

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ KUMARİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

MERT OLGUN KARATAŞ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

EYLÜL

2017

Onay Sayfası

Tezin Başlığı: Yeni Kumarin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi

Tezi Hazırlayan: Mert Olgun KARATAŞ

Sınav Tarihi: 07.09.2017

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Ana Bilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. Bülent ALICI**
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Yetkin GÖK
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Murat Yiğit
Adıyaman Üniversitesi

Doç. Dr. Beyhan Yiğit
Adıyaman Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL
Enstitü Müdürü

Esim Münife'ye

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “Yeni Kumarin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi” 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.



Mert Olgun KARATAŞ

ÖZET

Doktora Tezi

YENİ KUMARİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mert Olgun KARATAŞ

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

xxiii+305

2017

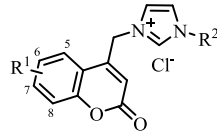
Danışman: Prof. Dr. Bülent ALICI

Kumarin bileşikleri çeşitli biyolojik aktiviteleri nedeni ile kimya ve tıp alanlarında ilgi ile araştırılmaktadır. En çok bilinen özellikleri anti-koagülant özellik göstermeleridir. Bunun yanında anti-HIV, anti-mikrobiyal ve anti-kanser özelliklerine ait çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Biyolojik özelliklerine ek olarak floresans özelliklerinden dolayı bazı kumarin türevleri endüstride boyar madde olarak kullanılmaktadır.

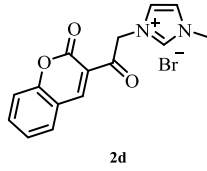
Arduengo tarafından ilk serbest ve kararlı *N*-heterosiklik karbenin (NHC) izole edilmesinden sonra NHC kompleksleri üzerinde çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Günümüzde metal-NHC komplekslerinin organometalik kimyada katalizör olarak önemli bir yeri vardır. Bunun yanında son yıllarda yapılan çalışmalar ile metal-NHC komplekslerinin farmasotik özellikleri de önem kazanmaktadır.

Bu bilgiler ışığında, kumarin grubu içeren Ag(I)-, Rh(I)- ve Ir(I)-NHC komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilip özellikleri incelenmiştir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar yedi başlık altında özetlenebilir;

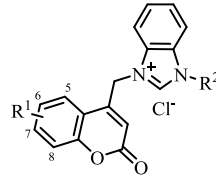
1) Sekiz adet 1-alkil-3-kumarin imidazolyum (**2a-h**) ve on üç adet 1-alkil-3-kumarin benzimidazolyum tuzu (**2i-v**) sentezlenmiş ve uygun spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir.



- 2a, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH₃
 2b, R¹ = 6,8-(CH₃)₂, R² = -CH₃
 2c, R¹ = 6-OCH₃, R² = -CH₃
 2e, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH=CH₂
 2f, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂CH₂CH₂CH₃
 2g, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂CH₂CH₂CH₃
 2h, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂C₆H₅



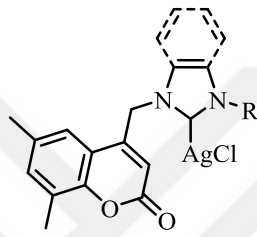
2d



2i-2v

- 2i, R¹ = 6,8-(CH₃)₂, R² = -CH₃
 2j, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂CH=CH₂
 2k, R¹ = 6,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂CH=CH₂
 2l, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH₃CH₂CH₂CH₃
 2m, R¹ = 6,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂CH₂CH₂CH₃
 2n, R¹ = 6,7-(CH₃)₂, R² = -CH₂CH₂CH₂CH₃
 2o, R¹ = 5,7-(CH₃)₂, R² = -CH₂CH₂OCH₃
 2p, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂C₆H₅
 2r, R¹ = 6,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂C₆H₅
 2s, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂C₆H₄(CH₃)-4
 2t, R¹ = 6,7-(CH₃)₂, R² = -CH₂C₆H₄(CH₃)-4
 2u, R¹ = 6,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5
 2v, R¹ = 6,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂C₁₀H₇-2-il

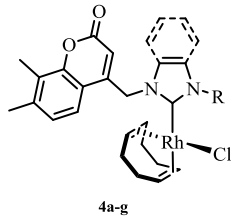
2) Kumarin içeren sekiz adet Ag(I)-NHC kompleksi (**3a-h**) sentezlenmiş ve uygun spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir.



3a-h

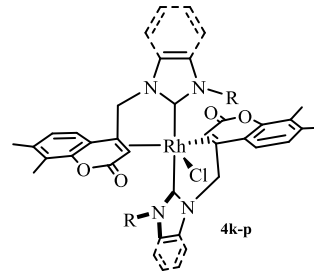
- 3a, imidazol, R = -CH₃
 3b, imidazol, R = -CH₂CH₂CH₂CH₃
 3c, benzimidazol, R = -CH₃
 3d, benzimidazol, R = -CH₂CH=CH₂
 3e, benzimidazol, R = -CH₂CH₂CH₂CH₃
 3f, benzimidazol, R = -CH₂C₆H₅
 3g, benzimidazol, R = -CH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5
 3h, benzimidazol, R = -CH₂C₁₀H₇-2-il

3) Kumarin içeren on dokuz adet Rh(I)-NHC kompleksi (**4a-t**) sentezlenmiş ve uygun spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir.

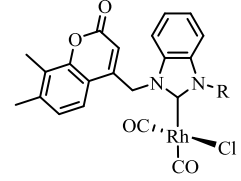


4a-g

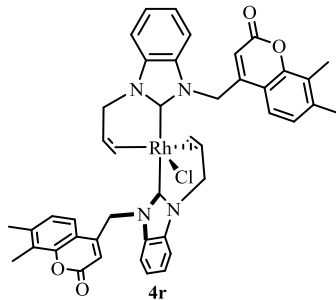
- 4a,k imidazol, R = -CH=CH₂
 4b,l imidazol, R = -CH₂CH₂CH₂CH₃
 4c,m imidazol, R = -C₆H₅
 4d,n benzimidazol, R = -CH₂CH₂CH₂CH₃
 4e,o benzimidazol, R = -CH₂C₆H₅
 4f,p benzimidazol, R = -CH₂C₆H₄(CH₃)-4
 4g, benzimidazol, R = -CH₂CH₂OCH₃
 (5,7-(CH₃)₂)



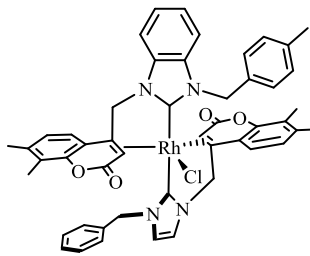
4k-p



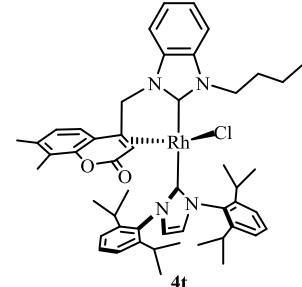
- 4h, R = -CH₂CH₂CH₂CH₃
 4i, R = -CH₂C₆H₅
 4j, R = -CH₂C₆H₄(CH₃)-4



4r

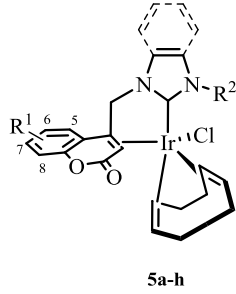


4s

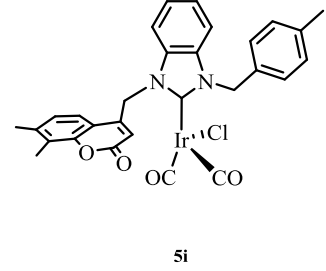


4t

4) Kumarin içeren dokuz adet Ir(I)-NHC kompleksi (**5a-i**) sentezlenmiş ve uygun spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir.

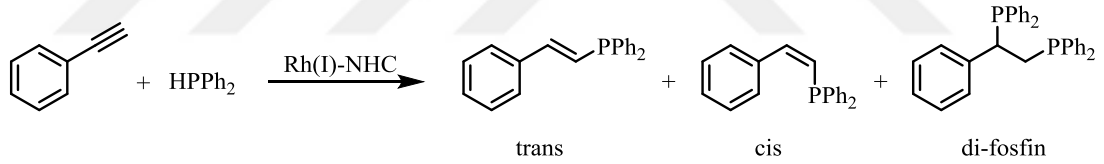


- 5a**, imidazol, R¹= 7,8-(CH₃)₂, R²= -CH₃
5b, imidazol, R¹= 6-OCH₃, R²= -CH₃
5c, imidazol, R¹= 7,8-(CH₃)₂, R²= -CH₂CH₂
5d, imidazol, R¹= 7,8-(CH₃)₂, R²= -CH₂CH₂CH₂CH₃
5e, imidazol, R¹= 7,8-(CH₃)₂, R²= -CH₂C₆H₅
5f, benzimidazol, R¹= 7,8-(CH₃)₂, R²= -CH₂C₆H₄(CH₃)-4
5g, benzimidazol, R¹= 6,7-(CH₃)₂, R²= -CH₂C₆H₄(CH₃)-4
5h, benzimidazol, R¹= 6,7-(CH₃)₂, R²= -CH₂CH₂CH₂CH₃

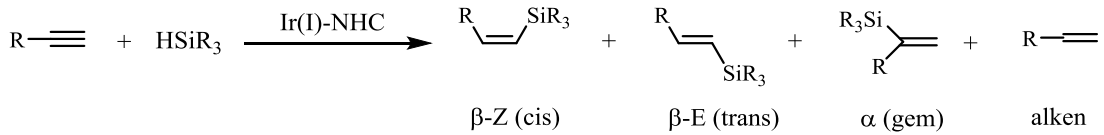


5) Sentezlenen Ag(I)-NHC kompleksleri ve karşılık gelen azolyum tuzlarının *Staphylococcus aureus* ve *Enterococcus faecalis* (Gram-pozitif), *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa* (Gram-negatif) bakteri ve *Candida albicans* ve *Candida tropicalis* mantar türlerine karşı anti-mikrobiyal etkileri incelenmiştir.

6) Sentezlenen Rh(I)-NHC komplekslerinin fenilasetilenin hidrofosfinasyonu tepkimesinde katalitik özellikleri incelenmiştir.



7) Sentezlenen Ir(I)-NHC komplekslerinin alkinlerin hidrosilasyonu tepkimesinde katalitik özellikleri incelenmiştir.



ANAHTAR KELİMELELER: Kumarin, *N*-heterosiklik karben, imidazolyum, benzimidazolyum, anti-mikrobiyal, gümüş(I), rodyum(I), iridyum(I), hidrofosfinasyon, hidrosilasyon.

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF NOVEL COUMARIN COMPOUNDS

Mert Olgun KARATAŞ

İnönü University

Science Institute

Department of Chemistry

xxiii+305

2017

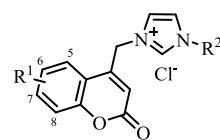
Supervisor: Prof. Dr. Bülent ALICI

Coumarin derivatives are being investigated in medicine and chemistry due to their various biological activities. Some coumarin derivatives are well known as anticoagulant agents. In addition, anti-HIV, antimicrobial and anticancer properties of coumarin derivatives have attracted much attention in last two decades. Moreover, some coumarin derivatives are being used in industry as dye pigments owing to their fluorescence properties.

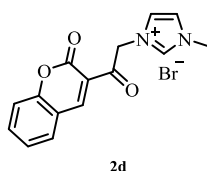
After the first isolation of a free and stable NHC by Arduengo, exploitation of NHC's potential in organometallic chemistry began. Today, metal-NHC complexes have an important place in organometallic chemistry as catalysts. In addition, in recent years, studies on pharmaceutical properties of metal-NHC complexes have rapidly increased.

In the light of this knowledge, we have synthesized and characterized coumarin containing Ag(I)-, Rh(I), and Ir(I)-NHC complexes. Properties of these complexes were investigated. The studies made within the scope of this thesis can be summarized under seven titles;

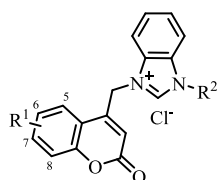
1) Eight 1-alkyl-3-coumarin imidazolium (**2a-h**) and thirteen 1-alkyl-3-coumarin benzimidazolium salts (**2i-v**) were synthesized and characterized by appropriate spectroscopic techniques.



- 2a**, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH₃
2b, R¹ = 6,8-(CH₃)₂, R² = -CH₃
2c, R¹ = 6-OCH₃, R² = -CH₃
2e, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH=CH₂
2f, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂CH₂CH₂CH₃
2g, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂CH₂CH₂CH₃
2h, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂C₆H₅



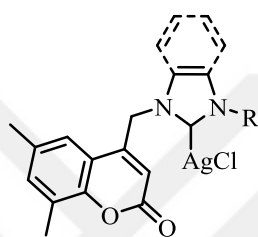
2d



2i-2v

- 2i**, R¹ = 6,8-(CH₃)₂, R² = -CH₃
2j, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂CH=CH₂
2k, R¹ = 6,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂CH=CH₂
2l, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH₃CH₂CH₂CH₃
2m, R¹ = 6,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂CH₂CH₂CH₃
2n, R¹ = 6,7-(CH₃)₂, R² = -CH₂CH₂CH₂CH₃
2o, R¹ = 5,7-(CH₃)₂, R² = -CH₂CH₂OCH₃
2p, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂C₆H₅
2r, R¹ = 6,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂C₆H₅
2s, R¹ = 7,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂C₆H₄(CH₃)-4
2t, R¹ = 6,7-(CH₃)₂, R² = -CH₂C₆H₄(CH₃)-4
2u, R¹ = 6,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5
2v, R¹ = 6,8-(CH₃)₂, R² = -CH₂C₁₀H₇-2-il

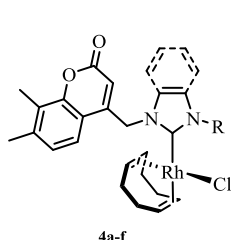
2) Coumarin containing eight Ag(I)-NHC complexes (**3a-h**) were synthesized and characterized by appropriate spectroscopic techniques.



3a-h

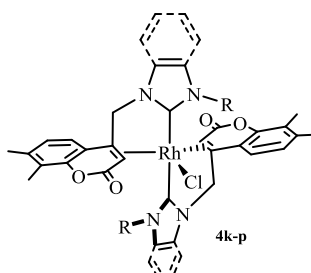
- 3a**, imidazole, R = -CH₃
3b, imidazole, R = -CH₂CH₂CH₂CH₃
3c, benzimidazole, R = -CH₃
3d, benzimidazole, R = -CH₂CH=CH₂
3e, benzimidazole, R = -CH₂CH₂CH₂CH₃
3f, benzimidazole, R = -CH₂C₆H₅
3g, benzimidazole, R = -CH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5
3h, benzimidazole, R = -CH₂C₁₀H₇-2-il

3) Coumarin containing nineteen Rh(I)-NHC complexes (**4a-t**) were synthesized and characterized by appropriate spectroscopic techniques.

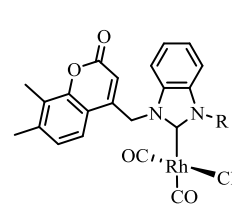


4a-f

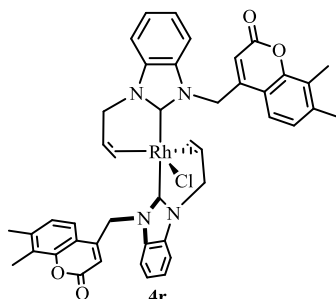
- 4a,k** imidazole, R = -CH=CH₂
4b,l imidazole, R = -CH₂CH₂CH₂CH₃
4c,m imidazole, R = -C₆H₅
4d,n benzimidazole, R = -CH₂CH₂CH₂CH₃
4e,o benzimidazole, R = -CH₂C₆H₅
4f,p benzimidazole, R = -CH₂C₆H₄(CH₃)-4
4g, benzimidazole, R = -CH₂CH₂OCH₃
 (5,7-(CH₃)₂)



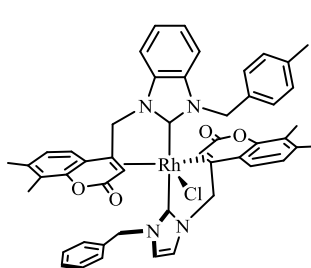
4k-p



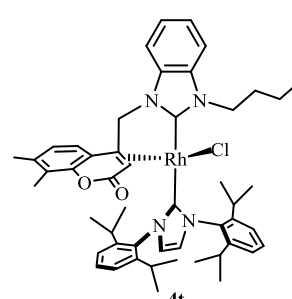
- 4h**, R = -CH₂CH₂CH₂CH₃
4i, R = -CH₂C₆H₅
4j, R = -CH₂C₆H₄(CH₃)-4



4r

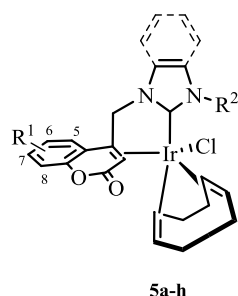


4s

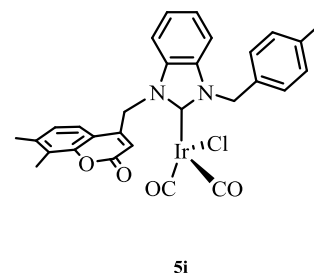


4t

4) Coumarin containing nine Ir(I)-NHC complexes (**5a-i**) were synthesized and characterized by appropriate spectroscopic techniques.

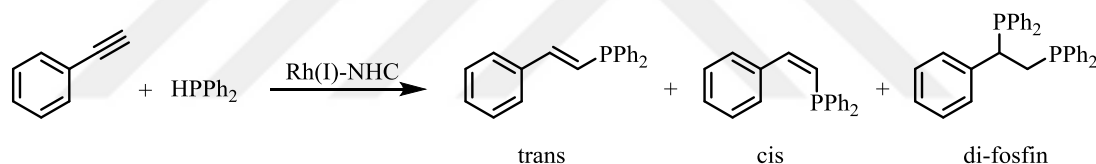


- 5a**, imidazole, $R^1 = 7,8-(CH_3)_2$, $R^2 = -CH_3$
5b, imidazole, $R^1 = 6-OCH_3$, $R^2 = -CH_3$
5c, imidazole, $R^1 = 7,8-(CH_3)_2$, $R^2 = -CH=CH_2$
5d, imidazole, $R^1 = 7,8-(CH_3)_2$, $R^2 = -CH_2CH_2CH_2CH_3$
5e, imidazole, $R^1 = 7,8-(CH_3)_2$, $R^2 = -CH_2C_6H_5$
5f, benzimidazole, $R^1 = 7,8-(CH_3)_2$, $R^2 = -CH_2C_6H_4(CH_3)-4$
5g, benzimidazole, $R^1 = 6,7-(CH_3)_2$, $R^2 = -CH_2C_6H_4(CH_3)-4$
5h, benzimidazole, $R^1 = 6,7-(CH_3)_2$, $R^2 = -CH_2CH_2CH_2CH_3$

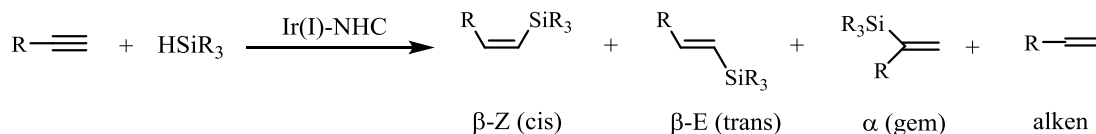


5) Antimicrobial effects of Ag(I)-NHC complexes and corresponding azolium salts were evaluated against *Staphylococcus aureus* ve *Enterococcus faecalis* (Gram-positive), *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa* (Gram-negative) bacteria and *Candida albicans* and *Candida tropicalis* fungi strains.

6) Catalytic properties of all synthesized Rh(I)-NHC complexes were investigated on hydrophosphination of phenylacetylene.



7) Catalytic properties of all synthesized Ir(I)-NHC complexes were investigated on hydrosilylation of alkynes.



KEYWORDS: Coumarin, *N*-heterocyclic carbene, imidazolium, benzimidazolium, antimicrobial, silver(I), rhodium(I), iridium(I), hydrophosphination, hydrosilylation.

TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesinde ve tez çalışmalarım süresince her konuda desteğini esirgemeyen, bilgisi ve hoşgörüsünden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Bülent ALICI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince bilgi ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR'e ve Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ'e teşekkürlerimi sunarım.

İspanya Zaragoza Üniversitesi'nde yürüttüğüm tez çalışmalarım süresince karşılaştığım her sorunda yanımda olan ve büyük bir özveri ile sorunların çözümüne katkı sunan Dr. Ricardo CASTARLENAS'a teşekkürlerimi sunarım.

Antimikrobiyal çalışmalara katkılarından ötürü Doç. Dr. İlknur ÖZDEMİR'e ve Yrd. Doç. Dr. Selami GÜNAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince her konuda yanımda olan, çalışmalarına anlayışı ile destek olan sevgili eşim Münife KARATAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

İspanya Zaragoza Üniversitesi'nde beni laboratuvarına kabul eden Prof. Dr. Luis A. ORO'ya ve Dr. Jesus J. PEREZ-TORRENTE'ye, laboratuvar çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm Dr. Ramon AZPIROZ'a ve Dr. Andrea Di GIUSEPPE'ye ve X-Ray analizlerinde yardımlarını gördüğüm Dr. Vincenzo PASSARELLI'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Ali ERDOĞAN ve Arş. Gör. Dr. Ünzile KELEŞTEMUR'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımın 8 aylık bölümünü İspanya Zaragoza Üniversitesi'nde gerçekleştirmemde “2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı” kapsamında burs vererek beni destekleyen TÜBİTAK-BİDEB'e teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xviii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxii
1 GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1 Kumarinler.....	1
1.1.1 Kumarin Türevlerinin Sentezi.....	3
1.1.1.1 Perkin tepkimesi	3
1.1.1.2 Pechmann tepkimesi.....	3
1.1.1.3 Pechmann-Duisberg tepkimesi.....	4
1.1.1.4 Knoevenagel tepkimesi.....	4
1.1.1.5 Reformatsky tepkimesi ile kumarin sentezi.....	5
1.1.1.6 Kostanecki-Robinson açılasyonu ile kumarin sentezi.....	5
1.1.1.7 Wittig tepkimesi ile kumarin sentezi.....	6
1.1.1.8 Ponndorf tepkimesi ile kumarin sentezi.....	6
1.1.1.9 Houben-Hoesch tepkimesi ile kumarin sentezi.....	6
1.1.1.10 Farklı yöntemler ile kumarin sentezi	7
1.1.2 Kumarin ve Türevlerinin Tepkimeleri.....	18
1.1.3 Kumarin Türevlerinin Özellikleri ve Uygulama Alanları.....	26
1.1.3.1. Kumarin türevlerinin biyolojik özellikleri.....	26
1.1.3.1.1. Anti-koagülant etkileri.....	26
1.1.3.1.2. Anti-HIV etkileri.....	28
1.1.3.1.3. Anti-mikrobiyal etkileri.....	30
1.1.3.1.4. Enzim inhibisyonu etkileri.....	31
1.1.3.1.5. Anti-kanser etkileri.....	33
1.1.3.1.6. Diğer biyolojik etkileri.....	35
1.1.3.2. Kumarin türevlerinin floresans özellikleri.....	36
1.1.3.2.1. Kumarin türevi boyar maddeler.....	36
1.1.3.2.2. Kumarin türevi sensörler.....	38
1.1.4. Kumarin İçeren Metal Kompleksleri ve Özellikleri.....	41
1.2 N-Heterosiklik Karben (NHC) Kompleksleri.....	47
1.2.1 Gümüş-NHC Kompleksleri.....	50
1.2.1.1 Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi.....	50
1.2.1.2 Ag(I)-NHC komplekslerinin özellikleri.....	51
1.2.1.2.1 Ag(I)-NHC komplekslerinin transmetalasyon ajanı olarak kullanılması.....	51
1.2.1.2.2 Ag(I)-NHC komplekslerinin biyolojik özellikleri.....	53
1.2.1.2.3 Ag(I)-NHC komplekslerinin katalitik uygulamaları.....	55
1.2.2 Rodyum-NHC Kompleksleri.....	56
1.2.2.1 Rh-NHC komplekslerinin sentezi.....	56
1.2.2.2 Rh-NHC komplekslerinin katalitik uygulamaları.....	58
1.2.3 İridyum-NHC Kompleksleri.....	65
1.2.3.1 Ir-NHC komplekslerinin sentezi.....	65
1.2.3.2 Ir-NHC komplekslerinin katalitik uygulamaları.....	67

1.3	Çalışmanın Amacı.....	71
2	MATERYAL VE YÖNTEM.....	72
2.1	4-Klorometilen kumarin türevlerinin sentezi.....	73
2.1.1	7,8-Dimetil-4-(klorometil)-2 <i>H</i> -kromen-2-on, 1a sentezi.....	73
2.1.2	6,8-Dimetil-4-(klorometil)-2 <i>H</i> -kromen-2-on, 1b sentezi.....	74
2.1.3	6,7-Dimetil-4-(klorometil)-2 <i>H</i> -kromen-2-on, 1c sentezi.....	74
2.1.4	5,7-Dimetil-4-(klorometil)-2 <i>H</i> -kromen-2-on, 1d sentezi.....	75
2.1.5	6-Metoksi-4-(klorometil)-2 <i>H</i> -kromen-2-on, 1e sentezi.....	75
2.2	Kumarin grubu içeren imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının sentezi.....	76
2.2.1	1-Metil-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)imidazolyum klorür, 2a sentezi.....	76
2.2.2	1-Metil-3-((6,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)imidazolyum klorür, 2b sentezi.....	76
2.2.3	1-Metil-3-((6-metoksi-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)imidazolyum klorür, 2c sentezi.....	77
2.2.4	1-Metil-3-(2-okso-2-(2 <i>H</i> -kromen-2-on-3-il)etil)imidazolyum bromür, 2d sentezi.....	77
2.2.5	1-Vinil-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)imidazolyum klorür, 2e sentezi.....	78
2.2.6	1-Bütil-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)imidazolyum klorür, 2f sentezi.....	79
2.2.7	1-Bütil-3-((6,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)imidazolyum klorür, 2g sentezi.....	79
2.2.8	1-Benzil-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)imidazolyum klorür, 2h sentezi.....	80
2.2.9	1-Metil-3-((6,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2i sentezi.....	80
2.2.10	1-Allil-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2j sentezi.....	81
2.2.11	1-Allil-3-((6,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2k sentezi.....	81
2.2.12	1-Bütil-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2l sentezi.....	82
2.2.13	1-Bütil-3-((6,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2m sentezi.....	83
2.2.14	1-Bütil-3-((6,7-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2n sentezi.....	83
2.2.15	1-(2-Metoksietil)-3-((5,7-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2o sentezi.....	84
2.2.16	1-Benzil-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2p sentezi.....	84
2.2.17	1-Benzil-3-((6,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2r sentezi.....	85
2.2.18	1-(4-metilbenzil)-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2s sentezi.....	86
2.2.19	1-(4-metilbenzil)-3-((6,7-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2t sentezi.....	86
2.2.20	1-(3,4,5-trimetoksibenzil)-3-((6,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2u sentezi.....	87

2.2.21	1-(Naftalen-2-il-metil)-3-((6,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2v sentezi.....	88
2.3	Kumarin grubu içeren Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi.....	88
2.3.1	Kloro[1-metil-3-((6,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 3a sentezi.....	88
2.3.2	Kloro[1-bütül-3-((6,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 3b sentezi.....	89
2.3.3	Kloro[1-metil-3-((6,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3c sentezi.....	90
2.3.4	Kloro[1-allil-3-((6,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3d sentezi.....	90
2.3.5	Kloro[1-bütül-3-((6,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3e sentezi.....	91
2.3.6	Kloro[1-benzil-3-((6,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3f sentezi.....	91
2.3.7	Kloro[1-(3,4,5-tirmetoksibenzil)-3-((6,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3g sentezi.....	92
2.3.8	Kloro[1-(naftalen-2-il-metil)-3-((6,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3h sentezi.....	92
2.4	Kumarin grubu içeren Rh(I)-NHC komplekslerinin sentezi.....	93
2.4.1	Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-vinil-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)imidazol-2-iliden)rodyum(I), 4a sentezi.....	93
2.4.2	Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-bütül-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)imidazol-2-iliden)rodyum(I), 4b sentezi.....	93
2.4.3	Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-benzil-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)imidazol-2-iliden)rodyum(I), 4c sentezi.....	94
2.4.4	Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-bütül-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4d sentezi.....	94
2.4.5	Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-benzil-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4e sentezi.....	95
2.4.6	Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-(4-metilbenzil)-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4f sentezi.....	95
2.4.7	Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-(2-metoksietil)-3-((5,7-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4g sentezi.....	96
2.4.8	Kloro dikarbonil(1-bütül-3-((5,7-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4h sentezi.....	96
2.4.9	Kloro dikarbonil(1-benzil-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4i sentezi.....	97
2.4.10	Kloro dikarbonil(1-(4-metilbenzil)-3-((5,7-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4j sentezi.....	98
2.4.11	Kloro-bis(1-vinil-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)rodyum(I), 4k sentezi.....	98
2.4.12	Kloro-bis(1-bütül-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)rodyum(I), 4l sentezi.....	99
2.4.13	Kloro-bis(1-benzil-3-((7,8-dimetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)rodyum(I), 4m sentezi.....	100

2.4.14	Kloro-bis(1-bütıl-3-((7,8-dimetıl-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metıl- η^2 -3,4-C)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4n sentezi.....	100
2.4.15	Kloro-bis(1-benzıl-3-((7,8-dimetıl-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metıl- η^2 -3,4-C)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4o sentezi.....	101
2.4.16	Kloro-bis(1-(4-metılbenzil)-3-((7,8-dimetıl-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metıl- η^2 -3,4-C)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4p sentezi.....	102
2.4.17	Kloro-bis((1-allıl- η^2 -2,3-C)-3-((7,8-dimetıl-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metıl-)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4r sentezi.....	102
2.4.18	Kloro[(1-(4-metılbenzil)-3-((7,8-dimetıl-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metıl- η^2 -3,4-C)benzimidazol-2-iliden)(1-benzıl-3-((7,8-dimetıl-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metıl- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)]rodyum(I), 4s sentezi.....	103
2.4.19	Kloro[(1-bütıl-3-((7,8-dimetıl-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metıl- η^2 -3,4-C)benzimidazol-2-iliden)(1,3-bis(2,6-disopropılfenıl)imidazol-2-iliden)]rodyum(I), 4t sentezi.....	104
2.5	Kumarın grubu içeren Ir(I)-NHC (5a-5i) komplekslerinin sentezi....	105
2.5.1	Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-metıl-3-(7,8-dimetıl-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metıl- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)iridyum(I), 5a sentezi.....	105
2.5.2	Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-metıl-3-(6-metoksi-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metıl- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)iridyum(I), 5b sentezi.....	105
2.5.3	Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-vinıl-3-(7,8-dimetıl-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metıl- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)iridyum(I), 5c sentezi.....	106
2.5.4	Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-bütıl-3-(7,8-dimetıl-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metıl- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)iridyum(I), 5d sentezi.....	106
2.5.5	Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-benzıl-3-(7,8-dimetıl-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metıl- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)iridyum(I), 5e sentezi.....	107
2.5.6	Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-(4-metılbenzil)-3-(7,8-dimetıl-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metıl- η^2 -3,4-C)benzimidazol-2-iliden)iridyum(I), 5f sentezi.....	107
2.5.7	Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-(4-metılbenzil)-3-(6,7-dimetıl-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metıl- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)iridyum(I), 5g sentezi.....	108
2.5.8	Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-bütıl-3-(6,7-dimetıl-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metıl- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)iridyum(I), 5h sentezi.....	108
2.5.9	Kloro dikarbonıl(1-(4-metılbenzil)-3-((7,8-dimetıl-2 <i>H</i> -kromen-2-on-4-il)metıl)benzimidazol-2-iliden)iridyum(I), 5i sentezi.....	109
2.6	Ag(I)-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri.....	110
2.7	Rh(I)-NHC katalizli fenilasetilenin hidrofosfinasyonu.....	110
2.8	Ir(I)-NHC katalizli alkinlerin hidrosilasyonu.....	111
3	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	112
3.1	4-Klorometilen kumarin bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu (1a-e).....	114
3.2	Kumarın grubu içeren imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının sentezi ve karakterizasyonu (2a-v).....	123
3.3	Kumarın grubu içeren Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu (3a-h).....	161
3.4	Kumarın grubu içeren Rh(I)-NHC komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu	180

3.4.1	Mono-NHC komplekslerinin ($[(\text{NHC})\text{RhClCOD}]$) sentezi ve karakterizasyonu (4a-g).....	181
3.4.2	Mono-NHC-di-karbonil komplekslerinin ($[(\text{NHC})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$) sentezi ve karakterizasyonu (4h-j).....	203
3.4.3	Simetrik bis-NHC rodyum komplekslerinin ($[(\text{NHC})_2\text{RhCl}]$) sentezi ve karakterizasyonu (4k-r).....	209
3.4.4	Asimetrik bis-NHC rodyum komplekslerinin ($[(\text{NHC})^1(\text{NHC})^2\text{RhCl}]$) sentezi ve karakterizasyonu (4s,t).....	234
3.5	Kumarin grubu içeren Ir(I)-NHC komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu (5a-i).....	245
3.6	Kumarin grubu içeren Ag(I)-NHC kompleksleri (3a-h) ve karşılık gelen azolyum tuzlarının antimikrobiyal aktiviteleri.....	272
3.7	Kumarin grubu içeren Rh(I)-NHC komplekslerinin fenilasetilenin hidrofosfinasyonu tepkimesinde katalitik etkileri.....	275
3.8	Kumarin grubu içeren Ir(I)-NHC komplekslerinin alkinlerin hidrosilasyonu tepkimesinde katalitik etkileri	279
4	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	285
5	KAYNAKLAR.....	290
	ÖZGEÇMİŞ.....	303

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Kumarinin açık formülü için önerilen yapılar.....	1
Şekil 1.2	Kumarin, kromen bileşikleri ve temel bileşenleri.....	2
Şekil 1.3	Anti-koagülant etki gösteren kumarin türevleri.....	28
Şekil 1.4	<i>Warfarin</i> türevi K vitamini epoksit redüktaz inhibitörleri.....	29
Şekil 1.5	<i>Novobiocin</i> ve <i>Armillarisin A</i> bileşiklerinin yapısı.....	32
Şekil 1.6	Anti-kanser etki gösteren pirano-kumarin türevleri.....	35
Şekil 1.7	Anti-kanser etki gösteren <i>Novobiocin</i> türevleri.....	35
Şekil 1.8	Kumarinin floresans özelliklerine süstitüent etkisi.....	37
Şekil 1.9	Julolidin içeren kumarin temelli boyar maddeler.....	39
Şekil 1.10	Cu^{2+} analizi için geliştirilen kumarin temelli sensör.....	39
Şekil 1.11	Mg^{2+} analizi için geliştirilen kumarin temelli sensör.....	40
Şekil 1.12	Al^{3+} analizi için geliştirilen kumarin temelli sensör.....	40
Şekil 1.13	Zn^{2+} analizi için geliştirilen kumarin temelli sensör.....	41
Şekil 1.14	<i>Carboplatin</i> ve sitotoksik kumarin-palladyum(II) kompleksi.....	43
Şekil 1.15	OLED içerisinde kullanılan kumarin-Ir(III) kompleksinin yapısı...	46
Şekil 1.16	Fosforesans kumarin-rutenyum(II) komplekslerinin yapısı.....	47
Şekil 1.17	Oksijen sensörü kumarin-rutenyum(II) kompleksleri.....	48
Şekil 1.18	Fischer ve Schrock karben kompleksleri.....	48
Şekil 1.19	Singlet ve Triplet karbenlerin elektronik konfigürasyonu.....	49
Şekil 1.20	Öfele ve Wanzlick tarafından sentezlenen ilk NHC kompleksleri...	50
Şekil 1.21	a)Arduengo tarafından izole edilen ilk serbest NHC b)Herrmann tarafından Heck tepkimesinde kullanılan ilk Pd-NHC kompleksi.....	50
Şekil 1.22	Mono-NHC ve bis-NHC Ag(I) komplekslerinin çözelti ortamında izomerizasyonu.....	53
Şekil 3.1	1a Bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları.....	115
Şekil 3.2	1b Bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları.....	116
Şekil 3.3	1c Bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları.....	118
Şekil 3.4	1d Bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları.....	119
Şekil 3.5	1e Bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (400 MHz) , ^{13}C NMR (100 MHz) ve HSQC spektrumları.....	121
Şekil 3.6	2a Bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (300 MHz), ^{13}C NMR (75 MHz), ^{13}C APT (75 MHz) ve HSQC spektrumları.....	125
Şekil 3.7	2b Bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları.....	127
Şekil 3.8	2c Bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları.....	129
Şekil 3.9	2d Bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (500 MHz) ve HSQC spektrumları.....	130
Şekil 3.10	2e Bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (400 MHz), ^{13}C NMR (100 MHz) ve HSQC spektrumları.....	132
Şekil 3.11	2f Bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları.....	134

Şekil 3.12	2g Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	135
Şekil 3.13	2h Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz), ¹³ C NMR (75 MHz) ve ¹³ C APT (75 MHz) spektrumları.....	136
Şekil 3.14	2i Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	139
Şekil 3.15	2j Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz), ¹³ C NMR (75 MHz) ve HSQC spektrumları.....	141
Şekil 3.16	2k Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	142
Şekil 3.17	2l Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C NMR (100 MHz) spektrumları.....	145
Şekil 3.18	2m Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	146
Şekil 3.19	2n Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	147
Şekil 3.20	2o Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	150
Şekil 3.21	2p Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C NMR (100 MHz) spektrumları.....	152
Şekil 3.22	2r Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	153
Şekil 3.23	2s Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C NMR (100 MHz) spektrumları.....	155
Şekil 3.24	2t Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	156
Şekil 3.25	2u Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	158
Şekil 3.26	2v Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	159
Şekil 3.27	3a Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	163
Şekil 3.28	3a Bileşiğinin DMSO içerisinde LC-MS spektrumu.....	163
Şekil 3.29	3b Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	165
Şekil 3.30	3b Bileşiğinin DMSO içerisinde LC-MS spektrumu.....	165
Şekil 3.31	3c Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	167
Şekil 3.32	3c Bileşiğinin DMSO içerisinde LC-MS spektrumu.....	168
Şekil 3.33	3d Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	169
Şekil 3.34	3d Bileşiğinin DMSO içerisinde LC-MS spektrumu.....	170
Şekil 3.35	3e Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	172
Şekil 3.36	3e Bileşiğinin DMSO içerisinde LC-MS spektrumu.....	172
Şekil 3.37	3f Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) spektrumu.....	174
Şekil 3.38	3f Bileşiğinin DMSO içerisinde LC-MS spektrumu.....	174

Şekil 3.39	3g Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	176
Şekil 3.40	3g Bileşiğinin DMSO içerisinde LC-MS spektrumu.....	176
Şekil 3.41	3h Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C NMR (75 MHz) spektrumları.....	178
Şekil 3.42	3h Bileşiğinin DMSO içerisinde LC-MS spektrumu.....	179
Şekil 3.43	4a Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde ¹ H NMR (400 MHz), ¹³ C APT (100 MHz) ve HSQC spektrumları.....	182
Şekil 3.44	4b Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C APT (100 MHz) spektrumları.....	185
Şekil 3.45	4c Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde ¹ H NMR (500 MHz), ¹³ C APT (125 MHz) ve HSQC spektrumları.....	188
Şekil 3.46	4c Bileşiğinin X ışını kristal yapısı.....	191
Şekil 3.47	4d Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde ¹ H NMR (400 MHz), ¹³ C APT (100 MHz) ve COSY spektrumları.....	192
Şekil 3.48	4d Bileşiğinin X ışını kristal yapısı.....	195
Şekil 3.49	4e Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C APT (100 MHz) spektrumları.....	196
Şekil 3.50	4f Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C APT (100 MHz) spektrumları.....	198
Şekil 3.51	4f Bileşiğinin X ışını kristal yapısı.....	200
Şekil 3.52	4g Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C APT (100 MHz) spektrumları.....	201
Şekil 3.53	4h Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz) ve ¹³ C APT (75 MHz) spektrumları.....	203
Şekil 3.54	4i Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde ¹ H NMR (500 MHz) ve ¹³ C APT (125 MHz) spektrumları.....	205
Şekil 3.55	4j Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C APT (100 MHz) spektrumları.....	207
Şekil 3.56	4k Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde ¹ H NMR (300 MHz), ¹³ C APT (75 MHz) ve HSQC spektrumları.....	211
Şekil 3.57	4l Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 233 K'de ¹ H NMR (400 MHz), ¹³ C APT (100 MHz) ve HSQC spektrumları.....	214
Şekil 3.58	4l Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde farklı sıcaklıklarda 5.20-3.40 ppm aralığında ¹ H NMR (400 MHz) spektrumları.....	215
Şekil 3.59	4l Bileşiğinin X ışını kristal yapısı.....	218
Şekil 3.60	4m Bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisinde 333 K'de ¹ H NMR (300 MHz) ve COSY spektrumları.....	219
Şekil 3.61	4n Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 233 K'de ¹ H NMR (400 MHz), ¹³ C APT (100 MHz) ve HSQC spektrumları.....	221
Şekil 3.62	4n Bileşiğinin X ışını kristal yapısı.....	224
Şekil 3.63	4o Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 233 K'de ¹ H NMR (500 MHz), ¹³ C APT (125 MHz) ve HSQC spektrumları.....	225
Şekil 3.64	4p Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 233 K'de ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C APT (100 MHz) spektrumları.....	227
Şekil 3.65	4r Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 233 K'de ¹ H NMR (400 MHz), ¹³ C APT (100 MHz) ve HSQC spektrumları.....	230
Şekil 3.66	4r Bileşiğinin X ışını kristal yapısı.....	233

Şekil 3.67	4s Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 253 K'de ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C APT (100 MHz) spektrumları.....	234
Şekil 3.68	4s Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 253 K'de HSQC ve HMBC spektrumları.....	235
Şekil 3.69	4t Bileşiğinin tol-d ₈ içerisinde 253 K'de ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C APT (100 MHz) spektrumları.....	238
Şekil 3.70	4t Bileşiğinin tol-d ₈ içerisinde 253 K'de HSQC ve HMBC spektrumları.....	239
Şekil 3.71	Serbest karben elde etmek için yapılan tepkime.....	242
Şekil 3.72	2d Tuzu kullanılarak sentezi planlanan kompleks.....	243
Şekil 3.73	2j Tuzu kullanılarak sentezi planlanan [(NHC)RhClCOD] tipi kompleks.....	244
Şekil 3.74	2o Tuzu kullanılarak sentezi planlanan [(NHC) ₂ RhCl] tipi kompleks.....	244
Şekil 3.75	4o Kompleksi kullanılarak sentezi planlanan [(NHC) ₂ RhCl(CO) ₂] tipi kompleks.....	245
Şekil 3.76	5a Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 203 K'de ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C APT (100 MHz) spektrumları.....	247
Şekil 3.77	5b Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 203 K'de ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C APT (100 MHz) spektrumları.....	249
Şekil 3.78	5b Bileşiğinin X ışını kristal yapısı.....	251
Şekil 3.79	5c Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 203 K'de ¹ H NMR (400 MHz), COSY ve HSQC spektrumları.....	252
Şekil 3.80	5d Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 203 K'de ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C APT (100 MHz) spektrumları.....	255
Şekil 3.81	5e Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 203 K'de ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C APT (100 MHz) spektrumları.....	257
Şekil 3.82	5e Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 203-343 K arasında ve 6.20-3.00 ppm aralığında ¹ H NMR (400 MHz) spektrumları.....	259
Şekil 3.83	5f Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 203 K'de ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C APT (100 MHz) spektrumları.....	260
Şekil 3.84	5g Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 203 K'de ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C APT (100 MHz) spektrumları.....	263
Şekil 3.85	5g Bileşiğinin X ışını kristal yapısı.....	265
Şekil 3.86	5g Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 203-323 K arasında ve 6.70-2.80 ppm aralığında ¹ H NMR (400 MHz) spektrumları.....	266
Şekil 3.87	5h Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 203 K'de ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C APT (100 MHz) spektrumları.....	267
Şekil 3.88	5i Bileşiğinin CDCl ₃ içerisinde 203 K'de ¹ H NMR (400 MHz) ve ¹³ C APT (100 MHz) spektrumları.....	270
Şekil 3.89	Yüksek aktivite gösteren 2v , 3f ve 3h bileşiklerinin yapıları.....	273
Şekil 3.90	Hidrofosfinasyon tepkimesinde oluşan ürünlerin ³¹ P NMR spektrumu ile belirlenmesi.....	279
Şekil 3.91	Hidrosilasyon tepkimesinde oluşan ürünlerin ¹ H NMR spektrumu ile belirlenmesi.....	284

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1	Kumarinin bazik ortamda hidrolizi.....	2
Şema 1.2	Reformatsky tepkimesi ile kumarin sentezi.....	5
Şema 1.3	Houben-Hoesch tepkimesi ile kumarin sentezi.....	7
Şema 1.4	$Pd_2(dba)_3$ katalizli kumarin sentezi için Trost ve Toste tarafından önerilen mekanizma.....	9
Şema 1.5	$Pd(OAc)_2$ katalizli kumarin sentezi.....	9
Şema 1.6	NHC.HX katalizli kumarin sentezi için önerilen mekanizma.....	14
Şema 1.7	Kumarinin bazı genel tepkimeleri.....	19
Şema 1.8	Palladyum katalizli 3,4-diaril kumarin sentezi.....	21
Şema 1.9	Sonogashira tepkimesi ile kumarin türevlerinin sentezi.....	22
Şema 1.10	<i>Suksdorfin</i> ve türevlerinin yapıları ve anti-HIV aktivite sonuçları...	30
Şema 1.11	<i>Calanolide</i> ve <i>Innophyllum</i> türevi anti-HIV etki gösteren kumarin bileşikleri.....	31
Şema 1.12	Anti-kanser özellik gösteren bazı kumarin türevleri.....	34
Şema 1.13	Çeşitli biyolojik aktiviteye sahip kumarin türevleri.....	36
Şema 1.14	En çok bilinen kumarin türevi boyar maddeler.....	37
Şema 1.15	Katyonik kumarin türevi boyar maddeler.....	38
Şema 1.16	Cisplatin, 6-amino ve 7-amino kumarin-platin(II) kompleksleri.....	42
Şema 1.17	Anti-kanser etkili kumarin içeren altın(I)-NHC komplekslerinin sentezi ve yapıları.....	44
Şema 1.18	Antimikrobiyal Cu(II)- ve Mn(II)-kumarin kompleksleri.....	45
Şema 1.19	Kumarin içeren antimikrobiyal Ag(I) kompleksleri.....	45
Şema 1.20	Wang ve Lin tarafından sentezlenen Ag(I)-NHC kompleksleri.....	52
Şema 1.21	Transmetalasyon ile Au- ve Pd-NHC komplekslerinin sentezi.....	53
Şema 1.22	Ag(I)-NHC komplekslerinin karben transfer ajanı olarak kullanıldığı Rh-, Ir-, Pt- ve Ru-NHC komplekslerinin sentezi.....	54
Şema 1.23	Hindi ve arkadaşları tarafından sentezlenen anti-mikrobiyal Ag(I)-NHC kompleksleri.....	55
Şema 1.24	Anti-kanser etki gösteren metal-NHC kompleksleri.....	56
Şema 1.25	Rh-NHC katalizli aklenlerin hidroformilasyonu.....	59
Şema 1.26	Rh-NHC katalizli asimetrik hidrojenasyon tepkimesi.....	61
Şema 1.27	Rh(III)-NHC katalizli keton ve iminlerin transfer hidrojenasyon tepkimeleri.....	62
Şema 1.28	Rh-NHC katalizli [4+2] ve [5+2] siklo-katılma tepkimeleri.....	63
Şema 1.29	Rh/NHC.HCl katalizli arilasyon tepkimeleri.....	64
Şema 1.30	Rh-NHC katalizli alkinlerin hidrotiyolasyonu.....	65
Şema 1.31	$[Ir(COD)(OR)]_2$ ile azolyum tuzlarının deprotonasyonu sonucu Ir-NHC komplekslerinin sentezi.....	67
Şema 1.32	Ir-NHC katalizli ketonların ve aldehitlerin transfer hidrojenasyon tepkimesi.....	69
Şema 3.1	Sentezlenen tüm karben öncüleri ve NHC komplekslerinin genel gösterimi.....	113
Şema 3.2	Sentezlenen 4-klorometilen kumarin bileşikleri.....	114
Şema 3.3	Kumarin grubu içeren tüm imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının yapıları.....	124
Şema 3.4	Sentezlenen tüm Ag(I)-NHC komplekslerinin yapıları.....	162

Şema 3.5	Mono NHC rodyum [(NHC)RhClCOD] (4a-g) komplekslerinin yapıları.....	181
Şema 3.6	[(NHC)RhCl(CO) ₂] Komplekslerinin (4h-j) yapıları.....	203
Şema 3.7	Simetrik bis-NHC rodyum [(NHC) ₂ RhCl] komplekslerinin yapıları.....	210
Şema 3.8	Sentezlenen Ir-NHC komplekslerinin yapıları.....	246



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	1a Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	115
Çizelge 3.2	1b Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	116
Çizelge 3.3	1c Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	118
Çizelge 3.4	1d Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	119
Çizelge 3.5	1e Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	122
Çizelge 3.6	2a Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	126
Çizelge 3.7	2b Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	128
Çizelge 3.8	2c Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	129
Çizelge 3.9	2d Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	130
Çizelge 3.10	2e Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	133
Çizelge 3.11	2f Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	134
Çizelge 3.12	2g Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	135
Çizelge 3.13	2h Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	136
Çizelge 3.14	2i Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	139
Çizelge 3.15	2j Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	142
Çizelge 3.16	2k Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	143
Çizelge 3.17	2l Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	145
Çizelge 3.18	2m Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	146
Çizelge 3.19	2n Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	147
Çizelge 3.20	2o Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	151
Çizelge 3.21	2p Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	152
Çizelge 3.22	2r Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	153
Çizelge 3.23	2s Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	155
Çizelge 3.24	2t Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	156
Çizelge 3.25	2u Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	159
Çizelge 3.26	2v Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	160
Çizelge 3.27	3a Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	164
Çizelge 3.28	3b Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	166
Çizelge 3.29	3c Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	168
Çizelge 3.30	3d Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	170
Çizelge 3.31	3e Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	173
Çizelge 3.32	3f Bileşiğine ait ^1H NMR verileri.....	175
Çizelge 3.33	3g Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	177
Çizelge 3.34	3h Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	179
Çizelge 3.35	4a Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	183
Çizelge 3.36	4b Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	186
Çizelge 3.37	4c Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	189
Çizelge 3.38	4d Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	193
Çizelge 3.39	4e Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	196
Çizelge 3.40	4f Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	198
Çizelge 3.41	4g Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	201
Çizelge 3.42	4h Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	204
Çizelge 3.43	4i Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	206
Çizelge 3.44	4j Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	208
Çizelge 3.45	4k Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	212
Çizelge 3.46	4l Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	215
Çizelge 3.47	4m Bileşiğine ait ^1H NMR verileri.....	219
Çizelge 3.48	4n Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	222

Çizelge 3.49	4o Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	226
Çizelge 3.50	4p Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	228
Çizelge 3.51	4r Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	231
Çizelge 3.52	4s Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	236
Çizelge 3.53	4t Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	240
Çizelge 3.54	5a Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	247
Çizelge 3.55	5b Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	249
Çizelge 3.56	5c Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	253
Çizelge 3.57	5d Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	255
Çizelge 3.58	5e Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	257
Çizelge 3.59	5f Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	261
Çizelge 3.60	5g Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	263
Çizelge 3.61	5h Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	268
Çizelge 3.62	5i Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	270
Çizelge 3.63	Kumarin grubu içeren Ag(I)-NHC (3a-h) komplekslerinin ve karşılık gelen karben öncülerinin minimum inhibisyon konsantrasyonları (MİK)($\mu\text{g/mL}$).....	274
Çizelge 3.64	Hidrofosfinasyon tepkimesi için optimum koşulların belirlenmesi.....	276
Çizelge 3.65	Kumarin grubu içeren Rh(I)-NHC katalizli fenilasetilenin hidrofosfinasyonu.....	278
Çizelge 3.66	Ir-NHC ve Rh-NHC komplekslerinin fenilasetilenin dimetildenil silan ile hidrosilasyonunda katalitik aktiviteleri.....	281
Çizelge 3.67	5a Kompleksi katalizli farklı alkin ve silan türevleri ile hidrosilasyon tepkimelerine ait sonuçlar.....	282

SİMGELER VE KISALTMALAR

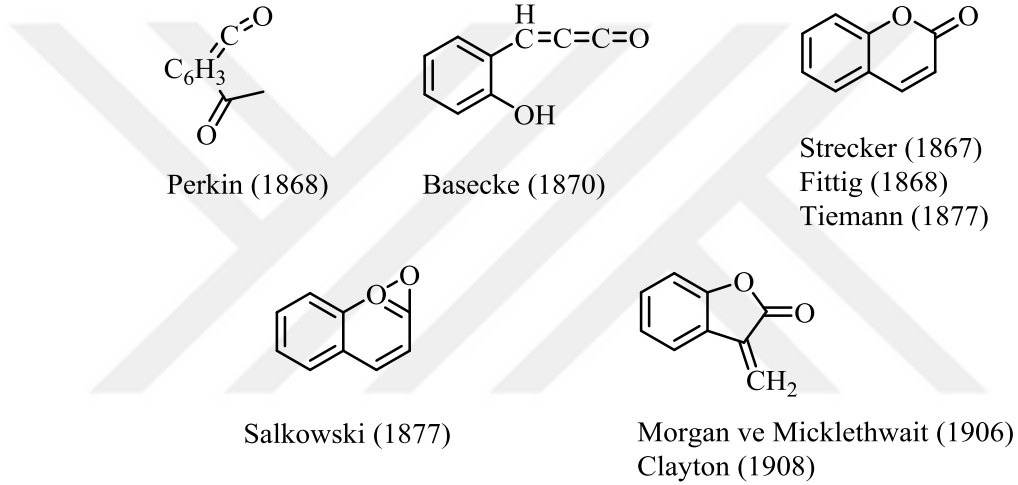
Å	Angström ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$)
AIDS	Edinilmiş Bağışıklık Eksikliği Sendromu
°C	Santigrat derece
^{13}C APT	^{13}C Attached Proton Test
^{13}C NMR	Karbon NMR
CA	Karbonik anhidraz
COD	1,5-Siklooktadien
COE	Siklookten
COSY	Correlated Spectroscopy
Cp	Siklopentadien
D	Dublet
Db	Dibenzilidenaseton
DBU	1,8-diazabisiklo(5.4.0)undek-7-en
DCM	Diklorometan
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
e.n.	Erime noktası
Et	Etil
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu
^1H NMR	Proton NMR
HIV	İnsan Bağışıklık Eksikliği Virüsü
HMBC	Heteronükleer Çoklu Bağ Korelasyonu
HSQC	Heteronükleer Tekli Bağ Korelasyonu
Hz	Hertz
IMes.HCl	1,3-Dimesitilimidazolyum klorür
IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropilbenzen)imidazol-2-iliden
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
<i>J</i>	Eşleşme sabiti
K	Kelvin
Kat.	Katalizör
LC-MS	Sıvı Kromatografisi Kütle Spektroskopisi
M	Multiplet

Me	Metil
MIK	Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu
NHC	N-Heterosiklik karben
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OAc	Asetat
OBu ^t	<i>tert</i> -Bütoksit
OLED	Organic Light Emitting Diode
OTf	Triflorometansülfonat
³¹ P NMR	Fosfor NMR
Ph	Fenil
Piv	Pivurat
ppm	Part Per Million (Milyonda Bir Kısım)
Q	Quartet
quin	Quintet
s	Singlet
sep	Septet
sex	Sextet
T	Sıcaklık
t	Triplet
<i>t</i> -AmOH	<i>tert</i> -Amil alkol
tfp	Tri(2-furil)fosfin
THF	Tetrahidrofuran
TMS	Tetrametilsilan
2D NMR	İki boyutlu NMR
Δ	Isı
v	Dalga sayısı
§	Kimyasal kayma

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

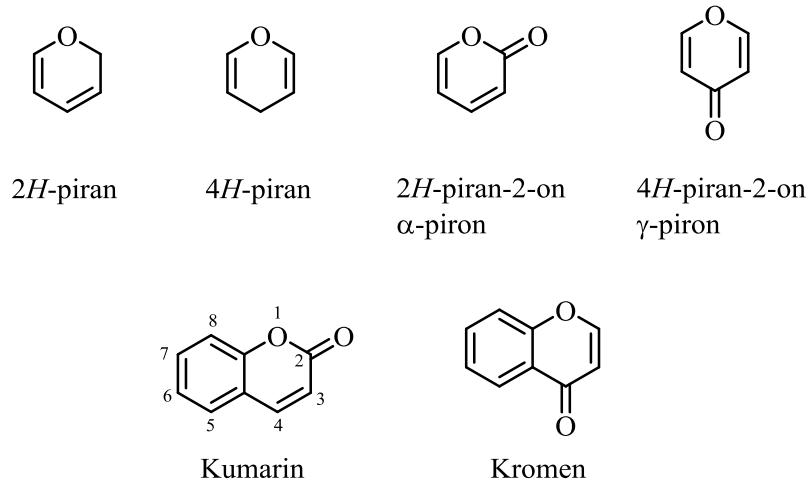
1.1 Kumarinler

Kumarin kimyasının yaklaşık olarak 200 yıllık bir tarihi vardır. Kumarin ilk olarak 1820 yılında Vogel tarafından “*Coumarouna odorata (Dipterix odorata)*” isimli ağacın kurutulmuş tohumlarından izole edilmiş ve adını da buradan almıştır [1-4]. Kumarinin kimyasal yapısının belirlenmesi için birçok araştırmacı çalışmalar yaparak farklı yapılar önermiş ancak doğru yapı Strecker (1867), Fittig (1868) ve Tiemann (1877) tarafından ortaya konulmuştur (Şekil 1.1) [5].



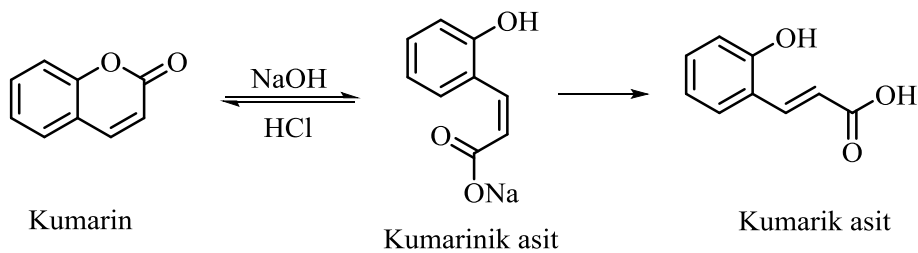
Şekil 1.1 Kumarinin açık formülü için önerilen yapılar.

Kumarinler izomeri olan kromenler ile flavanoid ailesinin üyeleridir. Kumarinler α -piron halkasının, kromenler ise γ -piron halkasının benzen halkası ile birleşiminden oluşmaktadır. α -Piron halkası, α -piran halkasına karbonil grubunun katılması ile oluşmaktadır. Karbonil grubunun konumuna göre $2H$ -piran-2-on (α -piron) ve $4H$ -piran-2-on (γ -piron) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Şekil 1.2). Kumarin bileşiklerinin birçok farklı bitkiden izole edilmesinden dolayı tarih boyunca farklı isimlendirmeler yapılmıştır ancak IUPAC tarafından kabul edilen isimler $2H$ -1-benzopiran-2-on veya $2H$ -kromen-2-on isimlendirmeleridir [6].



Şekil 1.2 Kumarin, kromen bileşikleri ve temel bileşenleri.

Kumarin 70-71 °C’de eriyen, 300-301 °C’de kaynayan, hoş kokulu beyaz bir katıdır. Kapalı formülü $C_9H_6O_2$ ve molekül ağırlığı 149.1 mol.g^{-1} ’dir. Organik çözücülerde iyi çözünürken suda oda sıcaklığında çok az, ısıtılınca da az çözünür. Kumarin bileşikleri bazik ortamda kararsızdır ve piron halkası açılarak kumarinik asit ve kumarik asit türevlerine dönüşürler. Bu yapının HCl ile etkileşmesi sonucu tekrar kumarin oluşmaktadır (Şema 1.1) [5,7].



Şema 1.1 Kumarinin bazik ortamda hidrolizi.

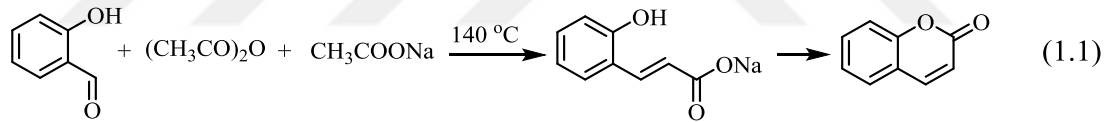
Kumarin hoş kokusu nedeniyle gıda katkı maddesi, kozmetik ve parfüm üretiminde kötü kokuları maskeleyici ve insektisitlerin yapısında kullanılmıştır ancak kanserojen etkilerinin olduğu tespit edilerek 20. yüzyılın ortalarında kullanımı sınırlandırılmıştır [8]. Her ne kadar kumarin bileşiğinin kullanımı sınırlandırılmışsa da günümüzde 1500’ün üzerinde kumarin türevi tanımlanmıştır. Bu bileşiklerin bir

kısmı doğada bulunan bitkilerden izole edilmiş, bir kısmı da sentezlenmiştir. Kumarin türevleri önemli biyolojik ve floresans özelliklerinden dolayı araştırmacılar tarafından ilgi ile araştırılmaktadır ve bazı kumarin türevleri bugün tıp ve endüstride ticari olarak kullanılmaktadır. Kumarin türevlerinin literatürde çok farklı sentez yöntemleri ve uygulama alanları bilinmektedir.

1.1.1 Kumarin ve Türevlerinin Sentezi

1.1.1.1 Perkin tepkimesi

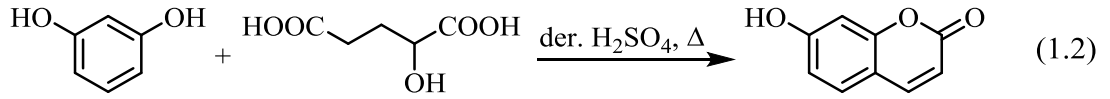
Kumarin ilk olarak Perkin tarafından 1868 yılında sentezlenmiştir. Perkin, salisilaldehiti asetik anhidrit ve kuru sodyum asetat ile 140 °C'de ısıtarak kumarini elde etmiştir (1.1). Bu tepkimenin en önemli dezavantajları süstitüe salisilaldehetin farklı fenol türevlerinden elde edilmesindeki zorluk ve tepkime şartlarının oldukça zorlayıcı olmasıdır. Ancak ilk sentez yöntemi olduğu için en iyi bilinen yöntemlerden birisidir [9].



Bu tepkimede önce *orto*-hidroksisinnamik asit türevi oluşmakta ve daha sonra kondenzasyon gerçekleşerek kumarin oluşmaktadır.

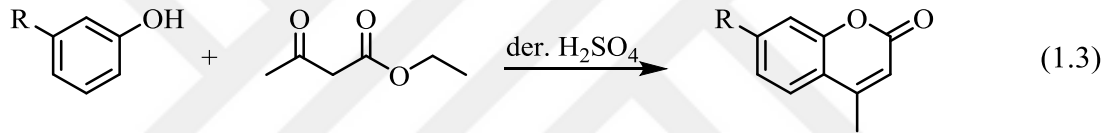
1.1.1.2 Pechmann tepkimesi

Pechmann, fenolleri maleik asit ile derişik sülfürik asit katalizörlüğünde ısıtarak kumarin elde etmiştir (1.2). Ancak bu yöntem ile piron halkasında süstitüent içeren kumarin türevleri sentezlenemediği için çok fazla kullanım alanı bulamamıştır [5].



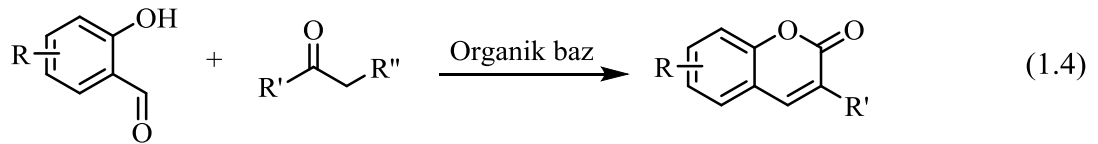
1.1.1.3 Pechmann-Duisberg tepkimesi

Pechmann ve Duisberg fenollerin derişik sülfürik asit katalizörlüğünde β -ketonik esterler ile kondense olarak kumarinleri verdiklerini bulmuşlardır (1.3). Bu tepkimede farklı sübstitüentler içeren fenol türevleri kullanılabilmekte ve piron halkası üzerinde sübstitüent içeren kumarin türevleri sentezlenebilmektedir. Bu nedenle çok geniş bir uygulama alanı bulmuştur ve günümüzde de en çok kullanılan kumarin sentez yöntemlerinden birisidir [5].



1.1.1.4 Knoevenagel tepkimesi

Bu tepkimede *orto*-hidroksibenzaldehit ve türevleri, etil malonat, etilasetoasetat veya etilsiyanoasetat ile piperidin veya piridin gibi bir organik baz katalizörlüğünde etkileştirilerek 3-konumunda ve benzen halkası üzerinde sübstitüent içeren kumarin türevleri sentezlenebilmektedir (1.4) [5, 10].



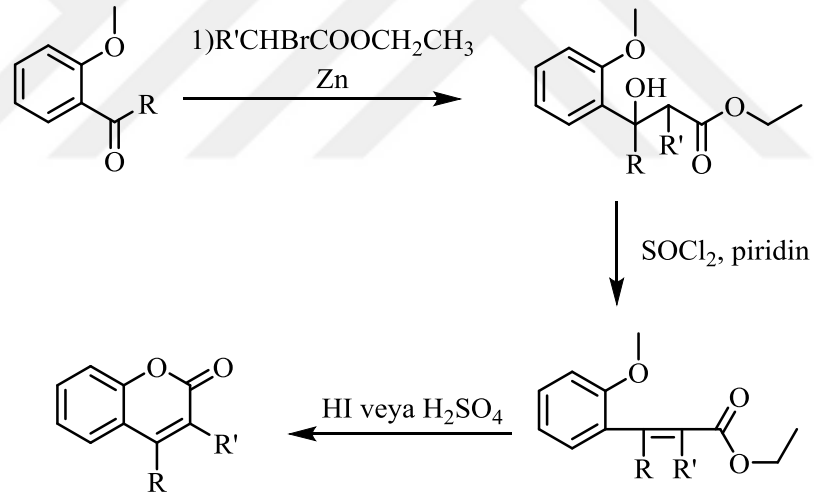
R' = -COCH₃, -COOCH₂CH₃, -COOH, Aril, Hetero aril

R'' = -COOCH₃, -COOCH₂CH₃

Bu tepkimede benzen halkası üzerinde elektron çekici veya elektron verici olmak üzere farklı süstitüentler kullanılabildiği gibi süstitüent olmadan da tepkime gerçekleşmektedir.

1.1.1.5 Reformatsky tepkimesi ile kumarin sentezi

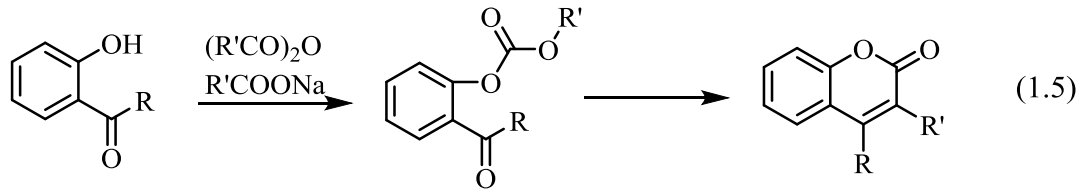
Chakravardi ve Majumdar, Reformatsky tepkimesini kullanarak 3,4-disüstitüe kumarin türevlerinin sentezini gerçekleştirmiştir. Bu yöntemde *orto*-metoksiaril ketonlar Reformatsky tepkimesi koşullarında kumarinlere dönüştürülebilmektedir (Şema 1.2). Bu tepkimede ara ürün olarak *cis*-sinnamik asit türevleri oluşmakta ve asidik hidroliz ile kumarin türevlerine dönüştürülmektedir. Ara ürün olarak oluşan *cis*-sinnamik asidin oluşmaması durumunda ürün oluşmamaktadır [5].



Şema 1.2 Reformatsky tepkimesi ile kumarin sentezi.

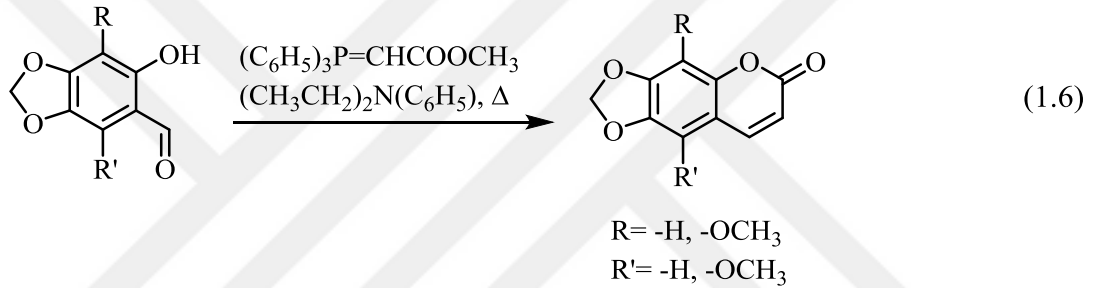
1.1.1.6 Kostanecki-Robinson açılması ile kumarin sentezi

Bu tepkimede *orto*-hidroksiaril ketonların asit anhidritler ve karboksilik asitlerin sodyum tuzları ile etkileştirilmesi ile 3,4-disüstitüe kumarin türevleri elde edilmektedir (1.5) [5].



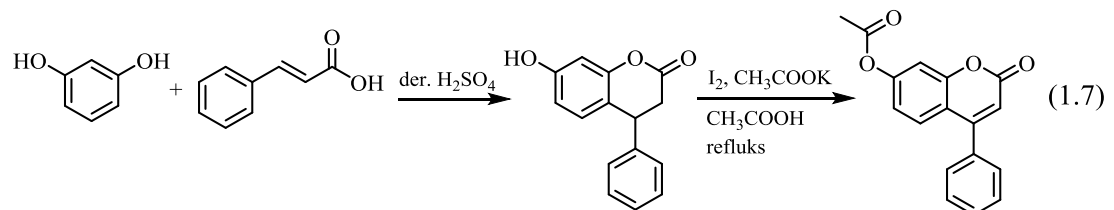
1.1.1.7 Wittig tepkimesi ile kumarin sentezi

Bu tepkimede *orto*-hidroksialdehitler, metoksikarboniltrifenilfosfaranlar ile *N,N*-dietil anilin gibi bir organik baz varlığında ısıtılarak *Ayapin* türevi kumarin bileşikleri yüksek verimlerle sentezlenmektedir (1.6) [11].



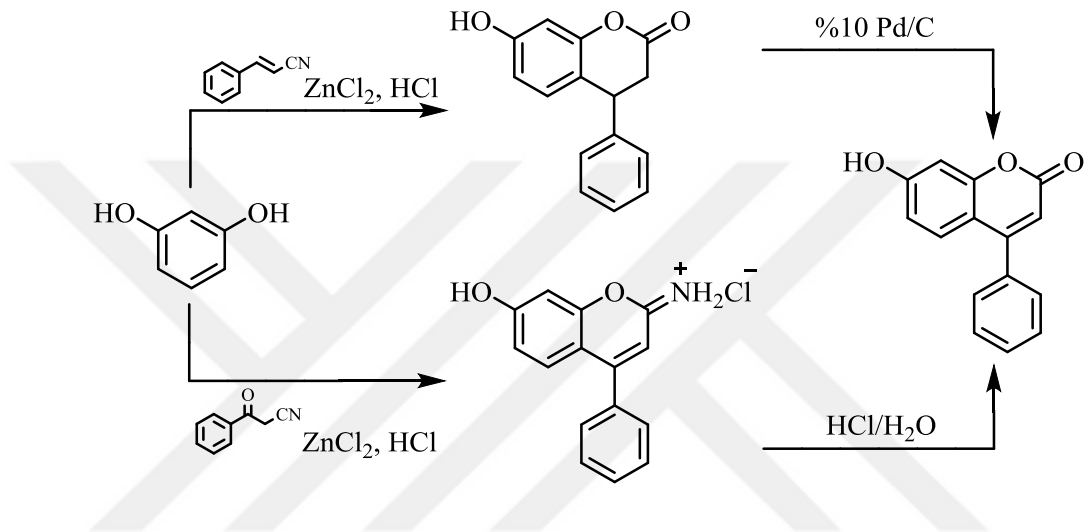
1.1.1.8 Ponndorf tepkimesi ile kumarin sentezi

Bu tepkimede fenollerin, maleik veya fumaik asitle derişik H_2SO_4 varlığında 150-160 °C'de etkileştirilmesi sonucu 3,4-dihidroksikumarin türevleri elde edilir. 3,4-Dihidroksikumarinin I_2 ve potasyum asetat ile kaynar asetik asit içerisindeki dehidrojenasyonu 4-fenilkumarin türevlerini verir (1.7) [12].



1.1.1.9 Houben-Hoesch tepkimesi ile kumarin sentezi

Rezorsinol'ün sinnamik asit nitrili ile ZnCl_2 veya AlCl_3 ve HCl varlığında kondenzasyonu 3,4-dihidro kumarin bileşiğini verir. 3,4-Dihidro kumarinin difenil eter içerisinde % 10 Pd/C katalizörlüğünde ısıtılması 7-hidroksi-4-fenil kumarin bileşiğini verir (Şema 1.3). Ketiminlerin kullanımı ile de aynı sonuç elde edilmiştir. Bu tepkime ile 4-aril kumarin türevleri sentezlenmektedir [12].



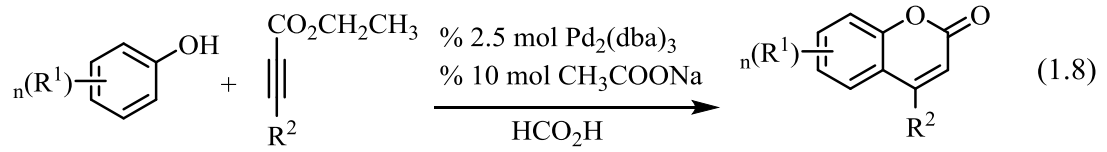
Şema 1.3 Houben-Hoesch tepkimesi ile kumarin sentezi.

1.1.1.10 Farklı yöntemler ile kumarin sentezi

Yukarıda belirtilen yöntemler klasik olarak uzun yıllar kullanılmıştır ve birçok kumarin türevinin sentezlenmesinde günümüzde de sıklıkla kullanılmaktadır. Bu klasik tepkimelerin en önemli dezavantajları zor koşulları ve stokiyo-metrik oranda Lewis asidi kullanılmasıdır. Bu nedenle günümüzde yeşil kimya ve atom ekonomisi gereği farklı katalitik sistemler geliştirilerek çeşitli kumarin türevleri sentezlenmiştir. Bunların arasında en çok kullanılan katalitik sistemler geçiş metali katalizli sistemler olup organokataliz kullanılarak da kumarin türevleri sentezlenmiştir. Homojen katalizörlerin yanında heterojen katalizörler kullanılarak da oldukça başarılı şekilde kumarin türevleri sentezlenmiştir.

Literatür taramamıza göre geçiş metal katalizli kumarin sentezinin ilk örneği Trost ve Toste tarafından gerçekleştirilen $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$

(tris(dibenzilidenaseton)dipalladyum(0)) katalizli Pechmann tepkimesidir. Tepkenler sübstitüe fenol türevleri ve etil propionattır. Bu katalitik sistemde katalizör % 2.5 mol oranında kullanılarak piron halkasının 4-konumu ve benzen halkasında sübstitüentler içeren kumarin türevleri iyi verimlerle sentezlenmiştir (1.8). Klasik Pechmann tepkimesi ile oldukça düşük verimlerde elde edilen 5,6,7-trimetoksikumarin bileşiği % 46 verimle sentezlenmiştir [13].

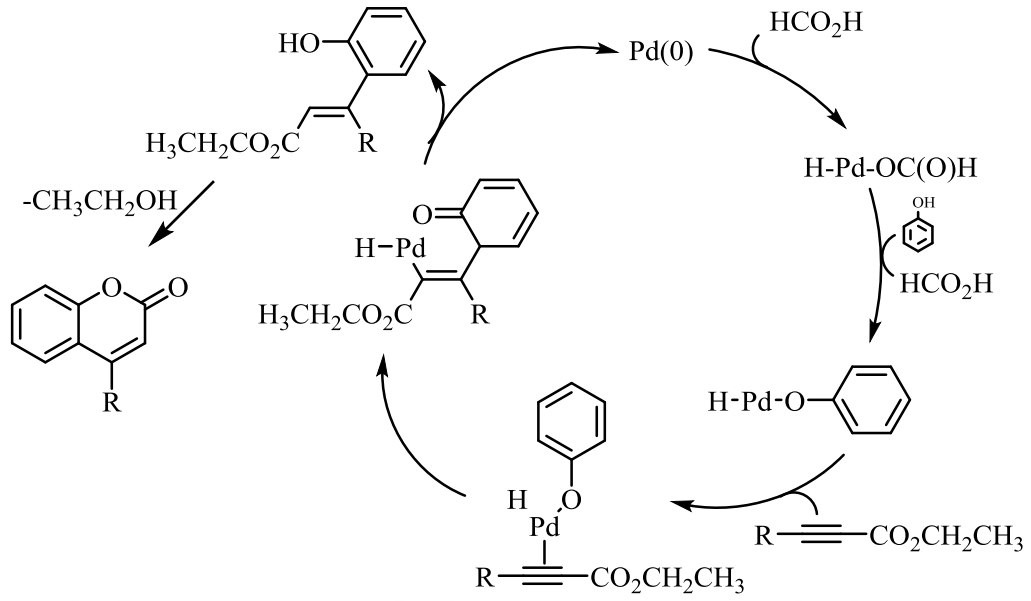


Verim: % 46-79

R¹ = -CH₃, -OCH₃, -OH

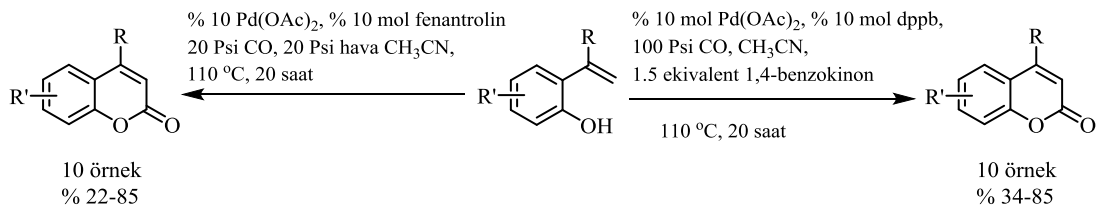
R² = -H, -CH₃, -C₆H₅

Trost ve Toste tarafından bu katalitik tepkime için bir mekanizma önerilmiştir (Şema 1.4). Bu mekanizmaya göre oksidatif katılma basamağında formik asit palladyuma katılmakta ve daha sonra fenol ile yer değiştirmektedir. Palladyum fenolat oluşumunu alkin katılımı takip etmektedir. Alkin katılımı ile oluşan karbometalasyon ürünü redüktif eliminasyona uğrar. Daha sonra sinnamik ester ve Pd(0)'ın ayrılması ile 2-hidroksisinnamik asit ester oluşur ve son basamakta laktonizasyona uğrayarak kumarine dönüşür.



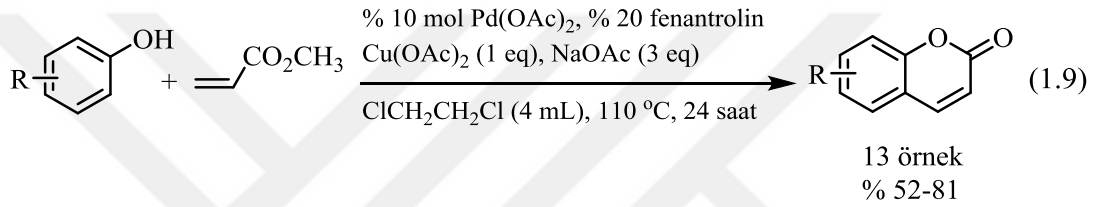
Şema 1.4 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ katalizli kumarin sentezi için Trost ve Toste tarafından önerilen mekanizma.

Diğer bir palladyum katalizli kumarin sentezi Ferguson ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimede 2-vinilfenollerin siklokarbonilasyonu $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ katalizörlüğünde CO gazı ile gerçekleştirilmiştir. Tepkime asetonitril içerisinde $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 20 saatte gerçekleştirilmiştir. Yükseltgeyici ajan olarak hava (20 Psi) kullanıldığında CO (20 Psi) ve ligand olarak fenantrolin kullanılmıştır. Yükseltgeyici ajan olarak 1,4-benzokinon kullanıldığında CO (100 Psi) kullanılmış ve ligand olarak 1,4-bis(difenilfosfino)bütan (dppb) kullanılmıştır (Şema 1.5). Yükseltgeyici ajan olarak açık hava kullanıldığında ürünler % 22-85 verimlerle elde edilirken 1,4-benzokinon kullanıldığında % 34-85 aralığında verimlerle elde edilmiştir [14].

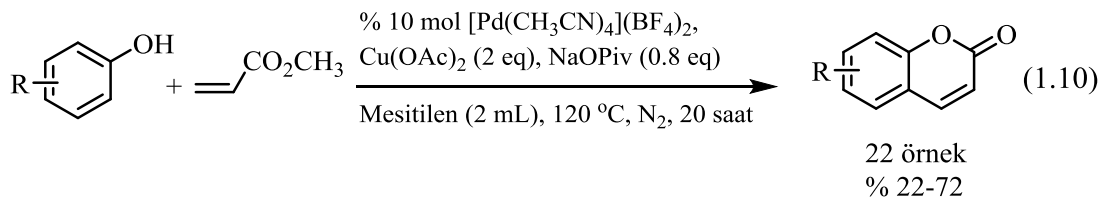


Şema 1.5 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ katalizli kumarin sentezi.

2013 Yılında Sharma ve arkadaşları, fenol üzerinde bulunan sübstitüentlere oldukça toleranslı yeni bir katalitik sistem geliştirdiler. Bu tepkimede fenol üzerinde bulunan grupların elektron salıcı veya elektron çekici olmalarına bakılmaksızın iyi verimlerle kumarin türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak % 5 mol $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ kullanılmıştır. Ligand olarak 1,10-fenantrolin kullanılırken $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ katkı olarak kullanılmış ve NaOAc baz olarak kullanılmıştır. Tepkime inert olmayan koşullarda 1,2-dikloroetan içerisinde $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saatte gerçekleştirilmiştir. Benzen halkası üzerinde farklı sübstitütentler içeren 13 farklı kumarin türevi % 52-81 verim aralığında sentezlenmiştir (1.9) [15].

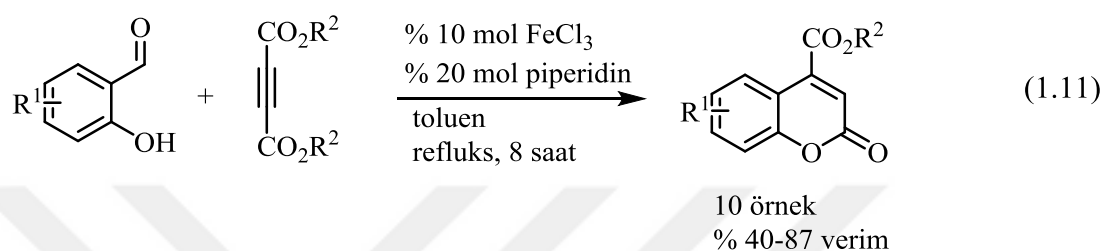


Zhang ve arkadaşları, 2014 yılında fenollerin metil akrilat ile direkt alkenilasyonu ile kumarin sentezi gerçekleştirmiştir. Bu tepkime % 10 mol $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimenin en önemli avantajı fenolün yapısında kumarinin yapısında da istenen sübstitüentlerin dışında sübstitüentlere ihtiyaç duyulmamasıdır. Bu tepkimede katkı olarak $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ kullanılmaktadır. Çözücü olarak en uygun koşullar mesitilen içinde sağlanmıştır. Bunların yanında tepkimenin daha hızlı gerçekleşmesi için baz olarak NaOPiv kullanılmıştır. Tepkime N_2 atmosferinde $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 20 saatte gerçekleştirilmiştir (1.10) [16].

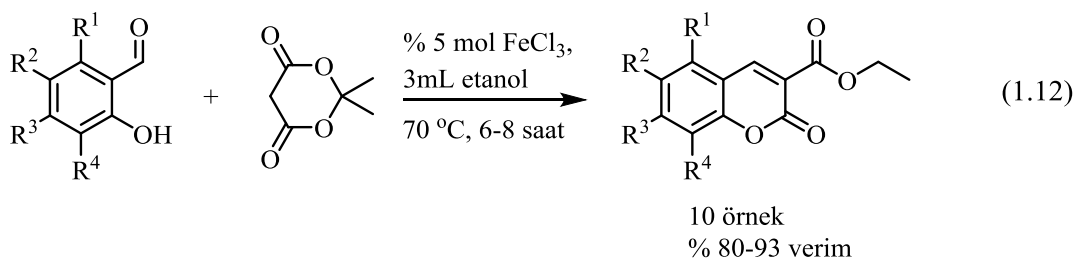


Geçiş metal katalizli kumarin sentezinde kullanılan diğer bir metal demirdir. Demir metalinin palladyuma göre en önemli avantajı yeryüzünde çok daha fazla

bulunması ve daha ucuz olmasıdır. Maiti ve arkadaşları 2012 yılında FeCl_3 katalizli kumarin sentezi gerçekleştirmiştir. % 10 Mol FeCl_3 katalizörlüğünde 2-hidroksibenzaldehitler ve asetilenik esterler kumarine dönüştürülmüştür. Tepkimede baz olarak % 20 mol oranında piperidin kullanılmıştır. Tepkime toluen içerisinde reflüks edilerek 8 saatte gerçekleştirilmiştir. Bu katalitik sistem ile 10 farklı kumarin türevi % 40-87 verim aralığında elde edilmiştir (1.11) [17].

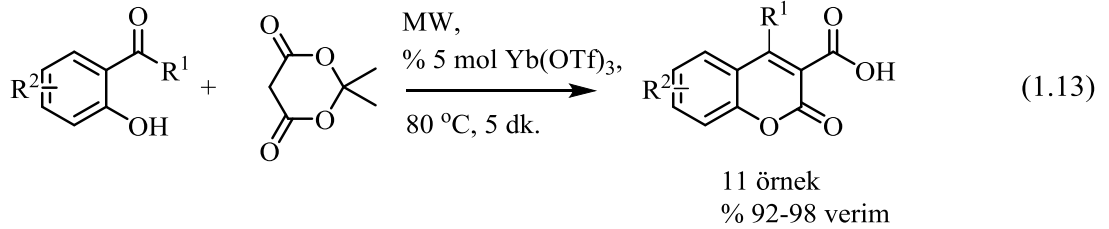


2015 yılında He ve arkadaşları FeCl_3 katalizörlüğünde kumarin-3-karboksilik esterlerinin sentezini gerçekleştirmiştir. Bu tepkimede, 2-hidroksibenzaldehit türevleri Meldrum asidi ile % 5 mol FeCl_3 katalizörlüğünde kumarine dönüştürülmüştür. Çözücü olarak etanol kullanılmış ve tepkime 70°C 'de 6-8 saatte gerçekleştirilmiştir. Bu tepkime ile 10 farklı kumarin-3-karboksilik ester türevi daha düşük sıcaklıkta ve daha az katalizör kullanılarak % 80-93 verim aralığında elde edilmiştir (1.12) [18].

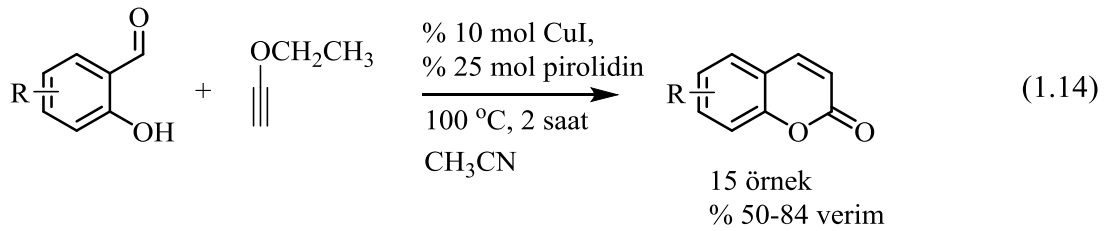


2015 Yılında gerçekleştirilen diğer bir çalışmada Fiorito ve arkadaşları, He ve arkadaşlarının çalışmasında olduğu gibi Meldrum asidi kullanarak kumarin türevlerini sentezlemiştir. Bu çalışmada *orto*-hidroksiaril ketonlar Meldrum asidi ile iterbiyum triflat (triflorometansülfonat, OTf) katalizörlüğünde (% 5 mol)

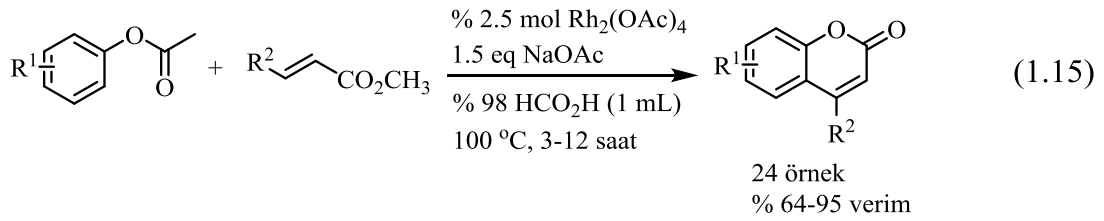
etkileştirilerek kumarin-3-karboksilik asit türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Tepkime mikrodalga ışıması altında (200 W, 1bar) ve 80 °C’de gerçekleştirilmiş ve 11 örnek % 92-98 verim aralığında elde edilmiştir (1.13) [19].



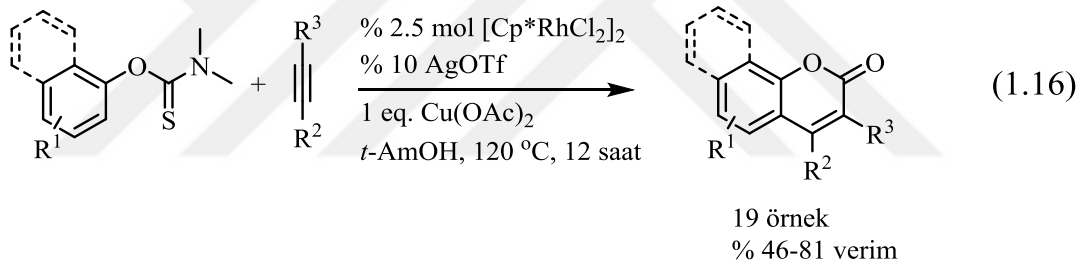
Kumarin sentezinde kullanılan diğer bir geçiş metali ise bakırdır. Bakırın oldukça ucuz ve kolay bulunabilir olması çok önemli bir avantaj sağlamaktadır. 2013 yılında Reddy ve arkadaşları, *orto*-hidroksialdehit türevleri etoksiasetilen ile CuI katalizörlüğünde (% 10 mol) etkileştirilerek kumarin türevlerinin sentezini gerçekleştirmiştir. Tepkime CH₃CN içerisinde 100 °C’de 2 saatte gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 15 farklı kumarin türevi % 50-84 verim aralığında sentezlenmiştir (1.14) [20].



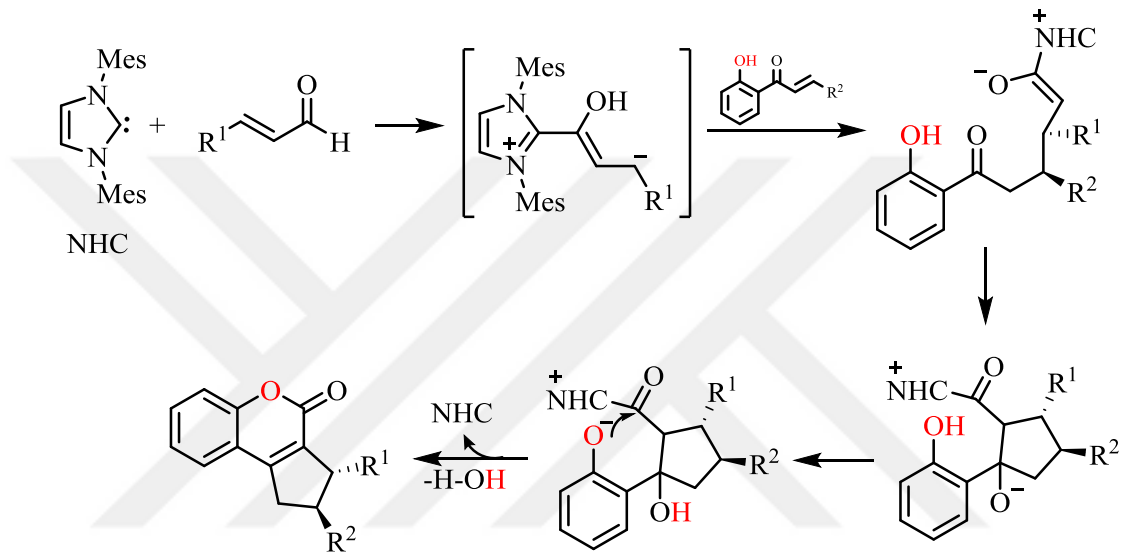
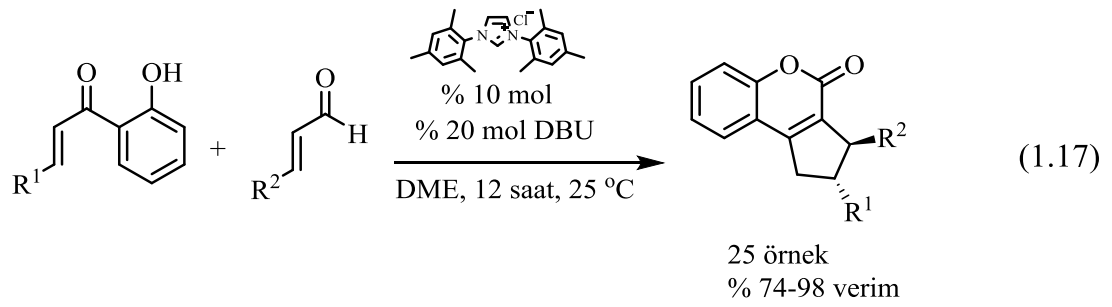
2015 Yılında Gadakh ve arkadaşları tarafından rodyum katalizli kumarin türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada diğer çalışmalardan farklı olarak fenol türevleri yerine fenolik asetat ve metil akrilat türevleri kullanılmıştır. Katalizör olarak % 2.5 mol Rh₂(OAc)₄ ve baz olarak 1.5 ekivalent NaOAc kullanılmıştır. Tepkime 100 °C’de 3-12 saatte gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak formik asit kullanılmıştır ve % 64-95 verim aralığında 24 kumarin türevi sentezlenmiştir (1.15) [21].



Rh katalizli kumarin sentezine ait diğer bir çalışma Zhao ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ariltiyokarbamatlar ve iç alkenler (internal) ile $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2/\text{AgOTf}$ katalizörlüğünde etkileştirilerek 3,4-disübstiüe kumarin türevleri sentezlenmiştir. Yükseltgeyici olarak 1 ekivalent $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ kullanılmıştır. Tepkime *tert*-amil alkol (*t*-AmOH) içerisinde 120 °C’de 12 saatte gerçekleştirilmiştir. % 46-81 Verim aralığında 19 kumarin türevi elde edilmiştir (1.16) [22].

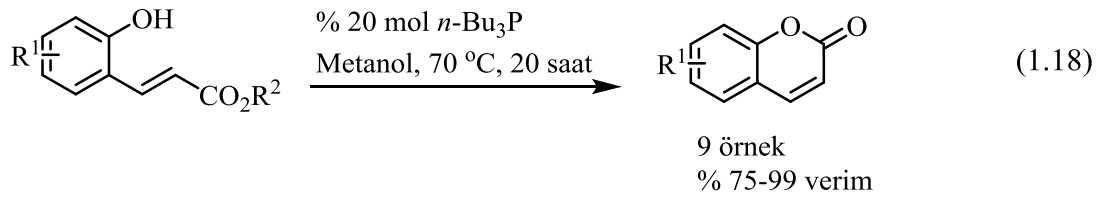


Kumarin türevlerinin sentezi için geliştirilen katalitik sistemlerden belki de en ilginç ve başarılısı organokataliz ile gerçekleştirilen sentezdir. Bhunia ve arkadaşları 2013 yılında NHC.HX (IMes) katalizli 3,4-siklopentan içeren kumarinlerin sentezini enal ve hidroksi kalkonların etkileştirilmesi ile elde etmiştir. Tepkime dimetoksietan içerisinde ve baz olarak DBU (1,8-diazabisiklo(5.4.0)undek-7-en) kullanılarak oda sıcaklığında 12 saatte gerçekleştirilmiştir. Tepkimenin oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi diğer yöntemlere göre oldukça büyük bir avantaj sağlamaktadır. NHC.HX % 10 mol ve DBU % 20 mol oranında kullanılmıştır. Bu yöntem ile 25 örnek % 74-98 verim aralığında elde edilmiştir (1.17) [23]. Bu tepkimenin mekanizması henüz kesin olarak bilinmemektedir ancak Bhunia ve arkadaşları bir takım mekanistik tepkimeler gerçekleştirerek bir mekanizma önermiştir (Şema 1.6).

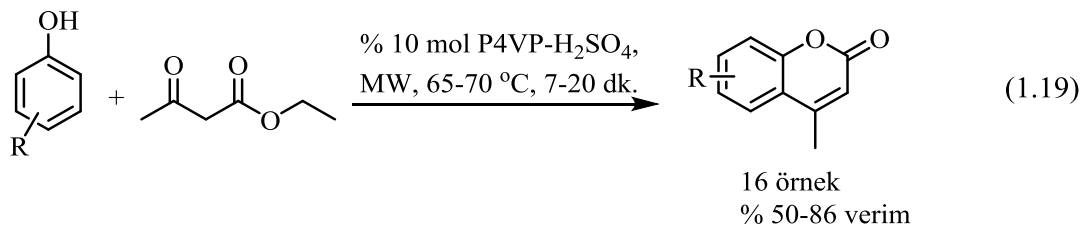


Şema 1.6 NHC.HX katalizli kumarin sentezi için önerilen mekanizma.

Organokataliz ile kumarin sentezine diğer bir örnek ise Boeck ve arkadaşları tarafından 2012 yılında geliştirilen tri-*n*-butilfosfin katalizörlüğünde *orto*-hidroksisinnamat türevlerinin siklizasyonu ile kumarin sentezidir. Tepkime % 20 oranında katalizör kullanımıyla metanol içerisinde 70 °C'de 20 saatte gerçekleştirilmiştir. Tepkime ortamına ek olarak katılan asit, baz veya yükseltgeyici ajanlar kullanılmamıştır. Bu da atom ekonomisi açısından oldukça verimli bir sentez yöntemi anlamına gelmektedir. Bu yöntemle 9 örnek % 75-99 verim aralığında elde edilmiştir (1.18) [24].

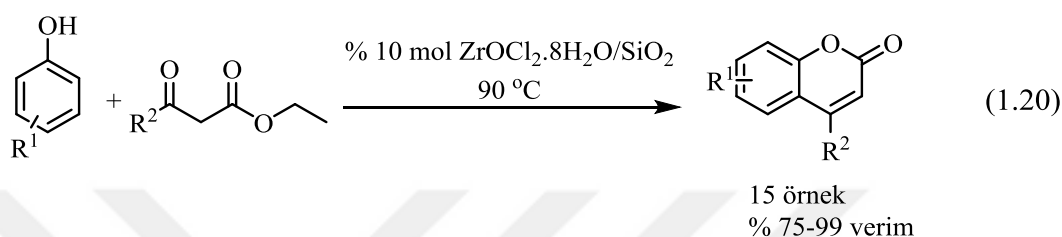


Kumarin t\u00fcrevlerinin sentezi i\u00e7in bir\u00e7ok homojen kataliz sistemi geli\u015ftirilmif\u015f ve olduk\u00e7a ba\u015farılı \u015fekilde kumarin t\u00fcrevleri sentezlenmi\u015ftir. Homojen katalizin yanında polimer destekli veya nano boyutta bazı heterojen kataliz\u00f6rlerle de olduk\u00e7a aktif katalitik sistemler geli\u015ftirilmif\u015ftir. Bu katalitik sistemlere ilk \u00f6rneklerden biri poli(4-vinilpridin) (P4VP) y\u00fczeyine tutturulmu\u015f H₂SO₄ katalizli 4-metilkumarin t\u00fcrevlerinin sentezidir. Sentez etilaseto asetat ve fenol t\u00fcrevlerinin \u00e7\u00f6z\u00fcs\u00fcs\u00fcs ortamda mikrodalga ışıması altında (560 W, 65 °C) 7-20 dakika s\u00fcresi ile etkile\u015ftirilmesi sonucu ger\u00e7ekle\u015ftirilmi\u015ftir. Kataliz\u00f6r % 10 mol oranında kullanılmıştır. Bu y\u00f6ntem ile 16 farklı kumarin t\u00fcrevi % 50-86 verim aralığında elde edilmi\u015ftir. Katalitik sistemin fenol \u00fczerinde hem elektron \u00e7ekici ve hem de elektron verici grupların olması durumlarında aktif oldu\u011fu g\u00f6zlenmi\u015ftir. Bu heterojen kataliz\u00f6rler tepkime sonunda s\u00fcz\u00fclerek ortamdan ayrılabilir. \u00d6nce organik \u00e7\u00f6z\u00fc\u00e7\u00fc ile yıkanarak temizlenip daha sonra dietil eter i\u00e7erisinde H₂SO₄ \u00e7\u00f6zeltisi ile yıkanarak tekrar kullanılabilir ve 3 d\u00f6ng\u00fc sonunda aktivite kaybı ya\u015fanmadan kullanılabilir di\u011fi belirtilmi\u015ftir (1.19) [25].

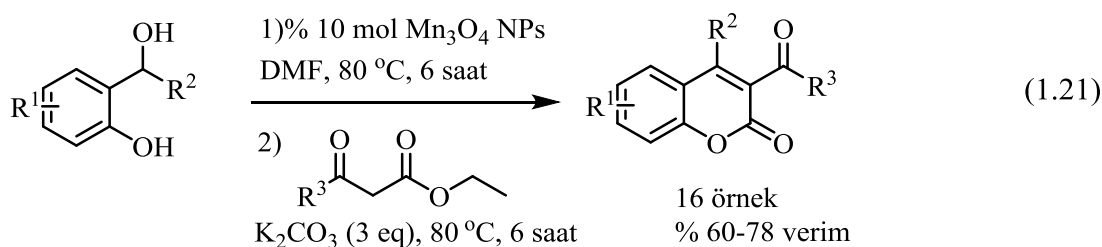


FeCl₃, AlCl₃ gibi Lewis asitlerinin Pechmann kumarin sentezi tepkimesini katalizledi\u011fi bilinmektedir. ZrOCl₂'de literat\u00fcrde bir\u00e7ok organik tepkimeyi katalizleyen bir kataliz\u00f6rd\u00fcr. Bu bilgiler ışı\u011fında Karami ve Kiani silika destekli ZrOCl₂.8H₂O/SiO₂ heterojen kataliz\u00f6r\u00fcn\u00fc geli\u015ftirmif\u015f ve Pechmann kumarin sentezinde kataliz\u00f6r olarak incelemi\u015flerdir. Tepkenler olarak fenol t\u00fcrevleri ve \u03b2-

keto ester türevleri kullanılmıştır. Katalizör % 10 mol oranında kullanılmış ve tepkime 90 °C’de gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle 15 farklı kumarin türevi 8-80 dakikada % 75-99 verim aralığında elde edilmiştir (1.20). Tepkime sonunda katalizör süzülerek ayrılabilmekte ve CHCl₃ ile yıkandıktan sonra tekrar en az 8 defa daha kullanılabilir ve sekizinci kullanımda dahi % 70’in üzerinde verim elde edilebilmektedir [26].

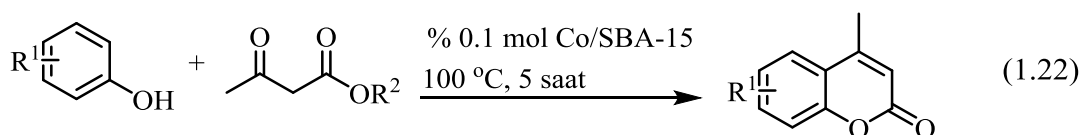


Kumarinlerin heterojen katalizli sentezinde diğer bir bakış açısı ise son yıllarda oldukça artarak kullanılan nano partiküller (NPs) ile katalizdir. Sun ve arkadaşları 2012 yılında Mn₃O₄ nano partiküllerini kullanarak 2-(hidroksimetil)fenoller ve β-ketoesterlerin tepkimesinde 3,4-disübstitüe kumarin türevlerini sentezlemiştir. Bu çalışmada % 10 mol katalizör kullanılmıştır. Tepkime DMF içerisinde 80 °C’de baz olarak K₂CO₃ varlığında 6 saatte gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile 16 örnek % 60-78 verim aralığında elde edilmiştir (1.21). Mn₃O₄ nano partiküllerinin altı tekrardan fazla kullanılabilirdiği ve aktivite kaybı yaşamadan tepkimeyi katalizlediği belirtilmiştir [27].

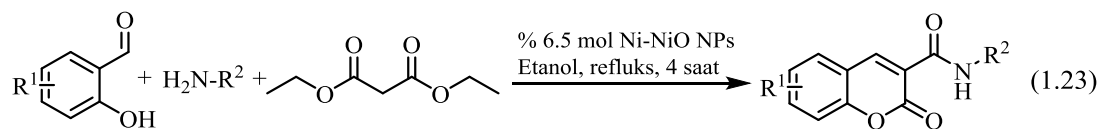


2015 yılında Rajabi ve arkadaşları SBA-15 (4.6-30 nm arası porlar içeren silika nano partikülleri) destekli Co(II) katalizörü ile 4-metilkumarin türevlerini sentezlemiştir. Bu yöntemde % 0.1 mol gibi çok düşük bir katalizör kullanımı ile

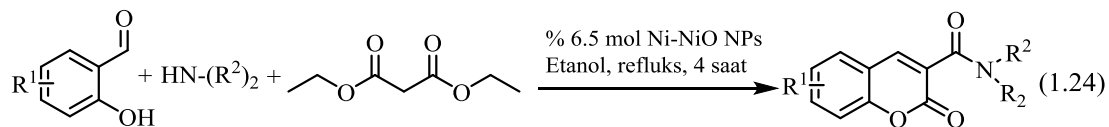
oldukça iyi verimler elde edilmiştir. Tepkime fenol türevleri ve metilaseto asetat veya etilasetoasetat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tepkime çözücüsüz ortamda 100 °C’de 5 saatte gerçekleştirilmiştir. 7 Farklı kumarin türevi etilaseto asetat kullanıldığında % 88-98 verim aralığında elde edilirken metilaseto asetat kullanıldığında % 93-99 verim aralığında elde edilmiştir (1.22). Katalizör 12 tekrar kullanım sonunda bile tepkimeyi % 80’in üzerinde verimlerle katalizlemektedir [28].



Nano partikül temelli katalizörlerin kullanımına ilginç örneklerden biri de 2015 yılında Sepay ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu çalışmada Ni-NiO manyetik nano partikülleri katalizör olarak kullanılmıştır ve katalizör ortamdan manyetik olarak ayrılabilir. Bunun yanında literatürde “multi-component” olarak geçen ikiden fazla tepken kullanılarak tek bir molekül eldesine dayalı yöntemle kumarin-3-karbamid türevleri sentezlenmiştir. Tepken olarak hidroksi aldehit türevleri, primer veya sekonder aminler ve dietil malonat kullanılmıştır. Primer amin türevleri kullanıldığında 17 farklı kumarin-3-karbamid türevi % 60-93 verim aralığında elde edilmiştir. Sekonder amin türevleri kullanıldığında ise 7 farklı kumarin-3-karbamid türevi % 58-74 verim aralığında elde edilmiştir. Tepkimeler % 6.5 mol oranında Ni-NiO katalizörlüğünde etanol içerisinde reflüks edilerek ve 4 saatte gerçekleştirilmiştir (1.22 ve 1.23). Katalizör manyetik olarak tepkime ortamından ayrıştırılabilmekte ve DCM ile yıkandıktan sonra tekrar kullanılabilir. Ni-NiO katalizörü en az 7 tekrar kullanım sonunda aktivitesini kaybetmeden tepkimeyi katalizlemektedir [29].



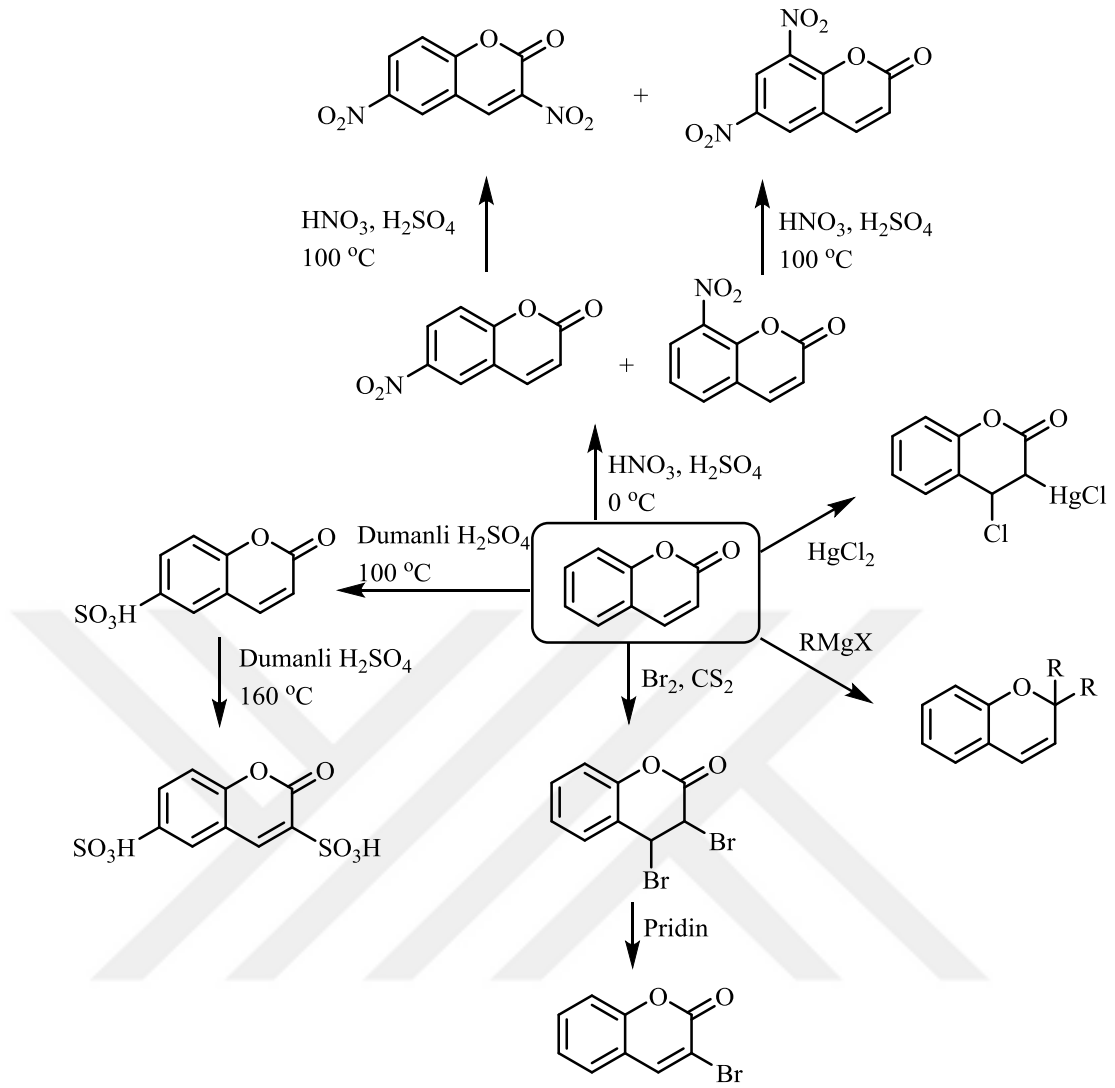
17 örnek, % 60-93 verim



7 örnek, % 58-74 verim

1.1.2 Kumarin ve Türevlerinin Tepkimeleri

Kumarine ait α -piron halkasında bulunan α,β -çift bağı olefinik karakterdedir ve olefinlere benzer tepkimeler vermektedir. Kumarin grubunun yaklaşık 100 yıldır çok iyi bilinen nitrasyon, sülfonasyon, halojenasyon, merkürasyon ve Grignard tepkenleri ile alkilasyon tepkimeleri Şema 1.7’de verilmiştir [5, 30]. Bu tepkimelerin yanında son yıllarda hızla artan organometalik kompleksler ile katalizlenen tepkimeler ile daha basit kumarin türevlerinden daha büyük ve daha kompleks kumarin türevleri sentezlenmiştir.

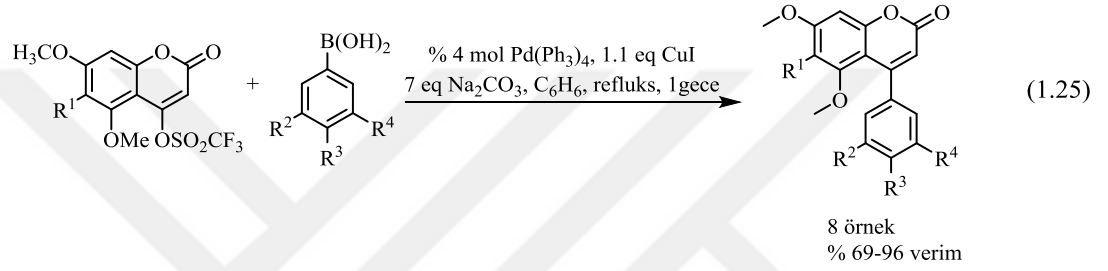


Şema 1.7 Kumarinin bazı genel tepkimeleri.

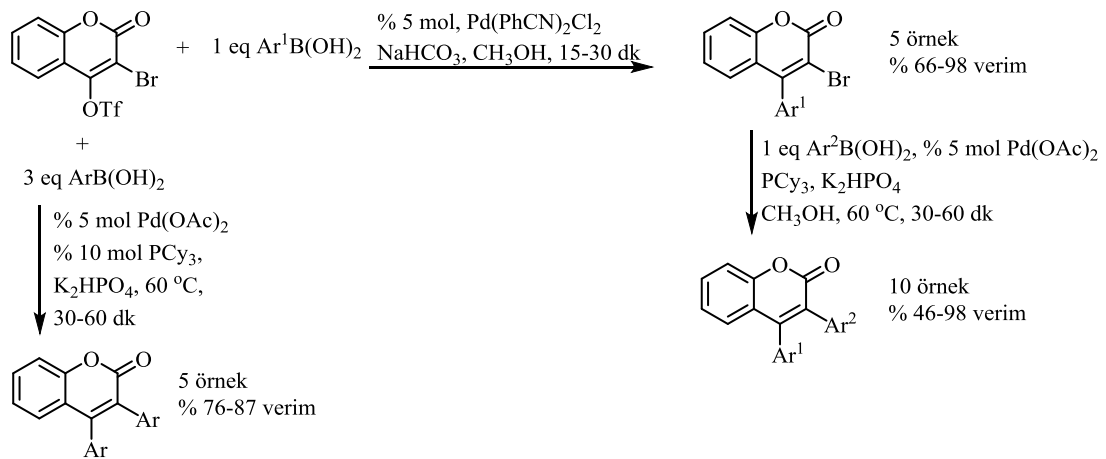
Son yıllarda organometalik kimya alanında yaşanan hızlı gelişim kataliz alanında da hızlı değişimlere yol açmıştır. Atom ekonomisi ve yeşil kimya amacıyla geliştirilen birçok yeni katalitik sistem ile çoğu organik bileşiğin sentezi farklı katalitik sistemler ile gerçekleştirilmiştir. Kumarin iskeletini oluşturmak için geliştirilen bazı sistemler hakkında yukarıda bilgi verilmiştir. Kumarin iskeletini oluşturmanın yanında elde edilmiş kumarinlerden farklı kumarin türevlerinin elde edilmesi için de birçok katalitik sistem geliştirilmiş ve başarıyla uygulanmıştır.

Kumarin türevlerinin fonksiyonelleştirilmesi için geliştirilen katalitik sistemlerin çoğu palladyum temellidir. Palladyum katalizli Suzuki, Heck, Sonogashira ve Buchwald-Hartwig aminasyon tepkimeleri başarılı şekilde

kumarinlerin fonksiyonelleştirilmesi için kullanılmıştır. Bu çalışmalardan Suzuki tepkimesine ilk örneklerden biri 2003 yılında Bailly ve arkadaşları tarafından uygulanmıştır. Bu çalışmada 4-triflorometilsulfonyl kumarin türevleri aril boronik asit ile $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ katalizörlüğünde etkileştirilerek 4-arilkumarin türevleri elde edilmiştir. Ko-katalizör olarak CuI , baz olarak Na_2CO_3 kullanılmış ve tepkime benzen içerisinde bir gece reflüks edilerek gerçekleştirilmiştir. $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ % 4 mol oranında, CuI 1.1 ekivalent ve Na_2CO_3 7 ekivalent kullanılmıştır. Bu çalışmada 8 farklı 4-arilkumarin türevi % 69-96 verim aralığında elde edilmiştir (1.25) [31].

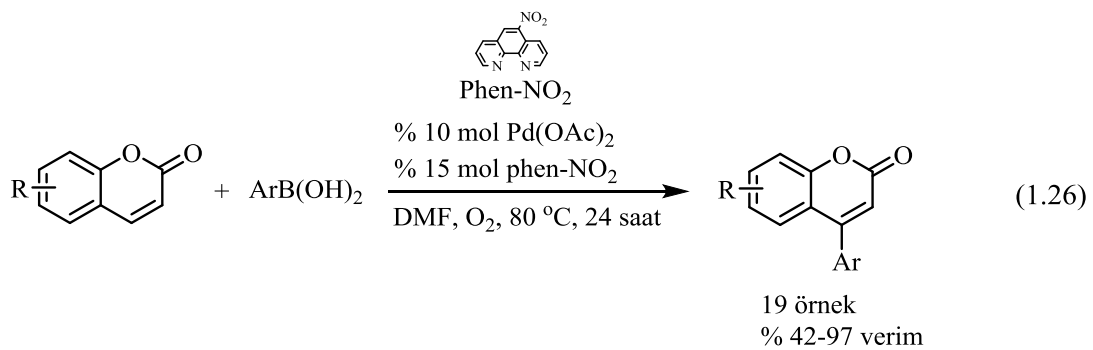


Palladyum katalizli Suzuki tepkimesi için diğer bir çalışmada, 2007 yılında, Zhang ve arkadaşları 3,4-diarilkumarin türevlerini sentezlemiştir. Bu çalışmada 3-bromo-4-triflatkumarin türevleri mono ve di-arilasyona uğratarak 4-arilkumarin ve 3,4-diarilkumarin bileşikleri elde edilmiştir. 1 Ekivalent arilboronik asit kullanıldığında 4-arilkumarin türevleri $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ (% 5 mol) katalizörlüğünde elde edilmiştir (verim % 66-98). Elde edilen bu 4-arilkumarin türevleri yine 1 ekivalent arilboronik asit ile $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ katalizörlüğünde tepkimeye sokulduğunda farklı aril grupları içeren 3,4-diaril türevleri elde edilmiştir (verim % 46-98). Diğer bir yöntem olarak 3-bromo-4-triflatkumarin 3 ekivalent arilboronik asit ile $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ katalizörlüğünde tepkimeye sokulmuş ve 3,4-diarilkumarin türevleri elde edilmiştir (verim % 76-87) (Şema 1.8) [32].



