

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**N-HETEROSİKLİK KARBEN Ag(I) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE ÜÇ BİLEŞENLİ EŞLEŞME (A³)
TEPKİMESİNDEKİ KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NAİM SADIÇ

DENİZLİ, TEMMUZ-2019

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI



**N-HETEROSİKLİK KARBEN Ag(I) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE ÜÇ BİLEŞENLİ EŞLEŞME (A³)
TEPKİMESİNDEKİ KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NAİM SADIÇ

DENİZLİ, TEMMUZ-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Naim SADIÇ tarafından hazırlanan “N-Heterosiklik Karben Ag(I) Komplekslerinin Sentezi ve Üç Bileşenli Eşleşme (A³) Tepkimesindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 11.07.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Rafet KILINÇARSLAN

Üye

Prof. Dr. M. Emin GÜNAY

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Sevil SÖYLEYİCİ

.....
.....
.....

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
08/08/2019 tarih ve32/15.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

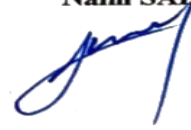
.....
Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü V.

Bu tez çalışması Pamukkale üniversitesi tarafından 2017FEBE042 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

Naim SADIÇ



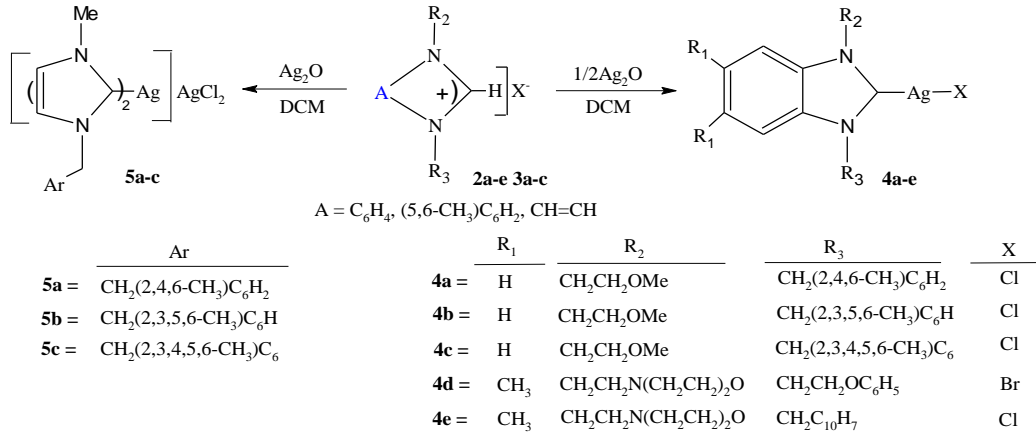
ÖZET

***N*-HETEROSİKLİK KARBEN Ag(I) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÜÇ BİLEŞENLİ EŞLEŞME (A³) TEPKİMESİNDEKİ KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**
YÜKSEK LİSANS TEZİ
NAİM SADIÇ
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

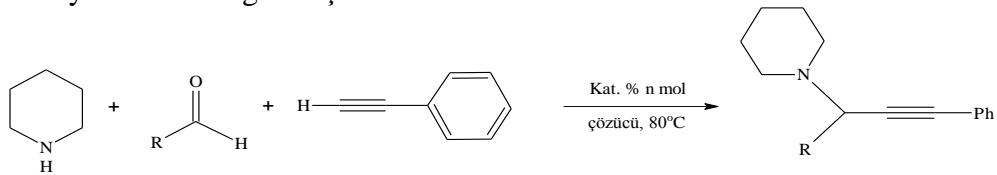
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. RAFET KILINÇARSLAN)

DENİZLİ, TEMMUZ - 2019

Bu tezde *N*-heterosiklik karben (NHC) içeren bazı Ag(I) komplekslerinin sentezleri ve bunların propargilamin sentezi için üç bileşenli eşleşme (A³-eşleşmesi) tepkimesindeki katalitik aktivite özellikleri incelenmiştir. *N*-heterosiklik karbenler (NHCs) ve bunlardan sentezlenen geçiş metal kompleksleri, son yıllarda özellikle katalitik uygulamalarda yoğun şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada **2** ve **3** tipindeki benzimidazol ve imidazol yapısını içeren tuzların sentezi (**2a-e**; **3a-c**) yapılmıştır. Karben öncüllerinin (**2a-e**; **3a-c**) bazik nitelikteki Ag₂O ile etkileştirilmesinden monomerik NHC-AgX (**4a-e**) ve dimerik {[Ag(NHC)Cl]₂} (**5a-c**) komplekslerinin sentezleri yapılmıştır. Tüm yapılar spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



Sentezlenen Ag(I)-NHC komplekslerinin (**4a-e**; **5a-c**) propargilamin sentezi için aldehit, alkin ve amin içeren üç bileşenli eşleşme (A³) tepkimesindeki katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Kompleksler miktar, zaman ve çözücü seçimlerine bağlı olarak iyi aktivite sergilemişlerdir.



ANAHTAR KELİMELER: Katalizör, Ag(I)-NHC kompleksi, *N*-heterosiklik karben, katalitik aktivite, A³ tipi eşleşme.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF *N*-HETEROCYCLIC CARBENE Ag(I) COMPLEXES AND INVESTIGATION OF CATALYTIC ACTIVITIES IN THREE COMPONENT COUPLING (A³) REACTIONS

MSC THESIS

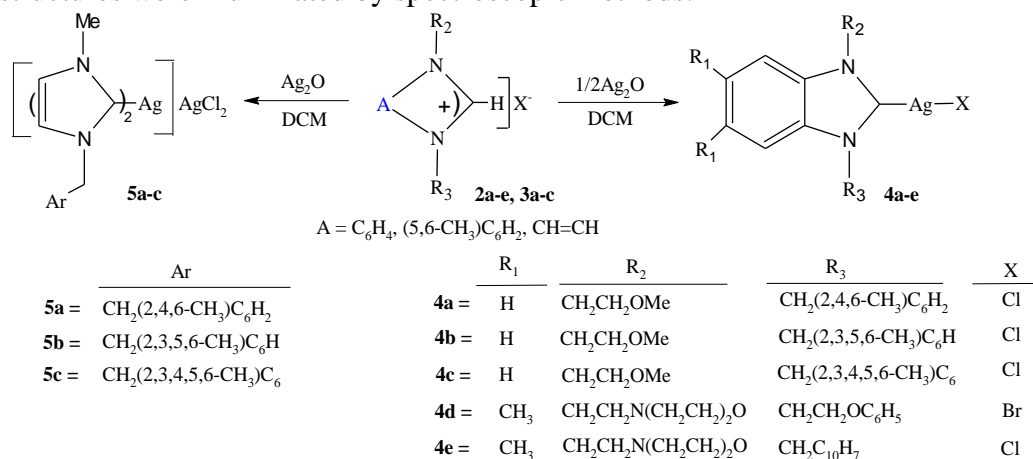
NAİM SADIÇ

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY DEPARTMENT

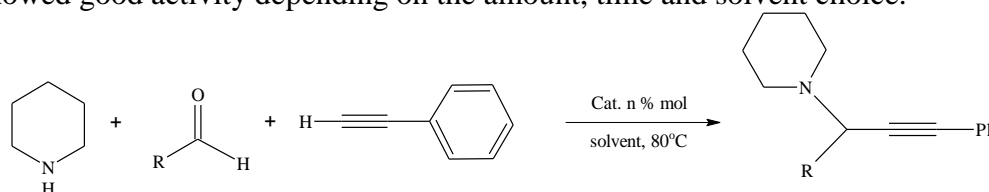
(SUPERVISOR:PROF. DR. RAFET KILINÇARSLAN)

DENİZLİ, JULY 2019

In this thesis, syntheses of some Ag(I) complexes containing *N*-heterocyclic carbene (NHC) and their catalytic activity properties in the three-component coupling (A³-coupling) reaction for the produce of propargylamine are investigated. *N*-Heterocyclic carbenes (NHCs) and their synthesized transition metal complexes have been extensively used in recent years, especially in catalytic applications. In this study, the synthesis of salts having type **2** and **3** containing benzimidazole and imidazole structure (**2a-e**; **3a-c**) have been performed. The synthesis of monomeric NHC-AgX (**4a-e**) and dimeric {[Ag(NHC)Cl]₂} (**5a-c**) complexes has been made from the interaction of carbene precursors (**2a-e**; **3a-c**) with basic Ag₂O. All structures were illuminated by spectroscopic methods.



The catalytic activity of synthesized Ag(I)-NHC complexes (**4a-e**; **5a-c**) in the three-component coupling (A³) reaction containing aldehyde, alkyne and amine for the synthesis of propargylamine has been investigated. The complexes have showed good activity depending on the amount, time and solvent choice.



