

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

[1-(*N*-METİLF TALİMİT)-3-ALKİL BENZİMİDAZOL-2-İLİDEN] GÜMÜŞ VE PALLADYUM KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

ALİ KAZANCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

OCAK
2019



Ailem'e

Tezin Başlığı : [1-(*N*-metilftalimit)-3-alkilbenzimidazol-2-iliden] Gümüş ve Palladyum Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri

Tezi Hazırlayan : Ali KAZANCI

Sınav Tarihi : 29.01.2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Ana Bilim Dalında

Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yetkin GÖK

İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Beyhan YİĞİT

Adıyaman Üniversitesi

Doç. Dr. Ülkü YILMAZ

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

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

Ali KAZANCI



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

[1-(*N*-metilftalimit)-3-alkilbenzimidazol-2-iliden] Gümüş ve Palladyum
Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri

Ali KAZANCI

xxi+ 90

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ana Bilim Dalı

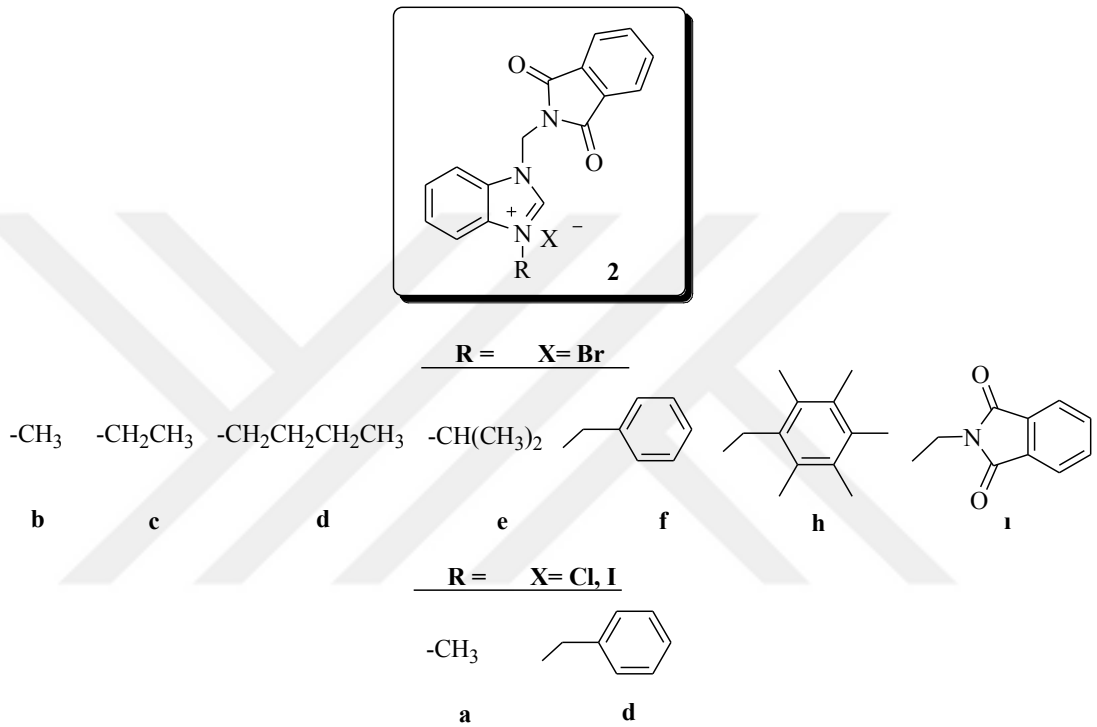
Danışman: Prof. Dr.Yetkin GÖK

N-heterosiklik karben (NHC) öncüleri ve bunların geçiş metali kompleksleri büyük dikkat çekmektedir ve katalizör olarak kullanımları ile ilgili çalışmaların sayısı giderek artmaktadır. Bu bağlamda geliştirilen bazı katalizörler endüstriyel ölçekte kullanılmaktadır. Sentetik metotlar arasında, palladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları, organik kimyacıların hedeflenen amaçta ve ılımlı koşullarda C-C bağ oluşumunu sağlayan en yararlı ve en önemli metotlardan biridir. Son 15 yıldır, Pd temelli NHC komplekslerinin çapraz eşleşme tepkimelerindeki dönüşümlerin yüksek olması, ligant olarak fosfinlerin yerine NHC'lerin tercih edilmesine sebep olmuştur. Pd-NHC kompleksleri güçlü Pd-C bağı, düşük ligand/Pd oranı içerir ve yüksek sıcaklıklarda bile aktif türlerin yüksek kararlılıklarına katkı sağlar. Ayrıca, son yıllarda yeni bir yaklaşım ile metal komplekslerindeki merkez metaline NHC ligandına ilaveten ikinci bir ligand

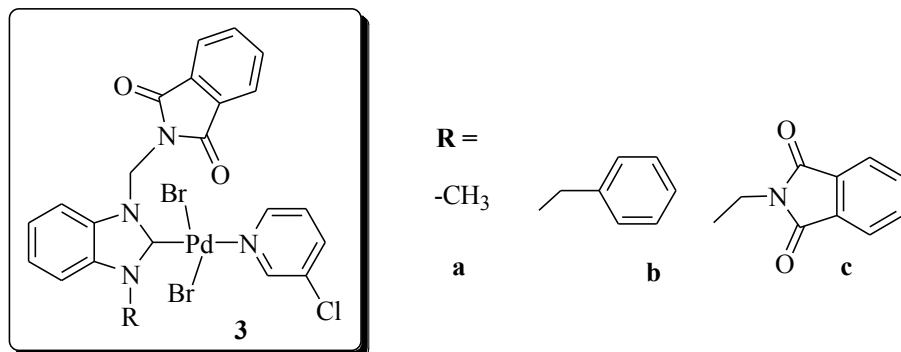
bağlanmaktadır. Böylece yeni komplekslerin daha kararlı, etkin ve seçici olması sağlanmıştır.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar altı başlık altında özetlenebilir:

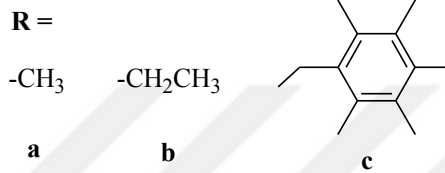
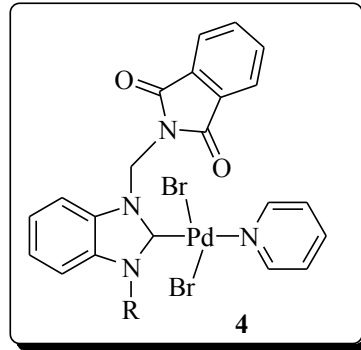
1) Yapılan çalışmada karben öncülü olarak *N*-metilftalimit süstitüentli benzimidazolyum bromür ve benzimidazolyum klorür (**2a-i**) sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



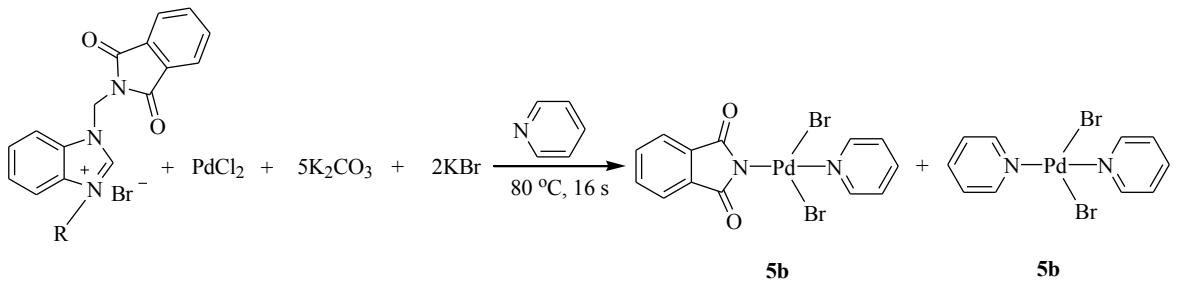
2) Sentezlenen benzimidazolyum tuzları Pd(OAc)₂ ile 3-klorpiridin içinde etkileştirilerek NHC-Pd(II)-3-klorpiridin kompleksleri (**3a-c**) elde edilmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



3) Sentezlenen benzimidazolyum tuzları PdCl₂ ile piridin içinde etkileştirilerek NHC-Pd(II)-piridin kompleksleri (**4a-c**) elde edilmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

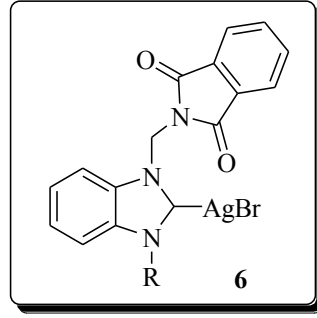


4) Bütıl, izopropıl, benzıl ve ftalimit sübstıtüyenti içeren benzimidazolyum tuzları PdCl₂ ile piridin içinde etkileştirildiğinde beklenen NHC-Pd-Piridin kompleksi yerine ftalimido-PdBr₂-piridin (**5a**) veya piridin-PdBr₂-piridin (**5b**) koordine kompleksleri elde edilmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



R: Bütıl, izopropıl, benzıl, *N*-metılftalimit

5) Sentezlenen benzimidazolyum tuzları diklorometan içerisinde Ag₂O ile etkileştirilerek Ag(I)NHC kompleksleri (**6a-g**) elde edilmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



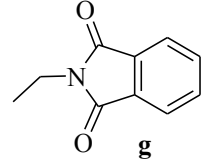
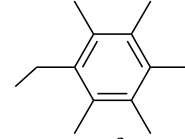
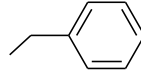
R =

-CH₃

-CH₂CH₃

-CH₂CH₂CH₂CH₃

-CH(CH₃)₂



a

b

c

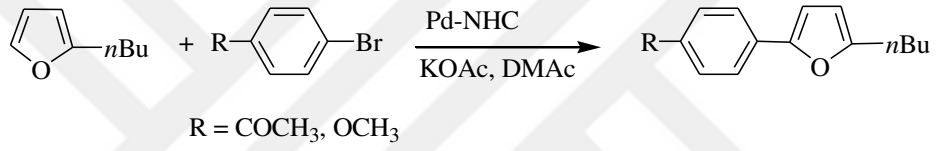
d

e

f

g

6) (NHC)Pd(II)X₂ komplekslerinin (**3**, **4**) direkt arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



ANAHTAR KELİMELER: N-heterosiklik karben; Benzimidazol; NHC-Pd(II)-pridin (PEPPSI) kompleksleri; Arilasyon reaksiyonu.

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

[1- (*N*-methylphthalimide)-3-alkylbenzimidazol-2-ylidene] Synthesis and Properties of Silver and Palladium Complexes.

Ali KAZANCI

xxi + 90

İnönü University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

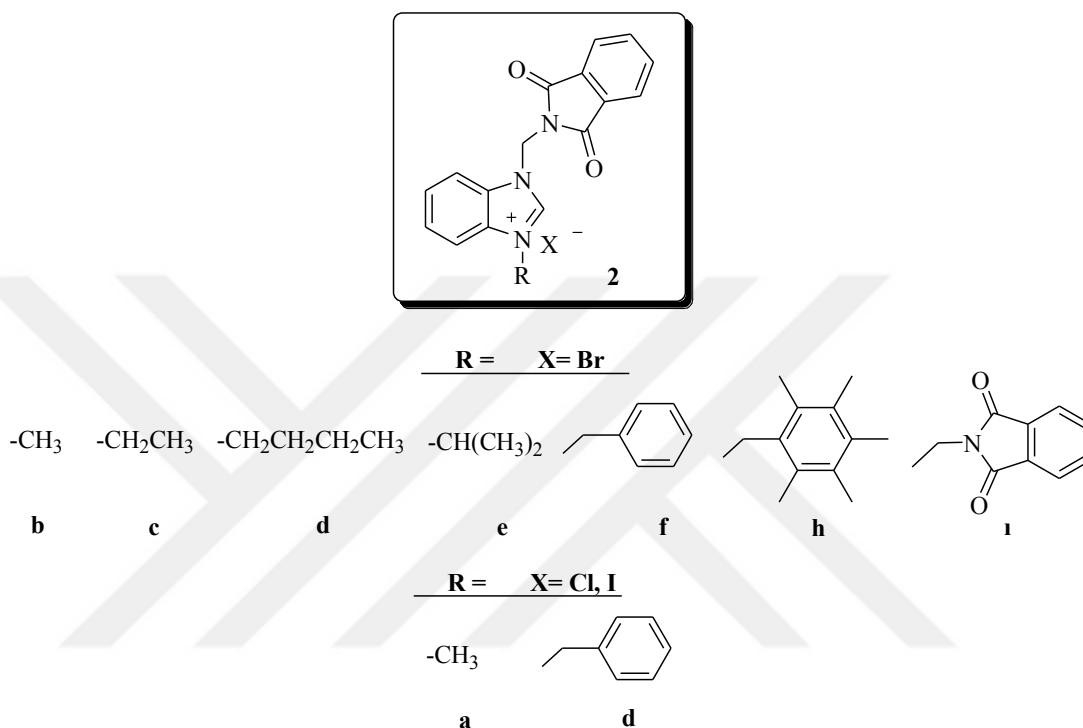
Chemistry Department

Supervisor: Prof. Dr.Yetkin Gök

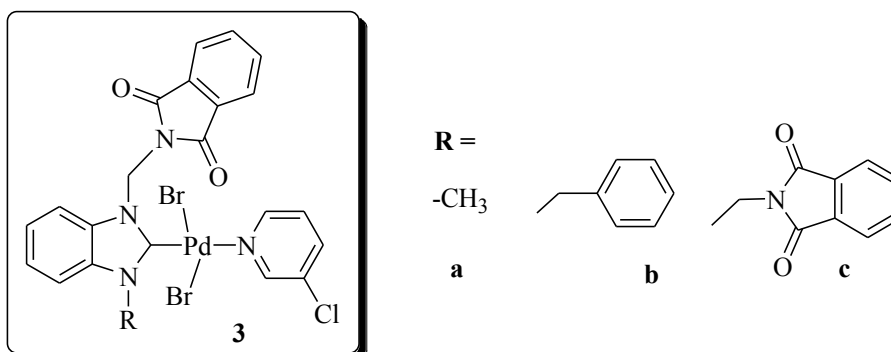
The *N*-heterocyclic carbene (NHC) precursors and their transition metal complexes are draw great attention and the number of studies on their use as catalyst increases. Some of the catalysts developed in this regard have been used on an industrial scale. Among the synthetic methods, palladium-catalyzed cross-coupling reactions are one of the most useful and most important methods for organic chemists to achieve C-C bonding at the intended aim and in moderate conditions. Over the last 15 years, the Pd-based NHC complexes have the high conversion in cross-coupling reactions and led to the choice of NHCs instead of phosphines as ligands. The Pd-NHC complexes contain a strong Pd-C bond, low ligand / Pd ratio and contribute to the high stability of the active species, even at high temperatures. In addition, a new approach to the metal center in the metal-NHC complexes in recent years has been developed to link a second ligand with the NHC ligand. Thus, the new complexes are more stable, effective and selective.

The studies and results obtained within the scope of this thesis can be summarized under six headings:

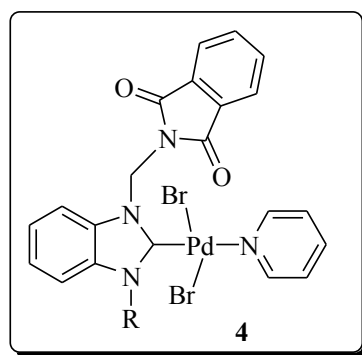
1) In this study, N-methylphthalimide substituted benzimidazolium bromide and benzimidazolium chloride (**2a-i**) were synthesized as carbene precursor and their structures were elucidated by appropriate spectroscopic methods.



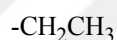
2) Synthesized benzimidazolium salts were reacted with PdCl₂ in 3-chlorpyridine to give NHC-Pd(II)-3-chlorpyridine complexes (**3a-c**) and their structures were elucidated by appropriate spectroscopic methods.



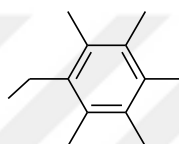
3) Synthesized benzimidazolium salts were reacted with PdCl₂ in pyridine to give NHC-Pd(II)pyridine complexes (**4a-e**) and their structures were elucidated by appropriate spectroscopic methods.


$$\mathbf{R} =$$


a

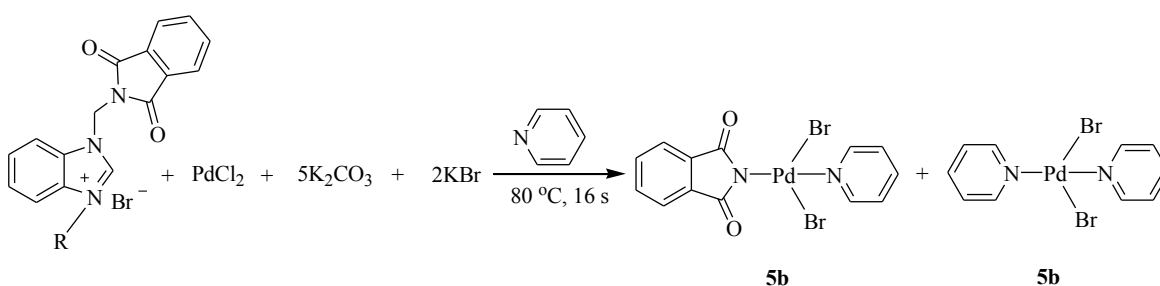


b



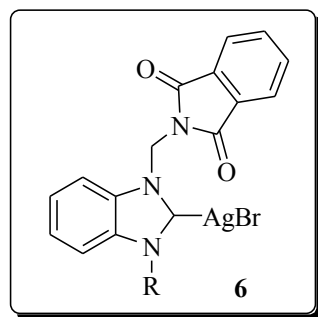
c

4) When the benzimidazolium salts containing butyl, isopropyl, benzyl and phthalimide substituents were activated in pyridine with PdCl₂, the coordinated complexes of phthalimido-PdBr₂-pyridine (**5a**) or pyridine-PdBr₂-pyridine (**5b**) were obtained instead of the expected NHC-Pd-Pyridine complex, and the structures were determined by appropriate spectroscopic methods.



R: Bütil, izopropil, benzil, *N*-metilftalimit

5) Synthesized benzimidazolium salts were activated with Ag₂O in dichloromethane to obtain Ag(I)NHC complexes (**6a-g**) and their structures were elucidated by appropriate spectroscopic methods.



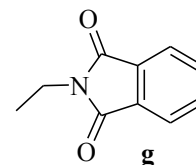
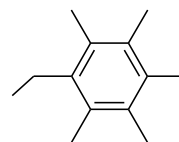
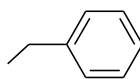
R =

-CH₃

-CH₂CH₃

-CH₂CH₂CH₂CH₃

-CH(CH₃)₂



a

b

c

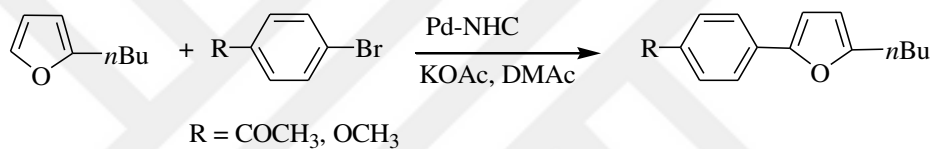
d

e

f

g

6) The catalytic activity of (NHC)Pd(II)X₂ complexes (**3**, **4**) were investigated in direct arylation reactions.



KEYWORDS: *N*-heterocyclic carbene; benzimidazole; NHC-Pd(II)-pridine (PEPPSI) complexes; Arylation reaction.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, tez konusunun belirlenmesinde ve hazırlanma sürecinin her aşamasında bilgilerini, değerli zamanını esirgemeyerek bana her fırsatta yardımcı olan bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan. her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli ve danışman hoca statüsünü hakkıyla yerine getiren Prof. Dr. Yetkin GÖK'e;

Çalışmalarım sırasında desteklerini gördüğüm sayın Hocam Dr. Aydın AKTAŞ'a

Bu çalışmada, gümüş ve palladyum komplekslerinin sentezi aşamasındaki katkılarından dolayı Ferhat TÜRKER'e, Ayten BEHÇET, Tuba ÇAĞLILAR'a

Tez yazım sırasındaki çalışmalarından dolayı değerli arkadaşlarım Mehmet Ünal ÖZTÜRK ve Vedat DERTLİ'ye

Hayatımın her aşamasında büyük emeği bulunan, ilgisini, desteğini, teşviğini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatımın her aşamasında olduğu gibi yüksek lisans çalışmalarım süresince de yanımda olan annem ve babam Şengül-Mustafa KAZANCI'ya;

Çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen ve çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli eşim Eda KAZANCI'ya

Bu çalışmayı gerçekleştirmem de 2016/124 no'lu "[1-(*N*-metilftalimit)-3-alkilbenzimidazol-2-iliden] gümüş ve palladyum komplekslerinin sentezi ve özellikleri" başlıklı proje ile finansal destek sunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne

teşekkür ederim

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	ix
TEŞEKKÜRLER.....	xiii
İÇİNDEKİLER.....	xiv
ŞEKİL DİZİNİ.....	xviii
TABLO DİZİNİ	xix
ŞEMA DİZİNİ.....	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler.....	3
1.1.1. <i>N</i> -Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi.....	6
1.1.2. <i>N</i> -Heterosiklik Karbenlerin (NHC) Sentezi.....	8
1.1.3. <i>N</i> -Heterosiklik Karben Ligantlarının Özellikleri.....	9
1.2. NHC-Palladyum(II)-piridin (PEPPSI) Kompleksleri.....	11
1.2.1. PEPPSI-Pd komplekslerin sentezi	12
1.2.2. PEPPSI-Pd komplekslerin medikal uygulamaları.....	14
1.2.3. PEPPSI-Pd komplekslerinin homojen katalizdeki uygulamaları.....	15
1.2.3.1. Stille eşleşme reaksiyonu	19
1.2.3.2. Kumada–Tamao–Corriu (KTC) eşleşme reaksiyonu.....	20
1.2.3.3. Negishi reaksiyonu.....	21
1.2.3.4. Suzuki–Miyaura reaksiyonu.....	21
1.2.3.5. Mizoroki-Heck reaksiyonu.....	22
1.2.3.6. Sonogashira eşleşme reaksiyonu.....	23

1.2.3.7.	Tandem reaksiyonu.....	24
1.2.3.8.	Direkt arilasyon reaksiyonu.....	24
1.2.3.9.	Buchwald-Hardwig aminasyon reaksiyonu.....	25
1.3.	<i>N</i> -Heterosiklik Karben-Gümüş (I) Kompleksleri.....	26
1.3.1.	NHC-Ag (II) komplekslerinin sentezi.....	28
1.4.	Çalışmanın Amacı.....	31
2.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
2.1.	1-(<i>N</i> -metilftalimit)benzimidazol sentezi, 1.....	32
2.2.1.	1-(<i>N</i> -metilftalimit)-3-metilbenzimidazolyum iyodür Sentezi, 2a	33
2.2.2.	2.1-(<i>N</i> -metilftalimit)-3-metilbenzimidazolyum bromür Sentezi, 2b	33
2.2.3.	1-(<i>N</i> -metilftalimit)-3-etilbenzimidazolyum bromür sentezi, 2c	34
2.3.1.	1-(<i>N</i> -metilftalimit)-3-bütilbenzimidazolyum bromür sentezi, 2d	34
2.3.2.	1-(<i>N</i> -metilftalimit)-3-izopropilbenzimidazolyum bromür sentezi, 2e	35
2.3.3.	1-(<i>N</i> -metilftalimit)-3-benzilbenzimidazolyum klorür sentezi, 2f ..	35
2.3.4.	1-(<i>N</i> -metilftalimit)-3-benzilbenzimidazolyum bromür sentezi, 2g ...	36
2.3.5.	1-(<i>N</i> -metilftalimit)-3-(2,3,4,5,6 pentametilbenzil)benzimidazolyum bromür sentezi, 2h	36
2.3.6.	1,3-Di(<i>N</i> -metilftalimit)benzimidazolyum bromür sentezi, 2i	37
2.3.7.	Dibromo[1-(<i>N</i> -metilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]-3-klorpiridin palladyum(II) sentezi, 3a	37
2.3.8.	Dibromo[1-(<i>N</i> -metilftalimit)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden]-piridin palladyum(II) sentezi, 3b	38
2.3.9.	Dibromo[1,3-di(<i>N</i> -metilftalimit)benzimidazol-2-iliden]-3-klorpiridin palladyum(II) sentezi, 3c	38
2.4.1.	Dibromo[1-(<i>N</i> -metilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]-piridin sentezi, 4a	39

2.4.2.	Dibromo[1-(N-metilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden]-piridin palladyum(II) sentezi, 4b	39
2.4.5.	Dibromo[1-(N-metilftalimit)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil) benzimidazol-2-iliden]-piridin palladyum(II) sentezi, 4c	40
2.5.	N-koordine palladyum bileşğinin sentezi, 5	40
2.6.	Fonksiyonel Grup İçeren Gümüş Komplekslerinin Sentezi, 6	41
2.6.1.	Bromo[1-(N-metilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I) sentezi, 6a	41
2.6.2.	Bromo[1-(N-metilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) sentezi, 6b	41
2.6.3.	Bromo[1-(N-metilftalimit)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden]gümüş (I) sentezi, 6c	42
2.6.4.	Bromo[1-(N-metilftalimit)-3-izopropilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I) sentezi, 6d	42
2.6.5.	Bromo[1-(N-metilftalimit)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden]gümüş (I) sentezi, 6e	43
2.6.6.	Bromo[1-(N-metilftalimit)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil) benzimidazol - 2-iliden]gümüş(I) sentezi, 6f	43
2.6.7.	Bromo[1,3-di(N-metilftalimit)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) sentezi, 6g	44
2.7.	Doğrudan Arilasyon Tepkimeleri.....	44
3	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	45
3.1.	1-(N-metilftalimit)benzimidazol Sentezi, 1	46
3.2.	N-metilftalimit Sübstityentli Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi, 2a-1	48
3.3.	N-metilftalimit Sübstityentli NHC-Pd-3-Klorpiridin Komplekslerinin Sentezi, 3a-c	56
3.4.	N-metilftalimit Sübstityentli NHC-Pd-piridin Komplekslerinin Sentezi, 4a-c	60
3.5.	Ftaimido-PdBr ₂ -Piridin Sentezi, 5	66
3.6.1.	Ag-NHC Komplekslerinin Sentezi, 6a-g	69

3.7.	Direkt Arilasyon Eşleşme Tepkimeleri.....	73
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	76
5.	KAYNAKLAR.....	78
6.	ÖZGEÇMİŞ.....	90



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.a	İmidazol-2-iliden'lerin rezonans yapıları.	5
Şekil 1.1.b	Diaminokarbenlerin kararlılık sırası.....	5
Şekil 1.1.c	NHC'ler ve onların metal komplekslerinin yapısal formülleri.....	5
Şekil 1.2.	Sentezlenen bazı <i>N</i> -heterosiklik karbenler.....	6
Şekil 1.3.	Palladyum katalizörlerinin sentezinde rol alan reaktif NHC'lerin sentez yöntemleri.....	9
Şekil 1.4	NHC'lerin (a) ve tersiyer fosfonatların (c) sınır orbitallari ve geçiş metal atomunun d orbitalleri ile etkileşimleri.....	10
Şekil 3.1.	1 bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumu.....	47
Şekil 3.2.	2a bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	49
Şekil 3.3.	2b bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	51
Şekil 3.4.	2c bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	52
Şekil 3.5.	3a bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	58
Şekil 3.6.	4b bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	61
Şekil 3.7.	4c bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	63
Şekil 3.8.	5a bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	67
Şekil 3.9.	5b katalizörlüğünde oluşan bileşiğe ait ¹ H NMR spektrumu.....	68
Şekil 3.10.	6e bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	70
Şekil 3.11.	3 katalizörlüğünde oluşan bileşiğe ait ¹ H NMR spektrumu.....	74

TABLO DİZİNİ

Tablo 3.1.	1 bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri.....	46
Tablo 3.2.	2a bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri.....	50
Tablo 3.3.	2b bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri.....	50
Tablo 3.4.	2c bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri.....	53
Tablo 3.5.	2a-ı bileşiklerine ait bazı FT-IR ve NMR verileri.....	56
Tablo 3.6.	3a bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri.....	57
Tablo 3.7.	2 ve 3 bileşiklerine ait bazı FT-IR ve NMR verileri.....	59
Tablo 3.8.	4b bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri.....	62
Tablo 3.9.	4c bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri.....	64
Tablo 3.10.	2 ve 4 bileşiklerine ait bazı FT-IR ve NMR verileri.....	65
Tablo 3.11.	6e bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri.....	71
Tablo 3.12.	2 ve 6 bileşiklerine ait bazı FT-IR ve NMR verileri.....	73
Tablo 3.13.	3 katalizörlüğünde oluşan bileşiğe ait ^1H NMR spektrum verileri.....	74
Tablo 3.14.	N-metilftalimit substitüentli (NHC)Pd(II)-3-kloropiridin komplekslerinin 3a-g katalizörlüğünde, 2-n-bütilfuran ve arilbromürlerin direkt arilasyon eşleşme reaksiyonları.....	75

ŞEMA DİZİNİ

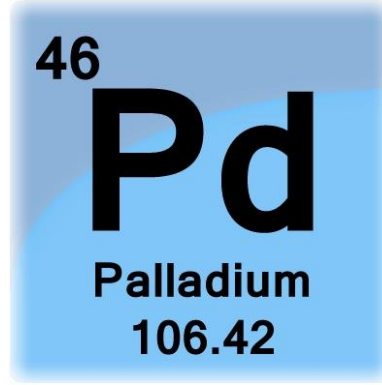
Şema 1.1.	Peppi komplekslerinin yapısal özellikleri.....	12
Şema 1.2.	NHC ligandlarında süstitüentlerin etkisi.....	17
Şema 1.3.	NHC-Pd komplekslerinin katalitik çevrimi.....	18
Şema 1.4.	NHC-Gümüş komplekslerinin genel sentez yöntemleri.....	29
Şema 3.1.	Yeni karben öncülleri ve NHC-Pd kompleksleri ve özellikleri.	45
Şema 3.2.	<i>N</i> -metilftalimit süstitüentli benzimidazolyum tuzları (2a-ı)..	48
Şema 3.3.	(NHC)Pd(II)-3-klorpiridin Kompleksleri (3a-c).....	57
Şema 3.4.	NHC-Pd-piridin Kompleksleri (4a-c).....	60
Şema 3.5.	<i>N</i> -Metilftalimit süstitüentli NHC-Ag kompleksleri (6a-g)....	69

SİMGELER VE KISALTMALAR

NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
CDCl ₃	Kloroform
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
Py	Piridin
Kat	Katalizör
e.n.	Erime noktası
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
<i>p</i> -	Para
Pd	Paladyum
Ph	Fenil
PPh ₃	Trifenilfosfin
Ar	Aril
Me	Metil
K	Kelvin
°C	Santigrat derece
<i>p-cym</i>	para simen
s	singlet
d	dublet
t	triplet
m	multiplet
μL	mikro litre

1. GİRİŞ

Palladyum, platine benzeyen bir metaldir. İlginç özellikleri sebebiyle birçok ürünün ham maddesi niteliğindedir. Palladyum, ekonomik ve kimyasal anlamda değerli platin grubu metallerindendir. **Beyaz altının yapıtaşıdır** ve bazen “beyaz altın” olarak da adlandırılır. Son yıllarda üretilen nanoteknolojik ürünlerde olağanüstü özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. En belirgin özelliği; hidrojeni çok fazla emebilme ve depolayabilmesidir. Palladyum metalinin endüstriyel alanda kullanımını artıran proseslerin keşfiyle, palladyum metaline olan ilgi daha da artmıştır.

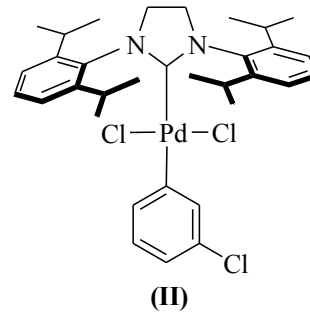
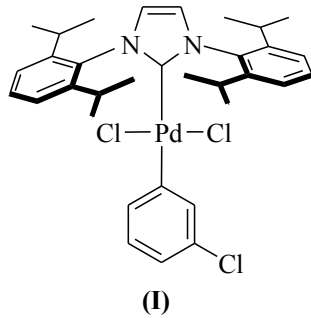


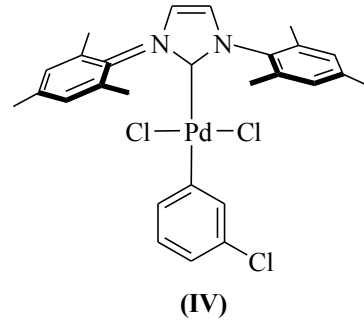
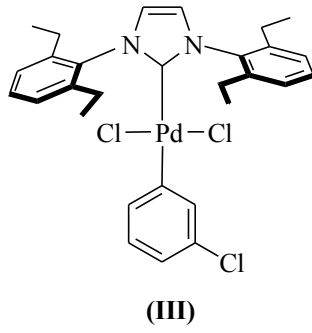
Organik ve organometalik kimyada C-C ve C-N bağların oluşum reaksiyonları, medikal uygulama, polimer malzeme, organik sentez ve optik cihazlar gibi birçok alanda ticari ürün sentezinde kullanılan oldukça önemli bir reaksiyon türüdür. Bu bağ oluşumu, basit yapılardan çok daha kompleks yapılara geçişte kilit rol oynamaktadır. Palladyum metalini içeren katalizörler C-C ve C-N bağ oluşum reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Palladyum metalinin tercih edilmesinin nedenleri: Palladyum metali (0) ve (2+) olmak üzere iki yükseltgenme basamağına sahip ve bu yükseltgenme basamakları arasındaki enerji farkı azdır. Dolayısıyla, tek elektron transferine izin vermediği için yan ürün oluşumu sınırlıdır. Ayrıca iki elektron transferinin kolayca ve geri dönüşümlü olarak gerçekleşmesini sağlar. Yüksek elektronegativiteye sahip olduğu için palladyum bileşiklerinde zayıf polarize olabilen bağlar oluşturur. Katalitik çevrimde; karbonil, hidroksil ve karboksilat gibi bir çok işlevsel grubu tolere ederek daha kompleks moleküllerin sentezini sağlar.

Palladyum-katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları, ılımlı koşullar altında C-C bağ oluşumunu sağlamaktadır. Fosfin ligandları yoğun bir şekilde araştırılsa da daha

etkili çapraz-eşleşme reaksiyonları için katalizörlerin araştırılmasında, NHC-palladyum kompleksler yaygın şekilde kullanılmaktadır. Pd ile güçlü bir bağ oluşturan *N*-heterosiklik karben (NHC) ligandlı kompleksler, özellikle son yıllarda fosfin komplekslerine karşı başarılı alternatifler olarak ön plana çıkmaktadır.

2010 Nobel Kimya ödülü, organik sentezde palladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları üzerine yaptıkları çalışmalarından dolayı Richard F. Heck, Eichi Negishi ve Akira Suzuki'ye verilmiştir [1]. Bu kimyasal kataliz sistemi, ılımlı reaksiyon koşulları altında hassas bir şekilde C-C bağ oluşumu için geliştirilmiş [2] ve ligand tasarımında büyük ölçüde fayda sağlamıştır. Fosfin bazlı ligandların, çapraz eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik yeterliliğini iyileştirmek için oldukça çok sayıda çalışma yapılmasına rağmen Pd-NHC bağının yüksek termal kararlılığı gibi birçok eşsiz özelliği *N*-heterosiklik karben ligandlarının son yıllarda daha fazla dikkat çekmesini sağlamıştır [3,4]. Elektron bakımından zengin karben karbonu, palladyum metale kuvvetli bağlanarak daha uzun katalizör ömrü sağlar. Literatür incelendiğinde bir dizi mono ligantlı palladyum NHC kompleksi hazırlanmış ve bu komplekslerin Caddick ve Cloke [5], Bellemin-Laponnaz ve Gade [6], Nolan [7,8], Beller [9] tarafından yüksek düzeyde reaktiviteye sahip oldukları gösterilmiştir. Herrmann [10] ve Organ [11] çalışmalarında yeni bir yaklaşım ile komplekslerdeki metale NHC ligandına ilaveten ikinci bir ligant bağlamışlardır. Bu yeni kompleksler PEPPSI kompleksleri olarak adlandırılmıştır (PEPPSI kısaltmasının açılımı Pyridine, Enhanced, Precatalyst, Preparation, Stabilization and Initiation). Böylece yeni komplekslerin daha kararlı, etkin ve seçici olması sağlanmıştır. Bu çalışmalarda **I-IV** ligandlarını içeren komplekslerin aktiviteleri Pd çevresindeki sterik ortam ile ilişkilendirilmiştir.

