

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İŞLEVSEL GRUP İÇEREN N-HETEROSİKLİK KARBEN
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

HÜLYA ERDOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MAYIS

2017

Tezin Başlığı : İşlevsel Grup İçeren N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri

Tezi Hazırlayan : Hülya Erdoğan

Sınav Tarihi : 10 / 05 / 2017

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

Sınav Jüri Üyeleri :

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yetkin GÖK

İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Murat Yiğit

Adıyaman Üniversitesi

Doç. Dr. Ülkü YILMAZ

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü



Ailem'e

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “İşlevsel Grup İçeren *N*-Heterosiklik Karben 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.

Hülya ERDOĞAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İŞLEVSEL GRUP İÇEREN *N*-HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

Hülya ERDOĞAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Bölümü

xxi + 101 sayfa
2017

Danışman: Prof. Dr. Yetkin GÖK

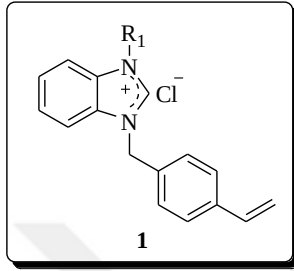
Doğal kaynakların gittikçe azaldığı dünyamızda temiz ve verimli kimyanın geliştirilmesi ve uygulanması birçok kimyager tarafından hedef haline gelmiştir. Suschem 2005 gündemine göre dünya güvenli ve çevreye zararsız teknolojileri talep etmektedir. Üretilcek ürünlerin yapımında yenilenebilir enerji kaynakların etkili kullanılması; küçük tesislerde yeniden kullanıma sahip prosesler uygulanması; çoklu kullanım için tasarlanmış donanımlarla esneklik artırılarak maliyetlerin düşürülmesi önerilmektedir.

Bu çalışmada, çevre dostu proseslerin geliştirilmesi amacıyla, öncelikle reaksiyon ortamı olarak su veya daha az toksik özellikteki çözügenlerin kullanımı, elektronik ve sterik etki oluşturabilecek vinil, dioksan ve ftalimit sübstitüentli ligand içeren karben komplekslerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Böylece; son derece aktif ve/veya seçici,

ancak sağlam, birlikte çalışılabilme potansiyeli yüksek katalizörler dizayn edilmiş olacaktır.

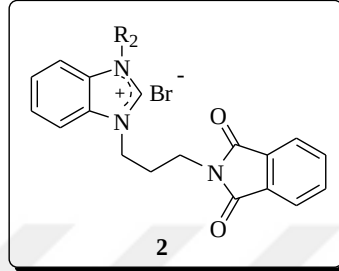
Bu tezde yapılan çalışmalar beş başlıkta özetlenebilir:

- 1) Bu tezde karben öncülü olarak 4-vinilbenzil, *N*-propilftalimit ve 2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli benzimidazolyum tuzları **1a-d**, **2a-e** ve **3a-d** sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



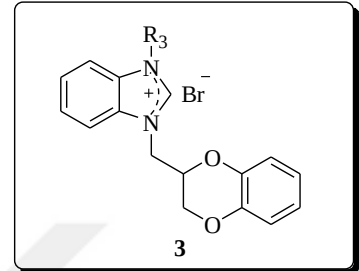
R_1

- a: -CH₂CH₃
b: -CH₂CH₂CH₂CH₃
c: -CH₂CH₂OCH₃
d: -CH₂CH₂OCH₂CH₃
e: -CH(CH₃)₂
f: -CH₂C₆H₂(OCH₃)₃ -3,4,5
g: -CH₂C₆(CH₃)₅ -2,3,4,5,6



R_2

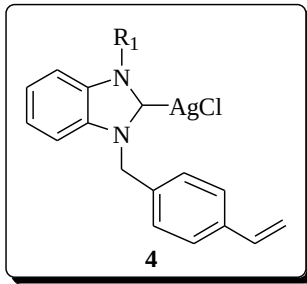
- a: -CH₃
b: -CH₂CH₃
c: -CH₂CH₂CH₂CH₃
d: -CH₂CH₂OCH₃
e: -CH₂CH₂OCH₂CH₃



R_3

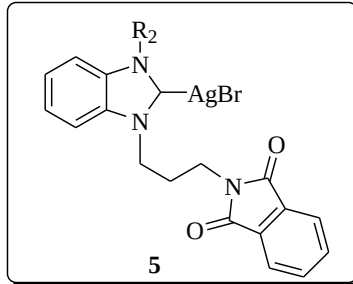
- a: -CH₃
b: -CH₂CH₃
c: -CH₂CH₂CH₂CH₃
d: -CH₂CH₂OCH₃
e: -CH₂CH₂OCH₂CH₃

- 2) Ag(I)-NHC kompleksleri **4a-d**, **5a-ı** ve **6a-d** sentezlenen karben öncülleri **1a-d**, **2a-e** ve **3a-d** bileşikleri ile Ag₂O etkileştirilerek DCM içerisinde sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



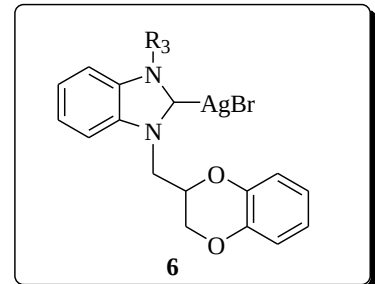
R_1

- a: -CH₂CH₃
b: -CH₂CH₂CH₂CH₃
c: -CH₂CH₂OCH₃
d: -CH₂CH₂OCH₂CH₃
e: -CH(CH₃)₂
f: -CH₂C₆H₂(OCH₃)₃ -3,4,5



R_2

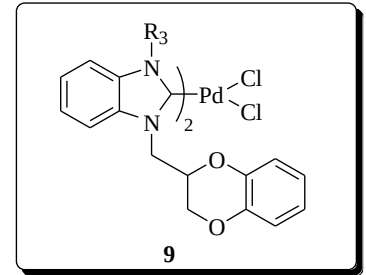
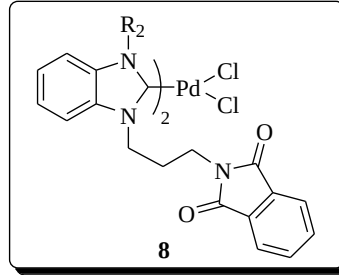
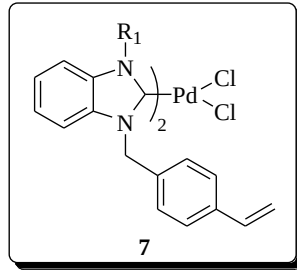
- a: -CH₃
b: -CH₂CH₃
c: -CH₂CH₂CH₂CH₃
d: -CH₂CH₂OCH₃
e: -CH₂CH₂OCH₂CH₃



R_3

- a: -CH₃
b: -CH₂CH₂CH₂CH₃
c: -CH₂CH₂OCH₃
d: -CH₂CH₂OCH₂CH₃

- 3) Sentezlenen Ag(I)-NHC kompleksleri $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ ile etkileştirilerek bis-Pd(II)-NHC kompleksleri **7a-d**, **8a-e** ve **9a-d** hazırlanmış ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



R_1

a: $-\text{CH}_2\text{CH}_3$
b: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
c: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
d: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
e: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

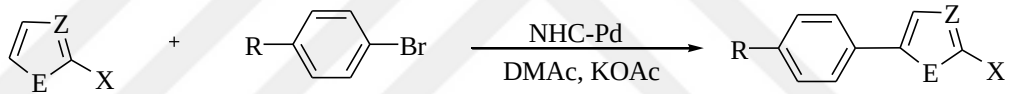
R_2

a: $-\text{CH}_3$
b: $-\text{CH}_2\text{CH}_3$
c: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
d: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
e: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

R_3

a: $-\text{CH}_3$
b: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
c: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
d: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

- 4) Sentezlenen Pd-NHC komplekslerinin arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



E: O
E: S
E: S

Z: CH
Z: CH
Z: N

X: Bu
X: Bu
X: i-Pr

R

$-\text{H}$
 $-\text{CH}_3$
 $-\text{OCH}_3$
 $-\text{OCCH}_3$

- 5) Karben öncülleri ve Ag(I)-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: N-heterosiklik karben; Benzimidazol; Karben öncülleri; Gümüş-NHC kompleksleri; Pd(II)-NHC kompleksleri; Arilasyon; Antibikrobiyal aktivite.

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF *N*- HETEROCYCLIC CARBENE COMPLEXES CONTAINING FUNCTIONAL GROUP

Hülya ERDOĞAN

İnönü University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chemistry Department

xxi + 101 pages

2017

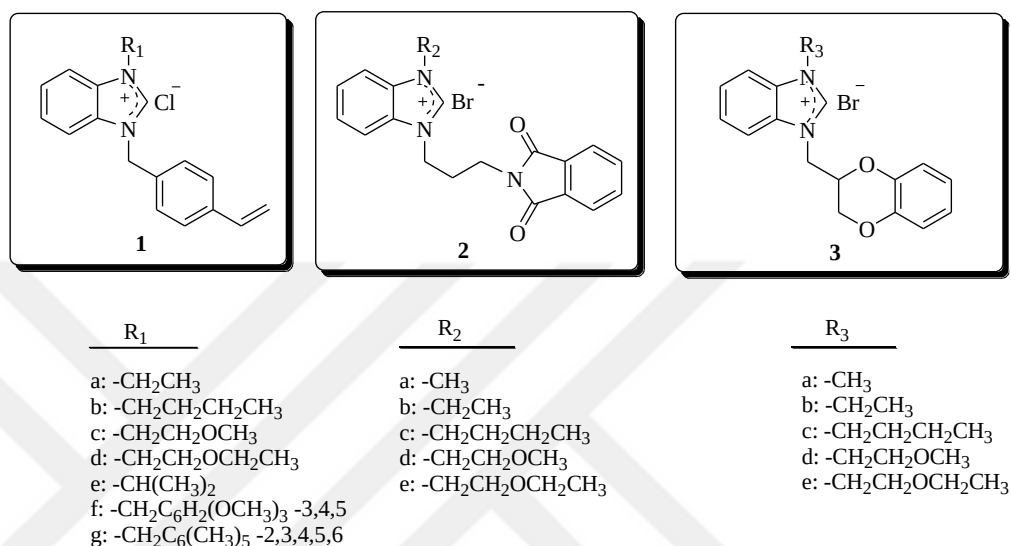
Supervisor: Prof. Dr. Yetkin GÖK

In our world where natural resources are getting smaller and smaller, the development and application of clean and productive chemistry has become the target of many chemists. According to Suschem 2005, the world demands safe and harmless technologies. Effective use of renewable energy sources in the production of products to be produced, application of processes with reuse in smalling stallations, it is proposed to reduce costs by increasing flexibility with equipment designed formulti-use.

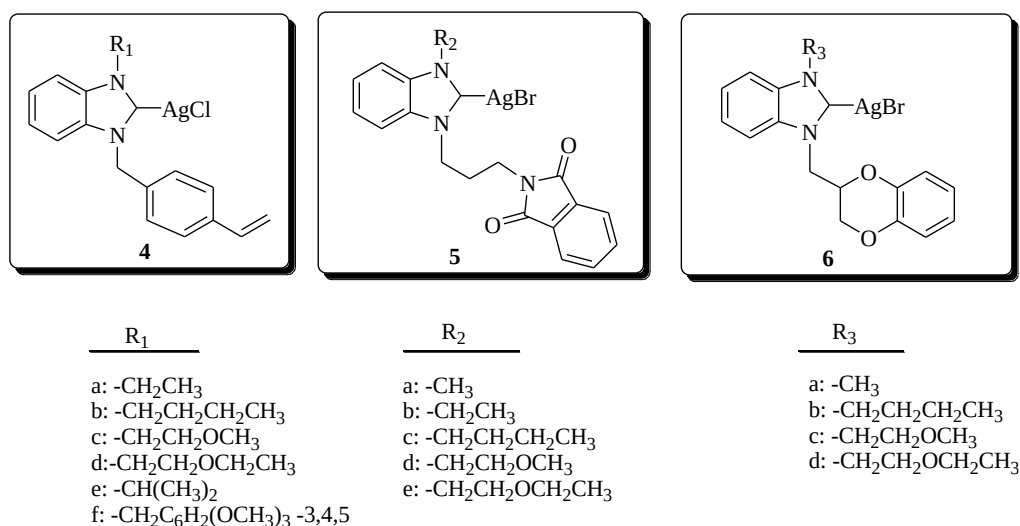
In this work, the aim was to synthesize carbene complexes, which can primarily use water or less toxic solvents as the reaction medium, and containing vinyl, dioxane and phthalimide substituted ligands that generate electronic and steric effects, in order to developent vironmentally friendly processes. Thus, is desing highly active and / or selective, yet robust, high catalytic converter with a potential for interoperability.

The work done in this thesis can be summarized in five chapters:

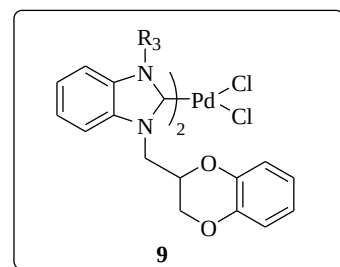
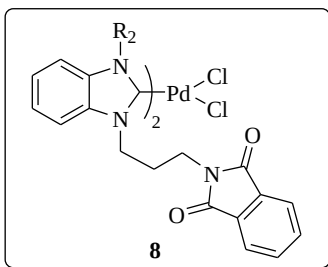
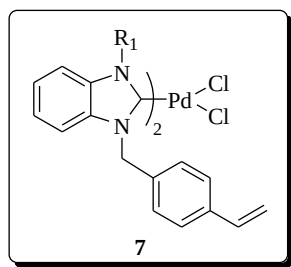
- 1) In this thesis, 4-vinylbenzyl, N-propylphthalimide and 2-methyl-1,4-benzodioxane substituted benzimidazolium salts **1a-d**, **2a-e** and **3a-d** are synthesized as precursors of carbene and their structures are explained by suitable spectroscopic methods.



- 2) Ag(I)-NHC complexes **4a-d**, **5a-1**, and **6a-d** were synthesized by reaction the synthesized carbene precursors **1a-d**, **2a-e** and **3a-d** with Ag₂O in DCM and their structures are explained by suitable spectroscopic methods.



- 3) The bis-Pd(II)-NHC complexes **7a-d**, **8a-e** and **9a-d** were prepared by reaction the synthesized Ag(I)-NHC complexes with PdCl₂(PhCN)₂ in DCM and their structures are explained by suitable spectroscopic methods.



R₁

a: -CH₂CH₃
 b: -CH₂CH₂CH₂CH₃
 c: -CH₂CH₂OCH₃
 d: -CH₂CH₂OCH₂CH₃
 e: -CH(CH₃)₂

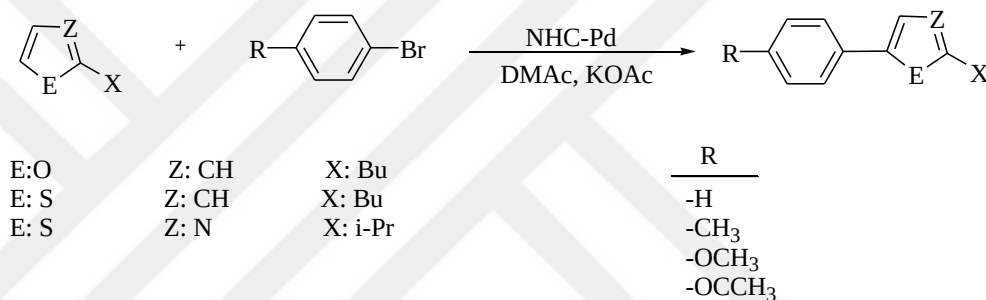
R₂

a: -CH₃
 b: -CH₂CH₃
 c: -CH₂CH₂CH₂CH₃
 d: -CH₂CH₂OCH₃
 e: -CH₂CH₂OCH₂CH₃

R₃

a: -CH₃
 b: -CH₂CH₂CH₂CH₃
 c: -CH₂CH₂OCH₃
 d: -CH₂CH₂OCH₂CH₃

4) The catalytic activities of the synthesized Pd-NHC complexes have been investigated in the arylation reactions.



5) The antimicrobial activities of carbene primary and Ag(I)-NHC complexes have been investigated.

KEYWORDS: N-heterocyclic carbene; Benzimidazole; Carbene precursors; Silver-NHC complexes; Pd(II)-NHC complexes; Arylation; Antibacterial activity.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. Yetkin GÖK'e;

Çalışmalarım sırasında desteklerini gördüğüm Aydın Aktaş, Yakup Sarı, Yasemin Gökçe, Nazan Kaloğlu, Sevil Albayrak ve Laboratuvar da birlikte çalıştığım diğer arkadaşlarıma;

Bugünlere gelene kadar hayatımın her aşamasında çok büyük emekleri olan, sürekli olarak bana destek vererek beni teşvik eden başta annem olmak üzere değerli aileme;

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde “2012/2” nolu, “İşlevsel Grup İçeren *N*-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri” başlıklı proje ile finansal destek sunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi'ne

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xviii
TABLolar DİZİNİ	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxi
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1 Karbenler.....	2
1.2 N-Heterosiklik Karbenler (NHC)	3
1.3 Geçiş Metal-Karben ve N-Heterosiklik Karben Kompleksleri.....	6
1.4 N-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi.....	7
1.5 Geçiş metal ve N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi.....	8
1.5.1. Ag-NHC kompleksleri üzerinden transmetalasyon.....	9
1.5.2. Termal eliminasyon ile serbest N-heterosiklik karbenlerin kompleksleşmesi.....	10
1.5.3. Azolyum tuzlarının in situ deprotonasyonu.....	10
1.5.4. Elektronca zengin olefinlerin (Entetraaminler) bölünmesi.....	12
1.6. NHC Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları.....	12
1.6.1 C-C Bağ oluşum reaksiyonları	13
1.6.1.1. Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi	14
1.6.1.2. Negishi eşleşme tepkimesi.....	15
1.6.1.3. Kumada-Tamao-Corriu eşleşme tepkimesi	16
1.6.1.4. Stille ve Hiyama eşleşme tepkimesi	17
1.6.1.5. Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesi	17
1.6.1.6. Sonogashira eşleşme tepkimesi	18
1.6.1.7. Buchwald-Hartwig aminasyonu	18
1.6.2. Arilasyon.....	18

1.7.	Çalışmanın Amacı.....	19
2.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
2.1.	<i>N</i> -süstitüye Benzimidazollerin Sentezi.....	22
2.1.1.	<i>N</i> -Metilbenzimidazol sentezi.....	22
2.1.2.	<i>N</i> -Etil benzimidazol sentezi.....	22
2.1.3.	<i>N</i> -Bütil benzimidazol sentezi.....	22
2.1.4.	<i>N</i> -(2-Metoksietil)benzimidazol sentezi..... <i>N</i> -	23
2.1.5.	(2-Etoksietil)benzimidazol sentezi.....	23
2.2.	Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi, 1-3.....	23
2.2.1.	1-(4-vinilbenzil)-3-etilbenzimidazolyum klorür, 1a	24
2.2.2.	1-(4-vinilbenzil)-3-bütilbenzimidazolyum klorür, 1b	24
2.2.3.	1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metoksietil)benzimidazolyum klorür, 1c	24
2.2.4.	1-(4-vinilbenzil)-3-(2-etoksietil)benzimidazolyum klorür, 1d	25
2.2.5.	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-metilbenzimidazolyum bromür, 2a	25
2.2.6.	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-etilbenzimidazolyum bromür, 2b	26
2.2.7.	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-bütilbenzimidazolyum bromür, 2c	26
2.2.8.	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2-metoksietil)benzimidazolyum bromür, 2d	26
2.2.9.	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2-etoksietil)benzimidazolyum bromür, 2e	27
2.2.10.	1-(1,4-benzodioksano-2-metil)-3-metilbenzimidazolyum bromür, 3a	27
2.2.11.	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-bütilbenzimidazolyum bromür, 3b	28
2.2.12.	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metoksietil)benzimidazolyum bromür, 3c	28
2.2.13.	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-etoksietil)benzimidazolyum bromür, 3d	28
2.3.	Ag-NHC Komplekslerinin Sentezi, 4-6.....	29
2.3.1.	Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-etilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 4a	29
2.3.2.	Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 4b	29
2.3.3.	Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 4c	30
2.3.4.	Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 4d	30
2.3.5.	Bromo[1,3-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 5a	31

2.3.6.	Bromo[1,3-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 5b.....	31
2.3.7.	Bromo[1,3-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 5c.....	31
2.3.8.	Bromo[1,3-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 5d.....	32
2.3.9.	Bromo[1,3-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 5e.....	32
2.3.10.	Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-metilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 6a.....	33
2.3.11.	Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 6b.....	33
2.3.12.	Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2- iliden] gümüş (I), 6c.....	34
2.3.13.	Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2- iliden] gümüş (I), 6d.....	34
2.4.	Benzimidazol-2-iliden-palladyum Komplekslerinin Sentezi, 7-9.....	34
2.4.1.	Diklorobis[1-(4-vinilbenzil)-3-etilbenzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 7a.....	35
2.4.2.	Diklorobis[1-(4-vinilbenzil)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 7b.....	35
2.4.3.	Diklorobis[1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 7c.....	35
2.4.4.	Diklorobis[1-(4-vinilbenzil)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 7d.....	36
2.4.5.	Dibromobis[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 8a.....	36
2.4.6.	Dibromobis[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 8b.....	37
2.4.7.	Dibromobis[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 8c.....	37
2.4.8.	Dibromobis[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 8d.....	38

2.4.9.	Dibromobis[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 8e	38
2.4.10.	Dibromobis[1-(1,4-benzodioksano-2-metil)-3-metilbenzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 9a	39
2.4.11.	Dibromobis[1-(1,4-benzodioksano-2-metil)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 9b	39
2.4.12.	Dibromobis[1-(1,4-benzodioksano-2-metil)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 9c	40
2.4.13.	Dibromobis[1-(1,4-benzodioksano-2-metil)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 9d	40
2.5.	Katalitik Tepkimeler.....	41
2.5.1.	Arilasyon Eşleşmesi Tepkimesi.....	41
2.6.	Karben Öncüllerinin (LHX) ve Gümüş(I)-NHC Komplekslerinin Antimikrobiyal Aktiviteleri.....	41
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	43
3.1.	<i>N</i> -Fonksiyonelli Benzimidazollerin Sentezi ve Spektroskopik Özellikleri	44
3.1.1.	4-vinilbenzil sübstitüentli benzimidazolyum tuzlarının sentezi ve spektroskopik özellikleri, 1a-g	44
3.1.1.1.	1-(4-vinilbenzil)-3-etilbenzimidazolyum klorürün spektroskopik özellikleri, 1a	45
3.1.1.2.	1-(4-vinilbenzil)-3-bütilbenzimidazolyum klorürün spektroskopik özellikleri, 1b	46
3.1.1.3.	1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metoksietil)benzimidazolyum klorürün spektroskopik özellikleri, 1c	46
3.1.1.4.	1-(4-vinilbenzil)-3-(2-etoksietil)benzimidazolyum klorürün spektroskopik özellikleri, 1d	46
3.1.1.5.	1-(4-vinilbenzil)-3-izopropilbenzimidazolyum klorürün spektroskopik özellikleri, 1e	47
3.1.1.6.	1-(4-Vinilbenzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorürün spektroskopik özellikleri, 1f	47
3.1.1.7.	1-(4-Vinilbenzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil) benzimidazolyum klorürün spektroskopik özellikleri, 1g	47

3.1.2.	<i>N</i> -propilftalimit sübstitüentli benzimidazolyum tuzlarının sentezi ve spektroskopik özellikleri, 2a-e	48
3.1.2.1.	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-metilbenzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 2a	50
3.1.2.2.	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-etilbenzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 2b	50
3.1.2.3.	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-bütilbenzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 2c	51
3.1.2.4.	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2-metoksietil)benzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 2d	51
3.1.2.5.	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2-etoksietil)benzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 2e	51
3.1.3.	2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli benzimidazolyum tuzlarının sentezi ve spektroskopik özellikleri, 3a-e	52
3.1.3.1.	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-metilbenzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 3a	54
3.1.3.2.	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-etilbenzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 3b	54
3.1.3.3.	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-butilbenzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 3c	55
3.1.3.4.	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metoksietil)benzimidazolyum bromürün sentezi ve spektroskopik özellikleri, 3d	55
3.1.3.5.	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-etoksietil)benzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 3e	55
3.2.	Ag-NHC Komplekslerinin Sentezi , 4-6.....	56
3.2.1.	4-vinilbezil sübstitüentli Ag-NHC komplekslerinin sentezi ve spektroskopik özellikleri, 4a-f	56
3.2.1.1.	[1-(4-Vinilbenzil)-3-etilbenzimidazol-2-iliden]klorür gümüş(I)'in spektroskopik özellikleri, 4a	57
3.2.1.2.	[1-(4-Vinilbenzil)-3-butilbenzimidazol-2-iliden]klorür gümüş(I)'in spektroskopik özellikleri,, 4b	58
3.2.1.3.	1-(4-Vinilbenzil)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2iliden]klorürgümüş(I)'in spektroskopik özellikleri, 4c	58

3.2.1.4.	[1-(4-Vinilbenzil)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden]klorür gümüş(I)' in spektroskopik özellikleri, 4d	58
3.2.1.5.	[1-(4-Vinilbenzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] klorür gümüş(I) 'in spektroskopik özellikleri, 4e	59
3.2.1.6.	[1-(4-Vinilbenzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenil)benzimidazol-2-iliden]klorür gümüş(I) 'in spektroskopik özellikleri, 4f	59
3.2.2.	<i>N</i> -propilftalimit süstitüentli Ag-NHC komplekslerinin sentezi ve spektroskopik özellikleri, 5a-e	59
3.2.2.1.	[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]bromür gümüş(I)'in spektroskopik özellikleri, 5a	62
3.2.2.2.	[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden]bromür gümüş(I)'in spektroskopik özellikleri, 5b	62
3.2.2.3.	[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-bütüilbenzimidazol-2-iliden]bromür gümüş(I)'in spektroskopik özellikleri, 5c	62
3.2.2.4.	[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden]bromür gümüş(I) 'in spektroskopik özellikleri, 5d	63
3.2.2.5.	[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden]bromür gümüş(I) 'in spektroskopik özellikleri, 5e	63
3.2.3.	2-metil-1,4-benzodioksan süstitüentli Ag-NHC komplekslerinin sentezi ve spektroskopik özellikleri, 6a-e	63
3.2.3.1.	[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]bromür gümüş(I) 'in spektroskopik özellikleri, 6a	66
3.2.3.2.	[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-butilbenzimidazol-2-iliden]bromür gümüş(I)'in spektroskopik özellikleri, 6b	66
3.2.3.3.	[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden]bromür gümüş (I) 'in spektroskopik özellikleri, 6c	66
3.2.3.4.	[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden] bromür gümüş (I) 'in spektroskopik özellikleri, 6d	66
3.3.	Benzimidazol-2-iliden-palladyum Komplekslerinin Sentezi, 7-9.....	67
3.3.1.	4-vinilbezil Süstitüentli Benzimidazol-2-iliden-palladyum komplekslerinin sentezi ve spektroskopik özellikleri, 7a-e	67

3.3.1.1.	Bis[1-(4-Vinilbenzil)-3-etilbenzimidazol-2-iliden]dikloropaladyum(II)'nin spektroskopik özellikleri, 7a	70
3.3.1.2.	Bis[1-(4-Vinilbenzil)-3-butilbenzimidazol-2-iliden]dikloro paladyum(II)'nin spektroskopik özellikleri, 7b	70
3.3.1.3.	Bis[1-(4-Vinilbenzil)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2iliden]dikloro paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 7c	70
3.3.1.4.	Bis[1-(4-Vinilbenzil)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2iliden] dikloro paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 7d	71
3.3.1.5.	Bis[1-(4-Vinilbenzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2iliden]dikloro paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 7e	71
3.3.2.	<i>N</i> -propilftalimit sübstitüentli benzimidazol-2-iliden paladyum komplekslerinin sentezi ve spektroskopik özellikleri, 8a-d	71
3.3.2.1.	Bis[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 8a	72
3.3.2.2.	Bis[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden]dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 8b	73
3.3.2.3.	Bis[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden]dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 8c	73
3.3.2.4.	Bis[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden]dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 8d	73
3.3.2.5.	Bis[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden]dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 8e	74
3.3.3.	2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli benzimidazol-2-iliden paladyum komplekslerinin sentezi ve spektroskopik özellikleri, 9a-d	74
3.3.3.1.	Bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 9a	75
3.3.3.2.	Bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-butilbenzimidazol-2-iliden]dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 9b	77
3.3.3.3.	Bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden] dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 9c	77
3.3.3.4.	Bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden] dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 9d	77

3.4	Pd-NHC Komplekslerinin Arilasyon Tepkimelerindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi.....	78
3.4.1.	Pd-NHC katalizörlüğünde 4-<i>n</i>-bütilfuran'ın arilasyonu.....	78
3.4.2.	Pd-NHC katalizörlüğünde 4-<i>n</i>-bütiltiyofen'in arilasyonu.....	82
3.4.3.	Pd-NHC katalizörlüğünde 2-izopropiltiyazol'un arilasyonu.....	86
3.5.	Karben Öncüllerinin ve Ag(I)-NHC Komplekslerinin Antimikrobiyal Aktivitesi.....	90
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	95
5.	KAYNAKLAR.....	96
6.	ÖZGEÇMİŞ.....	101



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Benzimidazollerde tautomerik denge.....	1
Şekil 1.2.	Singlet ve triplet karbenler.....	3
Şekil 1.3.	İlk kararlı NHC'nin oluşumu.....	4
Şekil 1.4.	1,3-disübstitüye imidazolin-2-iliden rezonans yapıları	4
Şekil 1.5.	İmidazolyum tuzunda N-C-N bağ açısı ve C2 – N bağı	5
Şekil 1.6.	Fischer ve schrock karben kompleksleri	6
Şekil 1.7.	Fosfin ve NHC ligandlarının yapısı.....	7
Şekil 1.8.	Ticari olarak kabul edilen ilk serbest <i>N</i> -heterosiklik karben.....	10
Şekil 1.9	Aril klorürlerin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşmesi	15
Şekil 1.10.	Halojenli alkollerin Negishi çapraz eşleşme tepkimesi	15
Şekil 1.11.	Aril halojenürlerin Kumada-Tamao-Corriu çapraz eşleşme tepkimesi.....	16
Şekil 1.12.	Stille ve Hiyama çapraz eşleşmesi için Pd-NHC' lerin kullanımı	17
Şekil 1.13.	Mizoroki-Heck çapraz eşleşmesi için Pd-NHC' lerin kullanımı..	17
Şekil 1.14.	Aril halojenürlerin Sonogashira çapraz eşleşme tepkimesi.....	18
Şekil 1.15.	Aril halojenürlerin Buchwald–Hartwig aminasyonu.....	18
Şekil 1.16.	Pd-NHC katalizörlerinde, aril bromürleri kullanarak 2-n-propiltiazolün arilasyonu.....	19
Şekil 3.1.	1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-bütilbenzimidazolyum bromür bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları	49
Şekil 3.2.	1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-etoksietil)benzimidazolyum bromür bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	53
Şekil 3.3.	[1-(<i>N</i> -propilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden]bromür gümüş(I) bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	61
Şekil 3.4.	[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-butilbenzimidazol-2-iliden] bromür gümüş (I) bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	65
Şekil 3.5.	Bis[1-(4-Vinilbenzil)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden]dikloro paladyum(II) bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	69
Şekil 3.6.	Bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]dibromo paladyum (II) bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	76

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	En yaygın NHC türevleri.....	4
Şema 1.2.	Sentezlenen bazı <i>N</i> -heterosiklik karbenler.....	5
Şema 1.3.	NHC-Geçiş Metal komplekslerinin sentez yolları.....	8
Şema 1.4.	Ag-NHC üzerinden ilk transmetalasyon reaksiyonu.....	9
Şema 1.5.	Ag-NHC kompleksi üzerinden transmetalasyon örneği.....	9
Şema 1.6.	Günay ve arkadaşlarının sentezlediği NHC geçiş metal kompleksleri.....	10
Şema 1.7.	Benzimidazol türevinin deprotonasyonu ile metal kompleksi sentezi.....	11
Şema 1.8.	Doymuş imidazolyum tuzu ile Pd(OAc) ₂ 'ın reaksiyonu.....	11
Şema 1.9.	EZO'ların NHC-Metal komplekslerinin sentezindeki ilk kullanımı.....	12
Şema 1.10.	Entetraamin üzerinden NHC-Ru kompleksi sentezi.....	12
Şema 1.11.	Transmetalatlamanın kullanıldığı genelleştirilmiş çapraz bağlanma mekanizması.....	14
Şema 1.12.	Sentezlenen bileşikler ve biyolojik ve katalitik özellikleri.....	20
Şema 3.1.	Yeni NHC öncülleri, NHC-metal kompleksleri ve katalitik tepkime.....	43
Şema 3.2.	4-vinilbenzil sübstitüentli benzimidazolyum tuzlarının (1a-g) sentezi.....	45
Şema 3.3.	<i>N</i> -propilftalimit sübstitüentli benzimidazolyum tuzlarının (2a-e) sentezi.....	50
Şema 3.4.	2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli benzimidazolyum tuzlarının (3a-e) sentezi.....	54
Şema 3.5.	4-vinilbezil sübstitüentli Ag-(NHC) komplekslerinin sentezi.....	57
Şema 3.6.	<i>N</i> -propilftalimit sübstitüentli Ag-NHC komplekslerinin sentezi..	60
Şema 3.7.	2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli Ag-NHC komplekslerinin (6a-d) sentezi.....	64
Şema 3.8.	4-vinilbenzil sübstitüentli Pd-NHC komplekslerinin (7a-e) sentezi.....	68

Şema 3.9.	<i>N</i> -propilftalimit sübstitüentli Pd-NHC komplekslerinin (8a-e) sentezi.....	72
Şema 3.10.	2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli Pd-NHC komplekslerinin (9a-d) sentezi.....	75



TABLÖLER DİZİNİ

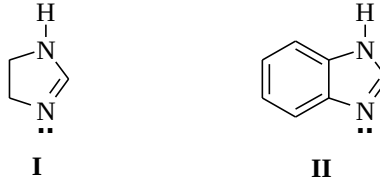
Tablo 3.1.	4-vinilbenzil sübstitüentliPd-NHC katalizörlüğünde 2-n-bütülfuran'ın arilasyon tepkimeleri.....	79
Tablo 3.2.	<i>N</i> -propilftalimitsübstitüentliPd-NHC katalizörlüğünde 2-n-bütülfuran'ın arilasyon tepkimeleri.....	80
Tablo 3.3.	2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentliPd-NHC katalizörlüğünde2-n-bütülfuran'ın arilasyon tepkimeleri.....	81
Tablo 3.4.	4-vinilbenzil sübstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde 2-n-bütültiyofen'in arilasyon tepkimeleri.....	83
Tablo 3.5.	<i>N</i> -propilftalimit sübstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde 2-n-bütültiyofen'in arilasyon tepkimeleri.....	84
Tablo 3.6.	2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde 2-n-bütültiyofen'in arilasyon tepkimeleri.....	85
Tablo 3.7.	4-vinilbenzil sübstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde 2-izopropiltiyazol'ün arilasyon tepkimeleri.....	87
Tablo 3.8.	<i>N</i> -propilftalimit sübstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde 2-izopropiltiyazol'ün arilasyon tepkimeleri.....	88
Tablo 3.9.	2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde 2-izopropiltiyazol'ün arilasyon tepkimeleri....	89
Tablo 3.10.	Bileşik 1a-g 'nin ve referans ilacın test edilen mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri.....	91
Tablo 3.11.	Bileşik 3a-e 'nin ve referans ilacın test edilen mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri.....	92
Tablo 3.12.	Bileşik 4a-f 'nin ve referans ilacın test edilen mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri.....	93

SİMGELER VE KISALTMALAR

NHC	N-heterosiklik karben
THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DCM	Diklorometan
MIC	Minimal İnhibitör Konsantrasyonu
PTC	Faz Transfer Şartları
Kat	Katalizör
Me	Metil
Et	Etil
e.n.	Erime noktası
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
CFU	Koloni Oluşum Ünitesi
<i>p</i> -	Para
Ezo	Elektronca zengin olefin
Ph	Fenil
PPh ₃	Trifenilfosfin
Ar	Aril
OMe	Metoksi
OEt	Etoksi
K	Kelvin
°C	Santigrat Derece
<i>p</i> -cym	para simen
S	Singlet
D	Dublet
T	Triplet
K	Kuartet
M	Multiplet
ezo	Elektronca zengin olefin
µl	mikro litre

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

İmidazol (I) ve benzen halkasının birleşmesiyle oluşan ve yapısında iki tane azot atomu bulunduran bisiklik aromatik bileşiklere benzimidazol (II) denir.

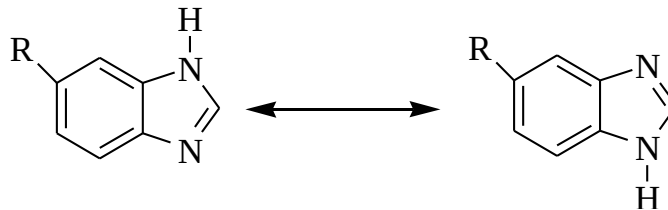


Yapısındaki –NH– grubu, benzimidazolün bir asit gibi davranmasına neden olurken azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftide benzimidazolün bazikliğini sağlar. Hem bir baz hem de bir asit gibi davranabildiğinden dolayı asitlerin ve bazların sulu çözeltilerinde çözünürler. Ayrıca benzimidazoller, apolar çözücülerde seçici davranmakla birlikte hem polar hemde apolar çözücülerde çözünürler. Kristal yapıdaki benzimidazollerin erime ve kaynama noktaları yüksektir ve dayanıklı yapısından dolayı asitlere ve bazlara karşı kararlı yapılarıyla dikkat çekmektedirler.

Benzimidazol ve türevleri; antibakteriyel, antifungal, antihistaminik, antialerjik, lokal analjezik, antineoplastik, vazodilatör, hipotensif, antinematodal, antipirik ve spazmolitik aktivite gibi birçok biyolojik ve fizyolojik aktivite göstermektedir. *N*-Heterosiklik bileşikler arasında çok önemli olan benzimidazol ve türevleri, geniş uygulama alanına sahiptirler.

Benzimidazol ve türevlerinde de gözlenen tautomerleşme, izomerleşmenin özel bir çeşididir. Modern organik kimyada, biyokimyada, farmakolojide ve moleküler biyolojide çok önemli bir rol oynar. Dolayısıyla benzimidazollerin tıbbi alanda kullanımında tercih edilmesini sağlar.

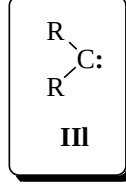
Tautomerik denge ile imino hidrojeninin uğradığı değişim benzimidazollerin yüksek erime ve kaynama noktalarının düşmesine neden olur (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Benzimidazollerde tautomerik denge.

1.1.Karbenler

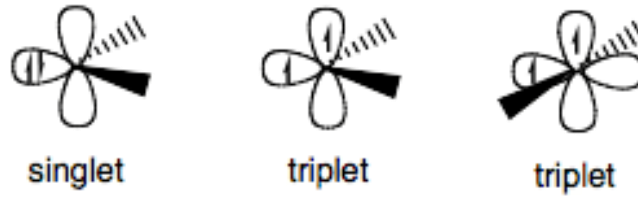
Karbon atomunun iki bağ yaptığı, altı değerlik elektronuna sahip ve iki eşleşmemiş elektronunun bulunduğu oldukça reaktif, çoğu zaman kararsız ara ürün halinde bulunan karbon çeşidine karben (III) denir.



Kimyacılar 150 yılı aşkın bir süredir karbenlerle ilgilenmektedirler. Bu bileşiklerin en basit üyesi değerlik kabuğunda 6 elektron bulunduran iki değerlikli metilendir (CH_2). 1953 başlarında siklopropanasyon reaksiyonlarıyla bağlantılı olarak metilen türevlerinin karben tepkimeleri açıklanmasına rağmen metilen veya ilgili bileşiklerini izole etmek için çok sayıda başarısız denemeler yapılmıştır. Serbest karbenler izole edilemeseler bile karben kompleksleri uzun bir süredir bilinmektedir. 1925 başlarında Tschugajeff (English transcription, Chugaev) tarafından ilk kararlı heteroatom karben ligandlı kompleksler hazırlanmıştır. Ancak o zaman bunlar tanımlanamamıştır [1].

1964 yılında Fischer, O-alkilasyon yoluyla tungsten heksakarbonile fenil lityumun nükleofilik saldırısı sonucu ilk metal karben kompleksini hazırladı ve net bir şekilde karakterize etti. Bunu Schrock tarafından tris(neopentil)tantal(V) diklorürden bir hidrojen ayrılması ile elde edilen yüksek oksidasyonlu metal akliliden kompleksinin sentezi takip etmiştir. Bu çabalara paralel olarak Wanzlick'inde α -eliminasyonu ile kararlı N-heterosiklik karben hazırlamak için yoğun çalışmaları olmuştur.

Karbenler sahip oldukları elektronik spinlere göre singlet karbenler ve triplet karbenler olmak üzere iki sınıfa ayrılır (Şekil 1.2.). Singlet karbenlerde valens bağ teorisine göre elektron spinleri zıt yöndedir ve molekül sp^2 hibrit yapısındadır. Triplet karbenlerde farklı orbitallerde ortaklanmamış elektron spinleri aynı yöndedir ve molekül sp hibrit yapısındadır. Singlet karbenlerin elektron konfigürasyonu σ^2 ve p_π^2 şeklindeyken triplet karbenlerin elektronik konfigürasyonu $\sigma^1\text{p}_\pi^1$ şeklindedir [2].