KEYWORDS: Catalyst, Ag(I)-NHC complex, *N*-heterocyclic carbene, catalytic activity, A³ type coupling.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
KISALTMALAR	x
ÖNSÖZ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 İMİDAZOL VE BENZİMİDAZOL.....	2
1.1.1 Benzimidazollerin asidik ve bazik karakterleri.....	5
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1 KARBEN KİMYASI	6
2.2 FİSCHER VE SCHROCK KARBENLERİ.....	8
2.3 N-HETEROSİKLİK KARBEN VE TARİHÇESİ	13
2.3.1 N-Heterosiklik Karben (NHC) Öncülleri ve Sentez Yöntemleri	17
2.3.2 Azolyum Tuzlarının Kullanım Yerleri ve Özellikleri.....	22
2.3.3 1,3-azolyum Tuzunun Karbene Dönüşümü	24
2.4 METAL-NHC KOMPLEKSLERİ	24
2.4.1 Serbest karbenin doğrudan metal öncülü ile tepkimesi.....	25
2.4.2 Azolyum tuzlarının deprotonasyonu	27
2.4.3 Transmetalasyon	29
2.4.4 Elektronca zengin olefinlerdeki (ezo), C=C bağının bölünmesi.....	31
2.4.5 H-X termal eliminasyonu	31
2.5 METAL-NHC KOMPLEKSLERİNİN UYGULAMA ALANLARI.....	32
2.5.1 C-C Bağ Oluşum Tepkimeleri	33
2.5.2 Suzuki-Miyaura C-C Bağ Oluşum Çapraz-Eşleşmesi	35
2.5.3 Hiyama C-C Bağ Oluşum Çapraz-Eşleşmesi.....	37
2.5.4 Kumada C-C Bağ Oluşum Çapraz-Eşleşmesi.....	37
2.5.5 Stille C-C Bağ Oluşum Çapraz-Eşleşmesi	38
2.5.6 Negishi C-C Bağ Oluşum Çapraz-Eşleşmesi.....	39
2.5.7 Sonagashira-Hagihara C-C Bağ Oluşum Çapraz-Eşleşmesi.....	40
2.5.8 Mizoroki-Heck C-C Bağ Oluşum Çapraz-Eşleşmesi.....	40
2.6 TRANSFER-HİDROJENASYON TEPKİMELERİ	41
2.7 HİDROSİLASYON.....	42
2.8 FURAN SENTEZİ.....	43
2.9 OLEFİN METATEZİ.....	44
2.10 BUCHWALD-HARTWIG TEPKİMESİ	46
2.11 ARILASYON TEPKİMESİ	46
2.12 OLEFİNLERİN SİKLOPROPANASYONU.....	47
2.13 C-H AKTİVASYONU.....	48

2.14	AG(I)-NHC KOMPLEKSLERİ.....	48
2.14.1	Ag(I)-NHC Komplekslerinin Karben-Transfer Ajanı Olarak Kullanılmasına İlişkin Bazı Örnekler	49
2.14.2	Ag(I)-NHC Komplekslerinin Katalizör Olarak Kullanılmasına İlişkin Bazı Örnekler.....	52
2.14.2.1	L-Laktatların Halka Açılma Polimerizasyonu.....	52
2.14.2.2	A ³ -Kenetlenme Tepkimesi	53
2.14.2.3	Nitrilerin aktivasyonu.....	53
2.14.2.4	Alkillerin Hidroborasyonu	54
2.14.2.5	CO ₂ 'in Siklokatalım Tepkimesi	55
2.14.2.6	İmin Bileşiklerinin Siyanosilillenmesi	55
2.15	AG(I)-NHC KOMPLEKSLERİNİN BİYOLOJİK AKTİVİTE ÇALIŞMALARINA İLİŞKİN BAZI ÖRNEKLER	55
2.16	AG(I)-NHC KOMPLEKSLERİNİN LUMİNESANS ÖZELLİĞİ	57
3.	ÇALIŞMANIN AMACI	58
4.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	59
4.1	ASİMETRİK N ¹ ,N ³ -SÜBSTİTÜYELİ AZOLYUM TUZLARININ SENTEZİ	59
4.1.1	1-(2-metoksietil)benzimidazol (1a) sentezi:	61
4.1.2	1-(2-metoksietil)-3-(alkil)benzimidazolyum tuzlarının (2a-c) genel sentezi:	62
4.1.2.1	1-(2-metoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür sentezi (2a):	62
4.1.2.2	1-(2-metoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür sentezi (2b):	63
4.1.2.3	1-(2-metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür sentezi (2c)	63
4.1.3	1-(2-morfolinoetil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1d) sentezi:.....	64
4.1.4	1-(2-morfolinoetil)-3-(alkil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarının (2d, e) genel sentezi	65
4.1.4.1	1-(2-morfolinoetil)-3-(2-fenoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür (2d) sentezi:	65
4.1.4.2	1-(2-morfolinoetil)-3-(naftalenometil)-5,6-dimetilbenzimidazol yum klorür (2e) sentezi:	66
4.1.5	1-(metil)-3-(alkil)imidazolyum tuzlarının (3a-c) sentezi	67
4.1.5.1	1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolyum klorür (3a)	67
4.1.5.2	1-(metil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolyum klorür (3b)...	68
4.1.5.3	1-(metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolyum klorür (3c) ..	68
4.2	AG(I)-NHC KOMPLEKSLERİNİN GENEL SENTEZİ.....	69
4.2.1	Kloro[1-(2-metoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazoliden]gümüş(I), 4a	70
4.2.2	Kloro[1-(2-metoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazoliden]gümüş(I), 4b	70
4.2.3	Kloro[1-(2-metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazoliden]gümüş(I), 4c	71
4.2.4	Bromo[1-(2-morfolinoetil)-3-(2-fenoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazoliden]gümüş(I), 4d	72
4.2.5	Kloro[1-(2-morfolinoetil)-3-(naftalenometil)-5,6-dimetilbenzimidazoliden]gümüş(I), 4e	72

4.2.6	Kloro[1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazoliden]gümüş(I), 5a	73
4.2.7	Kloro[1-(metil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazoliden]gümüş(I), 5b	74
4.2.8	Kloro[1-(metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazoliden] gümüş(I), 5c	74
4.3	KATALİTİK AKTİVİTE ÇALIŞMALARI	75
4.3.1	Ag(I)-NHC katalizörleri tarafından katalizlenen üç-bileşenli eşleşme tepkimesinin genel sentez yöntemi	76
5.	ARAŞTIRMA BULGULARI	77
5.1	1-(METOKSİETİL)BENZİMİDAZOL (1A) VE 1-(2-METOKSİETİL)-3-(CH ₂ AR) BENZİMİDAZOLYUM TUZLARI (2A-C)	78
5.2	1-(2-MORFOLİNOETİL)-5,6-DİMETİLBENZİMİDAZOL (1D) VE 1-(2- MORFOLİNOETİL)-3-(ALKİL)-5,6-DİMETİLBENZİMİDAZOLYUM TUZLARI (2D-E)..	84
5.3	1-(METİL)-3-(CH ₂ AR)İMİDAZOLYUM KLORÜR TUZLARI (3A-C)	88
5.4	KLORO[1-(2-METOKSİETİL)-3-(CH ₂ AR)BENZİMİDAZOLİDEN]GÜMÜŞ(I) KOMPLEKSLERİ (4A-C)	92
5.5	KLORO[1-(2-MORFOLİNOETİL)-3-(ALKİL)-5,6- DİMETİLBENZİMİDAZOLİDEN] GÜMÜŞ(I) KOMPLEKSLERİ (4D-E)	96
5.6	KLORO[1-(METİL)-3-(CH ₂ AR)İMİDAZOL-2-İLİDEN]GÜMÜŞ(I) KOMPLEKSLERİ (5A-C)	99
5.7	KATALİTİK AKTİVİTE ÇALIŞMALARI	103
5.7.1	Optimum Şartların Belirlenmesi	103
5.7.2	Katalitik Deneyler	104
5.7.3.	Katalitik Mekanizma	106
6.	SONUÇ VE TARTIŞMA	107
7.	KAYNAKLAR	111
8.	EKLER	133
	EK A YAYIN-1	133
	EK B YAYIN-2	140
9.	ÖZGEÇMİŞ	146

