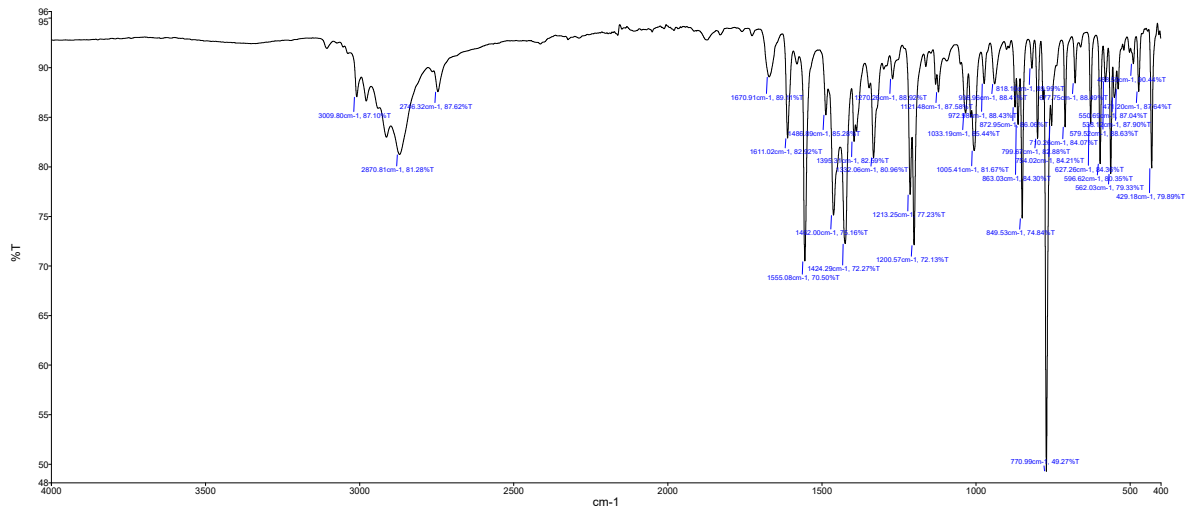
3.1.3 1,3-Bis-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, **2c**

Verim % 84, en: 244-246 °C, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 11.46 (s, 1H, NCHN), 7.36 (q, 2H, Ar-**H**, $J=4$ Hz), 7.14 (q, 2H, Ar-**H**, $J=2.7$ Hz), 6.93 (s, 2H, Ar-**H**), 5.89 (s, 4H, NCH_2Ph), 2.31 (s, 12H, CH_3), 2.30 (s, 6H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 144.3 (NCHN), 139.7, 137.9, 131.6, 130.2, 126.9, 125.2, 113.7 (Ar-C), 47.6 (NCH_2Ph),

21.1 (CH₃), 20.3 (CH₃). C₂₇H₃₁N₂Cl (434.41 g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C :77.40, H: 7.46, N: 6.63; Bulunan C: 77.43, H: 7.48, N: 6.67. $\nu_{(\text{CN})}$: 1555(cm^{-1}).



Şekil 3.5: 2c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları



Şekil 3.6: 2c Bileşiğine ait IR spektrumu

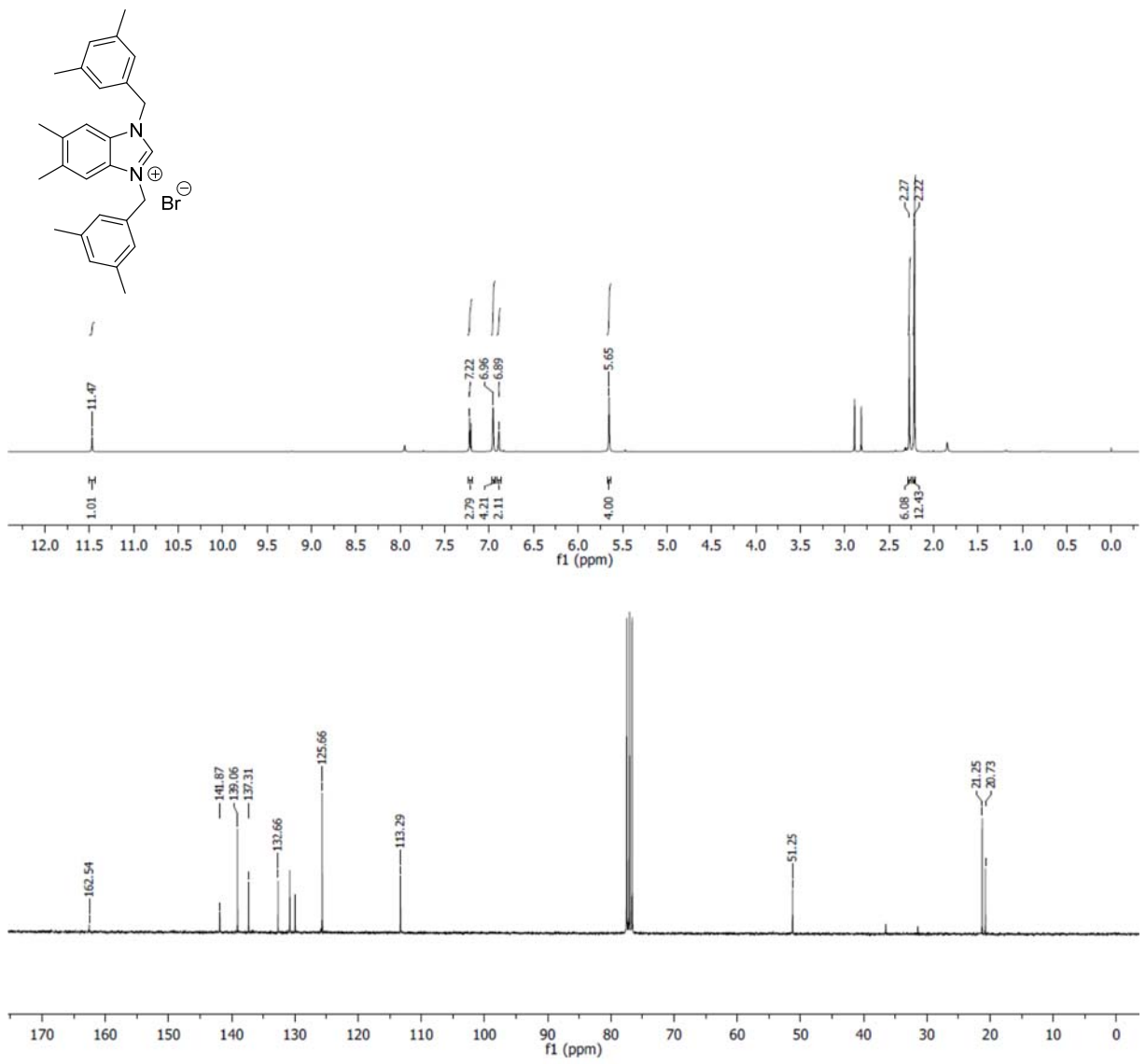
2c bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazole ait NCHN piki 11.46 ppm'de singlet, benzen grubuna ait aromatik pikler ise 7.36 ppm ve 7.14 ppm'de quartet, 6.93 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Benzil pikleri 5.89 ppm'de singlet ve benzimidazolün 1,3-konumuna bağlı grupların 2,4,6 konumundaki metil pikleri 2,31 ve 2.30 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.

2c bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazole ait C_2 karbon piki 144.3 ppm'de, benzen grubuna ait aromatik pikler 139.7, 137.9, 131.6, 130.2, 126.9, 125.2, 113.7 ppm'de gözlenmiştir. Benzil karbon 47.6 ppm'de ve benzimidazolün 1,3-konumuna bağlı grupların 2,4,6 konumundaki metil pikleri 21.1 ve 20.3 ppm'de gözlenmiştir.

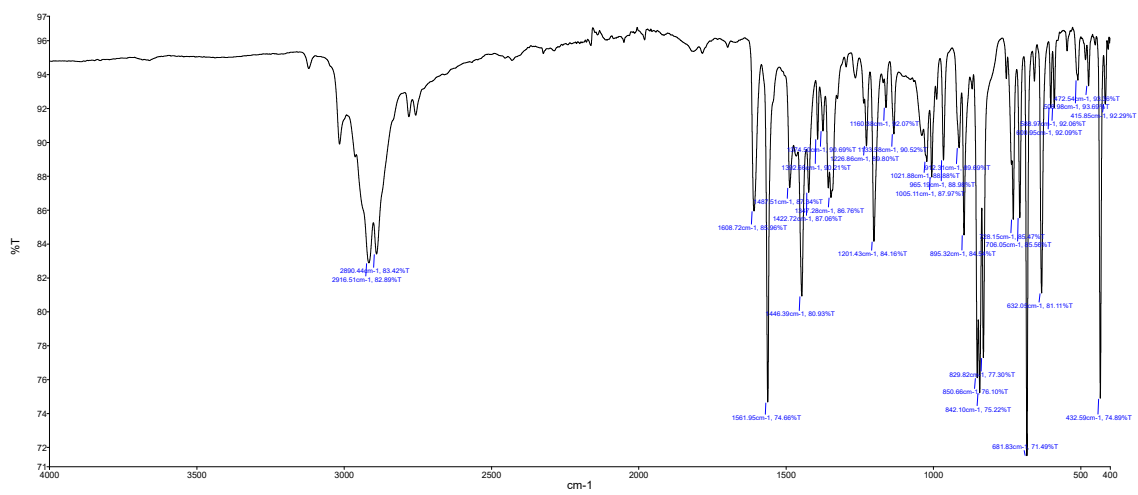
2c bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1555 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

3.1.4 1,3-Bis(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum bromür, 2d

Verim % 85, en: 276-278 °C, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 11.47 (s, 1H, NCHN), 7.22 (s, 2H, Ar-**H**), 6.96 (s, 4H, Ar-**H**), 6.89 (s, 2H, Ar-**H**), 5.65 (s, 4H, NCH_2Ph), 2.27 (s, 6H, CH_3), 2.22 (s, 12H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 162.5 (NCHN), 141.9, 139.1, 137.3, 132.7, 130.8, 130.0, 125.7, 113.3 (Ar-**C**), 51.3 (NCH_2Ph), 21.3 (CH_3), 20.7 (CH_3). $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{Br}$ (463.46 g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C :69.97, H: 6.74, N: 6.04; Bulunan C: 69.95, H: 6.72, N: 6.01. $\nu(\text{CN})$: $1562(\text{cm}^{-1})$.



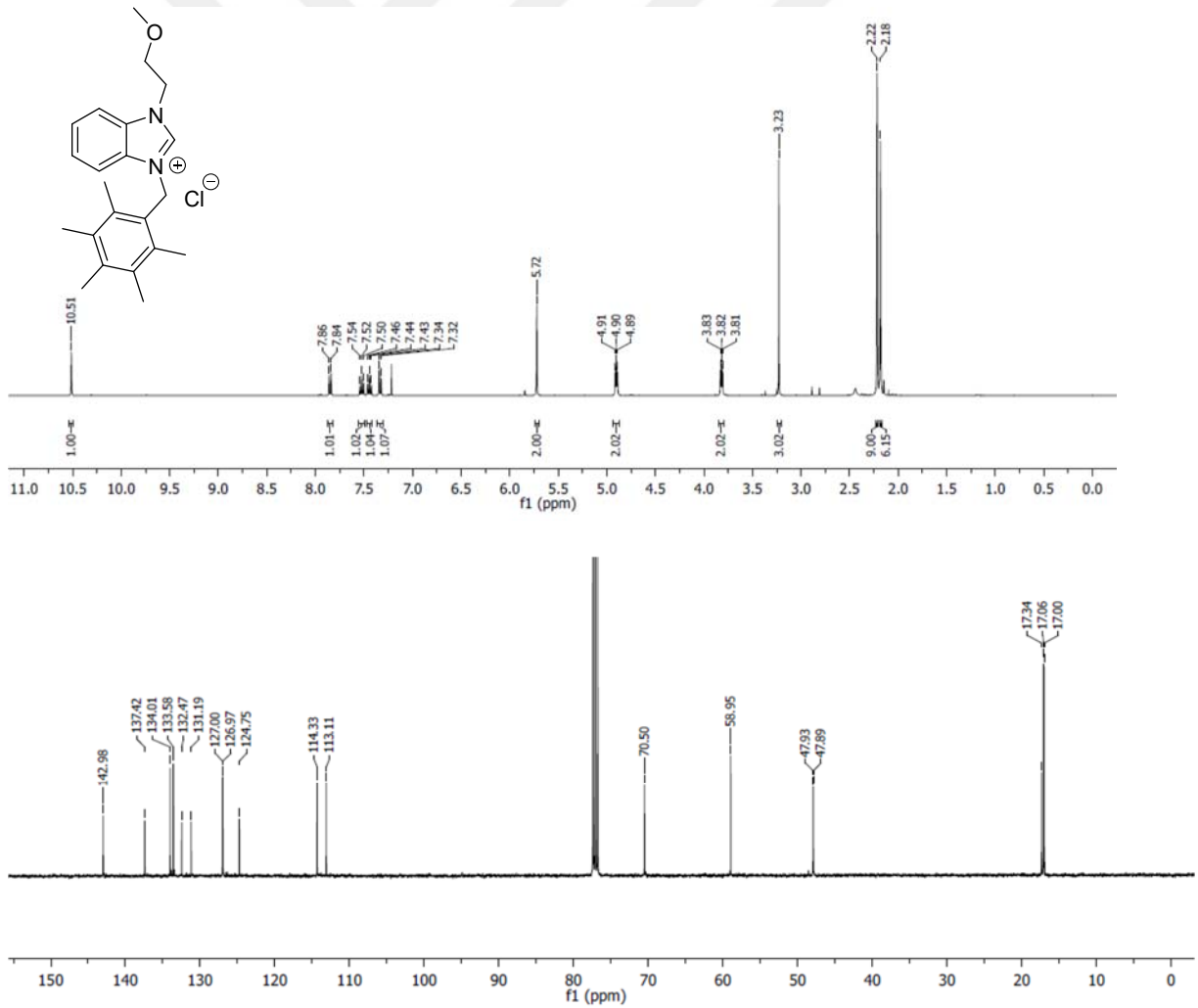
Şekil 3.7: 2d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları



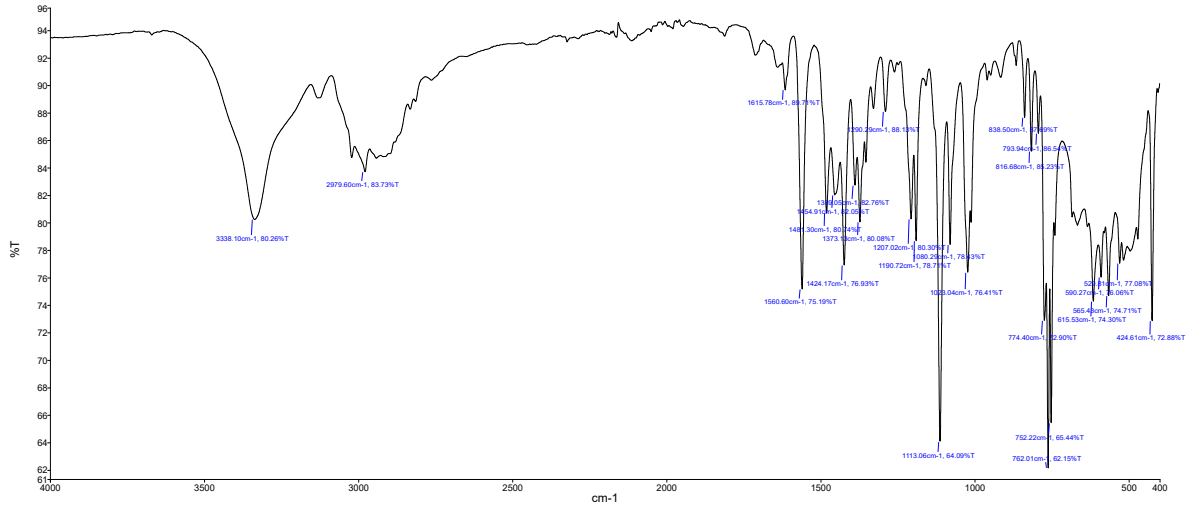
Şekil 3.8: 2d Bileşiğine ait IR spektrumu

3.1.5 1-(2-Metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2e

Verim % 82, en: 177-179 °C, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 10.51 (s, 1H, NCHN), 7.85 (d, 1H, Ar-H, $J=8$ Hz), 7.52 (t, 1H, Ar-H, $J=8$ Hz), 7.44 (t, 1H, Ar-H, $J=6$ Hz), 7.33 (d, 1H, Ar-H, $J=8$ Hz), 5.72 (s, 2H, NCH₂Ph), 4.90 (t, 2H, NCH₂CH₂OCH₃, $J=4$ Hz), 3.82 (t, 2H, NCH₂CH₂OCH₃, $J=4$ Hz), 3.23 (s, 6H, CH₃), 2.22 (s, 9H, CH₃), 2.18 (s, 6H, CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 143.0 (NCHN), 137.4, 134.0, 133.6, 132.5, 131.2, 127.0, 127.0, 124.8, 114.3, 113.1 (Ar-C), 70.5 (NCH₂Ph), 59.0 (NCH₂CH₂OCH₃), 47.9 (NCH₂CH₂OCH₃), 47.8 (NCH₂CH₂OCH₃), 17.3, 17.1 ve 17.0 (CH₃). C₂₂H₂₉ClN₂O (372.94 g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C: 70.85, H: 7.84, N: 7.51; Bulunan C: 70.81, H:7.82, N:7.49. ν_{CN} : 1561(cm^{-1}).