Şekil 1.2. Singlet ve triplet karbenler.

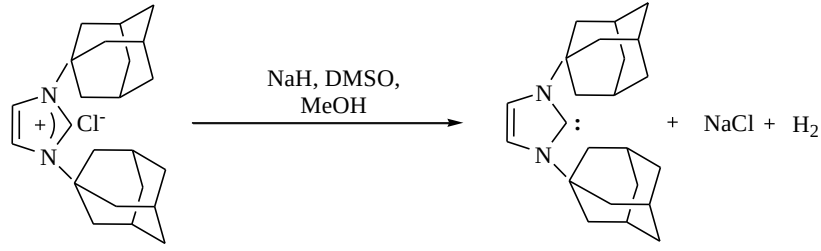
Singlet ve triplet karbenlerin kararlılığı ve reaktivitesi farklılık gösterir. Bu fark σ ve p_π orbitalleri arasındaki enerji farkından ileri gelir. Hoffmann'a göre σ - p_π boşluğu 2 eV'dan büyük olanlarda singlet karben, bu değer 1,5 eV'dan küçük olanlarda triplet karben temel hali oluşur [3-5]. Singlet karbenler bağ yapmamış elektron çiftini ve boş orbitallerini kullanarak reaksiyonlara hem nükleofil hemde elektrophil olarak katılır. Triplet karbenler diradikaller olarak kabul edilebilirler ve kademeli radikal katılımlarında kullanılabilirler. Triplet karbenler ortaklanmamış elektronları ile mekanizmalı reaksiyonlara girebilirken, singlet karbenler tek adımda reaksiyona girebilirler.

Karbenlerin kimyasal çevresinin temel hal ve kararlılığına etkisi oldukça büyüktür [5,6]. Bu nedenle karbenlerin komşu sübstitüentleri, aktifliğinde etkilemektedir. Bu sübstitüentler aril ve alkil grupları ise triplet hal, O, S, N gibi hetero atomlar olursa singlet hal meydana gelir.

1.2. N-Heterosiklik Karbenler

Halka içi atomlarından en az biri azot (N) olan karbenlere “*N-heterosiklik karben*”ler (NHC) denir. *N-heterosiklik karbenler* hakkında ilk araştırma 1960'ın başlarında Wanzlick, Kleiner ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. NHC'lerin, metaller için ligant olarak kullanımı ise birbirinden bağımsız şekilde ilk olarak Wanzlick ve Öfele tarafından 1968 yılında başlamıştır (Şekil 1.3.) [7-10]. NHC'lerin kararlılığı, kristallerinin izolasyonu ve depolanabilirliği gibi özellikleri Arduendo tarafından 1991 yılında keşfedilmiştir [11,12]. Geçiş metali kimyasında *N-heterosiklik karbenlerin* ligant olarak kullanımı, bu özelliklerinin keşfinden sonra başlamıştır. NHC'ler özellikle neme ve oksijene karşı kararlı ligantlardır.

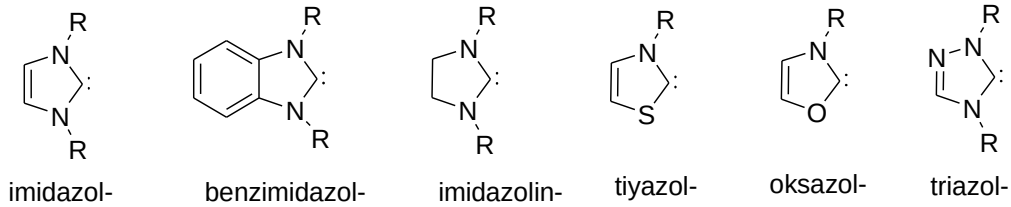
İmidazol-2-iliden halkasındaki N (azot) atomlarına adamantil grupları sübstitüye olmuştur. Adamantil gruplarının sterik engeli NHC dimerizasyonunun engellenmesinde önemli rol oynamaktadır.



Şekil 1.3. İlk kararlı NHC'nin oluşumu

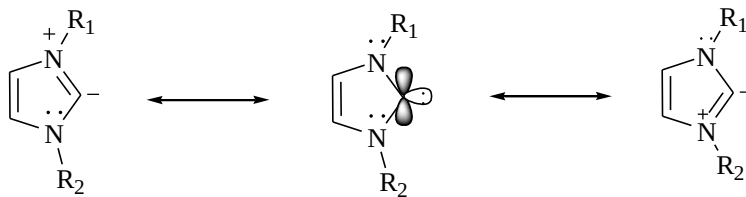
NHC'lerin elektronca zenginlikleri ve sterik özellikleri ligand grupları içerisinde önemli bir yere sahip olmalarını sağlamaktadır. NHC'ler kendi başlarına ya da geçiş metal kompleksleri ile organokatalizör olarak geniş bir uygulama alanına sahiptirler. NHC'lerin sıra dışı kararlılığı, halka üzerindeki sterik engelli süstitüentlerin varlığına bağlanabilir [13]. Bununla birlikte, azot atomları üzerindeki eşleşmemiş elektronlar ile sp^2 hibritli karbenin boş p orbitali arasındaki mezomerik etkileşim, NHC'lerin kararlılığını sağlayan en önemli etkidir.

N-heterosiklik karbenler 3'lü, 4'lü, 5'li, 6'lı ya da daha fazla üyeli halka yapısında olabilirler. Bunlar içerisinde en çok bilinenler 5 üyeli halka yapısında olan imidazol, triazol, tetrazol, pirazol, benzimidazol, oksazol veya tiyazol gibi azolyum ve bunların doymuş türevleridir (Şema 1.1.).



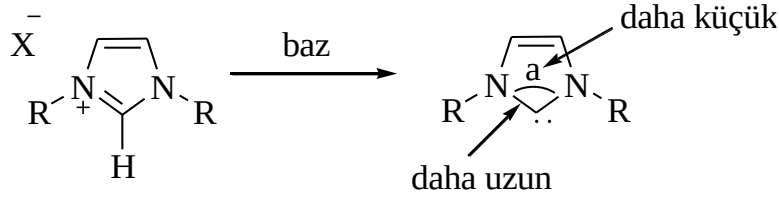
Şema 1.1. En yaygın NHC türevleri.

N-heterosiklik karbenler elektronca zengin, nötral σ -donör ligandlardır. Ayrıca π -akseptör özelliklerinin derecesi hala tartışılmaktadır. Ayrıca NHC ligandı kuvvetli elektron sunucu özelliği sayesinde fosfinlere göre daha geniş bir çalışma alanına sahip ve fosfinlere göre daha yüksek trans etkili ligandlar olarak kabul edilir (Şekil 1.4.).



Şekil 1.4. 1,3-disüstitüye imidazolin-2-iliden rezonans yapıları.

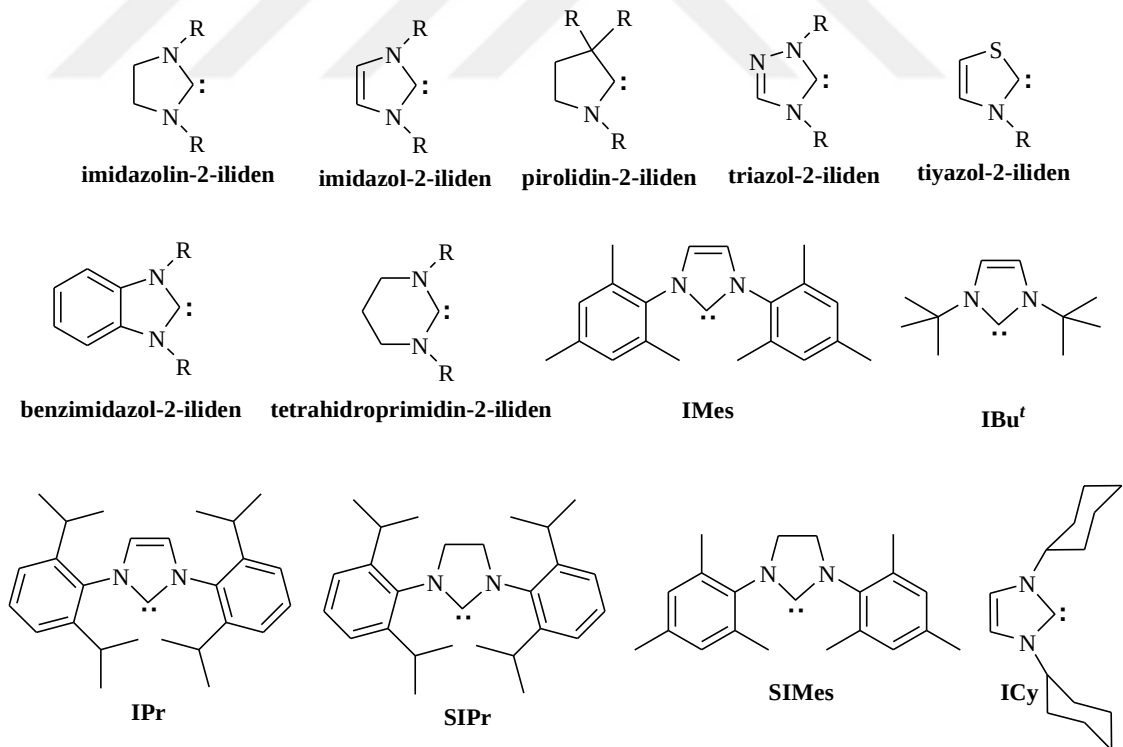
Karbenin temel hali singlettir. Karbendeki azot atomları ile iki tane sigma bağının ve sp^2 orbitalindeki bir elektron çifti sp^2 hibritleşmesine uğramıştır. Bu hibritleşme sayesinde *N*-heterosiklik karbenler muhteşem bir kararlılığa sahip olur.



Şekil 1.5. İmidazolyum tuzunda N-C-N bağ açısı ve C2 – N bağı.

İmidazolyum tuzunda C2 - N bağları karbenden daha uzun ve N-C-N açısı karbende daha küçüktür. Bulgularda ikinci durumda σ –bağı karakteri artmıştır (Şekil 1.5.) [14].

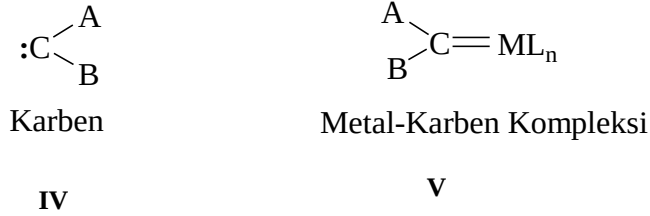
Son yıllarda *N*-heterosiklik karbenler geçiş metal katalizli tepkimelerde organokatalizör ve ligand öncülü olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Sentezlenen bazı *N*-heterosiklik karbenler aşağıda verilmiştir (Şema 1.2.).



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

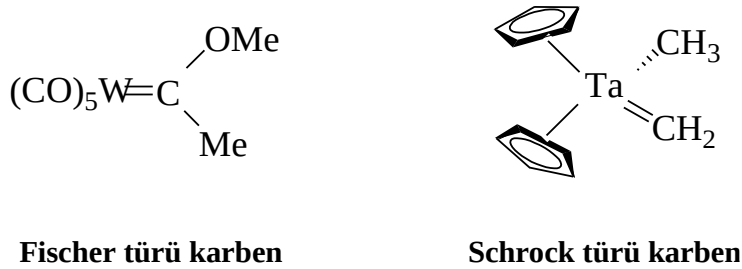
1.3. Geçiş Metal-Karben ve N-Heterosiklik Karben Kompleksleri

Disübstitüye karben (IV) atomlarının metal ve karbon arasında formal bir çift bağ oluşturarak bir geçiş metaline doğrudan bağlanmasıyla oluşan komplekslere geçiş metal karben kompleksleri (V) denir.



1964'te, Fischer ve Maasböl ligant olarak karben taşıyan ilk kararlı geçiş-metal kompleksini sentezlemiştir. Fischer karbeni olarak adlandırılan bu kompleksin reaktivitesi, elektrofilik karben kompleksi gibi bu türlerin karakterizasyonu için yol göstericidir. Bu tip karben karbonu pozitif yüklüdür [15]. 10 yıl sonra Schrock, kendi adıyla anılan ya da alkiliden kompleksleri olarak adlandırılan yeni tip karben komplekslerini izole etmiştir. Günümüzde çok çeşitli tür ve sayıda karben kompleksleri bilinmektedir [16].

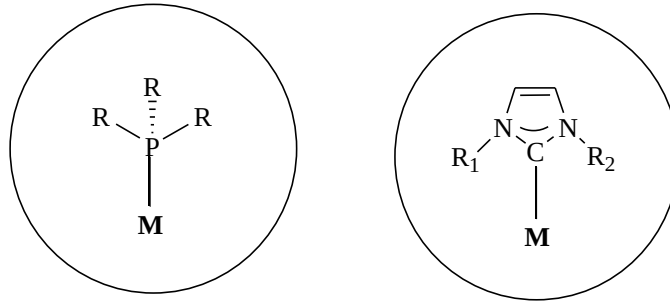
Fischer karben komplekslerinde, singlet yapıdaki elektrofilik karben karbonuna bağlı en az bir heteroatom grup bulunur. Schrock karben komplekslerinde ise triplet yapıdaki nükleofilik karben karbonuna hidrojen ya da alkil grupları bağlıdır (Şekil 1.6.).



Şekil 1.6. Fischer ve schrock karben kompleksleri.

N-heterosiklik karbenler çoğu metal ile oldukça kararlı bağlar oluştururlar. NHC'ler bağ ayrışma enerjileri açısından fosfin ligandlarıyla karşılaştırılmaktadır. Ancak teorik ve deneysel sonuçlar fosfinlerin NHC'lere göre metallerle daha zayıf bağlar yaptığı görülmektedir (Şekil 1.7.). NHC-metal komplekslerindeki olağanüstü kararlılık pek çok uygulamada kullanılabilmesine olanak sağlar. NHC'lerin bu kuvvetli bağlanma özelliğinin sonucu olarak çözeltilerinde ayrılan serbest karben miktarı azdır

ve böylece ısı, nem, hava gibi faktörlere karşı oldukça dayanıklıdırlar. Dolayısıyla uzun ömürlü olmaları, yüksek kararlılıklarının bir göstergesidir [17].

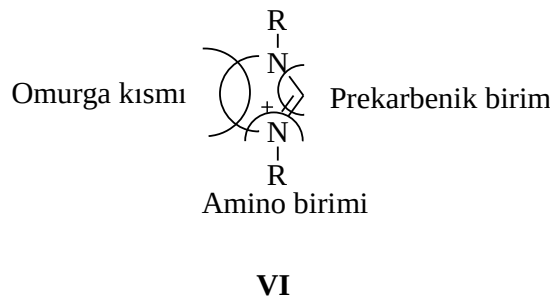


Şekil 1.7. Fosfin ve NHC ligandlarının yapısı.

Son otuz yılda, NHC ligandı içeren katalizlerde büyük başarılar elde edilmiştir. Son zamanlarda geçiş metallerinin karben kompleksleri Ru bazlı katalizörlerle metatez, hidrojen transferi ve olefin polimerizasyonu, Rh ve Pt karben kompleksleriyle hidrosilasyon ve C-C bağ reaksiyonları, Pd katalizörüyle hidrojenasyon ve C-C bağ oluşum reaksiyonları, Ir katalizörü ile de giderek artan enantiyo-seçici reaksiyonlar olmak üzere homojen katalitik reaksiyonlarda çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [18].

1.4. N-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi

Karben öncülü (**VI**) prekarbenik birim, amino birimi ve omurganın birleşmesiyle üç farklı alt birimden oluşmaktadır.



N-Heterosiklik karben öncülleri, alt birimler dikkate alınarak şu genel yöntemlerle sentezlenebilmektedir. i) Amino biriminin bağlanması ile kuartaernizasyon yöntemi. ii) Prekarbenik birimi oluşturmak için halka kapama yöntemi. iii) Prekarbenik ve amino birimlerine omurganın bağlanmasıyla halka kapama yöntemi.

1.5. Geçiş metal-NHC Komplekslerinin Sentezi

NHC'ler peryodik çizelgedeki hemen hemen bütün metallerle kompleks oluşturabilme yeteneğine sahiptirler. Geçiş metal-NHC bileşikleri katalizör olarak çok kullanılırlar. Bu komplekslerde geçiş metallerinin tercih edilmesinin iki nedeni vardır. a) Metallerin yükseltgenme basamaklarının yüksek olması, b) Metalin yükseltgenme basamakları arasındaki geçişlerin düşük enerji gerektirmesi.

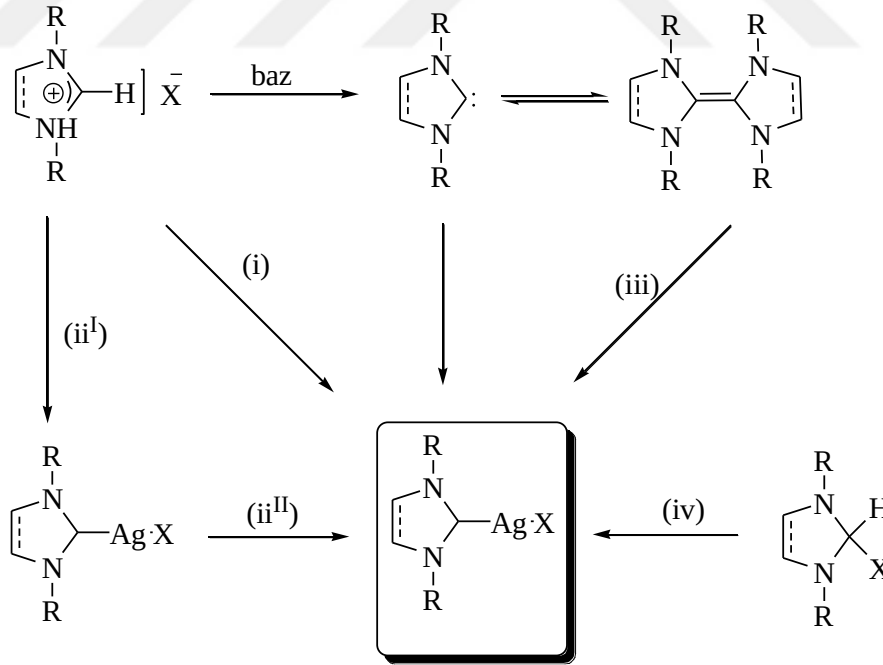
N-Heterosiklik karbenlerin geçiş metalleri ile oluşturduğu kompleksler çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bu yöntemleri dört başlık altında inceleyebiliriz (Şema 1.3.).

i) Ag-NHC kompleksleri üzerinden transmetalasyon

ii) Termal eliminasyon ile serbest N-heterosiklik karbenlerin kompleksleşmesi

iii) Azolyum tuzlarının in-situ deprotonasyonu

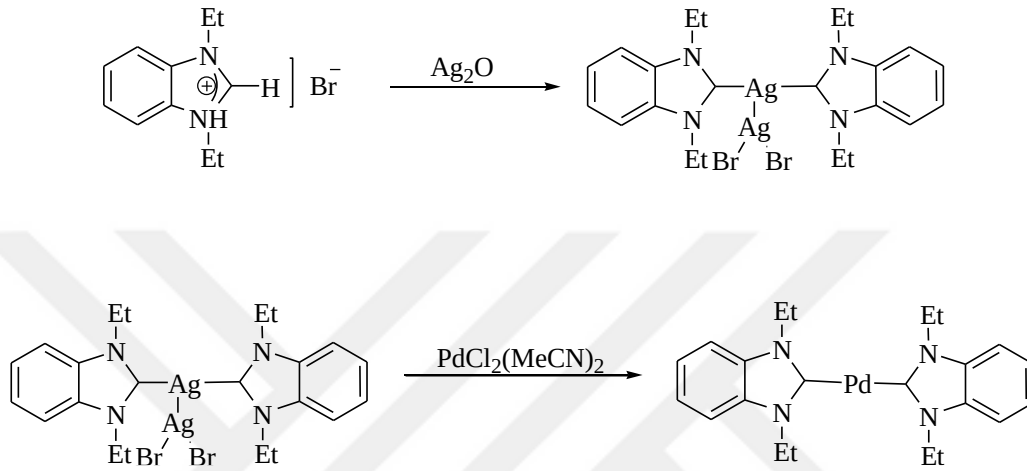
iv) Elektronca zengin olefinlerin (Entetraaminler) bölünmesi



Şema 1.3. NHC-Geçiş Metal komplekslerinin sentez yolları.

1.5.1. Ag-NHC kompleksleri üzerinden transmetalasyon

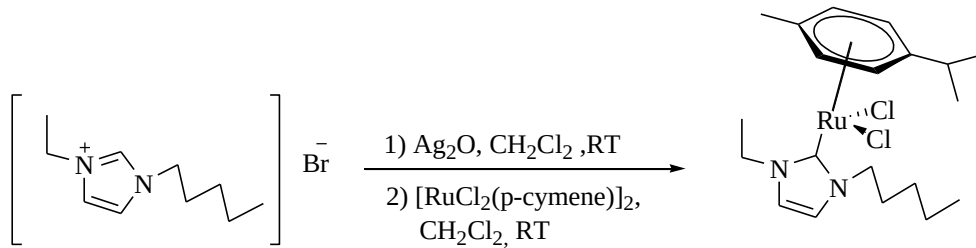
Ag-NHC komplekslerinde gümüşün karben karbonuna daha zayıf bağlanmasından dolayı bu komplekslerin karben transferinde kullanılmasına neden olmuştur. 1998 yılında Wang ve Lin Pd-NHC ve Au-NHC komplekslerinin sentezi için karben öncülü olarak iki Ag(I) benzimidazoliden kompleksi kullanmış ve bu öncüller $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ ve $\text{AuCl}(\text{SMe})_2$ ile reaksiyona sokulmuştur (Şema 1.4.) [19].



Şema 1.4. Ag-NHC üzerinden ilk transmetalasyon reaksiyonu.

Güçlü bazik karakteri, inert atmosfere ve karmaşık çalışmaların yapılmasına gerek duyulmamasından dolayı Ag-NHC kompleksleri karben transferlerinde tercih edilmektedir. İmidazolyum tuzları ile Ag_2O 'nun reaksiyona girmesiyle mono- ve bis-Ag-NHC kompleksleri sentezlenebilir. Bu bileşikler ile uygun miktarda metalin *in situ* kullanılmasıyla M-NHC kompleksleri sentezlenir. Burada Au, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Ir ve Ru gibi pek çok metal kullanılabilir [20, 21].

Papish ve arkadaşları, simetrik olmayan imidazolyum tuzlarının sırasıyla Ag_2O ve $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$ ile *in situ* reaksiyonuyla simetrik olmayan Ru-NHC komplekslerini sentezlemişlerdir (Şema 1.5.).

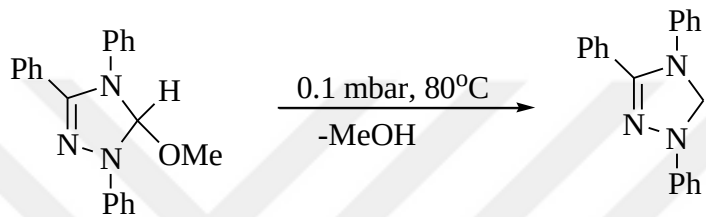


Şema 1.5. Ag-NHC kompleksi üzerinden transmetalasyon örneği.

1.5.2. Termal eliminasyon ile serbest *N*-heterosiklik karbenlerin kompleksleşmesi

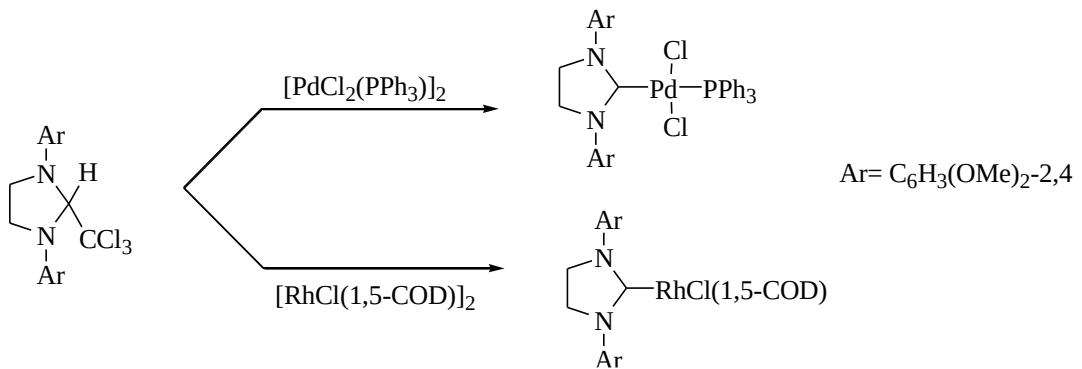
İmidazolyum katyonundaki karben karbonunun, hidrojen ve halojen gibi gruplarla oluşturduğu bağın, termal eliminasyon ile düşük değerlikli geçiş metal bileşiklerine doğrudan katılmasıyla NHC-geçiş metal kompleksleri sentezlenir.

Enders ve arkadaşları vakum altında metanolün 80 °C’de termal eliminasyonu ile 5-metoksi-1,3,4-trifenil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol’dan, 1,2,4-triazol-5-iliden’in sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu bileşik ticari olarak kabul edilen ilk serbest *N*-heterosiklik karbendir. (Şekil 1.8.) [22].



Şekil 1.8. Ticari olarak kabul edilen ilk serbest *N*-heterosiklik karben.

Günay ve arkadaşları NHC.CHCl₃ türevlerinin toluen içerisinde 110 °C’de termal eliminasyonu ile NHC-geçiş metal komplekslerini sentezlemişlerdir (Şema 1.6.) [23].



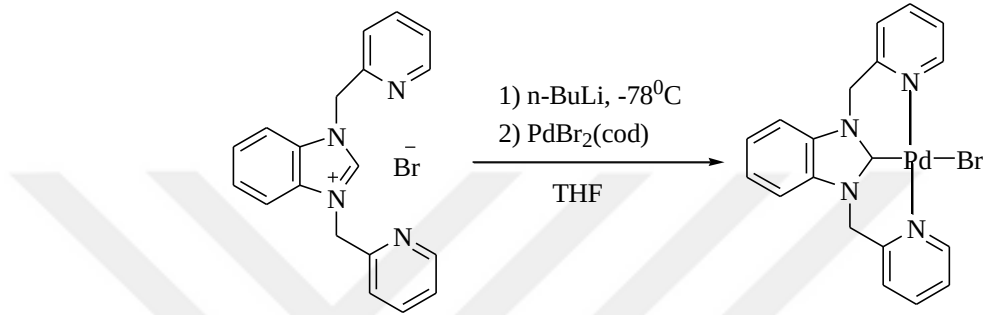
Şema 1.6. Günay ve arkadaşlarının sentezlediği NHC geçiş metal kompleksleri.

1.5.3. Azolyum tuzlarının in situ deprotonasyonu

Azolyum tuzlarının in situ deprotonasyonu, kullanılan deprotonasyon aracına bağlı olarak ikiye ayrılır; (a) bir baz ilavesi ile, (b) bazik ligand içeren metal kompleksleri kullanılarak

a) İmidazolyum tuzlarının deprotonasyonu için güçlü bazlar kullanılır. Baz seçimi istenilen sonucun elde edilmesi açısından önemlidir. Bazlık ve nükleofilik karakterdeki değişimler ligand ve metal kompleksinin istenmeyen aktivasyonuna neden olabilir. Bu metot basit monokarben komplekslerinin hazırlanması için uygun olmakla birlikte, şelat, bis-karben ve tris-karben kompleksleri için de uygundur [24].

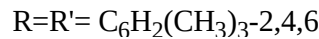
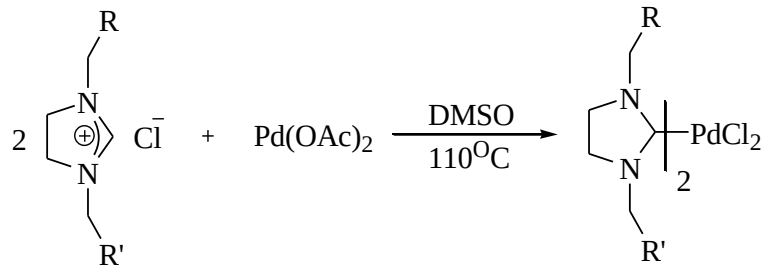
Hahn ve arkadaşları 2009 yılında n-BuLi kullanarak benzimidazolyum tuzlarının *in situ* deprotonasyonu ile Pd komplekslerini sentezlemişlerdir (Şema 1.7.) [25,26].



Şema 1.7. Benzimidazol türevinin deprotonasyonu ile metal kompleksi sentezi.

(b) NHC öncülleri ile bazik ligand içeren metal türlerinin doğrudan reaksiyonu ile NHC metal kompleksleri sentezlenebilir. Bu yöntem için çoğunlukla asetat, hidrür ya da alkoksit ligandları içeren metaller kullanılır. Öfele ve Wanzlick ilk imidazoliden komplekslerini $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ve $[\text{CrH}(\text{CO})_5]^-$ kullanarak bu yöntemle sentezlenmişlerdir [7,9,27].

Özdemir ve arkadaşları 2010 yılında doymuş imidazolyum tuzlarının $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile reaksiyonu ile aril halojenürlerin doğrudan arilasyonundaki katalitik aktivitelerini incelemek üzere yeni Pd-NHC komplekslerini sentezlemişlerdir (Şema 1.8.) [28].

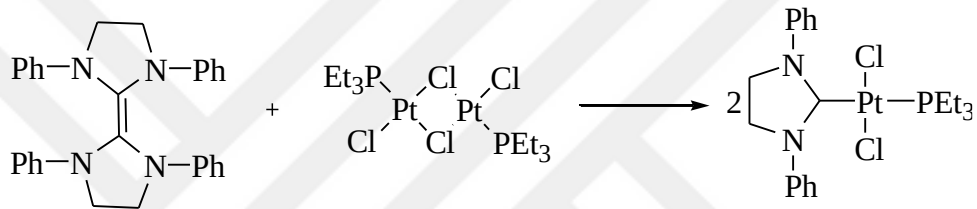


Şema 1.8. Doymuş imidazolyum tuzu ile $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 'ın reaksiyonu.

1.5.4. Elektronca zengin olefinlerin (Entetraaminler) bölünmesi

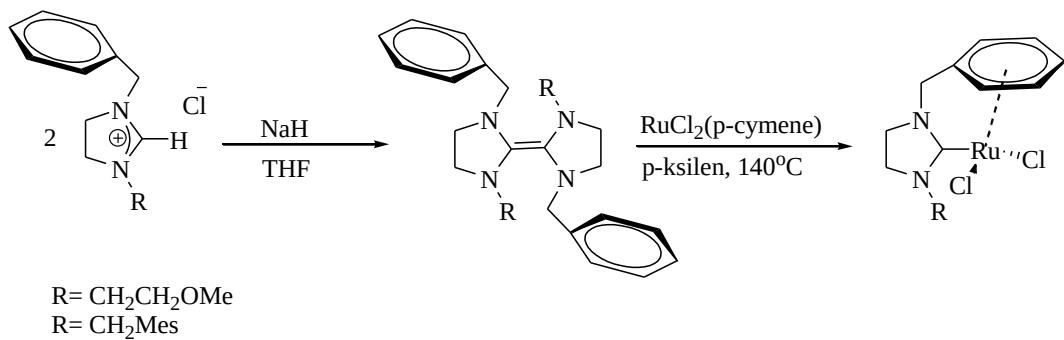
Wanzlick ve arkadaşları NHC.CHCl₃ türevinin termal eliminasyonu ile serbest NHC sentezlemek için yaptıkları ilk girişimde 1,3-difenilimidazolidin-2-iliden'i elde etmeye çalıştılar. Ancak onun yerine dimerik elektronca zengin olefin (ezo) elde ettiler. Bunun sonucunda Wanzlick ezo'nun oluşumu sırasında bir ara ürün olduğunu kabul ederek serbest karben ve ezo arasında denge olduğunu bildirmiştir [29,30].

İlk NHC metal kompleksi Lappert ve Çetinkaya tarafından 1971 yılında sentezlenmiştir (Şema 1.9.). Elektronca zengin olefinlere karşılık gelen geçiş metal kompleksleri mono-, bis-, tris- hatta tetrakis- kompleksler olabilir. Bu yöntemle sentezlenen metal kompleksleri doymuş karben içermektedir [31].



Şema 1.9. EZO'ların NHC-Metal komplekslerinin sentezindeki ilk kullanımı.

Çetinkaya ve grubu 2003 yılında yaptıkları çalışmada, doymuş imidazolyum tuzlarından entetraamin üzerinden NHC-Ru kompleksleri sentezlemişler ve bu komplekslerin sikloizomerizasyon ve alken metatez reaksiyonlarındaki katalitik etkilerini incelemişlerdir (Şema 1.10.) [32].



Şema 1.10. Entetraamin üzerinden NHC-Ru kompleksi sentezi.

1.6. NHC Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları

1991'de Arduengo tarafından serbest N-heterosiklik karbenlerin izole edilmesinden sonra çok çeşitli NHC'ler sentezlenmiştir [33]. NHC'ler başlangıçta

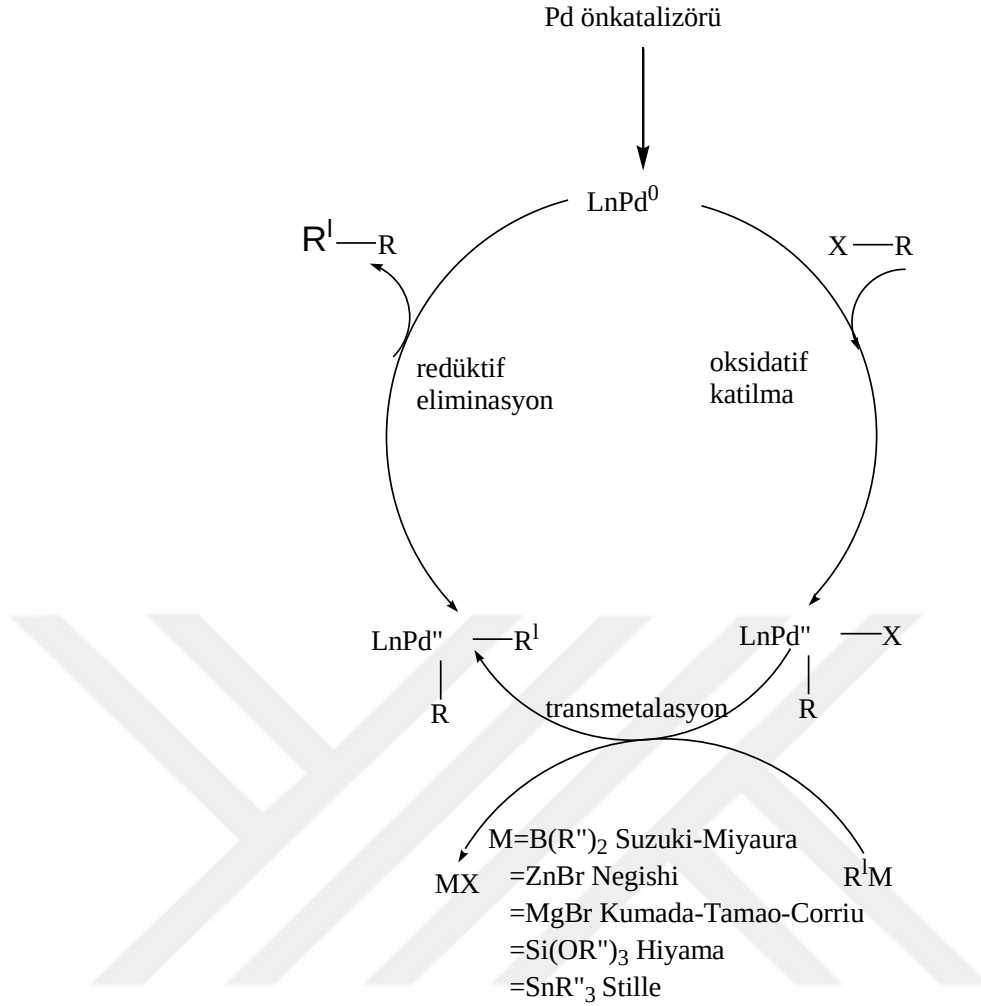
sadece fosfin taklitleri olarak düşünölmüş. Fakat her geçen yıl fosfin ligantları ile NHC'ler arasındaki farklar belirginleşmiştir. Özellikle son yirmi yılda NHC komplekslerinin katalitik aktivitesi incelendiğinde, yaygın olarak kullanılan fosfin komplekslerinden daha verimli olduğu gözlenmiştir. Bu durum, NHC komplekslerinin katalitik uygulama alanlarının geniş bir yelpazeye yayılmasını sağlamıştır [34].

1.6.1. C-C bağ oluşum reaksiyonları

Bağ oluşumu, katalizör kullanımı ile iki organik substratın yeni bir bağ oluşumu için birleşmesidir. Bu oluşum için çeşitli reaksiyonlar mevcuttur. Özellikle kimya sanayinde palladyum temelli katalizörler büyük rol oynamaktadır. Çapraz eşleşme reaksiyonunda NHC'ler fosfinlere meydan okumaktadır. Bu Pd-NHC bağının çok büyük kararlılığından kaynaklanmaktadır.

Çapraz eşleşme reaksiyonlarının mekanizmasında palladyum ön katalizörünün aktivasyonu, halojenlenmiş substratların oksidatif katılımı ile başladığı görölmektedir. İkinci organik parça Pd metaline iletilir ve transmetalasyon yoluyla merkezlenmektedir. Daha sonra redüktif eliminasyon ile ürün ayrılır. Bu basamakta NHC'nin sterik etkisi oldukça önemlidir. Aktif katalizörün çevrimi bu basamaklarla tekrarlanır [35].

Çapraz eşleşme reaksiyonları arasında birçok fark vardır. Suzuki-Miyaura eşleşmesinde, borik asitler veya esterleri kullanırken, Negishi eşleşmesi organoçinko transmetal ajanı içerir. Kumada-Tamao-Corriu eşleşme reaksiyonlarında, Grignard reaktifleri olarak bilinen RMgBr reaktiflerin kullanır. Hiyama eşleşme reaksiyonunda, tris-alkoksi silan reaktifleri kullanır ve Stille eşleşme reaksiyonunda, organokalay reaktifleri kullanılmaktadır. Bunların son iki tanesi çapraz eşleşme reaksiyonunda yaygın olarak kullanılmaz (Şema 1.11).

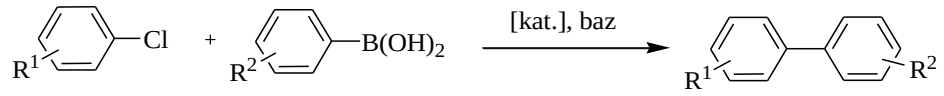


Şema 1.11. Transmetalatlamanın kullanıldığı genelleştirilmiş çapraz bağlanma mekanizması.

1.6.1.1 . Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi

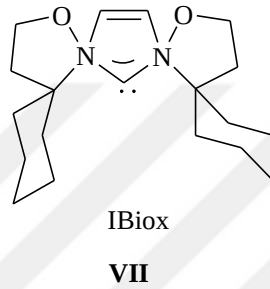
Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu, en çok kullanılan çapraz eşleşme reaksiyonudur. Bu reaksiyon üzerinde yapılan çalışmalarda yeni ve deaktif substratlarla başarılı bir eşleşme girişimindeki reaksiyonlar derinlemesine incelenmiş ve yakın zamanda geliştirilmiş Pd-NHC katalizörleri bu reaksiyonlarda kullanılmıştır. Bu reaksiyonların çoğunda in situ üretilen NHC-Pd katalizörleri kullanılmaktadır [36].

Bu eşleşme aril ve vinil boronik esterler ya da asitler ile aril veya vinil halojenürlerin kullanımını içerir. 2002’de Herman tarafından Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme için kullanılan katalizörün iyi tanımlanmış bir Pd-NHC'nin olduğu bildirilmiştir [37].



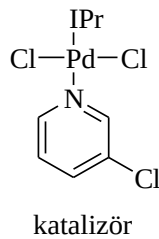
Şekil 1.9. Aril klorürlerin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşmesi.

İlk çalışmalardan beri NHC-Pd katalizörleri Suzuki-Miyaura çapraz eşleşmesinde mükemmel bir verimle kullanılmıştır. Örneğin; IBioxNHC (**VII**) katalizörü sterik olarak zor olan biarilleri, yüksek verimde üretmek için oda sıcaklığında % 0.03 kadar düşük oranda katalizör kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Bir diğer çok başarılı NHC-Pd ön katalizörü [PdCl (Z3-R-alil) (NHC)] kompleksleridir [38].



1.6.1.2. Negishi eşleşme tepkimesi

Negishi eşleşmesi potansiyel olarak, son derece yararlı bir çapraz eşleşme tepkimesidir. Fonksiyonel gruplara karşı yüksek toleransı onu güçlü bir sentetik araç yapar. Bu reaksiyon, halojenli reaktifler ile organozinko substratların bir arada kullanılmasını sağlar.



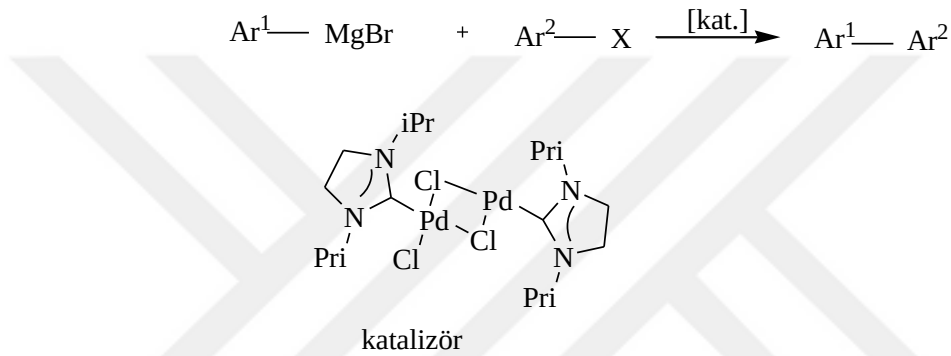
Şekil 1.10. Halojenli alkillerin Negishi çapraz eşleşme tepkimesi.