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1: İmidazol, benzimidazol ve numerik şeması.....	2
Şekil 1.2: Histidin ve pürin molekülleri	2
Şekil 1.3: B12 vitamin yapısı	3
Şekil 1. 4: Heteroatom içeren bazı önemli bileşikler	3
Şekil 1. 5: Benzimidazollerin tautomerik dengeleri.....	4
Şekil 1. 6: İmidazolün indirgenmiş formları	4
Şekil 1. 7: Benzimidazolün izomerleri.....	5
Şekil 1. 8: Benzimidazolün bazik özelliği	5
Şekil.2. 1: Karbenlerin elektronik konfigürasyonları.....	6
Şekil.2. 2: İndüktif etki	7
Şekil.2. 3: Yapı üzerinde mezomerik etki.....	8
Şekil.2. 4: Sterik etki.....	8
Şekil.2. 5: Bir metal-karben kompleksinin genel gösterimi.....	8
Şekil.2. 6: a. Fischer tip karben, b.schrock tip karben	9
Şekil.2. 7: Fischer karben komplekslerinin nükleofille tepkimesi.....	9
Şekil.2. 8: Schrock karben komplekslerinin elektrofille tepkimesi	10
Şekil.2. 9: Nükleofilik ve elektrofilik karben komplekslerindeki orbital etkileşimi	11
Şekil.2. 10: Karben komplekslerinin reaktivitesinde, metal ve karben arasındaki elektronik etkileşimin fonksiyonel olarak gösterimi	12
Şekil.2. 11: Bir Fischer, Schrock ve N-Heterosiklik karbenin orbital diyagramları	13
Şekil.2. 12: NHCs' in yapısal çeşitliliği	16
Şekil.2. 13: Literatürdeki bazı NHC türleri.....	16
Şekil.2. 14: Ticari olarak ilk NHC eldesi.....	17
Şekil.2. 15: : Sık kullanılan N-sübstitüye azolyum tuzları	17
Şekil.2. 16: İmidazolyum tuzları ve imidazol-2-ilidenlerin sentezi.....	18
Şekil.2. 17: Simetrik olmayan imidazolidinyum tuz sentezi-1	19
Şekil.2. 18: Simetrik olmayan imidazolidinyum tuz sentezi-2	19
Şekil.2. 19: İmidazolyum tuzlarının sentez yolları	20
Şekil.2. 20: C4-C5 pozisyonundan sübstitüveli imidazolinyum tuzlarının genel sentez yöntemleri	21
Şekil.2. 21: Kiral 1,2-diaminler ve imidazolidin türevlerinin hazırlanışı	21
Şekil.2. 22: Yaygın bazı iyonik sıvı katyonları ve anyonları	22
Şekil.2. 23: Bir siklofan türü olan para-siklofan örneği.....	23
Şekil.2. 24: Azolyum tuzlarının deprotonasyonu.....	24
Şekil.2. 25: Metal-NHC komplekslerinin temel sentez yöntemleri	25
Şekil.2. 26: Serbest karbenden Ti-NHC kompleksi sentezi.....	26
Şekil.2. 27: Serbest karbenden Pd, Pt ve Au kompleksi sentezi	26
Şekil.2. 28: Deprotonasyon yoluyla NHC-Pd(II) komplekslerinin sentezi.....	27
Şekil.2. 29: 1,3-bis azolyum tuzlarından Ag(I)-NHC kompleksinin hazırlanması28	
Şekil.2. 30: Azolyum tuzunun deprotonasyonu ile Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi	29
Şekil.2. 31: Karben transfer ajanı ile Pd-NHC sentezi.....	30
Şekil.2. 32: Karben transfer ajanı ile Pt-NHC sentezi	30

Şekil.2. 33: İn situ yöntemi ile transmetalasyon	30
Şekil.2. 34: İlk elektronca zengin olefin sentezi	31
Şekil.2. 35: Elektronca zengin olefinden ilk metal-NHC sentezi	31
Şekil.2. 36: Eliminasyon tepkimeleri	32
Şekil.2. 37: M-NHC sentezinde α -eliminasyonu	32
Şekil.2. 38: C-C bağ oluşum tepkimeleri	34
Şekil.2. 39: C-C bağ oluşum tepkimesinin genel katalitik çevrim.....	35
Şekil.2. 40: Suzuki-Miyaura genel eşleşme tepkimesi.....	35
Şekil.2. 41: Suda Suzuki-Miyaura tepkimesi.....	36
Şekil.2. 42: İn situ yöntemiyle Suzuki-Miyaura tepkimesi.....	36
Şekil.2. 43: Hiyama tepkimesi a) genel b) Tanga ve grubu	37
Şekil.2. 44: a) Kumada-Tamao-Corriu tepkimesi b) Kumada ile ilk katalitik C-F aktivasyonu	38
Şekil.2. 45: Stille tepkimesi	38
Şekil.2. 46: Uygun elektrofil ve kalay bileşikleri	38
Şekil.2. 47: Negishi tepkimesi	39
Şekil.2. 48: a) Sonagashira genel tepkimesi ve literatürden örnekler (b-d).....	40
Şekil.2. 49: Aril halojenürün Heck eşleşme tepkimesi	41
Şekil.2. 50: Pd-NHC katalizörü ile Heck eşleşme tepkimesi.....	41
Şekil.2. 51: Transfer-hidrojenasyon tepkimesi	42
Şekil.2. 52: Bazı bileşiklerin hidrosilasyonu.....	43
Şekil.2. 53: Fe-NHC katalizörü ile hidrosilasyon	43
Şekil.2. 54: Furan sentezi	44
Şekil.2. 55: Ru-NHC ile furan sentezi örneği	44
Şekil.2. 56: Olefin metatezi: RCM (halka kapatma metatezi), ROMP (halka açılma metatezi), ADMET (asiklik dien metatezi, CM (çapraz metatez)	45
Şekil.2. 57: Olefin Metatezinde bazı Ru-NHC kompleksleri	45
Şekil.2. 58: Hartwig aminasyon tepkimesi	46
Şekil.2. 59: Aril bromürün Pd-katalizli aminasyonu	46
Şekil.2. 60: Klorbenzen türevlerinin Pd-NHC ile arilasyonu	47
Şekil.2. 61: M-NHC katalizörü ile olefin siklopropanasyonu.....	47
Şekil.2. 62: 2-fenil piridin'in C-H aktivasyonu yoluyla arilasyon tepkimesi	48
Şekil.2. 63: Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezlenme yolları.....	49
Şekil.2. 64: Karben-transfer aracı ile CNC ligandı içeren Au(I), Pd(II), Cu(I) komplekslerinin sentezi	50
Şekil.2. 65: Şelat yapılı Pd-HNC komplekslerinin sentezi	50
Şekil.2. 66: Ag-NHC transfer aracı İle Ni(II)-NHC sentezi	51
Şekil.2. 67: Bimetalik bir Cu(I)-NHC kompleksinin sentezi.....	51
Şekil.2. 68: Transfer ajanı çift çekirdekli Ag(I)-NHC ile Au(I), Cu(I), Ru(II) ve Ir(III)-NHC sentezi	52
Şekil.2. 69: Ag-NHC katalizörü eşliğinde polimerleşme tepkimesi.....	53
Şekil.2. 70: Ag(I)-NHC katalizli üç bileşenli eşleşme tepkimesi	53
Şekil.2. 71: Ag(I)-NHC katalizörü ile suda nitrillerin amidlere dönüşümü.....	54
Şekil.2. 72: Ag(I)-NHC katalizli alkinlerin hidroborasyonu	54
Şekil.2. 73: Ag(I)-NHC katalizörlüğünde siklokatılma kenetlenmesi	55
Şekil.2. 74: Ag(I)-NHC katalizörü ile Schiff bazlarının siyanosilillenmesi	55
Şekil.2. 75: Akciğer enfeksiyonunda antimikrobiyak aktivite sergileyen Ag(I)- NHC kompleksi sentezi	56
Şekil.2. 76: Bioaktif Ag(I)-NHC kompleksi	56
Şekil.2. 77: Meta-ksilil halkalı yapıdaki Ag(I)-NHC kompleksi.....	57

Şekil.2. 78: Luminesans özellikli a) pikolil ve pirimidil sübstitüentli b) kinolin köprülü Ag(I)-NHC kompleksleri	57
Şekil 4. 1: 1,3-disübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi.....	60
Şekil 4. 2: 1-metil-3-(alkil)imidazolyum tuzlarının sentezi.....	61
Şekil 4. 3: Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi.....	69
Şekil 4. 4: Propargilamin türevlerinin sentezi.....	76
Şekil 5. 1: Ag(I)-NHC kompleksleri ve katalitik uygulaması.....	78
Şekil 5. 2: NHC öncülü; 1-(2-metoksietil)-3-(alkil)benzimidazolyum klorür tuzlarının sentezi	79
Şekil 5. 3: 1a bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumu	80
Şekil 5. 4: 2a bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	81
Şekil 5. 5: 2b bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	82
Şekil 5. 6: 2c bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	83
Şekil 5. 7: NHC öncülü; 1-(2-morfolinoetil)-3-(alkil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarının sentezi	84
Şekil 5. 8: 1d bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	85
Şekil 5. 9: 2d bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	86
Şekil 5. 10: 2e bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	87
Şekil 5. 11: NHC öncülü; 1-(metil)-3-(CH ₂ Ar)imidazolyum klorür tuzlarının sentezi	88
Şekil 5. 12: 3a bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	89
Şekil 5. 13: 3b bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	90
Şekil 5. 14: 3c bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	91
Şekil 5. 15: Monomerik benzimidazol içerikli Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi	92
Şekil 5. 16: 4a bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	93
Şekil 5. 17: 4b bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	94
Şekil 5. 18: 4c bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	95
Şekil 5. 19: Monomerik 5,6-dimetilbenzimidazol içerikli Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi	96
Şekil 5. 20: 4d bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	97
Şekil 5. 21: 4e bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	98
Şekil 5. 22: Dimerik imidazol içerikli Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi	99
Şekil 5. 23: 5a bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	100
Şekil 5. 24: 5b bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	101
Şekil 5. 25: 5c bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	102
Şekil 5. 26: 5a-c katalizörleri ile A ₃ -eşleşme tepkimesi için önerilen mekanizma	106

TABLULAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 5. 1: 1a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.....	80
Tablo 5. 2: 2a bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri	81
Tablo 5. 3: 2b bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri	82
Tablo 5. 4: 2c bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri	83
Tablo 5. 5: 1d bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri	85
Tablo 5. 6: 2d bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri	86
Tablo 5. 7: 2e bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri	87
Tablo 5. 8: 3a bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri	89
Tablo 5. 9: 3b bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri	90
Tablo 5. 10: 3c bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri	91
Tablo 5. 11: 4a bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri	93
Tablo 5. 12: 4b bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri	94
Tablo 5. 13: 4c bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri	95
Tablo 5. 14: 4d bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri	97
Tablo 5. 15: 4e bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri	98
Tablo 5. 16: 5a bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri	100
Tablo 5. 17: 5b bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri	101
Tablo 5. 18: 5c bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri.....	102
Tablo 5. 19: Optimum katalitik koşulların belirlenmesindeki veriler.....	103
Tablo 5. 20: Üç bileşenli eşleşme tepkimesi ile propargilamin sentezia	104

KISALTMALAR

ACN	:	Asetonitril
Ad	:	Adamantil
Ar	:	Aril
¹³C-NMR	:	Karbon-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
CDCl₃	:	Dötorokloroform
COD	:	1,5-siklooktadien
DMSO-d₆	:	Dimetilsülfoksit-d ₆
DCM	:	Diklormetan
dba	:	Dibenziliden aseton
DIPP	:	2,6-diisopropilfenil
Et	:	Etil
EtOH	:	Etanol
Et₂O	:	Dietil eter
Ezo	:	Elektronca zengin olefin
IPr	:	1,3-bis (2,6-disopropilfenil)imidazol-2-iliden
In situ	:	Tüm bileşenlerin aynı ortamda olması
Kat.	:	Katalizör
LHX	:	Azol(in) yum tuzu
Me	:	Metil
Mes	:	2,4,6-trimetilfenil
MeOH	:	Metanol
NHC	:	N-Heterosiklik Karben
NHCs	:	N-Heterosiklik Karbenler
¹H-NMR	:	Proton-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
OMe	:	Metoksi
OTf	:	Trifilat anyonu
PEPPSI	:	Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation, Stabilization, Initiation
Ph	:	Fenil
PhMe	:	Toluen
Pin	:	Pinacolato

n-Pr	:	n-Propil
SCC	:	Silver Carbene Complex
TBAF	:	Tetrabütülamonyum florür
THF	:	Tetrahidrofuran

ÖNSÖZ

Bu tezdeki çalışma konusunun seçilmesinde, yürütülmesinde ve sonuçların değerlendirilmesinde bana yön veren, önerilerini ve desteklerini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Rafet KILINÇARSLAN'a;

Bugünlere gelmemde çok büyük emekleri bulunan, ilgilerini, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve hayatımın tüm aşamalarında olduğu gibi yüksek lisans çalışmalarım boyunca da yanımda olan değerli AİLEM'e;

Laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerini gördüğüm Doktora Öğrencisi Ahmet ERDEM, Dr. Öğr. Üyesi Sevil SÖYLEYİCİ ve Prof. Dr. Mehmet KARAKUŞ hocalarıma;

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde 2017FEBE042 nolu proje ile finansal destek sunan Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Dünyada Kimya sektörünün son dönemde büyük ekonomik başarılarla imza atmasının temelinde katalitik tepkime yoluyla ürün sentezlemede kullanılan “katalizörlerin” büyük önemi vardır. Bundan dolayı tüm dünyada “yeşil kimya” devrimi yeni tip katalizörler ve prosesler’le gerçekleşecektir. Çevre dostu prosesler’de asıl hedef; (i) stokiyometrik substratlardan ziyade katalizör eşliğinde tepkimeler, (ii) katalizörün etkililiğini ve seçimliliğini arttırmak, (iii) ürünlerin katalizörden kolay ayrılmasını sağlamaktır.

Son yıllarda dünya genelinde tüm canlıları etkileyen küresel ısınma ve bunun yanında artan çevre kirliliği sorunu nedeniyle toplumsal çevre bilincinin artması ve hammadde kaynaklarının sınırlı oluşu, endüstri sektöründe kimya sanayisindeki özellikle üretim modüllerin’de yeni ve temiz teknolojilerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Klasik organik sentezler yerine, daha ekonomik, daha çevreci olan yeni nesil organik sentezler katalizörsüz düşünülemez. Çünkü etkin ve selektif bir katalizör;

- ✓ Hammadde kaynaklarını,
- ✓ Toksik reaktifleri
- ✓ Yan ürünleri minimumda tutarak

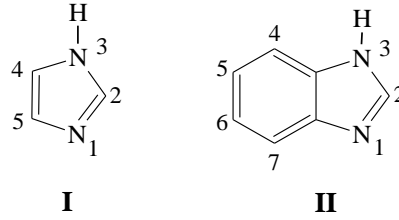
proses masraflarını azaltarak, yeşil kimya teknolojisine büyük katkı sağlar. Saf kimyasalların üretilmesinde daha iyi seçicilik, yüksek atom ekonomisi ile daha temiz işlemler, daha yumuşak koşul daha düşük enerji tüketimi ve çevre dostu kavramları son dönemde endüstriyel uygulamalarda katalizörlerin önemini açıkça ortaya koymaktadır.

Çeşitli fonksiyonel gruplar içeren nitelikli organik maddelere olan ihtiyacı karşılamada, etkili ve seçici yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Geçiş metali (GM) katalizörlüğünde yürüyen asimetrik sentez, karbon-karbon (C-C), C-heteroatom, C-H bağ oluşum tepkimeleri bu amaca yönelik en önemli yöntemlerdir. *N*-heterosiklik karben ligantları (NHCs), ucuz yöntemler kullanılarak elde edilebildiğinden bunlardan sentezlenen kompleksler’in potansiyel katalizör olacağı

düşünülebilir. Kolay sentezlenebilir olması, çok yönlü katalizör tasarımının yapılabilmesi ve kararlılıklarının yüksek oluşu bu tür bileşikler önemli kılmaktadır.

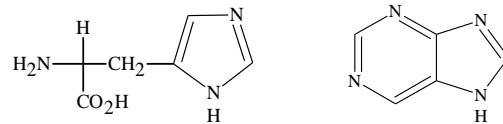
1.1 İmidazol ve Benzimidazol

Önemli birçok biyolojik ve farmakolojik molekül, yapısında imidazol ve benzimidazol içerir. Yapısında iki azot atomu bulunan beş halkalı aromatik maddelere imidazol (**I**), imidazolün 4,5 konumunda benzen yapısının birleşmesiyle oluşan yapılara ise benzimidazol (**II**) denir (Şekil 1.1).

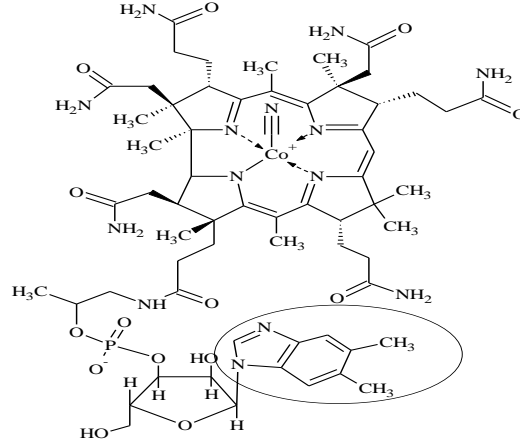


Şekil 1. 1: İmidazol, benzimidazol ve numerik şeması

Pürin ve histidin gibi doğal bileşiklerin imidazol iskeleti içerdikleri bilinmektedir (Şekil 1.2). Yine B₁₂ vitamininin yapısında 5,6-dimetil-1-(α -D-ribofuranosil)benzimidazol iskeleti içermektedir (Şekil 1.3). Histidin yapısı birçok protein ve enzimde bulunmaktadır. Bunun yanında hemoglobin molekülünün bağlama kapasitesinin ortaya çıkmasında, temel yapıda hayati bir merkez olarak görev yapar (Mathews ve diğ. 2000).