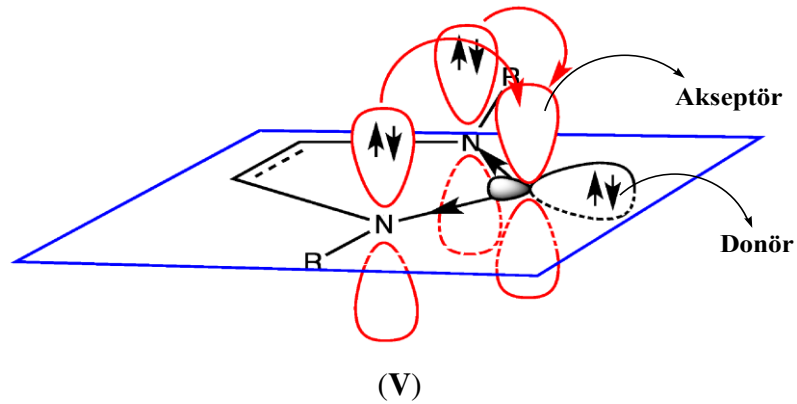




Genel olarak, NHC'nin (tipik olarak izopropil grubu (IPr) genel kullanım için ideal ve elektronik özelliklere sahip) hacminin büyümesi katalitik aktiviteyi artırmaktadır [12,13]. Katalitik çevrimde, tri-koordine palladyum ara ürününün oluştuğu ve böylece reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürdüğü ön görülmektedir [14].

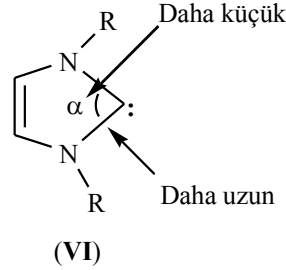
1.1. *N*-Heterosiklik Karbenler

N-Heterosiklik karbenler (NHCs) halka yapısında en az bir azot atomu ve bir karben karbonu içeren nötr türlerdir (V). NHC'ler, halka sistemindeki azot atomuna ilaveten başka bir heteroatom da (oksijen, kükürt) içerebilir. Metilendeki (CH₂) iki hidrojen atomunun, σ -elektron alan ve π -elektron veren heteroatomlarla yer değiştirmesi, NHC'lerin mükemmel kararlılığa sahip olmasını sağlar. Karbendeki karbon atomu, azot atomlarına sigma bağı ile bağlıdır ve sp² hibritleşmesine uğramıştır.

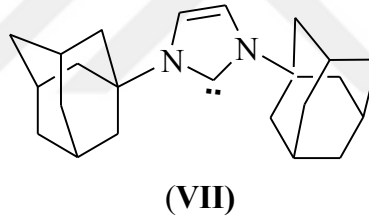


N-Heterosiklik karbenlerde azot-karben karbon bağı, azolyum tuzlarındaki azot-karbon bağından daha uzundur ve bağ açısı da daha küçüktür. Her iki durum da

sigma bağı karakterinde artışa neden olmaktadır (IV). Bu tür karbenlerin temel hali singlettir.

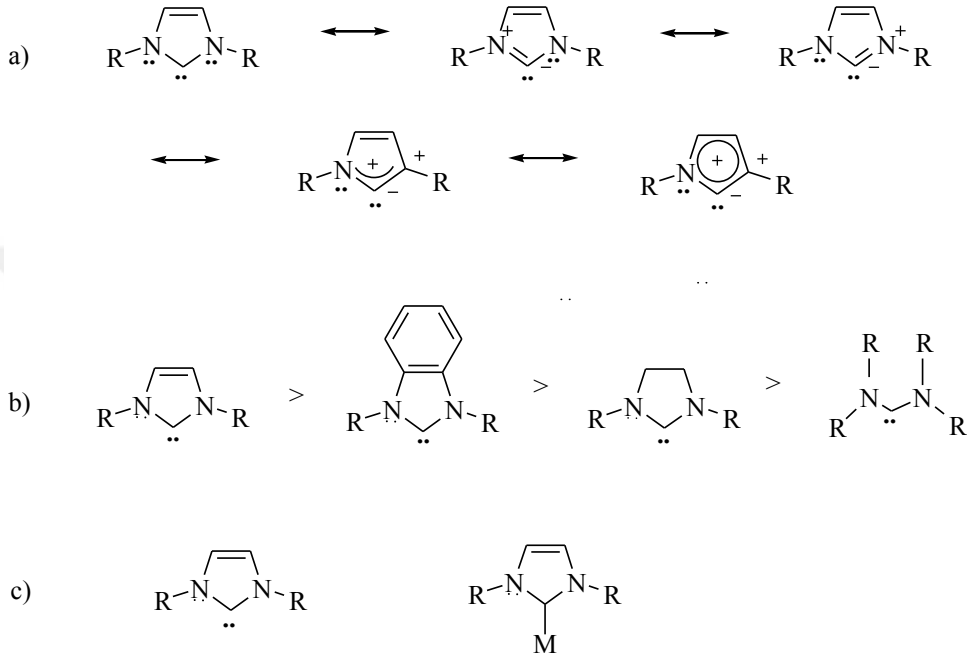


Karbenin nükleofilik kısmının, aromatik heterosiklik çerçevede daha kararlı olarak birleştirilmesi, ilk olarak 1968 yılında Wanzlick, Schönherr [15] ve Öfele [16] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar o yıllarda çok az kimyacı tarafından ilgi görmüştür. 1991 yılında Arduengo ve arkadaşları izole edilebilen, kararlı ve depolanabilen (IAd) (VII) yapısında NHC'yi sentezlemişlerdir [17].



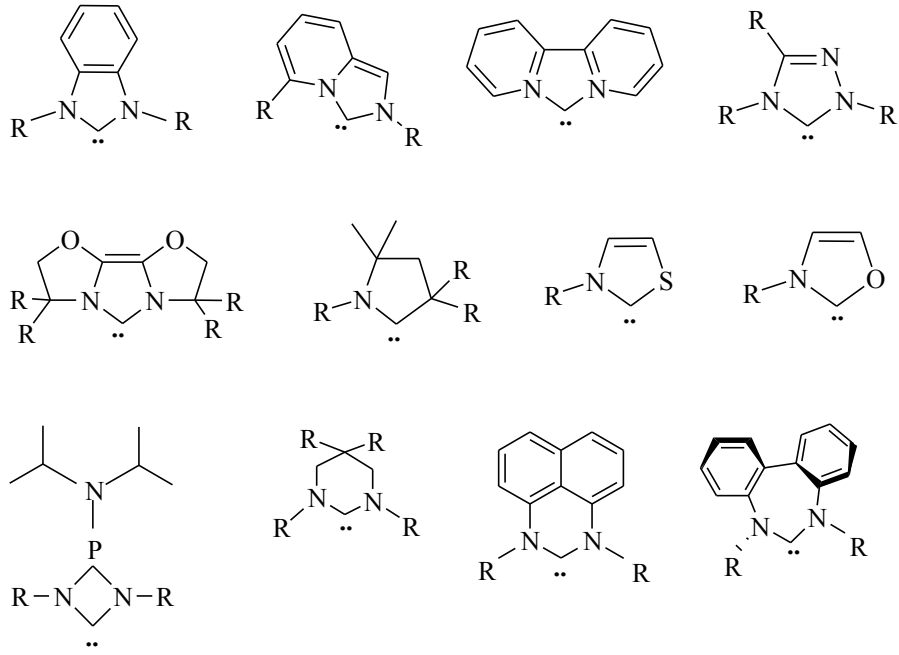
1991'de ilk stabil, “şişelenebilen” VII karbenin kristal yapısı ve N-C-N bağ açısı (102.28°) [17] belirlenmiş. Daha sonra bu açının doğruluğu hesaplamalarla teyit edilmiştir. [18, 19, 20] Bununla birlikte adamantil (IAd) grubunun hacimliliği, karbenin stabilizasyonunda ikincil bir rol oynadığı görülmüştür. *N,N*-dimetil analogunda kararlı bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir [21]. Buna karşılık azot atomları üzerindeki yüksek hacimli gruplar, termodinamik açıdan karben kararlılığı için oldukça önemlidir (Şekil 1b) [22, 23]. Buna göre kararlı karbenler [24], asiklik diaminokarbenler [25] ve benzimidazol-2-ilidenler [26] de sentezlenmiştir. Daha az sterik engelli süstitüent içeren karbenlerin kolayca dimerleştiği gösterilmiştir [27, 22, 28, 29]. Bu karbenlerin "gerçek" yapısının elektron delokalizasyonu nedeniyle konvansiyonel çizimler kullanılarak kâğıt üzerinde doğru bir şekilde gösterilmesi zordur. Bu nedenle basitlik olması açısından

karben karbon atomu ile iki yandaki heteroatomlar arasındaki tekli bağlar, karben karbon atomunda bulunan bir çift elektron herhangi bir yük kullanılmadan resmedilmiştir (Şekil 1c). NHC-geçiş metali komplekslerinin gösterimlerinde elektron çifti, metal atomu ve karben karbon atomu arasındaki tekli bağa dönüşmüştür.



Şekil 1.1. a) İmidazol-2-iliden'lerin rezonans yapıları. **b)** Diaminokarbenlerin kararlılık sırası. **c)** NHC'ler ve onların metal komplekslerinin yapısal formülleri.

Bu molekül türlerinin NHC-geçiş metali komplekslerinde öncü ligandlar olarak kullanılmaları 1995 yılında Herrmann [30] tarafından belirlenmiştir. Daha sonraki yıllarda organik ve organometalik kimyada ligant olarak NHC'lerin önemi hızla artmış ve çok çeşitli NHC karben türleri sentezlenmiştir (Şekil 1.2.). Sadece imidazolyum veya 4,5-dihidroimidazolyum tuzlarından elde edilen NHC ligantlar, bugüne kadar homojen katalizlerde geniş çaplı kullanım alanı bulmuştur. Buna en iyi örnek; Nobel Ödülü'nün verildiği Grubbs ve arkadaşları tarafından geliştirilen rutenyum katalizörüdür. Birinci nesil Grubbs katalizöründeki 2-trisikloheksilfosfin ligandından birinin hacimli karben ile değiştirilmesi, katalizör kararlılığı, aktivitesi ve substrat aralığı açısından sonraki kuşaklarda önemli gelişmeler sağlamıştır [31].

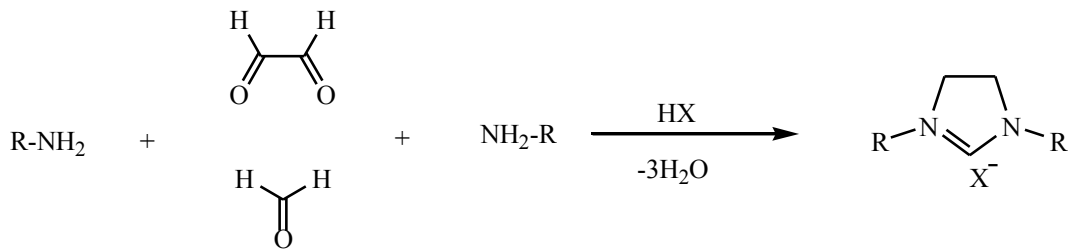


Şekil 1.2. Sentezlenen bazı *N*-heterosiklik karbenler.

1.1.1 *N*-Heterosiklik karben öncüllerinin sentezi

İmidazolyum tuzları; kuvvetli asit varlığında amin, glioksal ve formaldehitden (veya formaldehit eşdeğeri) kolaylıkla elde edilebilir (1.1) [32-34]. Bu sentetik yaklaşım ile sadece simetrik *N,N'*-diaril veya *N,N'*-dialkil imidazolyum tuzları sentezlenebilmektedir.

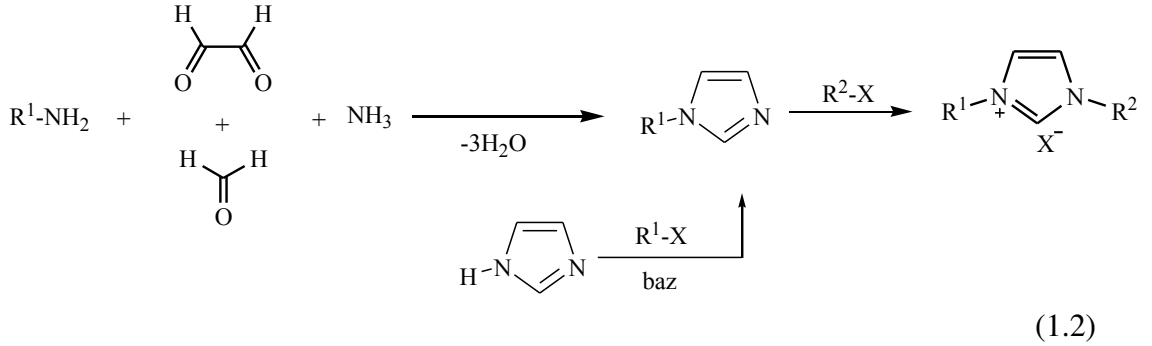
(1.1)



R: Alkil, R: Aril

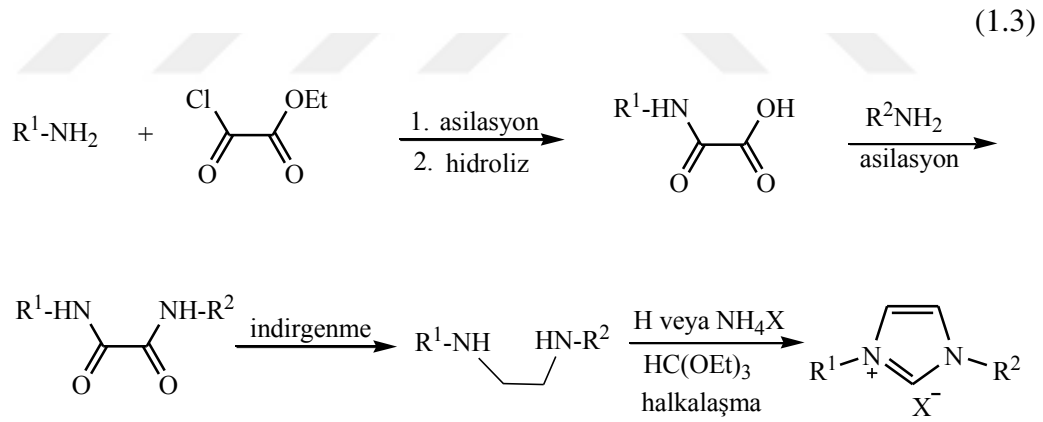
Bununla birlikte, simetrik olmayan imidazolyum tuzları, *N*-aril veya *N*-alkil imidazollerin (1.2) alkilasyonu ile hazırlanabilir [35-44]. Bu metot, şelatlama veya

yan zincir fonksiyonelleştirilmiş NHC öncüllerinin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.



R^1 : alkil, aril R^2 : alkil

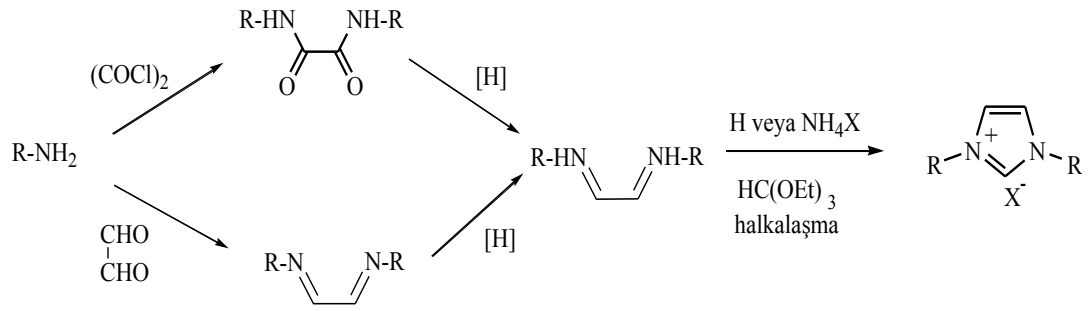
Dihidroimidazolyum tuzları, çoklu analogların hazırlanması için oldukça uygundur. Çünkü iki azot atomundaki aril sübstitüentleri, karışık oksalamid kullanıldığında bağımsız olarak değiştirilebilir. (doymamış ligandlar elde edilmesi zordur) (1.3) [45–47].



R^1, R^2 : alkil, aril

Simetrik oksaloamidler [48] veya diazabutadienler kullanıldığında [49], sadece simetrik ürünler oluşmaktadır (1.4).

(1.4)



R: Alkil, Aril

1.1.2 N-Heterosiklik karbenlerin sentezi

N-Heterosiklik karbenlerin sentezinde kullanılan yöntemleri sıralarsak:

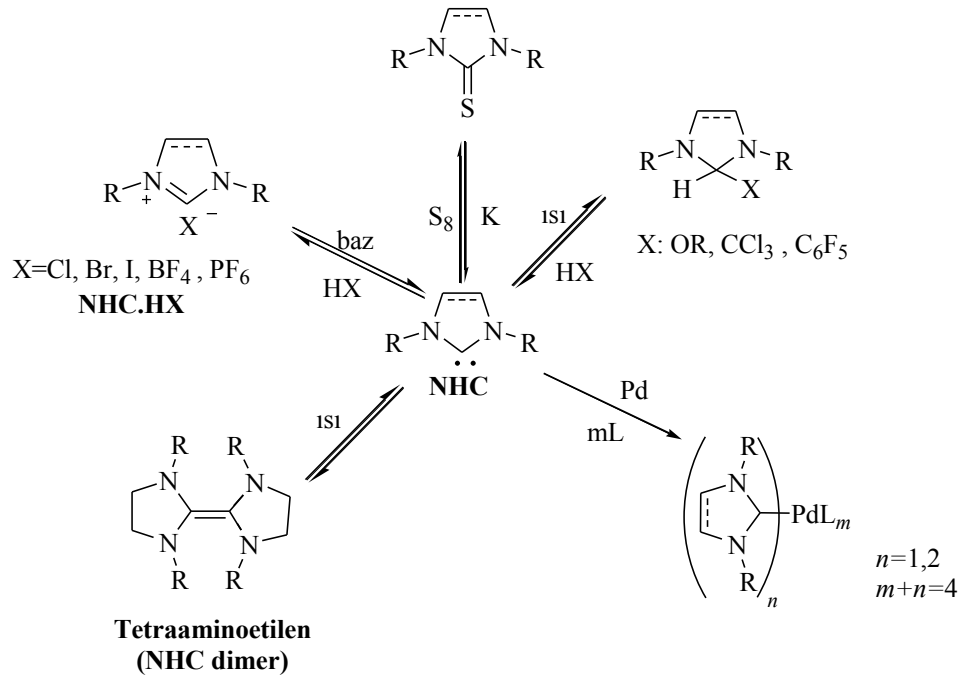
1) NHC'lerin sentezi için en çok kullanılan yöntem, güçlü bir baz ile azolyum tuzlarının deprotonlanmasıdır (Şekil 1.3.) [17, 21, 24]. NHC'lerin yüksek proton çekiciliği, (gaz fazında yaklaşık 250 kcal/ mol) bunları bilinen en güçlü nötr bazlar yapar ($pK_a > 23$) [50]. İzole edilmiş NHC'ler hava ve neme karşı hassastır ve tamamen inert koşullar altında sentezlenmesi gerekir.

2) Çoğu palladyum katalizörlü çapraz bağlanma işlemi, temel bir organometalik reaktif veya harici baz içerdiğinden katalizör üretimi, NHC öncülünü ve bir palladyum kaynağını ($PdCl_2$, $Pd(OAc)_2$, $[Pd(dba)_2]$ ya da $[Pd_2(dba)_3]$ gibi) basitçe karıştırarak gerçekleştirilebilir. Bu yaklaşım, serbest NHC ligandlarının elde edilmesini engeller. Reaksiyon tersinir değildir.

3) Doymuş karbenler, diazollerden 1,1-eliminasyonu ile alkol [31, 51], kloroform [24, 27] veya pentafluorobenzenin [52] uzaklaştırılmasıyla sentezlenebilir.

4) NHC'ler siklik tiyoürelerin erimiş potasyum ile indirgenmesiyle de hazırlanabilir [23].

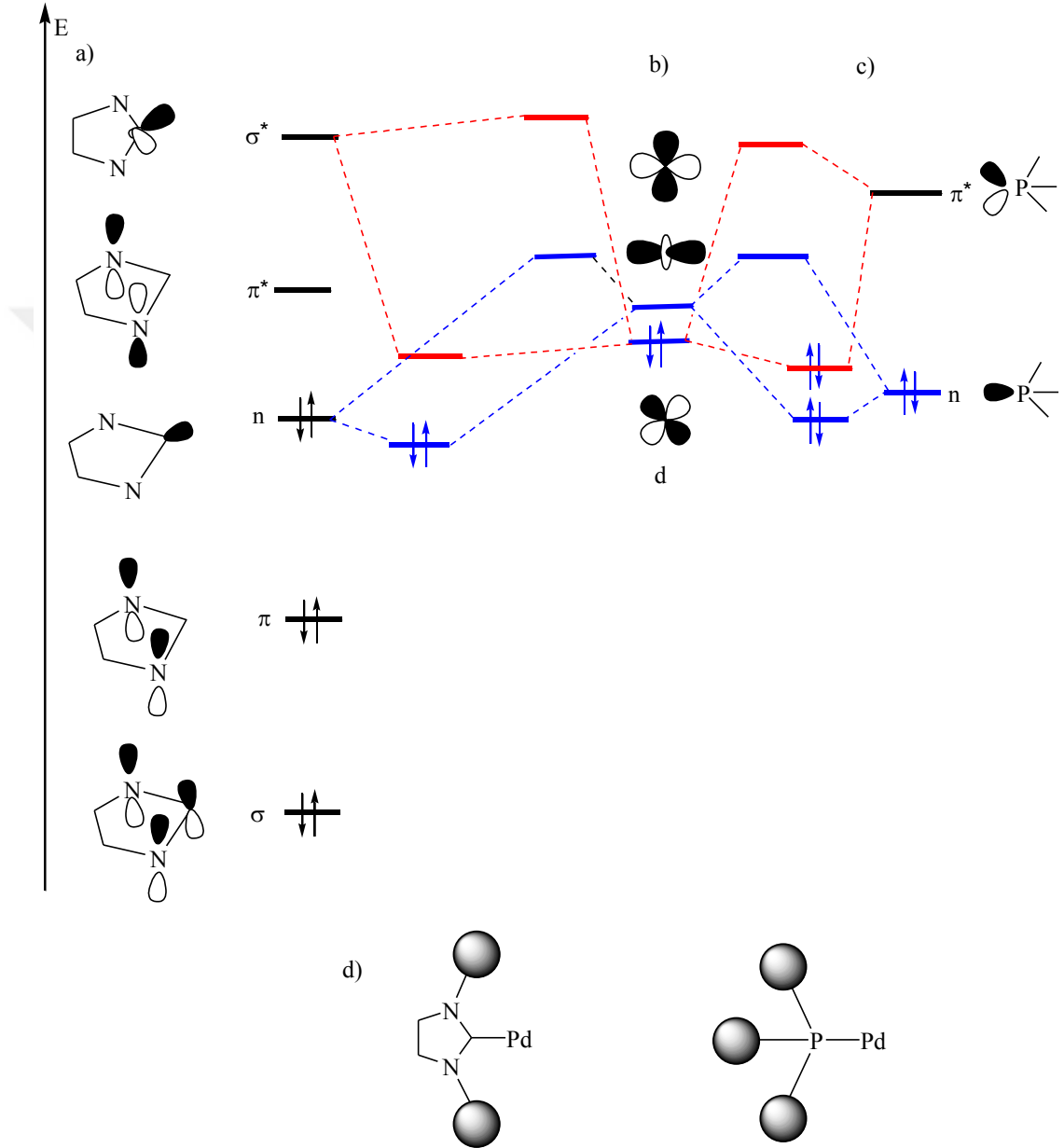
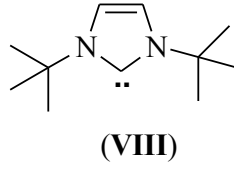
5) Diaminokarbenlerin ve doymuş NHC'lerin dimerizasyonu tersine çevrilebilir olduğundan tetraaminoetilen türevleri (karben dimerleri), ısıtıldığında karben kaynağı olarak kullanılabilir [53, 54].



Şekil 1.3. Palladyum katalizörlerinin sentezinde rol alan reaktif NHC'lerin sentez yöntemleri.

1.1.3. *N*-Heterosiklik karben ligantlarının özellikleri

Yüksek ve düşük oksidasyon basamağına sahip ana grup ve geçiş metalleri ile çok çeşitli NHC kompleksleri sentezlenmiştir [55]. Palladyum kompleksleri de diğer geçiş metallerinin çoğunda olduğu gibi nötral NHC'ler metal atomlarıyla tekli bağ yaparlar [55, 56, 57]. Fosfinlerin π -alıcı özellikleri iyi bilinirken [58, 59], Pd'den NHC'nin π^* orbitaline yapılan π -geri bağının ihmal edilebilir olduğu konusunda bir fikir birliği vardır [60, 61]. Bununla birlikte bazı yeni hesaplamalar ve deneysel çalışmalar bu düşünceye karşı koymaktadır [62]. NHC'ler, metal orbitalleriyle eşleşip bağ yapmak için farklı orbitalleri kullanabilmektedir. Bu bağlanma çeşitliliği iki farklı örnekte gösterilmiştir. Abernety ve arkadaşları izole edilmiş [[IMes] VOCl₃] [63] kompleksinde, *cis* pozisyonundaki klor ligandından NHC'ye π -geri bağlanma gözlemiştir. Nolan ve arkadaşları *t*-Bu'den (**VIII**), π -elektron veren düşük koordineli 14-elektronlu iridyum kompleksini gözlemlemiştir [32].

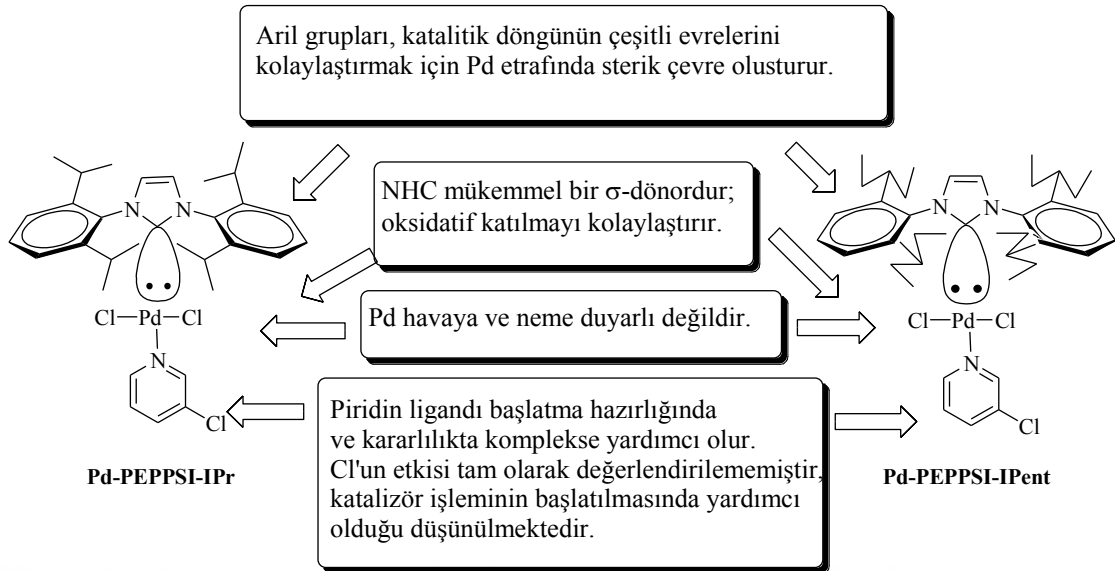


Şekil 1.4. NHC'lerin (a) ve tersiyer fosfonatların (c) sınır orbitallari ve geçiş metal atomunun d orbitalleri ile etkileşimleri (b). Liganddan metale bağlanma mavi renk ile ve metalden liganda geri dönüşü kırmızı renk ile gösterilmiştir. (d) İki ligand sınıfının sterik topografilerinin bir karşılaştırmasıdır.

Rutenyum [64] ve nikel [65] bağı NHC kompleksleri üzerinde yapılan termokimyasal ve hesaplamalı çalışmalar, NHC'lerin metal atomları ile fosfinlerden çok daha güçlü bağlar oluşturduğunu göstermiştir. Bu da NHC'lerin fosfinlerin yerine kolayca geçmesine ve katalizör saflaştırılması için yeni yolların açılmasına neden olmuştur [56, 57]. Ancak geçiş metali-fosfin komplekslerinde yer alan fosfin süstitüentlerinin [66] elektronik ve sterik etkileri hakkında yapılmış kapsamlı çalışmalarla kıyaslandığında, NHC'ler için daha sınırlı veri mevcuttur [67]. NHC ve PRI komplekslerinin $[LNi(CO)_2]$, $[LNi(CO)_3]$ $[LIr(CO)_2Cl]$ [68] veya $[LRh(CO)_2Cl]$ ($L = NHC, PR_3$) [69], IR spektrumlarındaki CO frekansı incelenmiştir. NHC'nin elektron bakımından zengin olan fosfinlerden bile daha güçlü σ elektron verici olduğu gözlenmiştir. Fosfinler ve NHC'ler benzer elektronik yapıya sahip olmalarına rağmen (Şekil 1.4.) metalle koordine edildiklerinde, topolojilerinde çok büyük fark vardır. Fosfin ligandındaki üç süstitüent geriye doğru metalden uzaklaşarak bir koni oluştururken NHC üzerindeki azot atomları, metal merkezi etrafında bir kanat oluşturur. Bu düzenleme, süstitüentlerin metal merkezi üzerinde çok daha güçlü bir etkiye sahip olmasını sağlar.

1.2. NHC-Palladyum(II)-piridin Kompleksleri

Son 60 yılda nükleofilik karbenleri kullanarak çok sayıda doymuş ve doymamış kararlı *N*-heterosiklik karben kompleksleri hazırlanmıştır. Bunların C-C, C-N, C-O bağ oluşum tepkimelerinde katalizör rolü oynadığı ortaya konulmuştur. Son yıllarda yeni bir yaklaşım ile metal-NHC komplekslerindeki merkez metale NHC ligandına ilaveten ikinci bir ligant bağlanmaktadır. Böylece yeni komplekslerin daha kararlı, etkin ve seçici olması sağlanmıştır. İkinci ligantlar genellikle merkezi metale azot veya oksijen atomu üzerinden bağlanmaktadır. 2007 yılında Organ ve arkadaşları alışılmış *N*-heterosiklik karbenlerden daha kararlı ve birçok organik tepkimelerde daha iyi katalitik aktivite gösteren piridin-Pd-NHC (Pd-PEPPSI) komplekslerini sentezlemişlerdir. Pd-PEPPSI komplekslerinin yapısal özellikleri şema 1.1' de özetlenmiştir.



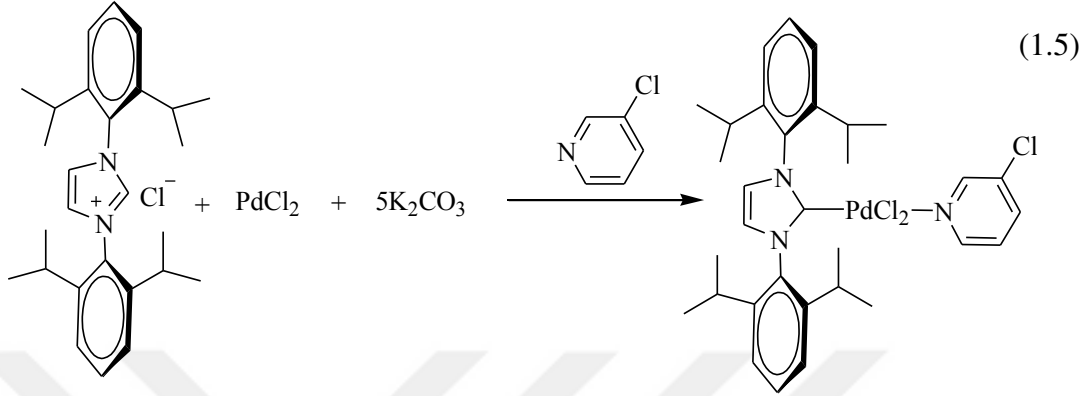
Şema 1.1. PEPPSI-Pd komplekslerinin yapısal özellikleri.

PEPPSI-Pd kompleksleri, karşılık geldikleri $(\text{NHC})_2\text{Pd}$ komplekslerine göre neme ve havaya karşı daha karardır ve sentetik olarak daha kolay hazırlanmaktadır. $(\text{NHC})\text{Pd}(\text{II})$ kompleksi içeren, çapraz eşleşme tepkimelerinde katalitik döngü incelendiğinde, önce $(\text{NHC})\text{Pd}(0)$ 'ı üretmek için ek bir “aktivasyon” adımı gerekmektedir. Katalizör hazırlanmasında ve/veya stabilizasyonunda kullanılan “dummy (kukla, oynak)” ligandlar, bu ilk indirgemeye yani $(\text{NHC})\text{Pd}(0)$ 'a izin vermelidir. PEPPSI-Pd komplekslerinin $(\text{NHC})_2\text{Pd}$ komplekslerine göre daha yüksek katalitik aktivite göstermelerinin nedeni: İkincil ligandın (koordine olan ligand) kolay ayrılabilmesi ve $(\text{NHC})\text{Pd}(0)$ türlerine yeniden koordine olma eğiliminin fazla olması ile açıklanabilir.

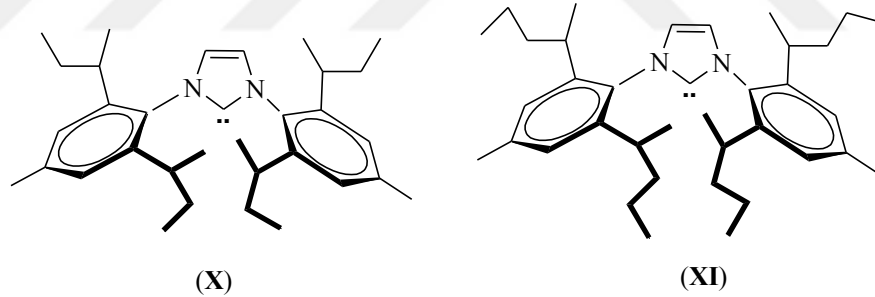
1.2.1. PEPPSI-Pd komplekslerin sentezi

N-Heterosiklik karben komplekslerinin serbest karbenlerden elde edilmesi için güçlü bazlar kullanılmaktadır (NaH , NaOAc , KOtBu , $n\text{BuLi}$ gibi). Bu reaksiyonlarda istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu önlemek için kuru çözgünde ve düşük sıcaklıklarda çalışılması gerekmektedir. 2006 yılında Organ ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada NHC komplekslerin sentezi için azolyum tuzlarının deprotonasyonunda yüksek sıcaklıkta zayıf bazların kullanıldığı yeni bir yöntem geliştirilmiştir (1.5). Kolaylığı ile dikkat çeken bu yöntemde 3-klorpiridin içerisinde azolyum tuzunun K_2CO_3 ve PdCl_2 ile 80 veya 110 °C’de ısıtılması ile oluşan metal

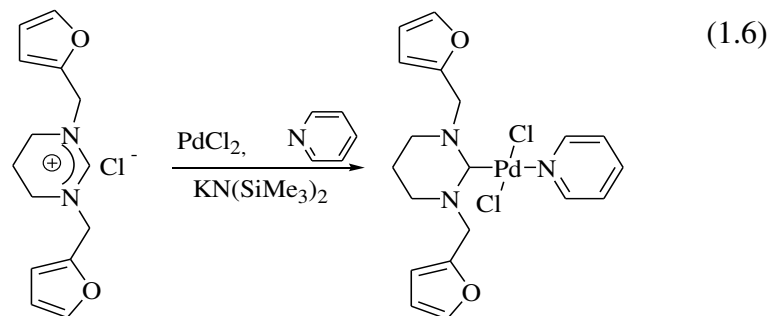
komplekslerine ‘‘Birinci Nesil Pd-PEPPSI’’ adı verilmiştir. Daha sonrasında çift ligandlı palladyum komplekslerinin sentezi için yaygın kullanılan bir yöntem haline gelmiştir [70].