Negishi eşleşme tepkimelerinde, katalizör genellikle in situ olarak üretilmekteydi. Ancak Organ yaptığı çalışmalarla in situ üretilen katalizörleri bile aşan Pd-NHC katalizörlerinin üstünlüğünün ispatını yapmıştır [39,40]. Aril halojenürler ve alkiller ile

çeşitli organoçinko reaktanlarının PEPPSI kompleksleriyle başarılı bir şekilde reaksiyona girdiğini göstermiştir [41].

1.6.1.3. Kumada-Tamao-Corriu eşleşme tepkimesi

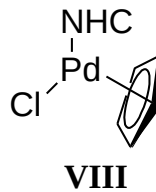
Grignard reaktifleri ile alkenil veya aril halojenürleri içeren eşleşme reaksiyonları, 1972’de Ni katalizörleri kullanılarak ilk önce Kumada tarafından daha sonra ayrı ayrı Tamao ve Corriue tarafından gerçekleştirilmiştir [42,43]. Üç yıl sonra, Murahashi Pd kataliz reaksiyonlarını ilk olarak bildirmiştir [44]. Kumada-Tamao-Corriu eşleşmesinde, her ne kadar Ni katalizörleri hakimsede Pd katalizörlerinin önemli oranda etkili olduğu görülmektedir.



Şekil 1.11. Aril halojenürlerin Kumada-Tamao-Corriu çapraz eşleşme tepkimesi.

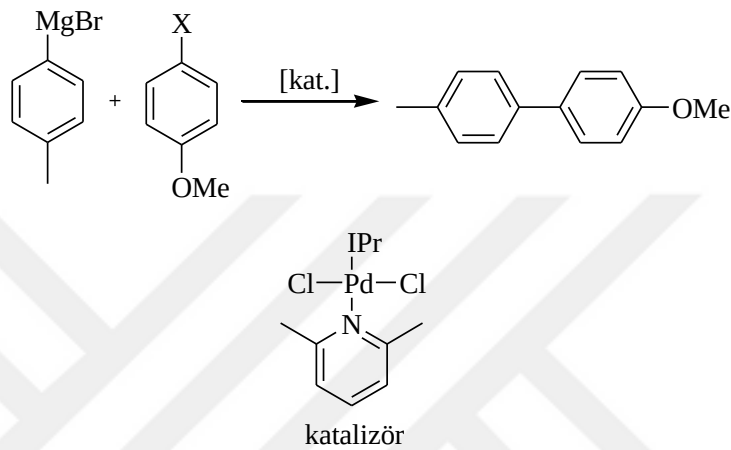
Diğer organometalik eşleşme reaksiyonlarına kıyasla NHC-Pd’lu eşleşme reaksiyonları kısmen sınırlıdır. Ağırlıklı olarak aril ve heteroaril halojenür ile yalnızca Grignard içeren ariller incelenmiştir. Kumada-Tamao-Corriu eşleşmesinde NHC-Pd türünü in situ üretmede, diğer eşleşme reaksiyonlarına benzer şekilde bir baz kaynağı, NHC tuzu ile bir Pd kaynağı kullanılır. Yalnızca bunun için tanımlanmış Pd katalizörleri az sayıdadır [45].

Jin ve Fang [PdCpCl(NHC)] (**VIII**) gibi havada kararlı katalizörleri Kumada-Tamao-Corriu çapraz eşleşme tepkimelerinde kullanarak başarılı sonuçlar elde etmişlerdir [45].



1.6.1.4. Stille ve Hiyama eşleşme tepkimesi

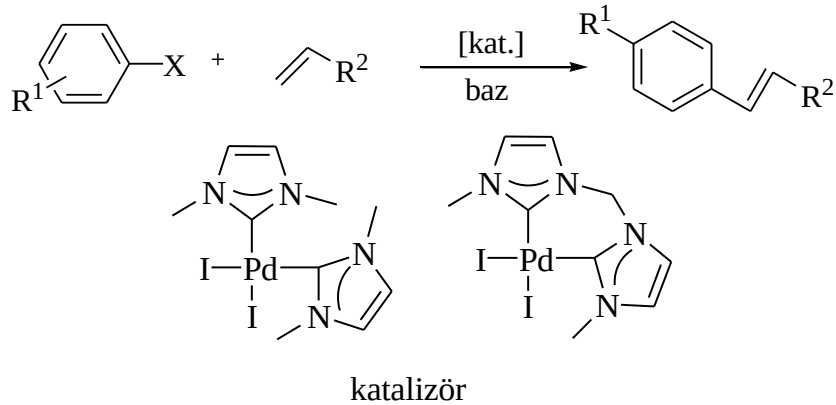
Organokalay (Stille) ve organosilan (Hiyama) reaktifleri NHC-Pd çapraz eşleşme reaksiyonlarında az kullanılır. Bu reaksiyonlar 1977’de John Kenneth Stille ve David Milstein tarafından bulunmuştur. Bu reaksiyon endüstriyel ve farmasötik açıdan önemlidir. Organokalay reaktiflerinin toksisitesi, onları istenmeyen bir endüstriyel madde haline getirmektedir. Organosilanlar nispeten ucuzdur ve çevre açısından iyidir [46,49].



Şekil 1.12. Stille ve Hiyama çapraz eşleşmesi için Pd-NHC’ lerin kullanımı.

1.6.1.5. Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesi

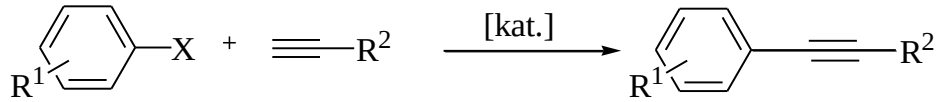
Mizoroki-Heck eşleşme reaksiyonları tarihte kullanılan en güçlü eşleşme reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonları 1970’lerde Mizoroki ve Heck birbirinden bağımsız şekilde keşfetmiştir. Bir baz ve Pd katalizörü varlığında alkenler ile aril halojenürlerin eşleşmesi ile Mizoroki-Heck eşleşme tepkimeleri gerçekleşir. Bu reaksiyolar yüksek sıcaklıkta ve DMAc, DMF, DMA gibi polar çözücülerde gerçekleşmektedir [50,53].



Şekil 1.13. Mizoroki-Heck çapraz eşleşmesi için Pd-NHC’ lerin kullanımı.

1.6.1.6. Sonogashira eşleşme tepkimesi

Sonogashira eşleşme tepkimesinde kullanılan ilk NHC-Pd katalizörü örneği Caddick ve Cloke tarafından verilmiştir. Homo alkil eşleşmelerini geliştirmek için Sonogashira eşleşmesi ile ilgili denemeler başlamıştır [53].

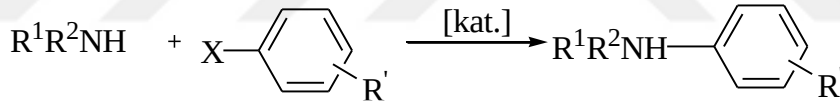


Şekil 1.14. Aril halojenürlerin Sonogashira çapraz eşleşme tepkimesi.

Caddick ve Cloke' un raporundan sonra Batey de NHC-Pd katalizörlerinin katalitik sistemlerde kullanımını destekleyen çalışmalar yapmıştır [54].

1.6.1.7. Buchwald–Hartwig aminasyonu

Organohalojenürler ile aminlerin çapraz eşleşme yoluyla yeni C-N bağlarının katalitik oluşumu Buchwald-Hartwig aminasyonu olarak bilinir. Diğer çapraz eşleşme tepkimelerinde elde edilen sonuçlara benzer şekildedir. Ancak reaksiyon süreleri ve sıcaklık açısından iyileşmeler sağlamıştır.



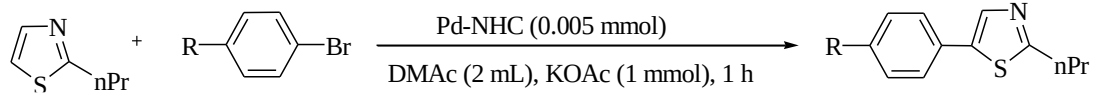
Şekil 1.15. Aril halojenürlerin Buchwald–Hartwig aminasyonu.

Buchwald–Hartwig aminasyonu ile ilgili ilk çalışmalarda kullanılan NHC-Pd katalizörleri, NHC tuzları ile [Pd₂(dba)₃] yada [Pd(dba)₂] reaksiyonu sonucu elde edilmiştir [55-56].

1.6.2. Arilasyon

Karbonil bileşiklerinin palladyum katalizli arilasyonu Miura [57], Buchwald [58] ve Hartwig [59] tarafından gerçekleştirilmiştir. Farklı reaksiyonlarda bu yöntem kullanılmış ve çoğunlukla yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Bu yöntem C (sp²) -C (sp³) bağlarının oluşumu için en iyi yöntem olmuştur [60-62]. Geleneksel olarak, sırayla böylesi bir dönüşümün verimliliğini artırmak, toksik, pahalı, daha az mevcut, elektronca zengin ve sterik engelli olan monodentat fosfin ligandları gerekliydi. 2002'de Nolan fosfin türü benzerlerine kıyasla *N*-heterosiklik karbenlerin havaya, neme ve sıcaklığa

karşı daha yüksek kararlılığa sahip olduğunu bulmuştur [63]. Bu da Pd-NHC komplekslerinin tercih edilebilirliğini arttırmıştır. Palladyum kompleksleri kullanılarak 4-bromoasetofenon ile 2-n-propiltiazolin arilasyonu araştırılmıştır (Şekil 1.16.)[64-66]. Yüksek dönüşümler Pd-NHC kompleksleri ve 4-bromoasetofenon ile elde edilmiştir.

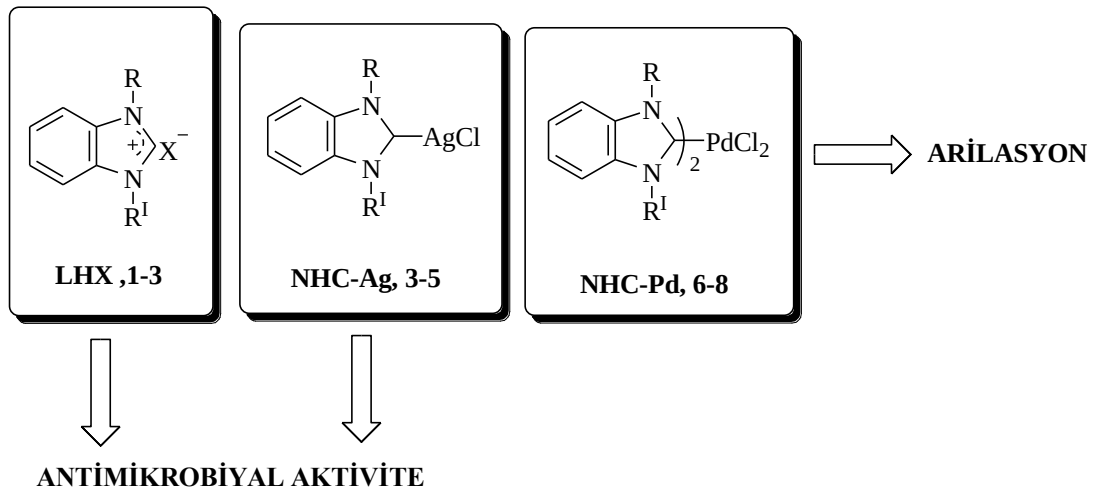


Şekil 1.16. Pd-NHC katalizörlerinde, aril bromürleri kullanarak 2-n-propiltiazolün arilasyonu.

1.7. Çalışmanın Amacı

Doğal kaynakların gittikçe azaldığı dünyamızda temiz ve verimli kimyanın geliştirilmesi ve uygulanması birçok kimyager tarafından hedef haline gelmiştir. Suschem 2005 gündemine göre dünya güvenli ve çevreye zararsız teknolojileri talep etmektedir. Oluşturulacak ürünlerin yapımında yenilenebilir enerji kaynakların etkili kullanılması; küçük tesislerde yeniden kullanıma sahip prosesler uygulanması; çoklu kullanım için tasarlanmış donanımlarla esneklik artırılarak maliyetlerin düşürülmesi önerilmektedir.

Bu çalışmada, çevre dostu proseslerin geliştirilmesi amacıyla öncelikle reaksiyon ortamı olarak su veya daha az toksik çözümlerin kullanımına imkan sağlayacak polar, elektronik ve sterik etki oluşturabilecek vinil, dioksan ve ftalimit gibi süstitüentli ligand içeren karben kompleksleri (Karben öncülü: LHC (**1-3**); Karben kompleksleri: NHC-Ag (**3-5**)ve NHC-Pd (**6-8**)) sentezlenecektir. Böylece; son derece aktif ve/veya seçici, ancak sağlam, birlikte çalışılabilir potansiyeli yüksek katalizörler dizayn edilmiş olacaktır. Sentezlenen komplekslerin arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenecektir. Ayrıca LHX bileşiklerinde antimikrobiyal özellikleri araştırılacaktır (Şema 1.12.).



Şema 1.12. Sentezlenen bileşikler ve biyolojik ve katalitik özellikleri.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen maddelerin, havanın nemi ve oksijeninden etkilenip başka bir forma dönüşmesini önlemek için deneyler inert ortamda ve Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Bu teknikle, deneye başlamadan önce kullanılan cam malzemeler vakum altında, nemi ve oksijeni uzaklaştırılana kadar ısıtıldı. Cam malzeme soğutulduktan sonra içerisi argon gazı ile dolduruldu. Deneyin başlatılmasına hazır hale getirildi. Sentezlenen ürünün yapısının herhangi bir bozulmaya uğramaması için de deneylerde kuru çözücüler kullanıldı. Kullanılan bu çözücüler literatürdeki yöntemlerle inert ortamlarda kurutulup saflaştırıldı.

Kullanılan reaktiflerin bir kısmı ticari olarak temin edildi. Ticari olarak temin edilen reaktif ve çözücüler Aldrich ve Merck firmaları tarafından temin edilmiştir. Bu çözücü ve reaktifler; dietileter, hekzan, diklorometan, pentan, etilasetat, etilalkol, aseton, *N,N*-dimetilasetamit, *N,N*-dimetilformamit, tetrahidrofuran, potasyum asetat, 2-n-bütilyofen, 2-n-bütilfuran, 2-izopropiltiyazol, *o*-fenilendiamin, formik asit, sodyum hidrür, potasyum hidroksit, aktif kömür, gümüşoksit, diklorobis(benzonitril) palladyum(II), palladyumasetat, *p*-bromtoluen, *p*-bromanisol, *p*-bromasetofenon, metil iyodür, etil bromür, bütillbromür, 2-metoksietil klorür, 2-etoksietil klorür, 3,4,5-trimetoksibenzil klorür, 4-vinilbenzil klorür, *N*-(3-brompropil)ftalimit, 1,4-benzodioksano-2-metil bromürdür.

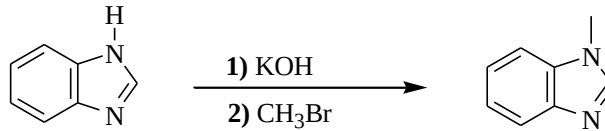
Clinical and Laboratory Standards Institue (CLSI) tarafından tavsiye edilen agar dilüsyon yöntemi takip edilerek Ag(I)-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Bakteri suşları; *Staphylococcus aureus* ATCC 25922, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Escherichia coli* ATCC 25922,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

Sentez edilen ürünlerin yapıları, çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. NMR spektrumları İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında, Bruker Ultra Shield 300 MHz NMR spektroskopisinde alındı. Çözücü olarak CDCl₃ ve DMSO-d₆ kullanıldı. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spektrum 100 spektrometresinde 400-4000 cm⁻¹ aralığında alındı. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890 N Network GC

System’de kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0,32 m, kolon dolgu büyüklüğü 0,25 µm ve 50 °C’den 300°C’ye kadar sıcaklık aralığı olan HP-5 kolonu ile yapıldı. Erime noktaları, elektrotermal erime noktası tayin cihazıyla belirlendi. Element analizleri CHNS-932 LECO cihazında İnönü Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı’nda yapıldı.

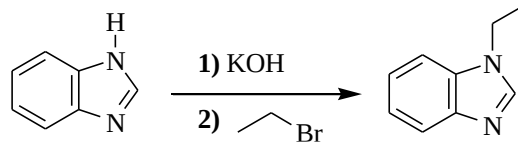
2.1. *N*-süstitüye Benzimidazollerin Sentezi

2.1.1. *N*-Metilbenzimidazol sentezi



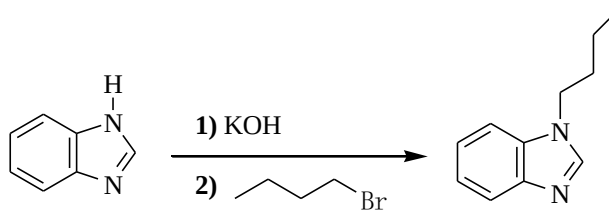
Etil alkol (40 ml) çözücüsüne, KOH (1 mmol) ve benzimidazol (1 mmol) eklenerek 1 saat karıştırıldı. Homojen çözeltiye metil iyodür (1 mmol) eklendi ve çözelti iki saat oda sıcaklığında ve 12 saat de 40 °C’de reflüks edildi. Bu işlemten sonra çöken KI çözeltiden süzülerek ayrıldı. Çözeltideki etil alkol vakumda uzaklaştırıldı. Karışım damıtılarak saf ürün elde edildi. Verim: % 84. % Element Analizi C₈H₈N₂ (132.16 g/mol): Hesaplanan C: 72.70, H: 6.10, N: 21.20 .Bulunan C: 72.69, H: 6.13, N: 21.18.

2.1.2. *N*-Etil benzimidazol sentezi



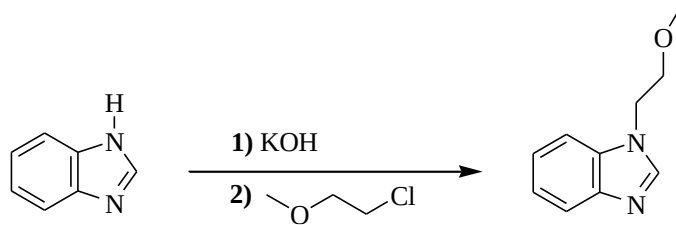
N-Etilbenzimidazol, *N*-metilbenzimidazol ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Metil iyodür (1 mmol) yerine etil bromür (1 mmol) kullanıldı. Verim: %78. % Element Analizi C₉H₁₀N₂ (146.19 g/mol): Hesaplanan C: 73.94, H: 6.89, N: 19.16 .Bulunan C: 73.90, H: 6.91, N: 19.18.

2.1.3. *N*-Bütil benzimidazol sentezi



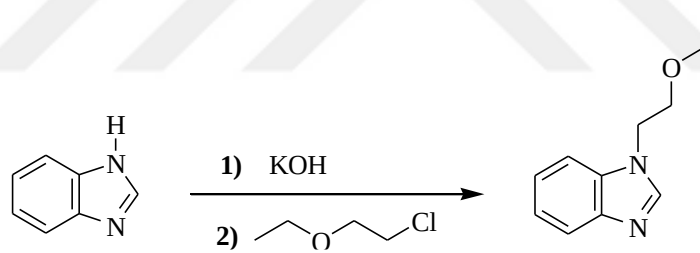
N-Bütilbenzimidazol, *N*-metilbenzimidazol ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Metil iyodür (1 mmol) yerine bütıl bromür (1 mmol) kullanıldı. Verim: %75. % Element Analizi C₁₁H₁₄N₂ (174.24 g/mol): Hesaplanan C: 75.82, H: 8.10, N: 16.08 .Bulunan C: 75.78, H: 8.18, N: 19.04.

2.1.4. *N*-(2-Metoksietil)benzimidazol sentezi



N-metoksietilbenzimidazol, *N*-metilbenzimidazol ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Metil iyodür (1 mmol) yerine 2-metoksietil klorür (1 mmol) kullanıldı. Verim: %81. % Element Analizi C₁₀H₁₂N₂O (176.22 g/mol): Hesaplanan C: 68.16, H: 6.86, N: 15.90, O: 9.08. Bulunan C: 68.08, H: 6.90, N: 15.99, O: 9.21.

2.1.5. *N*-(2-Etoksietil)benzimidazol sentezi

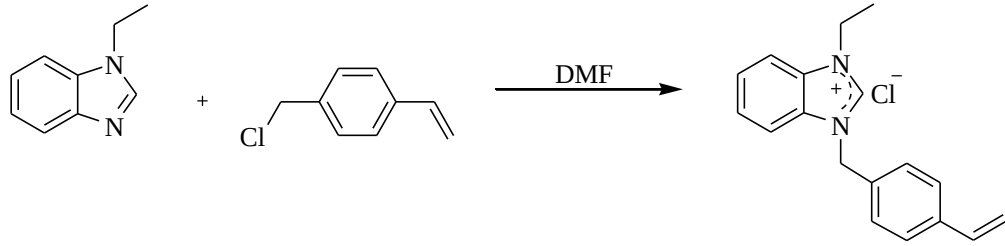


N-Bütilbenzimidazol, *N*-metilbenzimidazol ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Metil iyodür (1 mmol) yerine 2-etoksietil klorür (1 mmol) kullanıldı. Verim: % 86. % Element Analizi C₁₁H₁₄N₂O (190.24 g/mol): Hesaplanan C: 69.45 H: 7.42, N: 14.73, O: 8.41 .Bulunan C: 69.39, H: 6.88, N: 19.25, O: 8.43.

2.2. Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi, 1-3

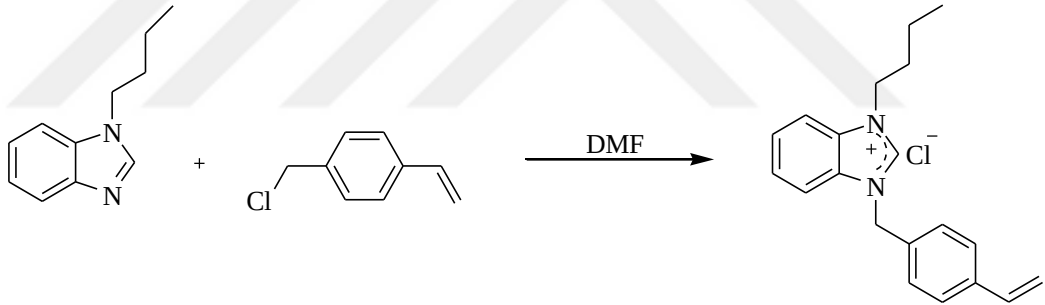
4-vinilbenzil, *N*-propilftalimit ve 2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli benzimidazolyum tuzları kuarternizasyon yöntemi ile sentezlendi.

2.2.1. 1-(4-vinilbenzil)-3-etilbenzimidazolyum klorür, 1a



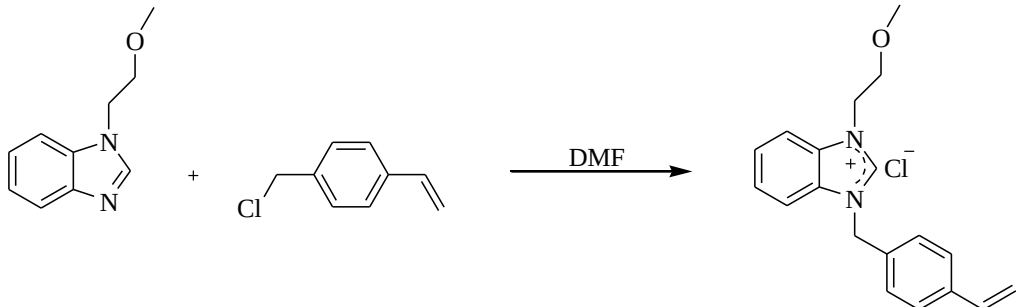
N-Etilbenzimidazol (1 gr / 6.80 mmol) DMF’de çözüldü ve üzerine 4-vinilbenzil klorür (1.04g / 6.80 mmol) ilave edildi. Elde edilen çözelti 60°C’de 1gün, 70 °C’de de 1 gün karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan tepkime karışımının üzerine dietil eter (20 ml) ilave edilerek oluşan tuz çöktürüldü ve filtreden süzülerek vakumda kurutuldu. Ürün etilalkol /dietileter karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 87 (1,40 g), e.n.: 127-128 °C. % Element Analizi C₁₈H₂₀ClN₂ (299.82 g/mol): Hesaplanan C: 72.11, H: 6.72, N: 9.34. Bulunan C:72.08, H: 7.60, N: 10.55.

2.2.2. 1-(4-vinilbenzil)-3-bütilbenzimidazolyum klorür, 1b



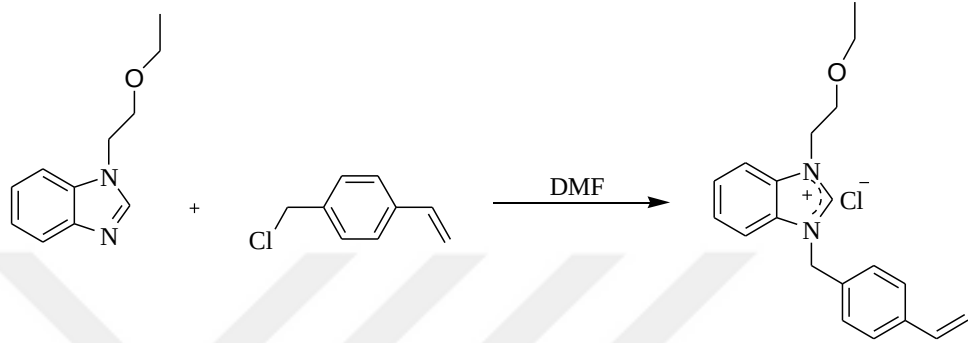
1b bileşiği *N*-bütilbenzimidazol (1 gr / 5.74 mmol) ve 4-vinilbenzil klorür’ün (0.88 g / 5.74 mmol) etkileştirilmesiyle **1a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 74 (1,30 g), e.n.:141-142 °C. % Element Analizi C₂₀H₂₄ClN₂ (327.87 g/mol): Hesaplanan C: 73.26, H: 7.38, N: 8.54. Bulunan C: 73.22, H: 7.29, N: 8.57.

2.2.3. 1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metoksietil)benzimidazolyum klorür, 1c



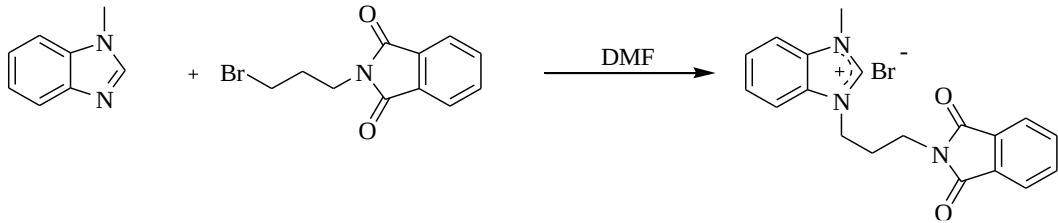
1c bileşiği, *N*-(2-metoksietil)benzimidazol (1 g / 5.68 mmol) ve 4-vinilbenzil klorür'ün (0.87 g / 5.68 mmol) etkileştirilmesiyle **1a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 83 (1,40 g), e.n.:136-137 °C. % Element Analizi C₁₉H₂₂ClN₂O (329.84 g/mol): Hesaplanan C: 69.19, H: 6.72, N: 8.49. Bulunan C: 69.14, H: 6.70, N: 8.44.

2.2.4. 1-(4-vinilbenzil)-3-(2-etoksietil)benzimidazolyum klorür, 1d



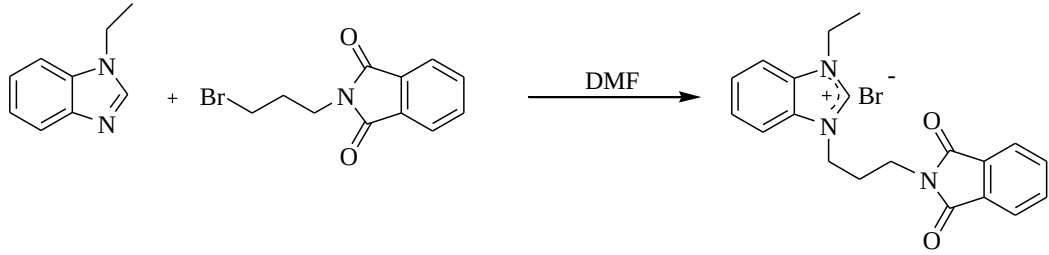
1d bileşiği, *N*-(2-etoksietil)benzimidazol (1 g / 5.05 mmol) ve 4-vinilbenzil klorür'ün (0.77 g / 5.05 mmol) etkileştirilmesiyle **1a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 83 (1,20 g), e.n.: 127-128 °C. % Element Analizi C₂₀H₂₄ClN₂O (343.87 g/mol): Hesaplanan C: 69.86, H: 7.03, N: 8.15. Bulunan C: 69.81, H: 7.05, N: 8.12.

2.2.5. 1-(*N*-propilftalimit)-3-metilbenzimidazolyum bromür, 2a



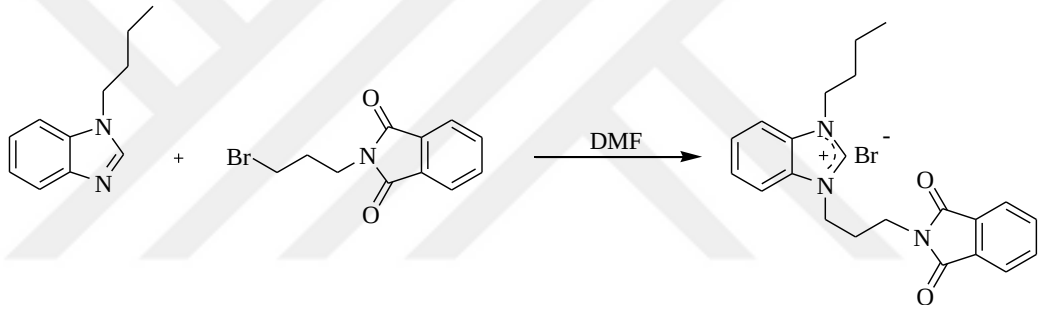
N-metilbenzimidazol (1 gr / 7.58 mmol) DMF'de çözüldü ve üzerine *N*-(3-bromopropil)ftalimit (2.03 g / 7.58 mmol) ilave edildi. Elde edilen çözelti 65 °C'de 1 gün, 75 °C'de de 1 gün karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan tepkime karışımı üzerine dietileter (20 ml) ilave edilerek oluşan tuz çöktürüldü ve filtreden süzülerek vakumda kurutuldu. Ürün etilalkol /dietileter karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 87 (2.60 g), e.n.: 236-237 °C. % Element Analizi C₁₉H₁₉BrN₃O₂ (401.28 g/mol): Hesaplanan C: 56.87, H: 4.77, N: 10.47. Bulunan C: 56.79, H: 4.82, N: 10.48.

2.2.6. 1-(*N*-propilftalimit)-3-etilbenzimidazolyum bromür, 2b



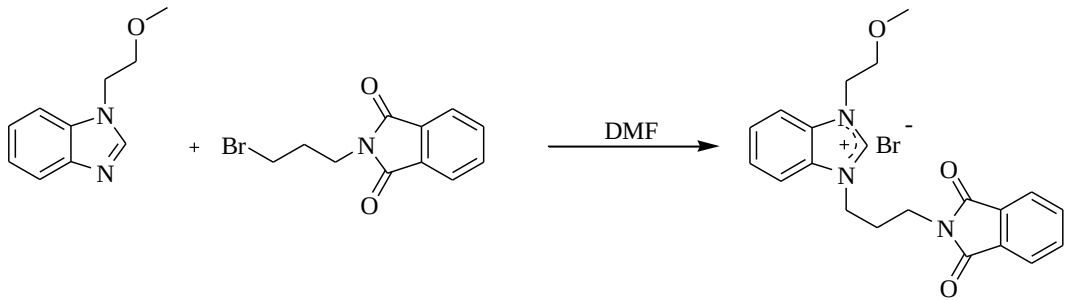
2b bileşiğı, *N*-etilbenzimidazol (1 g / 6.80 mmol) ve *N*-(3-bromopropilftalimit)'in (1.83 g / 6.80 mmol) etkileştirilmesiyle **2a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 87 (2.40 g), e.n.: 219-220 °C. % Element Analizi C₂₀H₂₁BrN₃O₂ (415.30 g/mol): Hesaplanan C: 57.84, H: 5.10, N: 10.12. Bulunan C: 57.80, H: 5.08, N: 10.15.

2.2.7. 1-(*N*-propilftalimit)-3-bütilbenzimidazolyum bromür, 2c



2c bileşiğı, *N*-bütilbenzimidazol (1 g / 5.74 mmol) ve *N*-(3-bromopropilftalimit)'in (1.54 g / 5.74 mmol) etkileştirilmesiyle **2a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 87 (1.70 g), e.n.: 166-167 °C. % Element Analizi C₂₂H₂₅BrN₃O₂ (443.36 g/mol): Hesaplanan C: 59.60, H: 5.68, N: 9.48. Bulunan C: 59.58, H: 5.70, N: 9.46.

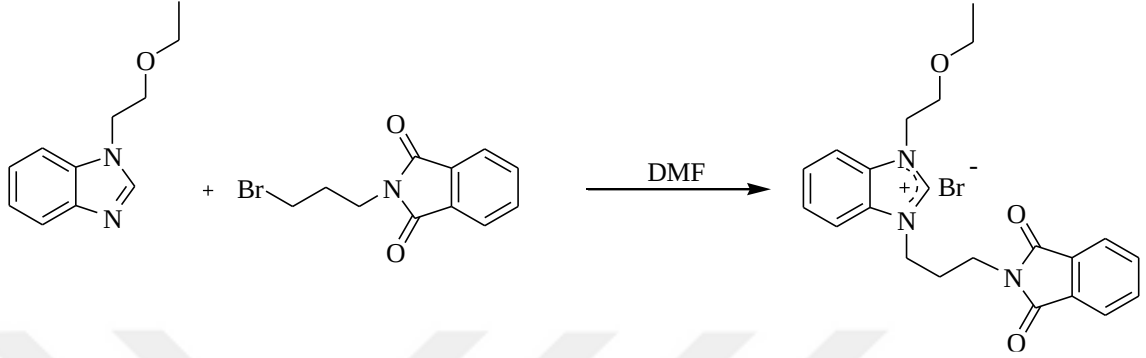
2.2.8. 1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-metoksietil)benzimidazolyum bromür, 2d



2d bileşiğı, *N*-(2-metoksietil)benzimidazol (1 g / 5.68 mmol) ve *N*-(3-bromopropilftalimit)'in (1.52 g / 5.68 mmol) etkileştirilmesiyle **2a** bileşiğine benzer

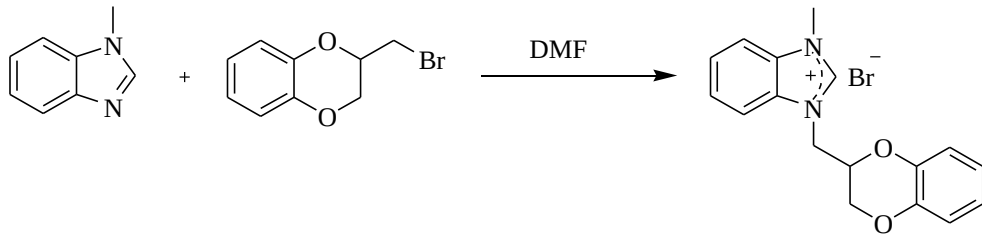
şekilde sentezlendi. Verim: % 87 (2.30 g), e.n.:269-270 °C. % Element Analizi $C_{21}H_{23}BrN_3O_2$ (445.33 g/mol): Hesaplanan C: 56.64, H: 5.21, N: 9.44. Bulunan C: 56.66, H: 5.18, N: 9.48.

2.2.9. 1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-etoksietil)benzimidazolyum bromür, 2e



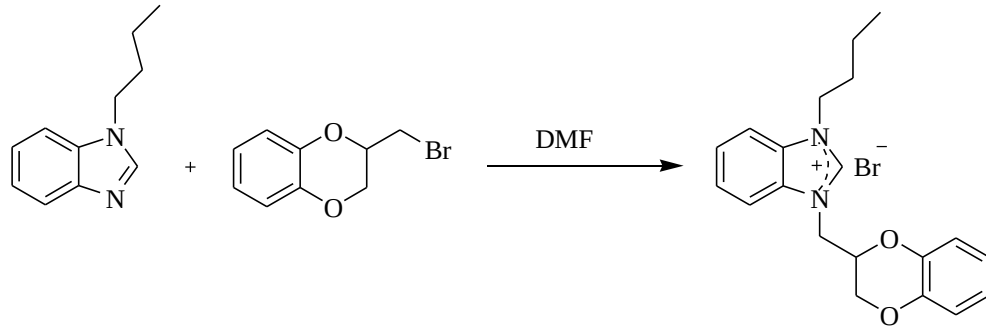
2e bileşiği, *N*-(2-etoksietil)benzimidazol (1 g / 5.05 mmol) ve *N*-(3-bromopropilftalimit)'in (1.35 g / 5.05 mmol) etkileştirilmesiyle **2a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 87 (2.20 g), e.n.: 236-237 °C. % Element Analizi $C_{22}H_{25}BrN_3O_2$ (459.36 g/mol): Hesaplanan C: 57.52, H: 5.49, N: 9.15. Bulunan C: 57.49, H: 5.45, N: 9.16.

2.2.10. 1-(1,4-benzodioksano-2-metil)-3-metilbenzimidazolyum bromür, 3a



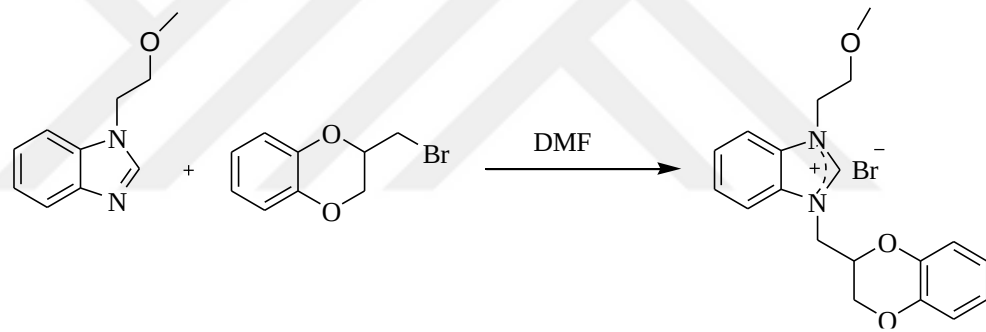
N-metil benzimidazol (1 gr / 7.58 mmol) DMF'de çözüldü ve üzerine 1,4-benzodioksano-2-metil bromür (1.74g / 7.58 mmol) ilave edildi. Elde edilen çözelti 65 °C'de 2 gün, 75 °C'de de 1 gün karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan tepkime karışımı üzerine dietileter (20 ml) ilave edilerek oluşan tuz çöktürüldü ve filtreden süzülerek vakumda kurutuldu. Ürün etil alkol / dietileter karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 86 (0.90 g), e.n.: 309-310 °C.% Element Analizi $C_{17}H_{18}N_2O_2Br$ (362.24 g/mol): Hesaplanan C: 56.37 H: 5.01, N: 7.73. Bulunan C:56.43; H: 4.98, N: 7.72.

2.2.11. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-bütilbenzimidazolyum bromür, 3b



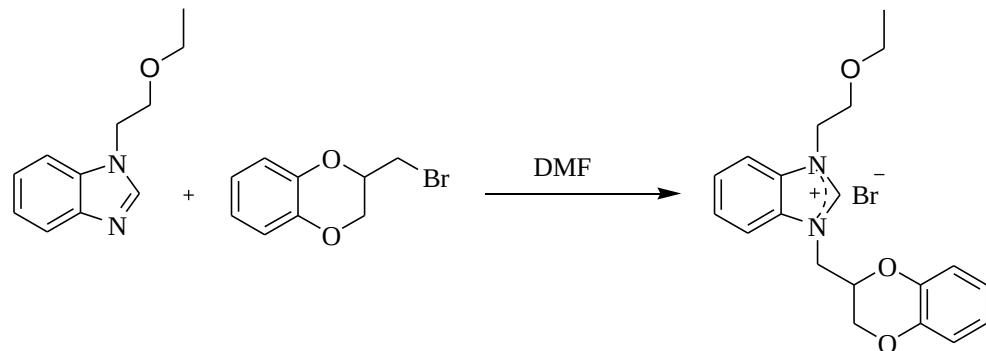
3b bileşiği, *N*-bütilbenzimidazol (1 g / 5.74 mmol) ve 1,4-benzodioksan-2-metil bromür'ün (1.32 g / 5.74 mmol) etkileştirilmesiyle **3a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 89 (1,10 g), e.n.: 287-288 °C. % Element Analizi C₂₀H₂₄N₂O₂Br (404.32 g/mol): Hesaplanan C:59.41; H: 5.98, N: 6.93. C: 59.56, H: 5.75, N: 6.95. Bulunan C: 59.44, H: 5.59, N: 6.89.