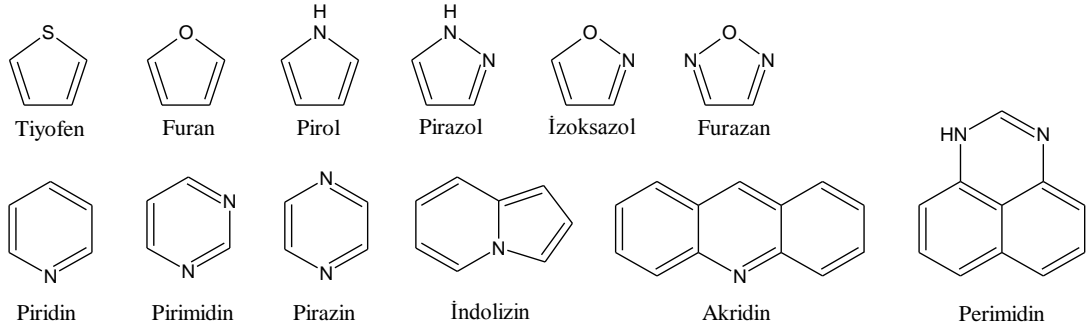


Şekil 1.2: Histidin ve pürin molekülleri



Şekil 1.3: B12 vitamin yapısı

Halka yapısında heteroatom (O, S, N, P, Si gibi) bulunduran moleküller heterosiklik bileşik olarak adlandırılır. Heterosiklik bileşikler üç ya da daha fazla sayıda halkalı yapı içerebilirler. Üç ve dört halkalı yapıya sahip heterosiklik bileşikler açılma gerginlik nedeniyle kararlılıkları biraz düşüktür. Beşli halka yapısına sahip heterosiklik bileşiklerde bir ile üç arasında değişen sayıda heteroatom içeren bileşikler vardır. Şekil 1.4 'de bazı örnekleri görülmektedir.



Şekil 1. 4: Heteroatom içeren bazı önemli bileşikler

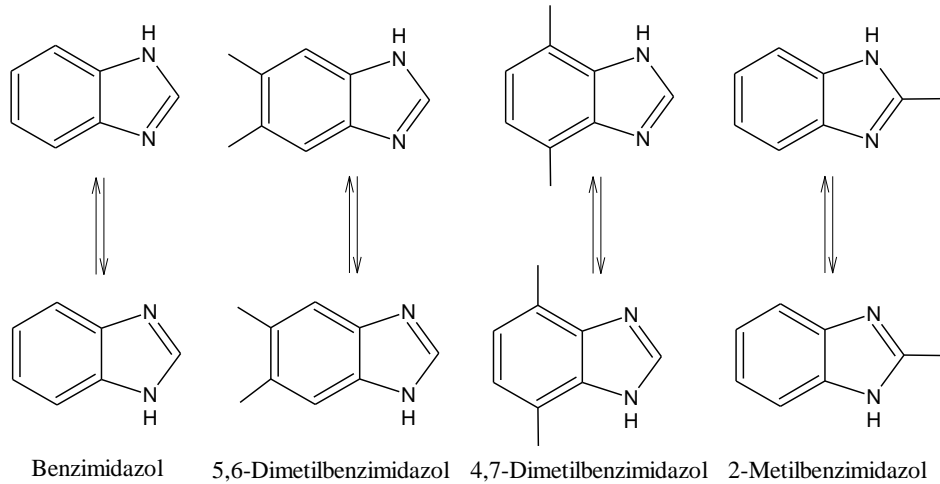
Beşli halkada bir tane heteroatom içeren pirol, furan ve tiyofen kararlı aromatik bileşiklerdir. Beşli halkada birden çok sayıda heteroatom bulunabilir ki bunlardan biri azottur. Heteroatom türü olarak azot içeren halkalı yapılar (pirolidin, morfolin gibi) baziksel özellikleri nedeniyle sanayide korozyon engelleyici, antioksidan gibi birçok alanda kullanılırlar.

Benzimidazoller (*N*-Heterosiklik bileşik) çoğunlukla kristal formunda, erime ve kaynama noktası yüksek katı bileşikler olup polar çözücülerde çözünürler. İmidazoller ile birçok açıdan benzerlikleri vardır. Bunlar şu şekilde özetlenebilir; iki yapıda asidik ve bazik özelliklere sahiptirler. Benzimidazol yapısındaki –NH grubu yüksek asidik

karaktere sahiptir. Bir çok benzimidazol sulu asit ve baz çözeltilerinde çözünürler. Suda ise imidazoller daha iyi çözünürler.

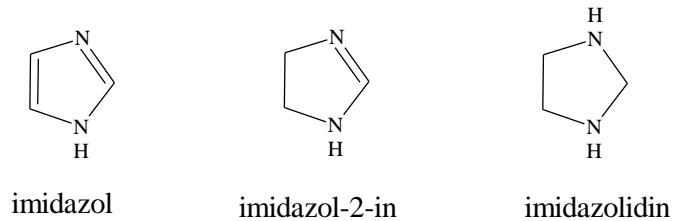
Benzimidazol ve bu iskelete sahip birçok türevleri bazı önemli aktivitelere sahiptir. Bakterilerin ve mayaların gelişimlerini engellemek, antimikrobiyal, antineoplastik, antifungal, antihistaminik, antialerjik, antelmintik, vazodilatör, hipertensif, antinematodal, lokal analjezik, spazmolitik ve antipiretik aktivite sergilerler (Çetinkaya ve diğ. 1996; Durmaz ve diğ. 1998; Hazelton ve diğ. 1995; Küçükbay ve diğ. 1997, 2001). Benzimidazol içerikli bileşiklerin birçok farklı özellik sergilemelerinden dolayı sentezleri sıklıkla yapılan ve incelenen heterosiklik bileşikler arasındadır (Akkoç 2012; Çelik 2006; Hoffmann 1953; Katritzky 1963; Mete 1987).

Benzimidazoller serbest bir imino hidrojeni bulundurdukları için tautomerik dengede bulunurlar. Bu yüzden erime ve kaynama noktaları düşmesine neden olur. Tautomerik denge Şekil 1.5.'de verilmiştir (Akkoç, 2012).



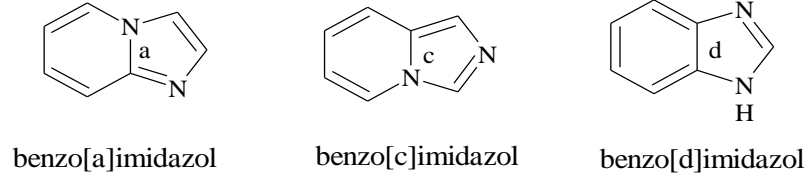
Şekil 1. 5: Benzimidazollerin tautomerik dengeleri

İmidazole ait (1,3-diazol) dihidro ve tetrahidro türevleri imidazol-2-in ve imidazolidin olarak adlandırılmaktadır (Şekil 1.6).



Şekil 1. 6: İmidazolün indirgenmiş formları

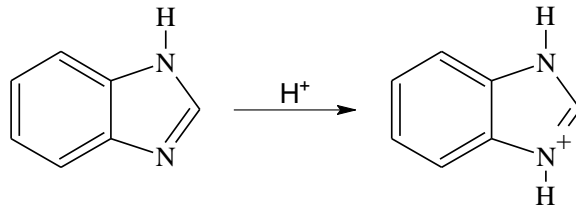
Benzimidazol moleküllerinin üç izomeri bilinir (Şekil 1.7). Benzo[d]imidazol veya kısaca benzimidazol olarak adlandırılan izomer önemlilerinden biridir. Çünkü, farmakolojik öneme sahip yeni bileşiklerin sentezi üzerine yapılan yoğun araştırmalarda, benzo[d]imidazolun kimyasına yönelik araştırmalar artmıştır (KUTLU, 1976).



Şekil 1. 7: Benzimidazolün izomerleri

1.1.1 Benzimidazolün asidik ve bazik karakterleri

Benzimidazolün psödoasidik özellikleri bir metal ile tuz formuna getirildiklerinde ortaya çıkar. Benzen yapısındaki süstitüye gruplar bu özelliğe etki eden önemli bir parametredir. Bununla birlikte, benzimidazol yapısı asit ile tuz formu verebilecek kadar bazik karakterde bir bileşiktir. Bu bazik karakteri çift bağlı azot atomu üzerindeki elektron çiftinden kaynaklanır (Şekil 1.8). İmidazol ($pK_a = 7.0$), benzimidazole ($pK_a = 5.5$) göre daha kuvvetli bazik özellik gösterir. Benzimidazolün daha zayıf baz olması, imidazol ve benzen yapıları arasındaki konjugasyon nedeniyledir.