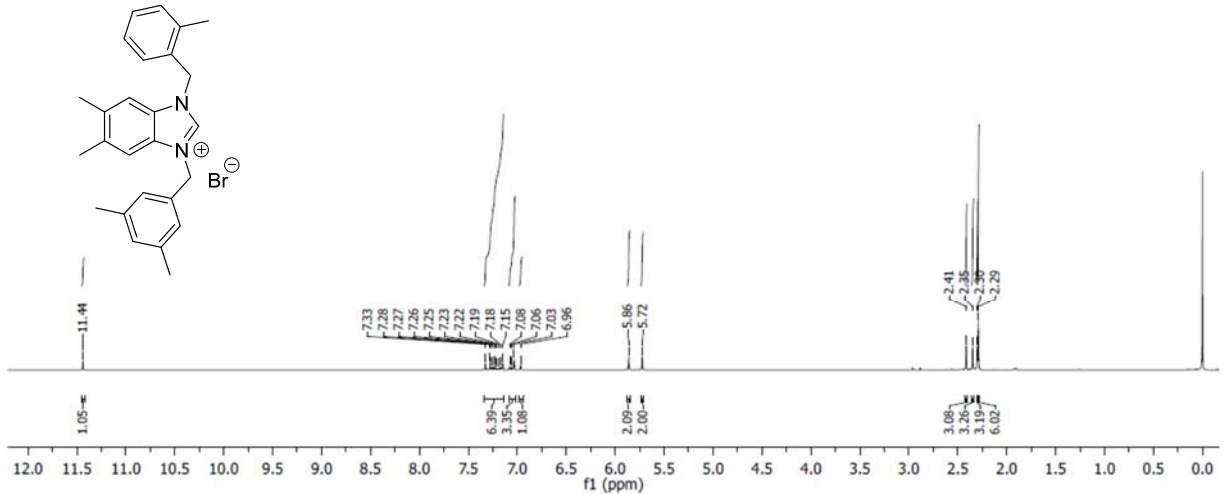
Şekil 3.9: 2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

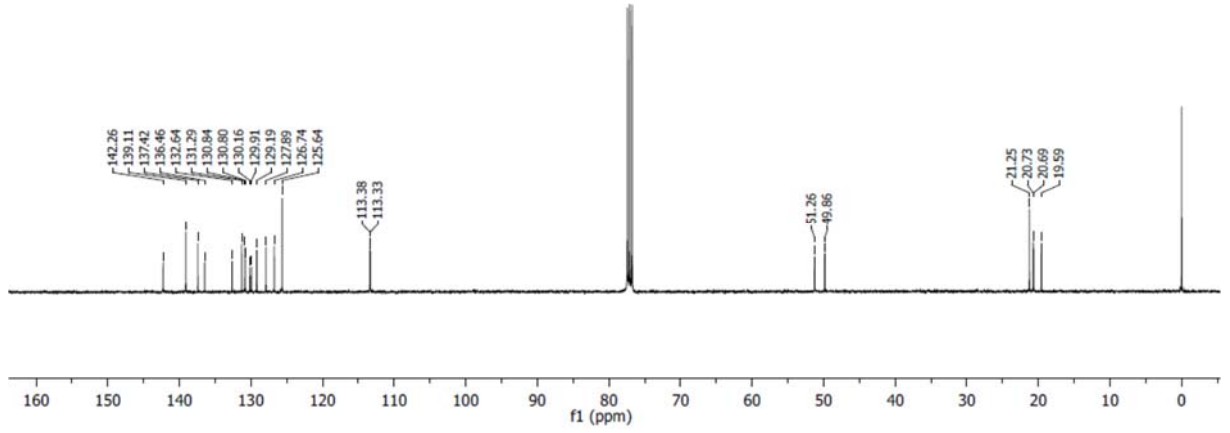


Şekil 3.10: 2e Bileşiğine ait IR spektrumu

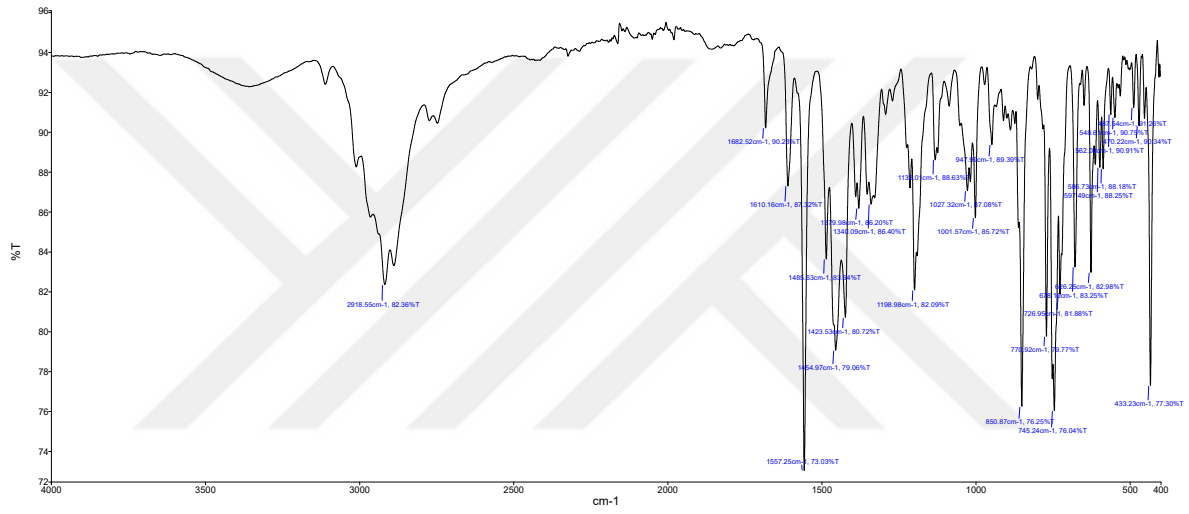
3.1.6 1-(3,5-dimetilbenzil)-3-(2-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum bromür, 2f

Verim % 93, en: 283-285 °C, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 11.44 (s, 1H, NCHN), 7.33-7.15 (m, 6H, Ar-H), 7.08-7.03 (m, 3H, Ar-H), 6.96 (s, 2H, Ar-H), 5.86 (s, 2H, NCH₂Ph), 5.72 (s, 2H, NCH₂Ph), 2.41 (s, 3H, CH₃), 2.35 (s, 3H, CH₃), 2.30 (s, 3H, CH₃), 2.29 (s, 3H, CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 142.3 (NCHN), 139.1, 137.4, 136.5, 132.6, 131.3, 130.8, 130.8, 130.2, 129.9, 129.2, 127.9, 126.7, 125.6, 113.4, 113.3 (Ar-C), 51.3 ve 49.9 (NCH₂Ph), 21.3, 20.7 ve 19.6 (CH₃). $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{Br}$ (369.53 g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C :84.51, H: 7.91, N: 7.58; Bulunan C: 84.54, H: 7.88, N: 7.61. $\nu(\text{CN})$: 1557 (cm^{-1}).





Şekil 3.11: 2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

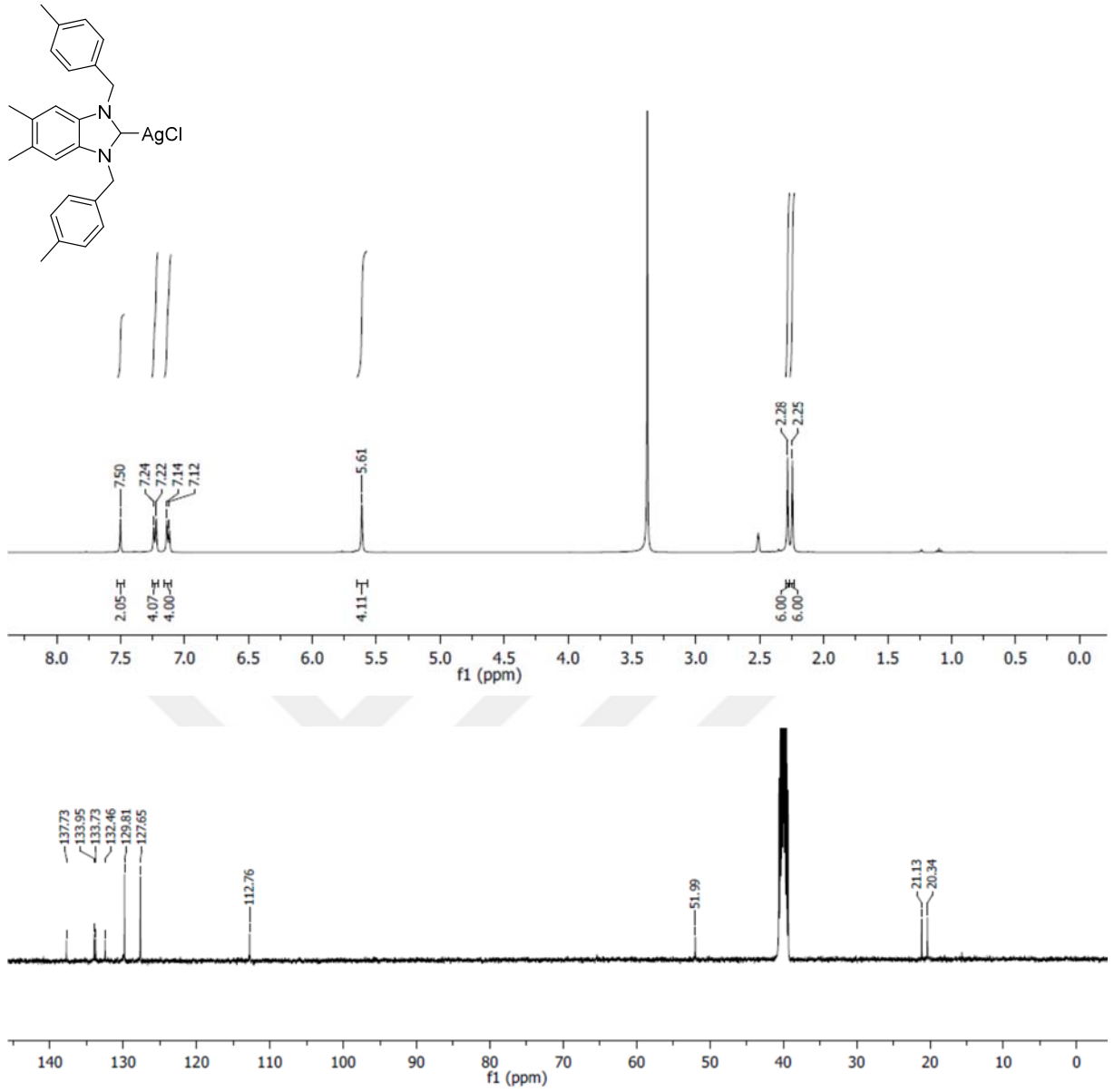


Şekil 3.12: 2f Bileşiğine ait IR spektrumu

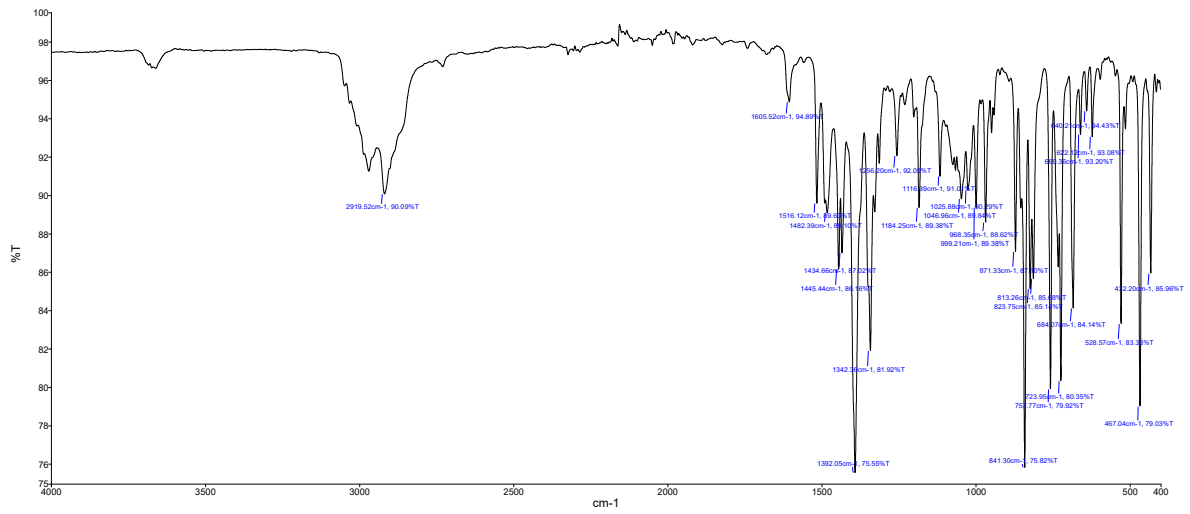
3.2 Gümüş NHC Komplekslerinin Sentezi

3.2.1 Kloro[1,3-Bis-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3a

Verim % 66, en: 263-265 °C, ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 7.50 (s, 2H, Ar-**H**), 7.23 (d, 4H, Ar-**H**, $J=8$ Hz), 7.13 (d, 4H, Ar-**H**, $J=8$ Hz), 5.61 (s, 4H, NCH₂Ph), 2.28 (s, 6H, CH₃), 2.25 (s, 6H, CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ 137.7, 134.0, 133.8, 132.5, 129.8, 127.7, 112.8 (Ar-C), 52.0 (NCH₂Ph), 21.1 (CH₃), 20.3 (CH₃). C₂₅H₂₇AgN₂Cl (498.82 g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C: 60.20, H: 5.46, N: 5.62; Bulunan C: 60.21, H: 5.43, N: 5.57. ν_{CN} : 1392 (cm⁻¹).



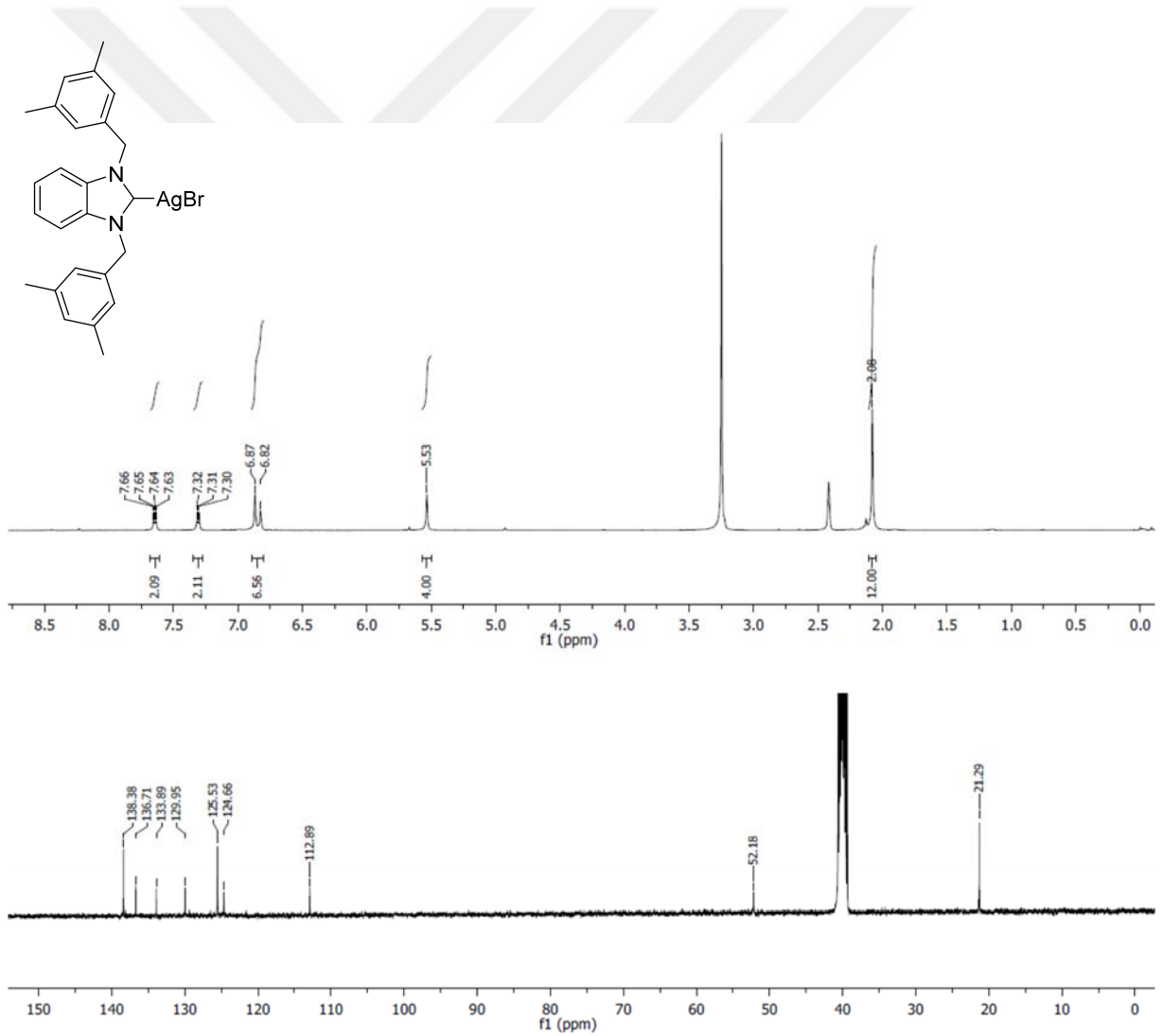
Şekil 3.13: 3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



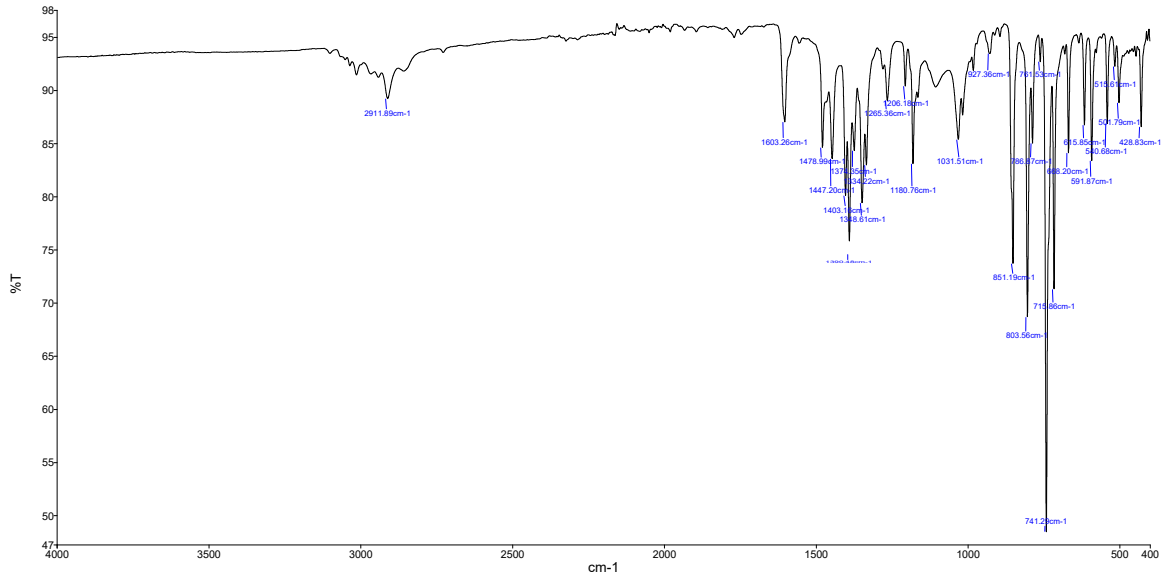
Şekil 3.14: 3a Bileşiğine ait IR spektrumu

3.2.2 Bromo[(1,3-bis-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3b

Verim % 64, en: 370 de bozunma, ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 7.65 (q, 2H, Ar-**H**, $J=4$ Hz), 7.31 (q, 2H, Ar-**H**, $J=2.7$ Hz), 6.87 (s, 4H, Ar-**H**), 6.82 (s, 2H, Ar-**H**), 5.53 (s, 4H, NCH₂Ph), 2.08 (s, 12H, CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ 138.4, 136.7, 133.9, 130.0, 125.5, 124.7, 112.9 (Ar-**C**), 52.2 (NCH₂Ph), 21.3 (CH₃). C₂₅H₂₇AgN₂Br (543.28 g/mol): Element Analizi: Hesaplana: C: 55.27, H: 5.01, N: 5.16; Bulunan C: 55.31, H: 5.06, N: 5.20. $\nu(\text{CN})$:1390 (cm^{-1}).