2.2.12. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metoksietil)benzimidazolyum bromür, 3c



3c bileşiği, *N*-(2-metoksietil)benzimidazol (1 g / 5.68 mmol) ve 1,4-benzodioksan-2-metil bromür'ün (1.30 g / 5.74 mmol) etkileştirilmesiyle **3a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 81 (1,10 g), e.n.: 167-168 °C. % Element Analizi C₁₉H₂₁N₂O₃Br (405.29 g/mol): Hesaplanan C:56.31; H, 5.22; N, 6.91. Bulunan C:56.25; H, 5.28; N, 6.92.

2.2.13. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-etoksietil)benzimidazolyum bromür, 3d

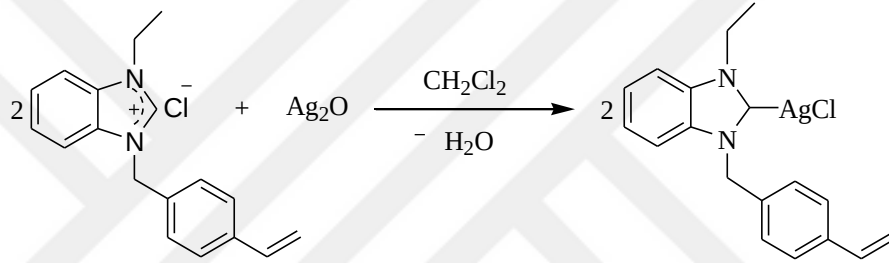


3d bileşiği, *N*-(2-etoksietil)benzimidazol (1 g / 5.05mmol) ve 1,4-benzodioksan-2-metil bromür'ün (1.16 / 5.05 mmol) etkileştirilmesiyle **3a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 86 (1,10 g), e.n.: 139-140 °C. % Element Analizi C₂₀H₂₃N₂O₃Br (419.31 g/mol): Hesaplanan C:57.29; H, 5.53; N, 6.68. Bulunan C:57.33; H, 5.48; N, 6.70.

2.3. Ag-NHC Komplekslerinin Sentezi, 4-6

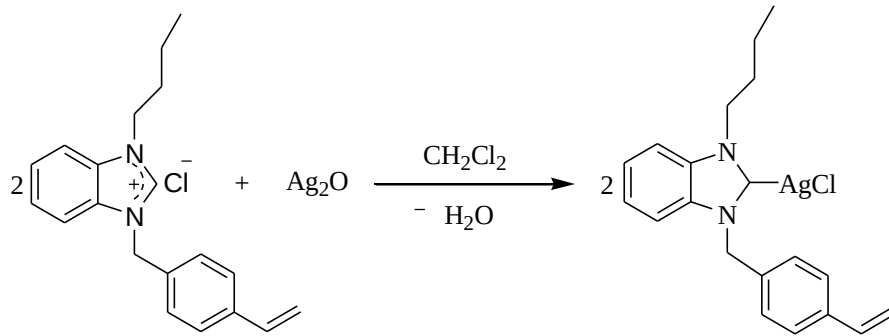
4-Vinilbenzil, *N*-propilftalimit ve 2-metil-1,4-benzodioksan gibi işlevsel grup içeren Ag-NHC kompleksleri, benzimidazolyum tuzlarının Ag₂O ile etkileştirilmesi sonucunda sentezlendi.

2.3.1. Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-etilbenzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 4a



1-(4-vinilbenzil)-3-etilbenzimidazolyum klorür (0,6 g / 2,00 mmol), Ag₂O (0.23 g / 0,99 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane), kurutulmuş diklorometanda (25 ml) 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden filtrelendi ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Oluşan ürün diklorometan / dietileter'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 85 (0,21 g), e.n.: 130-131 °C. % Element Analizi C₁₈H₁₉AgClN₂ (406.68 g/mol): Hesaplanan C: 53.16, H: 4.71, N: 6.89. Bulunan C: 53.12, H: 4.68, N: 6.90.

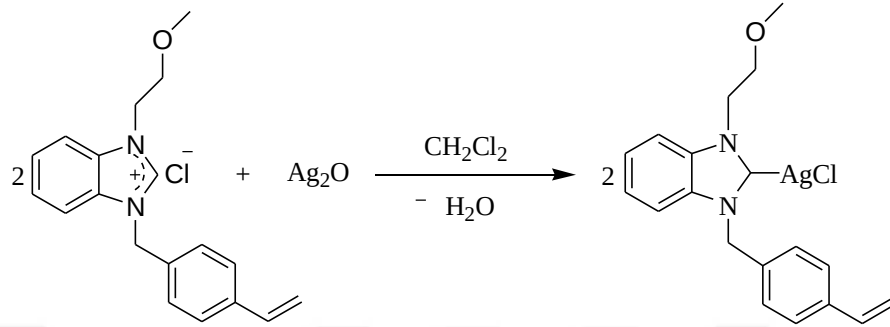
2.3.2. Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 4b



4b bileşiği; 1-(4-vinilbenzil)-3-bütilbenzimidazolyum klorür (0,6 g / 1,84 mmol) ve Ag₂O (0,17 g / 0,73 mmol) karışımından **4a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak

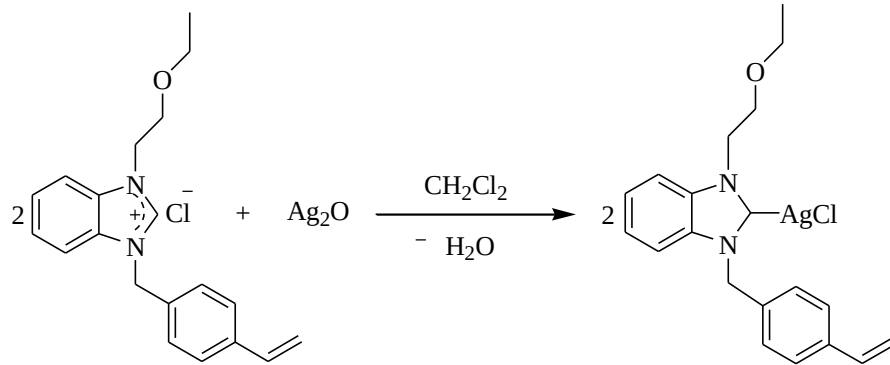
sentezlendi. Verim: % 75 (0.23 g), e.n.: 132-133 °C. % Element Analizi $C_{20}H_{23}AgClN_2$ (434.73 g/mol): Hesaplanan C: 55.26, H: 5.33, N: 6.44. Bulunan C: 55.20, H: 5.35, N: 6.41.

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



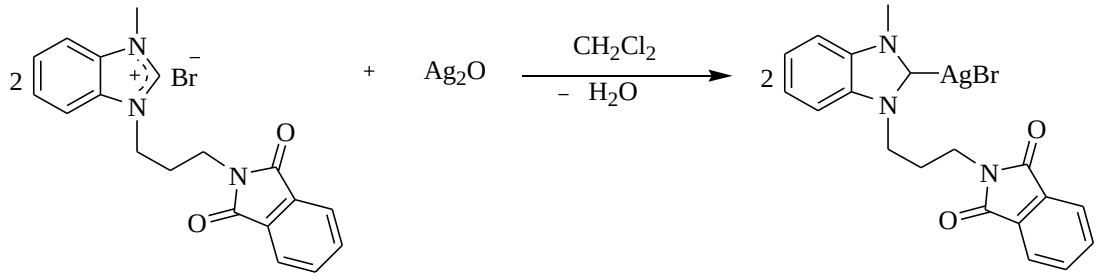
4c bileşiği; 1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metoksietil)benzimidazolyum klorür (0,5 g / 1,52 mmol), Ag_2O (0,18 g / 0,78 mmol) karışımından **4a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 75 (0.22 g), e.n.: 133-134 °C. % Element Analizi $C_{19}H_{21}AgClN_2O$ (436.70 g/mol): Hesaplanan C: 52.26, H: 4.85, N: 6.41. Bulunan C: 52.28, H: 4.80, N: 6.44

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



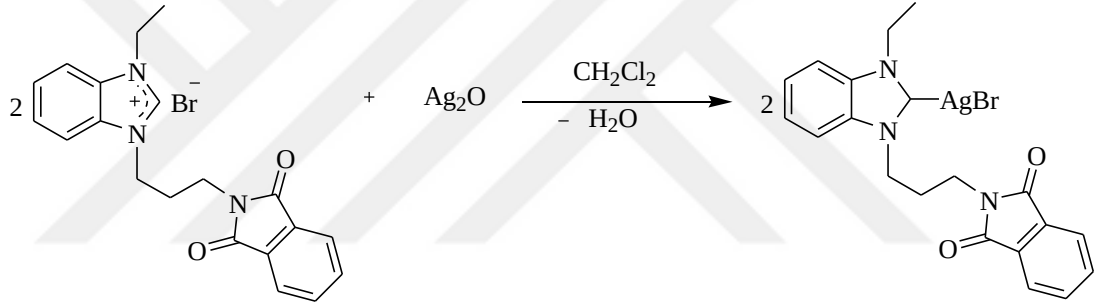
4d bileşiği; 1-(4-vinilbenzil)-3-(2-etoksietil)benzimidazolyum klorür (0,6 g / 1,71 mmol), Ag_2O (0,20 g / 0,86 mmol) karışımından **4a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 75 (0.25 g), e.n.:148-149 °C. % Element Analizi $C_{20}H_{23}AgClN_2O$ (450.73 g/mol): Hesaplanan C: 53.29, H: 5.14, N: 6.22. Bulunan C: 53.32, H: 5.11, N: 6.18.

2.3.5. Bromo[1,3-(*N*-propilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 5a



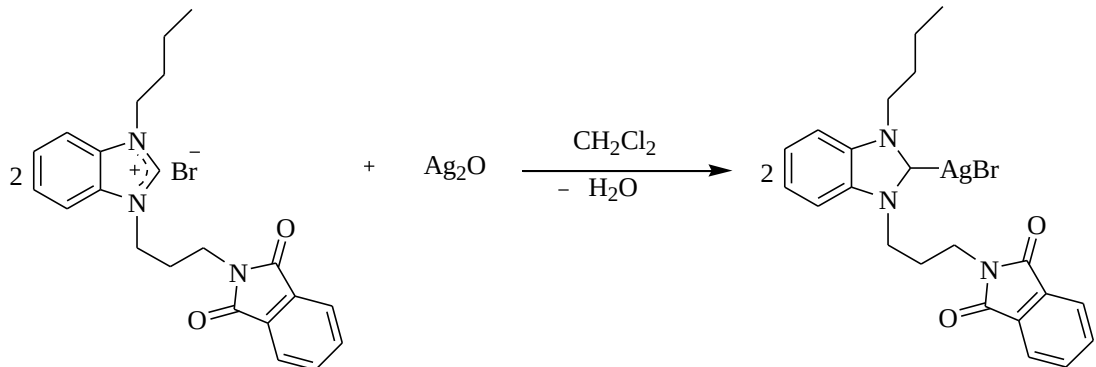
1-(*N*-propilftalimit)-3-metilbenzimidazolyum bromür (0,6 g / 1,50 mmol), Ag₂O (0,17 g / 0,73 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane), kurutulmuş diklorometanda (25 ml) 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden filtrelendi ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Oluşan ürün diklorometan / dietileter'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 75 (0,22 g), e.n.: 103-104 °C. % Element Analizi C₁₉H₁₈AgBrN₃O₂ (508.14 g/mol): Hesaplanan C: 44.91, H: 3.57, N: 8.27. Bulunan C: 44.93, H: 3.54, N: 8.30.

2.3.6. Bromo[1,3-(*N*-propilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 5b



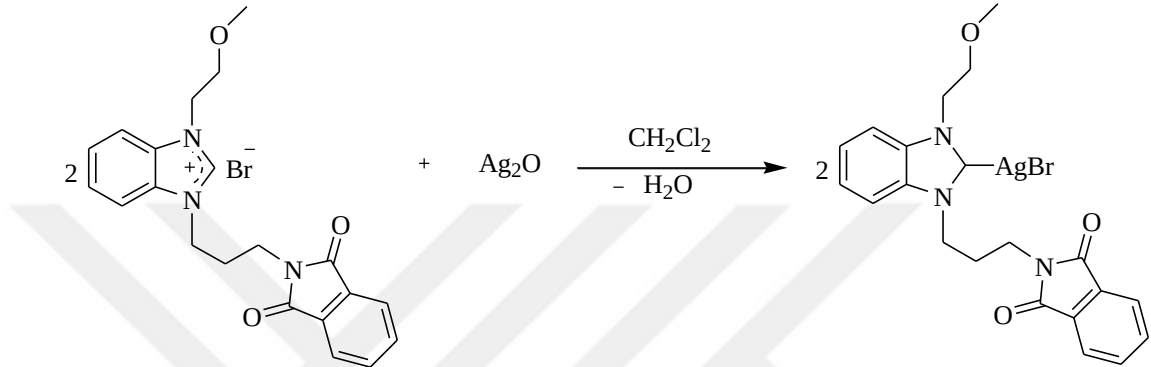
5b bileşiği; 1-(*N*-propilftalimit)-3-etilbenzimidazolyum bromür (0,6 g / 1,14 mmol), Ag₂O (0,17 g / 0,73 mmol) karışımından **5a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 75 (0,21 g), e.n.: 117-118 °C. % Element Analizi C₂₀H₂₀AgBrN₃O₂ (519.98 g/mol): Hesaplanan C: 46.00, H: 3.86, N: 8.05. Bulunan C: 45.98, H: 3.87, N: 8.01.

2.3.7. Bromo[1,3-(*N*-propilftalimit)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 5c



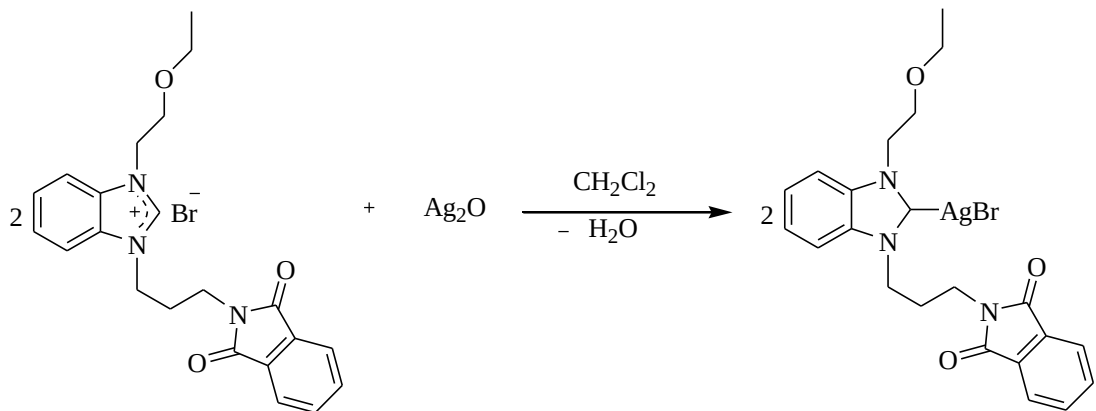
5c bileşiği; 1-(*N*-propilftalimit)-3-bütilbenzimidazolyum bromür (0,5 g / 1,13 mmol), Ag₂O (0,17 g / 0,73 mmol) karışımından **5a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 75 (0.20 g), e.n.: 125-126 °C. % Element Analizi C₂₂H₂₄AgBrN₃O₂ (550.22 g/mol): Hesaplanan C: 48.02, H: 4.40, N: 7.64. Bulunan C: 48.05, H: 4.37, N: 7.60.

2.3.8. Bromo[1,3-(*N*-propilftalimit)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden] gümüş (I), **5d**



5d bileşiği; 1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-metoksietil)benzimidazolyum bromür (0,6 g / 1,35 mmol), Ag₂O (0,16 g / 0,69 mmol) karışımından **5a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 75 (0.20 g), e.n.: 84-85 °C. % Element Analizi C₂₁H₂₂AgBrN₃O₃ (552.19 g/mol): Hesaplanan C: 45.68, H: 4.02, N: 7.61. Bulunan C: 45.71, H: 4.05, N: 7.58.

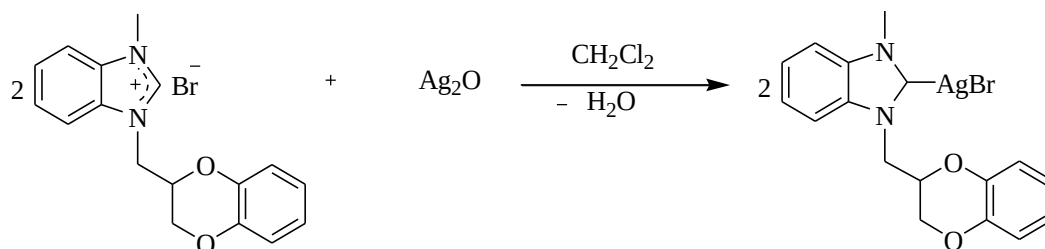
2.3.9. Bromo[1,3-(*N*-propilftalimit)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden] gümüş (I), **5e**



5e bileşiği; 1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-etoksietil)benzimidazolyum bromür (0,5 g / 1,07 mmol), Ag₂O (0,16 g / 0,69 mmol) karışımından **5a** bileşiği ile aynı yöntem

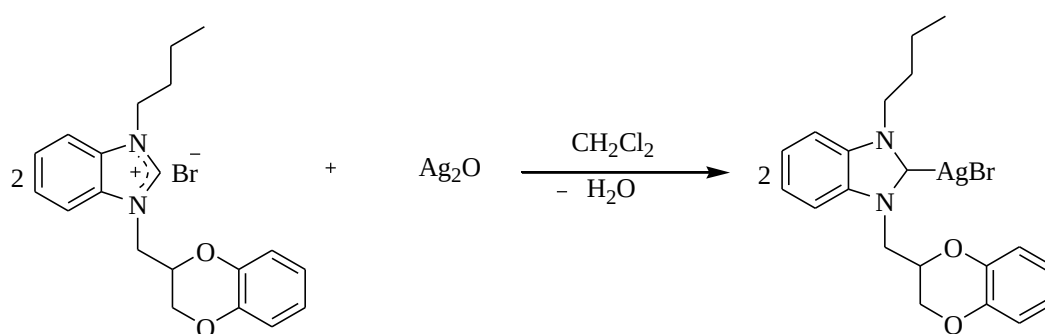
kullanılarak sentezlendi. Verim: % 75 (0.30 g), e.n.: 107-108 °C. % Element Analizi $C_{21}H_{23}AgBrN_3O_3$ (553.20 g/mol): Hesaplanan C: 45.59, H: 4.19, N: 7.60. Bulunan C: 45.62, H: 4.15, N: 7.61.

2.3.10. Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-metilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 6a



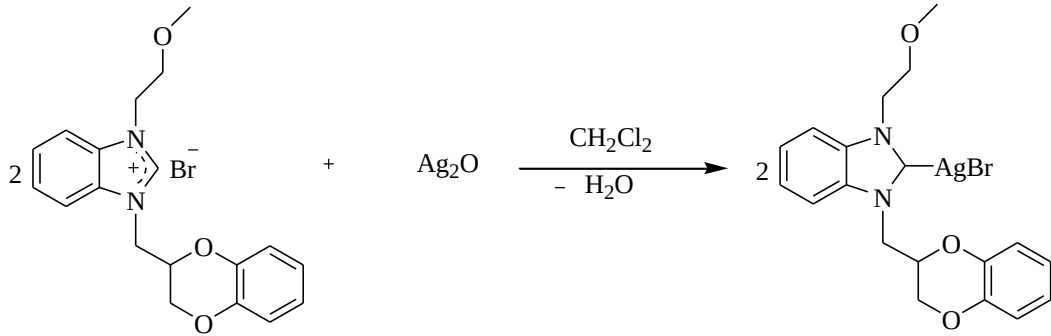
1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-metilbenzimidazolyum bromür (0,5 g / 1,38 mmol), Ag_2O (0,16 g / 0,64 mmol) ve moleküler elek (2-4 tane), kurutulmuş diklorometanda (25 ml) bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzülerek çözücü vakumla uzaklaştırıldı ve oluşan ürün DCM / Et_2O 'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 80 (0,21 g), e.n.: 198-199 °C. % Element Analizi $C_{17}H_{17}AgBrN_2O_2$ (469.10 g/mol): Hesaplanan C: 43.53, H: 3.65, N: 5.97. Bulunan C: 43.41, H: 3.67, N: 6.01.

2.3.11. Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 6b



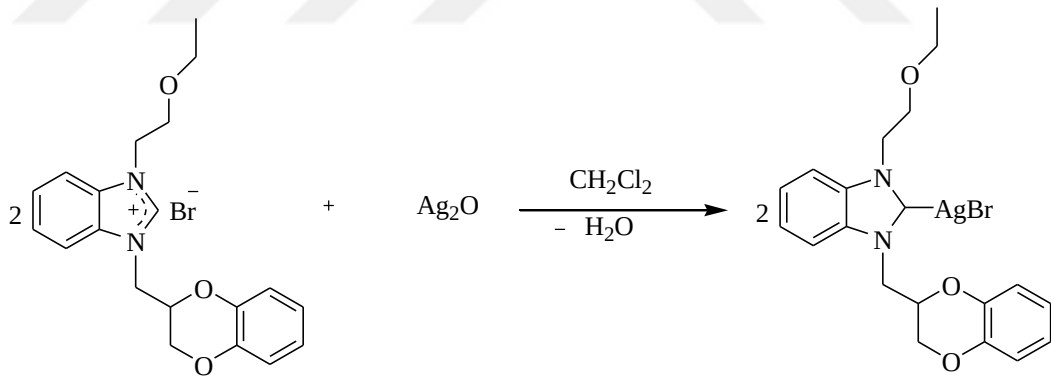
6b bileşiği; 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-bütilbenzimidazolyum klorür (0,6 g / 1,49 mmol), Ag_2O (0,17 g / 0,73 mmol) karışımından **6a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 80 (0,26 g), e.n.: 211-212 °C. % Element Analizi $C_{20}H_{23}AgBrN_2O_2$ (511.18 g/mol): Hesaplanan C: 46.99, H: 4.54, N: 5.58. Bulunan C: 47.01, H: 4.53, N: 5.56.

2.3.12. Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 6c



6c bileşiği; 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metoksietil)benzimidazolyum klorür (0,6 g / 1,48 mmol), Ag₂O (0,17 g / 0,73 mmol) karışımından **6a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 80 (0,31 g), e.n.: 185-186 °C. % Element Analizi C₁₉H₂₁AgClN₂O₃ (513.15 g/mol): Hesaplanan C: 44.47, H: 4.12, N: 5.46. Bulunan C: 44.49, H: 4.14, N: 5.48.

2.3.13. Bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden] gümüş (I), 6d

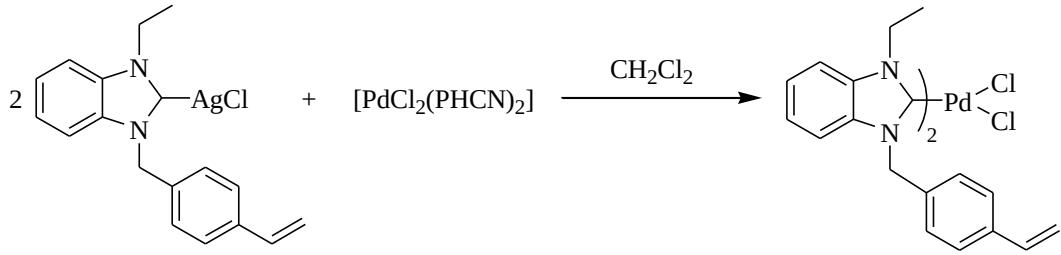


6d bileşiği; 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-etoksietil)benzimidazolyum klorür (0,6 g / 1,41 mmol), Ag₂O (0,17g / 0,73 mmol) karışımından 6a bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 80 (0,23 g), e.n.: 114-115 °C. % Element Analizi C₂₀H₂₃AgBrN₂O₃ (527.18 g/mol): Hesaplanan C: 55.57, H: 4.40, N: 5.31. Bulunan C: 55.56, H: 4.39, N: 5.35.

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

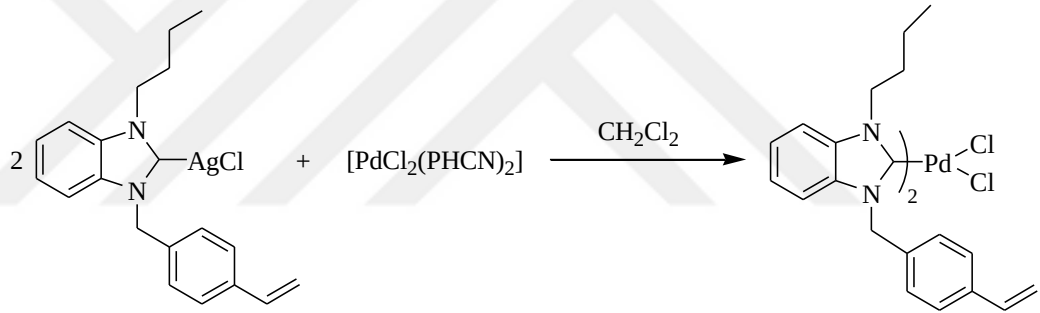
NHC-Pd kompleksleri NHC-Ag komplekslerinden transmetalasyon yöntemi ile sentezlendi.

2.4.1. Diklorobis[1-(4-vinilbenzil)-3-etilbenzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 7a



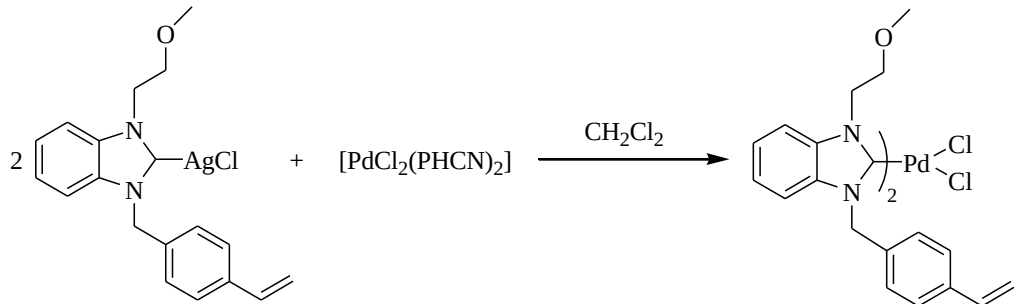
Kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-etilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I) (0,20 g / 0,49 mmol) ve $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0,09 g / 0,23 mmol) diklorometanda (20 ml) 3 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Gümüş klorür, selit üzerinden süzülerek uzaklaştırıldı. Daha sonra diklorometanın fazlası vakumda uzaklaştırılıp diklorometan / dietileter'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 85 (0,75 g). % Element Analizi $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{PdCl}_2$ (704.04 g/mol): Hesaplanan C: 49.06, H: 4.35, N: 6.36. Bulunan C: 49.05, H: 4.37, N: 8.6.37.

2.4.2. Diklorobis[1-(4-vinilbenzil)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 7b



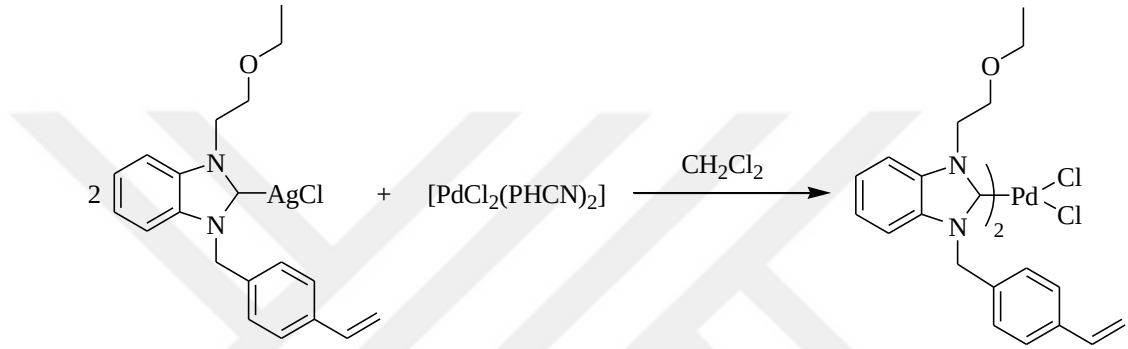
7b bileşiği; kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I) (0,20 g / 0,46 mmol) ve $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0,09 g / 0,23 mmol) diklorometanda (20 ml) **7a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 85 (0,85 g). % Element Analizi $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{PdCl}_2$ (760.15 g/mol): Hesaplanan C: 51.25, H: 4.95, N: 5.98. Bulunan C: 51.28, H: 4.91, N: 5.99.

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



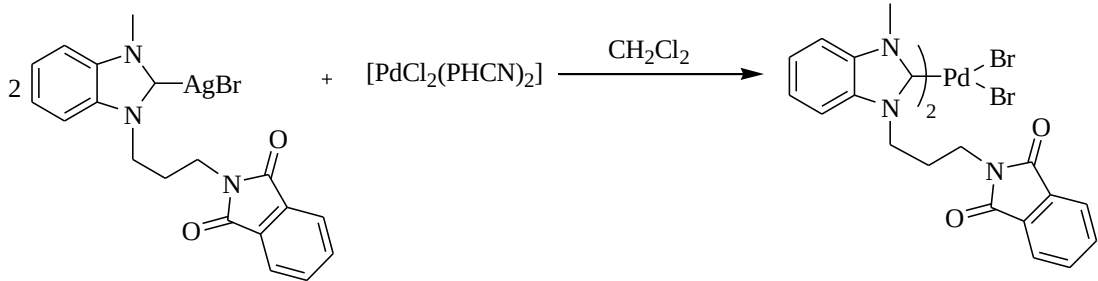
7c bileşiği; kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden] gümüş (I) (0,20 g / 0,46 mmol) ve $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0,09 g / 0,23 mmol) diklorometanda (20 ml) **7a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 85 (0,56 g). % Element Analizi $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2\text{PdCl}_2$ (764.09 g/mol): Hesaplanan C: 48.48, H: 4.50, N: 5.95. Bulunan C: 48.50, H: 4.46, N: 5.97.

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



7d bileşiği; kloro[1-(4-vinilbenzil)-3-etoksietilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I) (0,20 g / 0,44 mmol) ve $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0,09 g / 0,23 mmol) diklorometanda (20 ml) **7a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 85 (0,85 g). % Element Analizi $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2\text{PdCl}_2$ (792.14): Hesaplanan C: 49.56, H: 4.78, N: 5.78. Bulunan C: 49.55, H: 4.80, N: 5.76.

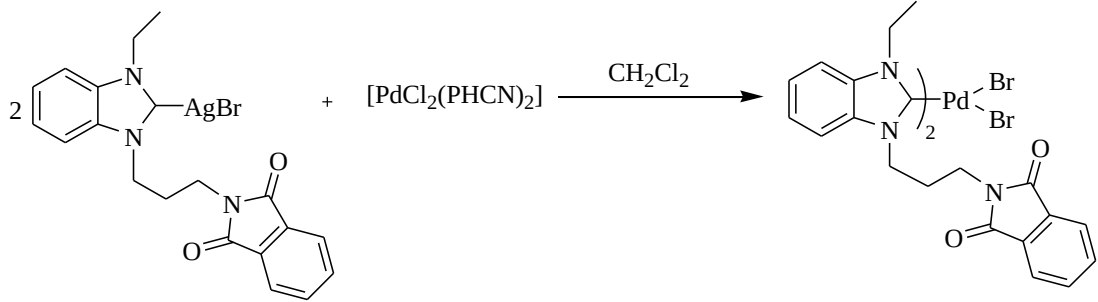
2.4.5. Dibromobis[1-(*N*-propilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden] palladyum (II), **8a**



Bromo [1-(*N*-propilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I) (0,19 g / 0,37 mmol) ve $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0,07 g / 0,18 mmol) diklorometanda (20 ml) 3 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Gümüş klorür, selit üzerinden süzülerek uzaklaştırıldı. Daha sonra diklorometanın fazlası vakumda uzaklaştırılıp diklorometan / dietileter'de (1/2)

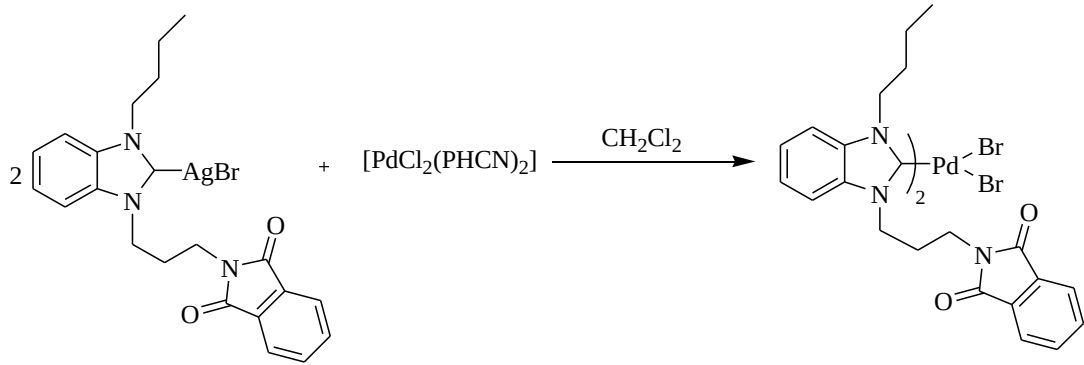
kristallendirildi. Verim: % 98 (0,24 g). % Element Analizi $C_{38}H_{36}N_6O_4PdBr_2$ (906.96 g/mol): Hesaplanan C: 33.43, H: 2.74, N: 7.61. Bulunan C: 33.40, H: 2.70, N: 7.63.

2.4.6. Dibromobis[1-(*N*-propilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden] palladyum (II), **8b**



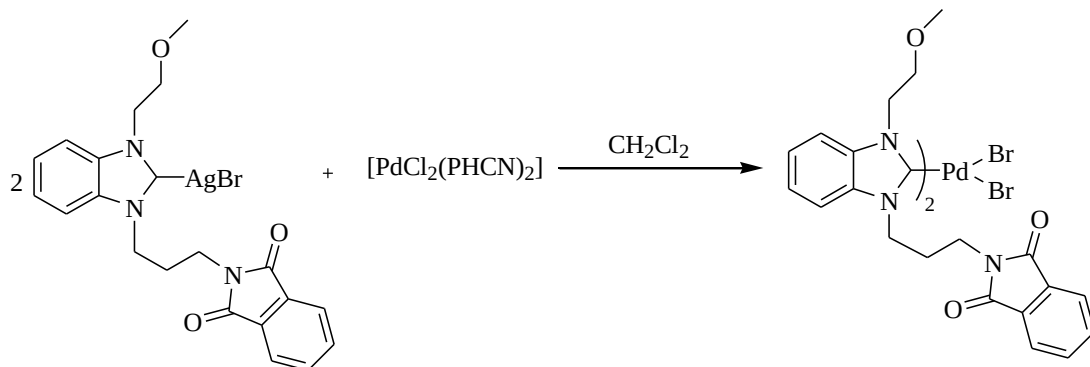
8b bileşiği; bromo [1-(*N*-propilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I) (0,37g / 0,89 mmol) ve $PdCl_2(PhCN)_2$ (0,1 g / 0,44 mmol) diklorometanda (20 ml) **8a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 60 (0,12 g). % Element Analizi $C_{40}H_{40}N_6O_4PdBr_2$ (935.01 g/mol): Hesaplanan C: 39.99, H: 3.36, N: 7.00. Bulunan C: 40.01, H: 3.33, N: 7.02.

2.4.7. Dibromobis[1-(*N*-propilftalimit)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] palladyum (II), **8c**



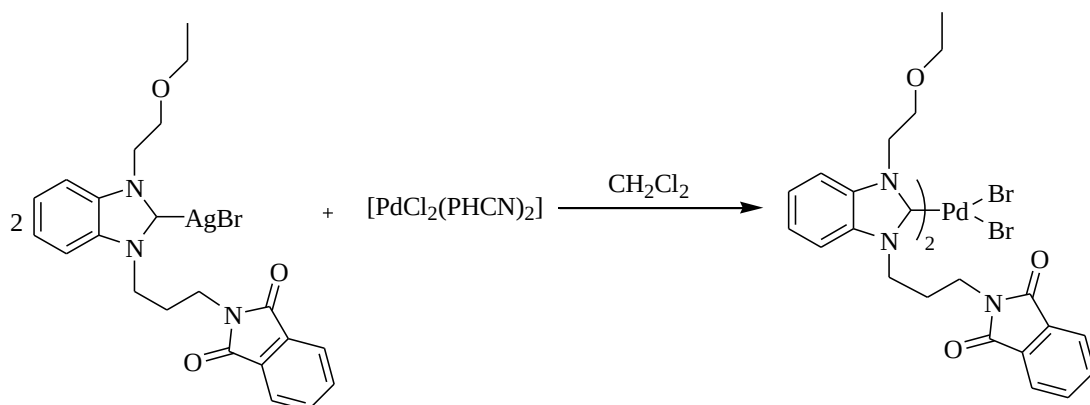
8c bileşiği; bromo [1-(*N*-propilftalimit)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I) (0,19 g / 0,35 mmol) ve $PdCl_2(PhCN)_2$ (0,07 g / 0,18 mmol) diklorometanda (20 ml) **8a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 86 (0,19 g), e.n.: 180 °C bozundu. % Element Analizi $C_{44}H_{48}N_6O_4PdBr_2$ (991.12 g/mol): Hesaplanan C: 42.03, H: 3.85, N: 6.68. Bulunan C: 42.00, H: 3.88, N: 6.67.

2.4.8. Dibromobis[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 8d



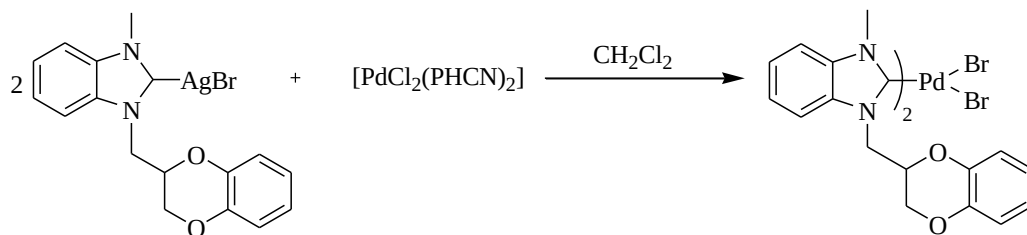
8d bileşiği; bromo [1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden] gümüş (I) (0,20 g / 0,36 mmol) ve PdCl₂(PhCN)₂ (0,07 g / 0,18 mmol) diklorometanda (20 ml) **8a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 75 (0,15 g). % Element Analizi C₄₂H₄₄N₆O₆PdBr₂ (995.06 g/mol): Hesaplanan C: 39.99, H: 3.52, N: 6.66. Bulunan C: 39.96, H: 3.54, N: 6.65.

2.4.9. Dibromobis[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 8e



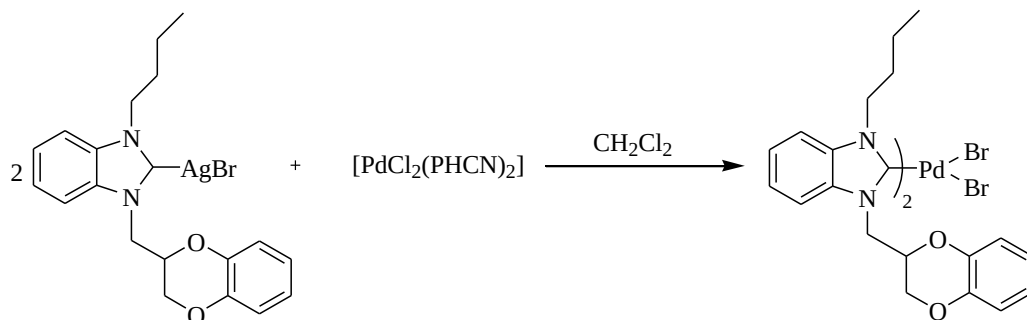
8e bileşiği; bromo [1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden] gümüş (I) (0,20 g / 0,35 mmol) ve PdCl₂(PhCN)₂ (0,07 g / 0,18 mmol) diklorometanda (20 ml) **8a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 65 (0,15 g). % Element Analizi C₄₄H₄₈N₆O₆PdBr₂ (1023.12 g/mol): Hesaplanan C: 40.99, H: 3.75, N: 6.52. Bulunan C: 41.00, H: 3.73, N: 6.50.

2.4.10. Dibromobis[1-(1,4-benzodioksano-2-metil)-3-metilbenzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 9a



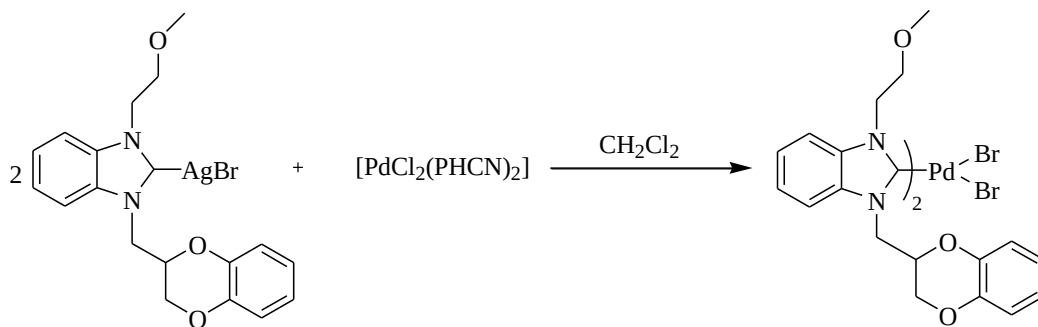
Bromo [1-(2-metil-1,4-benzodioksano)-3-metilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I) (0,20 g; 0,43 mmol) ve $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0,08 g; 0,21 mmol) diklorometanda (20 ml) 3 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Gümüş klorür, selit üzerinden süzülerek uzaklaştırıldı. Daha sonra diklorometanın fazlası vakumda uzaklaştırılıp diklorometan / dietileter'de (1/2) kristallendirildi. Verim: % 95 (0,22 g). % Element Analizi $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4\text{PdBr}_2$ (828.89 g/mol): Hesaplanan C: 37.29, H: 3.13, N: 5.12. Bulunan C: 37.31, H: 3.15, N: 5.09.