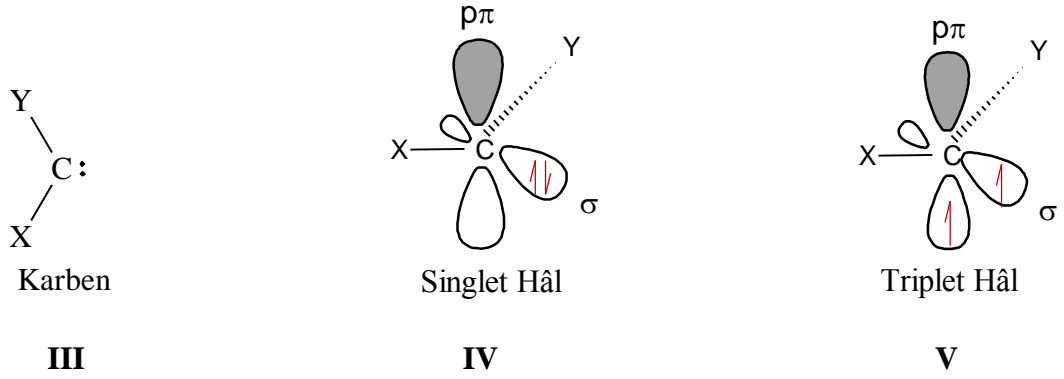
Şekil 1. 8: Benzimidazolün bazik özelliği

Halkadaki konjugasyon benzimidazol yapısına kararlılık kazandırdığından, imidazolunla karşılaştırıldığında bazik karakterin daha düşük olmasına neden olmaktadır. Halka yapısında elektron akseptör gruplar bazikliği azaltırken, elektron donör gruplar bazik gücü artırır.

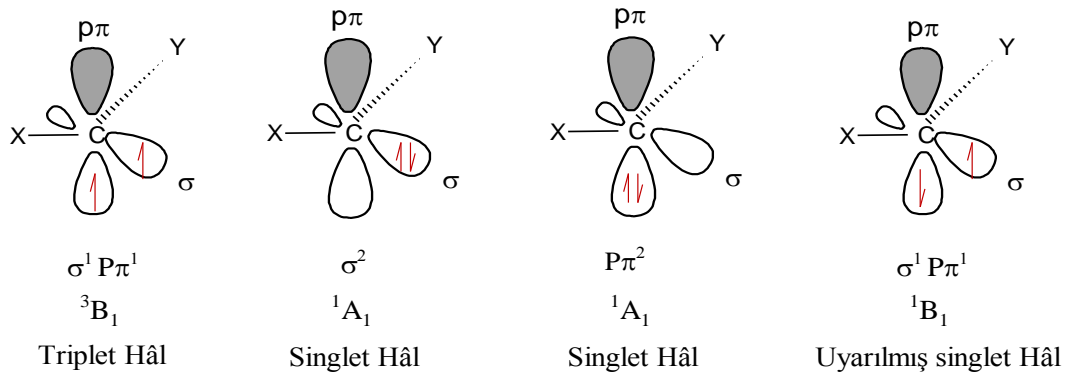
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Karben Kimyası

Karben (**III**), karbon atomunun sadece iki bağ yaptığı değerlik kabuğunda altı elektron bulunduran, nötral bileşikleridir. Bir karbon atomunda bir çift eşleşmemiş, bağ yapmamış elektron bulunur. Karbenlerin singlet ve triplet hal olmak üzere iki farklı elektronik yapısı mevcuttur. i) Singlet karben; Elektronlar aynı orbitalde antiparalel spinli, **IV**, (singlet hâl; karben lineer olmayan yapıya ve sp^2 hibriti yapmış karben karbonuna sahip), ii) Triplet karben; İki farklı orbitalde paralel spinli, **V**, (triplet hâl; karben lineer ve sp hibriti yapmış karben karbonuna sahip) olarak bulunur (Kirmse 1971; Bertrand 2005).

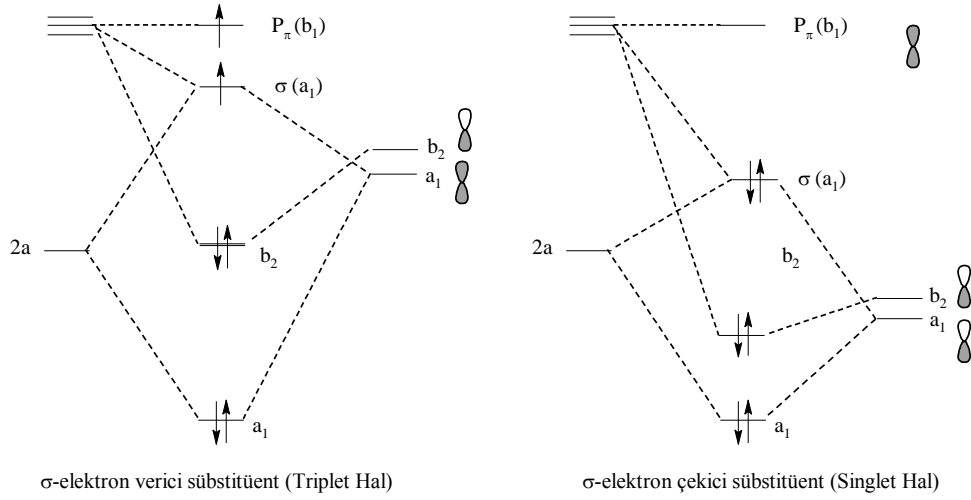


Karbenlerin reaktivitesi temel hal durumlarından etkilenir. Triplet karben türleri radikalik tepkimeler gibi aktif tepkimeye girerken, singlet karben türleri ise bağ yapmamış elektron çifti ile nükleofil gibi ya da yapısındaki boş orbitaller ile elektron yoğunluğunu alarak elektrofil olarak davranır. Triplet ve singlet karbenlerin temel ve uyarılmış durumdaki elektronik konfigürasyonları Şekil 2.1’de verilmiştir.



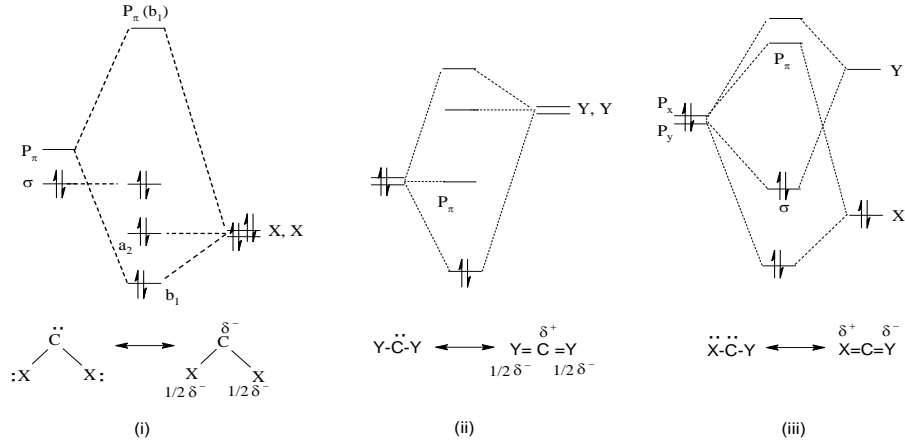
Şekil.2. 1: Karbenlerin eletronik konfigürasyonları

σ ve $P\pi$ orbital seviyeleri arasındaki enerji farkı karbenlerin temel hal türlerini gösterir. Bu fark 2 eV'dan yüksek olması durumunda singlet karben, 1.5 eV'dan düşük olması durumunda triplet karben temel hal türü oluşur (Gleiter ve Hoffmann 1968). Triplet karben diradikal tür olarak görünürken, singlet karben ise dolu ve boş orbital içerir. Bununla birlikte karbenler üzerinde elektronik ve sterik açıdan süstitüent'lerin etkisi önemli rol oynar. Temel hal ve kararlılıklar üzerinde etkilidirler. Bağlı olan süstitüent karbenin reaktivitesi üzerinde etkin rol oynar. Bunlar alkil ya da aril grubu ise triplet hal, N, O, S, P gibi atomlar olursa singlet hal oluşur.