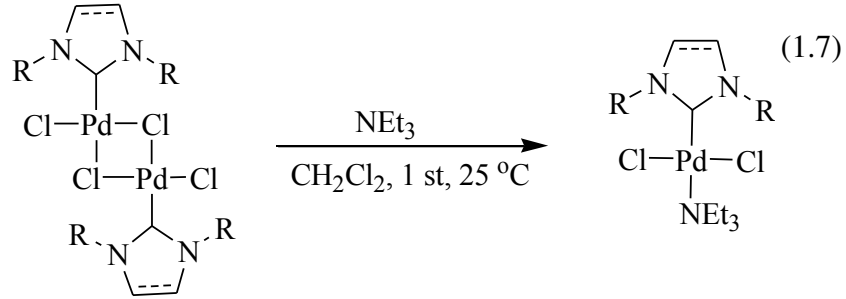
Yapılan çalışmalarda, NHC’lerdeki azot atomu üzerinde hacimli grupların bulunmasının katalitik aktiviteyi daha da arttırdıkları rapor edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda ‘‘İkinci Nesil Pd-PEPPSI’’ kompleksleri olarak adlandırılan, Pd-PEPPSI-Ibu (X) ve Pd-PEPPSI-İpent (XI) yapıları sentezlenmiştir [71].



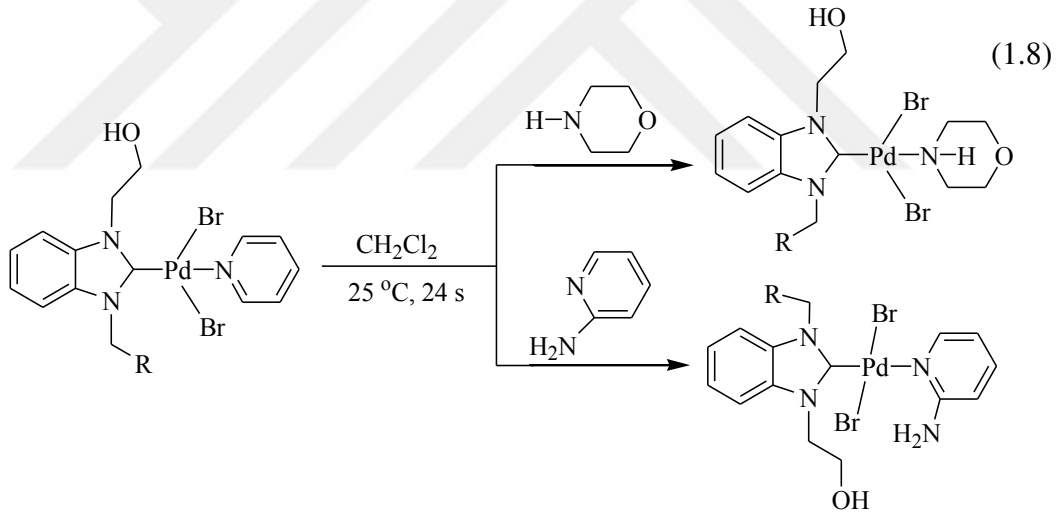
Kumar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; aromatik temelli PEPPSI-Pd komplekslerinin sentezinde zayıf baz kullanılırken, piridin ligandı içeren doymuş altı üyeli (NHC)PdCl₂(piridin) komplekslerinin sentezinde kuvvetli bir bazın kullanılması gerekli olduğu görülmüştür [72] (1.6).



Chen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (NHC)PdCl₂(triethylamin) komplekslerini, di-karben komplekslerinin bir azotlu ligantlar ile değişimiyle sentezlemişlerdir (1.7) [73].



Çalışma grubunuz tarafından yapılan çalışmalarla, (NHC)Pd(piridin) kompleksleri kullanılarak ligant değişim yöntemi ile piridin yerine farklı bir ligandın geçmesi ile farklı Pd-PEPPSI kompleksleri sentezlenmiştir (1.8).

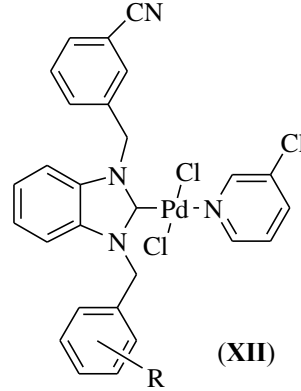


1.2.2 PEPPSI-Pd komplekslerin medikal uygulamaları

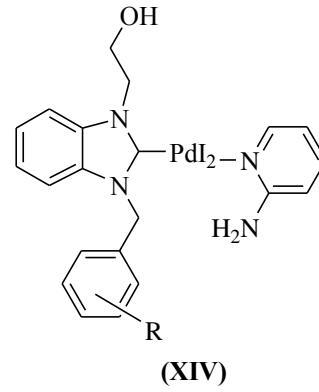
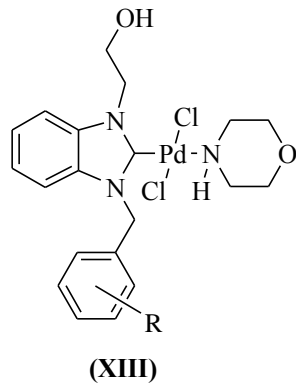
NHC ligandları içeren metal komplekslerinin eşsiz özellikleri nedeniyle sentez kimyasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu komplekslerin büyüleyici kimyasal özelliklerinden yararlanılarak, tıbbi kimya alanlarında da ilgi giderek artmaktadır. Aslında, metal NHC kompleksleri kanser veya enfeksiyöz hastalıkların tedavisinde olası uygulamalara sahip, yüksek verimli metal bazlı ilaçlar geliştirmek için kullanılabileceği gösterilmiştir. Gümüş ve altın kompleksleri en çok biyolojik olarak

değerlendirilmiştir. Fakat aynı zamanda platin ya da diğer geçiş metalleri umut vaadeden biyolojik özellikler göstermektedir.

Yetkin GÖK ve arkadaşları tarafından 2-siyanobenzimidazol süstitüentli karben öncülleri ve (NHC)Pd(II)-3-klorpiridin (**XII**) komplekslerinin antikanser aktiviteleri incelenmiştir [74] .



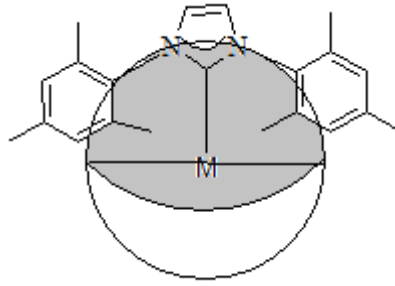
Çalışma grubumuz tarafından (NHC)Pd(II)morfolin (**XIII**) ve (NHC)Pd(II)-2-aminopiridin (**XIV**) komplekslerinin enzim inhibisyon etkilerin incelenmiştir.



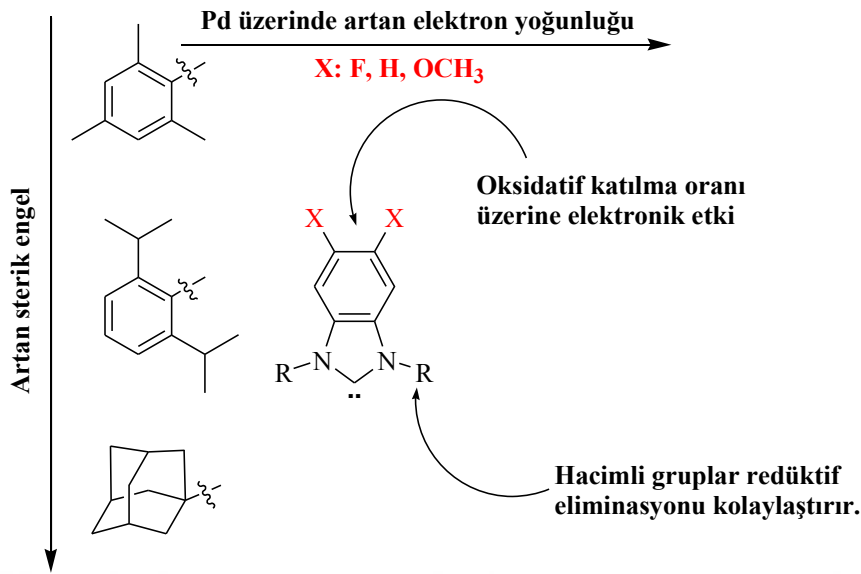
1.2.3. PEPPSI-Pd komplekslerinin homojen katalizdeki uygulamaları

NHC-geçiş metal kompleksleri, C-C ve C-N çapraz-eşleşme reaksiyonları (Suzuki Miyaura, Heck, Sonogashira, Stille ve Kumada), Buchwald-Hartwig reaksiyonu, amidlerin α -arilasyonu, hidrojenasyon, hidrosililasyon ve olefin polimerizasyonu gibi birçok reaksiyon için oldukça yüksek katalitik aktivite göstermektedir [75].

Her iki ligand sınıfının (fosfinler ve NHC' ler) sterik ve elektronik özelliklerini sübstitüentler belirler. Fosfinlerde bu sübstitüentler doğrudan elektron verici atoma bağlandığı için sterik ve elektronik etkileri ayrıştırılamaz. Aksine NHC'ler de sterik ve elektronik özelliklerini bağımsız olarak ayarlanmasına izin verir. Çünkü ligandın sterik engelini belirleyen komşu N sübstitüentleri, doğrudan karben karbon atomuna bağlı değildir. Dolayısıyla sadece bu atomun elektronik yoğunluğu üzerinde sınırlı etkiye sahiptir [68,69]. Heterosiklik kısım, NHC ligandının elektronik özelliklerinden büyük ölçüde sorumludur [76].

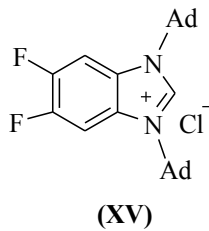


Çok yönlü sentetik dönüşümlerin eksikliğinden dolayı C4 ve C5'teki sübstitüentlerin kullanım alanı sınırlıdır [77–80]. Sübstitüentler doğrudan NHC heterosikliğe bağlı olmadıklarından ilave bir benzen halkasının eklenmesi ile karben ligandlarının elektronik özelliklerinin ayarlanabilirliği artırılabilir. Böylece metal merkezini çevreleyen grupların sterik etkisini değiştirmek, NHC ligandların tasarımı için iyi bir seçenektir (Şema 1.2.).



Şema 1.2. NHC ligandlarında süstitüentlerin etkisi.

Bununla elektron bakımından zengin olmayan analog (XV) bile sentetik olarak yararlı aktivite basamakları göstermiştir. Bu sonuçlar, süstitüentlerin elektronik değışimlere olan etkilerini doğrular. Elektron çeken gruplara sahip karben komplekslerinde bile deaktive kloroarenlerle tepkimeye girmek için yeterli elektron yoğunluğuna sahiptir. Böylece metal merkezini çevreleyen grupların sterik ve elektronik etkisini değıştirmek, NHC ligandlarını ayarlamak için bir seçenektir.



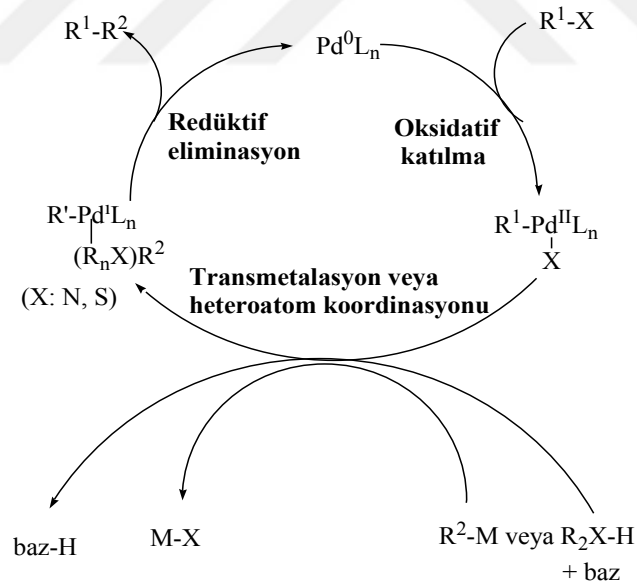
Metal bazlı çapraz eşleşme reaksiyonları, bir nükleofilik (genellikle bir organometalik türev, amin veya alkol) ve bir elektrofilik (bir organik halojenür veya psödohalid) reaktifler arasında tekli bağ meydana getiren bir dizi transformasyonu kapsamaktadır [81]. Reaksiyon termodinamik olarak bir inorganik tuzun oluşmasıyla sürdürülür. Eşleşme reaksiyonlarında özellikle palladyum metalinin işlevselliği öne çıkmaktadır. Bağ oluşumu için birçok metal kullanılmasına rağmen palladyum bileşiklerinin çok yönlülüğü eşsiz biçimde gözlenmiştir [82].

Pd-NHC komplekslerinin çarpaz eşleşme reaksiyonlarında kullanılmasının avantajları:

1) NHC'lerin güçlü σ -verme kabiliyeti, kararlı olarak kabul edilen Metal-karbon bağlarını oluşturur. Örneğin; kloroarenlerde [83] veya alkil halojenürlerde [84, 85].

2) NHC'lerin sterik engeli, hacimli fosfinler gibi redüktif eliminasyonu kolaylaştırır [86,87]. Güçlü Pd-NHC bağı, metalin çözünerek saklanması ve metalin katalitik olarak aktif olmasını sağlar. NHC'lerin Pd'lu komplekslerinin kararlı, sentezlenmesi kolay, reaksiyon koşulları altında kolayca aktive olması gibi avantajları vardır.

Bugüne kadar Pd-NHC bileşiklerinin aracılık ettiği C-C çarpaz eşleşme reaksiyonlarının katalitik döngüsü üzerinde çok sınırlı mekanistik çalışmalar (deneysel veya hesaplamalı) yapılmıştır [45, 88]. Şema 1.3'de Pd-NHC katalizörlerinin katalitik döngü içinde öngörülen ara maddeler ve Pd aktif türleri verilmiştir.



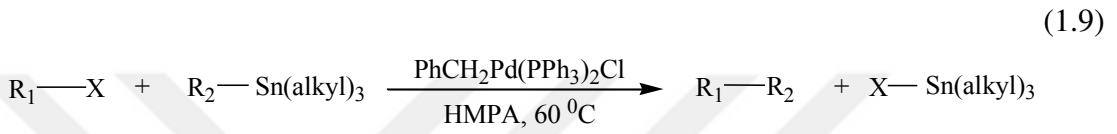
Şema 1.3. NHC-Pd komplekslerinin katalitik çevrimi.

C-C bağ oluşum reaksiyonlarında katalitik çevrim incelendiğinde, Pd-NHC kompleksi ile substrat arasındaki etkilşimin üç ayrı aşamadan (oksidatif katılma, transmetalasyon ve redüktif eliminasyon) oluştuğu varsayılmaktadır. Bunlar arasında oksidatif katılma basamağı 9666 üzerinde daha çok çalışılmıştır. Oksidatif katılma

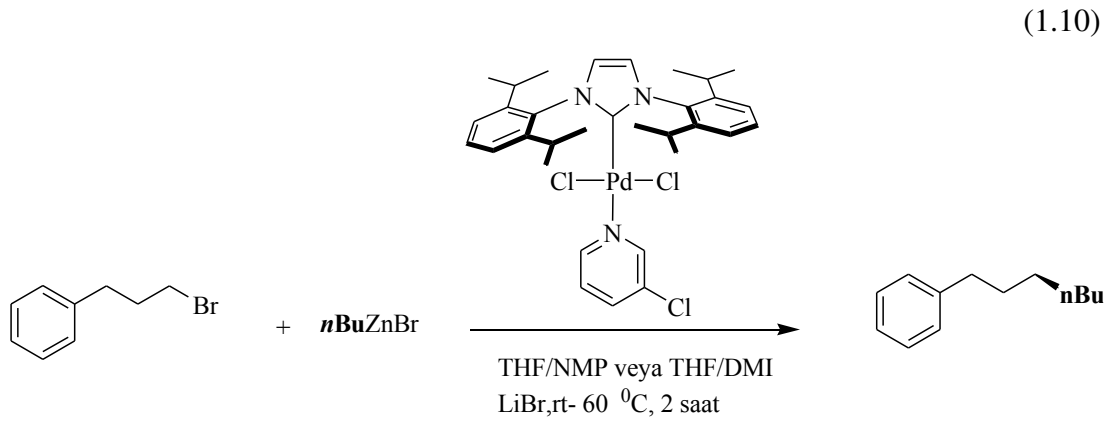
adımından sonra ara ürün oluşumunda bir dizi tetrakoordineli Pd-NHC kompleksinin oluştuğu bilinmektedir.

1.2.3.1. Stille eşleşme reaksiyonu

John Kenneth Stille' nin adını taşıyan Stille reaksiyonu, palladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonudur (1.9). Organik sentezde yoğun olarak kullanılan bu reaksiyonlar, organik bir halojenürün bir organokalay bileşiği ile birleşmesi ile gerçekleşmektedir. Stille reaksiyonları genel olarak aşağıdaki denkleme göre ilerler:



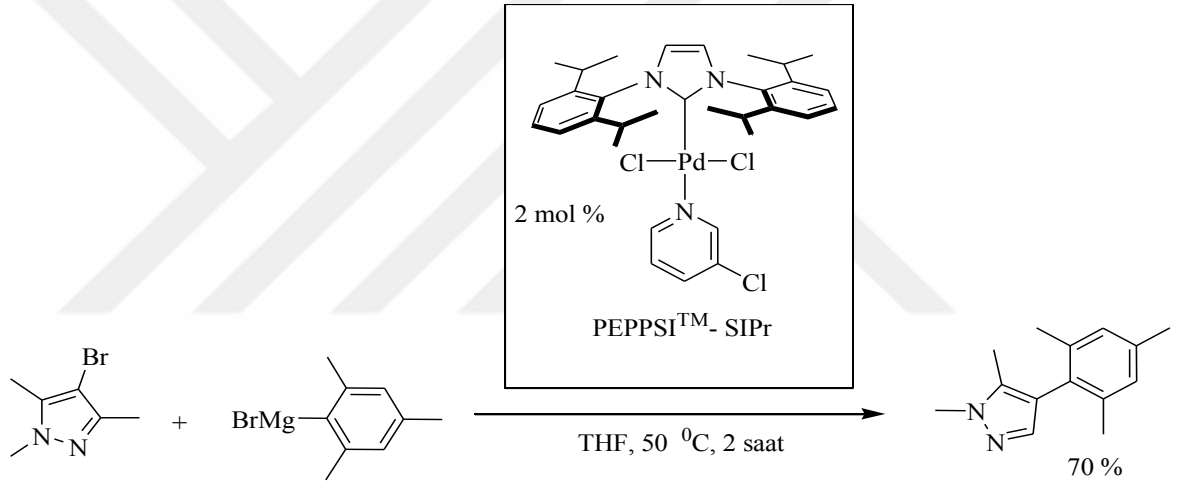
Stille eşleşmesi, geniş kapsamı nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir işlemdir (1.10). Hem nükleofil hem de elektrofil için geniş seçenekler vardır. Ayrıca organokalay reaktiflerinin kolayca sentezlenmesi, hava ve neme karşı kararlı olması bu bağlanmayı, sentez için kolay erişilebilir bir yöntem haline getirmektedir. Organokalay bileşiklerinin dezavantajı ise zehirli olup reaksiyon ortamında çok fazla miktarda yan ürün oluşturmalarıdır.



1.2.3.2. Kumada–Tamao–Corriu (KTC) eşleşme reaksiyonu

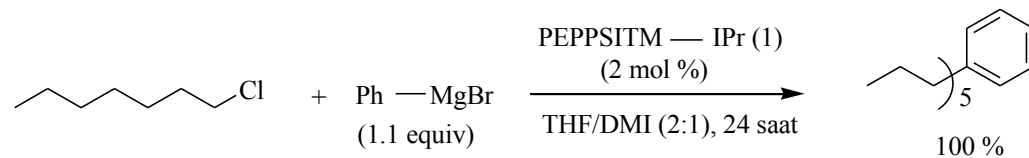
Aril veya alkenil halojenürler ile Grignard reaktifleri arasında gerçekleşen reaksiyonlara “Kumada–Tamao–Corriu çapraz eşleşme reaksiyonu” denir (1.11). Organomagnezyum reaktiflerinin eşleşme reaksiyonlarında kullanılmasının temel avantajı, Grignard reaktifinin Mg ve organohalojenürlerden doğrudan kolayca hazırlanmasıdır. Ayrıca bu reaktif, sıklıkla diğer çapraz eşleşme reaksiyonlarında kullanılan organoçinko, organoboran veya organosilikon türevlerinin sentezi için başlangıç malzemesidir. Diğer eşleşme reaksiyonlarının aksine aril ve vinil klorürler, bromür ve iyodürlü türevlerine göre Kumada reaksiyonlarında daha yüksek aktivite gösterirler [89].

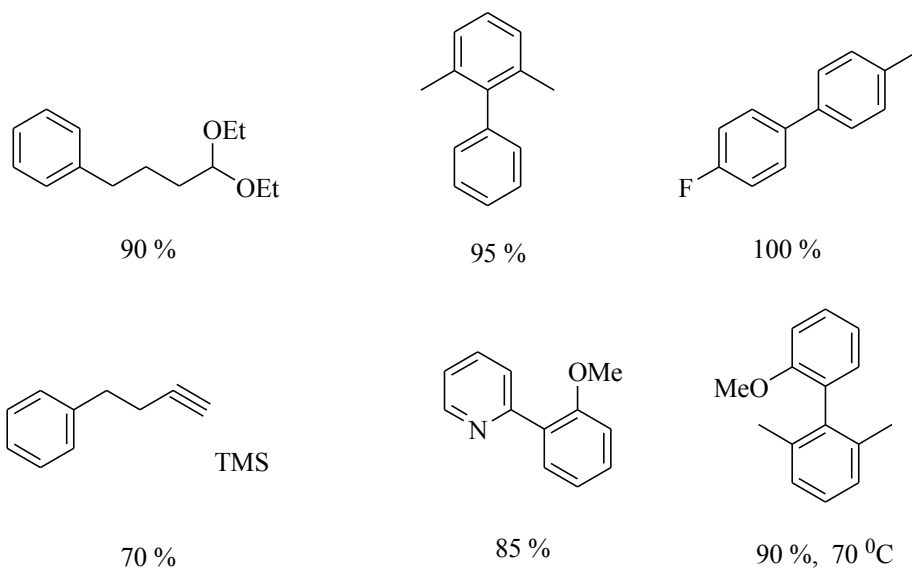
(1.11)



Bu metodolojinin dezavantajı ise, substrat grubu toleransının Grignard reaktifinin aktifliği nedeniyle sınırlı olmasıdır. Ancak, Grignard reaktiflerinin kararlılığı, düşük maliyet, yüksek reaktivite ve magnezyumun toksik olmaması KTC reaksiyonunu en iyi mevcut seçeneklerden biri haline getirmektedir.

(1.12)

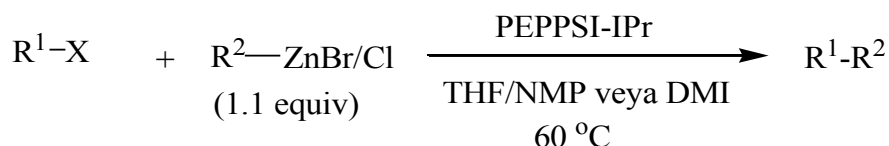




1.2.3.3. Negishi reaksiyonu

Negishi reaksiyonu organoçinko, organoalüminyum veya organozirkonyum reaktiflerinin kullanıldığı [90,91] çok yönlü çapraz eşleşme reaksiyonudur (1.13). Bu reaktiflerin aktiviteleri, organomagnezyum kadar yüksektir, aynı zamanda fonksiyonel grup (aldehitler, ketonlar, esterler, aminler ve nitro grupları gibi fonksiyonel gruplar) toleransları da fazladır. Bu durum organometalik reaktiflerinin sentezi için iyi bir alternatif yaratır. Bu reaksiyonlarda aril halojenürlere ek olarak aril triflatlar ve florosülfonatlar gibi diğer bileşikler de kullanılmaktadır [92]. Bu nedenle, Negishi reaksiyonu karmaşık, hassas substratların hazırlanmasında kullanılır.

(1.13)

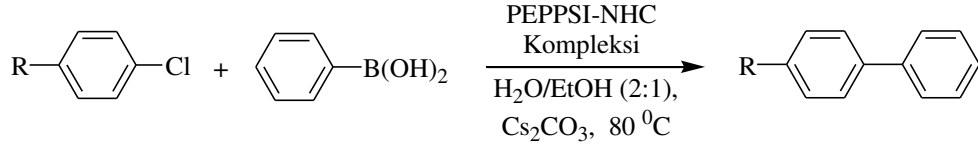


1.2.3.4. Suzuki-Miyaura reaksiyonu

Suzuki reaksiyonu, aril boronik asit ile aril halojenürün bir palladyum katalizörü varlığında eşleşmesi olarak bilinir (1.14). Bu reaksiyon doğal ürünlerin

sentezlenebildiği [93] uygulama alanı oldukça geniş olan bir C-C bağ oluşum yöntemidir. Bu reaksiyonlar oldukça geniş alkil, alkenil, allil, alkinil, aril ve heteroaril gruplarını içeren substrat ve reaktif kullanımı sunmaktadır [94].

(1.14)

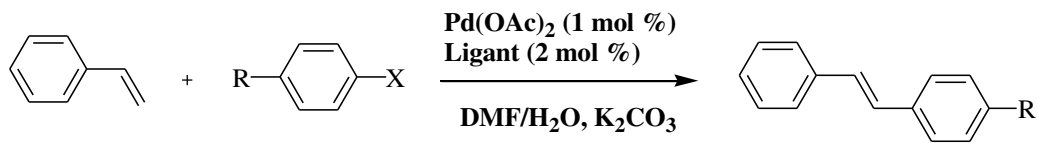


Suzuki reaksiyonunun geniş uygulama alanı bulmasının diğer önemli avantajları: i) Reaksiyonun ılımlı şartlar altında gerçekleşmesi ii) Toksik olmayan çözücü kullanılabilmesi (Su ve sulu çözücüler) [95]. iii) Bor içeren yan ürünlerin toksititelerinin düşük olması ve reaksiyon ortamından da kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi. iv) Bu reaksiyonun sterik engellerden az etkilenmesidir [96].

1.2.3.5. Mizoroki-Heck reaksiyonu

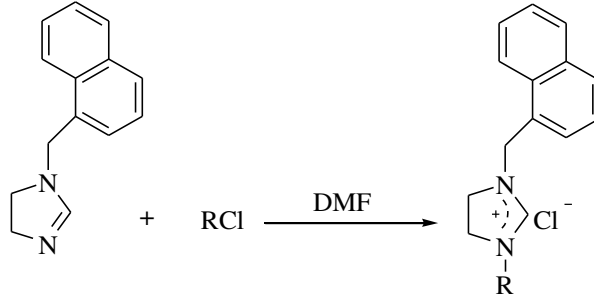
Alkenlerin aril ya da alkenil halojenür kullanılarak bazik ortamda yapılan palladyum katalizörlü yeni C-C bağ oluşumunun gerçekleştiği reaksiyonlardır (1.15). Bu reaksiyon boya, polimer ve ilaç endüstrisinde sıkça kullanılan bir yöntemdir [97].

(1.15)



Çalışma grubumuz, ılımlı koşullarda çeşitli imidazolidinyum tuzları/Pd(OAc)₂ sistemlerinin ve PEPPSI-Pd komplekslerinin (1.16) Heck eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelemiş ve oldukça yüksek reaksiyon verimleri elde edilmiştir [98].

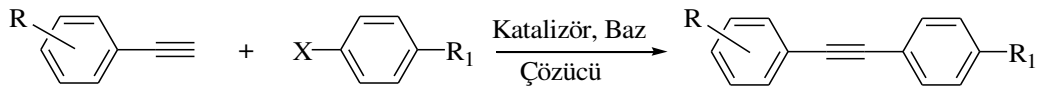
(1.16)



1.2.3.6. Sonogashira eşleşme reaksiyonu

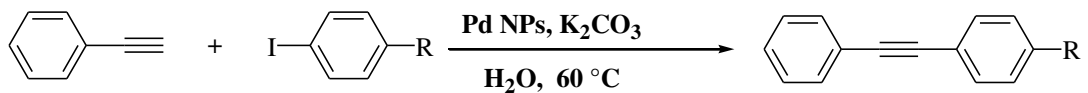
Aril veya vinil halojenürlerin, uç alkinler ile bir palladyum katalizörü ve bakır (I) tuzlarının yardımcı katalizörlüğünde çoğu zaman amin bazları varlığında verdiği eşleşme reaksiyonuna Sonogashira eşleşme reaksiyonu denir (1.17) [99]. Tipik olarak bu reaksiyonlar susuz ve oksijensiz ortam gerektirmesine rağmen, bu kısıtlamaların önemli olmadığı yeni yöntemler geliştirilmiştir.

(1.17)



Nasrollahzadeh ve arkadaşları 2014 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, basit ve aerobik koşullar altında aril iyodür ve alkinler arasındaki Sonogashira eşleşme reaksiyonunda, bakır (I) yardımcı katalizörünü kullanmamış ve yalnızca palladyum nanopartiküllerinin yüksek aktiviteye sahip olduğunu göstermişlerdir (1.18) [100].

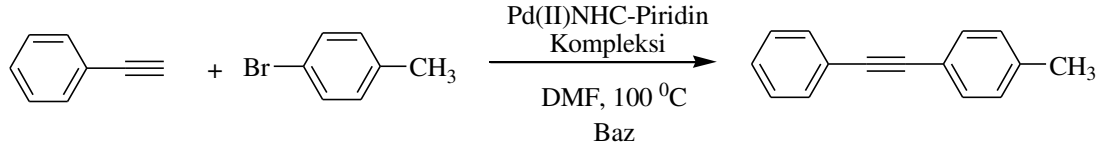
(1.18)



R: H, NH₂, Br

Aktaş ve ark. 2018 yılında yapmış oldukları çalışmalarda, ılımlı ve aerobik koşullarda, bakır (I) tuzlarının yardımcı katalizörünün kullanılmadığı, NHC-Pd-piridin ve NHC-Pd-PPh₃ komplekslerinin yüksek aktiviteye sahip olduklarını göstermişlerdir (1.19) [101].

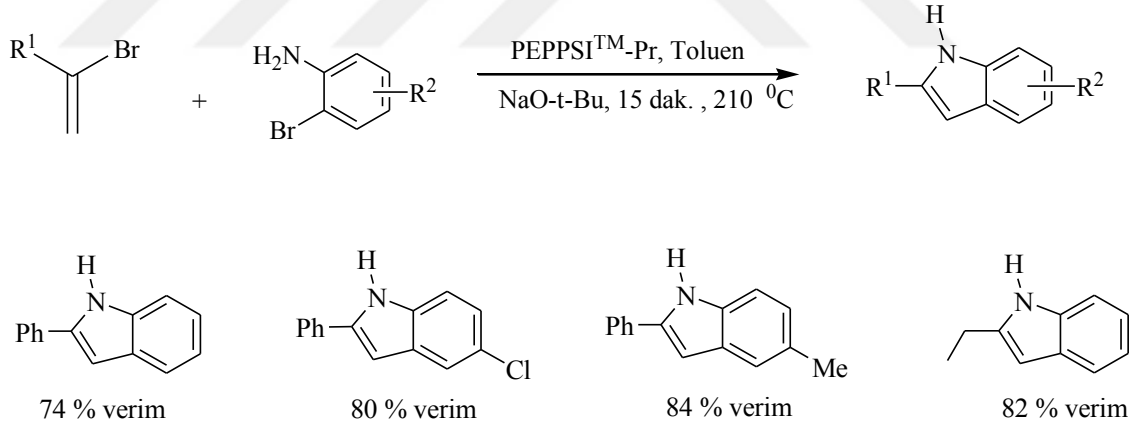
(1.19)



1.2.3.7. Tandem reaksiyonu

Bir vinil halojenür ve haloanilinden oluşan tepkimeler “Tandem reaksiyonu” olarak bilinir (1.20). Organ grubu PEPPSI-Pd varlığında çeşitli 2-bromoanilinler ile bir vinil halojenür reaksiyonlarını incelemişlerdir [102]. Bu çalışma ile 2-sübstitüentli indoller sentezlemiş ve C-N bağ oluşturma süreçlerinde PEPPSI-IPr katalizörünün kapsamını daha da genişletmişlerdir.

(1.20)

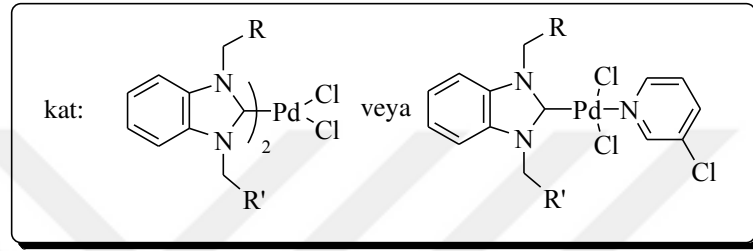
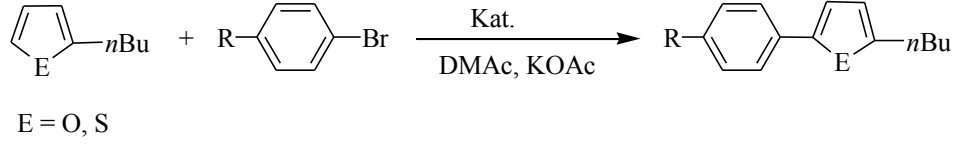


1.2.3.8. Direkt arilasyon reaksiyonu

Tiyofen, furan, pirol, tiazol veya oksazol gibi heteroaromatik bileşiklerin arilasyon tepkimeleri, bu bileşiklerin biyolojik ve fiziksel özellikleri sebebiyle organik sentezlerin araştırmaları için önemli bir alandır [103].

NHC-Pd ve 3-kloropiridin koordineli NHC-Pd komplekslerinin katalizörlüğünde tiyofen, furan ve tiyazol halkalarının doğrudan arilasyonu incelenmiş ve iyi verimlerle arilasyon gerçekleşmiştir (1.21) [104].