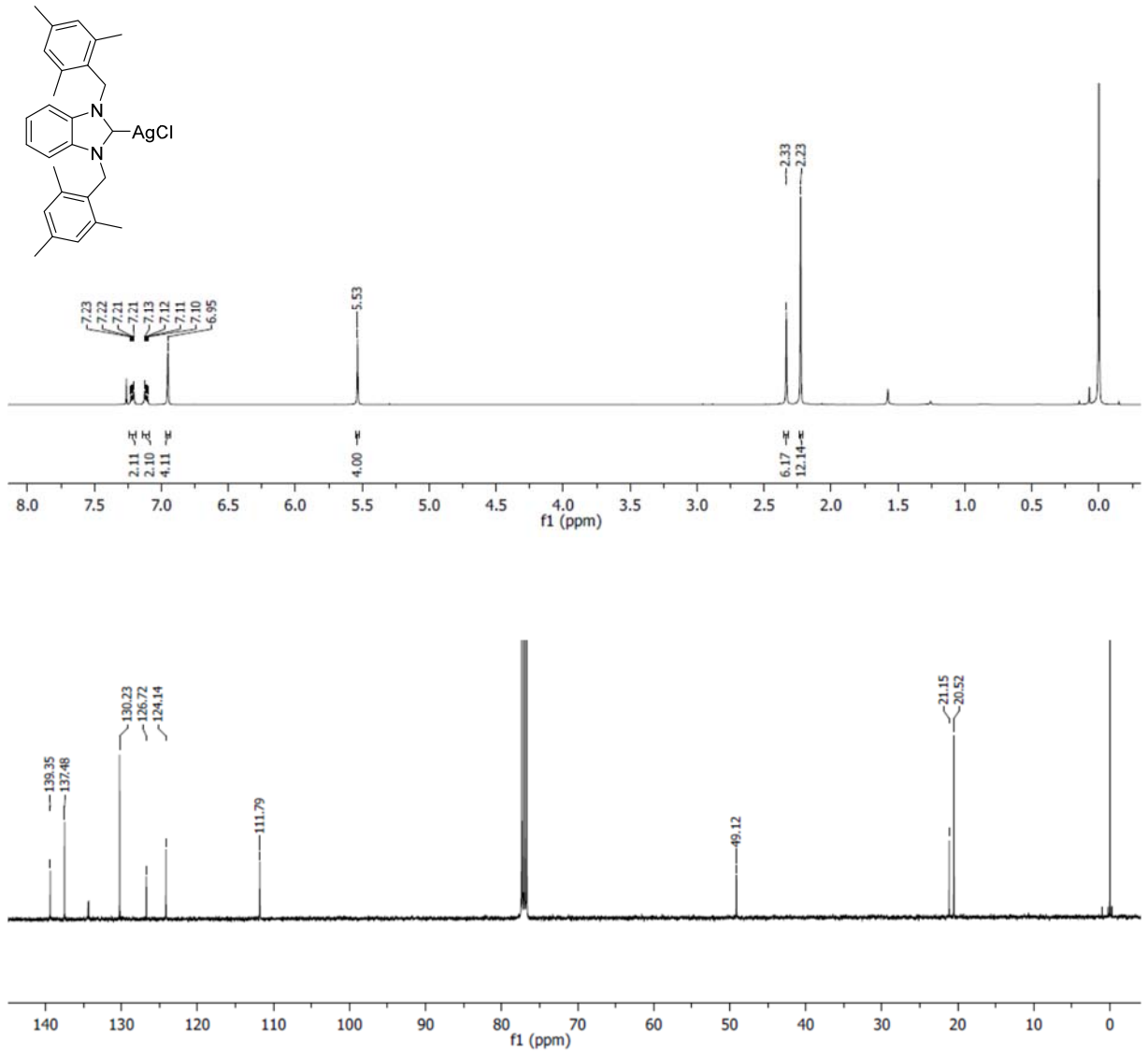
Şekil 3.15: 3b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



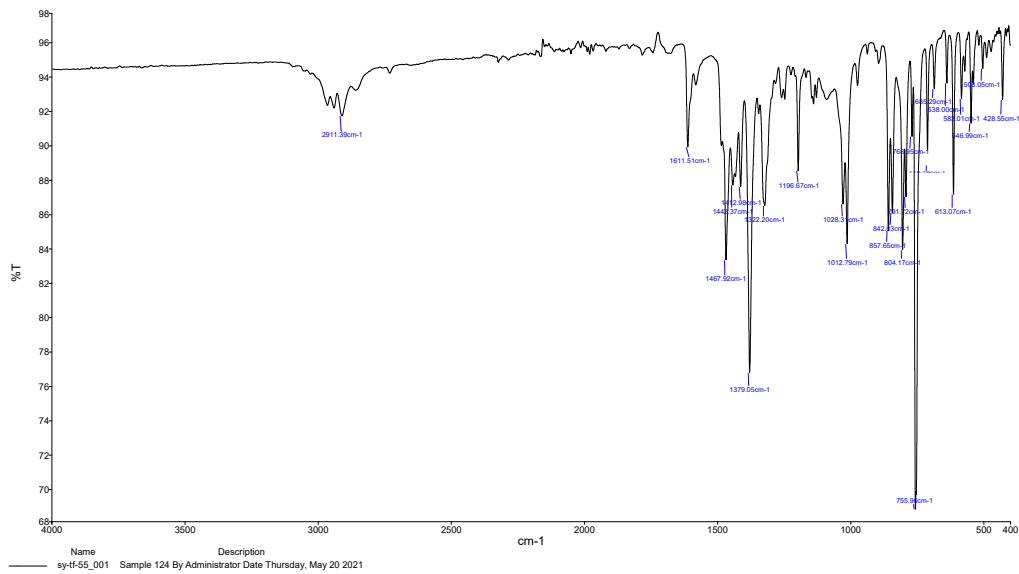
Şekil 3.16: 3b Bileşiğine ait IR spektrumu

3.2.3 Kloro[(1,3-bis-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden) gümüş(I), 3c

Verim % 56, en: 370de bozunma, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.22 (d, 4H, Ar-**H**, $J=2.7$ Hz), 7.12 (d, 2H, Ar-**H**, $J=4$ Hz), 6.95 (s, 4H, Ar-**H**), 5.53 (s, 4H, NCH_2Ph), 2.33 (s, 6H, CH_3), 2.23 (s, 12H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 139.4, 137.5, 130.2, 126.7, 124.1, 111.8 (Ar-**C**), 49.1 (NCH_2Ph), 21.2 (CH_3), 20.5 (CH_3). $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{AgN}_2\text{Cl}$ (526.88 g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C :61.55, H: 5.93, N: 5.32; Bulunan C: 61.59, H: 5.96, N: 5.27. $\nu(\text{CN})$: $1379\text{ (cm}^{-1}\text{)}$.



Şekil 3.17: 3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 3.18: 3c Bileşiğine ait IR spektrumu

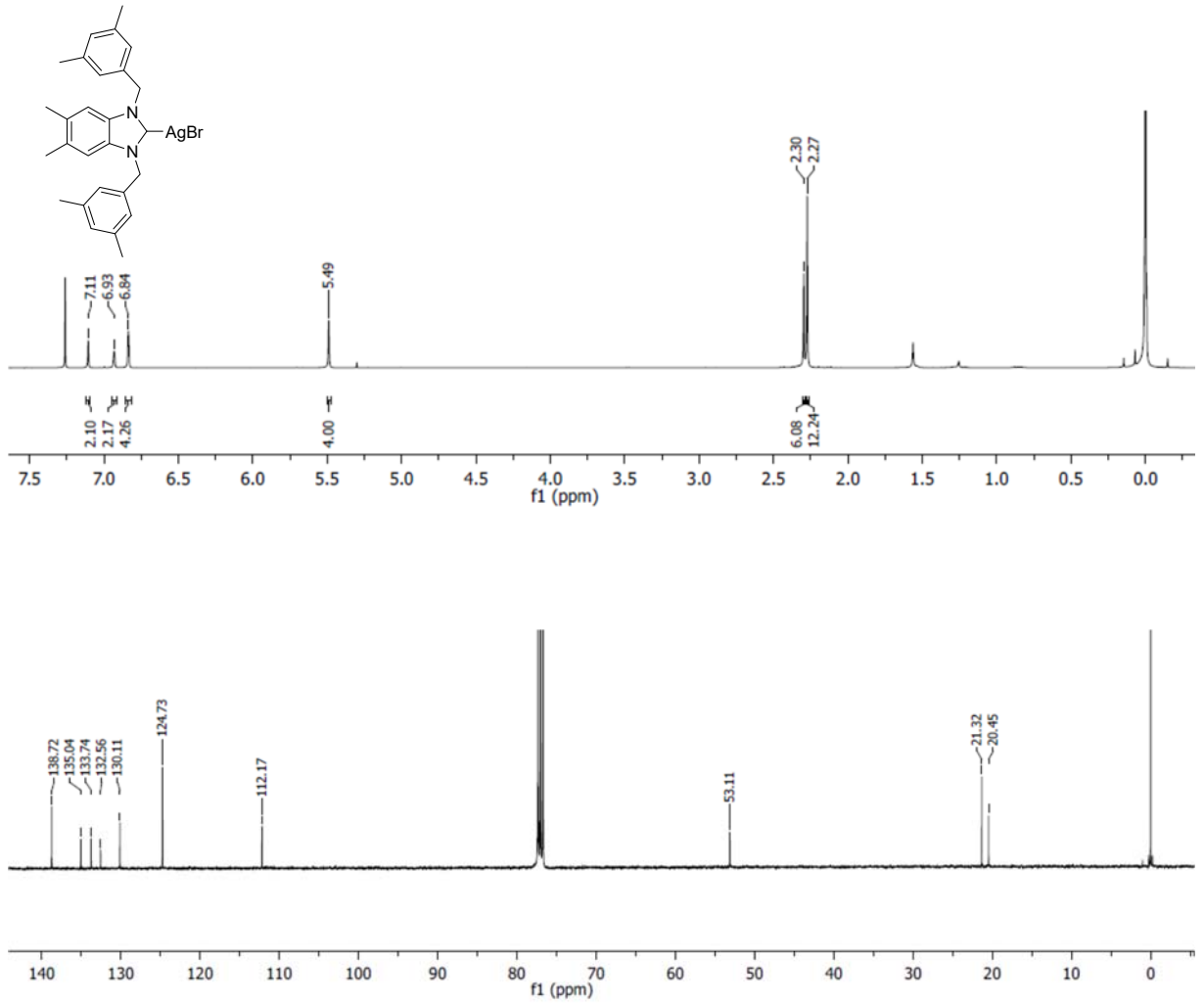
3c bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde benzen grubuna aromatik pikler 7.22 ppm ve 7.12 ppm'de dublet, 6.95 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Benzil pikleri 5.53 ppm'de singlet ve benzimidazolün 1,3-konumuna bağlı grupların 2,4,6 konumundaki metil pikleri 2.33 ve 2.23 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.

3c bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde benzen grubuna ait aromatik pikler 139.4, 137.5, 130.2, 126.7, 124.1, 111.8 ppm'de gözlenmiştir. Benzil karbon pikleri 49.1 ppm'de ve benzimidazolün 1,3-konumuna bağlı grupların 2,4,6 konumundaki metil pikleri 21.2 ve 20.5 ppm'de gözlenmiştir.

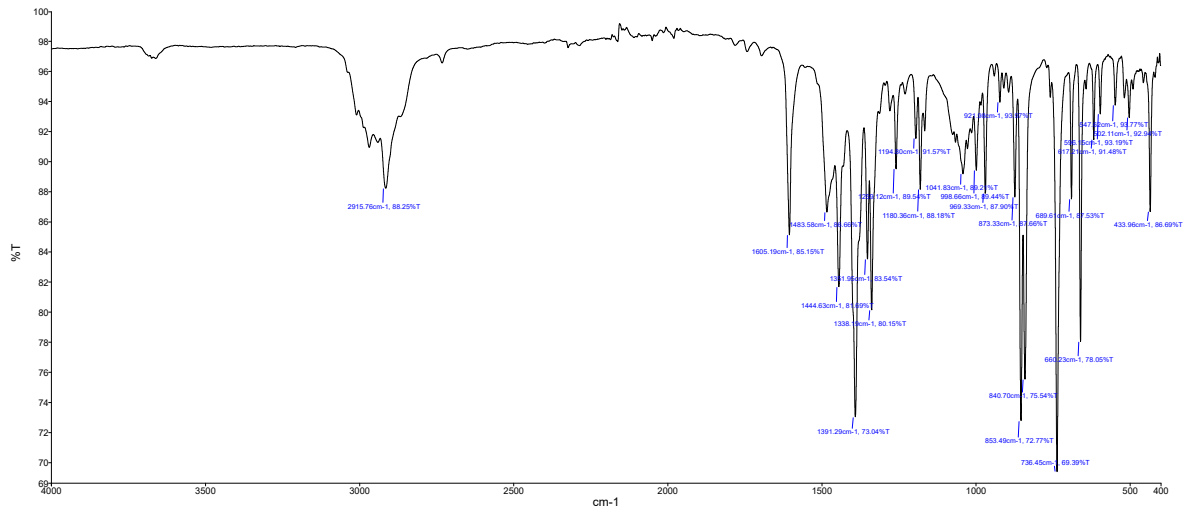
3c bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1379 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

3.2.4 Bromo[1,3-Bis-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3d

Verim % 57 , en: 276-278 °C, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.11 (s, 2H, Ar-**H**), 6.93 (s, 2H, Ar-**H**), 6.84 (s, 4H, Ar-**H**), 5.49 (s, 4H, N**CH**₂Ph), 2.33 (s, 6H, **CH**₃), 2.27 (s, 12H, **CH**₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 138.7, 135.0, 133.7, 132.6, 130.1, 124.7, 112.2 (Ar-**C**), 53.1 (N**CH**₂Ph), 21.3 (**CH**₃), 20.5 (**CH**₃). $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{AgN}_2\text{Br}$ (571.33 g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C :56.76, H: 5.47, N: 4.90; Bulunan C: 56.71, H: 5.52, N: 4.92. $\nu_{(\text{CN})}$: $1391\text{ (cm}^{-1}\text{)}$.



Şekil 3.19: 3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 3.20: 3d Bileşiğine ait IR spektrumu

3d bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde benzen grubuna ait aromatik pikler 7.11 ppm, 6.93 ppm ve 6.84 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Benzil pikleri 5.49

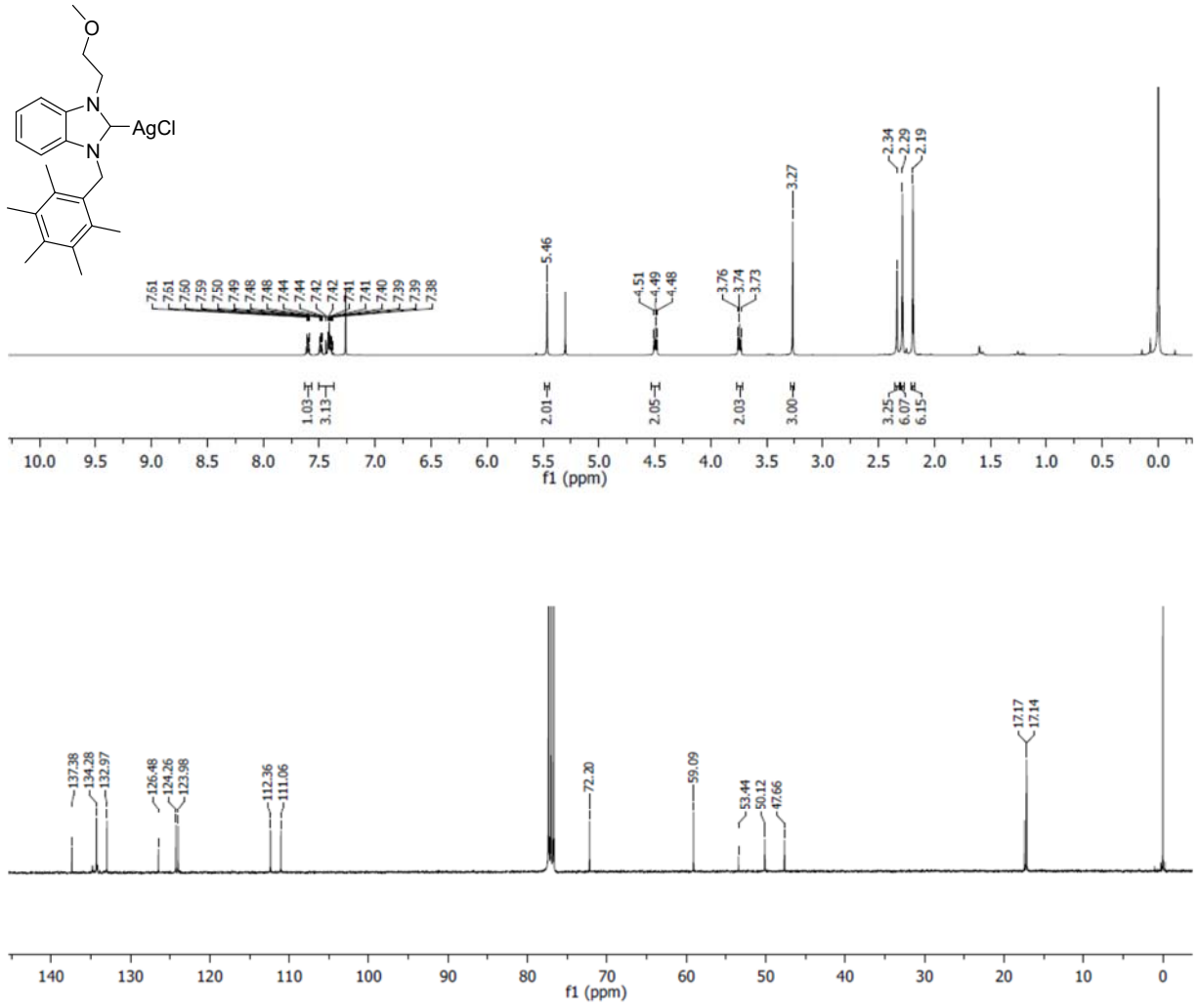
ppm'de singlet, benzimidazolün 5,6-konumuna bağlı metil pikleri 2.33 ppm'de singlet ve benzimidazolün 1,3-konumuna bağlı grupların 3,5 konumundaki metil pikleri 2.27 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.

3d bileşine ait ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde benzen grubuna ait aromatik pikler 138.7, 135.0, 133.7, 132.6, 130.1, 124.7, 112.2 ppm'de gözlenmiştir. Benzil karbon 53.1 ppm'de, benzimidazolün 5,6-konumuna bağlı metil pikleri 21.3 ppm'de ve benzimidazolün 1,3-konumuna bağlı grupların 3,5 konumundaki metil pikleri 20.5 ppm'de gözlenmiştir.

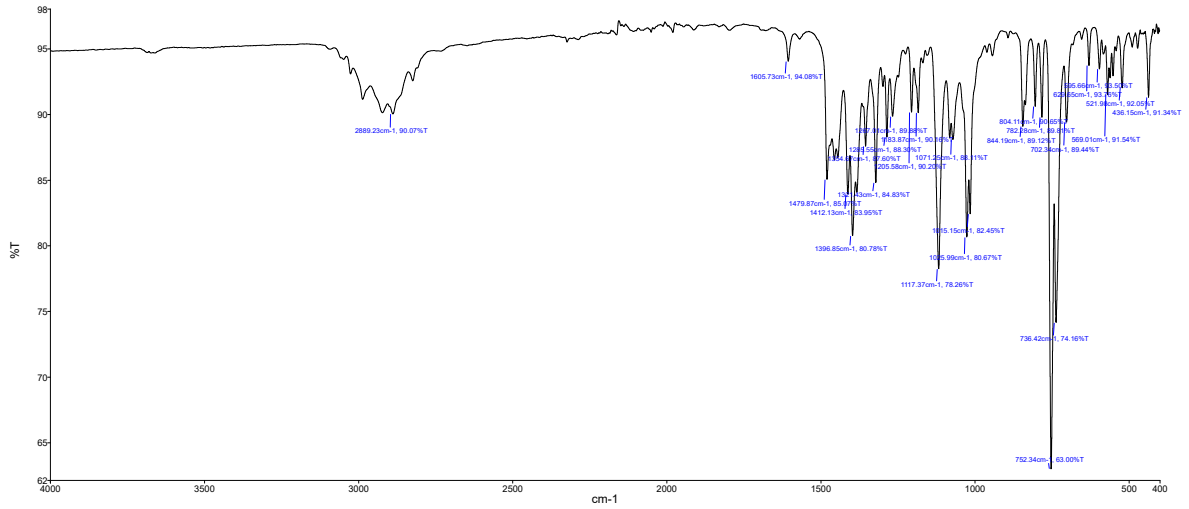
3d bileşine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşiminin 1391 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

3.2.5 Kloro[(1-(2-metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3e

Verim % 62, en: $212-214\text{ }^{\circ}\text{C}$, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.61-7.59 (m, 1H, Ar-**H**), 7.50-7.38 (m, 3H, Ar-**H**), 5.46 (s, 2H, NCH_2Ph), 4.49 (t, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $J= 4\text{ Hz}$), 3.76 (t, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $J= 6\text{ Hz}$), 3.27 (s, 6H, OCH_3), 2.34 (s, 6H, CH_3), 2.29 (s, 6H, CH_3), 2.19 (s, 6H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 137.4, 134.3, 133.0, 126.5, 124.3, 124.0, 112.4, 111.1 (Ar-**C**), 72.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 59.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 53.4 (NCH_2Ph), 50.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 47.7, 17.2 ve 17.1 (CH_3). $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{AgN}_2\text{ClO}$ (480.81 g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C: 54.96, H: 6.08, N: 5.83; Bulunan C: 54.94, H: 6.12, N: 5.81. ν_{CN} : $1397\text{ (cm}^{-1}\text{)}$.