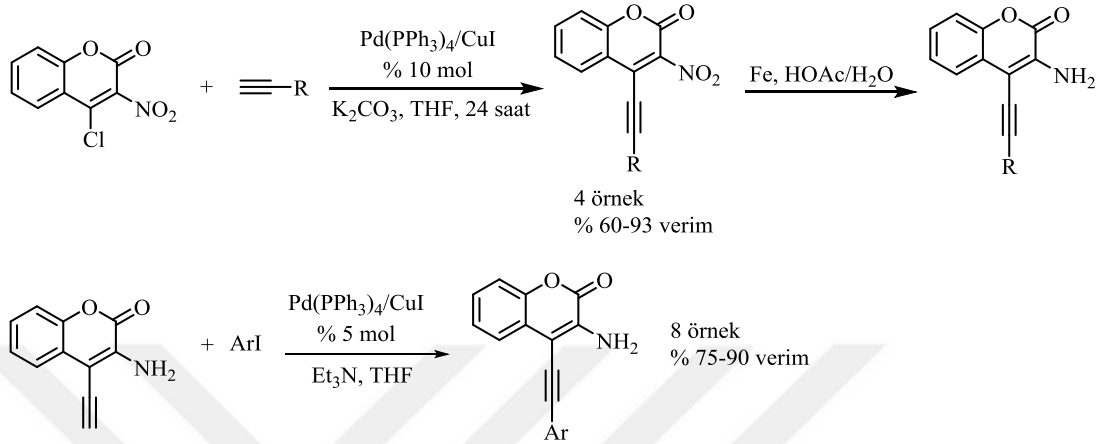
Şema 1.8 Palladyum katalizli 3,4-diarilkumarin sentezi.

Palladyum katalizli tepkimelerden bir diğeri de Heck tepkimesidir ve kumarinlerin fonksiyonelleştirilmesi için oldukça başarılı şekilde kullanılmıştır. Bu çalışmalara ait örneklerden biri 2012 yılında Li ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada benzen halkası üzerinde süstitüent bulunduran veya bulundurmeyan kumarin türevleri Pd(OAc)₂ katalizörlüğünde arilboronik asit türevleri ile etkileştirilerek 4-arilkumarin türevleri elde edilmiştir. Pd(OAc)₂ % 10 mol oranında kullanılmış ve ligand olarak 5-nitrofenantrolin % 15 mol oranında kullanılmıştır. Tepkime DMF içerisinde 80 °C’de 24 saatte gerçekleştirilmiştir. 19 Farklı 4-arilkumarin türevi % 42-97 verim aralığında elde edilmiştir (1.26) [33].



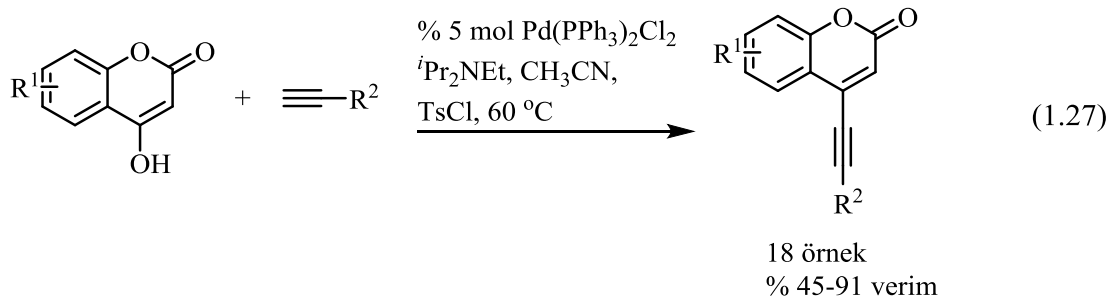
Kumarin türevlerinin sentezinde kullanılmış diğeri bir palladyum katalizli tepkime Sonogashira tepkimesidir. Chen ve Xu 2009 yılında 3-nitro-4-klorokumarin türevlerinden Sonogashira tepkimesi ile % 10 mol Pd(PPh₃)₄ ve CuI katalizörlüğünde

terminal alkin türevleri kullanarak 3-nitro-4-alkinkumarin türevlerini sentezlemiştir. K_2CO_3 baz olarak kullanılmış ve tepkime THF içerisinde oda sıcaklığında 24 saatte gerçekleştirilmiştir (Şema 1.9) [34].

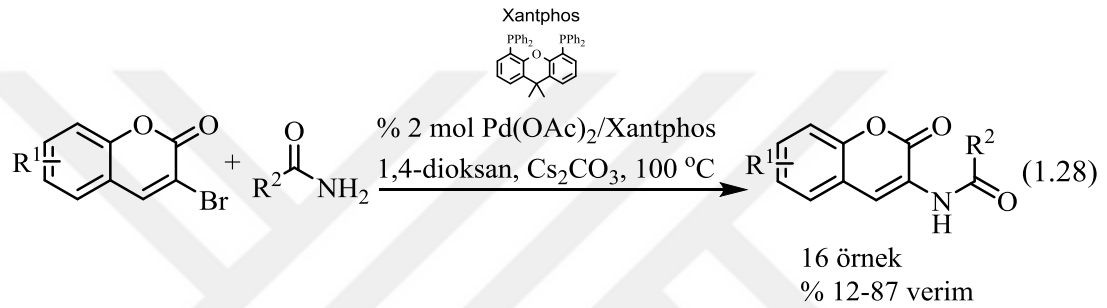


Şema 1.9 Sonogashira tepkimesi ile kumarin türevlerinin sentezi.

Sonogashira tepkimesi ile kumarin türevlerinin sentezi için güzel başka bir örnek 2009 yılında Luo ve Wu tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada araştırmacılar bakır tuzları kullanmadan $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ katalizörlüğünde 4-hidroksikumarin ve terminal alkinleri etkileştirerek 4-alkinkumarin türevlerini sentezlemiştir. Katalizör % 5 mol oranında kullanılmış ve tepkime asetonitril içerisinde gerçekleştirilmiştir. Baz olarak iPr_2NEt kullanılmış ve 1.2 ekivalent *para*-toluensülfonil klörür (TsCl) kullanılmıştır. 18 Farklı kumarin türevi % 45-91 verim aralığında elde edilmiştir (1.27) [35].

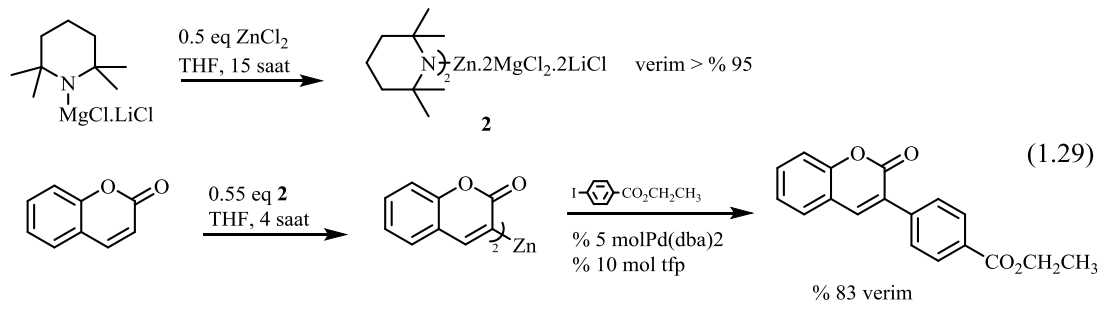


Kumarin türevlerinin elde edilmesi için kullanılan palladyum katalizli diğer bir tepkime Buchwald-Hartwig eşleşme tepkimesidir. Bu tepkime ile kumarin türevlerinin eldesine ait ilk örnek 2007 yılında Audisio ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu tepkimede 3-bromokumarin türevleri primer amitler ile % 2 mol Pd(OAc)₂/Xantphos katalizörlüğünde etkileştirilerek 3-amitkumarin türevleri elde edilmiştir. Tepkime 1,4-dioksan içerisinde 100 °C’de gerçekleştirilmiş ve baz olarak Cs₂CO₃ kullanılmıştır. Bu yöntem ile 16 farklı kumarin türevi % 12-87 verim aralığında elde edilmiştir (1.28) [36].

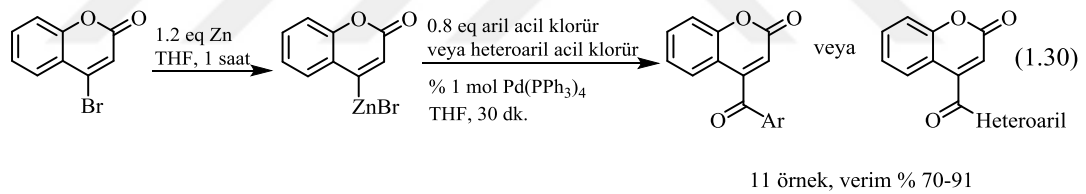


Yukarıda verilen örneklere ek olarak literatürde palladyum temelli farklı katalitik sistemler geliştirilmiş ve kumarin iskeleti fonksiyonelleştirilerek çeşitli kumarin türevleri elde edilmiştir [37-42].

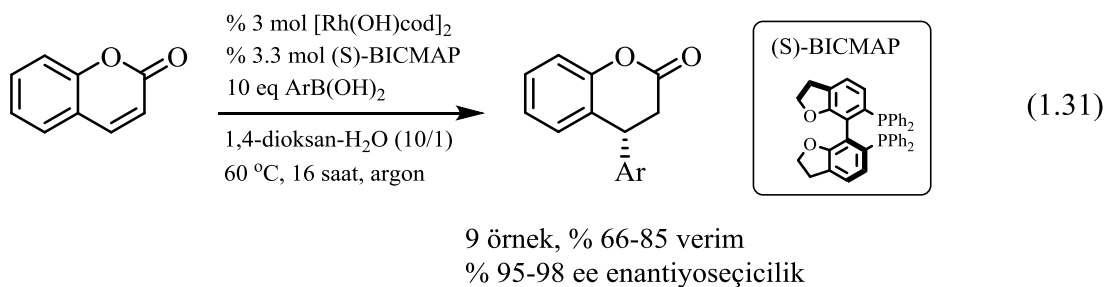
Kumarin türevlerinin 3 ve 4 konumlarının arilasyonu için geliştirilen diğer bir yöntemde organoçinko tepkenlerinin kullanılmasıdır. Bu yöntemin ilk örneği Wunderlich ve Knochel tarafından gerçekleştirilmiştir. 2007 Yılında yayınlanan çalışmada (tmp)₂Zn.2MgCl₂.2LiCl (tmp = 2,2,6,6-tetrametilpiperidit) tepkenini kumarin ile etkileştirerek (3-kumarinil)₂Zn tepkeni hazırlanmış ve bu ürün % 5 mol Pd(dba)₂ katalizörlüğünde 4-iyodobenzoat ile Negishi eşleşmesine göre eşleşerek 3-arilkumarin türevi elde edilmiştir. Bu çalışmada ligand olarak tfp (tri(2-furil)fosfin) kullanılmıştır (1.29) [43].



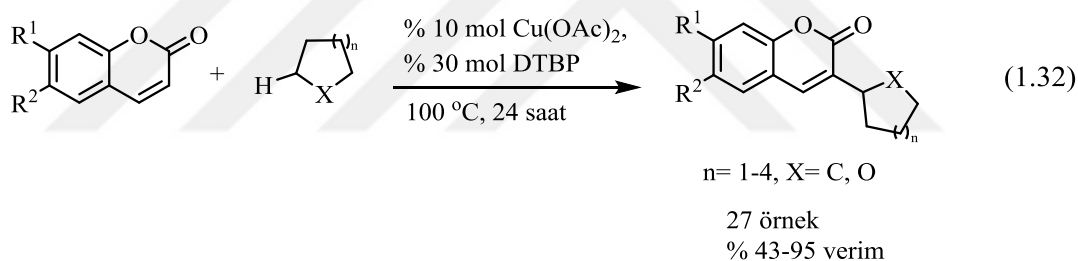
Wunderlich ve Knochel tarafından bulunan bu yöntem Rieke ve Kim tarafından geliştirilerek daha fazla kumarin türevinin sentezinde kullanılmıştır. 2011 Yılında yayınlanan bu çalışmada 4-bromokumarin çinko ile etkileştirilerek 4-kumarinilçinko bromür elde edilmiştir. Bu ürün aril veya heteroaril açıl klorürleri ile % 1 mol $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ katalizörlüğünde etkileştirilerek 4-arilkumarin ve 4-heteroarilkumarin türevleri elde edilmiştir. Tepkime THF içerisinde oda sıcaklığında 30 dakikada gerçekleştirilmiştir (1.30) [44].



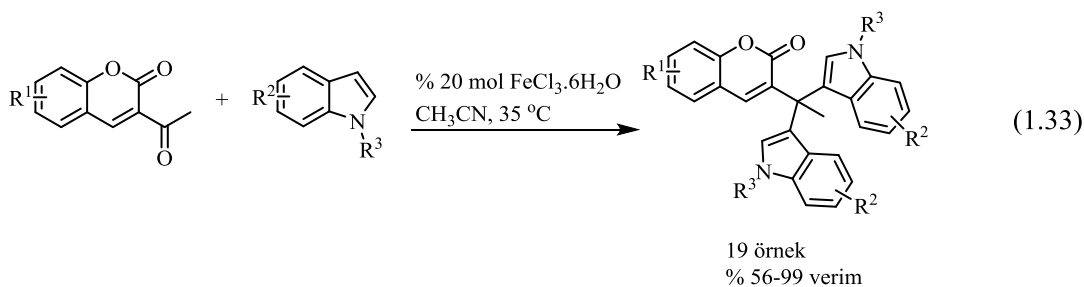
Kumarin türevlerinin fonksiyonelleştirilmesi ile yeni kumarin bileşiklerinin sentezinde kullanılan diğer bir metal ise rodyumdur. Literatürde rodyum temelli geliştirilen kumarin sentezleri genel olarak enantiyoselektif sentezlerdir. Bu çalışmalarda biri Mino ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yayınlanan çalışmadır. Bu çalışmada kumarin, arilboronik asit türevleri ile $[\text{Rh}(\text{OH})\text{COD}]_2$ katalizörlüğünde etkileştirilerek 4-arilkumarin türevleri yüksek enantiyo seçicilik ile elde edilmiştir. Katalizör % 3 mol kullanılırken ligand olarak (S)-BICMAP % 3.3 mol kullanılmıştır. Tepkime argon atmosferinde 1,4-dioksan- H_2O karışımında (10/1) 60 °C'de ve 16 saatte gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 9 kumarin türevi % 66-85 verim aralığında ve % 95-98 ee enantiyo seçici olarak elde edilmiştir (1.31) [45].



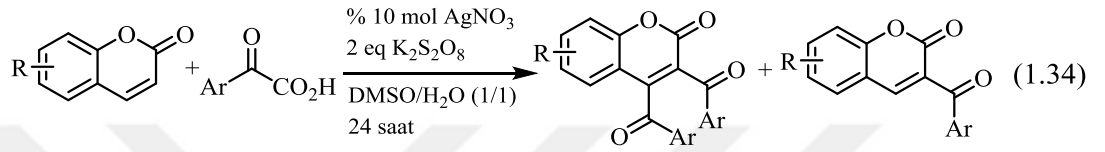
Kumarin türevlerinin sentezinde kullanılan diğer bir metal ise Cu(II)'dir. 2015 Yılında Wang ve arkadaşları sikloalkan ve sikloeterleri kullanarak 3-konumunda sikloalkan veya sikloeter içeren kumarin türevlerini sentezlemiştir. Katalizör olarak % 10 mol Cu(OAc)₂ kullanılmış ve tepkime 100 °C'de azot atmosferinde 24 saatte gerçekleştirilmiştir. Oksidant olarak di-*tert*-bütil peroksit (DTBP) kullanılmıştır. Bu çalışmada 27 kumarin türevi % 43-95 verim aralığında elde edilmiştir (1.32) [46].



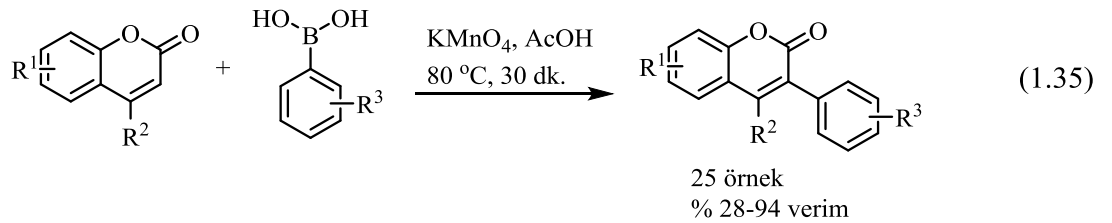
2016 Yılında yayınlanan bir çalışmada ise Wang ve arkadaşları kumarin-(bis)indol türevlerini FeCl₃.6H₂O katalizörlüğünde sentezlemiştir. Katalizör % 20 mol oranında kullanılmış ve tepkime CH₃CN içerisinde 35 °C'de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 19 farklı kumarin türevi % 56-99 verim aralığında elde edilmiştir (1.33) [47].



2015 Yılında Wang ve arkadaşları kumarinlerin AgNO_3 katalizörlüğünde benzoik asit türevleri ile etkileştirerek açılasyon tepkimesini gerçekleştirmişlerdir. Katalizör % 10 mol oranında kullanılmış ve oksidant olarak 2 ekivalent $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kullanılmıştır. Tepkime $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1) içerisinde oda sıcaklığında 24 saatte gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonucunda mono-açıl ve di-açıl ürünlerinin birlikte olduğu gözlenmiştir. Kumarin üzerinde elektron salıcı sübstitüentler bulunduğunda ise di-açıl ürünlerinin daha yüksek verimle olduğu belirtilmiştir (1.34) [48].



Kumarin türevlerinin arilasyonu için ilginç ve başarılı bir örnek de Yuan ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde kumarin türevleri arilboronik asit türevleri ile KMnO_4 ve asetik asit ortamında etkileştirilerek 3-arilkumarin türevleri elde edilmiştir. 2 Ekivalent KMnO_4 20 mL asetik asit içerisinde 20 dakika refluks edildikten sonra KMnO_4 'e ait mor renk kahverengiye dönmektedir ve bu aşamadan sonra kumarin türevi ve 2 ekivalent arilboronik asit türevi tepkime karışımına ilave edilerek karışım 80°C 'de 30 dk ısıtıldıktan sonra tepkime tamamlanmaktadır. Bu yöntemde 25 farklı 3-arilkumarin türevi % 28-94 verim aralığında elde edilmiştir (1.35) [49].



1.1.3 Kumarin Türevlerinin Özellikleri ve Uygulama Alanları

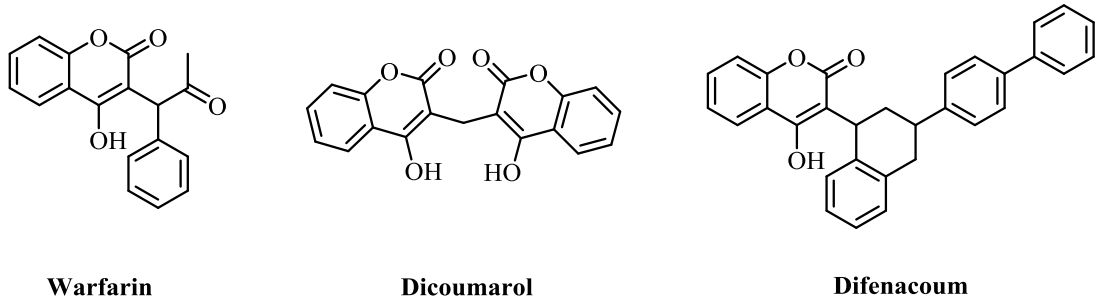
Kumarin türevlerinin sahip oldukları çeşitli biyolojik aktiviteler, bu bileşiklerin kimya, biyoloji, tıp ve farmakoloji alanlarındaki araştırmacılar tarafından ilgi ile araştırılmasına neden olmaktadır. Günümüzde ticari olarak kullanılan biyo-aktif kumarin türevleri mevcuttur. Bu özelliklerinin yanında floresans özelliklerinden dolayı kumarin türevleri boyar madde, sensör ve malzeme alanlarında da ilgi ile araştırılmaktadır.

1.1.3.1 Kumarin Türevlerinin Biyolojik Özellikleri

Kumarin türevlerinin en önemli uygulama ve araştırma alanı biyolojik etkilerinin incelenmesidir. Her ne kadar yukarıda basit kumarinin kullanımının sınırlandırılmış olduğu belirtilmişse de günümüzde birçok doğal ve sentetik kumarin türevi ilgi ile araştırılmaktadır. Bunların içinde bazıları klinik olarak kullanılmakta olup bazıları da ileri test aşamalarında. Kumarin türevlerinin en iyi bilinen biyolojik etkisi anti-koagülant olarak davranmaları olup, anti-HIV, anti-mikrobiyal, enzim inhibisyonu ve anti-kanser etkileri de çok iyi bilinmektedir. Bu özelliklerinin yanında çeşitli biyolojik alanlarda kumarin türevlerinin etkileri olduğu bilinmekte ve araştırmalar devam etmektedir.

1.1.3.1.1 Anti-koagülant etkileri

4-Hidroksi kumarin türevleri oral anti-koagülant (ağız yolu ile alınan) özellik gösterirler. Bu anti-koagülant sınıfı ilaçlar kanama anında etki göstermezler ve etki göstermeleri için en az 24 saat süre gereklidir. Aynı şekilde kullanımı durdurulduğunda da etkileri en az 24 saat sonra ortadan kalkar [50]. Kumarin türevlerinin ilk anti-koagülant örneği *Dikumarol*'dür (Şekil 1.3). Ancak 1924 yılında sığırlarda görülen tanımlanmamış kanama sonrası ölümlerin nedeninin *Dikumarol* olduğu tespit edilmiş ve kullanımı durdurulmuştur [51]. Bunun üzerine yine 4-hidroksikumarin türevi olan *Warfarin* (Şekil 1.3) anti-koagülant olarak kullanılmış ve günümüzde de hala kullanılmaktadır. *Warfarin* ve benzer oral anti-koagülant ilaçlar K vitamini epoksitini K vitaminine indirgeyen epoksit reduktaz enzimini inhibe ederek anti-koagülant etki gösterir [52-54].

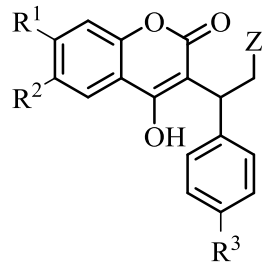


Şekil 1.3 Anti-koagülant etki gösteren kumarin türevleri.

4-Hidroksikumarin türevlerinin aktivitesi için gerekli bazı şartlar aşağıda sıralanmıştır.

- *Warfarinin* (-) (*S*) izomeri (+) (*R*) izomerinden 5-8 kez daha aktiftir.
- *Warfarinin* çözelti ortamında iki siklik hemiketal yapıda olduğu bulunmuştur ve 4-konumundaki hidroksi grubunun siklik ketal yapısına alındığı türevlerin daha aktif olduğu bulunmuştur.
- 4-Konumunda hidroksi grubunun hayati olduğu, bu konuma metil ve fenil grupları getirildiğinde etkinin azaldığı tespit edilmiştir [55].

Bunun yanında 2007 yılında Gebauer tarafından yapılan bir çalışmada farklı *Warfarin* türevleri sentezlenerek yapı-aktivite ilişkisi incelenmiştir. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin K vitamini epoksit reduktaz enzimi üzerinde inhibisyon etkileri incelenmiştir. Yapı-aktivite çalışmasının sonunda α -karbonuna bağlı fenil grubunun 4-pozisyonunda $-\text{NO}_2$ grubu bulunduğunda elde edilen *Acenocoumarol* ve *warfarin* yapısında bulunan asetil grubunun indirgenmesi ile elde edilen *Phenprocoumon* türevlerinin warfarinden daha aktif olduğu tespit edilmiştir (Şekil 1.4) [56].



$R^3 = -NO_2$, Acenocoumarol, $IC_{50}=0.77 \mu M$
 $Z = -CH_3$, Phenprocoumon, $IC_{50}=1.8 \mu M$
 Warfarin, $IC_{50}=2.2 \mu M$

Şekil 1.4 Warfarin türevi K vitamini epoksit reduktaz inhibitörleri.

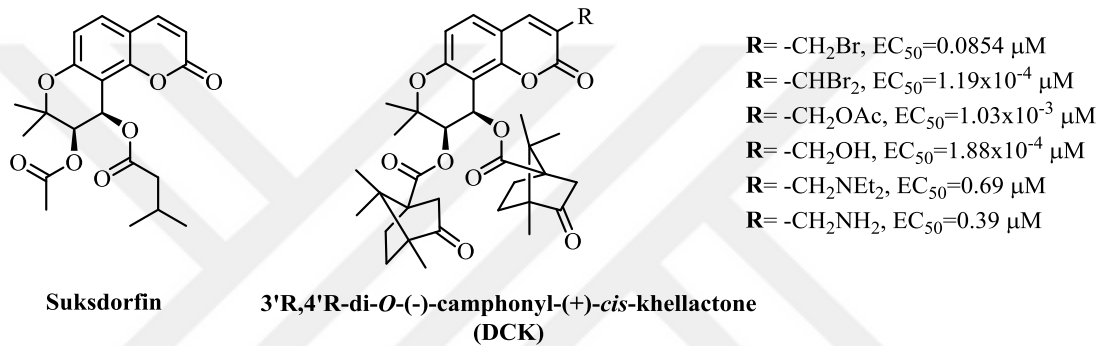
1.1.3.1.2 Anti-HIV etkileri

Kumarin türevlerinin anti-koagülant özelliklerinden sonra en çok bilinen özellikleri AIDS sendromuna neden olan HIV (Human Immunodeficiency Virus) virüsünü inhibe etmeleridir. Kumarin türevleri anti-HIV etkilerini HIV reverse transkriptaz, HIV integraz veya HIV proteaz enzimlerini veya viral adsorpsiyonu inhibe ederek gösterirler [57].

Birçok kumarin türevi içerisinde *Khellactone* ailesinin bir üyesi olan *Suksdorfin* en aktif anti-HIV özellik gösteren kumarin türevlerinden biridir ve *Lomatium suksdorfi* bitkisinin metanolik ekstraktından izole edilmiştir (Şema 1.10). Bu bileşik diğer anti-HIV türevlerinden çok farklı yapıdadır ve etki mekanizması hala kesin olarak bilinmemektedir [57]. 11 Farklı H9 lymphocyte hücresinde viral replikasyonu $EC_{50} 2.6 \pm 2.1 \mu M$ seviyesinde inhibe etmiştir. *Suksdorfin* bileşiğinin 3' ve 4' karbon atomlarının ikisi de *R* konfigürasyonundadır. *Suksdorfin* bileşiğinin üzerinde yapılan modifikasyon çalışmaları sonucunda 3' ve 4' konumuna camphonyl halkası eklenerek daha aktif anti-HIV türevleri elde edilmiştir (DCKs) (Şema 1.10). Bu bileşiklerin yapı-aktivite çalışmaları için birçok farklı türevi sentezlenmiş ve aktivite sonuçları için aşağıdaki sonuçlar gözlenmiştir;

- 3' ve 4' Konumlarında bulunan iki karbon atomunda *R* konfigürasyonunda olması gerekmektedir.
- *Camphonyl* grubunun hacmi ve şekli konfigürasyonundan daha önemlidir. (-) *Camphonyl* türevleri daha aktiftir.
- Kumarin yapısının planar olması gerekmektedir ve kumarin grubunun 4 ve 5 konumlarında bulunan sterik sübstitüentler planar yapıyı bozarak aktiviteyi düşürmektedir.

- Kumarin üzerinde metil veya alifatik sübstitüentler daha aktifken aromatik sübstitüentler aktiviteyi düşürmektedir.
- 3-Hidroksi ve 3-dibromometil türevleri aktiviteyi korurken 3-karboksil ve 3-amino türevleri aktiviteyi düşürmektedir. Polar ancak yüksüz sübstitüentler aktiviteyi korurken yüklü sübstitüentler aktiviteyi düşürmektedir.
- Tiyo-4-metil-DCK normal türevlerinden daha aktif bulunmuştur [57].



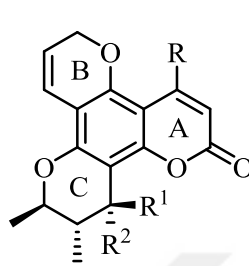
Şema 1.10 Sukksdorfin ve türevlerinin yapıları ve anti-HIV aktivite sonuçları.

Kumarin türevi anti-HIV etki gösteren diğer önemli bileşik sınıfları ise *Calanolide* ve *Inophyllum* türevleridir. *Calanolide* türevleri *Calophyllum lanigerum* isimli bitkiden ilk olarak 1992 yılında izole edilmiştir [58]. *Inophyllum* türevleri ise *Canophyllum* bitki türlerinden izole edilmiştir [59-61]. İki bileşik sınıfı da tetrasiklik yapıdadır (Şema 1.11) ve ikisi de HIV-1 reverse transkriptaz enzimini inhibe ederek anti-HIV etki gösterirler. (+)-*Calanolide* bileşiği AIDS hastalığının tedavisi için klinik testlere tabi tutulmaktadır ve faz III seviyesinde araştırılmaktadır [57].

Calanolide ve *Inophyllum* türevi bileşikler için yapılan birçok yapı-aktivite ilişkisi çalışması ile aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- Kumarinin piron halkasının 4-pozisyonunda hacimli sübstitüentler aktiviteyi arttırmaktadır.
- Hem *Calanolide* hem *Inophyllum* türevleri için kromanol (C) halkasında C-10 ve C-11 konumlarında metil grupları aktiviteyi arttırmaktadır.

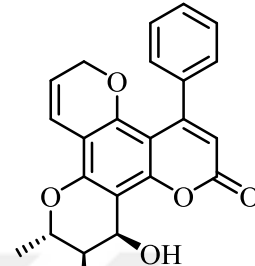
- C halkasında C-12 pozisyonunda hidrojen bağı akseptörü aktiviteyi arttırmaktadır. *Calanolide* türevlerinde bu C-12 konumunda bulunan hidroksit *S* konfigürasyonunda olduğunda aktivite maksimumdur. *Innophyllum* türevlerinde ise bu hidroksi *S* veya *R* konfigürasyonunda olabilir [57].



(+)-*Calanolide*, R=n-propil, R¹=-OH, R²=-H

Innophyllum B, R=fenil, R¹=-OH, R²=-H

Innophyllum P, R=fenil, R¹=-H, R²=-OH

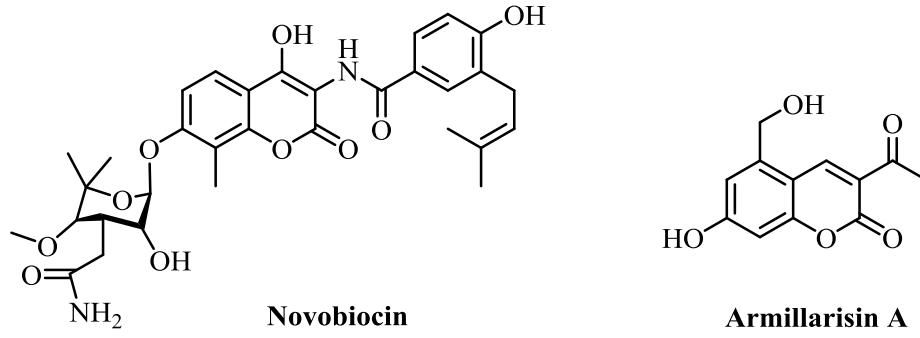


Soullatrolide

Şema 1.11 *Calanolide* ve *Innophyllum* türevi anti-HIV etki gösteren kumarin bileşikleri.

1.1.3.1.3. Anti-mikrobiyal etkileri

Kumarin bileşiklerinin anti-mikrobiyal özellikleri 1945 yılında Goth tarafından yapılan çalışmaya dayanmaktadır. Bu çalışmada Goth *Dikumarol* bileşiğinin 14 farklı bakteri türü üzerindeki etkilerini incelemiş ve bakterilerin gelişimini inhibe ettiğini belirtmiştir [62]. Bu çalışmadan sonra 1950-1960 yılları arası bazı doğal kumarin türevlerinin anti-bakteriyal aktiviteleri araştırılmaya başlanmış ve kumarin türevi *Novobiocin* bileşiği antibakteriyel olarak bulunmuştur [63]. *Novobiocin* belirli bir süre ticari antibiyotik olarak kullanılmıştır ancak daha sonra ticari olarak kullanımı durdurulmuştur. *Novobiocin* aktivitesini bakteritel DNA giraz enzimini inhibe ederek göstermektedir [63]. Antibiyotik ilaç olarak kullanılan diğer bir kumarin türevi ise *Armillarisin A* bileşiğidir (Şekil 1.5) [64].



Şekil 1.5 *Novobiocin* ve *Armillarisin A* bileşiklerinin yapısı.

Kumarin türevlerinin anti-bakteriyel aktiviteleri için kapsamlı bir çalışma 2005 yılında Melliou ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada doğal ve sentetik bazı pirano-kumarin türevlerinin 7 farklı bakteri türüne karşı etkileri incelenmiş ve bileşiklerin neredeyse tamamının bakterilerin üremesini etkin olarak inhibe ettiği görülmüştür [64]. Son yıllarda daha aktif anti-bakteriyel bileşiklerin sentezi için hibridizasyon denilen ikiden fazla aktif türün aynı yapı içerisinde bulunması ile potansiyeli daha yüksek bileşiklerin eldesini amaçlayan bir bakış açısı ile birçok hibrid-kumarin türevleri sentezlenmiş ve anti-bakteriyel ve anti-fungal etkileri incelenmiştir. Bu amaçla triazol [65], imidazol [66], piridin[67] ve sülfonamid [68] grupları içeren kumarin türevleri sentezlenmiş ve oldukça aktif anti-mikrobiyal bileşikler elde edilmiştir.

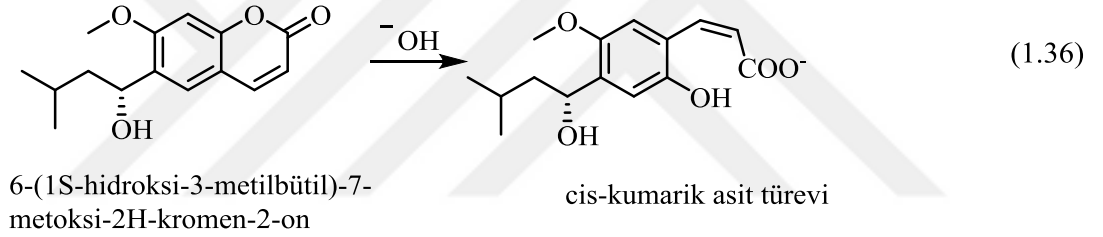
1.1.3.1.4 Enzim inhibisyonu etkileri

Kumarin türevleri birçok biyolojik etkisini canlı mikroorganizmalarda bulunan bazı enzimleri inhibe ederek göstermektedir. Bu nedenle son yıllarda kumarin türevlerinin çeşitli enzimler üzerindeki inhibisyon etkileri alanındaki çalışmalar oldukça hız kazanmıştır.

Kumarin türevlerinin en iyi bilinen enzim inhibisyonu etkisi karbonik anhidraz (CA) enzimi üzerinedir. 2009 yılında Maresca ve arkadaşları tarafından yayınlanan çalışmada *Leionema ellipticum* bitkisinden izole edilen 6-(1S-hidroksi-3-metilbütül)-7-metoksi-2H-kromen-2-on bileşiğinin insan karbonik anhidraz enziminin (hCA) 12 izo-enzimini inhibe ettiği belirtilmiştir. Karbonik anhidraz enzimi aktif

bölgesinde çinko metali içeren bir metalo-enzimdir. Aktif bölgede çinkoya bağlı bir hidroksit anyonu olduğundan bu enzimin aktif bölgesi bazik bir ortam içermektedir. Karbonik anhidraz enzimi vücutta karbon dioksitin bikarbonat ve proton anyonuna dönüştürüldüğü tepkimeyi katalizlemektedir. Bu nedenle karbonik anhidraz enziminin inhibisyonu glukoma tedavisinde ve anti-kanser çalışmalarında çok önem kazanmaktadır [69].

Maresca ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kumarin türevlerinin çinkonun aktif bölgesinde bulunan hidroksit tarafından hidrolize uğradığını ve enzim inhibisyonunu oluşturan hidroliz ürününün gerçekleştirdiğini ortaya konmuştur (1.36). Kumarin bileşiğinin hCA II izo-enzimi ile etkileşmesi sonunda elde edilen kristal yapısı sonucu hidroliz ürününün enzimin aktif bölgesinde bulunması bu etki mekanizmasını kanıtlamaktadır [69].



Maresca ve arkadaşları bu çalışmadan bir yıl sonra yayınladıkları çalışmada süstitüent içermeyen kumarin ve 3-karboksiltiyokumarin bileşiklerinin de hCA II enziminin aktif bölgesinde hidrolize uğrayarak enzimi inhibe ettiğini kristal çalışmaları ile ispatlamışlardır [70].

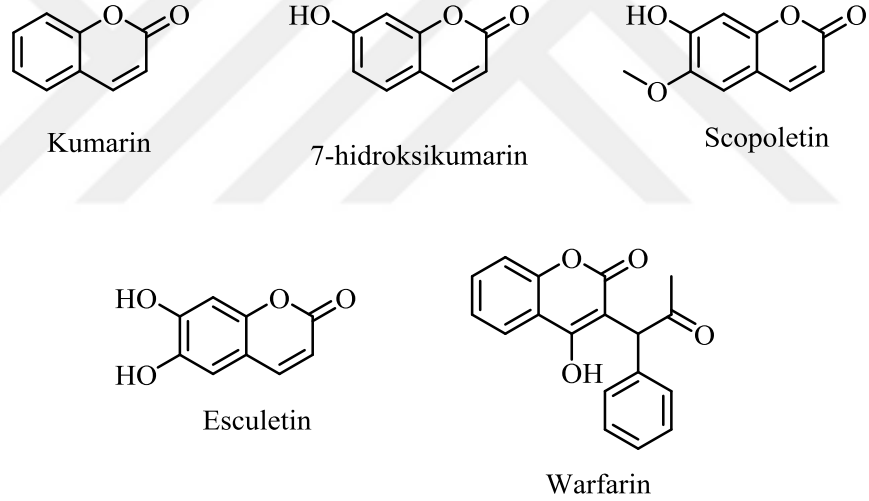
Bu çalışmalar sonucu kumarin türevlerinin CA enziminin inhibitörleri olduğu ortaya çıkınca birçok farklı kumarin türevinin CA inhibisyon özellikleri araştırılmaya başlanmıştır. Bu amaçla, triazol [71], benzimidazol [72], sülfonamid [73] ve tiyoksokumarin [74] içeren kumarin türevlerinin CA üzerindeki inhibitör özellikleri incelenmiş ve oldukça aktif ve çok farklı yapılarda inhibitörler elde edilmiştir.

Kumarin türevlerinin CA dışında DNA giraz B [75], estron sülfataz [76], HIV integras [77], nitrik oksit sentaz [78], aromataz [79], monoamin oksidaz [80], kolin

esteraz [81], α -glukozidaz [82] ve paraoksonaz 1 (PON1) [83] enzimleri üzerinde de inhibitör özellikler gösterdikleri bilinmektedir.

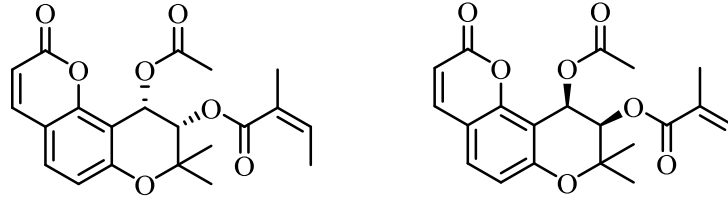
1.1.3.1.5. Anti-kanser etkileri

Kumarin ve türevlerinin anti-kanser etkilerinin araştırılması ilk olarak basit kumarin ve 7-hidroksi kumarin ile başlamıştır. Kumarin ve 7-hidroksikumarinin kolon ve mide kanseri hücrelerine karşı sitotoksik etki gösterdiği bulunmuştur. 6-Metoksi-7-hidroksikumarin (*Scopoletin*) ve 6,7,-dihidroksikumarin (*Esculetin*) bileşiklerinin lösemi kanser hücrelerinin çoğalmasını engellediği belirtilmiştir. Bir anti-koagülant olan *Warfarin* bileşiğinin ise rat göğüs kanseri hücrelerinin çoğalmasını engellediği tespit edilmiştir (Şema 1.12) [1, 84].



Şema 1.12 Anti-kanser özellik gösteren bazı kumarin türevleri.

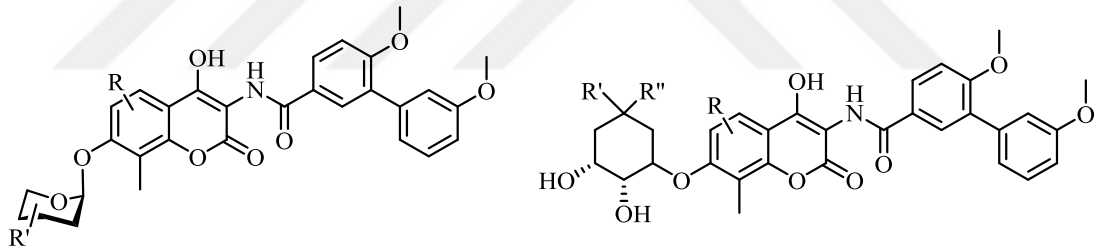
2003 yılında yapılan bir çalışmada *Radix Peucedani* bitkisinden izole edilen pirano-kumarin türevi bileşiklerin multi-drug rezistans (MDR) rahim kanseri hücrelerinin çoğalması engellediği tespit edilmiştir (Şekil 1.6). Aktif kumarin türevinin kristal yapısında (R) ve (S) izomerlerinin bir arada bulunduğu tespit edilmiştir [85].



Pirano-kumarin (R) ve (S) izomleri

Şekil 1.6 Anti-kanser etki gösteren pirano-kumarin türevleri.

Kumarin türevlerinin anti-kanser etkilerine dair önemli bir çalışma 2011 yılında Zhao ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada antibakteriyel özellikleri olan DNA Giraz inhibitörü *Novobiocin* bileşiği modifiye edilerek doğal analoglarından 700 kat daha aktif bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşikler göğüs, kolon, prostat ve akciğer kanser hücrelerinin çoğalmasını çok aktif bir şekilde engellediği tespit edilmiştir (Şekil 1.7) [63].



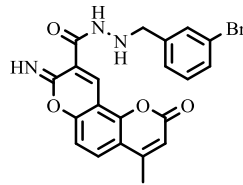
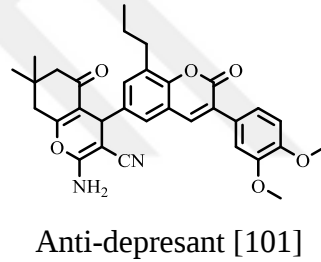
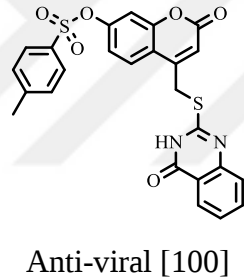
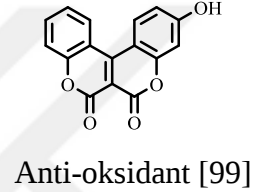
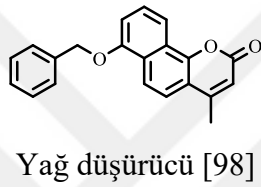
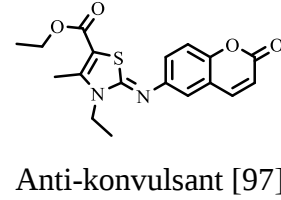
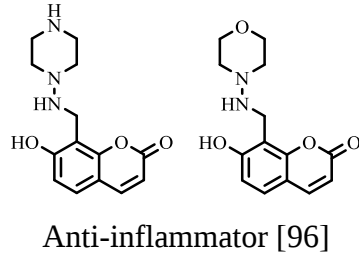
Şekil 1.7 Anti-kanser etki gösteren *Novobiocin* türevleri.

Son yıllarda kumarin türevleri anti-kanser özellikleri nedeniyle yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu amaçla birçok kumarin veya kumarin-hibrid bileşikler, çeşitli bitkilerden izole edilmiş veya sentezlenmiş ve çeşitli kanser hücrelerine karşı oldukça yüksek inhibitör etki gösterdikleri tespit edilmiştir [86-91].

1.1.3.1.6. Diğer biyolojik etkileri

Kumarin türevlerinin anti-koagülant, anti-HIV, anti-mikrobiyal, enzim inhibisyonu ve anti-kanser özellikleri literatürde oldukça iyi bilinmektedir. Bu

özelliklerinin yanında araştırmacılar tarafından kumarin türevlerinin çeşitli biyolojik aktiviteleri bildirilmiştir [92-95]. Bunlardan bazıları anti-inflammatör [96], anti-konvulsant [97], yağ düşürücü [98], anti-oksidant [99], anti-virus [100], anti-depresan [101], anti-Alzheimer [102] aktiviteleridir (Şema 1.13).



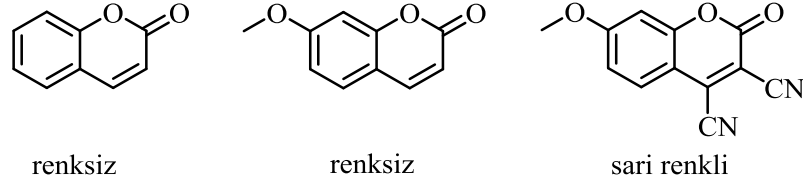
Anti-Alzheimer [102]

Şema 1.13 Çeşitli biyolojik aktiviteye sahip kumarin türevleri.

1.1.3.2 Kumarin Türevlerinin Floresans Özellikleri

Basit kumarin renksiz ve floresans özelliği olmayan bir bileşiktir. Kumarin bileşiğinin yapısında, benzen halkasına kaynaşmış olan piron halkasında bulunan α,β -doymamış karbonil grubunun benzen halkası ile konjugasyon içinde olduğu ve konjugasyon sonucu 7-konumunun kısmen pozitif yük kazandığı bilinmektedir. Bu

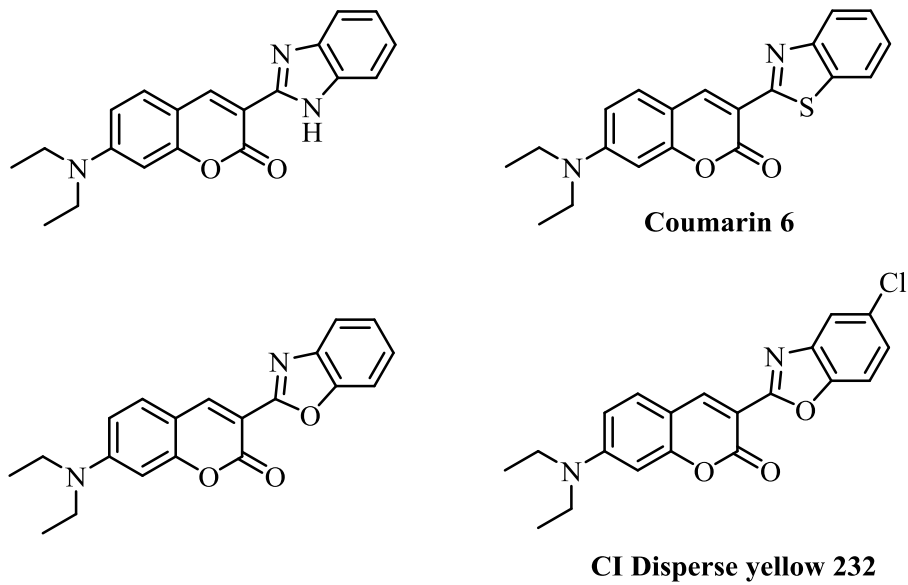
nedenle kumarin bileşiğinin 7-konumunda elektron verici ve 3 veya 4 konumunda ise -CN gibi elektron çekici gruplar olduğu zaman elde edilen kumarin türevlerinin floresans özellik gösterdiği bilinmektedir (Şekil 1.8) [103].



Şekil 1.8 Kumarinin floresans özelliklerine süstitüent etkisi.

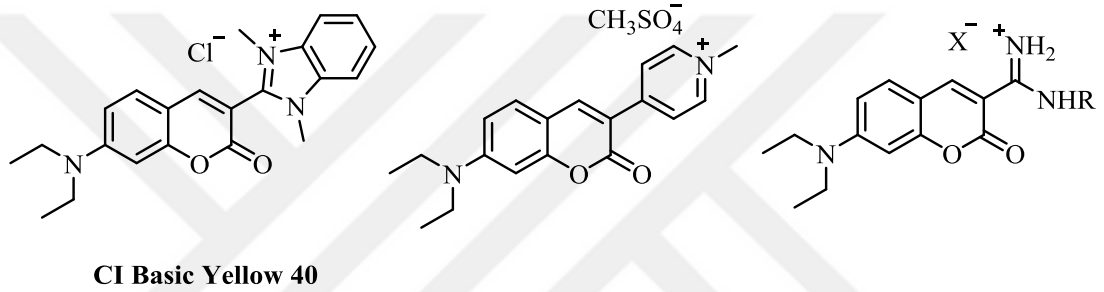
1.1.3.2.1 Kumarin türevi boyar maddeler

Bilinen ilk kumarin türevi ve bugün de kumarin türevleri içerisinde en çok bilinen ve kullanılan boyar maddeler 7-konumunda *N,N*-dietilamin ve 3-konumunda benzimidazol, benzotiazol veya benzoksazol içeren boyar maddelerdir. Bu bileşikler yeşilimsi sarı renktedir ve oldukça parlak renktedirler. Bu bileşikler sentetik poliester kabloların boyanmasında kullanılmaktadır. Bunlardan thiazol grubu içeren türev en çok kırmızıya kaymış olandır ve ticari olarak *Coumarin 6* olarak kullanılmaktadır. Benzoksazol türevinin 6'-Cl süstitüe türevi ise ticari olarak *CI Disperse Yellow 232* olarak kullanılmaktadır (Şema 1.14) [103].



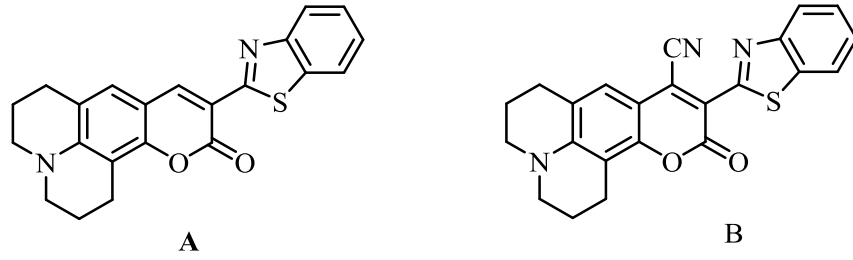
Şema 1.14 En çok bilinen kumarin türevi boyar maddeler.

Diğer bir önemli kumarin temelli boyar madde sınıfı ise katyonik türevlerdir. Pridin türevinin kuaternizasyonu ile elde edilen türev parlak turuncu tonlarda renktedir ve akrilik kabloların boyanmasında kullanılmaktadır. İmin türevi yeşilimsi-sarı renktedir ve akrilik kabloların ve asit-modifiye poliestерlerin boyanmasında kullanılmaktadır. Katyonik türevlerin en önemlisi ticari olarak *CI Basic Yellow 40* adıyla kullanılan *N,N*-dimetilbenzimidazolyum içeren boyar maddedir. Bu boyar madde suda çözünebilir yapıdadır ve yeşilimsi sarı renktedir. Akrilik kabloların boyanması ve gün ışığı floresans pigmentlerin yapılarında kullanılmaktadır (Şema 1.15) [103].



Şema 1.15 Katyonik kumarin türevi boyar maddeler.

Diğer bir kumarin temelli boyar madde sınıfı ise julolidin halkası içeren kumarin türevleri ile elde edilmiştir. Julolidin halkasının yapıya dahil edilmesi sonucu daha rijid bir molekül elde edilmekte ve bu da floresans özelliği arttırmaktadır. Bu gruplarda genellikle turuncu-sarı tonlarında boyar maddeler elde edilmektedir ancak yapıya katılan elektron çekici sübstitüentler kırmızıya kaymayı arttırabilmektedir. Örneğin 4-konumuna takılan -CN sübstitüenti ile kırmızı boyar maddeler elde edilmiştir (Şekil 1.9) [103].

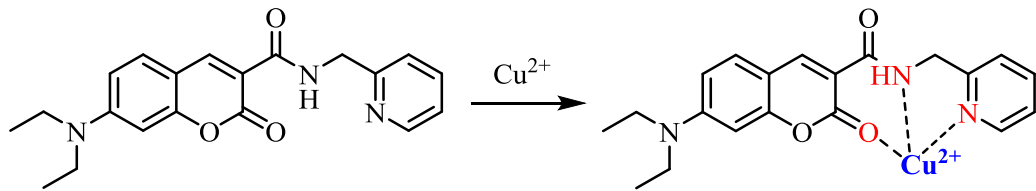


Şekil 1.9 Julolidin içeren kumarin temelli boyar maddeler, (A = sarı renk, B = kırmızı renk).

1.1.3.2.2 Kumarin türevi sensörler

Kumarin türevlerinin floresans özelliklerinden dolayı çeşitli metaller, katyonlar, anyonlar ve bazı biyolojik maddeler için sensörler geliştirilmiştir.

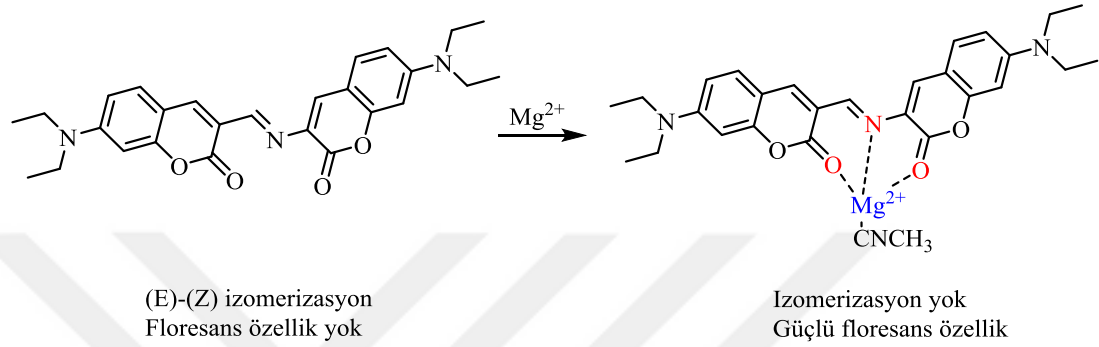
Kumarin temelli geliştirilen sensörler ile analiz edilebilen metallerden biri Cu^{2+} iyonudur. 2009 Yılında Jung ve arkadaşları tarafından geliştirilen bir sensör ile karaciğer ve böbrek hücrelerinde Cu^{2+} selektif olarak analiz edilmiştir. Sensör için kullanılan kumarin türevinin 7-konumunda *N,N*-dietilamin ve 3-konumunda pikol amit türevi bulunmaktadır. Sensör Cu^{2+} 'ya kumarinin karbonil oksijeni, amid azotu ve piridin azotu ile koordine olarak bir kompleks oluşturmaktadır. Bu sensör pH = 4-10 aralığında sorunsuz çalışmaktadır. Ayrıca sensör ile Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonlarının yüksek konsantrasyonlarında bile 0.5 μM tayil sınırı ile Cu^{2+} analizi yapılabilmektedir (Şekil 1.10) [104].



Şekil 1.10 Cu^{2+} analizi için geliştirilen kumarin temelli sensör.

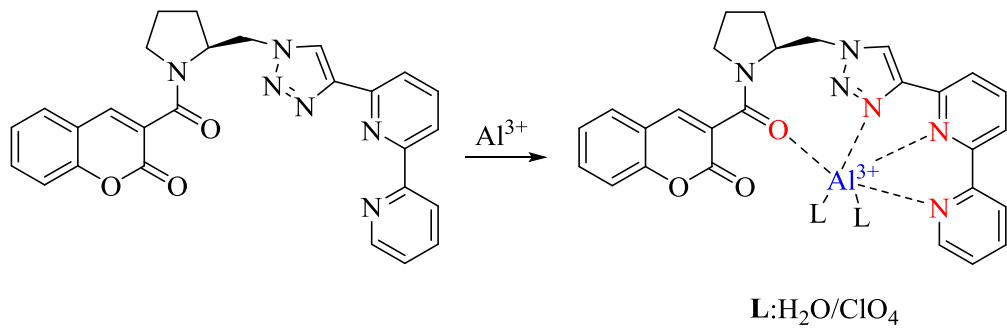
Kumarin temelli sensörler ile analizi gerçekleştirilen diğer bir katyon ise Mg^{2+} 'dır. 2008 Yılında Ray ve Bharadwaj tarafından geliştirilen sensör bir iminokumarin türevidir ve Mg^{2+} iyonunun yokluğunda izomerizasyondan dolayı

floresans özellik göstermemektedir. Mg^{2+} iyonu varlığında ise metale bağlandığında izomerizasyon dengesi durur ve elde edilen yapı güçlü kırmızı floresans özellik gösterir. Analiz ilk sıra geçiş metal iyonları Na^+ , K^+ ve Hg^{2+} ve Pb^{2+} gibi ağır metaller varlığında yapılabilmektedir. Bu çalışmada tayin sınırı $10 \mu M$ Mg^{2+} olarak belirtilmiştir (Şekil 1.11) [105].



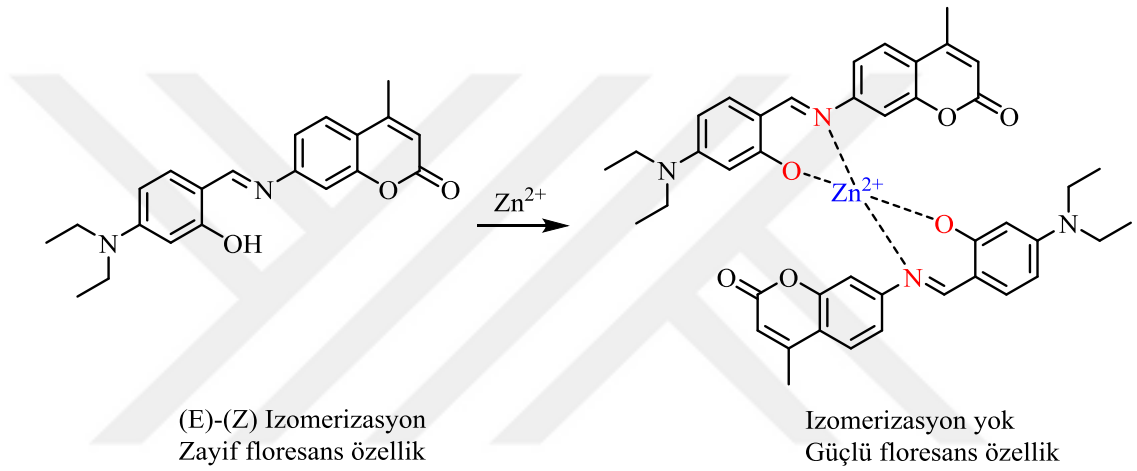
Şekil 1.11 Mg^{2+} analizi için geliştirilen kumarin temelli sensör.

2010 Yılında Maity ve Govindaraju tarafından Al^{3+} 'e selektif bir kumarin temelli sensör geliştirilmiştir. Bu çalışmada 1 ekivalent Al^{3+} bulunduğu ortamda 20 ekivalent Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} metallerinden 20 ekivalent eklenmiş ve floresans özellikte bir değişim olmadığı gözlenmiş ve bu da sensörün Al^{3+} 'e seçici olduğunu göstermektedir. Ayrıca Al^{3+} ve sensörün 1:1 oranında etkileştirilmesi ile 1:1 metal kompleksi oluştuğu 1H NMR yardımıyla belirlenmiştir (Şekil 1.12) [106].



Şekil 1.12 Al^{3+} analizi için geliştirilen kumarin temelli sensör.

2016 Yılında Qin ve arkadaşları tarafından Zn^{2+} analizi için selektif bir sensör geliştirilmiştir. Bu sensörde kumarin-Schiff bazı kullanılmıştır. Serbest sensörün floresans özelliği çok zayıftır ve Na^+ , Ag^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} ve Al^{3+} katyonlarının ilavesi ile floresans özellikte bir değişim gözlenmemiştir. Zn^{2+} ortama ilavesi ile floresans özellik önemli oranda artmıştır. Ayrıca Job yöntemi kullanılarak Zn^{2+} ile serbest sensörün nasıl kompleksleştiği araştırılmış ve 1:2 oranında çinko:sensör şeklinde bir kompleksleşme olduğu tespit edilmiştir (Şekil 1.13) [107].



Şekil 1.13 Zn^{2+} analizi için geliştirilen kumarin temelli sensör.

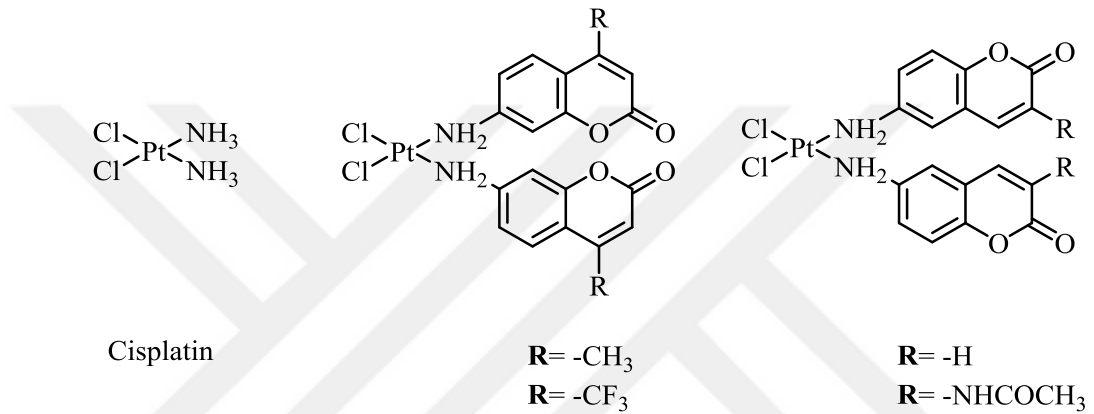
Yukarıda verilen kumarin temelli sensörlere ek olarak kumarin temelli F^- [108], Ni^{2+} [109], sistein [110], Ag^+ [111], biyotiyoller [112], Hg^{2+} [113], hidrojen peroksit [114], hidrojen sülfür [115], Pd^0 [116] ve siyanür [117] için sensörler geliştirilmiştir.

1.1.4 Kumarin İçeren Metal Kompleksleri ve Özellikleri

Organometalik bileşikler son yıllarda büyük bir ilgi ile çalışılmaktadır. Birçok organik bileşiğin çeşitli metal atomları ile kompleksleri sentezlenmekte ve özellikleri incelenmektedir. Kumarin türevlerinin en önemli avantajı çeşitli biyolojik aktiviteleri ve floresans özelliklerinden dolayı birçok alanda uygulama alanı bulmasıdır. Bu özelliklerin, metal kompleksleri ile birleştirilerek daha aktif biyolojik bileşiklerin

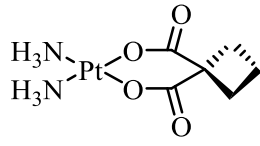
eldesini ve floresans özelliklerinin zenginleştirilmesi amacıyla literatürde birçok kumarin-metal kompleksleri sentezlenmiştir.

Literatür taramalarımıza göre kumarin içeren ilk metal kompleksi platin(II) ile yapılmıştır [118]. *cis*-Diaminodikloroplatin(II) (cisplatin) bilinen en aktif anti-kanser ilaçlarından biridir. Bu çalışmada 6- veya 7- konumunda -NH₂ içeren kumarin türevleri cisplatin'in yapısındaki -NH₃ grupları ile yer değiştirilmiş ve elde edilen komplekslerin sitotoksik etkileri incelenmiştir (Şema 1.16).

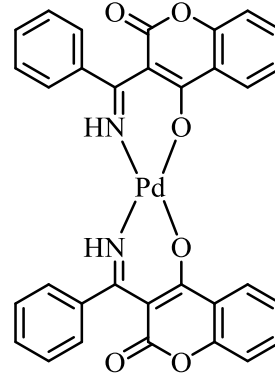


Şema 1.16 Cisplatin, 6-amino ve 7-amino kumarin-platin(II) kompleksleri.

Platin kompleksleri üzerine yapılan çalışmadan sonra 2006 yılında kumarin-palladyum(II) komplekslerinin sentezi ve HL-60 ve NALM-6 lösemi hücreleri üzerinde sitotoksik etkileri üzerine daha detaylı bir çalışma yapılmıştır [119]. Sentezlenen kompleksler ikinci nesil platin temelli anti-kanser ilaç olan *Carboplatin* yapısından esinlenerek dizayn edilmiştir ve elde edilen komplekslerin içinden bir tanesi oldukça yüksek sitotoksik etki göstermiştir (Şekil 1.14).



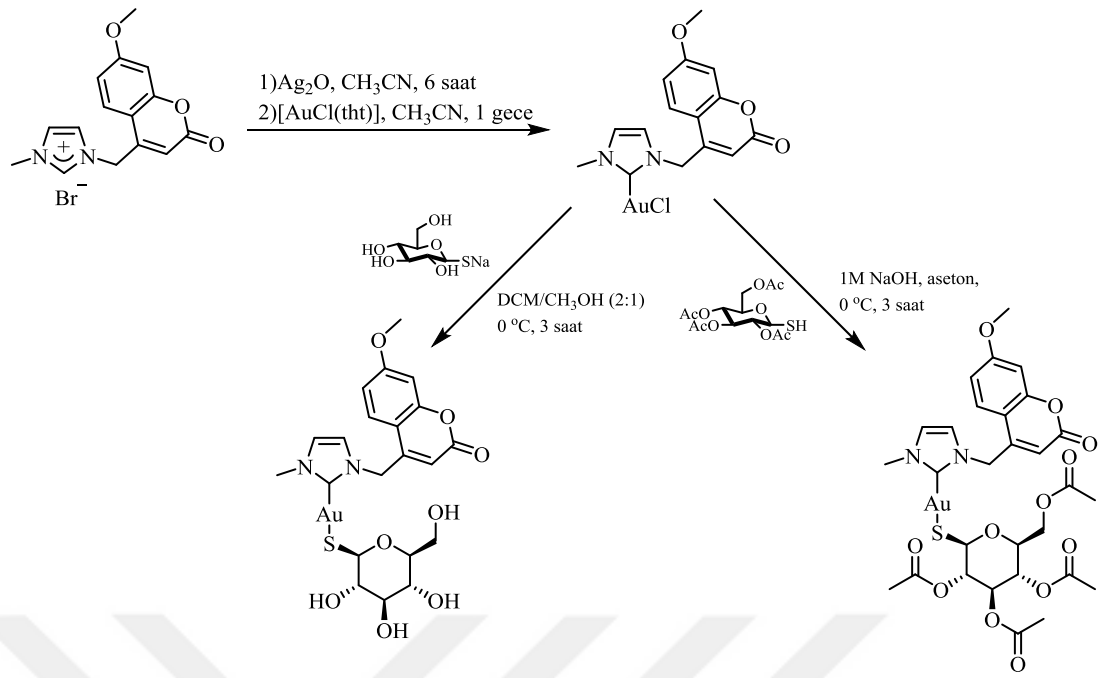
Carboplatin



Kumarin-Palladyum (II) kompleksi

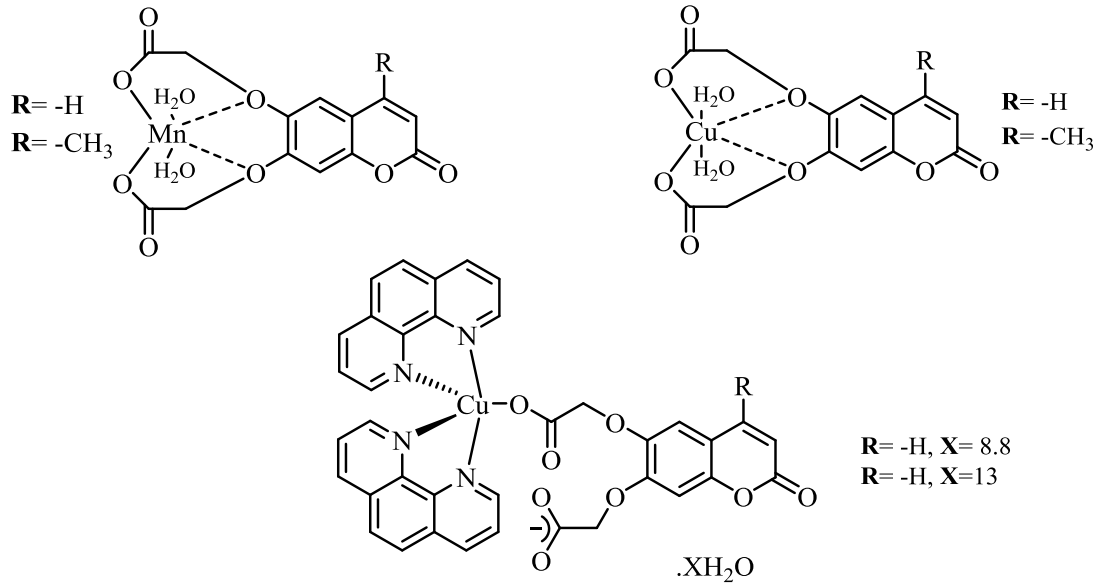
Şekil 1.14 *Carboplatin* ve sitotoksik kumarin-palladyum(II) kompleksi.

Kumarin temelli diğer bir kompleks ise altın(I) metali ile sentezlenmiş ve insan yumurtalık, göğüs ve karaciğer kanser hücrelerinin çoğalmasını yüksek ölçüde durdurduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada ilk olarak kumarin grubu içeren altın(I)-NHC kompleksi sentezlenmiş ve daha sonra bu kompleksin 1-tiyo-β-D-glukopiranozid türevi sentezlenmiştir (Şema 1.17). Elde edilen kompleksin tümör hücrelerine girdiği floresans mikroskopisi deneyleri ile ispatlanmıştır. Bunun yanında elde edilen komplekslerin hücre ekstraktlarından elde edilen tiyoredoksin reduktaz enzimini inhibe ettiği tespit edilmiştir [120].



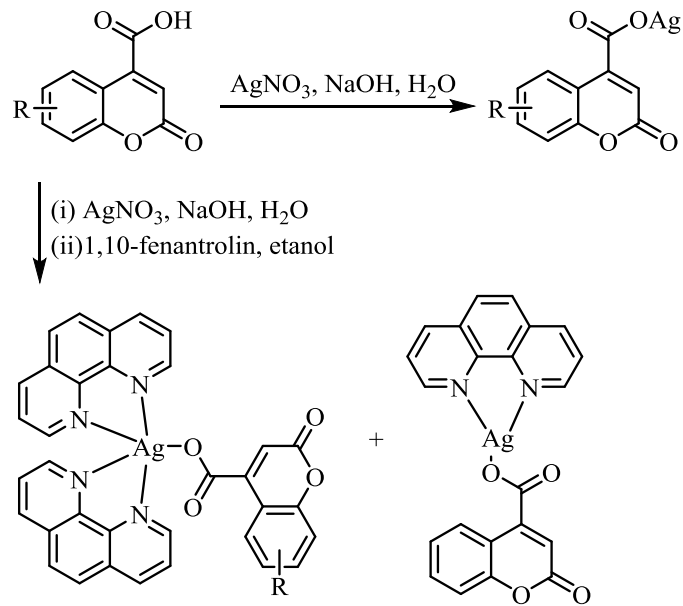
Şema 1.17 Anti-kanser etkili kumarin içeren altın(I)-NHC komplekslerinin sentezi ve yapıları.

Bu çalışmaların yanında bazı kumarin içeren metal kompleksleri sentezlenmiş ve anti-mikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Bunlara ilk örnek 6,7-dioksiasetik asit-4-metil kumarin ligandları ile sentezlenen $\text{Cu}(\text{II})$ ve $\text{Mn}(\text{II})$ kompleksleridir. Bu komplekslerin yanında 1,10-fenantrolin ligandı içeren kumarin- $\text{Cu}(\text{II})$ kompleksleri de sentezlenmiştir. Elde edilen komplekslerin 7 bakteri ve 1 mantar türüne karşı anti-mikrobiyal etkileri incelenmiştir. 1,10-Fenantrolin içeren komplekslerin diğer kompleks ve ligandlara göre çok daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Şema 1.18) [121].



Şema 1.18 Antimikrobiyal Cu(II)- ve Mn(II)-kumarin kompleksleri.

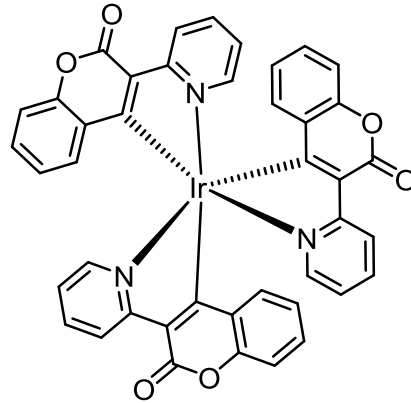
Mangan ve bakır komplekslerinin yanında kumarin içeren Ag(I) kompleksleri sentezlenmiş ve *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa* bakteri türlerine karşı oldukça etkili oldukları tespit edilmiştir. 3-Karboksilik asit kumarin türevleri ile sentezlenen komplekslerin yanında 1,10-fenantrolin içeren kumarin-Ag(I) kompleksleri de sentezlenmiştir (Şema 1.19) [122].



Şema 1.19 Kumarin içeren anti-mikrobiyal Ag(I) kompleksleri.

Literatürde farklı metal atomları kullanılarak kompleksler sentezlenmiş ve biyolojik etkileri incelenmiştir. Bunlardan bazıları, zirkonyum kompleksleri ve kanser hücreleri üzerinde sitotoksik etkileri [123], çinko, bakır, nikel ve demir kompleksleri ve anti-parasitik etkileri [124], kobalt kompleksleri ve anti-mikrobiyal etkileri [125], lantan, toryum ve vanadyum kompleksleri ve anti-mikrobiyal etkileridir [126].

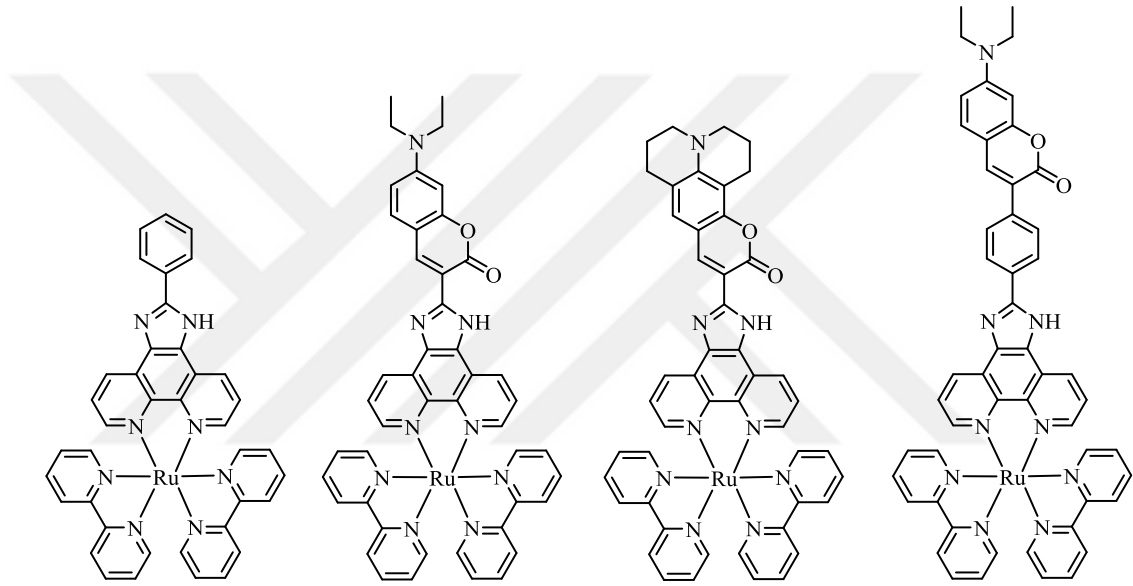
Kumarin-metal komplekslerinin incelenmesinin diğer bir nedeni de floresans özelliklerinin modifikasyonu sonucu sensör veya floresans malzeme elde edilmesinin amaçlanmasıdır. Bu amaçla en çok incelenen metaller iridyum ve rutenyumdur. 2010 Yılında Ren ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada kumarin içeren iridyum kompleksleri sentezlenmiş ve OLED (Organic Light-Emitting Diode = Organik Işık-Yayan Diyot) teknolojisinde kullanımının uygunluğu araştırılmıştır [127]. OLED teknolojisi son yıllarda hızla gelişen, iki elektrot arasında düşük molekül ağırlıklı organik moleküller veya polimer filmlerin ışın yaymasına dayanan bir teknolojidir. OLED teknolojisi fosforesans yayıcı trisiklo-metalik Ir(III) kompleksleri sıkça kullanılmaktadır. Bu çalışmada bu tip kompleksler kumarin ile modifiye edilerek özellikleri incelenmiştir (Şekil 1.15). Elde edilen OLED'lerin oldukça stabil ve elektron taşıma özelliğinin çok yüksek olduğu belirtilmiştir.



Şekil 1.15 OLED içerisinde kullanılan kumarin-Ir(III) kompleksinin yapısı.

Rutenyum(II)-polipridin kompleksleri yapay-fotosentez, foto-kataliz, lüminesans moleküler problemler ve ışığa duyarlı moleküler makinelerin sentezinde kullanılmaktadır. Rutenyum(II)-bis-pyridin kompleksleri genellikle 450 nm'nin altında

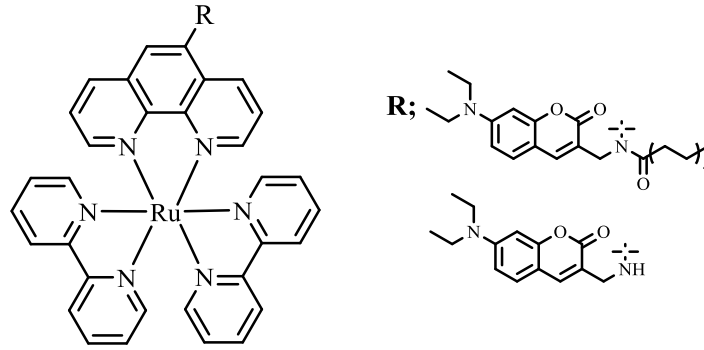
ve orta şiddette absorpsiyon yapmaktadır. Wu ve arkadaşları, 2012 yılında kumarin fonksiyonalize rutenyum(II)-poliimin kompleksleri sentezlemiş ve bu komplekslerin 475 nm’de şiddetli absorpsiyon yaptığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada 3,7-disübstitüe kumarin türevleri kullanılmıştır. Elde edilen kompleksler içinde 7-konumunda *N,N*-dietilamin sübstitüenti içeren kumarin komplekslerinin daha şiddetli ve yüksek dalgaboyunda absorpsiyon yaptığı gözlenmiştir. Bu kompleksin kumarin içermeyen analoguna göre 3.9 kat daha şiddetli absorpsiyon yaptığı tespit edilmiştir (Şekil 1.16) [128].



Şekil 1.16 Fosforesans kumarin-rutenyum(II) komplekslerinin yapısı.

Rutenyum(II)-kumarin komplekslerinin uygulama alanları için önemli bir çalışma da Hara ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada güçlü floresans özellik gösteren kumarin türevleri fosforesans özellik gösteren rutenyum(II)-poliimin kompleksine bağlanmıştır. Elde edilen kompleksin fosforesans özelliği oksijen ile etkileştiğinde azalmaktayken kumarinin floresans özelliği oksijenden bağımsız olarak devam etmektedir. Bu durumda, kompleksler, fosforesans özellikten floresans özelliğe kayma ölçümüne dayalı oksijen sensörü olarak kullanılmıştır. Kullanılan komplekslerin suda çözünebildiği belirtilmiştir. Ayrıca kumarine takılan alkil grubu sayesinde kompleksin insan karaciğer A549

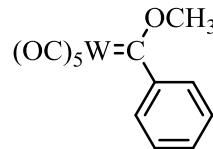
hücresine girebilmekte ve oksijen ölçümü bu canlı hücre içerisinde yapılabilir (Şekil 1.17) [129].



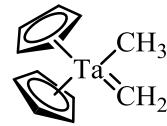
Şekil 1.17 Oksijen sensörü kumarin-rutenyum(II) kompleksleri.

1.2. N-Heterosiklik Karben (NHC) Kompleksleri

Karben kimyası, 1964 yılında ilk metal-karben kompleksinin Fischer tarafından sentezlenmesinden bu yana ilgi ile araştırılmaktadır [130]. Karbenler değerlik kabuğunda altı elektron içeren nötral bileşiklerdir ve bu nedenle oldukça reaktif türlerdir. Fischer karben kompleksinin sentezinin ardından diğer bir karben kompleksi Schrock tarafından sentezlenmiştir [131]. Karben kompleksleri, metal atomu dışında bağlı olan atomların yapılarına göre Fischer veya Schrock tipi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Karben karbonuna bağlı olan atomlardan her ikisinin veya sadece birinin heteroatom (OR veya NR_2) olduğu komplekslere Fischer tipi karben kompleksleri denmektedir. Schrock tipi kompleksler ise karben karbonuna hidrojen veya alkil gruplarının bağlı olduğu karben kompleksleridir (Şekil 1.18).



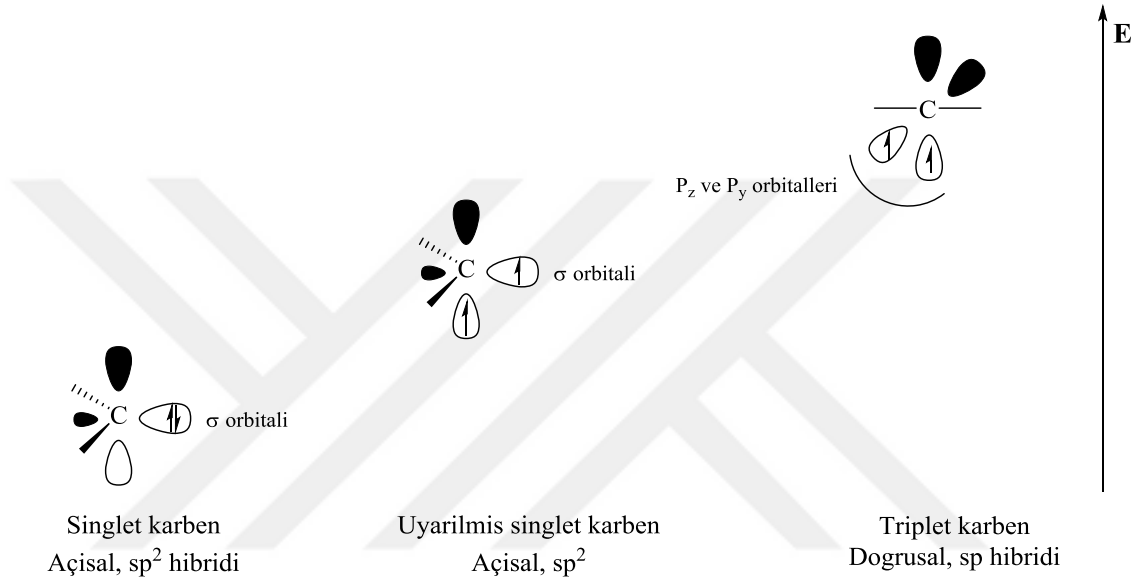
Fischer tipi



Schrock tipi

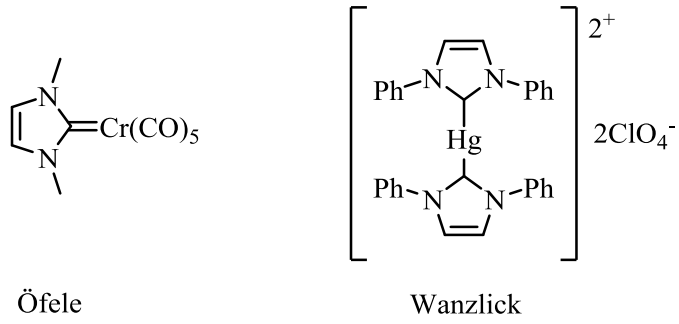
Şekil 1.18 Fischer ve Schrock karben kompleksleri.

Karbenler, elektronların p orbitallerinde bulunma durumlarına göre ise yine ikiye ayrılmaktadır. Bunlar singlet ve triplet karbenlerdir. Singlet karbenler sp^2 hibritleşmesi yapmaktadır ve açısaldır. İki serbest elektron σ -orbitallerinden birinde eşleşmiş halde bulunmaktadır ve p orbitali boştur. Triplet karbenler ise sp hibritleşmesi yapmaktadır ve doğrusal yapıdadırlar. İki serbest elektron iki farklı p-orbitalinde eşleşmemiş halde bulunmaktadır (Şekil 1.19) [132, 133].



Şekil 1.19 Singlet ve Triplet karbenlerin elektronik konfigürasyonu.

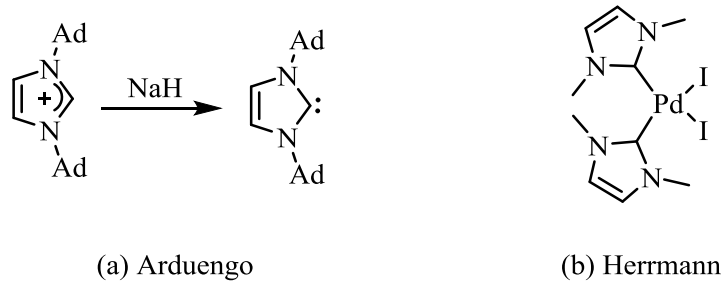
Fischer karben kompleksinin sentezinden kısa bir süre sonra Wanzlick [134] ve Öfele [135] tarafından birbirinden bağımsız olarak *N*-Heterosiklik karben (NHC) komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Öfele krom, Wanzlick ise civa metallerini kullanılmış ve her iki kompleks için de karbon iskeleti olarak imidazol halkası kullanılmıştır (Şekil 1.20).



Şekil 1.20 Öfele ve Wanzlick tarafından sentezlenen ilk NHC kompleksleri.

N-Heterosiklik karbenler analogları olan fosfin komplekslerine karşı iki önemli avantaja sahiptir. Bunlardan birincisi NHC iskeletinin istendiği gibi düzenlenebilmesi ve komplekslerin özelliklerinin değiştirilebilmesidir. İkincisi ve daha önemlisi ise karben karbonunun güçlü σ verici ve metal atomundan karben karbonuna π geri bağlanma olmasıdır. Bu özellik NHC komplekslerine fosfinlere göre çok daha fazla kararlılık sağlamaktadır [132, 133].

1968 Yılında yapılan bu çalışmalara rağmen 1991 yılına kadar NHC kompleksleri alanındaki çalışmalar çok seyrek kalmıştır. 1991 Yılında Arduengo tarafından ilk kararlı serbest karben izole edildikten sonra bu alanda ki çalışmalar yoğunluk kazanmaya başlamıştır (Şekil 1.21) [136]. Özellikle NHC komplekslerinin kataliz alanında Herrmann tarafından ilk defa kullanılması sonucu bu alanda çalışmalar hız kazanmıştır (Şekil 1.21) [137]. Herrmann [(IMe)₂PdI₂] kompleksinin Heck tepkimesini katalizlediğini göstermiştir.



Şekil 1.21 (a) Arduengo tarafından izole edilen ilk serbest karben, **(b)** Herrmann tarafından Heck tepkimesinde kullanılan ilk Pd-NHC kompleksi

Arduengo ve Herrmann tarafından yapılan bu çalışmalar metal-NHC komplekslerinin araştırılmasında patlamaya yol açmıştır. Bugün NHC ligandları organometalik kimyada özellikle kataliz alanında çok önemli bir yere sahiptir. Bunun yanında metal-NHC komplekslerinin anti-mikrobiyal, anti-kanser ve diğer bazı özellikleri ilgi ile araştırılmaktadır. Metal-NHC kompleksleri, Suzuki, Heck, Sonogashira, C-H aktivasyonu, aminasyon, olefin metatezi, hidrosilasyon, Kumada eşleşmesi, Stille eşleşmesi, hidrojenasyon ve hidroformilasyon tepkimeleri başta olmak üzere birçok katalitik tepkimede katalizör olarak kullanılmaktadır [138-140]. Bu tepkimelerin yanında NHC'ler organokatalizör olarak Benzoin kondenzasyonu, Stetter tepkimesi, transesterifikasyon, polimerizasyon ve halka açılma tepkimelerinde kullanılmaktadır [141].

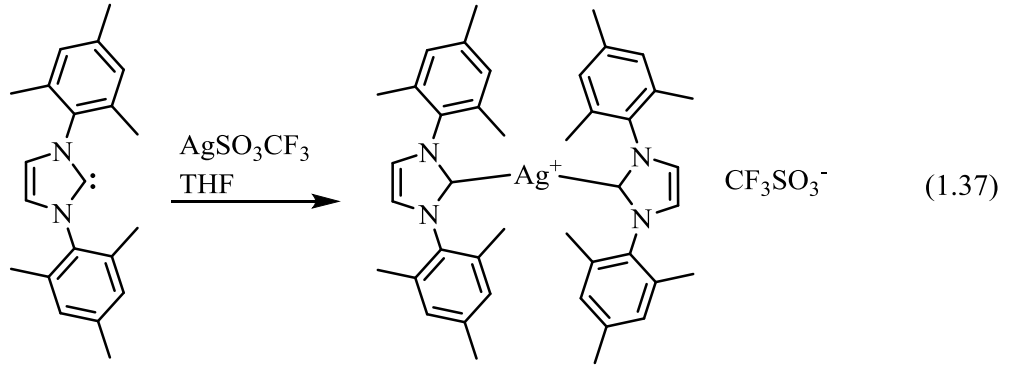
Her ne kadar hemen hemen tüm metal atomları ile NHC kompleksleri sentezlenmiş olsa da bu tez kapsamında gümüş, rodyum ve iridyum NHC kompleksleri üzerinde çalışıldığı için bu metallerin komplekslerine ait daha detaylı bilgi verilecektir.

1.2.1 Gümüş-NHC kompleksleri

1.2.1.1 Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi

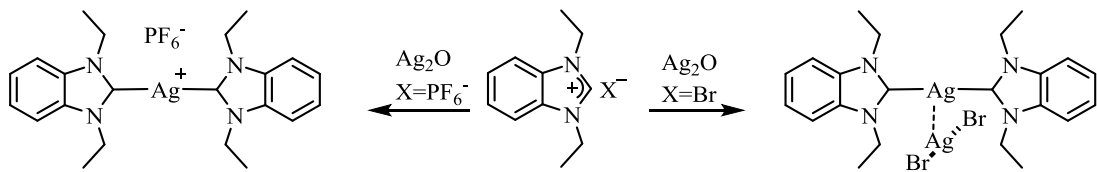
Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi için kullanılan en önemli iki yöntem serbest karbenlerin nötral gümüş tuzları ile etkileştirilmesi ve azolyum tuzlarının bazik gümüş tuzları ile deprotonasyonudur [142, 143].

İlk Ag(I)-NHC kompleksi Arduengo ve arkadaşları tarafından 1993 yılında serbest karben kullanılarak sentezlenmiştir [144]. Gümüş kaynağı olarak AgSO_3CF_3 kullanılmış ve tepkime THF içerisinde gerçekleştirilmiştir (1.37).



Bu yöntem, serbest karbenlerin tüm azolyum tuzlarından elde edilememesi, edilmesi durumunda dahi kararlılık problemleri yaşanmasından dolayı çok az örneğe uygulanabilmiştir [145].

Diğer bir yöntem olan azolyum tuzlarını deprotonasyonunda havanın oksijenin tamamen elimine edilmesi, çözücülerin çok iyi kurutulması ve çok güçlü bazların kullanımı gibi zor şartlar gerekmemektedir. Bu yöntemin ilk örneği Wang ve Lin tarafından 1998 yılında gerçekleştirilmiştir [146]. Bu çalışmada *N,N*-dietilbenzimidazolyum tuzları DCM içerisinde Ag_2O ile etkileştirilerek yüksek verimlerle bis-(NHC)-Ag(I) tipi kompleksler elde edilmiştir (Şema 1.20). Bu yöntemde Ag_2CO_3 gibi daha bazik özellikte Ag(I) tuzları kullanılmış olsada en fazla kullanılan gümüş(I) kaynağı Ag_2O 'dur.



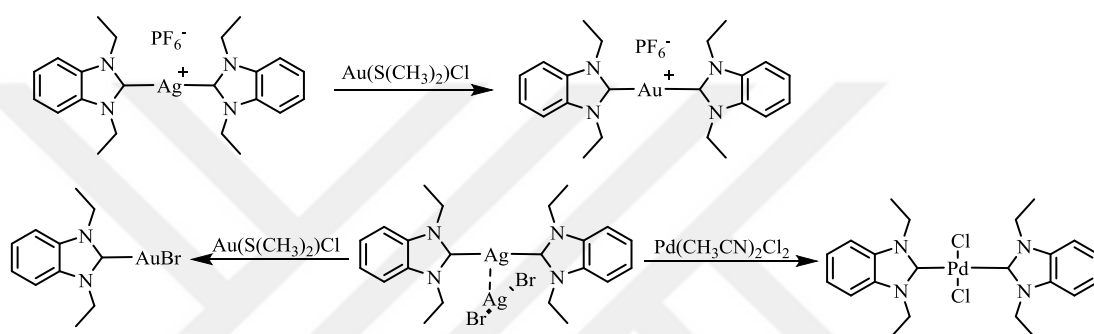
Şema 1.20 Wang ve Lin tarafından sentezlenen Ag(I)-NHC kompleksleri.

1.2.1.2 Ag(I)-NHC komplekslerinin özellikleri

1.2.1.2.1 Ag(I)-NHC komplekslerinin transmetalsyon ajanı olarak kullanılması

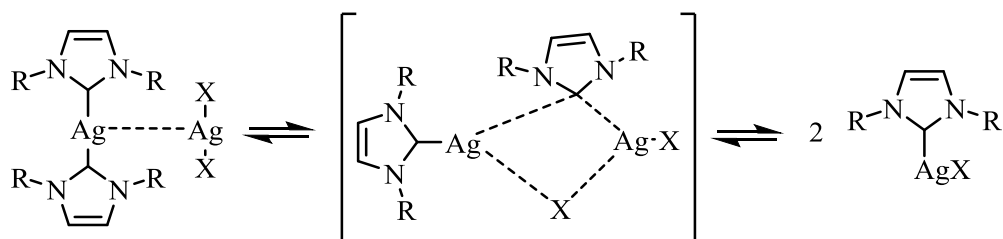
İlk Ag(I)-NHC kompleksinin 1993 yılında Arduengo ve arkadaşları tarafından sentezlenmesinden sonra 1998 yılına kadar farklı sübstitüentler içeren bazı

Ag(I)-NHC kompleksleri sentezlenmiş ancak fiziksel bazı özelliklerine ek olarak bir uygulama bulamamıştır. Wang ve Lin tarafından sentezlenen bis-(NHC)-Ag(I) komplekslerinin C_{karben}-gümüş bağının kararsız (labile) olduğu ve bu nedenle yapının değişken (fluxionale) olduğu tespit edilmiştir. Komplekslerin bu özellikleri transmetalasyon yöntemi ile daha geniş hacimli geçiş metallerinin NHC komplekslerinin sentezlenmesi için bir fırsat doğurmuştur. Wang ve Lin sentezledikleri ilk bis-(NHC)-Ag(I) kompleksleri ile bis-(NHC)-Pd ve bis(NHC)-Au kompleksleri elde etmişlerdir (Şema 1.21) [146].



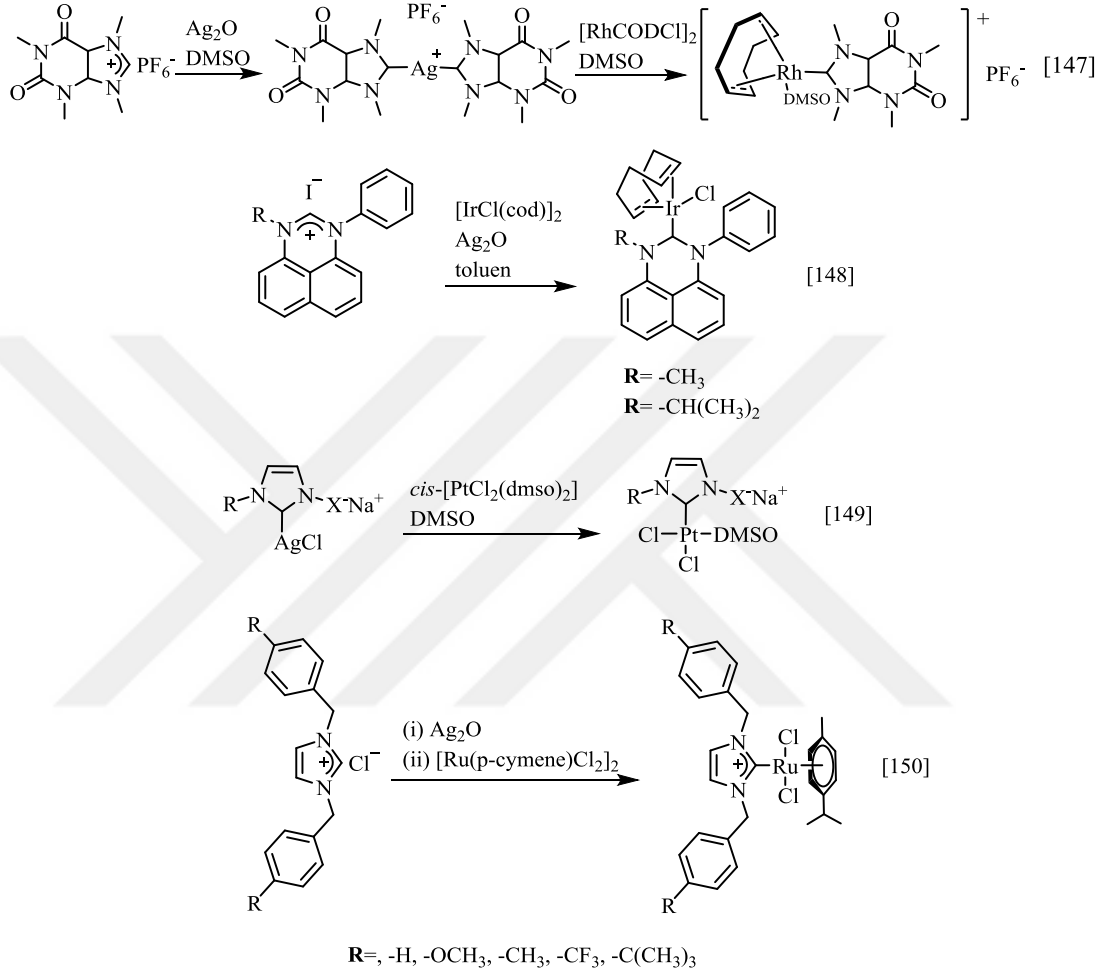
Şema 1.21 Transmetalasyon ile Au- ve Pd-NHC komplekslerinin sentezi.

Ag(I)-NHC kompleksleri çözelti ortamında mono-NHC ve bis-NHC izomerlerine ait bir dengededir. Bu dönüşüm transmetalasyon tepkimesini kolaylaştırmaktadır (Şekil 1.22) [145].



Şekil 1.22 Mono-NHC ve bis-NHC Ag(I) komplekslerinin çözelti ortamında izomerizasyonu.

Ag(I)-NHC komplekslerinin karben transfer ajanı olarak kullanılması ile Pd- ve Au- dışında Rh- [147], Ir- [148], Pt-[149] ve Ru-NHC [150] kompleksleri başarı ile sentezlenmiştir (Şema 1.22).

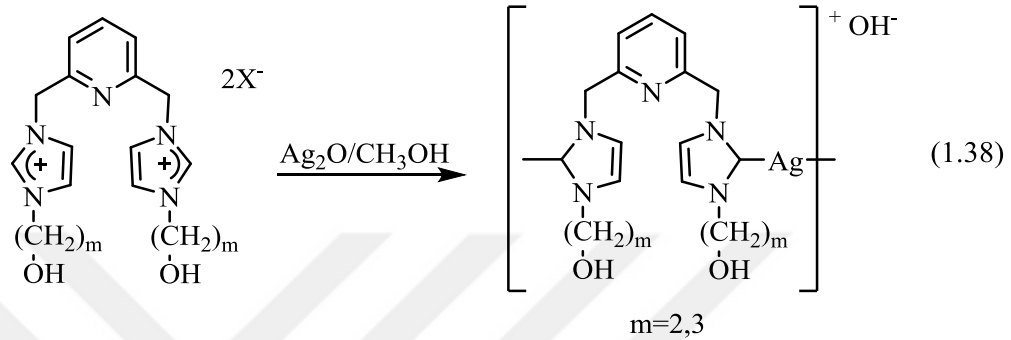


Şema 1.22 Ag(I)-NHC komplekslerinin karben transfer ajanı olarak kullanıldığı Rh-, Ir-, Pt- ve Ru-NHC komplekslerinin sentezi.

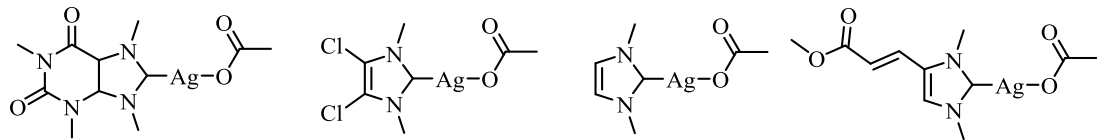
1.2.1.2.2 Ag(I)-NHC komplekslerinin biyolojik özellikleri

2004 Yılında Melaiye ve arkadaşları Ag(I) komplekslerinin *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Staphylococcus aureus* bakteri türlerine karşı aktif olduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen Ag(I)-NHC komplekslerinin suda çözünbildiği tespit edilmiştir (1.38). Gümüş bileşiklerinin anti-mikrobiyal özellikleri çok uzun yıllar önce de bilinmektedir. Ancak kullanılan birçok anti-

mikrobiyal gümüş bileşikleri Ag^+ katyonunu çok hızlı bir şekilde salarak bakterilerin belirli bir süre sonra tekrar üremelerine neden olmaktadır. Ag(I)-NHC komplekslerinde ise güçlü $\text{C}_{\text{karben}}-\text{Ag(I)}$ bağından dolayı Ag^+ katyonu bilinen gümüş bileşiklerine göre daha yavaş salınır ve anti-mikrobiyal etki daha uzun sürer ve enfeksiyon oluşumu engellenir [151].

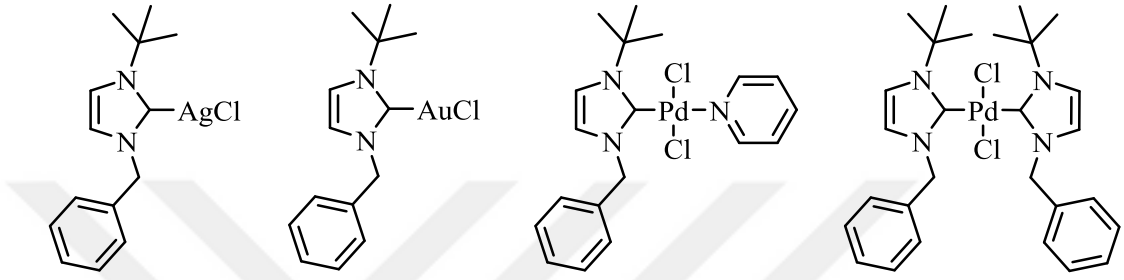


Bu çalışmadan sonra Hindi ve arkadaşları imidazol temelli farklı Ag(I)-NHC komplekslerinin anti-mikrobiyal etkilerini araştırmıştır. Bu komplekslerin 4- ve/veya 5-konumlarına süstitüentler takılarak yapı-aktivite ilişkisi incelenmiştir. 4- ve 5-konumlarında $-\text{Cl}$ içeren kompleksin diğer komplekslere göre daha etkili olduğu bulunmuştur. Bunun yanında elde edilen komplekslerin D_2O içerisinde kararlılıkları incelenmiştir. Di-kloro türevinin klor içermeyen türevlere göre D_2O içerisinde çok daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Klor içermeyen türev 2 saat içinde bozunurken di-kloro türevi 17 haftadan fazla bir süre D_2O içerisinde bozunmadan kalmıştır (Şema 1.23) [152].



Şema 1.23 Hindi ve arkadaşları tarafından sentezlenen anti-mikrobiyal Ag(I)-NHC kompleksleri.

2007 Yılında yapılan bir çalışmada ise Pd-, Au- ve Ag-NHC komplekslerinin rahim, göğüs ve kolon kanseri hücrelerine karşı sitotoksik etkileri incelenmiştir. Sonuçlara göre NHC kompleksleri tüm kanserli hücrelerin çoğalmasını engellemiştir (Şema 1.24) [153]. Ancak komplekslerin içerisinde Pd-NHC kompleksleri önemli ölçüde anti-kanser özellik gösterirken Au- ve Ag-NHC kompleksleri orta düzeyde anti-kanser ve yüksek düzeyde anti-mikrobiyal özellik göstermiştir.

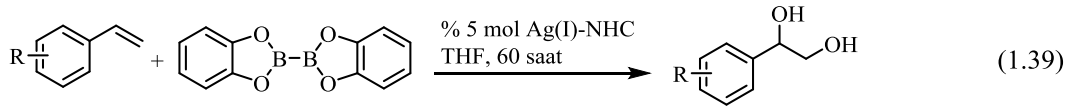


Şema 1.24 Anti-kanser etki gösteren metal-NHC kompleksleri.

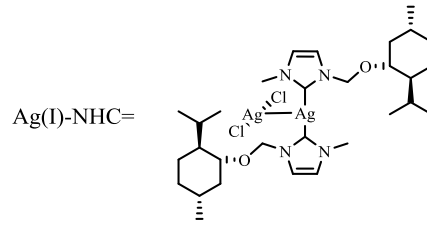
Bu çalışmaların ardından birçok farklı araştırma grubu tarafından Ag(I)-NHC komplekslerinin anti-mikrobiyal ve anti-kanser etkileri incelenmiştir [154-164].

1.2.1.2.3. Ag(I)-NHC komplekslerinin katalitik uygulamaları

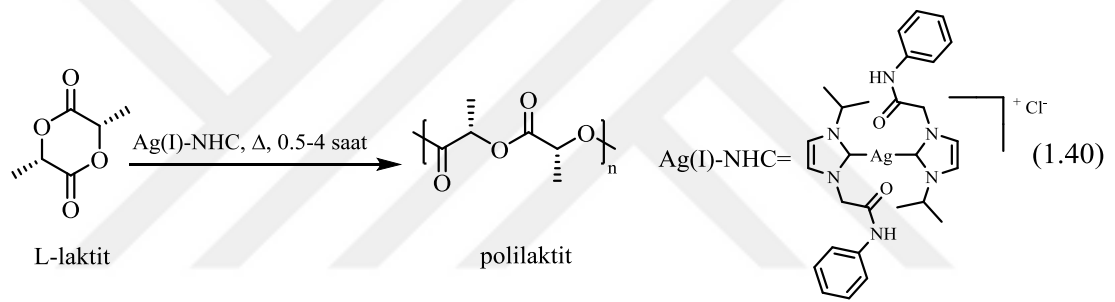
Ag(I)-NHC komplekslerinin katalitik uygulamaları çok nadirdir. Bu çalışmaların ilkinde mentoksit içeren Ag(I)-NHC katalizörlüğünde stiren türevlerinin bis(katekolato)diboron ile tepkimesi sonucu dioller elde edilmiştir. Katalizör % 5 mol oranında kullanılmıştır ve 6 örnek % 10-90 verim aralığında elde edilmiştir (1.39) [165].



6 örnek, % 10-90 verim



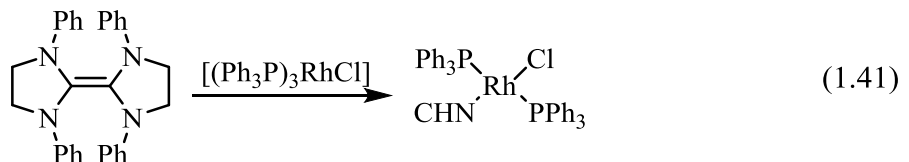
Ag(I)-NHC katalizli diğer bir tepkime ise L-laktit halkasının halka açılma polimerizasyonu ile polilaktit türevlerinin elde edilmesidir (1.40) [166].



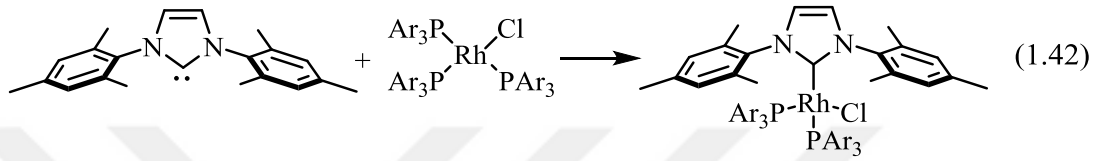
1.2.2 Rodyum-NHC kompleksleri

1.2.2.1 Rh-NHC komplekslerinin sentezi

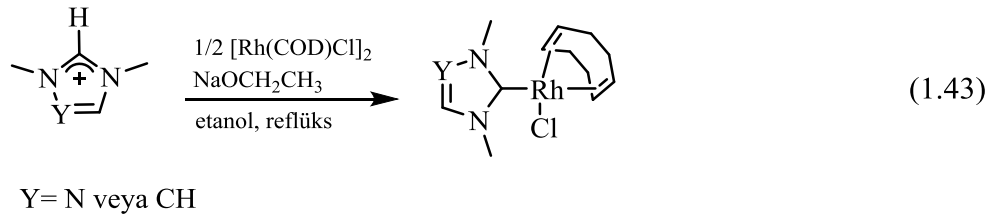
Rodyum karben komplekslerinin sentezine ilişkin ilk çalışmalar Lappert ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. İlk rodyum-NHC kompleksi elektronca zengin olefinlerin $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ veya $(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCl}$ ile etkileştirilmesi ile elde edilmiştir. Elde edilen di-fosfin kompleksinin trans konfigürasyonda olduğu belirtilmiştir (1.41) [167].



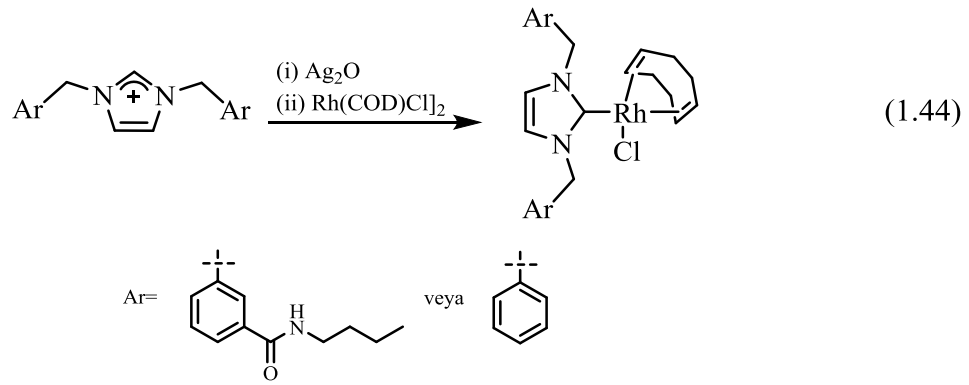
Bu yöntem ile sadece doymuş imidazol temelli olefinler elde edilebildiği için çok fazla kullanılmamaktadır. Bu nedenle Arduengo tarafından ilk serbest NHC izole edildikten sonra serbest NHC'ler kullanılarak rodyum-NHC kompleksleri sentezlenmiştir. 2004 Yılında Allen ve arkadaşları serbest karben ile $[(Ar_3P)RhCl]$ bileşiğini etkileştirerek Rh-NHC komplekslerini elde etmişlerdir (1.42) [168]. Tepkime oda sıcaklığında kuru toluen içerisinde inert atmosferde 16 saatte gerçekleştirilmiştir.



Serbest karben elde etmenin zorluğu ve her azolyum tuzundan serbest karben elde edilememesinden dolayı bu yöntemin kullanılmasıyla rodyum-NHC kompleksi elde edilmesi yine sınırlıdır. Bu amaçla azolyum tuzlarının deprotonasyonu ile rodyum-NHC sentezi en çok kullanılan yöntemlerden biridir. 2006 Yılında Herrmann ve arkadaşları imidazolyum klorür veya 1,2,4-triazolyum klorür tuzları $[Rh(COD)Cl]_2$ bileşiği ile etkileştirerek rodyum-NHC kompleksleri elde etmişlerdir. Tepkime etanol içerisinde reflüks edilerek gerçekleştirilmiştir ve eksternal baz olarak sodyum etoksit kullanılmıştır (1.43) [169].

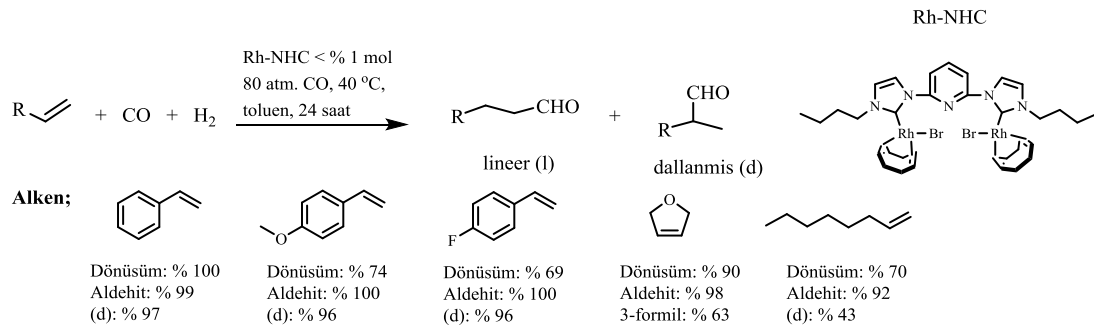


Rodyum-NHC komplekslerinin elde edilmesi için kullanılan diğer bir yöntem ise Ag(I)-NHC komplekslerinin karben transfer ajanı olarak kullanılmasıdır (1.44) [147, 170].



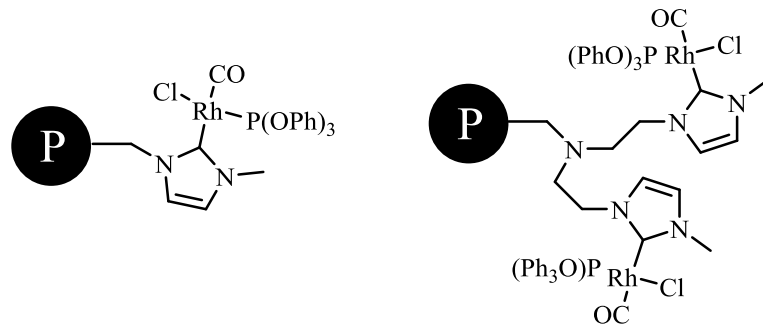
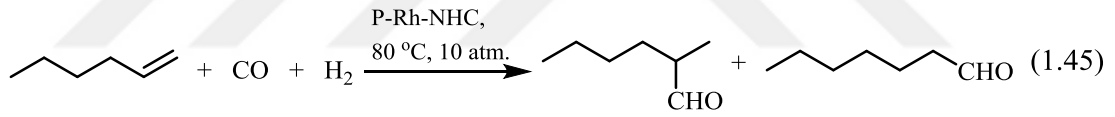
1.2.2.2. Rh-NHC komplekslerinin katalitik uygulamaları

Wilkinson katalizörü, $[(PPh_3)_3RhCl]$, alkenlerin, karbonmonoksit ve H_2 ile etkileştirilmesi sonucu aldehitlerin elde edildiği hidroformilasyon tepkimesi için bilinen en iyi katalizördür. Bu tepkime ile yılda 8 milyon ton aldehit üretilmektedir. Tepkime sonunda lineer ve dallanmış aldehit türevleri elde edilmektedir. Bu nedenle tepkime için regio-selektif katalizörlerin bulunması önem taşımaktadır ve Rh-NHC komplekslerinin katalizör olarak ilk uygulama alanı bulunduğu tepkime hidroformilasyon tepkimesidir [171]. Rh-NHC katalizli hidroformilasyon tepkimelerine ilk örneklerden biri Poyatos ve arkadaşları tarafından 2003 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada di-rodyum-NHC kompleksi kullanılarak dallanmış aldehit türevleri ana ürün olarak elde edilmiştir. Tepkime toluen içerisinde en iyi sonucu vermektedir ve alken/Rh-NHC oranı 700'dür. Karbonmonoksit 80 atm. basınç ile uygulandığında ve sıcaklık $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye getirildiğinde maksimum verim elde edilmiştir (Şema 1.25) [172].

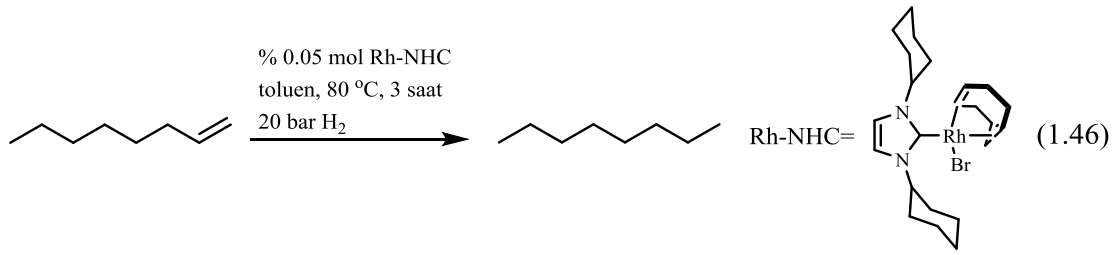


Şema 1.25 Rh-NHC katalizli alkenlerin hidroformilasyonu.

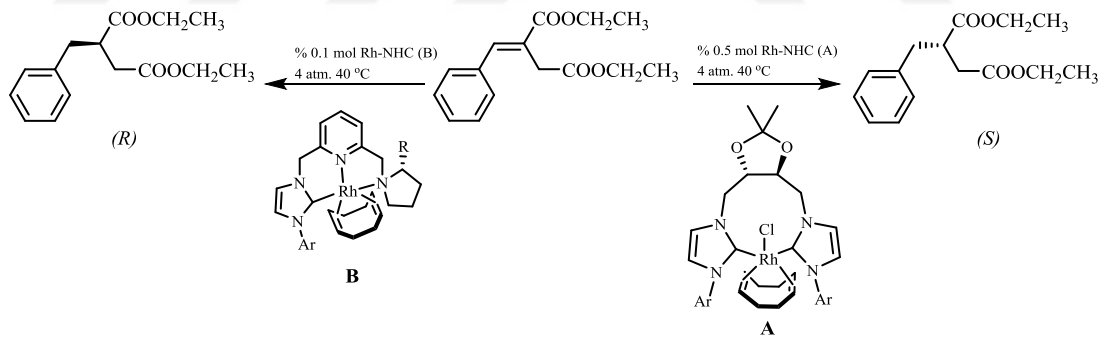
Rh-NHC katalizli hidroformilasyon tepkimelerine diğ er bir örnek ise polimer destekli heterojen Rh-NHC katalizörlerinin kullanımı ile elde edilmiştir. Bu  alışmada Rh-NHC kompleksleri poli(stiren-divinilbenzen) (PS-DVB) polimerine kovalent bağı ile tutturulmuş ve 1-hekzen'in hidroformilasyon tepkimesinde katalitik özellikleri incelenmiştir. Ligand olarak mono- ve bis-imidazol temelli NHC'ler kullanılmıştır. Katalizör % 0.1 mol oranında kullanılmış ve tepkime 80  C'de 10 atm. CO/H₂ basıncında gerçekleştirilmiştir. En iyi verim ve se iciliğın 1,5-disiklooktadien ligandının -CO ve -P(OPh)₃ ile yerdeğıştirmesi sonucu oluşan katalizörler ile elde edildiğı belirtilmiştir. Mono-NHC içeren katalizör yedi kullanımdan sonra etkisini kaybetmeye başlarken di-NHC içeren katalizör beş kullanımdan sonra aktivitesini kaybetmiştir. Heterojen katalizörün tepkime ortamından ayrılarak tekrar kullanılabilmesi endüstriyel olarak avantaj sağlamaktadır. Mono-NHC içeren kompleks ile % 65 verim ve 6.4/1 (lineer/dallanmış) oranında seçicilik elde edilirken, di-NHC içeren kompleks ile % 83 verim ve 6.0/1 (lineer/dallanmış) oranında seçicilik elde edilmiştir (1.45) [173].