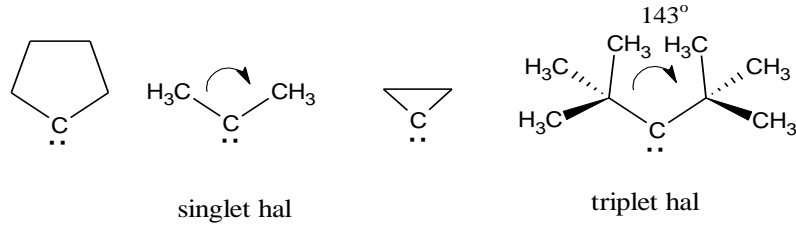
Şekil.2. 2: İndüktif etki

Karben karbonuna bağlı gruplar indüktif etki oluştururlar (Şekil 2.2). σ -elektron çekici gruplar σ bağı oluşturmeyen orbitalin kararlılığını arttırırken $P\pi$ orbitali değişmeden kalır. Bundan dolayı σ - $P\pi$ boşluğu genişler ve sonuçta singlet hali tercih edilir. Tam aksine σ -elektron verici gruplarda triplet hal tercih edilir (Bourissou 2000). Bunun yanında bir diğer elektronik etkide mezomerik etkidir. Birçok karbende bu etki indüktif etkiden daha önemlidir. Karbene bağlı gruplara göre karben temel hal yapısı üç gruba ayrılabilir. Bunlar; i) (X, X)-karbenler, açısız singlet karben; ii) (Y, Y)-karbenler, doğrusal triplet karben; iii) (X, Y)-karbenler, yarı-doğrusal singlet karben şeklindedir. π -elektron çekici gruplar (X): -COR, -CN, CF_3 , -BR₂, -SiR₃, -PR₃, vb.; π -elektron verici gruplar (Y) -F, -Cl, -Br, -I, -NR₂, -SR, -SR₃, vb. örnek olarak verilebilir. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi mezomerik etki karbon orbitalleri ile bağlı grupların p ya da π orbitallerini içerir (Akkoç 2012).



Şekil.2. 3: Yapı üzerinde mezomerik etki

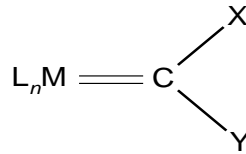
Sterik etki'de karbenin temel hali ve kararlılığı üzerinde etkilidir. Bu etkiye bağlı olarak açı 90° 'den yüksek ise triplet karben enerjisi singlet karbenden daha küçük olur. Karbene bağlı grupların sterik büyüklükleri triplet karbende bağ açısını arttırmaktadır (Gilbert ve diğ. 1985; Levya ve diğ. 1986; Richards ve diğ. 1995).



Şekil.2. 4: Sterik etki

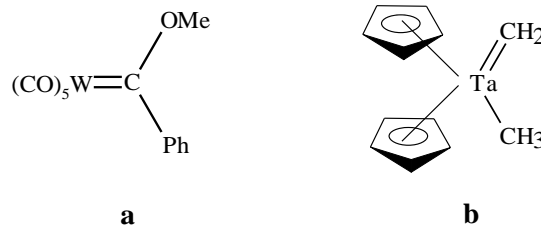
2.2 Fischer ve Schrock Karbenleri

Karben atomu, metal ve karbon arasında çift bağ niteliğinde bir bağ ile geçiş metaline direk bağlanabilir. Disübstitüveli karben ligantlarını yapısında bulunduran kompleks bileşiklerine *metal-karben kompleksleri* denir (Şekil 2.5).



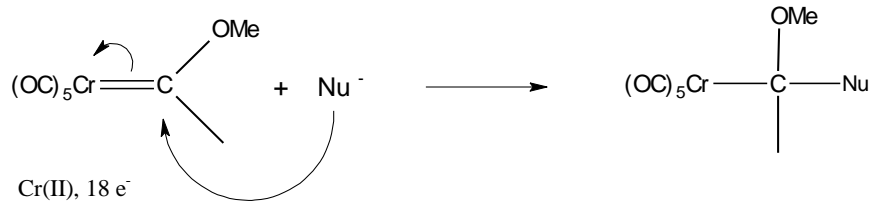
Şekil.2. 5: Bir metal-karben kompleksinin genel gösterimi

Burada L_n , karben dışındaki ligantları, M geçiş metalini, X ve/veya Y ise H, aril, alkil veya O, N, S, halojenür gibi heteroatomları gösterir. X ve Y'nin farklı olması karbenin tipini de değiştirmektedir. Fischer, yapısında karben ligandı içeren ilk kararlı metal kompleksini sentezlemiştir (Fischer ve Maasböl 1964) (Şekil 2.6a). Bu kompleks Fischer karbeni olarak adlandırılmış ve bu kompleksin tepkimedeki etkinliği, komplekslerin karakterizasyonu için aydınlatıcı olur. Bu karben karbonu, pozitif yüklüdür. Schrock ise bundan on yıl sonra, Schrock karbeni ya da alkiliden kompleksi adında yeni tip karben kompleksini izole etmiştir (Schrock 1974) (Şekil 2.6b).



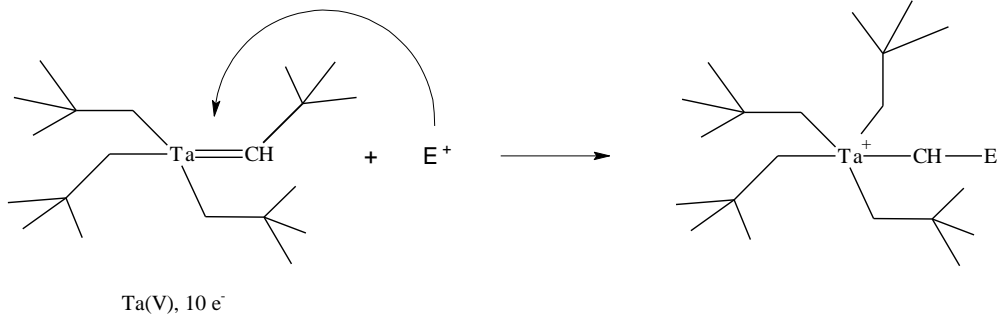
Şekil.2. 6: a. Fischer tip karben, b.schrock tip karben

IUPAC kurallarına göre metale çift bağlı karbon *alkiliden* olarak adlandırılır. Örneğin, CH_2 metiliden, $\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ grubu metoksifenilmetiliden olmalıdır. Karben komplekslerine, karben karbonundaki, **III**, süstitüentlere göre özel adlar verilmektedir. Şekil 2.5’de belirtilen X ve Y süstitüentlerinin türlerine göre “metal-karben kompleksleri” *Fischer- ve Schrock-karben kompleksleri* olarak ayrılmakta, X ve Y gruplarından bir veya ikisinin heteroatom (O, S, N vs.) ise oluşan kompleks Fischer-karben kompleksi olarak adlandırılır. Fischer türü karben kompleksleri heteroatomların elektronegativitelerinden dolayı elektrofilik karben kompleksleri olarak bilinir ve Şekil 2.7’de nükleofil ile tepkimesi gösterilmiştir (Hanks ve Jennings 1987; Hanks ve diğ. 1987).



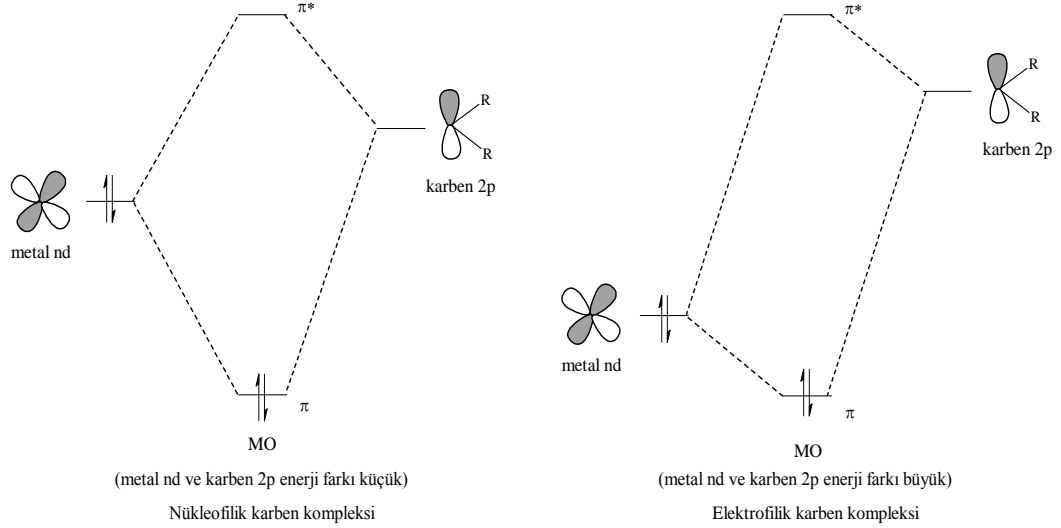
Şekil.2. 7: Fischer karben komplekslerinin nükleofille tepkimesi

Schrock türü karbenler, H ve R gruplarının varlığından dolayı nükleofilik karben türleri olarak bilinir ve Şekil 2.8’de elektrofil ile etkileşimi gösterilmiştir (Hanks ve Jennings 1987; Hanks ve diğ. 1987).