2.4.11. Dibromobis[1-(1,4-benzodioksano-2-metil)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 9b



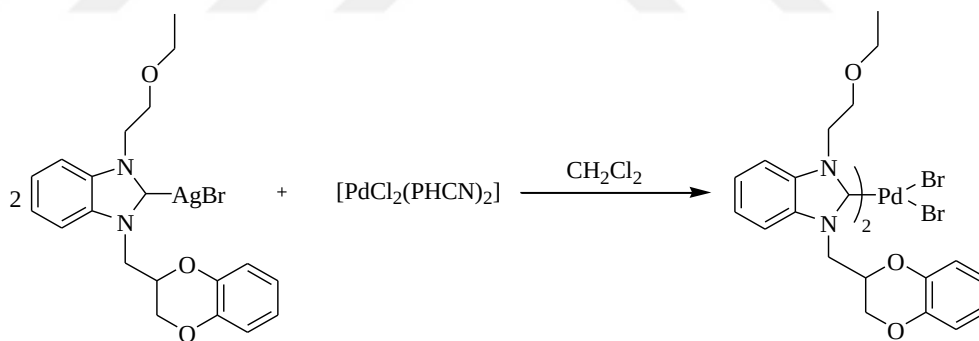
9b bileşiği; bromo [1-(2-metil-1,4-benzodioksano)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I) (0,3 g; 0,93 mmol) ve $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0,1 g; 0,45 mmol) diklorometanda (20 ml) **9a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 72 (0,18 g). % Element Analizi $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_4\text{PdBr}_2$ (913.05 g/mol): Hesaplanan C: 40.74, H: 4.93, N: 4.75. Bulunan C: 40.76, H: 4.92, N: 4.73.

2.4.12. Dibromobis[1-(1,4-benzodioksano-2-metil)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 9c



9c bileşiği; bromo[1-(2-metil-1,4-benzodioksano)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden] gümüş (I) (0,20 g; 0,39 mmol) ve $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0,08 g; 0,21 mmol) diklorometanda (20 ml) **9a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 48 (0,11 g). % Element Analizi $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_6\text{PdBr}_2$ (916.99 g/mol): Hesaplanan C: 38.57, H: 3.58, N: 4.74. Bulunan C: 38.58, H: 3.55, N: 4.76.

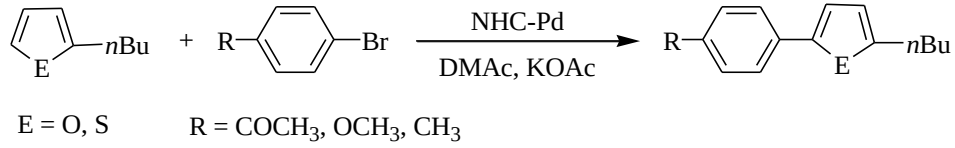
2.4.13. Dibromobis[1-(1,4-benzodioksano-2-metil)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 9d



9d bileşiği; bromo [1-(2-metil-1,4-benzodioksano)-3-etoksietilbenzimidazol-2-iliden] gümüş (I) (0,20 g; 0,38 mmol) ve $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0,07 g; 0,18 mmol) diklorometanda (20 ml) **9a** bileşiği ile aynı yöntem kullanılarak sentezlendi. Verim: % 65 (0,15 g). Element Analizi $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_6\text{PdBr}_2$ (945.04 g/mol): Hesaplanan C: 39.66, H: 3.83, N: 4.63. Bulunan C: 39.69, H: 3.80, N: 4.61.

2.5. Katalitik Tepkimeler

2.5.1 Arilasyon Eşleşmesi Tepkimesi



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

2.5.2. Karben Öncüllerinin (LHX) ve Gümüş(I)-NHC Komplekslerinin Antimikrobiyal Aktiviteleri

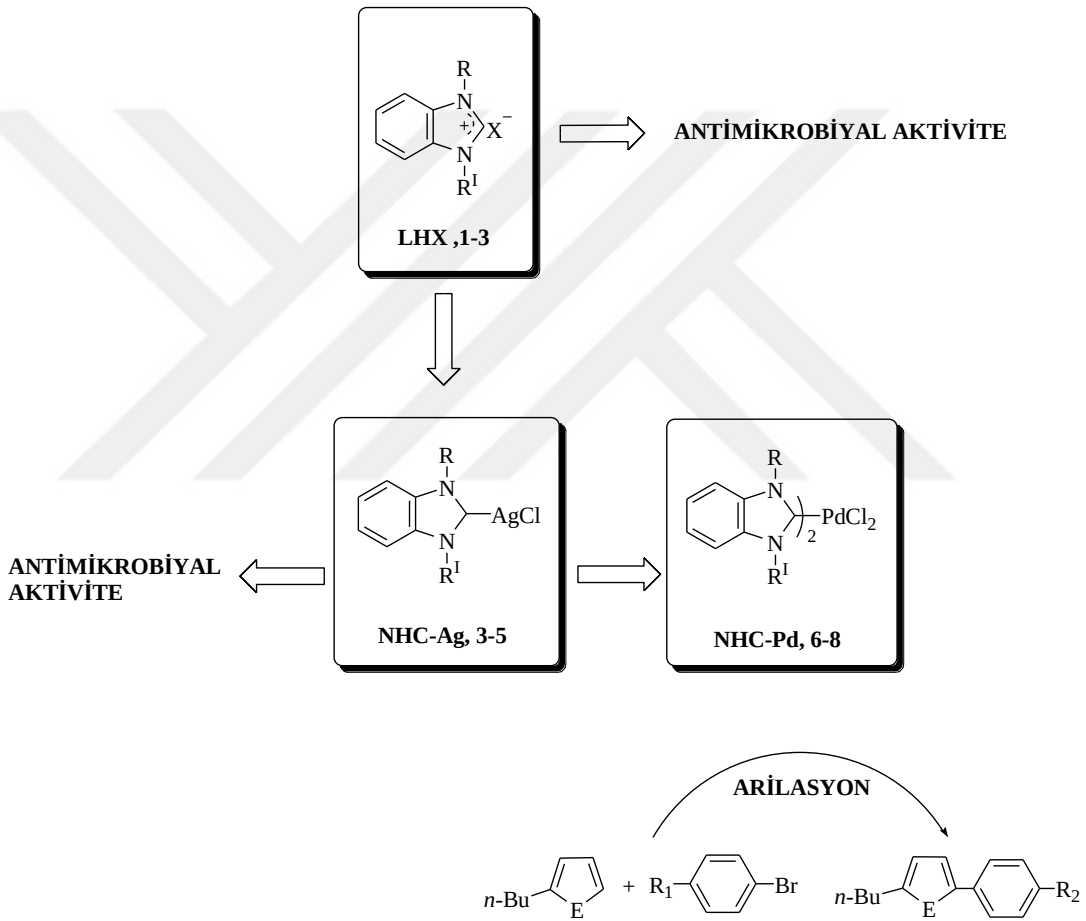
On bakteri ve bir mayadan oluşan on bir mikroorganizma test organizmaları olarak kullanıldı. *Aeromonas hydrophila* (ATCC 7965), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Klebsiella pneumoniae* (FMC 5), *Proteus mirabilis* (BC 3624), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Salmonella typhimurium* (NRRLE 4463), *Yersinia enterocolitica* (ATCC 1501), *Bacillus cereus* (FMC 19), *Listeria monocytogenes* (1/2B), *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213) ve *Candida albicans* (ATCC 1223). Bileşiklerin antibikrobiyal aktiviteleri agar-well difüzyon metodu kullanılarak in vitro elde edilmiştir. Bileşiklerin stok solüsyonları (10 mg / ml⁻¹) dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde çözülürerek hazırlandı. Tüm örnekler 0.2 mm membran filtreden sterilize edildi. *Y. enterocolitica* ve *C. albicans*, oda sıcaklığında (25 ° C) 18 saat süre ile besleyici et suyu ve malt ekstraktında yetiştirildi. Diğer Bakteriler, besin suyu içinde 35 ° C'de 18 saat boyunca yetiştirildi ve daha sonra süspansiyonlar 0.5 Mc Farland standart bulanıklık derecesine ayarlandı. Her mikroorganizmanın 250 mikro litresi (250 ml) 25 ml steril Mueller Hinton içeren bir şişeye ilave edildi. Agar veya malt özü agarı 45 ° C'de yıkandı ve Petri kaplarına döküldü (9 cm çap). Ardından agarların 1 saat boyunca 4 °C'de katılaşması sağlandı. Agarlara steril mantar deliciler kullanılarak delikler yapılmıştır (Ø=6 mm). Bileşiklerin (50 ml) çözeltileri, Delikler ve DMSO bir kontrol olarak kullanıldı. *C. albicans* ve *Y. Enterokolitika*, oda sıcaklığında ters pozisyonda 14-24 saat inkübe edildi. Diğer mikroorganizmalar, 35 °C'de 18-24 saat

inkübe edildi. Periyot sonunda, ortam üzerinde oluşan inhibisyon bölgeleri milimetre cinsinden ölçülmüştür. Tetracycline (10 mg / ml) (Sigma T3258-56) ve natamycin (30 mg / ml) (Delvolid DMS) standart antibiyotikleri olumlu kontroller olarak kullanıldı.



3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

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



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

Yukarda belirtilen nedenlerden dolayı, bu çalışmada 4-Vinilbenzil, *N*-propilftalimit ve 2-metil-benzodioksan gibi sübstitüentler içeren benzimidazolium tuzları (LHX, karben öncülü ligandlar), NHC-Ag ve NHC-Pd kompleksleri sentezlendi. Yeni ligandların NHC komplekslerinin yapısal özelliklerinde önemli değişikliklere yol açabileceği düşünülmüştür (Şema 3.1).

Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar beş başlık altında özetlenebilir:

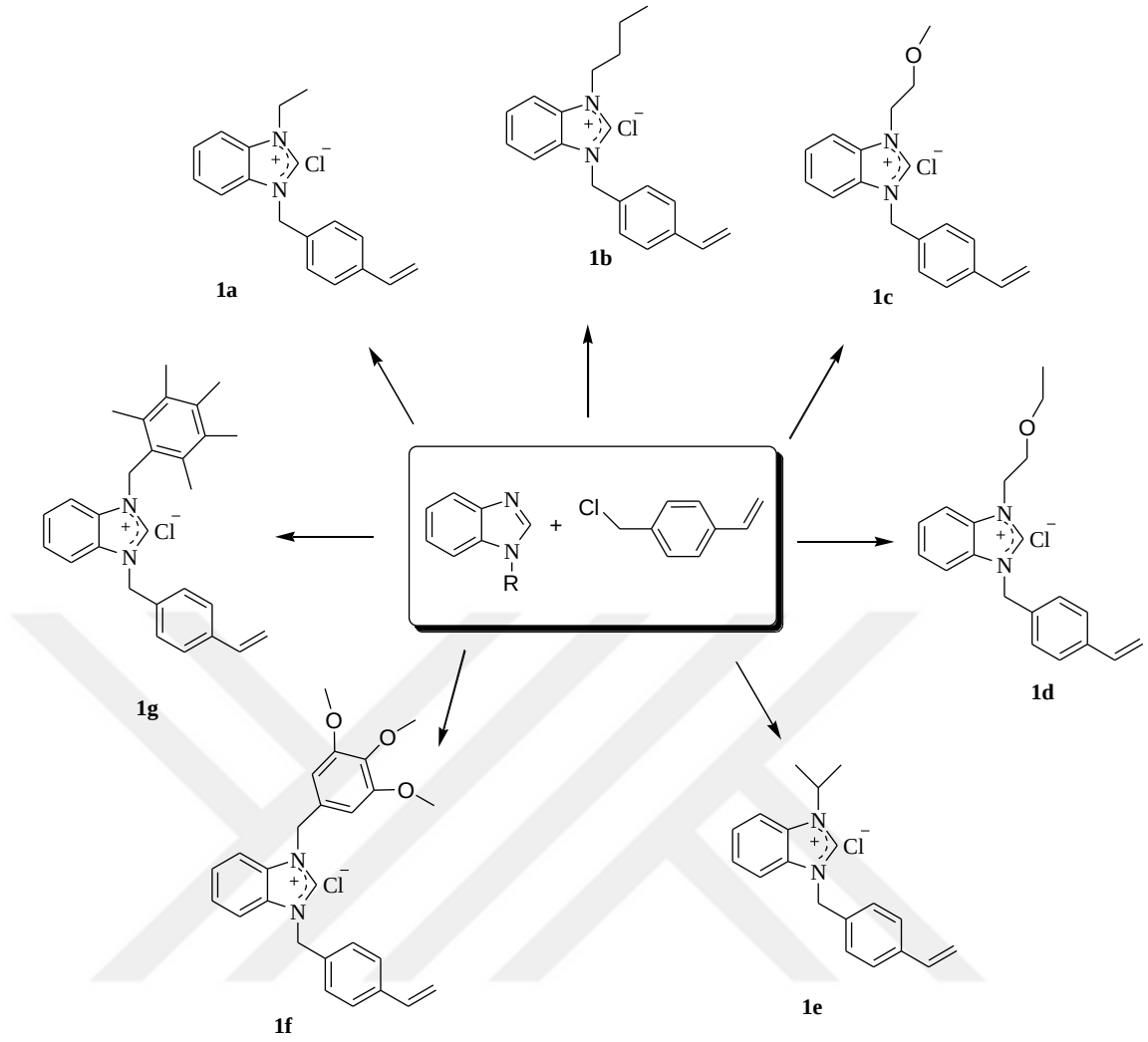
- i) 4-Vinilbenzil, *N*-propilftalimit ve 2-metil-benzodioksan gibi sübstitüent içeren benzimidazolyum tuzları sentezi.
- ii) Sentezlenen karben öncüllerinden Ag-NHC komplekslerinin hazırlanması.
- iii) Sentezlenen Ag-NHC kompleksleri transfer belirteci olarak kullanılarak Pd-NHC komplekslerinin sentezi.
- iv) Pd-NHC komplekslerinin arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi.
- v) Benzimidazolyum tuzlarının ve Ag-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi.

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

Çeşitli organik prosesler için sentezlenen azolyum tuzların önemi son yıllarda giderek artmaktadır. Bu tuzların sentez kolaylığı, hava ve neme karşı kararlı oluşu, katalitik aktivite üzerine etki edebilecek seçicilik ve elektronik özelliklerinin değiştirilebilmesi, sterik etkilerinin arttırılabilmesi gibi özellikleri nedeniyle son derece ilgi çekici konumdadır. Bu nedenlerden dolayı çalışmada, 4-vinilbenzil, *N*-propilftalimit ve 2-metilbenzodioksan gibi sübstitüentler içeren benzimidazolyum tuzları, kuarternizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir.

3.1.1. 4-vinilbenzil sübstitüentli benzimidazolyum tuzlarının sentezi ve spektroskopik özellikleri, 1a-g

1-alkil benzimidazol ile 4-vinilbenzil klorür etkileştirilerek 4-vinilbenzil sübstitüentli benzimidazolyum tuzları elde edildi. Sentezlenen bu tuzların yapıları ¹H NMR, ¹³C NMR ile aydınlatıldı.



Şema 3.2. 4-vinilbenzil sübstitüentli benzimidazolyum tuzlarının (**1a-g**) sentezi.

1 tuzlarına ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri:

3.1.1.1. 1-(4-vinilbenzil)-3-etilbenzimidazolyum klorürün spektroskopik özellikleri,

1a

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 1.59 (t, 3H, CH_2CH_3 , J : 7.2 Hz); 4.57 (m, 2H, CH_2CH_3); 5.28 (d, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$, J : 10.2 Hz); 5.85 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 5.88 (d, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$, J : 17.7 Hz); 6.73 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 7.52–8.13 (m, 8H, Ar- H); 10.46 (s, 1H, 2-CH).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 14.6 ve 42.6 (CH_2CH_3); 49.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 114.3, 114.6, 115.5, 126.9, 127.1, 129.2, 131.6, 134.0, 134.1, 136.4, 137.9 ve 141.5 (Ar-C ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 142.8 (2-CH).

3.1.1.2. 1-(4-vinilbenzil)-3-bütülbenzimidazolyum klorürün spektroskopik özellikleri, 1b

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.94 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, J : 7.2 Hz); 1.35 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.93 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 4.55 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, J : 7.2 Hz); 5.28 (d, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, J : 11.1 Hz); 5.82 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.85 (d, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, J : 19.8 Hz); 6.71 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.38-7.99 (m, 8H, Ar-H); 10.35 (2-CH).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.9, 19.6, 30.9 ve 47.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 50.1 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.4, 115.7, 127.1, 129.2, 131.3, 131.8, 134.0, 136.4 ve 137.9 (Ar-Cve- $\text{CH}=\text{CH}_2$); 143.0 (2-CH).

3.1.1.3. 1-(4-vinilbenzil)-3-(2-metoksietil)benzimidazolyum klorürün spektroskopik özellikleri, 1c

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.52 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 3.81 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, J : 4.8 Hz); 4.75 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, J : 4.8 Hz); 5.29 (d, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, J : 10.8 Hz); 5.83 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.85 (d, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, J : 18.0 Hz); 6.73 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.51-8.14 (m, 8H, Ar-H); 10.05 (2-CH).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 49.0, 52.0 ve 71.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 58.8 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 112.6, 112.9, 115.4, 124.6, 126.9, 128.1, 133.5, 134.3, 136.3, 136.4 ve 137.4 (Ar-C); 143.3 (2-CH).

3.1.1.4. 1-(4-vinilbenzil)-3-(2-etoksietil)benzimidazolyum klorürün spektroskopik özellikleri, 1d

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 1.07 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, J : 4.2 Hz); 3.47 (quar., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, J : 4.2 Hz); 3.95 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, J : 4.8 Hz); 4.86 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, J : 4.8 Hz); 5.25 (d, J : 11.1 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.70 (d, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, J : 17.7 Hz); 5.87 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.63 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.28-7.99 (m, 8H, Ar-H); 11.41 (2-CH).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 15.4, 49.2, 52.0 ve 66.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 68.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 112.7, 112.9, 115.3, 124.4, 124.5, 126.9, 127.0, 128.1, 133.5, 133.8, 134.3, 136.4, 136.5 ve 137.4 (Ar-C ve $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 142.6 (2-CH).

3.1.1.5. 1-(4-vinilbenzil)-3-izopropilbenzimidazolyum klorürün spektroskopik özellikleri, 1e

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 1.65 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, J : 6.3 Hz); 5.04 [hept., 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, J : 6.9 Hz]; 5.28 (d, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$, J : 10.8 Hz); 5.73 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 5.83 (d, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$, J : 17.4 Hz); 6.71 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 7.25–8.46 (m, 8H, Ar-H); 10.05 (2-CH).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 21.9 ve 50.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 51.3 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 114.3, 114.6, 115.8, 127.1, 127.3, 128.9, 131.2, 131.4, 133.8, 136.3 ve 137.9 (Ar-C ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 142.2 (2-CH).

3.1.1.6. 1-(4-Vinilbenzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorürün spektroskopik özellikleri, 1f

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 3.80 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$); 3.86 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$); 5.26 (d, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$, J : 11.1 Hz); 5.96 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$); 5.87 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 5.72 (d, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$, J : 18.3 Hz); 6.63 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 6.87 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$); 7.29–7.69 (m, 8H, Ar-H); 12.05 (2-CH).

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ : 56.7 ve 60.8 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$); 51.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 51.8 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$); 105.9, 113.7, 115.3, 127.1, 128.3, 129.5, 131.2, 131.3, 131.4, 132.1, 135.8, 138.4, 138.5 ve 153.9 (Ar-C ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 143.9 (2-CH).

3.1.1.7. 1-(4-Vinilbenzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil) benzimidazolyum klorürün spektroskopik özellikleri, 1g

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.24 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-3,5}$); 2.26 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,6}$); 2.28 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-4}$); 5.29 (d, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$, J : 10.5 Hz); 5.73 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 5.77 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 5.85 (d,

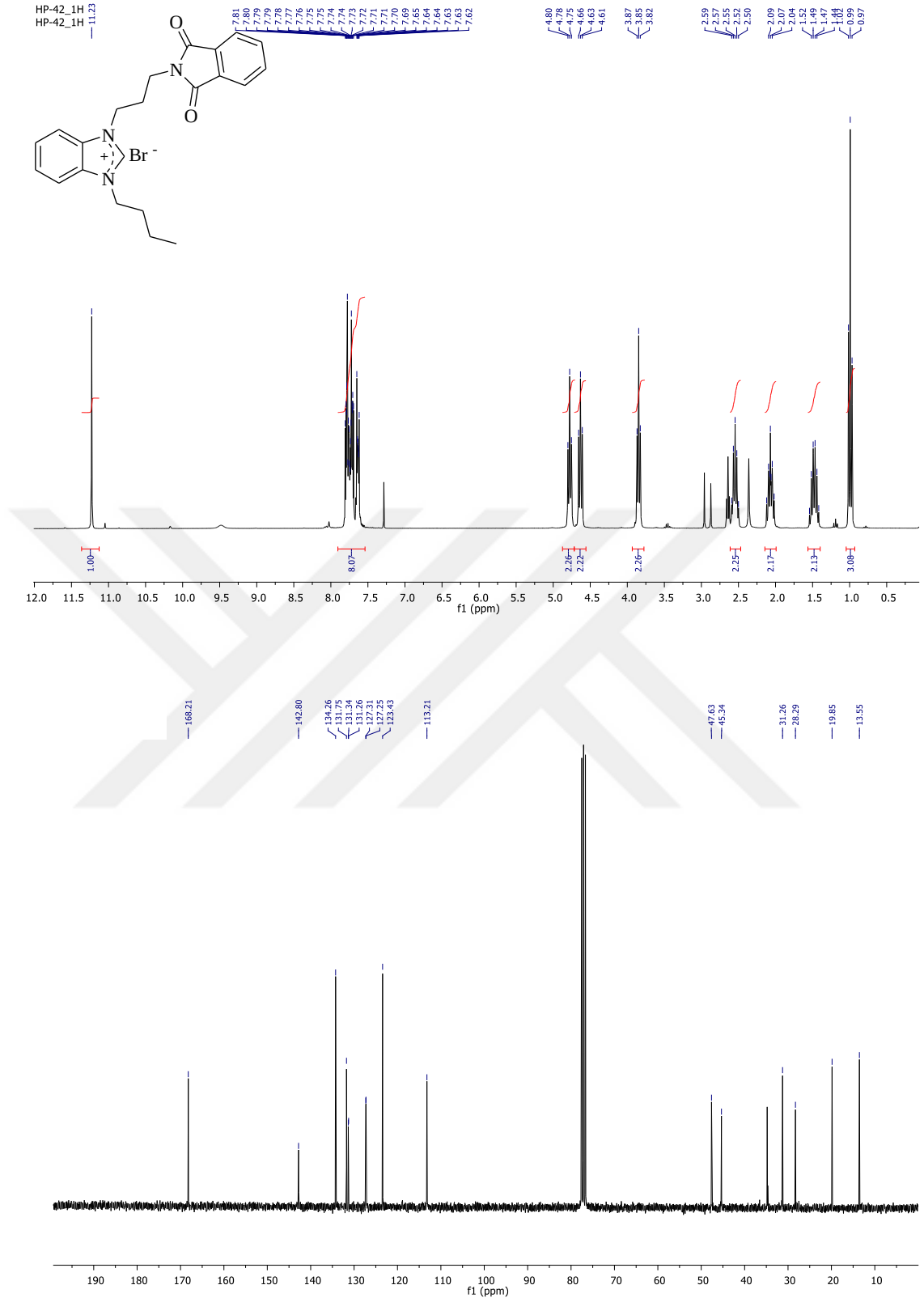
^1H , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$, J : 17.7 Hz); 6.71 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 7.41–8.24 (m, 8H, Ar–H); 9.45 (2-CH).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 16.9, 17.2 ve 17.5 [$\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ –2,3,4,5,6]; 46.9 [$\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ –2,3,4,5,6]; 50.0 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 114.5, 115.7, 126.2, 127.1, 127.3, 127.4, 128.7, 129.2, 131.5, 132.0, 133.5, 134.4, 136.4, 136.5 ve 137.8 (Ar–C ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 142.8 (2-CH).

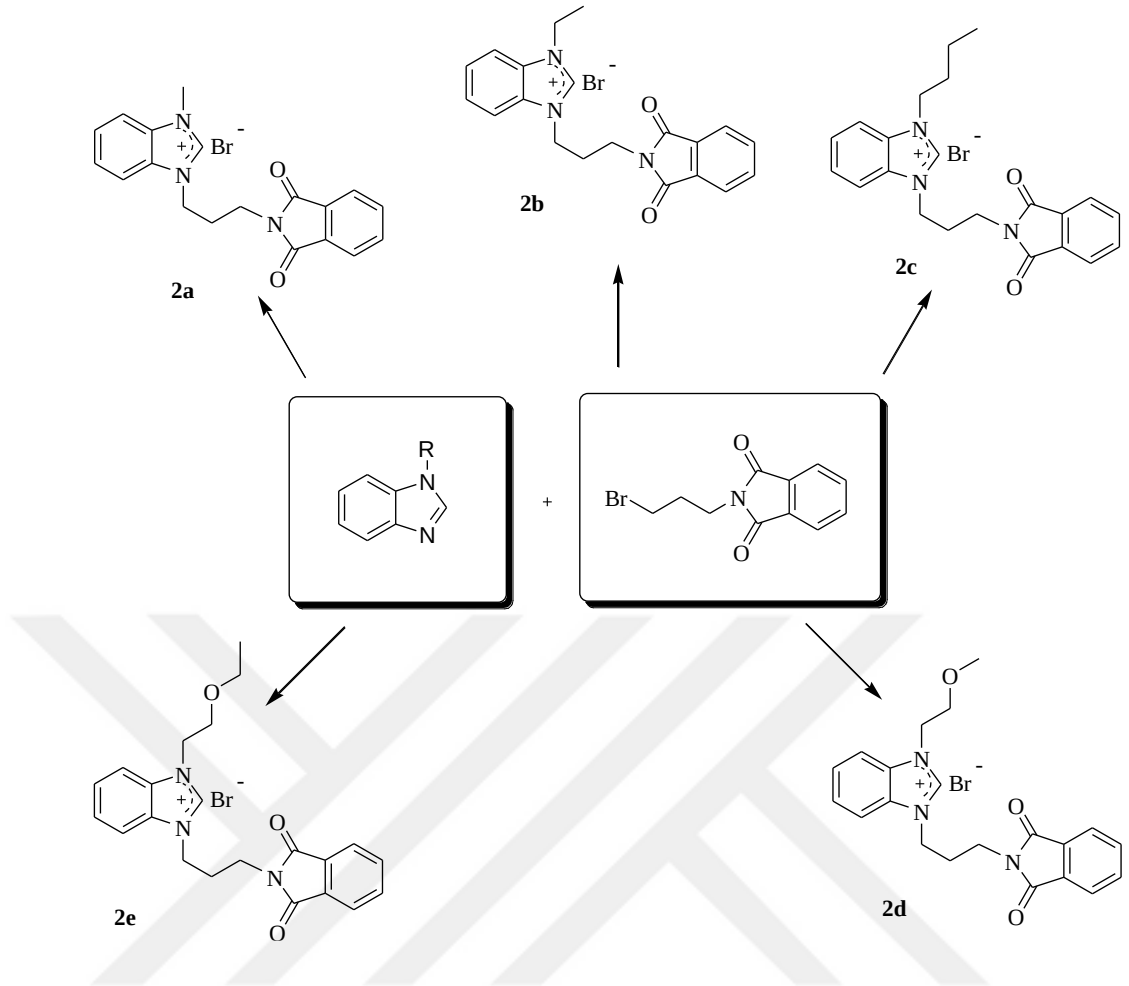
1-(4-vinilbenzil)-3-alkilbenzimidazolyum tuzlarının (**1a-g**) ^1H NMR spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, bu bileşiklere ait asidik protonların kimyasal kayma değerleri sırası ile 10.46, 10.35, 10.05, 11.41, 10.05, 12.05 ve 9.45 ppm de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki alkil grubunun sterik etkisi ve elektron verme özelliği arttıkça yukarı Alana kaydığı gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, 2-karbonuna ait kimyasal kayma değerleri sırası ile 142.8, 143.0, 143.3, 142.6, 142.2, 143.9 ve 142.8 ppm’de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki grupların 2-karbonu üzerine belirgin bir etkisi görülmemektedir.

3.1.2. *N*-propilftalimit sübstitüentli benzimidazolyum tuzlarının sentezi ve spektroskopik özellikleri, 2a-e

1-alkil benzimidazol ile *N*-propilftalimit bromür etkileştirilerek *N*-propilftalimit sübstitüentli benzimidazolyum tuzları elde edildi. Sentezlenen bu tuzların yapıları ^1H NMR, ^{13}C NMR ile aydınlatıldı. **2c** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.1.’de verilmiştir.



Şekil 3.1. 1-(*N*-propilfthalimit)-3-bütülbenzimidazolyum bromür bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları.



Şema 3.3. N-propilftalimit süstitüentli benzimidazolyum tuzlarının (2a-e) sentezi.

2 tuzlarına ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri:

3.1.2.1. 1-(N-propilftalimit)-3-metilbenzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 2a

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.27 (pent., 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, J : 6.3 Hz); 4.09 (s, 3H, CH_3); 3.74 ve 4.59 (t, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, J : 6.3 Hz); 7.55–8.14 (m, 8H, Ar-H); 9.75 (2-CH).

3.1.2.2. 1-(N-propilftalimit)-3-etilbenzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 2b

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.35 (pent., 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, J : 6.9 Hz); 1.53 (t, 3H, CH_3 , J : 7.2 Hz); 4.52 (quar., 2H, CH_2CH_3 , J : 6.9 Hz); 3.73 (t, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, J : 6.3 Hz); 4.60 (t, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, J : 6.9 Hz); 7.56–8.15 (m, 8H, Ar-H); 9.86 (2-CH).

¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ: 14.5 ve 42.5 (CH₂CH₃); 28.1, 35.1 ve 45.1 (CH₂CH₂CH₂N); 113.5, 114.1, 114.2, 115.7, 123.5, 126.6, 126.9, 127.0, 131.4, 131.5, 132.2 ve 134.8 (Ar-C); 168.6 (C=O).

3.1.2.3. 1-(N-propilftalimit)-3-bütülbenzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 2c

¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆) δ: 2.07 (pent., 2H, NCH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.5 Hz); 0.99 (t, 3H, NCH₂CH₂CH₂CH₃, *J*: 7.2 Hz); 1.49 (heg, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃, *J*: 7.5 Hz); 2.54 (pent., 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃, *J*: 7.2 Hz); 4.63 (t, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃, *J*: 7.2 Hz); 3.84 (t, 2H, NCH₂CH₂CH₂N, *J*: 6.6 Hz); 4.77 (t, 2H, NCH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.2 Hz); 7.63-7.82 (m, 8H, Ar-H); 11.22 (2-CH).

¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ: 13.5, 28.3, 34.8 ve 45.3 (CH₂CH₂CH₂CH₃); 19.8, 31.3 ve 47.6 (CH₂CH₂CH₂N); 113.2, 123.4, 127.2, 127.3, 131.2, 131.3, 131.7 ve 134.2(Ar-C); 168.2 (C=O).

3.1.2.4. 1-(N-propilftalimit)-3-(2-metoksietil)benzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 2d

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 2.56 (pent., 2H, NCH₂CH₂CH₂N, *J*: 6.3 Hz); 3.34 (s, 3H, CH₂CH₂OCH₃); 3.95 (t, 2H, CH₂CH₂OCH₃, *J*: 4.8 Hz); 4.86 (t, 2H, CH₂CH₂OCH₃, *J*: 4.8 Hz); 3.82 (t, 2H, NCH₂CH₂CH₂N, *J*: 9.3 Hz); 4.73 (t, 2H, NCH₂CH₂CH₂N, *J*: 7.5 Hz); 7.57-8.01 (m, 8H, Ar-H); 10.84 (2-CH).

3.1.2.5. 1-(N-propilftalimit)-3-(2-etoksietil)benzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 2e

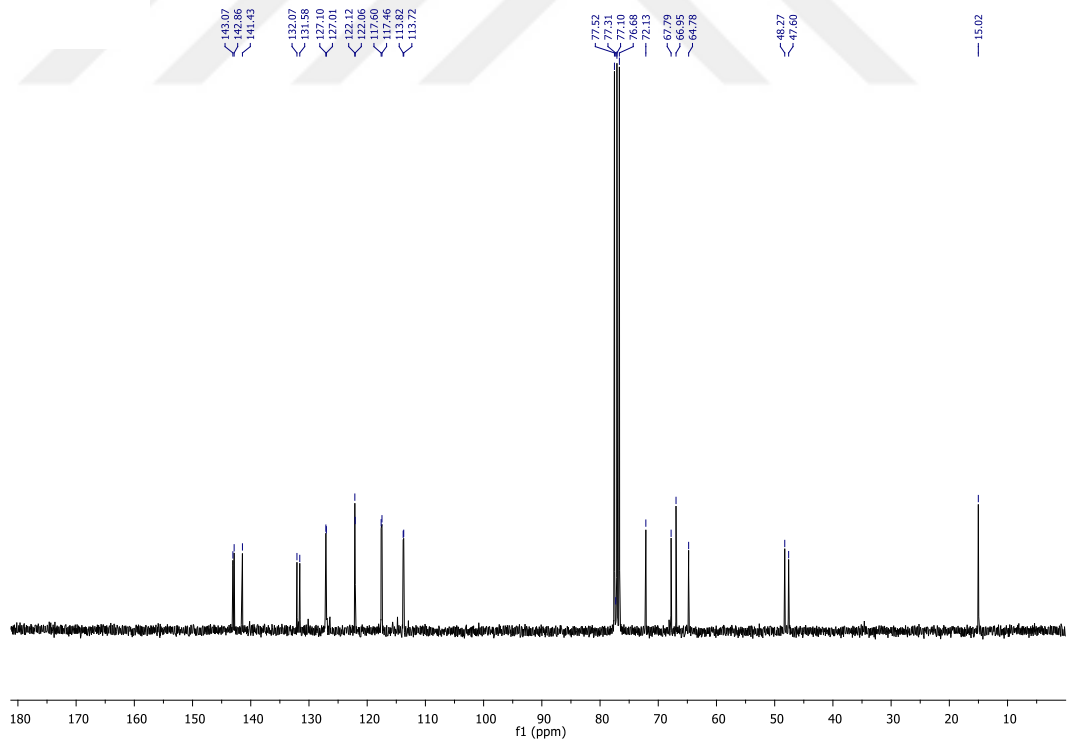
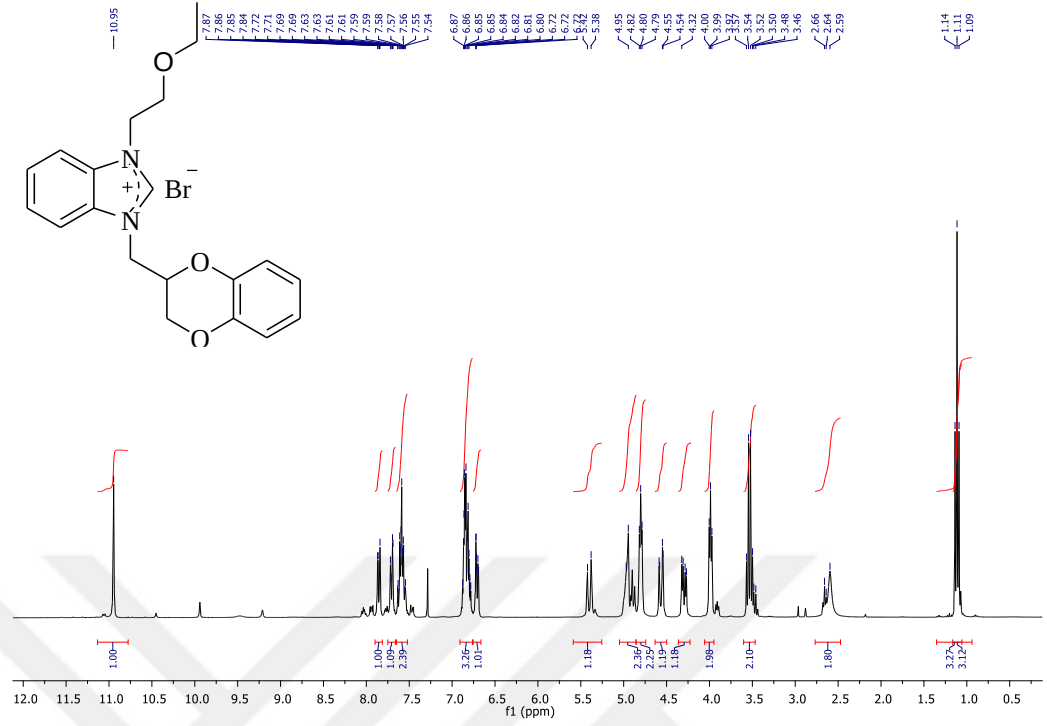
¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 2.58 (pent., 2H, NCH₂CH₂CH₂N, *J*: 6.3 Hz); 1.09 (t, 3H, CH₂CH₂OCH₂CH₃, *J*: 6.9 Hz); 3.46 (quar., 2H, CH₂CH₂OCH₂CH₃, *J*: 6.9 Hz); 3.86 (t, 2H, CH₂CH₂OCH₂CH₃, *J*: 6.9 Hz); 4.73 (t, 2H, CH₂CH₂OCH₂CH₃, *J*: 6.9 Hz); 3.99 (t, 2H, NCH₂CH₂CH₂N, *J*: 4.8 Hz); 4.87 (t, 2H, NCH₂CH₂CH₂N, *J*: 4.8 Hz); 7.68-8.05 (m, 8H, Ar-H); 10.95 (2-CH).

¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ: 15.0, 45.3, 48.2 ve 66.8 (CH₂CH₂OCH₂CH₃); 28.3, 34.8, 68.3 (CH₂CH₂CH₂N); 112.6, 113.2, 114.5, 123.4, 126.9, 127.1, 127.3, 130.9, 131.3, 131.7, 132.2 ve 134.3 (Ar-C); 168.3 (C=O).

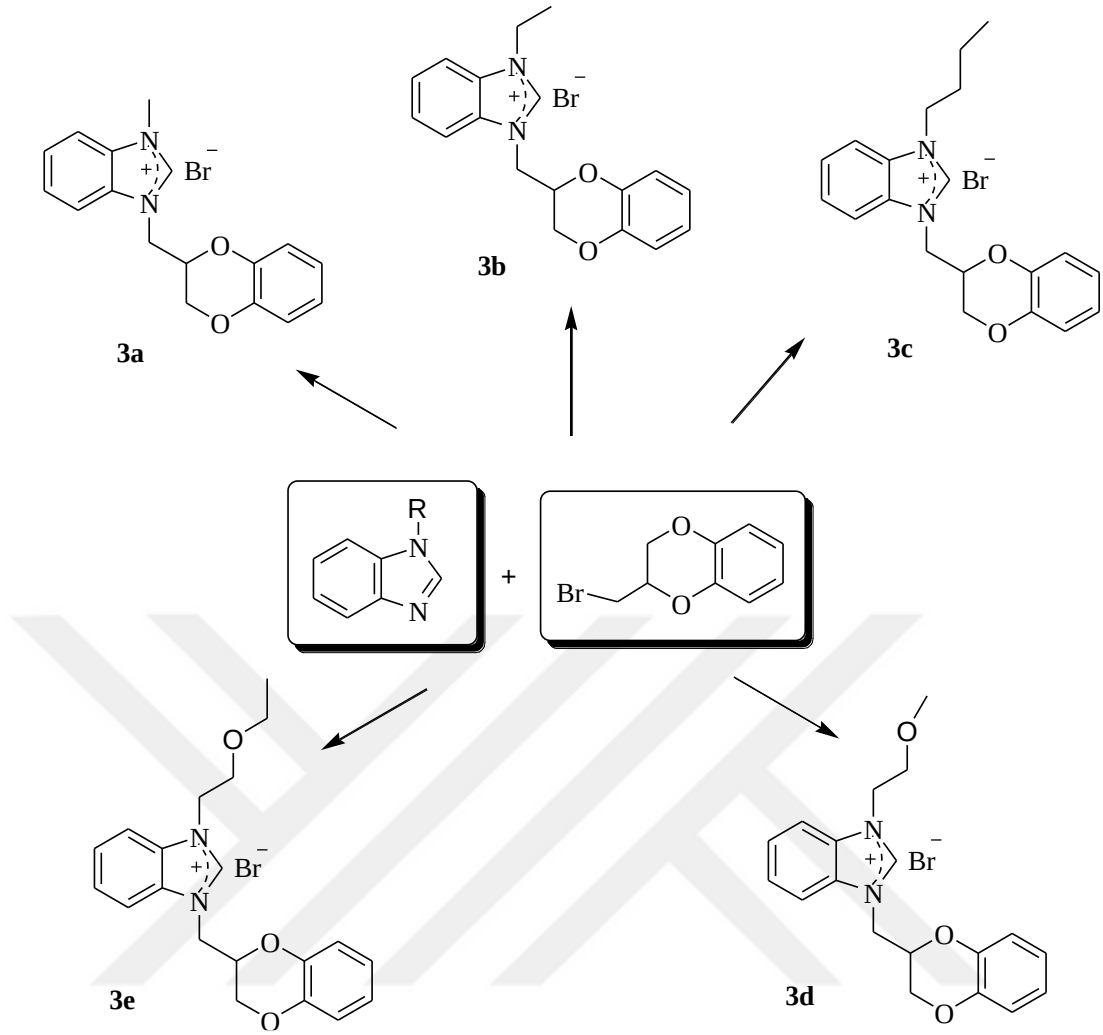
1-(*N*-propilftalimit)-3-alkilbenzimidazolyum tuzlarının (**2a-e**) ^1H NMR spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, bu bileşiklere ait asidik protonlarının kimyasal kayma değerleri sırası ile 9.75, 9.86, 11.22, 10.84 ve 10.95 ppm de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki alkil grubunun sterik etkisi ve elektron verme özelliği arttıkça yukarı alana kaydığı gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, 2-karbonuna ait kimyasal kayma değerleri sırası ile 168.6, 168.2 ve 168.3 ppm’de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki grupların 2-karbonu üzerine belirgin bir etkisi görülmemektedir.