Rh-NHC komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı diğ er bir katalitik tepkime ise alkenlerin hidrojenasyonudur. 2007 Yılında Herrmann ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada 1-oktenin oktana dönüştüğü tepkimenin Rh-NHC ile katalizlendiğı belirtilmiştir. Bu çalışmada % 0.05 mol katalizör kullanılmış ve tepkime toluen içerisinde 80  C'de 20 bar H₂ ile 3 saatte gerçekleştirilmiş ve % 81 verim elde edilmiştir (1.46) [174].



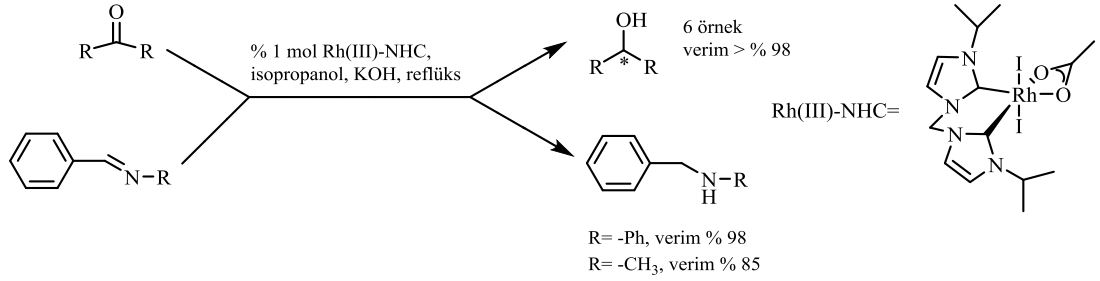
Rh-NHC katalizli diğ er bir hidrojenasyon tepkimesi ise asimetrik hidrojenasyondur. Bu tepkime optikçe aktif bazı bileşiklerin sentezi için oldukça önemli ve pratik bir yol olup atom ekonomisi açısından da son derece verimlidir. Bu alanda ki çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Rh-NHC katalizli asimetrik hidrojenasyon için bazı önemli çalışmalar Sanchez ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmaların ilkinde (*E*)-dietil 2-benzilidensüksinat 4 bar H₂ basıncında 40 °C’de asimetrik hidrojenasyona uğramıştır. % 99’un üzerinde (*S*) izomer enantiyo-seçicilik ile elde edilmiştir [175]. Diğ er bir çalışmada ise üç-dişli NHC ligandı içeren rodyum kompleksi kullanılmış ve bu sefer % 99’un üzerinde (*R*) izomer enantiyo-seçicilik ile elde edilmiştir (Şema 1.26) [176].



Şema 1.26 Rh-NHC katalizli asimetrik hidrojenasyon tepkimesi.

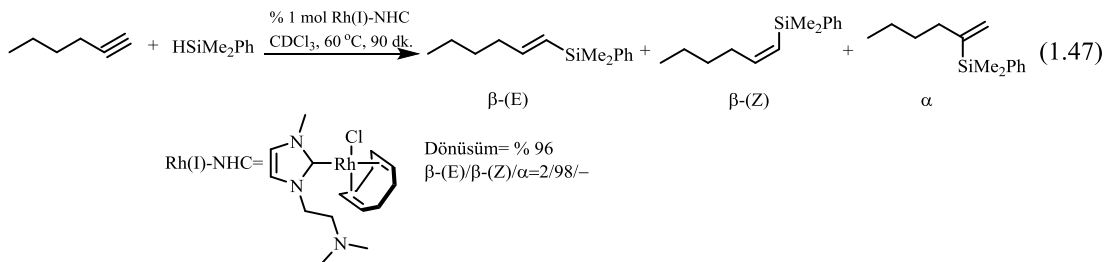
Rh-NHC kompleksleri keton ve iminlerin transfer hidrojenasyon tepkimelerinde de katalitik etki göstermektedir. Katalizör olarak Rh(III)-NHC kompleksleri % 0.1 mol oranında kullanılmıştır. Tepkime 10 mL isopropanol içerisinde ve 0.1 M KOH ortamında reflüks edilerek gerçekleştirilmiştir. 10 Saat sonunda altı keton türevi % 98 ve üzerinde verimler ile alkollere dönüştürülmüştür. İmin türevlerinden benziliden anilin 10 saat sonunda % 98’in üzerinde verimle amine

dönüştürülürken, benziliden metilimin % 85 verimle aminlere dönüşmüştür. Benziliden metilimin 18 saatin sonunda % 98'in üzerinde bir verimle imine dönüşmüştür. (Şema 1.27) [177].



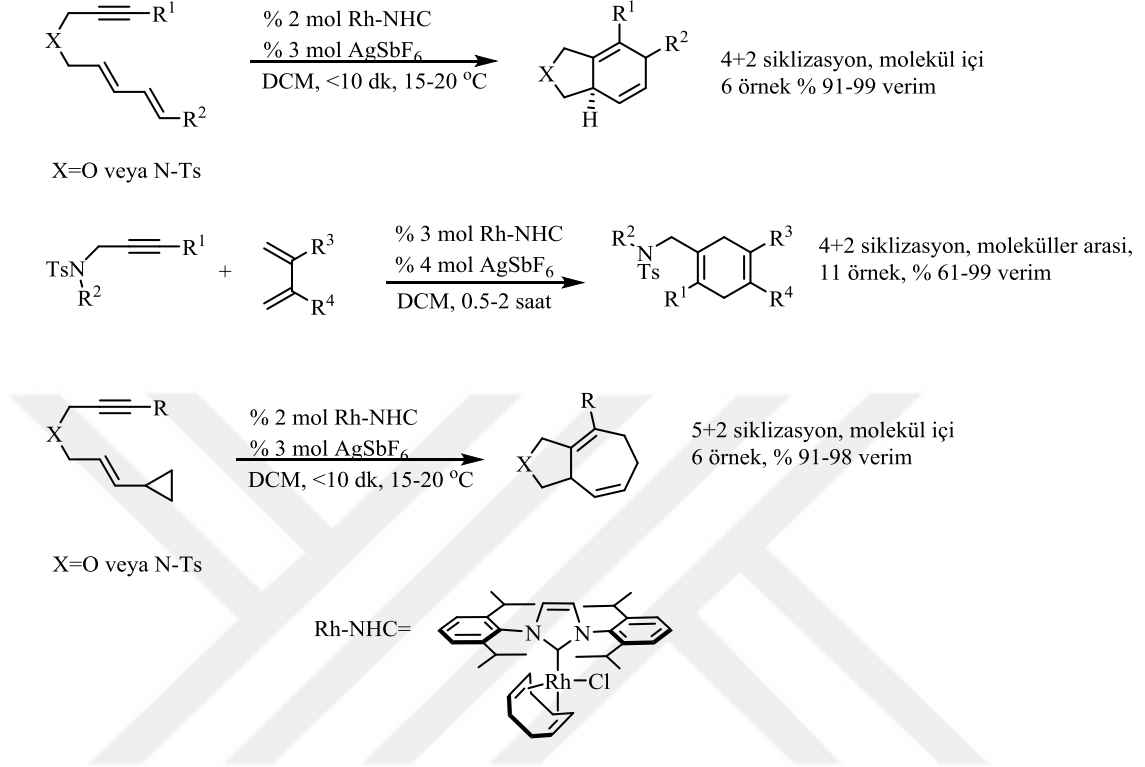
Şema 1.27 Rh(III)-NHC katalizli keton ve iminlerin transfer hidrojenasyon tepkimeleri.

Rh(I)-NHC komplekslerinin kullanıldığı diğer bir katalitik tepkime ise alkinlerin hidrosilasyonu tepkimesidir. 2008 yılında Jimenez ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada bir seri Rh(I)-NHC kompleksinin dört farklı alkin türevinin dimetilfenil silan ile hidrosilasyon tepkimesindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. *n*-Hekzin için oldukça yüksek verim ve β -(Z) ürün seçiciliği gözlenmiştir. Tepkime % 1 mol oranında Rh(I)-NHC katalizörlüğünde 60 °C'de CDCl₃ içerisinde gerçekleştirilmiştir (1.47) [178].



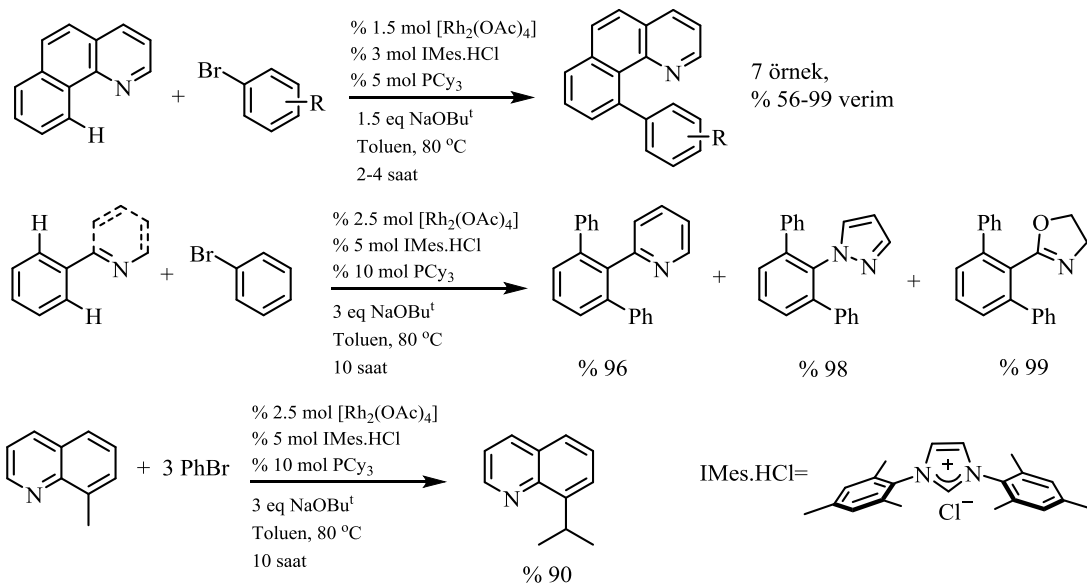
Rh(I)-NHC komplekslerinin etkin bir şekilde katalizlediği diğer bir tepkime ise [4+2] molekül içi veya moleküller arası siklo-katılma ve [5+2] molekül içi siklo-katılma tepkimeleridir. 2006 Yılında Lee ve arkadaşları tarafından yayınlanan çalışmada % 2-3 mol oranında Rh-NHC kullanılarak molekül içi ve moleküller arası

[4+2] siklo-katılma ve [5+2] molekül için siklo-katılma tepkimeleri gerçekleştirilmiştir (Şema 1.28) [179].



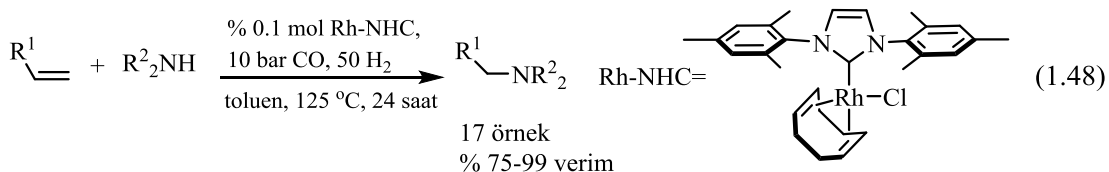
Şema 1.28 Rh-NHC katalizli [4+2] ve [5+2] siklo-katılma tepkimeleri.

2009 Yılında yapılan bir çalışmada Kim ve arkadaşları brombenzen türevleri kullanarak benzo[*h*]kinolin türevlerinin arilasyonunu gerçekleştirmiştir. Bu tepkimede kullanılan katalitik sistem in situ-NHC oluşumuna dayalı bir sistem olup, [Rh₂(OAc)₄] (% 1.5 mol), IMes.HCl (% 3 mol) ve PCy₃ (% 5 mol) ligandlarının katalitik tepkime ortamına katılması ile elde edilmiştir. Tepkime toluen içerisinde 80 °C’de gerçekleştirilmiştir. Eksternal baz olarak 1.5 ekivalent NaOBu^t kullanılmıştır. Ayrıca aynı çalışmada katalizör oranı % 2.5 mol ve tepkime süresi 10 saate çıkarılarak pridin, pirazol ve oksazol içeren bileşiklerde arilasyon tepkimesi vermiştir. Bu çalışmanın en önemli noktası ise katalizör oranı aynı tutularak sıcaklığın 100 °C’ye, tepkime süresinin 12 saate çıkarılmasıyla sp³ C-H bağının aktivasyonu ile arilasyonun gerçekleştirilmiş olmasıdır (Şema 1.29) [180].



Şema 1.29 Rh/NHC.HCl katalizli arilasyon tepkimeleri.

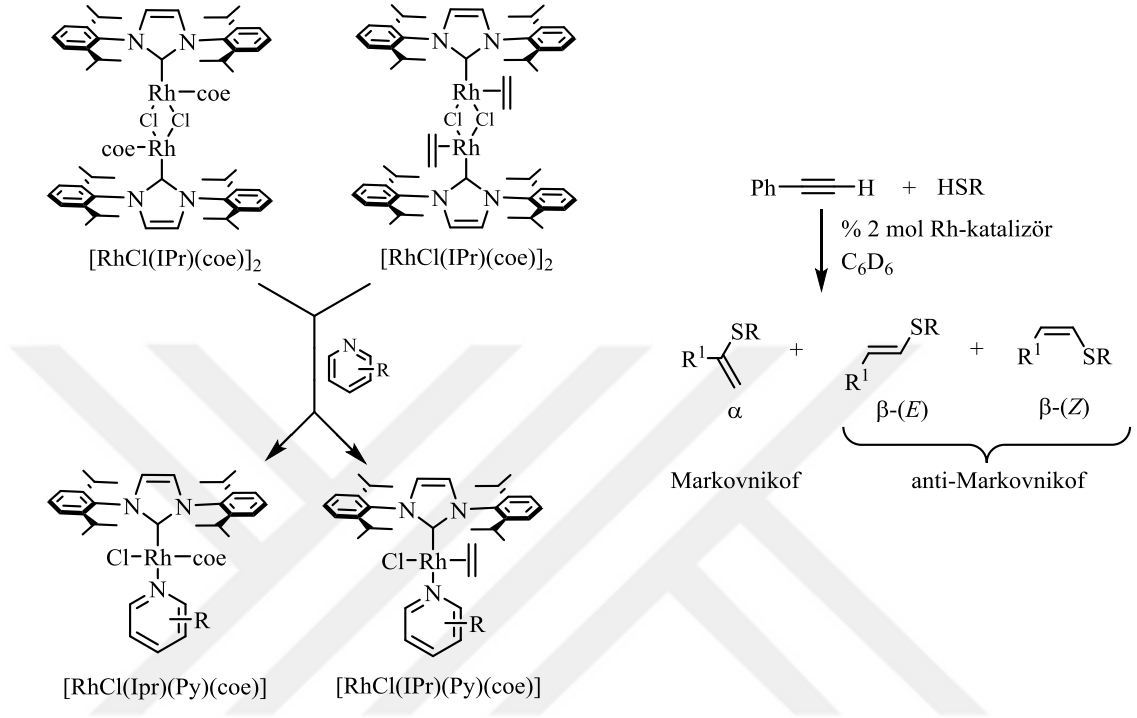
Rh-NHC katalizli önemli bir katalitik tepkime olan alkenlerin hidroaminasyon tepkimesi atom ekonomisine çok uygun bir tepkimedir çünkü normal yöntemlerde alkenler önce hidroformilasyona uğratarak aldehytler elde edilmekte ve daha sonra aminasyon yapılmaktadır. Bu yöntem ile bu amin türevleri tek basamakta elde edilmektedir. Bu da atom ekonomisi ve yeşil kimya bakımından önem taşımaktadır (1.48) [181].



Son yıllarda Rh-NHC temelli katalitik sistemlerin geliştirilmesinde Oro ve arkadaşları tarafından alkinlerin hidrotiyolasyonu [182], hidrovinyasyonu [183] ve hidrofosfinasyonu [184] için etkin katalizörler geliştirilmiştir.

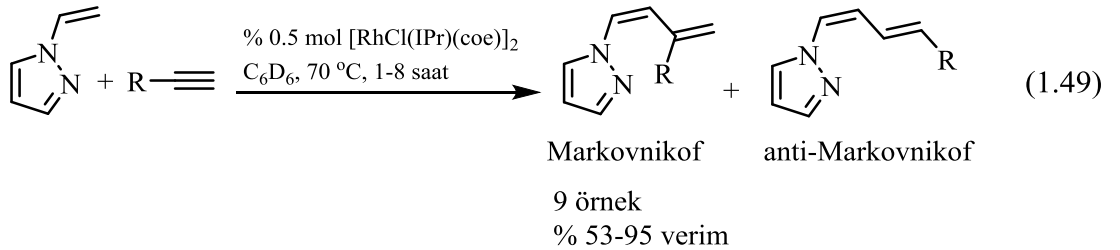
Hidrotiyolasyon tepkimesinde $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\text{coe})]_2$ (coe:siklookten) veya $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\text{eten})]_2$ gibi dimer kompleksler kullanıldığında anti-Markovnikof ürünü ana ürün olarak oluşurken bu dimerlerin pridin türevleri ile bölünmesi sonucu

elde edilen mono-NHC komplekslerinin kullanımında ise Markovnikof ürünü ana ürün olarak oluşmaktadır. Anti-Markovnikof ürünü β -(E) ürünü elde edilmektedir (Şema 1.30) [182].



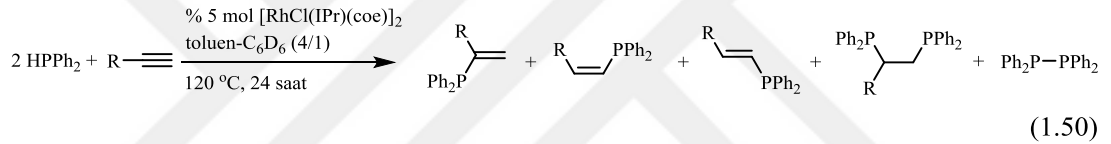
Şema 1.30 Rh-NHC katalizli alkinlerin hidrotiyolasyonu.

Hidrovinilasyon tepkimesinde 1-vinilpirazol türevleri ile uç-alkin türevleri % 1 mol $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{coe})]_2$ katalizörlüğünde, C_6D_6 içerisinde, 70°C 'de etkileştirilerek Markovnikof katılma ürünleri elde edilmiştir (1.49) [183].



Fosfin bileşikleri kataliz alanında ligand olarak sıkça kullanılmaktadır. Fosfin bileşiklerinin sentezi bu nedenle önem taşımaktadır. Alkinlerin metal katalizli hidrofosfinasyonu tepkimesi atom ekonomisi ve yeşil kimya açısından önemlidir.

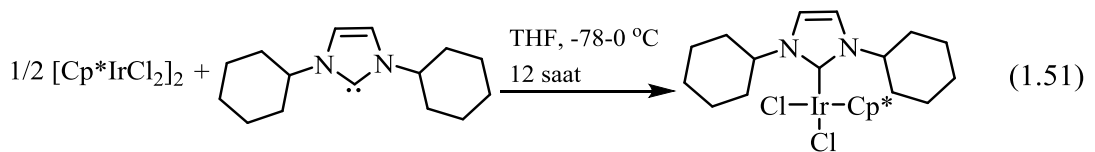
Ancak fosfin bileşiklerinin güçlü ligand özellikleri kullanılan metal komplekslerinin katalitik etkilerini engellemektedir. Bu nedenle bu tepkime için fosfin varlığında kararlılığını koruyacak ve aktivitesini kaybetmeyecek katalizörler gerekmektedir. NHC ligandları metaller ile yaptıkları güçlü bağlardan dolayı kararlı kompleksler oluştururlar. Bu amaçla 2016 yılında Rh-NHC komplekslerinin alkinlerin hidrofosfinasyonu tepkimesindeki katalizör etkisinin incelendiği bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada $[\text{RhCl}(\text{IPr})\text{coe}]_2$ kompleksinin alkinlere fosfin katılması tepkimesini katalizlediği ve di-fosfin bileşiklerinin elde edildiği belirtilmiştir. Katalizör % 5 mol oranında kullanılmış, tepkime toluen- C_6D_6 (4/1) içerisinde 120°C 'de 24 saatte gerçekleştirilmiştir. 10 Farklı alkin türevi için difenil fosfin ile % 54-90 aralığında dönüşüm gözlenmiş ve di-fosfin türevlerinin 8 örnek için % 38-66 oranında elde edildiği belirtilmiştir (1.50) [184].



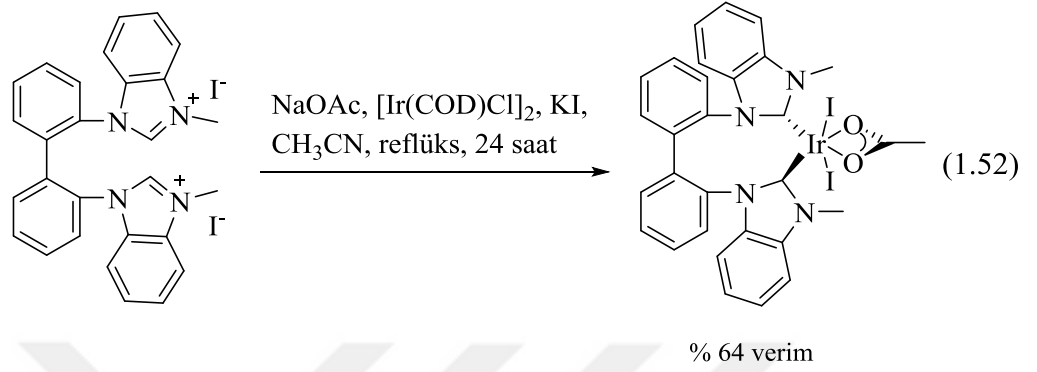
1.2.3 İridyum-NHC kompleksleri

1.2.3.1 Ir-NHC komplekslerinin sentezi

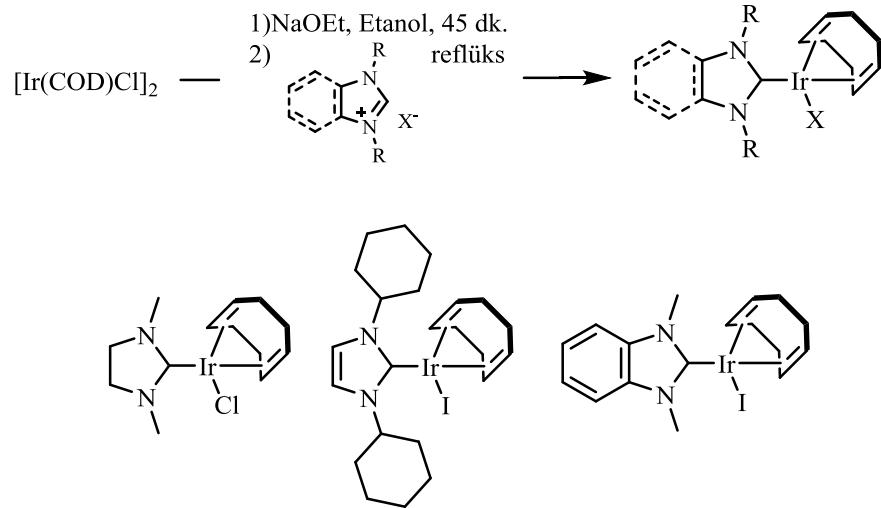
Ir-NHC kompleksleri de Rh-NHC kompleksleri gibi serbest karbenlerin iridyum tuzları ile etkileştirilmesi ile elde edilebilmektedir. 2000 Yılında Prinz ve arkadaşları 0.5 ekivalent $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ ile *N,N*-disikloheksilimidazol-2-ilidin'i etkileştirerek Ir-NHC komplekslerini sentezlenmişlerdir. Tepkime kuru THF içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık -78°C 'de başlatılarak oda sıcaklığına getirilmiş ve oda sıcaklığında 12 saat karıştırılarak tepkime tamamlanmıştır (1.51) [185].



Ir-NHC komplekslerinin sentezi için kullanılan diğer bir yöntem azolyum tuzlarının deprotonasyonudur. Bu yöntemde ortama external bir baz katılır ve iridyum kaynağı olarak nötral bir bileşik kullanılır (1.52) [186].

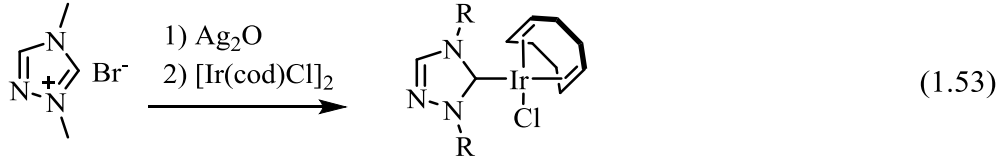


Azolyum tuzlarının deprotonasyonu için kullanılan diğer bir yöntemde ise $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{OR})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$ veya Et) bileşikleri kullanılmaktadır. 2009 Yılında Zinner ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{OEt})_2]$ *in situ* olarak oluşturularak Ir-NHC kompleksleri sentezlenmiştir (Şema 1.31) [187].



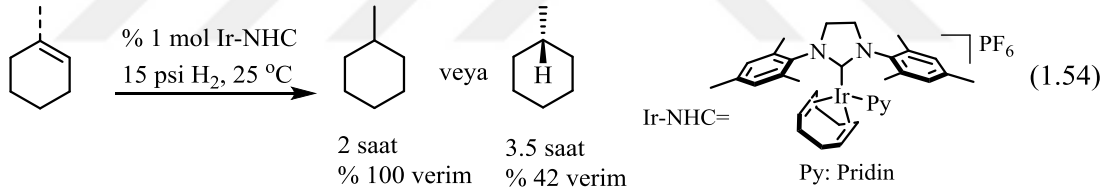
Şema 1.31 $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{OR})_2]$ ile azolyum deprotonasyonu sonucu Ir-NHC sentezi.

Ir-NHC komplekslerinin sentezinde en çok kullanılan yöntem ise Ag(I)-NHC komplekslerinin karben transfer ajanı olarak kullanıldığı transmetalasyon yöntemidir (Şekil 1.53) [188].

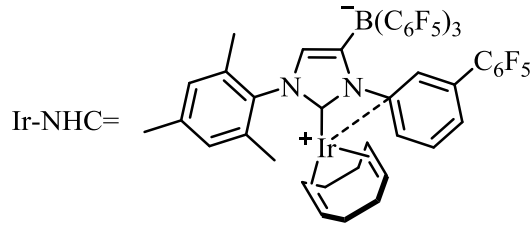
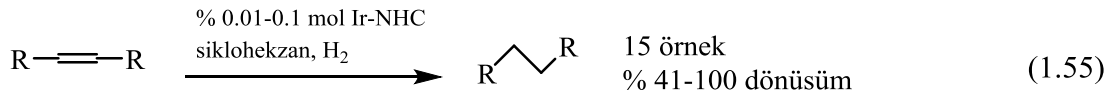


1.2.3.2 Ir-NHC komplekslerinin katalitik uygulamaları

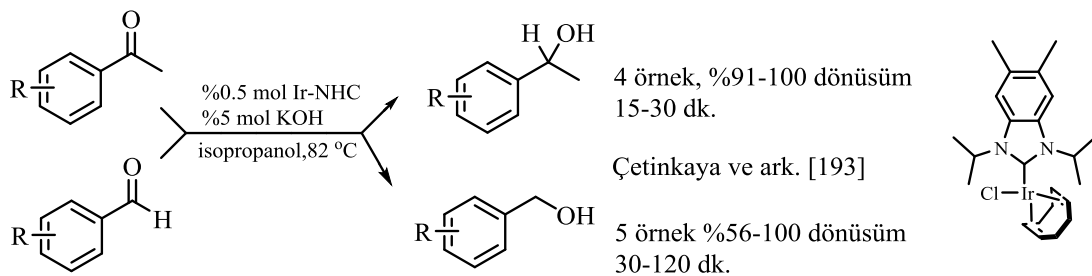
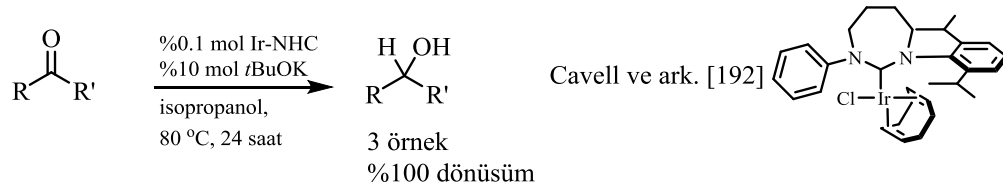
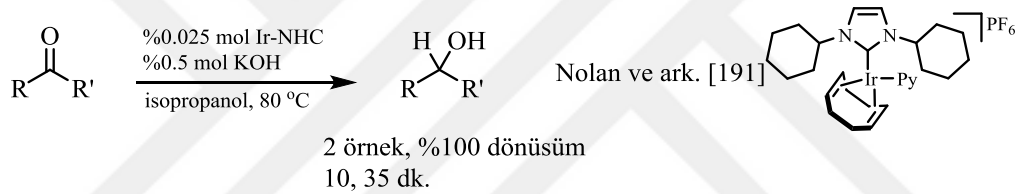
Ir-NHC komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı ilk katalitik tepkime alkenlerin hidrojenasyonudur. 2000 Yılında Lee ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sikloheksen türevleri % 1 mol Ir-NHC katalizörlüğünde 15 psi H₂ ile DCM içerisinde oda sıcaklığında indirgenmiştir (1.54) [189].



Ir-NHC katalizli alkenlerin hidrojenasyonu için daha detaylı bir çalışma 2013 yılında Kolychev ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada 15 farklı alken türevi sikloheksan içerisinde % 0.01-0.1 mol anyonik Ir-NHC katalizörlüğünde alkanlara dönüştürülmüştür. Tepkime sonunda elde edilen alkan türevlerinin bazıları kiral bileşiklerdir (1.55) [190].

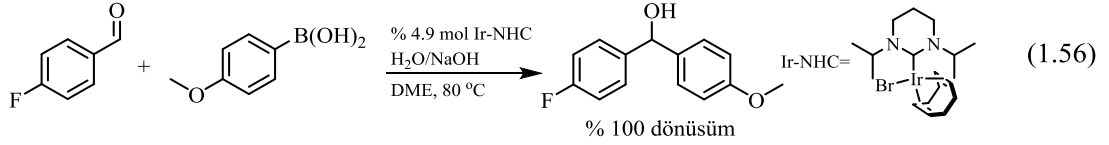


Ir-NHC komplekslerinin oldukça yüksek aktivite gösterdikleri diğer bir katalitik tepkime ise ketonların ve aldehitlerin transfer hidrojenasyon ile alkollere dönüştürülmesidir. Bu alanda Nolan [191], Cavell [192] ve Çetinkaya [193] araştırma gruplarının geliştirdiği oldukça aktif katalizörler mevcuttur (Şema 1.32).

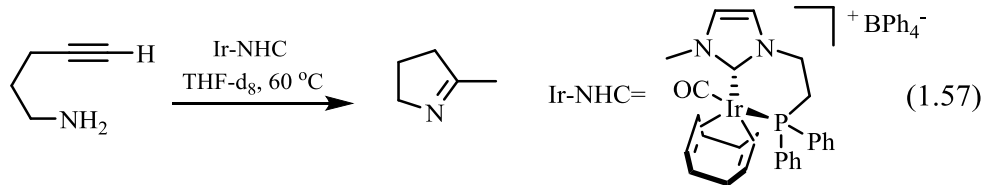


Şema 1.32 Ir-NHC katalizli ketonların ve aldehitlerin transfer hidrojenasyon tepkimesi.

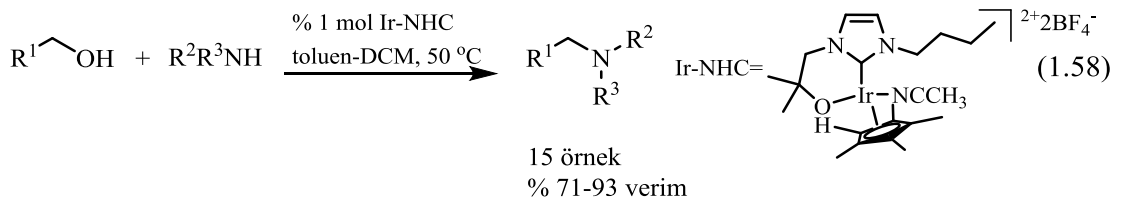
2004 Yılında Imlinger ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada aldehitlerin fenilboronik asit türevleri ile arilasyon tepkimesinin Rh- ve Ir-NHC kompleksleri tarafından katalizlendiği belirtilmiştir (1.56) [194].



Field ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan bir çalışmada Rh- ve Ir-NHC komplekslerinin molekül-içi aminasyon tepkimesini katalizlediğini göstermişlerdir. Katalizör % 0.9 mol kullanıldığında 40 dk sonunda % 97'den yüksek verim elde edilirken, % 1.4 mol kullanıldığında 30 dk sonunda % 97'de yüksek verim elde edilmiştir. Tepkime 60 °C'de THF-d₈ içerisinde gerçekleştirilmiştir (1.57) [195].



Ir-NHC katalizli diğer bir tepkime aminlerin alkoller ile alkilasyonudur. 2012 Yılında Bartoszewicz ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada 15 örnek % 1 mol Ir-NHC katalizörlüğünde, toluen-DCM içerisinde 50 °C'de sentezlenmiştir. Ürünler % 71-93 verim aralığında elde edilmiştir (1.58) [196].

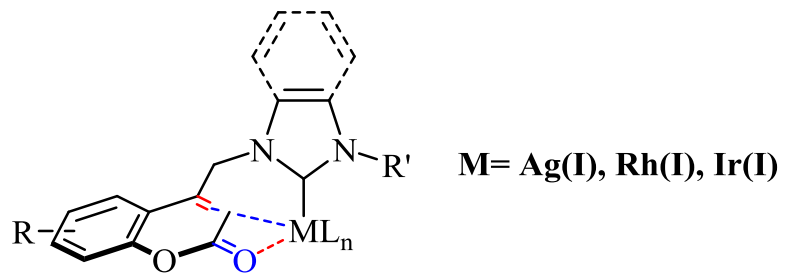


1.3 Çalışmanın Amacı

Buraya kadar olan bölümde kumarin türevleri ve metal-NHC kompleksleri hakkında bilgi verilmiştir. Kumarin türevleri çeşitli biyolojik ve floresans özellikleri nedeniyle tıp ve endüstri alanlarında kullanılmakta ve bilim insanları tarafından ilgi ile araştırılmaktadır. Ayrıca kumarin türevlerinin çeşitli metal atomları ile kompleksleri sentezlenerek sinerjik etki ile özelliklerinin arttırıldığı tespit edilmiştir. Bu amaçla sentezlenen komplekslerin, biyolojik ve floresans özellikleri açısından gelecekte tıp ve endüstri alanlarında kullanılabilecek potansiyel bileşikler oldukları görülmektedir.

Metal-NHC kompleksleri gerek biyolojik gerekse de katalizör özellikleri nedeniyle yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. NHC ligandının analogları olan fosfinlere göre avantajlarından biri NHC iskeletinin istendiği gibi modifiye edilebilmesidir. NHC iskeletinin modifikasyonu sonucu elde edilen fonksiyonelize-NHC-metal komplekslerinin yüksek anti-mikrobiyal ve anti-kanser özellikleri bu alanlardaki araştırmaları hızlandırmıştır. Bunun yanında çeşitli organik tepkimelerde katalizör olarak kullanılan metal-NHC komplekslerinin yapısında bulunan ligandların katalizör etki için anahtar rol oynadığı bilinmektedir.

Tüm bu bilgiler, gerek kumarinlerin metal komplekslerinin, gerekse de fonksiyonelize-NHC-metal komplekslerinin özelliklerinin biyoloji ve kataliz alanlarında önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca kumarinin içerdiği α -piron halkasında bulunan α,β -doymamış karbonil grubunun metal atomları ile etkileşerek kelat ve labil yapıda kompleksler elde edilebileceği düşünülmüştür. Bu amaçla, bu çalışmada kumarin grubu içeren Ag(I)-, Rh(I)- ve Ir(I)-NHC kompleksleri sentezlenerek, yapıları, anti-mikrobiyal özellikleri, hidrofosfinasyon ve hidrosilasyon tepkimelerindeki katalitik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır.



2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen 4-klorometilen kumarin türevleri, kumarin grubu içeren azolyum tuzları ve kumarin grubu içeren Ag(I)-NHC kompleksleri havanın neminden ve oksijeninden etkilenmediklerinden dolayı bu bileşiklerin sentezi havaya açık olarak gerçekleştirildi. Sentezlenen kumarin grubu içeren Rh-NHC ve Ir-NHC kompleksleri havanın nemine ve oksijenine karşı hassas olduklarından dolayı bu bileşiklerin sentezleri paralel sentez sisteminde Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Bu teknikte, kullanılan tüm cam malzemeler vakum altında ısıtılarak nem ve oksijenden arındırıldı ve daha sonra yapılan tüm işlemler argon gazı atmosferinde gerçekleştirildi. Katalitik tepkimeler olan alkinlerin hidrofosfinasyonu ve hidrosilasyonu NMR tüpü içerisinde argon gazı atmosferinde tamamen inert olarak gerçekleştirildi. İnert sentezlerde kullanılan kuru çözücüler SPS (Solvent Purification System) kullanılarak temin edilirken havaya açık olan tepkimelerde kullanılan çözücüler ticari olarak temin edildi ve saflaştırılma yapılmadan kullanıldı. Katalitik hidrofosfinasyon tepkimesinde kullanılan difenilfosfin bileşiğinin ilavesi havanın oksijenine karşı çok hassas olduğu için Glove Box içerisinde gerçekleştirildi.

Tüm sentez ve katalitik tepkimelerde kullanılan tepkenlerin bir kısmı laboratuarda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak temin edildi. Ticari olarak temin edilen tepkenlerin ve çözücülerin bir kısmı İnönü Üniversitesi bir kısmı da İspanya Zaragoza Üniversitesi tarafından temin edildi. Ticari olarak temin edilen tepkenler ve çözücüler; derişik H₂SO₄, etil-4-kloroasetoasetat, 2,3-dimetilfenol, 2,4-dimetilfenol, 3,4-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol, 4-metoksifenol, 3-(bromoasetil)kumarin, aseton, etanol, dietil eter, diklorometan (DCM), *n*-hekzan, tetrahidrofuran (THF), *N,N*-dimetilformamid (DMF), benzil klorür, *n*-bütil klorür, 2-metoksietil klorür, 4-metilbenzil klorür, 1-bütilimidazol, 1-metilimidazol, 1-benzilimidazol, 1-vinilimidazol, Ag₂O, RhCl₃, IrCl₃, fenilasetilen, 1-hekzin, 4-etinilanisol, 1-etinil-4-(triflorometil)benzen, difenilasetilen, 2-etinilpiridin, trimetilsillilasetilen, difenilfosfin, dimetilfenilsilan, difenilmetilsilan, trietilsilan, trifenilsilan.

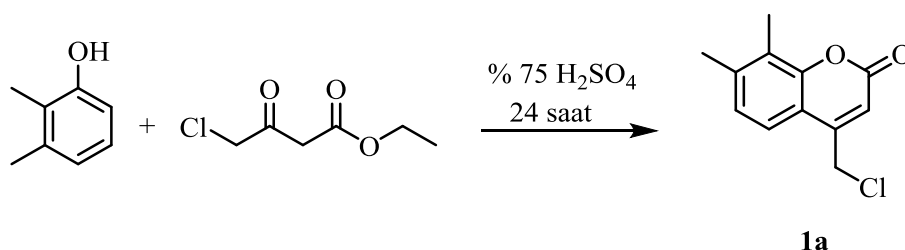
NMR spektrumları İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi Bruker UltraShield 300 MHz, Zaragoza Üniversitesi Homojen Kataliz Enstitüsü Bruker 400 MHz ve Bruker 500 MHz cihazlarında alındı. Çözücü olarak

CDCl₃, DMSO-d₆, C₆D₆, toluen-d₈ ve iç standart olarak TMS kullanıldı. Sinyal yarılmaları için kullanılan semboller şu şekildedir: s = singlet, d = dublet, t = triplet, q = quartet, quin = quintet, sex = sextet, sep = septet, m = multiplet. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spektrum 100 spektrometresinde 400-4000 cm⁻¹ aralığında ATR ünitesi kullanılarak alındı. Erime noktaları Electrothermal-9200 erime noktası tayin cihazında alındı. LC-MS spektrumları İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde Agilent 1100 LC/MSD SL kütle spektrometresinde alındı.

2.1 4-Klorometilen kumarin türevlerinin sentezi

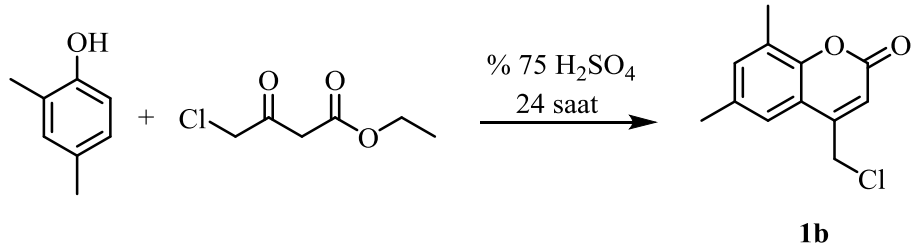
4-Klorometilen kumarin türevlerinin sentezi literatüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir [197]. Literatürden farklı olarak kristallendirme işlemi dioksan ile değil etanol ile yapılmıştır.

2.1.1 7,8-Dimetil-4-(klorometil)-2H-kromen-2-on, 1a sentezi



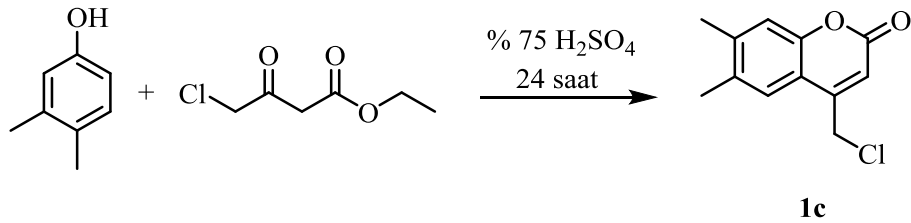
40 mL Derişik H₂SO₄ bir balonun içinde damla damla 10 mL saf suyun üzerine ilave edildi ve elde edilen karışım soğuduktan sonra 4 g (24 mmol) etil-4-kloroasetoasetat ve 3 g (24 mmol) 2,3-dimetilfenol ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım buzlu su üzerine döküldü ve çökerek oluşan ham ürün süzülerek ayrıldı. Ham ürün etanolden kristallendirildi. Verim: % 67 (3.6 g), e.n.: 176-177 °C, ν_{CO} : 1713 cm⁻¹, ν_{CC} : 1630 cm⁻¹. Elementel analiz C₁₂H₁₁ClO₂: Hesaplanan: C, 64.73; H, 4.98. Bulunan: C, 64.82; H, 4.93.

2.1.2 6,8-Dimetil-4-(klorometil)-2H-kromen-2-on, 1b sentezi



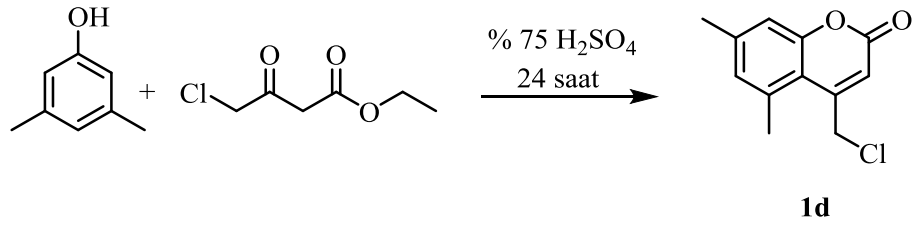
4 g (24 mmol) Etil-4-kloroasetoasetat ve 3 g (24 mmol) 2,4-dimetilfenol bileşikleri kullanılarak **1a** bileşiği ile aynı yöntemle sentezlendi. Verim: % 64 (3.4 g), e.n.: 150-151 °C, ν_{CO} : 1721 cm⁻¹, ν_{CC} : 1634 cm⁻¹. Elementel analiz C₁₂H₁₁ClO₂: Hesaplanan: C, 64.73; H, 4.98. Bulunan: C, 64.89; H, 4.88.

2.1.3 6,7-Dimetil-4-(klorometil)-2H-kromen-2-on, 1c sentezi



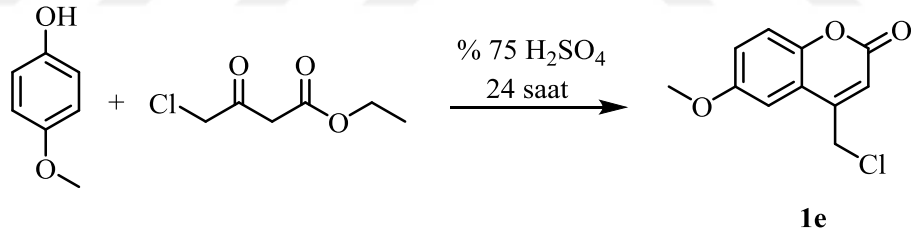
4 g (24 mmol) Etil-4-kloroasetoasetat ve 3 g (24 mmol) 3,4-dimetilfenol bileşikleri kullanılarak **1a** bileşiği ile aynı yöntemle sentezlendi. Verim: % 69 (3.7 g), e.n.: 216-218 °C, ν_{CO} : 1717 cm⁻¹, ν_{CC} : 1638 cm⁻¹. Elementel analiz C₁₂H₁₁ClO₂: Hesaplanan: C, 64.73; H, 4.98. Bulunan: C, 64.77; H, 4.99.

2.1.4 5,7-Dimetil-4-(klorometil)-2H-kromen-2-on, 1d sentezi



4 g (24 mmol) Etil-4-kloroasetoasetat ve 3 g (24 mmol) 3,5-dimetilfenol bileşikleri kullanılarak **1a** bileşiği ile aynı yöntemle sentezlendi. Verim: % 79 (4.2 g), e.n.: 177-179 °C, $\nu_{\text{(CO)}}$: 1721 cm^{-1} , $\nu_{\text{(CC)}}$: 1629 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$: Hesaplanan: C, 64.73; H, 4.98. Bulunan: C, 64.75; H, 4.95.

2.1.5 6-Metoksi-4-(klorometil)-2H-kromen-2-on, 1e sentezi

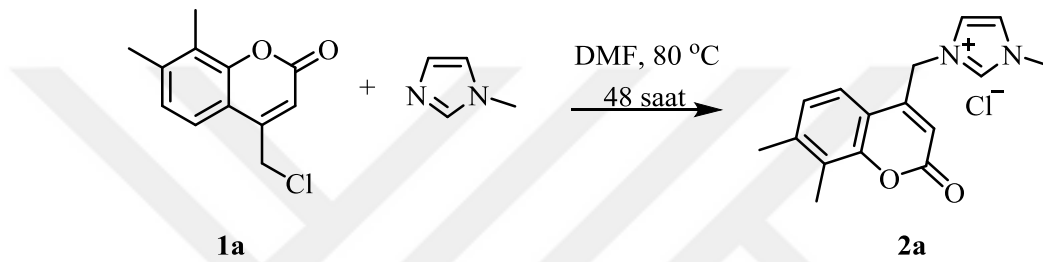


4 g (24 mmol) Etil-4-kloroasetoasetat ve 3 g (24 mmol) 4-metoksifenol bileşikleri kullanılarak **1a** bileşiği ile aynı yöntemle sentezlendi. Verim: % 49 (2.6 g), e.n.: 122-123 °C, $\nu_{\text{(CO)}}$: 1719 cm^{-1} , $\nu_{\text{(CC)}}$: 1622 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClO}_3$: Hesaplanan: C, 58.81; H, 4.04. Bulunan: C, 58.90; H, 4.11.

2.2 Kumarin grubu içeren imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının sentezi

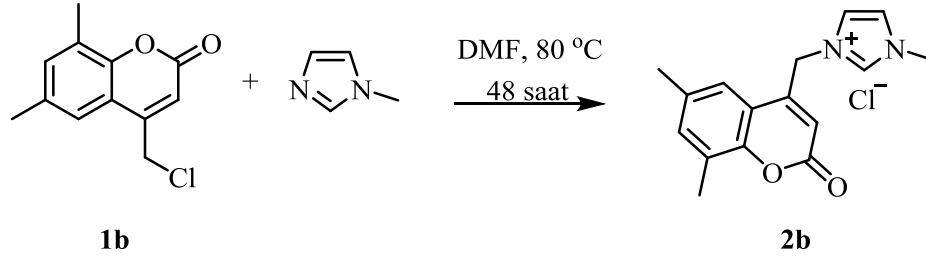
N-alkilbenzimidazol bileşikleri literatüre uygun olarak sentezlenmiştir [198]. *N*-alkilimidazol bileşikleri ticari olarak temin edilmiş ve ileri bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

2.2.1 1-Metil-3-((7,8-dimetil-2*H*-kromen-2-on-4-il)metil)imidazolyum klorür, 2a sentezi



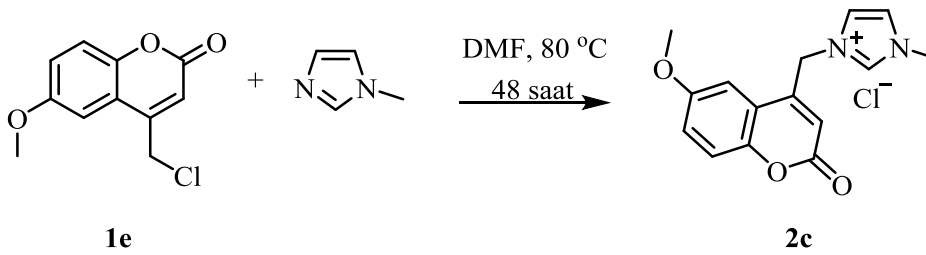
1a Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) DMF (5 mL) de çözüldü ve karışımın üzerine *N*-metilimidazol (10 mmol, 0.82 g) ilave edildi. Karışım 80 °C’de 48 saat karıştırıldı. Daha sonra tepkime karışımı soğumaya bırakıldı ve çöken ham ürün süzülerek ayrıldı. Ham ürün önce aseton (3x5 mL) daha sonra dietil eter (3x5 mL) ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: % 72 (2.2 g), $\nu_{(\text{CO})}$: 1710 cm^{-1} , $\nu_{(\text{CC})}$: 1629 cm^{-1} , $\nu_{(\text{CN})}$: 1606 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 63.06; H, 5.62; N, 9.19. Bulunan: C, 63.24; H, 5.66; N, 9.03.

2.2.2 1-Metil-3-((6,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)imidazolyum klorür, 2b sentezi



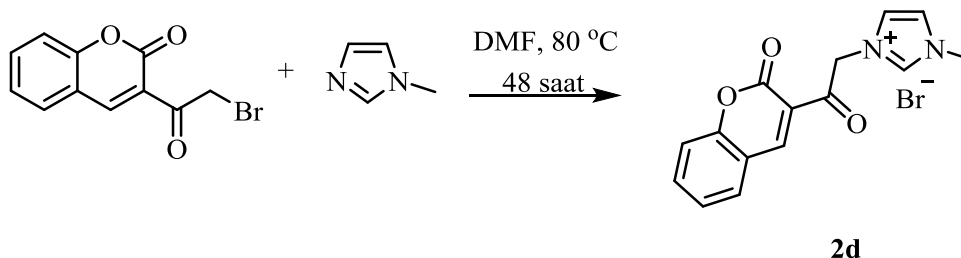
1b Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) ve N-metylimidazol (10 mmol, 0.82 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 89 (2.7 g), e.n.: 271- 273 °C, ν_{CO} : 1707 cm^{-1} , ν_{CC} : 1632 cm^{-1} , ν_{CN} : 1604 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 63.06; H, 5.62; N, 9.19. Bulunan: C, 62.88; H, 5.88; N, 9.30.

2.2.3 1-Metil-3-((6-metoksi-2H-kromen-2-on-4-il)metil)imidazolyum klorür, 2c sentezi



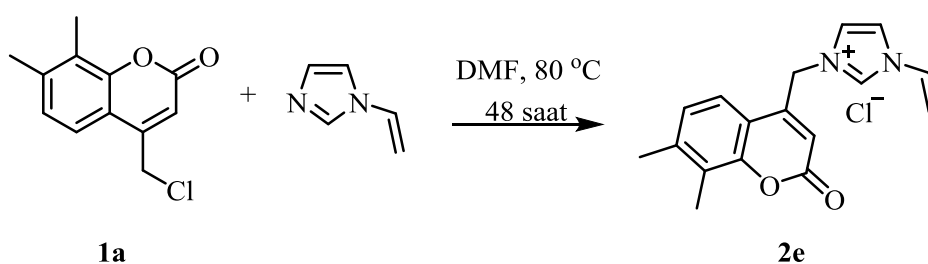
1e Bileşiği (10 mmol, 2.24 g) ve N-metylimidazol (10 mmol, 0.82 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 59 (1.8 g), ν_{CO} : 1708 cm^{-1} , ν_{CC} : 1626 cm^{-1} , ν_{CN} : 1573 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_3$: Hesaplanan: C, 58.73; H, 4.93; N, 9.13. Bulunan: C, 58.91; H, 5.09; N, 9.22.

2.2.4 1-Metil-3-(2-okso-2-(2H-kromen-2-on-3-il)etil)imidazolyum bromür, 2d sentezi



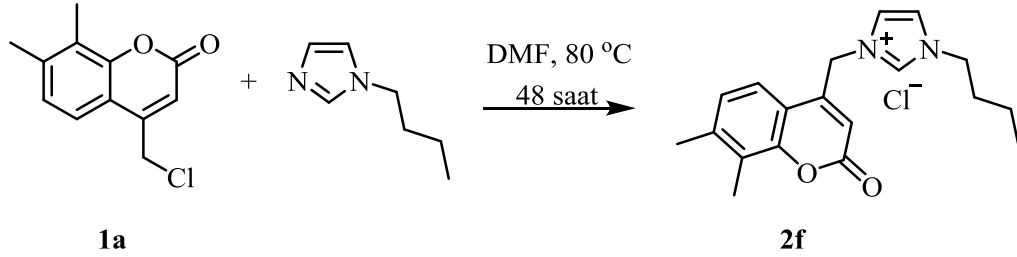
3-(2-Bromoasetil)-2H-kromen-2-on bileşiği (10 mmol, 2.66 g) ve N-metylimidazol (10 mmol, 0.82 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 40 (1.4 g), e.n.: 273-275 °C, ν_{CO} : 1701 cm^{-1} , ν_{CO} : 1689 cm^{-1} , ν_{CC} : 1602 cm^{-1} , ν_{CN} : 1556 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_3$: Hesaplanan: C, 51.60; H, 3.75; N, 8.02. Bulunan: C, 51.86; H, 3.88; N, 8.23.

2.2.5 1-Vinil-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)imidazolyum klorür, 2e sentezi



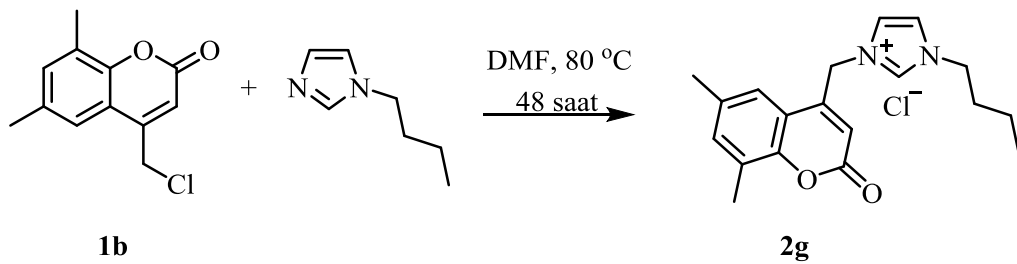
1a Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) ve N-vinylimidazol (10 mmol, 0.94 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 76 (2.4 g), ν_{CO} : 1710 cm^{-1} , ν_{CC} : 1650 cm^{-1} , ν_{CC} : 1607 cm^{-1} , ν_{CN} : 1562 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 64.46; H, 5.41; N, 8.84. Bulunan: C, 64.72; H, 5.17; N, 9.03.

2.2.6 1-Bütil-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)imidazolyum klorür, 2f sentezi



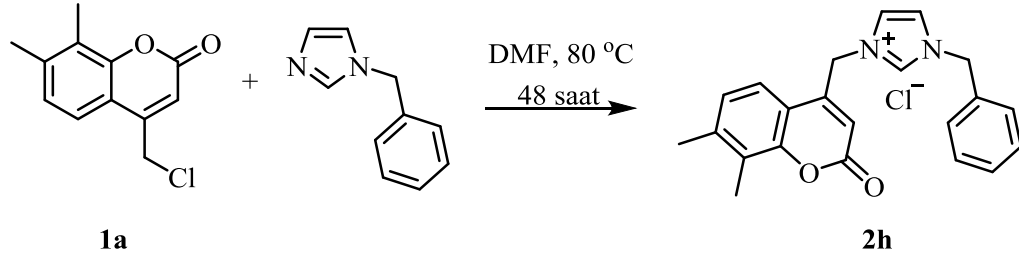
1a Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) ve *N*-bütilimidazol (10 mmol, 1.24 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 84 (2.9 g), ν_{CO} : 1727 cm^{-1} , ν_{CC} : 1643 cm^{-1} , ν_{CN} : 1569 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 65.79; H, 6.68; N, 8.08. Bulunan: C, 65.88; H, 6.53; N, 8.23.

2.2.7 1-Bütil-3-((6,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)imidazolyum klorür, 2g sentezi



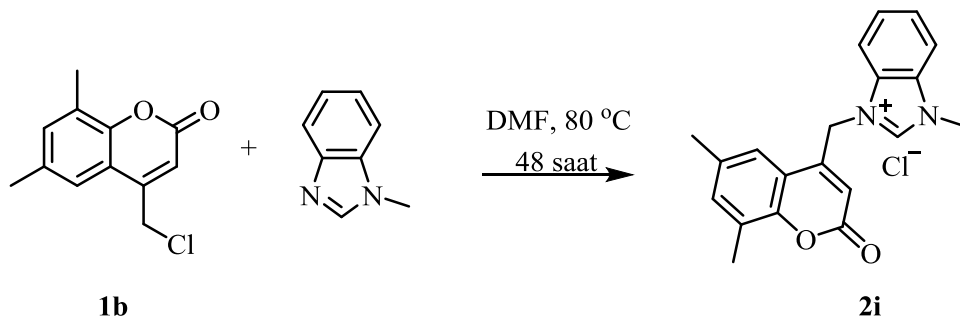
1b Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) ve *N*-bütilimidazol (10 mmol, 1.24 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 87 (3.0 g), e.n.: 262-264 °C, ν_{CO} : 1716 cm^{-1} , ν_{CC} : 1641 cm^{-1} , ν_{CN} : 1566 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 65.79; H, 6.68; N, 8.08. Bulunan: C, 65.58; H, 6.49; N, 8.29.

2.2.8 1-Benzil-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)imidazolyum klorür, 2h sentezi



1a Bileşiğı (10 mmol, 2.22 g) ve *N*-benzilimidazol (10 mmol, 1.58 g) kullanılarak **2a** bileşiğı ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 50 (1.9 g), ν_{CO} : 1708 cm^{-1} , ν_{CC} : 1628 cm^{-1} , ν_{CN} : 1566 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 69.38; H, 5.56; N, 7.36. Bulunan: C, 69.33; H, 5.52; N, 7.28.

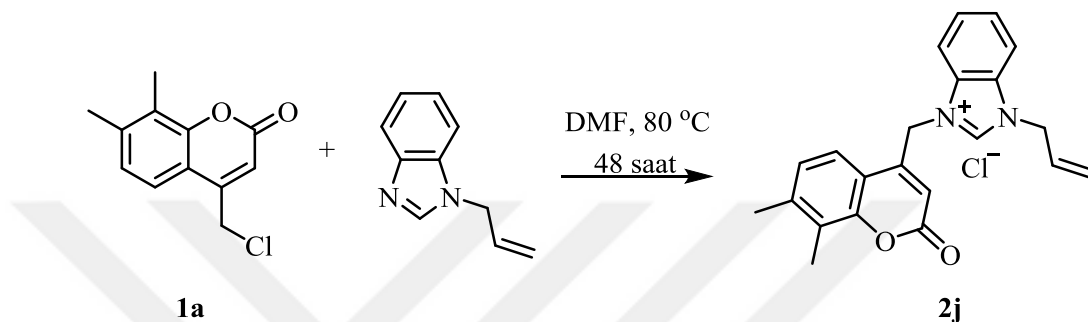
2.2.9 1-Metil-3-((6,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2i sentezi



1b Bileşiğı (10 mmol, 2.22 g) ve *N*-metilbenzimidazol (10 mmol, 1.32 g) kullanılarak **2a** bileşiğı ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 88 (3.1 g), e.n.: 164-166 °C, ν_{CO} : 1714 cm^{-1} , ν_{CC} : 1627 cm^{-1} , ν_{CN} : 1568 cm^{-1} . Elementel

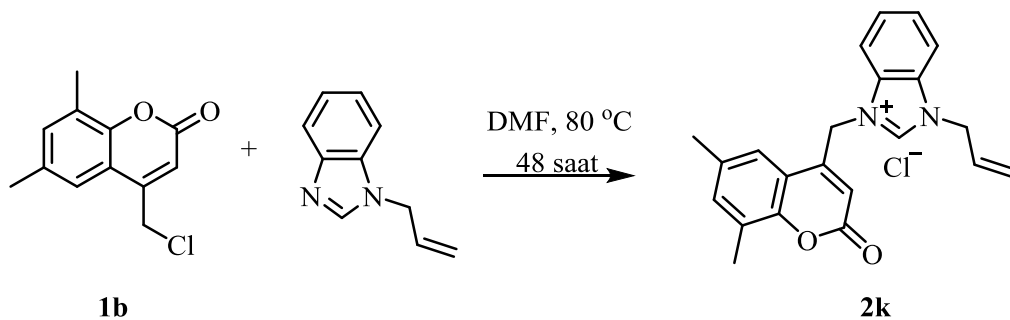
analiz C₂₀H₁₉ClN₂O₂: Hesaplanan: C, 67.70; H, 5.40; N, 7.89. Bulunan: C, 67.43; H, 5.48; N, 7.68.

2.2.10 1-Allil-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2j sentezi



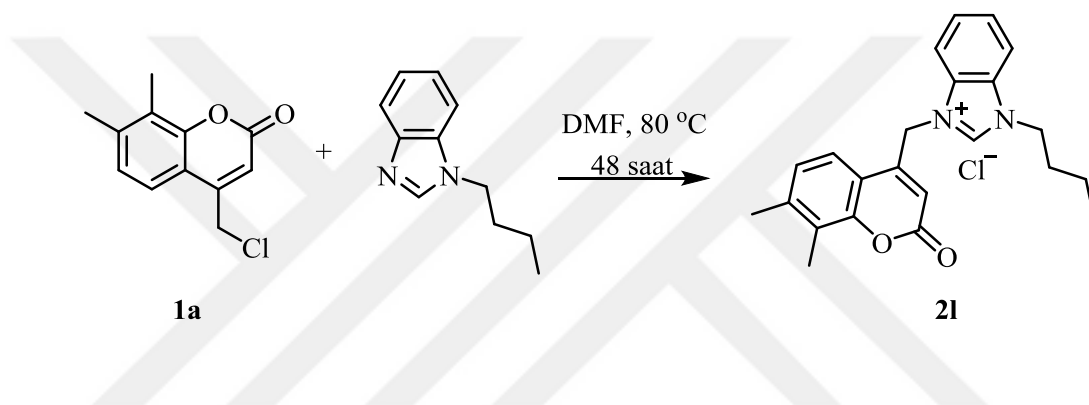
1a Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) ve *N*-allilbenzimidazol (10 mmol, 1.58 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 64 (2.4 g), ν_{CO} : 1718 cm⁻¹, ν_{CC} : 1644 cm⁻¹, ν_{CO} : 1605 cm⁻¹, ν_{CN} : 1558 cm⁻¹. Elementel analiz C₂₂H₂₁ClN₂O₂: Hesaplanan: C, 69.38; H, 5.56; N, 7.36. Bulunan: C, 69.20; H, 5.77; N, 7.22.

2.2.11 1-Allil-3-((6,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2k sentezi



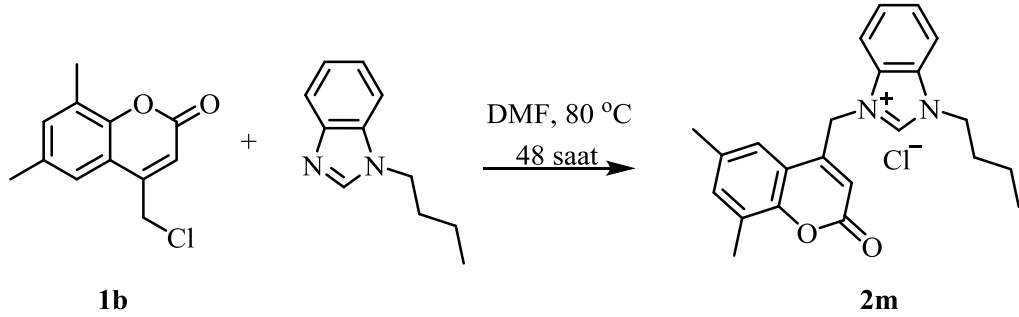
1b Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) ve *N*-allilbenzimidazol (10 mmol, 1.58 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile ayn sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 78 (3.0 g), e.n.: 243-246 °C, ν_{CO} : 1706 cm^{-1} , ν_{CC} : 1638 cm^{-1} , ν_{CC} : 1609 cm^{-1} , ν_{CN} : 1577 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 69.38; H, 5.56; N, 7.36. Bulunan: C, 69.22; H, 5.79; N, 7.29.

2.2.12 1-Bütil-3-((7,8-dimetil-2*H*-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, **2l** sentezi



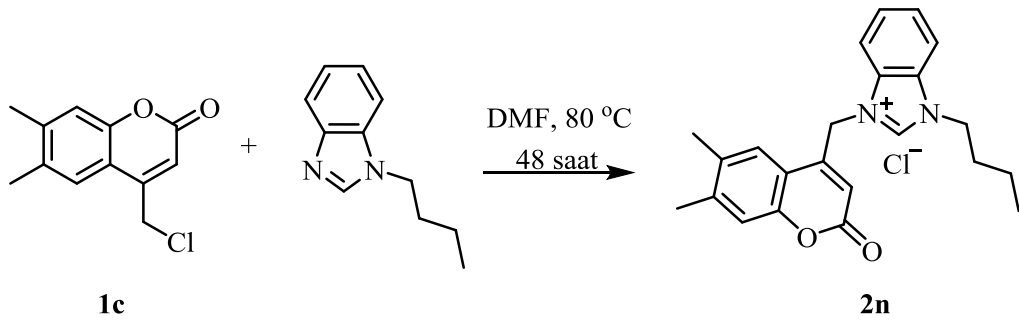
1a Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) ve *N*-bütilbenzimidazol (10 mmol, 1.74 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 71 (2.8 g), e.n.: 254-255 °C, ν_{CO} : 1728 cm^{-1} , ν_{CC} : 1605 cm^{-1} , ν_{CN} : 1559 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 69.60; H, 6.35; N, 7.06. Bulunan: C, 69.53; H, 6.39; N, 7.10.

2.2.13 1-Bütil-3-((6,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2m sentezi



1b Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) ve *N*-bütilbenzimidazol (10 mmol, 1.74 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 85 (3.4 g), e.n.: 253-255 °C, ν_{CO} : 1722 cm^{-1} , ν_{CC} : 1611 cm^{-1} , ν_{CN} : 1557 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 69.60; H, 6.35; N, 7.06. Bulunan: C, 69.41; H, 6.59; N, 7.18.

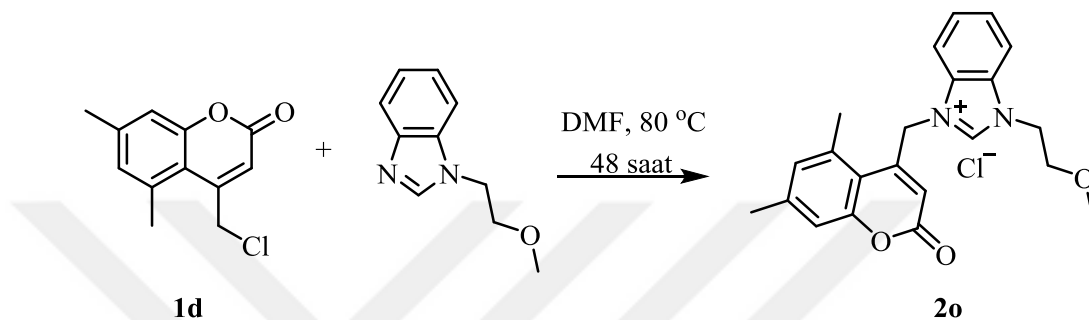
2.2.14 1-Bütil-3-((6,7-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2n sentezi



1c Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) ve *N*-bütilbenzimidazol (10 mmol, 1.74 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 85 (3.4 g), e.n.: 246-247 °C, ν_{CO} : 1726 cm^{-1} , ν_{CC} : 1609 cm^{-1} , ν_{CN} : 1566 cm^{-1} . Elementel

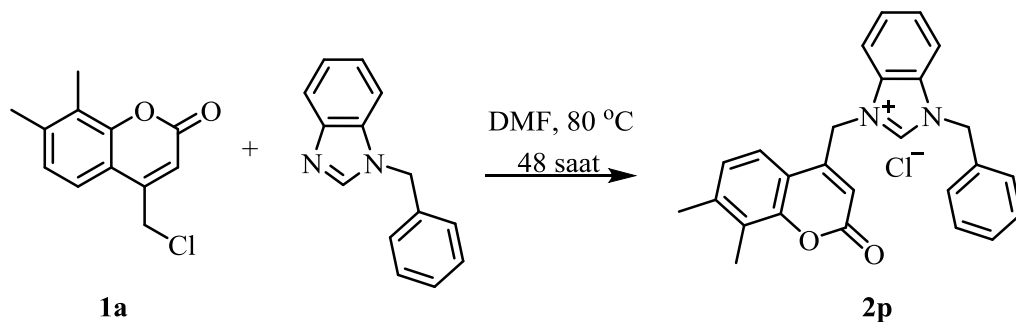
analiz C₂₃H₂₅ClN₂O₂: Hesaplanan: C, 69.60; H, 6.35; N, 7.06. Bulunan: C, 69.38; H, 6.55; N, 7.22.

2.2.15 1-(2-Metoksietil)-3-((5,7-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2o sentezi



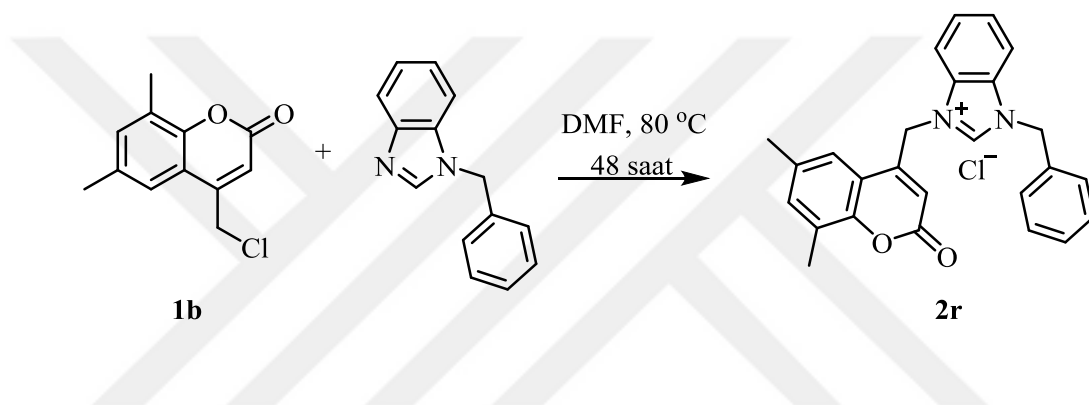
1d Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) ve *N*-(2-metoksietil)benzimidazol (10 mmol, 1.76 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 48 (1.9 g), e.n.: 151-154 °C, ν_{CO} : 1726 cm⁻¹, ν_{CC} : 1609 cm⁻¹, ν_{CN} : 1566 cm⁻¹. Elementel analiz C₂₂H₂₃ClN₂O₃: Hesaplanan: C, 66.24; H, 5.81; N, 7.02. Bulunan: C, 66.11; H, 5.57; N, 7.23.

2.2.16 1-Benzil-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2p sentezi



1a Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) ve *N*-benzilbenzimidazol (10 mmol, 2.08 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 91 (3.9 g), e.n.: 252-254 °C, $\nu_{\text{(CO)}}$: 1723 cm^{-1} , $\nu_{\text{(CC)}}$: 1602 cm^{-1} , $\nu_{\text{(CN)}}$: 1557 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 72.47; H, 5.38; N, 6.50. Bulunan: C, 72.31; H, 5.55; N, 6.27.

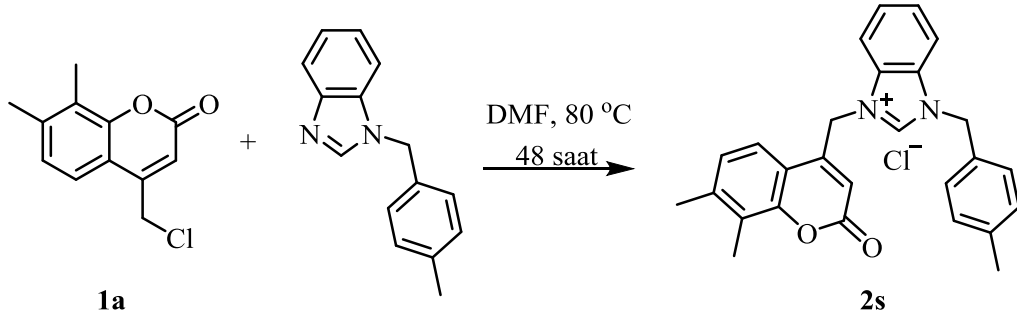
2.2.17 1-Benzil-3-((6,8-dimetil-2*H*-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2r sentezi



1b Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) ve *N*-benzilbenzimidazol (10 mmol, 2.08 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 77 (3.3 g), e.n.: 219-221 °C, $\nu_{\text{(CO)}}$: 1721 cm^{-1} , $\nu_{\text{(CC)}}$: 1607 cm^{-1} , $\nu_{\text{(CN)}}$: 1560 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 72.47; H, 5.38; N, 6.50. Bulunan: C, 72.34; H, 5.58; N, 6.40.

2.2.18

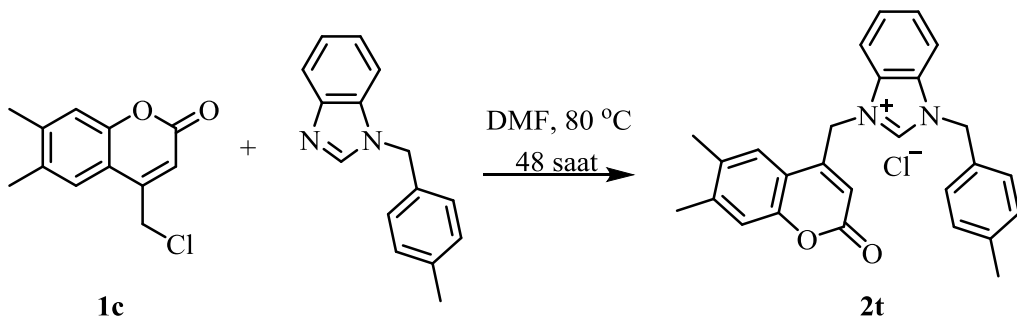
1-(4-metilbenzil)-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2s sentezi



1a Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) ve *N*-(4-metilbenzil)benzimidazol (10 mmol, 2.22 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 89 (3.9 g), e.n.: 249-250 °C, ν_{CO} : 1736 cm^{-1} , ν_{CC} : 1606 cm^{-1} , ν_{CN} : 1561 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 72.88; H, 5.66; N, 6.30. Bulunan: C, 72.66; H, 5.51; N, 6.47.

2.2.19

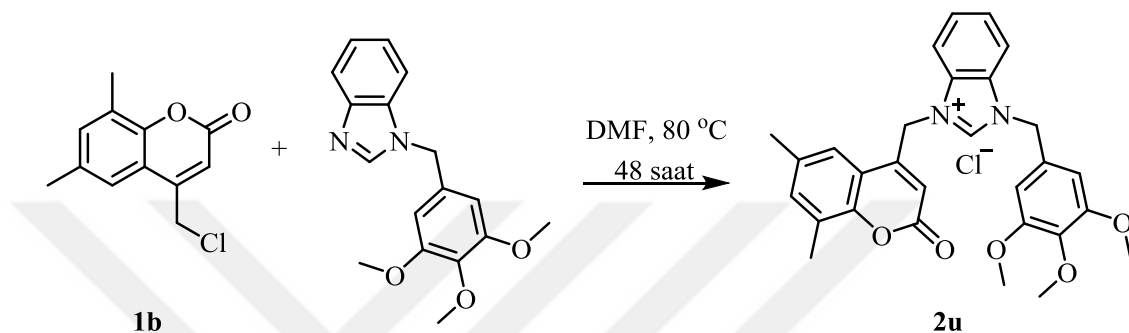
1-(4-metilbenzil)-3-((6,7-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2t sentezi



1c Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) ve *N*-(4-metilbenzil)benzimidazol (10 mmol, 2.22 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 83 (3.7 g), e.n.: 244-246 °C, ν_{CO} : 1732 cm^{-1} , ν_{CC} : 1609 cm^{-1} , ν_{CN} : 1562 cm^{-1} .

Elementel analiz $C_{27}H_{25}ClN_2O_2$: Hesaplanan: C, 72.88; H, 5.66; N, 6.30. Bulunan: C, 72.63; H, 5.47; N, 6.41.

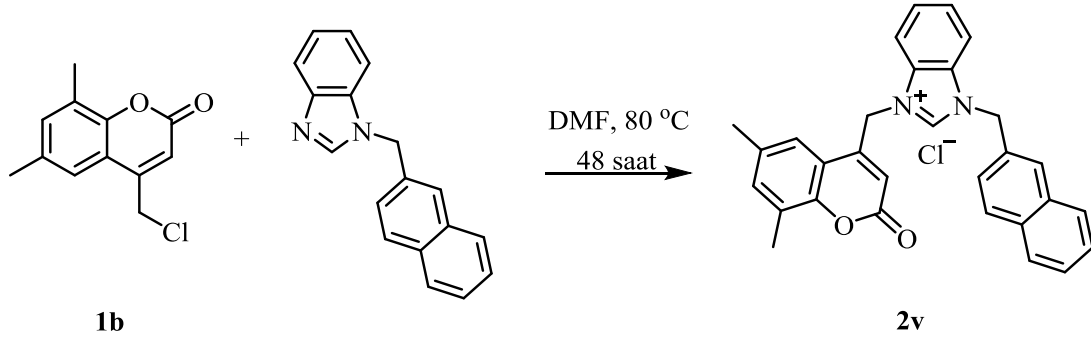
2.2.20 1-(3,4,5-trimetoksibenzil)-3-((6,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2u sentezi



1b Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) ve N-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol (10 mmol, 2.98 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 63 (3.3 g), e.n.: 158-160 °C, $\nu_{(CO)}$: 1719 cm^{-1} , $\nu_{(CC)}$: 1650 cm^{-1} , $\nu_{(CN)}$: 1566 cm^{-1} . Elementel analiz $C_{29}H_{29}ClN_2O_5$: Hesaplanan: C, 66.85; H, 5.61; N, 5.38. Bulunan: C, 66.67; H, 5.79; N, 5.28.

2.2.21

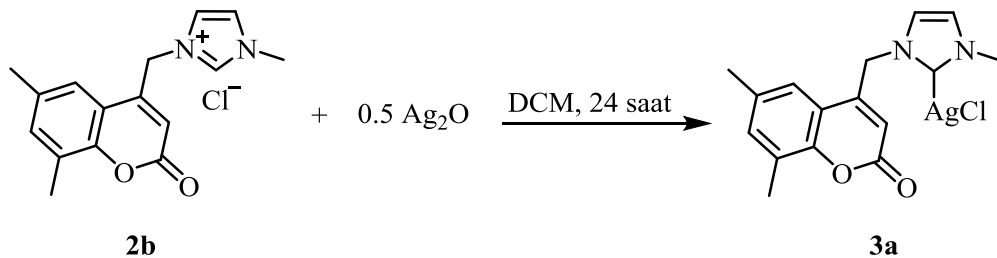
1-(naftalen-2-ilmetil)-3-((6,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazolyum klorür, 2v sentezi



1b Bileşiği (10 mmol, 2.22 g) ve *N*-(naftalen-2-il-metil)benzimidazol (10 mmol, 2.58 g) kullanılarak **2a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 57 (2.7 g), e.n.: 283-286 °C, ν_{CO} : 1717 cm^{-1} , ν_{CC} : 1613 cm^{-1} , ν_{CN} : 1554 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 74.91; H, 5.24; N, 5.82. Bulunan: C, 74.70; H, 5.11; N, 5.59.

2.3 Kumarin grubu içeren Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi

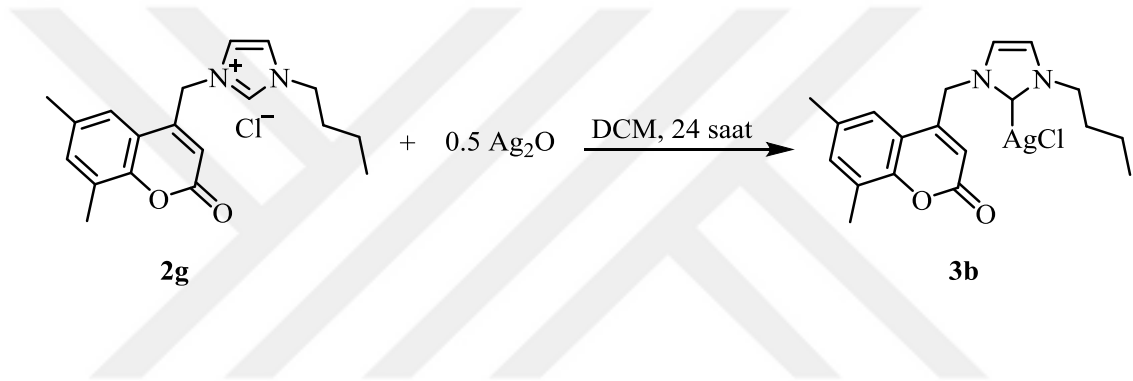
2.3.1 Kloro[1-metil-3-((6,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 3a sentezi



2b Bileşiği (1 mmol, 304 mg), Ag_2O (0.5 mmol, 116 mg) ve moleküler elek DCM (30 mL) içerisinde 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Gümüş kompleksleri gün ışığına karşı duyarlı olduklarından dolayı tepkime kabının tamamı alüminyum

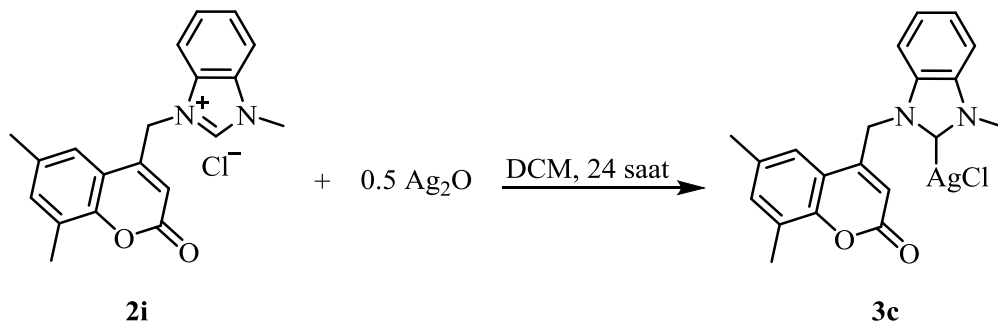
folyo ile sarıldı. 24 saatin sonunda karışım selit üzerinden süzüldü [199]. Çözücünün bir kısmı vakum altında çekilerek çözelti deriştirildi ve *n*-hekzan ilave edilerek kristallendirildi. Elde edilen kristaller süzülerek ayrıldı ve *n*-hekzan ile (3x10 mL) yıkandı ve ürün vakum altında kurutuldu. Verim: % 44 (180 mg), e.n.: 209-211 °C, $\nu_{\text{(CO)}}$: 1715 cm^{-1} , $\nu_{\text{(CN)}}$: 1588 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{AgClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 46.69; H, 3.92; N, 6.81. Bulunan: C, 46.77; H, 3.99; N, 6.92.

2.3.2 Kloro[1-bütıl-3-((6,8-dimetıl-2*H*-kromen-2-on-4-il)metıl)imidazol-2-iliden]gümüş(I), 3b sentezi



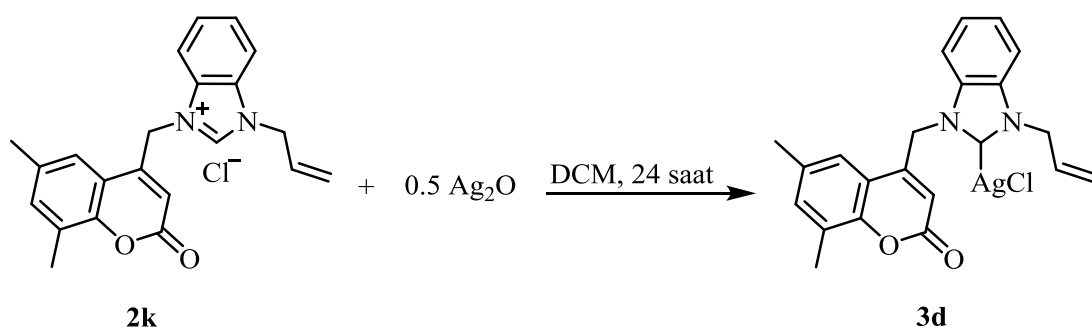
2g Bileşiğı (1mmol, 346 mg) ve Ag₂O (0.5 mmol, 116 mg) kullanılarak **3a** bileşiğı ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 37 (170 mg), e.n.: 211-212 °C, $\nu_{\text{(CO)}}$: 1714 cm^{-1} , $\nu_{\text{(CN)}}$: 1590 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{AgClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 50.30; H, 4.89; N, 6.17. Bulunan: C, 50.34; H, 4.92; N, 6.26.

2.3.3 Kloro[1-metil-3-((6,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3c sentezi



2i Bileşiği (1mmol, 354 mg) ve Ag₂O (0.5 mmol, 116 mg) kullanılarak **3a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 41 (190 mg), e.n.: 167-168 °C, ν_{CO} : 1716 cm⁻¹, ν_{CN} : 1594 cm⁻¹. Elementel analiz C₂₀H₁₈AgClN₂O₂: Hesaplanan: C, 52.03; H, 3.93; N, 6.07. Bulunan: C, 52.11; H, 3.98; N, 6.16.

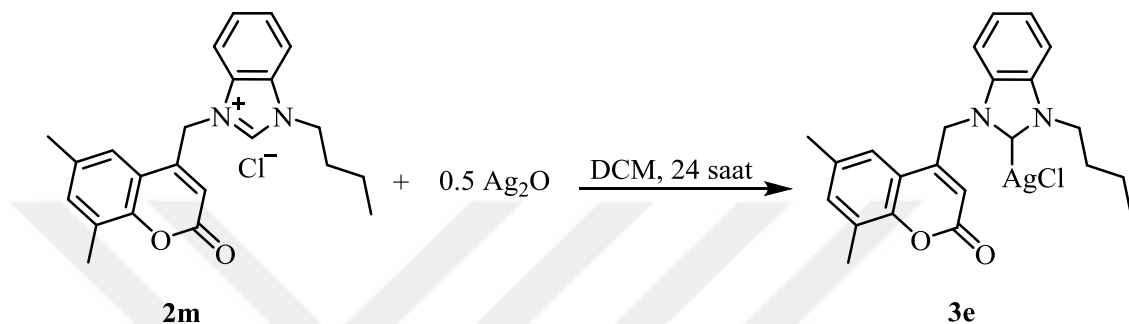
2.3.4 Kloro[1-allil-3-((6,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3d sentezi



2k Bileşiği (1 mmol, 380 mg) ve Ag₂O (0.5 mmol, 116 mg) kullanılarak **3a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 27 (130 mg), e.n.: 254-

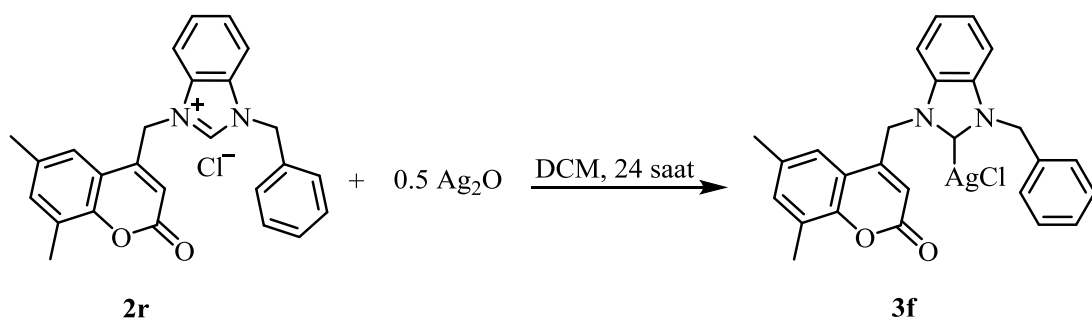
256 °C, ν_{CO} : 1718 cm^{-1} , ν_{CN} : 1592 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{AgClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 54.18; H, 4.13; N, 5.76. Bulunan: C, 54.25; H, 4.21; N, 5.87.

2.3.5 Kloro[1-bütıl-3-((6,8-dimetıl-2*H*-kromen-2-on-4-il)metıl)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3e sentezi



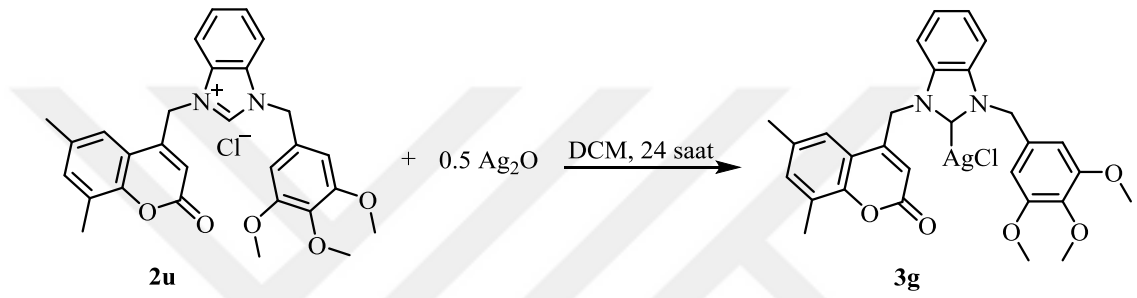
2m Bileşiği (1 mmol, 395 mg) ve Ag_2O (0.5 mmol, 116 mg) kullanılarak **3a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 22 (110 mg), e.n.: 265-270 °C, ν_{CO} : 1722 cm^{-1} , ν_{CN} : 1591 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{AgClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 54.84; H, 4.80; N, 5.56. Bulunan: C, 54.94; H, 4.89; N, 5.67.

2.3.6 Kloro[1-benzıl-3-((6,8-dimetıl-2*H*-kromen-2-on-4-il)metıl)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 3f sentezi



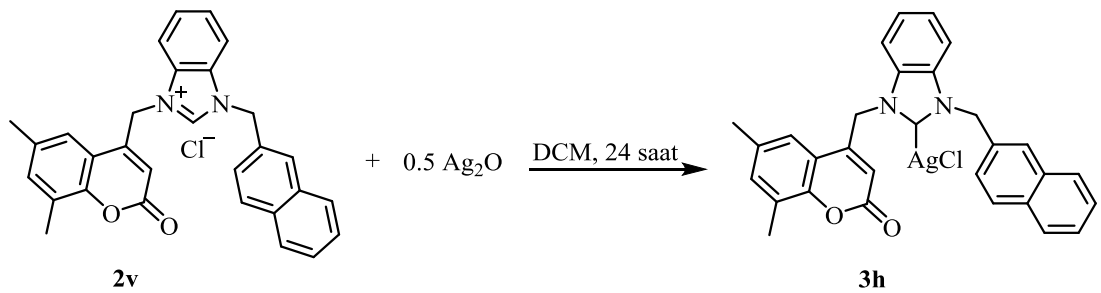
2r Bileşiği (1 mmol, 430 mg) ve Ag_2O (0.5 mmol, 116 mg) kullanılarak **3a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 53 (280 mg), e.n.: 256-257 °C, $\nu_{(\text{CO})}$: 1717 cm^{-1} , $\nu_{(\text{CN})}$: 1590 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{AgClN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 58.07; H, 4.12; N, 5.21. Bulunan: C, 58.14; H, 4.16; N, 5.29.

2.3.7 Kloro[1-(3,4,5-timetoksibenzil)-3-((6,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), **3g** sentezi



2u Bileşiği (1 mmol, 520 mg) ve Ag_2O (0.5 mmol, 116 mg) kullanılarak **3a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 22 (140 mg), e.n.: 236-241 °C, $\nu_{(\text{CO})}$: 1722 cm^{-1} , $\nu_{(\text{CN})}$: 1596 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{AgClN}_2\text{O}_5$: Hesaplanan: C, 55.48; H, 4.49; N, 4.46. Bulunan: C, 55.54; H, 4.53; N, 4.56.

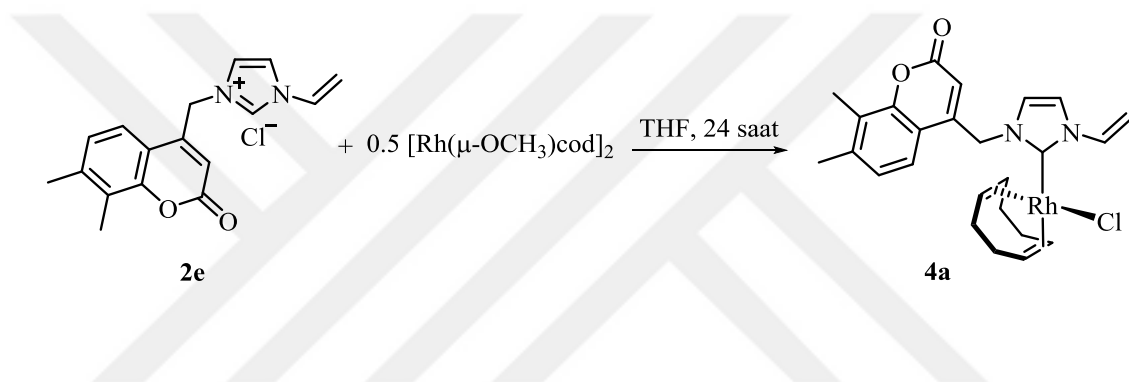
2.3.8 Kloro[1-(naftalen-2-ilmetil)-3-((6,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), **3h** sentezi



2v Bileşiği (1 mmol, 480 mg) ve Ag₂O (0.5 mmol, 116 mg) kullanılarak **3a** bileşiği ile aynı sentez yöntemine göre sentezlendi. Verim: % 20 (120 mg), e.n.: 264-266 °C, $\nu_{\text{(CO)}}$: 1722 cm⁻¹, $\nu_{\text{(CN)}}$: 1584 cm⁻¹. Elementel analiz C₃₀H₂₄AgClN₂O₂: Hesaplanan: C, 61.30; H, 4.12; N, 4.47. Bulunan: C, 61.40; H, 4.14; N, 4.86.

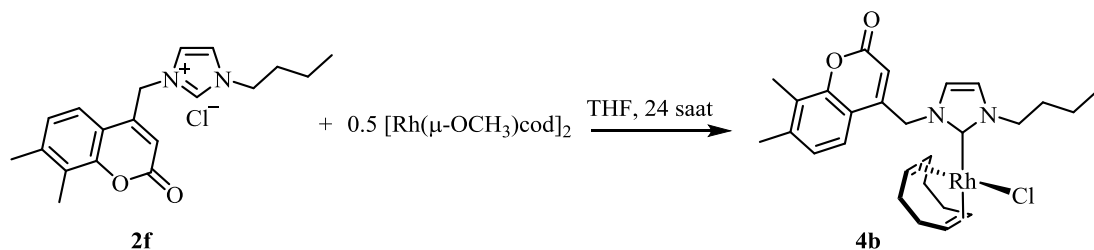
2.4 Kumarin grubu içeren Rh(I)-NHC komplekslerinin sentezi

2.4.1 Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-vinil-3-((7,8-dimetil-2*H*-kromen-2-on-4-il)metil)imidazol-2-iliden)rodyum(I), **4a** sentezi



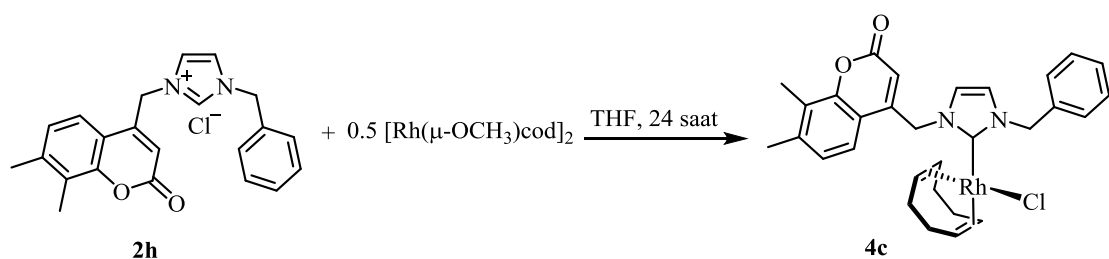
[Rh(μ -OCH₃)COD]₂ (0.2 mmol, 100 mg) ve **2e** (0.4 mmol, 126 mg) bileşiği kuru THF (20 mL) içerisinde çözüldü ve karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. 24 saatin sonunda karışım selit üzerinden süzüldü. Tüm THF vakum altında uzaklaştırıldı, oluşan ham ürün kuru *n*-hekzan (3x5 mL) ile yıkandı ve katı ürün vakum altında kurutuldu. Verim: % 81 (170 mg), $\nu_{\text{(CO)}}$: 1725 cm⁻¹, $\nu_{\text{(CC)}}$: 1643 cm⁻¹. $\nu_{\text{(CN)}}$: 1603 cm⁻¹. Elementel analiz C₂₅H₂₈ClN₂O₂Rh: Hesaplanan: C, 56.99; H, 5.36; N, 5.32. Bulunan: C, 56.61; H, 5.15; N, 5.11.

2.4.2 Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-bütül-3-((7,8-dimetil-2*H*-kromen-2-on-4-il)metil)imidazol-2-iliden)rodyum(I), 4b sentezi



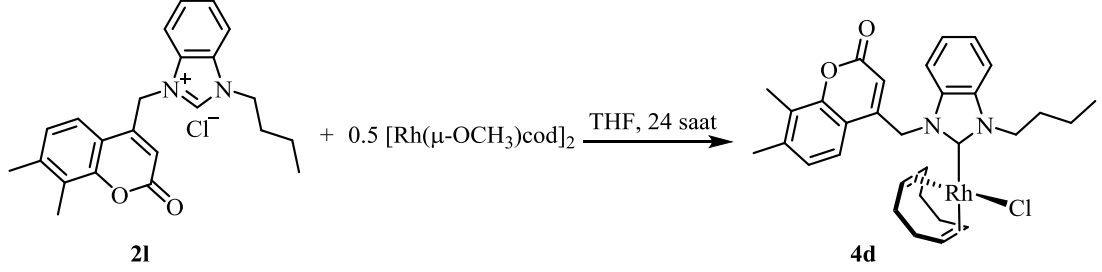
[Rh(μ -OCH₃)COD]₂ (0.2 mmol, 100 mg) ve **2f** (0.4 mmol, 138 mg) bileşiği kullanılarak **4a** bileşiği ile aynı yöntem ile sentezlendi. Verim: % 56 (130 mg), $\nu_{\text{(CO)}}$: 1719 cm⁻¹, $\nu_{\text{(CN)}}$: 1606 cm⁻¹. Elementel analiz C₂₇H₃₄ClN₂O₂Rh: Hesaplanan: C, 58.23; H, 6.15; N, 5.03. Bulunan: C, 57.82; H, 6.03; N, 5.11.

2.4.3 Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-benzil-3-((7,8-dimetil-2*H*-kromen-2-on-4-il)metil)imidazol-2-iliden)rodyum(I), 4c sentezi



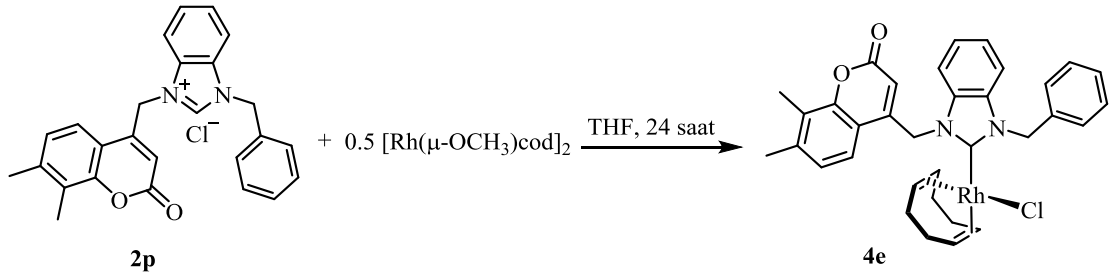
[Rh(μ -OCH₃)COD]₂ (0.2 mmol, 100 mg) ve **2h** (0.4 mmol, 152 mg) bileşiği kullanılarak **4a** bileşiği ile aynı yöntem ile sentezlendi. Verim: % 59 (140 mg), $\nu_{\text{(CO)}}$: 1723 cm⁻¹, $\nu_{\text{(CN)}}$: 1609 cm⁻¹. Elementel analiz C₃₀H₃₂ClN₂O₂Rh: Hesaplanan: C, 60.97; H, 5.46; N, 4.74. Bulunan: C, 60.48; H, 5.23; N, 4.96.

2.4.4 Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-bütül-3-((7,8-dimetil-2*H*-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4d sentezi



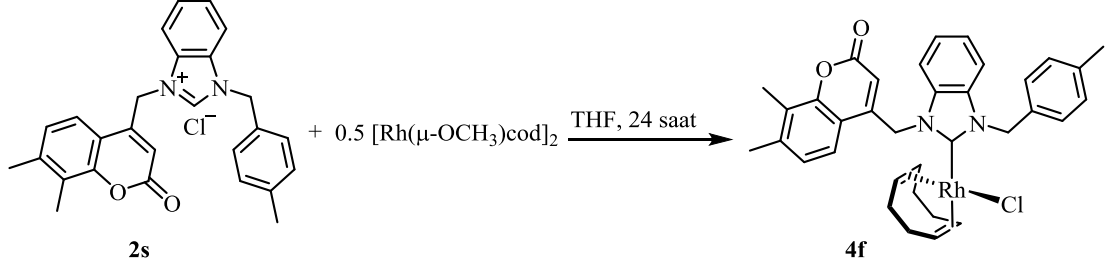
$[Rh(\mu-OCH_3)COD]_2$ (0.2 mmol, 100 mg) ve **2l** (0.4 mmol, 158 mg) bileşiği kullanılarak **4a** bileşiği ile aynı yöntem ile sentezlendi. Verim: % 78 (190 mg), $\nu_{(CO)}$: 1726 cm^{-1} , $\nu_{(CN)}$: 1606 cm^{-1} . Elementel analiz $C_{31}H_{36}ClN_2O_2Rh$: Hesaplanan: C, 61.34; H, 5.98; N, 4.62. Bulunan: C, 60.89; H, 5.70; N, 4.93.

2.4.5 Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-benzil-3-((7,8-dimetil-2*H*-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4e sentezi



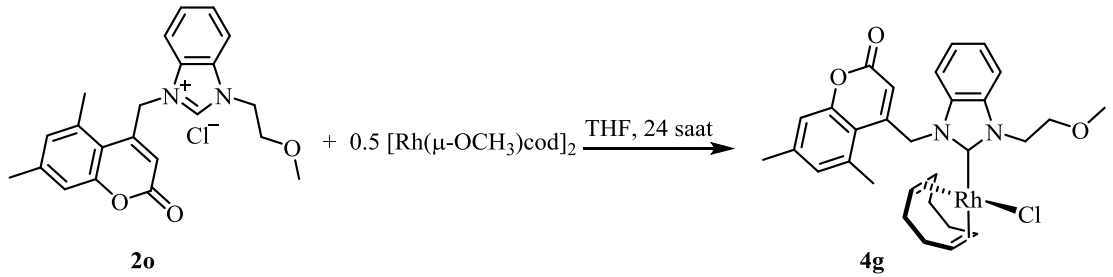
$[Rh(\mu-OCH_3)COD]_2$ (0.2 mmol, 100 mg) ve **2p** (0.4 mmol, 172 mg) bileşiği kullanılarak **4a** bileşiği ile aynı yöntem ile sentezlendi. Verim: % 74 (190 mg), $\nu_{(CO)}$: 1724 cm^{-1} , $\nu_{(CN)}$: 1605 cm^{-1} . Elementel analiz $C_{34}H_{34}ClN_2O_2Rh$: Hesaplanan: C, 63.71; H, 5.35; N, 4.37. Bulunan: C, 63.28; H, 5.66; N, 4.70.

2.4.6 Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-(4-metilbenzil)-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4f sentezi



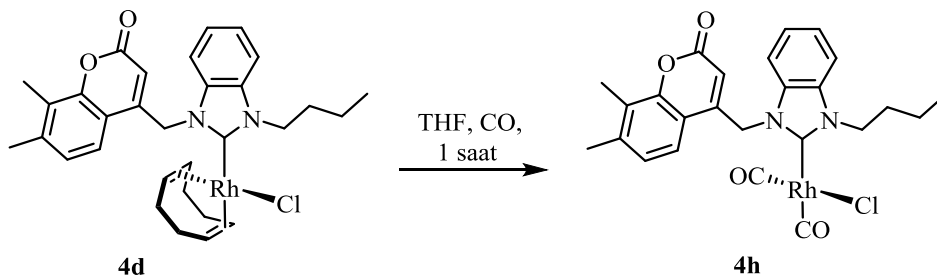
[Rh(μ -OCH₃)COD]₂ (0.2 mmol, 100 mg) ve **2s** (0.4 mmol, 178 mg) bileşiği kullanılarak **4a** bileşiği ile aynı yöntem ile sentezlendi. Verim: % 80 (210 mg), ν_{CO} : 1727 cm⁻¹, ν_{CN} : 1606 cm⁻¹. Elementel analiz C₃₅H₃₆ClN₂O₂Rh: Hesaplanan: C, 64.18; H, 5.54; N, 4.28. Bulunan: C, 63.86; H, 5.23; N, 4.63.

2.4.7 Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-(2-metoksietil)-3-((5,7-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4g sentezi



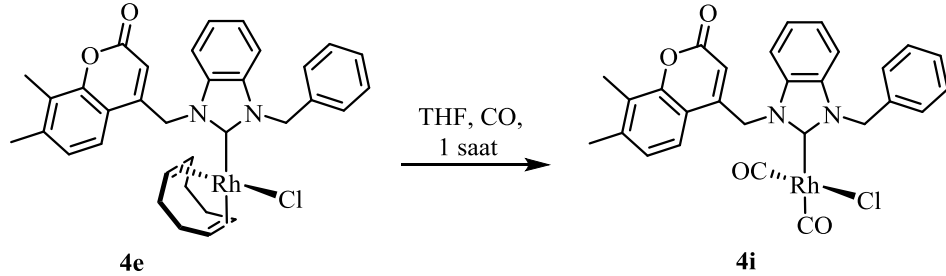
[Rh(μ -OCH₃)COD]₂ (0.2 mmol, 100 mg) ve **2o** (0.4 mmol, 159 mg) bileşiği kullanılarak **4a** bileşiği ile aynı yöntem ile sentezlendi. Verim: % 37 (90 mg), ν_{CO} : 1719 cm⁻¹, ν_{CN} : 1605 cm⁻¹. Elementel analiz C₃₀H₃₄ClN₂O₃Rh: Hesaplanan: C, 59.17; H, 5.63; N, 4.60. Bulunan: C, 59.70; H, 5.29; N, 4.43.

2.4.8 Kloro dikarbonil(1-bütıl-3-((7,8-dimetıl-2H-kromen-2-on-4-il)metıl)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4h sentezi



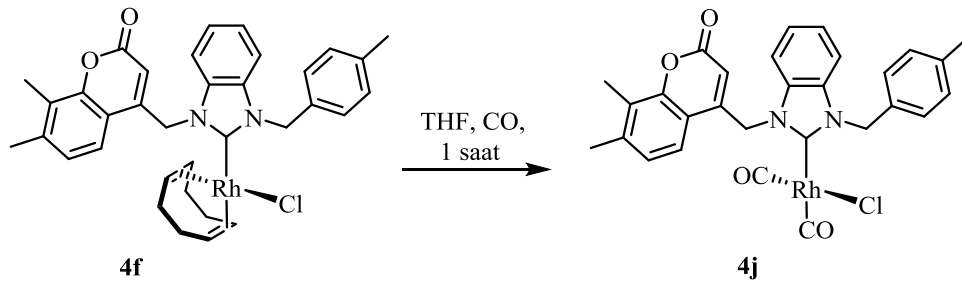
4d Kompleksi (100 mg, 0.165 mmol) kuru THF (20 mL) içerisinde çözöldü. Daha önce vakumlanarak içerisinde CO gazı doldurulmuş bir balon Schlenk'e argon gazı atmosferinde ağzı kapalı olarak takıldı. Schlenk' e çok kısa süreliğine vakumlar uygulanarak içerisinde bulunan argon büyük ölçüde elimine edildi. Argon gazı boşaltılmış Schlenk balonun ağzı açılarak CO ile dolduruldu. Bu işlem 3 kere yapıldı ve karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti selit üzerinden süzöldü ve tüm THF vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün kuru *n*-hekzan (3x5 mL) ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Verim: % 88 (80 mg), $\nu_{(\text{Rh-CO})}$: 2076 ve 1995 $\nu_{(\text{CO})}$: 1723 cm^{-1} , $\nu_{(\text{CN})}$: 1605 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{Rh}$: Hesaplanan: C, 54.12; H, 4.36; N, 5.05. Bulunan: C, 53.89; H, 4.27; N, 4.94.

2.4.9 Kloro dikarbonil(1-benzil-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4i sentezi



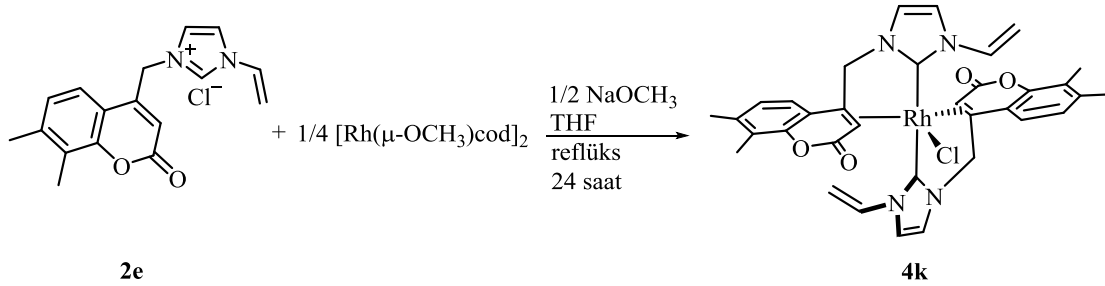
4e Kompleksi (100 mg, 0.156 mmol) kullanılarak **4h** kompleksi ile aynı yöntem ile sentezlendi. Verim: % 76 (70 mg), $\nu_{(\text{Rh-CO})}$: 2083 ve 2010 $\nu_{(\text{CO})}$: 1725 cm^{-1} , $\nu_{(\text{CN})}$: 1608 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{Rh}$: Hesaplanan: C, 57.11; H, 3.77; N, 4.76. Bulunan: C, 56.88; H, 3.92; N, 4.93.

2.4.10 Kloro dikarbonil(1-(4-metilbenzil)-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4j sentezi



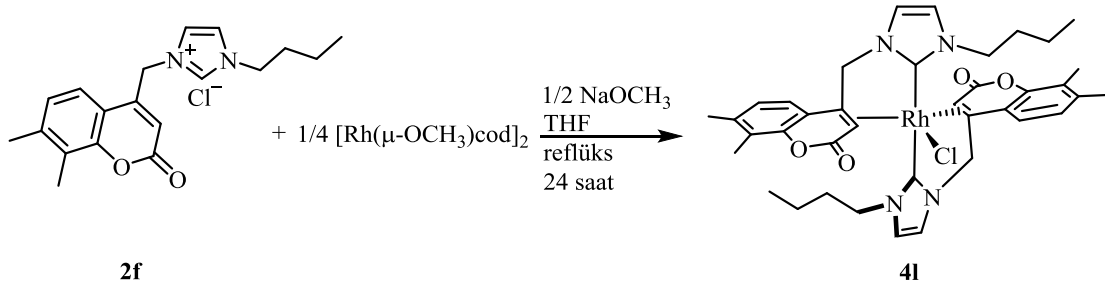
4f Kompleksi (100 mg, 0.153 mmol) kullanılarak **4h** kompleksi ile aynı yöntem ile sentezlendi. Verim: % 92 (85 mg), $\nu_{(\text{Rh-CO})}$: 2072 ve 1996 $\nu_{(\text{CO})}$: 1737 cm^{-1} , $\nu_{(\text{CN})}$: 1608 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{Rh}$: Hesaplanan: C, 57.78; H, 4.01; N, 4.65. Bulunan: C, 57.51; H, 3.90; N, 4.89.

2.4.11 Kloro-bis(1-vinil-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)rodyum(I), 4k sentezi



2e Bileşiği (0.8 mmol, 260 mg), $[\text{Rh}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ (0.2 mmol, 100 mg) ve NaOCH_3 (0.4 mmol, 22 mg) kuru THF (20 mL) içerisinde çözüldü. Karışım 70 °C’ de 24 saat boyunca karıştırılarak reflüks edildi. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve çöken ürün süzülerek ayrıldı. Ham ürün kuru THF (2x5 mL) ve kuru *n*-hekzan (3x5 mL) ile yıkanarak vakum altında kurutuldu. Verim: % 57 (160 mg), $\nu_{\text{(CO)}}$: 1718 cm^{-1} , $\nu_{\text{(CC)}}$: 1644 cm^{-1} , $\nu_{\text{(CN)}}$: 1605 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{Rh}$: Hesaplanan: C, 58.42; H, 4.61; N, 8.02. Bulunan: C, 58.11; H, 4.84; N, 7.88.

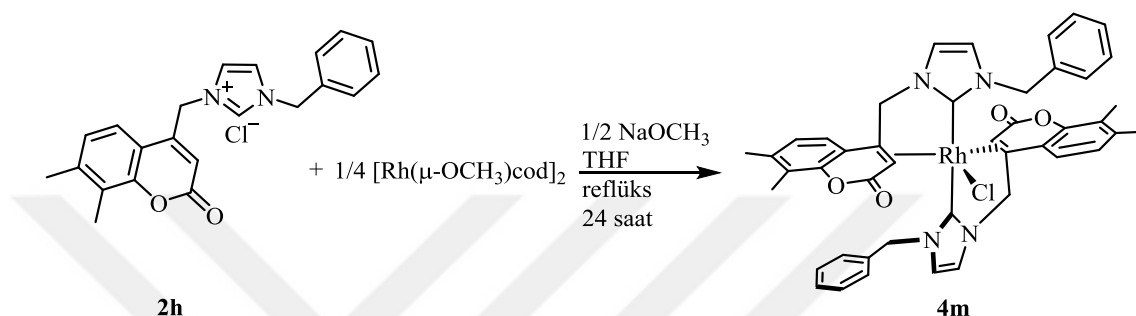
2.4.12 Kloro-bis(1-bütil-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)rodyum(I), 4l sentezi



2f Bileşiği (0.8 mmol, 277 mg), $[\text{Rh}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ (0.2 mmol, 100 mg) ve NaOCH_3 (0.4 mmol, 22 mg) kullanılarak **4k** bileşiği ile aynı yöntemle göre sentezlendi. Verim: % 66 (200 mg), $\nu_{\text{(CO)}}$: 1712 cm^{-1} , $\nu_{\text{(CN)}}$: 1612 cm^{-1} . Elementel

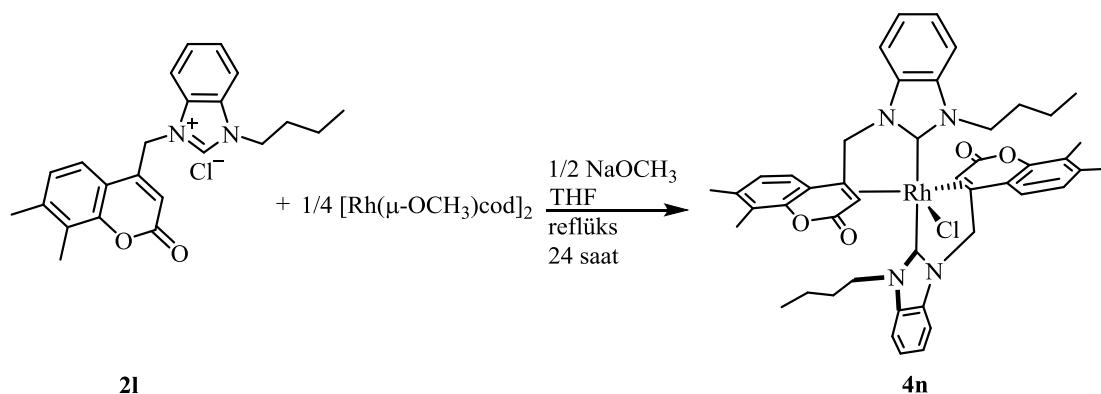
analiz C₃₈H₄₄ClN₄O₄Rh: Hesaplanan: C, 60.12; H, 5.84; N, 7.38. Bulunan: C, 59.77; H, 5.89; N, 7.55.

2.4.13 Kloro-bis(1-benzil-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil-η²-3,4-C)imidazol-2-iliden)rodyum(I), 4m sentezi



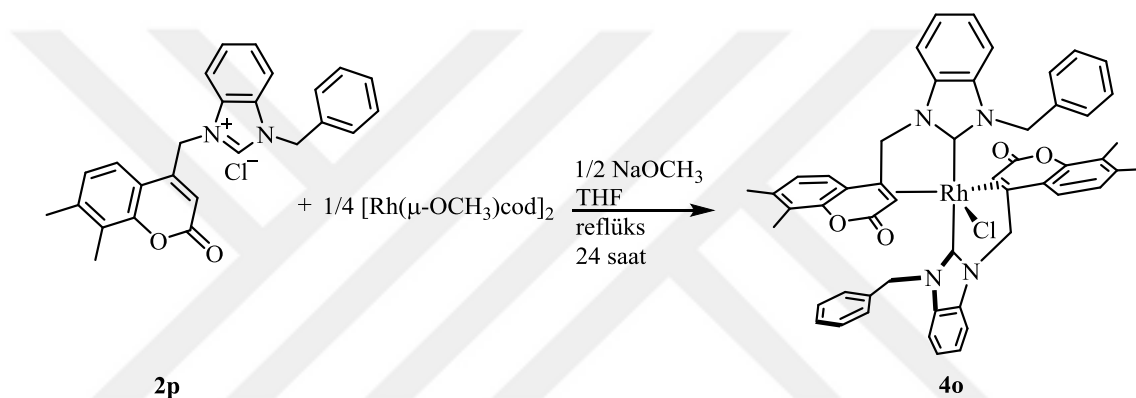
2h Bileşiği (0.8 mmol, 304 mg), [Rh(μ-OCH₃)COD]₂ (0.2 mmol, 100 mg) ve NaOCH₃ (0.4 mmol, 22 mg) kullanılarak **4k** bileşiği ile aynı yöntemle sentezlendi. Verim: % 63 (210 mg), ν_(CO): 1718 ve 1702 cm⁻¹, ν_(CN): 1608 cm⁻¹. Elementel analiz C₄₄H₄₀ClN₄O₄Rh: Hesaplanan: C, 63.89; H, 4.87; N, 6.77. Bulunan: C, 63.62; H, 4.94; N, 6.58.