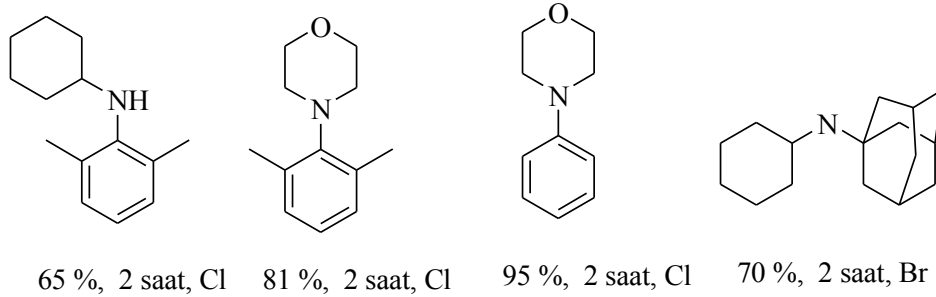
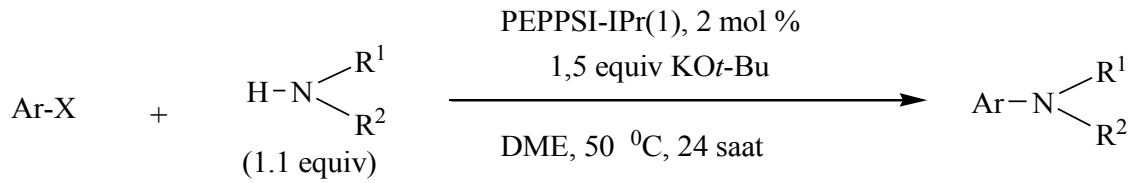
(1.21)



1.2.3.9. Buchwald-Hardwig aminasyon reaksiyonu

Buchwald-Hardwig aminasyon reaksiyonları en önemli C-N bağ oluşum reaksiyonudur. PEPPSI-Pd komplekslerinin de bu reaksiyonlarda etkili katalizör oldukları gözlenmiştir [105] (1.22).

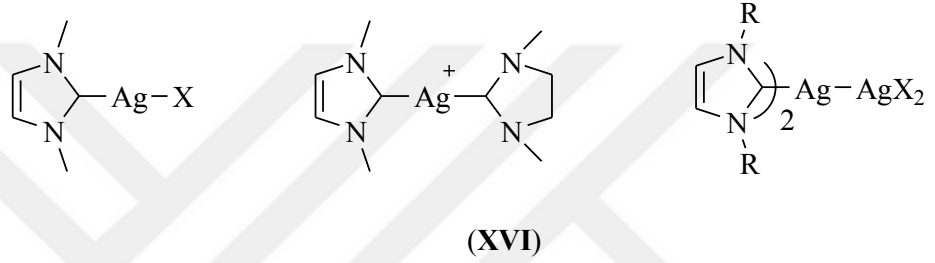
(1.22)



1.3. N-Heterosiklik Karben-Gümüş (I) Kompleksleri

Gümüş (Ag) periyodik cetvelin IB grubunda yer alan parlak beyaz renkli bir metaldir. Gümüş doğada serbest halde az bulunur ve soy metaller içinde kimyasal açıdan en etkin olanıdır.

NHC-Ag kompleksleri iki farklı yapıda bulunmaktadır. N-Heterosiklik karben-gümüş komplekslerinin yapısal karakterizasyonları, bu komplekslerin katı halde çok karmaşık bağlanma motiflerine sahip oldukları görülmüştür. NHC-Ag komplekslerinde gümüş (I) iyonu d^{10} iyonu olduğundan lineer geometriyi tercih eder (XVI).



Çözelti durumunda farklı molekül yapılarına sahip NHC-Ag kompleksleri arasında bir denge vardır. Hem katı hem de çözelti halinde, farklı yapı formüllerinin oluşması süstituentlerin sterik veya elektronik etkileri, anyonlar, sıcaklık, NHC/Ag oranı ve kristallendirme çözeltisine bağlı olarak değişmektedir.

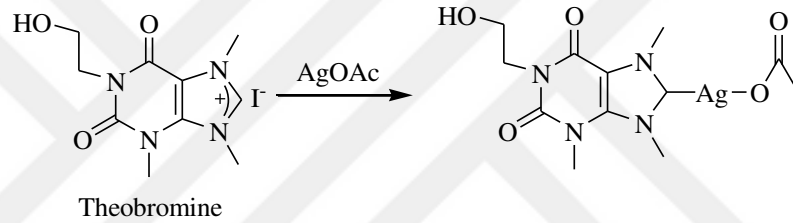
Gümüş-NHC kompleksleri iki önemli kullanım alanından dolayı büyük ilgi çekmektedir: i) Tıbbi uygulama alanları. ii) NHC-gümüş bağındaki σ -bağının (d) π -geri bağına (b) oranının (d/b) yüksek olmasından dolayı çeşitli metal komplekslerinin (M: Au, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Ir) sentezinde transfer belirteci olarak oldukça sık kullanılması. Ayrıca diğer metallerin tersine Ag-NHC'ler ışığa duyarlı olamalarına karşı, havanın oksijen ve nemine karşı daha dayanıklıdır.

1) Tıbbi uygulama alanları: Bilinen ilk medeniyetlerin, gümüş metalini suların depolanması ve saflaştırılmasında kullandıkları gözlenmiştir. 18. yüzyıl boyunca ve sonrasında iyonik gümüş bileşikler mikrop öldürücü maddeler olarak kullanılmıştır. İyonik gümüş bileşiklerinin antimikrobiyal ajan olarak kullanılması 18. yüzyıla dayanmaktadır. Gümüş nitrat, 17. ve 18. yy.'da antimikrobiyal ajan olarak, 19. yy.'da da kronik deri ve cilt ülserlerinin tedavisinde yaygın olarak kullanılmıştır. 1968 yılında ilk olarak gümüş sülfadiazin bileşiği yanık tedavisinde kullanılmıştır.

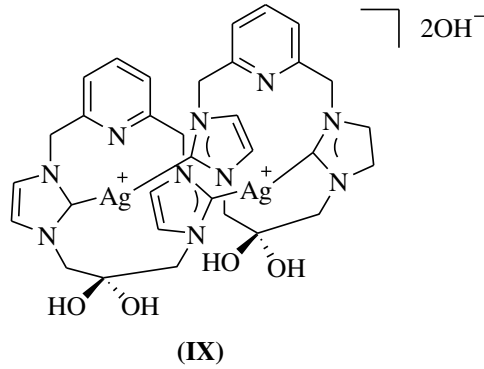
Günümüzde, gümüş tuzlarını hâlâ enfeksiyonu önlemek için sargılarda kullanmaktadırlar.

NHC-Ag kompleksindeki Ag-C bağının kovalent karakterde olması, kompleksin kararlılığını artırmakta ve mikrobiyal açıdan yüksek aktivite göstermesini sağlamaktadır. Biyolojik açıdan da kullanılabilen gümüş iyonları sayesinde Ag-NHC kompleksleri bu alanda uzun süre denenmiş ve başarılı olmuştur [106]. Ag-NHC kompleksinin, *E.Coli*, *Staph. Aureus* ve *P. Aeruginosa* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivitesi ilk olarak Youngs tarafından 2004 yılında yayınlanmıştır [107].

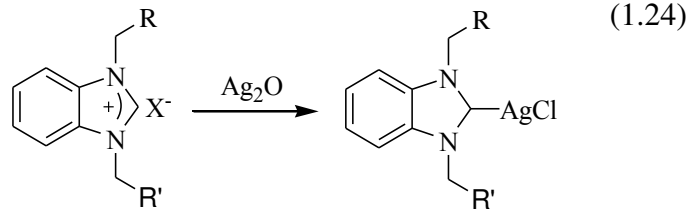
NHC ligandı üzerindeki süstitüentlerin çözünürlük ve antimikrobiyal aktiviteyi belirgin bir şekilde artırdığı görülmüştür (1.23) [108,109].



Yaraların tedavisinde kullanılan Tecophilic (**IX**), ikiz-diol tuzu ile 1,3-dikloroaseton[2,6-bis(imidazolmetil)piridin]'den sentezlenenmektedir. Bu kompleks suyu çok iyi absorblama özelliğine sahiptir ve böylece gümüş iyonları da kolayca serbest hale geçmekte ve kompleksin antimikrobiyal özelliğinin yüksek olmasını sağlamaktadır [110].



Karben öncülleri ve bunlardan sentezlenen NHC-Ag komplekslerinin antimikrobiyal aktivileri karşılaştırıldığında gümüş komplekslerinin karben öncüllerinden daha aktif oldukları gözlenmiştir (1.24) [111].

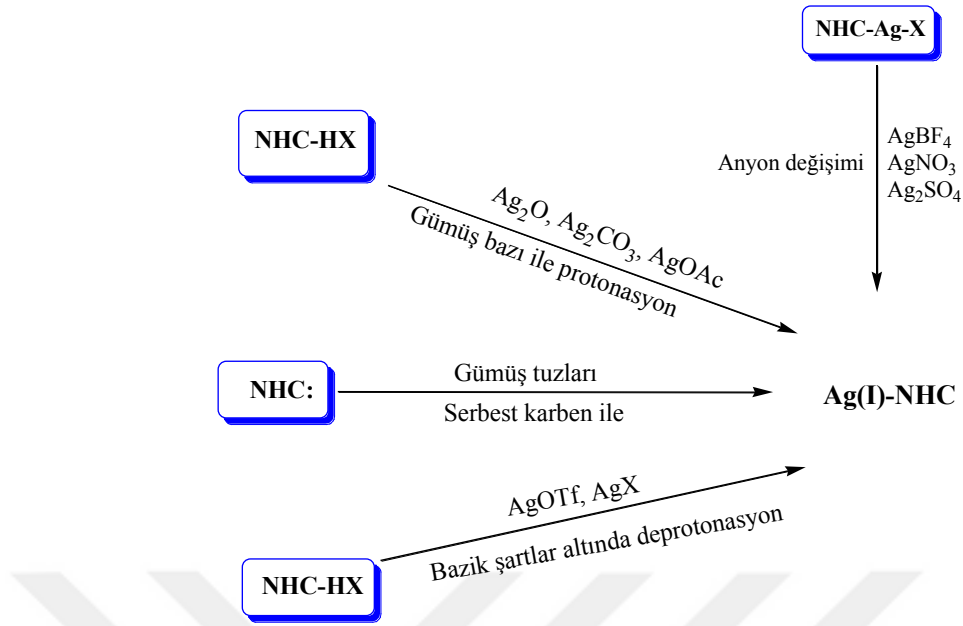


2) NHC-Ag komplekslerinin transfer belirteci olarak kullanımı: Ag-NHC kompleksleri, diğer metal-NHC komplekslerinin gelişiminde çok önemli bir rol oynamıştır. NHC transferleri ile Au(I), Cu(I), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(I), Rh(III), Ir(I), Ir(III), Ru(II), Ru(III) ve Ru(IV) gibi metallerin NHC kompleksleri rahatlıkla sentezlenebilmektedir [112,113].

Ghost ve çalışma arkadaşları, çeşitli metal-NHC kompleksleri ile ilgili yapmış olduğu araştırmalarda; metal-ligant ve donör-alıcı etkileşimini CDA yöntemini kullanarak incelemişlerdir. CDA; kantitatif analiz ile NHC-metal bağındaki σ -bağının (d) π -geri bağına (b) oranını tespit edebilmek için kullanılan bir yöntemdir. d/b oranının yüksek olması σ -donör bağının daha baskın olduğunu ispatlamaktadır. Yapılan bu çalışmalarda d/b oranları Pd-NHC'in 2.59-3.99, Au-NHC'in 5.23-5.88, Ag-NHC kompleksinin ise 7.8-12.68 arasında olduğu bulunmuştur. Bu sonuç Ag-NHC komplekslerinin transmetalasyon özelliğinin en üst seviyede olduğu göstermektedir [114].

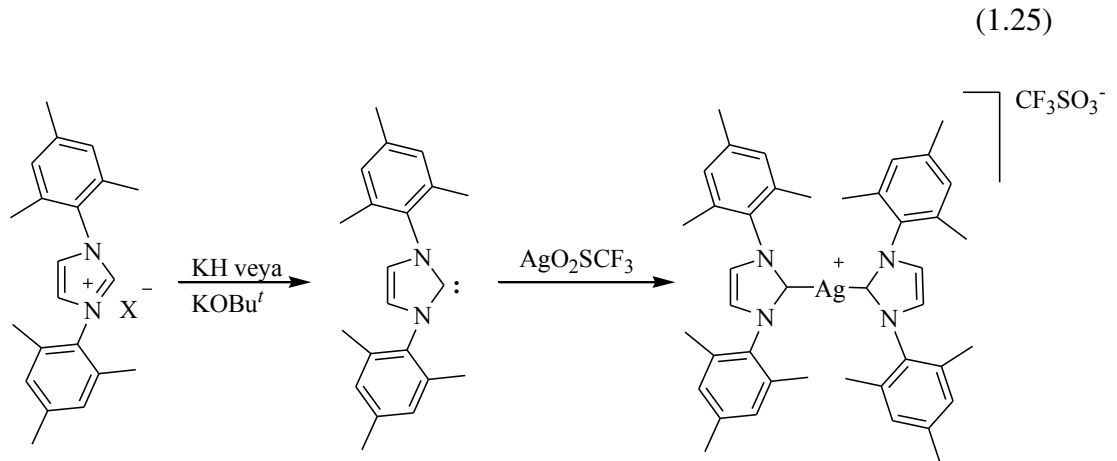
1.3.1. NHC-Ag (II) komplekslerinin sentezi

N-Heterosiklik karbenlerin gümüş kompleksleri, imidazolyum tuzlarının kullanıldığı başlıca dört yöntemle sentezlenebilmektedir (Şema 1.4.).

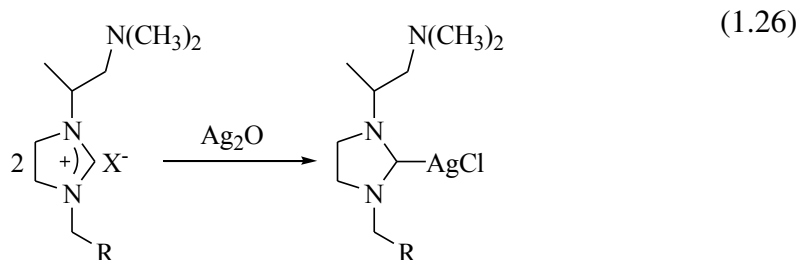


Şema 1.4. NHC-Gümüş komplekslerinin genel sentez yöntemleri.

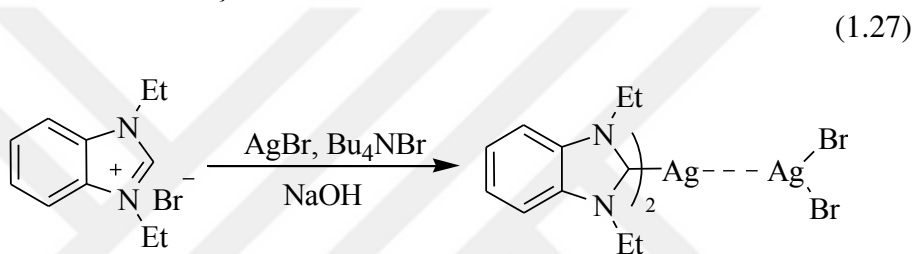
1) Serbest karbenin gümüş tuzları ile reaksiyonu (1.25) [115]. İmidazolyum tuzlarının deprotonasyonu ile elde edilen serbest karbenlerin gümüş tuzlarıyla reaksiyonunda NHC-Ag kompleksler sentezlenebilir.



2) İmidazolyum tuzlarının bazık gümüş tuzları ile reaksiyonu [116]. Bu yöntemde, temel gümüş tuzları, karbona ait asidik protonun (H) “serbest bırakılması” ve aynı zamanda kompleksin oluşması için gerekli gümüş atomlarını sağlar (1.26).

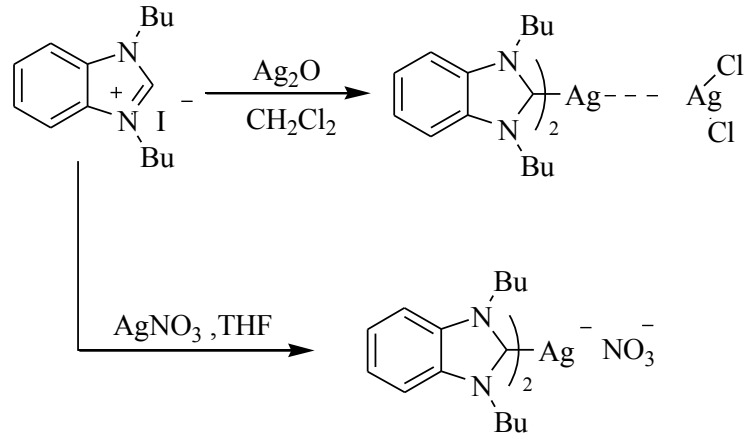


3) İmidazolyum tuzlarının bir baz varlığında bazik olmayan bir gümüş tuzları ile reaksiyonu (1.27). Lin ve Wang, arkadaşları imidazolyum tuzlarının bazik ortamda faz transfer katalizör varlığında gümüş halojenürlerle etkileştirerek NHC-Ag komplekslerini sentezlemişlerdir [117].



4) Anyon değişimi ile yeni NHC-Ag komplekslerinin sentezi. Huang ve arkadaşları, benzimidazolyum iyodür tuzundan bir NHC-Ag kompleksinin sentezlenmesinde, tuz ve reaksiyon solventi arasında bir anyon değişiminin gerçekleştiğini gösterilmişlerdir (1.28) [118]. Bu tür reaksiyonlarda Ag-NHC komplekslerinin oluşumu çeşitli faktörlere bağlıdır: Çözücü, karşı-kation, halojen gibi [119]. Halojen komplekslerinin bağlı kararlılıkları $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ sırasındadır.

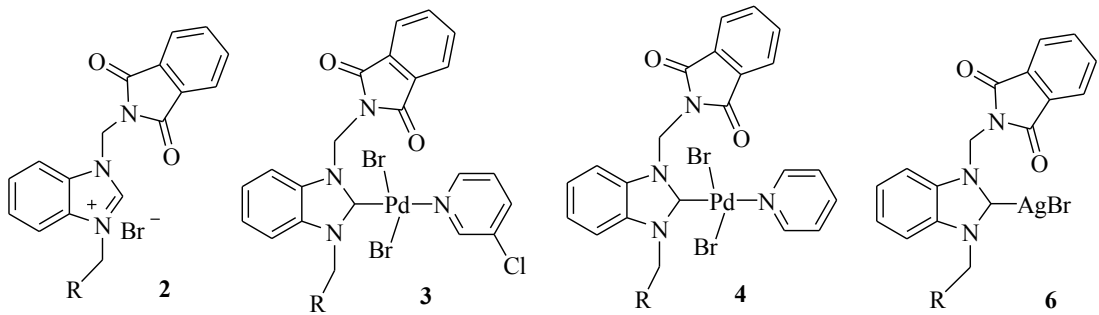
(1.28)



1.4. Çalışmanın Amacı

Sentetik metotlar arasında en yararlı ve en önemli metodlardan biri palladyum katalizli, C-C ve C-N bağ oluşum reaksiyonlarıdır. Son 15 yıldır, Pd bağlı çapraz eşleşme tepkimelerindeki dönüşüm performansı nedeniyle ligant olarak fosfinlerin yerine NHC'ler tercih edilmektedir. NHC'lerin güçlü σ -elektron verme kabiliyeti yükseltgenme işleminden, sahip olduğu sterik engel ve parça topoloji hızlı redüktif eliminasyondan sorumludur. Güçlü Pd-NHC bağları, düşük ligand / Pd oranlarında ve yüksek sıcaklıklarda bile aktif türlerin yüksek kararlılığına katkıda bulunur.

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı bu çalışmada; 1-(*N*-metilftalimit) sübstitüentli *N*-heterosiklik karben öncülleri (**2a-1**), bu tuzlardan (NHC)Pd(II)-3-klorpiridin (**3a-c**), (NHC)Pd(II)piridin (**4a-c**) ve Ag(I)-NHC kompleksleri (**6a-g**) sentezlenmek ve özelliklerini araştırmak, çalışmamızın esas amacını oluşturmuştur.

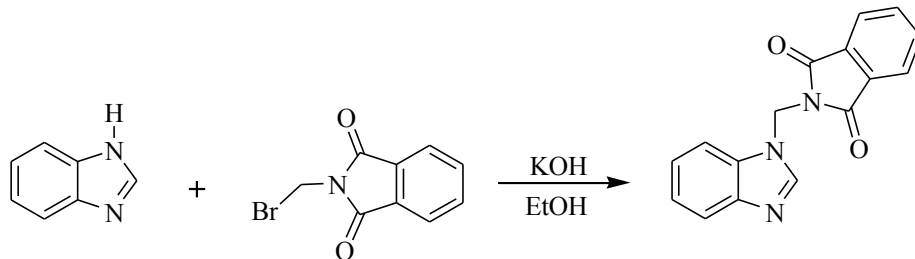


2. MATERİYAL VE YÖNTEM

Bu tez kapsamında kullanılan reaktiflerden bazıları laboratuarda sentezlendi. Bazı reaktif ve çözücüler ise ticari olarak Merck ve Aldrich firmalarından satın alındı. Satın alınan reaktif ve çözücüler; pentan, diklorometan, etilalkol, dietileter, *N,N*-dimetilasetamit, *N,N*-dimetilformamit, potasyum asetat, aktif kömür, hekzan, benzil klorür, 2,3,4,5,6-pentametil benzil klorür, metil iyodür, etil bromür, bütül bromür, izopropil bromür, *N*-bromometil fitalimit, potasyum hidroksit, *p*-bromasetofenon, *p*-bromanisol, palladyum asetat, 2-n-bütülfuran, *o*-fenilendiamin, formik asit, silikajel, etil asetat.

Bu tez kapsamında sentez edilen bileşiklerin yapıları; FT-IR, ¹HNMR, ¹³C-NMR gibi spektroskopik ve katalitik ürünlerin analizi ve yüzde dönüşümleri GC gibi kromatografik yöntemlerle karakterize edilmiştir. FT-IR spektrumları Perkin Emmer Spectrum 100 spektrometresinde 400-4000 cm⁻¹ aralığında alındı. NMR spektrumlarının bir kısmı İnönü Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında, Bruker Shield 300 MHz NMR spektroskopisinde bir kısmı ise Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde, Bruker Shield 400 MHz NMR spektroskopisinde alındı. Çözücü olarak DMSO-d₆ ve CDCl₃ kullanıldı. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890 N Network GS System'de kolon uzunluğu 30m, kolon çapı,0,32 m, kolon dolgu büyüklüğü 0,25µm ve 50 °C'den 300 °C'ye kadar sıcaklık aralığı olan HP-5 kolonu ile yapıldı. Element analizleri İnönü Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında CHNS-932 LECO cihazında yapıldı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazı ile belirlendi.

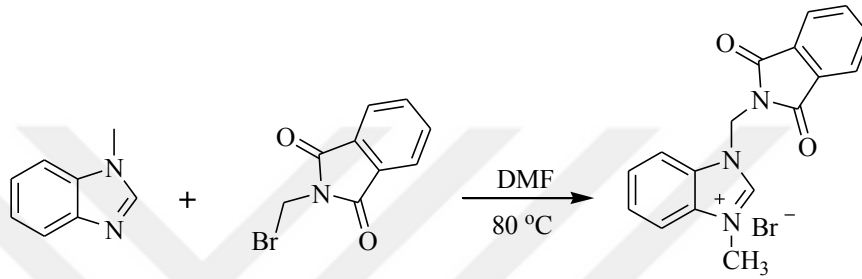
2.1. 1-(*N*-metilftalimit)benzimidazol, 1



Benzimidazol (1.18 gr, 10 mmol) alınarak EtOH içerisinde çözüldükten sonra KOH (0.56 gr, 10 mmol) eklenerek oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. İçerisine *N*-bromometilftalimit (2.40 gr, 10 mmol) eklendi ve geri soğutucu takılarak 80 °C de

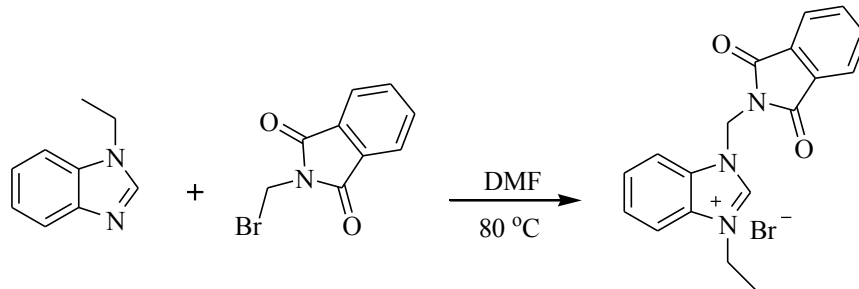
yağ banyosunda 1 gece refluks edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı soğutuldu, çöken KBr süzüldü ve vakum altında alkol uzaklaştırıldı. Ürün damıtılarak saflaştırıldı. Verim: 2.37g. (%90); e.n. : 216 °C; ν_{CN} : 1613 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$: 1704 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$: C: 69.31; H: 4.00; N: 15.15. Bulunan: C: 69.29; H: 4.01; N: 15.14.

2.2.1. 1-(*N*-metilftalimit)-3-metilbenzimidazolyum bromür sentezi, 2a



1-metilbenzimidazol (1,32 gr, 10 mmol) ve *N*-bromometilftalimit (2,40 gr, 10 mmol) karışımı 3 ml kuru DMF içerisinde 1 gün 80 °C'de yağ banyosunda karıştırıldı. Reaksiyon sonunda, vakum altında çözücünün yarısı uzaklaştırıldıktan sonra kuru eter ilave edildi. Çöken beyaz katı filtre edildi. Ham ürün vakum altında kurutulduktan sonra etil alkol/dietileter (1/3) karışımında kristallendirildi. Verim: 3,39 g. (%91); e.n. : 220 °C ν_{CN} : 1556 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$: 1723 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{O}_2$: C: 54.86; H: 3.79; N: 11.29. Bulunan: C: 54,70; H: 3.72; N: 11.15.

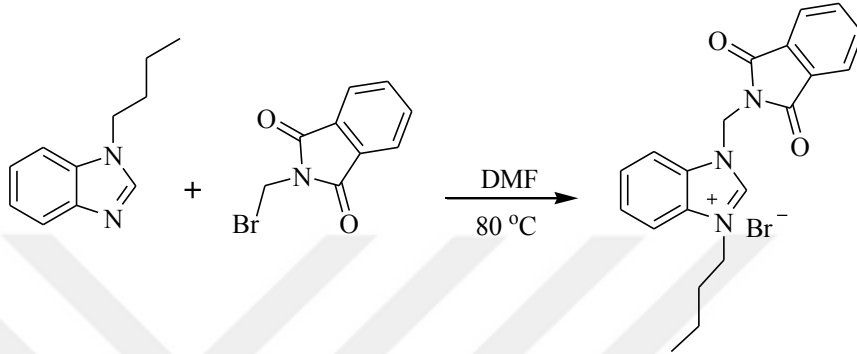
2.2.2. 1-(*N*-metilftalimit)-3-etilbenzimidazolyum bromür sentezi, 2b



2b bileşiği, **2a** bileşiğine benzer yöntemle 1-etilbenzimidazol (1.61 gr, 11 mmol) ve *N*-bromometilftalimitten (2.64 gr, 11 mmol) sentezlendi. Verim: 3.82 g.

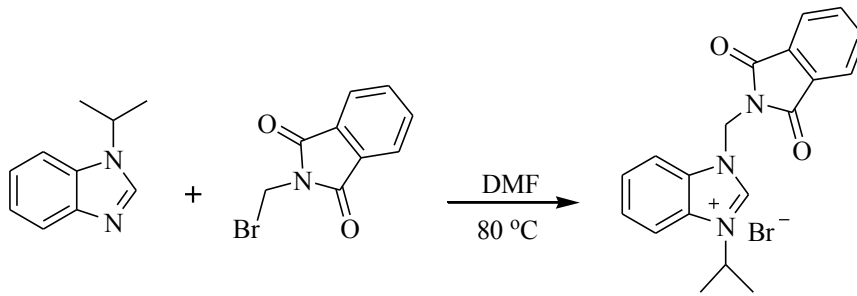
(%90); e.n. : 216-218 °C; ν_{CN} : 1554 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$: 1723 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BrN}_3\text{O}_2$: C: 55.97; H: 4.18; N: 10.88. Bulunan: C: 55.85; H: 4.79; N: 10.78.

2.2.3. 1-(*N*-metilftalimit)-3-bütilbenzimidazolyum bromür sentezi, 2c



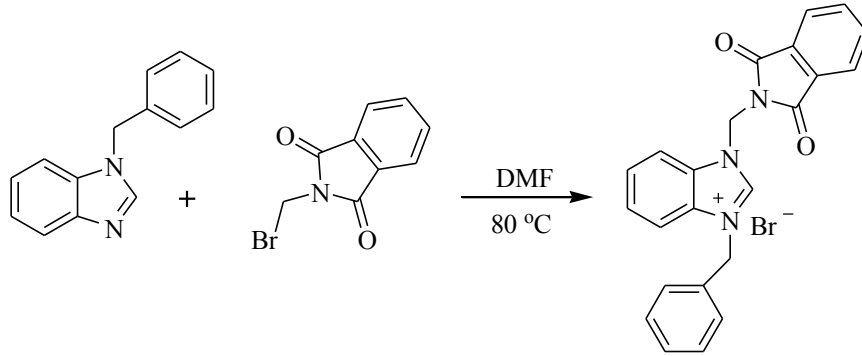
2c bileşiği, **2a** bileşiğine benzer yöntemle 1-bütilbenzimidazol (1.40 gr, 8 mmol) ve *N*-bromometilftalimitten (1.92 gr, 8 mmol) sentezlendi. Verim: 2.88 g. (%87); e.n.: 200 °C; ν_{CN} : 1558 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$: 1723 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BrN}_3\text{O}_2$: C: 57.98; H: 4.87; N: 10.14. Bulunan: C: 57.85; H: 4.80; N: 10.05.

2.2.4. 1-(*N*-metilftalimit)-3-izopropilbenzimidazolyum bromür sentezi, 2d



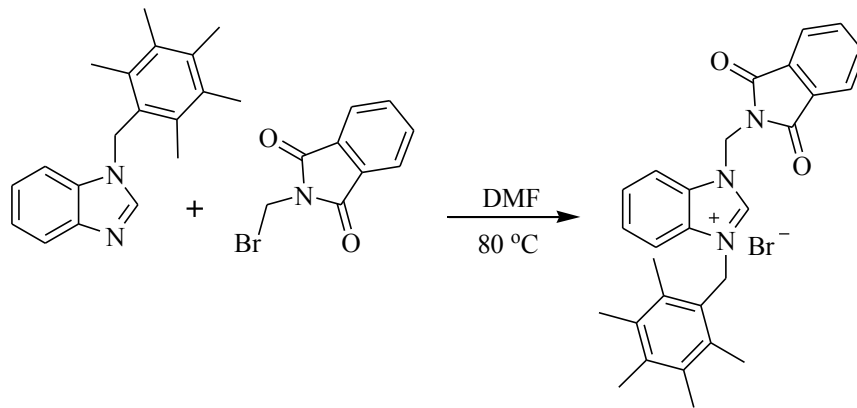
2d bileşiği, **2a** bileşiğine benzer yöntemle 1-izopropilbenzimidazol (1.92 gr, 12 mmol) ve *N*-bromometilftalimitten (2.88 gr, 12 mmol) sentezlendi. Verim: 3.64 g. (%85); e.n. : 192 °C; ν_{CN} : 1608 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$: 1708 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{BrN}_3\text{O}_2$: C: 57.01; H: 4.53; N: 10.50. Bulunan: C: 56.95; H: 4.49; N: 10.48.

2.2.5. 1-(*N*-metilftalimit)-3-benzilbenzimidazolyum bromür sentezi, 2e



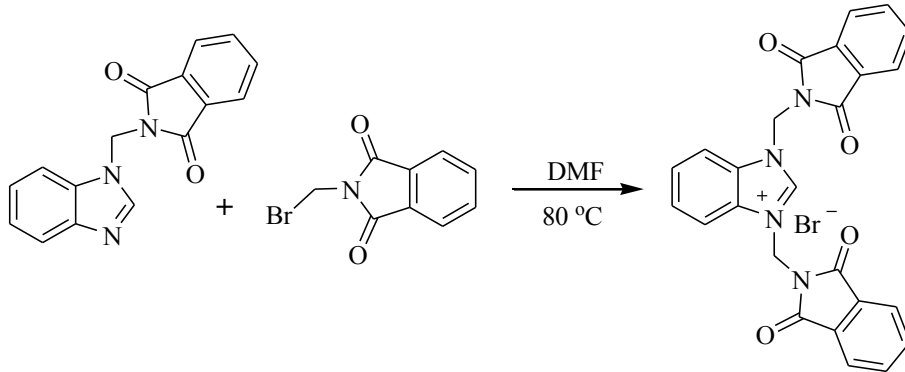
2e bileşiğı, **2a** bileşiğine benzer yöntemle 1-benzilbenzimidazol (2.50 gr, 12 mmol) ve *N*-bromometilftalimitten (2.90 gr, 12 mmol) sentezlendi [120]. Verim: 4,30 g. (% 80); en: 195-197 °C; ν_{CN} : 1563 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$: 1717 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{BrN}_3\text{O}_2$: C: 61.62; H: 4.05; N: 9.37. Bulunan: C: 61.70; H: 4.10; N: 10,43.

2.2.6. 1-(*N*-metilftalimit)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum bromür sentezi, 2f



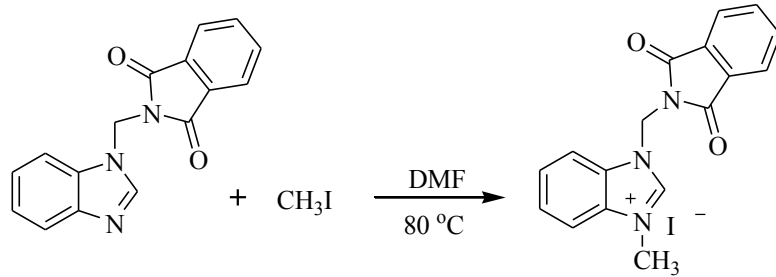
2f bileşiğı, **2a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol (2.22 gr, 8 mmol) ve *N*-bromometilftalimitten (1.92 gr, 8 mmol) sentezlendi. Verim: 3.52 g. (%85); en: 215 °C; ν_{CN} : 1557 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$: 1717 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{BrN}_3\text{O}_2$: C: 64.87; H: 5.44; N: 8.11. Bulunan: C: 64.80; H:5.50; N: 8.16.

2.2.7. 1,3-Di(*N*-metilftalimit)benzimidazolyum bromür sentezi, 2g



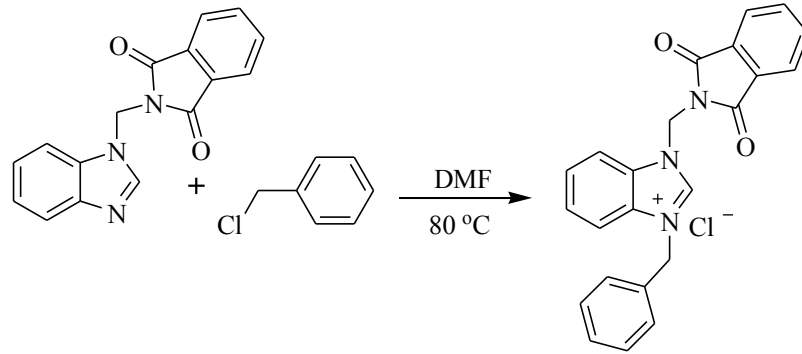
2g bileşiği, **2a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(*N*-metilftalimit)benzimidazol (3.05 gr, 11 mmol) ve *N*-bromometilftalmit'den (2,64 gr, 11 mmol) sentezlendi. Verim: 4.89 g. (%86); en: 346 °C ν_{CN} : 1562 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$: 1719 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{BrN}_4\text{O}_4$: C: 58.04; H: 3.31; N: 10.83. Bulunan: C: 58.01; H: 3.26; N: 10.80 [120].