3.1.3. 2-metil-1,4-benzodioksan süstitüentli benzimidazolyum tuzlarının sentezi ve spektroskopik özellikleri, 3a-e

1-alkil benzimidazol ile 2-metil-1,4-benzodioksan bromür etkileştirilerek 2-metil-1,4-benzodioksan süstitüentli benzimidazolyum tuzları elde edildi (Şekil 4.3). Sentezlenen bu tuzların yapıları ^1H NMR, ^{13}C NMR ile aydınlatıldı. **3e** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.2.de verilmiştir.



Şekil 3.2. 1-(2-metil-1,4-benzodioxan)-3-(2-etoksietil)benzimidazolium bromür bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları.



Şema 3.4. 2-metil-1,4-benzodioksan süstitüentli benzimidazolyum tuzlarının (3a-e) sentezi.

3 tuzlarına ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri:

3.1.3.1. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-metilbenzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 3a

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ ; 4.29 (s, 3 H, CH_3); 4.32 ve 4.92 [m, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{O})$]; 4.98 (m, 1 H, OCH_2CHO); 5.45 ve 5.57 [m, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{O})$]; 6.79-6.88 (m, 4 H, Ar-H); 7.46-7.74 (m, 4 H, Ar-H); 11.21 (s, 1 H, 2-CH).

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ ; 32.5 (CH_3); 47.5, 64.7 ve 72.3 [$\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{O})$]; 112.5, 113.9, 117.5, 122.0, 122.1, 125.1, 127.4, 127.5, 131.6, 132.2, 141.4 ve 142.8 (Ar-C); 143.4 (2-CH).

3.1.3.2. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-etilbenzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 3b

^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ; 1.54 (t, 3H, CH_2CH_3 , J : 6.9 Hz); 4.52 (quar., 2H, CH_2CH_3 , J : 6.9 Hz); 4.53 ve 4.82 [m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{O})$]; 4.97 (m, 1 H,

NCH₂CH(CH₂)O); 4.12 ve 4.81 (m, 2H, NCH₂CH(CH₂)O); 6.83-6.86 (m, 4 H, Ar-H); 7.45-7.92 (m, 4 H, Ar-H); 10.10 (2-CH).

¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ; 14.5 ve 42.7 (CH₂CH₃); 47.2, 64.9 ve 71.2 [NCH₂CH(CH₂)O]; 114.0, 114.3, 117.6, 117.7, 122.3, 127.2, 127.3, 131.2, 132.0, 142.1 ve 142.5 (Ar-C); 143.0 (2-CH).

3.1.3.3. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-butilbenzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 3c

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ; 1.01 (t, 3 H, CH₂CH₂CH₂CH₃, *J*: 6.9 Hz); 1.49 (h, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₃, *J*: 6.9 Hz); 2.02 (p, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₃, *J*: 6.9 Hz); 4.88 (t, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₃, *J*: 6.9 Hz); 4.31 ve 4.32 [m, 2 H, OCH₂CH(CH₂)O] 4.93 (m, 1 H, OCH₂CHO); 4.58 ve 5.45 [m, 2H, OCH₂CH(CH₂)O]; 6.66-6.85 (m, 4 H, Ar-H); 7.56-7.73 (m, 4 H, Ar-H); 11.35 (2-CH).

¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ; 13.5, 19.9, 31.1 ve 47.6 (CH₂CH₂CH₂CH₃); 47.7, 64.8 ve 72.4 [OCH₂CH(CH₂)O]; 112.7, 114.2, 117.4, 117.6, 122.0, 122.1, 127.2, 130.8, 132.4 ve 141.4 (Ar-C); 142.8 (2-CH).

3.1.3.4. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metoksietil)benzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 3d

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ; 3.36 (s, 3 H, CH₂CH₂OCH₃); 3.95 (t, 2 H, CH₂CH₂OCH₃, *J*: 4.5 Hz); 4.81 (t, 2 H, CH₂CH₂OCH₃, *J*: 4.5 Hz); 4.29 ve 4.58 [m, 2 H, OCH₂CH(CH₂)O]; 4.90 (m, 1 H, OCH₂CHO); 4.88 ve 5.38 [m, 2 H, OCH₂CH(CH₂)O]; 6.67-6.84 (m, 4 H, Ar-H); 7.44-8.02 (m, 4 H, Ar-H); 10.86 (2-CH).

3.1.3.5. 1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-etoksietil)benzimidazolyum bromürün spektroskopik özellikleri, 3e

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ; 1.14 (t, 3 H, CH₂CH₂OCH₂CH₃, *J*: 7.2 Hz); 3.84 (q, 2 H, CH₂CH₂OCH₂CH₃, *J*: 7.2 Hz); 3.90 (t, 2 H, CH₂CH₂OCH₂CH₃, *J*: 4.8 Hz); 4.72 (t, 2 H, CH₂CH₂OCH₂CH₃, *J*: 4.8 Hz); 4.34 ve 4.58 [m, 2 H, OCH₂CH(CH₂)O] 4.98 (m, 1 H, OCH₂CHO); 4.68 ve 5.45 [m, 2 H, OCH₂CH(CH₂)O]; 6.75-6.98 (m, 4 H, Ar-H); 7.32-7.69 (m, 4 H, Ar-H); 10.95 (2-CH).

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ : 15.0, 47.6, 48.3 ve 48.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 64.8, 66.1 ve 72.1 [$\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{O})$]; 113.2, 113.8, 117.5, 117.6, 122.0, 122.1, 127.0, 127.1, 131.6, 132.1, 141.1 ve 142.8 (Ar-C); 143.1 (2-CH).

1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-alkilbenzimidazolyum tuzlarının (**3a-e**) ^1H NMR spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, bu bileşiklere ait asidik protonlarının kimyasal kayma değerleri sırası ile 11.21, 10.10, 11.35, 10.86 ve 10.95 ppm de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki alkil grubunun sterik etkisi ve elektron verme özelliği arttıkça yukarı alana kaydığı gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, 2-karbonuna ait kimyasal kayma değerleri sırası ile 143.4, 143.0, 142.8 ve 143.1 ppm'de gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki grupların 2-karbonu üzerine belirgin bir etkisi görülmemektedir.

3.2. Ag-NHC Komplekslerinin Sentezi , 4-6

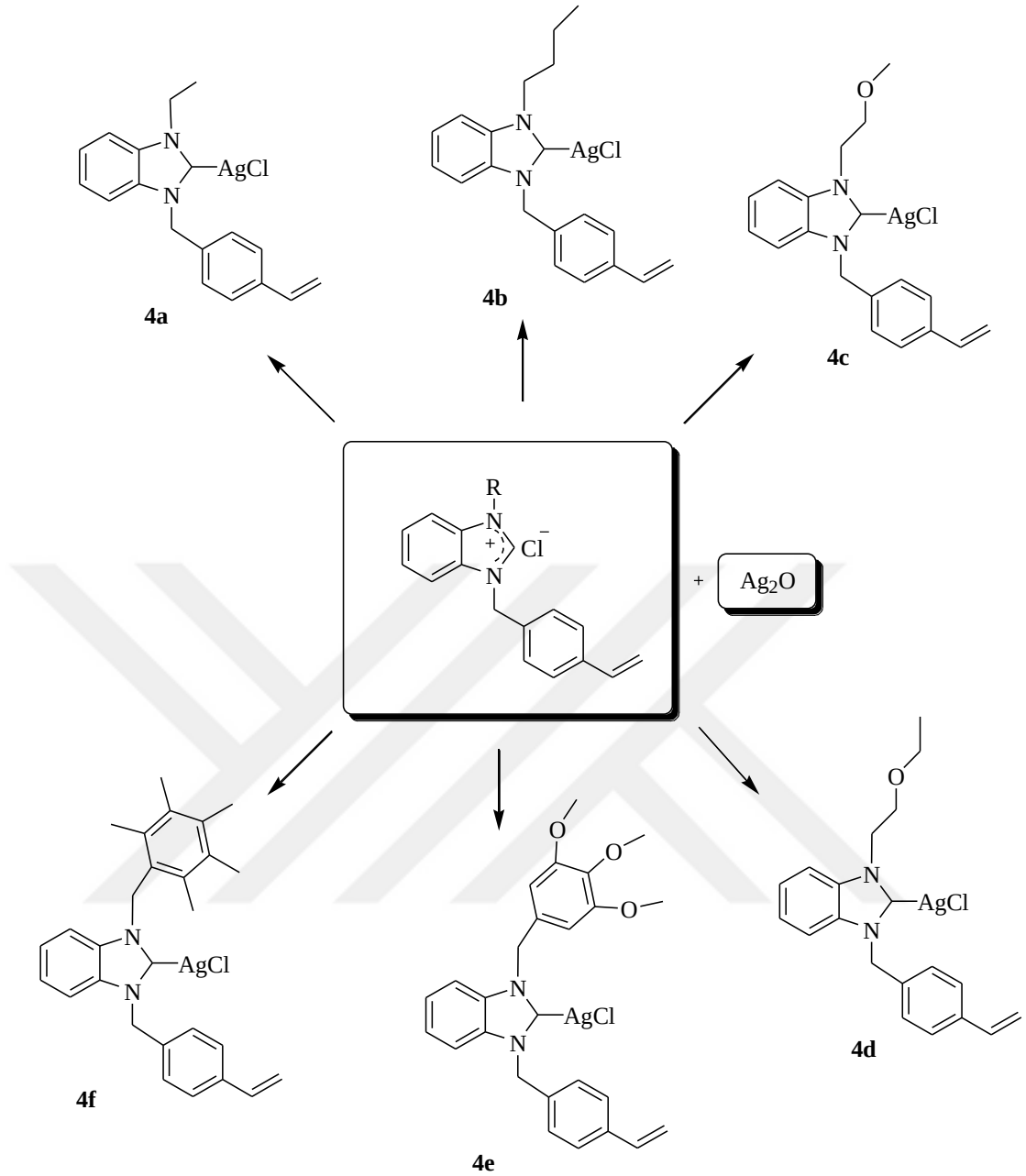
Gümüş-NHC kompleksleri: i) Gümüş tuzları ile serbest karbenlerin reaksiyonu (Ag-NHC komplekslerinin ilk sentez yöntemleri), ii) azolyum tuzları ile gümüş tuzlarının reaksiyonu ve iii) azolyum tuzlarının Ag_2O , Ag_2CO_3 ve AgOAc gibi gümüş bileşikleriyle reaksiyonunda sentezlenebilmektedir.

Gümüş-NHC kompleksleri iki önemli kullanım alanlarından dolayı büyük ilgi çekmektedir: i) Tıbbi uygulama alanları. ii) NHC-gümüş bağındaki σ -bağının (d) π -geri bağına (b) oranının (d/b) yüksek olmasından dolayı çeşitli metal komplekslerinin (M: Au, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Ir) sentezinde transfer reaktifi olarak oldukça sık kullanılması.

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

3.2.1. 4-vinilbezil sübstitüentli Ag-NHC komplekslerinin sentezi ve spektroskopik özellikleri, 4a-f

4-vinilbenzil sübstitüentli benzimidazolyum tuzları (**1a-g**), diklorometan içerisinde Ag_2O bileşiğiyle karanlık ortamda etkileştirerek çeşitli Ag-NHC kompleksleri (**4a-f**) sentezlendi (Şema 3.5.). Sentezlenen bu komplekslerin yapıları ^1H ve ^{13}C NMR ile aydınlatıldı.



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

NHC-Ag komplekslerine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri:

3.2.1.1. [1-(4-Vinilbenzil)-3-etilbenzimidazol-2-iliden]klorürgümüş(I)'in spektroskopik özellikleri, 4a

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ : 1.44 (t, 3H, CH_2CH_3 , J : 7.2 Hz); 4.52 (quar., 2H, CH_2CH_3 , J : 7.2 Hz); 5.24 (d, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$, J : 10.8 Hz); 5.71 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 5.72 (d, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$, J : 15.3 Hz); 6.68 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$); 7.33–7.47 (m, 8H, Ar-H).

¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ: 16.4 ve 44.4 (CH₂CH₃); 52.1 (CH₂C₆H₄CHCH₂); 112.5, 112.8, 115.3, 124.5, 126.9, 128.2, 133.4, 133.7, 136.3, 136.4, 136.5 ve 137.4 (Ar-C ve CH₂C₆H₄CHCH₂); 188.3 (C-Ag).

3.2.1.2. [1-(4-Vinilbenzil)-3-butilbenzimidazol-2-iliden]klorürgümüş(I)'in spektroskopik özellikleri, 4b

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ : 0.89 (t, 3H, CH₂CH₂CH₂CH₃, *J*: 7.2 Hz); 1.31 (hex., 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃, *J*: 7.2 Hz); 1.84 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃, *J*: 7.2 Hz); 4.49 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃, *J*: 7.2 Hz); 5.22 (d, 1H, CH₂C₆H₄CHCH₂, *J*: 10.8 Hz); 5.72 (s, 2H, CH₂C₆H₄CHCH₂); 5.79 (d, 1H, CH₂C₆H₄CHCH₂, *J*: 18.2 Hz); 6.68 (m, 1H, CH₂C₆H₄CHCH₂); 7.32–7.46 (m, 8H, Ar-H).

¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ : 14.1, 19.9, 32.4 ve 48.9 (CH₂CH₂CH₂CH₃); 52.0 (CH₂C₆H₄CHCH₂); 112.6, 112.8, 116.2, 124.5, 126.3, 128.1, 133.7, 133.8, 136.4, 136.5 ve 137.4 (Ar-C ve CH₂C₆H₄CHCH₂); 188.9 (C-Ag).

3.2.1.3. [1-(4-Vinilbenzil)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden]klorürgümüş(I)'in spektroskopik özellikleri, 4c

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 3.42 (s, 3H, CH₂CH₂OCH₃); 3.43 (t, 2H, CH₂CH₂OCH₃, *J*: 4.8 Hz); 4.64 (t, 2H, CH₂CH₂OCH₃, *J*: 4.8 Hz); 5.23 (d, 1H, CH₂C₆H₄CHCH₂, *J*: 11.1 Hz); 5.69 (s, 2H, CH₂C₆H₄CHCH₂); 5.76 (d, 1H, CH₂C₆H₄CHCH₂, *J*: 17.7 Hz); 6.67 (m, 1H, CH₂C₆H₄CHCH₂); 7.14–7.81 (m, 8H, Ar-H).

¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ: 49.0, 52.0 ve 71.2 (CH₂CH₂OCH₃); 58.8 (CH₂C₆H₄CHCH₂); 112.6, 112.9, 115.4, 124.6, 126.9, 128.1, 133.5, 134.3, 136.3, 136.4 ve 137.4 (Ar-C ve CH₂C₆H₄CHCH₂); 191.4 (C-Ag).

3.2.1.4. [1-(4-Vinilbenzil)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden]klorürgümüş(I)'in spektroskopik özellikleri, 4d

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 0.99 (t, 3H, CH₂CH₂OCH₂CH₃, *J*: 6.9 Hz); 3.39 (quar., 2H, CH₂CH₂OCH₂CH₃, *J*: 6.9 Hz); 3.79 (t, 2H, CH₂CH₂OCH₂CH₃, *J*: 4.2 Hz); 4.66 (t, 2H, CH₂CH₂OCH₂CH₃, *J*: 4.2 Hz); 5.24 (d, 1H, CH₂C₆H₄CHCH₂, *J*: 10.8 Hz);

5.73 (s, 2H, CH₂C₆H₄CHCH₂); 5.79 (d, 1H, CH₂C₆H₄CHCH₂, *J*: 16.8 Hz); 6.68 (m, 1H, CH₂C₆H₄CHCH₂); 7.33–7.85 (m, 8H, Ar–H).

¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ: 15.4, 49.2, 52.0 ve 66.1 (CH₂CH₂OCH₂CH₃); 68.9 (CH₂C₆H₄CHCH₂); 112.7, 112.9, 115.3, 124.4, 124.5, 126.9, 127.0, 128.1, 133.5, 133.8, 134.3, 136.4, 136.5 ve 137.4 (Ar–C ve CH₂C₆H₄CHCH₂); 189.3 (C– Ag).

3.2.1.5. [1-(4-Vinilbenzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]klorür gümüş(I) 'in spektroskopik özellikleri, 4e

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ : 2.15–2.49 [m, 15H, NCH₂C₆(CH₃)₅–2,3,4,5,6]; 3.35 [s, 2H, NCH₂C₆(CH₃)–2, 3,4,5,6]; 5.59 (s, 2H, CH₂C₆H₄CHCH₂); 5.22–6.73 (m, 3H, CH₂C₆H₄CHCH₂); 7.23–8.23 (m, 8H, Ar–H).

3.2.1.6.[1-(4-Vinilbenzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2iliden]klorür gümüş(I) 'in spektroskopik özellikleri, 4f

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 3.61 [s, 3H, CH₂C₆H₂(OCH₃)₃–3,4,5]; 3.79 (s, 6H, CH₂C₆H₂(OCH₃)₃–3,5); 5.24 (d, 1H, CH₂C₆H₄CHCH₂, *J*: 11.1 Hz); 5.65 (s, 2H, CH₂C₆H₂(OCH₃)₃–3,4,5]; 5.75 (s, 2H, CH₂C₆H₄CHCH₂); 5.79 (d, 1H, CH₂C₆H₄CHCH₂, *J*: 18.3 Hz); 6.72 (m, 1H, CH₂C₆H₄CHCH₂); 6.79 (s, 2H, CH₂C₆H₂(OCH₃)₃–3,4,5); 7.34–7.89 (m, 8H, Ar–H).

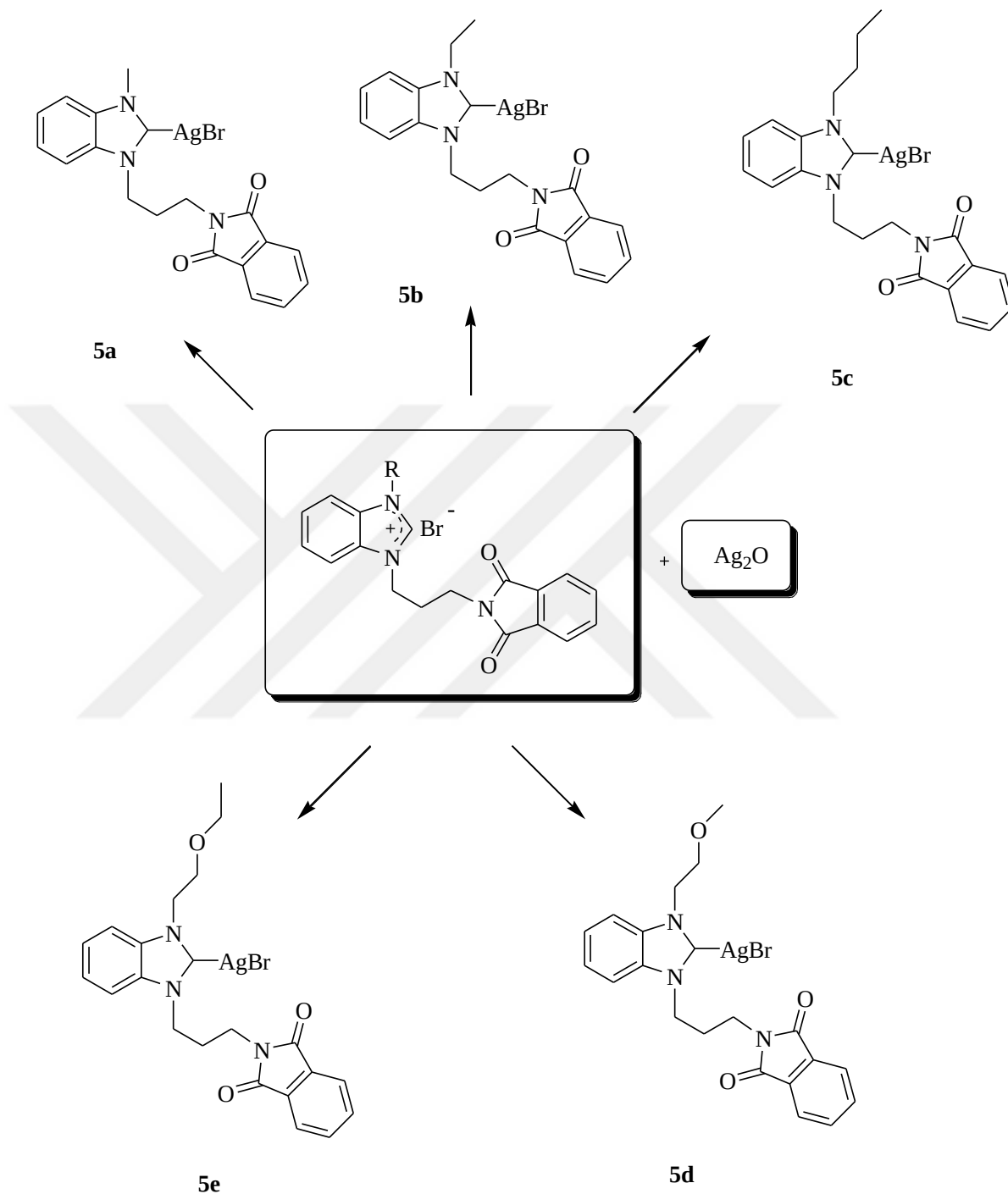
¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ: 56.3 ve 60.5 [CH₂C₆H₂(OCH₃)₃–3,4,5]; 52.1 (CH₂C₆H₄CHCH₂); 52.4 [CH₂C₆H₂(OCH₃)₃–3,4,5]; 105.9, 112.9, 115.3, 124.6, 126.9, 127.0, 128.1, 132.0, 133.7, 133.8, 133.9, 136.3, 136.4, 137.4, 137.5 ve 153.5 (Ar–C ve CHCH₂); 189.3 (C-Ag).

Ag(I)-NHC (**4a-f**) ¹H NMR spektrumları incelendiğinde, benzimidazolyum tuzlarında (**1a-g**) bulunan asidik hidrojene ait piklerin gözlenmemesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Ag(I)-NHC komplekslerinin ¹³C NMR spektrumları incelendiğinde karben karbonuna ait pikler 188.3, 188.9, 191.4, 189.3 ve 189.3 olarak gözlenmiştir. Bu kimyasal kayma değerlerine göre azot atomu üzerindeki grupların Ag-karbonu üzerine belirgin bir etkisi görülmemektedir.

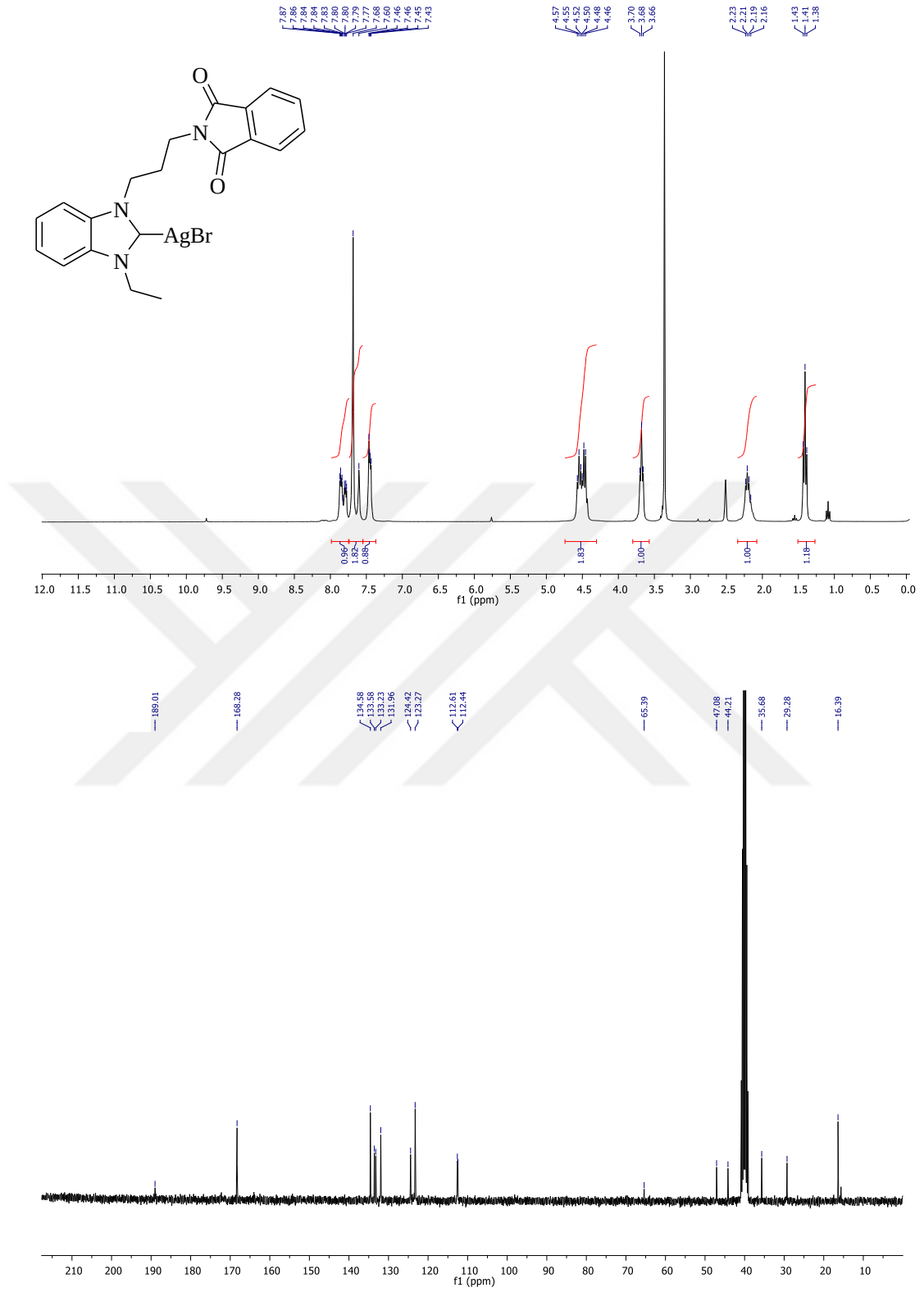
3.2.2. N-propilftalimit sübstitüentli Ag-NHC komplekslerinin sentezi ve spektroskopik özellikleri, 5a-e

N-propilftalimit sübstitüentli benzimidazolyum tuzları (**2a-f**), diklorometan içerisinde, Ag₂O bileşiğiyle karanlık ortamda etkileştirerek Ag-NHC kompleksleri (**5a-**

e) sentezlendi (Şema 3.6.). Sentezlenen bu komplekslerinin yapıları ^1H ve ^{13}C NMR ile aydınlatıldı. **5b** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.3.'de verilmiştir.



Şema 3.6. N-propilftalimit süstitüentli Ag-NHC komplekslerinin sentezi.



Şekil 3.3. [1-(*N*-propilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden]bromür gümüş(I) bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları.

5 komplekslere ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri:

3.2.2.1. [1-(*N*-propilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]bromür gümüş(I)'in spektroskopik özellikleri, 5a

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.18 (pent., 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, J : 6.3 Hz); 3.44 (s, 3H, CH_3); 3.68 ve 4.43 (t, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, J : 9.3 Hz); 7.16–8.11 (m, 8H, Ar-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 29.3 (CH_3); 35.7, 35.9 ve 46.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 112.3, 112.4, 123.2, 123.4, 124.4, 131.9, 133.3, 134.4, 134.5 ve 134.8 (Ar-C); 168.3 ($\text{C}=\text{O}$).

3.2.2.2. [1-(*N*-propilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden]bromür gümüş(I)'in spektroskopik özellikleri, 5b

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.21 (pent., 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, J : 6.9 Hz); 1.41 (t, 3H, CH_3 , J : 7.2 Hz); 4.48 (quar., 2H, CH_2CH_3 , J : 7.2 Hz); 3.68 ve 4.54 (t, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, J : 6.9 Hz); 7.43–7.86 (m, 8H, Ar-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 16.4 ve 44.2 (CH_2CH_3); 29.3, 35.7 ve 47.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 112.4, 112.6, 123.1, 123.2, 124.3, 124.4, 131.8, 131.9, 133.2, 133.6 ve 134.6 (Ar-C); 168.3 ($\text{C}=\text{O}$).

3.2.2.3. [1-(*N*-propilftalimit)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden]bromür gümüş(I)'in spektroskopik özellikleri, 5c

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.21 (pent., 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, J : 7.2 Hz); 0.87 (t, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, J : 7.2 Hz); 1.30 (heg, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, J : 7.5 Hz); 1.79 (pent., 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, J : 7.2 Hz); 4.43 (t, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, J : 6.9 Hz); 3.67 ve 4.56 (t, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, J : 6.9 Hz); 7.45–7.86 (m, 8H, Ar-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 14.1, 29.3, 35.6 ve 46.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 19.9, 32.5 ve 48.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 112.5, 123.3, 124.4, 133.4, 133.5, 133.6 ve 134.6 (Ar-C); 168.3 ($\text{C}=\text{O}$).

3.2.2.4. [1-(N-propilftalimit)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden]bromür gümüş(I) 'in spektroskopik özellikleri, 5d

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.20 (pent., 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, J : 7.2 Hz); 3.22 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 3.80 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 4.54 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, J : 7.2 Hz); 3.73 ve 4.56 (t, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, J : 7.2 Hz); 7.42-8.14 (m, 8H, Ar-H).

3.2.2.5. [1-(N-propilftalimit)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden] bromür gümüş(I) 'in spektroskopik özellikleri, 5e

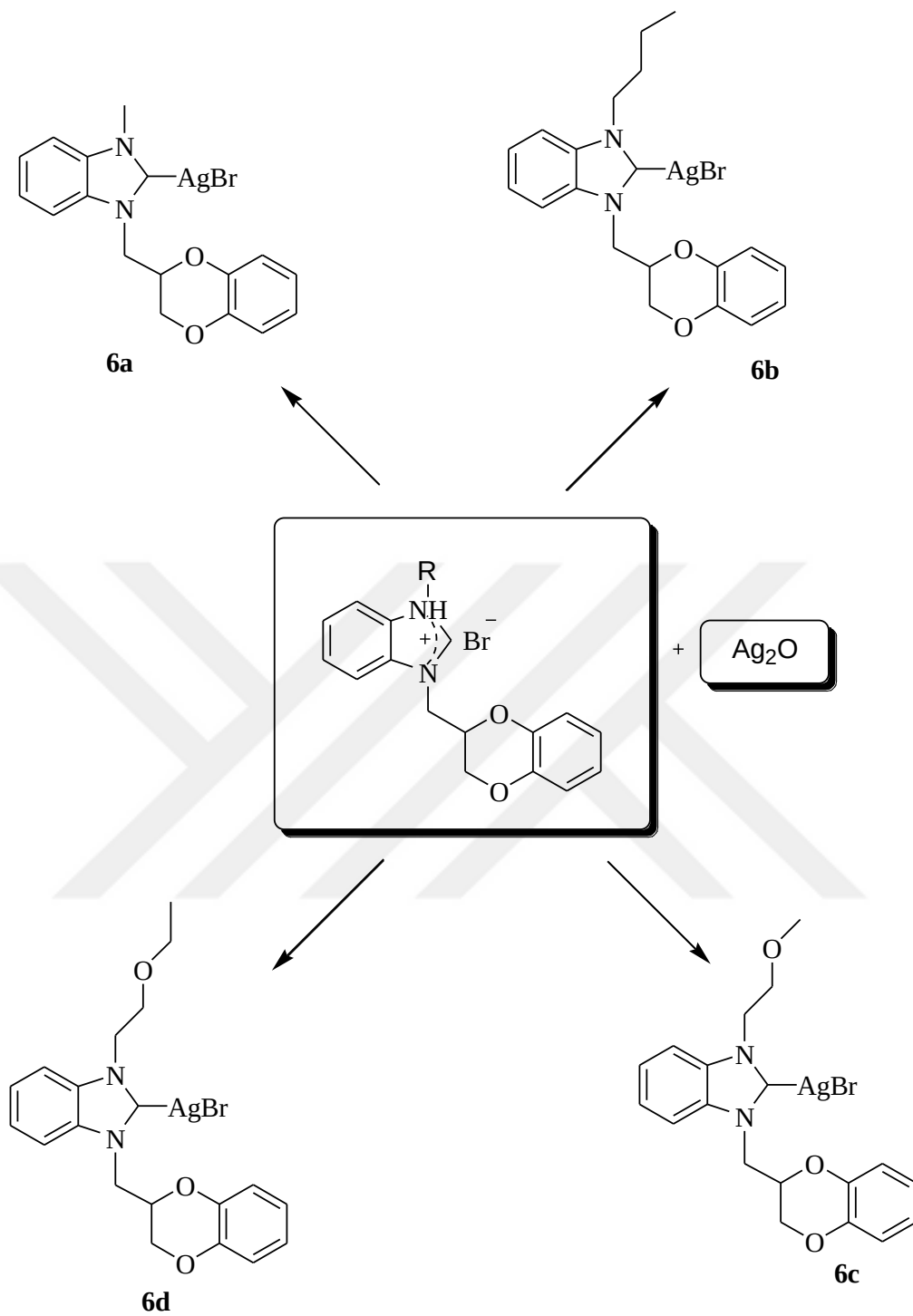
^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.18 (pent., 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, J : 6.9 Hz); 0.97 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, J : 6.9 Hz); 3.37 (quar., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, J : 6.9 Hz); 3.77 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, J : 4.1 Hz); 4.59 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, J : 4.1 Hz); 3.67 ve 4.57 (t, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, J : 6.5 Hz); 7.44-7.87 (m, 8H, Ar-H)

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 15.4, 47.1, 55.3 ve 65.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 29.2, 35.6 ve 66.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 112.4, 112.8, 123.2, 123.3, 124.4, 131.8, 131.9, 133.4, 133.5, 134.1, 134.5 ve 134.6 (Ar-C); 168.3 (C=O).

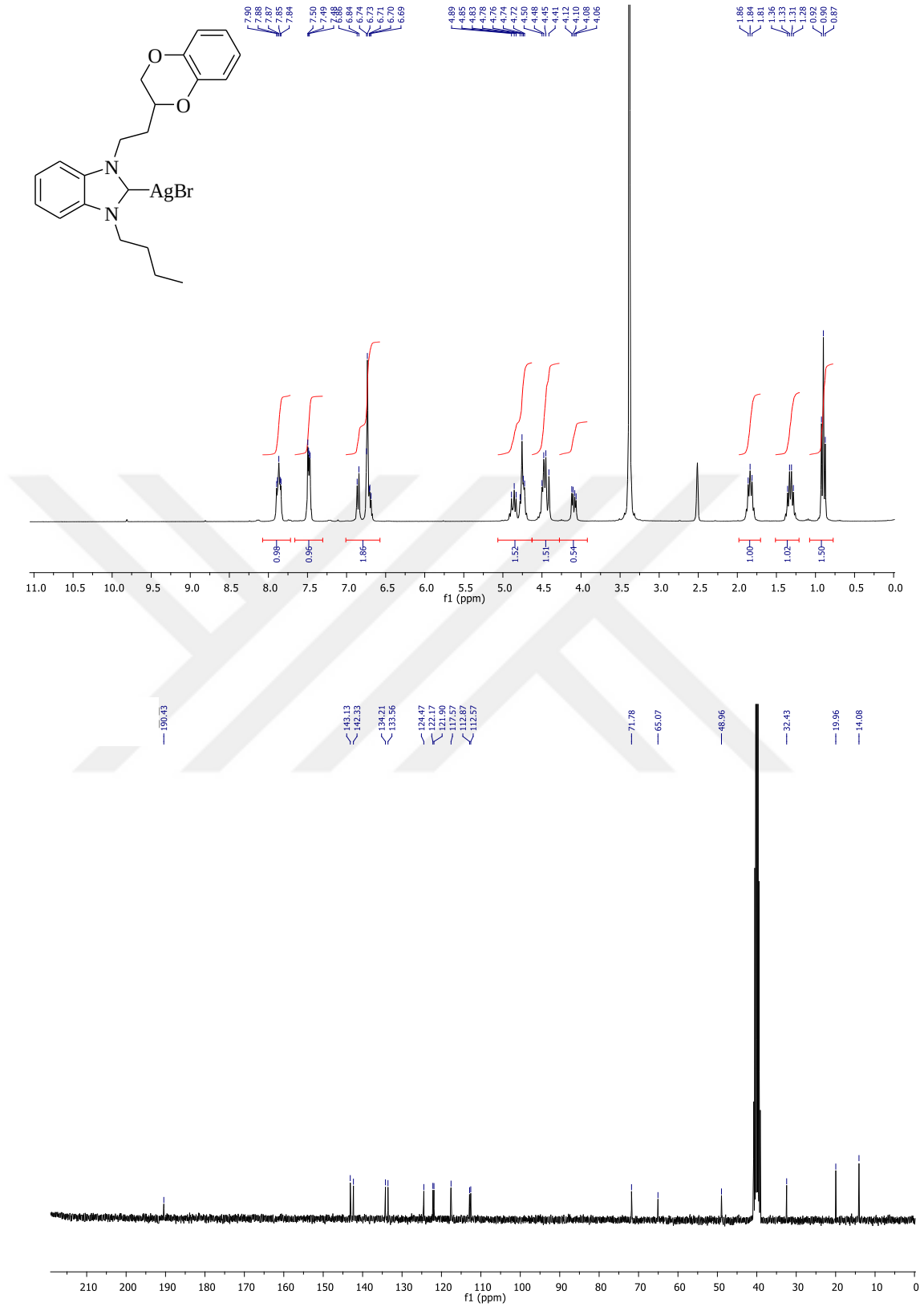
Ag(I)-NHC (**5a-f**) ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, benzimidazolyum tuzlarında (**2a-f**) bulunan asidik hidrojene ait piklerin gözlenmemesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Ag(I)-NHC komplekslerinin ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde karben karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri gözlenmemiştir.

3.2.3. 2-metil-1,4-benzodioksan Sübstitüentli Ag-NHC Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Özellikleri, 6a-e

2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli benzimidazolyum tuzları (**3a-f**), diklorometan içerisinde Ag_2O bileşiğiyle karanlık ortamda etkileştirerek Ag-(NHC) kompleksleri (**6a-d**) sentezlendi (Şema 3.7). Sentezlenen bu komplekslerinin yapıları, ^1H NMR, ^{13}C NMR ile aydınlatıldı. **6b** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şema 3.7. 2-metil-1,4-benzodioksan süstitüentli Ag-NHC komplekslerinin (**6a-d**) sentezi.



Şekil 3.4. [1-(2-metil-1,4-benzodioxan)-3-butylbenzimidazol-2-iliden] bromür gümüş (I) bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları.

6 komplekslere ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri:

3.2.3.1. [1-(2-metil-1,4-benzodioxan)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]bromür gümüş(I) 'in spektroskopik özellikleri, 6a

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.79 (s, 3H, CH_3); 3.89 ve 3.79 (m, 2H, OCH_2CHO); 3.97 (m, 1H, OCH_2CHO); 4.05 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{N}$); 7.47-8.22 (m, 4H, Ar-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 36.0 (CH_3); 48.7, 64.9 ve 71.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{N}$); 112.4, 117.5, 117.7, 121.8, 122.2, 124.6, 133.9, 134.3, 142.1 ve 143.1 Hz (Ar-C).

3.2.3.2. [1-(2-metil-1,4-benzodioxan)-3-butylbenzimidazol-2-iliden] bromür gümüş (I) 'in spektroskopik özellikleri, 6b

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.96 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, J : 7.2 Hz); 1.25 (heks., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, J : 7.2 Hz); 1.76 (pent., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, J : 7.2 Hz); 4.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 4.18 ve 4.89 (m, 2H, OCH_2CHO); 4.78 (m, 1H, OCH_2CHO); 4.74 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{N}$); 6.67-7.98 (m, 8H, , Ar-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 190.2 (C-Ag); 112.3, 112.8, 117.5, 117.6, 121.9, 122.2, 124.4, 124.5, 133.6, 134.2, 142.3 ve 143.1 (C-Ag).

3.2.3.3. [1-(2-metil-1,4-benzodioxan)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden]bromür gümüş (I) 'in spektroskopik özellikleri, 6c

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.29 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 3.78 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 4.66 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 4.12 ve 4.46 (m, 2H, OCH_2CHO); 4.86 (pent., 1H, OCH_2CHO J : 7.2 Hz); 7.46-7.48 (m, 2H); 7.74-7.84 (m, 2H); 6.73-6.87 (m, 4H, Ar-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 48.9, 49.0 ve 58.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 65.1, 71.4 ve 71.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); (112.7, 112.8, 117.5, 117.7, 121.9, 122.2, 124.3, 124.4, 134.0, 134.1, 142.3 ve 143.1 (Ar-C); 191.4 (C-Ag).