2.4.14 Kloro-bis(1-bütül-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil-η²-3,4-C)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4n sentezi



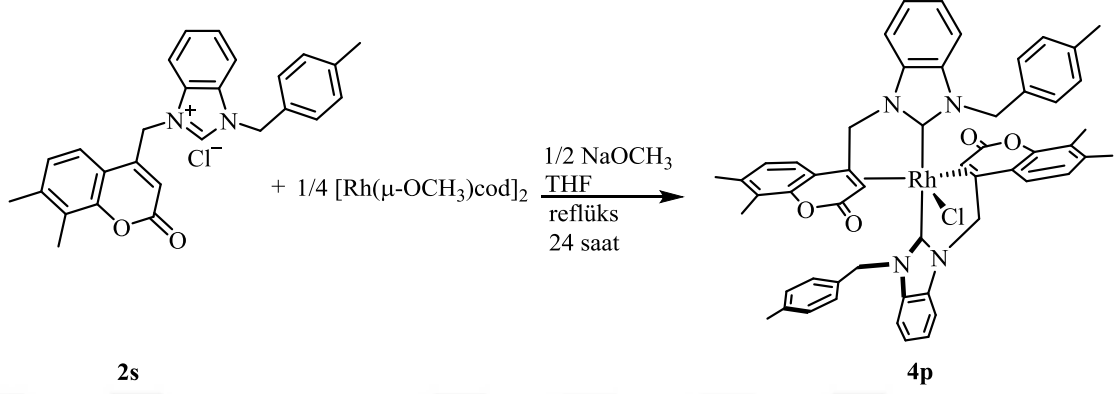
2l Bileşiği (0.8 mmol, 317 mg), $[\text{Rh}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ (0.2 mmol, 100 mg) ve NaOCH_3 (0.4 mmol, 22 mg) kullanılarak **4k** bileşiği ile aynı yöntemle göre sentezlendi. Verim: % 47 (160 mg), ν_{CO} : 1723 ve 1714 cm^{-1} , ν_{CN} : 1608 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{Rh}$: Hesaplanan: C, 64.30; H, 5.63; N, 6.52. Bulunan: C, 64.03; H, 5.44; N, 6.68.

2.4.15 Kloro-bis(1-benzil-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), **4o** sentezi



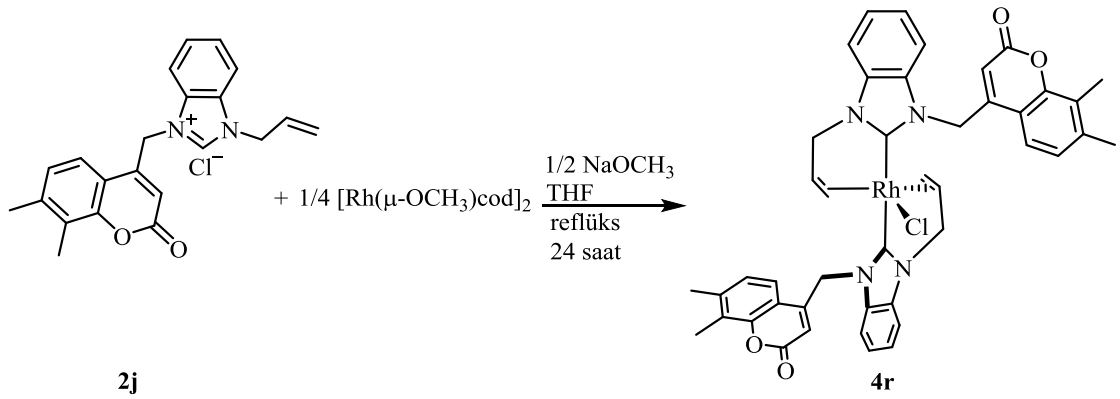
2p Bileşiği (0.8 mmol, 344 mg), $[\text{Rh}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ (0.2 mmol, 100 mg) ve NaOCH_3 (0.4 mmol, 22 mg) kullanılarak **4k** bileşiği ile aynı yöntemle göre sentezlendi. Verim: % 38 (140 mg), ν_{CO} : 1733 ve 1718 cm^{-1} , ν_{CN} : 1609 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{Rh}$: Hesaplanan: C, 67.35; H, 4.78; N, 6.04. Bulunan: C, 67.07; H, 4.62; N, 6.13.

2.4.16 Kloro-bis(1-(4-metilbenzil)-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4p sentezi



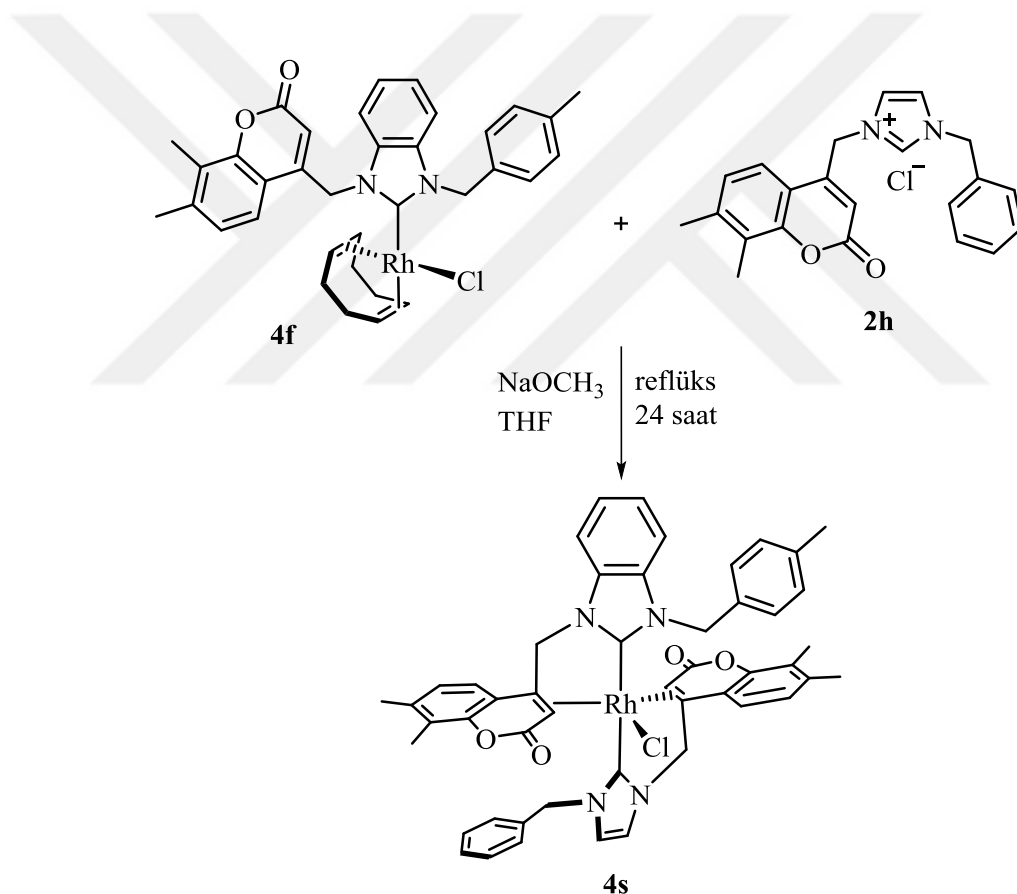
2s Bileşiği (0.8 mmol, 355 mg), $[\text{Rh}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ (0.2 mmol, 100 mg) ve NaOCH_3 (0.4 mmol, 22 mg) kullanılarak **4k** bileşiği ile aynı yönteme göre sentezlendi. Verim: % 45 (170 mg), ν_{CO} : 1736 ve 1721 cm^{-1} , ν_{CN} : 1608 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{Rh}$: Hesaplanan: C, 67.89; H, 5.06; N, 5.86. Bulunan: C, 67.71; H, 4.93; N, 6.01.

2.4.17 Kloro-bis((1-allil- η^2 -2,3-C)-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil-)benzimidazol-2-iliden)rodyum(I), 4r sentezi



2j Bileşiğı (0.8 mmol, 304 mg), $[\text{Rh}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ (0.2 mmol, 100 mg) ve NaOCH_3 (0.4 mmol, 22 mg) kullanılarak **4k** bileşiğı ile aynı yönteme göre sentezlendi. Verim: % 32 (120 mg), $\nu_{(\text{CO})}$: 1729 cm^{-1} , $\nu_{(\text{CN})}$: 1605 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{Rh}$: Hesaplanan: C, 63.89; H, 4.87; N, 6.77. Bulunan: C, 63.67; H, 4.73; N, 6.69.

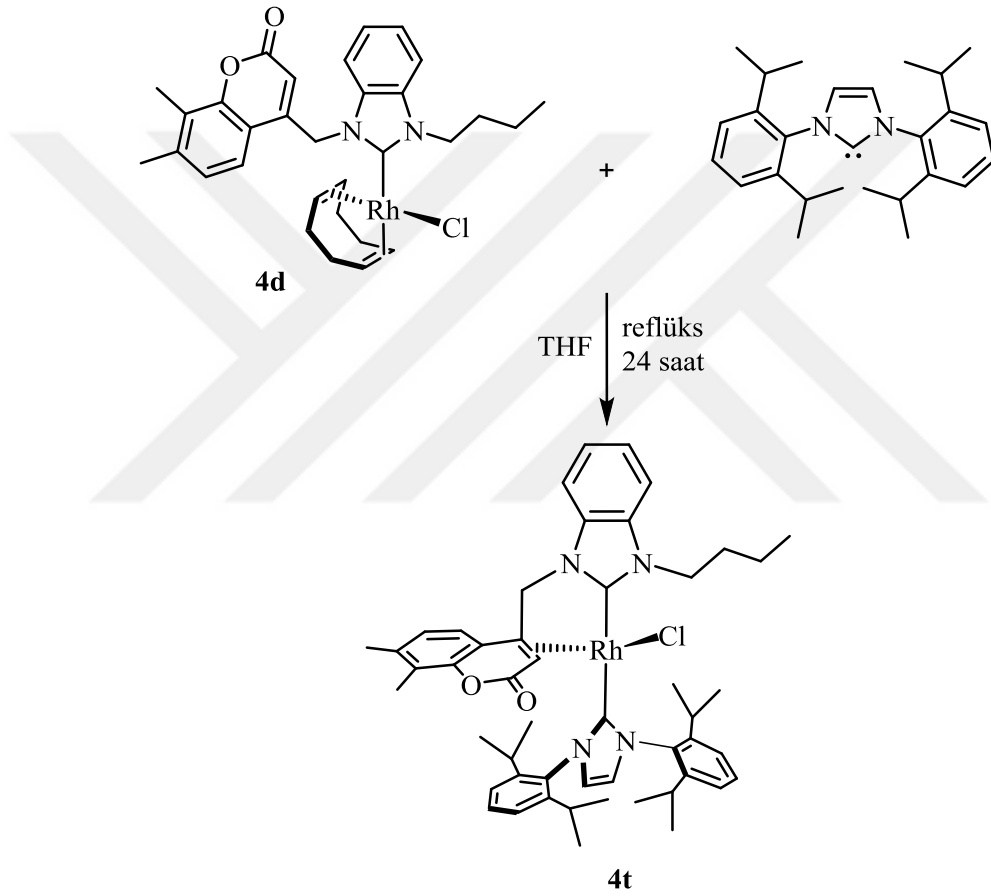
2.4.18 Kloro[(1-(4-metilbenzil)-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)benzimidazol-2-iliden)(1-benzil-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)]rodyum(I), 4s sentezi



4f (0.15 mmol, 100 mg), **2h** (0.075 mmol, 38 mg) ve NaOCH_3 (0.075 mmol, 7 mg) kuru THF (20 mL) içerisinde    z ld . Karışım $70\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 24 saat karıştırılarak reflüks edildi. Daha sonra çöken ürün süzülerek ayrıldı. Ham  r n kuru THF (2x5 mL) ve kuru *n*-hekzan (3x5 mL) ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Verim: %

67 (45 mg). Elementel analiz $C_{49}H_{44}ClN_4O_4Rh$: Hesaplanan: C, 66.03; H, 4.98; N, 6.29. Bulunan: C, 65.77; H, 4.70; N, 6.65.

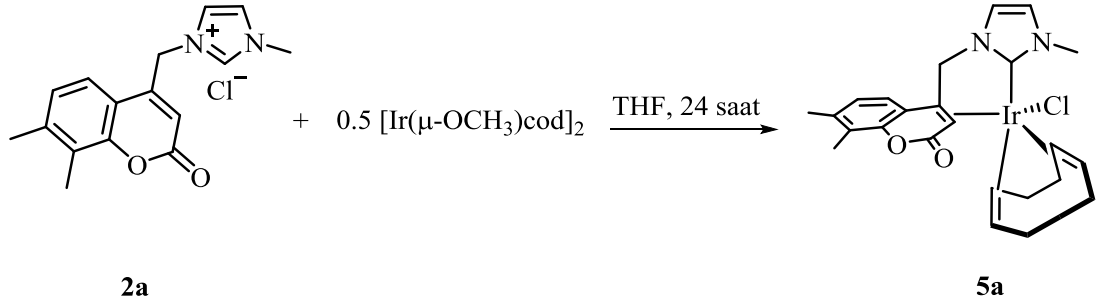
2.4.19 Kloro[(1-bütül-3-((7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)benzimidazol-2-iliden)(1,3-bis(2,6-disopropilfenil)imidazol-2-iliden)]rodyum(I), 4t sentezi



4d (0.16 mmol, 100 mg) ve 1,3-Bis(2,6-disopropilfenil)imidazol-2-iliden) (IPr) (0.23 mmol, 90 mg) kuru THF (20 mL) içerisinde çözüldü. Karışım 70 °C' de 24 saat karıştırılarak reflüks edildi. Daha tüm THF vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün kuru *n*-hekzan (3x5 mL) ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Verim: % 29 (40 mg). Elementel analiz $C_{49}H_{60}ClN_4O_2Rh$: Hesaplanan: C, 67.23; H, 6.91; N, 6.40. Bulunan: C, 66.88; H, 6.64; N, 6.68.

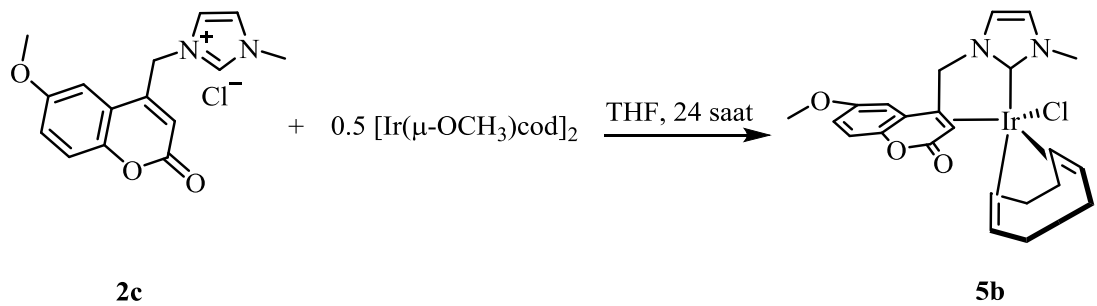
2.5 Kumarin grubu içeren Ir(I)-NHC (5a-i) komplekslerinin sentezi

2.5.1 Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-metil-3-(7,8-dimetil-2*H*-kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)iridyum(I), 5a sentezi



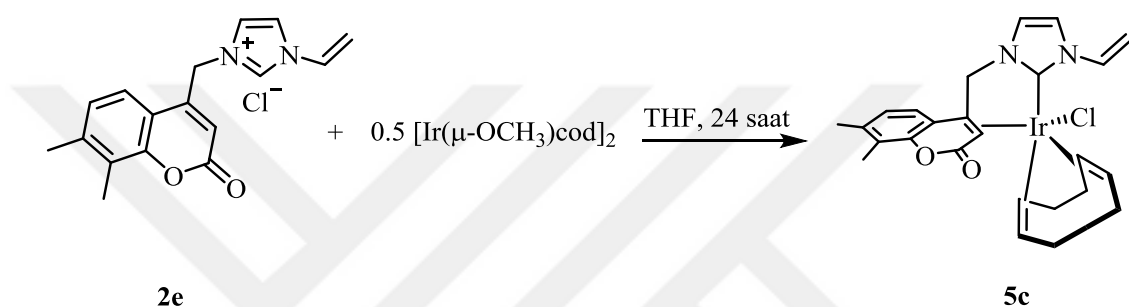
2a Bileşiği (91 mg, 0.3 mmol) ve $[\text{Ir}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ (100 mg, 0.15 mmol) kuru THF (20 mL) içerisinde çözüldü. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra Karışım selit üzerinden süzüldü ve tüm THF vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün kuru *n*-hekzan (3x5 mL) ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Verim: % 72 (130 mg). Elementel analiz $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{ClIrN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 47.71; H, 4.67; N, 4.64. Bulunan: C, 47.28; H, 4.80; N, 4.37.

2.5.2 Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-metil-3-(6-metoksi-2*H*-kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)iridyum(I), 5b sentezi



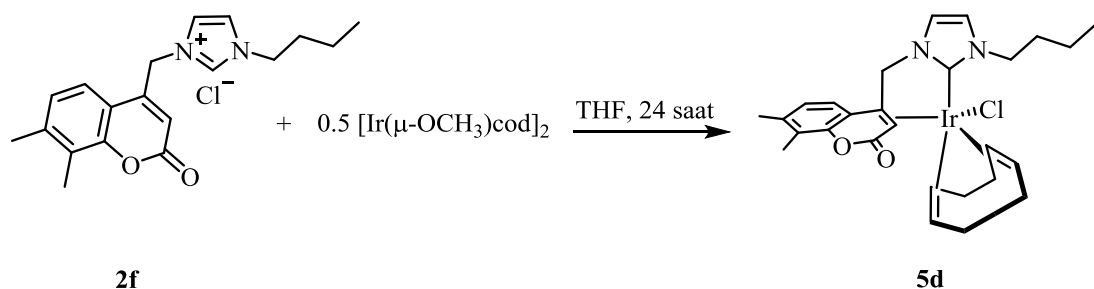
2c Bileşiği (92 mg, 0.3 mmol) ve $[\text{Ir}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ (100 mg, 0.15 mmol) kullanılarak **5a** bileşiği ile aynı yöntemle sentezlendi. Verim: % 60 (110 mg). Elementel analiz $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{ClIrN}_2\text{O}_3$: Hesaplanan: C, 45.58; H, 4.32; N, 4.62. Bulunan: C, 45.11; H, 4.45; N, 4.53.

2.5.3 Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-vinil-3-(7,8-dimetil-2*H*-kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)iridyum(I), 5c sentezi



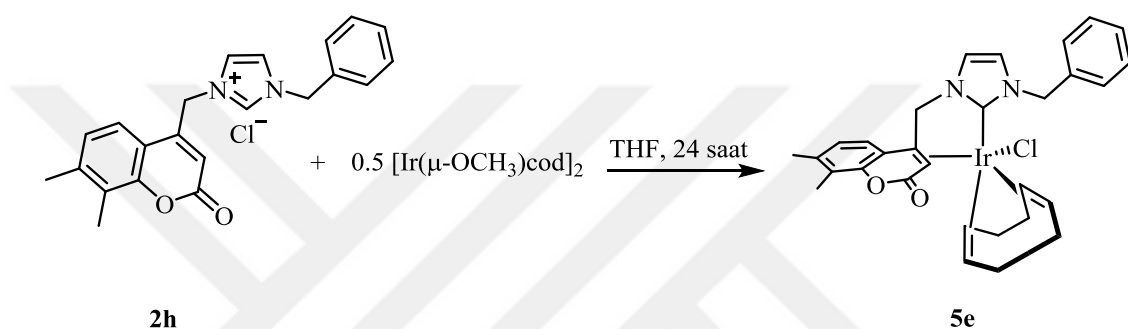
2e Bileşiği (96 mg, 0.3 mmol) ve $[\text{Ir}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ (100 mg, 0.15 mmol) kullanılarak **5a** bileşiği ile aynı yöntemle sentezlendi. Verim: % 49 (90 mg). Elementel analiz $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{ClIrN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 48.73; H, 4.58; N, 4.55. Bulunan: C, 48.22; H, 4.55; N, 4.48.

2.5.4 Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-bütil-3-(7,8-dimetil-2*H*-kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)iridyum(I), 5d sentezi



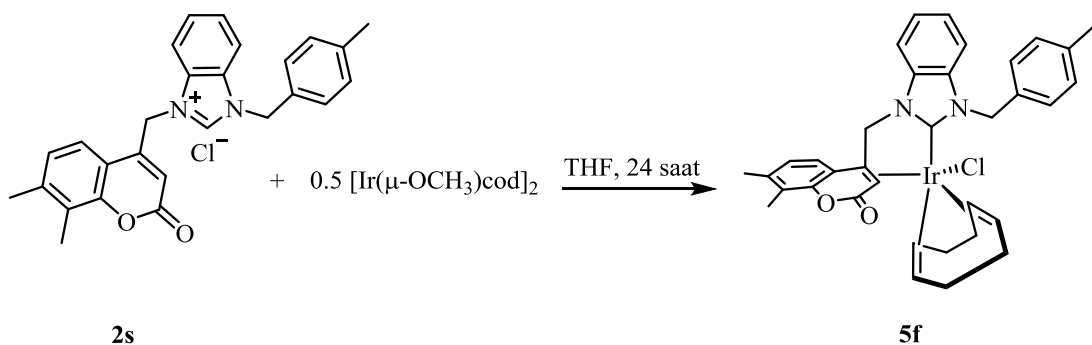
2f Bileşiği (105 mg, 0.3 mmol) ve $[\text{Ir}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ (100 mg, 0.15 mmol) kullanılarak **5a** bileşiği ile aynı yöntemle sentezlendi. Verim: % 52 (100 mg). Elementel analiz $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{ClIrN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 50.18; H, 5.30; N, 4.33. Bulunan: C, 49.75; H, 5.46; N, 4.29.

2.5.5 Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-benzil-3-(7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)iridyum(I), **5e** sentezi



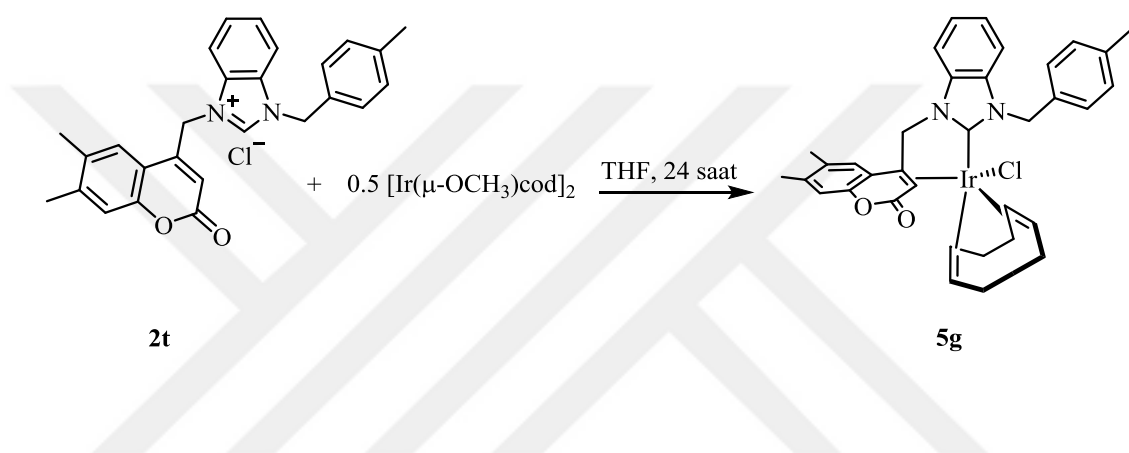
2h Bileşiği (115 mg, 0.3 mmol) ve $[\text{Ir}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ (100 mg, 0.15 mmol) kullanılarak **5a** bileşiği ile aynı yöntemle sentezlendi. Verim: % 64 (130 mg). Elementel analiz $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{ClIrN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 52.97; H, 4.74; N, 4.12. Bulunan: C, 52.33; H, 4.82; N, 4.05.

2.5.6 Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-(4-metilbenzil)-3-(7,8-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)benzimidazol-2-iliden)iridyum(I), **5f** sentezi



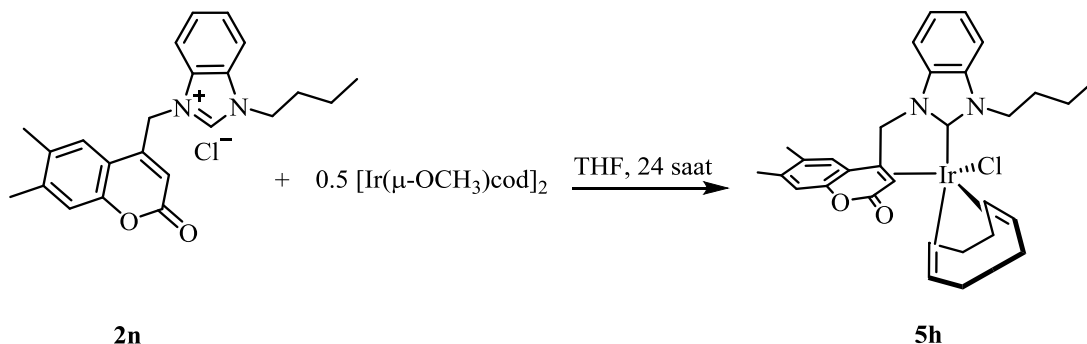
2s Bileşiği (134 mg, 0.3 mmol) ve $[\text{Ir}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ (100 mg, 0.15 mmol) kullanılarak **5a** bileşiği ile aynı yöntemle sentezlendi. Verim: % 54 (120 mg). Elementel analiz $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{ClIrN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 56.48; H, 4.88; N, 3.76. Bulunan: C, 56.03; H, 4.72; N, 3.77.

2.5.7 Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-(4-metilbenzil)-3-(6,7-dimetil-2H-kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)iridyum(I), 5g sentezi



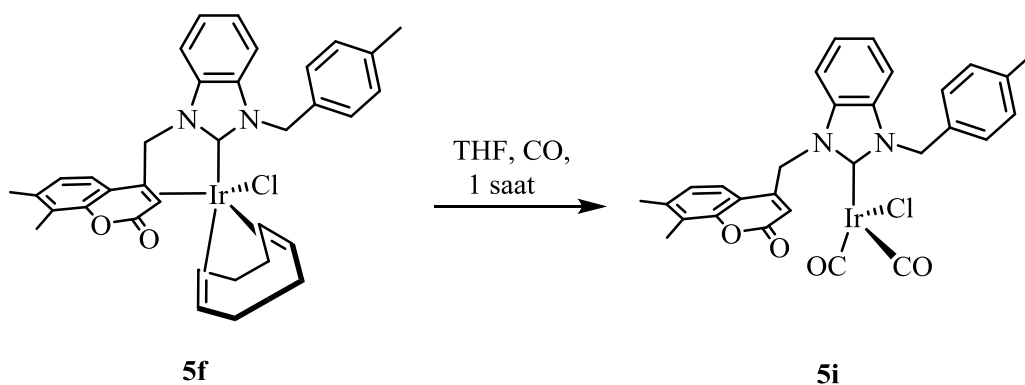
2t Bileşiği (134 mg, 0.3 mmol) ve $[\text{Ir}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ (100 mg, 0.15 mmol) kullanılarak **5a** bileşiği ile aynı yöntemle sentezlendi. Verim: % 49 (110 mg). Elementel analiz $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{ClIrN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 56.48; H, 4.88; N, 3.76. Bulunan: C, 56.90; H, 4.67; N, 3.62.

2.5.8 Kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)(1-bütil-3-(6,7-dimetil-2*H*-kromen-2-on-4-il)metil- η^2 -3,4-C)imidazol-2-iliden)iridyum(I), 5h sentezi



2n Bileşiği (120 mg, 0.3 mmol) ve $[\text{Ir}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ (100 mg, 0.15 mmol) kullanılarak **5a** bileşiği ile aynı yöntemle sentezlendi. Verim: % 53 (110 mg). Elementel analiz $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{ClIrN}_2\text{O}_2$: Hesaplanan: C, 53.47; H, 5.21; N, 4.02. Bulunan: C, 53.12; H, 5.18; N, 3.85.

2.5.9 Kloro dikarbonil(1-(4-metilbenzil)-3-((7,8-dimetil-2*H*-kromen-2-on-4-il)metil)benzimidazol-2-iliden)iridyum(I), 5i sentezi



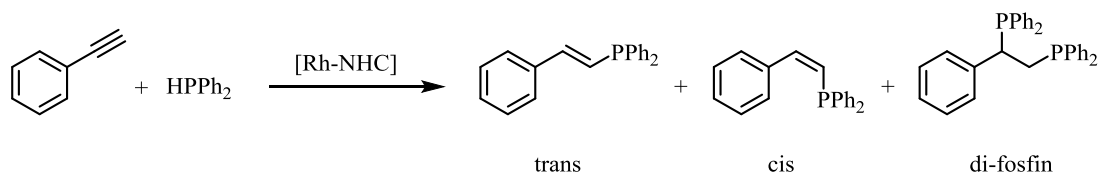
5f Bileşiği (100 mg, 0.134 mmol) kuru THF (20 mL) içerisinde çözüldü. Daha önce vakumlanarak içi CO gazı doldurulmuş bir balon musluğu kapalı bir şekilde Schlenk' e argon atmosferinde takıldı. Schlenk' e çok kısa süreli vakum

uygulandı ve balonun musluğu açılarak Schlenk'in CO gazı ile dolması sağlandı. Bu işlen 3 kere tekrar edildi ve karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım selit üzerinden süzüldü ve tüm THF vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün kuru *n*-hekzan ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Verim: % 54 (50 mg), $\nu_{(\text{Ir-CO})}$: 2059 ve 1981 $\nu_{(\text{CO})}$: 1737 cm^{-1} , $\nu_{(\text{CN})}$: 1608 cm^{-1} . Elementel analiz $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{ClIrN}_2\text{O}_4$: Hesaplanan: C, 50.32; H, 3.50; N, 4.05. Bulunan: C, 50.11; H, 3.49; N, 3.95.

2.6. Ag(I)-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri

Sentezlenen Ag(I)-NHC kompleksleri (**3a-h**) ve karşılık gelen karben öncüleri (**2b**, **2g**, **2i**, **2k**, **2m**, **2r**, **2u**, **2v**) 2 mL DMSO'da çözüldü. Tüm bileşiklerin 800, 400, 200, 100, 50, 25, 12.5 ve 6.25 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyonunda çözeltileri hazırlandı. Seyreltme distile su ile yapıldı. Bakteri ve mantarların (10^6 CFUs/mL) standart inoculumları (ekim yapılan miktar) steril plastik halka uçlu öze ile (0.01 mL) agar plaklarına ekim yapıldı. Ekim yapılan tüm plaklar 35 °C'de etüvde bakteriler için 16-20 saat, mantarlar için 48 saat bekletildikten sonra değerlendirildi. Bakteri ve mantarların çoğalmasını engelleyen en düşük konsantrasyonları minimal inhibitör konsantrasyonu (MİK) olarak belirlendi [200-202].

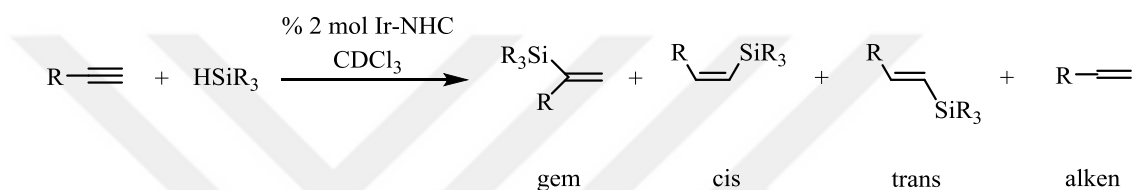
2.7. Rh(I)-NHC katalizli fenilasetilenin hidrofosfinasyonu



Tüm katalitik hidrofosfinasyon tepkimeleri NMR tüpü içerisinde ve inert ortamda gerçekleştirildi. Fenilasetilen kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak damıtıldı. Difenil fosfin (HPPH_2) bileşiği havanın oksijeni ile hemen yükseltgenerek fosfit türevlerine dönüştüğü için Glove Box'ta saklandı. Bunun yanında kullanılan diğer tepken, katalizör veya çözücülerden gelebilecek oksijenden korunmak için tüm işlemler Glove Box içerisinde gerçekleştirildi. Kullanılan normal çözücüler SPS'ten

temin edilirken dötero çözücüler ticari olarak temin edildikten sonra argon gazı atmosferinde saklandı. Katalitik tepkime ve ürünlerin tespiti literatüre göre yapıldı [184]. İlk olarak Rh(I)-NHC kompleksleri (0.005 mmol) NMR tüpüne alındı ve çözücü (0.5 mL) eklendi. Daha sonra HPPH₂ (0.2 mmol) ve fenilasetilen (0.1 mmol) eklendi. Karışım 120 °C' de 24 saat ısıtıldıktan sonra tepkime tamamlandı. Ürünlerin tespiti, toplam dönüşüm ve ürünlerin oranları ³¹P NMR ile belirlendi.

2.8. Ir(I)-NHC katalizli alkinlerin hidrosilasyonu



Tüm katalitik hidrosilasyon tepkimeleri NMR tüpü içerisinde ve paralel sentez sisteminde argon gazı ortamında gerçekleştirildi. Kullanılan dötero çözücüler vakum altında oksijeninden arındırıldıktan sonra argon gazı altında saklandı. Katalitik tepkime ve ürünlerin tespiti literatüre göre yapıldı [178, 203-205] İlk olarak Ir-NHC kompleksleri (0.004 mmol) NMR tüpü içerisine alındı ve çözücü eklendi (0.5 mL). Daha sonra alkin türevleri (0.2 mmol) ve silan türevleri (0.22 mmol) eklendi. Karışım oda sıcaklığında tutuldu. Tepkimelerin tamamlanma süreleri alkin ve silan türevlerine bağlı olduğu için belirli aralıklarla ölçümleri yapıldı. Ürünlerin tespiti, toplam dönüşüm ve ürünlerin oranları ¹H NMR ile belirlendi.

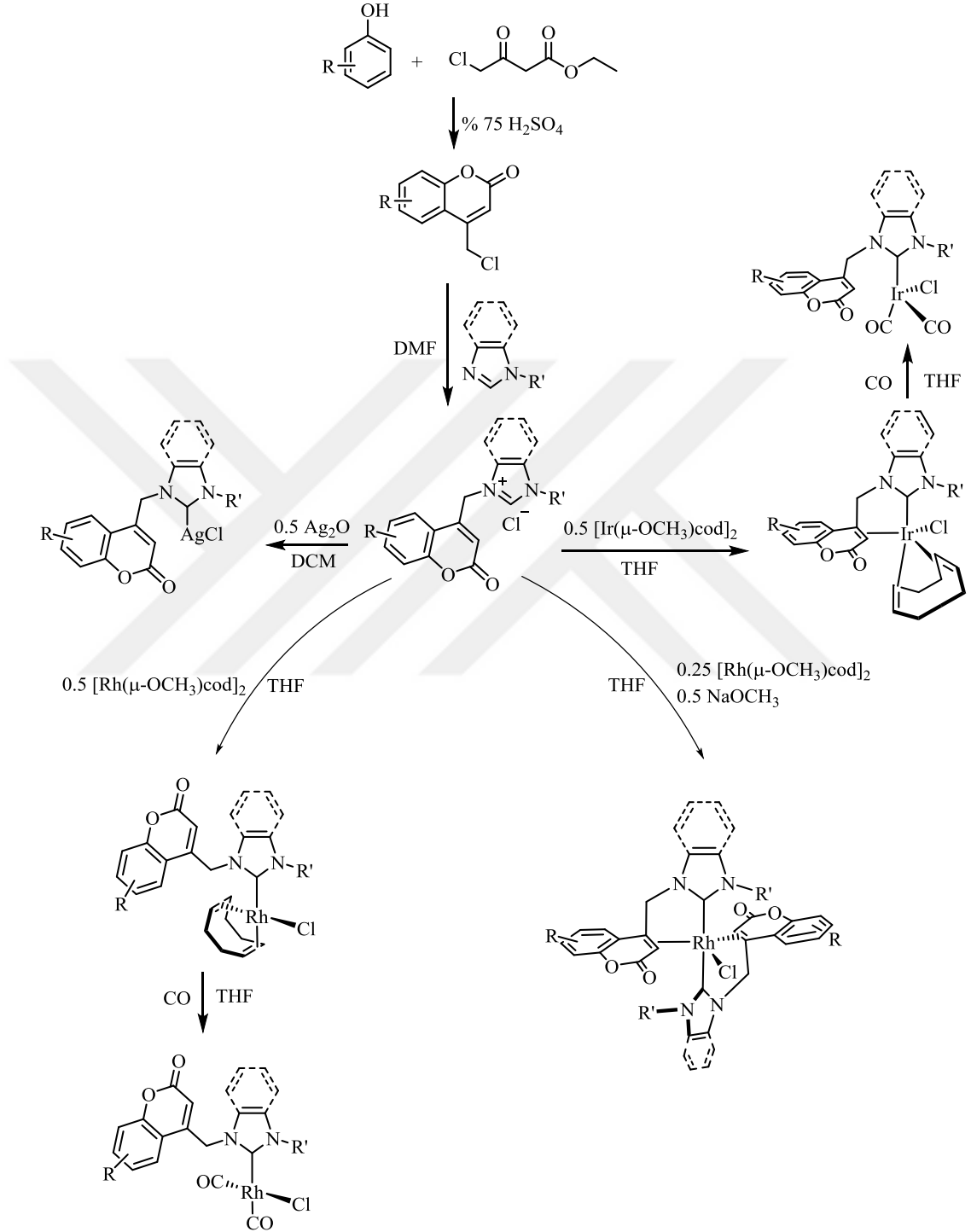
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Kumarin bileşikleri, kumarin metal kompleksleri ve NHC komplekslerinin sentezi ve uygulamaları hakkında “GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER” bölümünde bilgi verilmiştir. Kumarin bileşikleri ve metal komplekslerinin biyolojik önemi ve karben komplekslerinin gerek katalitik aktiviteleri gerekse de son yıllarda artarak araştırılan biyolojik aktiviteleri göz önünde bulundurularak bu çalışmada, kumarin grubu içeren Ag(I), Rh(I) ve Ir(I) NHC komplekslerinin sentezi ve bu komplekslerin antimikrobiyal ve katalizör özelliklerinin incelenmesi hedeflendi. Elde edilen kumarin grubu içeren imidazolyum ve benzimidazolyum tuzları, Ag(I)-NHC, Rh(I)-NHC ve Ir(I)-NHC kompleksleri ^1H NMR, ^{13}C NMR, 2D NMR teknikleri, kütle spektroskopisi, IR, X-Ray tek kristal ve elementel analiz teknikleri ile karakterize edildi. Sentezlenen Ag(I)-NHC kompleksleri ve karşılık gelen imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının antimikrobiyal aktiviteleri incelendi. Rh(I)-NHC komplekslerinin fenilasetilenin hidrofosfinasyonunda katalitik özellikleri incelendi. Ir(I)-NHC komplekslerinin alkinlerin hidrosilasyonunda katalitik özellikleri incelendi. Sentezlenen tüm bileşiklerin genel gösterimi Şema 3.1’ de verilmiştir.

Bu tez çalışmasında bulunan sonuçlar yedi ana başlık altında özetlenebilir:

- (i) Kumarin grubu içeren imidazolyum ve benzimidazolyum bileşiklerinin karben öncüsü olarak sentezi ve karakterizasyonu,
- (ii) Kumarin grubu içeren Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu,
- (iii) Kumarin grubu içeren Rh(I)-NHC komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu,
- (iv) Kumarin grubu içeren Ir(I)-NHC komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu,
- (v) Sentezlenen Ag(I)-NHC komplekslerinin ve karşılık gelen imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının antimikrobiyal etkilerinin incelenmesi,
- (vi) Sentezlenen Rh(I)-NHC komplekslerinin fenilasetilenin hidrofosfinasyonu tepkimesinde katalitik özelliklerinin incelenmesi,

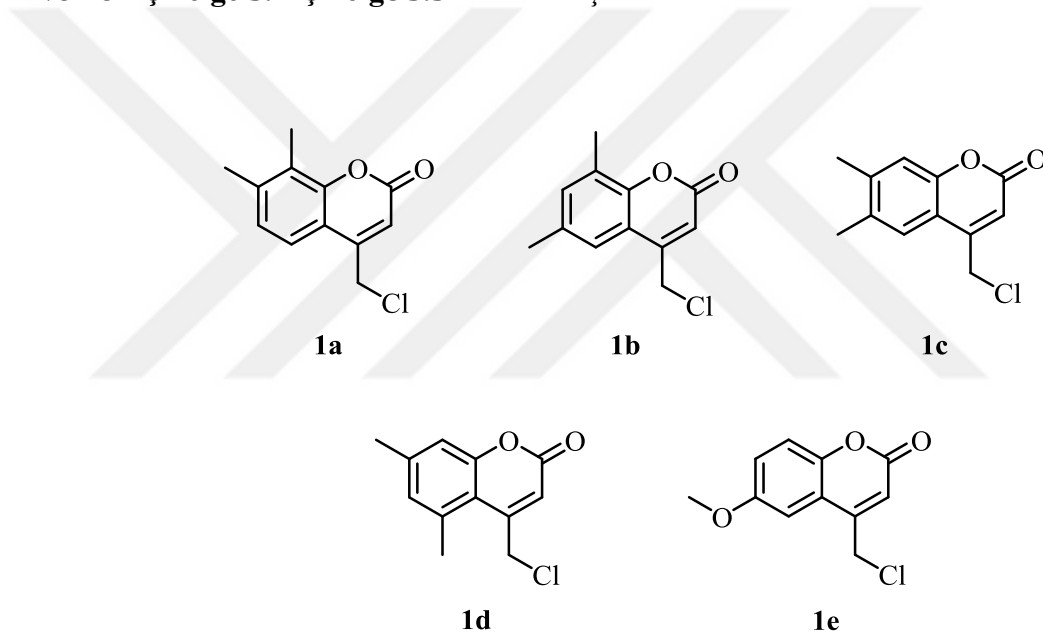
- (vii) Sentezlenen Ir(I)-NHC komplekslerinin alkinlerin hidrosilasyon tepkimesinde katalitik özelliklerinin incelenmesi.



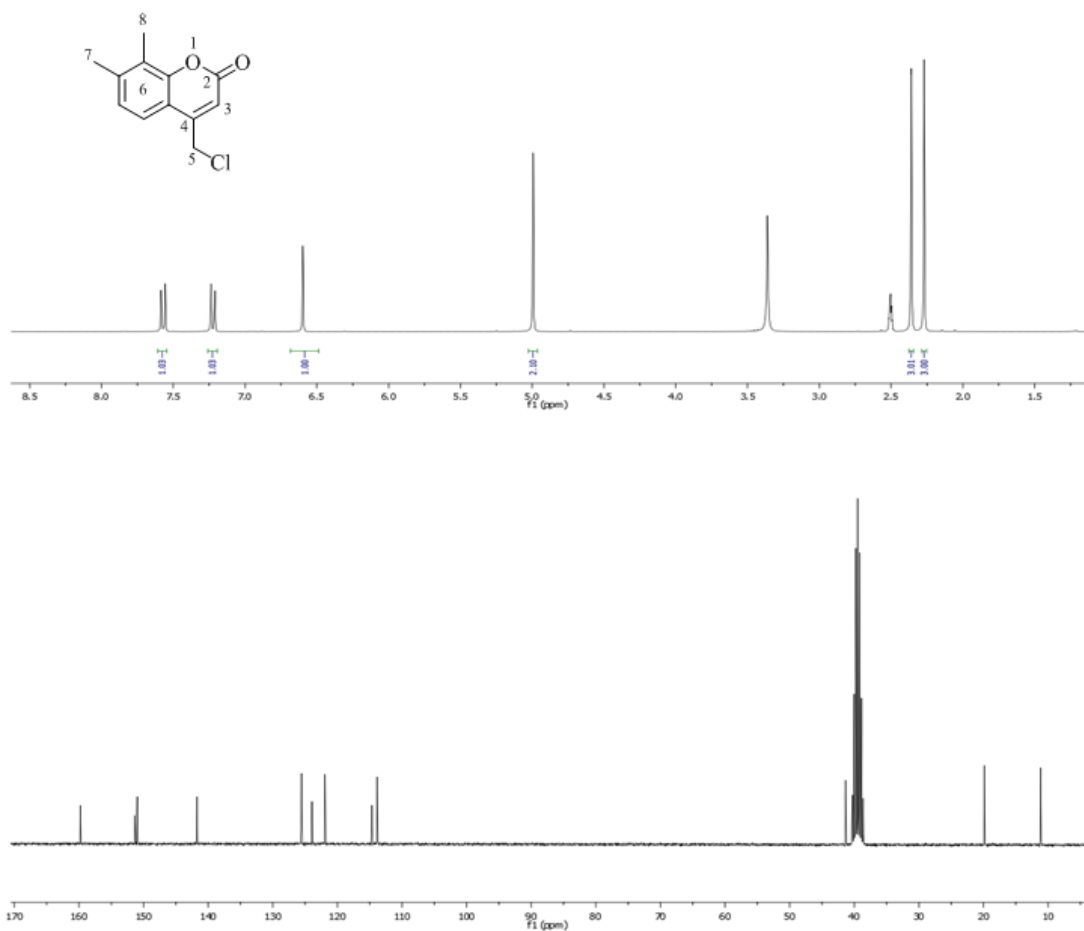
Şema 3.1 Sentezlenen karben öncüleri ve NHC komplekslerinin genel gösterimi.

3.1 4-Klorometilen kumarin bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu (1a-e)

Hedeflenen kumarin grubu içeren karben komplekslerinin sentezi için beş farklı 4-klorometilen kumarin türevi (**1a-e**) literatüre göre sentezlendi [197] ve uygun spektroskopik yöntemler ile karakterize edildi. Fenol bileşikleri etil-4-kloroaseto asetat ile % 75'lik sülfürik asit katalizörlüğünde etkileştirildi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve daha sonra su-buz karışımına dökülerek çöktürüldü. Elde edilen ham ürün etanolden krsitallendirildi. Ürünler kristallendirme işlemi sonrası % 49-79 aralığında verimlerle elde edildi ve havanın nemine ve oksijenine karşı oldukça kararlı oldukları gözlemlendi. Bu bileşiklere ait ^1H NMR, ^{13}C NMR ve bileşik **1e** için HSQC spektrumları **Şekil 3.1-Şekil 3.5**'de verilmiştir. ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri **Çizelge 3.1-Çizelge 3.5**'de verilmiştir.



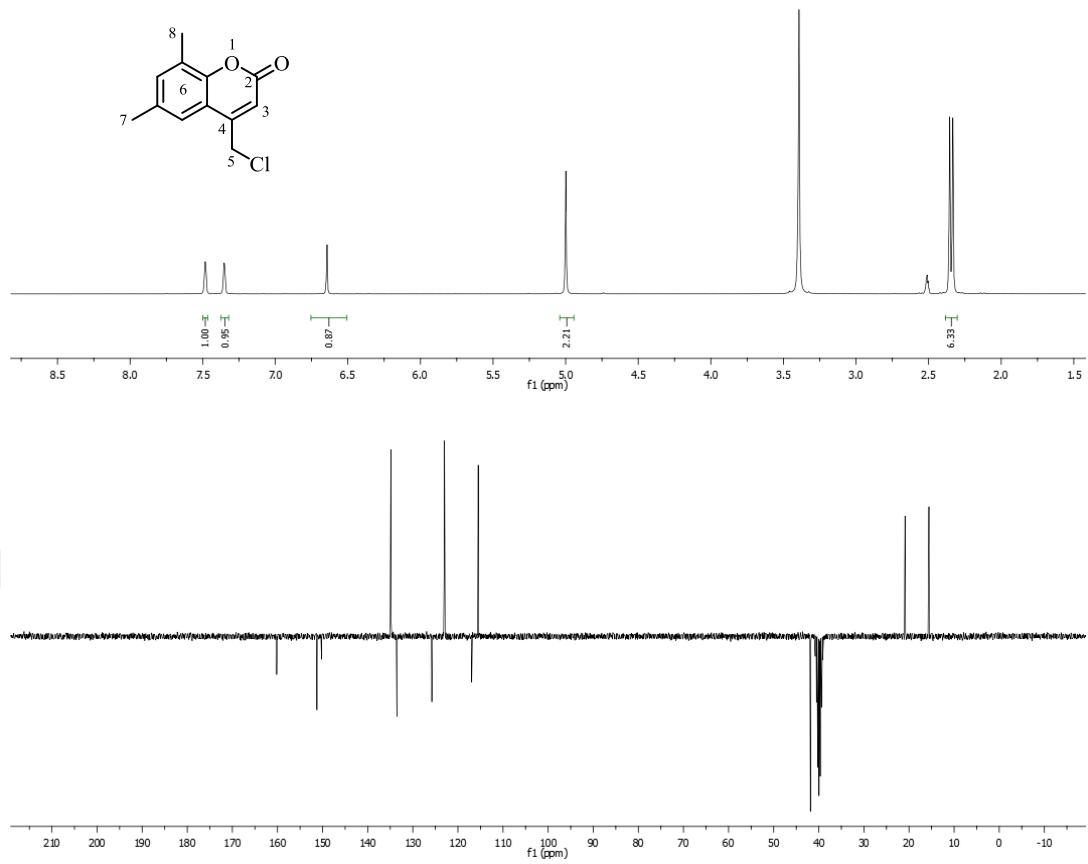
Şema 3.2 Sentezlenen 4-klorometilen kumarin bileşikleri.



Şekil 3.1 1a Bileşiğinin DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (300 MHz) ve ¹³C NMR (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.1 1a Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	-	159.8	-
3	6.60 (s, 1H)	113.9	-
4	-	151.0	-
5	4.99 (s, 2H)	41.3	-
6	7.57 (d, 1H), 7.23 (d, 1H)	151.4, 141.7, 125.6, 123.9, 121.9, 114.7	8.1, 8.1
7,8	2.36 (s, 3H), 2.27 (s, 3H)	19.9, 11.2	-



Şekil 3.2 1b Bileşiğinin DMSO-d₆ içersinde ¹H NMR (300MHz) ve ¹³C APT (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.2 1b Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

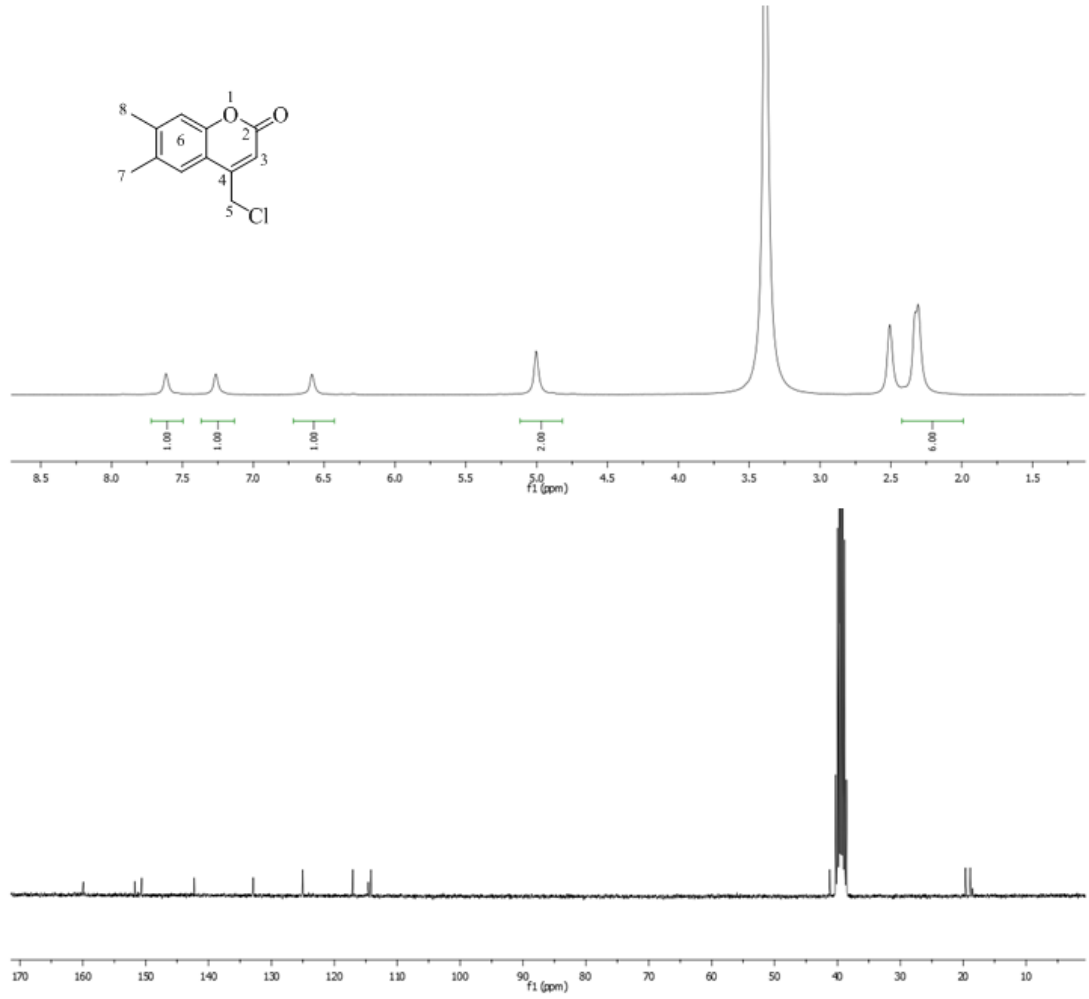
Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	-	160.2	-
3	6.64 (s, 1H)	115.5	-
4	-	150.2	-
5	5.00 (s, 2H)	41.9	-
6	7.48 (s, 1H), 7.35 (2, 1H)	151.3, 134.8, 133.5, 125.8, 123.0, 116.9	-
7,8	2.36 (s, 3H), 2.33 (s, 3H)	20.9, 15.6	-

1a Bileşiminin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.1) incelendiğinde, kumarinin benzen halkasına ait iki aromatik hidrojen 7.57 ve 7.23 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir. Bu iki hidrojenin birbirleri ile eşleşme sabitleri $J = 8.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. Olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 6.60 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan 5 numaralı $-\text{CH}_2\text{Cl}$ hidrojenlerine ait sinyal 4.99 ppm'de 2H değerinde singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenlerine ait sinyaller 2.36 ve 2.27 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak görülmektedir.

1a Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.1) incelendiğinde, karbonil grubuna ait karbon atomu 159.8 ppm'de sinyal vermektedir. Olefinik karbonlarından $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 113.9 ppm'de gözlenirken $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 151.0 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik karbon atomları 151.4, 141.7, 125.6, 123.9, 121.9 ve 114.7 ppm'de gözlenmektedirler. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan 5 numaralı $-\text{CH}_2\text{Cl}$ karbonuna ait sinyal 41.3 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonlarına ait sinyaller 19.9 ve 11.2 ppm'de gözlenmektedir.

1b Bileşiminin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.2) incelendiğinde, kumarinin benzen halkasına ait hidrojenler 7.48 ve 7.35 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 6.64 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan 5 numaralı $-\text{CH}_2\text{Cl}$ hidrojenlerine ait sinyal 5.00 ppm'de 2H değerinde singlet olarak görülmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.36 ve 2.33 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

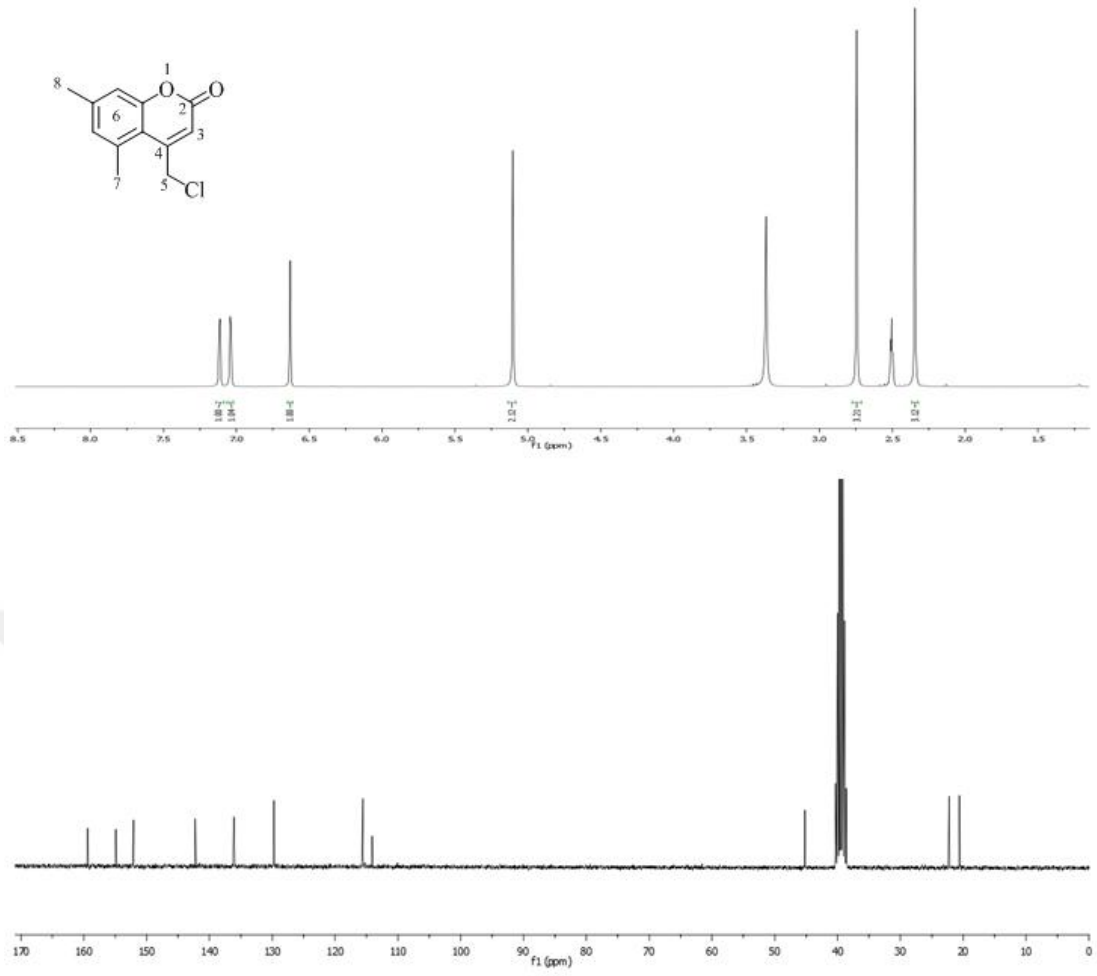
1b Bileşiminin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.2) incelendiğinde, karbonil grubuna ait karbon atomu 160.2 ppm'de sinyal vermektedir. Olefinik karbonlardan $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 115.5 ppm'de gözlenirken $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 150.2 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik karbon atomları 151.2, 134.8, 133.5, 125.8, 123.0 ve 116.9 ppm'de gözlenmektedirler. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan 5 numaralı $-\text{CH}_2\text{Cl}$ karbonuna ait sinyal 41.9 ppm'de görülmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonlarına ait sinyaller 20.9 ve 15.6 ppm'de gözlenmektedirler.



Şekil 3.3 1c Bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.3 1c Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	160.0	-
3	6.59 (s, 1H)	114.1	-
4	-	150.7	-
5	5.00 (s, 2H)	41.2	-
6	7.62 (s, 1H), 7.27 (s, 1H)	151.7, 142.3, 132.9, 125.0, 117.1, 114.6	-
7,8	2.33 (s, 3H), 2.31 (s, 3H)	19.6, 18.9	-



Şekil 3.4 1d Bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.4 1d Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

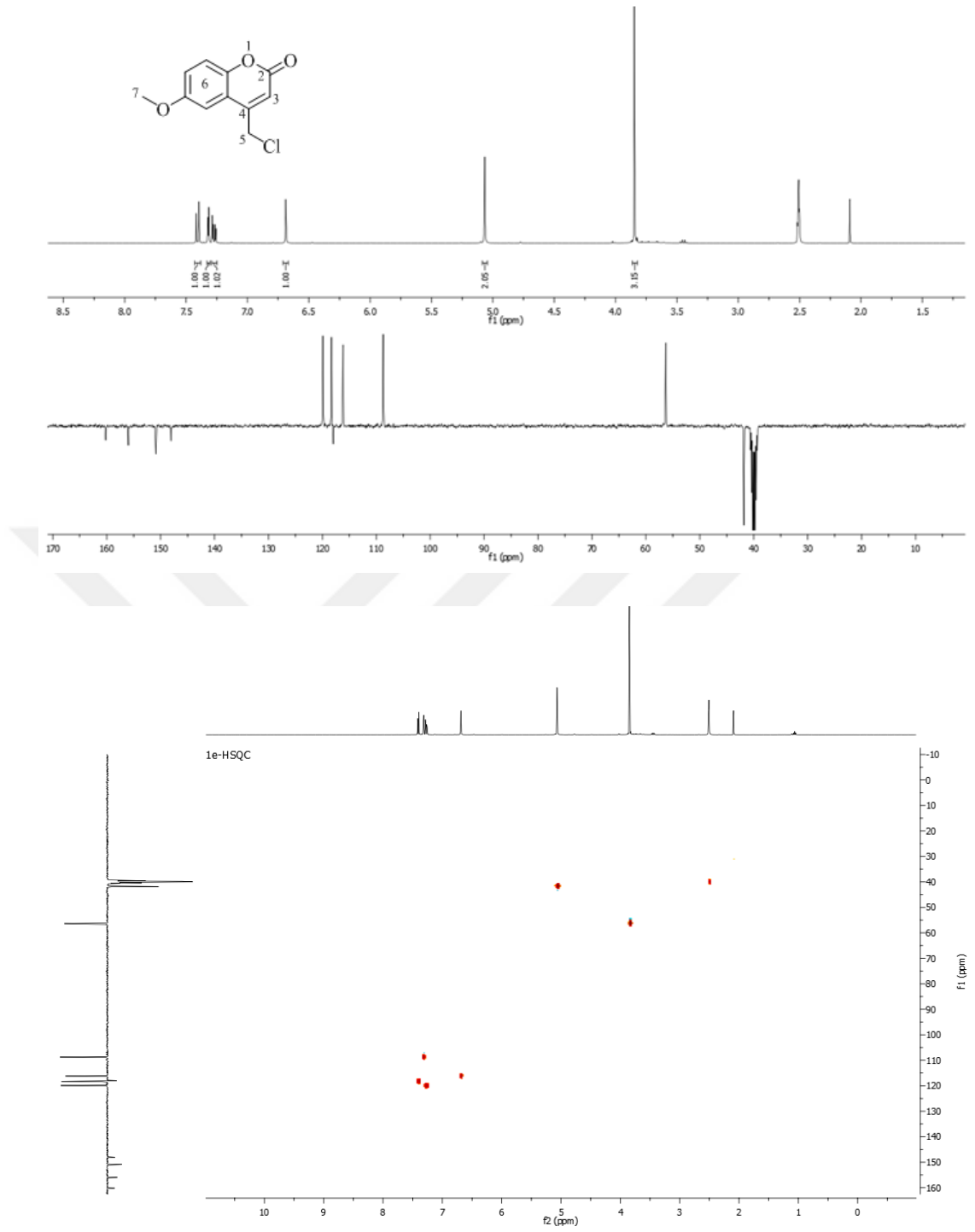
Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	159.4	-
3	6.63 (s, 1H)	114.1	-
4	-	152.1	-
5	5.10 (s, 2H)	45.2	-
6	7.11 (s, 1H), 7.04 (s, 1H)	154.9, 142.3, 136.1, 129.7, 115.64, 115.58	-
7,8	2.74 (s, 3H), 2.34 (s, 3H)	22.3, 20.6	-

1c Bileşiminin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.3) incelendiğinde, benzen halkasına ait aromatik hidrojenlerin sinyalleri 7.62 ve 7.27 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojenine ait sinyal 6.59 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan 5 numaralı $-\text{CH}_2\text{Cl}$ protonlarına ait sinyal 5.00 ppm'de 2H değerinde singlet olarak gözlenmektedir. Benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenlerine ait sinyaller 2.33 ve 2.31 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

1c Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.3) incelendiğinde, karbonil grubuna ait karbon 160.0 ppm'de sinyal vermektedir. Olefinik karbonlardan $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 114.1 ppm'de gözlenirken $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 150.7 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik karbon atomları 151.7, 142.3, 132.9, 125.0, 117.1, 114.6 ppm'de sinyal vermektedirler. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan 5 numaralı $-\text{CH}_2\text{Cl}$ grubuna ait karbon 41.2 ppm'de sinyal vermektedir. Benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları 19.6 ve 18.9 ppm'de gözlenmektedirler.

1d Bileşiminin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.4) incelendiğinde, benzen halkasına ait hidrojenlerin sinyalleri 7.11 ve 7.04 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 6.63 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan 5 numaralı $-\text{CH}_2\text{Cl}$ hidrojenleri ise 5.10 ppm'de 2H değerinde singlet olarak sinyal vermektedirler. Benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri ise 2.74 ve 2.34 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak sinyal vermektedir.

1d bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.4) incelendiğinde, karbonil grubuna ait karbonun 159.4 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir. Olefinik karbonlardan $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 114.1 ppm'de $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu ise 152.1 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik karbonlar 154.9, 142.3, 136.1, 129.7, 115.64, 115.58 ppm'de sinyal vermektedirler. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan 5 numaralı $-\text{CH}_2\text{Cl}$ grubuna ait karbon 45.2 ppm'de sinyal vermektedir. Benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonlarına ait sinyaller ise 22.3 ve 20.6 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.5 **1e** Bileşiğinin DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (400 MHz) ve ¹³C APT (100 MHz) ve HSQC spektrumları.

Çizelge 3.5 1e Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	160.2	-
3	6.69 (s, 1H)	116.2	-
4	-	150.9	-
5	5.07 (s, 2H)	41.8	-
6	7.42-7.26 (m, 3H)	156.0, 148.1, 119.9, 118.3, 118.0, 108.7	-
7	3.85 (s, 3H)	56.3	-

1e Bileşiğine ait tüm sinyallerin doğrulanması için ^1H NMR ve ^{13}C APT spektrumlarında elde edilen veriler HSQC spektrumu (Şekil 3.1.5) ile birlikte analiz edildi. Bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.1.5.) incelendiğinde, aromatik hidrojenler 7.42-7.26 ppm'de 3H değerinde multiplet olarak gözlenmektedir. Olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojenine ait sinyal ise 6.69 ppm'de singlet olarak görülmektedir. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan 5 numaralı $-\text{CH}_2\text{Cl}$ grubuna ait hidrojenlere ait sinyal ise 5.07 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{OCH}_3$ grubuna ait hidrojenlerin sinyali ise 3.85 ppm'de 3H değerinde singlet olarak gözlenmektedir.

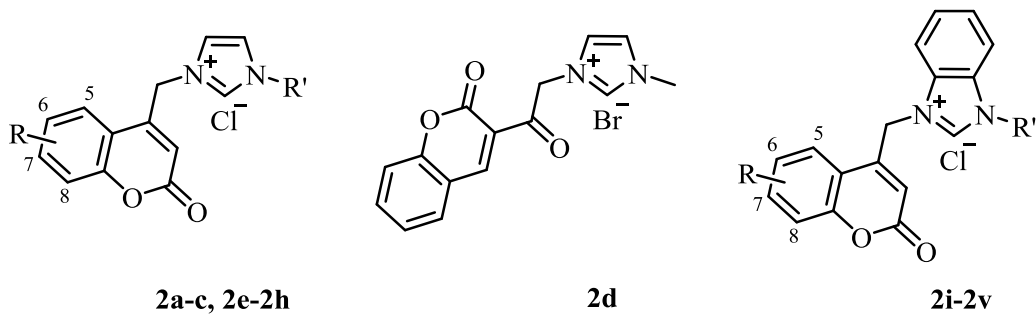
1e Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.1.5) incelendiğinde, karbonil karbonu 160.2 ppm'de sinyal vermektedir. Olefinik karbon atomlarından $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 116.2 ppm'de, $-\text{CH}=\text{C}-$ ise 150.9 ppm'de sinyal vermektedirler. Aromatik karbonlara ait sinyaller 156.0, 148.1, 119.9, 118.3, 118.0 ve 108.7 ppm'de gözlenmektedirler. Benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{OCH}_3$ karbonunun ait sinyal 56.3 ppm'de gözlenmektedir. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_2\text{Cl}$ grubuna ait karbon atomu 41.8 ppm'de sinyal vermektedir.

Sinyallerin eşleşmelerinden emin olmak için alınan HSQC spektrumu da yukarıdaki verilerin doğruluğunu onaylamaktadır. Spektrum incelendiğinde 6.69 ppm'de gözlenen olefinik hidrojenin 116.2 ppm'de bulunan karbon ile eşleştiği, 5.07 ppm'de gözlenen $-\text{CH}_2\text{Cl}$ hidrojenlerinin 41.8 ppm'de bulunan karbon ile eşleştiği, 3.85 ppm'de gözlenen $-\text{OCH}_3$ hidrojenlerinin ise 56.3 ppm'de bulunan karbon ile eşleştiği gözlenmektedir.

3.2 Kumarin grubu içeren imidazolyum ve benzimidazolyum tuzların sentezi ve karakterizasyonu (2a-v)

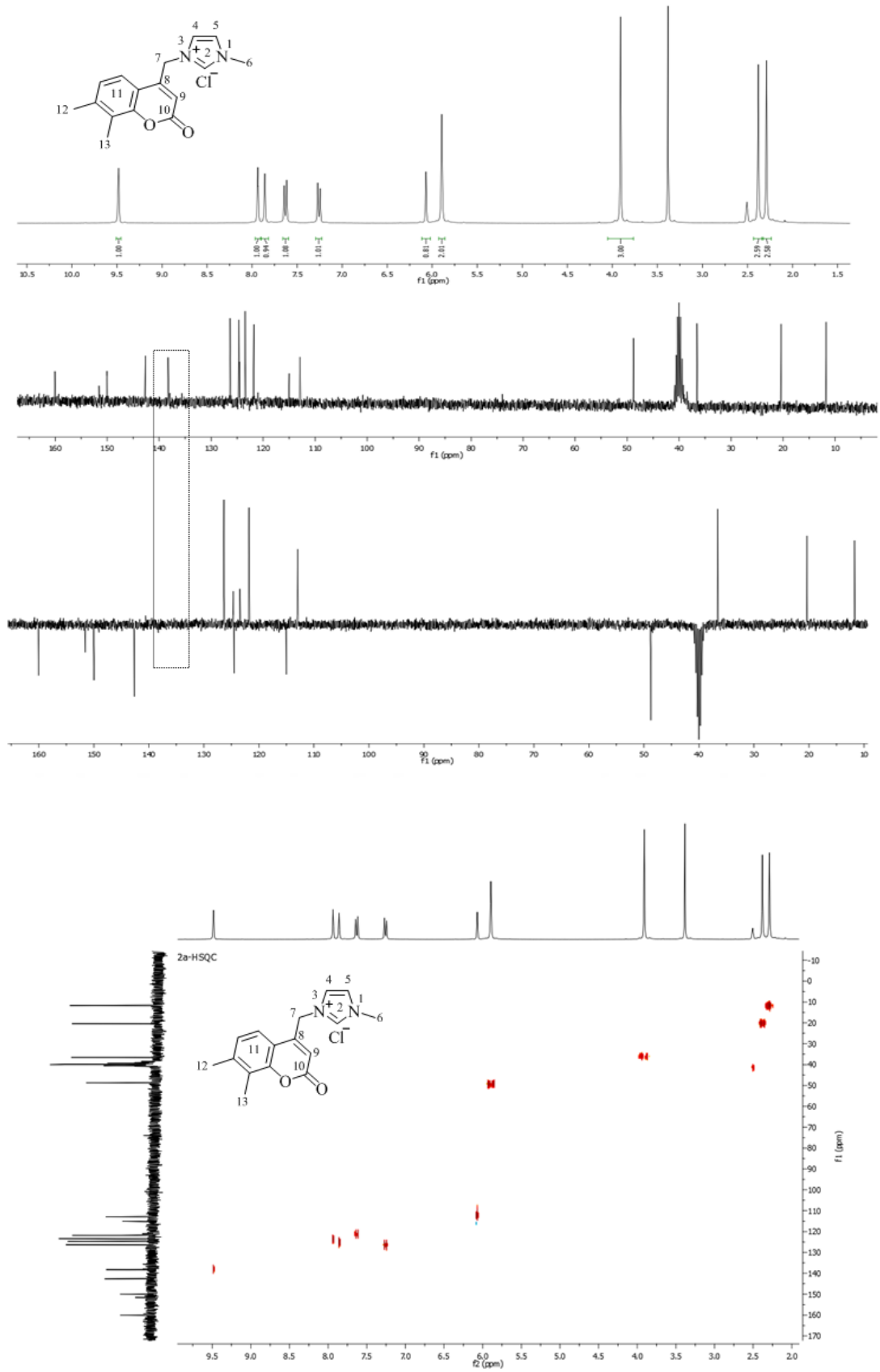
N-alkilimidazol bileşikleri ticari olarak temin edildi ve ^1H NMR ile kontrol edildikten sonra kullanıldı. *N*-alkilbenzimidazol bileşikleri ise literatüre göre sentezlendi [198]. **1a-e** Bileşikleri DMF içerisinde *N*-alkilimidazol ve *N*-alkilbenzimidazol bileşikleri ile etkileştirildi. Karışım DMF içerisinde ısıtılarak istenen ürünler elde edildi. 24 Saatin ardından çöken ürünler aseton ve dietil eter ile yıkandıktan sonra saf olarak elde edildi. Ürünlerin havaya karşı çok kararlı olduğu görüldü ve yıkama işlemi sonrasında % 40-89 verim aralığında elde edildi.

Elde edilen tüm imidazolyum ve benzimidazolyum tuzları **Şema 3.3**'de verilmiştir. Bu bileşiklere ait ^1H NMR, ^{13}C NMR veya ^{13}C APT ve bazıları için HSQC spektrumları **Şekil 3.6-Şekil 3.26**'da verilmiştir. Bu spektrumların analizi ile elde edilen ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri **Çizelge 3.6-Çizelge 3.26**'de verilmiştir.



Bileşik no	R	R'
2a	7,8-(CH ₃) ₂	-CH ₃
2b	6,8-(CH ₃) ₂	-CH ₃
2c	6-OCH ₃	-CH ₃
2e	7,8-(CH ₃) ₂	-CH=CH ₂
2f	7,8-(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
2g	6,8-(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
2h	7,8-(CH ₃) ₂	-CH ₂ C ₆ H ₅
2i	6,8-(CH ₃) ₂	-CH ₃
2j	7,8-(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH=CH ₂
2k	6,8-(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH=CH ₂
2l	7,8-(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
2m	6,8-(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
2n	6,7-(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
2o	5,7-(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃
2p	7,8-(CH ₃) ₂	-CH ₂ C ₆ H ₅
2r	6,8-(CH ₃) ₂	-CH ₂ C ₆ H ₅
2s	7,8-(CH ₃) ₂	-CH ₂ C ₆ H ₄ -(4-CH ₃)
2t	6,7-(CH ₃) ₂	-CH ₂ C ₆ H ₄ -(4-CH ₃)
2u	6,8-(CH ₃) ₂	-CH ₂ C ₆ H ₂ -(3,4,5-(OCH ₃) ₃)
2v	6,8-(CH ₃) ₂	-CH ₂ C ₁₀ H ₇ -2-il

Şema 3.3 Kumarin grubu içeren tüm imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının yapıları.



Şekil 3.6 2a Bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (300 MHz), ^{13}C NMR (75 MHz), ^{13}C APT (75 MHz) ve HSQC spektrumları.

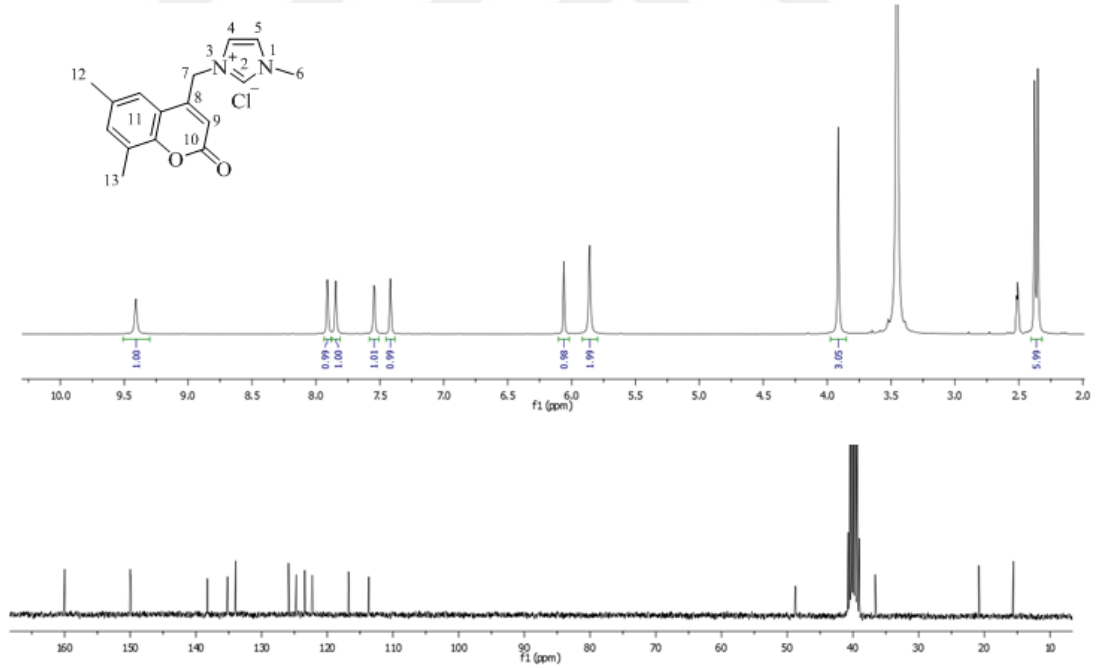
Çizelge 3.6 **2a** Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	9.48 (s, 1H)	138.3	-
4,5	7.94 (m, 1H), 7.86 (m, 1H)	124.7, 123.5	-
6	3.91 (s, 3H)	36.6	-
7	5.89 (s, 2H)	48.8	-
8	-	150.0	-
9	6.07 (s, 1H)	112.9	-
10	-	160.0	-
11	7.63 (d, 1H), 7.25 (d, 1H)	126.3, 121.3, 151.6, 142.7, 124.5, 115.0	8.1, 8.1
12,13	2.38 (s, 3H), 2.29 (s, 3H)	20.4, 11.7	-

2a Bileşiğinin ^1H NMR (Şekil 3.6) spektrumu incelendiğinde, asidik -NCHN- hidrojeninin 9.48 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait olefinik hidrojenler ise 7.94 ve 7.86 ppm'de iki multipler olarak sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkasına ait iki hidrojen ise 7.63 ve 7.25 ppm'de dublet olarak gözlenmekte olup eşleşme sabitleri $J = 8.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin halkasında bulunan olefinik -CH=C- hidrojeni 6.07 ppm'de gözlenmektedir. Bu değer **1a** bileşiğinde 6.60 ppm olarak gözlenmektedir. Yüksek alana doğru bu kaymanın nedeninin klorür anyonu ile etkileşimi olduğu düşünülmektedir. Sentezlenen imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının DMSO ve DMF hariç diğer organik çözücülerde çözünürlüklerinin çok düşük olmasının nedeninin de bu molekül içi etkileşimler olduğu düşünülmektedir. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 5.89 ppm'de 2H değerinde singlet olarak sinyal vermektedirler. 1-Konumunda imidazole bağlı -CH₃ grubuna ait hidrojenler 3.91 ppm'de 3H değerinde singlet olarak sinyal vermektedirler. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri ise 2.38 ve 2.29 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedirler.

2a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu, ^1H NMR ve HSQC spektrumları (Şekil 3.6) ile birlikte analiz edildiğinde karbonil karbonunun 160.0 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir. 1-Konumunda imidazole bağlı olan -CH₃ karbonu 36.6 ppm'de

gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonlarının 20.4 ve 11.7 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait olan iki olefinik karbon 124.7 ve 123.5 ppm'de sinyal vermektedirler. 2-Konumunda bulunan $-\text{NCHN}-$ karbonu ise 138.3 ppm'de görölmektedir. Bu sinyal ^{13}C APT spektrumunda gözlenmezken ^{13}C NMR ve HSQC spektrumlarında gözlenebilmektedir. Bunun nedeni bu karbon atomunun sekonder ve tersiyer karbon karakterlerinin arasında bir karakterde olmasıdır. HSQC spektrumunda bu sinyal 9.48 ppm'de bulunan asidik $-\text{NCHN}-$ hidrojeni ile eşleşmektedir. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_2-$ kumarin karbonuna ait sinyal 48.8 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin halkasında bulunan olefinik karbonlardan $-\text{CH}=\text{C}-$ karbon atomu 112.9 ppm'de gözlenmekte olup bu sinyal HSQC spektrumunda 6.07 ppm'de bulunan olefinik hidrojen ile eşleşmektedir. Diğer bir olefinik karbon olan $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu ise 150.0 ppm'de gözlenmektedir. Bunların yanında aromatik karbon atomları 151.6, 142.7, 126.3, 124.5, 121.3 ve 115.0 ppm'de gözlenmektedirler.



Şekil 3.7 2b Bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları.

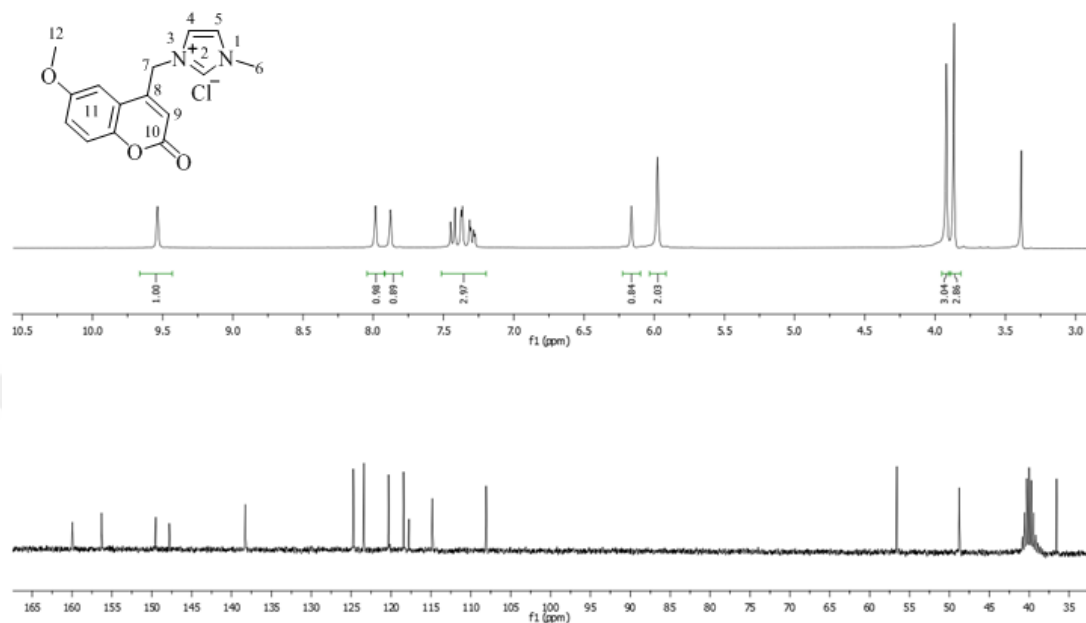
Çizelge 3.7 2b Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	9.41 (s, 1H)	138.3	-
4,5	7.91 (m, 1H), 7.85 (m, 1H)	124.7, 123.4	-
6	3.81 (s, 3H)	36.6	-
7	5.86 (s, 2H)	48.8	-
8	-	150.0	-
9	6.06 (s, 1H)	113.7	-
10	-	160.0	-
11	7.54 (s, 1H), 7.42 (s, 1H)	149.9, 135.2, 134.0, 125.9, 122.3, 116.8	-
12,13	2.38 (s, 3H), 2.29 (s, 3H)	20.8, 15.6	-

2b bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.7) incelendiğinde, asidik -NCHN- hidrojeninin 9.41 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazol halkasında bulunan olefinik hidrojenler 7.91 ve 7.85 ppm'de iki farklı multiplet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkasına ait iki aromatik hidrojen 7.54 ve 7.42 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 6.06 ppm'de gözlenmektedir. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 5.86 ppm'de 2H değerinde singlet olarak sinyal vermektedirler. 1-Konumunda imidazole bağlı -CH₃ hidrojenleri 3.91 ppm'de 3H değerinde singlet olarak gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.38 ve 2.29 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

2b bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.7) incelendiğinde, karbonil grubunun karbon atomuna ait sinyal 160.0 ppm'de gözlenmektedir. 2-Konumunda bulunan -NCHN- karbon atomu 138.3 ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait olefinik karbon atomları 124.7 ve 123.4 ppm'de gözlenirken kumarin halkasında bulunan olefinik karbonlardan -CH=C- 113.7 ppm'de -CH=C- karbonu ise 150.0 ppm'de gözlenmektedir. Diğer aromatik karbon atomları 149.9, 135.2, 134.0, 125.9, 122.3 ve 116.8 ppm'de gözlenmektedirler. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan -CH₂-kumarin karbonu 48.8 ppm'de sinyal vermektedir. 1-Konumunda bulunan -CH₃

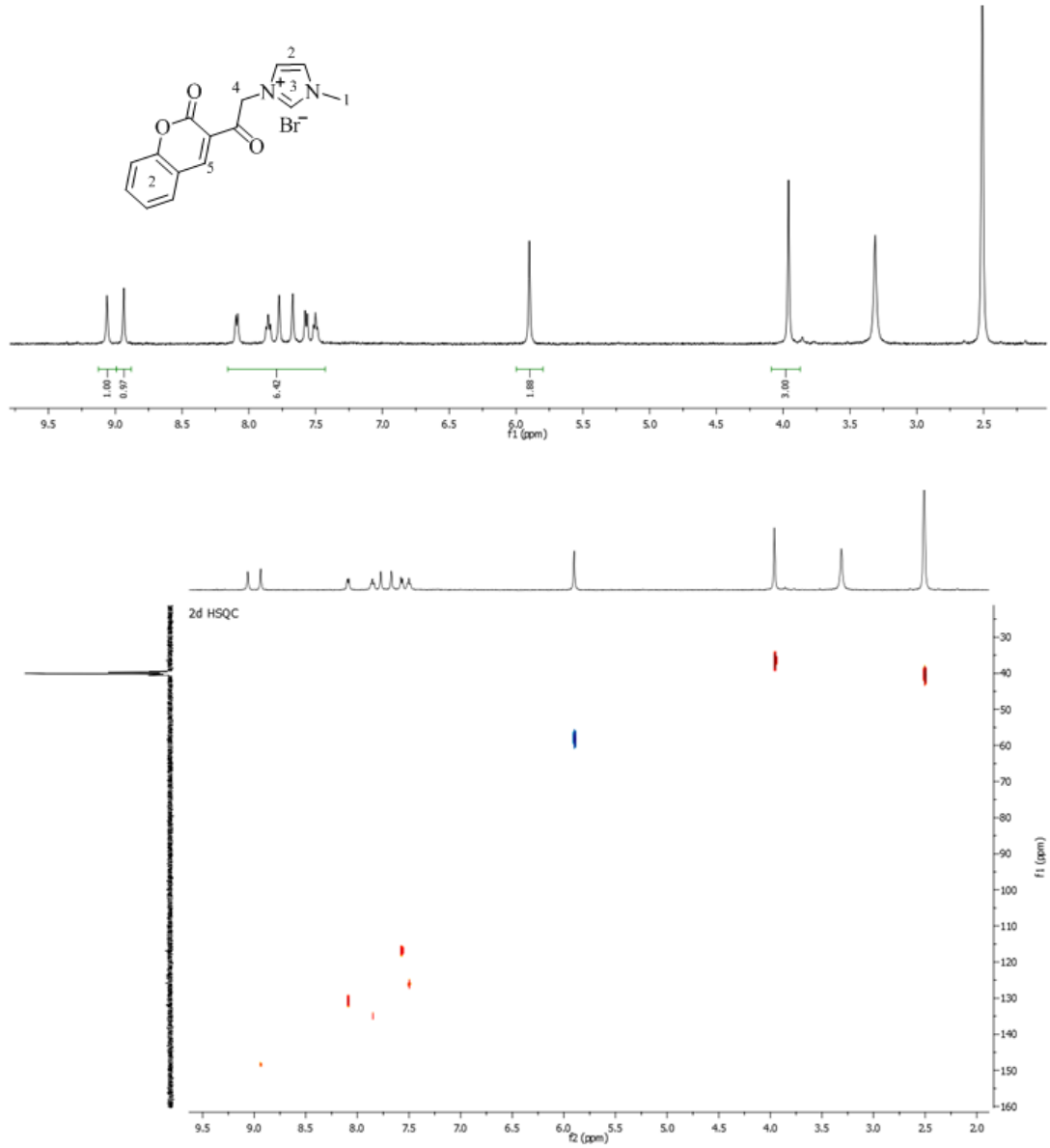
karbonu 36.6 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde sübstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları 20.8 ve 15.6 ppm'de gözlenmektedirler.



Şekil 3.8 2c Bileşiğın DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (300 MHz) ve ¹³C NMR (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.8 2c Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	9.54 (s, 1H)	138.3	-
4,5	7.98 (m, 1H), 7.88 (m, 1H)	124.7, 123.4	-
6	3.92 (s, 3H)	36.6	-
7	5.98 (s, 2H)	48.8	-
8	-	149.5	-
9	6.16 (s, 1H)	114.8	-
10	-	160.0	-
11	7.46-7.26 (m, 3H)	156.3, 147.8, 120.3, 118.4, 117.7, 108.1	-
12	3.87 (s, 3H)	56.6	-



Şekil 3.9 2d Bileşiğın DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (500 MHz) ve HSQC spektrumları.

Çizelge 3.9 2d Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

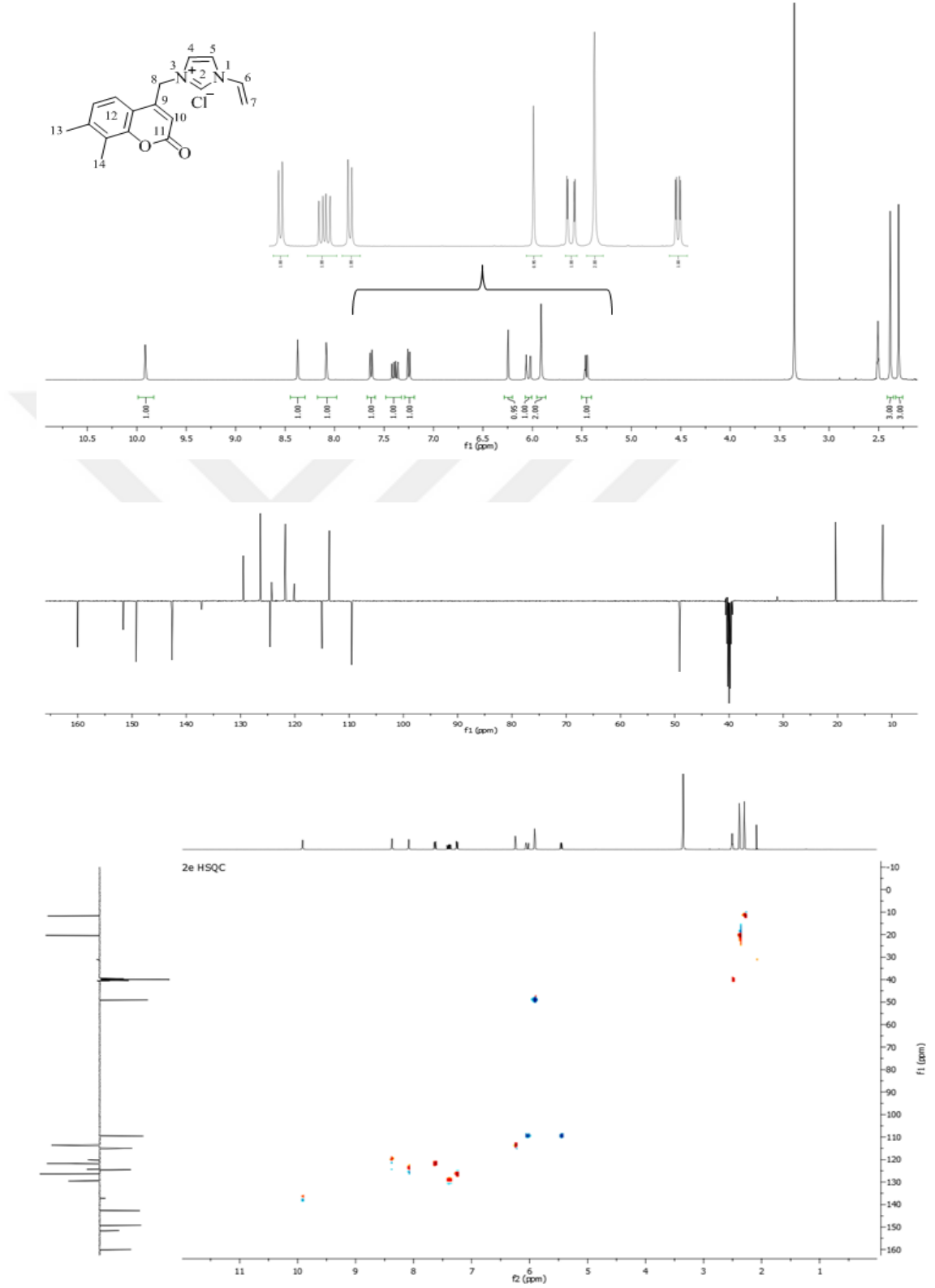
Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	9.06 (s, 1H)	136.3	-
4, 5, 9	8.10-7.49 (m, 6H)	135.1, 130.9, 126.2, 116.9	-
6	3.96 (s, 3H)	36.6	-
7	5.90 (s, 2H)	57.9	-
8	8.94 (s, 1H)	148.4	-

2c Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.8) incelendiğinde, asidik -NCHN- hidrojeninin 9.54 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait olefinik hidrojenler 7.98 ve 7.88 ppm'de iki multipler olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde bulunan üç hidrojen 7.46-7.26 ppm aralığında 3H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. Kumarin grubunda bulunan olefinik -CH=C- hidrojeni 6.16 ppm'de gözlenmektedir. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 5.98 ppm'de 2H değerinde singlet olarak gözlenmektedir. 1-Konumunda bulunan -CH₃ hidrojenleri 3.92 ppm'de singlet olarak gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -OCH₃ hidrojenleri 3.87 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

2c Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.8) incelendiğinde, karbonil grubuna ait karbon atomunun 160.0 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. Kumarin halkasında bulunan olefinik karbonlardan -CH=C- karbonu 114.8 ppm'de gözlenirken -CH=C- karbonu 149.5 ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasında bulunan olefinik karbon atomları 124.7, 123.4 ppm'de gözlenmektedirler. 2-Konumunda bulunan -NCHN- karbonu 138.3 ppm'de gözlenmektedir. Bu sinyal **2a** bileşiğinde olduğu gibi ^{13}C APT spektrumunda gözlenmemiştir ve **2c** bileşiğine ait ^{13}C APT spektrumu burada verilmemiştir. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan -CH₂-kumarin karbonu 48.8 ppm'de sinyal vermiştir. 1-Konumunda bulunan -CH₃ karbonu 36.6 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -OCH₃ karbonu 56.6 ppm'de gözlenmektedir.

2d Bileşiğinin çözünme problemi nedeni ile sadece ^1H NMR ve HSQC spektrumları ölçülebilmıştır. ^{13}C NMR ölçümü yüksek sıcaklıklarda denense dahi ölçülememiştir. ^1H NMR ve HSQC spektrumları (Şekil 3.9) birlikte analiz edildiğinde, 1-konumunda bulunan -CH₃ hidrojenleri 3.96 ppm'de gözlenirken karbon atomu ise 36.6 ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait iki olefinik hidrojen ve benzen halkasındaki aromatik hidrojenler 8.10-7.49 ppm'de 6H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. Bu hidrojenlere ait sadece 135.1, 130.9, 126.2 ve 116.9 ppm olmak üzere dört karbon atomuna ait sinyal gözlenebildi. 4-Konumundaki -CH₂-kumarin hidrojenleri 5.90 ppm'de gözlenirken karbon atomu 57.9 ppm'de gözlemlendi. Asidik -NCHN- hidrojeni 9.06 ppm'de gözlenirken karbon atomu 136.3 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin halkasındaki olefinik hidrojen atomu 8.94 ppm'de gözlenirken bu hidrojene ait karbon atomu 148.4 ppm'de

gözlendi. 2 ve 7 konumunda bulunan hidrojenlerin sinyalleri bu hidrojenlerin asitlik oranlarının birbirine oldukça yakın olduğunu göstermektedir.



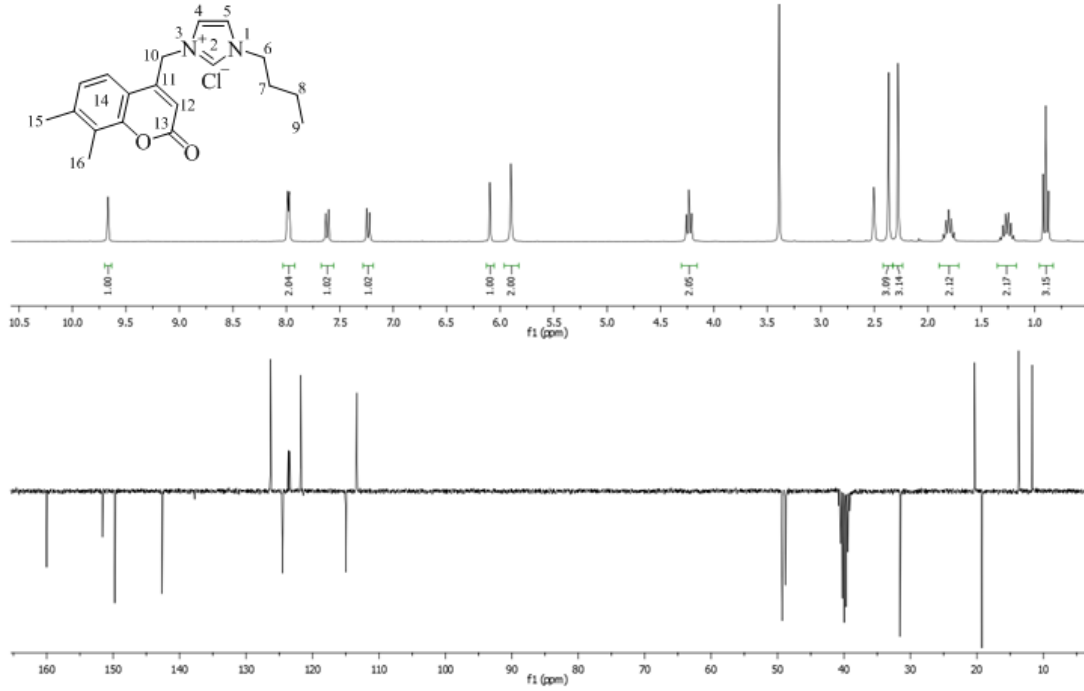
Şekil 3.10 **2e** Bileşiğın DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (400 MHz), ^{13}C APT (100 MHz) ve HSQC spektrumları.

Çizelge 3.10 2e Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	9.91 (s, 1H)	137.2	-
4,5	8.37 (s, 1H), 8.08 (s, 1H)	124.3, 120.1	-
6	7.39 (dd, 1H)	129.5	15.6, 8.6
7	6.04 (dd, 1H, trans), 5.45 (dd, 1H, cis)	109.5	15.6, 2.4 8.6, 2.4
8	5.91 (s, 2H)	49.1	-
9	-	149.2	-
10	6.25 (s, 1H)	113.7	-
11	-	160.0	-
12	7.63 (d, 1H), 7.25 (d, 1H)	151.6, 142.6, 126.3, 124.5, 121.8, 115.0	8.1, 8.1
13, 14	2.38 (s, 3H), 2.30 (s, 3H)	20.4, 11.6	-

2e Bileşiğinin ^1H NMR, ^{13}C NMR ve HSQC spektrumları (Şekil 3.10) birlikte analiz edildiğinde, asidik -NCHN- hidrojeninin 9.91 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenirken bağlı olduğu karbon atomu 137.2 ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait olan olefinik hidrojenler 8.37 ve 8.08 ppm'de iki singlet olarak gözlenirken olefinik karbon atomlarının 124.3 ve 120.1 ppm'de sinyal verdikleri gözlenmektedir. Aromatik hidrojenler 7.63 ve 7.25 ppm'de dublet şeklinde sinyaller verirken eşleşme sabitleri $J = 8.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. Benzen halkasına ait karbon atomları 151.6, 142.6, 126.3, 124.5, 121.8 ve 115.0 ppm'de gözlenmektedirler. Kumarin halkasına ait olan olefinik -CH=C- hidrojeni 6.25 ppm'de singlet olarak sinyal vermekte olup, ait olduğu karbon atomu 113.7 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin halkasının diğer olefinik karbon atomu 149.2 ppm'de görülmektedir. Benzen halkası üzerinde süstitüe olan -CH₃ grubunun hidrojenleri 2.38 ve 2.30 ppm'de altı hidrojen değerinde gözlenirken bu gruba ait karbon atomları 20.4 ve 11.6 ppm'de gözlenmektedir. Vinil grubuna ait 2 numaralı -CH=CH₂ hidrojeni 7.39 ppm'de dubletin dubleti (dd) şeklinde gözlenmiş ve $J = 15.6$ ve 8.6 Hz değerinde iki eşleşme sabiti olduğu görülmüştür. 1-Konumunda bulunan hidrojenlerden trans hidrojen 6.04 ppm'de dd, cis hidrojen ise 5.45 ppm'de dd olarak

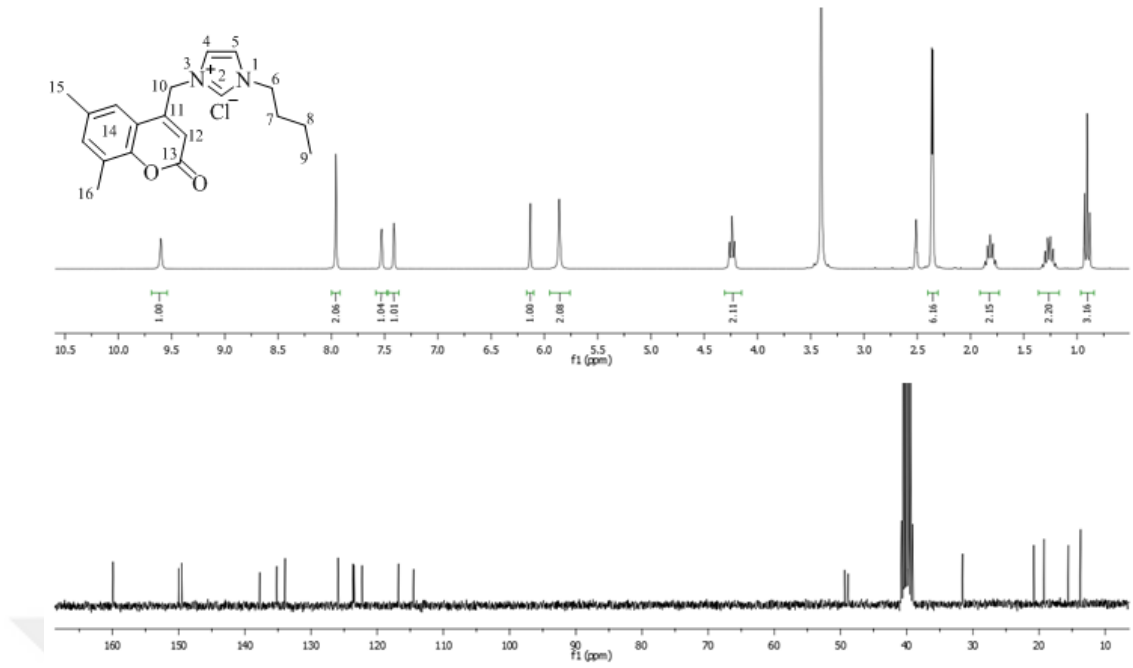
gözlenmektedir. Bu iki hidrojenin birbirleri ile eşleşme sabiti $J = 2.4$ Hz olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.11 2f Bileşiğın DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (300 MHz) ve ¹³C APT (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.11 2f Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

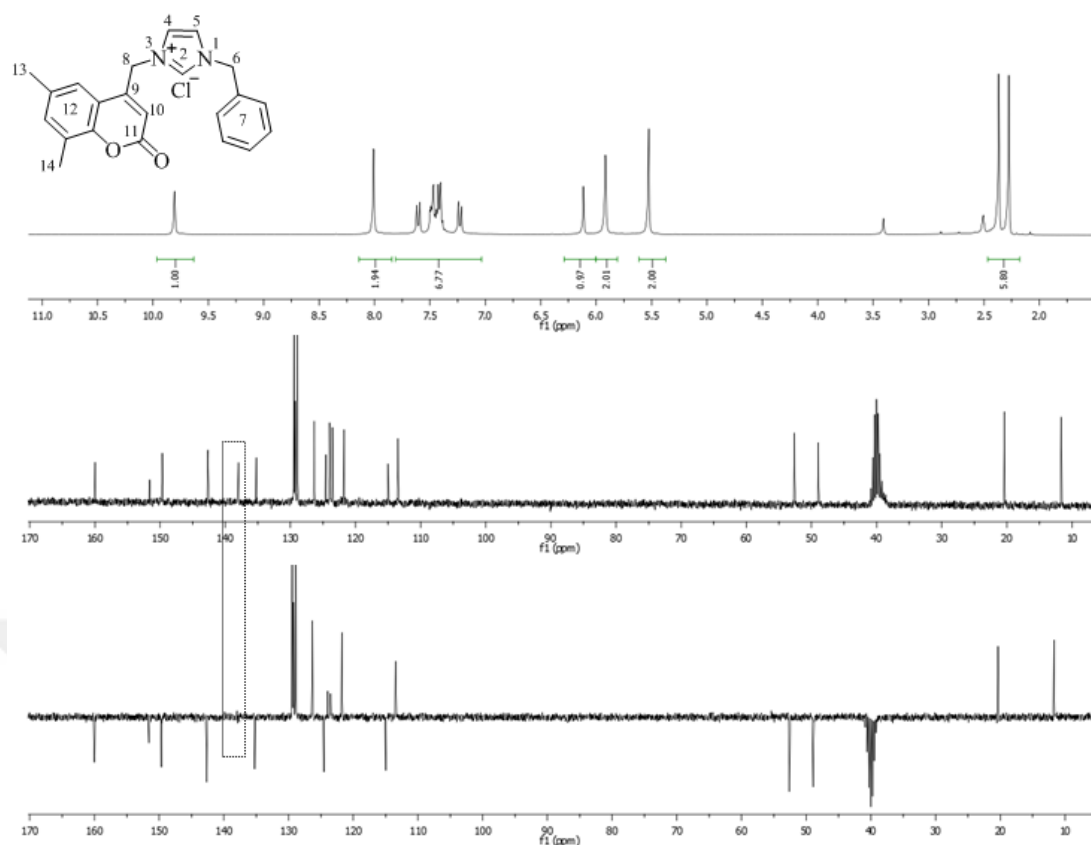
Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	9.67 (s, 1H)	137.7	-
4,5	7.98 (m, 2H)	123.6, 123.4	-
6	4.23 (t, 2H)	49.3	7.2
7	1.81 (quin, 2H)	31.6	7.3
8	1.26 (sex, 2H)	19.3	7.5
9	0.90 (t, 3H)	13.7	7.3
10	5.90 (s, 2H)	48.8	-
11	-	149.7	-
12	6.10 (s, 1H)	113.3	-
13	-	160.0	-
14	7.63 (d, 1H), 7.24 (d, 1H)	151.6, 142.6, 126.3, 124.5, 121.8, 115.0	8.1, 8.1
15, 16	2.37 (s, 3H), 2.28 (s, 3H)	20.4, 11.7	-



Şekil 3.12 2g Bileşiğın DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (300 MHz) ve ¹³C NMR (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.12 2g Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	9.60 (s, 1H)	137.7	-
4,5	7.96 (m, 2H)	123.6, 123.5	-
6	4.24 (t, 2H)	49.4	7.1
7	1.81 (quin, 2H)	31.6	7.3
8	1.26 (sex, 2H)	19.3	7.5
9	0.91 (t, 3H)	13.8	7.3
10	5.86 (s, 2H)	48.9	-
11	-	149.5	-
12	6.13 (s, 1H)	114.5	-
13	-	159.9	-
14	7.63 (d, 1H), 7.24 (d, 1H)	150.0, 135.2, 133.9, 125.9, 122.3, 116.8	8.1, 8.1
15, 16	2.37 (s, 3H), 2.28 (s, 3H)	20.8, 15.6	-



Şekil 3.13 2h Bileşiğın DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (300 MHz), ¹³C NMR (75 MHz) ve ¹³C APT (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.13 2h Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	9.81 (s, 1H)	138.0	-
4,5	8.01 (m, 2H)	124.0, 123.5	-
6	5.53 (2, 2H)	52.6	-
7,12	7.62-7.21 (m, 7H)	151.6, 142.6, 135.2, 129.4, 129.2, 128.9, 126.3, 124.6, 121.8, 115.0	-
8	5.92 (s, 2H)	49.0	-
9	-	149.7	-
10	6.11 (s, 1H)	113.5	-
11	-	160.0	-
12, 13	2.37 (s, 3H), 2.28 (s, 3H)	20.4, 11.7	-

2f Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.11) incelendiğinde, asidik -NCHN- hidrojeninin 9.67 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait olefinik hidrojenler 7.98 ppm'de 2H değerinde multiplet olarak gözlenmektedir. Aromatik hidrojenler 7.63 ve 7.24 ppm'de iki dublet olarak gözlenmekte olup eşleşme sabitleri $J = 8.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 6.10 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan -CH₂-kumarin hidrojeni 5.90 ppm'de 2H değerinde singlet olarak gözlenmektedir. *n*-Bütil grubuna ait 6 numaralı hidrojenler 4.23 ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), 7 numaralı hidrojenler 1.81 ppm'de quintet ($J = 7.3$ Hz), 8 numaralı hidrojenler 1.26 ppm'de sextet ($J = 7.5$ Hz) ve 9 numaralı hidrojenler 0.90 ppm'de triplet olarak ($J = 7.3$ Hz) olarak gözlenmektedirler. Benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri ise 2.37 ve 2.28 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak sinyal vermektedir.

2f Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.11) incelendiğinde, karbonil karbonuna ait karbon atomu 160.0 ppm'de gözlenmektedir. 2-Konumunda bulunan -NCHN- karbon atomu ise 137.7 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin halkasında bulunan olefinik karbon atomlarından -CH=C- karbon atomu 113.3 ppm'de gözlenirken -CH=C- karbon atomu ise 149.7 ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait olefinik karbon atomları 123.6 ve 123.4 ppm'de gözlenmektedirler. Aromatik karbon atomları 151.6, 142.6, 126.3, 124.5, 121.8 ve 115.0 ppm'de gözlenmektedirler. 4-Konumunda süstitüe olarak bulunan -CH₂-kumarin karbon atomu 48.8 ppm'de gözlenmektedir. *n*-Bütil grubuna ait 6 numaralı karbon 49.3 ppm, 7 numaralı karbon 31.6 ppm, 8 numaralı karbon 19.3 ppm ve 9 numaralı karbon ise 13.7 ppm'de gözlenmektedirler. Benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları ise 20.4 ve 11.7 ppm'de sinyal vermektedirler.

2g Bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.12) incelendiğinde, asidik -NCHN- hidrojeni 9.60 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. İmidazol halkasına ait olefinik hidrojenler 7.94 ppm'de 2H değerinde multiplet olarak gözlenmektedirler. Benzen halkası üzerinde bulunan aromatik hidrojenler 7.53 ve 7.41 ppm'de iki singlet olarak sinyal vermektedirler. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 6.13 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 5.86 ppm'de 2H değerinde singlet olarak gözlenmektedirler. *n*-Bütil grubuna ait 6 numaralı hidrojenler 4.24 ppm'de triplet (J

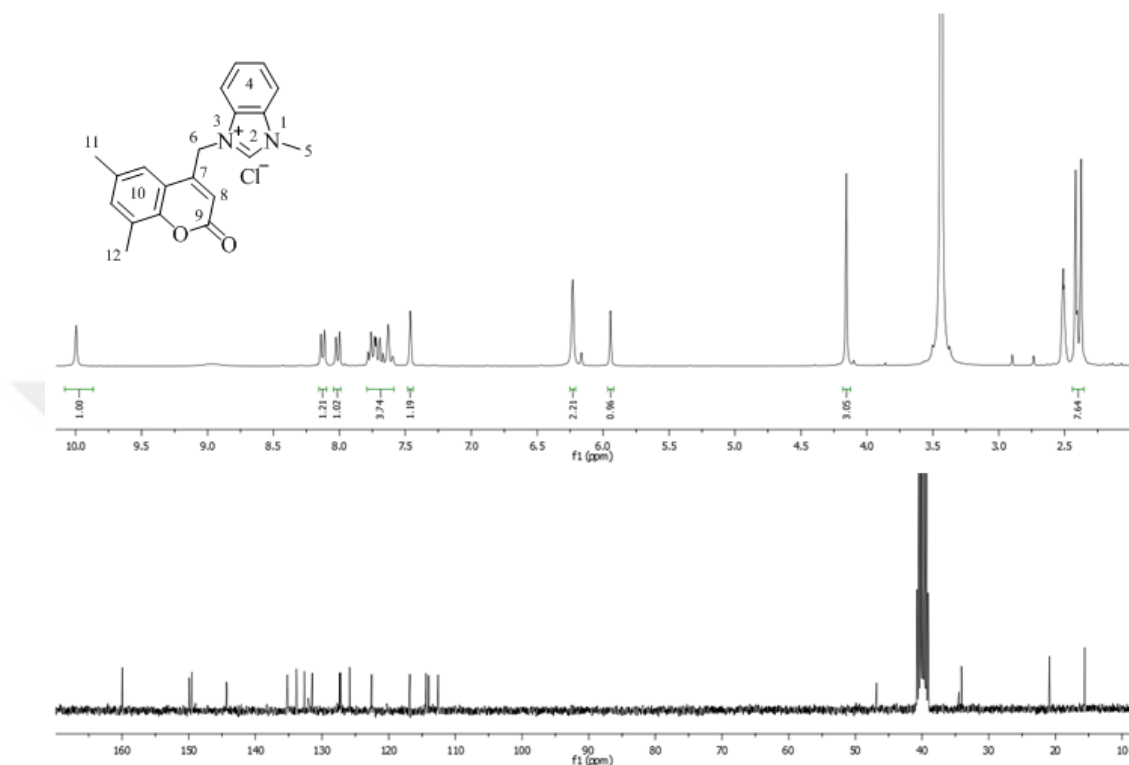
= 7.1 Hz), 7 numaralı hidrojenler 1.81 ppm'de quintet ($J = 7.3$ Hz), 8 numaralı hidrojenler 1.26 ppm'de sextet ($J = 7.5$ Hz) ve 8 numaralı hidrojenler triplet olarak ($J = 7.3$ Hz) olarak sinyal vermektedirler. Kumarinin benzen halkası üzerinde sübstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri ise 2.37 ve 2.35 ppm'de 3H değerinde singlet olarak sinyal vermektedirler.

2g Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.12) incelendiğinde, karbonil grubuna ait karbon atomu 159.9 ppm'de gözlenmektedir. 2-Konumunda bulunan -NCHN- karbon atomu 137.7 ppm'de gözlenmiştir. İmidazol halkasına ait olefinik karbon atomları 123.6 ve 123.5 ppm'de gözlenmektedirler. Aromatik karbon atomları 150.0, 135.2, 133.9, 125.9, 122.3 ve 116.8 ppm'de gözlenmektedirler. Kumarin halkasında bulunan olefinik karbonlardan $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 114.5 ppm'de $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu ise 149.5 ppm'de gözlenmektedir. 4-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ kumarin karbon atomu 48.9 ppm'de gözlenmektedir. *n*-Bütil grubuna ait 6 numaralı karbon 49.4 ppm, 7 numaralı karbon 31.6 ppm, 8 numaralı karbon 19.3 ve 9 numaralı karbon ise 13.8 ppm'de sinyal vermektedir. Benzen halkası üzerinde sübstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları ise 20.8 ve 15.6 ppm'de sinyal vermektedir.

2h Bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.13) incelendiğinde, asidik -NCHN- hidrojeninin 9.81 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği görülmektedir. İmidazol halkasına ait olefinik hidrojenler 8.01 ppm'de 2H değerinde multiplet olarak sinyal vermektedirler. Aromatik hidrojenler 7.62-7.21 ppm'de 7H değerinde multiplet olarak gözlenmektedirler. Kumarin halkasına ait olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 6.11 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 6-Konumunda bulunan benzilik $-\text{CH}_2-$ hidrojenleri 5.53 ppm'de 2H değerinde gözlenirken 8 konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ kumarin hidrojenleri 5.92 ppm'de 2H değerinde singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde sübstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri ise 2.37 ve 2.28 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

2h Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.13) incelendiğinde, karbonil grubuna ait karbon atomunun 160.0 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Konumunda bulunan -NCHN- karbon atomu 138.0 ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait olefinik karbon atomları 124.0 ve 123.5 ppm'de sinyal vermektedirler. Kumarin grubuna ait olefinik karbonlardan $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 113.5 ppm'de gözlenirken $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu ise 149.7 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik

karbon atomları 151.6, 142.6, 135.2, 129.4, 129.2, 128.9, 126.3, 124.6, 121.8, 115.0 ppm'de gözlenmektedirler. Benzilik -CH₂- karbonu 52.6 ppm'de, -CH₂-kumarin karbonu 49.0 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları ise 20.4 ve 11.7 ppm'de gözlenmektedirler.