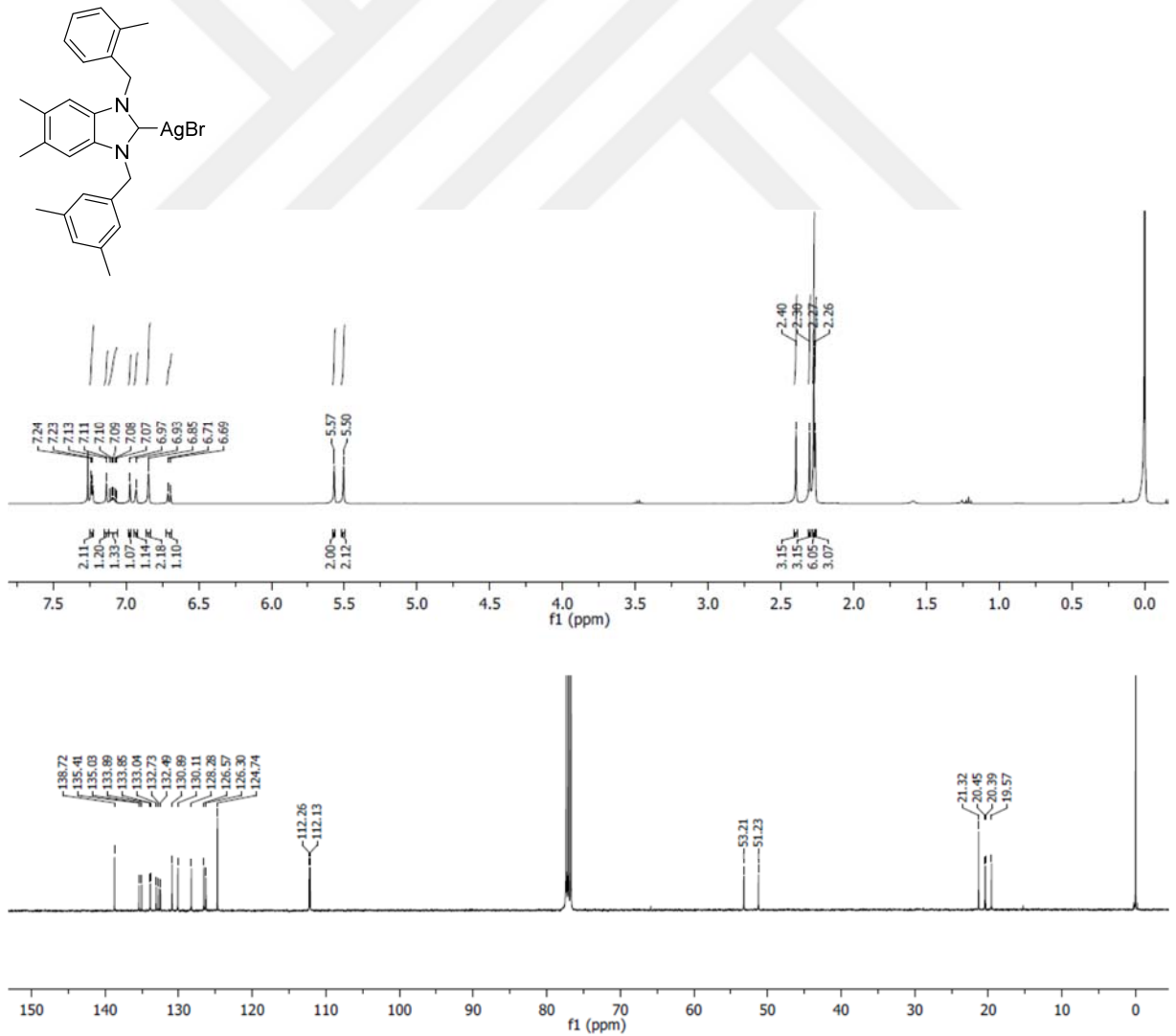
Şekil 3.21: 3e Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları



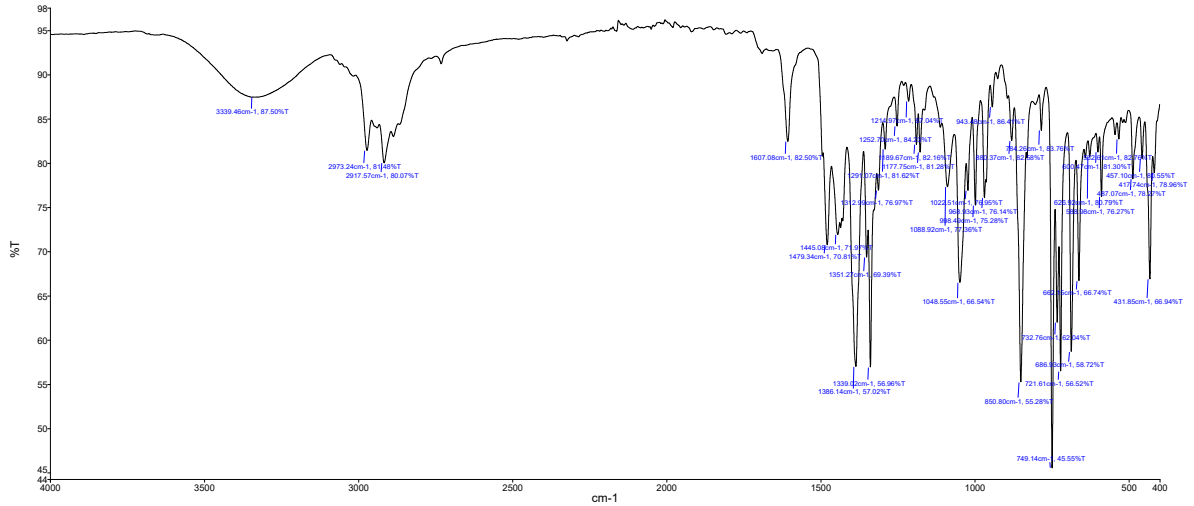
Şekil 3.22: 3e Bileşiğine ait IR spektrumu

3.2.6 Bromo[1-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 3f

Verim % 70, en: 205-207 °C, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.24-7.23 (m, 2H, Ar-**H**), 7.08-7.13 (m, 1H, Ar-**H**), 7.11-7.07 (m, 1H, Ar-**H**), 6.97 (s, 1H, Ar-**H**), 6.93 (s, 1H, Ar-**H**), 6.85 (s, 2H, Ar-**H**), 6.70 (d, 1H, Ar-**H**, $J=8$ Hz), 5.57 (s, 2H, NCH_2Ph), 5.50 (s, 2H, NCH_2Ph), 2.40 (s, 3H, CH_3), 2.30 (s, 3H, CH_3), 2.27 (s, 6H, CH_3), 2.26 (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 138.7, 135.4, 135.0, 133.9, 133.9, 133.0, 132.7, 132.5, 130.9, 130.1, 128.3, 126.6, 126.3, 124.7, 112.3, 112.1 (Ar-C), 53.2 ve 51.2 (NCH_2Ph), 21.3, 20.5, 20.4 ve 19.6 (CH_3). $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{AgN}_2\text{Br}$ (557.30 g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C :56.04, H: 5.25, N: 5.03; Bulunan C: 56.08, H: 5.21, N: 5.01. $\nu(\text{CN})$: 1386 cm^{-1} .



Şekil 3.23: 3f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 3.24: 3f Bileşiğine ait IR spektrumu

3f bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu incelendiğinde benzen grubuna ait aromatik pikler 7.24-7.07 ppm aralığında multiplet, 6.97 ppm, 6.93 ppm, 6.85 ppm'de singlet ve 6.70 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir. Benzil pikleri 5.57 ve 5.50 ppm'de singlet, benzimidazolün 5,6-konumuna bağlı metil pikleri 2.27 ppm'de singlet ve benzimidazolün 1,3-konumuna bağlı grupların metil pikleri 2.40 ppm, 2.30 ve 2.26 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.

3f bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde benzen grubuna ait aromatik pikler 138.7, 135.4, 135.0, 133.9, 133.9, 133.0, 132.7, 132.5, 130.9, 130.1, 128.3, 126.6, 126.3, 124.7, 112.3, 112.1 ppm'de gözlenmiştir. Benzil karbon pikleri 53.2 ve 51.2 ppm'de ve aromatik gruplara bağlı metil pikleri 21.3 ppm, 20.5 ppm, 20.4 ppm ve 19.6 ppm'de gözlenmiştir.

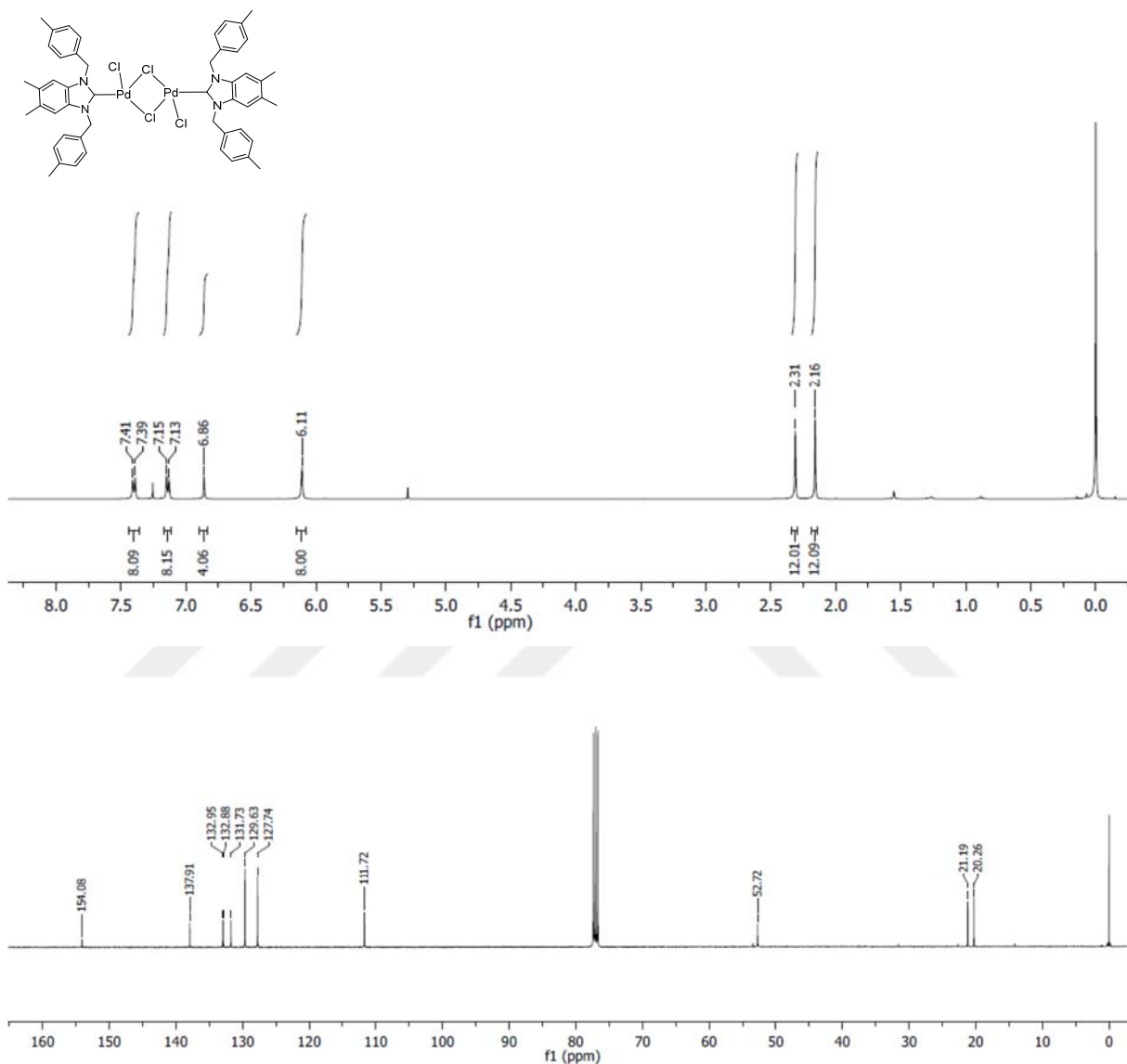
3f bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1386 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir.

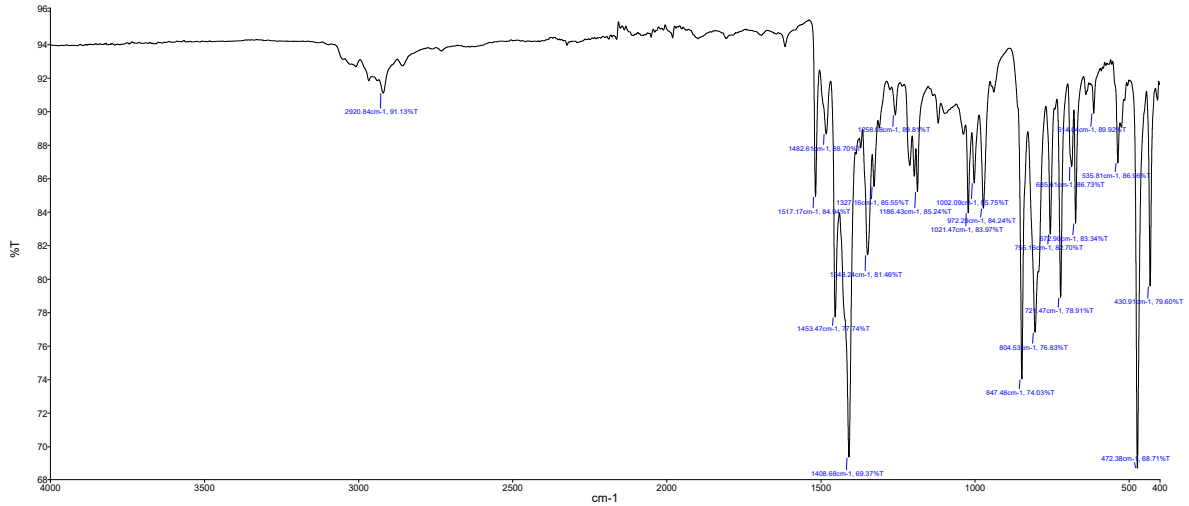
3.3 Köprülü Dimerik Palladyum NHC Komplekslerinin Sentezi

3.3.1 Di- μ -kloro-bis[1,3-(4-metilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden dikloro dipalladyum(II)], 4a

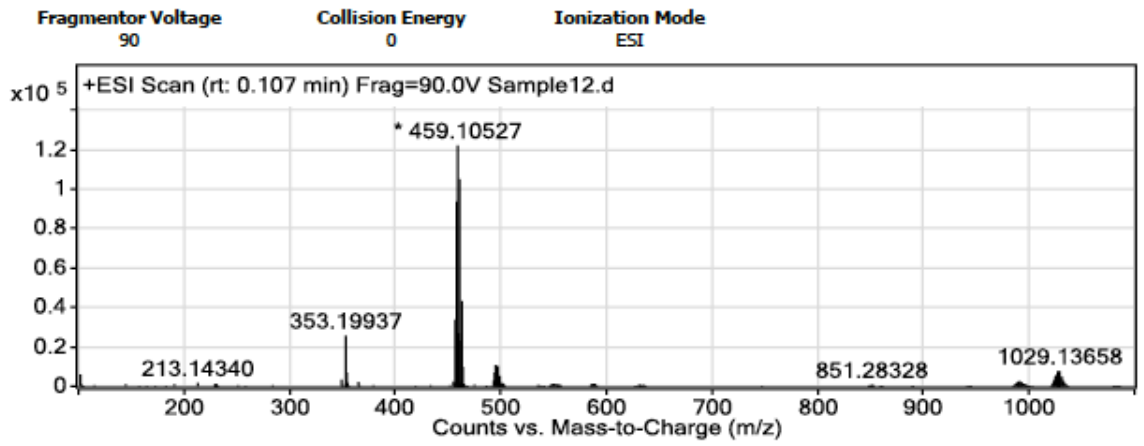
Verim % 62, en: 290-292 °C, ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 7.40 (d, 4H, Ar-**H**, J = 8 Hz), 7.14 (d, 4H, Ar-**H**, J = 8 Hz), 6.86 (s, 2H, Ar-**H**), 6.11 (s, 8H, NCH₂Ph), 2.31 (s, 6H, CH₃), 2.16 (s, 6H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ 154.1 (NCHN), 137.9,

133.0, 132.9, 131.7, 129.6, 127.7, 111.7 (Ar-C), 52.7 (NCH₂Ph), 21.2 (CH₃), 20.3 (CH₃).
 C₅₀H₅₂N₄Cl₄Pd₂ (1060.10 g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C: 57.72, H:5.74, N :4.99;
 Bulunan C: 57.70, H: 5.76, N: 5.03. $\nu_{(CN)}$: 1409 (cm⁻¹). HRMS (*m/z*, LCMS-QTOF (ESI)):
 1029.13658 [M-Cl+2H]⁺, C₅₀H₅₄N₄Cl₃Pd₂ için hesaplanan 1029.14878.





User Spectra



Şekil 3.25: 4a Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C NMR, FT-IR ve HRMS spektrumları

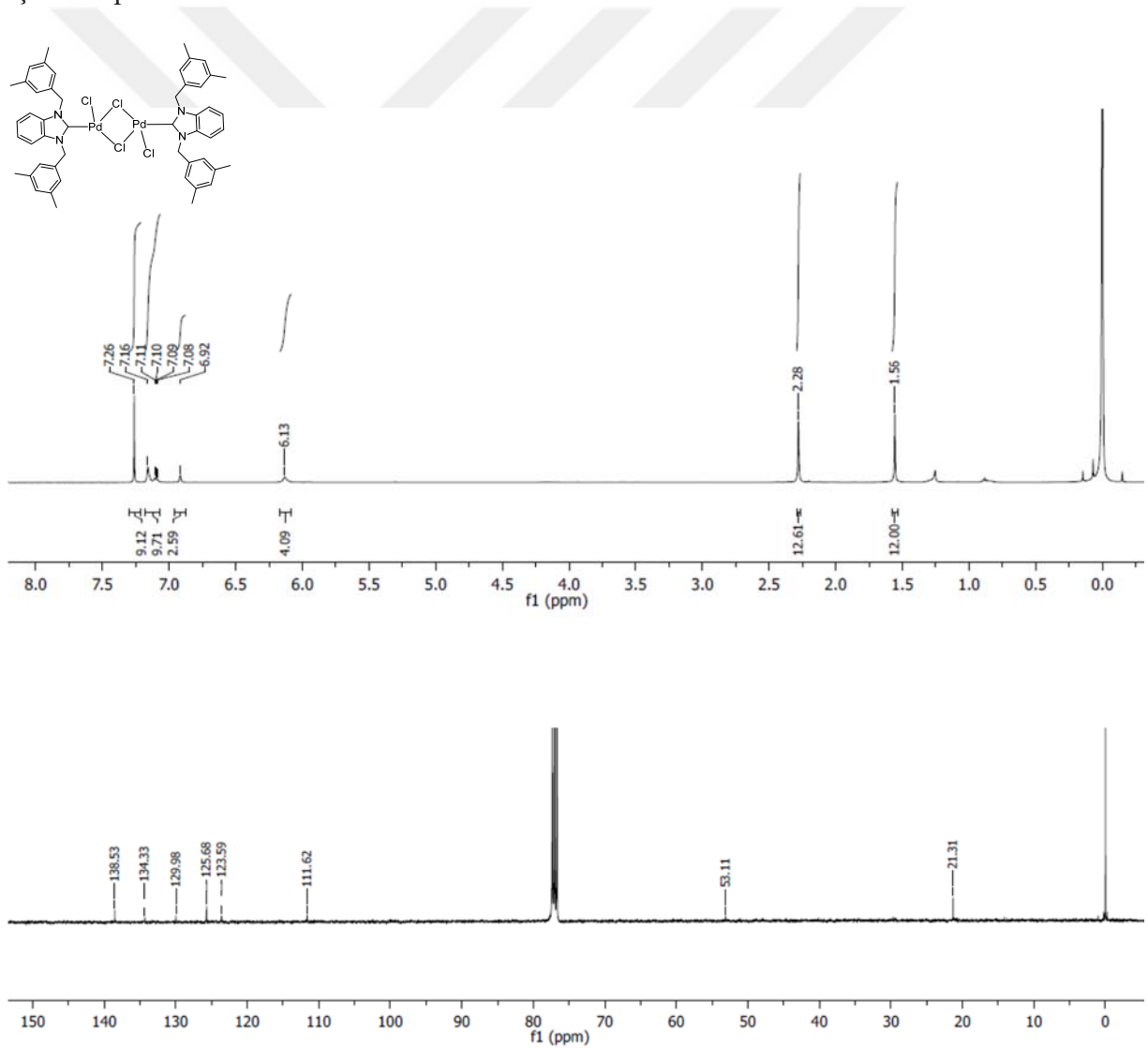
4a bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde benzen grubuna ait aromatik pikler ise 7.40 ppm ve 7.14 ppm 'de dublet ve 6.86 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Benzil pikleri 6.11 ppm'de singlet, benzimidazolün 5,6-konumuna bağlı metil pikleri 2.31 ppm'de singlet ve p-metil pikleri 2.16 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.