3.2.3.4. [1-(2-metil-1,4-benzodioxan)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden] bromür gümüş (I) 'in spektroskopik özellikleri, 6d

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.98 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ J : 9.9 Hz); 3.45 (quar., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ J : 9.4 Hz); 3.78 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, J : 19.5 Hz);

4.63 (t, 2H, CH₂CH₂OCH₂CH₃, *J*: 19.8 Hz); 4.42 ve 4.16 (m, 2H, OCH₂CHO); 4.84 (m, 1H, OCH₂CHO); 4.76 (m, 2H, OCH₂CH(CH₂)N); 6.69-6.97(m, 4H, Ar-H).

¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ : 48.9, 49.3, 65.1, 66.2, 69.1, 71.9 (OCH₂CH(CH₂)O); 191.2 (C-Ag); 112.7, 112.8, 117.5, 117.6, 121.9, 122.1, 122.2, 124.4, 134.0, 134.1, 142.3 ve 143.1(Ar-C).

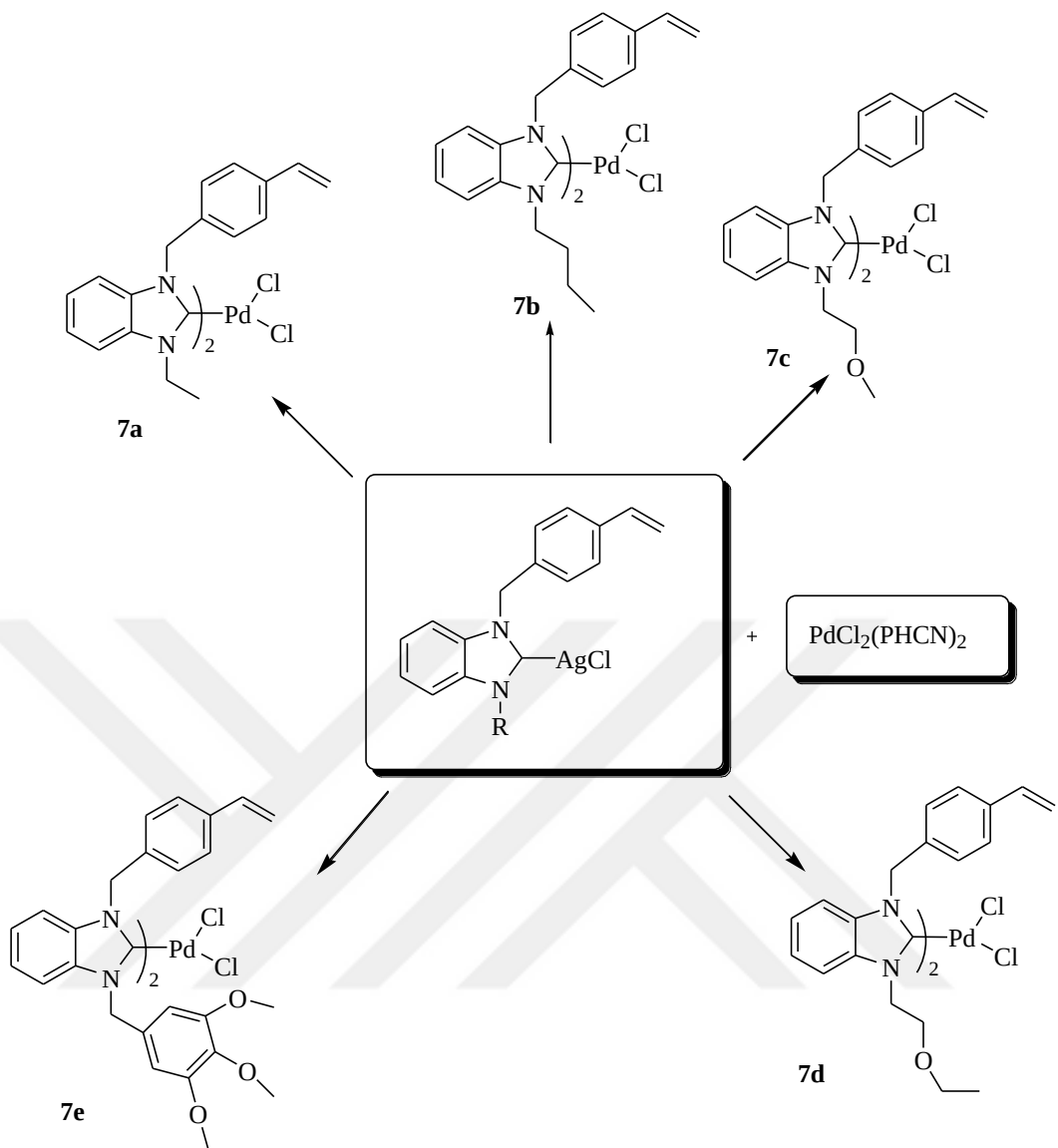
Ag(I)-NHC (**6a-d**) ¹H NMR spektrumları incelendiğinde, benzimidazolyum tuzlarında (**3a-d**) bulunan asidik hidrojene ait piklerin gözlenmemesi yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Ag(I)-NHC komplekslerinin ¹³C NMR spektrumları incelendiğinde karben karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri sadece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

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

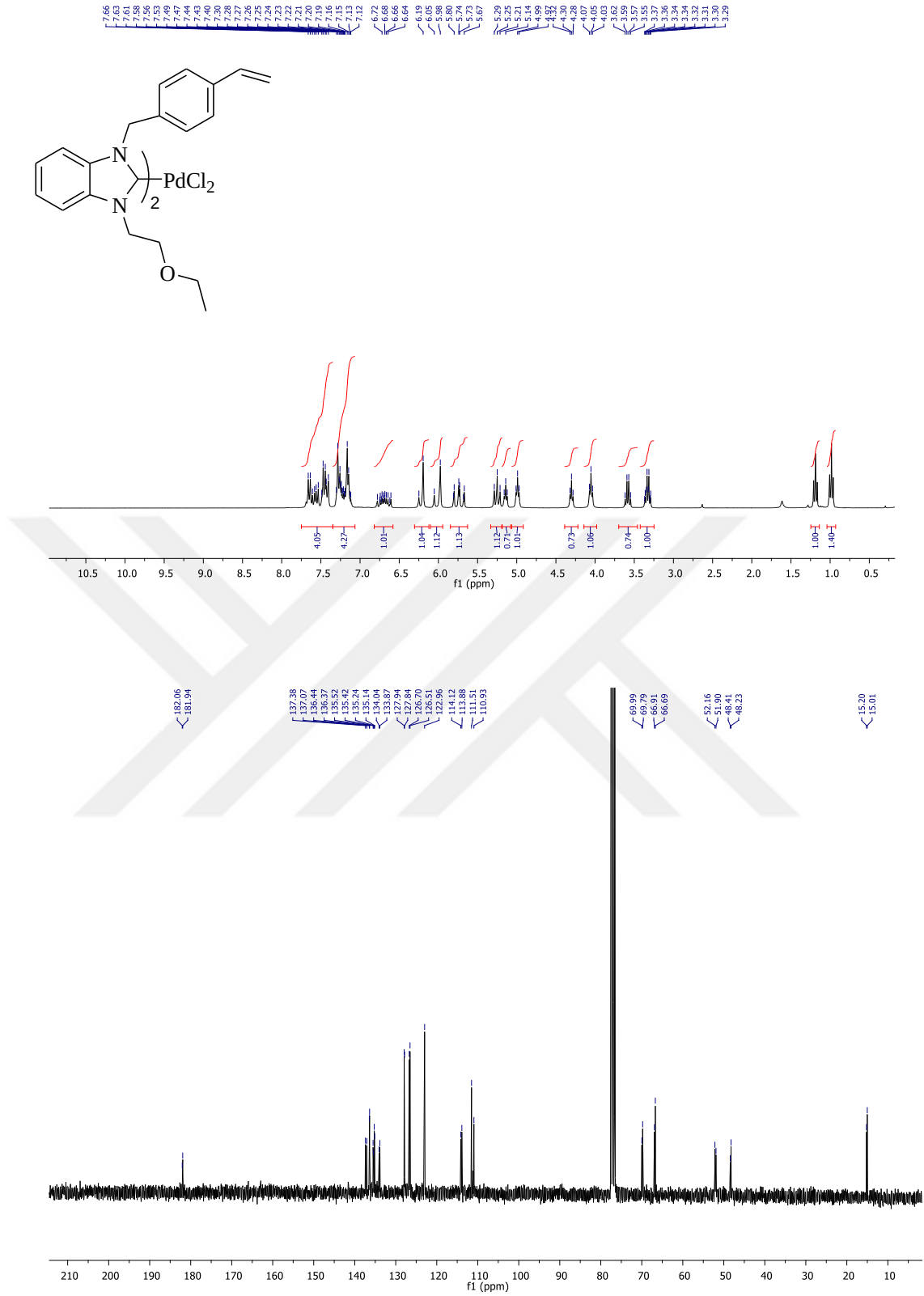
Ag-NHC komplekslerinin PdCl₂(PhCN)₂ bileşiği ile etkileştirilmesinden Pd-NHC kompleksleri elde edildi. Sentezlenen paladyum komplekslerinin heteroaromatik bileşiklerin doğrudan arilasyonundaki katalitik aktiviteleri incelendi.

3.3.1. 4-vinilbezil sübstitüentli benzimidazol-2-iliden-palladyum komplekslerinin sentezi ve spektroskopik özellikleri, 7a-e

4-vinilbenzil sübstitüentli Ag-NHC kompleksleri, diklorometan içerisinde PdCl₂(PhCN)₂ bileşiğiyle karanlık ortamda etkileştirilerek çeşitli benzimidazol-2-iliden-palladyum kompleksleri (**7a-e**) sentezlendi (Şema 3.8). Sentezlenen bu komplekslerin yapıları ¹H ve ¹³C NMR ile aydınlatıldı. **7d** bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şema 3.8. 4-vinilbenzil sübstitüentli Pd-NHC komplekslerinin (**7a-e**) sentezi.



Şekil 3.5. Bis[1-(4-Vinilbenzil)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden]dikloro paladyum(II) bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları.

7 komplekslerine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri:

3.3.1.1. Bis[1-(4-Vinilbenzil)-3-etilbenzimidazol-2-iliden]dikloropaladyum(II)'nin spektroskopik özellikleri, 7a

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 1.07 (t, 6H, CH_2CH_3 , J : 4.2 Hz); 5.26 (m, 4H, CH_2CH_3); 6.18 (s, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.15 ve 5.87 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.25 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ J : 10.2Hz); 6.65-7.98 (m, 16H, Ar-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 15.7 ve 51.2 (CH_2CH_3); 56.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 136.2 ve 114.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 111.4, 111.9, 115.1, 123.6, 126.6, 126.8, 128.6, 133.7, 136.2 ve 137.1(Ar-C); 181.3 (C-Pd).

3.3.1.2. Bis[1-(4-Vinilbenzil)-3-butilbenzimidazol-2-iliden]dikloropaladyum(II)'nin spektroskopik özellikleri, 7b

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.70 (t, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, J : 6.9 Hz); 1.53 (m., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.31 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 5.23 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ J : 1.2 Hz); 6.21 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.62 (dd, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ J : 6.9 Hz); 5.82 ve 6.01 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.22-7.81 (m, 8H, Ar-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, 4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 114.8 ve 136.1 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 111.5, 123.5, 123.7, 124.6, 128.7, 133.4, 133.6, 134.4, 136.1 ve 137.2 (Ar-C); 181.6 (C-Pd). DMSO- d_6) δ :14.3, 20.3, 32.4 ve 51.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 55.

3.3.1.3. Bis[1-(4-Vinilbenzil)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden]dikloropaladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 7c

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.18 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 5.13 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 5.29 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ J : 8.4 Hz); 6.12 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.86 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.67 ve 6.31 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.22-7.91 (m, 8H, Ar-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 48.1, 51.9 ve 72.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 59.2 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 114.1 ve 136.3 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 110.9, 111.2, 113.9, 123.1, 126.5, 127.8, 133.8, 135.2, 136.4 ve 137.3 (Ar-C); 181.9 (C-Pd).

3.3.1.4. Bis[1-(4-Vinilbenzil)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2iliden] dikloro paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 7d

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 1.16 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, J : 9.0 Hz); 3.53 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 4.09 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, J : 9.0 Hz); 5.98 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 6.19 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 15.2, 48.2, 51.9 ve 66.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 69.9 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 113.8 ve 136.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 110.9, 111.2, 114.1, 114.2, 126.7, 126.9, 127.8, 130.8, 134.0, 135.2, 137.1 ve 137.3 (Ar-C); 181.9 (C-Pd).

3.3.1.5. Bis[1-(4-Vinilbenzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2iliden]dikloro paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 7e

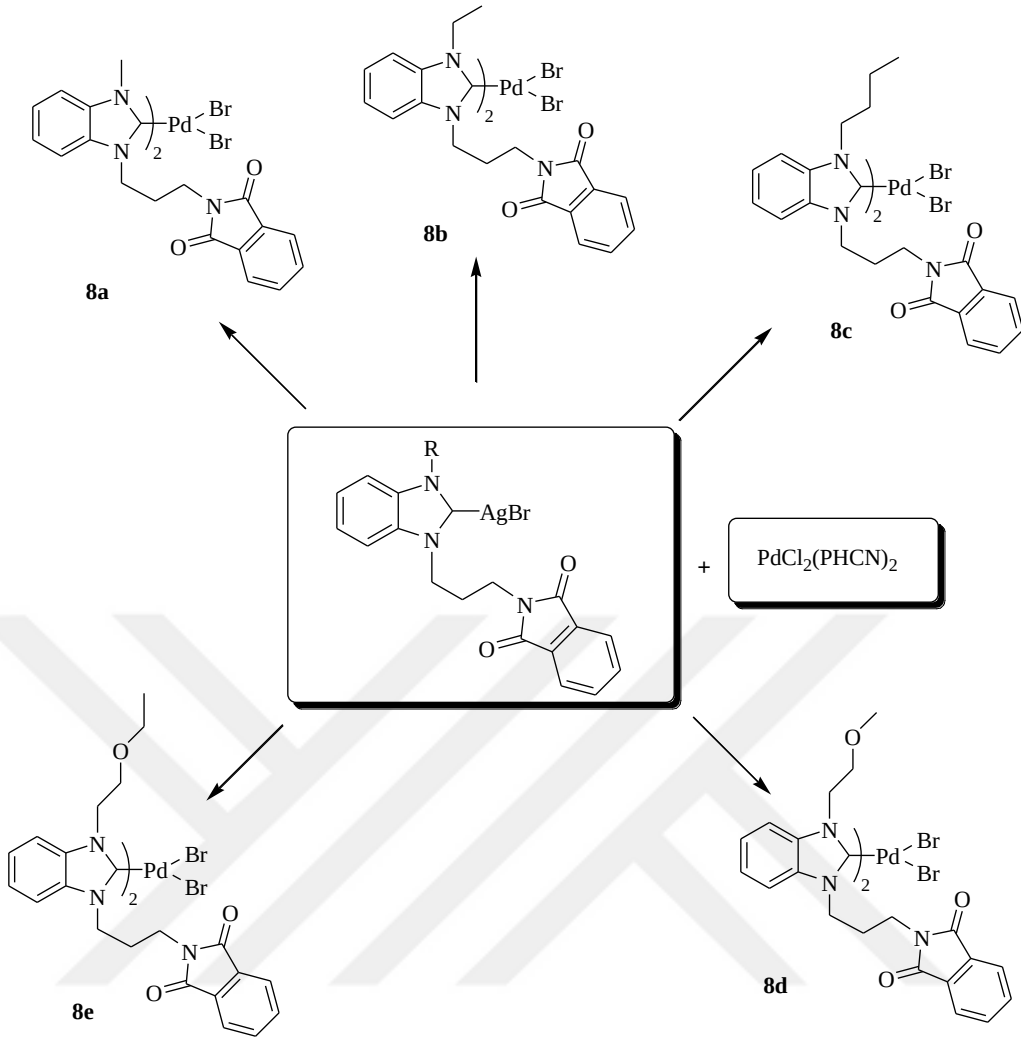
^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.84 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5); 3.95 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5); 5.22 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5); 5.32 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.70 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.25 ve 6.11 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ J : 6.0); 7.09-7.66 (m, 8H, Ar-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 56.4 ve 56.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5); 51.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5); 60.3 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 115.0 ve 136.0 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 105.7, 112.1, 123.8, 126.6, 128.4, 133.9, 134.1, 136.5, 137.1 ve 153.4 (Ar-C); 181.2 (C-Pd).

Pd(II)-NHC komplekslerinin ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde karben karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 181.3, 181.6, 181.9, 181.9 ve 181.2 ppm'de gözlenmiştir.

3.3.2. *N*-propilftalimit sübstitüentli benzimidazol-2-iliden paladyum komplekslerinin sentezi ve spektroskopik özellikleri , 8a-d

N-propilftalimit sübstitüentli Ag-NHC kompleksleri, diklorometan içerisinde $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ bileşiğiyle karanlık ortamda etkileştirilerek benzimidazol-2-iliden-palladyum kompleksleri (8a-d) sentezlendi (Şema 3.9). Sentezlenen bu komplekslerin yapıları ^1H , ^{13}C NMR ile aydınlatıldı.



Şema 3.9. *N*-propilftalimit süstitüentli Pd-NHC komplekslerinin (**8a-e**) sentezi.

8 komplekslerine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri:

3.3.2.1. Bis[1-(*N*-propilftalimit)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, **8a**

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ : 4.44 (s, 3H, CH_3); 2.59 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.35 (t, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ J : 7.5 Hz); 5.01 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 7.29-7.90 (m, 8H, Ar-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO-d_6) δ : 34.7, 34.9 ve 36.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 110.2, 110.3, 123.1, 123.2, 123.4, 132.1, 132.2, 133.8, 134.1 ve 135.1 (C-Pd).

3.3.2.2. Bis[1-(*N*-propilftalimit)-3-etilbenzimidazol-2-iliden] dibromo paladyum(II)'nin spektroskopik özellikleri, 8b

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ; 1.65 (m, 3H, CH₂CH₃); 4.72 (m, 2H, CH₂CH₃); 2.51 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂N); 3.89 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂N); 4.92 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂N); 7.31-7.90 (m, 8H, Ar-*H*).

¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ; 15.2 ve 46.2 (CH₂CH₃); 28.8, 36.2 ve 55.4 (NCH₂CH₂CH₂N); 111.3, 123.5, 132.2, 132.3, 133.7, 133.8, 134.0, 134.1, 134.7 ve 134.8 (Ar-C); 181.0 (C-Pd).

3.3.2.3. Bis[1-(*N*-propilftalimit)-3-bütilbenzimidazol-2-iliden] dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 8c

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ; 1.09 (t, 3H, CH₂CH₂CH₂CH₃, *J*: 6.9 Hz); 1.55 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃); 2.26 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃); 4.81 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃); 2.73 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂N); 3.96 (t, 2H, NCH₂CH₂CH₂N, *J*: 6.9 Hz); 4.93 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂N); 7.27-7.89 (m, 8H, Ar-*H*).

¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ; 13.7, 20.4, 41.0 ve 56.1 (CH₂CH₂CH₂CH₃); 29.4, 35.1 ve 76.6 (NCH₂CH₂CH₂N); 110.9, 111.2, 123.0, 123.3, 123.4, 132.1, 133.1 ve 134.1 (Ar-C); 181.2 (C-Pd).

3.3.2.4. Bis[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden]dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 8d

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ; 3.26 (s, 3H, CH₂CH₂OCH₃); 3.90 (m, 2H, CH₂CH₂OCH₃); 4.97 (m, 2H, CH₂CH₂OCH₃); 2.51 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂N); 4.26 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂N); 4.99 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂N); 7.37-7.91 (m, 4H, Ar-*H*).

¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ; 29.1, 36.2 ve 58.9 (CH₂CH₂OCH₃); 123.4, 123.5, 132.2, 132.3, 134.7 ve 134.8 (Ar-C); 181.9(C-Pd).

3.3.2.5. Bis[1-(*N*-propilftalimit)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden]dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 8e

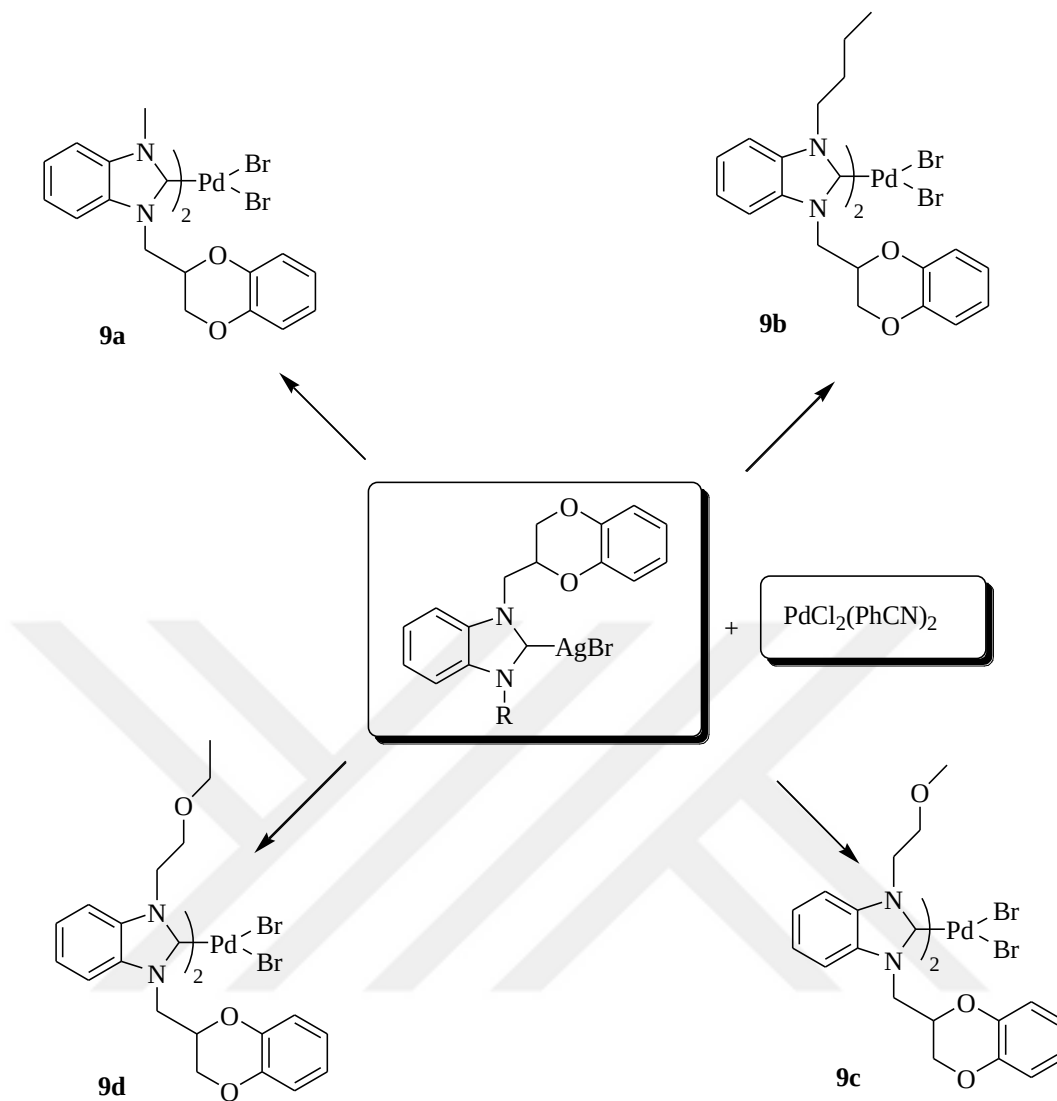
¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ; 1.24 (t, 3H, CH₂CH₂OCH₂CH₃, *J*: 7.2 Hz); 3.50 (m, 2H, CH₂CH₂OCH₂CH₃); 4.14 (t, 2H, CH₂CH₂OCH₂CH₃, *J*: 7.2 Hz); 4.71 (m, 2H, CH₂CH₂OCH₂CH₃); 2.64 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂N); 4.12 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂N); 5.15 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂N); 7.28-7.91 (m, 8H, Ar-*H*).

¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ ; 15.2, 46.2, 66.8 ve 69.8 (CH₂CH₂OCH₂CH₃); 28.9, 36.3 ve 70.2 (NCH₂CH₂CH₂N); 109.9, 110.2, 111.6, 112.1, 123.2, 123.3, 132.1, 132.2, 133.8 ve 134.1 (Ar-C); 181.6(C-Pd).

Pd(II)-NHC komplekslerinin ¹³C NMR spektrumları incelendiğinde karbon karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla; 181.0, 181.2, 181.9 ve 181.6 ppm'de gözlenmiştir

3.3.3. 2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli benzimidazol-2-iliden paladyum komplekslerinin sentezi ve spektroskopik özellikleri , 9a-d

2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli Ag-NHC kompleksleri, diklorometan içerisinde PdCl₂(PhCN)₂ bileşiğiyle karanlık ortamda etkileştirilerek benzimidazol-2-iliden-palladyum kompleksleri sentezlendi (Şema 3.10.). Sentezlenen bu komplekslerin yapıları ¹H, ¹³C NMR ile aydınlatıldı. **9a** bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.6'de verilmiştir.



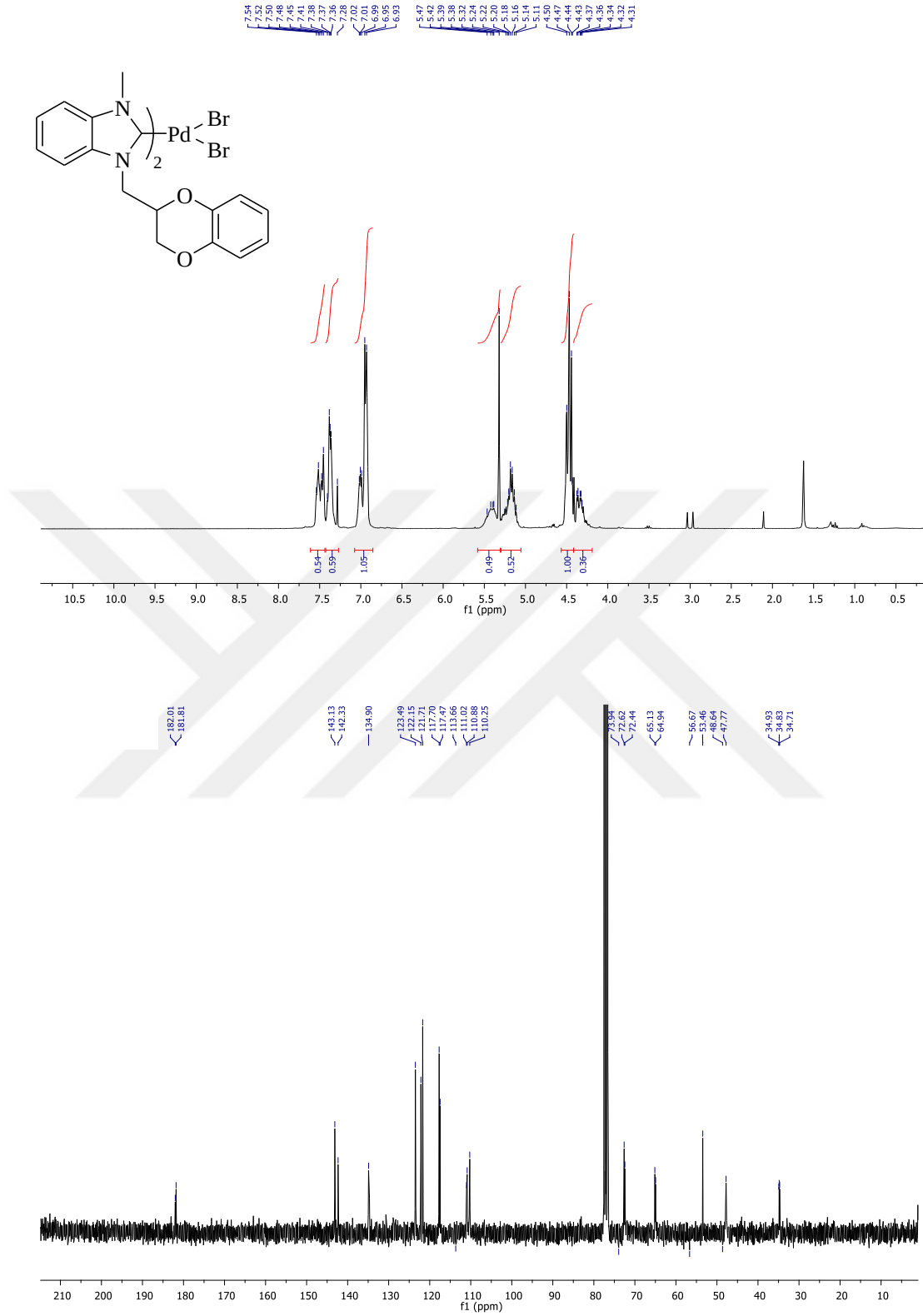
Şema 3.10. 2-metil-1,4-benzodioksan sübstitüentli Pd-NHC komplekslerinin (**9a-d**) sentezi.

9 komplekslerine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrum verileri:

3.3.3.1. Bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 9a

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ ; 4.46 (s, 3H, CH_3); 4.27 ve 4.44 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}$); 5.38 (m, 1H, OCH_2CHO); 5.28 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}$); 6.93-7.54 (m, 8H, Ar-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO-d_6) δ ; 34.5 (CH_3); 47.8 ($\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}$); 72.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}$); 53.5 ($\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}$); 117.5, 117.6, 117.7, 121.7, 122.2, 123.5, 134.9 ve 143.1(Ar-C); 181.8 (C-Pd).



Şekil 3.6. Bis[1-(2-metil-1,4-benzodioxan)-3-metilbenzimidazol-2-iliden]dibromo paladyum (II) bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları.

3.3.3.2. Bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-butylbenzimidazol-2-iliden]dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 9b

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ ; 0.97 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, J : 6.9 Hz); 1.53 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.31 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 5.23 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ J : 1.2 Hz); 6.21 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.62 (dd, 1H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ J : 6.9 Hz); 5.82 ve 6.01 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.22-7.81 (m, 8H, Ar-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 14.3, 20.3, 32.4 ve 51.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 55.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 114.8 ve 136.1 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$); 111.5, 123.5, 123.7, 124.6, 128.7, 133.4, 133.6, 134.4, 136.1 ve 137.2 (Ar-C); 181.6 (C-Pd).

3.3.3.3. Bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-metoksietil)benzimidazol-2-iliden] dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 9c

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ ; 3.38 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 4.42 (t, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, J : 7.2 Hz) ; 4.32 (t, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, J : 7.2 Hz); 5.40 ve 5.45 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}$); 5.44 (m, 1H, OCH_2CHO); 4.39 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}$); 6.90-7.04 (m, 4H, Ar-H); 7.29-7.50 (m, 4H, Ar-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ ; 11.4, 11.5, 117.5, 117.6, 117.7, 121.7, 122.1, 123.4, 134.7, 135.1, 142.3 ve 143.2 2 (Ar-C); 182.4 (C-Pd).

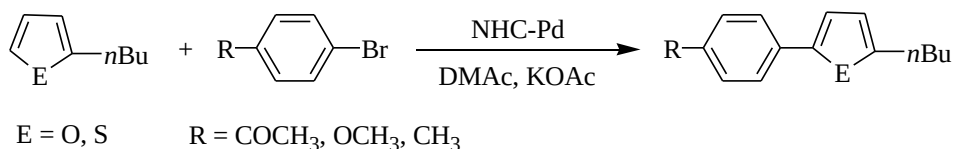
3.3.3.4. Bis[1-(2-metil-1,4-benzodioksan)-3-(2-etoksietil)benzimidazol-2-iliden] dibromo paladyum(II) 'nin spektroskopik özellikleri, 9d

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ ; 1.06 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ J : 6.9 Hz); 3.48 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 4.13 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 5.14 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 4.22 ve 4.48 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}$); 5.20 (m, 1H, OCH_2CHO); 5.09 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}$); 6.82-7.78 (m, 8H, Ar-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6) δ : 15.3, 47.5, 66.3 ve 72.3($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 15.4, 35.9 ve 73.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 111.7, 112.2, 117.6, 117.8, 122.1, 122.3, 123.7, 134.8, 142.7 ve 143.3 (Ar-C); 182.0 (C-Pd).

Pd(II)-NHC komplekslerinin ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde karbon karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla; 181.8, 182.4 ve 182.0 ppm'de gözlenmiştir.

3.4. Pd-NHC Komplekslerinin Arilasyon Tepkimelerindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

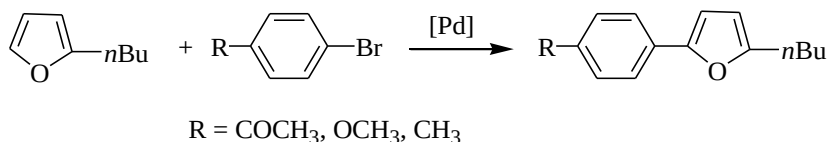


Pd(II)-NHC komplekslerinin (**7a-f**, **8a-e** ve **9a-d**) arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Kurutulmuş katalitik tüpünün içerisine Pd(II)-NHC (0,01 mmol), aril bromür (0,25 mmol), 2-*n*-bütiltiyofen, 2-izopropiltiyazol veya 2-*n*-bütilfuran (0,50 mmol) ve KOAc (0,26 mmol)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

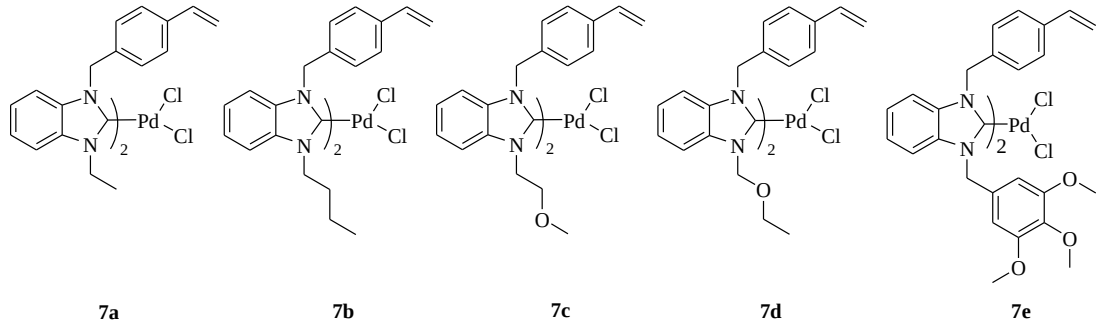
Arilasyon tepkimelerinde üç farklı heteroatom (2-*n*-bütilfuran, 2-izopropiltiyazol ve 2-*n*-bütiltiyofen) ve dört farklı aril bromür (4-bromasetofenon, 4-bromtoluen, 4-bromanisol ve brombenzen) kullanıldı.

3.4.1. Pd-NHC katalizörlüğünde 4-*n*-bütilfuran'ın arilasyonu

4-Vinilbenzil **7**, *N*-propilftalimit **8** ve 2-metil-1,4-benzodioksan **9** sübstitüentli Pd-NHC komplekslerinin katalizörlüğünde 2-*n*-bütilfuran'ın 5 konumundaki arilasyonu incelendi. Elde edilen sonuçlar tablo 3.1, 3.2 ve 3.3'de verilmiştir.



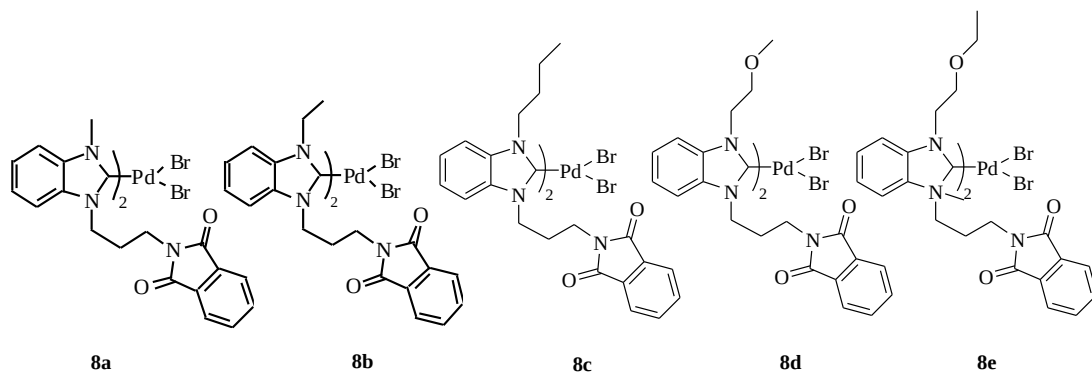
Tablo 3.1. 7 komplekslerinin katalizörlüğünde 2-n-bütilfuran'ın arilasyon tepkimeleri.



Giriş	Ar-Br	Ürün	Katalizör	Verim(%)
1			7a	84
2			7b	92
3			7c	65
4			7d	94
5			7e	99
6			7a	89
7			7b	70
8			7c	65
9			7d	99
10			7e	99
11			7a	72
12			7b	95
13			7c	89
14			7d	80
15			7e	78
16			7a	99
17			7b	87
18			7c	82
19			7d	89
20			7e	98

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

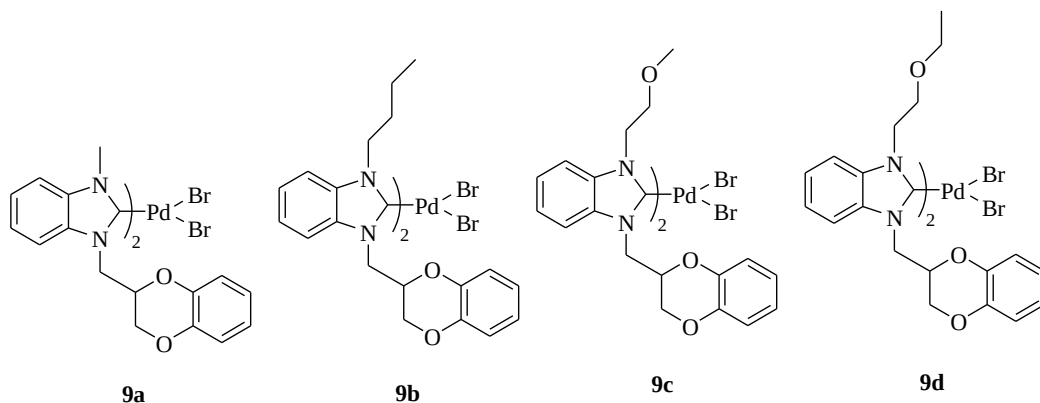
Tablo 3.2. *N*-propilftalimit süstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde 2-*n*-bütilfuran'ın arilasyon tepkimeleri.



Giriş	Ar-Br	Ürün	Katalizör	Verim(%)
1			8a	77
2			8b	84
3			8c	93
4			8d	83
5			8e	94
6			8a	75
7			8b	96
8			8c	96
9			8d	88
10			8e	85
11			8a	61
12			8b	80
13			8c	89
14			8d	84
15			8e	99
16			8a	85
17			8b	78
18			8c	70
19			8d	85
20			8e	85

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

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

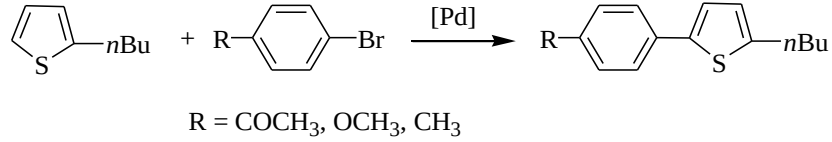


Giriş	Ar-Br	Ürün	Katalizör	Verim(%)
1			9a	95
2			9b	86
3			9c	92
4			9d	99
5			9a	96
6			9b	64
7			9c	99
8			9d	59
9			9a	79
10			9b	82
11			9c	75
12			9d	81
13			9a	99
14			9b	80
15			9c	81
16			9d	73

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

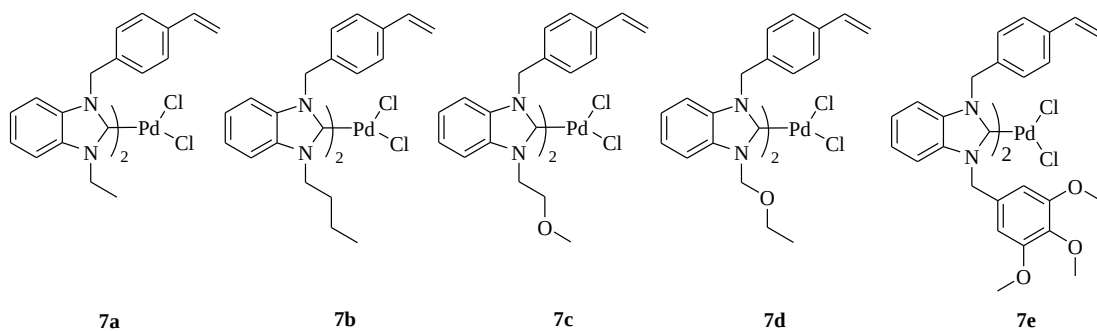
3.4.2. Pd-NHC katalizörlüğünde 4-n-bütiltiyofen'in arilasyonu

4-Vinilbenzil **7**, N-propilftalimit **8** ve 2-metil-1,4-benzodiyoksan **9** sübstitüentli Pd-NHC komplekslerinin katalizörlüğünde 2-n-bütiltiyofen'in 5 konumundaki arilasyonu incelendi. Elde edilen sonuçlar tablo 3.4, 3.5 ve 3.6'da verilmiştir.