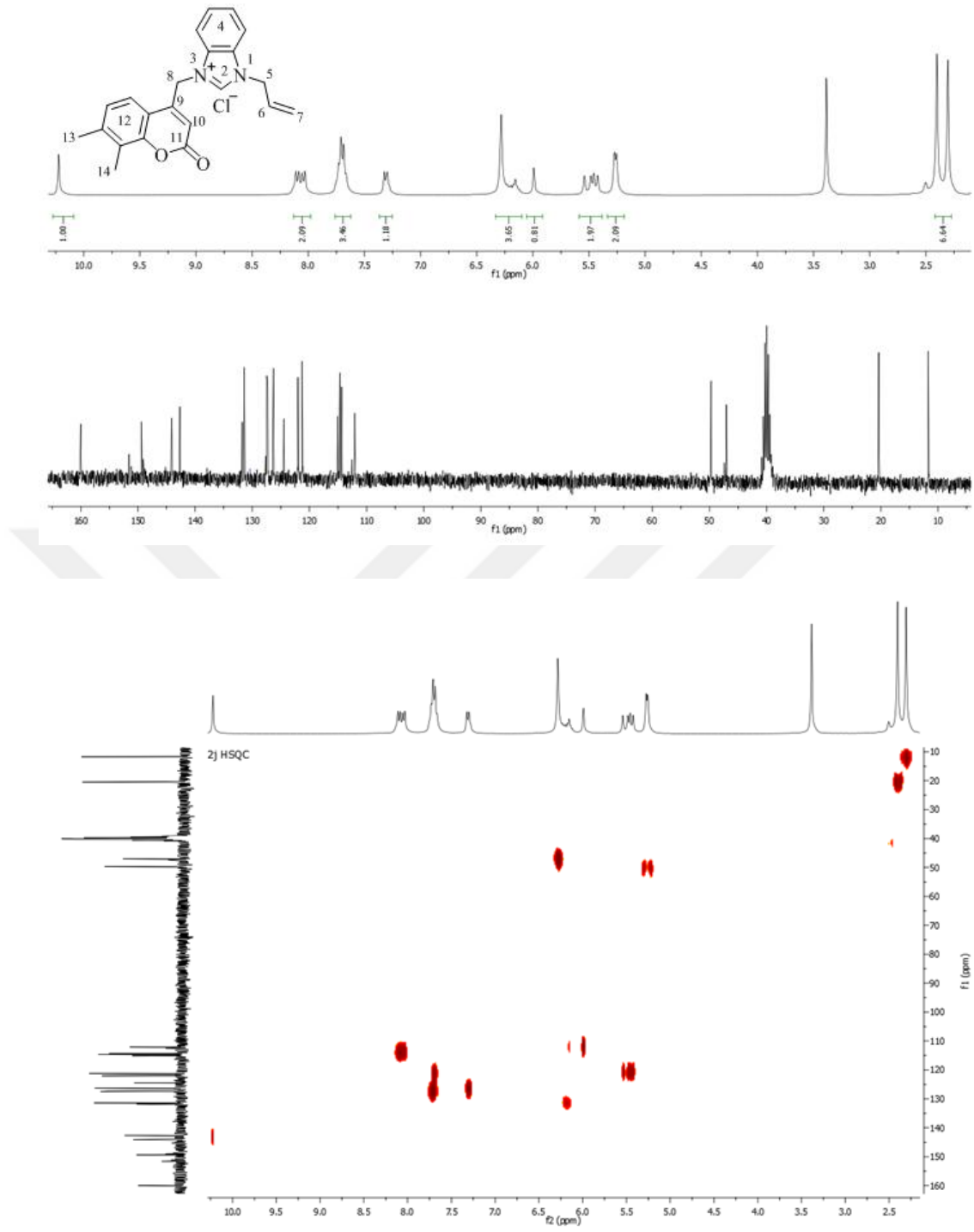
Şekil 3.14 2i Bileşiğin DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (300 MHz) ve ¹³C NMR (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.14 2i Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	10.00 (s, 1H)	144.3	-
4,10	8.14-7.46 (m, 6H)	149.9, 136.2, 133.8, 133.6, 131.5, 127.4, 127.2, 125.8, 122.6, 116.8, 114.4, 114.0	-
5	4.16 (s, 3H)	34.1	-
6	6.23 (s, 2H)	46.8	-
7	-	149.5	-
8	5.94 (s, 1H)	112.6	-
9	-	160.0	-
11, 12	2.42 (s, 3H), 2.38 (s, 3H)	20.9, 15.6	-

2i bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.14) incelendiğinde, 2-konumunda bulunan asidik $-\text{NCHN}-$ hidrojeni 10.00 ppm'de gözlenmektedir. Bu değerin imidazolyum tuzlarına göre daha düşük alana kaydığı gözlenmiştir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 8.14-7.46 ppm aralığında 6H değerinde multiplet olarak gözlenmektedir. *N*-süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 4.16 ppm'de 3H değerinde singlet olarak gözlenmektedir. 6-konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin hidrojenleri 6.23 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Bu değer de yine imidazolyum tuzlarına göre daha düşük alanda gözlenmektedir. Kumarin grubunda bulunan olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 5.94 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Kumarin grubunun benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.42 ve 2.38 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

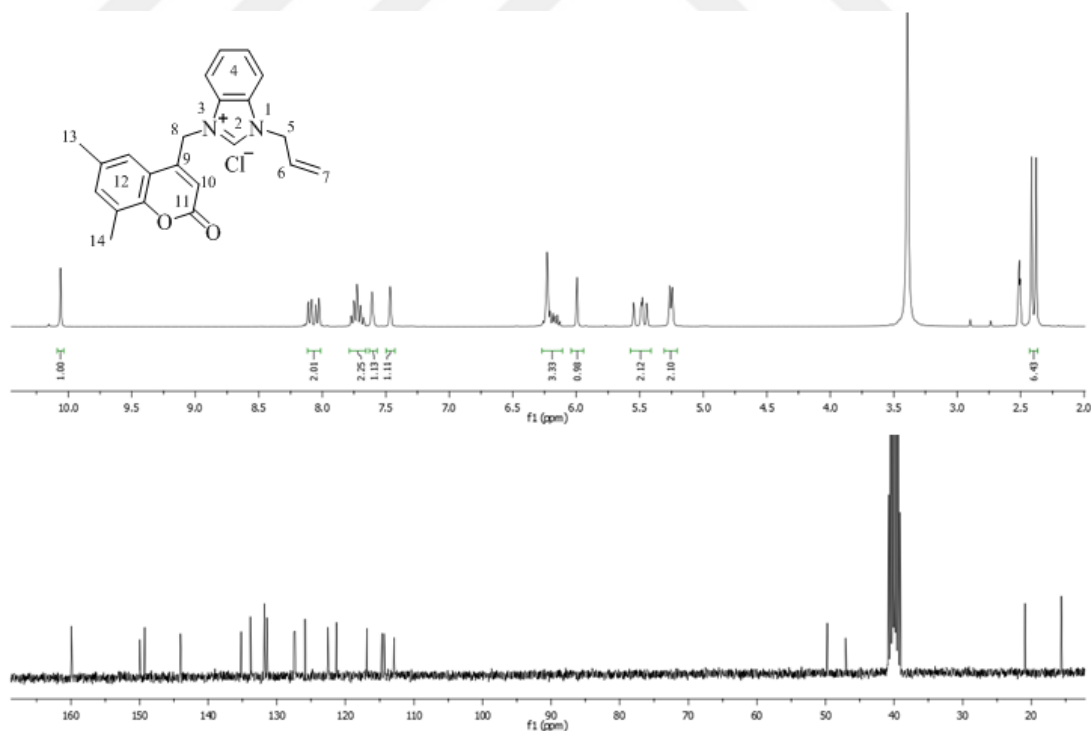
2i Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.14) incelendiğinde, karbonil grubuna ait karbon atomu 160.0 ppm'de gözlenmektedir. 2-Konumunda bulunan $-\text{NCHN}-$ karbon atomu 144.3 ppm'de gözlenmektedir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik karbon atomları 149.9, 136.2, 133.8, 133.6, 131.5, 127.4, 127.2, 125.8, 122.6, 116.8, 114.4 ve 114.0 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 112.6 ppm'de gözlenirken $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu ise 149.5 ppm'de gözlenmektedir. *N*-süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonu 34.1 ppm'de sinyal vermektedir. 6-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin karbonu 46.8 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbon atomları 20.9 ve 15.6 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.15 **2j** Bileşiğın DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (300 MHz), ^{13}C NMR (75 MHz) ve HSQC spektrumları.

Çizelge 3.15 2j bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	10.22 (s, 1H)	144.1	-
4,12	8.11-7.30 (m, 6H)	151.6, 142.7, 131.79, 131.76, 127.4, 127.3, 126.3, 124.5, 122.0, 115.1, 114.7, 114.4	-
5	5.26 (d, 2H)	49.7	5.1
6	6.19 (m, 1H)	131.4	-
7	5.48 (m, 2H)	121.3	-
8	6.28 (s, 2H)	47.9	-
9	-	149.4	-
10	5.99 (s, 1H)	112.1	-
11	-	160.0	-
13, 14	2.40 (s, 3H), 2.30 (s, 3H)	20.4, 11.7	-



Şekil 3.16 2k Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.16 2k Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	10.06 (s, 1H)	144.0	-
4,12	8.11-7.47 (m, 6H)	149.9, 136.2, 133.8, 131.81, 131.80, 127.5, 127.3, 125.9, 122.5, 116.9, 114.7, 114.3	-
5	5.25 (d, 2H)	49.8	5.5
6	6.19 (m, 1H)	131.4	-
7	5.49 (m, 2H)	121.3	-
8	6.28 (s, 2H)	47.0	-
9	-	149.3	-
10	5.99 (s, 1H)	112.9	-
11	-	159.9	-
13, 14	2.41 (s, 3H), 2.38 (s, 3H)	20.9, 15.6	-

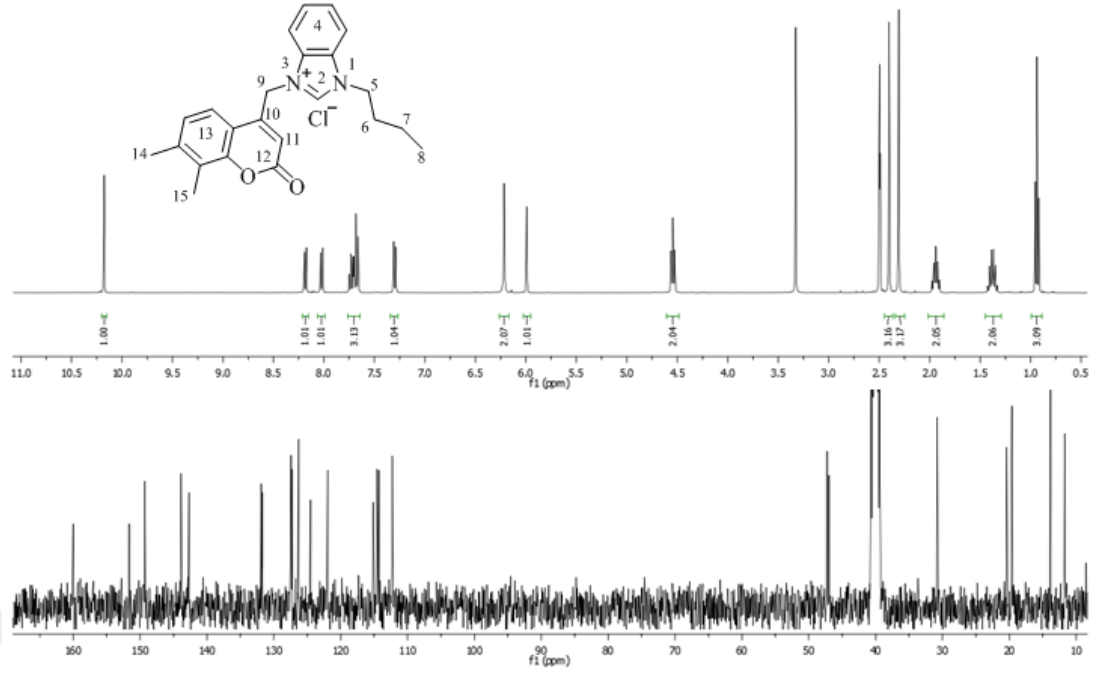
2j Bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.15) incelendiğinde, asidik -NCHN- hidrojeni 10.22 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 8.11-7.30 ppm aralığında multipler olarak 6H değerinde gözlenmektedir. N-süstitüe olarak bulunan allil grubuna ait $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojenleri 5.26 ppm'de dublet olarak gözlenmekte olup eşleşme sabiti $J = 5.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. Allil grubuna ait $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojeni 6.19 ppm'de 1H değerinde multipler olarak gözlenirken $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojenleri 5.48 ppm'de 2H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 8-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin hidrojenleri 6.28 ppm'de 2H değerinde singlet olarak gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 5.99 ppm singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.40 ve 2.30 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

2j Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.15) HSQC spektrumu ile birlikte analiz edildiğinde, karbonil karbonuna ait sinyal 160.0 ppm'de gözlenmektedir. 2-Konumunda bulunan -NCHN- karbonu 144.1 ppm'de gözlenmiştir. Benzimidazol ve

kumarinin benzen halkalarına ait aromatik karbon atomları 151.6, 142.7, 131.79, 131.76, 127.4, 127.3, 126.3, 124.5, 122.0, 115.1, 114.7 ve 114.4 ppm'de gözlenmektedirler. *N*-süstitüe olarak bulunan allil grubuna ait $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu 49.7 ppm'de gözlenmektedir. Allil grubunun $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu 131.4 ppm'de gözlenirken $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu 121.3 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 112.1 ppm'de gözlenirken $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 149.4 ppm'de gözlenmektedir. 8-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin karbon atomu 47.0 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları 20.4 ve 11.7 ppm'de gözlenmektedir.

2k Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.16) incelendiğinde, asidik $-\text{NCHN}-$ hidrojeni 10.06 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 8.11-7.47 ppm'de 6H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. *N*-süstitüe olarak bulunan allil grubuna ait $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojenleri 5.25 ppm'de dublet olarak gözlenmekte olup eşleşme sabiti $J = 5.5$ Hz olarak tespit edilmiştir. Allil grubuna ait $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojeni 6.19 ppm'de multipler olarak gözlenirken $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojenleri 5.49 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 8-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin hidrojenleri 6.23 ppm'de 2H değerinde singlet olarak sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 5.99 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.41 ve 2.38 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

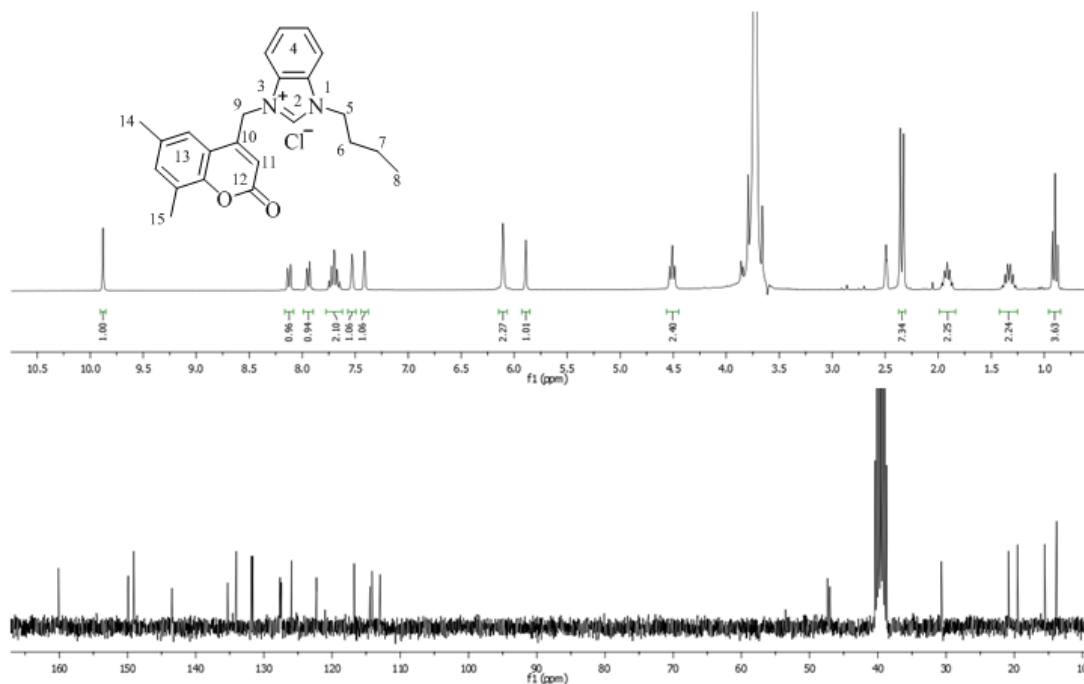
2k Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.16) incelendiğinde, karbonil karbonu 159.9 ppm'de gözlenmektedir. 2-Konumunda bulunan $-\text{NCHN}-$ karbonu 144.0 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik karbon atomları 149.9, 136.2, 133.8, 131.81, 131.80, 127.5, 127.3, 125.9, 122.5, 116.9, 114.7 ve 114.0 ppm'de sinyal vermektedirler. Allil grubuna ait $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu 49.8 ppm'de gözlenmektedir. Allil grubuna ait $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu 131.4 ppm'de $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu ise 121.3 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbonlardan $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 112.9 ppm'de $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu ise 149.3 ppm'de gözlenmektedir. 8-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin karbonu 47.0 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları ise 20.9 ve 15.6 ppm'de sinyal vermektedirler.



Şekil 3.17 2I Bileşiğın DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (400 MHz) ve ¹³C NMR (100 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.17 2I Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

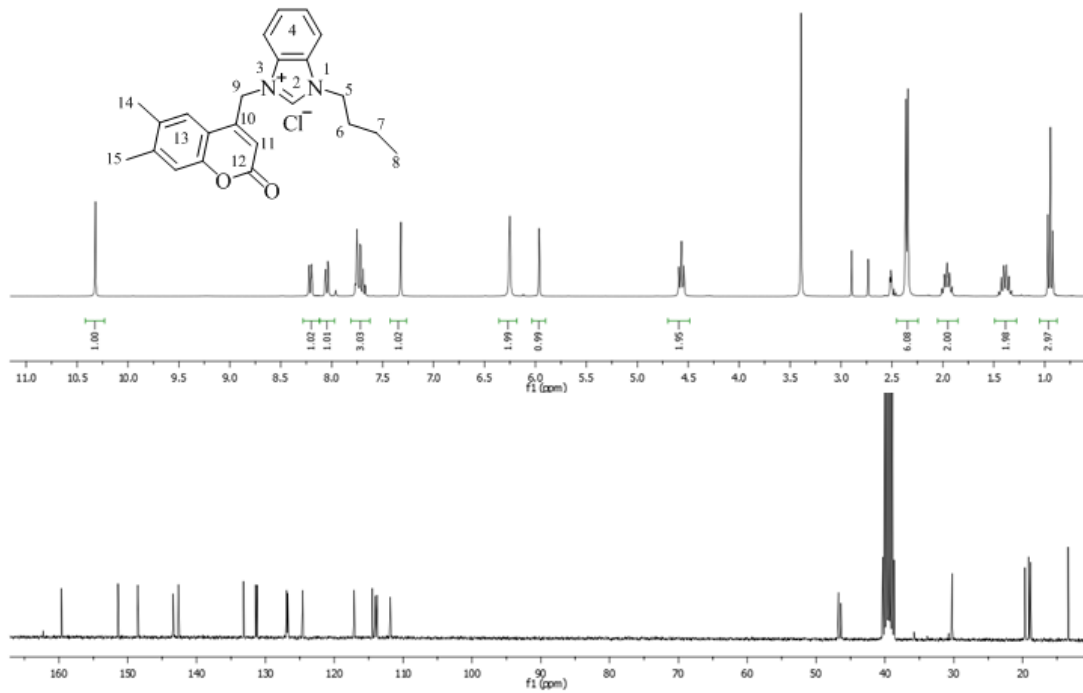
Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	10.18 (s, 1H)	143.9	-
4,13	8.19-7.29 (m, 6H)	151.6, 142.7, 131.9, 131.7, 127.4, 127.3, 126.3, 124.5, 121.9, 115.1, 114.5, 114.3	-
5	4.54 (t, 2H)	47.3	7.3
6	1.94 (quin, 2H)	30.8	7.4
7	1.38 (sex, 2H)	19.6	7.5
8	0.94 (t, 3H)	13.9	7.5
9	6.21 (s, 2H)	47.0	-
10	-	149.3	-
11	5.99 (s, 1H)	112.3	-
12	-	160.0	-
14, 15	2.40 (s, 3H), 2.31 (s, 3H)	20.4, 11.7	-



Şekil 3.18 2m Bileşiğın DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (300 MHz) ve ¹³C NMR (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.18 2m Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	9.88 (s, 1H)	143.5	-
4,13	8.14-7.41 (m, 6H)	149.9, 135.3, 134.1, 131.8, 131.6, 127.6, 127.5, 126.0, 122.3, 116.7, 114.5, 114.1	-
5	4.51 (t, 2H)	47.3	7.2
6	1.92 (quin, 2H)	30.7	7.2
7	1.33 (sex, 2H)	19.5	7.4
8	0.90 (t, 3H)	13.8	7.3
9	6.11 (s, 2H)	47.0	-
10	-	149.1	-
11	5.89 (s, 1H)	113.0	-
12	-	160.1	-
14, 15	2.36 (s, 3H), 2.33 (s, 3H)	20.8, 15.5	-



Şekil 3.19 2n Bileşiğın DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (300 MHz) ve ¹³C NMR (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.19 2n Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	10.32 (s, 1H)	143.4	-
4,13	8.2-7.32 (m, 6H)	151.4, 142.6, 133.2, 131.4, 131.2, 126.9, 126.8, 124.6, 117.1, 114.5, 114.1, 113.8	-
5	4.57 (t, 2H)	46.8	7.2
6	1.96 (quin, 2H)	30.3	7.4
7	1.36 (sex, 2H)	19.1	7.5
8	0.95 (t, 3H)	13.4	7.4
9	6.25 (s, 2H)	46.4	-
10	-	148.5	-
11	5.96 (s, 1H)	111.9	-
12	-	159.6	-
14, 15	2.36 (s, 3H), 2.35 (s, 3H)	19.6, 18.8	-

2l Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.17) incelendiğinde, asidik -NCHN- hidrojeni 10.18 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 8.19-7.29 ppm aralığında 6H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 1-Konumunda süstitüe olarak bulunan *n*-bütil grubuna ait 5 numaralı hidrojenler 4.54 ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz), 6 numaralı hidrojenler 1.94 ppm'de quintet ($J = 7.4$ Hz), 7 numaralı hidrojenler 1.38 ppm'de sextet ($J = 7.5$ Hz) ve 8 numaralı hidrojenler 0.94 ppm'de triplet ($J = 7.5$ Hz) olarak gözlenmektedir. 9-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 6.21 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 5.99 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkasında süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.40 ve 2.31 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

2l Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.17) incelendiğinde, karbonil karbonu 160.0 ppm'de gözlenmektedir. 2-Konumunda bulunan -NCHN- karbonu 143.9 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik karbon atomları 151.6, 142.7, 131.9, 131.7, 127.4, 127.4, 126.3, 124.5, 121.9, 115.1 114.5 ve 114.3 ppm'de gözlenmektedir. 1-Konumunda süstitüe olarak bulunan *n*-bütil grubuna ait 5 numaralı karbon 47.3, 6 numaralı karbon 30.8, 7 numaralı karbon 19.6 ve 8 numaralı karbon 13.9 ppm'de sinyal vermektedir. 9-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 47.0 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından -CH=C- karbonu 112.3 ppm'de gözlenirken, -CH=C- karbonu ise 149.3 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde bulunan -CH₃ karbonları ise 20.4 ve 11.7 ppm'de gözlenmektedir.

2m Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.18) incelendiğinde, asidik -NCHN- hidrojeni 9.88 ppm'de gözlenmektedir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 8.14-7.41 ppm aralığında 6H değerinde multipler olarak sinyal vermektedir. 1-Konumunda süstitüe olarak bulunan *n*-bütil grubuna ait 5 numaralı hidrojenler 4.51 ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), 6 numaralı hidrojenler 1.92 ppm'de quintet ($J = 7.2$ Hz), 7 numaralı hidrojenler 1.33 ppm'de sextet ($J = 7.4$ Hz) ve 8 numaralı hidrojenler 0.90 ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz) olarak sinyal vermektedir. 9-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 6.11 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 5.89 ppm'de

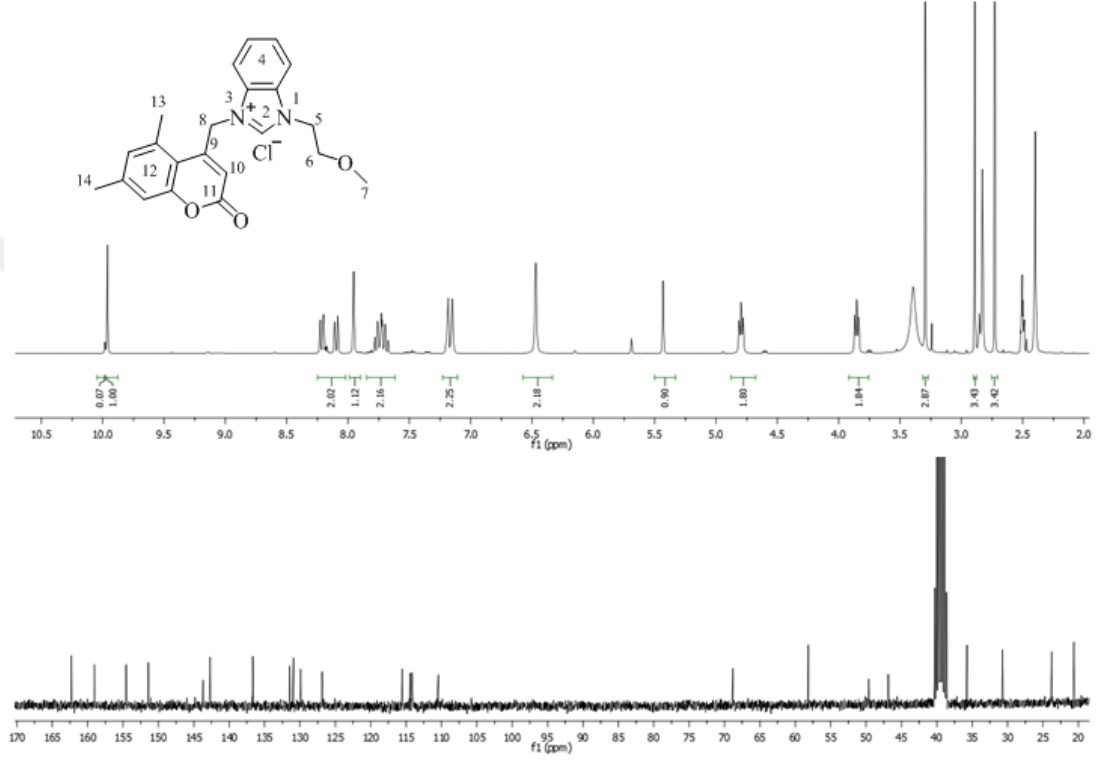
singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkasında bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri ise 2.36 ve 2.33 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

2m Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.18) incelendiğinde, karbonil karbonu 160.1 ppm'de gözlenmektedir. 2-Konumunda bulunan $-\text{NCHN}-$ karbonu 143.5 ppm'de sinyal vermektedir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik karbon atomları 149.9, 135.2, 134.1, 131.8, 131.6, 127.6, 127.5, 124.0, 122.3, 116.7, 114.5 ve 114.1 ppm'de sinyal vermektedir. 1-Konumunda sübstitüe olan *n*-bütil grubuna ait karbonlardan 5 numaralı karbon 47.3, 6 numaralı karbon 30.7, 7 numaralı karbon 19.5 ve 8 numaralı karbon 13.8 ppm'de gözlenmektedir. 9-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{-kumarin}$ karbonu 47.0 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 113.0 ppm'de gözlenirken, $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 149.1 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde sübstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbon atomları ise 20.8 ve 15.5 ppm'de gözlenmektedir.

2n Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.19) incelendiğinde, asidik $-\text{NCHN}-$ hidrojeni 10.32 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 8.22-7.32 ppm aralığında 6H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 1-Konumunda sübstitüe olarak bulunan *n*-bütil grubuna ait 5 numaralı hidrojenler 4.57 ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), 6 numaralı hidrojenler 1.96 ppm'de quintet ($J = 7.4$ Hz), 7 numaralı hidrojenler 1.36 ppm'de sextet ($J = 7.5$ Hz) ve 8 numaralı hidrojenler 0.95 ppm'de triplet ($J = 7.4$ Hz) olarak gözlenmektedir. 9-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{-kumarin}$ hidrojenleri 6.25 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik hidrojen 5.96 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkasında sübstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.36 ve 2.35 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

2n Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.19) incelendiğinde, karbonil karbonu 159.6 ppm'de gözlenmektedir. 2-Konumunda bulunan $-\text{NCHN}-$ karbonu 143.4 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik karbon atomları 151.4, 142.6, 133.2, 131.4, 131.2, 126.9, 126.8, 124.6, 117.1, 114.5, 114.1 ve 113.8 ppm'de gözlenmektedir. 1-Konumunda sübstitüe olarak bulunan *n*-bütil grubuna ait 5 numaralı karbon 46.8, 6 numaralı karbon 30.3, 7 numaralı karbon 19.1 ve 8 numaralı

karbon 13.4 ppm'de sinyal vermektedir. 9-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 46.4 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından -CH=C- karbonu 111.9 ppm'de gözlenirken, -CH=C- karbonu ise 148.5 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde sübstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları ise 19.6 ve 18.8 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.20 2b Bileşiğin DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (300 MHz) ve ¹³C NMR (75 MHz) spektrumları.

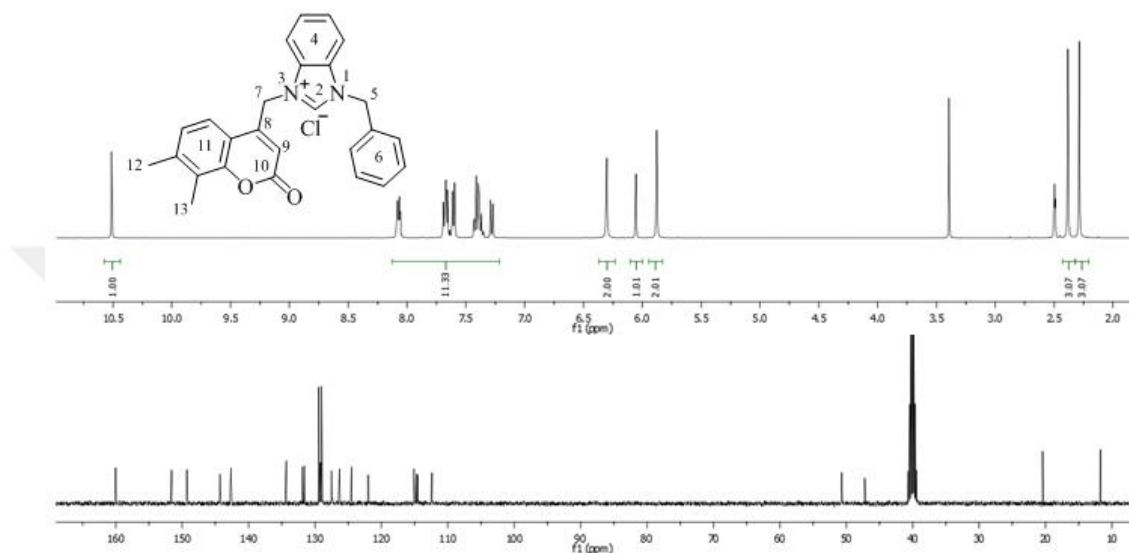
Çizelge 3.20 2o Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	9.96 (s, 1H)	143.7	-
4,12	8.23-7.15 (m, 6H)	154.6, 142.7, 136.7, 131.4, 130.9, 129.9, 126.9, 126.8, 115.6, 114.5, 114.2, 114.1	-
5	4.80 (t, 2H)	68.9	4.9
6	3.85 (t, 2H)	58.2	4.9
7	3.30 (s, 3H)	49.6	-
8	6.47 (s, 2H)	46.9	-
9	-	151.4	-
10	5.43 (s, 1H)	110.5	-
11	-	159.0	-
13, 14	2.89 (s, 3H), 2.79 (s, 3H)	23.8, 20.6	-

2o Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.20) incelendiğinde, asidik -NCHN- hidrojeni 9.96 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik hidrojenler 8.23-7.15 ppm aralığında altı hidrojen değerinde multipler olarak sinyal vermektedir. 1-Konumunda süstitüe olarak bulunan metoksi etil grubunun 5 numaralı hidrojeni 4.80 ppm'de triplet olarak ($J = 4.9$ Hz) ve 6 numaralı hidrojeni 3.85 ppm'de triplet olarak ($J = 4.9$ Hz) olarak gözlenmektedir. 7 Numaralı -OCH₃ hidrojenleri 3.30 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 8-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 6.47 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarin grubunun olefinik -CH=C- hidrojeni 5.43 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.89 ve 2.79 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

2o Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.20) incelendiğinde, karbonil karbonu 159.0 ppm'de gözlenmektedir. 2-Konumunda bulunan -NCHN- karbonu 143.7 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik karbon atomları 154.6, 142.7, 136.7, 131.4, 130.9, 129.9, 126.9, 126.8, 115.6, 114.5, 114.2 ve 114.1 ppm'de sinyal vermektedir. 1-Konumunda süstitüe olarak bulunan metoksi etil grubunun 5 numaralı karbonu 68.9 ppm'de 6 numaralı karbonu 58.2 ppm'de ve 7 numaralı karbonu 49.6 ppm'de

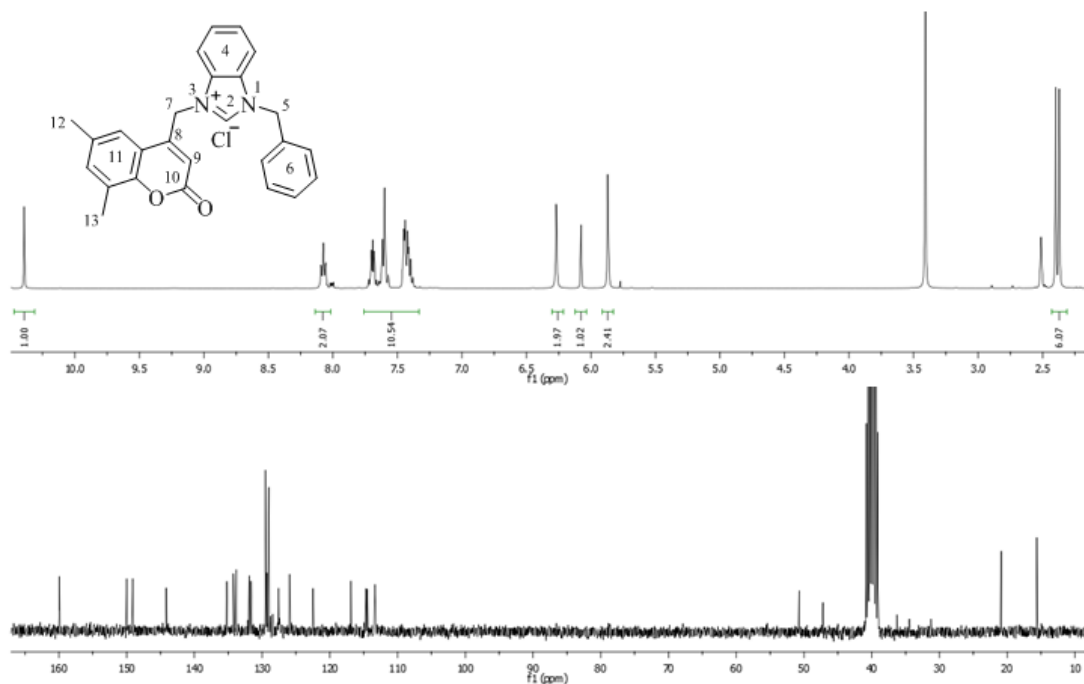
gözlenmektedir. 8-Konumunda $-\text{CH}_2\text{-}$ kumarin karbonu 46.9 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubunun olefinik karbonlarından $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 110.5 ppm'de $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu ise 151.4 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları ise 23.8 ve 20.6 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.21 2p Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (400 MHz) ve ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.21 2p Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	10.51 (s, 1H)	144.3	-
4,6,11	8.09-7.27 (m, 11H)	151.6, 142.7, 134.3, 131.9, 131.6, 129.4, 129.2, 129.0, 127.5, 127.4, 126.3, 124.5, 122.0, 115.1, 114.7, 114.5	-
5	5.88 (s, 2H)	50.7	-
7	6.30 (s, 2H)	47.2	-
8	-	149.3	-
9	6.06 (s, 1H)	112.4	-
10	-	160.0	-
12, 13	2.38 (s, 3H), 2.29 (s, 3H)	20.4, 11.7	-



Şekil 3.22 2r Bileşiğın DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (300 MHz) ve ¹³C NMR (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.22 2r Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	10.39 (s, 1H)	144.1	-
4,6,11	8.09-7.40 (m, 11H)	150.0, 135.2, 134.2, 133.8, 131.9, 131.7, 129.5, 129.3, 129.0, 127.6, 127.4, 125.9, 122.5, 116.9, 114.7, 114.5	-
5	5.87 (s, 2H)	50.7	-
7	6.27 (s, 2H)	47.2	-
8	-	149.1	-
9	6.08 (s, 1H)	113.3	-
10	-	159.9	-
12, 13	2.40 (s, 3H), 2.37 (s, 3H)	20.9, 15.6	-

2p Bileşiğının ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.21) incelendiğinde, asidik -NCHN- hidrojeni 10.51 ppm'de gözlenmektedir. Benzimidazol, benzil ve kumarinin

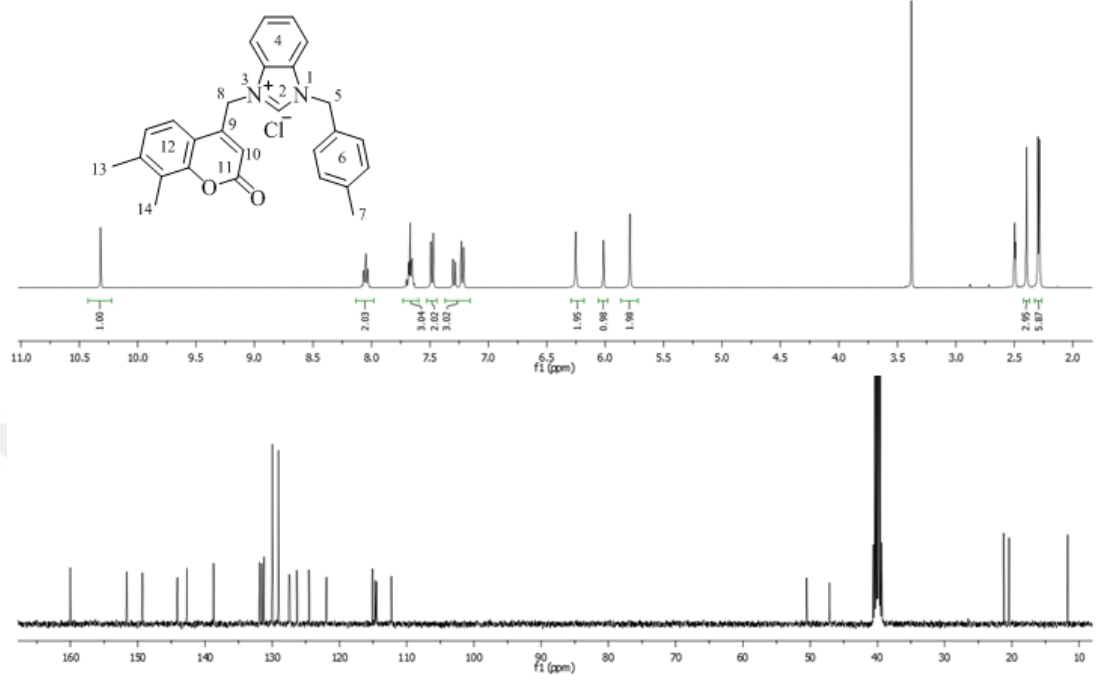
benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 8.09-7.27 ppm aralığında 11H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 5-konumunda bulunan benzilik $-\text{CH}_2-$ hidrojenleri 5.88 ppm'de sinyal vermektedir. 7-konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ kumarin hidrojenleri ise 6.30 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 6.06 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.38 ve 2.29 ppm'de sinyal vermektedir.

2p Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.21) incelendiğinde, karbonil karbonu 160.0 ppm'de gözlenmektedir. 2-Konumunda bulunan $-\text{NCHN}-$ karbonu 144.3 ppm'de sinyal vermektedir. Benzimidazol, benzil ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik karbon atomları 151.6, 142.7, 134.3, 131.9, 131.6, 129.4, 129.2, 129.0, 127.5, 127.4, 126.3, 124.5, 122.0, 115.1, 114.7 ve 114.5 ppm'de sinyal vermektedir. Benzilik $-\text{CH}_2-$ karbonu 50.7 ppm'de gözlenirken 7-konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ kumarin karbonu 47.2 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin olefinik karbonlarından $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 112.4 ppm'de, $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu ise 149.3 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları ise 20.4 ve 11.7 ppm'de gözlenmektedir.

2r Bileşiminin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.22) incelendiğinde, asidik $-\text{NCHN}-$ hidrojeni 10.39 ppm'de gözlenmektedir. Benzimidazol, benzil ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 8.09-7.40 ppm aralığında 11H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik $-\text{CH}_2-$ hidrojenleri 5.87 ppm'de singlet olarak gözlenirken 7-konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ kumarin hidrojenleri 6.27 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 6.08 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri ise 2.40 ve 2.37 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir.

2r Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.22) incelendiğinde, karbonil karbonu 159.9 ppm'de sinyal vermektedir. 2-Konumunda bulunan $-\text{NCHN}-$ karbonu 144.1 ppm'de gözlenmektedir. Benzimidazol, benzil ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik karbon atomları 150.0, 135.2, 134.2, 133.8, 131.9, 131.7, 129.5, 129.3, 129.0, 127.6, 127.4, 125.9, 122.5, 116.9, 114.7 ve 114.5 ppm'de sinyal vermektedir. Benzilik $-\text{CH}_2-$ karbonu 50.7 ppm'de gözlenirken 7-konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ kumarin karbonu 47.2 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin olefinik

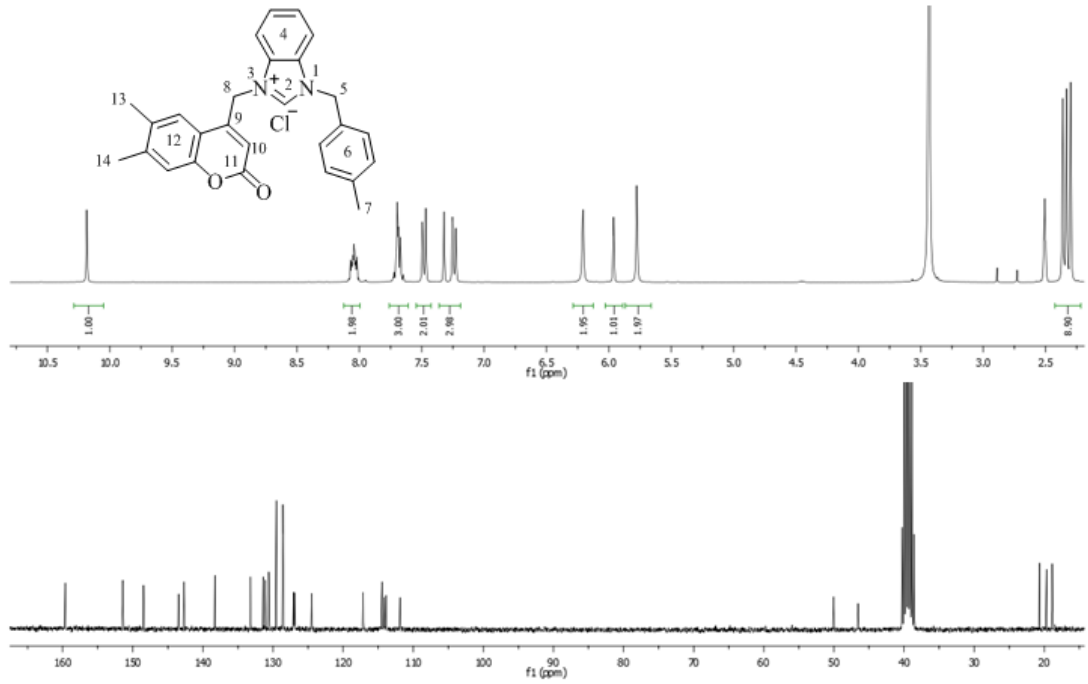
karbon atomlarından $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 113.3 ppm'de, $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu ise 149.1 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde sübstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları 20.9 ve 15.6 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.23 2s Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (400 MHz) ve ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.23 2s Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	10.32 (s, 1H)	144.1	-
4,6,12	8.07-7.21 (m, 10H)	151.6, 142.7, 138.7, 131.9, 131.6, 131.2, 130.0, 129.1, 127.5, 127.4, 126.3, 124.5, 121.9, 115.1, 114.7, 114.5	-
5	5.79 (s, 2H)	50.5	-
7	2.28 (s, 3H)	21.2	-
8	6.25 (s, 2H)	47.1	-
9	-	149.3	-
10	6.01 (s, 1H)	112.3	-
11	-	160.0	-
13, 14	2.39 (s, 3H), 2.30 (s, 3H)	20.4, 11.7	-



Şekil 3.24 2t Bileşiğın DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (300 MHz) ve ¹³C NMR (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.24 2t Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	10.19 (s, 1H)	143.5	-
4,6,12	8.07-7.23 (m, 10H)	151.4, 142.7, 138.3, 133.2, 131.4, 131.1, 130.6, 129.5, 128.6, 127.4, 126.9, 124.5, 117.2, 114.5, 114.2, 113.9	-
5	5.78 (s, 2H)	50.1	-
7	2.30 (s, 3H)	20.7	-
8	6.21 (s, 2H)	46.5	-
9	-	148.5	-
10	5.96 (s, 1H)	111.9	-
11	-	159.6	-
13, 14	2.36 (s, 3H), 2.33 (s, 3H)	19.7, 18.9	-

2s Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.23) incelendiğinde, asidik -NCHN- hidrojeni 10.32 ppm’de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik hidrojenler

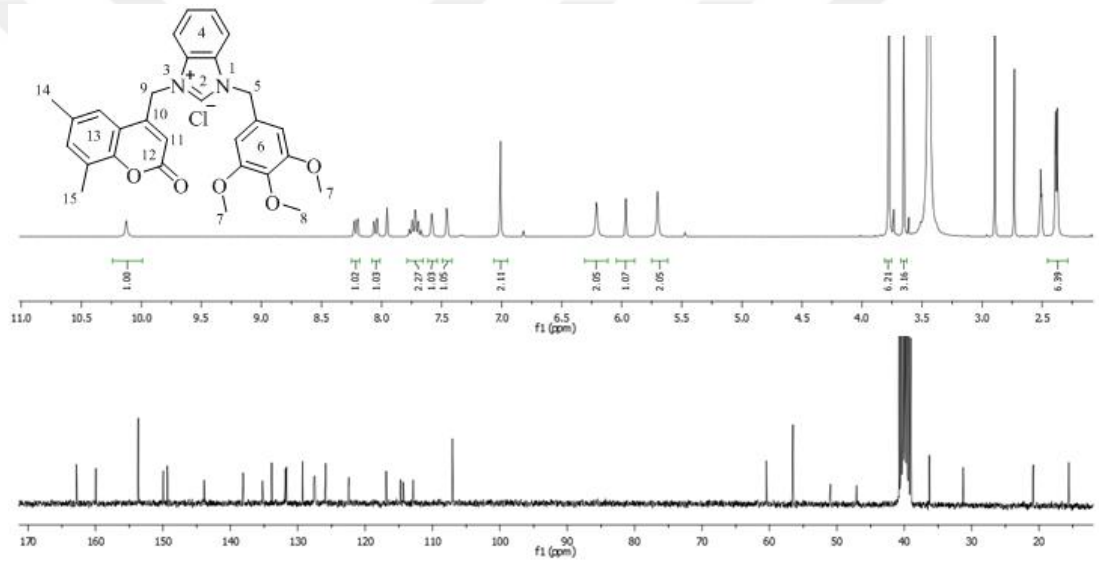
8.07-7.21 ppm aralığında 10H değerinde multipler olarak sinyal vermektedir. 5-Konumunda bulunan benzik -CH₂- hidrojenleri 5.79 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 8-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 6.25 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 6.01 ppm'de gözlenmektedir. 7-Konumunda bulunan benzil grubunun benzen halkası üzerinde bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.28 ppm'de singlet olarak gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.39 ve 2.30 ppm'de gözlenmektedir.

2s Bileşğinin ¹³C NMR spektrumu (Şekil 3.23) incelendiğinde, karbonil karbonu 160.0 ppm'de gözlenmektedir. 2-Konumunda bulunan -NCHN- karbonu 144.1 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik karbon atomları 151.6, 142.7, 138.7, 131.9, 131.6, 131.2, 130.0, 129.1, 127.5, 127.4, 126.3, 124.5, 121.9, 115.1, 114.7 ve 114.5 ppm'de gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzik -CH₂- karbonu 50.5 ppm'de gözlenirken 8-konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 47.1 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubunda bulunan olefinik karbonlardan -CH=C- karbonu 112.3 ppm'de gözlenirken -CH=C- karbonu 149.3 ppm'de sinyal vermektedir. 7-Konumunda bulunan benzil grubunun benzen halkası üzerinde bulunan -CH₃ karbonu 21.2 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları 20.4 ve 11.7 ppm'de gözlenmektedir.

2t Bileşğinin ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.24) incelendiğinde, asidik -NCHN- hidrojeni 10.19 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik hidrojenler 8.07-7.23 ppm aralığında 10H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzik -CH₂- hidrojenleri 5.78 ppm'de singlet olarak gözlenirken 8-konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 6.21 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 5.96 ppm'de sinyal vermektedir. 7-Konumunda bulunan benzil grubunun benzen halkası üzerinde bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.30 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.36 ve 2.33 ppm'de gözlenmektedir.

2t Bileşğinin ¹³C NMR spektrumu (Şekil 3.24) incelendiğinde, karbonil karbonu 159.6 ppm'de gözlenmektedir. 2-Konumunda bulunan -NCHN- karbonu 143.5 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik karbon atomları 151.4, 142.7, 138.3,

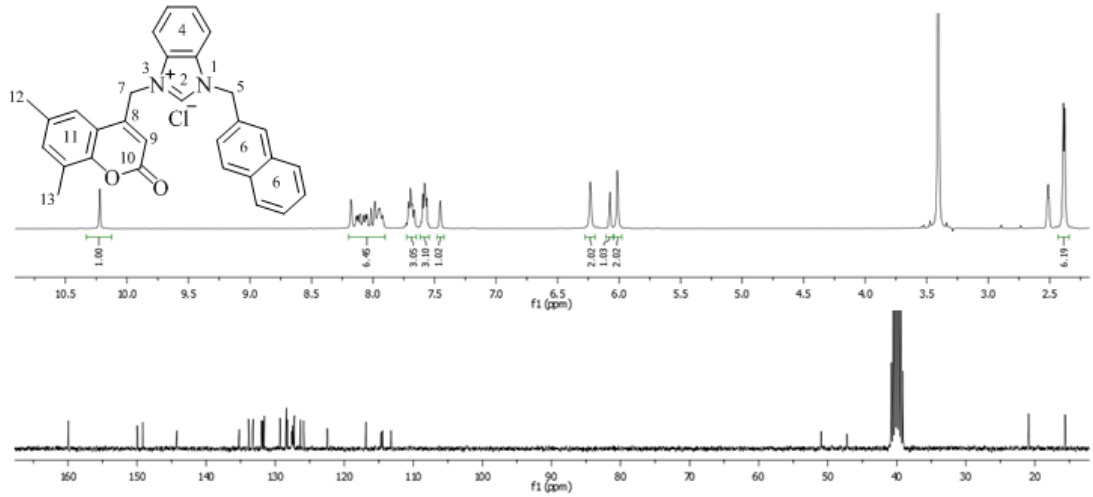
133.2, 131.4, 131.1, 130.6, 129.5, 128.6, 127.1, 126.9, 124.5, 117.2, 114.5, 114.2 ve 113.9 ppm’de gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik -CH₂- karbonu 50.1 ppm’de gözlenirken 8-konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 46.7 ppm’de gözlenmektedir. Kumarin grubunda bulunan olefinik karbonlardan -CH=C- karbonu 111.9 ppm’de gözlenirken -CH=C- karbonu 148.5 ppm’de sinyal vermektedir. 7-Konumunda bulunan benzil grubunun benzen halkası üzerinde bulunan -CH₃ karbonu 20.7 ppm’de gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları 19.7 ve 18.9 ppm’de gözlenmektedir.



Şekil 3.25 2u Bileşiğın DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (300 MHz) ve ¹³C NMR (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.25 2u Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	<i>J</i> (Hz)
2	10.13 (s, 1H)	143.9	-
4,6,13	8.23-7.01 (m, 8H)	153.7, 149.9, 138.1, 136.2, 133.9, 131.9, 131.7, 129.3, 127.6, 127.4, 125.9, 122.4, 116.8, 114.7, 114.3, 107.0	-
5	5.70 (s, 2H)	51.0	-
7	3.78 (s, 6H)	60.5	-
8	3.65 (s, 3H)	56.5	-
9	6.21 (s, 2H)	47.1	-
10	-	149.4	-
11	5.97 (s, 1H)	112.9	-
12	-	159.9	-
14, 15	2.39 (s, 3H), 2.37 (s, 3H)	20.9, 15.6	-



Şekil 3.26 2v Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.26 2v Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	10.22 (s, 1H)	144.2	-
4,6,11	8.18-7.45 (m, 13H)	150.0, 135.2, 133.8, 133.3, 133.2, 132.0, 131.8, 131.6, 129.3, 128.39, 128.37, 128.2, 127.6, 127.5, 127.3, 127.2, 126.4, 125.9, 122.5, 116.9, 114.7, 114.5	-
5	6.01 (s, 2H)	51.0	-
7	6.23 (s, 2H)	47.2	-
8	-	149.2	-
9	6.07 (s, 1H)	113.2	-
10	-	159.9	-
12, 13	2.39 (s, 3H), 2.38 (s, 3H)	20.9, 15.6	-

2u Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.25) incelendiğinde, asidik -NCHN- hidrojeni 10.13 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik hidrojenler 8.23-7.01 ppm aralığında 8H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik -CH₂ hidrojenleri 5.70 ppm'de singlet olarak gözlenirken 9-konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 6.21 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 7-Konumunda bulunan -OCH₃ hidrojenleri 3.78 ppm'de 6H değerinde singlet olarak gözlenirken 8-konumunda bulunan -OCH₃ hidrojenleri 3.65 ppm'de 3H değerinde singlet olarak gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 5.97 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.39 ve 2.37 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

2u Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.25) incelendiğinde, karbonil karbonu 159.9 ppm'de sinyal vermektedir. 2-Konumunda bulunan -NCHN- karbonu 143.9 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik karbon atomları 153.7, 149.9, 138.1, 136.2, 133.9, 131.9, 131.7, 129.3, 127.6, 127.4, 125.9, 122.4, 116.8, 114.7, 114.3 ve 107.0 ppm'de gözlenmektedirler. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarında -

CH=C- karbonu 112.9 ppm'de gözlenirken -CH=C- karbonu 149.4 ppm'de gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik -CH₂ karbonu 51.0 ppm'de gözlenirken 9-konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 47.1 ppm'de gözlenmektedir. 7-Konumunda bulunan -OCH₃ karbonları 60.5 ppm'de gözlenirken 8-konumunda bulunan -OCH₃ karbonu 56.5 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları 20.9 ve 15.6 ppm'de sinyal vermektedir.

2v Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.26) incelendiğinde, asidik -NCHN- hidrojeni 10.22 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik hidrojenler 8.18-7.45 ppm aralığında 13H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan -CH₂-naftalen hidrojenleri 6.01 ppm'de gözlenirken 7-konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 6.23 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 6.07 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.39 ve 2.38 ppm'de sinyal vermektedir.

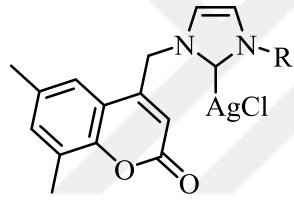
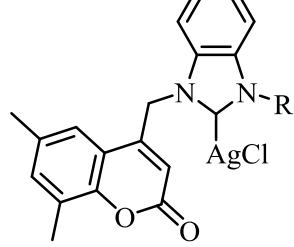
2v Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (Şekil 3.26) incelendiğinde, karbonil karbonu 159.9 ppm'de gözlenmektedir. 2-Konumunda bulunan -NCHN- karbonu 144.2 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik karbon atomları 150.0, 135.2, 133.8, 133.3, 133.2, 132.0, 131.8, 131.6, 129.3, 128.39, 128.37, 128.2, 127.6, 127.5, 127.3, 127.2, 126.4, 125.9, 122.5, 116.9, 114.7 ve 114.5 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından -CH=C- karbonu 113.2 ppm'de, -CH=C- karbonu ise 149.2 ppm'de gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan -CH₂-naftalen karbonu 51.0 ppm'de gözlenirken 7-konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 47.2 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları 20.9 ve 15.6 ppm'de gözlenmektedir.

3.3 Kumarin grubu içeren Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu (3a-h)

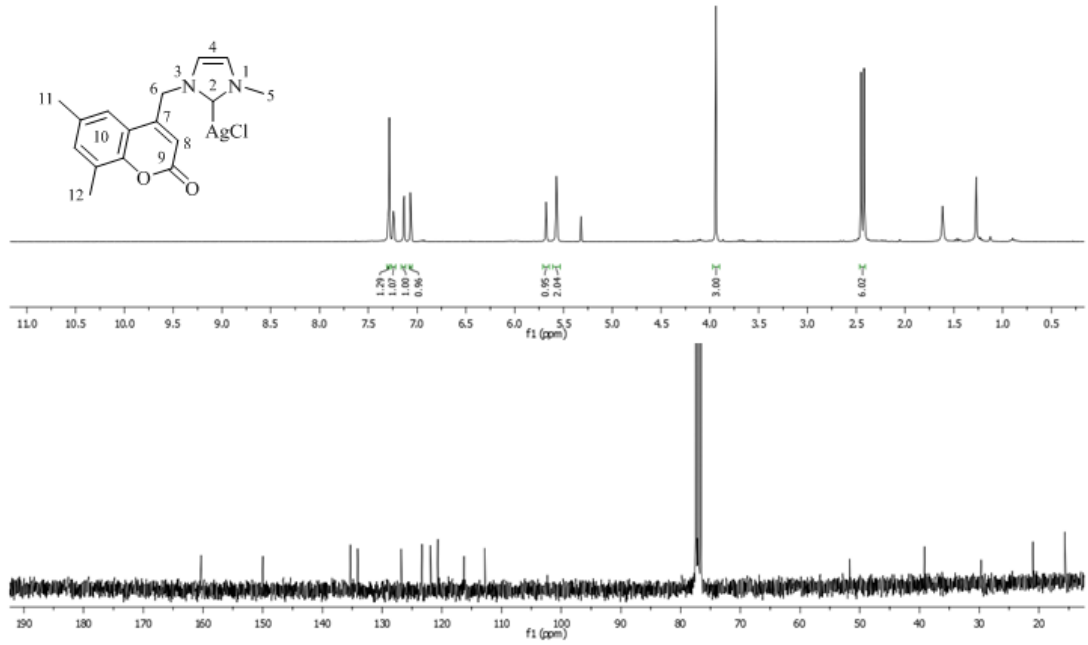
Ag(I)-NHC kompleksleri, karşılık gelen imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının Ag₂O ile DCM içerisinde, oda sıcaklığında etkileştirilmesi ile elde edildi. Bileşiklerin sentezine ve saflaştırılmasına ait detaylar “Materyal ve Yöntem” bölümünde verilmiştir. Elde edilen bileşiklerin havanın oksijenine ve nemine karşı

hassas olmadıkları görülmüştür ancak gümüşün gün ışığı ile etkileşimi sonucu komplekslerin bozunmasının engellenmesi için tüm bileşikler karanlık ortamda saklanmıştır.

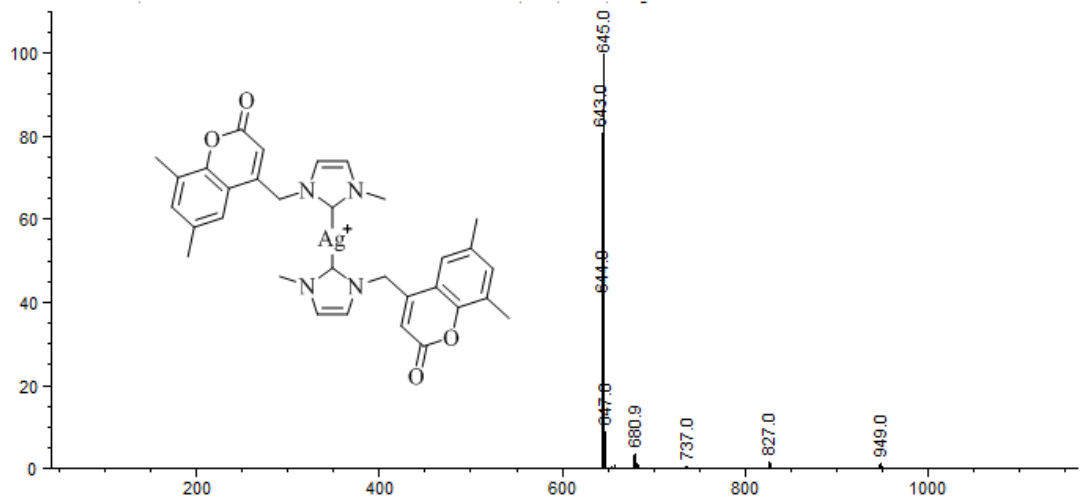
Literatürde çok farklı şekillerde düzenlenmiş Ag(I)-NHC kompleksleri bulunmakatadır ve bu konudan “Giriş ve Kuramsal Temeller” bölümünde bahsedilmiştir. Ag(I) bileşiklerinin çözelti ortamında nasıl düzenlediğinin tespit edilebilmesi için tüm Ag(I)-NHC komplekslerinin DMSO içerisinde LC-MS spektrumu alınmıştır. Çözücü olarak DMSO seçilmesinin nedeni antimikrobiyal çalışmalarda bileşiklerin DMSO içerisinde çözülerek aktivitelerinin ölçülmesidir. LC-MS spektrumları göstermiştir ki tüm Ag(I)-NHC kompleksleri DMSO içerisinde $[(\text{NHC})_2\text{Ag}^+][\text{AgCl}_2^-]$ şeklinde düzenlenmektedir ve spektrumlarda bu iyonik yapıların katyonlarına ($[(\text{NHC})_2\text{Ag}^+]$) ait pikler net bir şekilde tespit edilmiştir.

	Bileşik no	R
	3a	-CH ₃
	3b	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
	3c	-CH ₃
	3d	-CH ₂ CH=CH ₂
	3e	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
	3f	-CH ₂ C ₆ H ₅
	3g	-CH ₂ C ₆ H ₂ -3,4,5-(OCH ₃) ₃
	3h	-CH ₂ C ₁₀ H ₇ -2-il

Şema 3.4 Sentezlenen tüm Ag(I)-NHC komplekslerinin yapıları.



Şekil 3.27 3a Bileşiğın CDCl₃ içerisinde ¹H NMR (300 MHz) ve ¹³C NMR (75 MHz) spektrumları.



Şekil 3.28 3a Bileşiğın DMSO içerisinde LC-MS spektrumu.

Çizelge 3.27 3a Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri

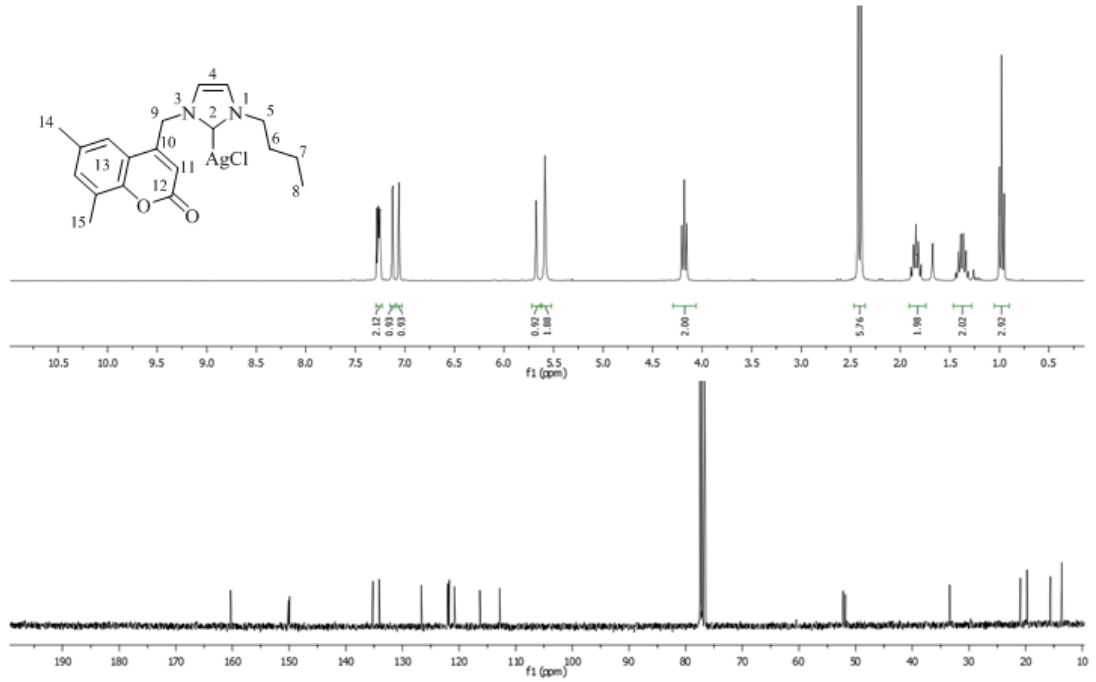
Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	-	Tespit edilemedi	-
4,10	7.29-7.06 (m, 4H)	150.0, 135.3, 134.1, 126.8, 123.3, 121.9, 120.7, 116.3	-
5	3.94 (s, 3H)	39.1	-
6	5.57 (s, 2H)	51.7	-
7	-	149.9	-
8	5.68 (s, 1H)	112.8	-
19	-	160.3	-
11, 12	2.45 (s, 3H), 2.42 (s, 3H)	21.0, 15.7	-

3a Bileşiğinin ¹H NMR (Şekil 3.27) spektrumu incelendiğinde, karben öncüsü olarak kullanılan **2b** bileşiğinin ¹H NMR (Şekil 3.7) spektrumunda 9.41 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- sinyalinin kaybolduğu gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait olefinik hidrojenler ve kumarin grubuna ait aromatik hidrojenler 7.29-7.06 ppm aralığında 4H değerinde multipler olarak sinyal vermektedir. 5-Konumunda bulunan -CH₃ hidrojenleri 3.94 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 6-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 5.57 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 5.68 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.45 ve 2.42 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak sinyal vermektedir.

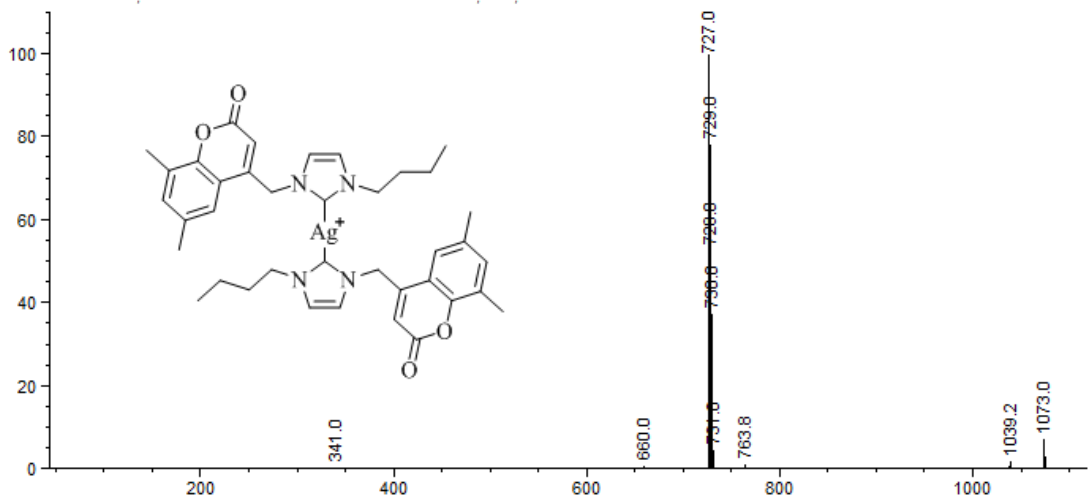
3a Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (Şekil 3.27) incelendiğinde, karbonil karbonuna ait sinyal 160.3 ppm'de gözlenmektedir. **2b** Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumunda (Şekil 3.7) 138.3 ppm'de gözlenen -NCHN- karbonuna ait sinyal kaybolmuş ancak karben karbonuna ait sinyal Ag(I)-NHC komplekslerinin labil yapılarından dolayı gözlenememiştir. İmidazol halkasına ait olefinik karbonlar ve kumarinin benzen halkasına ait aromatik karbonlara ait sinyaller 150.0, 135.3, 134.1, 126.8, 123.3, 121.9, 120.7 ve 116.3 ppm'de gözlenmiştir. 5-Konumunda bulunan -CH₃ karbonu 39.1 ppm'de sinyal verirken, 7-konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 51.7 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbonlardan

-CH=C- karbonu 112.8 ppm’de gözlenirken, -CH=C- karbonu 149.9 ppm’de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları 21.0 ve 15.7 ppm’de sinyal vermektedir.

3a Bileşiminin LC-MS spektrumu (Şekil 3.28) incelendiğinde, [(NHC)₂Ag⁺] kationuna ait sinyal 645 m/z’de gözlenmektedir. Bu da kompleksin DMSO içerisinde dimerleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.29 **3b** Bileşiğin CDCl₃ içerisinde ¹H NMR (300 MHz) ve ¹³C NMR (75 MHz) spektrumları.



Şekil 3.30 **3b** Bileşiğin DMSO içerisinde LC-MS spektrumu.

Çizelge 3.28 3b Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

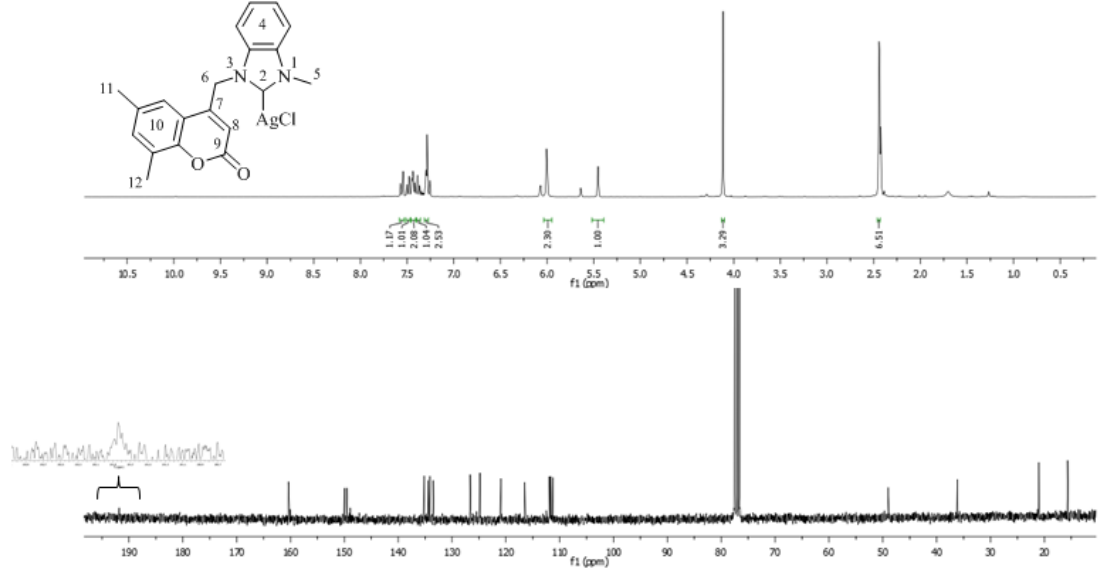
Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	Tespit edilemedi	-
4,13	7.27-7.06 (m, 4H)	150.0, 135.2, 134.1, 126.6, 122.0, 121.8, 120.8, 116.3	-
5	4.18 (t, 3H)	52.2	7.2
6	1.84 (quin, 2H)	33.4	7.4
7	1.38 (sex, 2H)	19.8	7.6
8	0.98 (t, 3H)	13.6	7.3
9	5.59 (s, 2H)	51.8	
10	-	149.9	-
11	5.68 (s, 1H)	112.8	-
12	-	160.3	
14, 15	2.43 (s, 3H), 2.40 (s, 3H)	20.9, 15.6	-

3b Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.29) incelendiğinde, **2g** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.12) 9.60 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. İmidazol halkasına ait olefinik hidrojenler ve kumarinin benzen halkasına ait aromatik hidrojenler 7.27-7.06 ppm aralığında 4H değerinde multiplet olarak gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 4.18 ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), 6-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 1.84 ppm'de quintet ($J = 7.4$ Hz), 7-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 1.38 ppm'de sextet ($J = 7.6$ Hz) ve 8-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 0.98 ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz) olarak sinyal vermektedir. 9-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 5.59 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 5.68 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.43 ve 2.40 ppm'de 3H değerinde iki singlet şeklinde sinyal vermektedir.

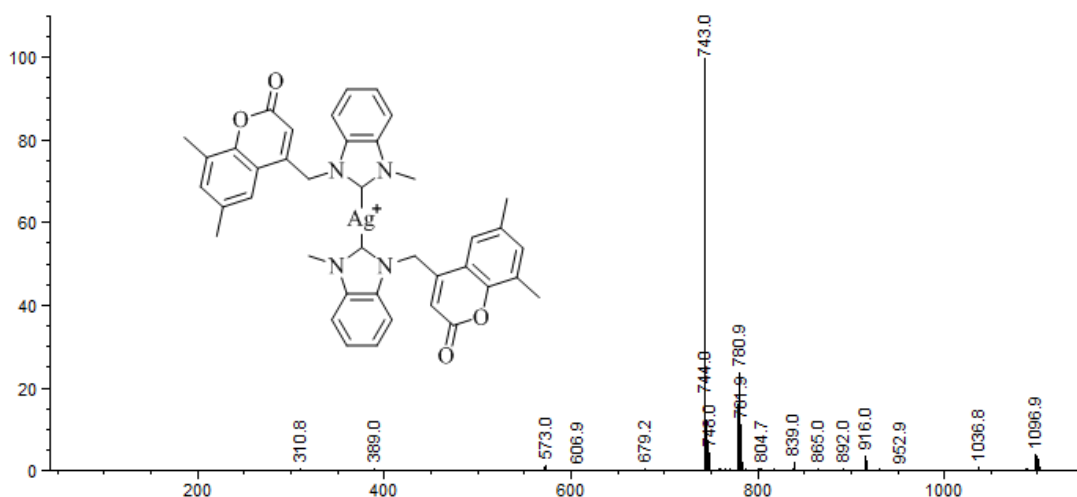
3b bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.29) incelendiğinde, **2g** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.12) 137.7 ppm'de bulunan -NCHN- karbonuna ait sinyal kaybolmuş ancak karben karbonuna ait sinyal gözlenememiştir. Karbonil

karbonuna ait sinyal 160.3 ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait olefinik karbon atomları ve kumarinin benzen halkasına ait aromatik karbon atomları 150.1, 135.2, 134.1, 126.6, 122.0, 121.8, 120.8 ve 116.3 ppm'de sinyal vermektedir. 5-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karobonu 52.2 ppm'de, 6-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu 33.4 ppm'de, 7-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu 19.8 ppm'de ve 8-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu 13.6 ppm'de sinyal vermektedir. 9-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin karbonu 51.8 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin olefinik karbon atomlarından $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 112.8 ppm'de gözlenirken $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 149.9 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları 20.9 ve 15.6 ppm'de sinyal vermektedir.

3b Bileşiğinin LC-MS spektrumu (Şekil 3.30) incelediğinde, $[(\text{NHC})_2\text{Ag}^+]$ katyonuna ait sinyal 727 m/z'de gözlenmektedir. Bu da kompleksin DMSO içerisinde dimerleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.31 3c Bileşiğın CDCl_3 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları.



Şekil 3.32 3c Bileşiğın DMSO içerisinde LC-MS spektrumu.

Çizelge 3.29 3c Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

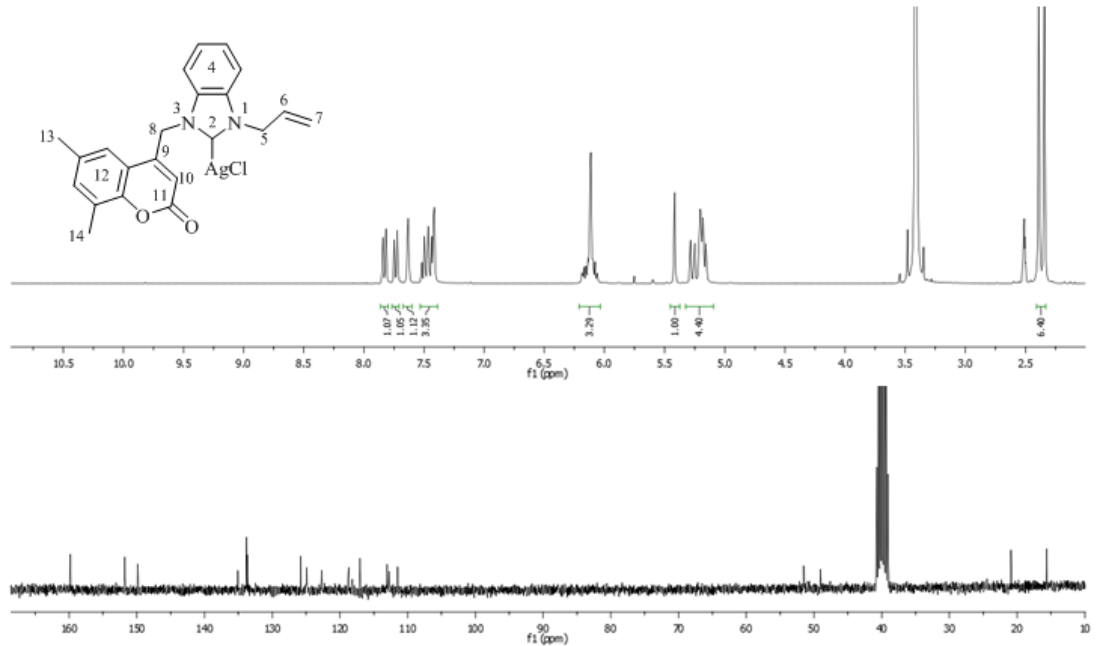
Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	191.8	-
4,10	7.57-7.25 (m, 6H)	150.0, 135.2, 134.4, 134.1, 133.5, 126.6, 124.9, 124.8, 120.9, 116.5, 111.9, 111.7	-
5	4.11 (s, 3H)	36.2	-
6	6.00 (s, 2H)	49.0	-
7	-	149.5	-
8	5.45 (s, 1H)	111.3	-
9	-	160.4	-
11, 12	2.44 (s, 3H), 2.43 (s, 3H)	21.0, 15.7	-

3c Bileşiğının ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.31) incelendiğinde, 2i bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.14) 10.00 ppm’de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyalin kaybolduğu gözlenmektedir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 7.57-7.25 ppm aralığında 6H değerinde multipler olarak sinyal vermektedir. 5-Konumunda bulunan -CH₃ hidrojenleri 4.11 ppm’de singlet olarak gözlenmektedir. 6-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin

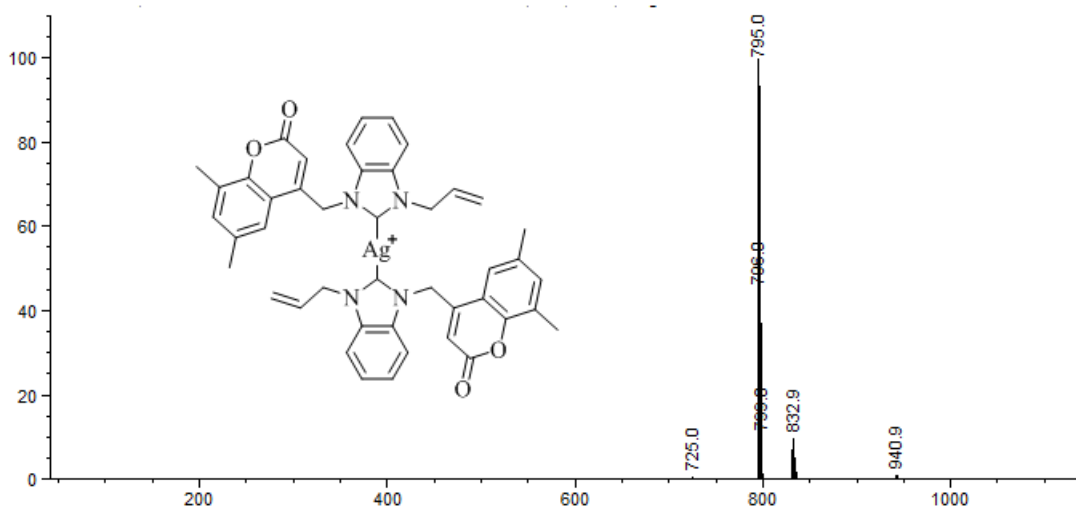
hidrojenleri 6.00 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Kumarin grubunun olefinik -CH=C- hidrojeni 5.45 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde sübtitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.44 ve 2.43 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak sinyal vermektedir.

3c Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (Şekil 3.31) incelendiğinde, **2i** bileşiğinin ¹³C NMR spektrumunda (Şekil 3.14) 144.3 ppm'de gözlenen -NCHN- karbonuna ait sinyal kaybolmuş olup 191.8 ppm'de karben karbonuna ait sinyal gözlenmektedir. Karbonil karbonuna ait sinyal 160.4 ppm'de gözlenmektedir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik karbon atomları 150.0, 135.2, 134.4, 134.1, 133.5, 126.6, 124.9, 124.8, 120.9, 116.5, 111.9 ve 111.7 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından -CH=C- karbonu 111.3 ppm'de gözlenirken, -CH=C- karbonu 149.5 ppm'de sinyal vermektedir. 5-Konumunda bulunan -CH₃ karbonu 36.2 ppm'de gözlenirken, 6-konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 49.0 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkasına üzerinde sübtitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları ise 21.0 ve 15.7 ppm'de gözlenmektedir.

3c Bileşiğinin LC-MS spektrumu (Şekil 3.32) incelendiğinde, [(NHC)₂Ag⁺] katyonuna ait sinyal 743 m/z'de gözlenmektedir. Bu da kompleksin DMSO içerisinde dimerleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.33 **3d** Bileşiğin DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (300 MHz) ve ¹³C NMR (75 MHz) spektrumları.



Şekil 3.34 3d Bileşiğin DMSO içerisinde LC-MS spektrumu.

Çizelge 3.30 3d Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

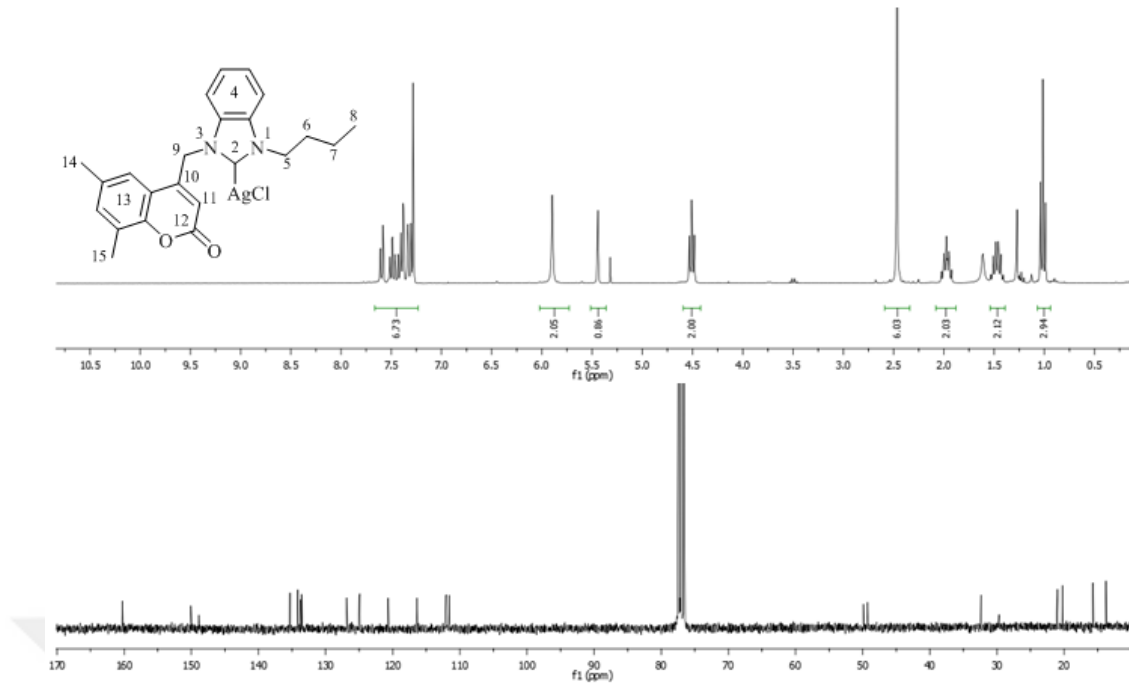
Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	Tespit edilemedi	-
4,12	7.84-7.42 (m, 6H)	151.8, 135.2, 133.9, 133.8, 133.6, 125.8, 125.0, 124.9, 118.2, 117.1, 113.0, 112.7	-
5	5.19 (d, 2H)	51.5	6.5
6	6.12 (m, 1H)	122.7	-
7	5.22 (m, 2H)	118.7	-
8	6.11 (s, 2H)	49.0	-
9	-	149.9	-
10	5.42 (s, 1H)	111.5	-
11	-	159.8	-
13, 14	2.39 (s, 3H), 2.34 (s, 3H)	20.9, 15.6	-

3d Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.33) incelendiğinde, 2k bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.16) 10.06 ppm'de gözlenen -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkasına ait aromatik hidrojenler 7.84-7.42 ppm aralığında 6H değerinde multiplet olarak sinyal vermektedir. Kumarinin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 5.42 ppm'de singlet

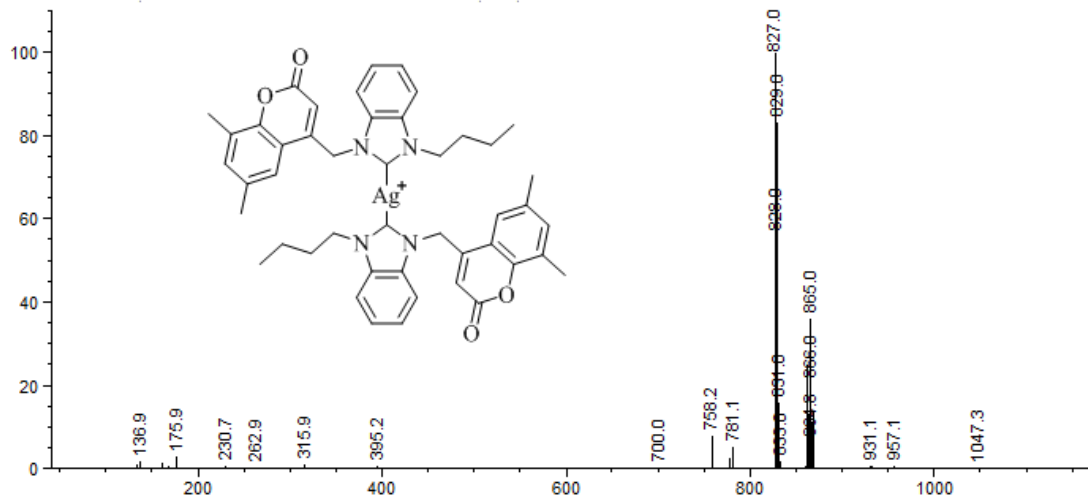
olarak gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojenleri 5.19 ppm'de dublet ($J = 6.5 \text{ Hz}$), 6-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojeni 6.12 ppm'de multipler ve 7-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojenleri 5.22 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 8-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin hidrojenleri 6.11 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri ise 2.39 ve 2.34 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

3d Bileşğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.33) incelendiğinde, **2k** bileşğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.16) 144.0 ppm'de gözlenen $-\text{NCHN}-$ karbonuna ait sinyal kaybolmuştur ancak karben karbonuna ait sinyal gözlenememiştir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik karbon atomları 151.8, 135.2, 133.9, 133.8, 133.6, 125.8, 125.0, 124.9, 118.2, 117.1, 113.0 ve 112.7 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbonlardan $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 111.5 ppm'de $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu ise 149.9 ppm'de gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu 51.5 ppm'de, 6-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu 122.7 ppm'de ve 7-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu 118.7 ppm'de gözlenmektedir. 8-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin karbonu 49.0 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları 20.9 ve 15.6 ppm'de sinyal vermektedir.

3d Bileşğinin LC-MS spektrumu (Şekil 3.34) incelendiğinde, $[(\text{NHC})_2\text{Ag}^+]$ katyonuna ait sinyal 795 m/z'de gözlenmektedir. Bu da kompleksin DMSO içerisinde dimerleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.35 3e Bileşiğin CDCl_3 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları.



Şekil 3.36 3e Bileşiğin DMSO içerisinde LC-MS spektrumu.

Çizelge 3.31 3e Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

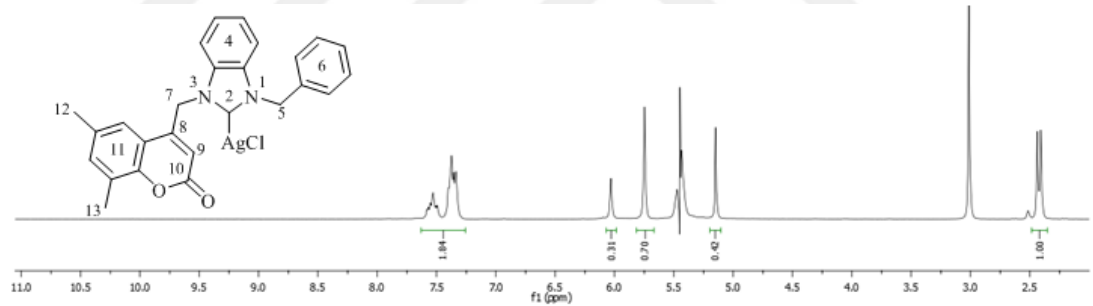
Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	Tespit edilemedi	-
4,13	7.61-7.27 (m, 6H)	150.0, 135.3, 134.1, 133.7, 133.6, 126.8, 125.0, 124.9, 120.7, 116.4, 112.1, 112.0	-
5	4.51 (t, 2H)	49.9	7.3
6	1.97 (quin, 2H)	32.4	7.5
7	1.47 (sex, 2H)	20.2	7.7
8	1.01 (t, 3H)	13.8	7.3
9	5.90 (s, 2H)	49.3	-
10	-	148.9	-
11	5.44 (s, 1H)	111.6	-
12	-	160.3	-
14, 15	2.47 (s, 6H)	21.0, 15.7	-

3e Bileşiğinin ^1H NMR (Şekil 3.35) spektrumu incelendiğinde, **2m** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.18) 9.88 ppm'de gözlenen -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 7.61-7.27 ppm aralığında 6H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. Kumarinin olefinik -CH=C- hidrojeni 111.6 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 5-Konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 4.51 ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz), 6-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 1.97 ppm'de quintet ($J = 7.5$ Hz), 7-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 1.47 ppm'de sextet ($J = 7.7$ Hz) ve 8-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 1.01 ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz) olarak gözlenmektedir. 9-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 5.90 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri ise 2.47 ppm'de 6H değerinde singlet olarak gözlenmektedir.

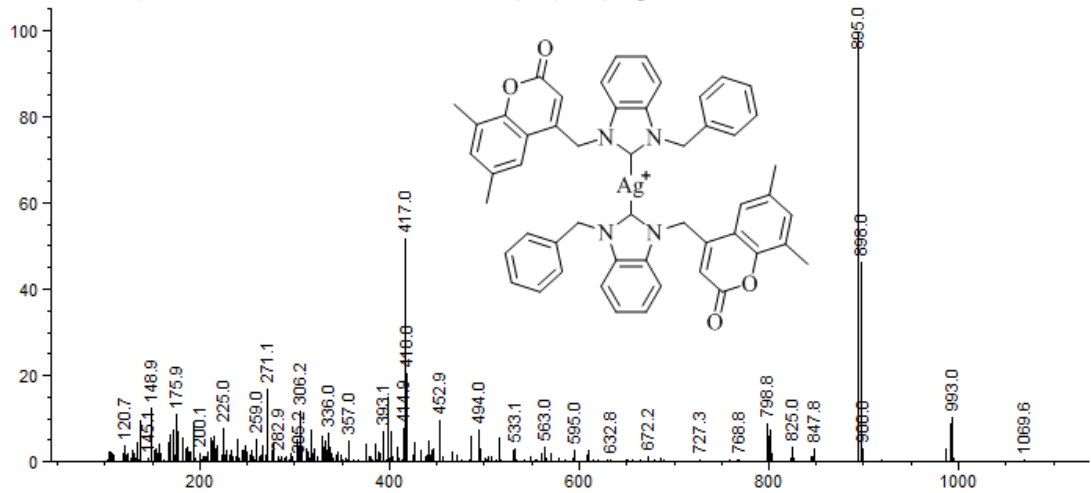
3e Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.35) incelendiğinde, **2m** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.18) 143.5 ppm'de gözlenen -NCHN-

karbonu kaybolmuş ancak karben karbonuna ait sinyal tespit edilememiştir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkasına ait aromatik karbon atomları 150.0, 135.3, 134.1, 133.7, 133.6, 126.8, 125.0, 124.9, 120.7, 116.4, 112.1 ve 112.0 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin olefinik karbon atomlarından -CH=C- karbonu 111.6 ppm'de gözlenirken -CH=C- karbonu ise 148.9 ppm'de sinyal vermektedir. 5-Konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 49.9 ppm'de, 6-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 32.4 ppm'de, 7-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 20.2 ppm'de 8-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 13.8 ppm'de sinyal vermektedir. 9-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 49.3 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları ise 21.0 ve 15.7 ppm'de sinyal vermektedir.

3e Bileşiğinin LC-MS spektrumu (Şekil 3.36) incelendiğinde, [(NHC)₂Ag⁺] katyonuna ait sinyal 827 m/z'de gözlenmektedir. Bu da kompleksin DMSO içerisinde dimerleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.37 **3f** Bileşiğinin DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (300 MHz) spektrumu.



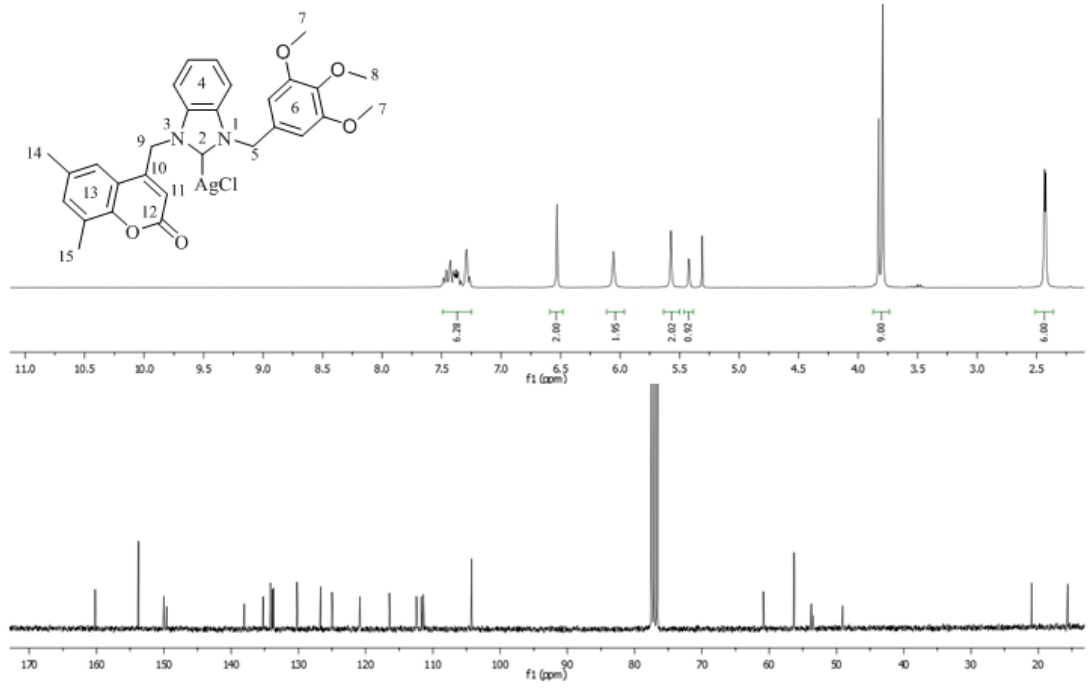
Şekil 3.38 **3f** Bileşiğinin DMSO içerisinde LC-MS spektrumu.

Çizelge 3.32 **3f** Bileşiğine ait ^1H NMR verileri.

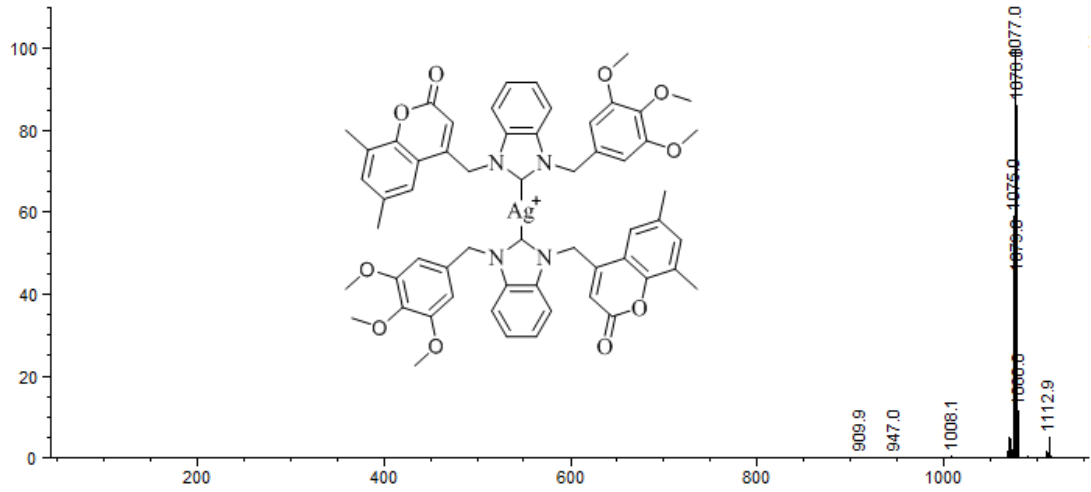
Konum	^1H NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	-
4,6,11	7.58-7.34 (m, 11H)	-
5	5.15 (s, 2H)	-
7	5.73 (s, 2H)	-
8	-	-
9	6.03 (s, 1H)	-
10	-	-
12, 13	2.44 (s, 3H), 2.41 (s, 3H)	-

3f Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.37) incelendiğinde, **2r** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.22) 10.39 ppm’de gözlenen -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Benzimidazol, benzil ve kumarin grubunun benzen halkasına ait aromatik hidrojen atomları 7.58-7.34 ppm aralığında 11H değerinde multiplet olarak sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 6.03 ppm’de gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik -CH₂- hidrojenleri 5.15 ppm’de singlet olarak gözlenirken 7-konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 5.73 ppm’de singlet olarak sinyal vermektedir. Kumarin grubunun benzen halkası üzerinde sübstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.44 ve 2.41 ppm’ singlet olarak gözlenmektedir. **3f** Bileşiğinin çözünürlük probleminden dolayı ^{13}C NMR spektrumu ölçülememiştir.

3f Bileşiğinin LC-MS spektrumu (Şekil 3.38) incelendiğinde [(NHC)₂Ag⁺] katyonuna ait sinyal 895 m/z’de gözlenmektedir. Bu da kompleksin DMSO içerisinde dimerleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.39 3g Bileşiğın CDCl_3 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları.



Şekil 3.3.14 3g Bileşiğın DMSO içerisinde LC-MS spektrumu.

Çizelge 3.33 3g Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

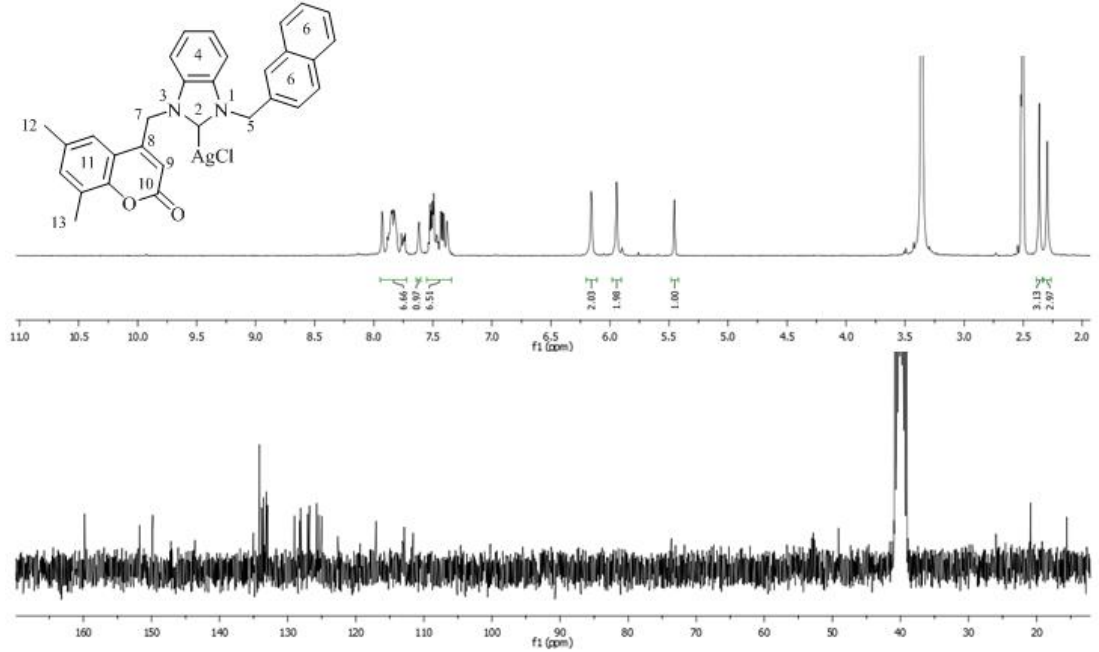
Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	Tespit edilemedi	-
4,6,13	7.49-7.26 (m, 6H), 6.53 (s, 2H)	153.8, 150.0, 138.1, 135.2, 134.1, 133.8, 133.7, 130.2, 126.7, 125.0, 124.9, 120.9, 116.4, 112.4, 111.7, 104.2	-
5	5.57 (s, 2H)	53.8	-
7	3.79 (s, 6H)	56.3	-
8	3.83 (s, 3H)	60.8	-
9	6.06 (s, 2H)	49.1	-
10	-	149.6	-
11	5.42 (s, 1H)	111.4	-
12	-	160.2	-
14, 15	2.43 (s, 3H), 2.42 (s, 3H)	21.0, 15.6	-

3g Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.39) incelendiğinde, **2u** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.25) 10.13 ppm'de gözlenen -NCHN- hidrojenine ait sinyalin kaybolduğu gözlenmektedir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkasına ait aromatik hidrojenler 7.49-7.26 ppm aralığında 6H değerinde multipler olarak sinyal vermektedir. 3,4,5-Trimetoksi benzil grubuna ait aromatik hidrojenler 6.53 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 7-Konumunda bulunan -OCH₃ hidrojenleri 3.79 ppm'de 6H değerinde singlet olarak gözlenirken 8-konumunda bulunan -OCH₃ hidrojenleri 3.83 ppm'de 3H değerinde singlet olarak gözlenmektedir. 9-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 6.06 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 5.42 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.43 ve 2.42 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

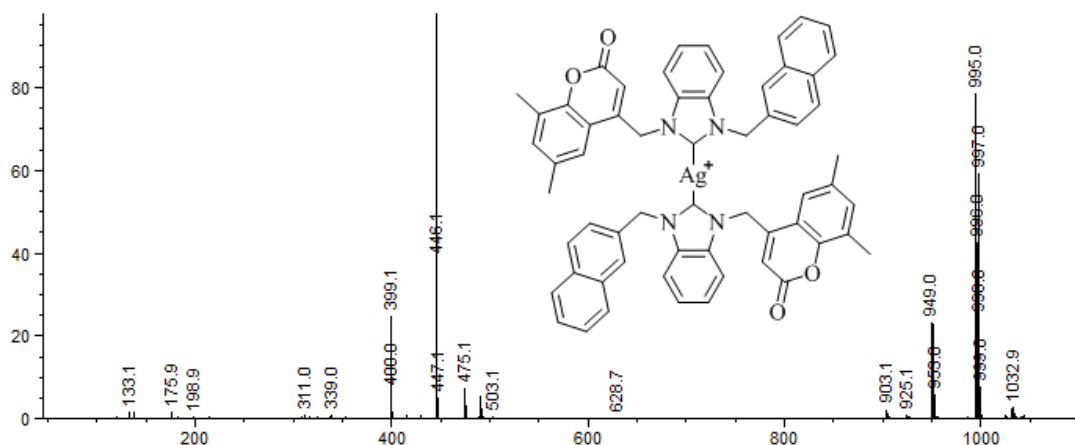
3g Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.39) incelendiğinde, **2u** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.25) 143.9 ppm'de gözlenen -NCHN- karbonunun kaybolduğu gözlenmiş ancak karben karbonu tespit edilememiştir. Karbonil karbonuna ait sinyal 160.2 ppm'de gözlenmektedir. Benzimidazol,

kumarinin benzen halkası ve benzilik gruba ait aromatik karbon atomları 153.8, 150.0, 138.1, 135.2, 134.1, 133.8, 133.7, 130.2, 126.7, 125.0, 124.9, 120.9, 116.4, 112.4, 111.7 ve 104.2 sinyal vermektedir. 5-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ karbonu 53.8 ppm’de gözlenirken 9-konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ kumarin karbonu 49.1 ppm’de sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 111.4 ppm’de gözlenirken $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 149.6 ppm’de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları 21.0 ve 15.6 ppm’de sinyal vermektedir.

3g Bileşiğinin LC-MS spektrumu (Şekil 3.40) incelendiğinde, $[(\text{NHC})_2\text{Ag}^+]$ katyonuna ait sinyal 1077 m/z’de gözlenmektedir. Bu da kompleksin DMSO içerisinde dimerleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.41 **3h** Bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları.



Şekil 3.42 3h Bileşiğın DMSO içerisinde LC-MS spektrumu.

Çizelge 3.34 3h Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	Tespit edilemedi	-
4,6,11	7.93-7.38 (m, 13H),	151.8, 134.9, 134.1, 133.8, 133.6, 133.0, 132.9, 129.0, 128.2, 128.1, 127.1, 126.9, 126.8, 125.8, 125.4, 125.0, 122.5, 117.0	-
5	5.94 (s, 2H)	52.8	-
7	6.16 (s, 2H)	49.1	-
8	-	149.8	-
9	5.45 (s, 1H)	112.8	-
10	-	159.8	-
12, 13	2.36 (s, 3H), 2.30 (s, 3H)	20.9, 15.6	-

3h Bileşiğının ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.41) incelendiğinde, 2v bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.26) 10.22 ppm’de gözlenen –NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Benzimidazol, kumarinin benzen halkası ve naftalen gruplarına ait aromatik hidrojenler 7.93-7.38 ppm aralığında 13H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik –CH=C- hidrojeni 5.45 ppm’de singlet olarak sinyal vermektedir. 5-Konumunda bulunan –CH₂-naftalen hidrojenleri 5.94

ppm'de gözlenirken 7-konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin hidrojenleri 6.16 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.36 ve 2.30 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak sinyal vermektedir.

3h Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.41) incelendiğinde, **2v** bileşiminin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.26) 144.2 ppm'de gözlenen $-\text{NCHN}-$ karbonuna ait sinyalin kaybolduğu gözlenmektedir ancak karben karbonuna ait sinyal tespit edilememiştir. Karbonil karbonuna ait sinyal 159.8 ppm'de sinyal vermektedir. Benzimidazol, kumarinin benzen halkası ve naftalen grubuna ait aromatik karbon atomları 151.8, 134.9, 134.1, 133.8, 133.6, 133.0, 132.9, 129.0, 128.2, 128.1, 127.1, 126.9, 126.8, 125.8, 125.4, 125.0, 122.5 ve 117.0 ppm'de sinyal vermektedir. Bu karbon atomlarının sayısı teorik olarak beklenen karbon sayısı karşılamamaktadır. Bunun nedeni çok fazla aromatik karbon atomu olması ve çakışmalarıdır. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 112.8 ppm'de gözlenirken $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 149.8 ppm'de sinyal vermektedir. 5-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -naftalen karbonu 52.8 ppm'de gözlenirken 7-konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin karbonu 49.1 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları 20.9 ve 15.6 ppm'de sinyal vermektedir.

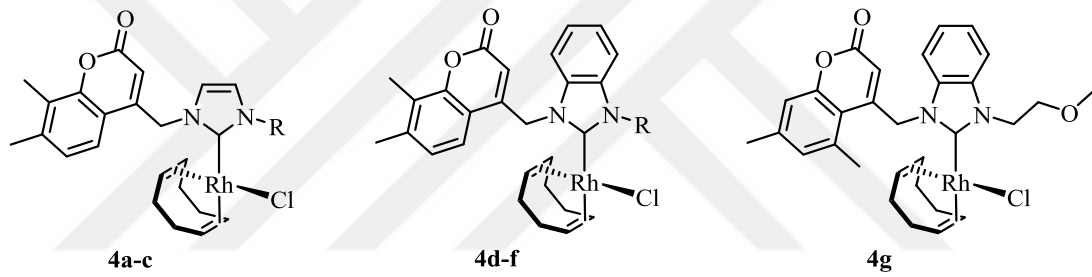
3h Bileşiminin LC-MS spektrumu (Şekil 3.42) incelendiğinde, $[(\text{NHC})_2\text{Ag}^+]$ katyonuna ait sinyal 995 m/z'de gözlenmektedir. Bu da kompleksin DMSO içerisinde dimerleştiğini göstermektedir.

3.4 Kumarin grubu içeren Rh(I)-NHC komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu

Rodyum(I)-NHC komplekslerini mono-NHC kompleksleri $[(\text{NHC})\text{RhClCOD}]$, mono-NHC bis-karbonil kompleksleri $[(\text{NHC})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$, simetrik bis-NHC kompleksleri $[(\text{NHC})_2\text{RhCl}]$ ve asimetrik bis-NHC kompleksleri $[(\text{NHC})_1(\text{NHC})_2\text{RhCl}]$ şeklinde 4 ana başlıkta toplayabiliriz. Komplekslerin karakterizasyonu ^1H NMR, ^{13}C NMR, 2D NMR teknikleri, IR, elementel analiz ve X-Ray tek kristal yöntemleri ile yapılmıştır.

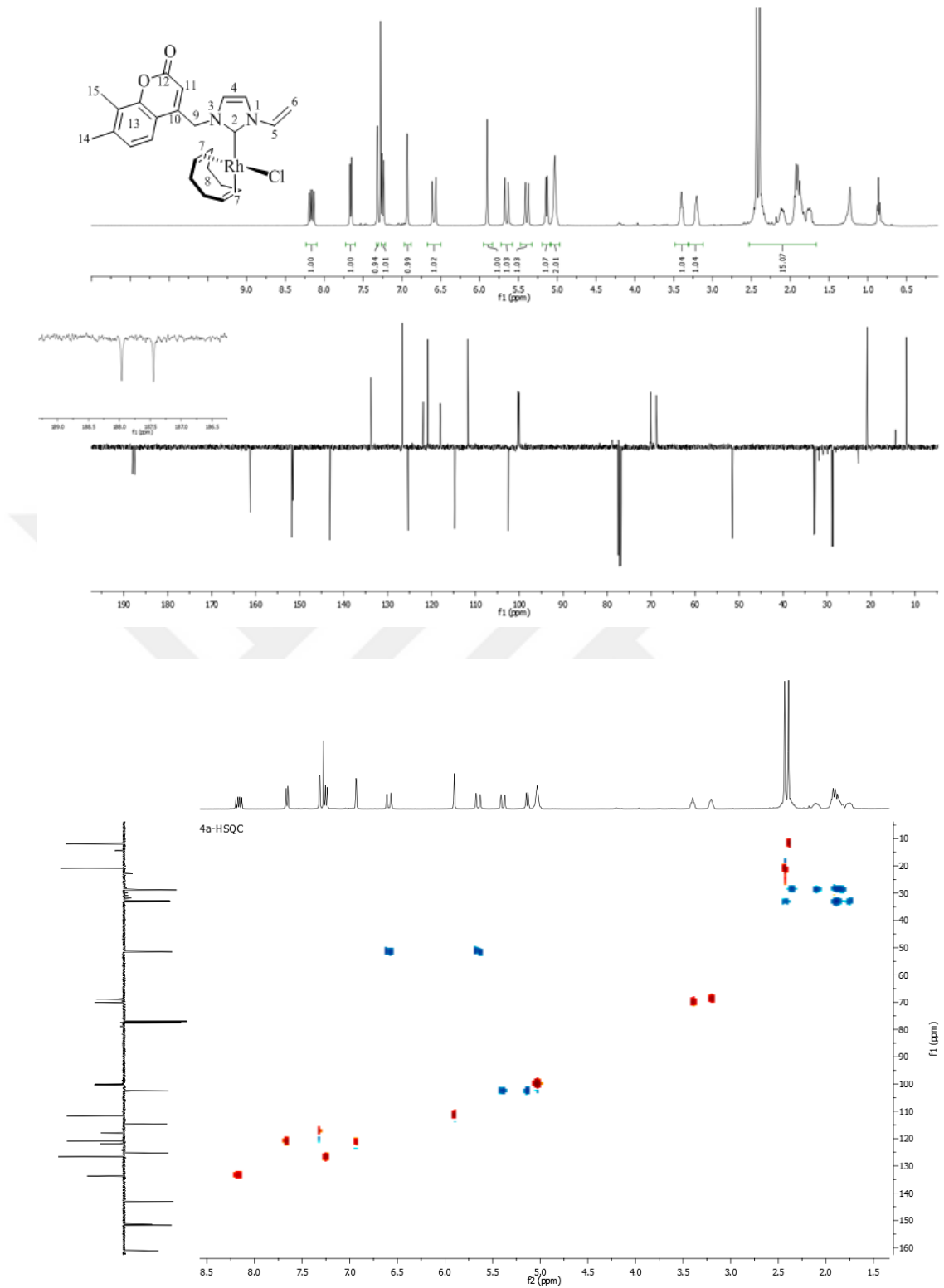
3.4.1 Mono-NHC komplekslerinin ([NHC)RhCl(COD)] sentezi ve karakterizasyonu

Dört farklı benzimidazolyum ve 3 farklı imidazolyum tuzu kullanılmak üzere 7 farklı kompleks sentezlenmiştir. Komplekslerin sentezi benzimidazolyum ve imidazolyum tuzlarının 0.5 mol $[\text{Rh}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ ile kuru THF içerisinde etkileştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Sentez ve saflaştırma yöntemlerine ait detaylar “Materyal ve Yöntem” bölümünde verilmiştir. Sentezlenen komplekslerin genel gösterimi Şema 3.5’de verilmiştir. Komplekslere ait ^1H NMR, ^{13}C NMR, 2D NMR spektrumları ve X-Ray tek kristal çalışmaları Şekil 3.43-Şekil 3.52’de verilmiştir. Komplekslere ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri ise Çizelge 3.35-Çizelge 3.41’de verilmiştir.



Bileşik no	R
4a	-CH=CH ₂
4b	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
4c	-CH ₂ C ₆ H ₅
4d	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
4e	-CH ₂ C ₆ H ₅
4f	-CH ₂ C ₆ H ₄ -4-CH ₃

Şema 3.5 Mono NHC rodyum [(NHC)RhCl(COD)] (4a-g) komplekslerinin yapıları.



Şekil 3.43 **4a** Bileşiğinin CDCl_3 içerisinde ^1H NMR (400 MHz), ^{13}C APT (100 MHz) ve HSQC spektrumları.

Çizelge 3.35 4a Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

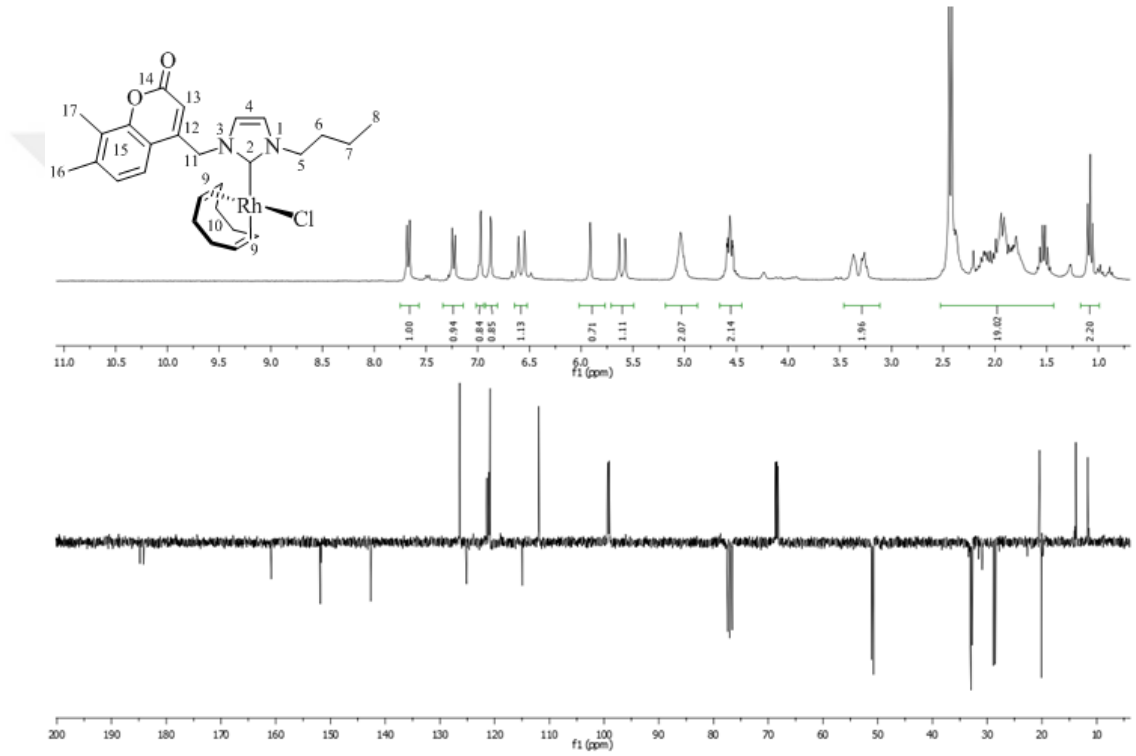
Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	187.7 (d)	C-Rh = 51.9
4	7.32 (d, 1H), 6.94 (d, 1H)	120.9, 118.0	2.1, 2.0
5	8.17 (dd, 1H)	133.7	8.9, 15.9
6	5.39 (dd, 1H, H _{trans}) 5.14 (dd, 1H, H _{cis})	102.5	15.9, 2.1 8.9, 2.1
7	5.03 (m, 2H), 3.40 (m, 2H), 3.20 (m, 2H)	100.3 (d), 100.0 (d), 70.2 (d), 68.9 (d)	C-Rh = 6.6, 6.6, 14.3, 14.3.
8	2.46-1.72 (m, 8H)	33.0, 32.8, 28.9, 28.7	-
9	6.59 (d, 1H), 5.65 (d, 1H)	51.5	17.5, 17.6
10	-	151.5	-
11	5.90 (s, 1H)	111.7	-
12	-	161.2	-
13	7.66 (d, 1H), 7.25 (d, 1H)	151.8, 143.1, 126.6, 125.3, 121.9, 114.7	8.1, 8.1
14, 15	2.43 (s, 3H), 2.39 (s, 3H)	20.9, 11.9	-

4a Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.43) incelendiğinde, **2e** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.10) 9.91 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojeninin kaybolduğu gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde bulunan iki hidrojen 7.66 ve 7.25 ppm'de dublet olarak sinyal vermekte olup eşleşme sabitleri $J = 8.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. İmidazol halkasına ait iki olefinik hidrojen 7.32 ve 6.93 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabitleri $J = 2.1$ ve 2.0 Hz olarak tespit edilmiştir. Vinil grubuna ait -CH=CH₂ hidrojeni 8.17 ppm'de dubletin dubleti olarak sinyal vermekte olup iki farklı eşleşme sabiti tespit edilmiştir ($J = 15.9$ ve 8.9 Hz). Vinil grubunun -CH=CH₂ hidrojenlerinde trans konumda olanı 5.39 ppm'de dubletin dubleti olarak gözlenmekte olup eşleşme sabitleri $J = 15.9$ ve 2.1 Hz olarak tespit edilmiştir. Vinil grubuna ait -CH=CH₂ hidrojenlerinin cis konumda olanı 5.14 ppm'de dubletin dubleti olarak sinyal vermekte olup eşleşme sabitleri $J = 8.9$ ve 2.1 Hz olarak tespit edilmiştir. 1,5-

Siklooktadien halkasına ait olefinik hidrojenler 5.03 ppm'de 2H, 3.40 ppm'de 1H ve 3.20 ppm'de 1H olacak şekilde multiplet sinyaller vermiştir. 1,5-Siklooktadien halkasının alifatik hidrojenleri ise 2.46-1.72 ppm aralığında 8H değerinde multiplet olarak gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 5.90 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 9-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ kumarin hidrojenleri **2e** bileşiğinde singlet olarak iki hidrojen eşdeğer şekilde gözlenmekteydi (Çizelge 3.2.5.) ancak kompleks yapısında bu iki hidrojen eşdeğer olma özelliklerini kaybetmiş ve 6.59 ve 5.65 ppm'de iki farklı dublet olarak sinyal vermiştir. Eşleşme sabitleri ise $J = 17.5$ ve 17.6 Hz olarak gözlenmektedir. Bu durumun nedeni hidrojen atomlarından birinin metalin çevresinde bulunarak metal ile etkileştiği ve bunun dönme serbestliğini engelliyor olmasıdır. Metal ile etkileşim içinde olan hidrojen atomunun daha yüksek alana kayarak 5.65 ppm'de gözlenen hidrojen atomu olduğu düşünülmektedir.-. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri ise 2.43 ve 2.39 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

4a bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.43) HSQC spektrumu ile birlikte analiz edilmiştir. Spektrum incelendiğinde, **2e** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.10) gözlenen 137.2 ppm'de gözlenen $-\text{NCHN}-$ karbonuna ait sinyalin kaybolduğu ve karben karbonunun 187.7 ppm'de dublet olarak sinyal verdiği ve $J_{\text{C-Rh}} = 51.9$ Hz olarak tespit edilmiştir. Karbonil karbonu 161.2 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubunun benzen halkasına ait aromatik karbon atomları 151.8, 143.1, 126.6, 125.3, 121.9 ve 114.7 ppm'de sinyal vermektedir. HSQC spektrumu incelendiğinde 120.9 ve 118.0 ppm'de sinyal veren karbonların imidazol halkasına ait olefinik hidrojenler ile eşleştiği gözlenmektedir ve bu karbon atomları imidazol halkasının olefinik karbonlarıdır. Kumarin grubunun $-\text{CH}=\text{C}-$ karbon atomu ^1H NMR spektrumunda 5.90 ppm'de sinyal veren olefinik hidrojen ile eşleşmektedir. Kumarin grubunun diğer olefinik karbonu olan $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu ise uzak mesafe hidrojen-karbon etkileşimini ölçen HMBC spektrumu ile tespit edilmiş ve kumarin grubuna ait olefinik hidrojenin karbonil karbonunun yanında 151.5 ppm'de bulunan karbon atomu ile etkileştiği gözlenmektedir ve bu da 151.5 ppm'de gözlenen sinyalin $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonuna ait olduğunu göstermektedir. Vinil grubuna ait $-\text{CH}=\text{CH}_2$ karbon atomu 8.17 ppm'de gözlenen $-\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojeni ile eşleşirken $-\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu ise $-\text{CH}=\text{CH}_2$ hidrojenleri ile eşleşmektedir. HSQC spektrumundan gözlenen bu

eşleşmeler 133.7 ppm'de gözlenen sinyalin $-\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonuna 102.5 ppm'de gözlenen sinyalin ise $\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonuna ait olduğunu göstermektedir. 9-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin karbon atomu 51.5 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkasında sübstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbon atomları 20.9 ve 11.9 ppm'de sinyal vermektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait 4 farklı olefinik karbon atomları 100.3, 100.0, 70.2 ve 68.9 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir. Bu karbonlara ait $J_{\text{C-Rh}}$ eşleşme sabitleri 14.3, 14.3, 6.6 ve 6.7 Hz olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.44 4b Bileşiğinin CDCl_3 içerisinde ^1H NMR (400 MHz) ve ^{13}C APT (100 MHz) spektrumları.