2.2.8. 1-(*N*-metilftalimit)-3-metilbenzimidazolyum iyodür sentezi, 2h



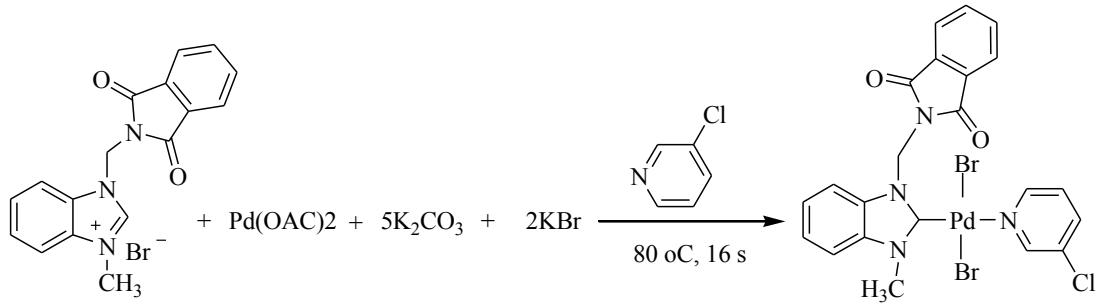
2h bileşiği literatürde belirtilen yöntemle sentezlenmiştir [121]. **2h** bileşiği, **2a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlenmiştir. 1-(*N*-metilftalimit)benzimidazol (2.7 gr, 10 mmol) ile metil iyodür (1,41 gr, 10 mmol) den sentezlenmiştir. Verim: 3,73 g. (% 89); e.n. : 218-220 °C; ν_{CN} : 1565 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$: 1719 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{IN}_3\text{O}_2$: C: 48.71; H: 3.37; N: 10.02. Bulunan: C: 48.65; H: 3.30; N: 9.98.

2.2.9. 1-(*N*-metilftalimit)-3-benzilbenzimidazolyum klorür sentezi, 2i



2i bileşiğı, 2a bileşiğine benzer yöntemle 1-(*N*-metilftalimit)benzimidazol (3.88 gr, 14 mmol) ve benzil klorürden (1.77 gr, 14 mmol) sentezlendi. Verim: 4.63 g. (%86); en 230 °C; ν_{CN} : 1562 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$: 1720 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_2$: C: 68.40; H: 4.49; N: 10.40. Bulunan: C: 68.30; H: 4.57; N: 10.48.

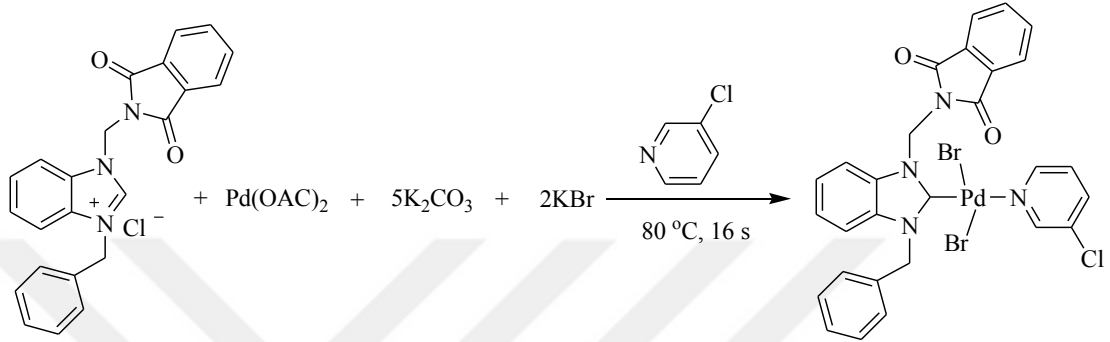
2.3.1. Dibromo[1-(*N*-metilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]-3-klorpiridin palladyum(II) sentezi, 3a



1-(*N*-metilftalimit)-3-metilbenzimidazolyum bromür (0.37 gr, 1mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.22 gr, 1 mmol), baz olarak K_2CO_3 (0.69 gr, 5 mmol) ve KBr (0.24 gr, 2 mmol) 3-klorpiridin (4 mL) içerisinde 16 saat 80 °C sıcaklıkta ısıtıldı. Bu süre sonunda 3-klorpiridin vakumda damıtılarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına diklormetan ilave edilerek silika jel ve selit üzerinden süzöldü ve çözöcö vakumda uzaklaştırıldı. Ham örün diklormetan/eter karışımında kristallendirildi. Verim: 0.44g. (%60); en: 180 °C; ν_{CN} : 1403 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$: 1720 cm^{-1} . % Element Analizi:

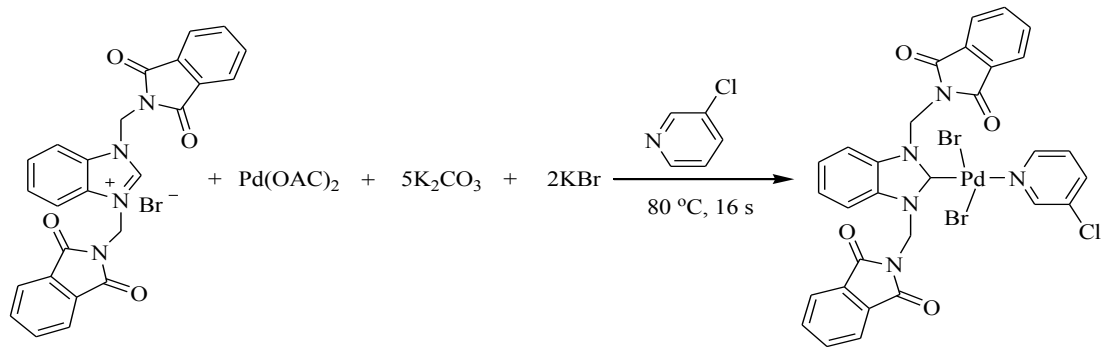
Hesaplanan $C_{22}H_{17}ClN_4O_2Pd$: C: 51.68; H: 3.35; N: 10.96. Bulunan: C: 51.66; H: 3.33; N: 10.94.

2.3.2. Dibromo[1-(*N*-metilftalimit)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden]-3-klorpiridin palladyum(II) sentezi, 3b



3b bileşiği **3a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(*N*-metilftalimit)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden-3-klorpiridin palladyum(II) sentezi, 3b. Verim: 0.19 g. (%52); $\nu_{(CN)}$: 1393 cm^{-1} ; $\nu_{(C=O)}$: 1723 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $C_{28}H_{21}Br_2ClN_4O_2Pd$: C: 45.01; H: 2.83; N: 7.50. Bulunan: C: 45.06; H: 2.86; N: 7.47.

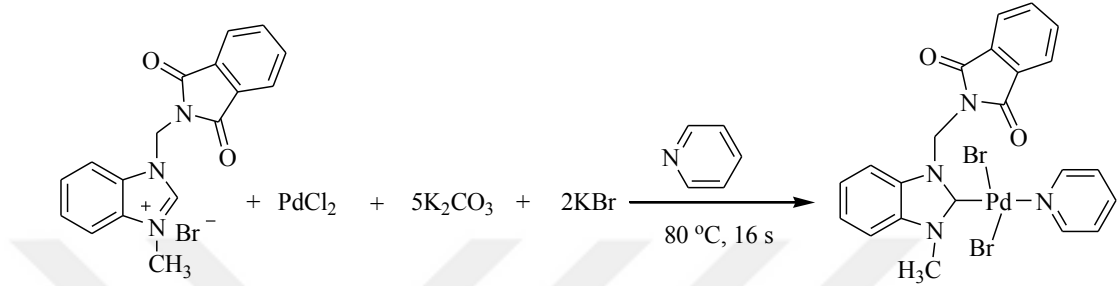
2.3.3. Dibromo[1,3-di(*N*-metilftalimit)benzimidazol-2-iliden]-3-klorpiridin palladyum(II) sentezi, 3c



3c bileşiği **3a** bileşiğine benzer yöntemle 1,3-di(*N*-metilftalimit)benzimidazol-2-iliden-3-klorpiridin palladyum(II) sentezi, 3c. Verim: 0.39 g. (%60); en: 240 °C; $\nu_{(CN)}$: 1444 cm^{-1} ; $\nu_{(C=O)}$: 1722 cm^{-1} . % Element

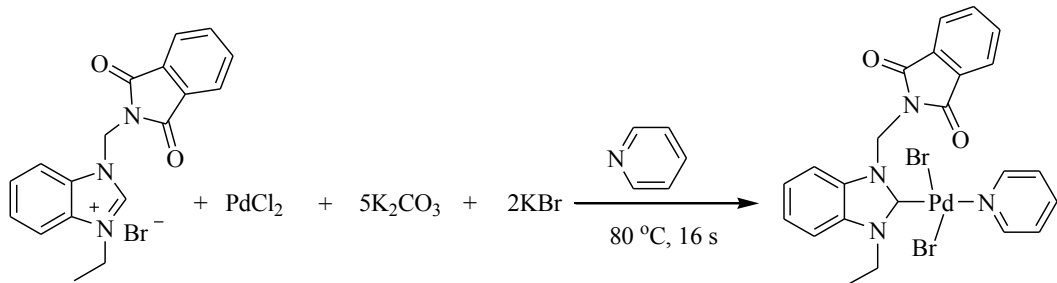
Analizi: Hesaplanan C₃₀H₂₀Br₂ClN₅O₄Pd: C: 44.15; H: 2.47; N: 8.58. Bulunan: C: 44.12; H: 2.45; N: 8.49.

2.4.1. Dibromo[1-(*N*-metilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]-piridin palladyum(II) sentezi, 4a



1-(*N*-metilftalimit)-3-metilbenzimidazolyum bromür (0.30 gr, 0.8 mmol), PdCl₂ (0.14 gr, 0.8 mmol), baz olarak K₂CO₃ (0.69 gr, 5 mmol) ve KBr (0.24 gr, 2 mmol) piridin (4 mL) içerisinde 16 saat 80 °C sıcaklıkta ısıtıldı. Bu süre sonunda piridin vakumda damıtılarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına diklormetan ilave edilerek silika jel ve selit üzerinden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün diklormetan/eter karışımında kristallendirildi. Verim: 0.31 g. (%.60); en: 240 °C; ν_{CN} : 1448 cm⁻¹; $\nu_{\text{C=O}}$: 1718 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan C₂₂H₁₈Br₂N₄O₂Pd: C: 41.51; H: 2.85; N: 8.80. Bulunan: C: 41.49; H: 2.94; N: 8.85.

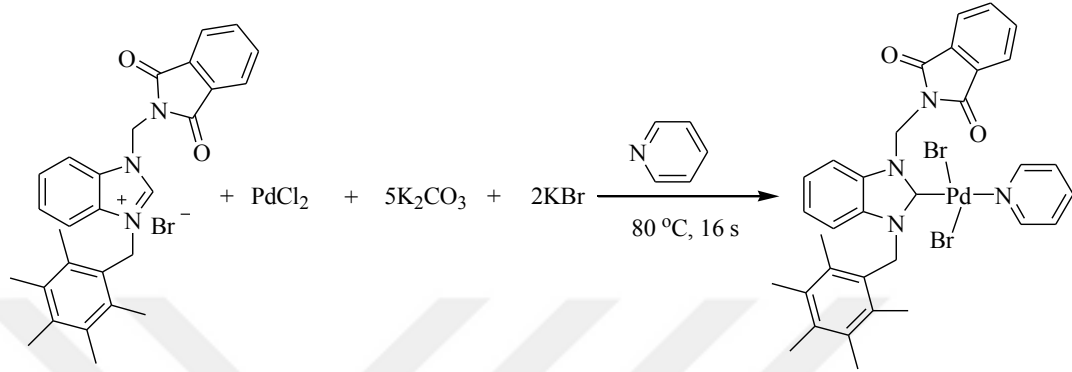
2.4.2. Dibromo[1-(*N*-metilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden]-piridin palladyum(II) sentezi, 4b



4b bileşiği **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(*N*-metilftalimit)-3-etilbenzimidazolyum bromür (0.19 gr, 0.5 mmol) kullanılarak sentezlendi. Verim: 0.20 g. (%62); en: 268 °C; ν_{CN} : 1449 cm⁻¹; $\nu_{\text{C=O}}$: 1719 cm⁻¹. % Element Analizi:

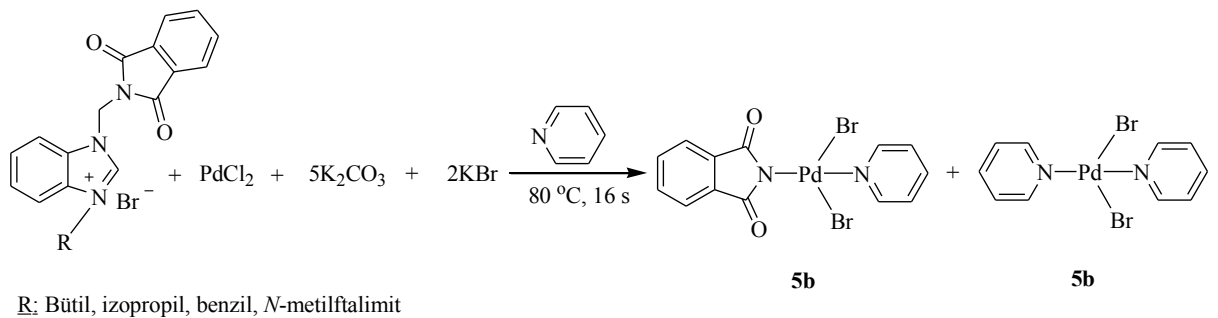
Hesaplanan $C_{23}H_{20}Br_2N_4O_2Pd$: C: 42.46; H: 3.10; N: 8.61. Bulunan: C: 42.50; H: 3.12; N: 8.59.

2.4.3. Dibromo[1-(*N*-metilftalimit)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]-piridin palladyum(II) sentezi, 4c



4c bileşiği **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(*N*-metilftalimit)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum bromür (0.41 gr, 0.8 mmol) kullanılarak sentezlendi. Verim: 0.39 g. (%63); en: 250 °C; ν_{CN} : 1448 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$: 1723 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $C_{33}H_{32}Br_2N_4O_2Pd$: C: 50.63; H: 4.12; N: 7.16 Bulunan: C: 50.61; H: 4.10; N: 7.18.

2.5. N-koordine Palladyum Bileşiğinin Sentezi, 5

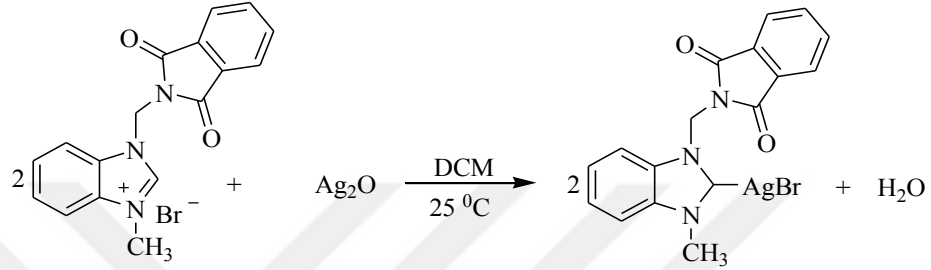


5 bileşiği **4a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(*N*-metilftalimit)-3-alkilbenzimidazolyum bromür (0.41 gr, 1 mmol) kullanılarak sentezlendi. NHC-PdBr.piridin kompleksi sentezlemek istenirken R: bütil, izopropil, benzil, *N*-metilftalimit olduğunda kompleks sentezleme koşullarında beş yapısına uygun iki farklı ürün elde edilmiştir.

2.6. Fonksiyonel Grup İçeren Gümüş Komplekslerinin Sentezi, 6

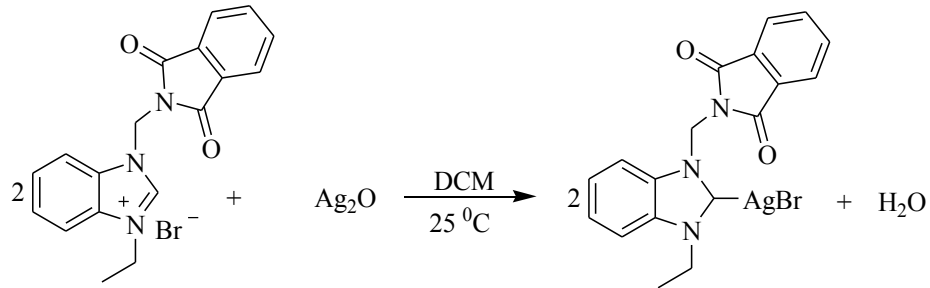
N-metilftalimit sübstitüentli (NHC)Ag(I) kompleksleri (**6a-g**), karben öncülleri (**2a-g**) ve Ag₂O'nun tepkimesi ile sentezlendi.

2.6.1. Bromo[1-(*N*-metilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) sentezi, **6a**



1-(*N*-metilftalimit)-3-metilbenzimidazolyum bromür (0.45 g, 1.2 mmol) Ag₂O (0.14 g, 0.6 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane) DCM içinde (30 ml) 2 gün oda sıcaklığında alüminyum folyoya sarılı halde karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon karışımı selit üzerinden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün DCM/eter karışımında kristallendirildi. Verim: 0.36 g. (%63); en: 260 °C; ν_{CN} : 1426 cm⁻¹; $\nu_{\text{C=O}}$: 1720 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan C₁₇H₁₃AgN₃O₂: C: 42.62; H: 2.74; N: 8.77. Bulunan: C: 42.65; H: 2.79; N: 8.73.

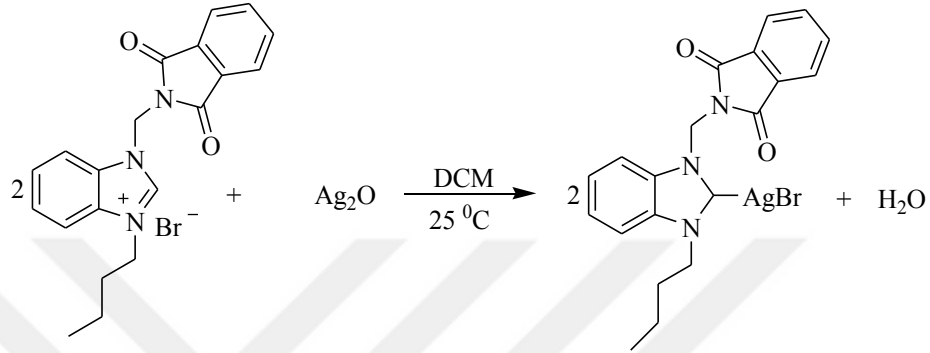
2.5.2. Bromo[1-(*N*-metilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) sentezi, **6b**



6b bileşiği, **6a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(*N*-metilftalimit)-3-etilbenzimidazolyum bromür (0.30 gr, 0.8 mmol) ve Ag₂O'den (0.15 gr, 0.4 mmol) sentezlendi. Verim: 0.27 g. (%68); en: 270 °C; ν_{CN} : 1403 cm⁻¹; $\nu_{\text{C=O}}$: 1712 cm⁻¹. %

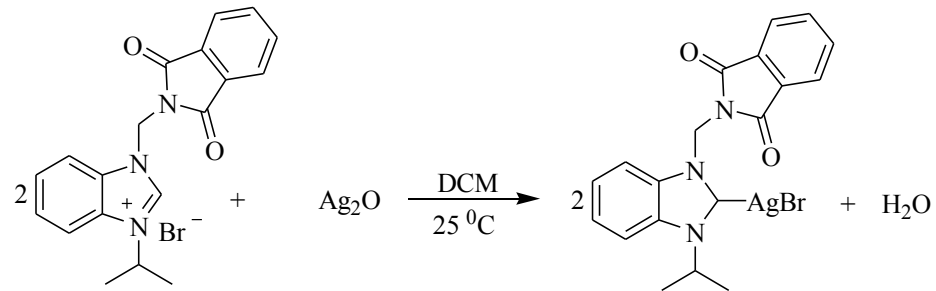
Element Analizi: Hesaplanan: C₁₈H₁₅N₃O₂AgBr: C: 43.84; H: 3.07; N: 8.52.
Bulunan: C: 43.80; H: 3.03; N: 8.48.

2.6.3. Bromo[1-(*N*-metilftalimit)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) sentezi, 6c



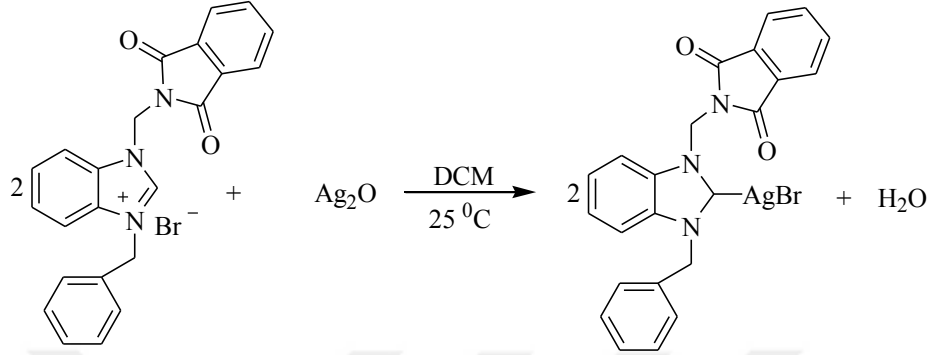
6c bileşiği, **6a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(*N*-metilftalimit)-3-bütilbenzimidazolyum bromür (0.20 gr, 0.5 mmol) ve Ag₂O'den (0.057 gr, 0.25 mmol) sentezlendi. Verim: 0.16 g. (%63); en: 210 °C; ν_{CN} : 1470 cm⁻¹; $\nu_{\text{C=O}}$: 1712 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan: C₂₀H₁₉N₃OAgBr: C: 46.09; H: 3.67; N: 8.06. Bulunan: C: 46.05; H: 3.70; N: 8.03.

2.6.4. Bromo[1-(*N*-metilftalimit)-3-izopropilbenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) sentezi, 6d



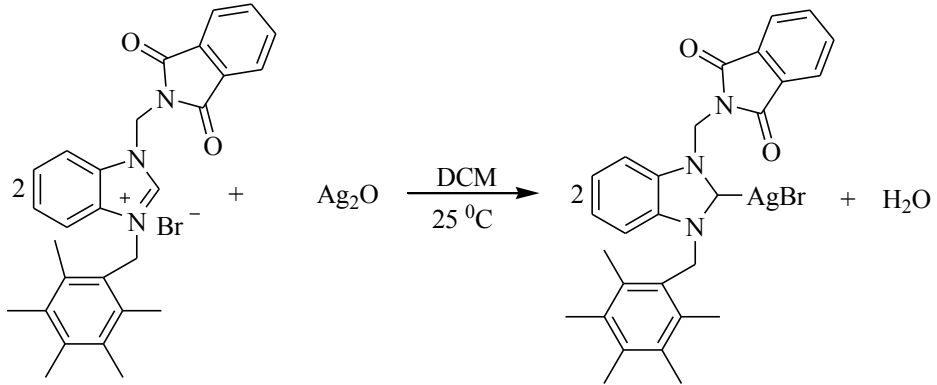
6d bileşiği, **6a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(*N*-metilftalimit)-3-izopropilbenzimidazolyum bromür (0.32 gr, 0.8 mmol) ve Ag₂O'den (0.15 gr, 0.4 mmol) sentezlendi. Verim: 0.36 g. (%70); en: 170 °C; ν_{CN} : 1467 cm⁻¹; $\nu_{\text{C=O}}$: 1714 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan: C₁₉H₁₇N₃O₂AgBr: C: 45.00; H: 3.38; N: 8.29. Bulunan: C: 45.03; H: 3.40; N: 8.30.

2.6.5. Bromo[1-(*N*-metilftalimit)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden]gümüş(I) sentezi, 6e



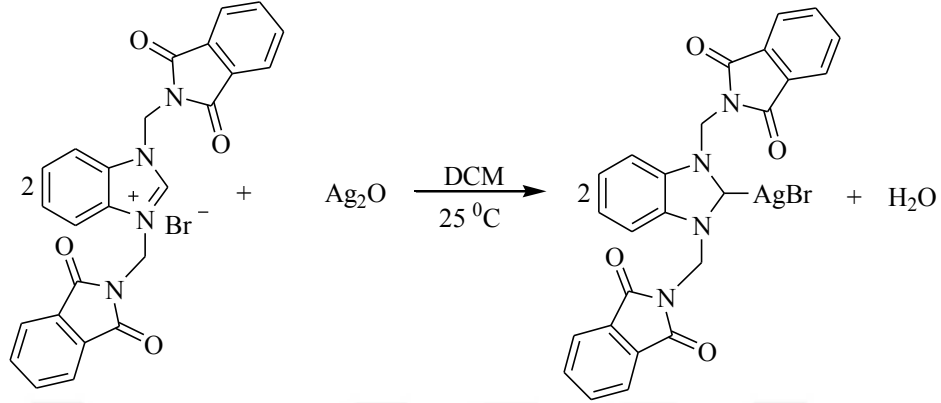
6e bileşiği, **6a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(*N*-metilftalimit)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (0.45gr, 1 mmol) ve Ag_2O 'den (0.11 gr, 0.5 mmol) sentezlendi. Verim: 0.37 g. (%66); en: 246°C ; ν_{CN} : 1405 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$: 1712 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{AgBr}$: C: 49.76; H: 3.09; N: 7.57. Bulunan: C: 49.75; H: 3.10; N: 7.59

2.6.6. Bromo[1-(*N*-metilftalimit)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) sentezi, 6f



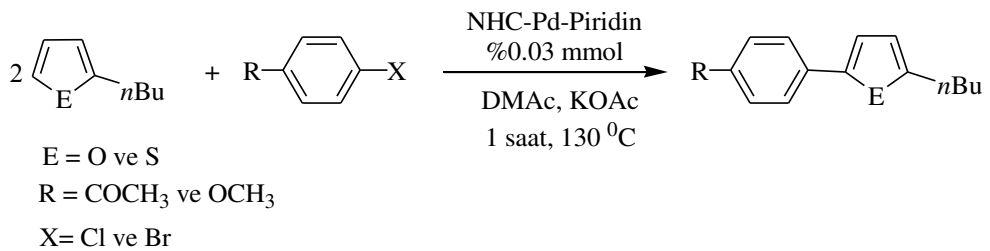
6f bileşiği, **6a** bileşiğine benzer yöntemle 1-(*N*-metilftalimit)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum bromür (0.41 gr, 0.8 mmol) ve Ag_2O 'den (0.092 gr, 0.4 mmol) sentezlendi. Verim: 0.32 g. (%65); en: 280°C ; ν_{CN} : 1470 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$: 1713 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2\text{AgBr}$: C: 53.78; H: 4.35; N: 6.72. Bulunan: C: 53.75; H: 4.33; N: 6.75.

2.6.7. Bromo[1,3-di(*N*-metilftalimit)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I) sentezi, 6g



6g bileşiği, **6a** bileşiğine benzer yöntemle 1,3-di(*N*-metilftalimit)benzimidazolyum bromür (0.52 gr, 1 mmol) ve Ag_2O 'den (0.11 gr, 0.5 mmol) sentezlendi. Verim: 0.43 g. (%70); en: 230°C ; ν_{CN} : 1440 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$: 1713 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan: $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{AgBr}$: C: 48.11; H: 2.58; N: 8.98. Bulunan: C: 48.09; H: 2.55; N: 8.97.

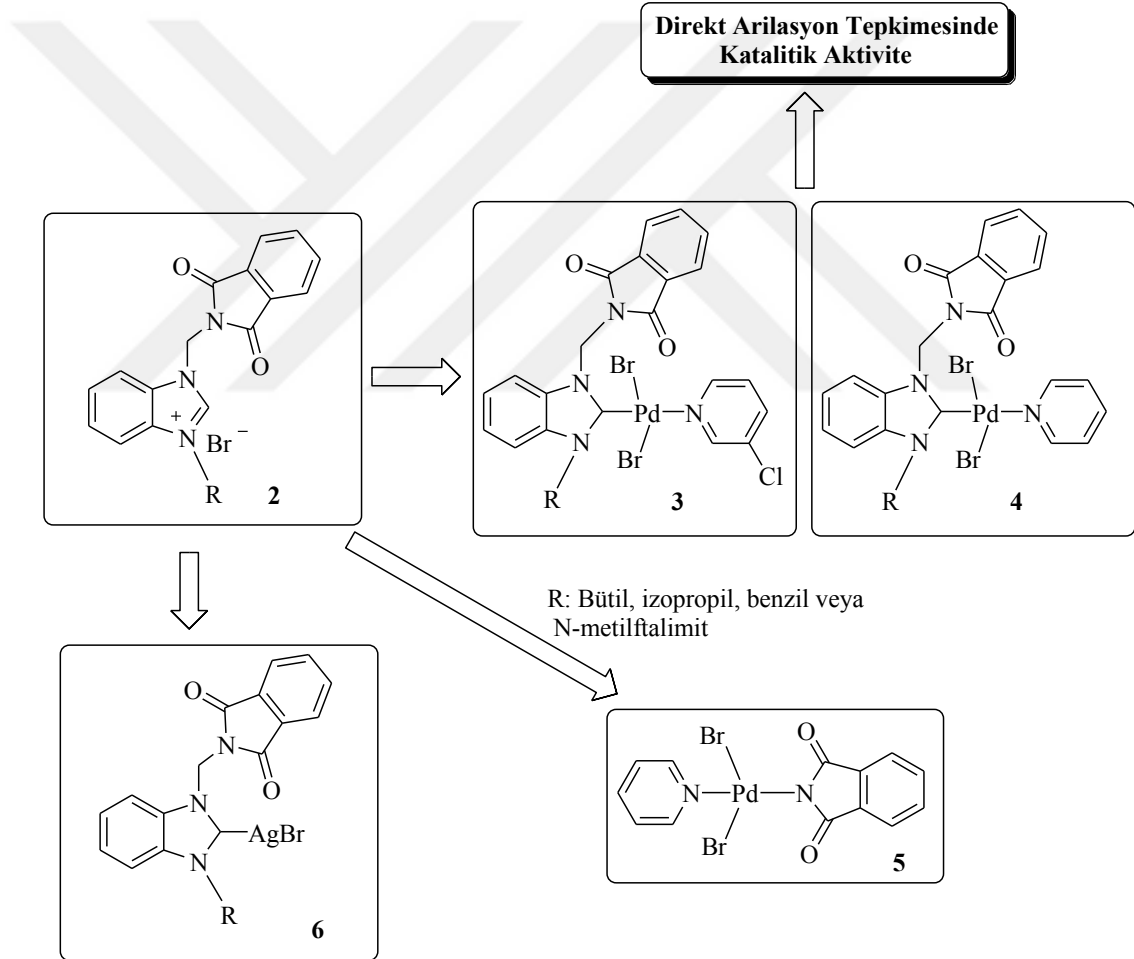
2.7. Doğrudan Arilasyon Tepkimeleri



Katalitik kap içine (NHC)Pd(II)-3-klorpiridin (0,006 mmol), aril bromür (0,20 mmol), 2-n-bütilfuran (0,25 mmol) ve KOAc (0,40 mmol) ve DMAc (2 ml) konuldu. Karışım 130°C 'de bir saat karıştırıldı. Tepkime sonunda çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Etilasetat/dietil eter (1:1) karışımında silika jel üzerinden geçirilerek saflaştırıldı. Oluşan ürünlerin analizi GC ile yapıldı. Verim hesabı aril bromürün ürünlere dönüşümü şeklinde hesaplandı

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Endüstriyel üretimlerde kullanılan proseslerin %80'lik kısmında en az bir basamakta katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır [122]. Çünkü katalizörler; ham madde ve enerji kaynaklarını, toksik reaktifleri, yan ve toksik ürünleri minimumda tutarak işletim masraflarını azaltır. Bu nedenle yeni kataliz sistemli proseslerin üretilmesi, geliştirilmesi ve kullanımı oldukça geniş bir çalışma alanını oluşturmaktadır. Endüstriyel olarak kullanılan katalizörlerin çoğu; metaller, metal oksitleri, metal sülfürleri ve metal kompleksleri gibi, aslında inorganik maddelerdir [123].



Şema 3.1. Yeni karben öncülleri, NHC-Pd kompleksleri ve özellikleri.

Organometalik kimya, bir metal atomu veya katyonunun organik bir birimle olan tepkimelerinin incelendiği genel bilim dalıdır. Organometalik bileşikler günümüzde birçok alanda özellikle katalizörler açısından araştırılmaya devam

edilmektedir. Çok yönlü ligand özellikleri sergileyen NHC'ler metal merkezlerine fosfinlerden daha güçlü bağlanırlar. NHC kompleksleri neme, havaya ve ısıya karşı daha karardır. Katalizör ve biyomedikal uygulamalarda önemli rol oynarlar.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar altı başlık altında özetlenebilir:

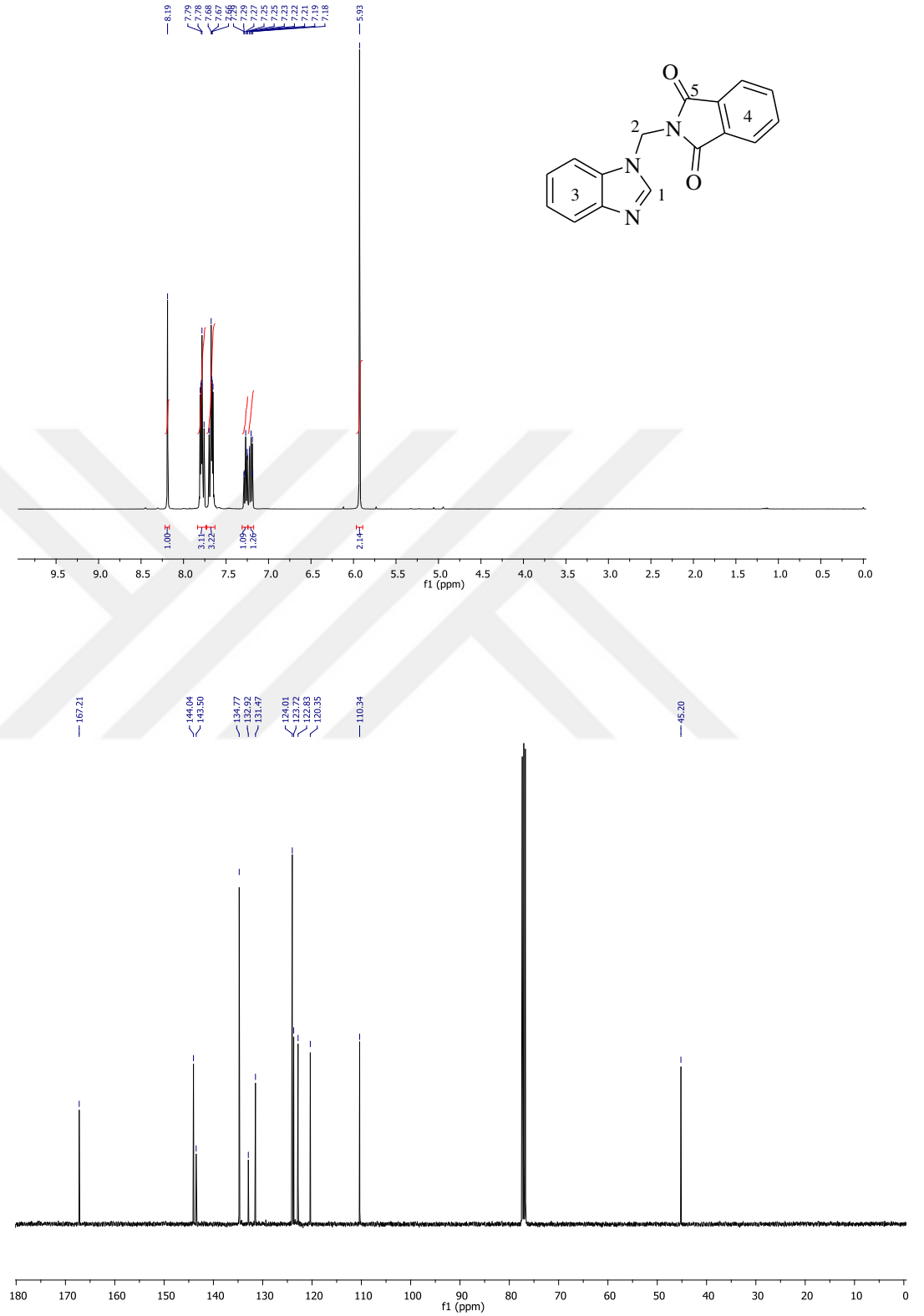
1. *N*-metilftalimit sübstitüentli benzimidazolyum tuzlarının (**2a-i**) sentezi.
2. *N*-metilftalimit sübstitüentli (NHC)Pd(II)-3-klorpiridin komplekslerinin (**3a-c**) sentezi.
3. *N*-metilftalimit sübstitüentli (NHC)Pd(II)piridin komplekslerinin (**4a-c**) sentezi.
4. Bütıl, izopropıl, benzıl ve *N*-metilftalimit sübstitüentli benzimidazolyum tuzlarından (NHC)Pd(II)piridin sentezi koşullarında **5** yapısına sahip çevrilme ürünlerinin eldesi.
5. *N*-metilftalimit sübstitüentli (NHC)Ag(I) komplekslerinin (**6a-g**) sentezi.
6. NHC-Pd komplekslerinin (**3**, **4** ve **5**) direkt arılasyon tepkimelerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi.