4a bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde 5,6-dimetilbenzimidazole ait C_2 karbon piki 154.1 ppm'de, benzen grubuna ait aromatik pikler 137.9, 133.0, 132.9, 131.7, 129.6, 127.7, 111.7 ppm'de gözlenmiştir. Benzil karbon 52.7 ppm'de, benzimidazolün 5,6-konumuna bağlı metil pikleri 21.2 ppm'de ve p-metil karbon pikleri 20.3 ppm'de gözlenmiştir.

4a bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1409 cm^{-1} de olduğu gözlemlenmiştir.

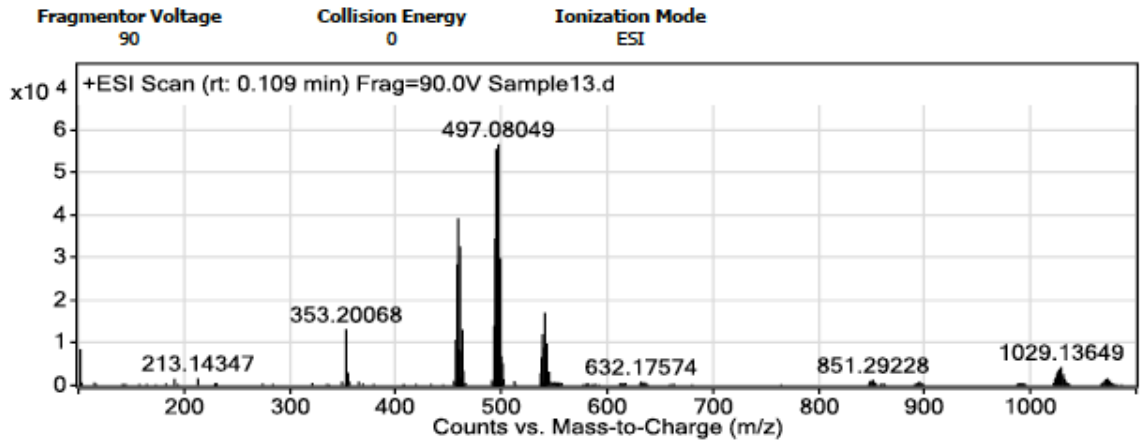
3.3.2 Di- μ -kloro-bis[1,3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden dikloro dipalladyum(II)], 4b

Verim % 67, en: 294-296 °C, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.26 (s, 9H, Ar-**H**), 7.16-7.08 (m, 9H, Ar-**H**), 6.92 (s, 2H, Ar-**H**), 6.13 (s, 8H, NCH_2Ph), 2.28 (s, 12H, CH_3), 1.56 (s, 12H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 138.5, 134.3, 130.0, 125.7, 123.6, 111.6 (Ar-C), 53.1 (NCH_2Ph), 21.3 (CH_3). $\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{P}_2$ (1060.10 g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C: 57.72, H: 5.74, N: 4.99; Bulunan C: 57.68, H: 5.76, N: 5.05. ν_{CN} : 1406 (cm^{-1}). HRMS (m/z , LCMS-QTOF (ESI)): 1029.13649 $[\text{M}-\text{Cl}+2\text{H}]^+$, $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{Pd}_2$ için hesaplanan 1029.14878.





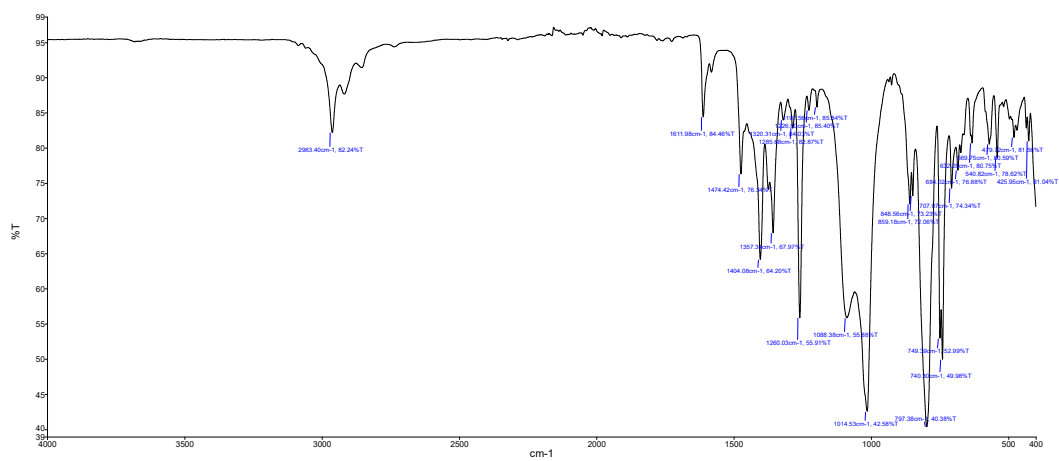
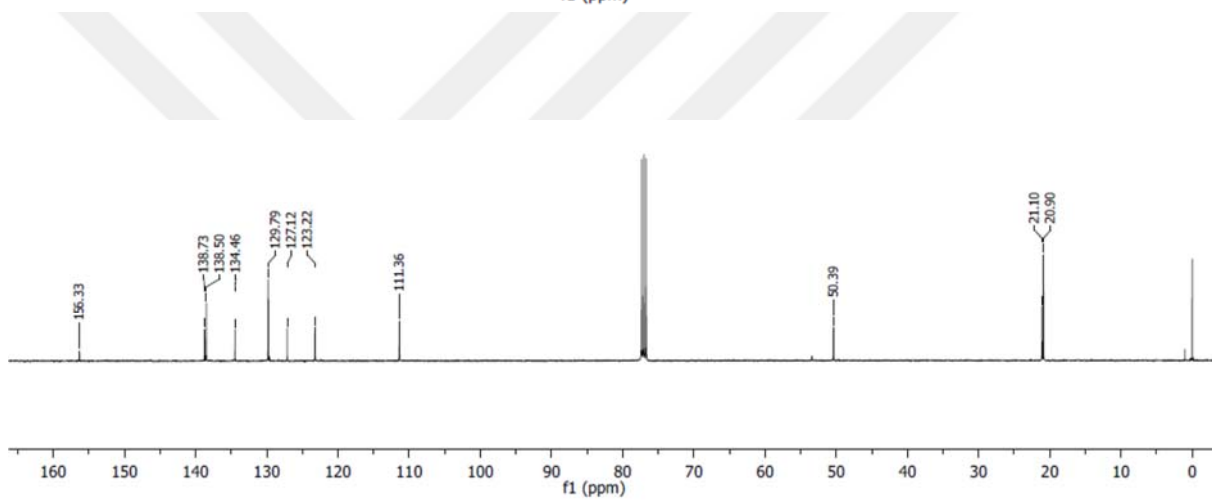
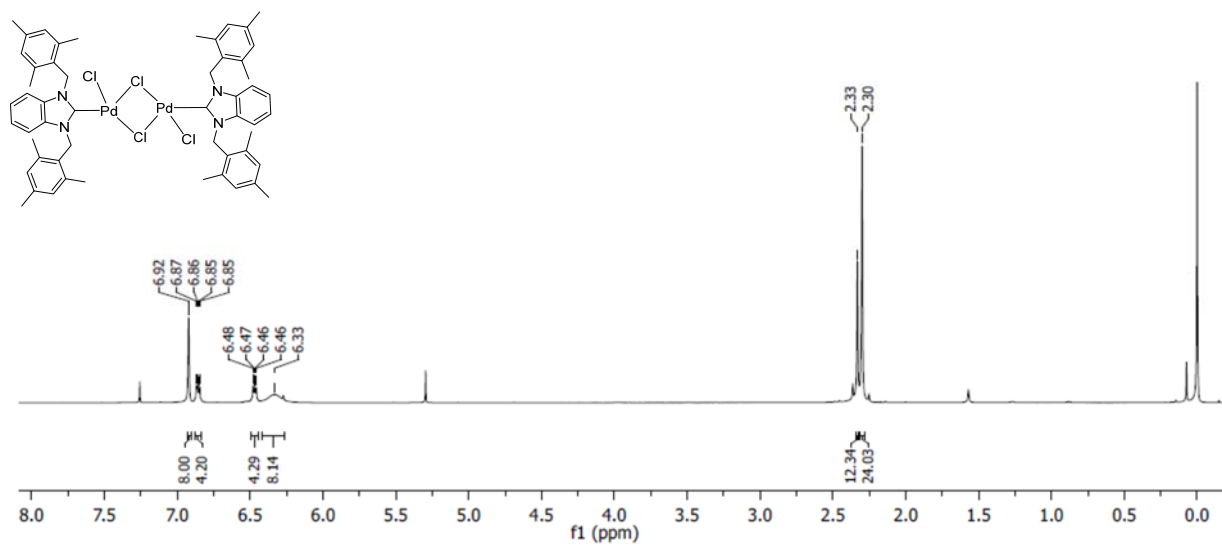
User Spectra



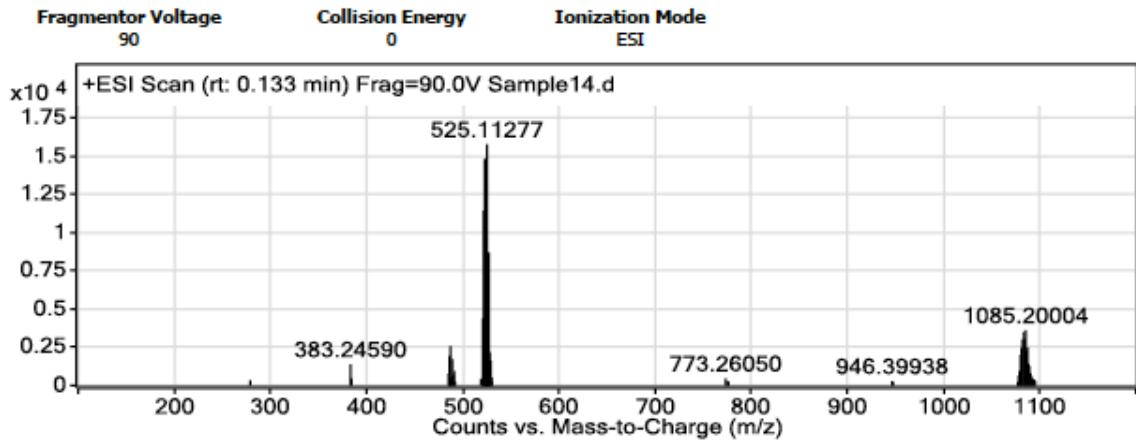
Şekil 3.26: 4b Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C NMR, FT-IR ve HRMS spektrumları

3.3.3 Di- μ -kloro-bis[1,3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden dikloro dipalladyum(II)], 4c

Verim % 57, en: 284-286 °C, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.92 (s, 8H, Ar-*H*), 6.87-6.85 (m, 4H, Ar-*H*), 6.48-6.46 (m, 4H, Ar-*H*), 6.33 (bs, 8H, NCH_2Ph), 2.33 (s, 12H, CH_3), 2.30 (s, 24H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 156.3, 138.7, 138.5, 134.5, 129.8, 127.1, 123.2, 111.4 (Ar-*C*), 50.4 (NCH_2Ph), 21.1 (CH_3), 20.9 (CH_3). $\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Pd}_2$ (1116.16 g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C :59.04, H: 6.15, N: 4.75; Bulunan C: 59.01, H: 6.17, N: 4.77. $\nu(\text{CN})$: 1404 (cm^{-1}). HRMS (m/z , LCMS-QTOF (ESI)): 1085.20004 $[\text{M}-\text{Cl}+2\text{H}]^+$, $\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{Pd}_2$ için hesaplanan 1085.21138.



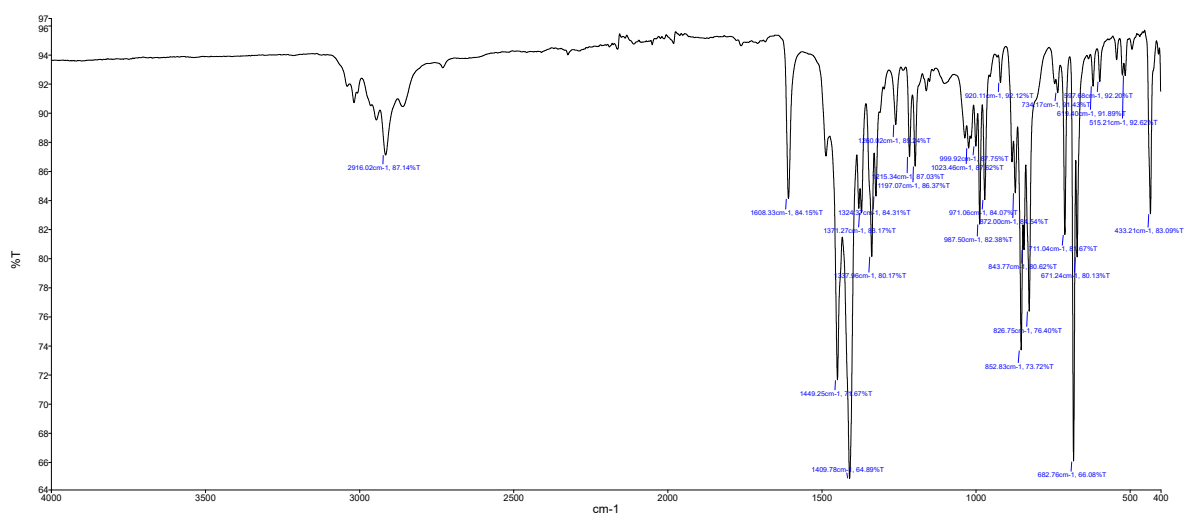
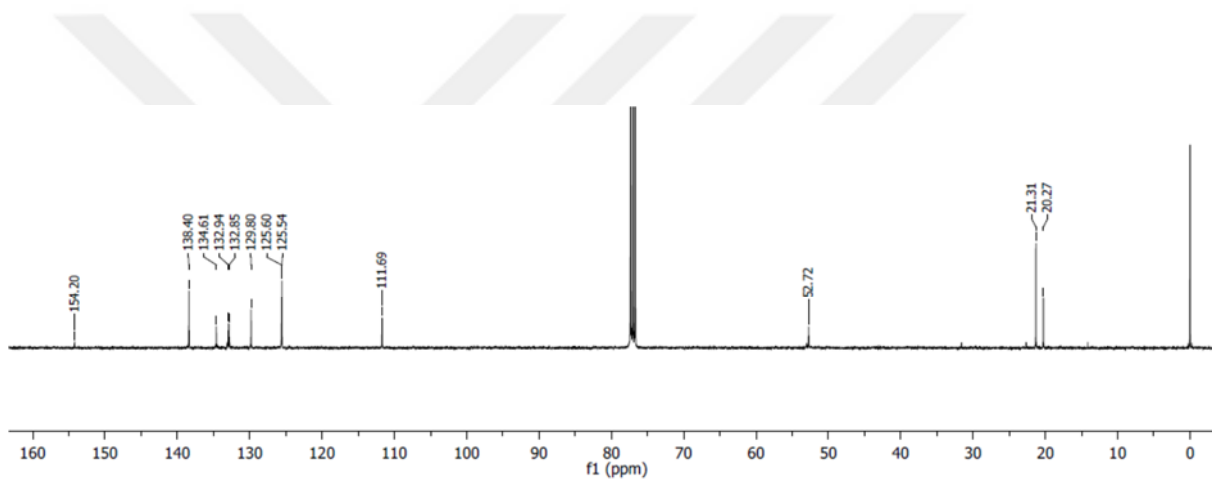
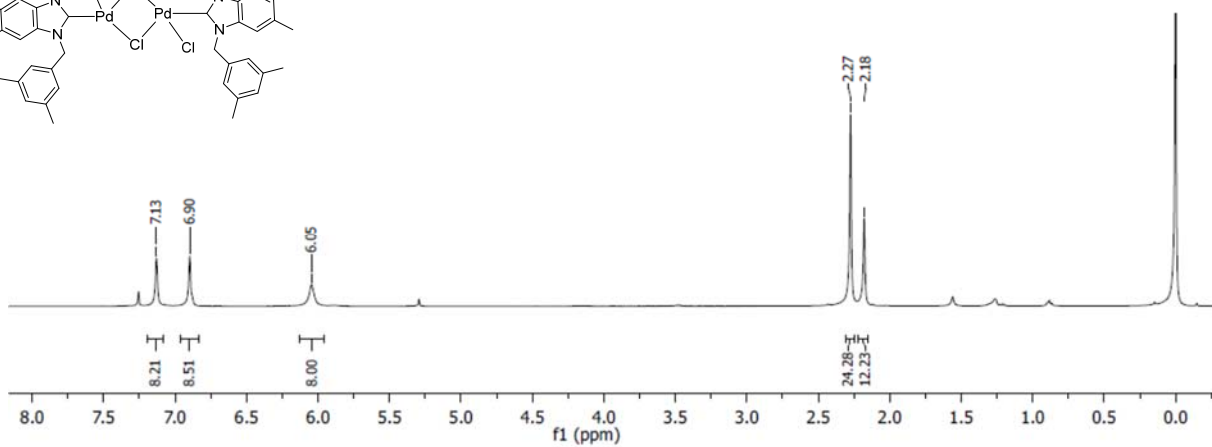
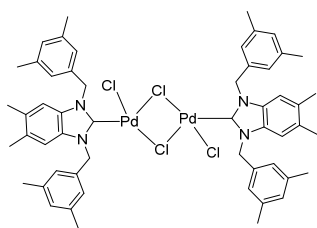
User Spectra



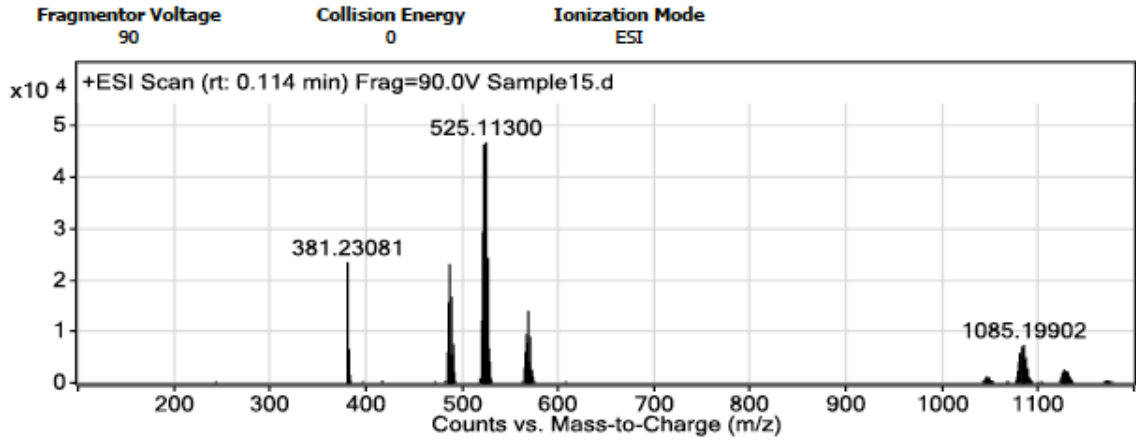
Şekil 3.27: 4c Bileşiğine ait ¹H, ¹³C NMR, FT-IR ve HRMS spektrumları

3.3.4 Di- μ -kloro-bis[1,3-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden dikloro dipalladyum(II)], 4d

Verim % 51, en: 237-239 °C, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.13 (s, 8H, Ar-**H**), 6.90 (s, 8H, Ar-**H**), 6.05 (bs, 8H, NCH₂Ph), 2.27 (s, 24H, CH₃), 2.18 (s, 12H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 154.2 (NCHN), 138.4, 134.6, 132.9, 132.9, 129.8, 125.6, 125.5, 111.7 (Ar-C), 52.7 (NCH₂Ph), 21.3 (CH₃), 20.3 (CH₃). C₅₄H₆₀N₄Cl₄Pd₂ (1116.16 g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C :58.76, H: 6.05, N: 4.81; Bulunan C: 58.73, H: 6.02, N: 4.85. ν (CN): 1410 (cm⁻¹). HRMS (m/z, LCMS-QTOF (ESI)): 1085.19902 [M-Cl+2H]⁺, C₅₄H₆₂N₄Cl₃Pd₂ için hesaplanan 1085.21138.