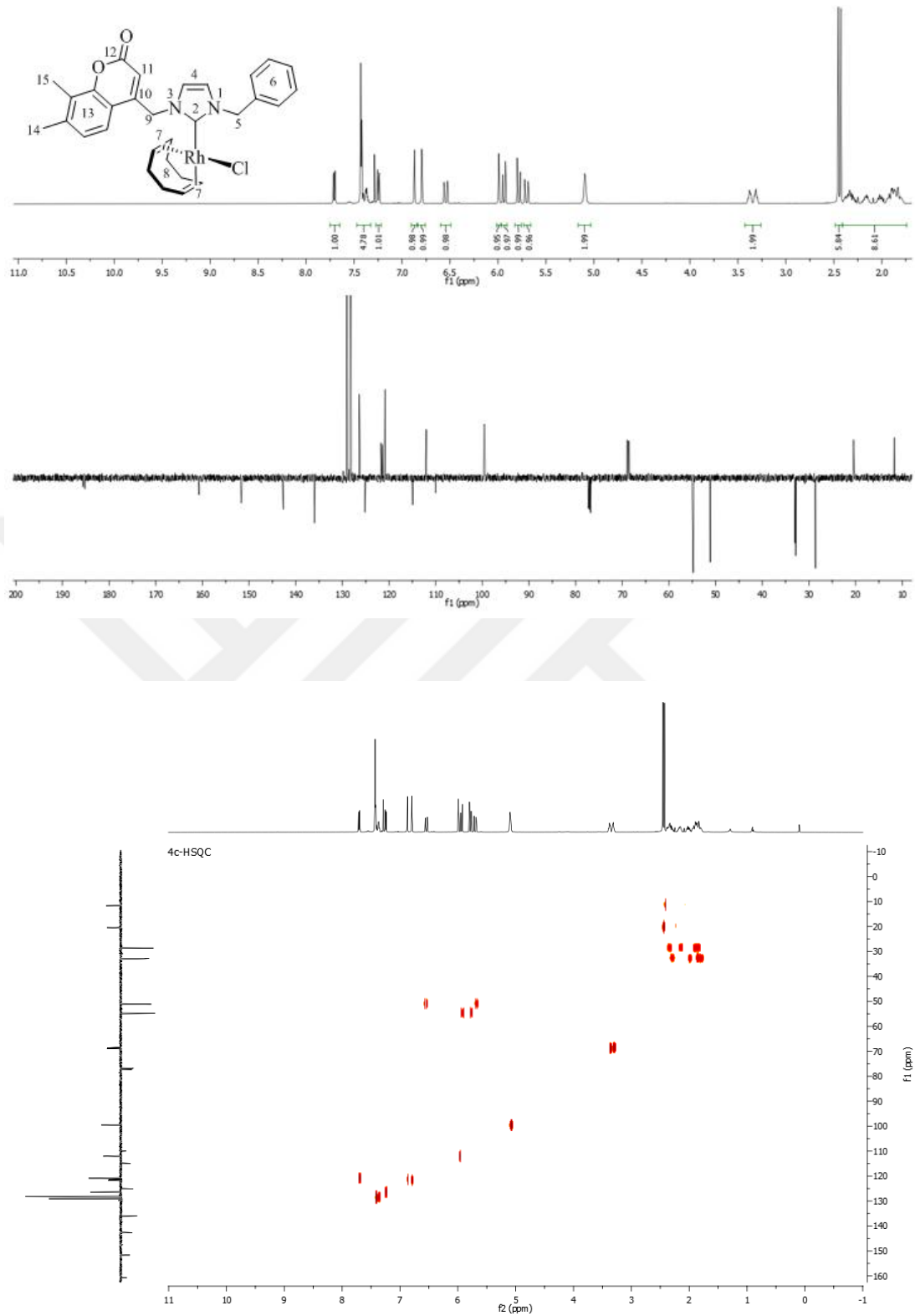
Çizelge 3.36 4b Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	184.5 (d)	C-Rh = 51.6
4	6.97 (d, 1H), 6.87 (d, 1H)	121.4, 121.0	-
5	4.56 (m, 2H)	51.1	-
6	1.96 (m, 2H)	33.0	-
7	1.53 (sex, 2H)	20.1	7.4
8	1.08 (t, 3H)	13.8	7.3
9	5.04 (m, 2H), 3.37 (m, 1H), 3.26 (m, 1H)	99.3 (d), 99.1 (d), 68.6 (d), 68.3 (d)	C-Rh = 6.9, 6.9, 14.5, 14.5
10	2.43-1.80 (m, 8H)	33.1, 32.8, 28.8, 28.5	-
11	6.58 (d, 1H), 5.60 (d, 1H)	50.8	17.5, 17.5
12	-	151.7	-
13	5.90 (s, 1H)	111.9	-
14	-	160.8	-
15	7.67 (d, 1H), 7.23 (d, 1H)	151.9, 142.6, 126.4, 125.1, 120.8, 115.0	8.2, 8.2
16, 17	2.44 (s, 3H), 2.42 (s, 3H)	20.4, 11.7	-

4b Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.44) incelendiğinde, **2f** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.11) 9.67 ppm’de gözlenen -NCHN- hidrojenine ait sinyalin kaybolduğu gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde bulunan iki hidrojen 7.67 ve 7.23 ppm’de dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabitleri $J = 8.2$ Hz olarak tespit edilmiştir. İmidazol halkasına ait iki hidrojen 6.97 ve 6.87 ppm’de iki farklı multiplet olarak gözlenmiştir. *n*-Bütil grubuna ait 5-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 4.56 ppm’de multiplet, 6-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 1.96 ppm’de 1,5-siklooktadien halkasının alifatik hidrojenleri ile çakışmış halde multiplet olarak gözlenmektedir. 7-Konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 1.53 ppm’de sextet ($J = 7.4$ Hz) ve 8-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 1.08 ppm’de triplet olarak gözlenmiştir ($J = 7.3$ Hz). 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik hidrojenler 5.04 ppm’de 2H, 3.37 ve 3.26 ppm’de birer hidrojen değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait alifatik hidrojenler ise 2.43-1.80

ppm aralığında 8H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 11-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri **4a** bileşiğine benzer şekilde iki farklı dublet şeklinde 6.58 ve 5.60 ppm'de sinyal vermektedir ($J = 17.5$ Hz). Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 5.91 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.44 ve 2.42 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak sinyal vermektedir.

4b Bileşiğinin ¹³C APT spektrumu (Şekil 3.43) incelendiğinde, **2f** bileşiğinin ¹³C NMR spektrumunda (Şekil 3.11) 137.7 ppm'de gözlenen -NCHN- karbonuna ait sinyal kaybolduğu, karben karbonunun 184.5 ppm'de dublet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 51.6$ Hz olarak tespit edilmiştir. Karbonil karbonuna ait sinyal 160.8 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik karbon atomları 151.9, 142.6, 126.4, 125.1, 120.8 ve 115.0 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasına ait iki olefinik karbon 121.4 ve 121.0 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından -CH=C- karbonu 111.9 ppm'de gözlenirken -CH=C- karbonu 151.7 ppm'de sinyal vermektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik dört karbon atomu 99.3, 99.1, 68.6 ve 68.3 ppm'de dublet olarak gözlenmiş ve C-Rh eşleşme sabitleri $J = 6.9, 6.9, 14.5$ ve 14.5 Hz olarak tespit edilmiştir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait alifatik karbon atomları 33.1, 32.8, 28.8 ve 28.5 ppm'de gözlenmektedir. *n*-Bütil grubuna ait 5-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 51.5 ppm'de, 6-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 33.0, 7-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 20.1 ve 8-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 13.8 ppm'de gözlenmektedir. 11-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 50.8 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları 20.4 ve 11.7 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.45 **4c** Bileşiğinin CDCl₃ içerisinde ¹H NMR (500 MHz), ¹³C APT (125 MHz) ve HSQC spektrumları.

Çizelge 3.37 **4c** Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

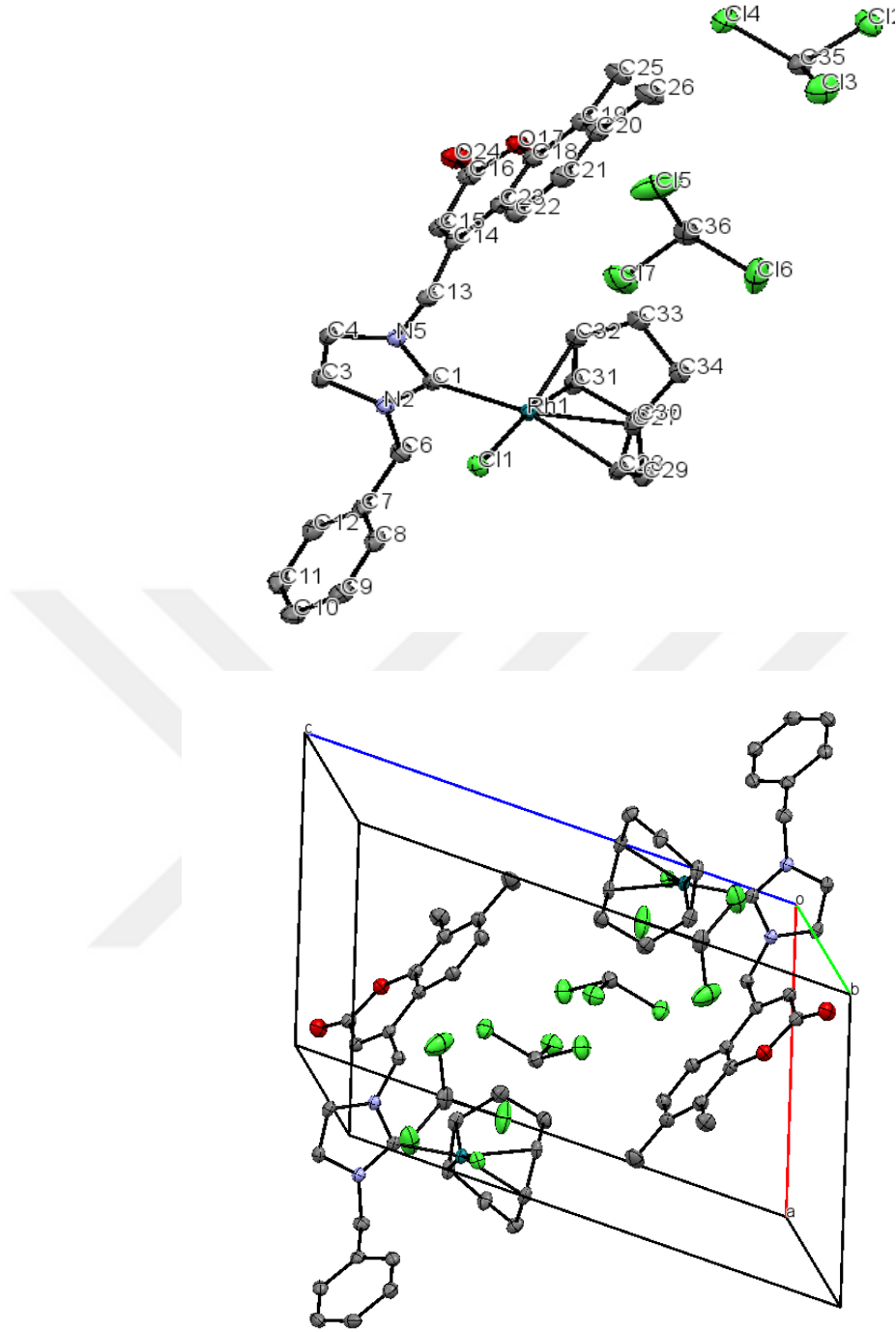
Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	185.4 (d)	C-Rh = 51.5
4	6.87 (d, 1H), 6.80 (d, 1H)	121.7, 121.3	2.0, 2.0
5	5.94 (d, 1H), 5.74 (d, 1H)	54.8	14.8, 14.8
6	7.45-7.35 (m, 5H)	136.0, 129.1, 128.4, 128.2,	-
7	5.10 (m, 2H), 3.38 (m, 2H), 3.31 (m, 2H)	99.7 (d), 99.6 (d), 68.9 (d), 68.6 (d)	C-Rh = 6.9, 6.8, 14.4, 14.3.
8	2.41-1.77 (m, 8H)	33.0, 32.8, 28.7, 28.6	-
9	6.55 (d, 1H), 5.70 (d, 1H)	51.1	17.2, 17.2
10	-	151.6	-
11	5.99 (s, 1H)	112.1	-
12	-	160.8	-
13	7.70 (d, 1H), 7.25 (d, 1H)	151.7, 142.7, 126.4, 125.1, 120.9, 114.9	8.1, 8.1
14, 15	2.45 (s, 3H), 2.43 (s, 3H)	20.4, 11.7	-

4c Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.45) incelendiğinde, **2h** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.13) 9.81 ppm’de gözlenen -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik hidrojenler 7.70 ve 7.25 ppm’de dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabitleri $J = 8.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. İmidazol halkasına ait olefinik hidrojenler 6.87 ve 6.80 ppm’de dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabitleri $J = 2.0$ Hz olarak tespit edilmiştir. 9-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 6.55 ve 5.70 ppm’de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabitleri $J = 17.2$ Hz olarak tespit edilmiştir. 5-Konumunda bulunan benzilik -CH₂- hidrojenleri 5.94 ve 5.79 ppm’de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabitleri $J = 14.8$ Hz olarak tespit edilmiştir. Benzil grubuna ait aromatik hidrojenler 7.45-7.35 ppm aralığında 5H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik hidrojenler 5.10 ppm’de 2H, 3.38 ppm ve 3.31 ppm’de 1H değerinde gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait alifatik hidrojenler 2.41-1.77 ppm aralığında 8H

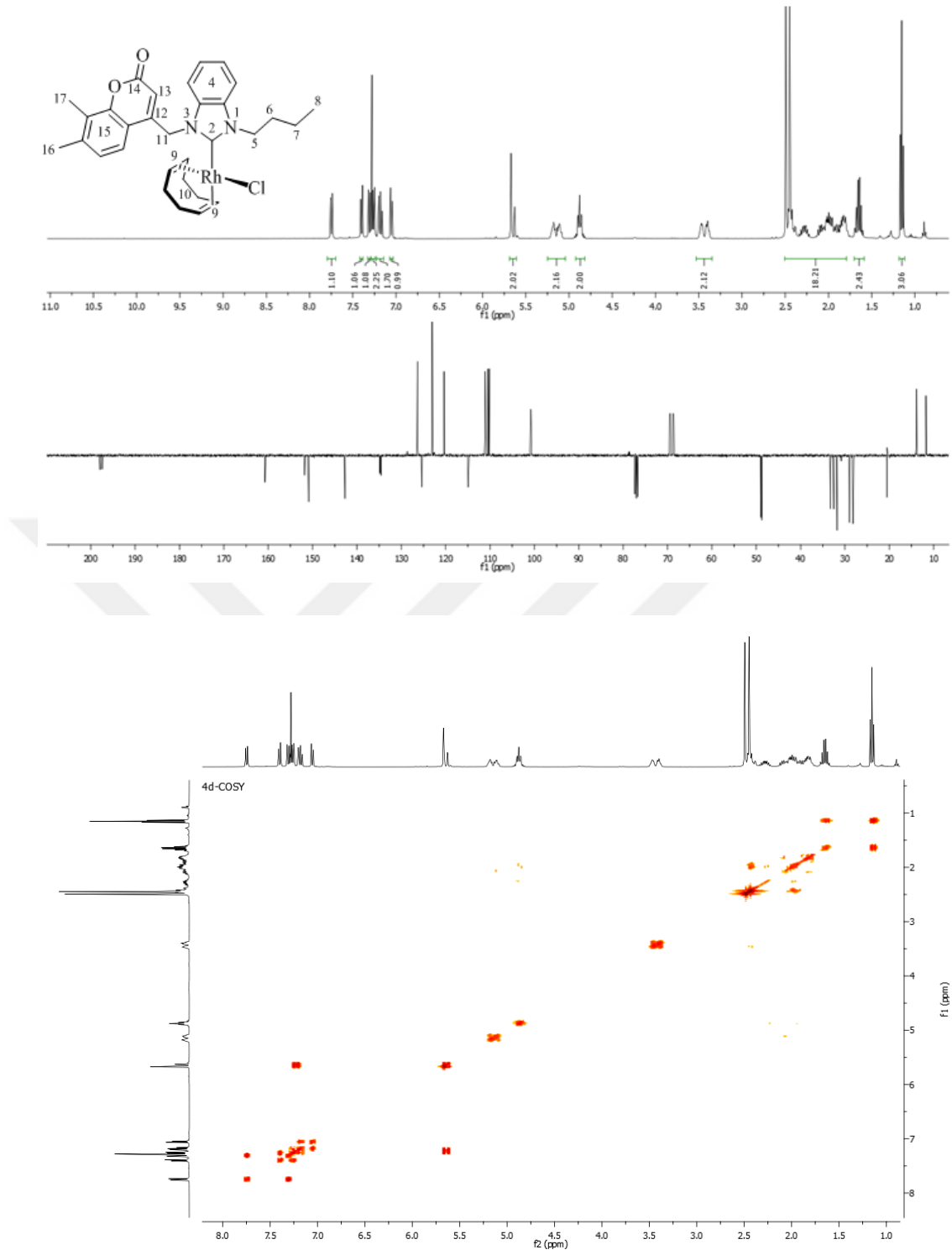
değerinde multipler olarak gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 5.99 ppm aralığında singlet olarak sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde sübstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.45 ve 2.43 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak sinyal vermektedir.

4c bileşiğinin ^{13}C APT spektrumundaki (Şekil 3.45) tüm sinyallerin hangi karbonlara ait olduğunun tespit edilmesi için ^{13}C APT spektrumu HSQC spektrumu ile birlikte analiz edilmiştir. **2h** Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.13) 138.0 ppm'de gözlenen $-\text{NCHN}-$ karbonuna ait sinyal kaybolmuş ve karben karbonuna ait sinyal 185.4 ppm'de dublet olarak gözlenmiş ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 51.5$ Hz olarak tespit edilmiştir. Karbonil karbonuna ait sinyal 160.8 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik karbon atomları 151.7, 142.7, 126.4, 125.1, 120.9 ve 114.9 ppm'de sinyal vermektedir. Benzil grubuna ait aromatik karbon atomları 136.0, 129.1, 128.4 ve 128.2 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasına ait olefinik karbon atomları 121.7, 121.3 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 112.1 ppm'de gözlenirken $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 151.6 ppm'de sinyal vermektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik karbon atomları 99.7, 99.6, 68.9 ve 68.6 ppm'de dublet olarak sinyal vermekte olup C-Rh eşleşme sabitleri $J = 6.9, 6.8, 14.4$ ve 14.3 Hz olarak tespit edilmiştir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait alifatik karbon atomları 33.0, 32.8, 28.7 ve 28.6 ppm'de gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik $-\text{CH}_2-$ karbonu 54.8 ppm'de gözlenirken 9-konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ kumarin karbonuna ait sinyal 51.1 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde sübstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları 20.4 ve 11.7 ppm'de sinyal vermektedir.

4c bileşiğinin NMR, IR ve elementel analiz teknikleri dışında X-Ray tek kristal yöntemi ile tamamen karakterize edilmiştir ve **Şekil 3.46**'te verilmiştir. Analiz için uygun kristaller kuru CHCl_3 de çözünerek ve kuru *n*-hekzan ile faz oluşturarak elde edilmiştir.



Şekil 3.46 4c Bileşiğinin X ışını kristal yapısı. Hidrojen atomları daha net bir görünüm için gösterilmemektedir. Seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları: C1-Rh = 2.034 Å, C27-Rh = 2.208 Å, C28-Rh = 2.189 Å, C31-Rh = 2.124 Å, C32-Rh = 2.099 Å, Cl-Rh = 2.3942 Å, N2-C1-N5 = 103.9°, N2-C1-Rh = 127.8°, N5-C1-Rh = 127.7°, C28-C27-Rh = 71.1°, C32-C31-Rh = 69.7°.



Şekil 3.47 4d Bileşiğinin CDCl₃ içerisinde ¹H NMR (400 MHz), ¹³C APT (100 MHz) ve COSY spektrumları.

Çizelge 3.38 4d Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	197.7 (d)	C-Rh = 51.0
4	7.41-7.04 (m, 4H)	134.8, 134.6, 123.1, 110.5, 110.2	-
5	4.88 (m, 2H)	48.7	-
6	2.12 (m, 2H)	31.8	-
7	1.65 (sex, 2H)	20.51	7.4
8	1.15 (t, 3H)	13.8	7.4
9	5.22-5.07 (m, 2H), 3.50-3.37 (m, 2H)	100.8 (d), 100.7 (d), 69.4 (d), 68.7 (d)	C-Rh = 6.6, 6.6, 14.4, 14.4
10	2.47-1.77 (m, 8H)	33.3, 32.6, 29.0, 28.2	-
11	7.25 (m, 1H), 5.66 (m, 1H)	49.0	-
12	-	150.9	-
13	5.67 (s, 1H)	111.1	-
14	-	160.7	-
15	7.75 (d, 1H), 7.31 (d, 1H)	151.8, 142.7, 126.3, 125.4, 120.4, 115.0	8.1, 8.1
16, 17	2.49 (s, 3H), 2.45 (s, 3H)	20.5, 11.7	-

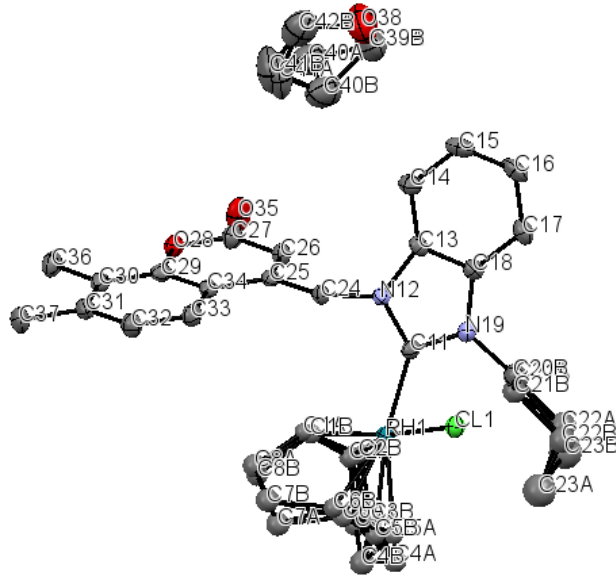
4d Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.47) incelendiğinde, **2l** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.17) 10.18 ppm'de gözlenen -NCHN- hidrojenine ait sinyalin kaybolduğu gözlenmektedir. Benzimidazole ait aromatik hidrojenler 7.41-7.04 ppm aralığında 4H değerinde multipler olarak gözlenirken kumarinin benzen halkasına ait aromatik hidrojen atomları 7.75 ve 7.31 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabitleri $J = 8.1$ Hz olarak tespit edilmektedir. 7.31 ppm aralığında gözlenen hidrojenin kumarinin benzen halkasına ait olduğu COSY spektrumu incelenerek tespit edilmiştir ve 7.75 ppm'de gözlenen hidrojen ile etkileşim içinde olduğu gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 5.67 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 11-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri iki farklı dublet olarak gözlenmektedir. 5.66 ppm'de multipler

olarak gözlenen hidrojenlerden birinin aromatik hidrojenler arasında bulunan 7.25 ppm'de gözlenen diğer hidrojen ile etkileşim içinde olduğu yine COSY spektrumu incelenerek tespit edilmiştir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik hidrojenler 5.22-5.07 ppm aralığında 2H ve 3.50-3.37 ppm aralığında yine 2H değerinde multipler sinyaller vermektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait alifatik hidrojenler ise 2.47-1.77 ppm aralığında 8H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan *n*-bütil grubuna ait $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hidrojeni 4.88 ppm'de multipler olarak gözlenirken 6-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hidrojeni 2.12 ppm'de multipler olarak tespit edilmiştir. 6-Konumunda bulunan hidrojenler 1,5-siklooktadien halkasının alifatik hidrojenleri ile çakıştığında direkt olarak değil COSY spektrumu incelenerek tespit edilmiştir. Ayrıca bileşiğe ait HSQC spektrumu da bu değerleri doğrulamaktadır ancak burada verilmemiştir. *n*-Bütil grubuna ait 7-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri 1.65 ppm'de sextet olarak gözlenmiş ve eşleşme sabitinin $J = 7.4$ Hz olduğu tespit edilmiştir. *n*-Bütil grubuna ait 8-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri ise 1.15 ppm'de triplet olarak gözlenmiştir ve eşleşme sabiti $J = 7.4$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri ise 2.49 ve 2.45 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

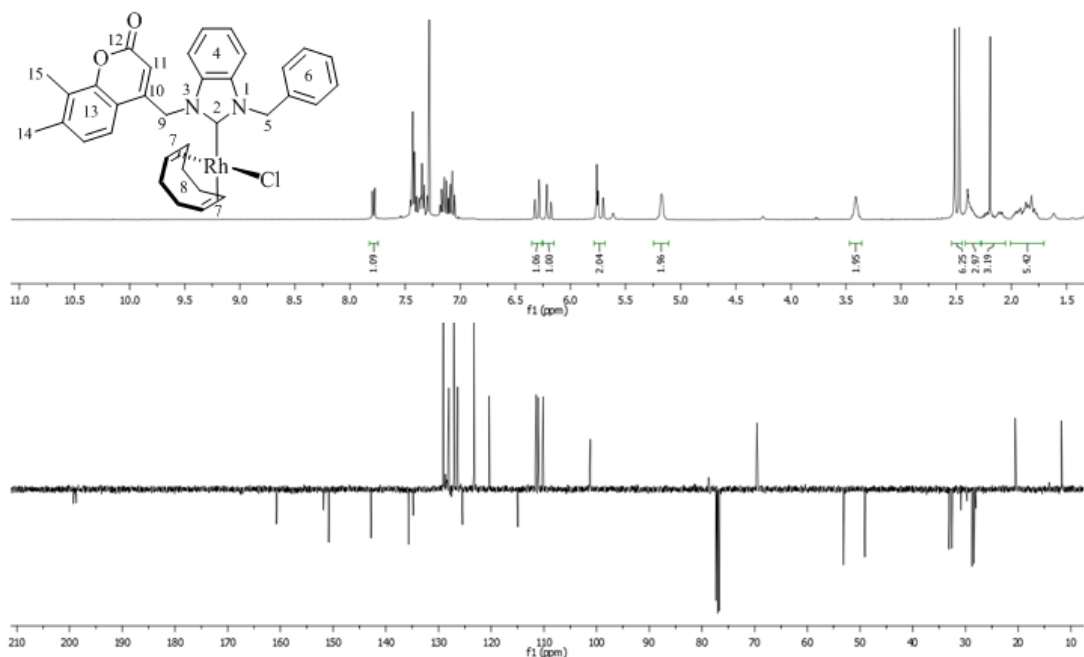
4d Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.47) incelendiğinde, **2l** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.17) 143.9 ppm'de gözlenen $-\text{NCHN}-$ karbonuna ait sinyalin kaybolduğu gözlenmiş ve karben karbonuna ait sinyal 197.7 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir. C-Rh eşleşme sabiti $J = 51.0$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin grubuna ait karbonil karbonuna ait sinyal 160.7 ppm'de gözlenmektedir. Benzimidazol grubuna ait aromatik karbon atomları 134.8, 134.6, 123.1, 110.5 ve 110.2 ppm olarak gözlenmektedir. Burada gözlenen 5 farklı karbon teorik olarak beklenen 6 farklı karbonu karşılamamaktadır ancak bileşiğin HSQC spektrumu incelendiğinde 123.1 ppm'de bulunan sinyalin iki farklı aromatik hidrojeni karşıladığı ve bunun da bu sinyalin iki farklı karbona ait olduğunu fakat çakıştıklarını göstermektedir. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik karbon atomları 151.8, 142.7, 126.3, 125.4, 120.4 ve 115.0 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarında $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 111.1 ppm'de gözlenirken $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 150.9 ppm'de gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien grubuna ait olefinik karbon atomları 100.8, 100.7, 69.4 ve 68.7 ppm'de dublet olarak gözlenmiş eşleşme

sabitleri $J = 6.6, 6.6, 14.4$ ve 14.4 Hz olarak tespit edilmiştir. 1,5-Sikloktadien halkasına ait alifatik karbon atomları 33.3, 32.6, 29.0 ve 28.2 ppm'de gözlenmektedir. 11-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin karbonu 49.0 ppm'de gözlenmektedir. *n*-Bütil grubuna ait $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu 48.7, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu 31.8, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu 20.51 ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu ise 13.8 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları 20.5 ve 11.7 ppm'de sinyal vermektedir.

4d Bileşiğinin 2D NMR, IR ve elementel analiz teknikleri dışında X-Ray tek kristal yöntemi ile yapısı tamamen aydınlatılmıştır ve **Şekil 3.48**'de verilmiştir. Kristal yapısı düzensiz olduğu için *n*-bütil ve 1,5-sikloktadien grubuna ait karbon atomları arasında bağlar hareketli olarak tespit edilmiştir. Analiz için uygun kristaller bileşik kuru THF içerisinde çözülerek ve kuru *n*-hekzan ile faz oluşturularak elde edilmiştir.



Şekil 3.48 **4d** Bileşiğinin X ışını kristal yapısı. Hidrojen atomları daha net bir görünüm için gösterilmemektedir. Seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları: C11-Rh = 2.0108, Cl1-Rh = 2.3804 Å, N12-C11-N19 = 105.43°, N12-C11-Rh = 127.99°, N19-C1-Rh = 125.6°, C28-C27-Rh = 71.1°, C32-C31-Rh = 69.7°.



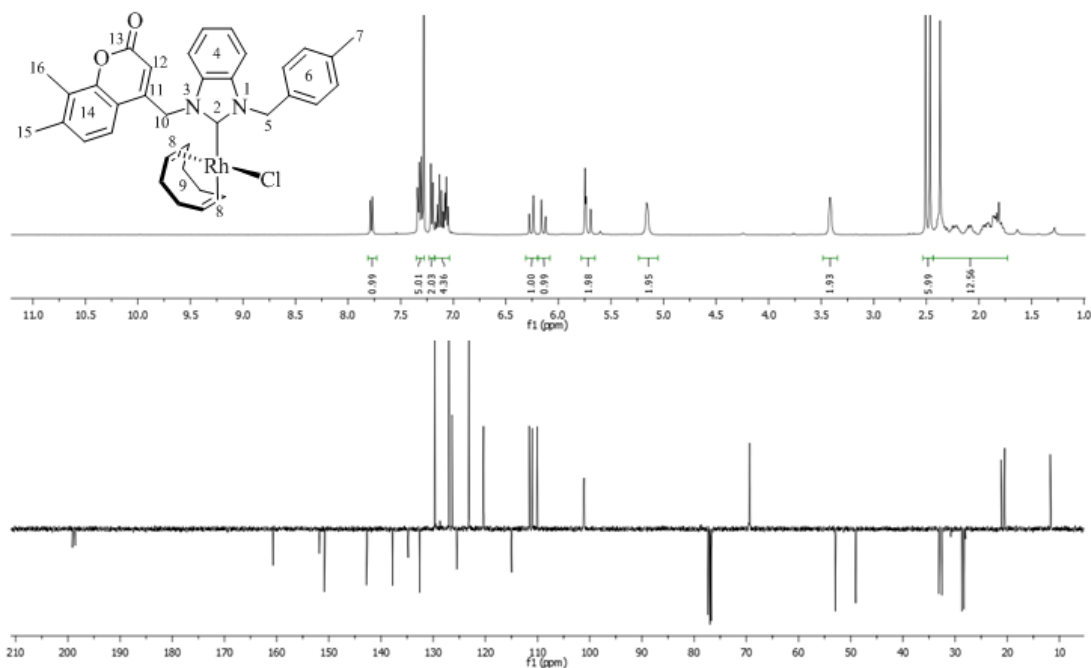
Şekil 3.49 **4e** Bileşiğinin CDCl_3 içerisinde ^1H NMR (400 MHz) ve ^{13}C APT (100 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.39 **4e** Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	199.0 (d)	C-Rh = 51.1
4,6	7.45-7.05 (m, 9H)	135.7, 134.9, 134.8, 129.1, 110.2	-
5	6.30 (d, 1H), 6.20 (d, 1H)	53.1	15.8, 15.8
7	5.17 (m, 2H), 3.41 (m, 2H)	101.3 (d), 101.2 (d), 69.6 (d), 69.4 (d)	C-Rh = 6.6, 6.6, 0.9, 0.9
8	2.44-1.75 (m, 8H)	33.1, 32.6, 28.7, 28.4	-
9	5.73 (d, 1H), 7.33 (d, 1H)	49.1	18.1, 18.1
10	-	150.8	-
11	5.76 (s, 1H)	111.1	-
12	-	160.7	-
13	7.79 (d, 1H), 7.33 (d, 1H)	151.8, 142.8, 126.4, 125.5, 120.4, 115.0	8.1, 8.1
14, 15	2.51 (s, 3H), 2.47 (s, 3H)	20.5, 11.7	-

4e Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.49) incelendiğinde, **2p** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.21) 10.51 ppm'de gözlenen -NCHN- hidrojenine ait sinyalin kaybolduğu gözlenmektedir. Benzimidazol ve benzil grubunun benzen halkasına ait aromatik hidrojenler 7.45-7.05 ppm aralığında 9H değerinde multiplet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik hidrojenler ise 7.79 ve 7.33 ppm'de dublet olarak sinyal vermektedir ve eşleşme sabiti $J = 8.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 5.76 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik hidrojenler 5.17 ve 3.41 ppm'de multiplet olarak gözlenirken alifatik hidrojenler 2.44-1.75 ppm aralığında 8H değerinde multiplet olarak gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik -CH₂- hidrojenleri 6.30 ve 6.20 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 15.8$ Hz olarak tespit edilmiştir. 9-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri ise 5.73 ve 7.33 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 18.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarinin benzen halkası üzerinde sübstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.51 ve 2.47 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

4e Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.49) incelendiğinde, **2p** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.21) 144.3 ppm'de gözlenen -NCHN- karbonuna ait sinyalin kaybolduğu gözlenmektedir. Karben karbonuna ait sinyal 199.0 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 51.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. Karbonil karbonu 160.7 ppm'de sinyal vermektedir. Benzimidazol ve benzil grubunun benzen halkasına ait aromatik karbon atomları 135.7, 134.9, 134.8, 129.1, 128.1, 127.1, 123.3, 111.5 ve 110.2 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik karbon atomları 151.8, 142.8, 126.4, 125.5, 120.4 ve 115.0 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubunun olefinik karbon atomlarından -CH=C- karbonu 111.1 ppm'de gözlenirken -CH=C- karbonu 150.8 ppm'de sinyal vermektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik karbon atomları 101.3, 101.2, 69.6 ve 69.4 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 6.6, 6.6, 0.9$ ve 0.9 Hz olarak tespit edilmiştir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait alifatik karbon atomları ise 33.1, 32.6, 28.7 ve 28.4 ppm'de sinyal vermektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik -CH₂- karbonu 53.1 ppm'de gözlenirken 9-konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 49.1 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde sübstitüe olan -CH₃ karbonları 20.5 ve 11.7 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.50 4f Bileşiğinin CDCl₃ içerisinde ¹H NMR (400 MHz) ve ¹³C APT (100 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.40 4f Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

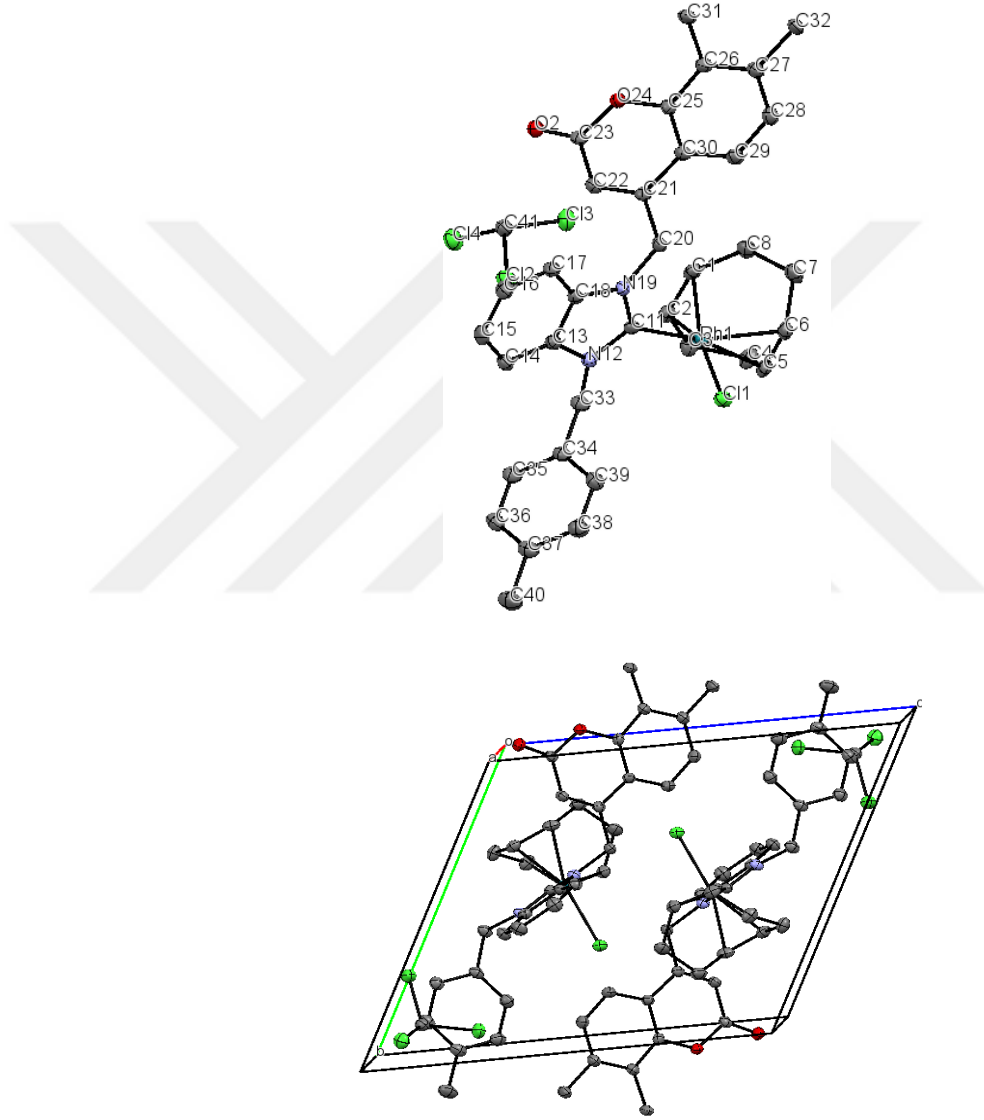
Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	-	198.8 (d)	C-Rh = 51.3
		137.8, 134.83, 134.79,	
4,6	7.34-7.05 (m, 8H)	132.6, 129.4, 127.0, 123.2,	-
		111.6, 110.1	
5	6.26 (d, 1H), 6.14 (d, 1H)	53.0	15.7, 15.6
7	2.37 (s, 3H)	21.2	-
8	5.16 (m, 2H), 3.41 (m, 2H)	101.2 (d), 101.1 (d),	C-Rh = 6.6,
		69.6 (s), 69.4 (s)	6.5
9	2.39-1.75 (m, 8H)	33.1, 32.6, 28.7, 28.3	-
10	5.73 (d, 1H), 7.31 (d, 1H)	49.0	18.2, 19.0
11	-	150.8	-
12	5.75 (s, 1H)	111.1	-
13	-	160.7	-
14	7.78 (d, 1H), 7.31 (d, 1H)	151.8, 142.8, 126.4, 125.4,	8.2, 8.2
		120.4, 115.0	
15, 16	2.51 (s, 3H), 2.47 (s, 3H)	20.5, 11.8	-

4f Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.50) incelendiğinde, **2s** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.23) 10.32 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Benzimidazol ve benzil gruplarının benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 7.34-7.05 ppm aralığında 8H değerinde multipler olarak sinyal vermektedir. Kumarin grubunun benzen halkasına ait hidrojenler 7.78 ve 7.31 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 8.2$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 5.75 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasının olefinik hidrojenleri 5.16 ve 3.41 ppm'de 4H değerinde iki multipler olarak gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait alifatik hidrojen atomları 2.39-1.75 ppm aralığında 8H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik -CH₂- 6.26 ve 6.14 ppm'de iki farklı dublet olarak sinyal vermektedir ve eşleşme sabiti $J = 15.7$ ve 15.6 Hz olarak tespit edilmiştir. 10-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 5.73 ve 7.31 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 18.2$ ve 19.9 Hz olarak tespit edilmiştir. 7-Konumunda bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.37 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkasında süstitüe olan -CH₃ hidrojenleri 2.51 ve 2.47 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

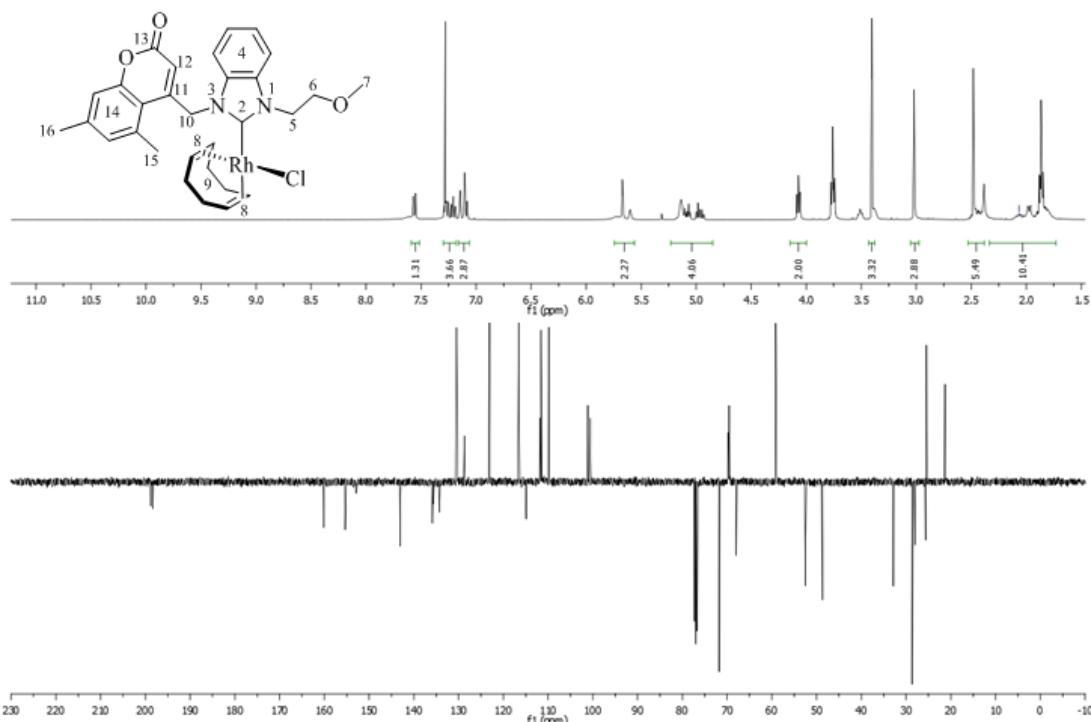
4f Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.50) incelendiğinde, **2s** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.23) 144.1 ppm'de gözlenen -NCHN- karbonunun sinyali kaybolmuştur. Karben karbonu 198.8 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 51.3$ Hz olarak tespit edilmiştir. Benzimidazol ve benzil gruplarına ait aromatik karbon atomları 137.8, 134.83, 134.79, 132.6, 129.4, 127.0, 123.2, 111.6 ve 110.1 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkasına ait aromatik karbon atomları 151.8, 142.8, 126.4, 125.4, 120.4 ve 115.0 ppm'de gözlenmektedir. Kumarine ait olefinik -CH=C- karbonu 111.1 ppm'de gözlenirken -CH=C- karbonu 150.8 ppm'de sinyal vermektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik karbon atomları 101.2 (d), 101.1 (d), 69.5 ve 69.4 ppm'de gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabitleri $J = 6.6$ ve 6.5 Hz olarak tespit edilmiştir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait alifatik karbon atomları 33.1, 32.6, 28.7 ve 28.3 ppm'de gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik -CH₂- karbonu 53.0 ppm'de gözlenirken 10-konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 49.0 ppm'de sinyal vermektedir. 7-Konumunda bulunan -CH₃ karbonu 21.2 ppm'de sinyal verirken kumarinin benzen

halkası üzerinde süsbtitüe olan -CH₃ karbonları 20.5 ve 11.8 ppm’de 3H değerin de iki singlet olarak gözlenmektedir.

4f Bileşiği NMR, IR ve elementel analiz tekniklerinin yanında X-Ray tek kristal yöntemi ile tamamen karakterize edilmiştir ve bileşiğin yapısı **Şekil 3.51**’de verilmiştir. Analiz için uygun kristaller bileşik kuru CHCl₃’de çözünüp kuru *n*-hekzan ile faz oluşturarak elde edilmiştir.



Şekil 3.51 **4f** Bileşiğinin X ışını kristal yapısı. Hidrojen atomları daha net bir görünüm için gösterilmemektedir. Seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları: C11-Rh = 2.009 Å, C1-Rh = 2.122 Å, C2-Rh = 2.109 Å, C5-Rh = 2.229 Å, C6-Rh = 2.200 Å, Cl-Rh = 2.3814 Å, N12-C11-N19 = 105.6°, N12-C1-Rh = 127.6°, N19-C1-Rh = 127.6°, C1-Rh-C2 = 38.7°, C5-Rh-C6 = 36.16°.



Şekil 3.52 **4g** Bileşiğinin CDCl_3 içerisinde ^1H NMR (400 MHz) ve ^{13}C APT (100 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.41 **4g** Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

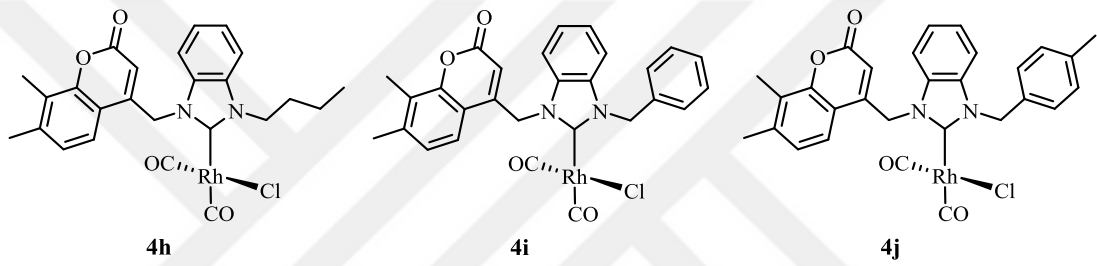
Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	198.6 (d)	C-Rh = 51.1
4,11,14	7.57-7.08 (m, 6H)	155.3, 143.1, 135.9, 135.6, 134.3, 130.5, 128.7, 123.2, 123.1, 116.5, 114.9, 111.8, 110.9	-
5	5.02 (m, 2H)	48.7	-
6	4.07 (t, 2H)	71.7	5.9
7	3.41 (s, 3H)	59.1	-
8	5.14 (m, 2H), 3.51 (m, 2H), 3.39 (m, 2H)	101.2 (d), 100.6 (d), 69.6 (d), 69.4 (d)	C-Rh = 6.5, 6.6, 14.2, 14.2
9	2.49-1.74 (m, 8H)	32.9, 32.8, 28.6, 28.0,	-
10	7.60 (m, 1H), 5.65 (m, 1H),	52.5	-
12	5.67 (s, 1H)	111.6	-
13	-	160.1	-
15, 16	3.02 (s, 3H), 2.48 (s, 3H)	25.5, 21.3	-

4g Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.52) incelendiğinde, **2o** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.20) 9.96 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 7.57-7.08 ppm aralığında 6H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 5.67 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 10-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 5.65 ve 7.60 ppm'de iki multipler şeklinde gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan -CH₂CH₂OCH₃ hidrojenleri 5.02 ppm'de multipler, 6-konumunda bulunan -CH₂CH₂OCH₃ hidrojenleri 4.07 ppm'de triplet ($J = 5.9$ Hz) ve 7-konumunda bulunan -CH₂CH₂OCH₃ hidrojenleri ise 3.41 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik hidrojenler 5.14 ppm'de 2H değerinde multipler, 3.51 ppm'de 1H değerinde multipler ve 3.39 ppm'de 1H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait alifatik hidrojenler ise 2.49-1.74 ppm aralığında 8H değerinde multipler olarak sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olan -CH₃ hidrojenleri 3.02 ve 2.48 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

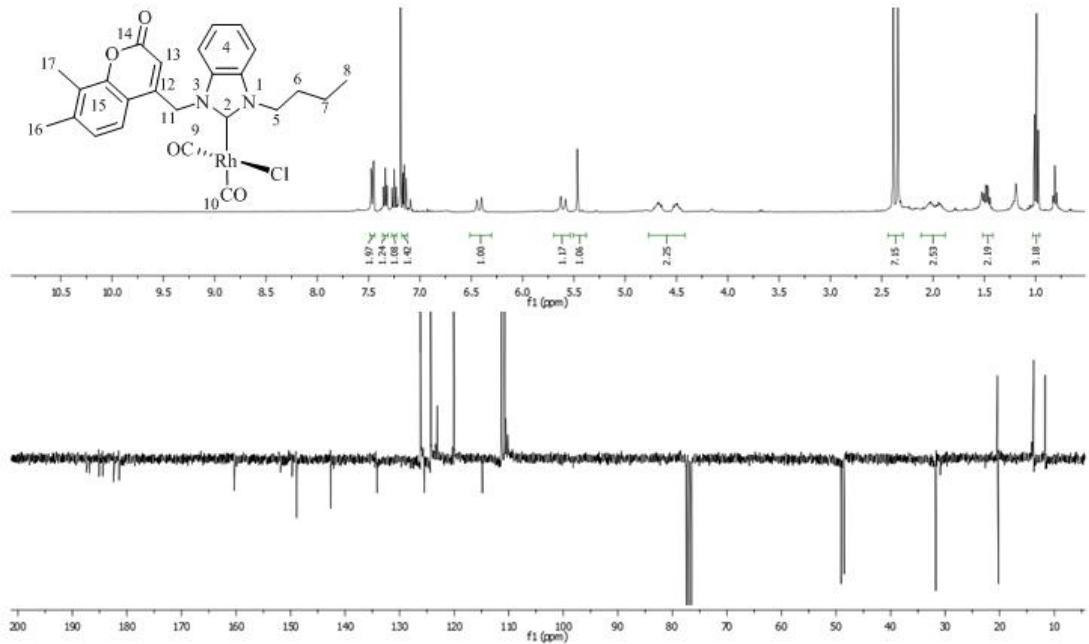
4g Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.52) incelendiğinde, **2o** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.20) 143.7 ppm'de gözlenen -NCHN- karbonuna ait sinyal kaybolmuştur. Karben karbonu 198.6 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 51.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik karbonlar, olefinik -CH=C- karbonu ve benzimidazole ait aromatik karbonlar 155.3, 143.1, 135.9, 135.6, 134.3, 130.5, 128.7, 123.2, 123.1, 116.5, 114.9, 111.8 ve 110.9 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarine ait diğer olefinik karbon olan -CH=C- karbonu 111.6 ppm'de gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien ait olefinik karbon atomları 101.2, 100.6, 69.6 ve 69.4 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir ve C-Rh eşleşme sabitleri $J = 6.5, 6.6, 14.2$ ve 14.2 Hz olarak tespit edilmiştir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait alifatik karbon atomları ise 32.9, 32.8, 28.6 ve 28.0 ppm'de sinyal vermektedir. 5-Konumunda bulunan -CH₂CH₂OCH₃ karbonu 48.7, -CH₂CH₂OCH₃ karbonu 71.7 ve -CH₂CH₂OCH₃ karbonu 59.1 ppm'de sinyal vermektedir. 10-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 52.5 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olan -CH₃ karbonları 25.5 ve 21.3 ppm'de sinyal vermektedir.

3.4.2 Mono-NHC-di-karbonil komplekslerinin $[(\text{NHC})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ sentezi ve karakterizasyonu (4h-j)

Mono-NHC komplekslerinden **4d-f** kompleksleri THF içinde çözünerek CO ortamında 1 saat karıştırıldı. Sentezlenen komplekslere ait sentez ve saflaştırma detayları “Materyal ve Yöntem” bölümünde verilmiştir. Sentezlenen kompleksler ^1H NMR, ^{13}C NMR, 2D NMR teknikleri, IR ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin şekilleri Şema 3.6’da verilmiştir. Komplekslere ait ^1H NMR, ^{13}C APT ve 2D NMR spektrumları Şekil 3.53-Şekil 3.55’de verilmiştir.



Şema 3.6 $[(\text{NHC})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ Komplekslerinin (4h-j) yapıları.



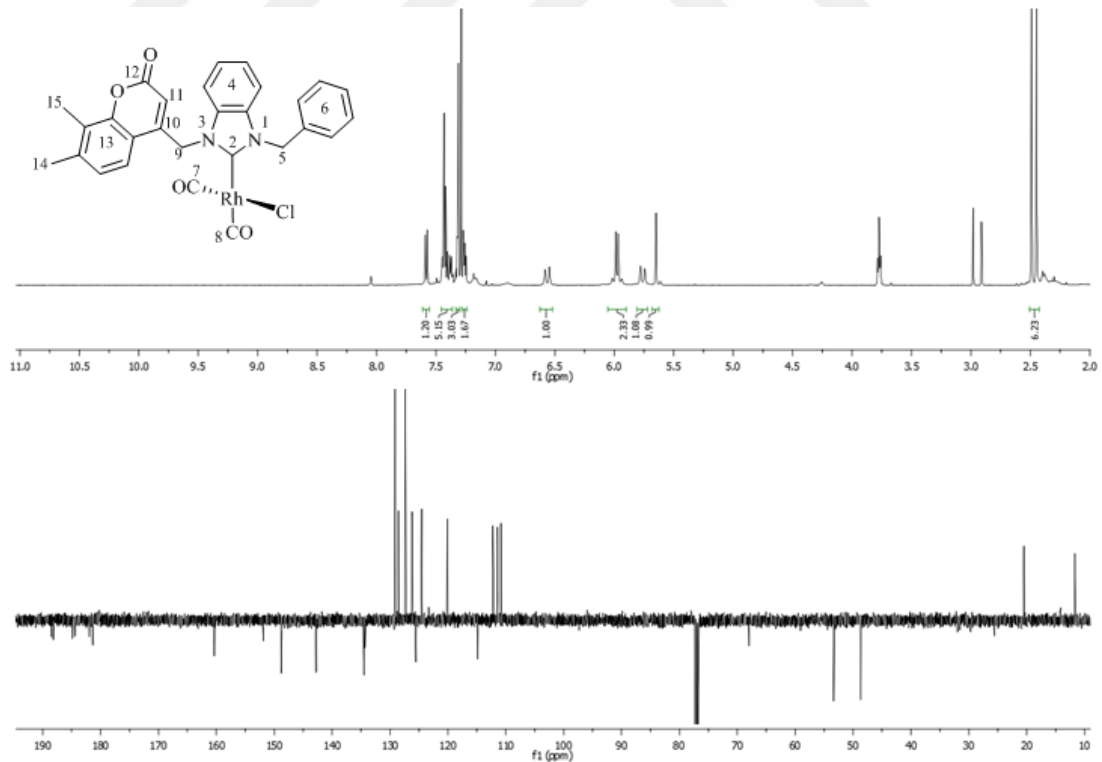
Şekil 3.53 **4h** Bileşiğinin CDCl_3 içerisinde ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C APT (75 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.42 **4h** Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	187.2 (d)	C-Rh = 44.0
4,15	7.48-7.13 (m, 6H)	149.7, 142.7, 134.3, 134.1, 126.2, 125.5, 124.3, 123.1, 120.1, 114.9, 110.8, 110.5	-
5	4.49 (m, 2H)	49.1	-
6	1.99 (m, 2H)	31.7	-
7	1.47 (sextet in dubleti, 3H)	20.2	7.4 ve 2.0
8	0.99 (t, 3H)	13.8	7.3
9	-	184.7 (d)	C-Rh = 53.9
10	-	182.0 (d)	C-Rh = 73.7
11	6.42 (d, 1H), 5.61 (d, 1H)	48.5	18.2, 18.2
12	-	148.9	-
13	5.46 (s, 1H)	111.4	-
14	-	160.3	-
16, 17	2.39 (s, 3H), 2.34 (s, 3H)	20.4, 11.7	-

4h Bileşğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.53) incelendiğinde, **4d** bileşğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.47) gözlenen 1,5-siklooktadien halkasına ait olefinik ve alifatik hidrojenlere ait sinyaller tamamen kaybolmuştur. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkasına ait aromatik hidrojenler 7.48-7.13 ppm aralığında 6H değerinde gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 5.46 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 11-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ kumarin hidrojenleri 6.42 ve 5.61 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabitleri $J = 18.2$ Hz olarak tespit edilmiştir. *n*-Bütil grubuna ait 5-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri 4.72-4.46 ppm aralığında multipler, 6-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri 1.99 ppm'de multipler, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri 1.47 ppm'de sextetin dubleti ($J = 7.4$ ve 2.0 Hz) ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri 0.99 ppm'de triplet ($J = 7.3$ Hz) olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 20.4 ve 11.7 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak sinyal vermektedir.

4h Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.53) incelendiğinde, **4d** bileşiğinin ^{13}C APT spektrumunda (Şekil 3.47) gözlenen 1,5-siklooktadien halkasına ait sinyaller tamamen kaybolmuştur. Karben karbonu 187.2 ppm'de dublet olarak gözlenmiş ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 44.0$ Hz olarak tespit edilmiştir. Rodyum'a koordine olan -CO ligandlarından cis konumda olan 9 numaralı karbon atomuna ait sinyal 184.7 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 53.9$ Hz olarak tespit edilmiştir. Trans konumda olan -CO karbonu ise 182.0 ppm'de dublet olarak gözlenmiş ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 73.7$ Hz olarak tespit edilmiştir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkasına ait aromatik karbon atomları 149.7, 142.7, 134.3, 134.1, 126.2, 125.5, 124.3, 123.1, 120.1, 114.9, 110.8 ve 110.5 ppm'de sinyal vermektedir. 11-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 48.5 ppm'de sinyal vermektedir. *n*-Bütil grubuna ait -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 49.1 ppm'de, 6-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 31.7 ppm'de, 7-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 20.2 ppm'de ve 8-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu ise 13.8 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde sübstitüe olan -CH₃ karbonları ise 20.4 ve 11.7 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.54 **4i** Bileşiğinin CDCl_3 içerisinde ^1H NMR (500 MHz) ve ^{13}C APT (125 MHz) spektrumları.

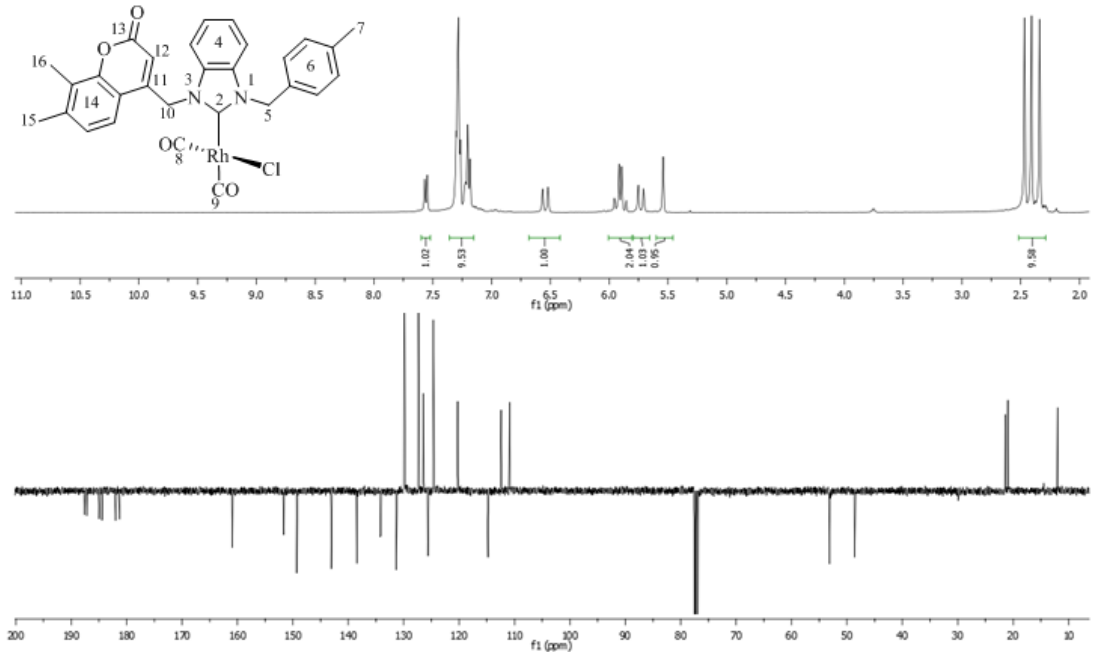
Çizelge 3.43 4i Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	188.3 (d)	C-Rh = 43.7
4,6,13	7.59-7.24 (m, 11H)	151.9, 144.8, 134.5, 134.4, 134.3, 129.2 128.5, 127.4, 126.2, 125.5, 124.53, 124.51, 120.1, 114.9, 112.2, 110.8	-
5	6.01 (d, 1H), 5.96 (d, 1H)	53.3	15.0, 15.0
7	-	184.7 (d)	C-Rh = 53.9
8	-	181.6 (d)	C-Rh = 74.0
9	6.56 (d, 1H), 5.76 (d, 1H)	48.7	17.9, 18.0
10	-	148.8	-
11	5.65 (s, 1H)	111.5	-
12	-	160.3	-
14, 15	2.49 (s, 3H), 2.42 (s, 3H)	20.5, 11.7	-

4i Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.54) incelendiğinde, **4e** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.49) gözlenen 1,5-siklooktadien halkasına ait olefinik ve alifatik hidrojenlerin sinyallerinin tamamen kaybolduğu gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası, benzimidazol ve benzil grubunun benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 7.59-7.24 ppm aralığında 11H değerinde multiplet olarak gözlenmektedir. Kumarinin olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 5.65 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik $-\text{CH}_2-$ hidrojenleri 6.01 ve 5.96 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 15.0$ Hz olarak tespit edilmiştir. 9-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ kumarin hidrojenleri 6.56 ve 5.76 ppm'de iki farklı dublet olarak sinyal vermektedir ve eşleşme sabiti $J = 17.9$ ve 18.0 Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarinin benzen halkası üzerinde sübstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.49 ve 2.42 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

4i Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.54) incelendiğinde, **4e** bileşiğinin ^{13}C APT spektrumunda (Şekil 3.49) gözlenen 1,5-siklooktadien halkasına ait olefinik ve alifatik karbonlara ait sinyaller tamamen kaybolduğu gözlenmektedir. Karben

karbonuna ait sinyal 188.3 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 43.7$ Hz olarak tespit edilmiştir. Rodyum'a koordine olan -CO ligantlarından cis konumda olan karbon atomu 184.7 ppm'de dublet olarak sinyal vermektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 53.9$ Hz olarak tespit edilmiştir. Trans konumda bulunan -CO karbonu ise 181.6 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 74.0$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarinin benzen halkasına, benzimidazol ve benzil grubunun benzen halkası ait aromatik karbon atomları 151.9, 144.8, 134.5, 134.4, 134.3, 129.2, 128.5, 127.4, 126.2, 125.5, 124.53, 124.51, 120.1, 114.9, 112.2 ve 110.8 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbona atomlarında -CH=C- karbonu 111.5 ppm'de gözlenirken -CH=C- karbonu 148.8 ppm'de sinyal vermektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik -CH₂- karbonu 53.3 ppm'de gözlenirken 9-konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 48.7 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olan -CH₃ karbonları ise 20.5 ve 11.7 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.55 4j Bileşiğinin CDCl₃ içerisinde ¹H NMR (400 MHz), ¹³C APT (100 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.44 4j Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	187.4 (d)	C-Rh = 43.3
4,6,14	7.57-7.18 (m, 10H)	151.6, 143.1, 138.5, 134.3, 134.1, 131.4, 129.8, 127.3, 126.6, 125.6, 124.7, 120.2, 114.8, 112.4, 110.87	-
5	5.93 (d, 1H), 5.87 (d, 1H)	53.2	15.4, 15.4
7	2.34 (s, 3H)	21.4	-
8	-	184.7 (d)	C-Rh = 54.0
9	-	181.6 (d)	C-Rh = 74.2
10	6.55 (d, 1H), 5.73 (d, 1H)	48.6	18.4, 18.4
11	-	149.3	-
12	5.54 (s, 1H)	110.92	-
13	-	160.9	-
15, 16	2.47 (s, 3H), 2.41 (s, 3H)	20.9, 12.0	-

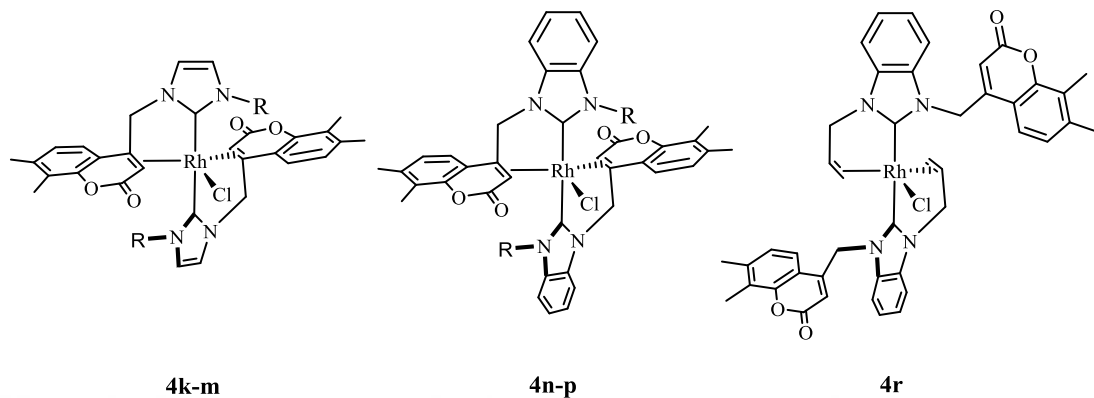
4j Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.55) incelendiğinde, **4f** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.50) gözlenen 1,5-siklooktadien halkasına ait olefinik ve alifatik hidrojenlere ait tüm sinyaller kaybolmuştur. Kumarinin benzen halkası, benzimidazol ve benzilik grubun benzen halkalarına ait aromatik hidrojen atomları 7.57-7.18 ppm aralığında 10H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 5.54 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik $-\text{CH}_2-$ hidrojenleri 5.93 ve 5.87 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 15.4$ Hz olarak tespit edilmiştir. 10-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ kumarin hidrojenleri ise 6.55 ve 5.73 ppm'de iki farklı dublet şeklinde gözlenmiş ve eşleşme sabiti $J = 18.4$ Hz olarak tespit edilmiştir. 7-Konumunda bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.34 ppm'de singlet olarak gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde sübtitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.47 ve 2.41 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak sinyal vermektedir.

4j Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.55) incelendiğinde, **4f** bileşiğinin ^{13}C APT spektrumunda (Şekil 3.50) gözlenen 1,5-siklooktadien halkasına ait tüm olefinik ve alifatik karbon atomlarının sinyalleri kaybolmuştur. Karben karbonuna ait sinyal 187.4 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 43.3$ Hz olarak tespit edilmiştir. Rodyum'a koordine olan -CO ligantlarından cis konumunda bulunan -CO'a ait sinyal 184.7 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 54.0$ Hz olarak tespit edilmiştir. Trans konumda bulunan -CO'a ait karbonun sinyali ise 181.6 ppm'de dublet olarak gözlenmiş ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 74.2$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarinin benzen halkasına, benzimidazol ve benzilik grubun benzen halkalarına ait aromatik karbon atomları 151.6, 143.1, 138.5, 134.3, 134.1, 131.4, 129.8, 127.3, 126.6, 125.6, 124.7, 120.2, 114.8, 112.4 ve 110.87 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbonlardan -CH=C- karbonu 110.92 ppm'de, -CH=C- karbonu ise 149.3 ppm'de sinyal vermektedir. 5-Konumunda bulunana benzilik -CH₂- karbonu 53.2 ppm'de sinyal verirken, 10-konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 48.6 ppm'de gözlenmektedir. 7-Konumunda bulunan -CH₃ karbonu 21.4 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde sübstiüe olan -CH₃ karbonları 20.9 ve 12.0 ppm'de sinyal vermektedir.

3.4.3 Simetrik bis-NHC rodyum komplekslerinin ([NHC]₂RhCl) sentezi ve karakterizasyonu (**4k-r**)

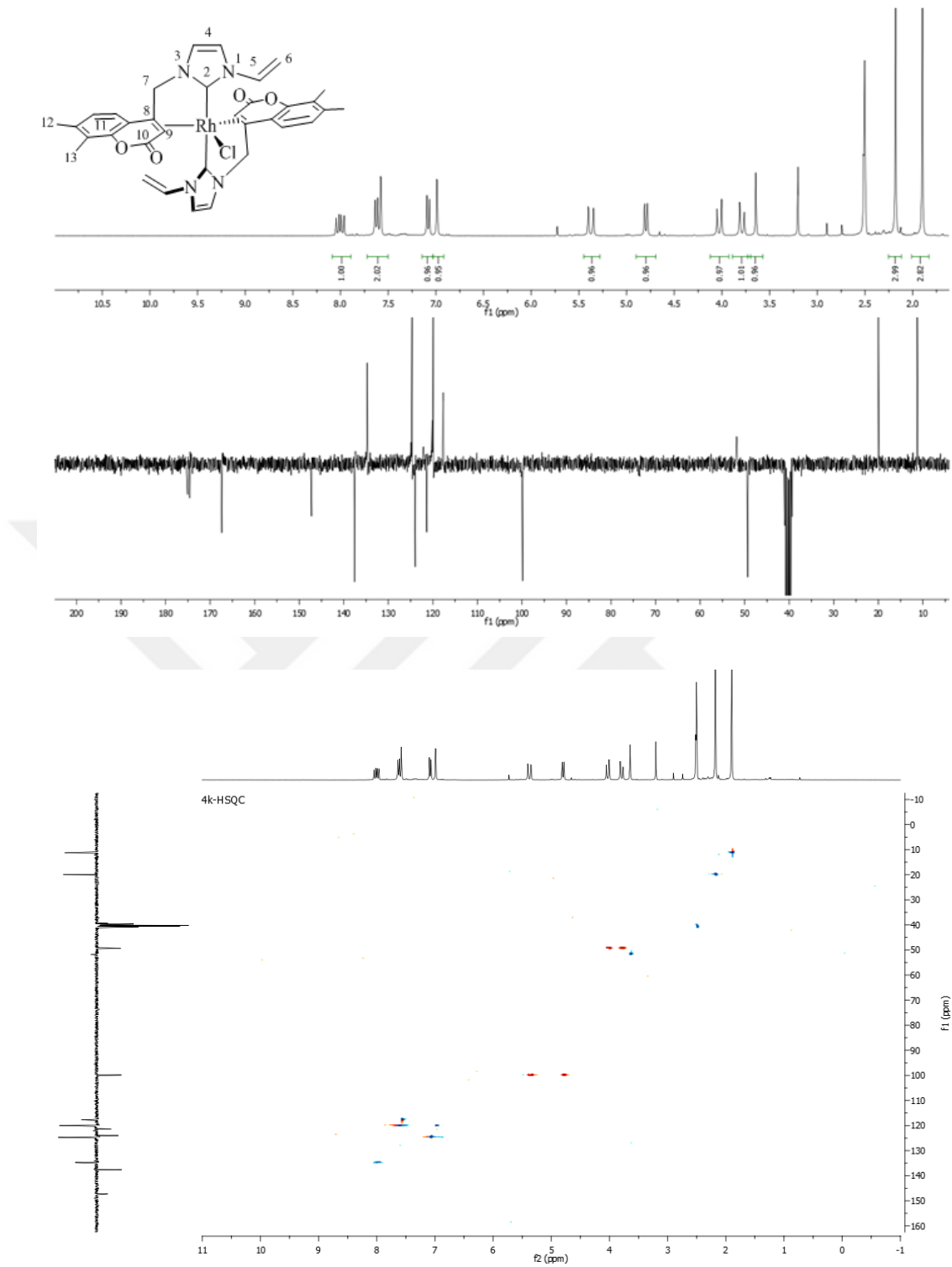
4k-r Kompleksleri ilk olarak mono-NHC komplekslerinin sentezi aşamasında tespit edilmiştir ve çok düşük miktarda yan ürün olarak izole edilebilmiştir. Bu tür komplekslerin kumarin grubuna ait olefinik iki karbonun aktive olarak rodyuma koordine olmaları ve 1,5-siklooktadien halkasının kompleks yapısından ayrılarak ikinci bir NHC ligandının rodyuma koordine olması sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Olefinik karbon atomlarının aktive olması oda sıcaklığında gerçekleşse de bunun ısı ile arttığı tespit edilmiştir. Yan ürün olarak gözlenen bu komplekslerin yüksek verimlerle elde edilebilmesi için rodyum metali başına 2 karben öncüsü kullanılmış ve ortama eksternal baz olarak 1 ekivalent NaOCH₃ eklenmiştir. Tepkime karışımı THF içerisinde reflüks edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları Şema 3.7'de verilmiştir. Sentezlenen komplekslere ait ^1H

NMR, ^{13}C APT, HSQC spektrumları ve X ışını yapıları Şekil 3.56-3.66'de verilmiştir.



Bileşik no	R
4k	-CH=CH ₂
4l	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
4m	-CH ₂ C ₆ H ₅
4n	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
4o	-CH ₂ C ₆ H ₅
4p	-CH ₂ C ₆ H ₄ -4-CH ₃

Şema 3.7 Simetrik bis-NHC rodyum [(NHC)₂RhCl] komplekslerinin yapıları.



Şekil 3.56 **4k** Bileşiğinin DMSO-d₆ içerisinde ¹H NMR (300 MHz), ¹³C APT (75 MHz) ve HSQC spektrumları.

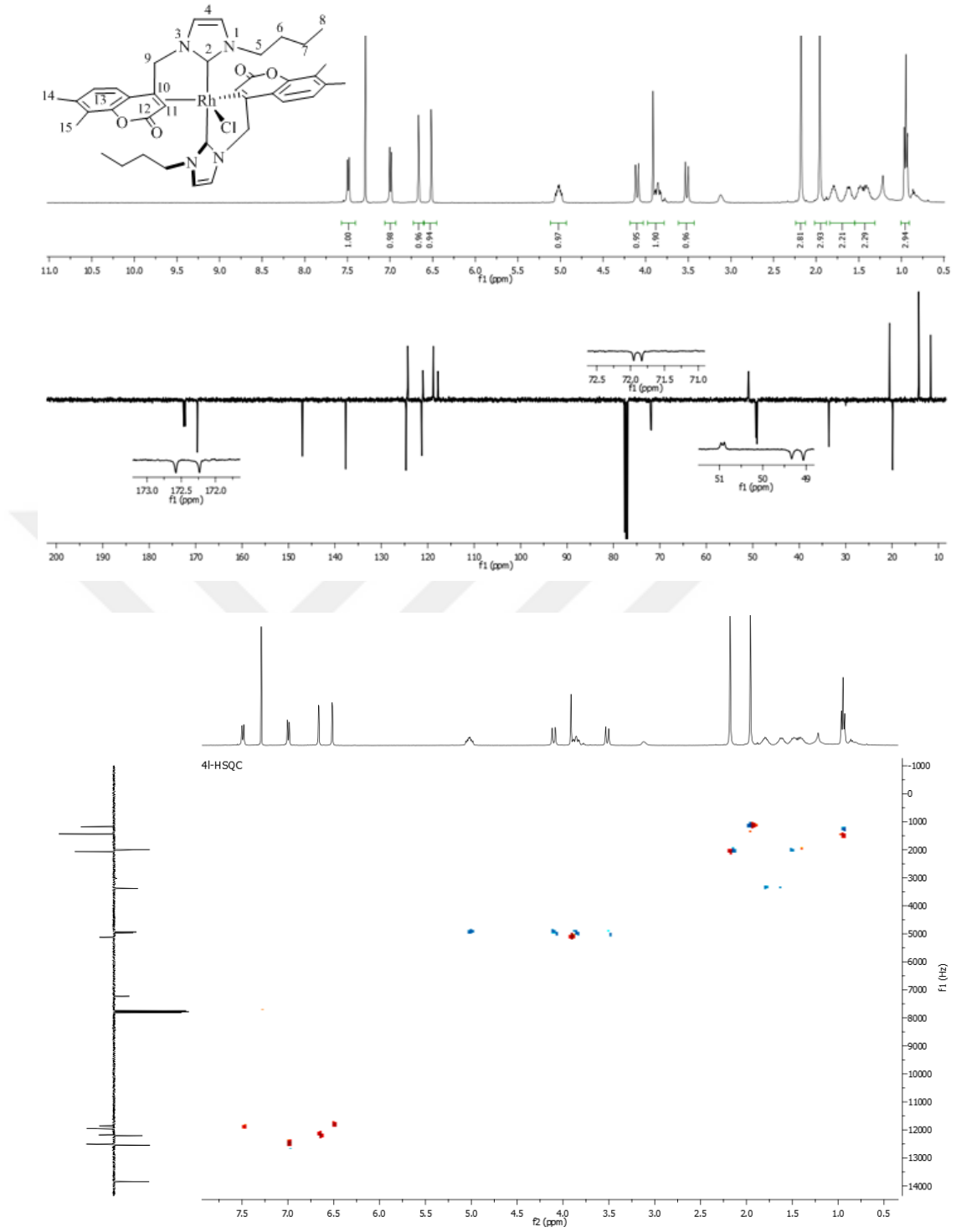
Çizelge 3.45 **4k** Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	174.8 (d)	C-Rh = 35.7
4	7.58 (d, 1H), 6.99 (d, 1H)	120.1, 117.7	2.0, 1.9
5	8.01 (dd, 1H)	134.7	15.9, 9.0
6	5.38 (dd, 1H _{trans}), 4.79 (dd, 1H _{cis})	99.9	15.9, 1.3, 9.0, 1.3
7	4.03 (d, 1H), 3.79 (d, 1H)	49.3	14.1, 14.1
8	-	73.6 (d)	C-Rh = 20.7
9	3.64 (s, 1H)	51.8 (d)	C-Rh = 6.6
10	-	167.4	-
11	7.62 (d, 1H), 7.08 (d, 1H)	147.3, 137.5, 124.7, 124.0, 121.4, 120.0	8.1, 8.1
12, 13	2.18 (s, 3H), 1.90 (s, 3H)	20.0, 11.3	-

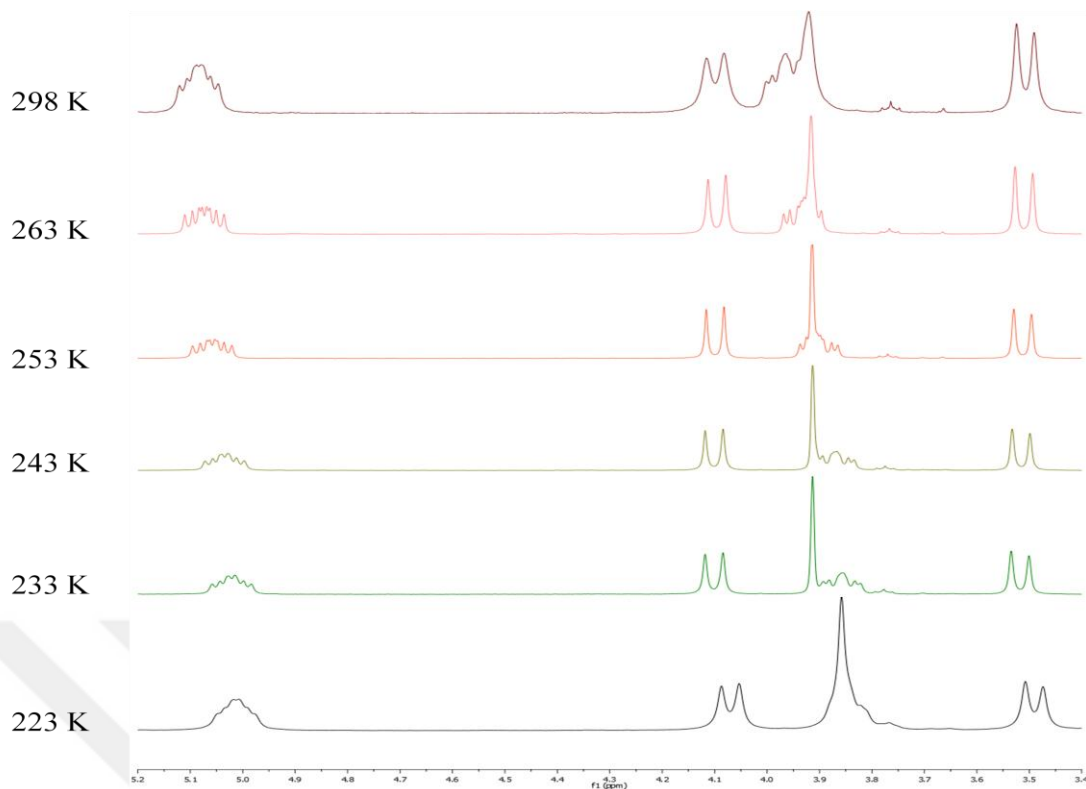
4k Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.56) incelendiğinde, **2e** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.10) 9.91 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal tamamen kaybolmuştur. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik hidrojenler 7.62 ve 7.08 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 8.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. İmidazol halkasına ait olefinik hidrojenler 7.58 ve 6.99 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabitleri $J = 2.0$ ve 1.9 Hz olarak tespit edilmiştir. 5-Konumunda bulunan vinil grubuna ait -CH=CH₂ hidrojeni 8.01 ppm'de dubletin dubleti olarak gözlenmiştir ve eşleşme sabitleri $J = 9.0$ ve 15.9 Hz olarak tespit edilmiştir. 6-Konumunda bulunan vinil grubuna ait -CH=CH₂ hidrojenlerinden trans konumda bulunan hidrojen 5.38 ppm'de dubletin dubleti olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabitleri $J = 15.9$ ve 1.3 Hz olarak tespit edilmiştir. 6-Konumunda bulunan -CH=CH₂ hidrojenlerinden cis konumda bulunan hidrojen 4.79 ppm'de dubletin dubleti olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabitleri $J = 9.0$ ve 1.3 Hz olarak tespit edilmektedir. 7-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenine ait hidrojenler 4.03 ve 3.79 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 14.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. Bu

hidrojenlerin sinyallerinin bu derece yüksek alana kayması kumarinin olefinik karbon atomlarında rodyuma koordine olmasındandır. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 3.64 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir ve bunun nedeni yine kumarin grubunun olefinik karbon atomlarının rodyuma koordine olmasıdır. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri ise 2.18 ve 1.90 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

4k Bileşiğinin ¹³C APT spektrumu (Şekil 3.56) incelendiğinde, **2e** bileşiğinin ¹³C NMR spektrumunda (Şekil 3.10) 137.2 ppm'de gözlenen -NCHN- karbonuna ait sinyal kaybolmuştur. **4k** Bileşiğinin ¹³C APT spektrumunda bulunan tüm sinyaller HSQC spektrumu ile birlikte analiz edilerek sinyallerin doğruluğundan emin olunmuştur. Karben karbonuna ait sinyal 174.8 ppm'de gözlenmiş ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 35.7$ Hz olarak tespit edilmiştir. Karbonil karbonuna ait sinyal 167.4 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik karbon atomları 147.3, 137.5, 124.7, 124.0, 121.4 ve 120.0 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasına ait olefinik karbon atomlarına ait sinyaller 120.1 ve 117.7 ppm'de tespit edilmiştir ve bu sinyaller ¹H NMR spektrumunda gözlenen 7.58 ve 6.99'de bulunan sinyaller ile eşleşmektedir. Vinil grubuna ait 5-konumunda bulunan -CH=CH₂ karbonuna ait sinyal 134.7 ppm'de gözlenmekte ve ¹H NMR spektrumunda 8.01 ppm'de gözlenen sinyal ile eşleşmektedir. 6-Konumunda bulunan -CH=CH₂ karbonuna ait sinyal 99.9 ppm'de gözlenmektedir ve ¹H NMR spektrumunda 5.38 ve 4.79 ppm'de gözlenen sinyaller ise eşleşmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından -CH=C- karbonu 51.8 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 6.6$ Hz olarak tespit edilmiştir. Bu sinyal ¹H NMR spektrumunda 3.64 ppm'de gözlenen sinyal ile eşleşmektedir. Kumarin grubuna ait diğer olefinik karbon olan -CH=C- karbonu ise 73.6 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 20.7$ Hz olarak tespit edilmiştir. Bu veriler kumarin grubunun çifte bağ üzerinden rodyuma kelat olarak koordine olduğunu göstermektedir. Kumarin grubunun benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ karbon atomları ise 20.0 ve 11.3 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.57 **4I** Bileşiğinin CDCl_3 içerisinde 233 K'de ^1H NMR (400 MHz), ^{13}C APT (100 MHz) ve HSQC spektrumları.



Şekil 3.58 4I Bileşiğinin CDCl_3 içerisinde farklı sıcaklıklarda 5.20-3.40 ppm aralığında ^1H NMR (400 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.46 4I Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	172.4 (d)	C-Rh = 34.6
4	6.67 (d, 1H), 6.52 (d, 1H)	121.9, 117.8	1.0, 1.2
5	5.02 (m, 1H), 3.86 (m, 1H)	49.1	-
6	1.85-1.58 (m, 2H)	33.6	-
7	1.52-1.35 (m, 2H)	19.9	-
8	0.95 (t, 3H)	14.3	7.3
9	4.10 (d, 1H), 3.51 (d, 1H)	49.3	13.6, 13.6
10	-	71.9 (d)	C-Rh = 12.0
11	3.91 (s, 1H)	50.9 (d)	C-Rh = 7.4
12	-	169.6	-
13	7.49 (d, 1H), 6.99 (d, 1H)	147.0, 137.7, 124.7, 124.3, 121.3, 118.8	8.1, 8.0
14, 15	2.18 (s, 3H), 1.96 (s, 3H)	20.5, 11.7	-

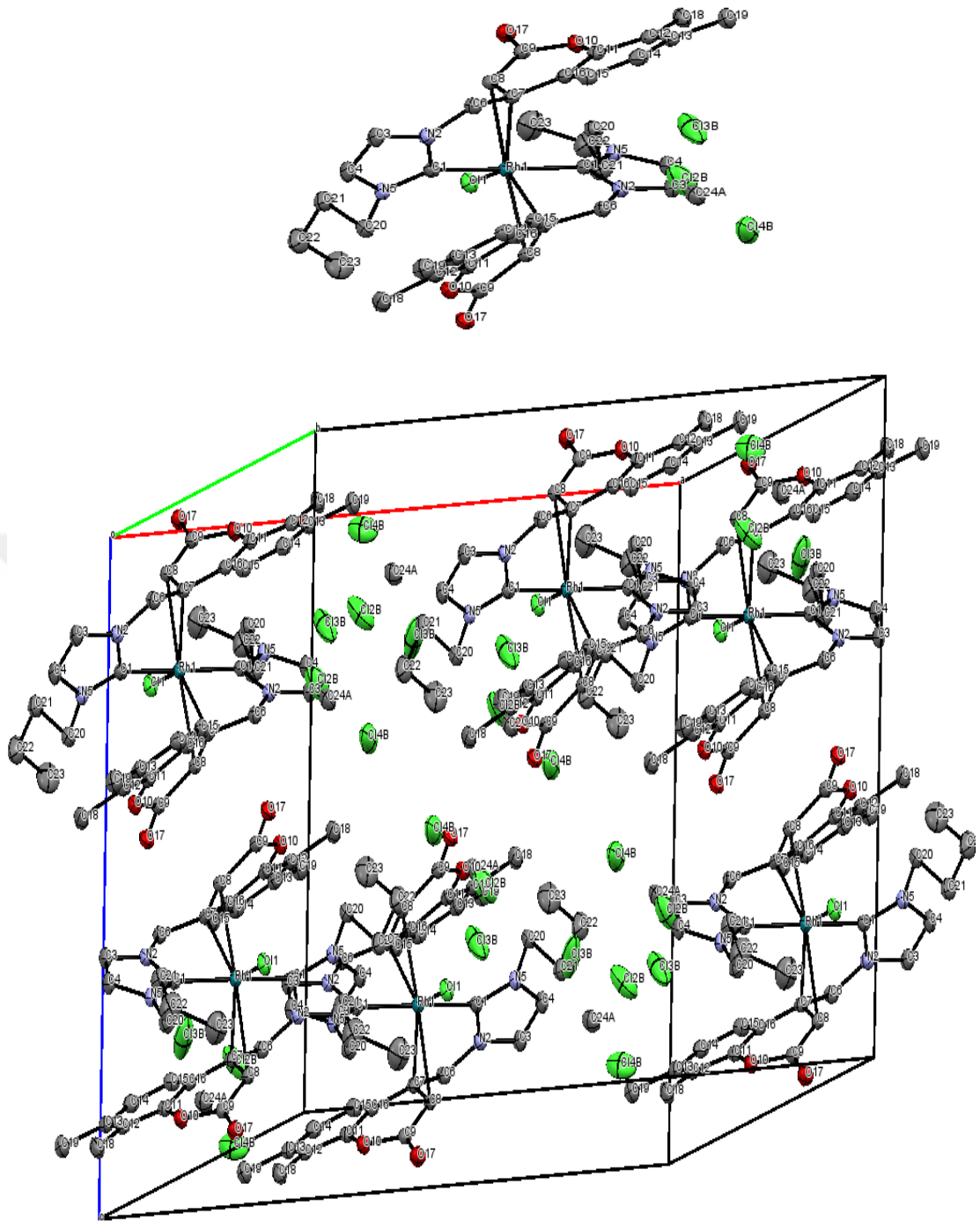
Şekil 3.58 incelendiğinde **4l** kompleksine ait bazı sinyaller oda sıcaklığında yayvan ve çakışık gelmektedir ve bu nedenden ötürü sağlıklı bir şekilde tespit edilememektedir. Bu nedenle bu bileşiğin 298 K, 263 K, 253 K, 243 K, 233 K ve 223 K'de ^1H NMR spektrumları ayrı ayrı ölçülmüş ve en iyi spektrumun 233 K'de gözlendiği anlaşılmıştır. ^{13}C APT ve HSQC spektrumları da bu sıcaklıkta ölçülmüştür. **4k** Bileşiğinde bu ölçümün yapılamamasının nedeni bileşiğin sadece DMSO- d_6 içerisinde çözünmesi ve bu çözücü içerisinde düşük sıcaklıklara inilememesidir.

4l Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.57) incelendiğinde, **2f** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.11) 9.67 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik hidrojenler 7.49 ve 6.99 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 8.1$ ve 8.0 Hz olarak tespit edilmiştir. İmidazol halkasına ait olefinik hidrojen atomları 6.67 ve 6.52 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 1.0$ ve 1.2 Hz olarak tespit edilmiştir. *n*-Bütil grubuna ait 5-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 5.02 ve 3.86 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir. 6-Konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 1.85-1.58 ppm aralığında 2H değerinde multiplet olarak gözlenmektedir. 7-Konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 1.52-1.35 ppm aralığında 2H değerinde multiplet olarak gözlenmektedir. 8-Konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri ise 0.95 ppm'de triplet olarak sinyal vermektedir ve eşleşme sabiti $J = 7.3$ Hz olarak tespit edilmiştir. 9-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 4.10 ve 3.51 ppm'de iki farklı dublet olarak sinyal vermektedir ve eşleşme sabiti $J = 13.6$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 3.91 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Bu değerler mono-NHC komplekslerine göre çok daha yüksek alanda gözlenmektedir ve bu kayma -CH₂-kumarin ve -CH=C- hidrojenlerinin metal ile mono-NHC komplekslerine göre daha fazla etkileşim içerisinde olduğunu göstermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri ise 2.18 ve 1.96 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak sinyal vermektedir.

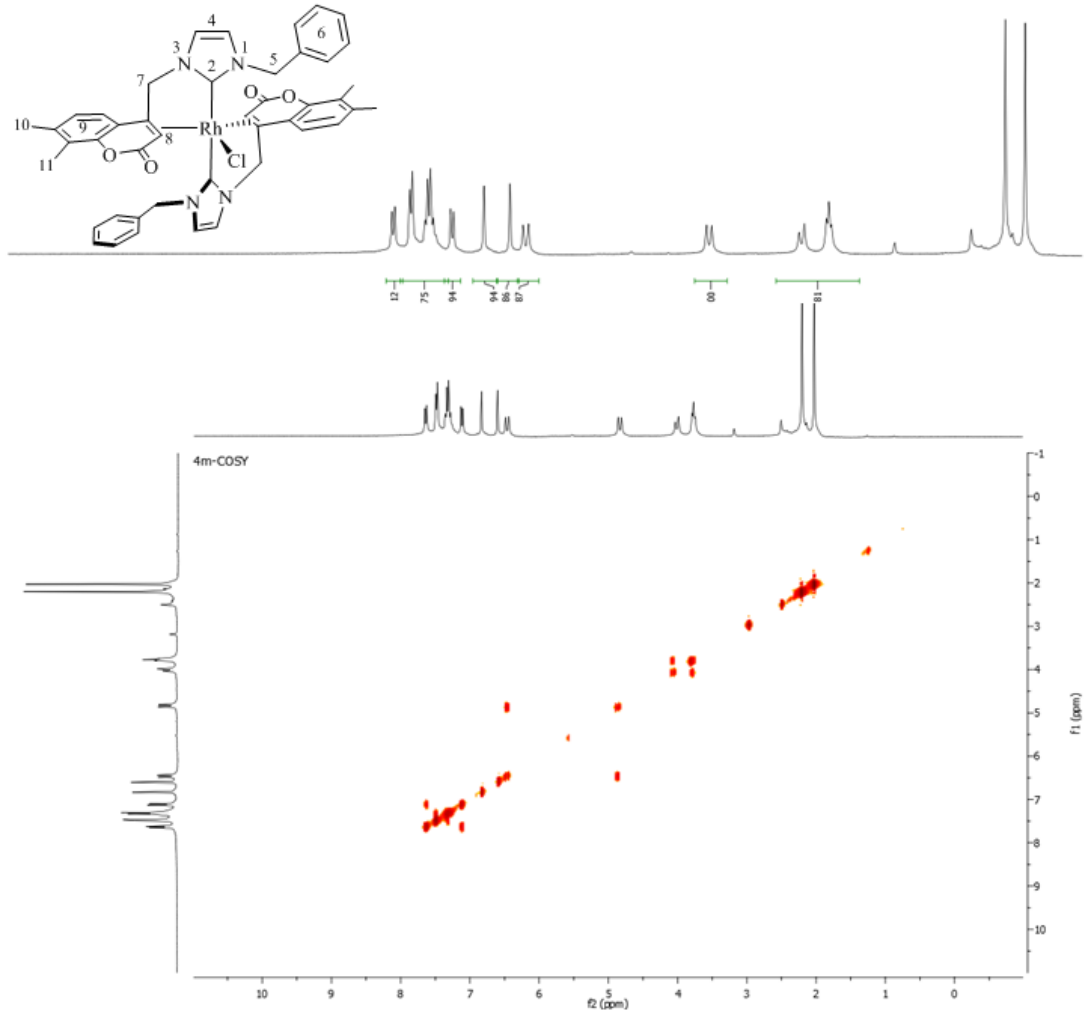
4l Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.57) HSQC spektrumu ile birlikte analiz edilmiştir ve tüm karbon sinyalleri HSQC spektrumundaki eşleşmeler göz önüne alınarak doğrulanmıştır. **4l** Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu incelendiğinde,

karben karbonu 172.4 ppm'de dublet olarak gözlenmiş ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 34.6$ Hz olarak tespit edilmiştir. Karbonil karbonuna ait sinyal 169.6 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik karbon atomları 147.0, 137.7, 124.7, 124.3, 121.3 ve 118.8 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından -CH=C- karbonu 50.9 ppm'de gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 7.4$ Hz olarak tespit edilmiştir. Bu sinyal HSQC spektrumunda ^1H NMR spektrumunda gözlenen 3.91 ppm'de ki sinyal ile eşleşmektedir. Kumarin grubunun diğer olefinik karbon atomu olan -CH=C- karbonu ise 71.9 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 12.0$ Hz olarak tespit edilmiştir. Aynı karben öncüsüne ait mono-NHC kompleksinde 111.9 ve 151.7 ppm'de gözlenen bu karbon atomlarına ait sinyaller oldukça yüksek alana kaymıştır ve bu veriler kumarinin rodyuma çift bağ üzerinden kelat olarak koordine olduğunu göstermektedir. 9-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 49.3 ppm'de gözlenmektedir ve bu sinyalin ^1H NMR spektrumunda gözlenen 4.10 ve 3.51 ppm'de ki sinyaller ile eşleştiği HSQC spektrumu ile doğrulanmaktadır. *n*-Bütil grubuna ait 5-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 49.1 ppm'de, 6-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 33.6 ppm'de, 7-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 19.9 ppm'de ve 8-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu ise 14.3 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları ise 20.5 ve 11.7 ppm'de sinyal vermektedir.

4I Bileşiğinin karakterizasyonu NMR teknikleri, IR, elementel analiz yöntemlerinin dışında X-Ray tek kristal tekniği ile tamamen gerçekleştirilmiştir. **4I** Bileşiğinin X ışını yapısı **Şekil 3.59**'da verilmiştir.



Şekil 3.59 4I Bileşiğinin X ışını kristal yapısı. Hidrojen atomları daha net bir görünüm için gösterilmemektedir. Seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları: C1-Rh = 2.058 Å, C7-Rh = 2.184 Å, C8-Rh = 2.16 Å, C7-C8 = 1.429 Å, C1-N2 = 1.358 Å, C1-N5 = 1.350 Å, C9-O17 = 1.376 Å, C11-Rh = 2.466 Å, N2-C1-N5 = 104.3°, N2-C1-Rh = 141.1°, N5-C1-Rh = 114.°, C7-C6-Rh = 108.7°, C6-C7-C8 = 119.3°, C8-C7-Rh = 69.9°, C1-Rh-Cl = 93.5°, C8-Rh-Cl = 93.8°.

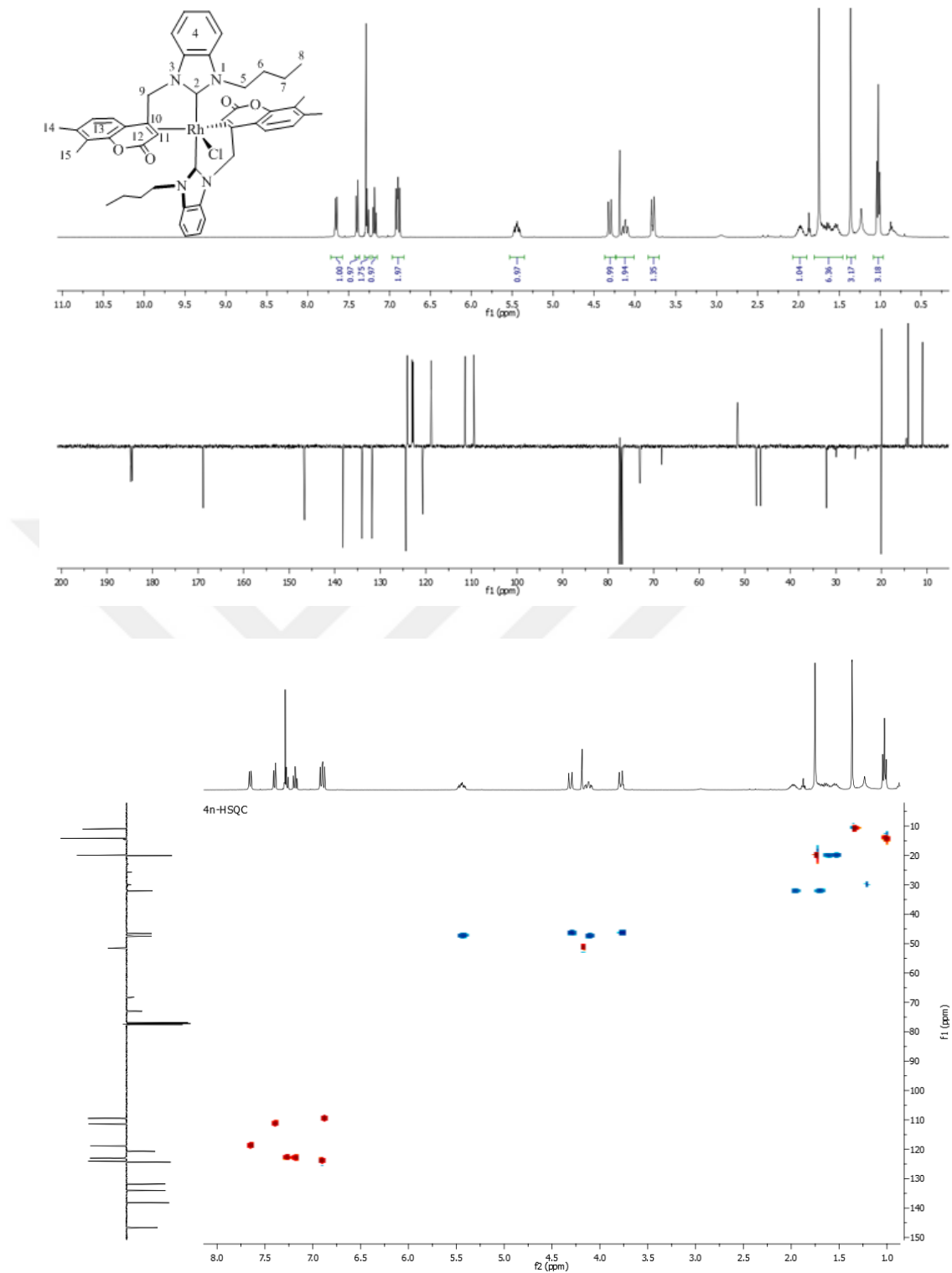


Şekil 3.60 4m Bileşiğinin DMSO-d₆ içerisinde 333 K’de ¹H NMR (400 MHz) ve COSY spektrumları.

Çizelge 3.47 4m Bileşiğine ait ¹H NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	-	-
4	6.83 (m, 1H), 6.60 (d, 1H)	-
5	6.46 (d, 1H), 4.83 (d, 1H)	14.1, 14.1
6	1.85-1.58 (m, 2H)	-
7	4.01 (d, 1H), 3.79 (d, 1H)	13.7, 13.9
8	3.77 (s, 1H)	-
9	7.64 (d, 1H), 7.11 (d, 1H)	8.0, 8.0
10, 11	2.20 (s, 3H), 2.03 (s, 3H)	-

4m bileşiğinin DMSO'dan başka bir çözücünde çözünmediği için ve DMSO içerisinde dahi sadece ısıtılınca çözünmesinden dolayı ^1H NMR ve COSY spektrumları DMSO- d_6 içerisinde $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de (333 K) ölçülmüştür. **4m** Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.60) incelendiğinde, **2h** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.13) 9.81 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Benzil grubuna ait benzen halkasının aromatik hidrojenleri 7.49-7.28 ppm'de 5H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik hidrojenler 7.64 ve 7.11 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 8.0\text{ Hz}$ olarak tespit edilmiştir. İmidazol halkasına ait olefinik hidrojenler 6.83 ve 6.60 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 3.77 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik -CH₂- hidrojenleri 6.46 ve 4.83 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 14.1\text{ Hz}$ olarak tespit edilmiştir. 7-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 4.01 ve 3.79 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 13.7$ ve 13.9 Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.20 ve 2.03 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir. **4m** Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu **4k** ve **4l** bileşiklerine oldukça benzemektedir. Özellikle kumarin grubuna bağlı -CH₂ ve -CH=C- hidrojenlerinin yüksek alana kayması kumarinin rodyuma kelat olarak koordine olduğunu göstermektedir. ^{13}C NMR spektrumu bileşiğin çözünürlüğü çok düşük olduğu için ölçülememiştir.



Şekil 3.61 **4n** Bileşiğinin CDCl_3 içerisinde 233 K'de ^1H NMR (400 MHz), ^{13}C APT (100 MHz) ve HSQC spektrumları.

Çizelge 3.48 **4n** Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

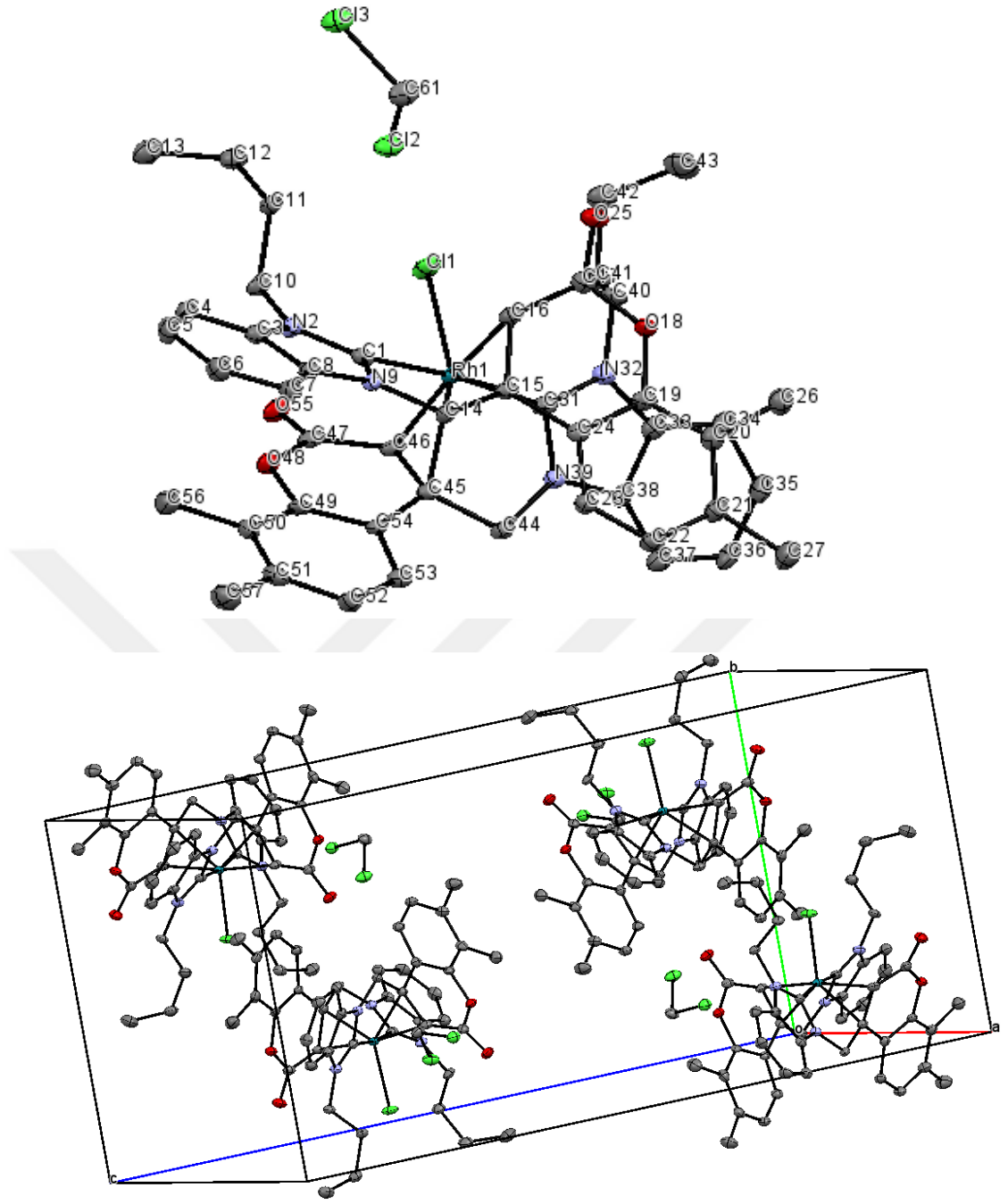
Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	184.5 (d)	C-Rh = 34.1
4,13	7.66-6.88 (m, 6H)	146.6, 138.2, 134.0, 131.8, 124.4, 124.1, 123.0, 123.8, 120.7, 118.8, 111.4, 109.5	-
5	5.44 (m, 1H), 4.12 (m, 1H)	47.4	-
6	1.98 (m, 1H), 1.70 (m, 1H)	32.1	-
7	1.63 (m, 1H), 1.55 (m, 1H)	20.1	-
8	1.03 (t, 3H)	14.1	7.3
9	4.31 (d, 1H), 3.78 (d, 1H)	46.5	13.4, 13.3
10	-	73.0 (d)	C-Rh = 11.7
11	4.19 (s, 1H)	51.6 (d)	C-Rh = 7.6
12	-	168.9	-
14, 15	2.18 (s, 3H), 1.96 (s, 3H)	20.5, 11.7	-

4n Bileşiği için de **4l** bileşiğinde olduğu gibi oda sıcaklığında yayvan sinyaller gözleendiği için $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de (233 K) ölçümler yapılmıştır. **4n** Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.61) incelendiğinde, **2l** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.17) 10.18 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Benzimidazol ve kumarine ait benzen halkalarının aromatik hidrojenleri 7.66-6.88 ppm aralığında 6H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. *n*-Bütill grubuna ait 5-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 5.44 ve 4.12 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 6-Konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 1.98 ve 1.70 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 7-Konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 1.63 ve 1.55 ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. 8-Konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 1.03 ppm'de triplet olarak gözlenmektedir ve $J = 7.3$ Hz olarak tespit edilmiştir. 9-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 4.31 ve 3.78 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 13.4$ ve 13.3 Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 4.19 ppm'de singlet

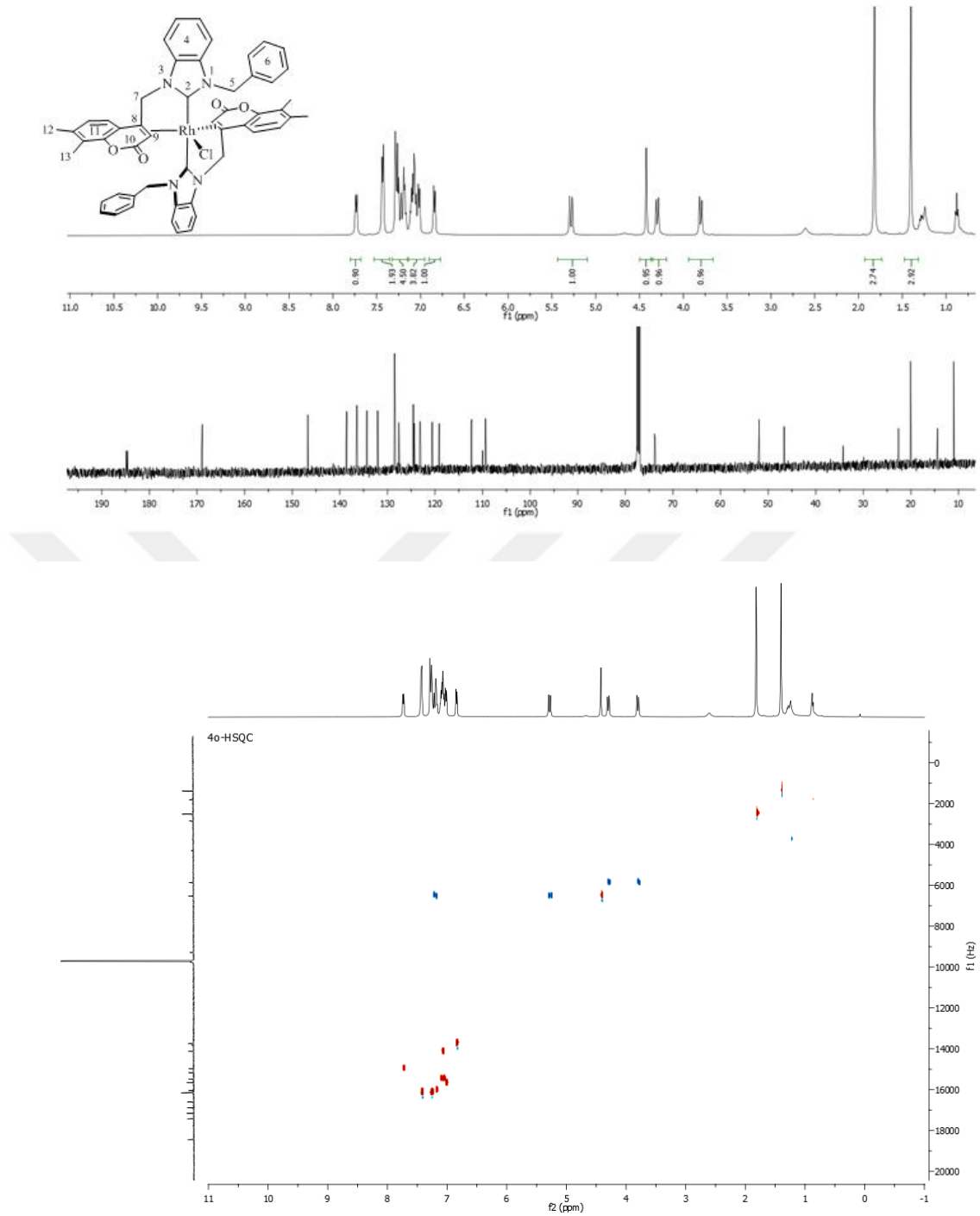
olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkasında sübstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 20.0 ve 11.0 ppm’de 3H değerinde iki singlet olarak sinyal vermektedir.

4n Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.61) incelendiğinde, **2l** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.17) 143.9 ppm’de gözlenen $-\text{NCHN}-$ karbonuna ait sinyal kaybolmuştur. Karben karbonuna ait sinyal 184.5 ppm’de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 34.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin grubuna ait karbonil karbonunu sinyali 168.9 ppm’de gözlenmektedir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkasına ait aromatik karbon atomları 146.6, 138.2, 134.0, 131.8, 124.4, 124.1, 123.0, 123.8, 120.7, 118.8, 111.4 ve 109.5 ppm’de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 51.6 ppm’de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 7.6$ Hz olarak tespit edilmiştir. Diğer olefinik karbon olan $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu ise 73.0 ppm’de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 11.7$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarinin olefinik karbon atomlarının dublet olarak gözlenmesi rodyuma kelat olarak koordine olduğunu göstermektedir. *n*-Bütil grubuna ait 5-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu 47.4 ppm’de, 6-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu 32.1 ppm’de, 7-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu 20.1 ppm’de ve 8-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu 14.1 ppm’de gözlenmektedir. 9-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin karbonu 46.5 ppm’de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde sübstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları 20.0 ve 11.0 ppm’de gözlenmektedir.

4n Bileşiğinin NMR, IR ve elementel analiz teknikleri dışında X-Ray tek kristal yöntemi ile yapısı tamamen karakterize edilmiştir. **4n** Bileşiğinin X ışını yapısı **Şekil 3.62**’de verilmiştir.



Şekil 3.62 **4n** Bileşiğinin X ışını kristal yapısı. Hidrojen atomları daha net bir görünüm için gösterilmemektedir. Seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları: C1-Rh = 2.042 Å, C15-C16 = 1.429 Å, C15-Rh = 2.185 Å, C16-Rh = 2.164 Å, Cl1-Rh = 2.4752 Å, N2-C1-N9 = 105.6°, N2-C1-Rh = 139.6°, N9-C1-Rh = 114.8°, C16-C15-Rh = 70.1°, C1-Rh-Cl = 95.01°.



Şekil 3.63 **4o** Bileşiğinin CDCl_3 içerisinde 233 K’de ^1H NMR (500 MHz), ^{13}C NMR (125 MHz) ve HSQC spektrumları.