3.1. 1-(*N*-metilftalimit)benzimidazol Sentezi, 1

Benzimidazol ve *N*-bromometilftalimitin bazık ortamda etkileştirilmesiyle 1-(*N*-metilftalimit)benzimidazol sentezlendi. Bu bileşiğin yapısı element analizi, FT-IR ve NMR spektroskopisi ile aydınlatıldı. **1** bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumu Şekil 3.1 ve spektrum verileri tablo 3.1 verilmiştir. Sentezlenen bu bileşik *N*-metilftalimit sübstitüentli karben öncüllerinin sentezin de kullanılmıştır.

Tablo 3.1. **1** bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrum verileri.

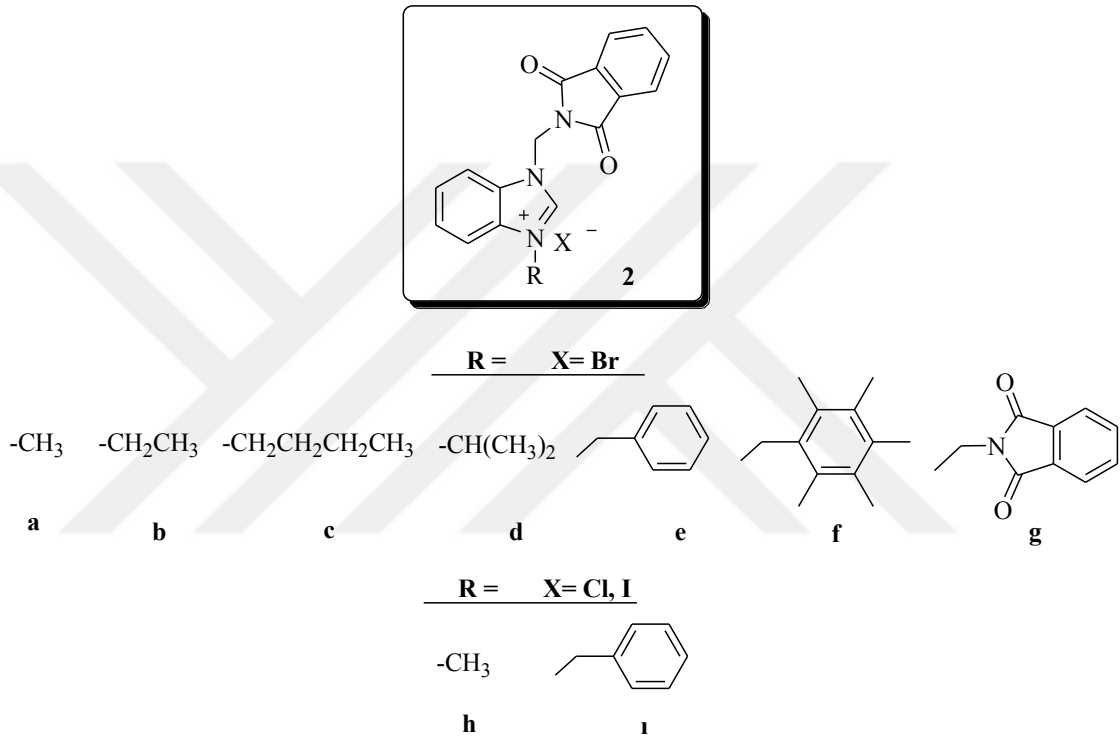
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	<i>J</i> (Hz) NMR	¹³ C NMR (δ ppm)
1	8.19 (1H, s)	-	143.5
2	5.93 (2H, s)	-	45.2
3 ve 4	7.18-7.29, 7.65-7.70 ve 7.76-7.80 (8H, m)	-	110.3, 120.4, 122.8, 123.7, 124.0, 131.5, 132.9, 134.8 ve 144.0.
5	-	-	167.2



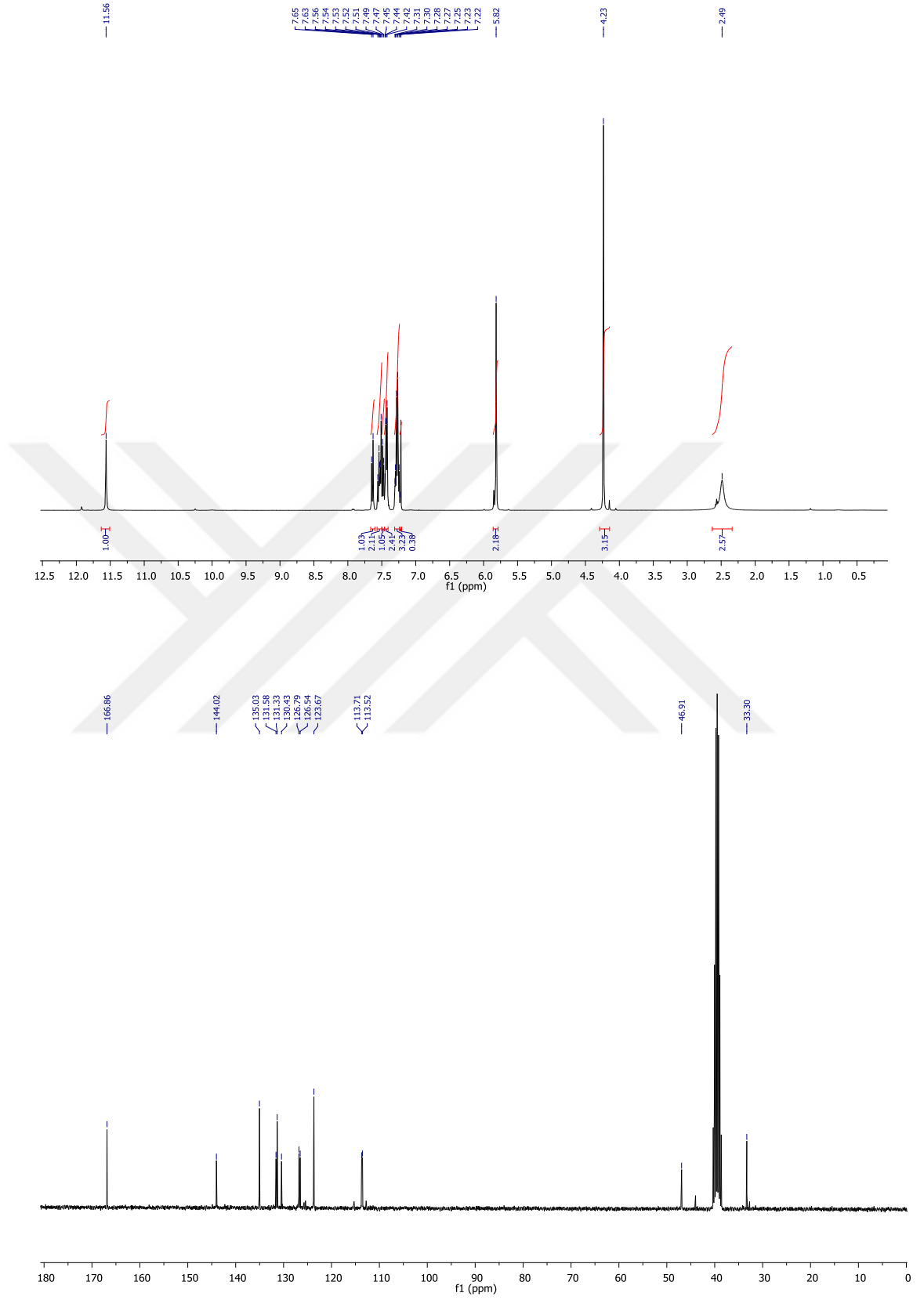
Şekil 3.1. 1 bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumu.

3.2. *N*-metilftalimit Sübstitüentli Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi, 2a-ı

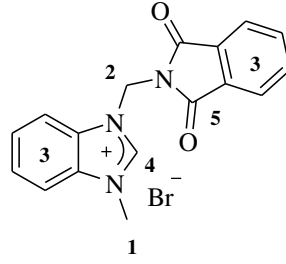
1-(*N*-propilftalimit)benzimidazol'ün çeşitli alkil halojenürlerle tepkimesinden *N*-metilftalimit sübstitüentli benzimidazolyum tuzları sentezlendi (Şema 3.2.). Bu tuzların yapıları FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR ile aydınlatıldı. Bu bileşiklerden **2a**, **2b** ve **2c** bileşiklerine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.2 ve 3.4'de ve spektrum verileri tablo 3.2 ve 3.4'de verilmiştir.



Şema 3.2. *N*-metilftalimit sübstitüentli benzimidazolyum tuzları (**2a-ı**).

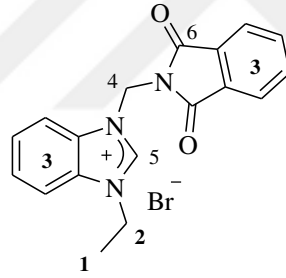


Şekil 3.2. 2a bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.



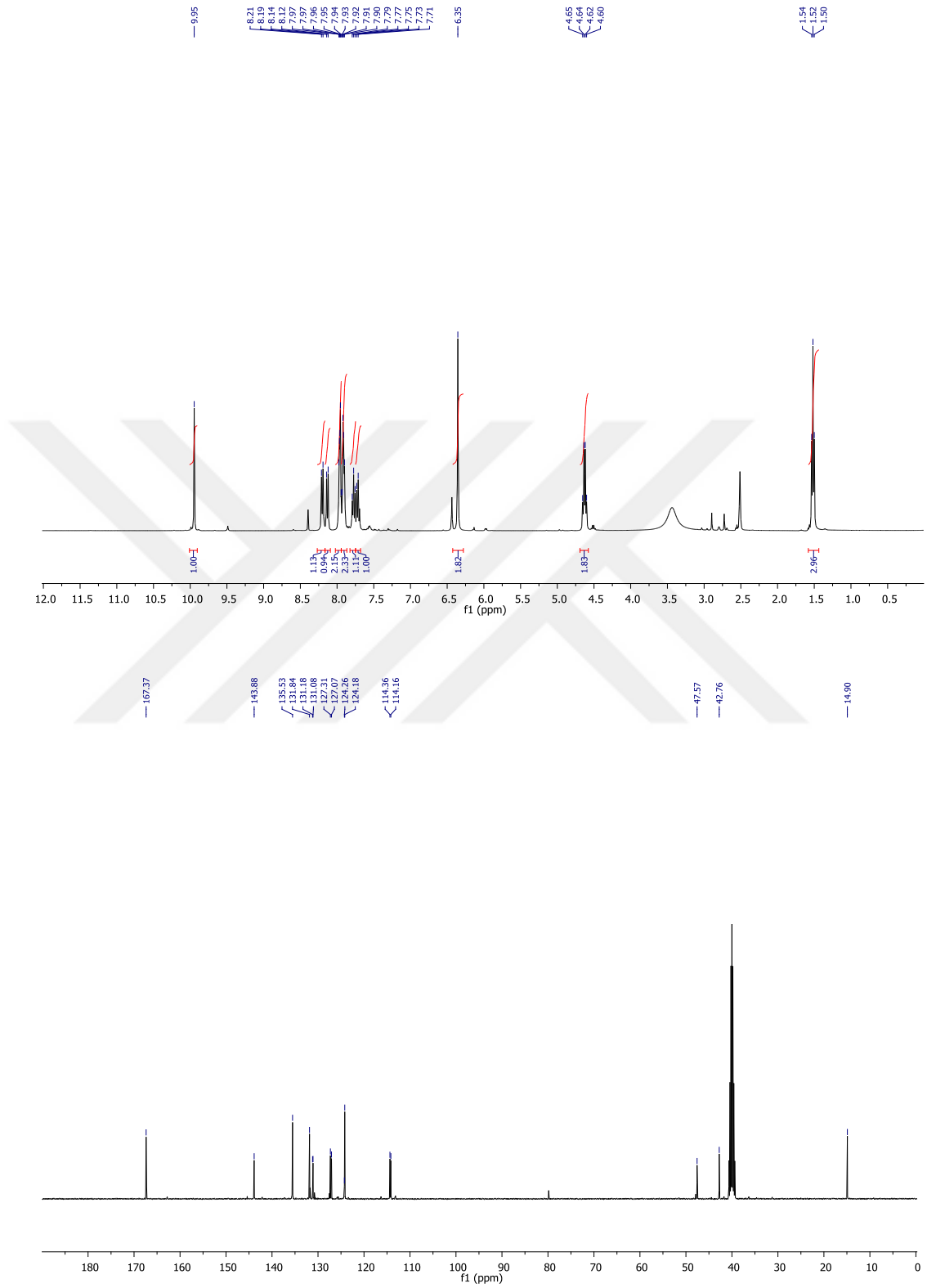
Tablo 3.2. 2a bileşigine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
1	4.23 (2H, s)	-	33.3
2	5.82 (2H, s)	-	46.9
3	7.22 ve 7.65 (8H, m)	-	113.5, 113.7, 123.7, 126.5, 126.8, 130.4, 131.3, 131.6 ve 135.0
4	11.56 (1H, s)	-	144.0
5	-	-	166.9

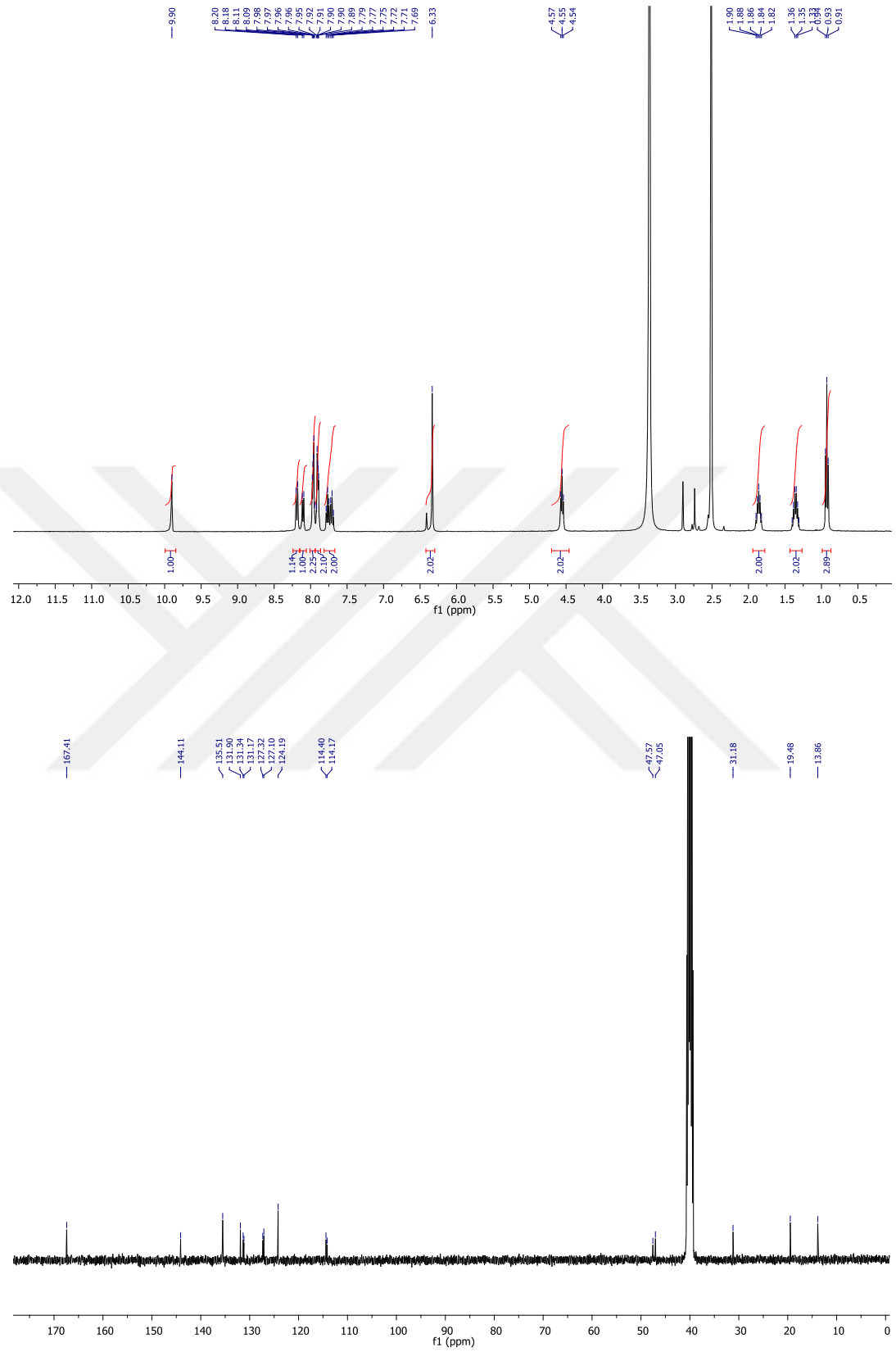


Tablo 3.3. 2b bileşigine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri.

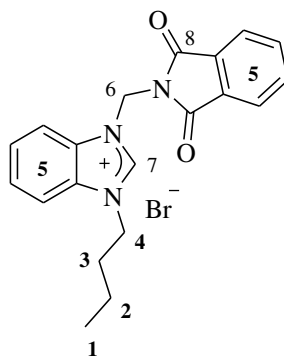
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
1	1.52 (3H, t)	7.40	14.9
2	4.63 (2H, q)	7.10	42.8
3	7.71-8.21 (8H, m)	-	114.2, 114.4, 124.2, 124.3, 127.1, 127.3, 131.1, 131.2, 131.8 ve 135.5
4	6.35 (2H, s)	-	47.6
5	-	-	143.9
6	-	-	167.4



Şekil 3.3. **2b** bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları.



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



Tablo 3.4. 2c bileşğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
1	0.93 (3H, t)	7.40	13.9
2	1.35 (2H, m)	-	19.5
3	1.86 (2H, m)	-	31.2
4	4.55 (2H, t)	7.20	47.1
5	7.71-8.20 (8H, m)	-	114.2, 114.4, 124.2, 127.1, 127.3, 131.2, 131.3, 131.9 ve 135.5
6	6.33 (2H, s)	-	47.6
7	9.90 (1H, s)	-	144.1
8	-	-	167.4

N-metilftalimit süstitüentli (NHC)Pd(II)Piridin komplekslerine (**2a-1**) ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir:

1-(*N*-metilftalimit)-3-metilbenzimidazolyum Bromür, 2a

^1H NMR (400 MHz, DMSO), δ ; 4.23 (s, 3H, NCH_3); 5.82 [s, 2 H, $\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 7.22-7.65 (m, 8H, Ar-**H**); 11.56 (s, 1 H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 33.3 (NCH_3); 46.9 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 114.32, 114.54, 113.5, 113.7, 123.7, 126.5, 126.8, 130.4, 131.3, 131.6 ve 135.0 (Ar-**C**); 144.0 (2-**CH**); 166.9 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$].

1-(N-metilftalimit)-3-etilbenzimidazolyum Bromür, 2b

^1H NMR (400 MHz, DMSO), δ ; 1.52 (t, 3H, J : 8 Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 4.63 (kuar., 2H, J : 8 Hz, CH_2CH_3); 6.35 [s, 2 H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 7.69-8.38 (m, 8 H, Ar-**H**); 9.95 (s, 1 H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 14.9 ve 42.8 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 47.8 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 113.9, 114.6, 124.3, 127.1, 127.3, 131.1, 131.9 ve 135.5 (Ar-**C**); 143.9 (2-**CH**); 167.4 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$].

1-(N-metilftalimit)-3-bütilbenzimidazolyum Bromür, 2c

^1H NMR (400 MHz, DMSO), δ ; 0.93 (t, 3H, J : 8 Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.36 (hep., 2H, J : 8 Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.84 (pent., 2H, J : 8 Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 4.55 (kuar., 2H, J : 8 Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 6.35 [s, 2 H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 7.67-8.15 (m, 8 H, Ar-**H**); 9.91 (s, 1 H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 14.1, 19.4, 30.7 ve 47.1 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 47.6 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 114.2, 114.3, 124.2, 127.1, 127.3, 131.2, 131.3, 131.9 ve 135.3 (Ar-**C**); 144.3 (2-**CH**); 167.7 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$].

1-(N-metilftalimit)-3-izopropilbenzimidazolyum Bromür, 2d

^1H NMR (400 MHz, DMSO), δ ; (t, 3H, J : 8 Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); (hep., 2H, J : 8 Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); (pent., 2H, J : 8 Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); (kuar., 2H, J : 8 Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); [s, 2 H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; (m, 8 H, Ar-**H**); (s, 1 H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 114.2, (Ar-**C**); (2-**CH**); [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$].

1-(N-metilftalimit)-3-benzilbenzimidazolyum Bromür, 2e

^1H NMR (400 MHz, DMSO), δ ; 5.88 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 6.33 [s, 2 H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 7.36-8.19 (m, 13 H, Ar-**H**); 10.15 (2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 47.7 ($-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 50.4 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 114.4, 114.5, 124.2, 127.4, 128.7, 129.2, 129.4, 131.9, 134.3 ve 135.5 (Ar-**C**); 144.6 (2-**CH**); 167.5 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$].

1-(N-metilftalimit)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum Bromür, 2f

^1H NMR (400 MHz, DMSO), δ ; 2.20, 2.21 ve 2.27 (s, 15H, $-\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-$ 2,3,4,5,6]; 5.74 [s, 2H, $-\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$]; 6.36 [s, 2 H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 7.62-8.19 (m, 8 H, Ar-**H**); 9.12 (s, 1 H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 31.2, 34.6 ve 36.1 [$-\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$]; 47.2 [$-\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5-2,3,4,5,6$]; 47.8 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 114.0, 114.2, 124.1, 125.2, 127.1, 127.5, 131.6, 133.4, 134.4, 135.0, 136.7 ve 137.3 (Ar-**C**); 143.2 (2-**CH**); 167.5 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$].

1,3-Bis(N-metilftalimit)benzimidazolyum Bromür, 2g

^1H NMR (400 MHz, DMSO), δ : 6.47 [s, 2 H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 7.81-8.23 (m, 12 H, Ar-**H**); 9.97 (s, 1H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ : 48.4 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 114.4, 124.3, 127.5, 130.8, 131.7 ve 135.6 (Ar-**C**); 145.4 (2-**CH**); 167.3 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]. (Ref.)

1-(N-metilftalimit)-3-metilbenzimidazolyum İyodür, 2h

^1H NMR (400 MHz, DMSO), δ ; 4.12 (s, 3H, NCH_3); 6.35 [s, 2 H, $\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 7.72-8.21 (m, 8H, Ar-**H**); 9.84 (s, 1 H, 2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 47.5 (NCH_3); 56.5 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 113.9, 114.0, 114.2, 124.1, 126.9, 127.1, 127.3, 130.9, 131.8 ve 135.5 (Ar-**C**); 144.5 (2-**CH**); 167.4 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$].

1-(N-metilftalimit)-3-benzilbenzimidazolyum Klorür, 2i

^1H NMR (400 MHz, DMSO), δ ; 5.84 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 6.39 [s, 2 H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 7.39-8.18 (m, 13 H, Ar-**H**); 10.18 (2-**CH**). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 48.0 ($-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 50.7 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 113.9, 114.4, 124.2, 126.9, 127.2, 127.3, 130.9, 131.8 ve 135.5 (Ar-**C**); 144.5 (2-**CH**); 167.4 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$].

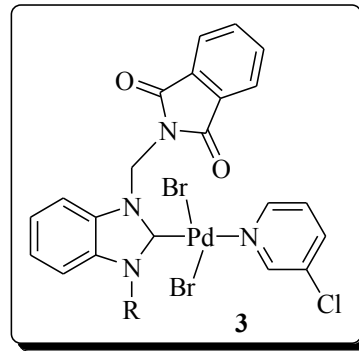
Tablo 3.5. 2a-ı bileşiklerine ait bazı FT-IR ve NMR verileri.

Bileşiği (1 ve 2a-ı)	IR $\nu(2-C=N)$	IR $\nu(C=O)$	1H NMR (2-CH)	^{13}C NMR (2-CH)	^{13}C NMR (C=O)
1	1613	1704	8.19	144.0	167.2
2a	1556	1723	11.56	144.0	166.9
2b	1554	1723	9.95	143.9	167.4
2c	1558	1723	9.91	144.3	167.7
2d	1608	1708	10.15	144.6	167.5
2e	1563	1717	9.97	145.4	167.3
2f	1557	1717	9.12	143.2	167.5
2g	1562	1719	9.97	144.5	167.3
2h	1565	1719	11.56	144.0	166.9
2ı	1562	1720	10.18	144.5	167.4

1-(*N*-metilftalimit)-3-alkilbenzimidazolyum tuzlarının (2a-ı) tablo 3.5.'de verilen bazı 1H NMR spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, bu bileşiklere ait asidik hidrojenlere ait kimyasal kayma değerleri 9.12 ile 11.56 ppm arasında gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki grupların 2-CH protonu üzerine sterik ve elektronik etkileri olduğu görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, 2-karbonuna ait kimyasal kayma değerleri 144.0 ile 144.5 ppm arasında gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki grupların 2-karbonu üzerine belirgin bir etkisi görülmemektedir. NMR spektrumlarında asidik hidrojenin ve 2-karbonuna ait piklerin gözlenmesi benzimidazolyum tuzlarının yapılarını doğrulamaktadır.

2.3. *N*-metilftalimit Sübstitüentli NHC-Pd-3-Klorpiridin Komplekslerinin Sentezi, 3a-c

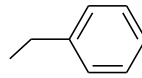
N-metilftalimit sübstitüentli (NHC)Pd(II)-3-klorpiridin kompleksleri (3a-c) benzimidazolyum tuzlarının $PdCl_2$ ile etkileştirilmesinden hazırlandı (Şema 3.3.). Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları element analizi, FT-IR ve NMR spektroskopisi ile aydınlatıldı. Bu bileşiklerden 3a bileşiğine ait 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.5'de ve spektrum verileri tablo 3.6'de verilmiştir.



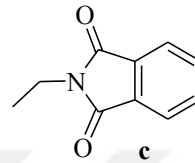
R =

-CH₃

a

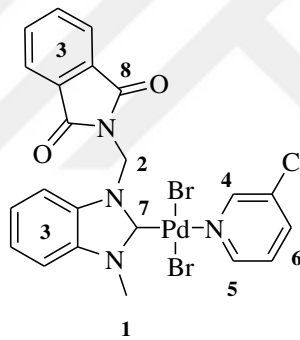


b



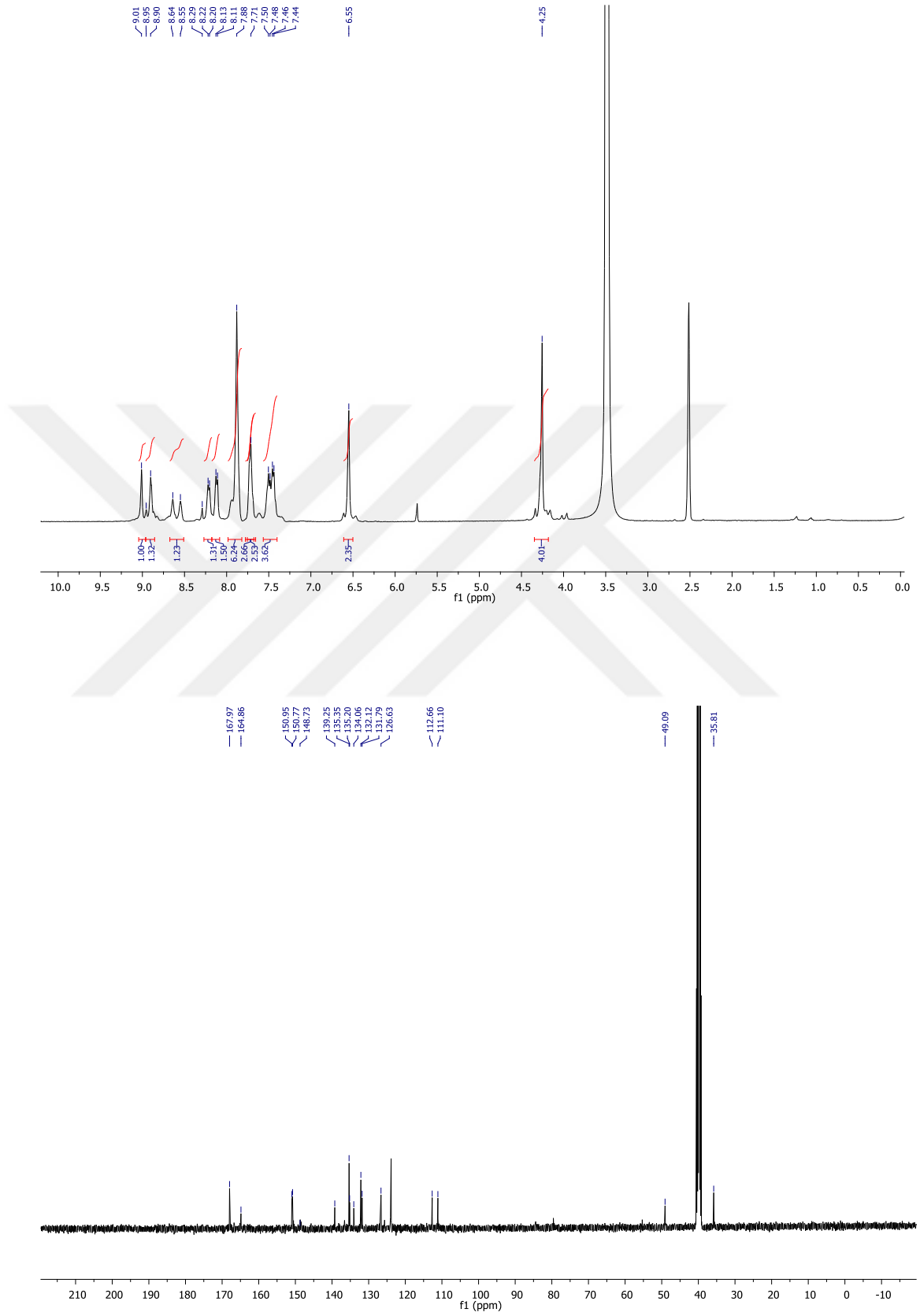
c

Şema 3.3. (NHC)Pd(II)-3-klorpiridin Kompleksleri (**3a-c**).



Tablo 3.6. **3a** bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrum verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
1	4.25 (2H, s)	-	35.8
2	6.55 (2H, s)	-	49.1
3	7.44 ve 7.88 (8H, m)	-	111.1, 112.7, 126.6, 131.8, 132.1, 134.1, 135.2, 135.4, ve 139.3
4, 5	8.85 ve 9.01 (2H, s)	-	151.0
6	8.21-8.29 ve 8.55-8.64 (2H, m)	-	148.7 ve 150.8
7	-	-	164.9
8	-	-	168.0



Şekil 3.5. 3a bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları.

N-metilftalimit süstitüentli (NHC)Pd(II)pirirdin komplekslerine (**3a-c**) ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir:

Dibromo[1-(N-metilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]-3-klorpiridin palladyum (II), 3a

^1H NMR (400 MHz, DMSO), δ ; 4.28 (s, 3H, -CH₃); 6.55 [s, 2 H, CH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 7.45-9.04 (m, 12 H, Ar-H). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 35.7 (-CH₃); 49.0 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 111.4, 112.7, 123.8, 126.6, 131.5, 132.3, 134.3, 135.4, 139.3, 150.7 ve 151.0 (Ar-C); 164.9 (C-Pd); 167.9 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄].

Dibromo[1-(N-metilftalimit)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden]-3-klorpiridin palladyum (II), 3b

^1H NMR (400 MHz, DMSO), δ ; 5.80 (s, 2H, -CH₂C₆H₅); 6.59 [s, 2 H, CH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 7.58-9.04 (m, 17 H, Ar-H). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 49.7 (-CH₂C₆H₅); 55.4 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 113.2, 123.6, 126.9, 132.9, 134.6, 134.9, 138.9 ve 148.0 (Ar-C); 150.6 (C-Pd); 167.7 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄].

Dibromo[1,3-Bis(N-metilftalimit)benzimidazol-2-iliden]-3-klorpiridin palladyum (II), 3c

^1H NMR (400 MHz, DMSO), δ : 6.52 [s, 2 H, CH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 7.99-9.04 (m, 16 H, Ar-H). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ : 49.5 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 112.7, 123.8, 123.9, 127.2, 132.1, 134.6 ve 135.3 (Ar-C); 150.6 (C-Pd); 167.9 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄].

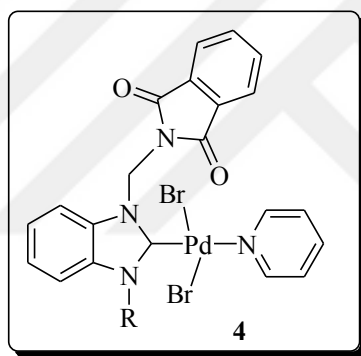
Tablo 3.7. 2 ve 3 bileşiklerine ait bazı FT-IR ve NMR verileri.

Bileşiği (2a-g)	^1H NMR (2-CH)	^{13}C NMR (2-CH)	^{13}C NMR (C=O)	Bileşiği (3a-g)	^{13}C NMR (2-C-Pd)	^{13}C NMR (C=O)
2a	11.56	144.0	166.9	3c	164.9	167.9
2e	10.20	144.5	167.4	3b	150.6	167.7
2g	9.93	143.5	167.1	3c	150.6	167.9

(NHC)Pd(II)-3-klorpiridin komplekslerine ait NMR verileri incelendiğinde, 2 bileşiklerine ait asidik hidrojene ve 2-karbona ait pikin gözlenmemesi ve karben karbonuna ait piklerin gözlenmesi yapıları doğrulamaktadır (Tablo 3.7.).

2.4. *N*-metilftalimit Sübstitüentli NHC-Pd-piridin Komplekslerinin Sentezi, 4a-c

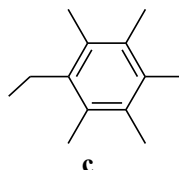
N-metilftalimit sübstitüentli (NHC)Pd(II)piridin kompleksleri (**4a-c**) benzimidazolyum tuzları ve PdCl₂, piridin içerisinde K₂CO₃ bazı varlığında hazırlandı (Şema 3.4.). Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları element analizi, FT-IR ve NMR spektroskopisi ile aydınlatıldı. Bu bileşiklerden **4b** ve **4c** bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.6-3.7’de ve spektrum verileri tablo 3.8-3.9’da verilmiştir.