User Spectra



Şekil 3.28: 4d Bileşiğine ait ¹H, ¹³C NMR, FT-IR ve HRMS spektrumları

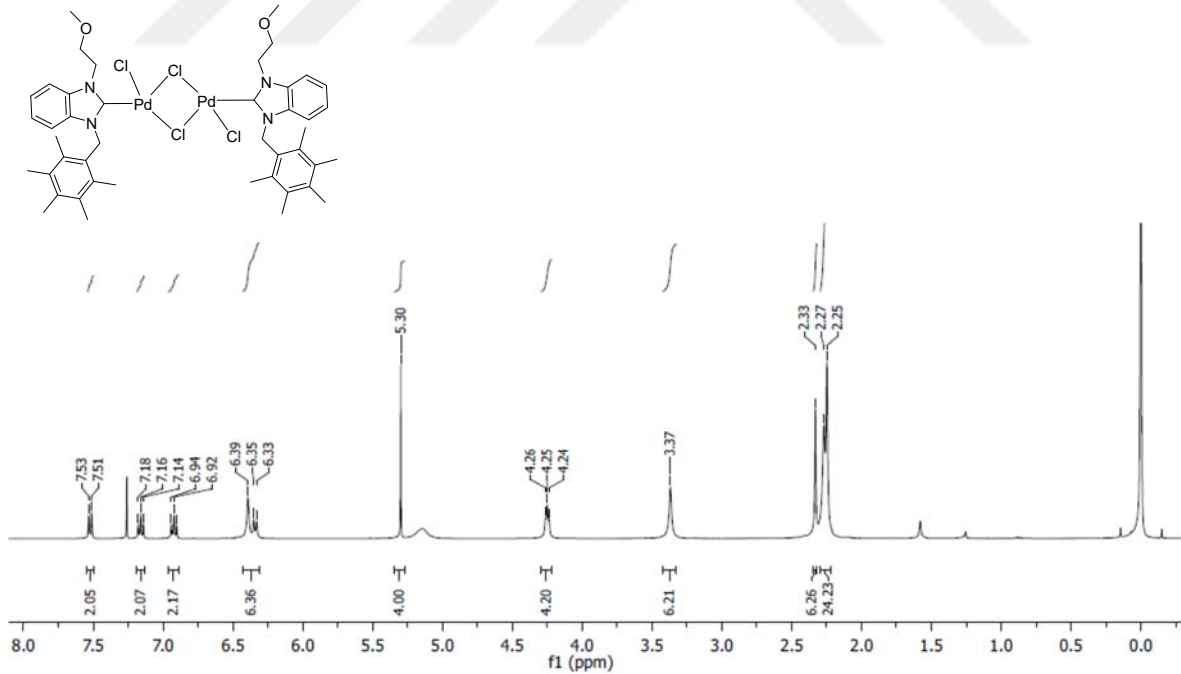
4d bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu incelendiğinde benzen grubuna ait aromatik pikler 7.13 ppm ve 6.90 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Benzil pikleri 6.05 ppm'de singlet, benzimidazolün 5,6-konumuna bağlı metil pikleri 2.27 ppm'de singlet ve benzimidazolün 1,3-konumuna bağlı grupların 3,5 konumundaki metil pikleri 2.18 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.

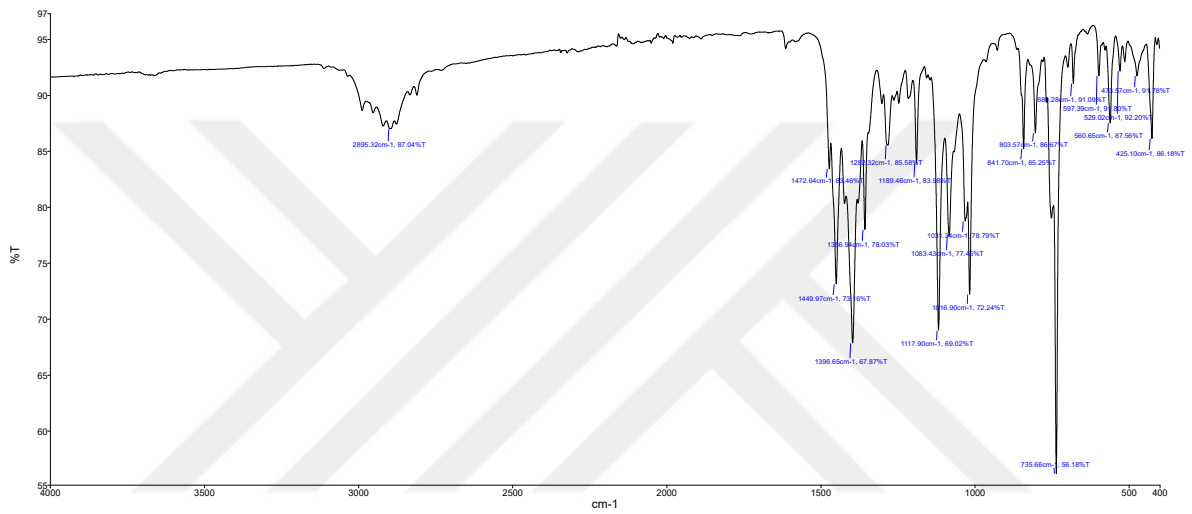
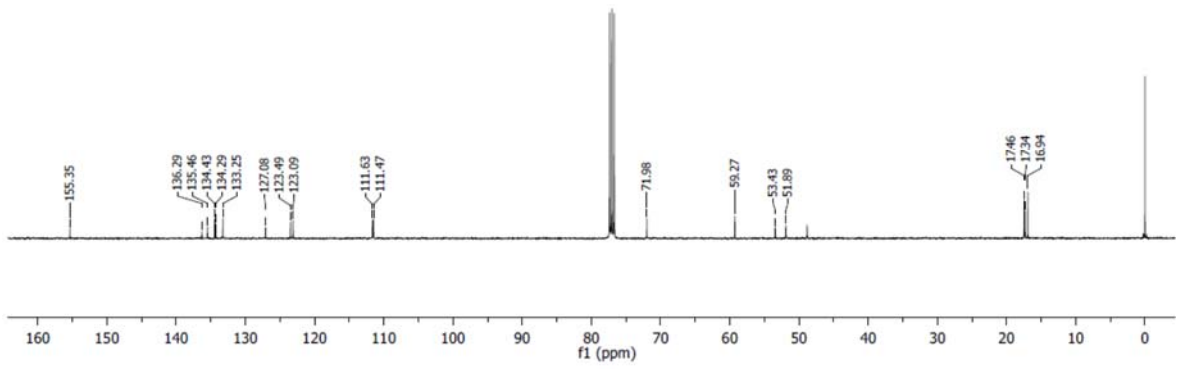
4d bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde 5,6-dimetilbenzimidazole ait C₂ karbon piki 154.2 ppm, benzen grubuna ait aromatik pikler 138.7, 135.0, 133.7, 132.6, 130.1, 124.7, 112.2 ppm'de gözlenmiştir. Benzil karbon pikleri 52.7 ppm'de, benzimidazolün 5,6-konumuna bağlı metil pikleri 21.3 ppm'de ve benzimidazolün 1,3-konumuna bağlı grupların 3,5 konumundaki metil pikleri 20.3 ppm'de gözlenmiştir.

4d bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1410 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir.

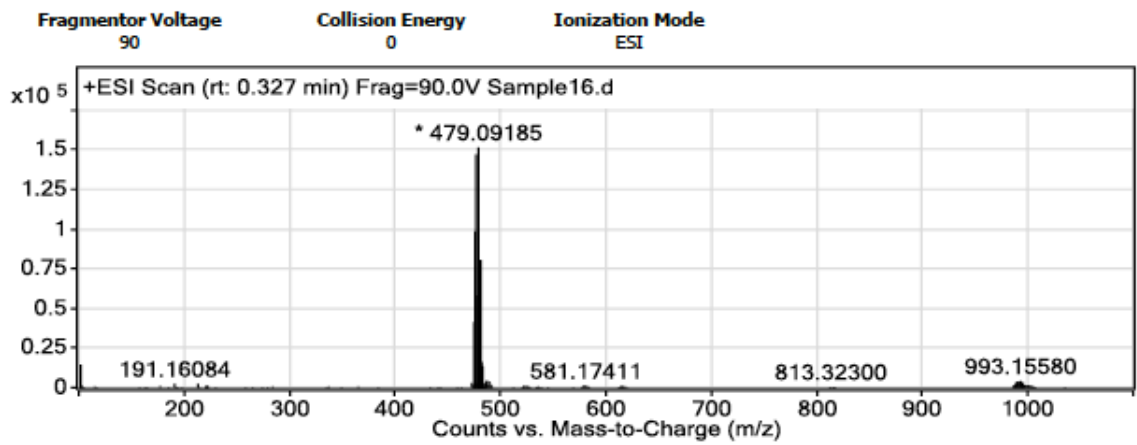
3.3.5 Di- μ -kloro-bis[1-(2-metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden diklorodipalladyum(II)], 4e

Verim % 64, en 292-295 °C, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.52 (d, 2H, Ar-**H**, $J=8$ Hz), 7.16 (d, 2H, Ar-**H**, $J=8$ Hz), 6.92 (d, 2H, Ar-**H**, $J=8$ Hz), 6.39-6.33 (m, 6H, Ar-**H**+ $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 5.30 (s, 4H, NCH_2Ph), 4.25 (t, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $J=4$ Hz), 3.37 (s, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 2.33 (s, 6H, CH_3), 2.27 (s, 12H, CH_3), 2.25 (s, 12H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 155.4 (NCHN), 135.5, 134.4, 134.3, 133.3, 127.1, 123.5, 123.1, 111.6, 111.5 (Ar-C), 72.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 59.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 53.4 (NCH_2Ph), 52.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 17.5, 17.3 ve 17.0 (CH_3). $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{O}_2\text{Pd}_2$ (1024.12g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C: 52.68, H:6.02, N: 5.23; Bulunan C: 52.66, H: 6.05, N: 5.21. $\nu(\text{CN})$: 1397 (cm^{-1}). HRMS (m/z , LCMS-QTOF (ESI)): 993.15580 [$\text{M}-\text{Cl}+2\text{H}$] $^+$, $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{O}_2\text{Pd}_2$ için hesaplanan 993.16991.





User Spectra



Şekil 3.29: 4e Bileşiğine ait ^1H , ^{13}C NMR, FT-IR ve HRMS spektrumları

4e bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde benzen grubuna ait aromatik pikler 7.52 ppm, 7.16 ppm ve 6.92 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir. 6.39-6.33 ppm aralığında aromatik pikler ile $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ grubunun oksijene bağlı metilen pikleri görülmektedir. Benzimidazole bağlı benzil gruplarının metilen pikleri 5.30 ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

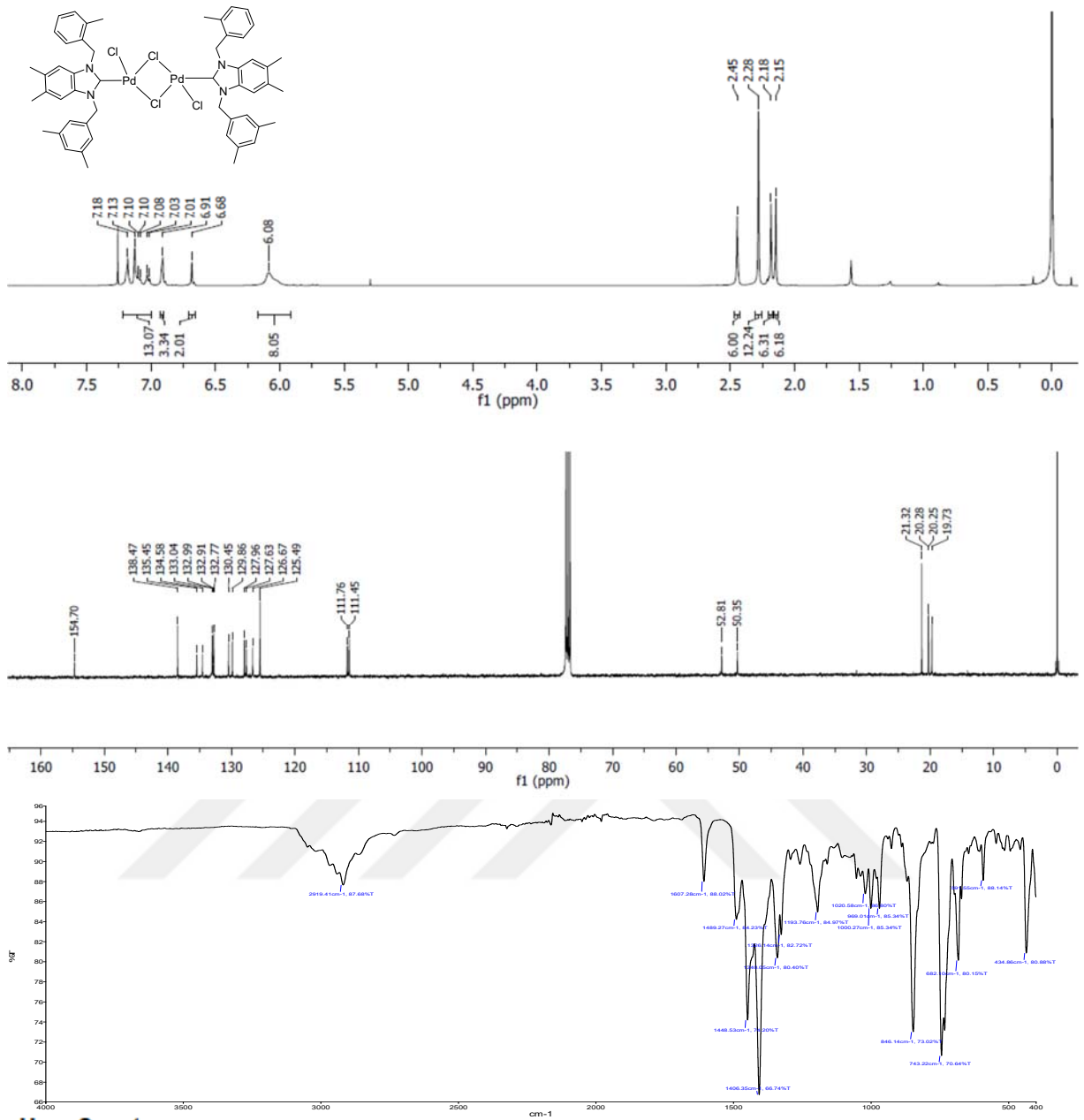
grubunun azota bağlı metilen pikleri 4.25 ppm'de triplet, metoksi grubuna bağlı metil piki 3.37 ppm'de singlet ve aromatik gruplara bağlı metil pikleri 2.33 ppm, 2.27 ppm ve 2.25 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.

4e bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazole ait C_2 karbon piki 155.4 ppm, aromatik pikler 135.5, 134.4, 134.3, 133.3, 127.1, 123.5, 123.1, 111.6, 111.5 ppm'de gözlenmiştir. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ grubunun oksijene bağlı metilen karbon piki 72.0 ppm'de, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ve metil piki 59.3 ppm'de görölmektedir. Benzimidazole bağlı benzil gruplarının metilen pikleri 53.4 ppm'de, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ grubunun azota bağlı metilen pikleri 52.0 ppm'de ve aromatik gruplara bağlı metil pikleri 17.5 ppm, 17.3 ppm ve 17.0 ppm'de gözlenmiştir.

4e bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, C-N bağ titreşim frekansı 1397 cm^{-1} de olduğu görölmüştür.

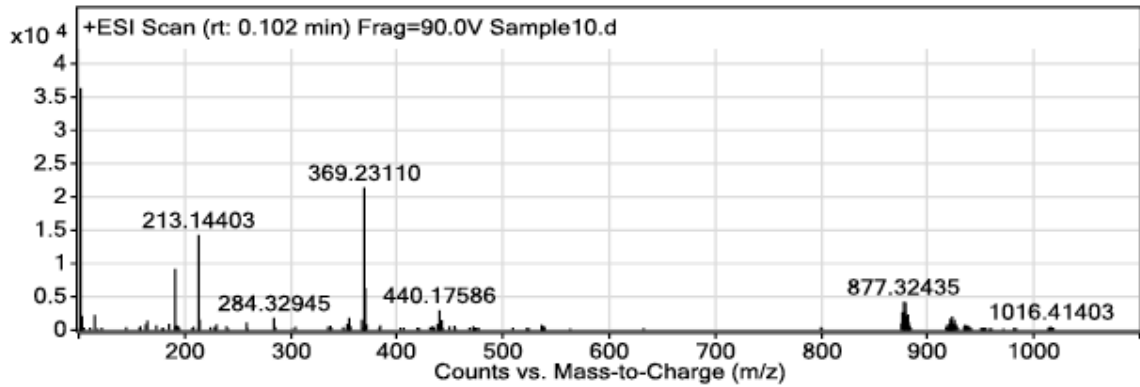
3.3.6 Di- μ -kloro-bis[1-(2-metilbenzil)-3-(3,5-dimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden diklorodipalladyum(II)], 4f

Verim % 72, en: 252-254 °C, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.18-7.01 (m, 13H, Ar-**H**), 6.91 (s, 3H, Ar-**H**), 6.68 (s, 2H, Ar-**H**), 6.08 (s, 2H, N**CH**₂Ph), 2.45 (s, 3H, **CH**₃), 2.28 (s, 12H, **CH**₃), 2.18 (s, 6H, **CH**₃), 2.15 (s, 6H, **CH**₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 154.7 (NCHN), 138.5, 135.5, 134.6, 133.0, 133.0, 132.9, 132.8, 130.5, 129.9, 128.0, 127.6, 126.7, 125.5, 111.8, 111.5 (Ar-**C**), 52.8 ve 50.4 (N**CH**₂Ph), 21.3, 20.3, 20.2 ve 19.7 (**CH**₃). $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Pd}_2$ (1088.13 g/mol): Element Analizi: Hesaplanan C :58.04, H: 5.85, N: 4.92; Bulunan C: 58.01, H: 5.87, N: 4.95. ν_{CN} : $1406\text{ (cm}^{-1}\text{)}$. HRMS (m/z , LCMS-QTOF (ESI)): 1016.41403 $[\text{M}-2\text{Cl}-\text{H}]^+$, $\text{C}_{52}\text{H}_{55}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}_2$ için hesaplanan 1016.18895.



User Spectra

Fragmentor Voltage 90 Collision Energy 0 Ionization Mode ESI

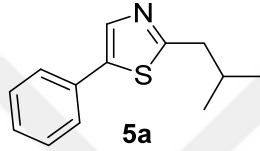
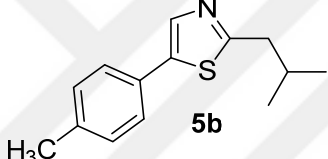
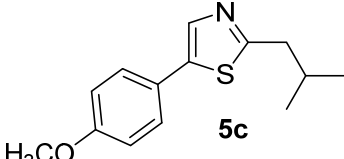
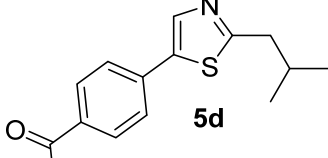
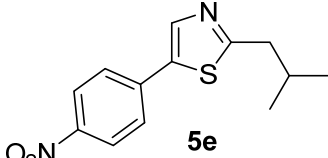


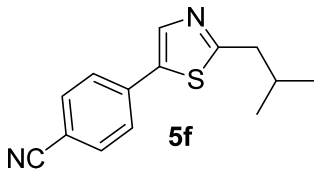
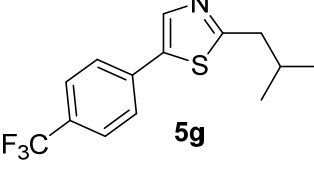
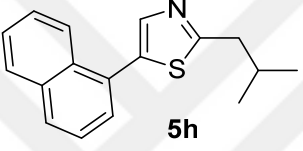
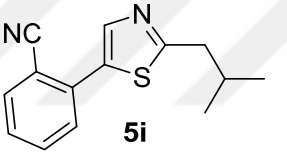
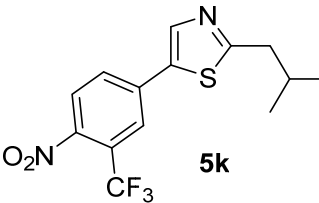
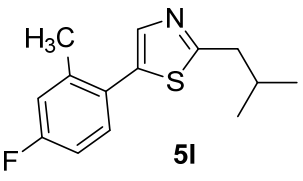
Şekil 3.30: 4f Bileşiğine ait ¹H, ¹³C NMR, FT-IR ve HRMS spektrumları

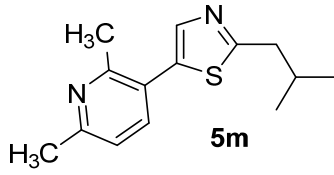
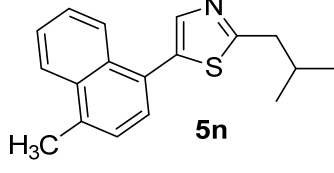
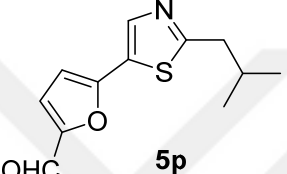
3.4 Köprülü-Dimerik Palladyum NHC Komplekslerinin Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Sentezlenen köprülü-dimerik Pd-NHC komplekslerinin 2-izobütiltiyazolün direkt C5-alkilasyon tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Aşağıda Çizelge 3.1 de tepkimelere ait şartlar ve aril bromürlere göre hesaplanmış tepkime verimleri (%) sunulmuştur.