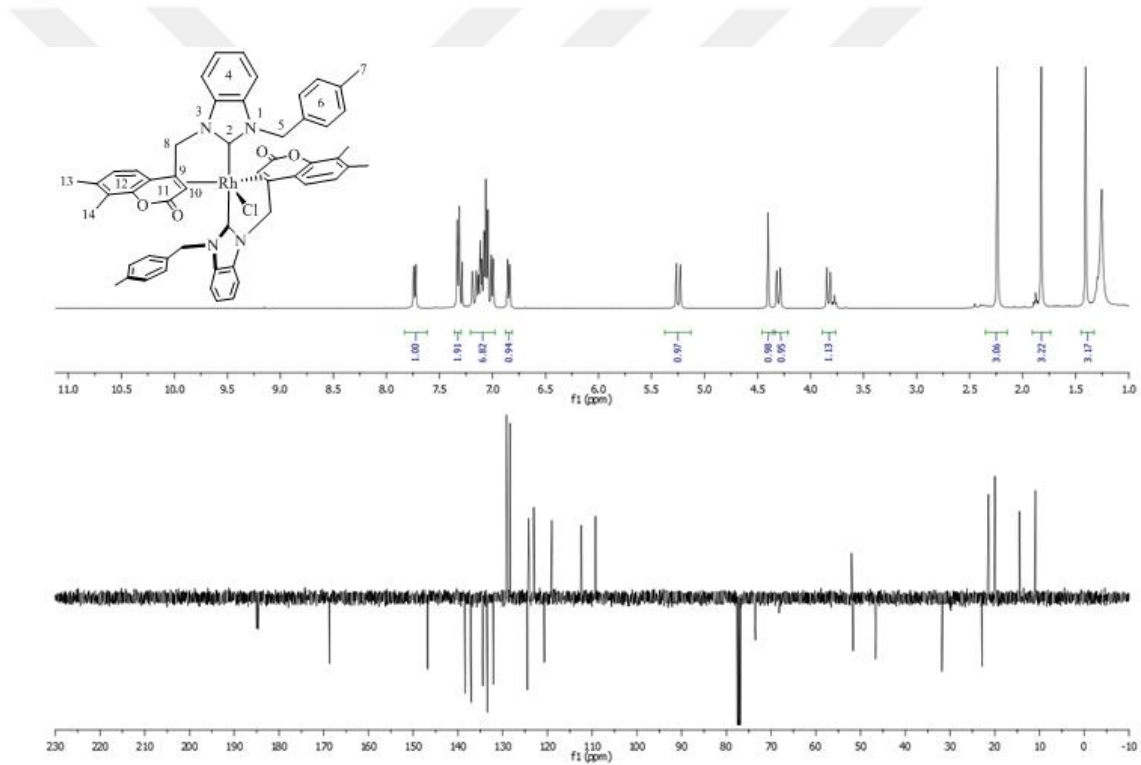
Çizelge 3.49 4o Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	184.7 (d)	C-Rh = 33.9
4,6,11	7.74-6.83 (m, 11H)	146.7, 138.6, 136.4, 134.3, 132.0, 128.8, 128.4, 127.6, 124.5, 124.3, 123.2, 123.1, 120.6, 119.1, 112.3, 109.4	-
5	7.27 (d, 1H), 5.29 (d, 1H)	51.9	14.8, 15.0
7	4.31 (d, 1H), 3.80 (d, 1H)	46.6	13.3, 13.3
8	-	73.8 (d)	C-Rh = 11.9
9	4.42 (s, 1H)	51.9 (d)	C-Rh = 7.5
10	-	168.9	-
12, 13	1.82 (s, 3H), 1.40 (s, 3H)	20.0, 11.0	-

4o Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.63) incelendiğinde, **2p** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.21) 10.51 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Benzimidazol, kumarin ve benzil gruplarının benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 7.74-6.83 ppm aralığında 11H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik -CH₂- hidrojenleri 7.27 ve 5.29 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 14.8$ ve 15.0 Hz olarak tespit edilmiştir. 7-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 4.30 ve 3.80 ppm'de iki farklı dublet olarak sinyal vermektedir ve eşleşme sabiti $J = 13.3$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 4.42 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde sübtitüe olan -CH₃ hidrojenleri 1.82 ve 1.40 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

4o Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu HSQC spektrumu ile birlikte analiz edilerek tüm sinyallerin doğruluğu kesinleştirilmiştir. **4o** Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.63) incelendiğinde, **2p** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.21) 144.3 ppm'de gözlenen -NCHN- karbonuna ait sinyal kaybolmuştur. Karben karbonuna ait sinyal 184.7 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 33.9$ Hz olarak tespit edilmiştir. Karbonil karbonuna ait sinyal 168.9

ppm'de gözlenmektedir. Benzimidazol, kumarin ve benzil gruplarına ait aromatik karbon atomları 146.7, 138.6, 136.4, 134.3, 132.0, 128.8, 128.4, 127.6, 124.5, 124.3, 123.2, 123.1, 120.6, 119.1, 112.3 ve 109.4 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarında $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 51.9 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 7.5$ Hz olarak tespit edilmiştir. Diğer olefinik karbon olan $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu ise 73.9 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 11.9$ Hz olarak tespit edilmiştir. 5-Konumunda bulunan benzilik $-\text{CH}_2-$ karbonu 51.9 ppm'de gözlenirken 7-konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ -kumarin karbonu 46.6 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olan $-\text{CH}_3$ karbonları 20.0 ve 11.0 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.64 **4p** Bileşiğinin CDCl_3 içerisinde 233 K'de ^1H NMR (400 MHz), ^{13}C APT (100 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.50 4p Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

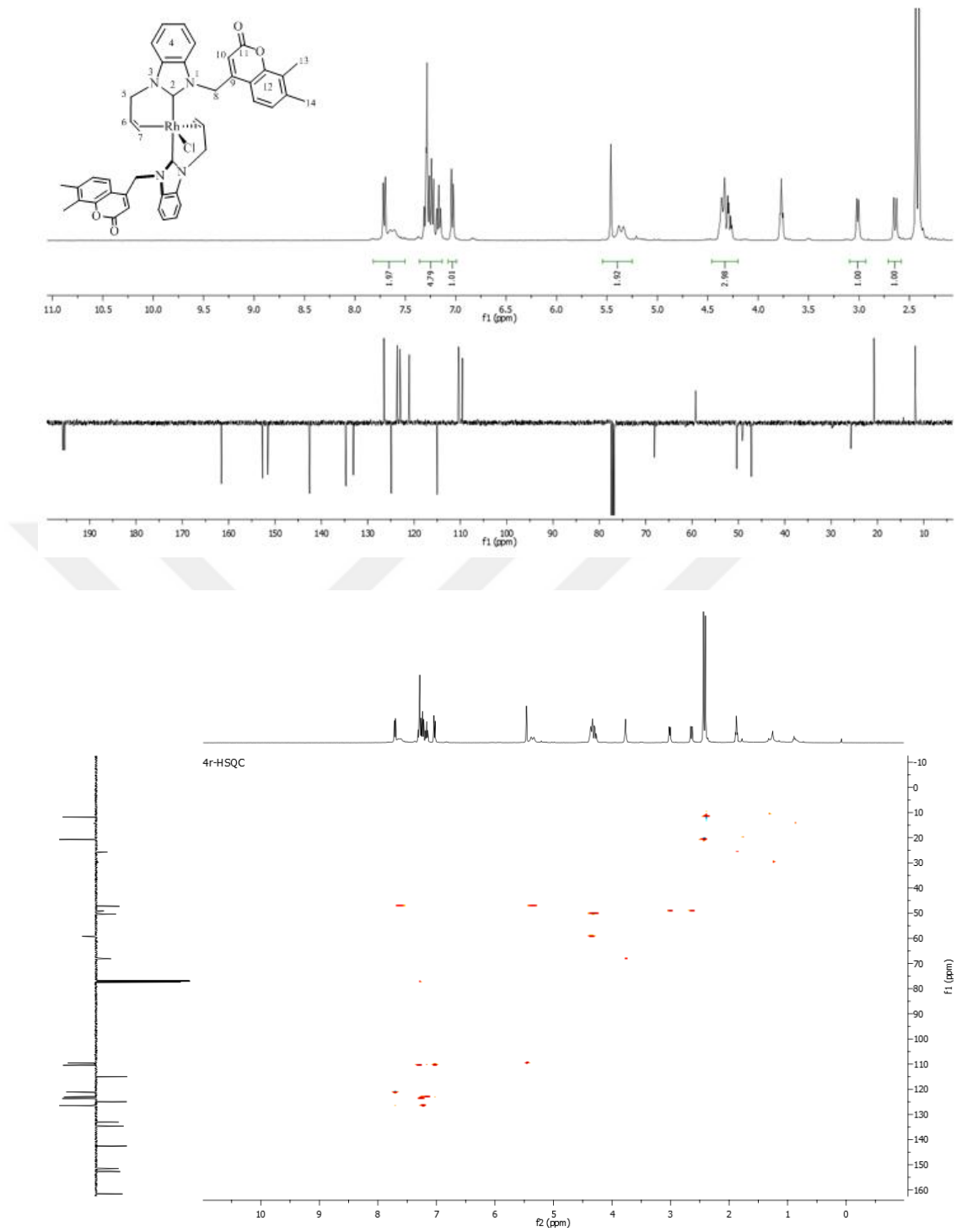
Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	184.8 (d)	C-Rh = 34.5
4,6,12	7.74-6.84 (m, 10H)	146.8, 138.4, 137.1, 134.4, 133.4, 132.1, 129.1, 128.4, 124.5, 124.2, 123.1, 123.0, 120.7, 119.1, 112.4, 109.3	-
5	7.14 (d, 1H), 5.25 (d, 1H)	51.7	14.8, 14.8
7	2.24 (s, 3H)	21.4	-
8	4.31 (d, 1H), 3.83 (d, 1H)	46.6	13.4, 13.4
9	-	73.4 (d)	C-Rh = 11.4
10	4.40 (s, 1H)	52.0 (d)	C-Rh = 7.0
11	-	168.7	-
13, 14	1.82 (s, 3H), 1.41 (s, 3H)	20.0, 10.9	-

4p Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.64) incelendiğinde, **2s** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.23) 10.32 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Benzimidazol, kumarin ve benzil gruplarına ait aromatik hidrojenler 7.74-7.14 ppm aralığında 10H değerinde multipler olarak sinyal vermektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik -CH₂- hidrojenleri 7.14 ve 5.25 ppm'de iki farklı dublet şeklinde gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 14.8$ Hz olarak tespit edilmiştir. 8-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri ise 4.31 ve 3.83 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 13.4$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 4.40 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 7-Konumunda bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.24 ppm'de singlet olarak gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 1.82 ve 1.41 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak sinyal vermektedir.

4p Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.64) incelendiğinde, **2s** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.23) 144.1 ppm'de gözlenen -NCHN- karbonuna ait sinyal kaybolmuştur. Karben karbonuna ait sinyal 184.8 ppm'de dublet olarak

gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 34.5$ Hz olarak tespit edilmiştir. Karbonil karbonuna ait sinyal 168.7 ppm'de gözlenmektedir. Benzimidazol, kumarin ve benzil gruplarına ait aromatik karbon atomları 146.8, 138.4, 137.1, 134.4, 133.4, 132.1, 129.1, 128.4, 124.5, 124.2, 123.1, 123.0, 120.7, 119.1, 112.4 ve 109.3 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından -CH=C- karbonu 52.0 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 7.0$ Hz olarak tespit edilmiştir. Diğer olefinik karbon olan -CH=C- karbonu ise 73.4 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 11.4$ Hz olarak tespit edilmiştir. 5-Konumunda bulunan benzilik -CH₂- karbonu 51.7 ppm'de gözlenirken 8-konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 46.6 ppm'de sinyal vermektedir. 7-Konumunda bulunan -CH₃ karbonu 21.4 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları 20.0 ve 10.9 ppm'de sinyal vermektedir.

4k-p Komplekslerinin yapıları incelendiğinde bis-NHC yapısı olduğu ve bu yapıya kumarin gruplarının iki taraftan olefinik karbonları ile kelat şekilde koordine olduğu gözlenmektedir. Bu koordinasyon şekli komplekslere kararlılık kazandırırken katalitik tepkimeler için de komplekse farklı özellikler kazandıracağı düşünülmektedir. Kumarinin rodyuma kelat olarak koordine olduğu olefinik karbonları 3-konumunda bulunan azottan sırasıyla 2 ve 3 karbon uzaklıktadır ve bu yapı allil yapısına oldukça benzerlik göstermektedir. Bu nedenle benzer komplekslerin sentezi allil grubu içeren **2j** tuzu ile de gerçekleştirilmiştir. Burada asıl amaç metale, benzer bir kompleks yapısı oluşması durumunda allilin grubunun mu yoksa kumarin grubunun mu koordine olacağının tespit edilmesidir. Bileşiğin karakterizasyonu tamamlandığında rodyuma allil grubunun iki taraftan da kelat şekilde koordine olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç kumarin grubunun koordinasyonunun allile göre daha zayıf olduğunu göstermektedir. Bu sonucun en önemli avantajı ise kumarinin görece zayıf koordinasyonun katalitik tepkimelerde bir yandan kompleks kararlılığını artırırken bir yandan da rodyuma katalitik tepkimelerde koordinasyon boşluğu oluşturabileceği olduğu düşünülmektedir. **4r** Bileşiğine ait ¹H NMR, ¹³C APT, HSQC ve X-ışını kristal yapısı **Şekil 3.65** ve **3.66**'da verilmiştir.



Şekil 3.65 **4r** Bileşiğinin CDCl_3 içerisinde 233 K’de ^1H NMR (400 MHz), ^{13}C APT (100 MHz) ve HSQC spektrumları.

Çizelge 3.51 4r Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

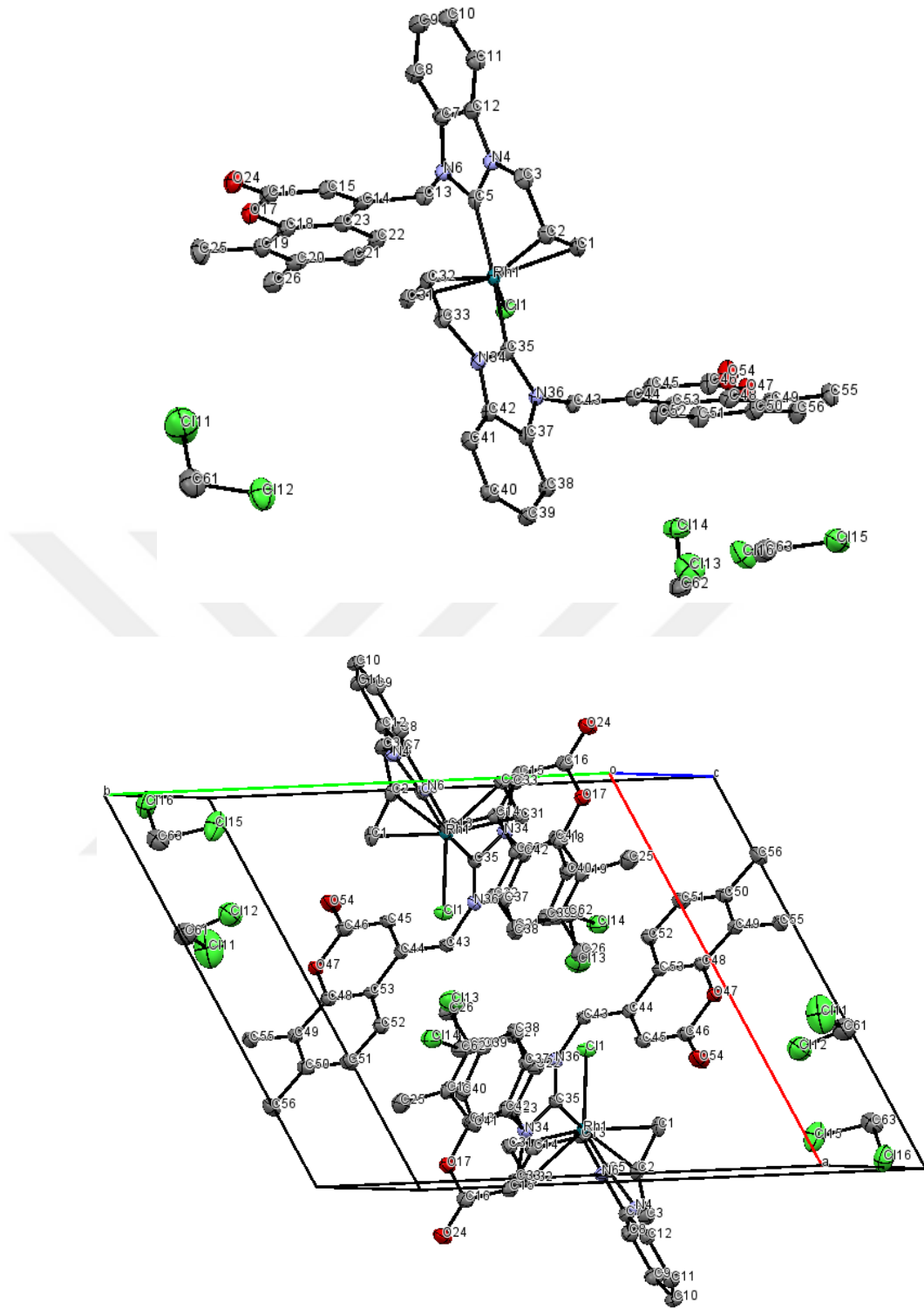
Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	195.5 (d)	C-Rh = 35.6
4,12	7.71-7.02 (m, 6H)	152.7, 142.5, 134.7, 133.1, 126.5, 124.9, 123.6, 123.1, 121.1, 115.0, 110.4, 110.3	-
5	4.33 (m, 1H)	50.4	-
6	4.31 (m, 1H)	59.3 (d)	C-Rh = 12.8
7	3.01 (d, 1H _{cis}), 2.64 (d, 1H _{trans})	49.2 (d)	C-Rh = 5.9, 7.6, 10.6
8	7.63 (d, 1H), 5.36 (d, 1H)	47.2	16.2, 18.2
9	-	151.6	-
10	5.46 (s, 1H)	109.6	-
11	-	161.6	-
13, 14	2.44 (s, 3H), 2.41 (s, 3H)	20.7, 11.7	-

4r Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.65) incelendiğinde, **2j** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.15) 10.22 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyalin kaybolduğu gözlenmektedir. Benzimidazol ve kumarinin benzen haklarına ait aromatik hidrojenler 7.71-7.02 ppm aralığında 6H değerinde multiplet olarak gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan -CH₂CH=CH₂ hidrojenleri 4.33 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir. 6-Konumunda bulunan -CH₂CH=CH₂ hidrojeni 4.31 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. 7-Konumunda bulunan -CH₂CH=CH₂ hidrojenlerinden cis pozisyonunda olan hidrojen 3.01 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 7.6$ Hz olarak tespit edilmiştir. Trans konumunda olan hidrojen ise 2.64 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 10.6$ Hz olarak tespit edilmiştir. Bu değerlerdeki yüksek alana kayma allil grubunun rodyuma kelat olarak koordine olduğunu doğrulamaktadır. 8-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 7.63 ve 5.36 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 16.2$ ve 18.2 Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 5.46 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarin grubunun -CH₂- ve -CH=C- hidrojenlerinde gözlenen bu düşük alana kayma kumarinin rodyuma koordine olmadığını doğrulamaktadır.

Kumarin grubunun benzen halkası üzerinde süstitüe olan -CH₃ hidrojenleri ise 2.44 ve 2.41 ppm’de 3H değirimde iki singlet olarak gözlenmektedir.

4r Bileşğinin ¹³C NMR spektrumu (Şekil 3.65) HSQC spektrumu ile birlikte analiz edilmiş ve tüm sinyallerin hidrojen sinyalleri ile etkileşimi tespit edilerek karbon sinyalleri belirlenmiştir. Spektrum incelendiğinde, **2j** bileşğinin ¹³C NMR spektrumunda (Şekil 3.15) 144.1 ppm’de gözlenen -NCHN- karbonuna ait sinyal kaybolmuştur. Karben karbonuna ait sinyal 195.5 ppm’de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti *J* = 35.6 Hz olarak tespit edilmiştir. Karbonil karbonuna ait sinyal 161.6 ppm’de gözlenmektedir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkasına ait aromatik karbonlara ait sinyaller 152.7, 142.5, 134.7, 133.1, 126.5, 124.9, 123.6, 123.1, 121.1, 115.0, 110.4 ve 110.3 ppm’de gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan -CH₂CH=CH₂ karbonu 50.4 ppm’de gözlenmektedir. 6-Konumunda bulunan -CH₂CH=CH₂ karbonu 59.3 ppm’de gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti *J* = 12.8 Hz olarak tespit edilmiştir. 7-Konumunda bulunan -CH₂CH=CH₂ karbonu ise 49.2 ppm’de gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti *J* = 5.9 Hz olarak tespit edilmiştir. 8-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonuna ait sinyal 47.2 ppm’de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından -CH=C- karbonu 109.6 ppm’de -CH=C- karbonu ise 151.6 ppm’de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları 20.7 ve 11.7 ppm’de sinyal vermektedir.

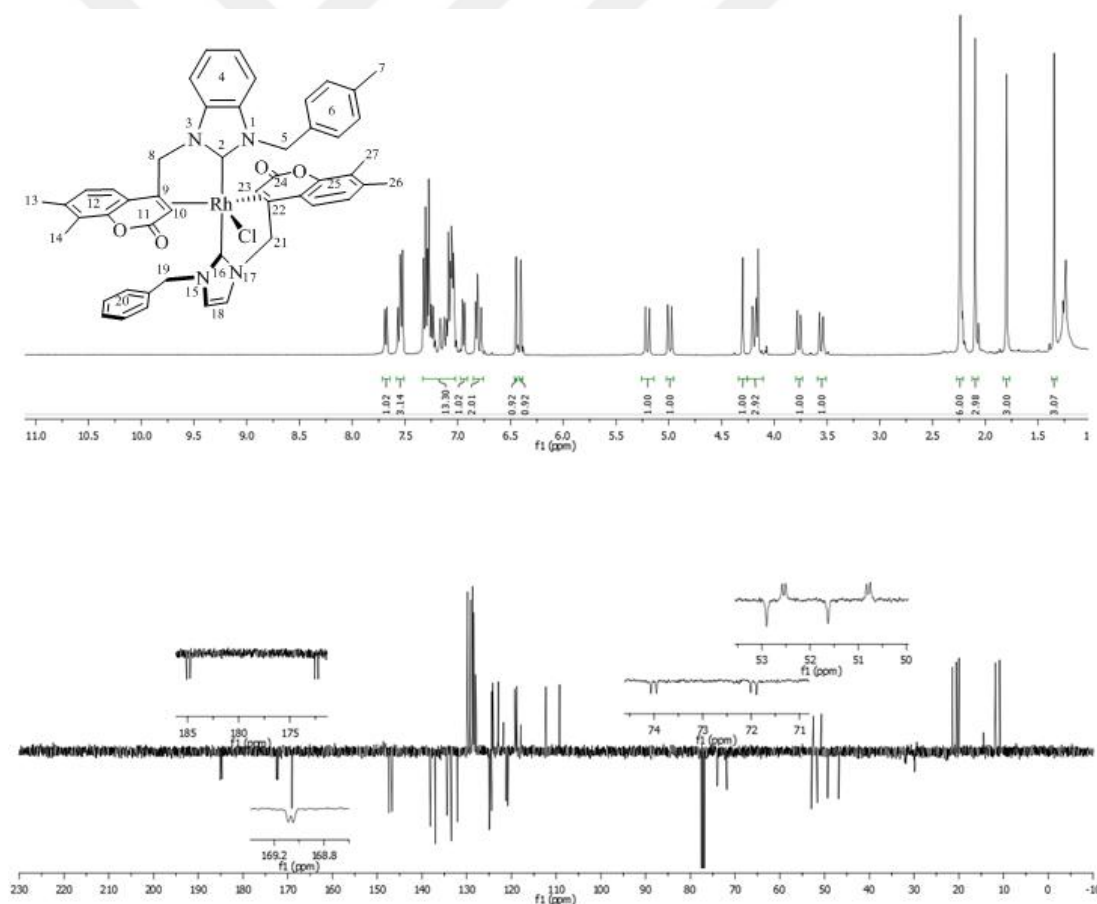
4r Bileşğinin her ne kadar ¹H NMR ve ¹³C APT spektrumları allil grubunun rodyuma kelat olarak koordine olduğunu gösterse de yapının tamamen aydınlatılması için X-Ray tek kristal tekniğı kullanılmıştır. Analiz için uygun kristaller bileşik kuru DCM içerisinde çözünüp kuru *n*-hekzan ile faz oluşturulması ile elde edilmiştir. Bileşğın kristal yapısı **Şekil 3.66**’da verilmiştir.



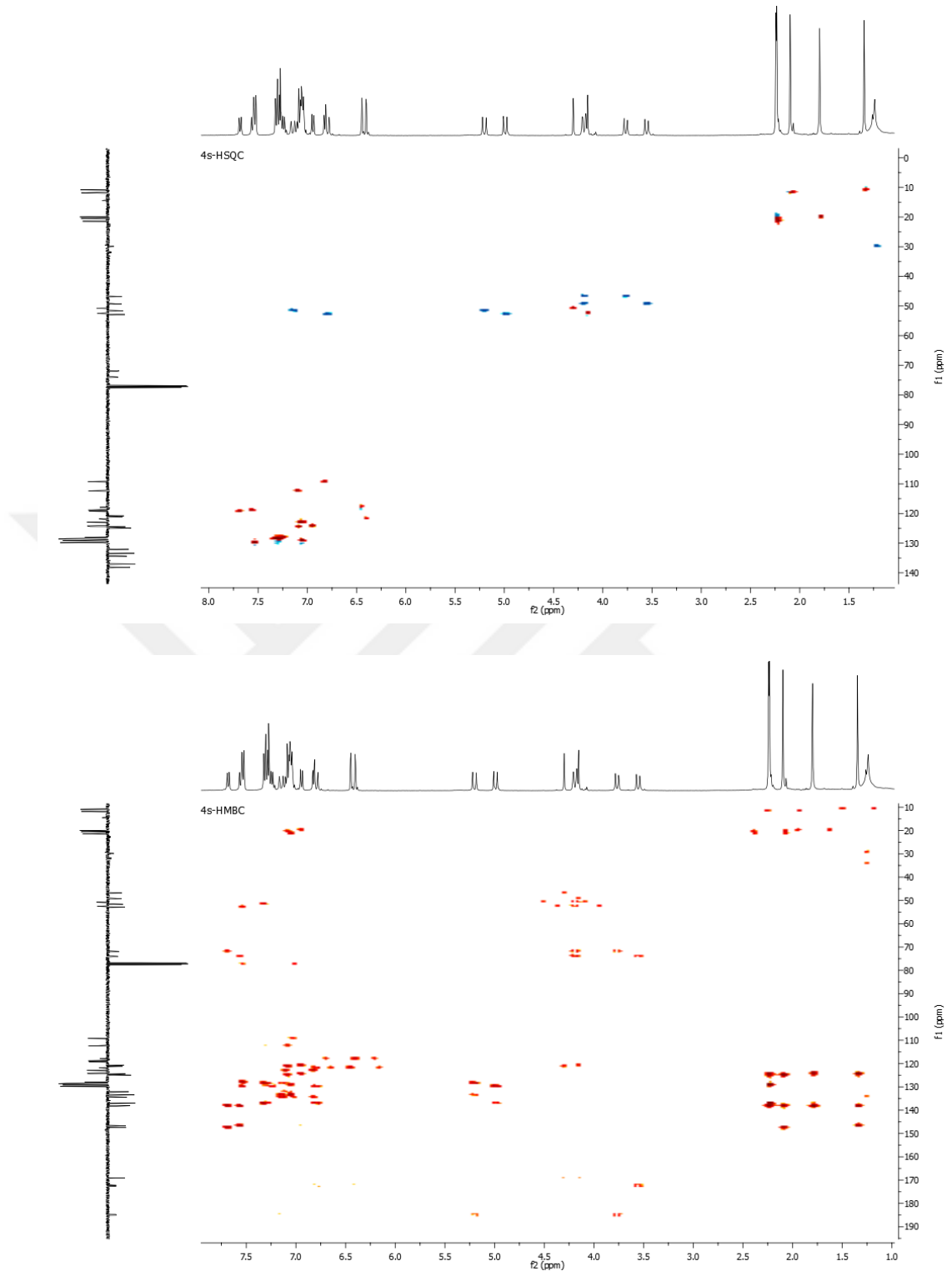
Şekil 3.66 **4r** Bileşiğinin X ışını kristal yapısı. Hidrojen atomları daha net bir görünüm için gösterilmemektedir. Seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları: C1-C2 = 1.405 Å, C1-Rh = 2.165 Å, C2-Rh = 2.131 Å, C5-Rh = 2.010 Å, Cl1-Rh = 2.5458 Å, C2-C1-Rh = 69.6°, N4-C5-N6 = 105.3°, N4-C5-Rh = 116.2°, N6-C5-Rh = 138.1°, C5-Rh-Cl = 96.7°.

3.4.4 Asimetrik bis-NHC rodyum komplekslerinin [(NHC)¹(NHC)²RhCl] sentezi ve karakterizasyonu (4s,t)

Simetrik bis-NHC rodyum komplekslerinin sentezi aşamasında tespit edilen 1,5-siklooktadien halkasının eliminasyonu ile ikinci karben ligandının rodyuma koordine olması sonucu iki farklı NHC ligandı içeren komplekslerin sentezi planlanmıştır. Bu komplekslerin (4s,t) sentezi ve saflaştırılması için detaylar “Materyal ve Yöntem” bölümünde verilmiştir. Komplekslerin karakterizasyonu ¹H NMR, ¹³C NMR, 2D NMR teknikleri ve elementel analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Komplekslere ait X ışını karakterizasyonu henüz gerçekleştirilememiştir ancak çalışmalar devam etmektedir. Bileşiklere ait ¹H NMR, ¹³C NMR, HSQC ve HMBC spektrumları Şekil 3.67-3.70’te verilmiştir.



Şekil 3.67 4s Bileşiğinin CDCl₃ içerisinde 253 K’de ¹H NMR (400 MHz) ve ¹³C APT (100 MHz) spektrumları.



Şekil 3.68 4s Bileşiğinin CDCl₃ içerisinde 253 K’de HSQC ve HMBC spektrumları.

Çizelge 3.52 4s Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

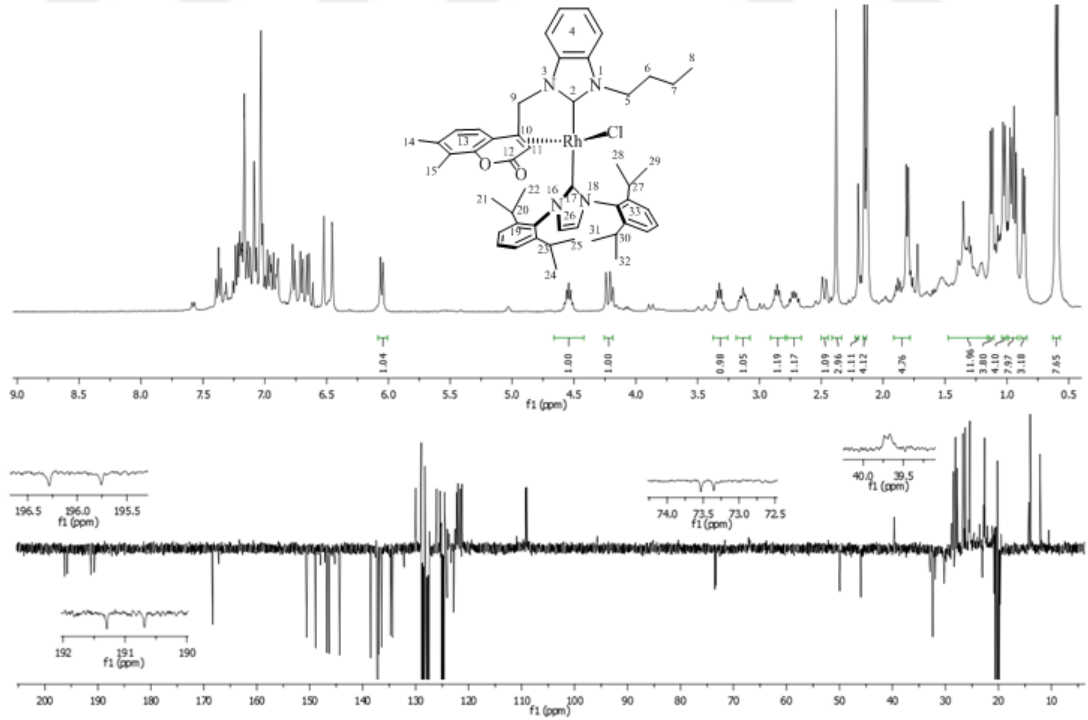
Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	184.9 (d)	C-Rh = 34.7
4, 6, 12, 20	7.69-6.81 (m, 17H)	147.4, 146.7, 138.2, 138.1, 137.1, 137.0, 134.4, 133.5, 132.1, 129.8, 129.2, 128.6, 128.4, 128.0, 125.0, 124.44, 124.41, 124.1, 123.0, 122.9, 121.3, 120.8, 119.2, 118.8, 112.3, 109.2	-
5	7.15 (d, 1H), 5.20 (d, 1H)	51.6	14.7, 14.7
7	2.23 (s, 3H)	21.4	-
8	4.19 (d, 1H), 3.77 (d, 1H)	46.8	13.2, 13.2
9	-	72.0 (d)	C-Rh = 12.1
10	4.30 (s, 1H)	50.8 (d)	C-Rh = 7.6
11, 24	-	169.1, 169.0	-
13, 14	1.80 (s, 3H), 1.35 (s, 3H)	20.0, 10.9	-
16	-	172.4 (d)	C-Rh = 34.3
18	6.45 (d, 1H), 6.40 (d, 1H)	121.8, 117.9	1.8, 1.8
19	4.99 (d, 1H), 3.55 (d, 1H)	52.9	14.1, 14.1
21	4.20 (d, 1H), 3.55 (d, 1H)	49.3	13.6, 13.2
22	-	74.0 (d)	C-Rh = 11.6
23	4.15 (s, 1H)	52.5 (d)	C-Rh = 7.3
26, 27	2.24 (s, 3H), 2.10 (s, 3H)	20.5, 11.8	-

4s Bileşiğinin yapısının aydınlatılması ve tüm sinyallerin doğru bir şekilde tespit edilebilmesi için HSQC spektrumunun yanında uzak mesafe C-H etkileşimi ölçümüne dayalı HMBC spektrumu kullanılmıştır. Tüm sinyaller bu spektrum yardımıyla tespit edilmiştir. Bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.67) incelendiğinde, **2h** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.13) 9.81 ppm’de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Benzimidazol, farklı kumarin gruplarına ait iki benzen halkası ve iki farklı benzilik benzen halkasına ait aromatik hidrojenler 7.69-6.81 ppm aralığında 17H değerinde multiplet olarak

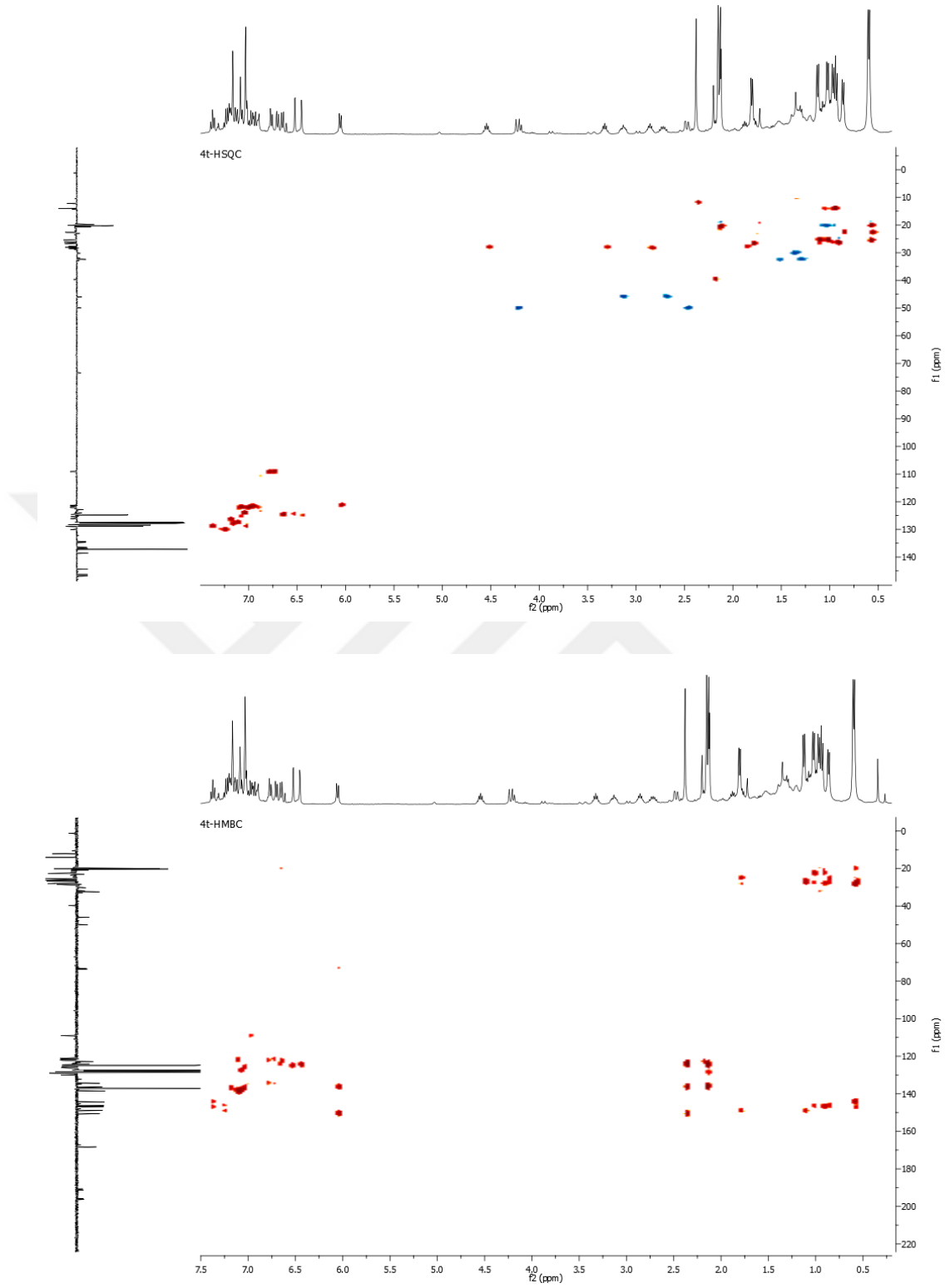
gözlenmektedir. İmidazol temelli NHC ligandında bulunan imidazol halkasına ait olefinik hidrojenler 6.45 ve 6.40 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 1.8$ Hz olarak tespit edilmiştir. Benzimidazol temelli NHC ligandında 5-konumunda bulunan benzilik $-\text{CH}_2-$ hidrojenleri 7.15 ve 5.20 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 14.7$ Hz olarak tespit edilmiştir. İmidazol temelli NHC ligandında 18-konumunda bulunan benzilik $-\text{CH}_2-$ hidrojenleri 6.80 ve 4.99 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 14.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. Benzimidazol temelli NHC ligandında 8-konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ -kumarin hidrojenleri 4.19 ve 3.77 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 13.2$ Hz olarak tespit edilmiştir. İmidazol temelli NHC ligandında 21-konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ -kumarin hidrojenleri 4.20 ve 3.55 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 13.2$ ve 13.6 Hz olarak tespit edilmiştir. Benzimidazol temelli NHC ligandında bulunan kumarin grubuna ait olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 4.30 ppm'de singlet olarak gözlenirken imidazol temelli NHC ligandında bulunan kumarin grubuna ait olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 4.15 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol temelli NHC ligandında 7-konumunda bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.23 ppm'de 3H değerinde singlet olarak gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 1.80 ve 1.35 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak sinyal vermektedir. İmidazol temelli NHC ligandın bulunan kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.24 ve 2.10 ppm'de 3H değerinde iki singlet olarak gözlenmektedir.

4s Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.67) incelendiğinde, benzimidazol temelli karben karbonu 184.9 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 34.7$ Hz olarak tespit edilmiştir. İmidazol temelli karben karbonu ise 172.4 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 34.3$ Hz olarak tespit edilmiştir. İki farklı NHC ligandında da bulunan karbonil karbonlarına ait sinyaller 169.1 ve 169.0 ppm'de gözlenmektedir. Bileşiğin yapısında bulunan 26 farklı aromatik karbon atomu 147.4, 146.7, 138.2, 138.1, 137.1, 137.0, 134.4, 133.5, 132.1, 129.8, 129.2, 128.6, 128.4, 128.0, 125.0, 124.44, 124.41, 124.1, 123.0, 122.9, 121.3, 120.8, 119.2, 118.8, 112.3 ve 109.2 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol temelli NHC ligandında bulunan imidazol halkasının olefinik karbon atomları 121.8 ve 117.9 ppm'de gözlenmektedir. Benzimidazol temelli NHC ligandında 5-

konumunda bulunan benzilik -CH₂- karbonu 51.6 ppm'de gözlenirken imidazol temelli NHC ligandında 19-konumunda bulunan benzilik -CH₂- karbonu 52.9 ppm'de sinyal vermektedir. Benzimidazol temelli NHC ligandında 8-konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 46.8 ppm'de gözlenirken imidazol temelli NHC ligandında 21-konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 49.3 ppm'de sinyal vermektedir. Benzimidazol temelli NHC ligandında rodyuma kelat olarak koordine olan kumarine ait olefinik karbonlardan -CH=C- karbonu 50.8 ppm'de dublet olarak gözlenirken ($J_{C-Rh} = 7.6$ Hz) -CH=C- karbonu 72.0 ppm'de dublet olarak sinyal vermektedir ($J_{C-Rh} = 12.1$ Hz). İmidazol temelli NHC ligandında rodyuma kelat olarak koordine olan kumarin grubuna ait olefinik karbonlardan -CH=C- karbonu 52.5 ppm'de dublet olarak gözlenirken ($J_{C-Rh} = 7.3$ Hz) -CH=C- karbonu 74.0 ppm'de dublet olarak sinyal vermektedir ($J_{C-Rh} = 11.6$ Hz). Benzimidazol temelli NHC ligandında 7-konumunda bulunan -CH₃ karbonu 21.4 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olan -CH₃ karbonları 20.0 ve 10.9 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol temelli NHC ligandında kumarinin benzen halkası üzerinde bulunan -CH₃ karbonları 20.5 ve 11.8 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.69 4t Bileşiğinin tol-d₈ içerisinde 253 K'de ¹H NMR (400 MHz) ve ¹³C APT (100 MHz) spektrumları.



Şekil 3.70 4t Bileşiğinin tol-d₈ içerisinde 253 K’de HSQC ve HMBC spektrumları.

Çizelge 3.53 4t Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	195.0 (d)	C-Rh = 53.0
4, 13,		150.5, 148.9, 146.8, 146.3,	
19, 26,	7.40-6.04 (m, 14H)	144.4, 138.6, 136.9, 136.4,	-
33		134.7, 134.4, 130.0, 129.1,	
		129.0, 128.3, 126.1, 125.4,	
		124.6, 124.1, 122.8, 122.3,	
		122.0, 121.6, 121.3, 109.2,	
		109.0	
5	3.15 (m, 1H), 2.70 (m, 1H)	46.0	-
6	1.40 (m, 2H)	32.4	-
7	1.03 (m, 2H)	20.3	-
8	0.95 (m, 3H)	14.0	-
9	4.23 (d, 1H), 2.48 (d, 1H)	50.0	13.2, 13.0
10	-	73.4 (d)	C-Rh = 18.0
11	2.20 (s, 1H)	39.7 (d)	C-Rh = 6.7
12	-	168.3	-
14, 15	2.37 (s, 3H), 2.16 (s, 3H)	20.2, 12.2	-
17	-	190.0 (d)	C-Rh = 61.2
20, 23,	4.53 (sep, 1H), 3.31 (sep,		
27, 30	1H), 2.85 (sep, 1H), 1.87	28.2, 27.9, 27.8, 27.7	-
	(sep, 1H)		
21, 22,	1.80 (d, 3H), 1.13 (d, 3H),		
24, 25,	1.03 (d, 3H), 0.97 (d, 3H),	26.7, 26.2, 25.6, 25.5, 25.4,	-
28, 29,	0.93 (d, 3H), 0.87 (d, 3H),	22.,8 22.6, 20.2	
31, 32	0.60 (d, 3H), 0.58 (d, 3H)		

4t Bileşiğinin tüm çabalarına rağmen X ışını yapısı aydınlatılamamıştır ancak çalışmalar devam etmektedir. Bu nedenle bileşiğin karakterizasyonunda ^1H NMR, ^{13}C APT, HSQC tekniklerinin yanında uzak mesafe C-H etkileşimlerini ölçen HMBC (Şekil 3.70) tekniğinden yararlanılmıştır ve tüm sinyaller bu dört NMR tekniğinin birlikte analiz edilmesi sonucu tespit edilmiştir.

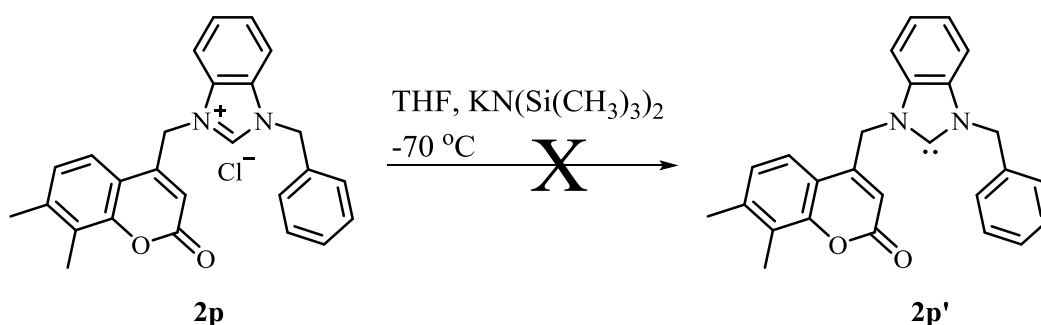
4t Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.69) incelendiğinde, benzimidazol ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler, imidazol halkasına ait olefinik hidrojenler ve IPr'nin benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 7.40-6.04 ppm aralığında multipler olarak sinyal vermektedir. *n*-Bütil grubuna ait 5-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri 3.15 ve 2.70 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 6-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri 1.40 ppm'de multipler, 7-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri 1.03 ppm'de multipler ve 8-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ hidrojenleri 0.95 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 9-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin hidrojenleri 4.23 ve 2.48 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 13.0$ ve 13.2 Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin grubuna ait olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 2.20 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.37 ve 2.16 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. IPr grubuna ait $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri 4.53, 3.31, 2.85 ve 1.87 ppm'de 4 farklı septet olarak sinyal vermektedir ve eşleşme sabiti $J = 6.6$ Hz olarak tespit edilmiştir. IPr grubuna ait $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri ise 1.80, 1.13, 1.03, 0.97, 0.93, 0.60 ve 0.58 ppm'de sekiz farklı dublet olarak sinyal vermektedir ve eşleşme sabiti $J = 6.5, 6.7, 6.6, 6.6, 6.7, 6.6, 6.6, 6.5$ Hz olarak tespit edilmiştir.

4t Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.69) incelendiğinde, benzimidazol temelli NHC ligandına ait karben karbonu 195.0 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 53.0$ Hz olarak tespit edilmiştir. IPr ligandının ait karben karbonu 190.0 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 61.2$ Hz olarak tespit edilmiştir. Benzimidazol, kumarinin ve IPr ligandının benzen halkalarına ait aromatik karbonlar ve imidazol halkasına ait olefinik karbon atomları 150.5, 148.9, 146.8, 146.3, 144.4, 138.6, 136.9, 136.4, 134.7, 134.4, 130.0, 129.1, 129.0, 128.3, 126.1, 125.4, 124.6, 124.1, 122.8, 122.3, 122.0, 121.6, 121.3, 109.2 ve 109.0 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarında $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 39.7 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 6.7$ Hz olarak tespit edilmiştir. Diğer olefinik karbon olan $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu ise 73.4 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve C-Rh eşleşme sabiti $J = 18.0$ Hz olarak tespit edilmiştir. *n*-Bütil grubuna ait 5-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu 46.0 ppm'de, 6-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu 32.4 ppm'de, 7-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

karbonu 20.3 ppm'de ve 8-konumunda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbonu 14.0 ppm'de sinyal vermektedir. 9-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin karbonu 50.0 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları 20.2 ve 12.2 ppm'de gözlenmektedir. IPr ligandında bulunan $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonları 28.2, 27.9, 27.8 ve 27.7 ppm'de gözlenmektedir. IPr ligandında bulunan $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonları ise 26.7, 26.2, 25.6, 25.5, 25.4, 22.8, 22.6 ve 20.2 ppm'de sinyal vermektedir.

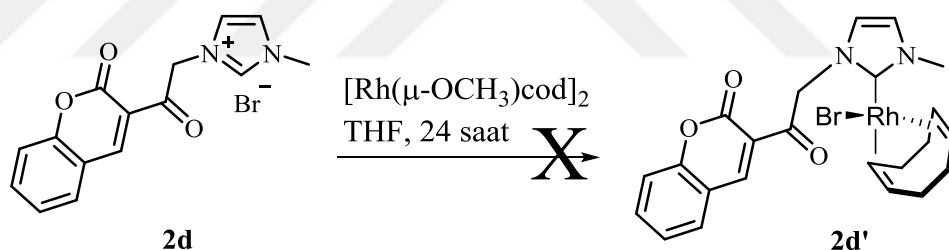
Sentezlenen ve karakterize edilen dört farklı tip rodyum(I)-NHC komplekslerinin yanı sıra bazı farklı tür komplekslerin sentezi planlanmıştır ancak bu komplekslerin sentezi gerçekleştirilememiştir veya çözünürlük sorunlarından ötürü karakterizasyonu gerçekleştirilememiştir. Bu komplekslerin yapıları ve sentez koşulları **Şekil 3.71-Şekil 3.75**'de verilmiştir.

Bunlardan ilki **2p** tuzu kullanılarak $\text{KN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ bazı varlığında kuru THF içersinde serbet karben elde etmek için yapılan tepkimedir. Tepkime $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kuru buz isopropanol ile inilerek gerçekleştirilmiştir. Tepkime karışımında ilk dakikalarda çözünme gerçekleşerek serbest karbenin oluştuğunu gösteren renksiz çözelti oluşsa da bu birkaç dakika veya karışımın süzülmesi aşmasında kaybolmuştur. Elde edilen ham ürün birçok farklı bileşiğin bir karışımıdır ve saflaştırılması ve karakterizasyonu gerçekleştirilememiştir. Bunun nedeninin ortamda oluşan serbest karbenin oldukça aktif bir tür olması ve kumarin grubunda bulunan karbonil ve olefinik grup ile tepkimeye girerek farklı ürünler oluşturabilmesi olduğu düşünülmektedir. Bu tepkime 10 dk, 30 dk ve 1 saat gibi farklı sürelerde denenmiştir ve ürün elde edilememiştir. Denenen tepkime **Şekil 3.71**'de verilmiştir.



Şekil 3.71 Serbest karben elde etmek için yapılan tepkime.

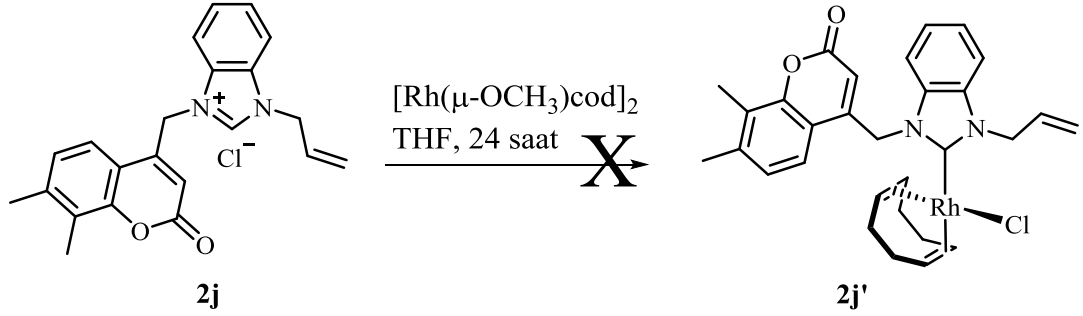
Sentezi gerçekleştirilemeyen diğer bir kompleks ise 3-asetil kumarin grubu içeren **2d** tuzunun $[\text{Rh}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ bileşiği ile etkileştirilerek diğer tuzların kullanımı ile elde edilen $[(\text{NHC})\text{RhClCOD}]$ tipi komplekstir. Denenen tepkime **Şekil 3.72**'de verilmiştir. Bu tepkime sonucu istenen kompleksin elde edilememesinin nedeni **2d** tuzunun ^1H NMR spektrumunda da gözlendiği gibi kumarinin 4-konumunda bulunan olefinik hidrojenin 3-konumunda bulunan olefinik hidrojenden çok daha asidik karakterde olmasıdır. $[\text{Rh}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ bileşiğinde bulunan $-\text{OCH}_3$ grubu baz olarak karben öncüsünün 2-konumunda bulunan hidrojeni kopararak *in situ* olarak ortamda serbest karben oluşumunu sağlamaktadır ve bu serbest karben rodyuma koordine olmaktadır. Ancak **2d** tuzunun yapısında kumarinin 4-konumunda bulunan olefinik hidrojen (8.94 ppm) ile tuzun 2-konumunda bulunan asidik $-\text{NCHN}-$ hidrojeninin (9.06 ppm) asidik karakterlerinin oldukça yakın olmasıdır. Bu nedenden dolayı tepkime sonunda birçok ürünü içeren bir karışım oluşmaktadır ve bu karışım birbirinden ayrılarak ürünler saflaştırılamamıştır.



Şekil 3.72 **2d** Tuzu kullanılarak sentezi planlanan kompleks.

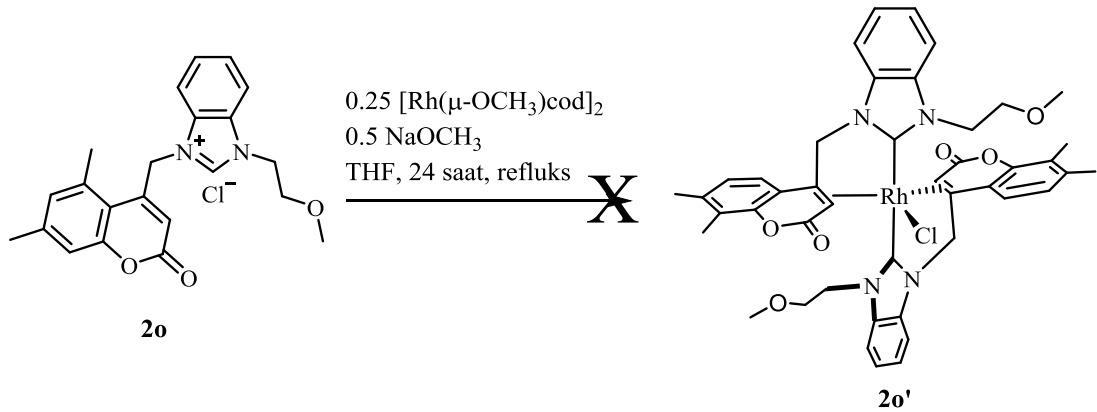
Sentezi gerçekleştirilemeyen diğer bir kompleks ise allil grubu içeren **2j** tuzunun $[\text{Rh}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ bileşiği ile etkileştirilerek elde edilmek istenen $[(\text{NHC})\text{RhClCOD}]$ komplekstir. Komplekse ait yapı **Şekil 3.73**'de verilmiştir. Bu kompleksin elde edilememesinin nedeni rodyuma kelat olarak koordine olabilen allil ve kumarin gruplarının beraber bulunmasıdır. Daha önce belirtildiği üzere **4r** kompleksinin sentezi allil grubunun rodyuma kumarin grubuna göre daha güçlü bir şekilde kelat olarak koordine olduğunu göstermektedir. Planlanan bu kompleksin elde edilememesinin nedenini allil grubunun aktivasyonu sonucu rodyumdan de koordine olan 1,5-siklooktadien halkasının yarattığı koordinasyon boşluğuna allil ve

kumarin gruplarının farklı oranlarda koordine olması sonucu ikiden fazla farklı yapıda kompleks oluşmasının olduğu düşünülmektedir. Elde edilen karışım ayrılamamış ve ürünler saflaştırılamamıştır.



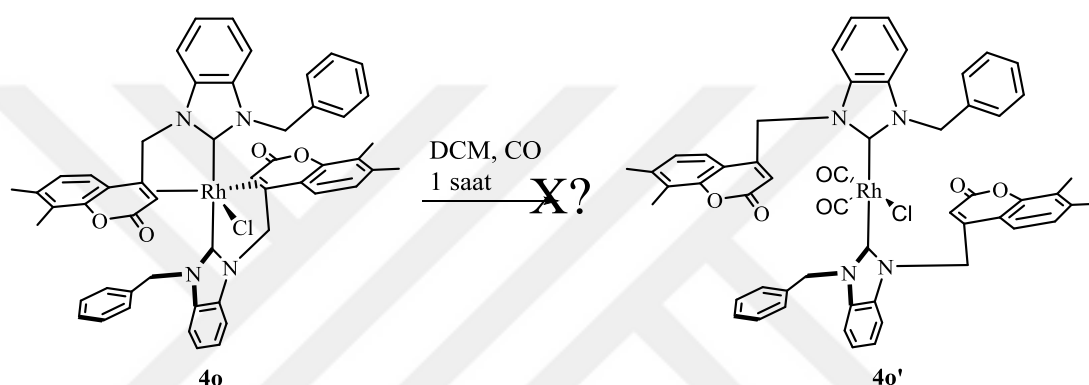
Şekil 3.73 2j Tuzu kullanılarak sentezi planlanan [(NHC)RhClCOD] tipi kompleks.

Sentezi gerçekleştirilemeyen diğer bir kompleks ise metoksi etil grubu içeren **2o** tuzunun 0.25 mol $[\text{Rh}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ ve 0.5 mol NaOCH_3 ile etkileştirilmesi ile $[(\text{NHC})_2\text{RhCl}]$ tipi kompleksidir. Kompleksin yapısı **Şekil 3.74**'de verilmiştir. Bu tip komplekslerde 1,5-siklooktadien halkasının yapıdan ayrılarak bis-NHC yapısı olduğu daha önce belirtilmişti. Bu kompleksin elde edilememesinin nedeninin $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ grubunda bulunan oksijeninde 1,5-siklooktadien halkasının ayrılması aşamasında aktive olarak farklı ürünlerin oluşmasına sebep olması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.74 2o Tuzu kullanılarak sentezi planlanan $[(\text{NHC})_2\text{RhCl}]$ tipi kompleks.

Çözünürlük probleminden dolayı karakterizasyonu yapılamayan diğer bir kompleks ise **4o** kompleksinin kuru DCM altında CO ile etkileştirilmesi ile elde edilmek istenen $[(\text{NHC})_2(\text{CO})_2\text{RhCl}]$ tipi kompleksdir. Bu komplekste planlanan rodyuma kelat olarak koordine olan kumarin gruplarının kelat koordinasyonlarının CO ligandı ile açılarak rodyuma iki CO ligandının bağlanmasıdır. Tasarlanan kompleksin yapısı **Şekil 3.75**'da verilmiştir. Elde edilen kompleks oldukça polar olan DMSO dahil hiçbir organik çözücü ve H_2O içerisinde çözünmemektedir ve bu nedenle karakterizasyonu yapılamamıştır.

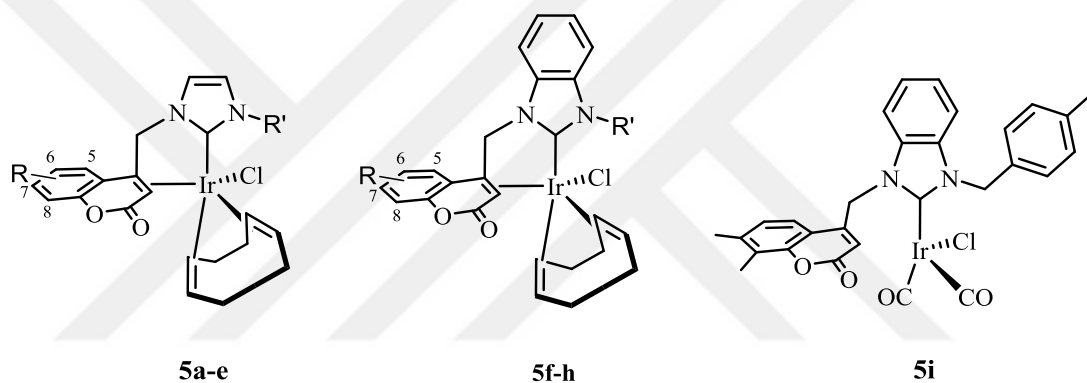


Şekil 3.75 **4o** Kompleksi kullanılarak sentezi planlanan $[(\text{NHC})_2\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ tipi kompleks.

3.5 Kumarin grubu içeren Ir(I)-NHC komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu (5a-i)

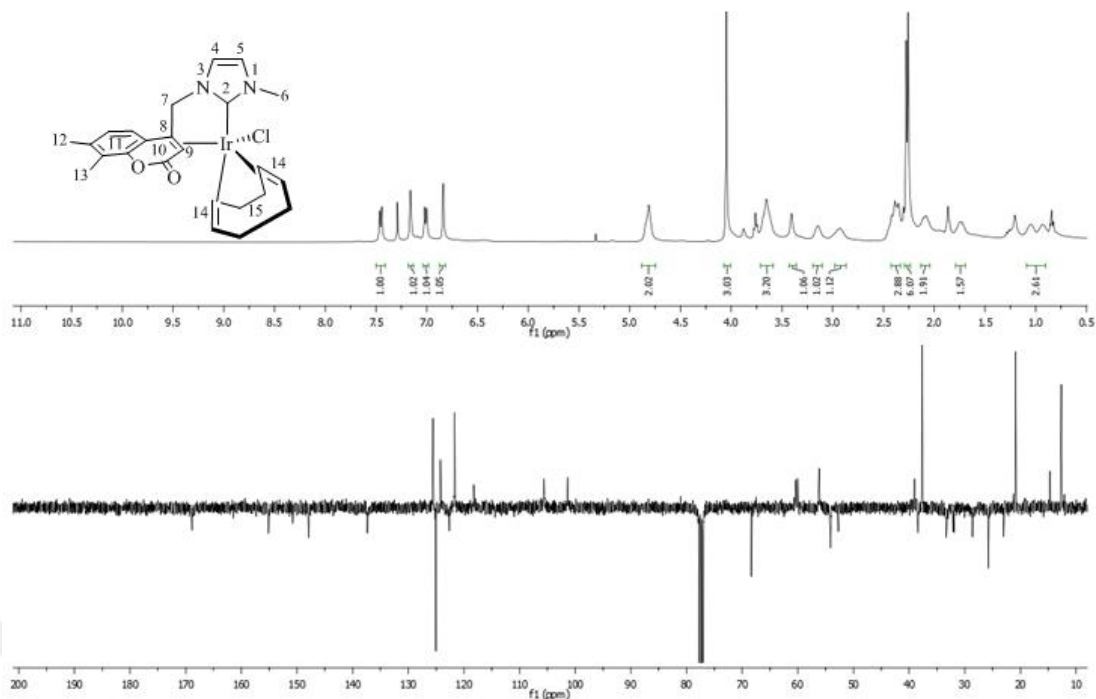
$[(\text{NHC})\text{IrClCOD}]$ Tipi iridyum-NHC kompleksleri (**5a-h**) imidazolyum veya benzimidazolyum tuzlarının $[\text{Ir}(\mu\text{-OCH}_3)\text{COD}]_2$ kompleksi ile kuru THF içerisinde etkileştirilmesi ile elde edilmiştir. Kompleks **5f** kuru THF içerisinde CO ile etkileştirilerek $[(\text{NHC})\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ tipi kompleks (**5i**) elde edilmiştir. Bu komplekslerin sentezi ve saflaştırılmasına ait detaylar “Materyal ve Yöntem” bölümünde verilmiştir. Elde edilen kompleksler ^1H NMR, ^{13}C NMR, 2D NMR teknikleri, IR, elementel analiz ve X-Ray tek kristal yöntemi ile tamamen karakterize edilmiştir. Komplekslerin karakterizasyonu sonucu **5a-h** komplekslerinde kumarinin rodyum komplekslerine benzer şekilde olefinik karbon atomları ile iridyuma kelat olarak koordine olduğu görülmektedir ancak rodyum komplekslerinden farklı olarak

1,5-siklooktadien halkası de-koordine olmamaktadır. Ayrıca farklı sıcaklıklarda komplekslerin ^1H NMR ölçümleri yapılmış ve kumarinin kelat etkisinin oda sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda ortadan kaybolduğu gözlenmiştir. Komplekslerin oda sıcaklığında bu labil yapısından dolayı sinyaller yayvan olarak gözlenmektedir ve bu nedenle NMR ölçümleri -40 veya -70 $^{\circ}\text{C}$ 'de (233 K) yapılmıştır. **5a-h** Komplekslerinin bu özelliklerinin katalitik tepkimelerde iridyuma koordinasyon boşluğu yaratarak aktiviteyi etkileyeceği düşünülmektedir. **5i** Kompleksinde ise 1,5-siklooktadien halkasının CO ligandları ile yer değiştirmesi sonucu kumarinin kelat etkisinin kaybolduğu gözlenmektedir. Komplekslerin yapıları **Şema 3.8**'de verilmektedir.



Bileşik no	R	R'
5a	7,8-(CH ₃) ₂	-CH ₃
5b	6-OCH ₃	-CH ₃
5c	7,8-(CH ₃) ₂	-CH=CH ₂
5d	7,8-(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
5e	7,8-(CH ₃) ₂	-CH ₂ C ₆ H ₅
5f	7,8-(CH ₃) ₂	-CH ₂ C ₆ H ₄ -4-CH ₃
5g	6,7-(CH ₃) ₂	-CH ₂ C ₆ H ₄ -4-CH ₃
5h	6,7-(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃

Şema 3.8 Sentezlenen Ir-NHC komplekslerinin yapıları.



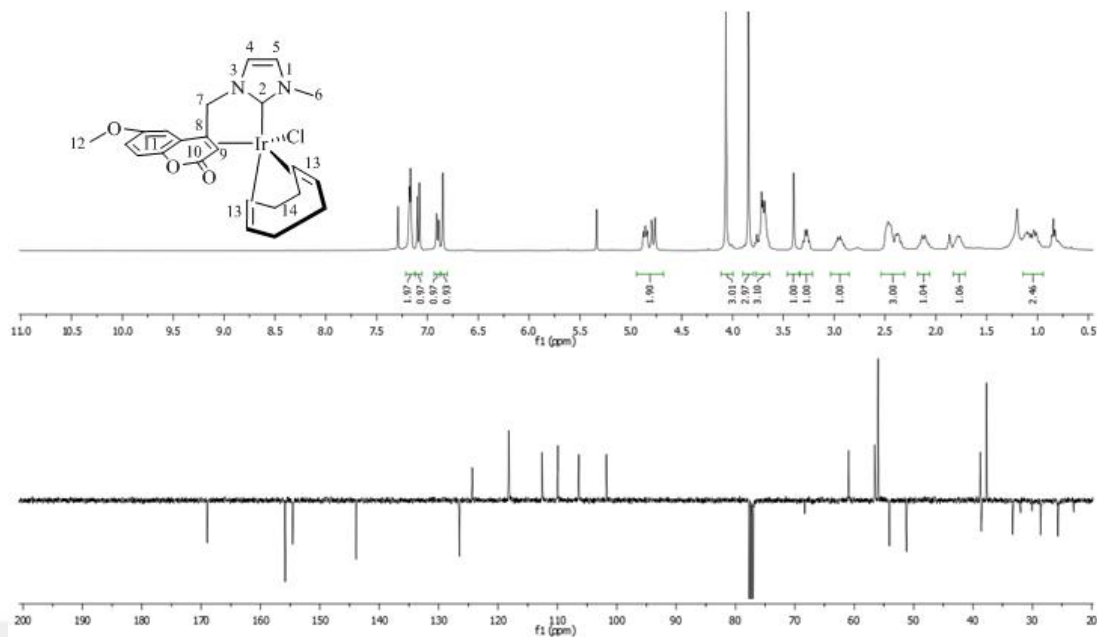
Şekil 3.76 5a Bileşiğinin CDCl₃ içerisinde 203 K’de ¹H NMR (400 MHz) ve ¹³C APT (100 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.54 5a Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	-	168.9	-
4, 5	7.16 (m, 1H), 6.84 (m, 1H)	124.2, 118.2	-
6	4.05 (s, 3H)	37.7	-
7	4.81 (m, 1H), 3.65 (m, 1H)	54.1	-
8	-	56.1	-
9	3.41 (s, 1H)	39.0	-
10	-	155.1	-
11	7.45 (d, 1H), 7.01 (s, 1H),	147.9, 137.4, 125.6, 125.0, 122.6, 121.7	8.1, 8.1
12, 13	2.28 (s, 3H), 2.26 (s, 3H)	20.9, 12.7	-
14	4.80 (m, 1H), 3.62 (m, 2H) 3.13 (m, 1H)	105.6, 101.4, 60.4, 56.2,	-
15	2.93 (m, 1H), 2.38 (m, 2H), 2.10 (m, 2H), 1.72 (m, 1H), 1.06 (m, 1H), 0.94 (m, 1H)	38.4, 33.3, 28.6, 25.7	-

5a Kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C APT spektrumunda gözlenen sinyallerin analizi HSQC ve HMBC spektrumları ile birlikte yapılmıştır. ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.76) incelendiğinde **2a** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.6) 9.48 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik hidrojenler 7.45 ve 7.01 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 8.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. İmidazol halkasına ait olefinik hidrojenler 7.16 ve 6.84 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir. 6-Konumunda bulunan -CH₃ hidrojenleri 4.05 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 7-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 4.81 ve 3.65 ppm'de iki farklı multiplet olarak gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 3.41 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir ve yüksek alana doğru bu kaymalar kumarin grubunun kelat olarak iridiyuma koordine olduğunu göstermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde sübstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.28 ve 2.26 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik hidrojenler 4.80 ppm'de 1H, 3.62 ppm'de 2H ve 3.13 ppm'de 1H değerinde multiplet olarak gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait alifatik hidrojenler ise 2.93-0.94 ppm aralığında 8H değerinde multiplet olarak gözlenmektedir.

5a Kompleksinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.76) incelendiğinde, **2a** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.6) 138.3 ppm'de gözlenen -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Karben karbonu 168.9 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait karbonil karbonu 155.1 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait aromatik karbon atomları 147.9, 137.4, 125.6, 125.0, 122.6 ve 121.7 ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait olefinik karbon atomları 124.2 ve 118.2 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- karbonu 39.0 ppm'de gözlenirken -CH=C- karbonu 56.2 ppm'de sinyal vermektedir. 7-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 54.1 ppm'de gözlenmektedir. 6-Konumunda bulunan -CH₃ karbonu 37.7 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde sübstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları 20.9 ve 12.7 ppm'de gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasının olefinik karbonları 105.6, 101.4, 60.4 ve 56.2 ppm'de gözlenirken alifatik karbon atomları 38.4, 33.3, 28.6 ve 25.7 ppm'de sinyal vermektedir.



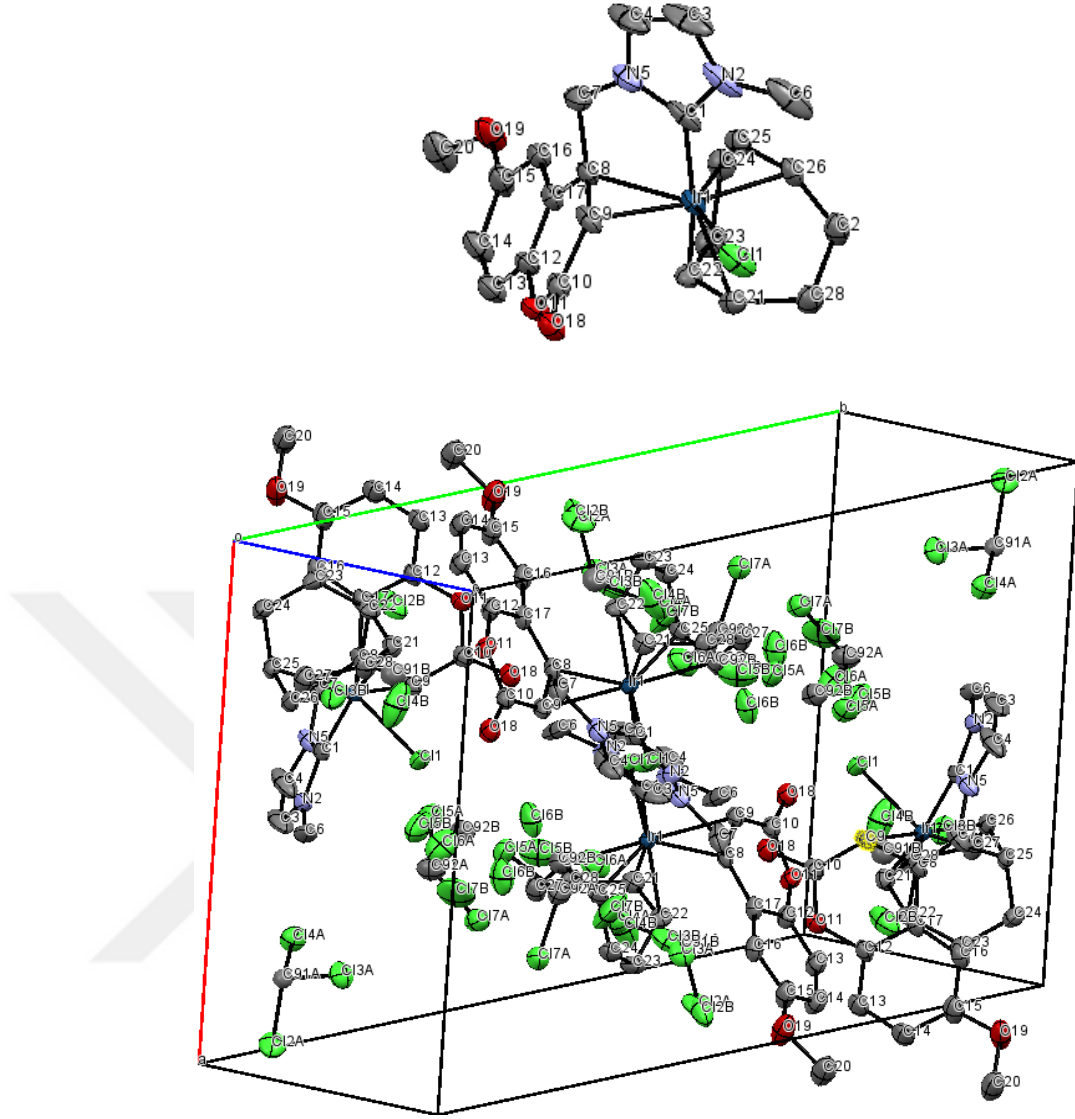
Şekil 3.77 5b Bileşiğinin CDCl₃ içerisinde 203 K’de ¹H NMR (400 MHz) ve ¹³C APT (100 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.55 5b Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

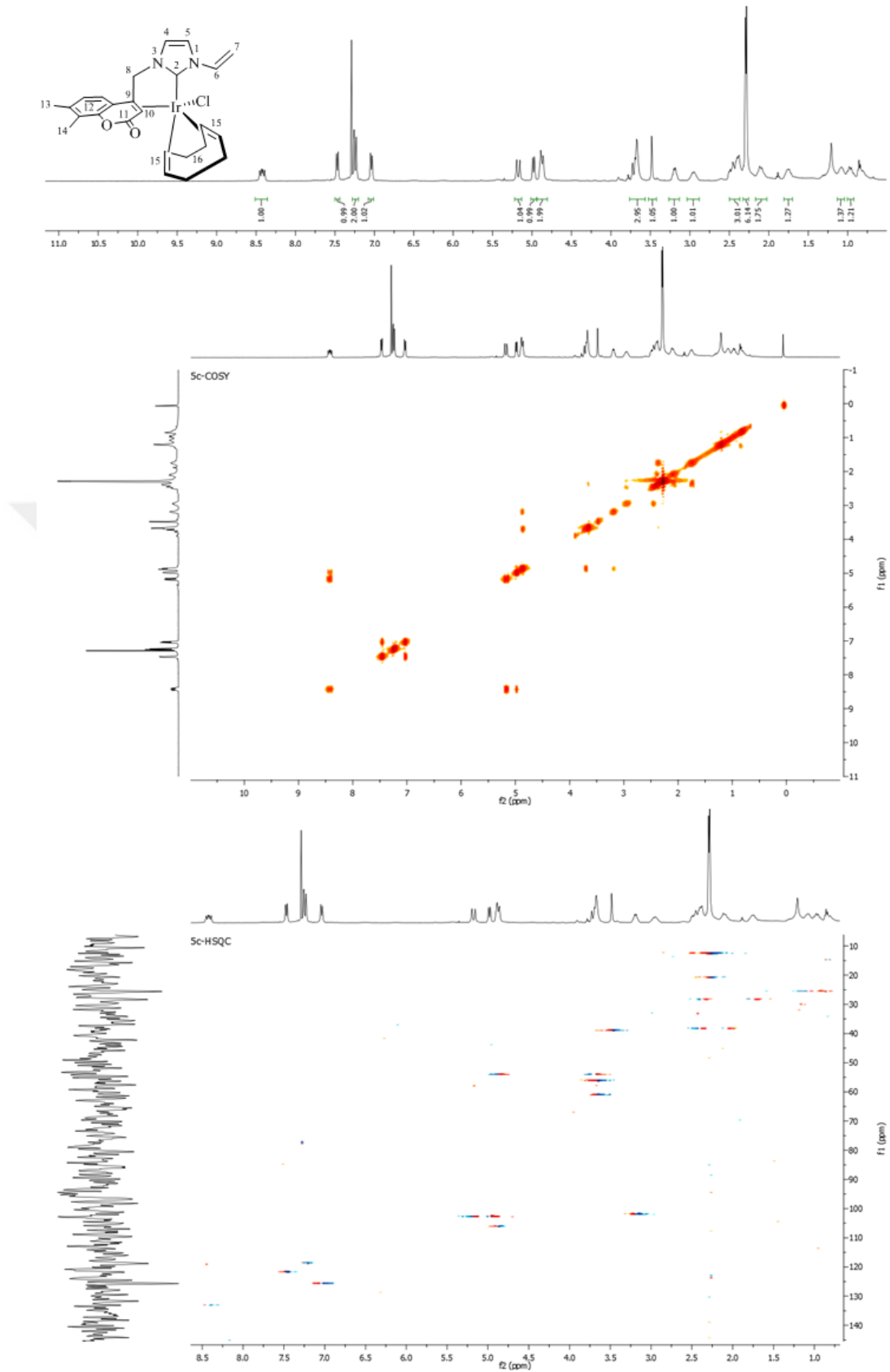
Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	-	169.0	-
4, 5	7.17 (d, 1H), 6.85 (d, 1H)	124.3, 118.2	1.7, 1.7
6	4.07 (s, 3H)	37.7	-
7	4.77 (d, 1H), 3.69 (d, 1H)	51.2	13.1, 13.2
8	-	54.1	-
9	3.40 (s, 1H)	38.8	-
10	-	155.9	-
11	7.18-6.88 (m, 3H),	154.6, 143.9, 126.5, 118.1, 112.6, 109.9	-
12	3.84 (s, 3H)	56.0	-
13	4.86 (m, 1H), 3.70 (m, 2H) 3.27 (m, 1H)	106.4, 101.7, 61.0, 56.5	-
14	2.94 (m, 1H), 2.47 (m, 2H), 2.37 (m, 1H), 2.25 (m, 1H), 1.78 (m, 1H), 1.06 (m, 2H)	38.6, 33.3, 28.6, 25.7	-

5b Kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C APT spektrumlarında gözlenen sinyallerin analizi HSQC ve HMBC spektrumları ile birlikte yapılmıştır. ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.77) incelendiğinde, **2c** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.8) 9.54 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik hidrojenler 7.18-6.88 ppm aralığında 3H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait olefinik hidrojenler 7.17 ve 6.85 ppm'de dublet olarak sinyal vermektedir ve eşleşme sabiti $J = 1.7$ Hz olarak tespit edilmiştir. 7-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 4.77 ve 3.69 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 13.1$ ve 13.2 Hz olarak tespit edilmiştir. 6-Konumunda bulunan -CH₃ hidrojenleri 4.07 ppm'de singlet olarak gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -OCH₃ hidrojenleri 3.84 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 3.40 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik hidrojenler 4.86 ppm'de 1H, 3.70 ppm'de 2H, 3.27 ppm'de 1H değerinde multipler olarak gözlenirken alifatik hidrojenler ise 2.94-1.06 ppm aralığında 8H değerinde multipler olarak sinyal vermektedir.

^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.77) incelendiğinde, **2c** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.8) 138.3 ppm'de gözlenen -NCHN- karbonuna ait sinyal kaybolmuştur. Karben karbonu 169.0 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait karbonil karbonu 155.9 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik karbon atomları 154.6, 143.9, 126.5, 118.1, 112.6 ve 109.9 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasına ait olefinik karbon atomları 124.3 ve 118.2 ppm'de gözlenmektedir. 7-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 51.2 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından -CH=C- karbonu 38.8 ppm'de gözlenirken -CH=C- karbonu ise 54.1 ppm'de sinyal vermektedir. 6-Konumunda bulunan -CH₃ karbonu 37.7 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -OCH₃ karbonu 56.0 ppm'de sinyal vermektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik karbonlar 106.4, 101.7, 61.0 ve 56.5 ppm'de gözlenirken alifatik karbonlar 38.6, 33.3, 28.6 ve 25.7 ppm'de sinyal vermektedir. **5b** Kompleksinin yapısı X-ray tek kristal yöntemi ile tamamen karakterize edilmiştir. Analiz için uygun kristaller kompleks CHCl₃'de çözünüp *n*-hekzan ile faz oluşturularak elde edilmiştir. Kompleksin X-ışını yapısı Şekil 3.78'de verilmiştir.



Şekil 3.78 5b Bileşiğinin X ışını kristal yapısı. Hidrojen atomları daha net bir görünüm için gösterilmemektedir. Seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları: C1-Ir = 2.015 Å, C8-C9 = 1.443 Å, C8-Ir = 2.179 Å, C9-Ir = 2.176 Å, C11-Ir = 2.492 Å, N2-C1-N5 = 104.2°, N2-C1-Ir = 138.0°, N5-C1-Ir = 117.5°, C9-C8-Ir = 70.5°.



Şekil 3.79 **5c** Bileşiğinin CDCl_3 içerisinde 203 K’de ^1H NMR (400 MHz), COSY ve HSQC spektrumları.

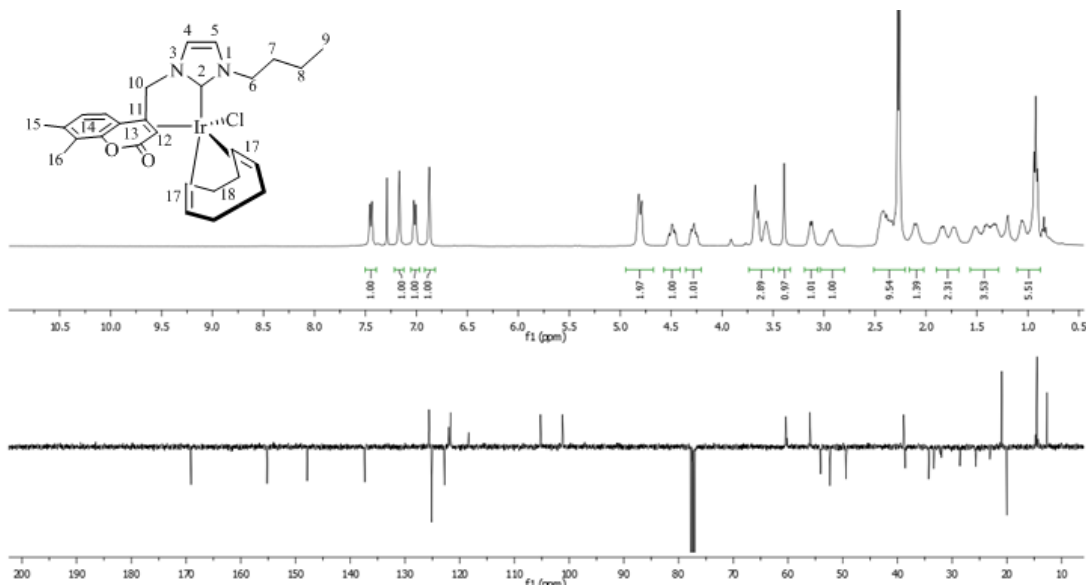
Çizelge 3.56 5c Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	165.7	-
4, 5	7.26 (m, 1H), 7.23 (m, 1H)	119.1, 118.6	-
6	8.42 (dd, 1H)	133.0	15.5, 8.6
7	5.18 (d, 1H-trans), 4.98 (d, 1H-cis)	102.7	15.6, 8.4
8	4.87 (m, 1H), 3.69 (m, 1H)	54.0	-
9	-	52.7	-
10	3.48 (s, 1H)	39.0	-
11	-	156.9	-
12	7.47 (d, 1H), 7.04 (d, 1H),	148.6, 137.5, 125.6, 125.1, 122.3, 121.7	8.1, 8.1
13, 14	2.30 (s, 3H), 2.28 (s, 3H)	20.9, 12.6	-
15	4.89 (m, 1H), 3.67 (m, 2H) 3.19 (m, 1H)	106.1, 101.8, 61.0, 56.2	-
16	2.95 (m, 1H), 2.42 (m, 3H), 2.37 (m, 1H), 1.75 (m, 1H), 1.07 (m, 1H), 0.97 (m, 1H)	38.4, 33.2, 28.4, 25.6	-

5c Bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarında gözlenen sinyaller COSY, HSQC ve HMBC spektrumları ile birlikte analiz edilerek tespit edilmiştir. 5c Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.79) incelendiğinde, 2e bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.10) 9.91 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik hidrojenler 7.47 ve 7.04 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 8.1$ Hz olarak tespit edilmiştir. İmidazol halkasına ait olefinik hidrojenler 7.26 ve 7.23 ppm'de iki multiplet olarak sinyal vermektedir. Vinil grubuna ait -CH=CH₂ hidrojeni 8.42 ppm'de dubletin dubleti olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 15.5$ ve 8.6 Hz olarak tespit edilmiştir. Vinil grubuna ait -CH=CH₂ hidrojenlerinden trans konumda olan 5.18 ppm'de dublet olarak gözlenirken ($J = 15.6$ Hz), cis konumda olan hidrojen 4.98 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ($J = 8.4$ Hz). 8-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 4.87 ve 3.69 ppm'de iki multiplet olarak gözlenmektedir.

Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.30 ve 2.28 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 1,5-Siklootadien halkasına ait olefinik hidrojenler 4.89 ppm'de 1H, 3.67 ppm'de 2H ve 3.19 ppm'de 1H değerin de multipler olarak gözlenirken alifatik hidrojenler ise 2.95-0.97 ppm aralığında 8H değerin de multipler olarak gözlenmektedir.

5c Bileşğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.79) incelendiğ in de, **2e** bileşğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.10) 137.2 ppm'de gözlenen $-\text{NCHN}-$ karbonuna ait sinyal kaybolmuştur. Karben karbonuna ait sinyal 165.7 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait karbonil karbonu 156.9 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benze halkasına ait aromatik karbon atomları 148.6, 137.5, 125.6, 125.1, 122.3 ve 121.7 ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait olefinik karbon atomları 119.1 ve 118.6 ppm'de sinyal vermektedir. Vinil grubuna ait olefinik $-\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu 133.0 ppm'de gözlenirken, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ karbonu 102.7 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 39.0 ppm'de gözlenirken $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu ise 52.7 ppm'de sinyal vermektedir. 8-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ kumarin karbonu 54.0 ppm'de gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları 20.9 ve 12.6 ppm'de sinyal vermektedir. 1,5-Siklootadien halkasına ait olefinik karbon atomları 106.1, 101.8, 61.0 ve 56.2 ppm'de gözlenirken alifatik karbon atomları 38.4, 33.2, 28.4 ve 25.6 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.80 5d Bileşiğinin CDCl₃ içerisinde 203 K’de ¹H NMR (400 MHz) ve ¹³C APT (100 MHz) spektrumları.

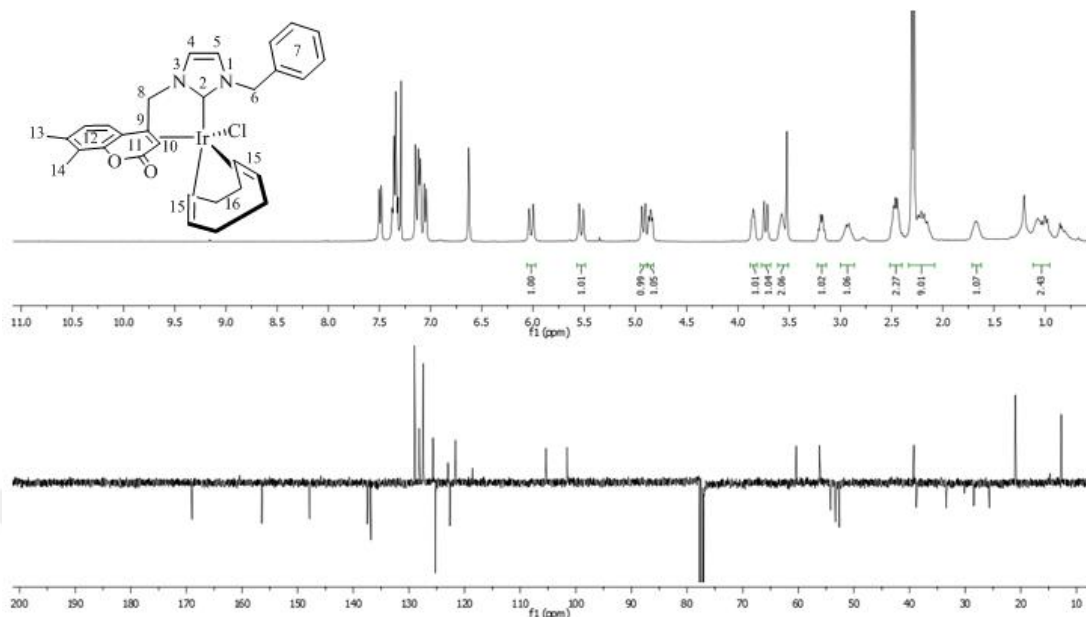
Çizelge 3.57 5d Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	-	169.1	-
4, 5	7.17 (m, 1H), 6.87 (m, 1H)	119.1, 118.6	-
6	4.49 (m, 1H), 4.28 (m, 1H)	49.4	-
7	1.78 (m, 2H)	34.3	-
8	1.37 (m, 2H)	20.0	-
9	0.92 (t, 3H)	14.5	7.0
10	4.82 (m, 1H), 3.68 (m, 1H)	52.3	-
11	-	54.1	-
12	3.39 (s, 1H)	38.9	-
13	-	152.2	-
14	7.45 (d, 1H), 7.01 (d, 1H),	147.9, 137.3, 125.6, 125.1, 122.8, 121.7	8.0, 8.0
15, 16	2.28 (s, 3H), 2.26 (s, 3H)	21.0, 12.7	-
17	4.79 (m, 1H), 3.69 (m, 1H), 3.57 (m, 1H), 3.12 (m, 1H)	105.2, 101.2, 60.3, 56.0	-
18	2.93 (m, 1H), 2.42 (m, 3H), 1.05 (m, 2H)	38.6, 33.4, 28.6, 25.7	-

5d Bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C APT spektrumlarında gözlenen sinyaller COSY, HSQC ve HMBC spektrumları ile birlikte analiz edilmiştir. Bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.80) incelendiğinde, **2f** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.11) 9.67 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik hidrojenler 7.45 ve 7.01 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 8.0$ Hz olarak tespit edilmiştir. İmidazol halkasına ait oefinik hidrojenler 7.17 ve 6.87 ppm'de iki multiplet olarak gözlenmektedir. *n*-Bütil grubuna ait 6-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 4.49 ve 4.28 ppm'de multiplet, 7-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 1.78 ppm'de multiplet, 8-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 1.37 ppm'de multiplet ve 9-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 0.92 ppm'de triplet ($J = 7.0$ Hz) olarak gözlenmektedir. 10-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 4.82 ve 3.68 ppm'de iki farklı multiplet olarak gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 3.39 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.28 ve 2.26 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik hidrojenler 4.79 ppm'de 1H, 3.69 ppm'de 1H, 3.57 ppm'de 1H ve 3.12 ppm'de 1H değerinde multiplet olarak gözlenmektedir. Alifatik hidrojenler ise 2.93- 1.05 ppm aralığında 8H değerinde gözlenmektedir.

5d Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.80) incelendiğinde, karbon karbonu 169.1 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait karbonil karbonu 155.2 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkasına ait aromatik karbon atomları 147.9, 137.3, 125.6, 125.1, 122.8 ve 121.7 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasına ait olefinik karbon atomları 122.0 ve 118.4 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarında -CH=C- karbonu 38.9 ppm'de gözlenirken -CH=C- karbonu 54.1 ppm'de gözlenmektedir. 10-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 52.3 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 21.0 ve 12.7 ppm'de gözlenmektedir. *n*-Bütil grubuna ait -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 49.4 ppm'de, -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 34.3 ppm'de, -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 20.0 ve -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 14.5 ppm'de gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına

ait olefinik karbon atomları 105.2, 101.2, 60.3 ve 56.0 ppm’de gözlenirken alifatik karbon atomları 38.6, 33.4, 28.6 ve 25.7 ppm’de sinyal vermektedir.



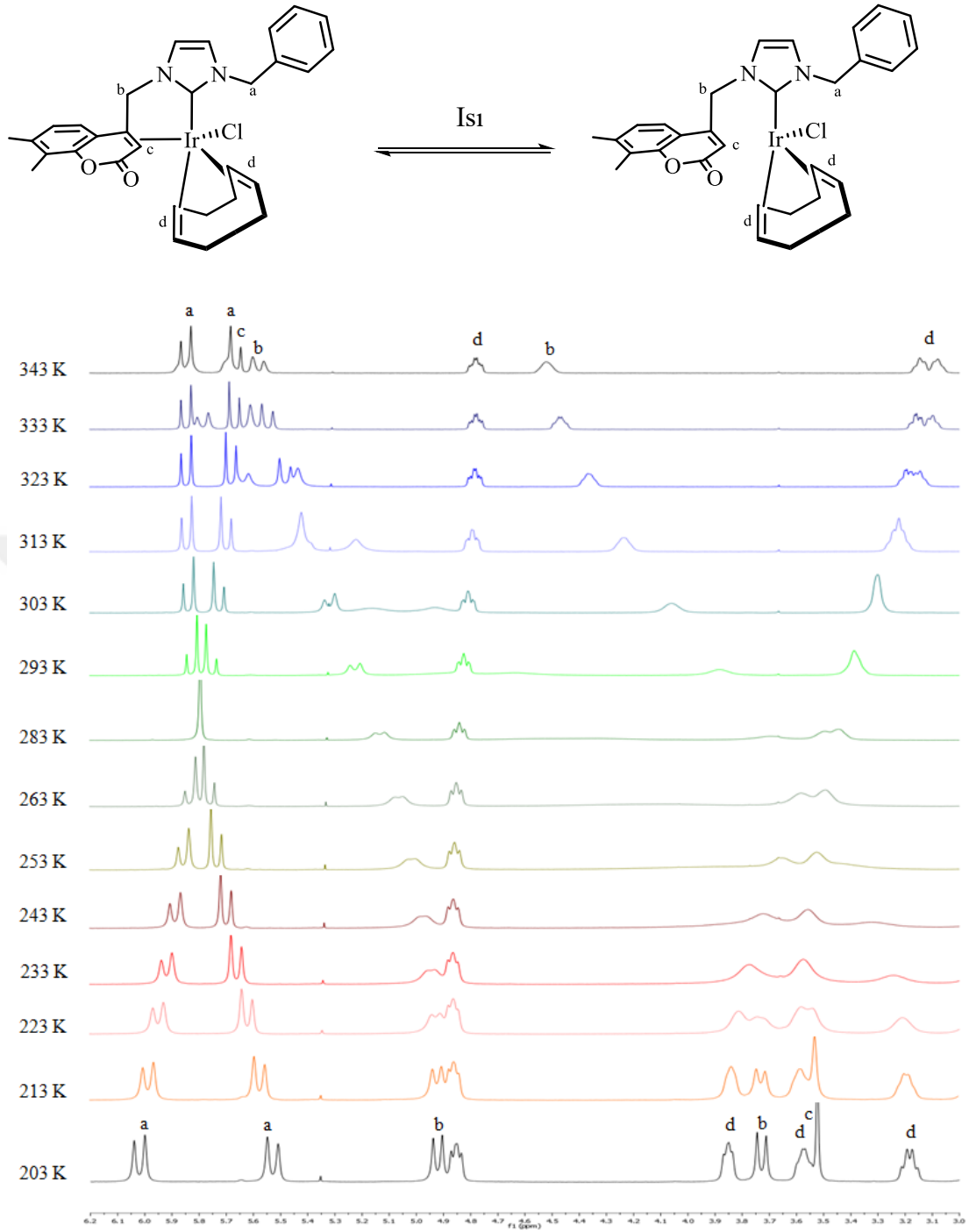
Şekil 3.81 5e Bileşiğinin CDCl₃ içerisinde 203 K’de ¹H NMR (400 MHz) ve ¹³C APT (100 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.58 5e Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	-	169.0	-
4, 5	7.15 (m, 1H), 6.63 (m, 1H)	123.8, 118.6	-
6	6.02 (d, 1H), 5.53 (d, 1H)	52.7	15.8, 15.8
7,12	7.50-7.04 (m, 7H)	147.9, 137.5, 136.9, 129.0, 128.1, 127.5, 125.7, 125.2, 122.6, 121.6	-
8	4.92 (d, 1H), 3.73 (d, 1H)	53.3	13.3, 13.3
9	-	54.2	-
10	3.52 (s, 1H)	39.3	-
11	-	156.4	-
13,14	2.30 (s, 3H), 2.28 (s, 3H)	38.9	-
15	4.86 (m, 1H), 3.85 (m, 1H), 3.57 (m, 1H), 3.18 (m, 1H) 2.93 (m, 1H), 2.46 (m, 2H),	105.4, 101.6, 60.4, 56.2	-
16	2.21 (m, 2H), 1.67 (m, 1H), 1.03 (m, 2H)	38.8, 33.4, 28.5, 25.7	-

5e Bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C APT spektrumlarında gözlenen tüm sinyaller COSY, HSQC ve HMBC spektrumları ile birlikte analiz edilmiştir. Bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.81) incelendiğinde, **2h** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.13) 9.81 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Benzil ve kumarin gruplarının benzen halkasına ait aromatik hidrojenler 7.50-7.04 ppm aralığında 7H değerinde multiplet olarak gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait olefinik hidrojenler 7.15 ve 6.63 ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir. 6-Konumunda bulunan benzilik -CH₂- hidrojenleri 6.02 ve 5.53 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 15.8$ Hz olarak tespit edilmiştir. 8-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 4.92 ve 3.73 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir eşleşme sabiti $J = 13.3$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 3.52 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.30 ve 2.28 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 1,5-Siklooktadien halkasının olefinik hidrojenleri 4.86 ppm'de 1H, 3.85 ppm'de 1H, 3.57 ppm'de 1H ve 3.18 ppm'de 1H değerinde multiplet olarak gözlenirken alifatik hidrojenler 2.93-1.03 ppm aralığında 8H değerinde multiplet olarak sinyal vermektedir.

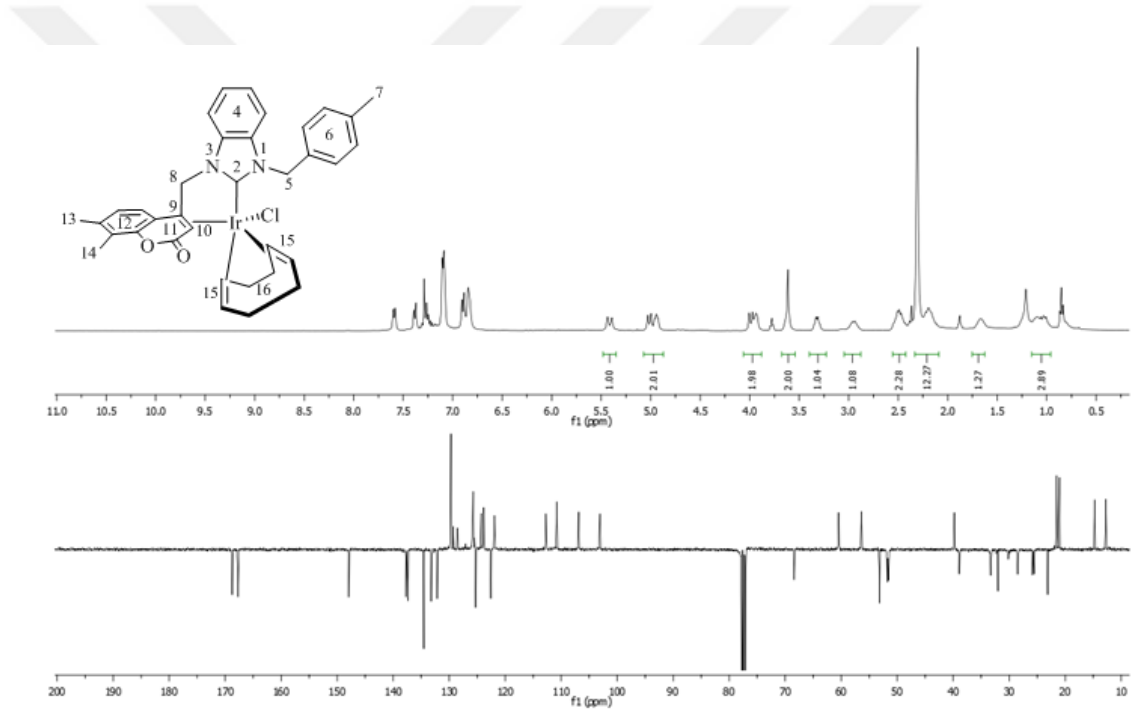
5e Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.81) incelendiğinde, **2h** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.13) 138.0 ppm'de gözlenen -NCHN- karbonuna ait sinyal kaybolmuştur. Karben karbonuna ait sinyal 169.0 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait karbonil karbonu 156.4 ppm'de sinyal vermektedir. Benzil ve kumarin gruplarının aromatik benzen halkasına aromatik karbon atomları 147.9, 137.5, 136.9, 129.0, 128.1, 127.5, 125.7, 125.2, 122.6 ve 121.6 ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait olefinik karbon atomları 123.8 ve 118.6 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından -CH=C- karbonu 39.3 ppm'de gözlenirken, -CH=C- karbonu ise 54.2 ppm'de sinyal vermektedir. 6-Konumunda bulunan benzilik -CH₂- karbonu 52.7 ppm'de gözlenirken 8-konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 53.3 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubunun benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 21.0 ve 12.7 ppm'de sinyal vermektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik karbon atomları 105.4, 101.6, 60.4 ve 56.2 ppm'de gözlenirken alifatik karbon atomları 38.8, 33.4 28.5 ve 25.7 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.5.7 **5e** Bileşiğinin CDCl_3 içerisinde 203-343 K arasında ve 6.20-3.00 ppm aralığında ^1H NMR (400 MHz) spektrumları.

5a-h Komplekslerinin oda sıcaklıklarında ^1H NMR spektrumları ölçüldüğünde sinyallerin yayvan olduğu gözlenmiştir ve bunun üzerine **5e** kompleksinin farklı sıcaklıklarda ^1H NMR spektrumları ölçülmüştür. -70-70 °C (203-343 K) aralığında ölçülen ^1H NMR spektrumları **Şekil 3.82**'de verilmiştir.

Spektrumlar incelendiğinde, kumarinin kelat etkisinin 30 °C ve üzerinde kaybolduğu gözlenmektedir. -30-30 °C aralığında ise sinyallerin iyice yayvanlaştığı ve olefinik -CH=C- hidrojenine ait sinyalin kaybolduğu gözlenmektedir. Bunun nedeni **Şekil 3.82**'de gösterilen iki farklı kompleks yapısının çözelti ortamında bir denge konumunda bulunmaları ve birbirlerine dönüşmeleridir. -40 °C ve altı sıcaklıklarda ise yüksek alana gözlenen kayma kumarinin kelat etkisinin tamamen hakim olduğunu göstermektedir. Bu ölçümler çözelti ortamında düşük sıcaklıklarda kumarinin kelat koordinasyonu ile iridyumun 5 koordinasyona sahip olduğunu 30 °C ve üzerinde ise kelat etkinin kaybolarak iridyumun 4 koordinasyona sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.83 5f Bileşiğinin CDCl₃ içerisinde 203 K'de ¹H NMR (400 MHz) ve ¹³C APT (100 MHz) spektrumları.

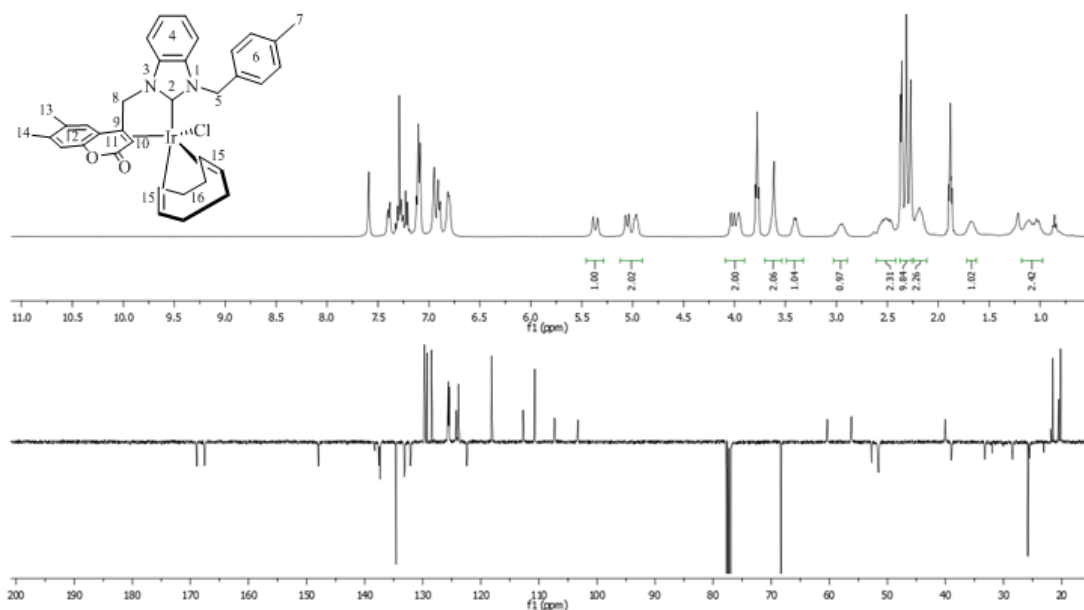
Çizelge 3.59 5f Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	168.7	-
4, 6, 12	7.60-6.83 (m, 10H)	147.9, 137.7, 137.4, 134.6, 133.2, 133.1, 129.7, 128.5, 125.8, 125.7, 125.3, 124.3, 123.8, 122.6, 121.5	-
5	6.85 (d, 1H), 5.42 (d, 1H)	51.6	17.0, 17.0
7, 13, 14	2.31 (s, 9H)	21.6, 21.1, 12.8	-
8	5.02 (d, 1H), 3.99 (d, 1H)	51.8	12.9, 12.9
9	-	53.2	-
10	3.61 (s, 1H)	39.8	-
11	-	167.7	-
15	4.94 (m, 1H), 3.94 (m, 1H), 3.62 (m, 1H), 3.32 (m, 1H)	106.9, 103.1, 60.4, 56.4	-
16	2.95 (m, 1H), 2.49 (m, 2H), 2.19 (m, 2H), 1.66 (m, 1H), 1.10 (m, 1H), 1.03 (m, 2H)	38.9, 33.3, 28.5, 25.6	-

5f Bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C APT spektrumlarında gözlenen tüm sinyaller COSY, HSQC ve HMBC spektrumları ile birlikte analiz edilmiştir. ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.83) incelendiğinde, 2s bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.23) 10.32 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Benzimidazol, benzil ve kumarin gruplarının benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 7.60-6.83 ppm aralığında 10H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik -CH₂- hidrojenleri 6.85 ve 5.42 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 17.0$ Hz olarak tespit edilmiştir. 8-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 5.02 ve 3.99 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 12.9$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 3.61 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 7-Konumunda bulunan -CH₃ hidrojenleri ve kumarinin benzen

halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.31 ppm'de 9H değerinde singlet olarak sinyal vermektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik hidrojenler 4.94 ppm'de 1H, 3.94 ppm'de 1H, 3.62 ppm'de 1H ve 3.32 ppm'de 1H değerinde multipler olarak gözlenirken alifatik hidrojenler ise 2.95-1.03 ppm aralığında 8H değerinde multipler olarak gözlenmektedir.

5f Bileşığinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.83) incelendiğinde, **2s** bileşığinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.23) 144.1 ppm'de gözlenen $-\text{NCHN}-$ karbonuna ait sinyal kaybolmuştur. Karben karbonuna ait sinyal 168.7 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait karbonil karbonu 167.7 ppm'de sinyal vermektedir ve bu değer imidazol temelli komplekslere göre yaklaşık 10 ppm kadar alçak alana kaymıştır. Benzimidazol, benzil ve kumarin gruplarına ait aromatik karbon atomlarına ait sinyaller 147.9, 137.7, 137.4, 134.6, 133.2, 133.1, 129.7, 128.5, 125.8, 125.7, 125.3, 124.3, 123.8, 122.6 ve 121.5 ppm'de gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik $-\text{CH}_2-$ karbonu 51.6 ppm'de gözlenirken 8-konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ karbonu 51.8 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 39.8 ppm'de gözlenirken $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 53.2 ppm'de sinyal vermektedir. 7-Konumunda bulunan $-\text{CH}_3$ karbonu 21.6 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları 21.1 ve 12.8 ppm'de sinyal vermektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik karbon atomları 106.9, 103.4, 60.4 ve 56.4 ppm'de gözlenirken alifatik karbon atomları 38.9, 33.3, 28.5 ve 25.6 ppm'de sinyal vermektedir



Şekil 3.84 5g Bileşiğinin CDCl₃ içerisinde 203 K’de ¹H NMR (400 MHz) ve ¹³C APT (100 MHz) spektrumları.

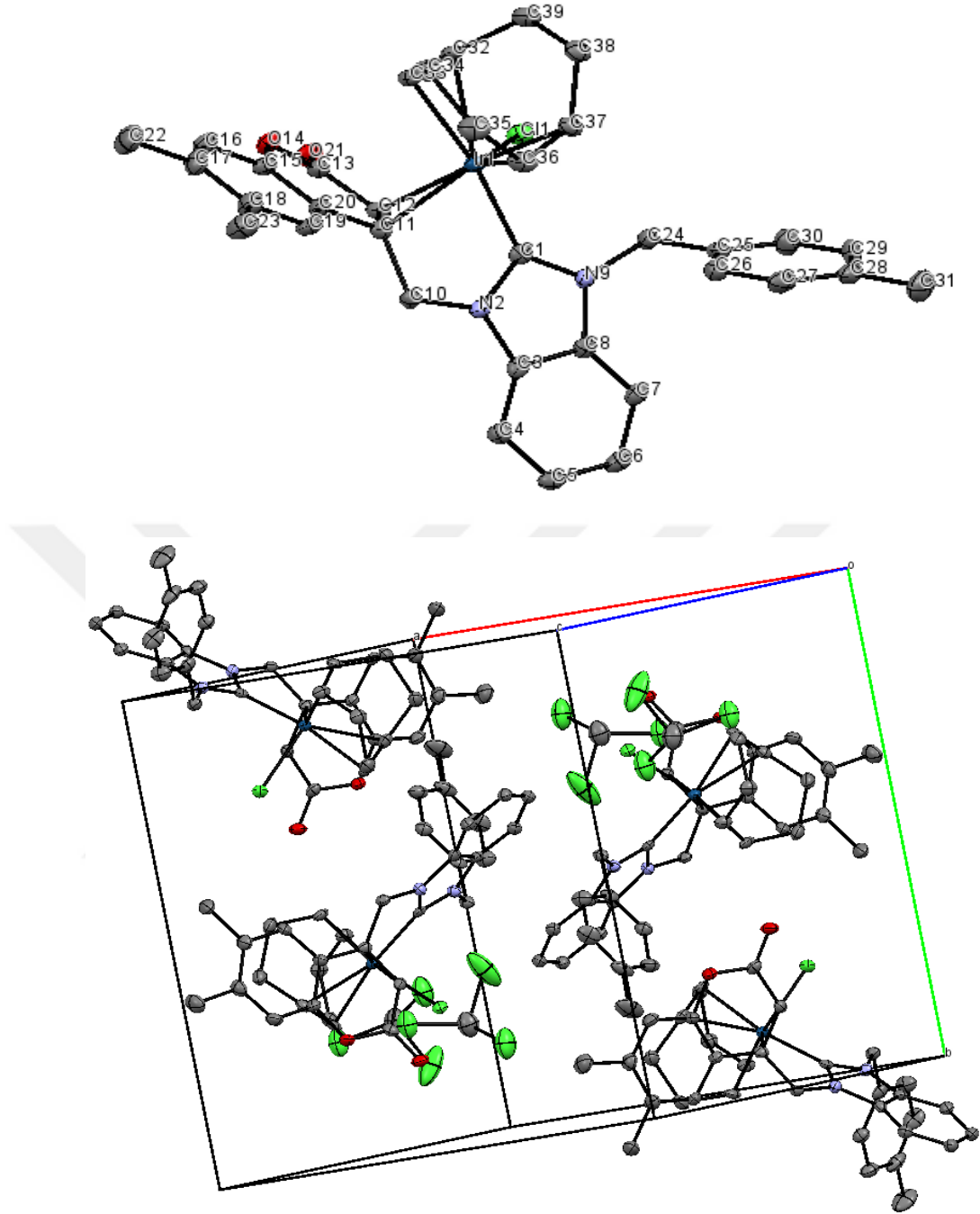
Çizelge 3.60 5g Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ, ppm)	¹³ C NMR (δ, ppm)	J (Hz)
2	-	168.9	-
4, 6, 12	7.59-6.80 (m, 10H)	148.0, 137.6, 137.3, 134.6, 133.2, 133.1, 132.1, 129.7, 129.3, 125.6, 124.3, 123.8, 122.4, 118.1, 112.7, 110.7	-
5	6.86 (d, 1H), 5.37 (d, 1H)	51.5	17.3, 17.3
7	2.31 (s, 3H)	21.5	-
8	5.06 (d, 1H), 4.02 (d, 1H)	51.6	12.8, 12.8
9	-	52.7	-
10	3.61 (s, 1H)	40.1	-
11	-	167.6	-
13, 14	2.36 (s, 3H), 2.27 (s, 3H)	20.5, 20.2	-
15	4.97 (m, 1H), 3.96 (m, 1H), 3.62 (m, 1H), 3.40 (m, 1H) 2.95 (m, 1H), 2.51 (m, 2H),	107.3, 103.3, 60.4, 56.2	-
16	2.18 (m, 2H), 1.68 (m, 1H), 1.11 (m, 1H), 1.04 (m, 1H)	39.0, 33.3, 28.5, 25.5	-

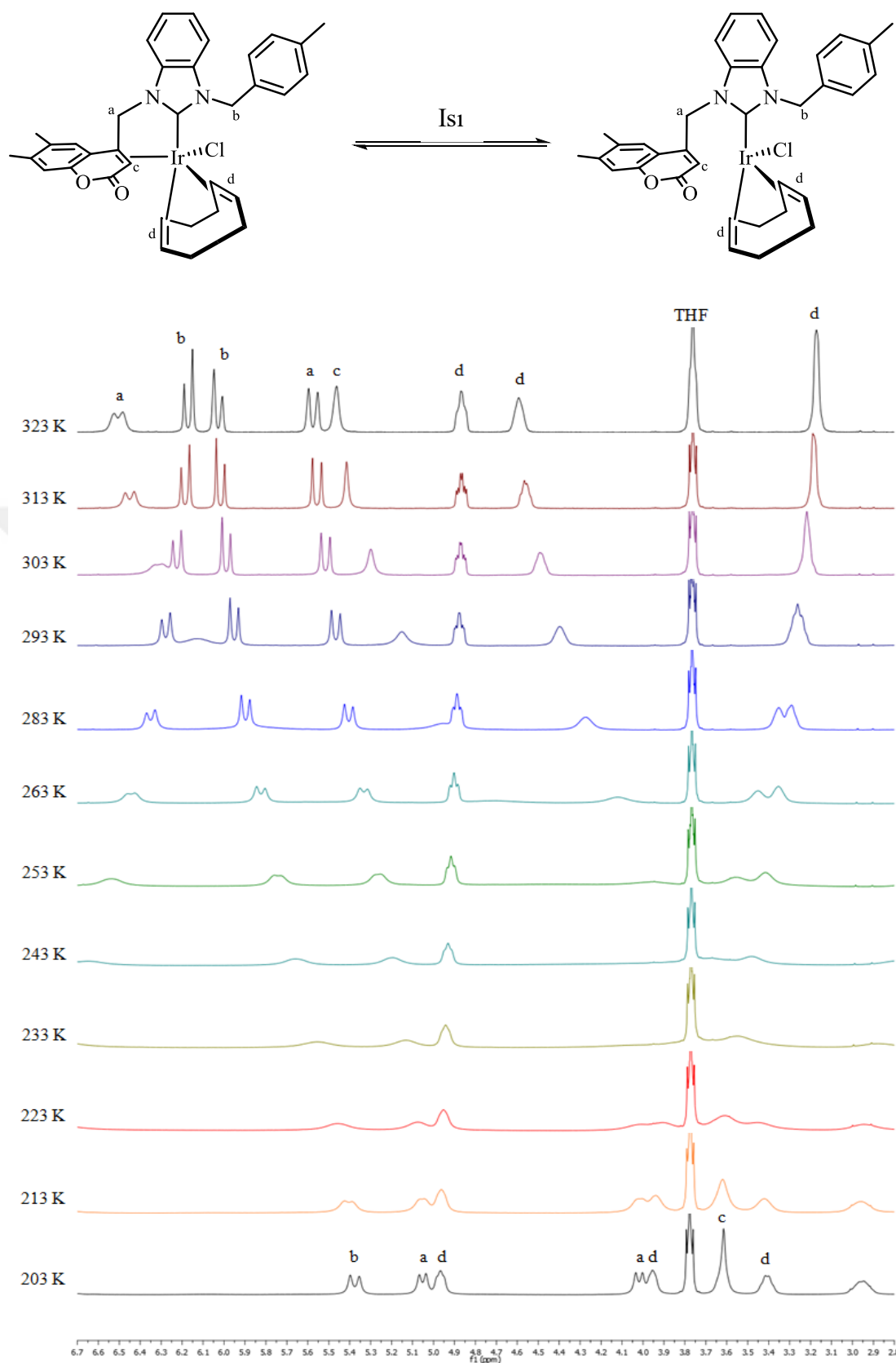
5g Bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C APT spektrumlarında gözlenen tüm sinyaller COSY, HSQC ve HMBC spektrumları ile birlikte analiz edilmiştir. ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.84) incelendiğinde, **2t** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.24) 10.19 ppm'de gözlenen asidik -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Benzimidazol, benzil ve kumarin gruplarının benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 7.59-6.80 ppm aralığında 10H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik -CH₂- hidrojenleri 6.86 ve 5.37 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 17.3$ Hz olarak tespit edilmiştir. 8-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri ise 5.06 ve 4.02 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 12.8$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojen, 3.61 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 7-Konumunda bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.31 ppm'de gözlenirken, kumarinin benzen halkasında süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.36 ve 2.27 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik hidrojenler 4.97 ppm'de 1H, 3.96 ppm'de 1H, 3.62 ppm'de 1H ve 3.40 ppm'de 1H değerinde multipler olarak gözlenirken alifatik hidrojenler ise 2.95-1.04 ppm aralığında 8H değerinde multipler olarak sinyal vermektedir.

5g Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.84) incelendiğinde, **2t** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 3.24) 143.5 ppm'de gözlenen -NCHN- karbonuna ait sinyal kaybolmuştur. Karben karbonuna ait sinyal 168.9 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait karbonil karbonu 167.6 ppm'de sinyal vermektedir. Benzimidazol, benzil ve kumarin gruplarının benzen halkalarına ait aromatik karbon atomları 148.0, 137.6, 137.3, 134.6, 133.2, 133.1, 132.1, 129.7, 129.3, 125.6, 124.3, 123.8, 122.4, 118.1, 112.7 ve 110.7 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından -CH=C- karbonu 40.1 ppm'de gözlenirken -CH=C- karbonu 52.7 ppm'de sinyal vermektedir. 7-Konumunda bulunan -CH₃ karbonu 21.5 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları 20.5 ve 20.2 ppm'de gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik karbon atomları 107.3, 103.3, 60.4 ve 56.2 ppm'de gözlenirken alifatik karbon atomları 39.0, 33.3, 28.5 ve 25.5 ppm'de sinyal vermektedir.

5g Bileşiğinin X-Ray tek kristal yöntemi ile yapısı tamamen aydınlatılmıştır. Analiz için uygun kristaller bileşik CHCl₃'de çözünüp, *n*-hekzan ile faz oluşturarak elde edilmiştir. Bileşiğin X-ışını yapısı **Şekil 3.85**'de verilmiştir.