R =

-CH₃

-CH₂CH₃

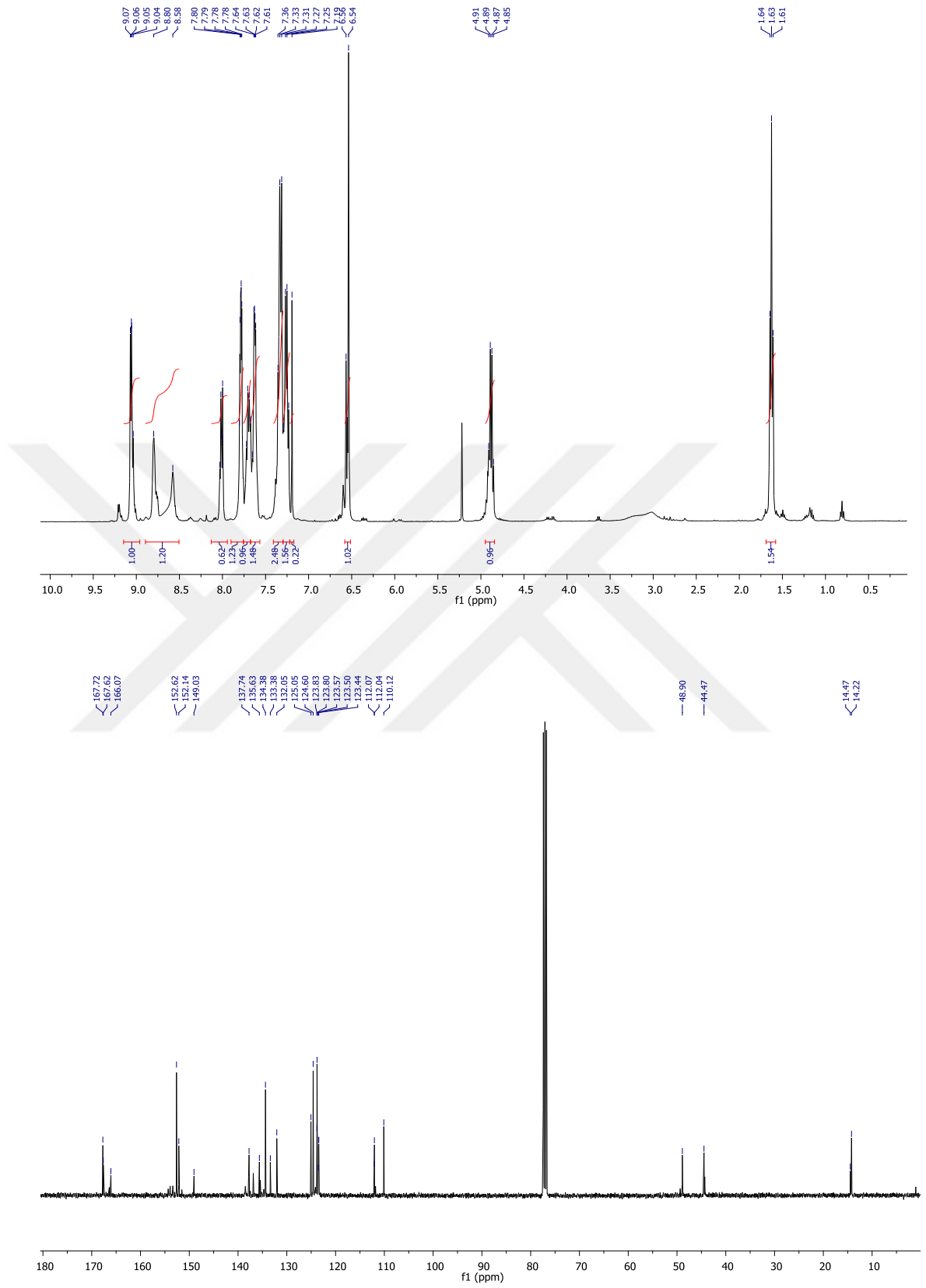


a

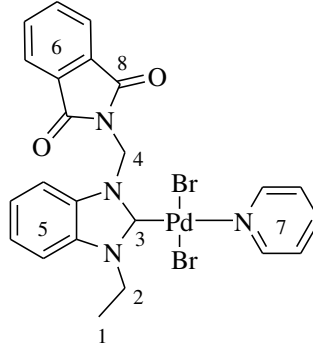
b

c

Şema 3.4. NHC-Pd-piridin Kompleksleri (**4a-c**).

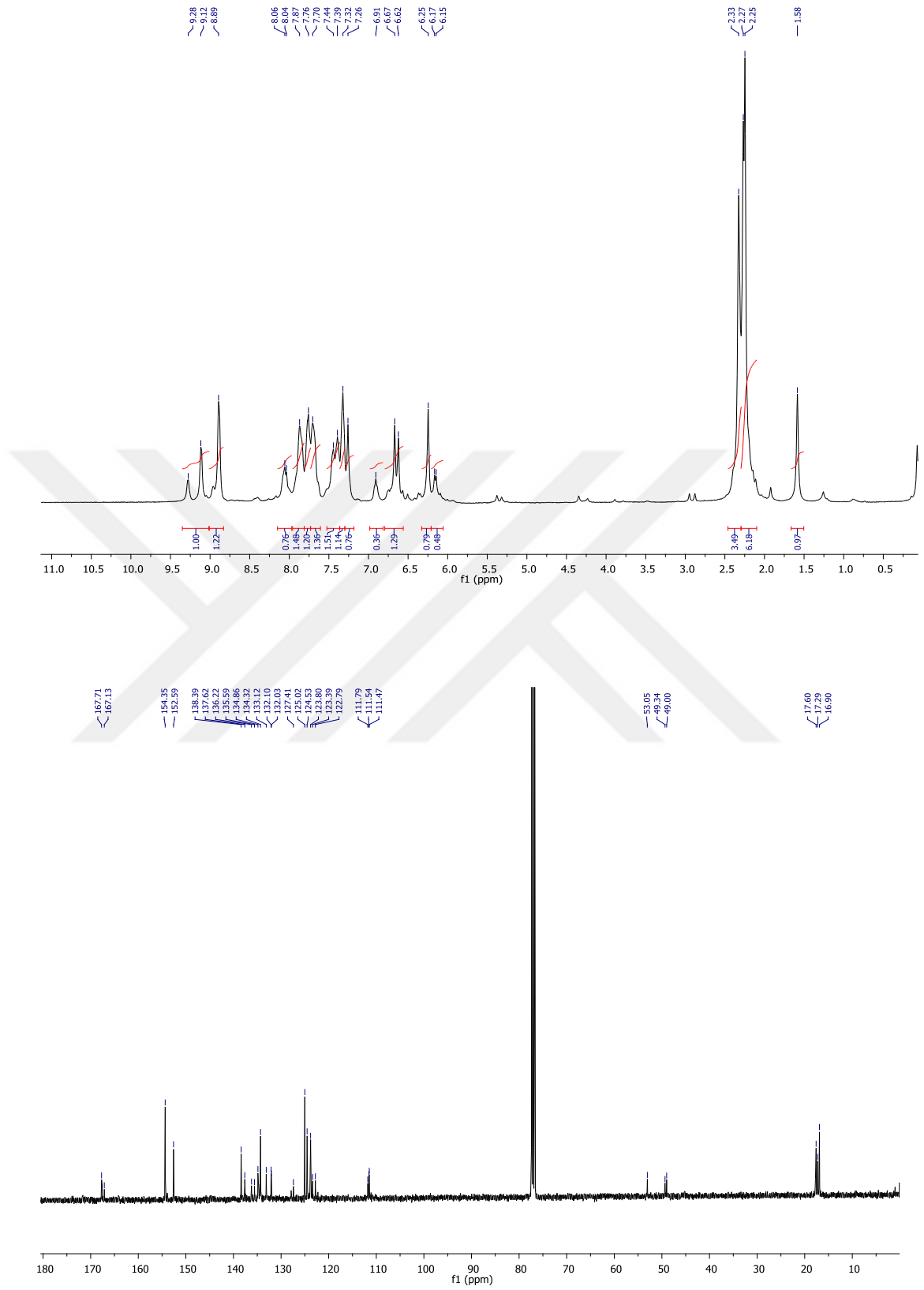


Şekil 3.6. **4b** bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları.

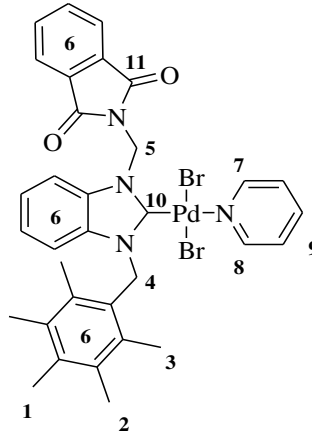


Tablo 3.8. 4b bileşigine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
1	1.63 (t, 3H)	7.3 Hz	14.2 ve 14.5
2	4.88 (q, 2H)	7.2 Hz	44.5
4	6.55 (d, 2H)	11.5 Hz	48.9
5, 6 ve 7	7.19 ve 7.80 (m, 10H)	-	110.1, 112.0, 112.1, 123.4, 123.5, 123.6, 123.8, 124.6, 125.1, 132.1, 133.4, 134.4, 135.6 ve 137.7
7	8.58 ve 8.80 (s, 2H)- 9.06 (m, 1H)	-	149.0, 152.1 ve 152.6
8	-	-	167.6 ve 167.7
3	-	-	166.1



Şekil 3.7. 4c bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları.



Tablo 3.9. 4c bileşigine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
1	2.33 (3H, s)	-	17.6
2, 3	2.25 ve 2.27 (12H, s)	-	16.9, 17.3
4	6.25 (2H, s)	-	53.1
5	6.65 (2H, d)	18.0	49.0, 49.3
6	6.91-7.87 (8H, m)	-	111.5, 111.8, 122.8, 123.4, 123.8, 124.5, 125.0, 127.4, 132.0, 132.1, 134.3, 134.9, 135.6, 136.2, 137.6 ve 138.4
7, 8	8.89-9.28 (3H, m)	-	154.4
9	8.05 (1H, d)	8.0	152.6
10	-	-	167.1
11	-	-	167.7

N-metilftalimit süstitüentli (NHC)Pd(II)pirirdin komplekslerine (**4a-g**) ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir:

Dibromo[1-(N-metilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]-piridin palladyum (II), 4a

^1H NMR (400 MHz, DMSO), δ ; 4.26 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 6.55 [s, 2 H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 7.19-9.06 (m, 13 H, Ar-*H*). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 35.7 ($-\text{CH}_3$); 48.9 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 109.8, 111.9, 123.5, 123.6, 124.6, 132.0,

134.4, 134.5, 135.3, 137.8 ve 138.4 (Ar-C); 152.6 (C-Pd); 167.7 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄].

Dibromo[1-(N-metilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden]-piridin palladyum(II), 4b

¹H NMR (400 MHz, DMSO), δ; 1.63 [t, 3H, *J*: 8 Hz, CH₂CH₃]; 4.88 (t, 2H, *J*: 8 Hz, CH₂CH₃); 6.54 [s, 2 H, CH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 7.19-9.06 (m, 8 H, Ar-*H*). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 14.2 ve 44.3 (CH₂CH₃); 48.9 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 110.1, 111.8, 123.8, 124.6, 125.1, 132.1, 133.4, 134.4, 135.6, 137.7 ve 152.1 (Ar-C); 167.2 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 153.9 (C-Pd).

Dibromo[1-(N-metilftalimit)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]-piridin palladyum (II), 4c

¹H NMR (400 MHz, DMSO), δ: 2.25, 2.27 ve 2.33 (s, 15H, -CH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6}]; 6.25 [s, 2H, -CH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6}]; 6.62 [s, 2 H, CH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 6.97-9.28 (m, 8 H, Ar-*H*). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 16.9, 17.3 ve 17.6 [-CH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6}]; 49.3 [-CH₂C₆(CH₃)_{5-2,3,4,5,6}]; 53.4 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 111.4, 111.8, 123.8, 124.5, 125.0, 127.4, 132.0, 133.2, 134.3, 136.2, 137.8, 138.6 ve 152.6 (Ar-C); 154.3 (C-Pd); 167.5 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄].

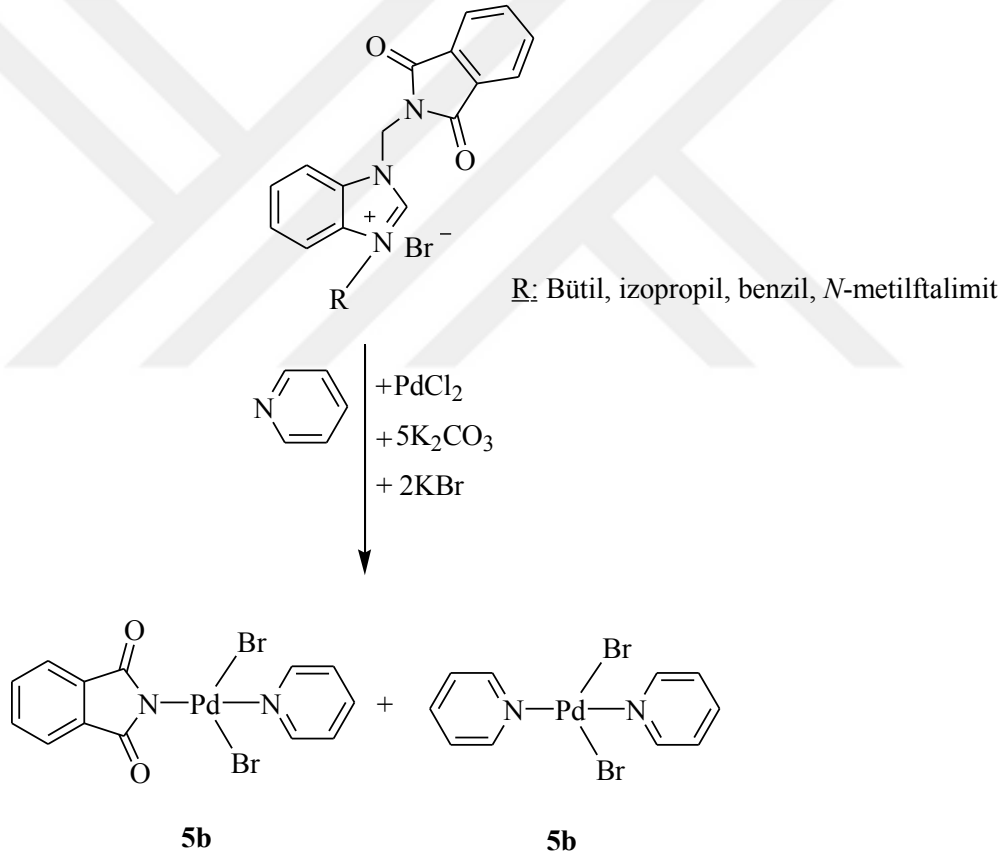
Tablo 3.10. 2 ve 4 bileşiklerine ait bazı FT-IR ve NMR verileri.

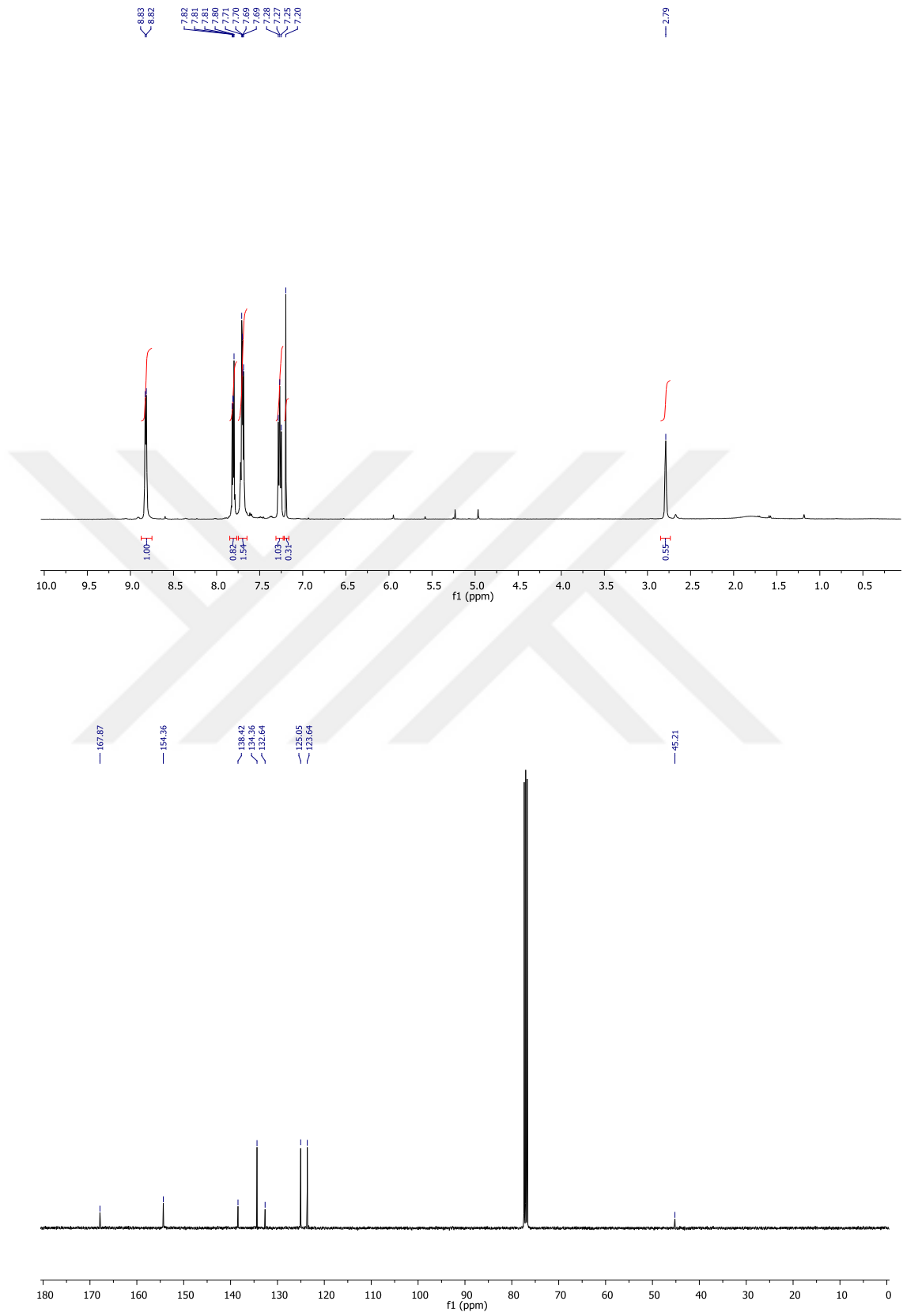
Bileşiği (2a-g)	¹ H NMR (2-CH)	¹³ C NMR (2-CH)	¹³ C NMR (C=O)	Bileşiği (4a-g)	¹³ C NMR (2-C-Pd)	¹³ C NMR (C=O)
2a	11.56	144.0	166.9	4a	152.6	167.7
2b	9.95	143.9	167.4	4b	153.9	167.2
2e	9.12	143.2	167.5	4c	154.3	167.5

(NHC)Pd(II)piridin komplekslerine **4a-c** ait NMR verileri incelendiğinde, NHC tuzlarına **2a-ı** ait asidik hidrojene ve 2-C'ye ait pikin gözlenmemesi ve karben karbonuna ait piklerin gözlenmesi yapıları doğrulamaktadır (Tablo 3.10.).

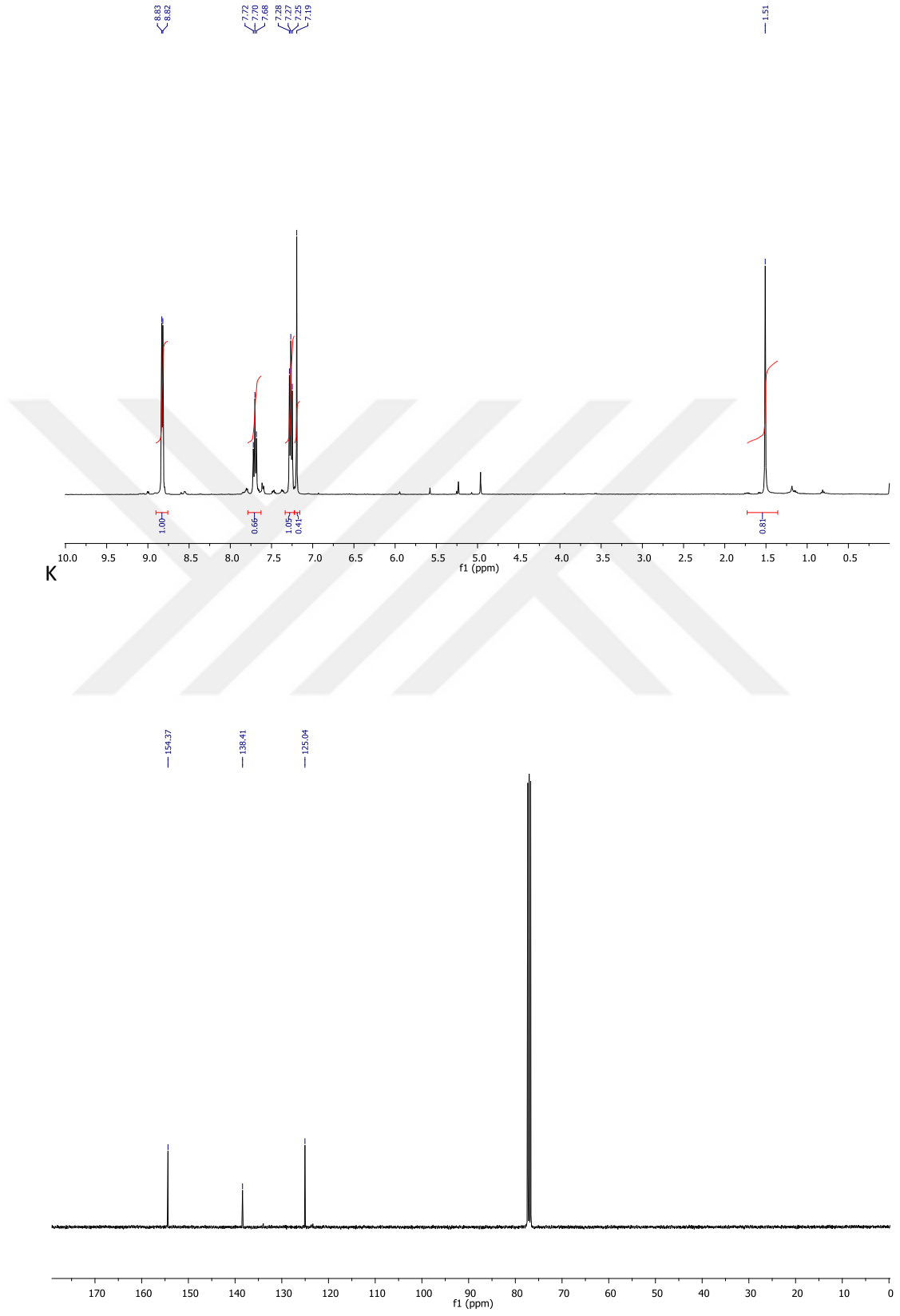
3.5. Ftalimido-PdBr₂-Piridin Sentezi, 5

1-(*N*-metilftalmit)-3-bütülbenzimidazolyum bromür, 1-(*N*-metilftalmit)-3-izopropilbenzimidazolyum bromür, 1-(*N*-metilftalmit)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (klorür) ve 1,3-di(*N*- metilftalmit)benzimidazolyum bromür'den NHC-Pd-piridin komplekslerinin hazırlanması için yapılan tepkime sonunda beklenen NHC-Pd-Piridin kompleksi yerine ftalimido-PdBr₂-piridin (**5a**) ve dipiridin-PdBr₂ (**5b**) yapısına sahip bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşiğin yapısı element analizi, FT-IR ve NMR spektroskopisi ile aydınlatıldı. **5a** ve **5b** bileşiklerine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.8 ve 3.9'da verilmiştir.





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

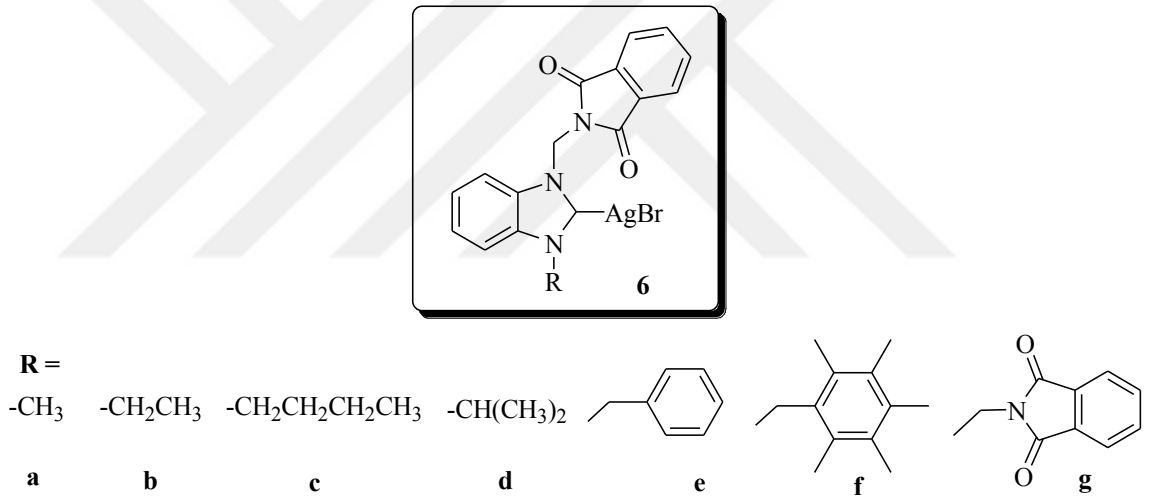


Şekil 3.9. **5b** bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.

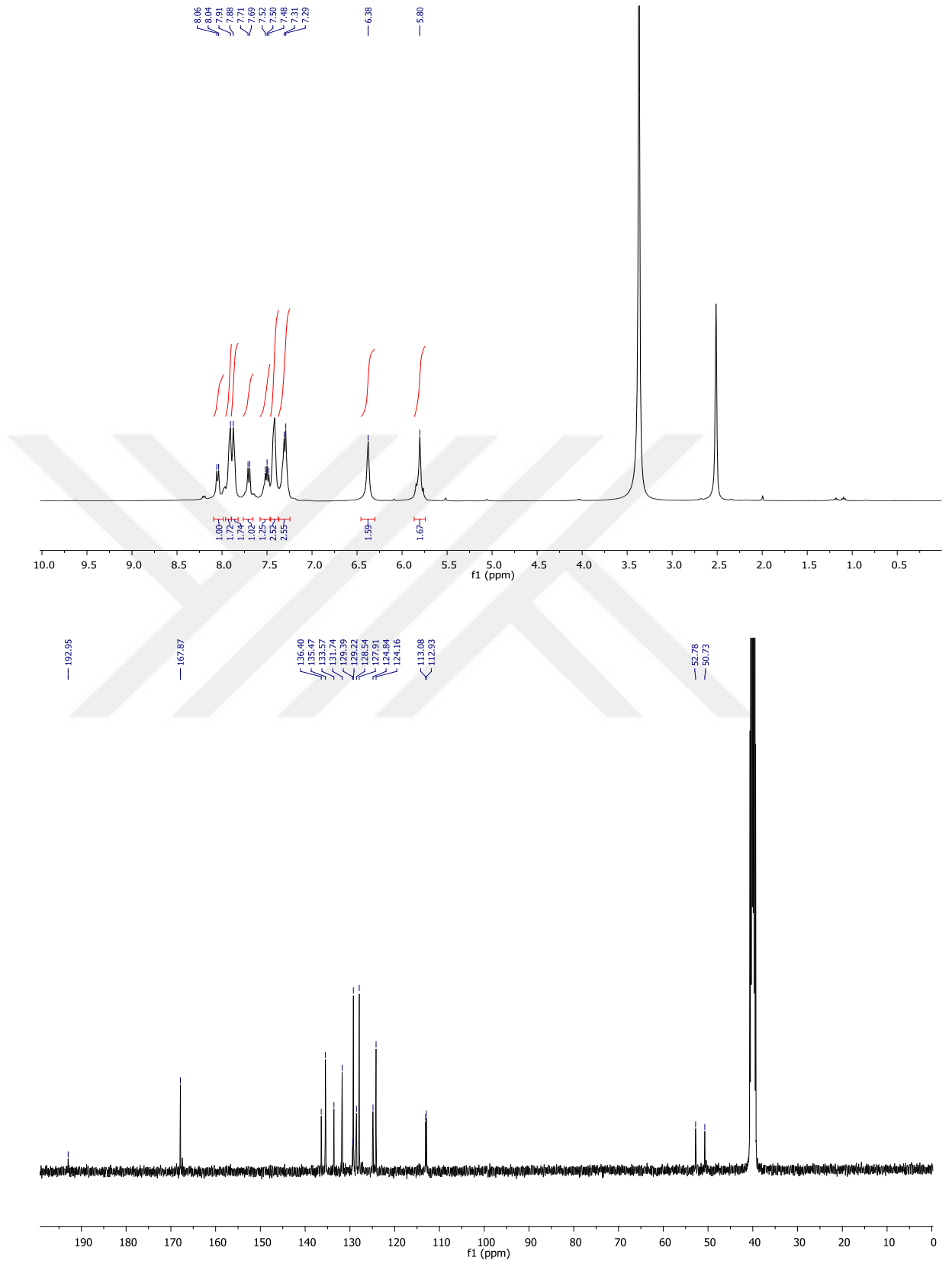
3.6. Ag-NHC Komplekslerinin Sentezi, 6a-g

Ag-NHC komplekslerin iki önemli kullanım alanı vardır: i) Tıbbi uygulama alanları. ii) Ag-NHC bağındaki σ -bağının(d) π -geri bağına (b) oranının (d/b) yüksek olmasından dolayı çeşitli metal komplekslerinin (M: Au, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Ir) sentezinde transfer belirteci olarak oldukça sık kullanılması.

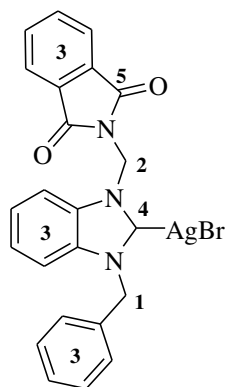
N-metilftalimit sübstityentli benzimidazolyum tuzları (**2a-g**), diklorometan içerisinde Ag₂O ile karanlık ortamda etkileştirilerek *N*-metilftalimit sübstityentli Ag-NHC kompleksleri (**6a-g**) sentezlendi (Şema 3.5). Sentezlenen bu komplekslerin yapıları ¹H, ¹³C NMR ve FT-IR ile aydınlatıldı. **6e** bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.10'da ve bu spektrumlara ait NMR verileri tablo 3.10'da verilmiştir.



Şema 3.5. *N*-Metilftalimit sübstityentli NHC-Ag kompleksleri (**6a-g**).



Şekil 3.10. 6e bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları.



Tablo 3.11. 6e bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
1	5.80 (2H, s)	-	50.7
2	6.38 (2H, s)	-	52.8
3	7.29 ve 8.06 (8H, m)	-	112.9, 113.1, 124.2, 124.8, 127.9, 128.5, 129.2, 129.4, 131.7, 133.6, 135.5 ve 136.4
4	-	-	193.0
5	-	-	167.9

N-metilftalimit sübstitüentli Ag(I)NHC komplekslerine (**6a-g**) ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri aşağıda verilmiştir:

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

^1H NMR (400 MHz, DMSO), δ ; 4.28 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 6.55 [s, 2 H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 7.45-8.78 (m, 13 H, Ar-*H*). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 36.7 ($-\text{CH}_3$); 49.4 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 110.8, 112.9, 124.6, 126.6, 131.3, 132.6, 135.6, 139.2 ve 150.4 (Ar-*C*); 184.5 (*C*-Ag); 167.7 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$].

Bromo[1-(*N*-metilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6b

^1H NMR (400 MHz, DMSO), δ ; 1.10 [t, 3H, J: 8 Hz, CH_2CH_3]; 4.59 (t, 2H, J: 8 Hz, CH_2CH_3); 6.34 [s, 2 H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 7.20-8.25 (m, 8 H, Ar-*H*). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 16.9 ve 47.6 (CH_2CH_3); 65.3 [$\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$]; 113.4,

114.5, 119.9, 123.5, 126.6, 127.4, 129.6, 133.2, 133.8 134.0 ve 136.6 (Ar-C); 169.6 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 196.1 (C-Ag).

Bromo[1-(N-metilftalimit)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6c

¹H NMR (400 MHz, DMSO), δ; 0.91 [t, 3H, J: 8 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃]; 1.36 [hept., 2H, J: 8 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃]; 1.87 [pent., 2H, J: 8 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃]; 4.61 [t, 2H, J: 8 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃]; 6.34 [s, 2 H, CH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 7.32-8.20 (m, 8 H, Ar-H). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 14.1, 19.9, 32.5 ve 49.5 (CH₂CH₂CH₂CH₃); 50.8 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 112.7, 112.9, 124.2, 124.8, 131.7, 133.4, 133.7, 135.3 ve 135.8 (Ar-C); 168.0 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 192.4 (C-Ag).

Bromo[1-(N-metilftalimit)-3-izopropilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6d

¹H NMR (400 MHz, DMSO), δ; 1.64 [d, 6H, J: 8 Hz, CH(CH₃)₂]; 4.92 [hept., 1H, J: 8 Hz, CH(CH₃)₂]; 6.20 [s, 2 H, CH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 7.20-9.10 (m, 8 H, Ar-H). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 22.6 ve 45.7 [CH(CH₃)₂]; 63.1 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 110.9, 112.8, 117.2, 123.2, 123.4, 124.9, 131.6, 132.9 ve 135.3 (Ar-C); 168.4 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 189.4 (C-Ag).

Bromo[1-(N-metilftalimit)-3-benzilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6e

¹H NMR (400 MHz, DMSO), δ; 5.80 (s, 2 H, -CH₂C₆H₅); 6.38 [s, 2 H, CH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 7.31-8.06 (m, 13 H, Ar-H). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 52.8 (-CH₂C₆H₅); 50.7 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 112.9, 113.1, 124.2, 124.8, 127.9, 128.4, 128.9, 129.2, 129.4, 131.7, 133.6, 135.5 ve 136.4 (Ar-C); 167.9 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 193.1 (C-Ag).

Bromo[1-(N-metilftalimit)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]-gümüş(I), 6f

¹H NMR (400 MHz, DMSO), δ; 2.13, 2.20 ve 2.24 (s, 15H, -CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6]; 5.57 [s, 2H, -CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6]; 5.75 [s, 2 H, CH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 7.27-7.92 (m, 8 H, Ar-H). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 16.8, 17.1 ve 17.4 [-CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6]; 47.4 [-CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6]; 65.3 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄];

111.2, 114.8, 119.9, 121.6, 123.6, 124.4, 126.6, 127.6, 130.0, 132.3, 133.6, 135.9, 136.9, 141.6 ve 154.6 (Ar-C); 169.4 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 196.1 (C-Ag).

Brom [1,3-Bis(*N*-metilftalimit)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 6g

¹H NMR (400 MHz, DMSO), δ; 6.09 [s, 2 H, CH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 7.90-8.37 (m, 12 H, Ar-H). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ; 46.4 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 111.2, 120.6, 122.7, 123.6, 124.2, 131.6, 133.6 ve 2 135.6 (Ar-C); 167.7 [NCH₂N(C=O)₂C₆H₄]; 191.7 (C-Ag).

Tablo 3.12. 2 ve 6 bileşiklerine ait bazı FT-IR ve NMR verileri.

Bileşiği (6a-g)	¹³ C NMR (2-C-Ag)	¹³ C NMR (C=O)	Bileşiği (2a-g)	¹ H NMR (2-CH)	¹³ C NMR (2-CH)	¹³ C NMR (C=O)
6a	184.5	167.7	2a	11.56	144.0	166.9
6b	196.1	169.6	2b	9.95	143.9	167.4
6c	192.4	168.0	2c	9.91	144.3	167.7
6d	189.4	168.4	2d	10.15	144.6	167.5
6e	193.1	167.9	2e	10.20	144.5	167.4
6f	196.1	169.4	2f	9.12	143.2	167.5
6g	191.7	167.7	2g	9.93	143.5	167.1

Ag(I)NHC (**6a-g**) komplekslerine ait NMR verileri incelendiğinde, NHC tuzlarına **2a-g** ait asidik hidrojene ve 2-C'ye ait pikin gözlenmemesi ve karben karbonuna ait piklerin gözlenmesi yapıları doğrulamaktadır (Tablo 3.13.).