Çizelge 3.1: Tepkimelere ait şartlar ve aril bromürlere göre hesaplanmış tepkime verimleri

Deney Sıra No	ArX	Katalizör	Saat	Dönüşüm (%)	Verim (%)
1	 5a	4a	1	51	51
2		4b	1	24	24
3		4c	1	11	11
4		4d	1	34	34
5		4e	1	23	23
6		4f	1	41	41
7	 5b	4a	6	84	84
8		4b	6	--	--
9		4c	6	83	83
10		4d	6	--	--
11		4e	6	89	89
12		4f	6	49	49
13	 5c	4a	6	52	52
14		4b	6	88	88
15		4c	6	92	92
16		4d	6	75	75
17		4e	6	78	78
18		4f	6	52	37
19	 5d	4a	1	70	70
20		4b	1	96	96
21		4c	1	37	37
22		4d	1	79	79
23		4e	1	42	42
24		4f	1	91	91
25	 5e	4a	6	100	99
26		4b	6	100	99
27		4c	6	100	99
28		4d	6	100	99
29		4e	6	100	99
30		4f	6	100	99
31		4f	3	100	99
32		4f	1	100	99

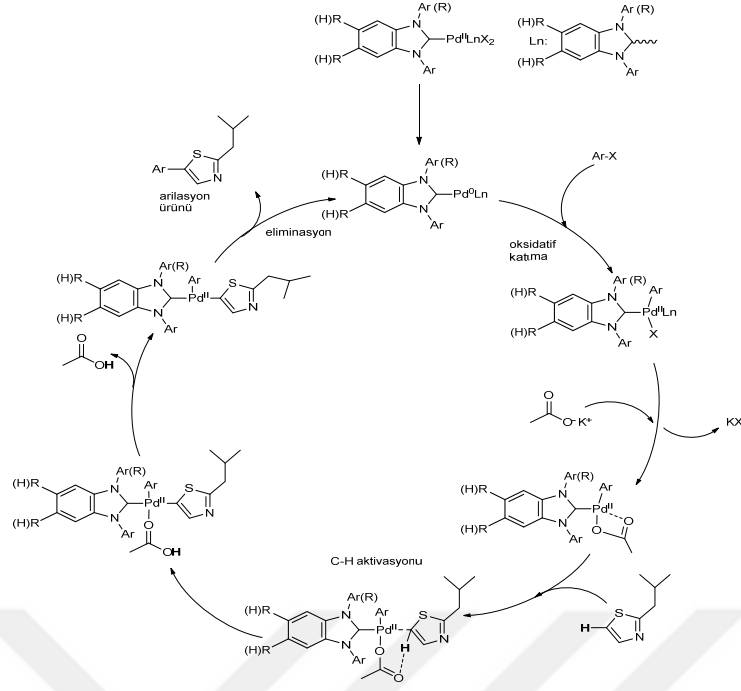
Deney Sıra No	ArX	Katalizör	Saat	Dönüşüm (%)	Verim (%)
33	 5f	4a	6	100	99
34		4b	6	100	99
35		4c	6	100	99
36		4d	6	100	99
37		4e	6	100	99
38		4f	6	100	99
39		4f	3	100	99
40	4f	1	100	99	
41	 5g	4a	6	100	94
42		4b	6	94	92
43		4c	6	94	91
44		4d	6	88	85
45		4e	6	94	83
46		4f	6	97	93
47	 5h	4a	6	100	99
48		4b	6	100	99
49		4c	6	100	99
50		4d	6	100	99
51		4e	6	85	85
52		4f	6	100	99
53	 5i	4a	6	100	99
54		4b	6	89	89
55		4c	6	100	99
56		4d	6	100	99
57		4e	6	100	99
58		4f	6	95	95
59	 5k	4a	6	100	99
60		4b	6	100	99
61		4c	6	95	90
62		4d	6	100	98
63		4e	6	90	88
64		4f	6	100	98
65	 5l	4a	6	69	69
66		4b	6	62	62
67		4c	6	53	53
68		4d	6	55	55
69		4e	6	66	66
70		4f	6	91	70

Deney Sıra No	ArX	Katalizör	Saat	Dönüşüm (%)	Verim (%)
71		4a	6	68	68
72		4b	6	48	48
73		4c	6	87	87
74		4d	6	99	100
75		4e	6	86	86
76		4f	6	98	98
77		4a	6	74	74
78		4b	6	96	96
79		4c	6	95	95
80		4d	6	97	97
81		4e	6	97	65
82		4f	6	97	97
83		4a	6	100	99
84		4b	6	100	99
85		4c	6	100	99
86		4d	6	100	99
87		4e	6	100	99
88		4f	6	100	99

Tepkime koşulları: Pd-NHC (1 mmol), 2-izobütiltiyazol (1 mmol), aril halojenür(1 mmol), potasyum asetat (2 mmol), DMA (2 mL) 120°C sıcaklıkta 1 saat (**5a,5d**), 6 saat(**5b,5c,5e-5p**).

Köprülü-dimerik Pd-NHC kompleks katalizli 2-izobütiltiyazolun direkt C5-alkilasyon tepkimesinde 5-(hetero)aril-2-izobütiltiyazol türevleri yüksek verimler ile sentezlenmiştir.

Katalitik reaksiyonlar incelendiğinde, 2-izobütiltiyazol yapısındaki heteroatomların türü ve konumlarının reaksiyon verimi ve ürün yapısının oluşumunda etkili olduğu görülmektedir. Kükürt atomunun elektronegativitesinin azot atomunun kinden daha düşük olması nedeniyle 2-izobütiltiyazol yapısının 5-konumu üzerindeki elektron yoğunluğu 4-konumuna oranla daha yüksektir. 5-konumunun elekton yoğunluğu katalizörün bu konuma bağlanmasını kolaylaştırmakta ve arilasyonun bu konumdan gerçekleşmesini seçimli olarak sağlamaktadır. Ayrıca 2-izobütiltiyazolün 2-konumunda bulunan izobütil grubu, bu konum için koruma görevi görerek yan ürün oluşumunu engellemekte ve elektron sağlayıcı etkisiyle tiyazol halkası üzerindeki elektron yoğunluğunu arttırarak yine CH aktivasyon basamağının gerçekleşmesine katkı sağlamaktadır.



Şekil 3.31: Köprülü-dimerik Pd-NHC katalizli C-H bağ aktivasyonu için önerilen katalitik çevrim.

Aril halojenürlerin reaksiyon verimleri üzerindeki etkisi incelendiğinde, elektron sağlayıcı grupları taşıyan aril halojenürlerin (metil, metoksi vb.) verimleri azaltıcı etkisi görülürken, elektron çekici grupların (NO_2 , CF_3 vb.) verimleri artırma yönünde etki göstermiştir. R-X bağının kuvveti oksidatif katılımı zorlaştırmaktadır. Ayrıca aril halojenürlerde 2-konumuna bağlı gruplar sterik yönden engel oluşturdukları için yine yükseltgen katılım reaksiyonunu yavaşlatma etkisi göstermektedir. Bu sebeple verimlerde düşüşe neden olmuştur.

Hem katalizör hem de aril halojenür yapısı aynı anda göz önüne alınarak değerlendirildiğinde ise aril halojenür yapısının katalizör yapısından daha etkin bir şekilde verimler üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Bununla beraber tez kapsamında sentezlenen 4b ve 4c kompleksleri diğer komplekslerden daha iyi aktiviteye sahip olduğu görülmüştür.

4.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında altı adet benzimidazol temelli NHC öncülü ve bu öncüllerin altı adet gümüş-NHC ve köprülü dimerik Pd-NHC kompleksleri yüksek verimlerle sentezlenmiş ve kimyasal yapıları değişik spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Sentezlenen köprülü dimerik palladyum-NHC komplekslerinin C-H bağ aktivasyon tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelenmiş ve yüksek verimlerle (hetero)aril sübstitüye tiyazol türevleri sentezlenip karakterize edilmiştir. Sonuç olarak ; dimerik palladyum NHC komplekslerinin bu katalitik tepkimelerde oldukça iyi aktivite gösterdiği ve bu tür tepkimeler için uygun ve oldukça kararlı kompleksler olduğu gözlemlenmiştir.

Ayrıca; bu çalışma kapsamında sentezlenen gümüş ve palladyum NHC komplekslerinin değişik katalitik reaksiyonlardaki (hidrosilasyon, C-C bağ oluşum tepkimeleri) aktiviteleri incelenmektedir. Bununla beraber Ag-NHC ve Pd-NHC komplekslerinin biyolojik aktivite test çalışmaları ileriki dönemlerde gerçekleştirilecektir.

KAYNAKLAR

- Aidouni, A., Demonceau, A. ve Delaude, L. (2006).** Microwave-Assisted Synthesis of N-Heterocyclic Carbene Precursors. *Synlett*, 493-495.
- Albrecht, M. ve Stoeckli-Evans, H. (2005).** Catalytically active palladium pyridylidene complexes: pyridinium ionic liquids as N-heterocyclic carbene precursors. *Chemical Communications Journal*, 4705 – 4707.
- Allen, D. P., Crudden, C. M., Calhoun, L. A. ve Wang, R. (2004).** Irreversible cleavage of a carbene-rhodium bond in Rh-N-heterocyclic carbene complexes: implications for catalysis. *Journal of Organometallic Chemistry*, 689. 3203-3209.
- Altenhoff, G., Goddard, R., Lehmann, C.W., Glorius, F. ve Am, J. (2004).** Sterically Demanding, Bioxazoline-Derived N-Heterocyclic Carbene Ligands with Restricted Flexibility for Catalysis. *Chemical Society*, 126, 15195-15201
- Arduengo, A.J., Harlow, R.L. ve Kline, M. (1991).** A stable crystalline carbene. *Journal of American Chemical Society*. 113, 361–363.
- Arduengo A.J., Krafczyk, R. ve Schmutzler, R. (1999).** Imidazolylidenes, imidazolinyliidenes and imidazolidines. *Tetrahedron*, 55, 14523-14534.
- Arnold, P.L., Pearson, S. (2007).** Abnormal N-heterocyclic carbenes, *Coordination Chemistry Reviews*, 251, 596-609.
- Aumann, R. ve Fischer, E.O. (1981).** Neue Gold-Carben-Komplexe durch Carbenübertragung. *Chem. Ber.*, 114, 1853-1857.
- Baker, M.V., Skelton, B.W., White, A.H. ve Williams, C.C. (2001).** Palladium carbene complexes derived from imidazolium-linked *ortho*-cyclophanes. *Journal of Chemical Society Dalton Trans.*, 111 – 120.
- Bedford, R.B., Cazin, C.S.J. ve Holder, D. (2004).** The development of palladium catalysts for C—C and C—heteroatom bond forming reactions of aryl chloride substrates. *Coordination Chemistry Review*, 248, 2283 – 2321.
- Beller, M., Wu, X.-F., Anbarasan, P. ve Neumann, H. (2010).** From Noble Metal to Nobel Prize: Palladium-Catalyzed Coupling Reactions as Key Methods in Organic Synthesis., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 9047–9050.
- Bonnet, LG; Douthwaite, RE ve Hodgson R. (2003).** Synthesis of Constrained Geometry Chiral Di-N-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Silver(I) and Palladium(II) Complexes. *Organometallics*, 22, 4384-4386.
- Boubakri, L., Dridi, K., Al-Ayed, A.S., Ozdemir, I., Yasar, S. ve Hamdi, N. (2019).** Synthesis of novel Ag(I)-N-heterocyclic carbene complexes soluble in both water and dichloromethane and their antimicrobial studies. *Journal of Coordination Chemistry*, 72, 2080-2090.

- Boubakri, L., Dridi, K., Al-Ayed, A.S., Özdemir, İ., Yasar, S. ve Hamdi, N. (2019).** Preparation and characterization of PEPPSI-palladium N-heterocyclic carbene complexes using benzimidazolium salts catalyzed Suzuki–Miyaura cross coupling reaction and their antitumor and antimicrobial activities. *Journal of Coordination Chemistry*, 72, 516-527.
- Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F.P. ve Bertrand, G. (2000).** Stable carbenes. *Chemical Reviews*, 100, 3992-3997.
- Cabeza, J.A., del Rio, I., Inchez-Vega, G.S. ve Suarez, M. (2006).** Methyl Levamisolium Triflate as a Precursor to a Chiral Bifunctional N-Heterocyclic Carbene-Thiolate Ligand: Palladium(II) Complexes. *Organometallics*, 25, 1831 – 1834.
- Cardenas, D.J. (2003).** Advances in Functional-Group-Tolerant Metal-Catalyzed Alkyl–Alkyl Cross-Coupling Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 384 – 387.
- Cardin, D. J., Doyle, M. J. ve Lappert, M. F. (1972).** Rhodium(I)-catalysed Dismutation of Electron-Rich Olefins: Rhodium(I) Carbene Complexes as Intermediates. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 927-928.
- Casey, C.P. ve Anderson, R.L. (1975).** Thermolysis of (2-oxacyclopentylidene) pentacarbonylchromium(0): evidence against free carbenes in thermal decomposition of metal–carbene complexes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 895-896.
- Cavell, K.J., Ward, B.D., Yasar, S., Kariuki, B. (2011).** Novel quasi-scorpionate ligand structures based on a bis-N-heterocyclic carbene chelate core: synthesis, complexation and catalysis. *Applied Organometallic Chemistry, Wiley-Blackwell*, 25, 374-385.
- Cesar, V., Bellemin-Lapponaz, S. ve Gade, L.H. (2002).** Direct Coupling of Oxazolines and N-Heterocyclic Carbenes: A Modular Approach to a New Class of C–N Donor Ligands for Homogeneous Catalysis. *Organometallics*, 21, 5204 – 5208.
- César, V., Bellemin-Lapponaz, S. ve Gade, L.H. (2004).** Chiral N-heterocyclic carbenes as stereodirecting ligands in asymmetric catalysis. *Chem. Soc. Rev*, 33, 619–636.
- Çetinkaya, E. (1998).** Elektronca zengin olefinler, *Doğa Türk Kimya Derneği*, 12, 31-43.
- Christmann, M. (2005).** New developments in the asymmetric stetter reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 2632–2634.
- Christmann, U. ve Vilar, R. (2005).** Einfach koordinierte Palladiumspezies als Katalysatoren in Kreuzkupplungen. *Angew. Chem.* 117, 370 – 378. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 366 – 374.
- Clement, N.D., Cavell, K.J., Jones, C. ve Elsevier, C.J. (2004).** Oxidative addition of imidazolium salts to Ni(0) and Pd(0): synthesis and structural characterization of unusually stable metal-hydride complexes. *Angew Chem Int Ed Engl.*, 43, 1277-1279.

- Coleman, K.S., Turberville, S., Pascu, S.I. ve Green, M.L.H. (2005).** Synthesis of a new bidentate ferrocenyl N-heterocyclic carbene ligand precursor and the palladium (II) complex trans- PdCl₂(C over cap fc over cap C) , where (C over cap fc over cap C)=1,1 '-di-tert-butyl-3,3'(1,1 '-dimethyleneferrocenyl)-diimidazol-2-ylidene. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 653 – 658.
- Cornils, B., Herrmann, W A., Schlog, R ve Wong, C. (2000).** Catalysis from A to Z. A Concise Encyclopedia, Wiley-VCH, Weinheim Hong C.Y., Kado N., and Overman L. E., 1993. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 1102-1110.
- Coy, E. D., Cuca, L. E. ve Sefkow, M. (2010).** Pd–NHC Catalyzed Biaryl Coupling by Direct C–H Activation. A Novel Strategy for the Synthesis of Dibenzocyclooctane Lignans. *Synth. Commun.*, 41, 41–51.
- Çekirdek, S., Yaşar, S. ve Özdemir, İ. (2014).** Palladium(II)-N-heterocyclic carbene complexes: synthesis, characterization and catalytic application. *Applied Organometallic Chemistry*, 28, 423-431.
- Dastgir, S., Coleman, K.S., Cowley, A.R. ve Green, M.L.H. (2006).** A Stable Crystalline Imino-N-Heterocyclic Carbene Ligand and Its Corresponding Palladium(II) and Rhodium(I) Complexes. *Organometallics*, 25, 300 – 306.
- Daugulis, O., Roane, J. ve Tran, L. D. Bidentate, (2015).** Monoanionic Auxiliary-Directed Functionalization of Carbon–Hydrogen Bonds. *Acc. Chem. Res.*, 48, 1053–1064.
- Deprez, N. R., Kalyani, D., Krause, A. ve Sanford, M. S (2006).** Room Temperature Palladium-Catalyzed 2-Arylation of Indoles. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 4972–4973
- Diederich, F. ve Stang. P.J. (2004).** Metal-catalyzed cross-coupling reactions, 2nd ed. (Eds.: A. de Meijere, F. Diederich), *Wiley, New York*,
- de Frémont, P., Scott, N.M., Stevens, E.D., Amnial, T., Lightbody, O.C., MacDonald, C.L.B., Clyburne, J.A.C. ve Nolan, S.P. (2005).** Synthesis of Well-Defined N-Heterocyclic Carbene Silver(I) Complexes. *Organometallics*, 24, 6301-6309.
- Diez-Gonzalez, S., Marion N., ve Nolan, S. (2009).** N-heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis. *Chem. Rev.*, 109, 3612–3676.
- Dogan, O., Gurbuz, N., Özdemir, I. ve Çetinkaya, B. (2008).** Palladium N-Heterocyclic-Carbene-Catalyzed ortho-Arylation of Benzaldehyde Derivatives. *Heteroat. Chem.* 19, 569–574.
- Fischer, E.O. ve Beck, H.J. (1970).** Transfer of Methoxyphenylcarbene Ligands from Molybdenum to Iron and Nickel. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9, 72-73.
- Enders, D. ve Gielen, H. (2001).** Synthesis of chiral triazolinylidene and imidazolinylidene transition metal complexes and first application in asymmetric catalysis. *Journal of Organometallic Chemistry*, 617–618.