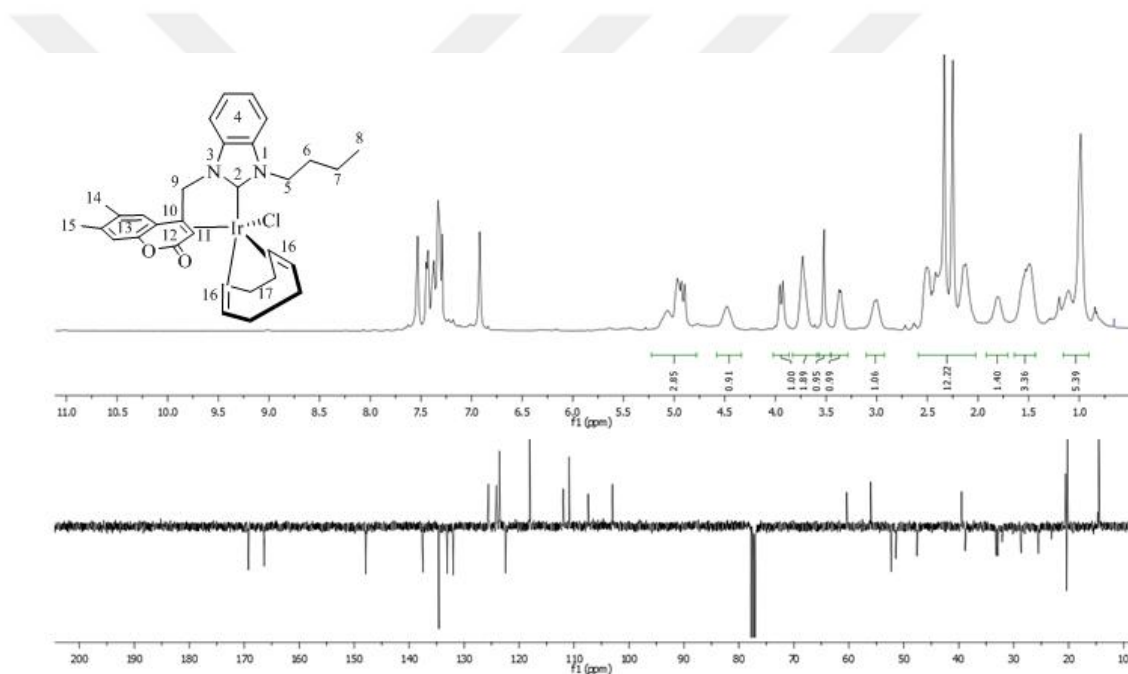


Şekil 3.85 5g Bileşiğinin X ışını kristal yapısı. Hidrojen atomları daha net bir görünüm için gösterilmemektedir. Seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları: C1-Ir = 2.010 Å, C11-C12 = 1.439 Å, C11-Ir = 2.191 Å, C12-Ir = 2.175 Å, C11-Ir = 2.500 Å, N2-C1-N9 = 104.3°, N2-C1-Ir = 117.5°, N9-C1-Ir = 136.2°, C11-C12-Ir = 70.2°.



Şekil 3.86 **5g** Kompleksine ait CDCl_3 içerisinde 203-323 K arasında ve 6.70-2.80 ppm aralığında ^1H NMR (400 MHz) spektrumu.

İmidazol temelli Ir-NHC kompleksi olan **5e** kompleksinde kumarinin kelat etkisinin sıcaklığa bağlı olduğu ve sıcaklık arttıkça kelat etkinin kaybolduğu belirtilmişti. Benzimidazol temelli bir Ir-NHC kompleksi olan **5g** kompleksi içinde -70-50 °C (203-323 K) aralığında ¹H NMR ölçümleri yapıldı ve **Şekil 3.86**'de verildi. **5g** Kompleksinde de **5e**'de gözlemlendiği gibi sıcaklığın artmasıyla kelat etkinin kaybolduğu gözlemlendi. -20-20 °C aralığında iki farklı kompleksin denge halinde bulunmasından dolayı ¹H NMR spektrumunda sinyaller çok yayvan olarak gözlenmektedir. Bu nedenle kompleksin ¹³C APT spektrumu -70 °C'de ölçülmüştür. Ayrıca kompleksin kristal yapısı incelendiğinde kompleksin katı halinde kumarinin kelat olarak koordine olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.87 **5h** Bileşiğinin CDCl₃ içerisinde 203 K'de ¹H NMR (400 MHz) ve ¹³C APT (100 MHz) spektrumları.

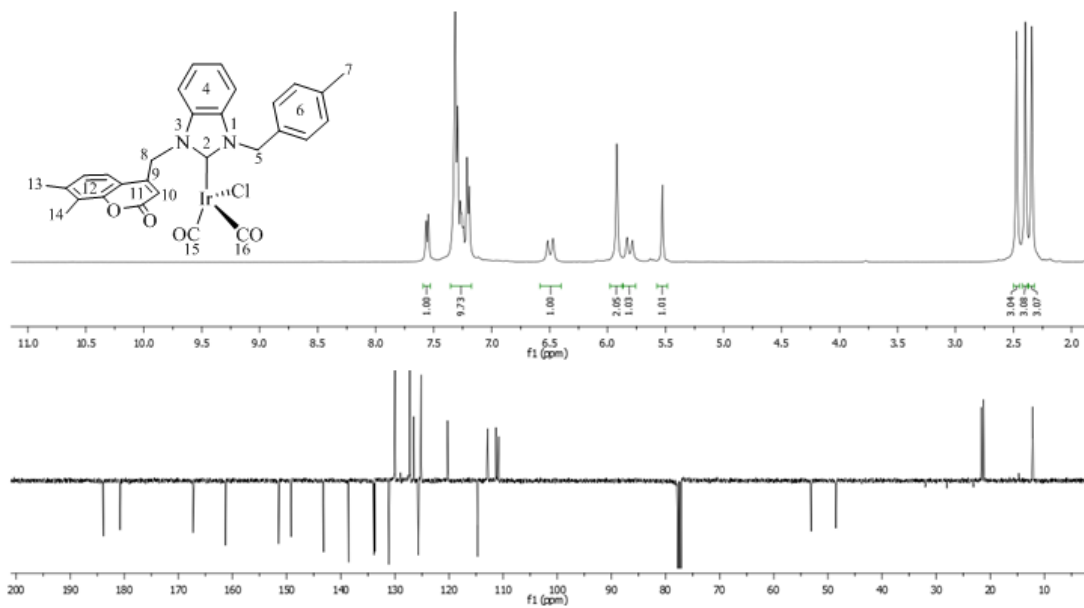
Çizelge 3.61 **5h** Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	169.2	-
4, 13	7.53-6.82 (m, 6H)	147.9, 137.5, 134.6, 133.1, 132.9, 125.6, 124.1, 123.6, 122.4, 118.0, 112.0, 110.9	-
5	5.06 (m, 1H), 4.48 (m, 1H)	47.6	-
6	2.11 (m, 2H)	32.9	-
7	1.54 (m, 2H)	20.4	-
8	0.99 (m, 3H)	14.5	-
9	4.92 (d, 1H), 3.93 (d, 1H)	51.4	13.0, 13.1
10	-	52.3	-
11	3.52 (s, 1H)	39.5	-
12	-	166.4	-
14, 15	2.33 (s, 3H), 2.25 (s, 3H)	20.6, 20.2	-
16	4.97 (m, 1H), 3.73 (m, 2H), 3.36 (m, 1H)	107.4, 103.0, 60.4, 56.0	-
17	3.00 (m, 1H), 2.50 (m, 2H), 2.12 (m, 2H), 1.81 (m, 1H), 1.10 (m, 2H)	38.8, 33.2, 28.7, 25.5	-

5h Bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C APT spektrumlarında gözlenen tüm sinyaller COSY, HSQC ve HMBC spektrumları ile birlikte analiz edilmiştir. ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.87) incelendiğinde, **2n** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.19) 10.32 ppm'de gözlenen -NCHN- hidrojenine ait sinyal kaybolmuştur. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 7.53-6.92 ppm aralığında 6H değerinde multiplet olarak gözlenmektedir. *n*-Bütil grubuna ait 5-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 5.06 ve 4.48 ppm'de iki farklı multiplet olarak gözlenmektedir. 6-Konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 2.11 ppm'de multiplet, 7-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ hidrojenleri 1.54 ppm'de multiplet ve 8-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃

hidrojenleri 0.99 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 9-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin hidrojenleri 4.92 ve 3.93 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir ve eşleşme sabiti $J = 13.0$ ve 13.1 Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin grubuna ait olefinik -CH=C- hidrojeni 3.52 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ hidrojenleri 2.33 ve 2.25 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik hidrojenler 4.97 ppm'de 1H, 3.73 ppm'de 2H ve 3.36 ppm'de 1H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait alifatik hidrojenler ise 3.00-1.10 ppm aralığında 8H değerinde multipler olarak gözlenmektedir.

5h Bileşiminin ¹³C APT spektrumu (Şekil 3.87) incelendiğinde, **2n** bileşiminin ¹³C NMR spektrumunda (Şekil 3.19) 143.4 ppm'de gözlenen -NCHN- karbonuna ait sinyal kaybolmuştur. Karben karbonuna ait sinyal 169.2 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait karbonil karbonu 166.4 ppm'de sinyal vermektedir. Benzimidazol ve kumarinin benzen halkalarına ait aromatik karbon atomları 147.9, 137.5, 134.6, 133.1, 132.9, 125.6, 124.1, 123.6, 122.4, 118.0, 112.0 ve 110.9 ppm'de sinyal vermektedir. *n*-Bütil grubuna ait 5-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 47.6 ppm'de, 6-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 32.9 ppm'de, 7-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 20.4 ppm'de ve 8-konumunda bulunan -CH₂CH₂CH₂CH₃ karbonu 14.5 ppm'de gözlenmektedir. 9-Konumunda bulunan -CH₂-kumarin karbonu 51.4 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından -CH=C- karbonu 39.5 ppm'de gözlenirken -CH=C- karbonu ise 52.3 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan -CH₃ karbonları 20.6 ve 20.2 ppm'de sinyal vermektedir. 1,5-Siklooktadien halkasına ait olefinik karbon atomları 107.4, 103.0, 60.4 ve 56.0 ppm'de gözlenirken alifatik karbon atomları 38.8, 33.2, 28.7 ve 25.5 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.88 5i Bileşiğinin CDCl_3 içerisinde 203 K'de ^1H NMR (400 MHz) ve ^{13}C APT (100 MHz) spektrumları.

Çizelge 3.62 5i Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ , ppm)	^{13}C NMR (δ , ppm)	J (Hz)
2	-	167.3	-
4, 6, 12	7.56-7.19 (m, 10H)	151.5, 143.2, 138.6, 133.9, 133.7, 131.1, 130.0, 127.3, 126.5, 125.7, 125.2, 120.2, 114.7, 112.9, 111.3	-
5	2.47 (s, 3H)	21.3	-
7	5.92 (s, 2H)	53.1	-
8	6.50 (d, 1H), 5.81 (d, 1H)	48.5	18.2, 18.2
9	-	149.2	-
10	5.53 (s, 1H)	110.9	-
11	-	161.3	-
13, 14	2.40 (s, 3H), 2.34 (s, 3H)	21.6, 12.2	-
15, 16	-	183.9, 180.8	-

5i Bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumunda gözlenen tüm sinyaller COSY, HSQC ve HMBC spektrumları ile birlikte analiz edilmiştir. ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.88) incelendiğinde, benzimidazol, benzil ve kumarin gruplarının benzen halkalarına ait aromatik hidrojenler 7.56-7.19 ppm aralığında 10H değerinde multipler olarak gözlenmektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik $-\text{CH}_2-$ hidrojenleri 5.92 ppm'de singlet olarak gözlenirken 8-konumunda bulunan $-\text{CH}_2-$ -kumarin hidrojenleri 6.50 ve 5.81 ppm'de iki farklı dublet olarak gözlenmektedir eşleşme sabiti $J = 18.2$ Hz olarak tespit edilmiştir. Kumarin grubuna ait olefinik $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojeni 5.53 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 7-Konumunda bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.47 ppm'de singlet olarak gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ hidrojenleri 2.40 ve 2.34 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 8-Konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}=\text{C}-$ hidrojenlerinin sinyallerinin **5a-h** komplekslerine göre alçak alana kaymaları ve 5-konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ hidrojenlerinin singlet olarak gözlenmesi CO ligandlarının 1,5-siklooktadien halkası ile yerdeğiştirmesi sonucu kumarinin kelat etkisinin kaybolduğunu göstermektedir.

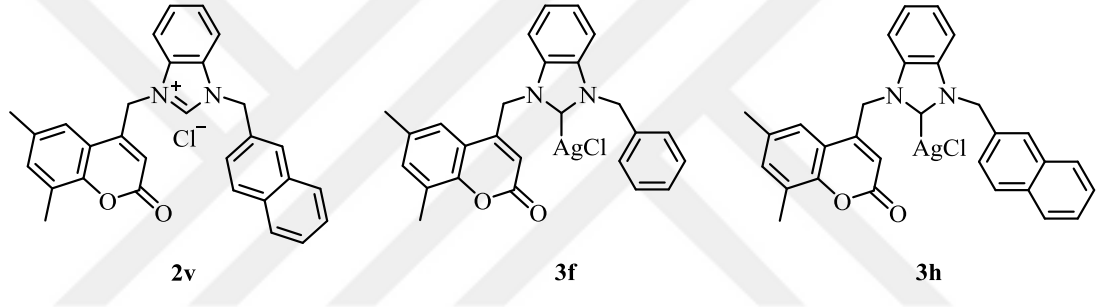
5i Bileşiğinin ^{13}C APT spektrumu (Şekil 3.88) incelendiğinde, CO ligandlarına ait sinyaller 183.9 ve 180.8 ppm'de gözlenmektedir. Karben karbonuna ait sinyal 167.3 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait karbonil karbonu 161.3 ppm'de sinyal vermektedir. Benzimidazol, benzil ve kumarin gruplarının benzen halkalarına ait aromatik karbon atomlarına ait sinyaller 151.5, 143.2, 138.6, 133.9, 133.7, 131.1, 130.0, 127.3, 126.5, 125.7, 125.2, 120.2, 114.7, 112.9 ve 111.3 ppm'de gözlenmektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarından $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu 110.9 ppm'de gözlenirken $-\text{CH}=\text{C}-$ karbonu ise 149.2 ppm'de sinyal vermektedir. Kumarin grubuna ait olefinik karbon atomlarının sinyallerinde gözlenen alçak alana kayma kumarinin iridyuma kelat olarak koordine olmadığını göstermektedir. 5-Konumunda bulunan benzilik $-\text{CH}_2-$ karbonu 53.1 ppm'de gözlenirken 8-konumunda bulunan $-\text{CH}_2$ -kumarin karbonu 48.5 ppm'de sinyal vermektedir. 7-Konumunda bulunan $-\text{CH}_3$ karbonu 21.3 ppm'de gözlenirken kumarinin benzen halkası üzerinde süstitüe olarak bulunan $-\text{CH}_3$ karbonları 21.6 ve 12.2 ppm'de sinyal vermektedir.

3.6 Kumarin grubu içeren Ag(I)-NHC kompleksleri (3a-h) ve karşılık gelen azolyum tuzlarının antimikrobiyal aktiviteleri

Sentezlenen Ag(I)-NHC kompleksleri ve karşılık gelen karben öncülerinin antimikrobiyal aktiviteleri Gram pozitif bakteriler *Staphylococcus aureus* ve *Enterococcus faecalis*, Gram negatif bakteriler *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa* ve mantar türleri *Candida albicans* ve *Candida tropicalis*'e karşı test edilmiş, her bileşik için bakteri ve mantarların çoğalmasını önleyen en düşük derişimleri minimum inhibisyon konsantrasyonları (MİK) olarak belirlenmiş ve **Çizelge 3.63**'de verilmiştir. Antimikrobiyal aktivite tayinlerinde Clinical laboratory Standarts Institute (CLSI) tarafından tavsiye edilen agar dilüsyon yöntemi kullanılmıştır. Bakteri ve mantar türleri American Type Culture Collection (ATCC) Rockville, MD tarafından elde edilmiştir. Antimikrobiyal testler için deneysel detaylar “Materyal ve Yöntem” bölümünde verilmiştir.

Gümüş komplekslerinin ve kumarin türevlerinin antibakteriyel aktiviteleri hakkında 1. bölümde bilgi verilmişti. Bu tez çalışmasında kumarin grubu içeren Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi ve antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi planlanmıştır. Burada amaç aktif iki farklı türü aynı bileşik içerisinde bulundurarak daha yüksek aktiviteye sahip anti-biyotik olarak kullanılmaya aday bileşiklerin elde edilmesidir. Sentezlenen komplekslerin aktivitelerinin karşılaştırılması için bakteriler için Ampicillin ve Ciprofloxacın standart olarak kullanılırken mantarlar için Fluconazole standart olarak kullanılmıştır. **Çizelge 3.63** incelendiğinde tüm bileşiklerin bakteri ve mantarların gelişimini inhibe ettiği görülmektedir. Antimikrobiyal aktiviteler için MİK değerleri 800-25 µg/mL aralığında tespit edilmiştir. Ag(I)-NHC kompleksleri karşılık gelen karben öncülerinden her bakteri ve mantar türü için daha yüksek veya eşit aktivite göstermektedir. Komplekslerin aktiviteleri karşılaştırıldığında oldukça apolar yapıda olan naftalen grubu içeren **3h** kompleksi ve karşılık gelen karben öncüsü olan **2v** bileşiklerinin aktivitelerinin tüm bileşiklere göre oldukça yüksek olduğu gözlenmektedir. Mikroorganizmaların hücre duvarları apolar bileşiklerin geçişlerini kolaylaştıran bir yağ membranı içerdiği [154] için apolar karakterde naftalen grubu içeren **3h** ve **2v** bileşiklerinin daha yüksek aktivite gösterdiği düşünülmektedir. Bu iki bileşiğin yanı sıra yine apolar karakteri diğer komplekslere göre daha yüksek olan **3f** kompleksi de özellikle mantar türlerine karşı yüksek aktivite göstermektedir. Diğer komplekslerin ve karben öncülerinin

aktiviteleri kendi aralarında karşılaştırıldığında aktivitelerin birbirlerine oldukça yakın olduğu gözlenmektedir. Bunun yanında tüm bileşiklerin Gram pozitif bakteri ve mantar türlerine karşı Gram negatif bakteriler ile kıyaslandığında daha yüksek veya aynı aktiviteyi göstermektedir. Gram negatif bakteriler sitoplazmik hücre membranına ek olarak dış bir membran daha içermektedir [154]. Bu membran bileşiklerin hücre içine geçmesi daha zor hale getirmektedir. Aktivitelerin Gram pozitif bakteri ve mantar türlerine göre daha düşük olmasının nedeninin bu olduğu düşünülmektedir. Tüm bileşikler arasında Gram negatif bakteri olan *Escherichia coli*'ye karşı en yüksek aktiviteyi **3f** kompleksi göstermektedir (MİK = 50 µg/ml).



Şekil 3.89 Yüksek aktivite gösteren **2v**, **3f** ve **3h** bileşiklerinin yapıları.

Çizelge 3.63 Kumarin grubu içeren Ag(I)-NHC (**3a-h**) komplekslerinin ve karşılık gelen karben öncülerinin minimum inhibisyon konsantrasyonları (MİK) (µg/mL).

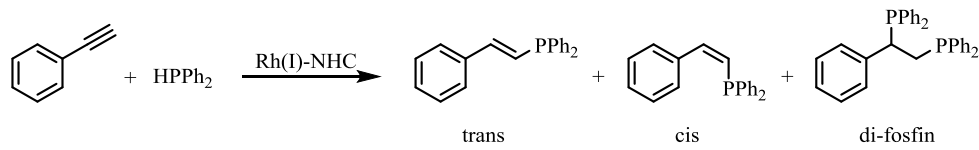
Bileşik no	Bakteri				Mantar	
	Gram pozitif		Gram Negatif		C.A.	C.T.
	S.A.	E.F.	E.C.	P.A.		
1b	400	400	800	800	400	200
2b	800	800	800	800	400	400
2g	800	800	800	800	800	800
2i	400	400	800	800	400	400
2k	400	400	400	400	200	200
2m	200	800	800	800	200	200
2r	400	400	800	800	200	200
2u	200	200	400	400	200	200
2v	25	25	400	200	25	25
3a	200	200	100	100	50	50
3b	200	200	100	100	50	50
3c	200	200	100	100	100	100
3d	400	400	200	200	200	200
3e	100	100	200	200	50	50
3f	50	100	50	100	25	25
3g	100	100	200	200	200	200
3h	25	25	200	200	25	25
Ampicillin	3.12	1.56	3.12	-	-	-
Ciprofloxacin	0.39	0.78	1.56	3.12	-	-
Fluconazole	-	-	-	-	3.12	3.12

S.A. = *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213), E.F. = *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), E.C. = *Escherichia coli* (ATCC 25922), P.A. = *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), C.A. = *Candida albicans* (ATCC 10231), C.T. = *Candida tropicalis* (ATCC 13803).

3.7 Kumarin grubu içeren Rh(I)-NHC komplekslerinin fenil asetilenin hidrofosfinasyonu tepkimesinde katalitik etkileri

Fosfin bileşikleri özellikle katalitik çalışmalarda ligand olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında endüstri ve tıp alanlarında sıklıkla kullanılmaktadır. Laboratuarda fosfin bileşiklerinin sentezi için en önemli yöntemlerden biri alkinlerin ve aklenlerin hidrofosfinasyonudur. Bu tepkime normal şartlarda oldukça zor ilerlerken katalizör kullanımı tepkime verimini ve seçiciliğini oldukça arttırmaktadır. Bu amaçla farklı metaller kullanılarak birkaç katalitik sistem geliştirilmiş olup en son olarak Rh-NHC komplekslerinin bu tepkimeyi katalizlediği belirtilmiştir [184]. Bu tepkimede NHC ligandının rolü oldukça hayattır çünkü kullanılan fosfinin metallere koordine olması sonucu birçok kompleksin yapısı değişmekte ve katalitik çevrim son bulmaktadır. NHC ligandları metaller ile oldukça kararlı kompleksler oluşturarak kompleksin yapısının bozunmasını engeller ve katalitik çevrimin yürümesini sağlarlar. Bu nedenle bu tez çalışmasında sentezlenen kumarin grubu içeren Rh(I)-NHC komplekslerinin fenil asetilenin difenilfosfin ile hidrofosfinasyonu tepkimesinde katalitik etkileri incelenmiştir. Hidrofosfinasyon tepkimesi literatüre göre gerçekleştirilmiştir [184] Hidrofosfinasyon tepkimesinin genel yapısı, farklı şartlarda yapılan tepkimeler, kullanılan katalizörler, dönüşüm ve ürünlerin oranları **Çizelge 3.64 ve Çizelge 3.65**'de verilmiştir. Tüm katalitik tepkimeler NMR tüpü içerisinde yapılmıştır. Difenilfosfin bileşiği havanın oksijeni ile saniyeler içerisinde yükseltgenerek fosfit türevine dönüştüğü için tüm işlemler Glove Box içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan fenil asetilen inert ortamda damıtılarak kullanılmıştır. Katalizörler Schlenk içerisinde vakum altında tamamen kurutulduktan sonra argon ile doldurup Glove Box içerisine alınmıştır. Tüm NMR tüpleri belirli oranlarda dötero çözücü içermektedir ve gerek dötero gerekse normal çözücülerin tamamı kurutularak kullanılmıştır. Tepkime ürünlerinin verimleri ve dönüşüm oranları ³¹P NMR spektrumu kullanılarak tespit edilmiştir.

Çizelge 3.64 Hidrofosfinasyon tepkimesi için optimum koşulların belirlenmesi.



No	Çözücü*	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Dönüşüm (%)	trans/cis/di- fosfin (%)
1**	C ₆ D ₆	80	24	24	35/65/-
2**	C ₆ D ₆	80	48	30	32/68/-
3**	toluen-d ₈	120	24	55	41/59/-
4**	toluen-d ₈	120	48	55	47/53/-
5**	toluen/C ₆ D ₆ (4/1)	120	24	52	15/85/-
6	toluen/C ₆ D ₆ (4/1)	120	24	55	24/78/-
7	toluen/C ₆ D ₆ (4/1)	120	48	66	23/77/-
8	toluen/C ₆ D ₆ (4/1)	60	24	11	17/83/-
9	THF/C ₆ D ₆ (4/1)	70	24	10	39/61/-
10	toluen/piridin-d ₅ (4/1)	120	24	66	26/74/-
11***	toluen/piridin-d ₅ (4/1)	120	24	23	9/91/-

*Toplam hacim 0.5 mL, **2 ekivalent HPPH₂, *** Katalizörsüz

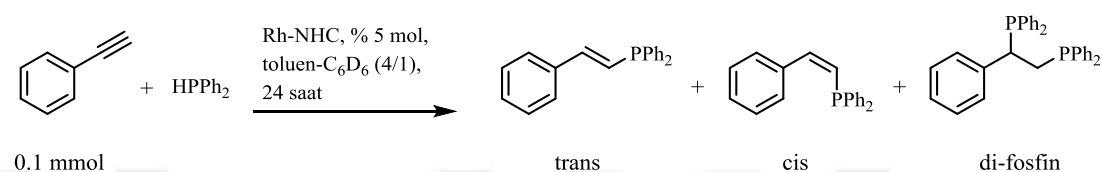
Katalitik tepkimelerde kullanılacak çözücü, tepkimenin sıcaklığı ve süresinin belirlenmesi için bazı kontrol tepkimeleri yapılmıştır ve sonuçlar **Çizelge 3.64**'de verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde tepkimenin 80 °C'de C₆D₆ içerisinde 24 saat için % 24 (No 1) ile 48 saat için ise % 30 (No 2) dönüşüm ile gerçekleştiği görülmektedir. Bu sonuçlar üzerine tepkime toluen-d₈ içerisinde 120 °C'de yapılmıştır ve 24 saatte % 55 dönüşüm (No 3) elde edilmiştir. Tepkime süresi 48 saate uzatıldığında ise dönüşüm yine % 55'de (No 4) kalmıştır. Bu sonuçlardan sonra tepkime kuru toluen-C₆D₆ (4/1) karışımında 120 °C'de yapılmıştır ve % 52 dönüşüm (No 5) elde edilmiştir. 1-5 Numaralı deneylerde 2 ekivalent HPPH₂ kullanılmıştır. Bunun nedeni di-fosfin bileşiğinin oluşmasının amaçlanmasıdır ancak di-fosfin bileşiğinin oluşmadığı ve tepkimenin mono katılma aşamasından sonra durduğu görülmektedir. Bu nedenle 6 numaralı tepkimede 1 ekivalent HPPH₂ kullanılmıştır ve 24 saat içerisinde % 55 ve 48 saat içerisinde % 66 dönüşüm (No 7) elde edilmiştir.

Sürenin iki katına çıkarılması dönüşümün iki katına çıkmasını sağlamamıştır. 1 Ekvivalent HPPH₂ kullanılarak aynı tepkime 60 °C’de, 24 saat süre ile yapılmış ve % 11 verim elde edilmiştir. 9 Numaralı tepkime ise THF-C₆D₆ (4/1) içerisinde 70 °C’de yapılmış ve 24 saat sürede % 10 verim elde edilmiştir. Farklı çözücü arayışında piridin-d₅ çözücüsü de denenmiş ve tepkime kuru toluen-Piridin-d₅ (4/1) karışımında gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimede 24 saatin sonunda % 66 verim elde edilmiştir ancak tepkime tamamen aynı koşullarda ancak katalizörsüz yapıldığında verim % 23 olarak gözlenmiştir. Burada piridinin az da olsa tepkimenin yürümesini sağladığı gözlenmiştir ancak toluen-C₆D₆ karışımına göre çok büyük bir avantaj getirmemektedir. Tüm tepkimelerin sonuçları göz önüne alındığında diğer komplekslerin aktivitelerinin kuru toluen-C₆D₆ (4/1) karışımı içerisinde 120 °C’de 24 saat süre ile yapılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 3.65’de kumarin grubu içeren Rh(I)-NHC katalizli fenilasetilenin hidrofosfinasyonu tepkimesine ait sonuçlar verilmiştir. Çizelge incelendiğinde [(NHC)RhClCOD] ve [(NHC)Rh(CO)₂Cl] tipi komplekslerin katalizör olarak kullanıldığı tepkimelerde di-fosfin bileşiğinin çok düşük oranlarda veya hiç oluşmadığı gözlenmektedir. Bunların arasında aktivitesi en yüksek olan **4c** kompleksi kullanıldığında % 11 oranında di-fosfin bileşiğinin oluştuğu gözlenmektedir (No 3). Bunun yanında [(NHC)₂RhCl] tipi komplekslerin katalizlediği tepkimelerde di-fosfin bileşiğinin daha fazla oluştuğu gözlenmektedir. Bu komplekslerin içinde **4m** kompleksi % 80 dönüşüm ile en aktif katalizör olarak gözlenmektedir. Bu tepkime 48 saat süre ile yapıldığında dönüşüm oranının % 85’e çıktığı ancak ürünlerin oranlarının yaklaşık olarak aynı kaldığı gözlenmiştir (No 14). Bu kompleksin katalizlediği tepkimede % 30 oranında di-fosfin bileşiğinin oluştuğu gözlenmektedir (No 12). **Çizelge 3.64**’deki veriler göz önüne alınarak 1 ekvivalent HPPH₂ kullanmakla 2 ekvivalent HPPH₂ kullanmak arasında fark olmadığı, katalizörün aktivitesinin mono katılma sonrasında ortadan kaybolduğu söylenmişti. Bu öneriyi test etmek için **4m** katalizörünün kullanıldığı 12 numaralı tepkime 2 ekvivalent HPPH₂ ile aynı koşullarda tekrar yapılmıştır ve % 20 oranında di-fosfin ürününün oluştuğu gözlenmiştir (No 13). Bu sonuç da belirli bir süreden sonra katalizörün yapısının bozularak aktivitesinin ortadan kaybolduğunu göstermektedir. Bu bakış açısıyla bakıldığı zaman [(NHC)₂RhCl] tipi komplekslerin [(NHC)RhClCOD] ve [(NHC)Rh(CO)₂Cl] tipi komplekslerden daha yüksek aktivite göstermesinin nedeni

anlaşılmaktadır. [(NHC)₂RhCl] tipi kompleksler kumarinin kelat etkisinden dolayı çözelti ortamında daha kararlı bir yapıdadır ve kompleks yapısı bozunmadan çözelti ortamında mono katılmadan sonra bir süre daha varlığını sürdürmekte ve tepkimeyi katalizlemektedir.

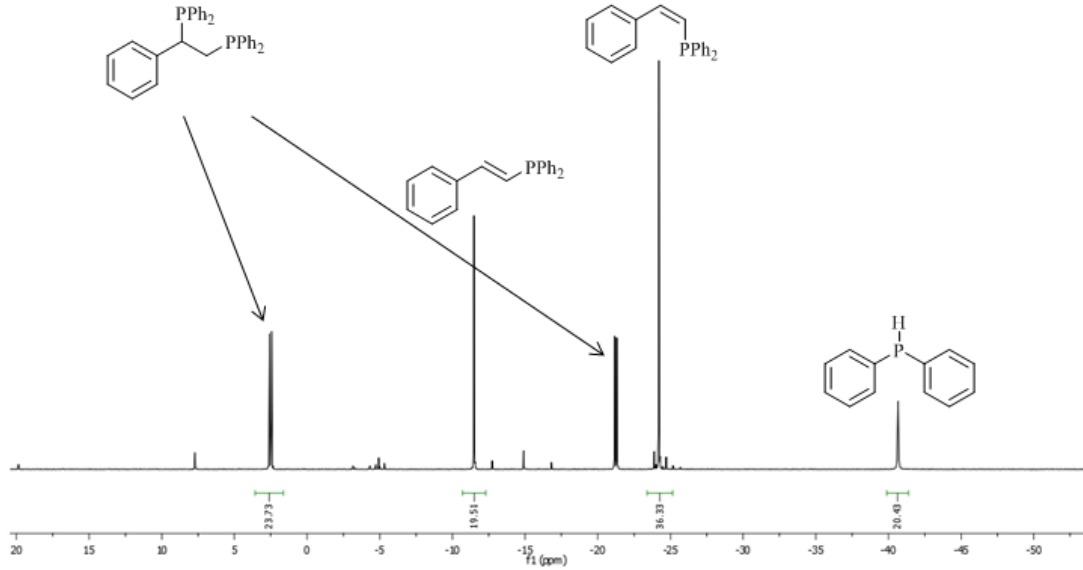
Çizelge 3.65 Kumarin grubu içeren Rh(I)-NHC katalizli fenilasetilenin hidrofosfinasyonu.



No	Katalizör	Dönüşüm (%)	Trans/cis/di-fosfin
1	4a	67	13/87/-
2	4b	43	26/72/2
3	4c	68	29/60/11
4	4d	48	30/70/-
5	4e	55	24/76/-
6	4f	58	31/69/-
7	4g	87	22/78/-
8	4h	43	33/64/3
9	4i	42	30/70/-
10	4k	69	25/53/2
11	4l	62	26/61/13
12	4m	80	24/46/30
13	4m	54*	19/61/20*
14	4m	85**	24/47/29**
15	4n	54	25/49/16
16	4o	58	31/57/12
17	4p	64	34/55/11
18	4r	50	27/53/20

*2 Ekvivalent HPPH₂, **48 saat tepkime süresi.

Tüm tepkimeler ^{31}P NMR ile takip edilmiştir ve ürünler literatüre göre tespit edilmiştir [184]. **4m** Kompleksinin kullanıldığı tepkimeye ait 24 saat sonra ^{31}P NMR spektrumu örnek olarak **Şekil 3.90**'da verilmiştir ve tüm tepkimelere ait dönüşümler ve ürünlerinin oranlarının tespiti aynı şekilde yapılmıştır.



Şekil 3.90 Hidrofosfinasyon tepkimesinde oluşan ürünlerin ^{31}P NMR spektrumu ile belirlenmesi.

Bu tepkime ayrıca kumarin grubu içeren Ir-NHC kompleksleri ile de denenmiş ancak aktivite gözlenmemiştir.

3.8 Kumarin grubu içeren Ir(I)-NHC komplekslerinin alkinlerin hidrosilasyonu tepkimesinde katalitik etkileri

Silan bileşikler endüstride önemli bir kullanım alanına sahiptir. Bu nedenle silan bileşiklerinin sentezi önem taşımaktadır. Silan bileşiklerinin sentezinde en pratik, atom ekonomisi ve yeşil kimyaya uygun yöntemlerden biri alkin bileşiklerinin hidrosilasyonudur. Literatürde hidrosilasyon tepkimeleri metal katalizörlüğünde oldukça başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimelerde çeşitli metaller kullanılmakta olup Rh ve Ir NHC komplekslerinin de oldukça aktif katalizörler

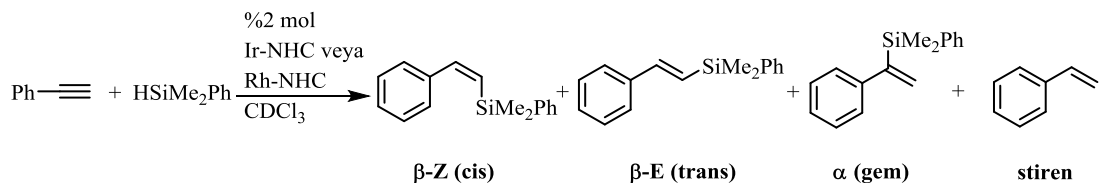
olduğu belirtilmiştir. Hidrosilasyon tepkimesinde en önemli nokta ise seçiciliktir çünkü bu tepkime sonucu Markovnikof ve anti-Markovnikof ürünleri oluşmaktadır. Bu ürünlerin spesifik olarak sentezlenmesi için de çok çeşitli metal komplekslerinin aktiviteleri incelenmektedir. Bu amaçla sentezlenen Ir ve Rh NHC komplekslerinin bu tepkimede farklı alkin ve silan türevleri kullanılarak katalitik etkileri incelenmiştir.

En aktif katalizörü bulmak için sentezlenen tüm Ir-NHC komplekslerinin yanında Rh-NHC kompleksleri içerisinde **4b** ve **4l** komplekslerinin de aktiviteleri test edilmiştir. Bunun için fenilasetilenin dimetilfenil silan ile tepkimesi model tepkime olarak seçilmiştir. Tepkimeler % 2 mol katalizör varlığında farklı sürelerde CDCl_3 içerisinde yapılmıştır. Bu test tepkimeleri sonucu elde edilen veriler **Çizelge 3.66**'de verilmiştir. % Dönüşümler fenilasetilen baz alınarak tespit edilmiştir.

İlk olarak Ir-NHC ve Rh-NHC kompleksleri karşılaştırıldığında Ir-NHC kompleksleri tepkimeyi oda sıcaklığında katalizlerken Rh-NHC komplekslerinin aktivite göstermeleri için tepkimenin $65\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Ir-NHC kompleksleri β -Z ürünlerin regioselektif olarak oluşmasını sağlarken Rh-NHC komplekslerinin katalizlediği tepkimeler sonucunda β -Z ve β -E ürünlerinin oranları birbirlerine oldukça yakındır. Bu nedenle bu tepkimede Ir-NHC komplekslerinin daha aktif ve daha seçici olduğu söylenebilmektedir.

Ir-NHC kompleksleri kendi aralarında karşılaştırıldığında imidazol temelli komplekslerin (**5a-e**) benzimidazol temelli komplekslere (**5f-h**) göre daha aktif oldukları gözlenmektedir. Tüm kompleksler içerisinde **5a** kompleksi ise en aktif kompleks olarak tespit edilmiştir. Bu kompleks ise 4 saat sonunda % 100 dönüşüm ve % 84 seçicilik ile β -Z ürün elde edilmiştir. $[(\text{NHC})\text{IrClCOD}]$ tipi kompleksler (**5a-h**) daha çok β -Z ürününün oluşumunu katalizlerken $[(\text{NHC})\text{IrCl}(\text{CO})_2]$ tipi kompleks **5i** ile daha çok β -E ürün elde edilmiştir.

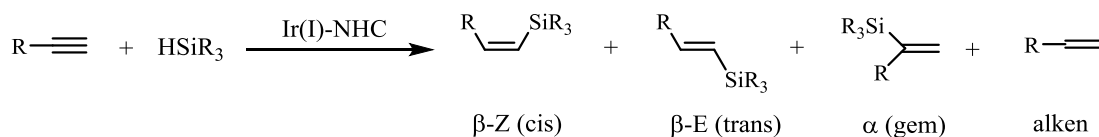
Çizelge 3.66 Ir-NHC ve Rh-NHC komplekslerinin fenilasetilenin dimetilfenil silan ile hidrosilasyonunda katalitik aktiviteleri.

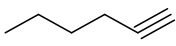
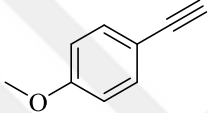
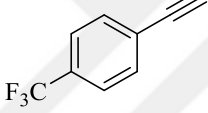
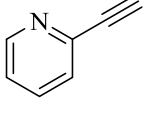
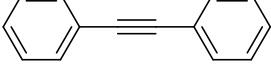
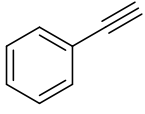
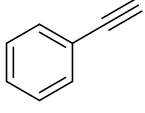


No	Katalizör	Süre (saat)	Dönüşüm (%)	cis/trans/gem/stiren (%)
1	5a	1	76	82/11/2/5
		2	91	78/14/2/6
		4	100	84/11/2/3
2	5b	1	61	79/14/2/5
		4	95	75/15/4/6
		24	100	78/13/3/6
3	5c	1	58	84/9/2/5
		4	95	86/9/2/3
		24	98	87/8/2/3
4	5d	1	54	88/9/1/2
		4	97	75/16/3/6
		8	100	75/15/3/7
5	5e	1	70	75/13/4/8
		4	96	75/13/4/8
		24	100	78/11/4/7
6	5f	1	43	36/28/9/27
		4	95	37/25/6/32
		8	100	42/19/6/33
7	5g	1	18	90/7/1/2
		4	57	79/12/4/5
		24	90	77/12/4/7
8	5h	1	25	94/4/1/1
		4	68	82/14/1/3
		24	97	82/11/3/4
9	5i	1	2	-/-/-
		4	17	0/65/12/23
		24	40	14/51/10/25
10	4b	2	5	-/-/-
		4*	96	36/26/25/13
		6*	100	43/29/21/7
11	4l	2	1	-/-/-
		4*	85	42/46/3/9
		18*	95	41/44/7/8

*Tepkime sıcaklığı 65 °C.

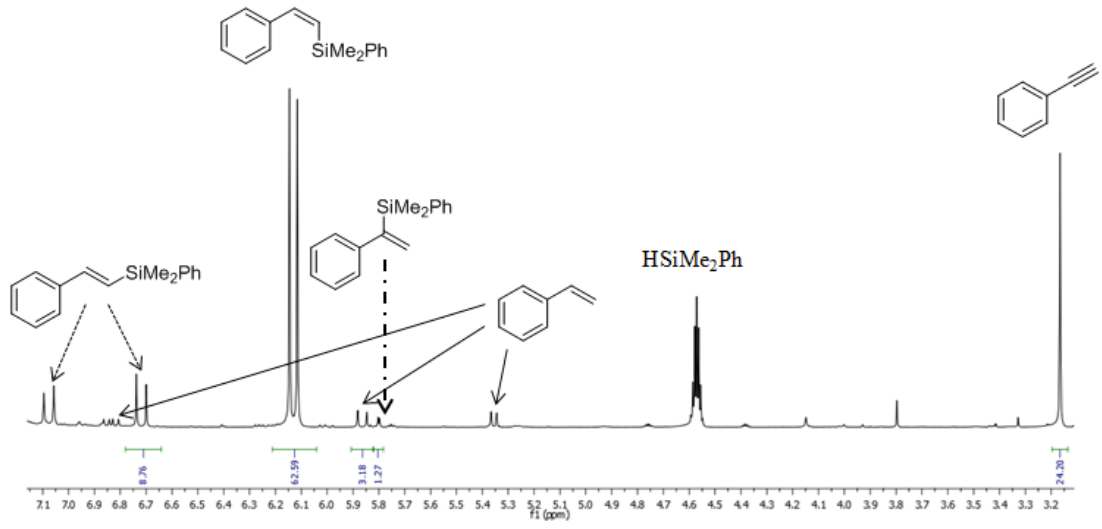
Çizelge 3.67 5a Kompleksi katalizli farklı alkin ve silan türevleri ile hidrosilasyon tepkimelerine ait sonuçlar.



No	Alkin	Silan	Süre (saat)	Dönüşüm (%)	cis/trans/gem/alken (%)
1		HSiMe ₂ Ph	1	78	39/41/3/17
			2	95	36/39/5/20
			4	100	37/40/6/17
2		HSiMe ₂ Ph	1	74	96/2/-/2
			2	93	83/13/-/4
			4	99	82/14/-/4
3		HSiMe ₂ Ph	1	26	85/12/1/2
			2	51	79/16/2/3
			4	70	76/17/3/4
			24	100	76/16/4/4
4		HSiMe ₂ Ph	24	-	-/-/-/-
5		HSiMe ₂ Ph	24	-	-/-/-/-
6		HSiMePh ₂	1	1	-/-/-/-
			3	20	66/32/-/2
			8	65	63/34/-/3
			24	99	58/35/-/17
7		HSiEt ₃	1	1	-/-/-/-
			3	27	97/1/-/2
			8	53	86/8/-/6
			24	80	84/10/-/6

Çizelge 3.66'deki verilere göre en aktif katalizörün **5a** olduğu tespit edilmişti. **5a** Kompleksi katalizör olarak kullanılarak farklı alkin ve silan türevlerinin tepkimeleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar **Çizelge 3.67**'de verilmiştir. İlk olarak denenen alkin türevi *n*-hekzin'dir ve 4 saat sonunda % 100 dönüşüm elde edilmiştir. Ancak tepkimenin seçiciliği yüksek değildir. β -Z ve β -E ürünlerin oranları birbirlerine oldukça yakındır. Denenen diğer bir alkin türevi ise 4-metoksi fenilasetilen'dir. Bu alkinin dimetilfenil silan ile tepkimesinde 4 saat sonunda % 99 dönüşüm gerçekleşmiş ve β -Z ürün % 82 seçicilikle elde edilmiştir. Diğer bir alkin türevi 4-(triflorometil)fenilasetilen'dir. Bu alkin 4-metoksi fenilasetilene göre daha yavaş tepkime vermektedir ve 24 saat sonunda % 100 dönüşüm ve % 76 β -Z seçicilikle elde edilmiştir. 4-Metoksifenilasetilen ve 4-(triflorometil)fenilasetilen karşılaştırıldığında 4-konumunda elektron salıcı metoksi grubu içeren 4-metoksifenilasetilenin çok daha hızlı bir şekilde tepkime verdiği görülmektedir. Denenen diğer bir alkin ise 2-(etinil)piridin'dir ancak bu alkin türevi ile oda sıcaklığında ürün elde edilememiştir. Bunun nedeni olarak piridin türevi alkinin katalizöre koordine olarak katalizörün yapısını bozmuş olabileceği düşünülmektedir. Uç alkinlere ek olarak iç alkin türevi 1,2-difenilasetilen'in dimetilfenilasetilen ile hidrosilasyon tepkimesi de denenmiş ancak oda sıcaklığında dönüşüm gözlenmemiştir. Farklı silan türevleri olarak ise difenilmetil silan ve trietilsilan kullanılmıştır. Difenilmetil silan ile 24 saat sonunda % 99 dönüşüm ve % 58 β -Z ürün seçiciliği elde edilmiştir. Trietilsilan ise difenilmetilsilan'a göre daha yavaş tepkime vermektedir ancak daha yüksek seçicilikte ürün elde edilmiştir. 24 Saat sonunda % 80 dönüşüm ve % 84 seçicilik ile β -Z ürün elde edilmiştir.

Daha önce ürünlerin ^1H NMR ile tespit edildiği ve verilerin literatüre göre analiz edildiği belirtilmişti. Örnek olarak **5a** kompleksinin katalizlediği fenilasetilenin dimetilfenil silan ile hidrosilasyonuna ait tepkimenin 1 saat sonundaki ^1H NMR spektrumu **Şekil 3.91**'de verilmiştir.



Şekil 3.91 Hidrosilasyon tepkimesinde oluşan ürünlerin ^1H NMR spektrumu ile belirlenmesi.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çağımızda tıp alanındaki gelişmelere rağmen mikrobiyal enfeksiyonlardan dolayı gerçekleşen hastalıklar oldukça fazladır. Bu nedenle antibiyotik olarak kullanılabilecek, anti-mikrobiyal özellikleri oldukça yüksek ve aynı zamanda yan etkileri olmayan bileşiklerin sentezi oldukça önem kazanmaktadır. Kumarin türevlerinin en iyi bilinen ve tıp alanında bunlara uygulama alanı sunan özellikleri anti-koagülant etki göstermeleridir. Bunun yanında kumarin türevlerinin anti-mikrobiyal özellikleri de çok iyi bilinmektedir. Geçmişte bazı kumarin türevleri antibiyotik olarak kullanılmıştır ancak günümüzde kullanılmamaktadır. Kumarin türevlerinin son yıllarda en çok araştırılan biyolojik özellikleri anti-mikrobiyal ve anti-kanser özellikleridir. Ag(I)-NHC kompleksleri de anti-mikrobiyal etkileri çok iyi bilinen bileşiklerdir. Ag⁺ katyonunun yavaş salınımı anti-mikrobiyal etkinin uzun sürmesini ve enfeksiyonların engellenmesini sağlamaktadır.

Katalizörlerin kullanımı normal yöntemlerle elde edilmesi çok zor veya imkansız olan bazı bileşiklerin elde edilmesini sağladığı gibi daha az kimyasal ve çözücü kullanılarak, daha az enerji harcanarak ürünlerin daha yüksek verimlerle elde edilmesini de sağlamaktadır. Katalizörlerin sağladığı bu Atom Ekonomisi Yeşil Kimya açısından oldukça önemlidir. Metal-NHC kompleksleri Herrmann ve arkadaşlarının 1995 yılındaki ilk uygulamalarından bu yana organometalik kimya alanında katalizör olarak yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Metal-NHC kompleksleri analogları olan fosfin komplekslerine göre daha kararlı kompleksler oluşturmaktadır. Bunun yanında diğer bir avantajı istendiği gibi şekillendirilebilir olmasıdır. Birçok katalizörün aktivitesinde, kullanılan ligandın sterik ve elektronik özellikleri aktivite için hayati rol oynamaktadır. Kumarin bileşiklerinin yukarıda bahsettiğimiz biyolojik özelliklerinin yanında yapısında bulundurduğu α,β -doymamış karbonil grubundan dolayı ilginç bir ligand olacağı düşünülmüştür.

Bu bilgiler ışığında bu tez kapsamında;

- Kumarin içeren yirmi bir adet imidazolyum veya benzimidazolyum tuzu (**2a-v**) sentezlenmiş ve uygun spektroskopik yöntemler ile tamamen karakterize edilmiştir.
- Kumarin içeren sekiz adet Ag(I)-NHC kompleksi (**3a-h**) sentezlenmiş ve uygun spektroskopik yöntemler ile tamamen karakterize edilmiştir.

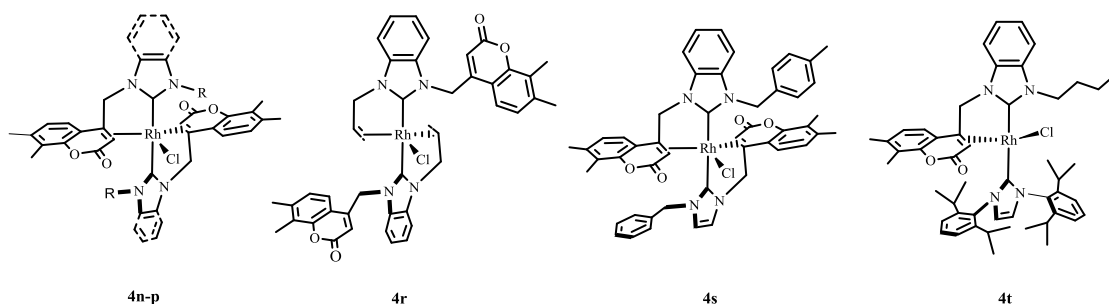
Komplekslerin LC-MS analizi ile dimer yapıda $[(\text{NHC})_2\text{Ag}]^+[\text{AgCl}_2]^-$ oldukları tespit edilmiştir.

- Kumarin içeren on dokuz adet Rh(I)-NHC kompleksi sentezlenmiş ve uygun spektroskopik yöntemler ile tamamen karakterize edilmiştir. Bu komplekslerden 7 tanesi $[(\text{NHC})\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]$ yapısında (**4a-g**), 3 tanesi $[(\text{NHC})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ yapısında (**4h-j**), 7 tanesi $[(\text{NHC})_2\text{RhCl}]$ yapısında (**4k-r**) ve 2 tanesi $[(\text{NHC})^1(\text{NHC})^2\text{RhCl}]$ yapısındadır (**4s,t**).

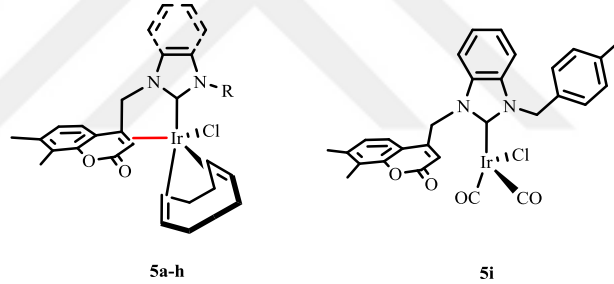
Literatür taramamıza göre penta-koordine Rh(I)-NHC komplekslerinin sentezi oldukça az yapılmıştır ve bu nedenle sentezleri önem kazanmaktadır. Ayrıca bu komplekslerde kumarin grubunun olefinik bağının Rh(I)'e koordine olarak kumarin grubu içeren NHC ligandının kelat etki göstermesini sağlamaktadır. **4r** Kompleksinde ise kumarinin yanında allil grubu içeren NHC ligandı ile sentezlenen komplekste Rh(I)'e allil grubunun çift bağdan koordine olduğu tespit edilmiştir. Yapı X-Ray tek kristal yöntemi ile tamamen karakterize edilmiştir.

Penta-koordine Rh(I)-NHC diğer bir kompleks **4s** kompleksidir ancak burada diğerlerinden farklı olarak Rh(I)'e bağlı olan iki NHC özdeş değildir. NHC ligandlarından biri imidazol temelli iken diğeri benzimidazol temellidir.

Özdeş olmayan iki NHC içeren diğer bir kompleks ise **4t** kompleksidir. Bu komplekste ise **4s** kompleksinden farklı olarak penta- değil tetra-koordine kompleks elde edilmiştir. Kumarin içeren NHC ligandının yanında IPr ligandı kullanılmıştır. Kumarin içeren ligand bu yapıda da kelat olarak koordine olmaktadır.

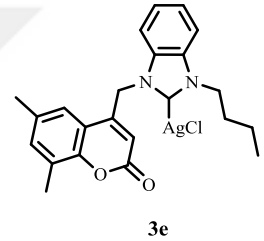
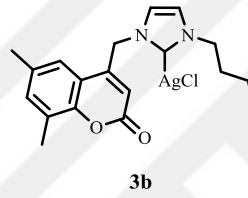
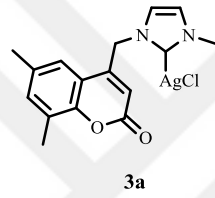
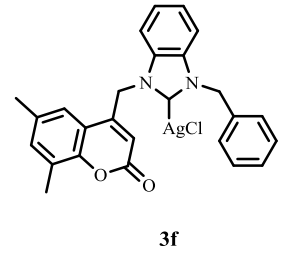
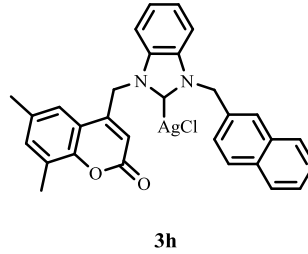
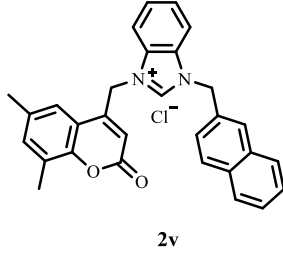


- Kumarin içeren dokuz adet Ir(I)-NHC kompleksi sentezlenmiş ve uygun spektroskopik yöntemler ile tamamen karakterize edilmiştir. Bu komplekslerden 8 tanesi [(NHC)Ir(COD)Cl] yapısında (**5a-h**) ve 1 tanesi [(NHC)Ir(CO)₂Cl] yapısındadır (**5i**). **5a-h** Komplekslerinde Rh(I)-NHC komplekslerine benzer şekilde kumarin çift bağdan koordine olarak NHC ligandına kelat özellik kazandırmaktadır ancak farklı olarak di-NHC değil mono-NHC şeklinde kompleksler gözlenmiştir. Ayrıca 1,5-siklooktadien halkası yapıdadır. Bu komplekslerden **5e** ve **5g** komplekslerinin farklı sıcaklıklarda ¹H-NMR spektrumları ölçülmüş ve düşük sıcaklıklarda NHC ligandlarının kelat etki gösterdiği, oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda bu etkinin kaybolduğu gözlenmiştir. **5i** Kompleksinde ise -CO ligandının yapıya alınması ile düşük sıcaklıklarda dahi kelat etkinin kaybolduğu gözlenmiştir.

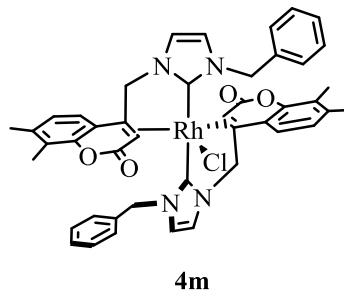


- Sentezlenen Ag(I)-NHC kompleksleri ve karşılık gelen azolyum tuzlarının *Staphylococcus aureus* ve *Enterococcus faecalis* (Gram-pozitif), *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa* (Gram-negatif) bakteri ve *Candida albicans* ve *Candida tropicalis* mantar türlerine karşı anti-mikrobiyal etkileri incelenmiştir.
 - (i) **2v** Tuzu ve karşılık gelen Ag(I)-NHC kompleksi olan **3h**, Gram-pozitif bakteriler ve mantar türlerine karşı etkili olmuşlardır (MİK = 25 µg/mL)
 - (ii) **3a**, **3b** ve **3e** kompleksleri de mantar türlerine karşı iyi aktivite göstermektedir (MİK = 50 µg/mL)

- (iii) Gram-negatif bakteri türlerine karşı ise **3f** kompleksi dışında iyi bir aktivite gözlenmemiştir. Bu bileşik *Escherichia coli* bakterilerinin çoğalmasını diğer bileşiklere göre oldukça yüksek bir aktivite ile inhibe etmiştir (MİK = 50 µg/mL).

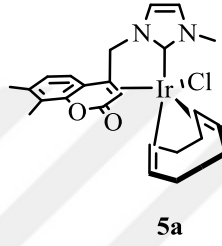


- Sentezlenen Rh(I)-NHC komplekslerinin fenilasetilenin hidrofosfinasyonu tepkimesinde katalitik etkileri incelenmiştir. Komplekslerinin aktiviteleri karşılaştırıldığında di-NHC komplekslerinin mono-NHC komplekslerine göre daha aktif olduğu söylenebilir. Bu kompleksler arasında ise **4m** kompleksi % 80 dönüşüm ve % 30 difosfin ürünü oranı ile en aktif katalizördür. Ir(I)-NHC komplekslerinin bu tepkimede katalizör etkisi gözlenmemiştir.



- Sentezlenen Ir(I)-NHC komplekslerinin farklı alkin türevlerinin farklı silan türevleri ile hidrosilasyon tepkimesinde katalitik özellikleri

incelenmiştir. **5a** Kompleksi ile fenilasetilenin dimetilfenil silan ile hidrosilasyonu oda sıcaklığında 4 saat sonunda % 100 dönüşüm ve % 84 *cis* (β -Z) ürün seçiciliği elde edilmiştir ve tüm Ir(I)-NHC kompleksleri arasında en aktif ve selektif katalizördür. Ayrıca bu kompleks ile 3 farklı alkin ve 2 farklı silan türevi kullanılarak hidrosilasyon tepkimesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Rh(I)-NHC kompleksleri ile yapılan denemelerde oda sıcaklıklarında çok düşük verimler elde edilmiştir. 65 °C’de ise orta düzeyde verimler elde edilirken seçicilik çok düşüktür.



Ayrıca daha sonraki çalışmalarda;

- Sentezlenen tüm komplekslerin anti-kanser etkileri,
- Sentezlenen azolyum tuzlarının farklı metaller ile NHC komplekslerinin sentezi ve özellikleri,
- Kumarin içeren katyonik Rh(I)-NHC komplekslerinin sentezlenmesi ve katalizör özellikleri,
- Ir(I)-NHC komplekslerinin floresans özellikleri ve OLED teknolojisine uygunluğu incelenmesi planlanmaktadır.

5. KAYNAKLAR

- [1] A. Lacy, R. O’Kennedy, *Studies on Coumarins and Coumarin-Related Compounds to Determine their Therapeutic Rule in the Treatment of Cancer*, **Curr. Pharm. Des.**, 10 (2004) 3797-3811.
- [2] C. Sproll, W. Ruge, C. Andlauer, R. Godelmann, D. W. Lachenmeier, *HPLC analysis and safety assessment of coumarin in foods*, **Food Chemistry**, 109 (2008) 462-469.
- [3] C. Kontogiorgis, A. Detsi, D. Hadjipavlou-Litina, *Coumarin based drugs: a patent review*, **Expert Opin. Ther. Patent**, 22:4 (2012) 437-454.
- [4] K. P. Barot, S. V. Jain, L. Kremer, S. Singh, M. D. Ghate, *Recent advances and therapeutic journey of coumarins: current status and perspectives*, **Med. Chem. Res.**, 24 (2015) 2771-2798.
- [5] S. M. Sethna, N. M. Shah, *The chemistry of coumarins*, **Chem. Rev.**, 36 (1945) 1-62.
- [6] A. Y. Fedorov, A. V. Nyuchev, I. P. Beletskaya, *Catalytic methods of creation and functionalization of the coumarin skeleton*, **Chem. Heterocycl. Compd.**, 48:1 (2012) 166-178.
- [7] B. N. Matoo, *Spectrophotometric study of the hydrolysis of coumarin and dissociation of cis-coumarinic acid*, **Transactions of the Faraday Society**, 53 (1957) 760-766.
- [8] B. G. Lake, *Coumarin Metabolism, Toxicity and Carcinogenecity. Relevance for Human Risk Assessment*, **Food Chem. Toxicol.**, 37 (1999) 423-453.
- [9] W. H. Perkin, *On the Artificial Production of Coumarin and Formation of its Homologues*, **Journal of Chemical Society**, 1868, 53-63.
- [10] R. H. Vekeriya, H. D. Patel, *Recent advances in the synthesis of coumarin derivatives via Knoevenagel condensation: A Review*, **Synth. Commun.**, 44 (2014) 2756-2788.
- [11] D. Maes, S. Vervisch, S. Debenedetti, C. Danvio, S. Mangelinckx, N. Giubellina, N. D. Kimpe, *Synthesis and structural revision of naturally occurring ayapin derivatives*, **Tetrahedron**, 61 (2005) 2505-2511.
- [12] M. M. Garadz, Y. L. Garadz, V. P. Khilya, *Neoflavones. 2. Methods for synthesizing and modifying 4-aryl coumarins*, **Chem. Nat. Compd.**, 41:3 (2005) 245-271.
- [13] B. M. Trost, F. D. Toste, *A New Palladium-Catalyzed Addition: A Mild Method for the Synthesis of Coumarins*, **J. Am. Chem. Soc.**, 118 (1996) 6305-6306.
- [14] J. Ferguson, F. Zeng, H. Alper, *Synthesis of Coumarins via Pd-Catalyzed Oxidative Cyclocarbonylation of 2-Vinylphenols*, **Org. Lett.**, 14:21 (2012) 5602-5605.
- [15] U. Sharma, T. Naveen, A. Maji, S. Manna, D. Maiti, *Palladium-Catalyzed Synthesis of Benzofurans and Coumarins from Phenols and Olefins*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 52 (2013) 12669-12573.
- [16] X. S. Zhang, Z. W. Li, Z. J. Shi, *Palladium-catalyzed base-accelerated direct C-H bond alkenylation of phenols to synthesize coumarin derivatives*, **Org. Chem. Front.**, 1 (2014) 44-49.
- [17] G. Maiti, R. Karmakar, U. Kayal, R. N. Bhattacharya, *An efficient route to coumarin derivatives under dual catalysis and organo- and a Lewis acid catalyst*, **Tetrahedron**, 68 (2012) 8817-8822.
- [18] X. He, Y. Shang, Y. Zhou, Z. Yu, G. Han, W. Jin, J. Chen, *Synthesis of coumarin-3-carboxylic ester via FeCl₃-catalyzed multicomponent reaction of salicylaldehydes, Meldrum’s acid and alcohols*, **Tetrahedron**, 71 (2015) 863-868.

- [19] S. Fiorito, S. Genovese, V. A. Taddeo, F. Epifano, *Microwave-assisted synthesis of coumarin-3-carboxylic acids under ytterbium triflate catalysis*, **Tetrahedron Lett.**, 56 (2015) 2434-2436.
- [20] M. S. Reddy, N. Thirupathi, M. Haribabu, *Tandem aldehyde-alkyne-amine coupling/cyclo isomerization: A new synthesis of coumarins*, **Beilstein J. Org. Chem.**, 9 (2013) 180-184.
- [21] S. K. Gadakh, S. Dey, A. Sudalai, *Rh-Catalyzed Synthesis of Coumarin Derivatives from Phenolic Acetates and Acrylates via C-H Bond Activation*, **J. Org. Chem.**, 80 (2015) 11544-11550.
- [22] Y. Zhao, F. Han, L. Yang, C. Xia, *Access to Coumarins by Rh-Catalyzed Oxidative Annulation of Aryl Thiocarbamates with Internal Alkynes*, **Org. Lett.**, 17 (2015) 1477-1480.
- [23] A. Bhunia, A. Patra, V. G. Puranik, A. T. Biju, *NHC-Catalyzed Reaction of Enals with Hydroxy Chalcones: Diastereoselective Synthesis of Functionalized Coumarins*, **Org. Lett.**, 15:7 (2013) 1756-1759.
- [24] F. Boeck, M. Blazejak, M. R. Anneser, L. Hintermann, *Cyclization of ortho-hydroxycinnamates to coumarins under mild conditions: A nucleophilic organocatalysis approach*, **Beilstein J. Org. Chem.**, 8 (2012) 1630-1636.
- [25] K. J. Borah, R. Borah, *Poly(4-vinylpyridine)-supported sulfuric acid : and efficient solid acid catalyst for the synthesis of coumarin derivatives under solvent-free conditions*, **Monatsh. Chem.**, 142 (2011) 1253-1257.
- [26] B. Karami, M. Kiani, *ZrOCl₂.8H₂O/SiO₂: An efficient and recyclable catalyst for the preparation of coumarin derivatives by Pechmann condensation reaction*, **Catal. Commun.**, 14 (2011) 62-67.
- [27] H. Sun, Y. Zhang, F. Guo, Y. Yan, C. Wan, Z. Zha, Z. Wang, *One-Pot Synthesis of 3,4-Disubstituted Coumarins under Catalysis of Mn₃O₄ Nanoparticles*, **Eur. J. Org. Chem.**, 3 (2012) 480-483.
- [28] F. Rajabi, A. Feiz, R. Luque, *An Efficient Synthesis of Coumarin Derivatives Using a SBA-15 Cobalt(II) Nanocatalyst*, **Catal. Lett.**, 145 (2015) 1621-1625.
- [29] N. Sepay, C. Guha, A. Kool, A. K. Mallik, *An-efficient three-component synthesis of coumarin-3-carbamides by use of Ni-NiO nanoparticles as magnetically separable catalyst*, **RSC Adv.**, 5 (2015) 70718-70725.
- [30] S. Coffey, "Rood's Chemistry of Carbon Compounds", in S. Coffey (Ed), *Heterocyclic Compounds*, Vol. IV.(E), 2nd Ed., Elsevier, New York, 1977, p. 96-139.
- [31] C. Bailly, C. Bal, P. Barbier, S. Combes, J. P. Finet, M. P. Hildebrand, V. Peyrot, N. Wattez, *Synthesis and Biological Evaluation of 4-Arylcoumarin Analogues of Combrestastatins*, **J. Med. Chem.**, 46 (2003) 5437-5444.
- [32] L. Zhang, T. Meng, R. Fan, J. Wu, *General and Efficient Route for the Synthesis of 3,4-Disubstituted Coumarins via Pd-Catalyzed Site-Selective Cross-Coupling Reactions*, **J. Org. Chem.**, 72 (2007) 7279-7286.
- [33] Y. Li, A. Qi, H. Wang, X. Fu, C. Duan, *Palladium-Catalyzed Oxidative Heck Coupling Reaction for Direct Synthesis of 4-Arylcoumarins Using Coumarins and Arylboronic Acids*, **J. Org. Chem.**, 77 (2012) 2053-2057.
- [34] L. Chen, M. H. Xu, *A New Approach to Pyrrolocoumarin Derivatives by Palladium-Catalyzed Reactions: Expedient Construction of Polycyclic Lamellaerin Scaffold*, **Adv. Synth. Catal.**, 352 (2009) 2005-2012.
- [35] Y. Luo, J. Wu, *Copper-free Sonogashira reactions of 4-hydroxycoumarins with alkynes*, **Tetrahedron**, 65 (2009) 6810-6814.

- [36] D. Audisio, S. Messaoudi, J. F. Peyrat, J. D. Brion, M. Alami, *A convenient and expeditious synthesis of 3-(N-substituted)aminocoumarins via palladium-catalyzed Buchwald-Hartwig coupling reaction*, **Tetrahedron Lett.**, 48 (2007) 6928-6932.
- [37] Y. Luo, J. Wuo, *Palladium-catalyzed direct arylation of 4-hydroxycoumarins with arylboronic acids via C-OH bond activation*, **Tetrahedron Lett.**, 50 (2009) 2103-2105.
- [38] A. R. Das, A. Medda, R. Singha, *Synthesis of biologically potent new 3-(heteroaryl)aminocoumarin derivatives via Buchwald-Hartwig C-N coupling*, **Tetrahedron Lett.**, 51 (2010) 1099-1102.
- [39] S. Valente, G. Kirsch, *Facile synthesis of 4-acetyl-coumarins, -thiocoumarin and -quinolin-2(1H)-one via very high α -regioselective Heck coupling on tosylates*, **Tetrahedron Lett.**, 52 (2011) 3429-3432.
- [40] F. Jafarpour, S. Zarei, M. B. A. Olia, N. Jalalimanesh, S. Rahiminejadan, *Palladium-Catalyzed Decarboxylative Cross-Coupling Reactions: A Route for Regioselective Functionalization of Coumarins*, **J. Org. Chem.**, 78 (2013) 2957-2964.
- [41] T. Rajale, S. Sharma, D. A. Stroud, D. K. Unruh, E. Miaou, K. Lai, D. M. Birney, *An efficient synthesis of 4-substituted coumarin derivatives via a palladium-catalyzed Suzuki cross-coupling reaction*, **Tetrahedron Lett.**, 55 (2014) 6627-6630.
- [42] T. T. H. Luong, E. Brachet, J. D. Brion, S. Messaoudi, M. Alami, *Palladium-Catalyzed Coupling of N-Aminoazoles with 3-Halo-Substituted Quinolin-2-(1H)-ones, Coumarins, Quinoxalin-2(1H)-ones, and Chromenes*, **Eur. J. Org. Chem.**, 8 (2015) 1771-1780.
- [43] S. H. Wunderlich, P. Knochel, *(tmp)₂Zn.2MgCl₂.2LiCl: A Chemoselective Base for the Directed Zincation of Sensitive Arenes and Heteroarenes*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 46 (2007) 7685-7688.
- [44] R. D. Rieke, S. H. Kim, *A novel organozinc reagent 4-coumarinylzinc bromide; preparation and application in the synthesis of 4-substituted coumarin derivatives*, **Tetrahedron Lett.**, 52 (2011) 3094-3096.
- [45] T. Mino, K. Miura, H. Taguchi, K. Watanabe, M. Sakamoto, *BICMAP-rhodium(I)-catalyzed asymmetric 1,4-addition of arylboronic acids to coumarins*, **Tetrahedron: Asymmetry**, 26 (2015) 1065-1068.
- [46] C. Wang, X. Mi, Q. Li, Y. Li, M. Huang, J. Zhang, Y. Wu, Y. Wu, *Copper-catalyzed cross-dehydrogenative-coupling (CDC) of coumarins with cyclic ethers and cycloalken*, **Tetrahedron**, 71 (2015) 6689-6693.
- [47] W. B. Wang, Y. S. Zhu, S. Q. Guo, Q. L. Wang, Z. W. Bu, *A FeCl₃-catalyzed highly regioselective 1,2-addition/substitution sequence for the construction of coumarin substituted bis(indolyl)methanes*, **Org. Biomol. Chem.**, 14 (2016) 4420-4425.
- [48] H. Wang, S. L. Zhou, L. N. Guo, X. H. Duan, *Diacylation of coumarins by silver-catalyzed decarboxylative cross-coupling*, **Tetrahedron**, 71 (2015) 630-636.
- [49] J. W. Yuan, L. R. Yang, Q. Y. Yin, P. Mao, L. B. Qu, *KMnO₄/AcOH-mediated C3-selective direct arylation of coumarins with arylboronic acids*, **RSC Adv.**, 6 (2016) 35936-35944.
- [50] S. O. Kayaalp, *Rasyonel Tedavi Yönünden Tıbbi Farmakoloji*, 2. Baskı, Pelikan Yayınevi, Ankara, 1982, 1022-1041
- [51] Özkan Daniş, *"Hidroksikumarin ve aminokumarin türevlerinin pıhtılaşma sistemi üzerind etkileri"*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara University Turkey, 2003.
- [52] P. M. Monnuccio, M. Franchini, *Old and new anticoagulant drugs: A mini review*, **Annals of Medicine**, 43 (2011) 116-123.

- [53] P. Zuchinali, G. C. Souza, M. C. S. de Assis, E. R. Rabelo, L. E. Ruhde, *Dietary vitamin K intake and stability of anticoagulation with coumarins: evidence derived from a clinical trial*, **Nutr. Hosp.**, 27:6 (2012) 1987-1992.
- [54] T. I. Verhoef, W. K. Redekop, A. K. Daly, R. M. F. Con Schie, A. De Boer, A. H. M. Von der Zee, *Pharmacogenetic guided dosing of coumarin anticoagulants: algorithms for warfarin, acenocoumarol and phenprocoumon*, **Br. J. Clin. Pharmacol.**, 77:4 (2013) 626-641.
- [55] C. Şafak, "Farmasotik Kimya", C. Şafak (ed) *Antikoagulan İlaçlar*, 2. Baskı, Ankara, 2000, p. 885-891.
- [56] M. Gebauer, *Synthesis and structure-activity relationships of novel warfarin derivatives*, **Bioorg. Med. Chem.**, 15 (2007) 2414-2420.
- [57] D. Yu, M. Suzuki, L. Xie, S. L. Morris-Natschke, K. H. Lee, *Recent Progress in the Development of Coumarin Derivatives as Potent Anti-HIV Agents*, **Med. Res. Rev.**, 23:3 (2003) 322-245.
- [58] Y. Kashmann, K. R. Gustafson, R. W. Fuller, J. H. Cardellina, J. B. McMahon, M. J. Currens, R. W. Buckheit, S. H. Hughes, G. M. Cragg, M. R. Boyd, *The Calanolides, a Novel HIV-Inhibitory Class of Coumarin Derivatives from the Tropical Rainforest Tree, Calophyllum lanigerum*, **J. Med. Chem.**, 35:15 (1992) 2735-2743.
- [59] A. D. Patil, A. J. Freyer, D. S. Eggleston, R. C. Haltiwanger, M. F. Bean, P. B. Taylor, M. J. Caranfa, A. L. Breen, H. R. Bartus, *The inophyllums, novel inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase isolated from the Malaysian tree, Calophyllum inophyllum Linn*, **J. Med. Chem.**, 36:26 (1993) 4131-4138.
- [60] C. Spino, M. Dodier, S. Sotheeswaran, *Anti-HIV coumarins from Calophyllum seed oil*, **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, 8:24 (1998) 3475-3478.
- [61] T. C. McKee, C. D. Covington, R. W. Fuller, H. R. Bokesch, S. Young, J. H. Cardellina, M. R. Kadushin, D. D. Soejarto, P. F. Cragg, M. R. Boyd, *Pyranocoumarins from tropical species of the genus Calophyllum: A chemotaxonomic study of extracts in the National Cancer Institute collection*, **J. Nat. Prod.**, 61:10 (1998) 1252-1256.
- [62] A. Goth, *The antibacterial properties of dicumarol*, **Science**, 101 (1945) 383.
- [63] H. Zhao, A. C. Donelly, B. R. Kusuma, G. E. L. Brandt, D. Brown, R. A. Rajewski, G. Vielhauer, J. Holzbeierlein, M. S. Cohen, B. S. J. Blagg, *Engineering an Antibiotic to Fight Cancer: Optimization of the Novobiocin Scaffold to Produce Anti-proliferative Agents*, **J. Med. Chem.**, 54 (2011) 3839-3853.
- [64] E. Melliou, P. Magiatis, S. Mitaku, A. L. Skaltsounis, E. Chinou, I. Chinou, *Natural and Synthetic 2,2-Dimethylpyranocoumarins with Antibacterial Activity*, **J. Nat. Prod.**, 68 (2005) 78-82.
- [65] Y. Shi, C. H. Chou, *Synthesis and evaluation of a class of new coumarin triazole derivatives as potential antimicrobial agents*, **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, 21 (2011) 956-960.
- [66] K. B. Puttaraju, K. Shivashankar, Chandra, M. Mahendra, V. P. Rasal, P. N. V. Vivek, K. Rai, M. B. Chanu, *Microwave assisted synthesis of dihydrobenzo[4,5]imidazol[1,2-a]pyrimidino-4-ones: synthesis, in vitro antimicrobial and anticancer activities of novel coumarin substituted dihydrobenzo[4,5]imidazol[1,2-a]pyrimidin-4-ones*, **Eur. J. Med. Chem.**, 69 (2013) 316-322.
- [67] A. A. Patel, H. B. Lad, K. R. Pandya, C. V. Patel, D. I. Brahmabhatt, *Synthesis of a new series of 2-(2-oxo-2H-chromen-3-yl)-5H-chromeno[4,3-b]pyridin-5-ones by*

two facile methods and evaluation of their antimicrobial activity, **Med. Chem. Res.**, 22 (2013) 4745-4754.

[68] M. Basanagouda, K. Shivashankar, M. V. Kulkarni, V. P. Rasal, H. Patel, S. S. Mutha, A. A. Mahite, *Synthesis and antimicrobial studies on novel sulfonamides containing 4-azidomethylcoumarins*, **Eur. J. Med. Chem.**, 45 (2010) 1151-11157.

[69] A. Maresca, C. Temperini, H. Vu, N. B. Pham, S. A. Poulsen, A. Scozzafava, R. J. Quinn, C. T. Supuran, *Non-Zinc Mediated Inhibition of Carbonic Anhydrases: Coumarins are a New Class of Suicide Inhibitors*, **J. Am. Chem. Soc.**, 131 (2009) 3057-3062.

[70] A. Maresca, C. Temperini, L. Pochet, B. Masereel, A. Scozzafava, C. T. Supuran, *Deciphering the Mechanism of Carbonic Anhydrase Inhibition with Coumarins and Thiocoumarins*, **J. Med. Chem.**, 53 (2010) 335-344.

[71] A. Nocentini, F. Carta, M. Ceruso, G. Bartolucci, C. T. Supuran, *Click-tailed coumarins with potent and selective inhibitory action against the tumor-associated carbonic anhydrases IX and XII*, **Bioorg. Med. Chem.**, 23 (2015) 6955-6966.

[72] M. O. Karataş, B. Alici, Ü. Çakır, E. Çetinkaya, D. Demir, A. Ergün, N. Genç, O. Arslan, *Synthesis and carbonic anhydrase inhibitory properties of novel coumarin derivatives*, **J. Enzyme Inhib. Med. Chem.**, 28:2 (2013) 299-304.

[73] J. Wagner, B. S. Avvaru, A. H. Robbins, A. Scozzafava, C. T. Supuran, *Coumarinyl-substituted sulfonamides strongly inhibit several human carbonic anhydrase isoforms: solution and crystallographic investigation*, **Bioorg. Med. Chem.**, 18 (2010) 4873-4878.

[74] F. Carta, A. Maresca, A. Scozzafava, C. T. Supuran, *Novel coumarins and 2-thioxo-coumarins as inhibitors of tumor-associated carbonic anhydrases IX and XII*, **Bioorg. Med. Chem.**, 20 (2012) 2266-2273.

[75] N. A. Gormley, G. Orphanides, A. Meyer, P. M. Cullis, A. Maxwell, *The Interaction of Coumarin Antibiotics with Fragments of DNA Gyrase B Protein*, **Biochemistry**, 35 (1996) 5083-5092.

[76] L. W. L. Woo, A. Purohit, M. J. Reed, B. V. L. Potter, *Active Site Directed Inhibition of Estron Sulfatase by Nonsteroidal Coumarin Sulfamates*, **J. Med. Chem.**, 39 (1996) 1349-1351.

[77] H. Zhao, N. Neamanti, H. Hong, A. Mazumder, S. Wang, S. Sunder, G. W. A. Milne, Y. Pammier, T. R. Burke, *Coumarin-Based Inhibitors of HIV Integrase*, **J. Med. Chem.**, 40 (1997) 242-249.

[78] S. A. Jackson, S. Sahni, L. Lee, Y. Luo, T. R. Nieduzak, G. Liang, Y. Chiang, N. Collar, D. Fink, W. He, A. Laovi, J. Merrill, J. Boffey, P. Crackett, B. Rees, M. Wang, J. P. Guilloteau, M. Mathieu, S. S. Rebello, *Design, synthesis and characterization of novel class of coumarin-based inhibitors of nitric oxide synthase*, **Bioorg. Med. Chem.**, 13 (2005) 2723-2739.

[79] A. Stefanachi, A. D. Favia, O. Nicolotti, F. Leonetti, L. Pisani, M. Catto, C. Zimmer, R. W. Hartmann, A. Carotti, *Design, Synthesis and Biological Evaluation of Imidazolyl Derivatives of 4,7-Disubstituted Coumarins as Aromatase Inhibitors Selective over 17- α -Hydroxylase/C17-20 Lyase*, **J. Med. Chem.**, 54 (2011) 1613-1625.

[80] P. O. Patil, S. B. Bari, S. D. Firke, P. K. Deshmukh, S. T. Donda, D. A. Patil, *A comprehensive review on synthesis and designing aspects of coumarin derivatives as monoamine oxidase inhibitors for depression and Alzheimer's disease*, **Bioorg. Med. Chem.**, 21 (2013) 2434-2450.

[81] L. G. de Souza, M. N. Renna, J. D. Figueroa-Villar, *Coumarins as cholinesterase inhibitors: A review*, **Chem. Biol. Interact.**, 254 (2016) 11-23.

- [82] G. Wang, D. He, X. Li, Z. Peng, *Design, synthesis and biological evaluation of novel coumarin thiazole derivatives as α -glucosidase inhibitors*, **Bioorg. Chem.**, 65 (2016) 167-174.
- [83] M. O. Karataş, H. Uslu, B. Alıcı, B. Gökçe, N. Gençer, O. Arslan, N. B. Arslan, N. Özdemir, *Functionalized imidazolium and benzimidazolium salts as paraoxoanase 1 inhibitors: Synthesis, characterization and molecular docking studies*, **Bioorg. Med. Chem.**, 24 (2016) 1392-1401.
- [84] S. Emami, S. Dadashpour, *Current developments of coumarin-based anti-cancer agents in medicinal chemistry*, **Eur. J. Med. Chem.**, 102 (2015) 611-630.
- [85] J. Y. L. Wu, W. F. Fong, J. X. Zhang, C. H. Leung, H. L. Kwong, M. S. Yang, D. Li, H. Y. Cheung, *Reversal of multidrug resistance in cancer cells by pyranocoumarins isolated from Radix Peucedani*, **Eur. J. Pharmacol.**, 473 (2003) 9-17.
- [86] A. Thakur, R. Singla, V. Jaitak, *Coumarins as anticancer agents: A review on synthetic strategies, mechanism of action and SAR studies*, **Eur. J. Med. Chem.**, 10 (2015) 476-495.
- [87] J. Dandriyal, R. Singla, M. Kumar, V. Jaitak, *Recent developments of C-4 substituted coumarin derivatives as anticancer agents*, **Eur. J. Med. Chem.**, 119 (2016) 141-168.
- [88] K. A. Nolan, H. Zhao, P. F. Faulder, A. D. Frenkel, D. J. Timson, D. Siegel, D. Ross, T. R. Burke, I. J. Stratford, R. A. Bryce, *Coumarin-Based Inhibitors of Human NAD(P)H:Quinone Oxidoreductase-1. Identification, Structure-Activity, Off-Target Effects and In Vitro Human Pancreatic Cancer Toxicity*, **J. Med. Chem.**, 50 (2007) 6316-6325.
- [89] W. Li, Y. N. Sun, X. T. Yan, S. Y. Yang, E. J. Kim, H. K. Kang, Y. H. Kim, *Coumarins and Lignans from Zanthoxylum schinifolium and Their Anticancer Activities*, **J. Agric. Food Chem.**, 61 (2013) 10730-10740.
- [90] N. S. Reddy, M. R. Mallireddigari, S. Cosenza, K. Gumireddy, S. C. Bell, E. P. Reddy, M. V. R. Reddy, *Synthesis of coumarin 3-(N-aryl)sulfonamides and their anticancer activity*, **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, 14 (2004) 4093-4097.
- [91] N. E. B. Saidu, S. Valente, E. Bona, G. Kirsch, D. Bagral, M. Montenarh, *Coumarin polysulfides inhibit cell growth and induce apoptosis in HCT 116 colon cancer cells*, **Bioorg. Med. Chem.**, 20 (2012) 1584-1593.
- [92] S. Sandhu, Y. Bansal, O. Silakari, G. Bansal, *Coumarin hybrids as novel therapeutic agents*, **Bioorg. Med. Chem.**, 22 (2014) 3806-3814.
- [93] R. S. Keri, B. S. Sasidhar, B. M. Nagaraja, M. A. Santos, *Recent progress in the drug development of coumarin derivatives as potent antituberculosis agents*, **Eur. J. Med. Chem.**, 100 (2015) 257-269.
- [94] H. Wei, J. Ruan, Z. Zhang, *Coumarin-chalcone hybrids: promising agents with pharmacological properties*, **RSC Adv.**, 6 (2016) 10846-10860.
- [95] F. G. Medina, J. G. Marrero, M. M. Alonso, M. C. Gonzales, I. C. Guerrero, A. G. T. Garcia, S. O. Robles, *Coumarin heterocyclic derivatives: chemical synthesis and biological activity*, **Nat. Prod. Rep.**, 32 (2016) 1472-1507.
- [96] C. A. Kontogiorgis, D. J. Hadjipavlou-Litina, *Synthesis and Antiinflammatory Activity of Coumarin Derivatives*, **J. Med. Chem.**, 48 (2005) 6400-6408.
- [97] K. M. Amin, D. E. A. Rahman, Y. A. Al-Eryani, *Synthesis and preliminary evaluation of some substituted coumarins as anticonvulsant agents*, **Bioorg. Med. Chem.**, 16 (2008) 5377-5388.

- [98] K. V. Sashidra, J. N. Rasaiah, A. Kumar, G. Bhatia, A. K. Khanna, *Synthesis of novel benzocoumarin derivatives as lipid lowering agents*, **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, 20 (2010) 3065-3069.
- [99] G. L. Xi, Z. Q. Liu, *Coumarin-Fused-Coumarin: Antioxidant Story from N,N-Dimethylamino and Hydroxyl Groups*, **J. Agric. Food Chem.**, 63 (2015) 3516-3523.
- [100] J. R. Hwu, M. Kapoor, S. C. Tsay, C. C. Lin, K. C. Hwang, J. C. Horng, I. C. Chen, F. K. Shieh, P. Leyssen, J. Neyts, *Benzouracil-coumarin-arene conjugates as inhibiting agents for chikungunya virus*, **Antiviral Res.**, 118 (2015) 103-109.
- [101] K. V. Sashidhara, R. M. Modukuri, S. Singh, K. B. Rao, G. A. Teja, S. Gupta, S. Shukla, *Design and synthesis of new series of coumarin-aminopyran derivatives possessing potential anti-depressant-like activity*, **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, 25 (2015) 337-341.
- [102] J. B. Shaik, B. K. Palaka, M. Penumala, K. V. Kotapati, S. R. Devineni, S. Eadlapalli, M. M. Darla, D. R. Ampasala, R. Vadde, G. D. Amooru, *Synthesis, pharmacological assesment, molecular modeling and in silico studies of fused tricyclic coumarin derivatives as a new family of multifunctional anti-Alzheimer agents*, **Eur. J. Med. Chem.**, 107 (2016) 219-232.
- [103] R. M. Christie, *Fluorescent dyes*, **Rev. Prog. Coloration**, 23 (1993) 1-18.
- [104] H. S. Yung, P. S. Kwon, J. W. Lee, J. Kim, C. S. Hong, J. W. Kim, S. Yan, J. Y. Lee, J. H. Lee, T. Joo, J. S. Kim, *Coumarin-Derived Cu^{2+} Selective Fluorescence Sensor: Synthesis, Mechanisms, and Applications in Living Cells*, **J. Am. Chem. Soc.**, 131 (2009) 2008-2012.
- [105] D. Ray, P. K. Bharadwaj, *A Coumarin-Derived Fluorescence Probe Selective for Megnesium*, **Inorg. Chem.**, 47 (2008) 2252-2254.
- [106] D. Maity, T. Govindaraju, *Conformationally Constrained (Coumarin-Triazolyl-Bipyridyl) Click Fluoroionophore as a Selective Al^{3+} Sensor*, **Inorg. Chem.**, 49 (2010) 7229-7231.
- [107] J. C. Qin, L. Fan, Z. Y. Yang, *A small-molecule and resumable two-photon fluorescent probe for Zn^{2+} based on a coumarin Schiff base*, **Sens. Actuator B-Chem.**, 228 (2016) 156-161.
- [108] K. K. Upadhyay, R. K. Mishra, V. Kumar, P. K. R. Chowdhury, *A coumarin based ICT probe for fluoride in aqueous medium with its real application*, **Talanta**, 82 (2010) 312-318.
- [109] L. Wang, D. Ye, D. Cao, *A novel coumarin Schiff-base as a Ni(II) ion colorimetric sensor*, **Spectrochim. Acta Mol. Biol. Spectrosc.**, 90 (2012) 40-44.
- [110] X. Dai, Q. H. Wu, P. C. Wang, J. Tian, Y. Xu, S. Q. Wang, J. Y. Miao, B. Y. Zhao, *A simple and effective coumarin-based fluorescent probe for cysteine*, **Biosens. Bioelectron.**, 59 (2014) 35-39.
- [111] Y. R. Bhorge, T. L. Chou, Y. Z. Chen, Y. P. Yen, *New coumarin-based dual chromogenic probe: Naked eye deterction of copper and silver ions*. **Sen. Actuator B-Chem.**, 220 (2015) 1139-114.
- [112] W. Ji, Y. Ji, Q. Jin, Q. Tong, X. Tang, *Heavy atom quenched coumarin probes for sensitive and selective detection of biothiols in living cells*, **Analyst**, 140 (2015) 4379-4383.
- [113] M. Wang, J. Wen, Z. Qin, H. Wang, *A new coumarin-rhodamine FRET system as an efficient ratiometric fluorescent probe for Hg^{2+} in aqueous solution and living cells*, **Dyes Pigm.**, 120 (2015) 208-212.
- [114] K. M. Zhang, W. Dou, P. X. Li, R. Shen, J. X. Ru, W. Liu, Y. M. Cui, C. Y. Chen, W. S. Liu, D. C. Bai, *A coumarin-based two-photon probe for hydrogen peroxide*, **Biosens. Bioelectron.**, 64 (2015) 542-546.

- [115] Z. Zhu, Y. Li, C. Wei, X. Wen, Z. Xi, L. Yi, *Multi-Fluorinated Azido Coumarins for Rapid and Selective Detection of Biological H₂S in Living Cells*, **Chem. Asian J.**, 11 (2016) 68-71.
- [116] Y. Liu K. Xiang, M. Guo, B. Tian, J. Zhang, *A coumarin-based fluorescent probe for the fast detection of Pd⁰ with low detection limit*, **Tetrahedron Lett.**, 57 (2016) 1451-1455.
- [117] D. Kim, S. Y. Na, H. J. Kim, *A fluorescence turn-on probe for a catalytic amount of cyanides through the cyanide-mediated cinnamate-to-coumarin transformation*, **Sens. Actuator B-Chem.**, 226 (2016) 227-231.
- [118] G. Kokotos, V. Theodorou, C. Tazovgraki, *Synthesis and In Vitro cytotoxicity of aminocoumarin platinum (II) complexes*, **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, 7:17 (1997) 2165-2168.
- [119] E. Budzisz, M. Malecka, I. P. Lorenz, P. Mayer, R. A. Kwiecien, P. Paneth, U. Krajewska, M. Rozalski, *Synthesis, Cytotoxic Effect, and Structure-Activity Relationship of Pd(II) Complexes with Coumarin Derivatives*, **Inorg. Chem.**, 45 (2006) 9688-9695.
- [120] B. Bertrand, A. Almeida, E. P. M. van der Burgt, M. Picquet, A. Citta, A. Folda, M. P. Rigobello, P. L. Gendre, E. Bodio, A. Casini, *New Gold(I) Organometallic Compounds with Biological Activity in Cancer Cells*, **Eur. J. Inorg. Chem.** 2014:27 (2014) 4532-4536.
- [121] B. S. Creaven, D. A. Egan, D. Karcz, K. Kavanagh, M. McCann, M. Mahon, A. Noble, B. Thati, M. Walsh, *Synthesis, characterisation and antimicrobial activity of copper(II) and manganese(II) complexes of coumarin-6,7-dioxyacetic acid (cdoaH₂) and 4-methylcoumarin-6,7-dioxyacetic acid (4-MecdoaH₂): X-ray crystal structures of [Cu(cdoa)(phen)₂].8.8H₂O and [Cu(4-Mecdoa)(phen)₂].13H₂O (phen=1,10-phenanthroline)*, **J. Inorg. Biochem.**, 101 (2007) 1108-1119.
- [122] M. Sullivan, A. F. A. Kia, M. Long, M. Walsh, K. Kavanagh, S. McClean, B. S. Creaven, *Isolation and characterisation of silver(I) complexes of substituted coumarin-4-carboxylates which are effective against Pseudomonas aeruginosa biofilms*, **Polyhedron**, 67 (2014) 549-559.
- [123] I. Kostova, I. Manolov, M. Karaivanova, *Synthesis, Physicochemical Characterization, and Cytotoxic Screening of New Zirconium Complexes with Coumarin Derivatives*, **Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.**, 334 (2001) 157-162.
- [124] F. C. Alcantara, V. F. Lozano, A. S. V. Velosa, M. R. M. dos Santos, R. M. S. Pereira, *New coumarin complexes of Zn, Cu, Ni, Fe with antiparasitic activity*, **Polyhedron**, 101 (2015) 165-170.
- [125] A. I. Mosa, A. A. A. Emara, J. M. Yousef, A. A. Saddiq, *Novel transition metal complexes of 4-hydroxy-coumarin-3-thiocarbohydrazide: Pharmacodynamic of Co(III) on rats and antimicrobial activity*, **Spectrochim. Acta Mol. Biol. Spectrosc.** 81 (2011) 35-43.
- [126] A. Kulkarni, S. A. Patil, P. S. Badami, *Synthesis, characterization, DNA cleavage and in vitro antimicrobial studies of La(III), Th (IV) and VO (IV) complexes with Schiff bases of coumarin derivatives*, **Eur. J. Med. Chem.**, 44 (2009) 2904-2912.
- [127] X. Ren, M. E. Kondakova, D. J. Giesen, M. Rajeswaran, M. Madaras, W. L. Lenhart, *Coumarin-Based, Electron-Trapping Iridium Complexes as Highly Efficient and Stable Phosphorescent Emitters for Organic Light-Emitting Diodes*, **Inorg. Chem.**, 49 (2010) 1301-1303.
- [128] W. Wu, S. Ji, W. Wu, J. Shao, H. Guo, T. D. James, J. Zhao, *Ruthenium(II)-Polyimine-Coumarin Light-Harvesting Molecular Arrays: Design Rationale and*

Application for Triplet-Triplet-Annihilation-Based Upconversion, **Chem. Eur. J.**, 18 (2012) 4953-4964.

[129] D. Hara, H. Komatsu, A. Son, S. Nishimoto, K. Tanabe, *Water-Soluble Phosphorescent Ruthenium Complex with a Fluorescent Coumarin Unit for Ratiometric Sensing of Oxygen Levels in Living Cells*, **Bioconjugate Chem.**, 26 (2015) 645-649.

[130] E. O. Fischer, A. Maasböl, *On the Existence of Tungsten Carbonyl Carbene Complex*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 3:8 (1964) 580-581.

[131] R. R. Schrock, *Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular .alpha.-hydrogen abstraction*, **J. Am. Chem. Soc.**, 96:21 (1974) 6796-6797.

[132] G. Frenking, M. Sola, S. F. Vyboishchikov, *Chemical bonding in transition metal carbene complexes*, **J. Organomet. Chem.**, 690 (2005) 6178-6204.

[133] F. E. Kahn, M. C. Jahnke, *Heterocyclic carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47 (2008) 3122-3172.

[134] H. W. Wanzlick, H. J. Schönher, *Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 7:2 (1968) 141-142.

[135] K. Öfele, *1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonyl chrom ien neuer übergangsmetall-carben-komplex*, **J. Organomet. Chem.**, 12:3 (1968) 42-43.

[136] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *A stable crystalline carbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 113:1 (1991) 361-363.

[137] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes-A New Structural Principle for Catalysis in Homogeneous Catalysis*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 34 (1995) 2371-2374.

[138] W. A. Herrmann, *N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 41 (2002) 1290-1309.

[139] E. Peris, R. H. Crabtree, *Recent homogeneous catalytic applications of chelate and pincer N-Heterocyclic carbenes*, **Coord. Chem. Rev.**, 248 (2004) 2239-2246.

[140] A. Nasr, A. Winkler, M. Tamm, *Anionic N-heterocyclic carbenes: Synthesis, coordination chemistry and applications in homogeneous catalysis*, **Coord. Chem. Rev.**, 311 (2016) 68-124.

[141] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes*, **Chem. Rev.**, 107 (2007) 5606-5655.

[142] J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Ag(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Structure and Application*, **Chem. Rev.**, 105 (2005) 3978-4008.

[143] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Preparation and application of N-heterocyclic carbene complexes of Ag(I)*, **Coord. Chem. Rev.**, 251 (2007) 642-670.

[144] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Homoleptic Carbene-Silver(I) and Carbene-Copper(I) Complexes*, **Organometallics**, 12:9 (1993) 3405-3409.

[145] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Silver(I) N-Heterocyclic Carbenes*, **Comment Inorg. Chem.**, 25 (2004) 75-129.

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

[147] A. K. Nebioglu, M. J. Panzner, J. C. Garrison, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Synthesis and Structural Characterization of N-Heterocyclic Carbene Complexes of Silver(I) and Rhodium(I) from Caffeine*, **Organometallics**, 23 (2004) 1928-1931.

[148] H. Tsurugi, S. Fujita, G. Choi, T. Yamagata, S. Ito, H. Miyasaka, K. Mashimo, *Carboxylate Ligand-Induced Intramolecular C-H Bond Activation of Iridium Complexes with N-Phenylperimidine Based Carbene Ligands*, **Organometallics**, 29 (2010) 4120-4129.

- [149] E. A. Baquero, G. F. Silbestri, P. Gomez-Sal, J. C. Flores, E. de Jesus, *Sulfonated Water-Soluble N-Heterocyclic Carbene Silver(I) Complexes: Behavior in Aqueous Medium and as NHC-Transfer Agents to Platinum(II)*, **Organometallics**, 32 (2013) 2814-2826.
- [150] G. Lv, L. Guo, L. Qiu, H. Yang, T. Wang, H. Liu, J. Lin, *Lipophilicity-dependent ruthenium N-heterocyclic carbene complexes as potential anticancer agents*, **Dalton Trans.**, 44 (2015) 7324-7331.
- [151] A. Melaiye, R. S. Simons, A. Milsted, F. Pignitore, C. Wesdemiotis, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Formation of Water-Soluble Pincer Silver(I)-Carbene Complexes: A Novel Antimicrobial Agent*, **J. Med. Chem.**, 47 (2004) 973-977.
- [152] K. M. Hindi, T. J. Siciliano, S. Durmus, M. J. Panzner, D. A. Medvetz, D. V. Reddy, L. A. Hogue, C. E. Hovis, J. K. Hilliard, R. J. Mallet, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Synthesis, Stability, and Antimicrobial Studies of Electronically Tuned Silver Acetate N-Heterocyclic Carbenes*, **J. Med. Chem.**, 51 (2008) 1577-1583.
- [153] S. Ray, R. Mohan, J. K. Singh, M. K. Samantaray, M. M. Shaikh, D. Panda, P. Ghosh, *Anticancer and Antimicrobial Metallopharmaceutical Agents Based on Palladium, Gold, and Silver N-Heterocyclic Carbene Complexes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 129 (2007) 15042-15053.
- [154] A. K. Nebioglu, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *N-Heterocyclic carbene-silver complexes: A new class of antibiotics*, **Coord. Chem. Rev.**, 251 (2007) 884-895.
- [155] M. L. Teyssot, A. S. Jarrousse, M. Manin, A. Cheury, S. Roche, F. Norre, C. Beaudoin, L. Marel, D. Boyer, R. Mahiou, A. Gautier, *Metal-NHC complexes: a survey of anti-cancer properties*, **Dalton Trans.**, 35 (2009) 6894-6902.
- [156] A. Gautier, F. Cisnetti, *Advances in metal-carbene complexes as potent anti-cancer agents*, **Metallomics**, 4 (2012) 23-32.
- [157] M. Tacke, *Benzyl-substituted carbene-metal complexes: Potential for novel antibiotics and anticancer drugs?*, **J. Organomet. Chem.**, 772 (2015) 17-21.
- [158] C. H. Wang, W. C. Shih, H. C. Chang, Y. Y. Kuo, W. C. Hung, T. G. Ong, W. S. Li, *Preparation and Characterization of Amino-Linked Heterocyclic Carbene Palladium, Gold, and Silver Complexes and Their Use as Anticancer Agents That Act by Triggering Apoptotic Cell Death*, **J. Med. Chem.**, 54 (2011) 5245-5249.
- [159] W. Liu, K. Bensdorf, A. Hagenbach, U. Abram, B. Niu, A. Mariappan, R. Gust, *Synthesis and biological studies of silver N-heterocyclic carbene complexes derived from 4,5-diarylimidazole*, **Eur. J. Med. Chem.**, 46 (2011) 5927-5934.
- [160] F. Hackenberg, G. Lally, H. M. Bunz, F. Paradisi, D. Quoglia, W. Streciwilk, M. Tacke, *Novel symmetrically p-benzyl-substituted 4,5-diarylimidazol N-heterocyclic carbene-silver(I) acetate complexes-Synthesis and biological evaluation*, **J. Organomet. Chem.**, 717 (2012) 123-134.
- [161] V. Gandin, M. Pellei, M. Marinelli, C. Marzano, A. Dolmella, M. Giorgetti, C. Santini, *Synthesis and in vitro antitumor activity of water soluble sulfonate- and ester-functionalized silver(I) N-heterocyclic carbene complexes*, **J. Inorg. Biochem.**, 129 (2013) 135-144.
- [162] M. Napoli, C. Saturnino, E. I. Cianciulli, M. Varcamonti, A. Zanfardino, G. Tommonaro, P. Longo, *Silver(I) N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, characterization and antibacterial activity*, **J. Organomet. Chem.**, 725 (2013) 46-53.

- [163] R. A. Haque, P. O. Asekunowo, S. Budagumpi, *Binuclear Silver(I) complexes of p-xylyl/2,6-lutidynyl linked bis-N-heterocyclic carbene ligands: Synthesis, crystal structures and biological evaluation*, **Inorg. Chem. Commun.**, 47 (2014) 56-59.
- [164] H. A. Mohamed, B. R. M. Lake, T. Laing, R. M. Phillips, C. E. Willans, *Synthesis and anticancer activity of silver(I)-N-heterocyclic carbene complexes derived from the natural xanthine products caffeine, theophylline and theobromine*, **Dalton Trans.**, 44 (2015) 7563-7569.
- [165] J. Ramirez, R. Corberan, M. Sanau, E. Peris, E. Fernandez, *Unprecedented use of silver(I) N-heterocyclic carbene complexes for the catalytic preparation of 1,2-bis(boronate)ester*, **Chem. Commun.**, 48 (2005) 3056-3058.
- [166] M. K. Samantaray, V. Katiyar, D. Roy, K. Pang, H. Nanavati, R. Stephen, R. B. Sunoj, P. Ghosh, *A Cationic (N-Heterocyclic carbene) silver Complex as Catalyst for Bulk Ring-Opening Polymerization of L-Lactides*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2006:15 (2006) 2975-2984.
- [167] D. J. Cardin, M. J. Doyle, M. F. Lappert, *Rhodium(I)-catalysed Dismutation of Electron-Rich Olefins: Rhodium(I) Carbene Complexes as Intermediates*, **J. Chem. Soc. Chem. Comm.**, (1972) 927-928.
- [168] D. P. Allen, C. M. Crudden, L. A. Calhoun, R. Wang, *Irreversible cleavage of a carbene-rhodium bond in Rh-N-heterocyclic carbene complexes: implications for catalysis*, **J. Organomet. Chem.**, 689 (2004) 3203-3209.
- [169] W. A. Herrmann, J. Schütz, G. D. Frey, E. Herdtweck, *N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Structures, and Electronic Ligand Properties*, **Organometallics**, 25 (2006) 2437-2448.
- [170] G. Rivera, R. H. Crabtree, *Hydrogen bonding ligand functionality and catalytic selectivity in homogeneous hydrosilylation of enones with rhodium complexes*, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 222 (2004) 59-73.
- [171] W. Gill, A. M. Trzeciak, *N-heterocyclic carbene-rhodium complexes as catalysts for hydroformylation and related reactions*, **Coord. Chem. Rev.**, 255 (2011) 473-483.
- [172] M. Poyatos, P. Uriz, J. A. Mata, C. Claver, E. Fernandez, E. Peris, *Synthesis of a Dirhodium(I) Bisimidazolium Carbene Complex and Catalytic Activity toward Hydroformylation of Olefins. High-Pressure NMR Spectroscopy of the Catalyst under Catalytic Conditions*, **Organometallics**, 22 (2003) 440-444.
- [173] W. Gil, K. Boczon, A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, E. G. Verdugo, S. V. Luis, V. Sons, *Supported N-heterocyclic carbene rhodium complexes as highly active hydroformylation catalysts*, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 309 (2009) 131-136.
- [174] W. A. Herrmann, G. D. Frey, E. Herdtweck, M. Steinback, *Synthesis and Characterization of N-Heterocyclic Carbene Substituted Phosphine and Phosphite Rhodium Complexes and their Catalytic Properties in Hydrogenation Reactions*, **Adv. Synth. Catal.**, 349 (2007) 1677-1691.
- [175] M. Boronat, A. Corma, C. G. Arellano, M. Iglesias, F. Sanchez, *Synthesis of Electron-Rich CNN-Pincer Complexes with N-Heterocyclic Carbene and (S)-Proline Moieties Application to Asymmetric Hydrogenation*, **Organometallics**, 29 (2010) 134-141.
- [176] A. Arnanz, C. G. Arellano, A. Juan, G. Villaverde, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *New chiral ligand bearing two N-heterocyclic carbene moieties at a dioxolane backbone. Gold, palladium and rhodium complexes as enantioselective catalysts*, **Chem. Commun.**, 46 (2010) 3001-3003.

- [177] M. Albrect, R. H. Crabtree, J. Mata, E. Peris, *Chelating bis-carbene rhodium(III) complexes in transfer hydrogenation of ketones and imines*, **Chem. Commun.**, 32 (2002) 32-33.
- [178] M. V. Jimenez, J. J. Perez-Torrente, M. I. Bartolome, V. Gierz, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Rhodium(I) Complexes with Hemilabile N-Heterocyclic Carbenes: Efficient Alkyne Hydrosilylation Catalysts*, **Organometallics**, 27 (2008) 224-234.
- [179] S. I. Lee, S. Y. Park, J. H. Park, I. G. Jung, S. Y. Choi, Y. K. Chung, *Rhodium N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed [4+2] and [5+2] Cycloaddition Reactions*, **J. Org. Chem.**, 71 (2006) 91-96.
- [180] M. Kim, J. Kwak, S. Chang, *Rhodium/N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Direct Intermolecular Arylation sp^2 and sp^3 C-H Bond with Chelation Assistance*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 48 (2009) 8935-8939.
- [181] M. Ahmed, C. Buch, L. Routaboul, R. Jackstell, H. Klein, A. Spannenber, M. Beller, *Hydroaminomethylation with Novel Rhodium-Carbene complexes: An Efficient Catalytic Approach to Pharmaceuticals*, **Chem. Eur. J.**, 13 (2007) 1594-1601.
- [182] A. Di Giuseppe, R. Castarlenas, J. J. Perez-Torrente, M. Crucianelli, V. Polo, R. Sancho, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Ligand-Controlled Regioselectivity in the Hydrothiolation of Alkynes by Rhodium N-Heterocyclic Carbenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 134 (2012) 8171-8183.
- [183] R. Azpiroz, L. R. Perez, A. Di Giuseppe, V. Passarelli, F. J. Lahoz, R. Castarlenas, J. J. Perez-Torrente, L. A. Oro, *Rhodium(I)-N-Heterocyclic Carbene Catalyst for Selective Coupling of N-Vinylpyrazoles with Alkynes via C-H Activation*, **ACS Catal.**, 4 (2014) 4244-4253.
- [184] A. Di Giuseppe, R. De Luca, R. Castarlenas, J. J. Perez-Torrente, M. Crucianelli, L. A. Oro, *Double hydrophosphination of alkynes promoted by rhodium: the key role of an N-heterocyclic carbene ligand*, **Chem. Commun.**, 52 (2016) 5554-5557.
- [185] M. Prinz, M. Grosche, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Unsymmetrically Substituted Iridium(III)-Carbene Complexes by a CH-Activation Process*, **Organometallics**, 19 (2000) 1692-1694.
- [186] T. Chen, X. G. Liu, M. Shi, *Synthesis of new NHC-rhodium and iridium complexes derived from 2,2'-diaminobiphenyl and their catalytic activities toward hydrosilylation of ketones*, **Tetrahedron**, 63 (2007) 4874-4880.
- [187] S. C. Zinner, C. F. Rentzsch, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *N-heterocyclic carbenes of iridium(I): ligand effects on the catalytic activity in transfer hydrogenation*, **Dalton Trans.**, 35 (2009) 7055-7062.
- [188] D. Gnanamgari, A. Moores, E. Rajeseelan, R. H. Crabtree, *Transfer Hydrogenation of Imines and Alkenes and Direct Reductive Amination of Aldehydes Catalyzed by Triazole Derived Iridium(I) Carbene Complexes*, **Organometallics**, 26 (2007) 1226-1230.
- [189] H. M. Lee, T. Jiang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *A Cationic Iridium Complex Bearing Imidazol-2-ylidene Ligand as Alkene Hydrogenation Catalyst*, **Organometallics**, 20 (2001) 1255-1258.
- [190] E. L. Kolychev, S. Kronig, K. Brandhorst, M. Freytag, P. G. Jones, *Iridium(I) Complexes with Anionic N-Heterocyclic Carbene Ligands as Catalysts for Hydrogenation of Alkenes in Nonpolar Media*, **J. Am. Chem. Soc.**, 135 (2013) 12448-12459.

- [191] A. C. Hillier, H. M. Lee, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Cationic Iridium Complexes Bearing Imidazol-2-ylidene Ligands as Transfer Hydrogenation Catalysts*, **Organometallics**, 20 (2001) 4246-4252.
- [192] A. Binobaid, M. Iglesias, D. Beestra, A. Dervisi, I. Fallis, K. J. Cavell, *Donor-Functionalised Expanded Ring N-Heterocyclic Carbenes: Effective Ligands in Ir-Catalysed Transfer Hydrogenation*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2010 5426-5431.
- [193] S. Gülcemal, A. G. Gökçe, B. Çetinkaya, *Iridium(I) N-heterocyclic carbene complexes of benzimidazol-2-ylidene effect of electron donating groups on the catalytic transfer hydrogenation reaction*, **Dalton Trans.**, 42 (2013) 7305-7311.
- [194] N. Imlinger, M. Mayr, D. Wang, K. Wurts, M. R. Buchmeiser, *Arylation of Carbonyl Compounds Catalyzed by Rhodium and Iridium 1,3-R₂-Tetrahydropyrimidin-2-ylidenes: Structure-Reactivity Correlations*, **Adv. Synth. Catal.**, 346 (2004) 1836-1843.
- [195] L. D. Field, B. A. Messerle, K. Q. Vuong, P. Turner, *Intramolecular Hydroamination with Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes Containing a Phosphine-N-Heterocyclic Carbene Ligand*, **Organometallics**, 24 (2005) 4241-4250.
- [196] A. Bartoszwicz, R. Marcos, S. Sahoo, A. K. Inge, X. Zou, B. M. Matute, *A Highly Active Bifunctional Iridium Complex with an Alcohol/Alkoxide Tethered N-Heterocyclic Carbene for Alkylation of Amines with Alcohol*, **Chem. Eur. J.**, 18 (2002) 14510-14519.
- [197] M. S. Frasinuk, V. I. Vinogradova, S. P. Bondarenko, V. P. Khilya, *Synthesis of cytosine derivatives of coumarins*, **Chem. Nat. Compd.**, 43:5 (2007) 590-593.
- [198] İ. Özdemir, N. Şahin, Y. Gök, S. Demir, B. Çetinkaya, *In situ generated 1-alkylbenzimidazole-palladium catalyst for the Suzuki coupling of aryl chlorides*, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 234 (2005) 181-185.
- [199] Begüm Olgundeniz, "Synthesis and Properties of Benzimidazoles Bearing Coumarin", MSc Thesis, Ege University Turkey, 2011.
- [200] National Clinical and Laboratory Standards Institute. *Methods of Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically: Approved Standard-Seventh Edition CLSI Document M7-A7*; **National Clinical and Laboratory Standards Institute: Wayne, PA, USA**, 2003.
- [201] Clinical and Laboratory Standards Institute. *Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Yeasts: Approved Standard-Second Edition. NCCLS Document M27-A2*; **National Clinical and Laboratory Standards Institute: Wayne, PA, USA**, 2002.
- [202] J. Hindler, L. Hochstein, A. Howell, *Preparation of routine media and reagents used in antimicrobial susceptibility testing*, Part 1. McFarland standards. In *Clinical Microbiology Procedures Handbook*; Isenberg, H. D. Ed.; **American Society for Microbiology: Washington D. C., USA**, 1 (1992) 5.19.1-5.19.6.
- [203] R. Takeuchi, S. Nitta, D. Watanabe, *A Selective Synthesis of (E)-Vinylsilanes by Cationic Rhodium Complex-Catalyzed Hydrosilylation of 1-Alkynes of Propargylic Alcohols to β -Silyl Ketones*, **J. Org. Chem.**, 60 (1995) 3045-3051.
- [204] M. Poyatos, E. M. Marza, J. A. Matai, M. Sanau, E. Peris, *Synthesis, Reactivity, Crystal Structures and Catalytic Activity of New Chelating Bisimidazolium-Carbene Complexes of Rh*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2003) 1215-1221.
- [205] E. M. Marza, M. Poyatos, M. Sanau, E. Peris, *Carbene Complexes of Rhodium and Iridium from Tripodal N-Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis and Catalytic Properties*, **Inorg. Chem.**, 43 (2004) 2213-2219.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Mert Olgun KARATAŞ

Doğum Yeri ve Tarihi: AĞRI, 25.01.1988

Adres: İnönü Mahallesi Abdulkadir Eriş Sokak. No:1/5, MALATYA

E-posta: mert.karatas@inonu.edu.tr, mertolgunkaratas@gmail.com

Lisans: Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 2008

Yüksek Lisans: Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011

Mesleki Deneyim ve Ödüller: Araştırma Görevlisi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2009-Devam Ediyor.

Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Birinciliği, 2008.

Yayın Listesi:

1. **M. O. Karataş**, B. Alıcı, Ü. Çakır, E. Çetinkaya, D. Demir, A. Ergün, N. Genç, O. Arslan, *Synthesis and Carbonic anhydrase inhibitory properties of novel coumarin derivatives*, **J. Enzyme Inhib. Med. Chem.**, 28:2 (2013) 299-304.
2. **M. O. Karataş**, B. Alıcı, Ü. Çakır, E. Çetinkaya, D. Demir, A. Ergün, N. Genç, O. Arslan, *New coumarin derivatives as carbonic anhydrase inhibitors*, **Artif. Cells, Nanomed. Biotechnol.**, 42 (2014) 192-198.
3. **M. O. Karataş**, B. Alıcı, E. Çetinkaya, Ç. Bilen, N. Genç, O. Arslan, *Synthesis, characterization and tyrosinase inhibitory properties of benzimidazole derivatives*, **Russ. J. Bioorg. Chem.**, 40:4 (2014) 461-466.
4. A. Gültek, D. Aksüt, T. Seçkin, E. Birhanlı, **M. O. Karataş**, B. Alıcı, *Dual effect of coumarin benzimidazolium ionic salt covalently bonded on silica network*, **Turk J. Chem.**, 39 (2015) 25-33.
5. G. Onar, **M. O. Karataş**, B. Alıcı, E. Çetinkaya, *Microwave assisted-synthesis of novel perimidinium salts as N-heterocyclic carbene precursors: involvement in palladium-catalyzed cross coupling reactions*, **Chem. Heterocycl. Compd.**, 51:6 (2015) 563-567.

6. **M. O. Karataş**, S. Dayan, N. Kayacı, Ç. Bilen, E. Yavuz, N. Gençer, B. Alıcı, N. Ö. Kalaycıoğlu, O. Arslan, *Coumarin or benzoxazinone bearing benzimidazolium and bis(benzimidazolium) salts; involvement in transfer hydrogenation of acetophenone derivatives and hCA inhibition*, **Mediterr. J. Chem.**, 4:5 (2015) 252-260.
7. E. S. Kazmaz, **M. O. Karataş**, S. Köytepe, B. Ateş, B. Alıcı, T. Seçkin, *Synthesis of coumarin-containing porous silica as column packing material*, **J. Inorg. Organomet. Polym.**, 26 (2016) 154-164.
8. **M. O. Karataş**, B. Olgundeniz, S. Günal, İ. Özdemir, B. Alıcı, E. Çetinkaya, *Synthesis, characterization and antimicrobial activities of novel silver(I) complexes with coumarin substituted N-heterocyclic carbene ligands*, **Bioorg. Med. Chem.**, 24 (2016) 643-650.
9. **M. O. Karataş**, H. Uslu, B. Alıcı, B. Gökçe, N. Gençer, O. Arslan, N. B. Arslan, N. Özdemir, *Functionalized imidazolium and benzimidazolium salts as paraoxonase 1 inhibitors: Synthesis, characterization and molecular docking studies*, **Bioorg. Med. Chem.**, 24 (2016) 1392-1401.
10. B. Gökçe, N. Gençer, O. Arslan, **M. O. Karataş**, B. Alıcı, *In vitro inhibition effect of some coumarin compounds on purified human serum paraoxonase 1 (PON1)*, **J. Enzyme Inhib. Med. Chem.**, 31:4 (2016) 534-537.
11. **M. O. Karataş**, H. Uslu, S. Sarı, M. A. Alagöz, A. Karakurt, B. Alıcı, Ç. Bilen, E. Yavuz, N. Gençer, O. Arslan, *Coumarin or benzoxazinone based novel carbonyl anhydrase inhibitors: synthesis, molecular docking and anticonvulsant studies*, **J. Enzyme Inhib. Med. Chem.**, 31:5 (2016) 760-772.
12. **M. O. Karataş**, H. Uslu, B. Alıcı, B. Gökçe, N. Gençer, O. Arslan, *Some coumarins and benzoxazinones as paraoxonase 1 inhibitors*, **J. Enzyme Inhib. Med. Chem.**, 31:6 (2016) 1386-1391.
13. **M. O. Karataş**, S. Günal, A. Mansur, B. Alıcı, E. Çetinkaya, *Synthesis and antimicrobial properties of cycloheptyl substituted benzimidazolium salts and their silver(I) carbene complexes*, **Heterocycl. Commun.**, 22:6 (2016) 357-361.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN/SUNUMLAR

Yayınlar:

1. **M. O. Karataş**, B. Olgundeniz, S. Günel, İ. Özdemir, B. Alıcı, E. Çetinkaya, *Synthesis, characterization and antimicrobial activities of novel silver(I) complexes with coumarin substituted N-heterocyclic carbene ligands*, **Bioorg. Med. Chem.**, 24 (2016) 643-650.

Sunumlar:

Uluslararası Konferans Sunumları:

1. **M. O. Karataş**, R. Castarlenas, B. Alıcı, V. Passarelli, J. J. Perez Torrente, İ. Özdemir, L. A. Oro, *Synthesis of Rhodium I Complexes Bearing Coumarin Substituted N-Heterocyclic Carbene Ligands*, XXXIV. GEQO Congress Organometallic Chemistry Group, Girona (İspanya), 2016.

Ulusal Konferans Sunumları:

1. **M. O. Karataş**, B. Alıcı, İ. Özdemir, S. Günel, E. Çetinkaya, *Kumarin içeren gümüş karben komplekslerinin sentezi antibakteriyal ve antifungal özelliklerinin incelenmesi*, II. Ulusal Organik Kimya Kongresi, Ankara (Türkiye), 2014.