4-Vinilbenzil sübstitüentli NHC-Pd komplekslerinin (**7**) katalizörlüğünde 2-n-bütiltiyofenin arilasyon sonuçları tablo 3.4'de verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde tüm komplekslerin etkin katalizörler oldukları gözlenmiştir. Arilasyon tepkimesinde kullanılan reaktifler karşılaştırıldığında, electron çekici grup içeren reaktifle (4-bromoasetofenon) yapılan arilasyon tepkimesinde ürün veriminin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

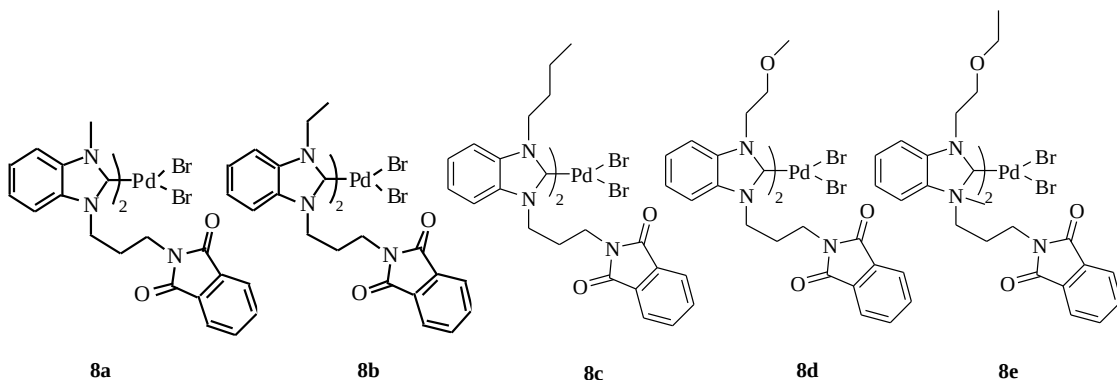
Tablo 3.4. 7 komplekslerinin katalizörlüğünde 2-n-bütiltiyofen'in arilasyon tepkimeleri.



Giriş	Ar-Br	Ürün	Katalizör	Verim(%)
1			7a	99
2			7b	96
3			7c	99
4			7d	96
5			7e	98
6			7a	89
7			7b	99
8			7c	82
9			7d	87
10			7e	95
11			7a	83
12			7b	77
13			7c	80
14			7d	98
15			7e	71
16			7a	99
17			7b	85
18			7c	99
19			7d	99
20			7e	80

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

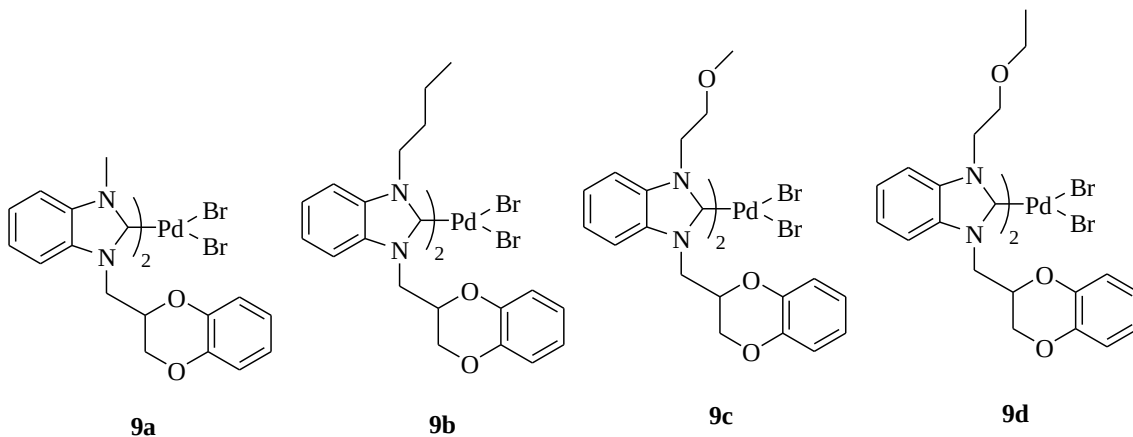
Tablo 3.5. 8 komplekslerinin katalizörlüğünde 2-n-bütiltiyofen'in arilasyon tepkimeleri.



Giriş	Ar-Br	Ürün	Katalizör	Verim(%)
1			8a	94
2			8b	93
3			8c	99
4			8d	97
5			8e	98
6			8a	98
7			8b	68
8			8c	72
9			8d	57
10			8e	75
11			8a	99
12			8b	76
13			8c	61
14			8d	76
15			8e	79
16			8a	98
17			8b	99
18			8c	99
19			8d	71
20			8e	82

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

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

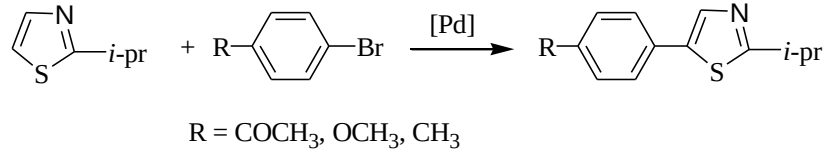


Giriş	Ar-Br	Ürün	Katalizör	Verim(%)
1			9a	93
2			9b	93
3			9c	98
4			9d	98
5			9a	97
6			9b	96
7			9c	82
8			9d	91
9			9a	96
10			9b	91
11			9c	74
12			9d	92
13			9a	97
14			9b	98
15			9c	89
16			9d	98

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

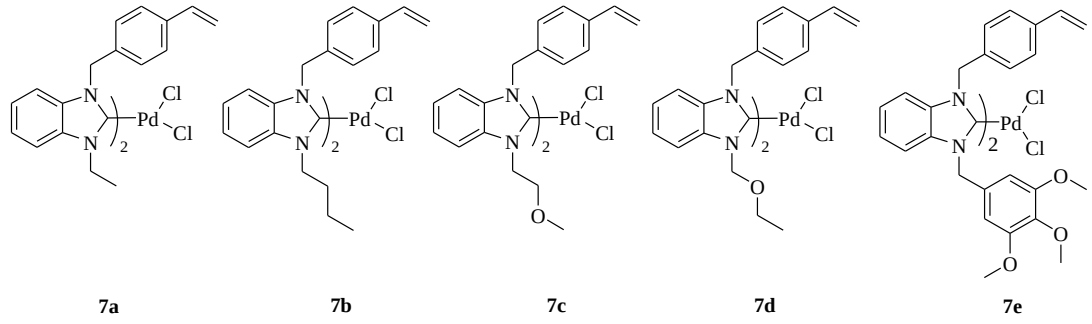
3.4.3. Pd-NHC katalizörlüğünde 2-izopropiltiyazol'un arilasyonu

4-Vinilbenzil **7**, N-propilftalimit **8** ve 2-metil-1,4-benzodiyoksan **9** sübstitüentli Pd-NHC komplekslerinin katalizörlüğünde 2-i-propiltiyazol'un arilasyonu incelendi. Elde edilen sonuçlar tablo 3.7, 3.8 ve 3.9'da verilmiştir.



4-Vinilbenzil sübstitüentli NHC-Pd komplekslerinin (**7**) katalizörlüğünde 2-i-propiltiyazol'un arilasyon sonuçları tablo 3.7'de verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde tüm komplekslerin etkin katalizörler oldukları gözlenmiştir. Arilasyon tepkimesinde kullanılan reaktifler karşılaştırıldığında, electron çekici grup içeren reaktifle (4-bromoasetofenon) yapılan arilasyon tepkimesinde ürün veriminin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

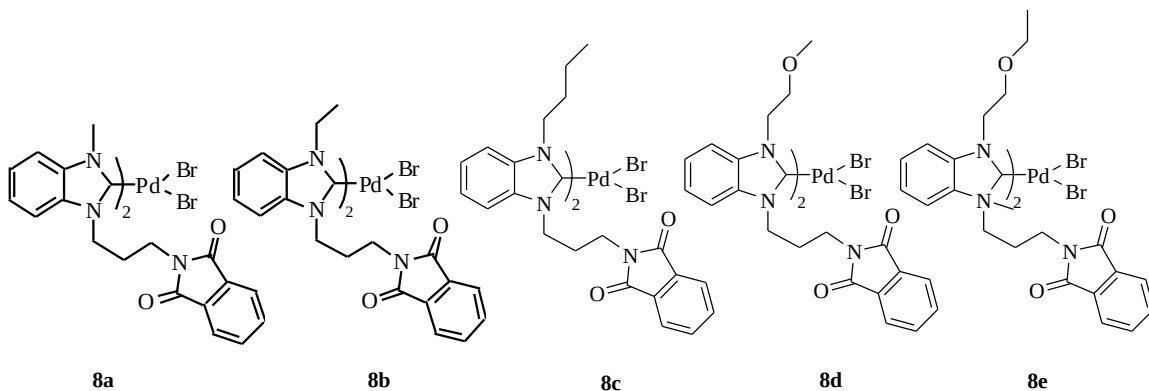
Tablo 3.7. 7 komplekslerin katalizörlüğünde 2-izopropiltiyazol'un arilasyon tepkimeleri.



Giriş	Ar-Br	Ürün	Katalizör	Verim(%)
1			7a	85
2			7b	99
3			7c	99
4			7d	99
5			7e	98
6			7a	99
7			7b	87
8			7c	92
9			7d	83
10			7e	99
11			7a	99
12			7b	99
13			7c	86
14			7d	97
15			7e	99
16			7a	70
17			7b	91
18			7c	98
19			7d	75
20			7e	99

Tepkime şartları: Pd(II)-NHC (0,01 mmol), aril bromür (0,25 mmol), 2-izopropiltiyazol (0,50 mmol) ve KOAc (0,26 mmol) DMAc (2 ml) 130 °C, 1 saat. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi.

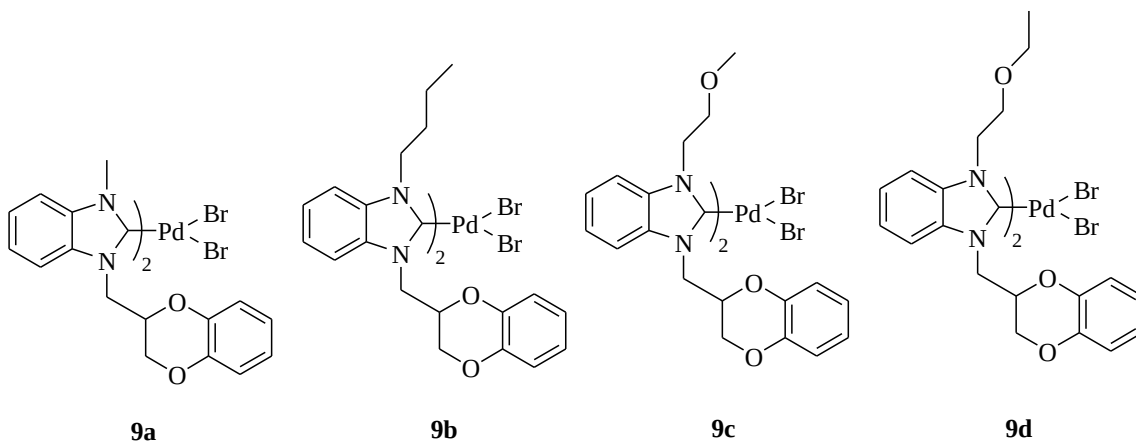
Tablo 3.8. *N*-propilftalimit süstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde 2-izopropiltiyazol'ün arilasyon tepkimeleri.



Giriş	Ar-Br	Ürün	Katalizör	Verim(%)
1			8a	94
2			8b	99
3			8c	86
4			8d	99
5			8e	98
6			8a	71
7			8b	99
8			8c	99
9			8d	91
10			8e	80
11			8a	99
12			8b	99
13			8c	89
14			8d	87
15			8e	84
16			8a	99
17			8b	73
18			8c	78
19			8d	77
20			8e	81

Tepkime şartları: Pd(II)-NHC (0,01 mmol), aril bromür (0,25 mmol), 2-izopropiltiyazol (0,50 mmol) ve KOAc (0,26 mmol) DMAc (2 ml) 130 °C, 1 saat. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi.

Tablo 3.9. 2-metil-1,4-benzodioksan süstitüentli Pd-NHC katalizörlüğünde 2-izopropiltiyazol 'ün arilasyon tepkimeleri.



Giriş	Ar-Br	Ürün	Katalizör	Verim(%)
1			9a	99
2			9b	98
3			9c	99
4			9d	99
5			9a	90
6			9b	85
7			9c	90
8			9d	99
9			9a	87
10			9b	80
11			9c	90
12			9d	85
13			9a	83
14			9b	76
15			9c	87
16			9d	98

Tepkime şartları: Pd(II)-NHC (0,01 mmol), aril bromür (0,25 mmol), 2-izopropiltiyazol (0,50 mmol) ve KOAc (0,26 mmol) DMAc (2 ml) 130 °C, 1 saat. Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi.

Sentezlediğimiz bis-Pd(II)NHC komplekslerinin 4-bromoasetofenon, 4-bromoanisol, 4-bromotoluen ve bromobenzen ile arilasyonu gerçekleştirilmiştir. Heteroaromatik bileşiklerin aril bromürlerle arilasyonunda oldukça yüksek verimle reaksiyonların gerçekleştiği görülmüştür.

Aromatik bileşikte halka üzerinde para konumda elektron verici veya elektron çekici grupların olması katalitik dönüşümleri etkilemektedir. Özellikle 4-bromoasetofenonun kullanıldığı reaksiyonlarda dönüşümün çok daha fazla olduğu deneysel verilerle elde edilmiştir. Dönüşümün daha fazla olmasının nedeni 4-bromoasetofenonun yapısında $-\text{COCH}_3$ gibi elektron çekici grupların bulunmasıdır. 4-bromoanisolun yapısında da $-\text{OCH}_3$ gibi elektron verici grupların bulunması dönüşümün daha az olmasına neden olmaktadır. Arilasyon tepkimelerinde bis-Pd(II)NHC komplekslerin yanında kullanılan aril bromürün türüne görede katalitik aktivitede artma yada azalma olduğu görülmüştür.

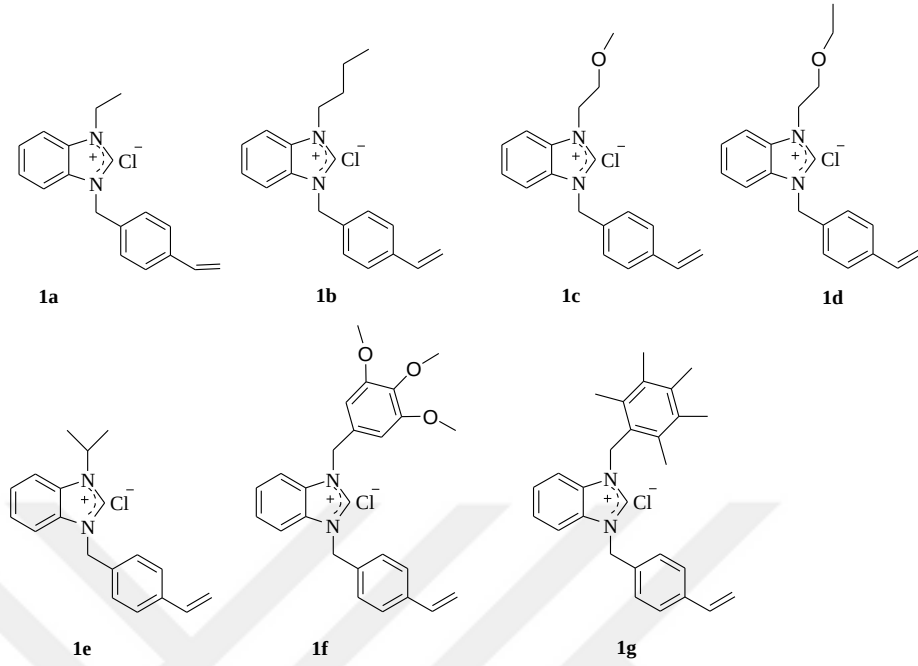
3.5. Karben Öncüllerinin ve Ag(I)-NHC Komplekslerinin Antimikrobiyal Aktivitesi

Sentezlenen **1a-g**, **3a-e** tuzları ve **4a-f** gümüş komplekslerinin *Aeromonas hydrophila* (ATCC 7965), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Klebsiella pneumoniae* (FMC 5), *Proteus mirabilis* (BC 3624), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Salmonella typhimurium* (NRRLE 4463), *Yersinia enterocolitica* (ATCC 1501), *Bacillus cereus* (FMC 19), *Listeria monocytogenes* (1/2B), *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213) ve *Candida albicans* (ATCC 1223) onbir mikroorganizmaya karşı antimikrobiyal aktiviteleri in vitro olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar tablo 3.10, 3.11 ve 3.12’de verilmiştir.

Sentezlenmiş olan **1a-g** tuzları içerisinde en fazla biyolojik aktivite gösteren grup **1g** bileşiği olmuştur. Buda muhtemelen aromatik grup içerdiğinden kaynaklanmaktadır. Elektron veren bir substituent içeren alkil gruplarında **1a-e** bileşiklerinin antibakteriyel etkisine katkıda bulunmuştur.

Bu tuzların biyolojik aktiviteleri incelenmiş ve makul bir aktivite gösterdiği bulunmuştur.

Tablo 3.10. Bileşik **1a-g**'nin ve referans ilacın test edilen mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri.



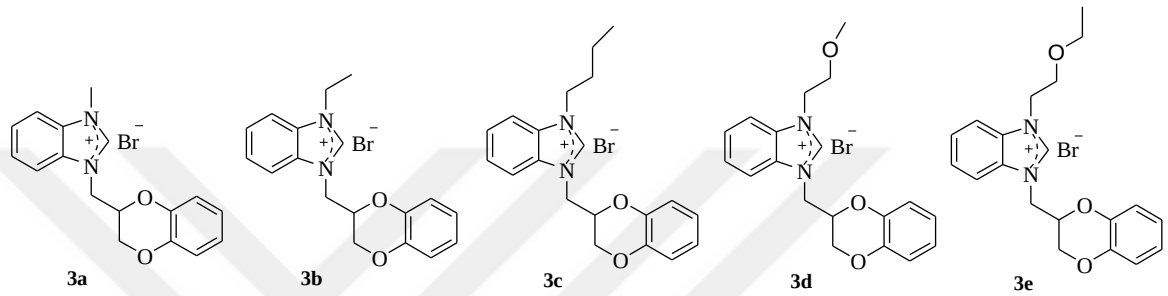
Organizmalar	Bileşik No							Tetracycline (10 mg ml ⁻¹)
	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	
Gram (-)								
<i>A. hydrophila</i>	9.0	10.0	9.0	11.0	-	11.0	17.0	22.0
<i>E. coli</i>	10.0	11.0	10.0	11.0	-	10.0	11.0	21.0
<i>K. pneumoniae</i>	9.0	12.0	9.0	12.0	-	12.0	18.0	23.0
<i>P. mirabilis</i>	10.0	14.0	9.0	11.0	-	12.0	17.0	24.0
<i>P. aeruginosa</i>	8.0	9.0	-	11.0	-	10.0	10.0	21.0
<i>S. typhimurium</i>	9.0	10.0	8.0	10.0	-	11.0	10.0	16.0
<i>Y. enterocolitica</i>	7.0	8.0	7.0	7.0	-	8.0	10.0	27.0
Gram (+)								
<i>B. cereus</i>	10.0	12.0	11.0	11.0	-	13.0	17.0	26.0
<i>L. monocytogenes</i>	11.0	14.0	11.0	12.0	-	14.0	17.0	21.0
<i>S. aureus</i>	10.0	12.0	10.0	11.0	-	11.0	17.0	23.0
Yeast								Natamycin (30 mg ml ⁻¹)
<i>C. albicans</i>	7.0	8.0	9.0	8.0	-	8.0	10.0	24.0

* İnhibisyon bölgeleri 6 mm delik çapı içerir. Sampleamount 50 µl.

*- : Aktif değil.

1c tuzu *A. hydrophila*, *P. aeruginosa*, *E. coli*, *S. aureus* ve *L. monocytogenes*'e karşı Gram +/- mikroorganizmaları açısından en iyi aktiviteyi göstermiştir. **1b** tuzu *S. typhimurium* ve *Y. enterocolitica*'ya karşı diğer tuzlara (**1a**, **1c-e**) kıyasla belirgin bir aktivite göstermiştir. Son olarak, bileşik **1b-e**'nin makul bir antibakteriyel aktivite gösterdiği, buna karşılık **1a** grubunun metil grubu içermesinden dolayı test edilmiş bakteri türlerine karşı hafif aktivite gösterdiği sonucuna varılabilir.

Tablo 3.11. Bileşik **3a-e**'nin ve referans ilacın test edilen mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri.

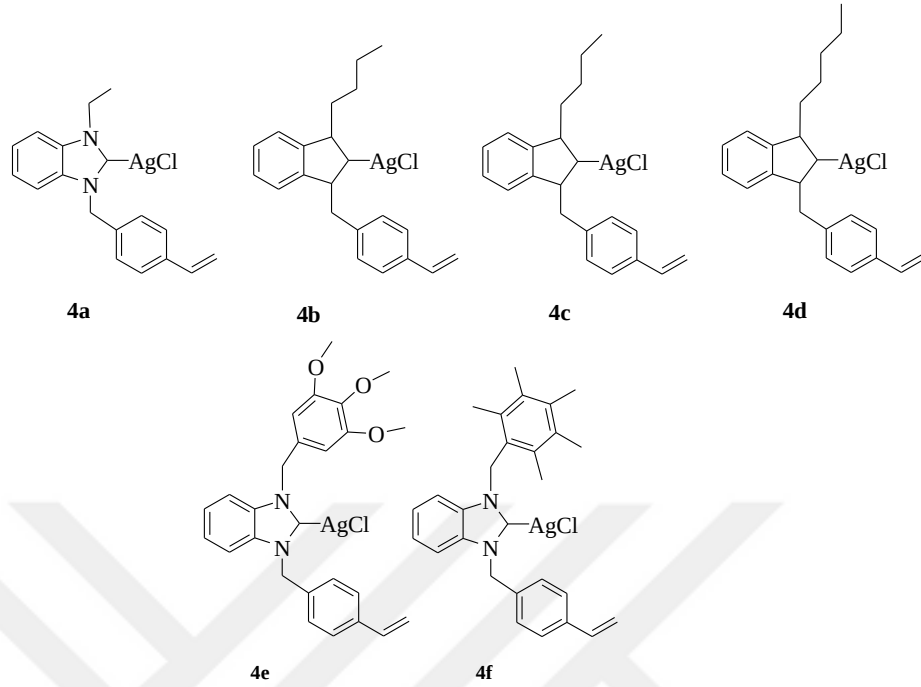


Organizmalar	Bileşik No					Tetracycline (10 mg ml ⁻¹)
	3a	3b	3c	3d	3e	
Gram (-)						
<i>A. hydrophila</i>	-	8.0	9.0	8.0	8.0	22.0
<i>E. coli</i>	7.0	-	8.0	-	-	21.0
<i>K. pneumonia</i>	-	10.0	9.0	9.0	10.0	23.0
<i>P. mirabilis</i>	-	7.0	8.0	8.0	7.0	24.0
<i>P. aeruginosa</i>	-	8.0	9.0	8.0	8.0	21.0
<i>S. typhimurium</i>	-	8.0	6.5	-	-	16.0
<i>Y. enterocolitica</i>	-	9.0	7.0	7.0	-	27.0
Gram (+)						
<i>B. cereus</i>	-	8.0	8.0	8.0	8.0	26.0
<i>L. monocytogenes</i>	-	7.0	9.0	8.0	7.0	21.0
<i>S. aureus</i>	-	8.0	9.0	8.0	7.0	23.0

* İnhibisyon bölgeleri 6 mm delik çapı içerir. Sampleamount 50 µl.

*- : Aktif değil.

Tablo 3.12. Bileşik 4a-f'nin ve referans ilacın test edilen mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri.



Organizmalar	Bileşik No						Tetracycline (10 mg ml ⁻¹)
	4a	4b	4c	4d	4e	4f	
Gram (-)							
<i>A. hydrophila</i>	15.0	17.0	14.0	17.0	17.0	16.0	22.0
<i>E. coli</i>	17.0	16.0	15.0	15.0	17.0	17.0	21.0
<i>K. pneumonia</i>	16.0	17.0	17.0	16.0	18.0	17.0	23.0
<i>P. mirabilis</i>	14.0	14.0	11.0	12.0	13.0	14.0	24.0
<i>P. aeruginosa</i>	18.0	17.0	17.0	18.0	16.0	17.0	21.0
<i>S. typhimurium</i>	15.0	16.0	16.0	17.0	15.0	16.0	16.0
<i>Y. enterocolitica</i>	16.0	18.0	14.0	12.0	16.0	17.0	27.0
Gram (+)							
<i>B. cereus</i>	17.0	16.0	15.0	14.0	17.0	16.0	26.0
<i>L. monocytogenes</i>	16.0	16.0	17.0	17.0	16.0	17.0	21.0
<i>S. aureus</i>	15.0	17.0	16.0	15.0	18.0	19.0	23.0
Fungus							Natamycin (30 mg ml⁻¹)
<i>C. albicans</i>	13.0	14.0	13.0	12.0	12.0	15.0	24.0

* İnhibisyon bölgeleri 6 mm delik çapı içerir. Sampleamount 50 µl. *- : Aktif değil.

Biyolojik aktivite sonuçlarına bakıldığında gümüş komplekslerinin tuzlarından daha güçlü antimikrobiyal özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Böylece, bu yeni sentezlenen bileşikler gıda ve ilaç endüstrilerinde antimikrobiyal ajan olarak kullanılabilirler.



4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sentez kimyasında güvenli ve çevreye zararı olmayan kimya artık tercih edilmektedir. Sentezlerde bunun yanında toksisite, aktiflik, kararlılık, reaktantların düşük maliyetli ve birden fazla kullanılabilir olması da önemini gün geçtikçe arttırmaktadır. Kimya endüstrisi artık zararsız teknolojileri ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını desteklemektedir. Bu kapsamda organometalik kimyada yenilenme süreci hızlı bir şekilde ilerlemektedir.

Katalitik kimyada dünyada ilerleyen temiz çevre temiz teknoloji anlayışına katılmakla birlikte sentezler bu bağlamda yapılmaktadır. Kimyasal tepkimelerde, tepkime süresinin kısa olmasına, reaktantları seçici davranmasına, artan madde olmamasına dikkat edilmektedir. Bu tepkimelerde elde edilen sonuçlarda verimle birlikte çevre açısından zararına bakılmaktadır. N-heterosiklik karben komplekslerinin sentezi sırasında bahsi geçen bu önemli şartları barındırması istenmektedir. Bunun için yapılan deneyler temiz çevre göz önünde bulundurularak sonuçlandırılmıştır.

Ag(I)-NHC, Pd(II)-NHC, Ru(II)-NHC, Au(I)-NHC ve Pt(II)-NHC komplekslerinin antimikrobiyal ve antikanser etkisi olduğu yapılan çalışmalarla ortaya koyulmuştur. Bizde sentezlediğimiz bazı Ag(I)-NHC ve Pd(II)-NHC komplekslerinin antimikrobiyal etkilerini inceledik ve olumlu sonuçlar elde ettik. Bu nedenle diğer komplekslerimizde antimikrobiyal ve antikanser etkisi incelenecektir.

1) Bu amaçla tez kapsamında:

- a) Yeni benzimidazolyum (**1a-g**, **2a-e** ve **3a-e**) tuzları sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.
- b) Literatüre uygun olarak hazırlanan benzimidazolyum tuzlarının Ag₂O ile etkileştirilmesi sonucunda Ag-NHC kompleksleri (**4a-f**, **5a-e** ve **6a-d**) sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.
- c) Hazırlanan Ag-NHC komplekslerinin PdCl₂(PhCN)₂ ile etkileştirilmesi sonucunda Pd-NHC kompleksleri (**7a-e**, **8a-e** ve **9a-d**) sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.
- d) Sentezlenen palladyum-NHC komplekslerinin (**7a-e**, **8a-e** ve **9a-d**) arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi.
- e) Sentezlenen karben öncülleri (LHX) ve Ag-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktivitesi test edildi.

5. KAYNAKLAR

- [1] Darrin M. Flanigan, Fedor Romanov-Michailidis, Nicholas A. White, and Tomislav Rovis (2015). Organocatalytic Reactions Enabled by N-Heterocyclic Carbenes. *Chem. Rev.* **115**, 9307–9387
- [2] W. A. Herrmann, C. Kocher (1997). N-Heterocyclic Carbenes. *AnRev.Chem. Inr. Ed. Engl.* **36**, 2162-2187.
- [3] Claude A. Richards, Jr., Seung-Joon Kim, Yukio Yamaguchi and Henry F. Schaefer, (1995). Dimethylcarbene: A singlet ground state? *J. Am.Chem. Soc.* **117**, 10104-10107.
- [4] S. Matzingerand, M. P. Fülcher (1995). Methyl Substitution in Carbenes. A Theoretical Prediction of the Singlet-Triplet Energy Separation of Dimethylcarbene. *J. Phys. Chem.* **99**, 10747-10751.
- [5] Roald Hoffmann (1968). Trimethylene and the Addition of Methylene to Ethylene. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1475-1485.
- [6] D. Bourissou, O. Guerret, FP. Gabbai and G. Bertrand (2000). Stable carbenes. *Chem. Rev.* **100**, 39-91.
- [7] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr (1968). Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 141-142.
- [8] H. W. Wanzlick. (1962). Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 75-80
- [9] K. Öfele (1968). 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer Übergangsmetall-carben-complex. *J. Organomet. Chem.* **12(3)**, P42-P43.
- [10] Oliver Schuster, Liangru Yang, Helgard G. Raubenheimer and Martin Albrecht, Beyond Conventional (2009). N-Heterocyclic Carbenes: Abnormal, Remote, and Other Classes of NHC Ligands with Reduced Heteroatom Stabilization. *Chem. Rev.* **109**, 3445–3478
- [11] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, (1991). A stable crystalline carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 361-363.
- [12] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk (1998). Auf der Suche nach Stabilen Carbenen. *Chem. in Unserer Zeit.* **32**, 6-14
- [13] W. Kirmse (2004). Stable Singlet Carbenes-Plentiful and Versatile. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43**, 1767-1769.
- [14] E. O. Fischer, A. Maasböl (1964). On the existence of a Tungsten carbonyl carbene complexes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3**, 580-581.
- [15] R. R. Schrock (1974). Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular alpha-hydrogen abstraction. *J. Am. Chem. Soc.* **96 (21)**, 6796-6797.

- [16] F. Glorius (2007). N-heterocyclic carbenes in catalysis-An introduction. *Top. Organomet. Chem.* **21**, 1-20.
- [17] H. D. Velazquez and Francis Verpoort (2012). N-heterocyclic carbene transition metal complexes for catalysis in aqueous media. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 7032–7060.
- [18] Harrison M. J. Wang and Ivan J. B. Lin (1998). Facile synthesis of silver(I)-carbene complexes. Useful carbene transfer agents. *Organometallics*, **17**, 972-975.
- [19] U. Hintermair, U. Englert, W. Leitner (2011). Distinct reactivity of mono- and bis-NHC silver complexes: carbene donors versus carbene-halide exchange reagents. *Organometallics*. **30**, 3726-3731.
- [20] R. Kamisue, S. Sakaguchi (2011). Synthesis and characterization of amide-functionalized N-heterocyclic carbene-Pd complexes. *J. Organomet. Chem.* **696**, 1910-1915.
- [21] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, S. Brode (1995). Preparation, structure and reactivity of 1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a new stable carbene. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1021-1023.
- [22] M. E. Gunay, M. Aygün, A. Kartal, B. Çetinkaya, E. Kendi (2006). Rh(I) and Pd(II) complexes of methoxy functionalized heterocyclic carbene: synthesis and characterization. *Cryst. Res. Technol.* **41(6)**, 615-621.
- [23] E. Peris (2007). Routes to N-heterocyclic carbene complexes. *Top. Organomet. Chem.*, **21**, 83-116.
- [24] F. E. Hahn, M. C. Jahnke (2008). Heterocyclic carbenes: synthesis and coordination chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **47**, 3122-3171.
- [25] M. C. Jahnke, T. Pape, F. E. Hahn (2009). Synthesis and catalytic application of palladium complexes with picoline functionalized benzimidazolin-2-ylidene ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **13**, 1960-1969.
- [26] G. M. Robert, P. J. Pierce, L. K. Woo (2013). Palladium complexes with N-Heterocyclic carbene ligands as catalysts for the alkoxycarbonylation of olefins. *Organometallics*. **32**, 2033-2036.
- [27] İ. Özdemir, Y. Gök, Ö. Özeroğlu, M. Kaloğlu, H. Doucet, C. Bruneau (2010). N-Heterocyclic carbenes: Useful ligands for the palladium-catalysed direct C5 arylation of heteroaromatics with arylbromides or electron-deficient aryl chlorides. *Eur. J. Inorg. Chem.* **12**, 1798-1805.
- [28] M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma (1999). Nucleophilic carbenes and the Wanzlick equilibrium: A reinvestigation. *Tetrahedron Lett.* **40**, 2057-2060.
- [29] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Frönlich (2000). Evidence for an equilibrium between an N-heterocyclic carbene and its dimer in solution. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **39 (3)**, 541-544.

- [30] M. F. Lappert (1988). The coordination chemistry of electron-rich alkenes (entetraamines). *J. Organomet. Chem.* **358**, 185-213.
- [31] B. Çetinkaya, S. Demir, İ. Özdemir, L. Toupet, D. Semeril, C. Brunea, P. H. Divneuf (2003). μ_6 -Mesityl, μ_1 -imidazolinylidene-carbene-ruthenium(II) complexes: catalytic activity of their allenylidene derivatives in alkene metathesis and cycloisomerisation reactions. *Chem. Eur. J.* **9**, 2323-2330.
- [32] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow and M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* (1991). A stable Crystalline Carbene. *Chem. Soc.* **113**, 361-363.
- [33] George C. Fortman and Steven P. Nolan (2011). N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and palladium in homogeneous cross-coupling catalysis: a perfect union. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 5151-5169.
- [34] N. Marion and S. P. Nolan (2008). Well-Defined N-Heterocyclic Carbenes-Palladium(II) Precatalysts for Cross-Coupling Reactions. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1440-1449.
- [35] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien and M. G. Organ (2007). Palladium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Cross-Coupling Reactions-A Synthetic Chemist's Perspective. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **46**, 2768-2813
- [36] C. W. K. Gstottmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche and W. A. Herrmann (2002). N-heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient. *Angew. Chem., Int. Ed.* **41**, 1363-1365.
- [37] G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann and F. Glorius (2003). An N-Heterocyclic Carbene Ligand with Flexible Steric Bulk Allows. *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 3690-3693.
- [38] C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson and M. G. Organ (2006). Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd-NHC (NHC= N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki-Miyaura Reaction. *Chem. Eur. J.* **12**, 4743-4748.
- [39] C. Valente, M. E. Belowich, N. Hadei and M. G. Organ (2010). For a review detailing Pd-PEPPSI complexes in Negishi crosscoupling. *Eur. J. Org. Chem.* **23**, 4343-4354.
- [40] M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien and C. Valente (2006). Ligand Design in Metal Chemistry: Reactivity and Catalysis. *Chem. Eur. J.* **12**, 4749-4755.
- [41] K. Tamao, K. Sumitani and M. J. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* (1972). Kumada Cross-coupling. *Chem. Soc.* **94**, 4374-4376.
- [42] R. J. P. Corriu and J. P. Masse (1972). Activation of Grignard reagents by transition-metal complexes. A new and simple synthesis of trans-stilbenes and polyphenyls. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **3**, 144a-144a.

- [43] M. Yamamura, I. Moritani and S. J. Murahashi (1975). Mechanistic Aspects of Metal-Catalyzed C, C and C, X-Bond; Forming Reactions. *J. Organomet. Chem.* **591**, C39–C42.
- [44] J. Huang and S. P. Nolan (1999). Efficient Cross-Coupling of Aryl Chlorides with Aryl Grignard Reagents (Kumada Reaction) Mediated by a Palladium/Imidazolium Chloride System. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9889–9890.
- [45] Z. Jin, X. P. Gu, L. L. Qiu, G. P. Wu, H. B. Song and J. X. Fang (2011). Homogeneous Catalysis for Unreactive Bond Activation. *J. Organomet. Chem.* **696**, 859–863.
- [46] T. Hiyama (2002). Palladium Reagents and Catalysts. *J. Organomet. Chem.* **653**, 58–61.
- [47] K. Itami, K. Mitsudo, T. Nokami, T. Kamei, T. Koike and J. Yoshida (2002). Pyridylsilyl group-driven cross-coupling reactions. *J. Organomet. Chem.* **653**, 105–113.
- [48] S. E. Denmark and R. F. Sweis (2002). Cross-coupling reactions of organosilicon compounds: new concepts and recent advances. *Chem. Pharm. Bull.* **50**, 1531–1541.
- [49] C. Dash, M. M. Shaikh and P. Ghosh (2009). Fluoride-Free Hiyama and Copper and Amine-Free Sonogashira Coupling in Air in a Mixed Aqueous Medium by a Series of PEPPSI-Themed Precatalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.* **12**, 1608–1618.
- [50] B. Stulgies, P. Prinz, J. Magull, K. Rauch, K. Meindl, S. Rühl, & A. de Meijere (2005). Six- and Eightfold Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Hexa and Octabromoarenes. *Chem. Eur. J.* **11**(1), 308–320.
- [51] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger and D. Sarlah. (2005). Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 4442–4489.
- [52] S. Caddick, F. G. N. Cloke, G. K. B. Clentsmith, P. B. Hitchcock, D. McKerrecher, L. R. Titcomb and M. R. V. Williams. (2001). An improved synthesis of bis(1,3-di-*N-tert*-butylimidazol-2-ylidene)palladium(0) and its use in C–C and C–N coupling reactions. *J. Organomet. Chem.* 617–618, 635–639.
- [53] R. A. Batey, M. Shen and A. J. Lough. (2002). Carbamoyl-Substituted N-Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium(II): Application to Sonogashira Cross-Coupling Reactions. *Org. Lett.* **4**, 1411–1414.
- [54] J. Huang, G. Grasa and S. P. Nolan. (1999). General and Efficient Catalytic Amination of Aryl Chlorides Using a Palladium/Bulky Nucleophilic Carbene System. *Org. Lett.* **1**, 1307–1309.
- [55] S. R. Stauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck and J. F. Hartwig. (2000). High Turnover Number and Rapid, Room-Temperature Amination of Chloroarenes Using Saturated Carbene Ligands. *Org. Lett.* **2**, 1423–1426.

- [56] A. J. Mc Carroll, D. A. Sandham, L. R. Titcomb, A. K. K. Lewis, F. G. N. Cloke, B. P. S. A. P. de Davies, W. Hiller and S. Caddick (2003). Studies on high-temperature amination reactions of aromatic chlorides using discrete Palladium-*N*-Heterocyclic Carbene (NHC) complexes and *in situ* palladium/imidazolium salt protocols. *Mol. Diversity*. **7**, 115–123.
- [57] T. Satoh, Y. Kawamura, M. Miura, M. Nomura. (1997). Palladium-Catalyzed Regioselective Mono- and Diarylation Reactions of 2-Phenylphenols and Naphthols with Aryl Halides. *Angew. Chem., Int. Ed.* **36**, 1740-1742.
- [58] M. Palucki, S.L. Buchwald (1997). Palladium-Catalyzed α -Arylation of Ketones. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 11108-11109.
- [59] B.C. Hamann, J.F. Hartwig (1997). Palladium-Catalyzed Intermolecular Carbon-Oxygen Bond Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 3395-3396.
- [60] F. Bellina, R. Rossi (2009). Transition Metal-Catalyzed Direct Arylation of Substrates with Activated sp^3 -Hybridized C–H Bonds and Some of Their Synthetic Equivalents with Aryl Halides and Pseudohalides. *Chem. Rev.* **110**, 1082-1146.
- [61] C.C.C. Johansson, T.J. Colacot (2010). Metal-catalyzed α -arylation of carbonyl and related molecules: novel trends in C-C bond formation by C-H bond functionalization. *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 676-707.
- [62] D.A. Culkin, J.F. Hartwig. (2003). Palladium-Catalyzed α -Arylation of Carbonyl Compounds and Nitriles. *Acc. Chem. Res.* **36**, 234-245.
- [63] N. Marion, P. de Frémont, I.M. Puijk, E.C. Ecarnot, D. Amoroso, A. Bell, S.P. Nolan. (2007). The synthesis and characterisation of immobilised palladium carbene complexes and their application to heterogeneous catalysis. *Adv. Synth. Catal.* **696**, 3465–3472.
- [64] A. Yokooji, T. Okazawa, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura. (2003). Palladium-catalyzed direct arylation of thiazoles with aryl bromides. *Tetrahedron*. **59**, 5685-5689.
- [65] I. Ozdemir, Y. Gok, Ö. Ozeroglu, M. Kaloglu, H. Doucet (2010). *N*-Heterocyclic Carbenes: Useful Ligands for the Palladium-Catalysed Direct C5 Arylation of Heteroaromatics with Aryl Bromides or Electron-Deficient Aryl Chlorides. *Eur. J. Inorg. Chem.* **12**, 1798-1805.
- [66] J. C. Garrison and W. J. Youngs. (2005). Ag(I) *N*-heterocyclic carbene complexes: synthesis, structure and application. *Chem. Rev.* **105**, 3978–4008.

6. ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Hülya ERDOĞAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya / 01.02.1991

Adres: Zafer Mh. Seray Sok. No:37 Battalgazi / MALATA

E-Posta: hulyaerdogannn@gmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yayın Listesi:

- 1) Senem Akkoç, Yetkin Gök, Hülya Erdoğan ve Sevil Albayrak (2017); Internatonal Journal Pharmaceutical Sciences and Research; Vol. **8(1)**, 262-267.
- 2) Yetkin Gök, Senem Akkoç, Hülya Erdoğan ve Sevil Albayrak (2016): In vitro antimicrobial studies of new benzimidazolium salts and silver N-heterocycliccarbene complexes, Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, Vol. **31**, 1322-1327