- Enders, D. ve Balensiefer, T. (2004).** Nucleophilic carbenes in asymmetric organocatalysis *Acc. Chem. Res.*, 37, 534–541.
- Enders, D., Niemeier, O. ve Henseler, A. (2007).** Organocatalysis by N-heterocyclic carbenes, *Chem. Rev.*, 107, 5606–5655.
- Frey, G.D., SchTtz, J., Herdtweck, E. ve Herrmann, W.A. (2005).** Synthesis and Characterization of N-Heterocyclic Carbene Phospha-Palladacycles and Their Properties in Heck Catalysis. *Organometallics*, 24, 4416 – 4426.
- Gandeepan, P., Müller, T., Zell, D., Cera, G., Warratz, S. ve Ackermann, L. (2019).** 3d Transition Metals for C–H Activation. *Chem. Rev.*, 119, 2192–2452.
- Gardiner, M.G., Herrmann, W.A., Reisinger, C.P., Schwarz, J.ve Spiegler, M. (1999).** Dicationic chelating N-heterocyclic carbene complexes of palladium: new catalysts for the copolymerisation of C₂H₄ and CO. *Journal of Organometallic Chemistry*, 572, 239 – 247.
- Garrison, J.C., Youngs, W.J. (2005).** Ag(I) N-heterocyclic carbene complexes: synthesis, structure, and application *Chem. Rev.*, 105, 3978–4008.
- Gensch, T., Hopkinson, M., Glorius, F., Wencel-Delord, J. Mild, (2016).** Metal-Catalyzed C–H Activation: Examples and Concepts. *Chem. Soc. Rev.*, 45, 2900–2936.
- Georgios, C. ve Grubbs, R.H. (2010).** Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts. *Chem. Rev.*, 110, 1746-1787.
- Ghosh, D. ve Lee, H. M. (2012).** Efficient Pd-Catalyzed Direct Arylations of Heterocycles with Unreactive and Hindered Aryl Chlorides. *Org. Lett.* 14, 5534–5537.
- Glorius, F., Altenhoff, G., Goddard, R. ve Lehmann, C.W. (2002).** Oxazolines as chiral building blocks for imidazolium salts and N-heterocyclic carbene ligands. *Chemical Communications Journal*, 2704-2705.
- Gomberg, M. (1900).** An Instance of Trivalent Carbon: Triphenylmethyl. *Journal of American Chemical Society*. 22, 757-771.
- Grasa, G.A., Viciu, M.S., Huang, J., Zhang, C., Trudell, M.L. ve Nolan, S.P. (2002).** Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions Mediated by Palladium/Imidazolium Salt Systems. *Organometallics*, 21, 2866 – 2873.
- Green, J.C., Herbert, B.J. ve Lonsdale, R. (2005).** Oxidative addition of aryl chlorides to palladium N-heterocyclic carbene complexes and their role in catalytic arylamination. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 6054 – 6067.

- Grubbs, R.H. (2007).** Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture 2005), *Adv. Synth. Catal.*, 349, 34–40.
- Gstöttmayr, W.K., Böhm, V.P.W., Herdtweck, E., Grosche, M. ve Herrmann, W.A. (2002).** Ein definierter N-heterocyclischer Carbenkomplex für die Palladium-katalysierte Suzuki-Kreuzkupplung von Chlorarenen bei Raumtemperatur. *Angew. Chem.* 2002, 114, 1421 – 1423; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 1363 – 1365.
- Gürbüz, N., Özdemir, I. ve Çetinkaya, B. (2005).** Selective Palladium-Catalyzed Arylation(s) of Benzaldehyde Derivatives by N-Heterocarbene Ligands. *Tetrahedron Lett.*, 46, 2273–2277.
- Hackenberg, F., Üllrich-Bunz, H., Smith, R., Streciwilk, W., Zhu, X. ve Tacke M (2013).** Novel Ruthenium(II) and Gold(I) NHC Complexes: Synthesis, Characterization, and Evaluation of Their Anticancer Properties. *Organometallics*, 32, 5551–5560.
- Hahn F.E, Paas M., Le Van D, Lugger T. (2003).** Simple Access to unsymmetrically substituted, saturated N-heterocyclic carbenes. *Angew Chem Int Edit.*, 42, 5243-5246.
- Hahn, F.E., Le Van, D., Paas, M. ve Fröhlich, R. (2006).** Unsymmetrically *N,N'*-substituted saturated carbenes: synthesis, reactivity and preparation of a rhodium(i) carbene complex. *Dalton Trans*, 860-864.
- Hahn, F.E. ve Jahnke, M.C. (2008).** Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 3122-3172.
- Harvey, J.N., Aschi, M., Schwarz, H. ve Koch, W. (1998).** The singlet and triplet states of phenyl cation. A hybrid approach for locating minimum energy crossing points between non-interacting potential energy surfaces, *Theor. Chem. Acc*, 99, 95-99.
- Herrmann, W.A., Reisinger, C.P. ve Spiegler, M. (1998).** Chelating *N*-heterocyclic carbene ligands in palladium-catalyzed heck-type reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 557, 93 – 96.
- Herrmann, W.A., Schwarz, J., Gardiner, M.G. ve Spiegler, M. (1999).** Homoleptic chelating *N*-heterocyclic carbene complexes of palladium and nickel. *Journal of Organometallic Chemistry*, 575, 80 – 86.
- Herrmann, W.A. (2002).** N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 1290-1309.
- Herrmann, W. A., Schütz, J., Frey, G.D. ve Herdtweck, E. (2006).** N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Structures, and Electronic Ligand Properties, *Organometallics*, 25, 2437-2448.
- Hintermann, L. (2007).** Expedient syntheses of the N-heterocyclic carbene precursor imidazolium salts IPr.HCl, IMes.HCl and IXy.HCl. *Beilstein J. Org. Chem.*, 28, 3-22.

- Huynh, H.V., Han, Y., Ho, J.H.H ve Tan, G.K. (2006).** Palladium(II) Complexes of a Sterically Bulky, Benzannulated N-Heterocyclic Carbene with Unusual Intramolecular C–H···Pd and Ccarbene···Br Interactions and Their Catalytic Activities. *Organometallics*, 25, 3267 – 3274.
- Huynh, H. V. (2017).** The Organometallic Chemistry of N-Heterocyclic Carbenes, 1st ed.; *John Wiley & Sons: Hoboken*,
- Igau, A., Grutzmacher, H., Baceiredo, A. ve Bertrand, G. (1988).** Analogous α,α' -Bis-Carbenoid, Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable λ^3 -Phosphinocarbene- λ^5 -Phosphaacetylene. *Journal of the American Chemical Society*, 110, 6463-6466.
- Igau, A., Baceiredo, G. ve Trinquier, G. (1989).** Bertrand, [Bis(diisopropylamino)phosphino]trimethylsilylcarbene: A Stable Nucleophilic Carbene. *Angew. Chem*, 101, 617–618.
- Iglesias, M., Beetstra, D.J., Li-Ling, J.C., Stasch, A., Coles, S., Male, L., Hursthouse, M.B., Cavell, K.J., Dervisi, A. ve Fallis, I.A. (2008).** Novel Expanded Ring N-Heterocyclic Carbenes: Free Carbenes, Silver Complexes, And Structures. *Organometallics*, 27, 13, 3279–3289.
- Izquierdo, F., Corpet, M. ve Nolan, S. P. (2015).** The Suzuki–Miyaura Reaction Performed Using a Palladium–N-HeterocyclicCarbene Catalyst and a Weak Inorganic Base, *Eur. J. Org. Chem.*, 9, 1920-1924.
- Jacobsen, H., Correa, A., Poater, A., Costabile, C. ve Cavallo, L. (2009).** Understanding the M (NHC)(NHC= N-Heterocyclic Carbene) Bond. *Coord. Chem. Rev.*, 253, 687–703.
- Jafarpour, L., Stevens, E.D. ve Nolan, S.P. (2000).** A sterically demanding nucleophilic carbene: 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene): thermochemistry and catalytic application in olefin metathesis. *Journal of Organometallic Chemistry*, 606, 49-54.
- Kaloğlu, N., Kaloğlu, M., Tahir, M.N., Arıcı, C. Bruneau, C., Doucet, H., Dixneuf, P.H., Çetinkaya, B. ve Özdemir, İ. (2017).** Synthesis of N-heterocyclic carbene-palladium-PEPPSI complexes and their catalytic activity in the direct C-H bond activation, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1-9.
- Kalyani, D., Deprez, N. R., Desai, L. V. ve Sanford, M. S. (2005).** Oxidative C-H Activation/CC Bond Forming Reactions: Synthetic Scope and Mechanistic Insights, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 7330-7331.
- Karaca, E.Ö., Akkoç, M., Tahir, M.N., Arıcı, C., İmik, F., Gürbüz, N., Yaşar, S. ve Özdemir, İ. (2017).** A novel ditopic ring-expanded N-heterocyclic carbene ligand-assisted Suzuki-Miyaura coupling reaction in aqueous media, *Tetrahedron Letters*, 58, 3529-3532.
- Kelly, R. A., Clavier, H., Giudice, S., Scott, N.M., Stevens, E. D., Bordner, J., Samardjiev, I., Hoff, C.D., Cavallo, L. ve Nolan, S. P. (2008).** Determination of N-

Heterocyclic Carbene (NHC) Steric and Electronic Parameters Using the [(NHC)Ir(CO)2Cl] System. *Organometallics*, 27, 202–210.

Kimse, W. (1964). *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York & London.

Köhler, K., Eichhorn, J., Meyer, F. ve Vidovic, D. (2003). Dicopper(I) Oxalate Complexes Stabilized by Lewis Bases: Potential Precursors for Copper Deposition. *Organometallics*, 22, 4426–4432.

Kremzow, D., Seidel, G., Lehmann, C.W. ve FTrstner, A. (2005). Diaminocarbene- and Fischer-Carbene Complexes of Palladium and Nickel by Oxidative Insertion: Preparation, Structure, and Catalytic Activity. *Chem. Eur. Journal*, 11, 1833 – 1853.

Kuhn, N. ve Kratz, T. (1993). Synthesis of imidazol-2-ylidenes by reduction of imidazole-2-(3H)-thiones. *Synthesis*, 561–562.

Lane, B. S., Brown, M. A. ve Sames, D. (2005). Direct Palladium- Catalyzed C-2 and C-3 Arylation of Indoles: a Mechanistic Rationale for Regioselectivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 8050–8057.

Lebel, H., Janes, M.K., Charette, A.B. ve Nolan, S.P. (2004). Structure and Reactivity of “Unusual” N-Heterocyclic Carbene (NHC) Palladium Complexes Synthesized from Imidazolium Salts. *J. Am. Chem.Soc.*, 126, 5046 – 5047.

Lee, H.M., Chiu, P.L. ve Zeng, J.Y. (2004). A convenient synthesis of phosphine-functionalized N-heterocyclic carbene ligand precursors, structural characterization of their palladium complexes and catalytic application in Suzuki coupling reaction. *Inorg. Chim. Acta*, 357, 4313– 4321.

Liu, S.T. ve Reddy, R. (1999). Carbene transfer reactions between transition-metal ions. *Chem. Soc. Rev.*, 28, 315–322.

Loch, J.A., Albrecht, M., Peris, E., Mata, J., Faller, J.W. ve Crabtree, R.H. (2002). Palladium Complexes with Tridentate Pincer Bis-Carbene Ligands as Efficient Catalysts for C–C Coupling *Organometallics*, 21, 700–706.

Luh, T.Y., Leung, M.K. ve Wong, K.T. (2000). Transition Metal-Catalyzed Activation of Aliphatic C–X Bonds in Carbon–Carbon Bond Formation. *Chem. Rev.*, 100, 3187–3204.

Iyer, S. ve Jayanthi, A. (2003). Saturated N-heterocyclic carbene oxime and amine palladacycle catalysis of the Mizoroki-Heck and the Suzuki reactions. *Synlett* 1125–1128. For the preparation of the NHC-palladacycles, see K. Hiraki, M. Onishi, K. Sewaki, K. Sugino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 2548–2550.

Hiraki, K., Onishi, M., Sewaki, K. ve Sugino, K. (1978). For the preparation of the NHC-palladacycles, see *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 2548–2550.

Magill, A.M., McGuinness, D.S., Cavell, K.J., Britovsek, G.J.P., Gibson, V.C., White, A.J.P., Williams, D.J.A. H. White, A.H. ve Skelton, B.W. (2001). Palladium(II)

- complexes containing mono-, bi- and tridentate carbene ligands. Synthesis, characterisation and application as catalysts in C-C coupling reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 546 – 560.
- Marion, N., Díez-González, S. ve Nolan, S.P. (2007).** N-heterocyclic carbenes as organocatalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (17), 2988–3000.
- Martin, A. R., Chartoire, A., Slawin, A. M. Z. ve Nolan, S. P. (2012).** Extending the Utility of Pd(NHC)(cinnamyl)Cl Precatalysts: Direct Arylation of Heterocycles. *Beilstein J. Org. Chem.*, 8, 1637–1643.
- Michalek, F., Madge, D., Rühle, J. ve Bannwarth, W. (2006).** The activity of covalently immobilized Grubbs–Hoveyda type catalyst is highly dependent on the nature of the support material, *J. Org. Chem.*, 691, 5172-5180.
- Monteiro, D.C., Philips, R.M., Crossley, B.D., Fielden, J. ve Willans, C.E. (2012).** Enhanced cytotoxicity of silver complexes bearing bidentate N-heterocyclic carbeneligands. *Dalton Trans.*, 41, 3720-3725
- Nahra, F., Gómez-Herrera, A. ve Catherine S. J.(2017).** Copper(i)–NHC complexes as NHC transfer agents. *Dalton Trans.*, 46, 628-631
- Nair, V., Bindu, S. ve Sreekumar, V. (2004).** Two unprecedented multicomponent reactions involving N-heterocyclic carbenes, activated acetylenes, and aldehydes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 5130–5135.
- Nair, V., Vellalath, S., ve Babu, B.P. (2008).** Recent advances in carbon–carbon bond-forming reactions involving homoenolates generated by NHC catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 37, 2691–2698.
- Navarro, O. ve Nolan, S.P. (2006).** Large-scale one-pot synthesis of N-heterocyclic carbene-Pd (allyl) Cl complexes. *Synthesis*. 366 – 367.
- Negishi, E. ve A De Meijere. (2002).** Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis (Ed.: E. Negishi), *Wiley, New York*,
- Nolan, S. P. (2006).** N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis, 1st ed.; *Wiley: New York*,
- O’Brien, C.J., Kantchev, E.A.B., Valente, C., Hadei, N., Chass, G.A., Lough, A., Hopkinson, A.C. ve Organ, M.G. (2006).** Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd–NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki–Miyaura Reaction. *Chem. Eur. J.*, 12, 4743 – 4748.
- Öfele, K. (1968).** 1,3-Dimethyl-4-imidazolidinyliden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex, *Journal of Organometallic Chemistry*, 12, 42-44.
- Özdemir, İ., Alıcı, B., Gurbuz, N., Çetinkaya, E. ve Çetinkaya, B. (2004).** In-situ generated palladium catalysts bearing 1,3-dialkylperimidi2-yline ligands for Suzuki reactions of aryl chlorides, *J. Mol. Catal., A.*, 217, 37-40.

- Özdemir, İ., Demir, S., Gök, Y., Çetinkaya, E. ve Çetinkaya, B. (2004).** Synthesis of novel palladium–carbene complexes as efficient catalysts for amination of aryl chlorides in ionic liquid, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 222, 97-102.
- Özdemir, İ., Yasar, S., Demir, S. ve Çetinkaya, B. (2005).** Suzuki reaction of aryl chlorides using saturated N-heterocarbene ligands, *Heteroatom Chem.*, 16, 557-561.
- Özdemir, İ., Gurbuz, N., Gök, Y., Çetinkaya, E. ve Çetinkaya, B. (2005).** Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction of aryl chlorides in aqueous media using tetrahydrodiazepinium salts as carbene ligands, *Synlett*, 15, 2394-2396.
- Özdemir, I., Demir, S. ve Çetinkaya, B. (2005).** Use of Tetrahydropyrimidinium Salts for Highly Efficient Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Aryl Bromides and Chlorides. *Tetrahedron*, 61, 9791–9798.
- Özdemir, I., Gok, Y., Ozeroglu, O., Kaloglu, M., Doucet, H. ve Bruneau, C. (2010).** N-Heterocyclic Carbenes: Useful Ligands for the Palladium-Catalysed Direct C5 Arylation of Heteroaromatics with Aryl Bromides or Electron-Deficient Aryl Chlorides. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1798–1805.
- Randell, K., Stanford, M.J. ve Rourke, J. P. (2006).** N-heterocyclic carbenes: Reaction to give anilines. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, 3411 – 3415.
- Santini, C., Pellei, M., Gandin, V., Porchia, M., Tisato, F. ve Marzano, C. (2014).** Advances in copper complexes as anticancer agents. *Chem Rev.*, 114(1), 815-62
- Schoenfelder, D., Nuyken, O. ve Weberskirch, R. (2005).** Heck and Suzuki coupling reactions in water using poly(2-oxazoline)s functionalized with palladium carbene complexes as soluble, amphiphilic polymer supports. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 4648 – 4655.
- Scott, N. M. ve Nolan, S. P. (2005).** Stabilization of Organometallic Species Achieved by the Use of N-Heterocyclic Carbene (NHC). Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1815–1828.
- Selvakumar, K., Zapf, A., Spannenberg, A. ve Beller, M. (2002).** Efficient synthesis of alpha-aryl esters by room-temperature palladium-catalyzed coupling of aryl halides with ester enolates. *Chem. Eur. J.*, 8, 3901 – 3906.
- Staudinger, H. ve Kupfer, O. (1912).** Über Reaktionen des Methylens. III. *Diazomethan Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. 45, 501-504.
- Stollenz, M., Fischer, S., Gehring, H., Resch, S.G., Dechert, S., Grobe, C. ve Meyer, F. (2016).** Molecular dicopper(I) oxalate stabilized by two N-heterocyclic carbenes: A potential precursor for copper deposition. *J. Organomet, Chem.*, 821, 106-111.
- Touj, N., Al Nasr, I.S., Koko, W.S., Khan, T.A., Özdemir, I., Yasar, S., Mansour, L., Alresheedi, F. ve Hamdi, N. (2020)** Anticancer, antimicrobial and antiparasitical

activities of copper(I) complexes based on N-heterocyclic carbene (NHC) ligands bearing aryl substituents, *Journal of Coordination Chemistry*, 73, 2889-2905.

Toure, B. B., Lane, B. S. ve Sames, D. (2006). Catalytic C-H Arylation of SEM-Protected Azoles with Palladium Complexes of NHCs and Phosphines. *Org. Lett.*, 8, 1979–1982.

Trose, M., Nahra, F., Poater, A., Cordes, D.B., Slawin, A.MZ., Cavallo, L. ve Cazin, C.S.J. (2017). Investigating the Structure and Reactivity of Azolyl-Based Copper(I)–NHC Complexes: The Role of the Anionic Ligand. *ACS Catal.* 7, 8176-8183.

Viciu, M.S., Kissling, R.M., Stevens, E.D. ve Nolan, S.P. (2002). An Air-Stable Palladium/N-Heterocyclic Carbene Complex and Its Reactivity in Aryl Amination. *Org. Lett.*, 4, 2229 – 2231.

Viciu, M.S., Germaneau, R.F., Navarro-Fernandez, O., Stevens, E.D. ve Nolan, S.P. (2002). Activation and Reactivity of (NHC)Pd(allyl)Cl (NHC = N-Heterocyclic Carbene) Complexes in Cross-Coupling Reactions. *Organometallics*, 21, 5470 – 5472.

Viciu, W.S., Stevens, E.D., Petersen, J.L. ve Nolan, S.P. (2004). N-Heterocyclic Carbene Palladium Complexes Bearing Carboxylate Ligands and Their Catalytic Activity in the Hydroarylation of Alkynes. *Organometallics*, 23, 3752 – 3755.

Wang, H.M.J. ve Lin, I.J.B. (1998). Facile Synthesis of Silver(I)–Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents. *Organometallics*, 17, 972-975.

Wanzlick, H. ve Schönherr, H. (1968). Passivation of raney nickel by nitriles – Hydrogenation in acid solutions, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 80, 141-142.

Yaşar, S., Özcan, E.Ö., Gürbüz, N., Çetinkaya, B. ve Özdemir, İ. (2010). Palladium-catalyzed Heck coupling reaction of aryl bromides in aqueous media using tetrahydropyrimidinium salts as carbene ligands, *Molecules*, 15, 649-659.

Yaşar, Ş., Kul Köprülü, T., Tekin, Ş., Yaşar, S. (2018). Synthesis, characterisation and cytotoxic properties of N-heterocyclic carbene silver(I) complexes, *Inorg. Chimica Acta*, 479, 17-23.

Yu, J. Q. (2015). Science of Synthesis: Catalytic Transformations via C–H Activation, 1st ed.; *Thieme: Stuttgart*.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Tuba FIRAT

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Fen Edebiyat Fakültesi / Kimya	İnönü Üniversitesi	2005
Y. Lisans	Fen Edebiyat Fakültesi / Kimya	İnönü Üniversitesi	2022