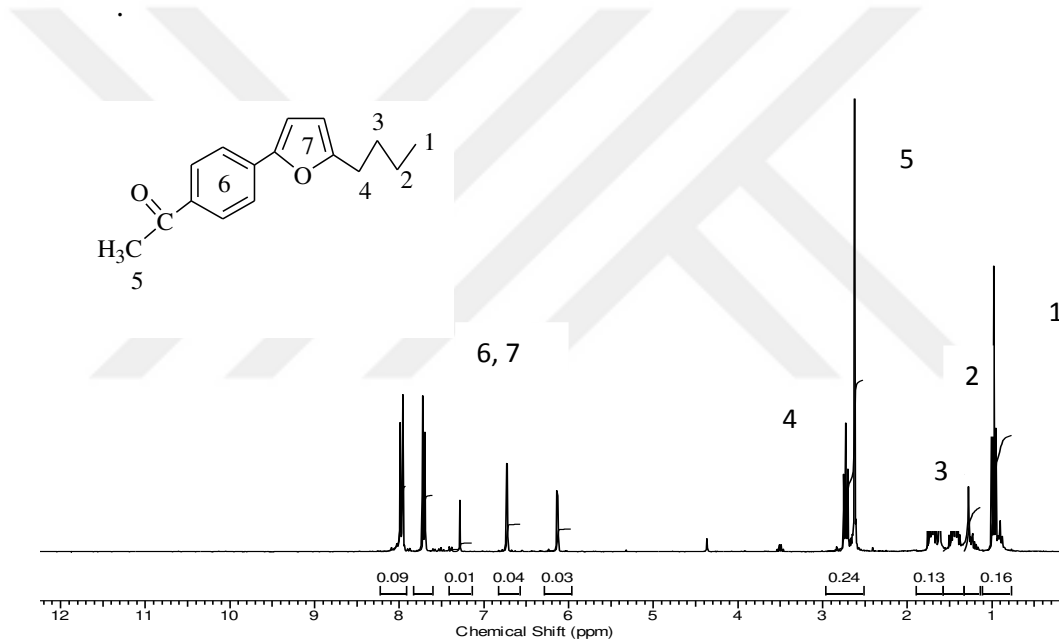
3.7. Direkt Arilasyon Eşleşme Tepkimeleri

Bu çalışmada; *N*-metilftalimit süstitüentli (NHC)Pd(II)-3-klorpiridin ve (NHC)Pd(II)-piridin komplekslerinin (**3**, **4** ve koordine bileşik **5**) çeşitli heteroaromatik grupların (2-bütilfuran) çeşitli aril bromürlerle (4-bromasetofenon ve 4-bromanisol) direkt arilasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelendi.

Tepkime şartları: NHC-Pd kompleksi (**3** veya **4**) (0.006 mmol), 2-n-bütilfuran (0.25 mmol), 4-bromoasetofenon (4-bromoanisol) (0.2 mmol) ve KOAc (0.4 mmol) *N,N*-dimetilasetamit (DMAc) (2 mL) içerisinde 130 °C'de 1 saat karıştırıldı. Deney

sonucunda, DMAc vakumda uçurularak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına dietileter/diklorometan (1:1) eklenerek organik faz ekstrakte edildi. Organik faz ayrıldıktan sonra silika jel kolonundan geçirildi. Çözgen uçurulduktan sonra ürünlerin kontrolü GC ile tayin edildi. Verim hesabı aril bromürün ürünlere dönüşümü şeklinde hesaplandı. Dönüşümler % olarak tablo 3.15’de verilmiştir.

Aromatik halka üzerinde, para konumunda bulunan elektron çekici grubun, aromatik halkadaki karbon atomu ile brom atomu arasındaki (C-Br) bağına daha fazla polarlaştırdığı için 4-bromoasetofenonun kullanıldığı reaksiyon verimi, -OCH₃ gibi elektron verici gruplar içeren 4-bromoanisol kullanıldığında daha düşük olduğu gözlenmiştir (Tablo 3.14).

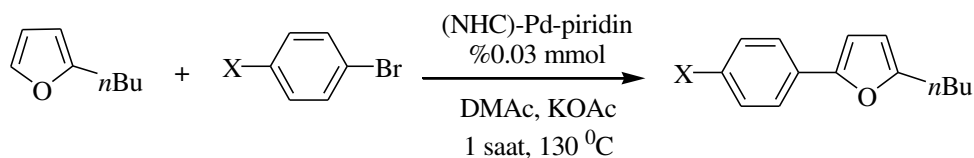


Şekil 3.11. 3 katalizörlüğünde oluşan bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu.

Tablo 3.13. 3 katalizörlüğünde oluşan bileşiğe ait ¹H NMR spektrum verileri.

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

Tablo 3.14. N-metilftalimit substitüyenli (NHC)Pd(II)-3-kloropiridin komplekslerinin (**3a-c**, **4c** ve **5a**) katalizörlüğünde, 2-n-bütilfuran ve arilbromürlerin direkt arilasyon eşleşme reaksiyonları.



Deney No	X	Ürün	Kat.	Dönüşüm (%)
1			2a	64
2			2b	66
3			2c	70
4			2d	72
5			2e	53
6			2f	59
7			2g	76
8			2a	79
9			2b	83
10			2c	88
11			2d	71
12			4c	68
13			2f	62
14			5a	64

Reaksiyon şartları: 2-n-bütilfuran (0,25 mmol), 4-bromoasetofenon (0,2 mmol), (NHC)Pd(II)-3-kloropiridin kompleksi (0.006 mmol), KOAc (0,4 mmol) ve DMAc (2 ml) inert atmosferde Schlenk tüpüne eklendi. 130 °C de 1 saat karıştırıldı.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çevre, biyotik ve abiyotik kısımları içeren çok karmaşık bir sistemdir. Bu kısımlar arasında sürekli bir madde ve enerji değişimi vardır. Bu değişim dengede olmalı ve bu hassas denge, çeşitli kimyasalların çevreye salınmasıyla bozulabilir. Fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak kimyasallar çevrede bir dizi işleme tabi tutulur. Bu işlemler esnasında kullanılan kimyasalların çevre ve insan sağlığına olumsuz yönde etkisi büyüktür.

Bu sebeplerden dolayı kimyacılar kimyasal ürün ve süreçlerin çevreye olan etkisini azaltmayı amaçlamaktadırlar. Daha güvenli sistemler, kimyasallar, enerji verimliliği, çözücü değişimi, katalizör gibi etkenler önemlidir. Katalizör kullanımı enerji açısından verimlilik sağlar. İstenmeyen ürünleri minimize ettiği gibi daha verimli bir ham madde kullanımı sağlar. Katalizörler çevre kirliliğini azaltır.

Günümüzde yaygın olarak kullanılan katalizörler *N*-heterosiklik karben ligantlarının oluşturduğu katalizörlerdir. Termal ve hava kararlılığı yüksektir, toksisitesi düşüktür ve bu da onları katalizör için ideal adaylar yapar. NHC'lerin önemli özelliklerinden biride kuvvetli σ -verici ve π -geri alıcı yoluyla metal merkezleriyle etkileşiminin olmasıdır. Ayrıca geniş reaksiyon koşullarında NHC'ler daha kararlı, yüksek stabilite ve katalitik aktivite sağlayan daha güçlü metal ligantlardır.

Bu çalışmada;

1. N-metilftalimit sübstitüentli benzimidazolyum (**2a-1**) tuzları sentezlendi.
2. Sentezlenen benzimidazolyum tuzlarından (NHC)Pd(II)-3-kloropiridin kompleksleri (**3a-c**) sentezlendi.
3. Sentezlenen benzimidazolyum tuzlarından (NHC)Pd(II)piridin kompleksleri (**4a-c**) sentezlendi.
4. Sentezlenen benzimidazolyum tuzlarından Ag(I)NHC kompleksleri (**6a-g**) sentezlendi.
5. Sentezlenen NHC-Pd komplekslerinin (**3a-c** ve **4a-c**) direk arilasyon (C-C bağ eşleşmesi) reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelendi.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda 7 tane karben öncülü, 6 tane NHC-Pd kompleksi ve 6 tane NHC-Ag kompleksi sentezlenmiştir. Bu bileşikleri yapıları uygun spektroskopik yöntemler (NMR ve FT-IR) kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentez alışması sırasında *N*-metilftalimit sbstityentli komplekslerin sentezi sırasında bazı tuzların yapısına bağlı olarak çevrilme ürünleri oluştuğu tespit edilmiştir. Bu evrilmenin hangi koşullarda meydana geldiği ve hangi ürünlerin oluştuğu üzerine çalışmalarımız devam etmektedir.



5. KAYNAKLAR

- [1] The Nobel Prize in Chemistry. (2010).
http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/index.html (online Access on Nov, 2012).
- [2] A. de Meijere and F. Diederich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, (Ed.: N. Miyaura), Wiley-VCH, Weinheim, Vol. 1, 2nd, 2004 41–123
- [3] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Aus der Sicht des Synthetikers: Palladiumkomplexe N-heterocyclischer Carbene als Katalysatoren für Kreuzkupplungen*. **Angew. Chem.** 119 (2007) 2824–2870.
- [4] N. Marion and S. P. Nolan, *Well-Defined N-Heterocyclic Carbenes - Palladium(II) Precatalysts for Cross-Coupling Reactions*, **Acc. Chem. Res.** 41 (2008) 1440-1449.
- [5] L. R. Titcomb, S. Caddick, F. G. N. Cloke, D. J. Wilson, D. McKerrecher, *Unexpected reactivity of two-coordinate palladium-carbene complexes; synthetic and catalytic implications*, **Chem. Commun.** (2001) 1388–1389.
- [6] V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *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 (2002) 5204–5208.
- [7] M. S. Viciu, R. F. Germaneau, O. Navarro, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Activation and Reactivity of (NHC)Pd(allyl)Cl (NHC = N-Heterocyclic Carbene) Complexes in Cross-Coupling Reactions*. **Organometallics**. 21 (2002) 5470–5472.
- [8] N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *Modified (NHC)Pd(allyl)Cl (NHC = N-Heterocyclic Carbene) Complexes for Room-Temperature Suzuki–Miyaura and Buchwald–Hartwig Reactions*. **J. Am. Chem. Soc.** 128 (2006) 4101–4111.
- [9] R. Jackstell, M. G. Andreu, A. Frisch, K. Selvakumar, A. Zapf, H. Klein, A. Spannenberg, D. Rottger, O. Briel, R. Karch, M. Beller, *Ein hocheffizienter Katalysator für die Telomerisation von 1,3-Dienen mit Alkoholen: die erste Synthese eines Monocarbenolefinpalladium(0)-Komplexes*. **Angew. Chem.** 114 (2002) 1028–1031.

- [10] S. K. Schneider, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, *Active catalysts for the Suzuki coupling: Palladium complexes of tetrahydropyrimid-2-ylidenes*. **J. Mol. Catal.** 245 (2006) 248–254.
- [11] C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd–NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki–Miyaura Reaction*. **Chem. Eur. J.** 12 (2006) 4743–4748.
- [12] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *For reviews on structure–activity relationships of Pd NHC complexes*. **Aldrichimica Acta**. 39 (2006) 97–111.
- [13] M. G. Organ, G. A. Chass, D.-C. Fang, A. C. Hopkinson, C. Valente, *Pd–NHC (PEPPSI) Complexes: Synthetic Utility and Computational Studies into Their Reactivity*, **Synthesis**, (2008) 2776–2797.
- [14] M. Pérez-Rodríguez, A. A. Braga, M. Garcia-Melchor, M. H. Pérez-Temprano, J. A. Casares, G. Ujaque, A. R. de Lera, R. Álvarez, F. Maseras, P. Espinet, *C–C Reductive Elimination in Palladium Complexes, and the Role of Coupling Additives A DFT Study Supported by Experiment*. **J. Am. Chem. Soc.** 131 (2009) 3650–3657.
- [15] H.W. Wanzlick and H.J. Schönherr, *Direkt-Synthese eines Quecksilbersalz - Carben-Komplexes*. **Angew. Chem.** 7 (1968) 154.
- [16] K.Öfele, *1,3-Dimethyl-4-imidazolinylliden-(2) pentacarbonylchrom ein neuer Übergangsmetall-carben-komplex*. **J. Organomet. Chem.** 12(1968) 42– 43.
- [17] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *A stable crystalline carbene*. **J. Am. Chem. So.** 113 (1991) 361 – 363.
- [18] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabba', G. Bertrand, *N-heterosikliese karbeenkomplekse van groep 10 metale: nuwe moontlikhede*. **Chem. Rev.** 100 (2000) 39 – 91.
- [19] D. A. Dixon and A. J. Arduengo III, *Electronic structure of a stable nucleophilic carbene*. **J. Phys. Che.** 95 (1991) 4180 – 4182.
- [20] D. A. Dixon, K. D. Dobbs, A. J. Arduengo III, G. Bertrand, *Electronic structure of .lambda.5-phosphaacetylene and corresponding triplet methylenes*. **J. Am. Chem. Soc.** 113 (1991) 8782 – 8785.

- [21] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *Electronic stabilization of nucleophilic carbenes*. **J. Am. Chem. Soc.** 114 (1992) 5530–5534.
- [22] R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *When and How Do Diaminocarbenes Dimerize?* **Angew. Chem.** 116 (2004), 6020 – 6036.
- [23] M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Steric Stabilization of Nucleophilic Carbene*. **Angew. Chem.** 109 (1997), 2719 – 2721.
- [24] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *A stable diaminocarbene*. **J. Am. Chem. Soc.** 117 (1995) 11027 – 11028.
- [25] R.W. Alder, P.R. Allen, M.Murray, A. G. Orpen, *Bis(diisopropylamino) Carben*. **Angew. Chem.** 108 (1996) 1211 – 1213.
- [26] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Blazer, *N,N'-Bis (2,2-dimethylpropyl) benzimidazolin-2-ylidene: A Stable Nucleophilic Carbene Derived from Benzimidazole*. **Chem. Eur. J.** 5 (1999) 1931 – 1935.
- [27] H.W. Wanzlick, *Nucleophile Carben-Chemie*. **Angew. Chem.** 74 (1962) 129–134.
- [28] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *Tetraaminoethylenes*, **J. Am. Chem. Soc.** 87 (1965) 2055 – 2056.
- [29] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Nachweis des Gleichgewichts zwischen einem N-heterocyclischen Carben und seinem Dimer in Lösung*. **Angew. Chem.** 112 (2000) 551 – 554.
- [30] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köchter, G. R. J. Arthus, *Metal komplexe heterocyclischer Carbene-ein neues Katalysator -Strukturprinzip in der homogenen Katalyse*. **Angew. Chem.** 107 (1995) 2602 – 2605.
- [31] M. Scholl, S. Ding, C.-W. Lee, R. H. Grubbs, *Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands*. **Org. Lett.** 1 (1999) 953– 956.
- [32] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Interaction of a Bulky N-Heterocyclic Carbene Ligand with Rh(I) and Ir(I). Double C–H Activation and Isolation of Bare 14-Electron Rh(III) and Ir(III) Complexes.*, **J. Am. Chem. Soc.** 127 (2005) 3516 – 3526.

- [33] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, J. Lukas, G. R. J. Artus, *Heterocyclic Carbenes: A High-Yielding Synthesis of Novel, Functionalized N-Heterocyclic Carbenes in Liquid Ammonia*. **Chem. Eur. J.** 2 (1996) 1627 – 1636.
- [34] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Imidazolyliidenes, imidazolinyliidenes and imidazolidines*. **Tetrahedron**. 55 (1999) 14523 – 14534.
- [35] K. S. Coleman, S. Turberville, S. I. Pascu, M. L. H. Green, *Synthesis of a new bidentate ferrocenyl N-heterocyclic carbene ligand precursor and the palladium (II) complex trans-[PdCl₂(C[^]fc[^]C)], where (C[^]fc[^]C) = 1,1'-di-tert-butyl-3,3'-(1,1'-dimethyleneferrocenyl)-diimidazol-2-ylidene*. **J. Organomet. Chem.** 690 (2005) 653 – 658.
- [36] H. M. Lee, P. L. Chiu, J. Y. Zeng, *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 (2004) 4313-4321.
- [37] L. G. Bonnet, R. E. Douthwaite, R. Hodgson, *Synthesis of Constrained-Geometry Chiral Di-N-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Silver(I) and Palladium(II) Complexes*. **Organometallics**. 22 (2003) 438 – 4386.
- [38] H. Seo, B. Y. Kim, J. H. Lee, H.-J. Park, S. U. Son, Y. K. Chung, *Synthesis of Chiral Ferrocenyl Imidazolium Salts and Their Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes*. **Organometallic**. 22 (2003) 4783–4791.
- [39] C. Bolm, M. Kesselgruber, G. Raabe, *The First Planar-Chiral Stable Carbene and Its Metal Complexes*. **Organometallics**. 21 (2002) 707 – 710.
- [40] J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller, R. H. Crabtree. *Palladium Complexes with Tridentate Pincer Bis-Carbene Ligands as Efficient Catalysts for C–C Coupling*. **Organometallics**. 21 (2002) 700 – 706.
- [41] V. Cesar, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *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 (2002) 5204 – 5208.

- [42] M. C. Perry, X. Cui, K. Burgess, *A modular approach to trans-chelating, N-heterocyclic carbene ligand complexes*. **Tetrahedron: Asymmetry**. 13 (2002) 1969 – 1972.
- [43] W. A. Herrmann, L. J. Goossen, M. Spiegler, *Chiral Oxazoline/Imidazoline -2-ylidene Complexes*. **Organometallics**. 17 (1998) 2162 – 2168.
- [44] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, M. Spiegler, *Functionalized imidazoline-2-ylidene complexes of rhodium and palladium 1*. **J. Organomet. Chem.** 547 (1997) 357 – 366.
- [45] C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, G. A. Chass, N. Hadei, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, D. H. Setiadi, T.-H. Tang, D.-C. Fang. *Towards the rational design of palladium-N-heterocyclic carbene catalysts by a combined experimental and computational approach*. **Tetrahedron**. 61 (2005) 9723 – 9735.
- [46] N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Room-Temperature Negishi Cross-Coupling of Unactivated Alkyl Bromides with Alkyl Organozinc Reagents Utilizing a Pd/N-Heterocyclic Carbene Catalyst*, **J. Org. Chem.** 70 (2005) 8503 – 8507.
- [47] A. W. Waltman, R. H. Grubbs. *A New Class of Chelating N-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Complexes with Palladium*. **Organometallics**. 23 (2004) 3105–3107.
- [48] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Synthesis and Activity of Ruthenium Alkylidene Complexes Coordinated with Phosphine and N-Heterocyclic Carbene Ligands*. **J. Am. Chem. Soc.** 125 (2003) 2546 – 2558.
- [49] G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, S. P. Nolan, *Amination Reactions of Aryl Halides with Nitrogen-Containing Reagents Mediated by Palladium/Imidazolium Salt Systems*. **J. Org. Chem.** 66 (2001) 7729 – 7737.
- [50] H. Chen, D. R. Justes, R. G. Cooks, *Proton Affinities of N-Heterocyclic Carbene Super Bases*. **Org. Lett.** 7 (2005) 3949 – 3952.
- [51] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Darstellung, Struktur und Reaktivität von 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-yliden, einem neuen stabilen Carben*. **Angew. Chem.** 107 (1995) 1119 – 1122.

- [52] G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *A General and Versatile Approach to Thermally Generated N-Heterocyclic Carbenes*. **Chem. Eur. J.** 10 (2004) 4073 – 4079.
- [53] B. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D. B. Shaw, K. Spyropoulos, N. J. W. Warhurst. *Carbene complexes: XXIII. Preparation, characterisation, and structures of the enetetramine-derived carbenerhodium(I) chloride complexes $[RhCl(L^R)_3]$* . **J. Organomet. Chem.** 459 (1993) 311 – 317.
- [54] M. F. Lappert. *The coordination chemistry of electron-rich alkenes (enetetramines)*. **J. Organomet. Chem.** 358 (1988) 185 – 214.
- [55] W. A. Herrmann., *N-Heterocyclische Carbene: ein neues Konzept in der metallorganischen Katalyse*. **Angew. Chem.** 114 (2002), 1342 – 1363.
- [56] N. M. Scott and S. P. Nolan, *Stabilization of Organometallic Species Achieved by the Use of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands*. **Eur. J. Inorg. Chem.** 2005 (2005) 1815 – 1828.
- [57] R. H. Crabtree, *NHC ligands versus cyclopentadienyls and phosphines as spectator ligands in organometallic catalysis*. **J. Organomet. Chem.** 690 (2005) 5451 – 5457.
- [58] A. G. Orpen and N. G. Connelly, *Structural evidence for the participation of $P-X \sigma^*$ orbitals in metal- PX_3 bonding*. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.** 19 (1985) 1310 – 1311.
- [59] D. S. Marynick, *π -Accepting abilities of phosphines in transition-metal complexes*. **J. Am. Chem. Soc.** 106 (1984) 4064 – 4065.
- [60] J. C. Green and B. J. Herbert, *Electronic structure and ionization energies of palladium and platinum N-heterocyclic carbenecomplexes*. **Dalton Trans.** 7 (2005) 1214 – 1220.
- [61] J. C. Green, R. G. Scurr, P. L. Arnold, F. Geoffrey, N. Cloke, *An experimental and theoretical investigation of the electronic structure of Pd and Pt bis(carbene) complexes*. **Chem. Commun.** 20 (1997) 1963 – 1964.
- [62] H. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Group 11 Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbene Ligands: Nature of the Metal – Carbene Bond*. **Organometallic.** 23 (2004) 755 – 764.
- [63] C. D. Abernethy, G. M. Codd, M. D. Spicer, M. K. Taylor, *A Highly Stable N-Heterocyclic Carbene Complex of Trichloro-oxo-vanadium(V) Displaying*

- Novel Cl–C_{carbene} Bonding Interactions. J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1128 – 1129.
- [64] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *A Combined Experimental and Theoretical Study Examining the Binding of N-Heterocyclic Carbenes (NHC) to the Cp*RuCl (Cp* = η^5 -C₅Me₅) Moiety: Insight into Stereoelectronic Differences between Unsaturated and Saturated NHC Ligands. Organometallics.* 22 (2003) 4322 – 4326.
- [65] R. Dorta, E. D. Stevens, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *Stable, Three-Coordinate Ni(CO)₂(NHC) (NHC = N-Heterocyclic Carbene) Complexes Enabling the Determination of Ni–NHC Bond Energies. J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), 10490 – 10491.
- [66] C. A. Tolman, *Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. Chem. Rev.* 77 (1977) 313 – 324.
- [67] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *Steric and electronic effects in the bonding of N-heterocyclic ligands to transition metals. J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 5407 – 5413.
- [68] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C.D. Hoff, S. P. Nolan, *Steric and Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes (NHC): A Detailed Study on Their Interaction with Ni(CO)₄. J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 2485 – 2495.
- [69] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Rhodium and Iridium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes via Transmetalation: Structure and Dynamics. Organometallics.* 22 (2003) 1663 – 1667.
- [70] S. Çalimsiz and Michael G. Organ, *Negishi cross-coupling of secondary alkylzinc halides with aryl/heteroaryl halides using Pd–PEPPSI–Ipent, Chem. Commun.,* 47 (2011) 5181-5183.
- [71] Prof. M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, Dr. E. Assen B. Kantchev, Dr. Christopher J. O'Brien, C. Valente, *A User-Friendly, All-Purpose Pd–NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Precatalyst for the Negishi Reaction: A Step Towards a Universal Cross-Coupling Catalys. Chem. A Euro. Journal.* 12 (2006) 4749-4755

- [72] Kumar, M. Katari and P. Ghosh, *Understanding the lability of trans bound pyridine ligand in a saturated six-membered N-heterocyclic carbene based (NHC)PdCl₂(pyridine) type complex: A case study*. **Polyhedron**. 52 (2013) 524–529.
- [73] M.T. Chen, D.A. Vicic, W.J. Chain, M.L. Turner and O. Navarro, *Inhibited Catalyst Activation in (N-Heterocyclic carbene) PdCl₂ (diethylamine) Complexes by Intramolecular Hydrogen Bonding*. **Organometallics**, 30 (2011) 6770-6773.
- [74] Yetkin Gök, Senem Akkoç, Sevil Albayrak, Mehmet Akkurt, Muhammad Nawaz Tahir, *N-Phenyl-substituted carbene precursors and their silver complexes: synthesis, characterization and antimicrobial activities*, **Appl. Organometallic Chem.**, 28 (2014) 244-251.
- [75] A. T. Normand, K. J. Cavell, *Donor-Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes of Group 9 and 10 Metals in Catalysis: Trends and Directions*. **EURJIC**. 2008 (2008) 2781-2800.
- [76] W. A. Herrmann, J. Schotz, G. D. Frey, E. Herdtweck, *N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Structures, and Electronic Ligand Properties*. **Organometallics**. 25 (2006) 2437 – 2448.
- [77] F. Glorius, G. Altenhoff, R. Goddard, C. Lehmann, *Oxazolines as chiral building blocks for imidazolium salts and N-heterocyclic carbene ligands*. **Chem. Commun.** 22 (2002) 2704 – 2705.
- [78] M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, *Studies of the reactivity of N-heterocyclic carbenes with halogen and halide sources*. **New J. Chem.** 26 (2002) 1296 – 1303.
- [79] A. J. Arduengo III, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *An Air Stable Carbene and Mixed Carbene “Dimers”*. **J. Am. Chem. Soc.** 119 (1997) 12742 – 12749.
- [80] W. A. Herrmann, P. W. Roesky, M. Elison, G. Artus, K. Öfele, *Oxy Functionalization of Metal-Coordinated Heterocyclic Carbenes*. **Organometallics**. 14 (1995) 1085 – 1086.
- [81] A. de Meijere and F. Diederich, *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*, 2nd ed. Wiley, New York, 2004.

- [82] A. de Meijere, E. Negishi, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* (Wiley, New York, 2002).
- [83] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, D. Holder, *The development of palladium catalysts for C-C and C-heteroatom bond forming reactions of aryl chloride substrates*. **Coord. Chem. Rev.** 248 (2004) 2283 – 2321.
- [84] D. J. Cárdenas, *Metall-katalysierte Alkyl-Alkyl-Kreuzkupplungen in Gegenwart funktioneller Gruppen*. **Angew. Chem.** 115 (2003) 398 – 401.
- [85] T.-Y. Luh, M.-K. Leung, K.-T. Wong, *Transition Metal-Catalyzed Activation of Aliphatic C–X Bonds in Carbon–Carbon Bond Formation*. **Chem. Rev.** 100 (2000) 3187 – 3204.
- [86] D. A. Culkin and J. F. Hartwig, *Carbon–Carbon Bond-Forming Reductive Elimination from Arylpalladium Complexes Containing Functionalized Alkyl Groups. Influence of Ligand Steric and Electronic Properties on Structure, Stability, and Reactivity*. **Organometallics**. 23 (2004) 3398 – 3416.
- [87] G. Mann, Q. Shelby, A. H. Roy, J. F. Hartwig, *Electronic and Steric Effects on the Reductive Elimination of Diaryl Ethers from Palladium(II)*. **Organometallics**. 22 (2003) 2775 – 2789.
- [88] J. C. Green, B. J. Herbert, R. Lonsdale, *Oxidative addition of aryl chlorides to palladium N-heterocyclic carbene complexes and their role in catalytic arylamination*. **J. Organomet. Chem.** 690 (2005) 6054 – 6067.
- [89] T. Fujioka, M. Kinugasa, S. Iizumi, S. Teshima, I. Shimizu, *Heat-resisting austenitic stainless steel*, US Patent 3989514A, Nov. 1976.
- [90] P. Knochel, M. I. Calaza and E. Hupe, *in Metal-catalyzed crosscoupling reactions, 2nd ed.* (Eds.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [91] E. Negishi, X. Zeng, Z. Tan, M. Qian, H. Qian, Z. Huang, *“in Metal-catalyzed cross-coupling reactions”*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [92] Bishop Jr., Julian J. (Belmont, MA), Crofut, Chuck J. (East Aurora, NY), Reynolds, Jeffrey W. (East Aurora, NY), *Power connector system for a ride-on vehicle*, **Mattel Inc.** (1999) ?
- [93] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium*, **Bull. Chem. Soc. Jap.** 44 (2): (1971) 581.

- [94] F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Palladium catalysts for the Suzuki cross-coupling reaction: an overview of recent advances*. **Synthesis**. (2004) 2419–2440.
- [95] N. Miyaura, in *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*, Vol. 1, 2nd ed. (Eds.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, 2004, 41–123.
- [96] M. Miura, *Effiziente Katalysatorsysteme für die Suzuki-Miyaura-Kupplung durch rationales Ligandendesign*. **Angew. Chem.** 11615 (2004) 2251–2253.
- [97] Irina P. Beletskaya and Andrei V. Cheprakov, *The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis*. **Chem. Rev.** 100 (2000) 3009–3066
- [98] F. Erdemir, “*Diyodo[1,3-Dialkilbenzimidazol-2-iliden]Piridin-Palladyum(II) Komplekslerinin Sentezi Ve Özellikleri*” Yüksek Lisans Tezi. İnönü Üniversitesi. Malatya. 2018
- [99] A. T. Kamali, M. Bakherad, M. Nasrollahzadeh, S. Farhangi, D. Habibi, *Synthesis of 6-substituted imidazo[2,1-b]thiazoles via Pd/Cu-mediated Sonogashira coupling in water*. **Tetrahedron Letters**. 50 (2009) 5459–5462.
- [100] M. Nasrollahzadeh, M. Maham, A. Ehsani, M. Khalaj, *Palladium on nano-magnetite: a magnetically reusable catalyst in the ligand- and copper-free Sonogashira and Stille cross-coupling reactions*, **RSC Advances**, 4 (2014) 19731–19736
- [101] A. Behçet, T. Çağlılar, D. B. Celepci, A. Aktaş, P. Taslimi, Y. Gök, M. Aygün, R. Kaya, İ. Gülçin, *Synthesis, characterization and crystal structure of 2-(4-hydroxyphenyl)ethyl and 2-(4-nitrophenyl)ethyl Substituted Benzimidazole Bromide Salts: Their inhibitory properties against carbonic anhydrase and acetylcholinesterase*, **Journal of Molecular Structure**, 1170 (2018) 160–169.
- [102] D.L. Hughes, *Progress In The Fischer Indole Reaction. A Review*, **The New Journal for Organic Synthesis**, 25 (1993) 605.
- [103] J.J. Li, G.W. Gribble, *Palladium in Heterocyclic Chemistry*, Pergamon, Amsterdam, 2000, 20
- [104] I. Ozdemir, Y. Gök, O. Özeroğlu, M. Kaloğlu, *N-Heterocyclic Carbenes: Useful Ligands for the Palladium-Catalysed Direct C5 Arylation of Heteroaromatics with Aryl Bromides or Electron-Deficient Aryl Chlorides*. **European Journal of Inorganic Chemistry**. 12 (2010) 1798–1805.

- [105] H. Hoi, S. Calimsiz, R.D.J. Froese, A.C. Hopkinson and M.G. Organ, *Amination with Pd–NHC Complexes: Rate and Computational Studies on the Effects of the Oxidative Addition Partner*. **Chem.Eur.J.** 17 (2011) 3086-3090
- [106] E. C. Kekse, O. V. Zenkina, R. Wang, C. M. Crudden, *Synthesis and structure of palladium 1,2,3-triazol-5-ylidene mesioniccarbene PEPPSI complexes and their catalytic applications in the Mizoroki-Heck reactions*. **Organometallics**. 31 (2012) 6215-6221.
- [107] L. Yang, P. Guan, P. He, Q. Chen, C. Cao, Y. Peng, Z. Shi, G. Pang, Y. Shi, *Synthesis and characterization of novel chiral NHC-palladium complexes and their application in copper-free Sonogashira reactions*. **Dalton Transactions**. 41 (2012) 5020-5025.
- [108] Organ, M. G., Avola, S., Dubovyk, I., Hadei, N., Kantchev, E. A. B., O'Brien, C.J., Valente, C, *A user-friendly, all-purpose Pd-NHC precatalysts for the Negishi reaction: a step towards a universal cross-coupling catalyst*. **Chemistry A European Journal**. 12 (2006) 4749-4755.
- [109] Organ, M. G., Calimsiz, S., Sayah, M., Hoi, K. H., Lough, A. J. , *Pd-PEPPSI IPent: An Active, Sterically Demanding Cross-Coupling Catalyst and Its Application in the Synthesis of Tetra-Ortho-Substituted Biaryls*. **Angewandte Chemie International Edition**. 48 (2009) 2383-2387.
- [110] A. Kumar, M. Katari, P. Ghosh, *Understanding the lability of trans bound pyridine ligand in a saturated six-membered N-heterocyclic carbene based (NHC)PdCl₂(pyridine) type complex: A case study*. **Polyhedron**. 52 (2013) 524–529.
- [111] M. Chen, D. A. Vicic, W. J. Chain, J. Turner, M. L. Navarro, *Inhibited Catalyst Activation in (N-Heterocyclic carbene) PdCl₂ (diethylamine) Complexes by Intramolecular Hydrogen Bonding*. **Organometallics**. 30 (2011) 6770-6773.
- [112] M.-T. Chen, Vicic, D.A., Navarro, M. L., *(N-Heterocyclic Carbene)PdCl₂(TEA) Complexes: Studies on the Effect of the "Throw Away" Ligand in Catalytic Activity*. **Organometallics**. 30 (2011) 5052-5056.
- [113] A. Aktaş , D. B. Celepci, R. Kaya, P. Taslimi , Y. Gök , M. Aygün , İ. Gülçin *Novel Morpholine Liganded Pd-based N-Heterocyclic Carbene Complexes:*

- Synthesis, Characterization, Crystal Structure, Antidiabetic and Anticholinergic Properties. Polyhedron.* (2019). baskıda.
- [114]F. Erdemir, *Diiyodo[1,3-Dialkilbenzimidazol-2-iliden]Piridin-Palladyum(II) Komplekslerinin Sentezi Ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi. İnönü Üniversitesi. Malatya, 2018.
- [115]Anthony J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, Joseph C. Calabrese, and Fredric Davidson, *Homoleptic carbene-silver(I) and carbene-copper(I) complexes. Organometallics.* 12 (1993) 3405-3409.
- [116]L. A. Donnelly, D. R. Alles, A. M. Emslie-Smith, A. D. Morris, *Metformin and reduced risk of cancer in diabetic patients. BMJ.* 330 (2005) 1304.
- [117]H.M.J. Wang and Lin, I.J.B., *Facile synthesis of silver(I)-carbene complexes. Useful carbene transfer agents, Organometallics,* 17(1998) 972- 975.
- [118]W Huang., R.Zhang, G. Zou, J. Tang and J.Sun, *An iodide/anion exchange route to benzimidazolylidene silver complexes from benzimidazolium iodide: Crystal structures of N-N''dibutylbenzimidazolylidene silver chloride, bromide, cyanide and nitrate, Journal of organometallic chemistry,* 692 (2007) 3804-3809 pp.
- [119]I. J .B Lin,C. S. Vasam,Preparation and application of N-heterocyclic carbene complexes of Ag(I). **Coordination Chemistry Reviews.** 251 (2007) 642-670.
- [120]A. Mumcu, H. Küçükbay, *Determination of pK(a) values of some novel benzimidazolium salts and PEPPSI Pd-NHC complexes: synthesis ,characterization and catalytic activity in carbon-carbon bond –forming reactions. Magnetic Resonance in Chemistry.* 12 (2016) 1024-1030.
- [121]S. Akkoç, Y. Gök, İ. Ö. İlhan and V. Kayser, *N-Methylphthalimide-substituted benzimidazolium salts and PEPPSI Pd–NHC complexes: synthesis, characterization and catalytic activity in carbon–carbon bond-forming reactions. Beilstein Org. Chem.*12 (2016) 81-88.
- [122]Gian Paolo Chiusoli, Peter M Maitlis, *Metal-catalysis in Industrial Organic Processes*, RSC Publi.,Cambrige, 2006, 1-22.
- [123]B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*. Wiley: Singapore, 1992.

6. ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ali KAZANCI

Doğum Yeri ve Tarihi: Adana - 22/12/1982

Adres: Çilesiz Mah. Ayvalık Sok. Sahra Konutları B Blok No:30

Yeşilyurt/ MALATA

E-Posta: alkznc@hotmail.com

Lisans: Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü, 2001-2006

Yüksek Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Bölümü, 2015-2019.