Şekil.2. 8: Schrock karben komplekslerinin elektrofile tepkimesi

Karben kompleksindeki HOMO ve LUMO’nun enerjisi kompleksin reaktivitesi açısından önemlidir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkını karbenin boş 2p orbitali ile L_nM grubundaki metalin d orbitali belirler. Metal ve karben arasında, güçlü p-etkileşiminin olduğu kompleksler yüksek enerjili π^* orbitaline sahiptir. Bu nedenle nükleofilik katılmalar için uygun substrat değildir. Metalin d ve karbonun 2p orbitalinin örtüştüğü komplekslerde elektronlar, metalden elektron eksikliği olan (daha elektronegatif) C_α ’ya transfer olacaktır. Kısmen negatif yükten dolayı C_α ’da elektron yoğunluğu artacak ve bu atoma elektrofilik saldırı kolaylaşacaktır. Diğer taraftan metal ve karben arasında zayıf π -etkileşiminin olduğu komplekslerde düşük enerjili π^* orbitali vardır. Buna ilaveten metalden C_α ’a elektron transferi daha azdır. Böylece karben daha pozitif yüklü olacaktır. Bundan dolayı metalin d orbitali ile karbenin 2p orbitali arasındaki zayıf orbital örtüşmesi ve yüksek enerji aralığına sahip karben kompleksleri nükleofillerle reaksiyona girme eğilimindedir (Şekil 2.9).



Şekil.2. 9: Nükleofilik ve elektrofilik karben komplekslerindeki orbital etkileşimi

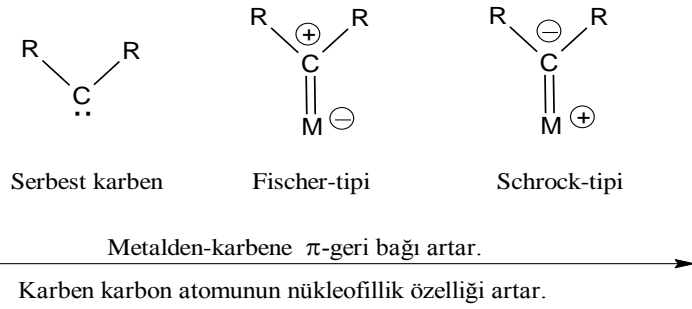
Schrock tipi karbenlerin nükleofililiği, metalden karbona aşırı elektron transferiyle güçlü M-C π bağı oluşumu ve nükleofillerin zor ulaşabileceği yüksek enerjili π^* orbitalinin bulunması sonucudur. Schrock türü karbenlerde metalde elektron eksikliği olmasına rağmen karbene geri bağlanma çok etkilidir. Çünkü elektronları paylaşacak diğer π -alıcılar yoktur. Oysa Fischer türü karben kompleksleri daha düşük enerjili d-orbitallerinin olduğu metalik L_nM grubuna sahiptir. Bu durum düşük enerjili π^* orbitaline daha kolay nükleofilik saldırıya ve daha zayıf M-C π bağı oluşumuna yol açar (Wang ve diğ. 1997; Green ve diğ. 1997). Karbenlerin moleküler orbital şekilleri onların geçiş metallerine karşı σ -verici ve π -alıcı olarak davranmalarını etkileyebilir. Elde edilen komplekslerin kimyasal özellikleri, karbenin bağlı olduğu metalin elektronik özelliklerine de bağlıdır. Özellikle karben komplekslerinin reaktivitesi metalin karbenden gelen σ -elektronlarını kabul etmesi ve karbenin boş p-orbitallerinin geri bağlanma kapasitesiyle ilgilidir.

Metal-karben etkileşimleri dört farklı şekilde olabilir (Dorwald 1999).

- i- İyi σ -alıcı, iyi π -geri verici: Güçlü metal-karben etkileşimi vardır. bu grup tipik Schrock karbenleri ile ilgilidir.
- ii- Zayıf σ -alıcı, iyi π -geri verici: Nükleofilik karben kompleksleri meydana gelir, karbon-metal etkileşimi daha zayıftır. Bu kompleksler karbonil olefinasyonu ve olefin metatezinde yer alırlar.

- iii- İyi σ -alıcı, zayıf π -geri verici: Metalik gruplar, elektrofilik veya karbokatyon gibi karben kompleksleri oluştururlar. Tipik örnekleri Fischer tipi karbenlerdir.
- iv- Zayıf σ -alıcı, zayıf π -geri verici: Metal-karben arasındaki etkileşim çok zayıftır. Serbest karbenlerdekine benzer olarak elektrofilik karben kompleksleri, siklopropanasyona ve ilid oluşum tepkimelerine uğrarlar.

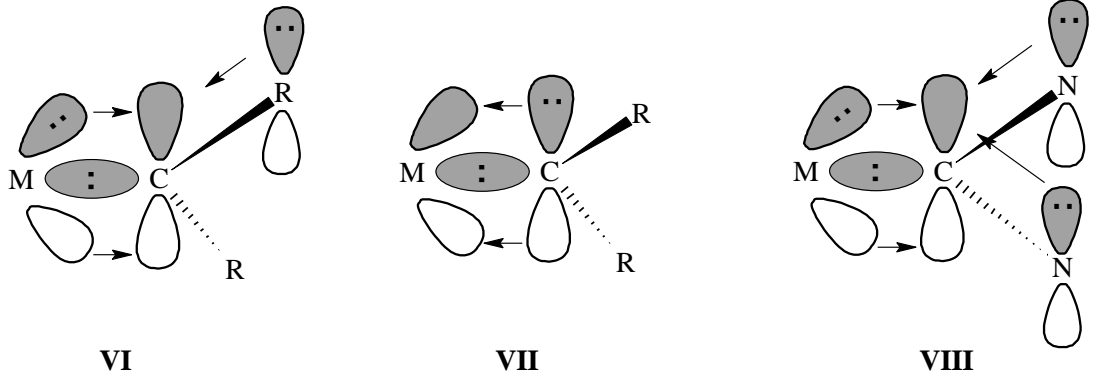
Bir karben kompleksinin reaktivitesi temel olarak süstitüentlerin, R, (Şekil 2.10) elektronik ve sterik özelliklerine ve metal atomunun karben atomunun boş p orbitaline elektron vermesine bağlı olduğu sonucu çıkarılabilir (Hanks ve Jennings 1987; Hanks ve diğ. 1987).



Şekil.2. 10: Karben komplekslerinin reaktivitesinde, metal ve karben arasındaki elektronik etkileşimin fonksiyonel olarak gösterimi

Şekil 2.9’da verilen moleküler orbital diagramlarında Fischer (**VI**) ve Schrock (**VII**) karbenleri tanımlanmıştır (Ku ve diğ. 1999). Fischer karbenler metale σ -bağı ile bağlanırken, elektron yoğunluğunu kabul eden bir boş p -orbitaline sahiptir. Fischer karbenler için en az bir süstitüye grup iyi bir π -donör olarak hareket eder. Fischer karbenindeki boş P -orbitali hem süstitüyent hem de metal gelen önemli π -katkısı ile dengelenir. Metalden karbenin boş p -orbitaline π -geri bağlanması kritiktir. Zayıf π -donör özeliğine sahip metallerin (yüksek oksidasyon basamağına sahip ilk geçiş metalleri) Fischer karben komplekslerinin kararsız oldukları görülmüştür. Diğer taraftan, son geçiş metalleri (düşük oksidasyon basamağına sahip) önemli derecede kararlı olma eğilimindedirler. Schrock karbenleri ise yüksek oksidasyon basamağına sahip ilk geçiş metalleri ile daha iyi bağ yaparlar. Metal d_{π} orbitalleri boşsa ve uygun enerjideki üst üste gelen orbitaller dolu p -orbitalinden metalin d -orbitaline daha iyi π -

elektron sunumu gerçekleştirilir. İtici etkiler genel olarak π -elektron vericiliği inhibe eder ve genel olarak metal-schrock karben bağının kararsızlaşmasına yol açar. Schrock karbenleri için iyi sübstitüentler alkil grupları gibi π -donör olmayan alkil gruplarıdır.

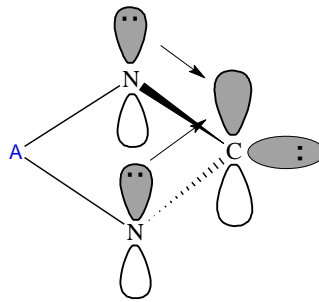


Şekil.2. 11: Bir Fischer, Schrock ve N-Heterosiklik karbenin orbital diyagramları

N-Heterosiklik karben (NHC) kompleksleride **VIII**'de tanımlanmıştır. NHC'nin kararlılığı komşu azot atomlarının p-orbitalerinden karbenin boş p-orbitaline π -donörlüğüne büyük oranda bağlıdır.

2.3 *N*-Heterosiklik Karben ve Tarihçesi

N-Heterosiklik karbenler (NHCs) siklik yapılar olup yaygın şekilde kullanılan imidazolyum, benzimidazolyum, pirimidinyum gibi tuzların deprotonasyonu yoluyla elde edilirler.



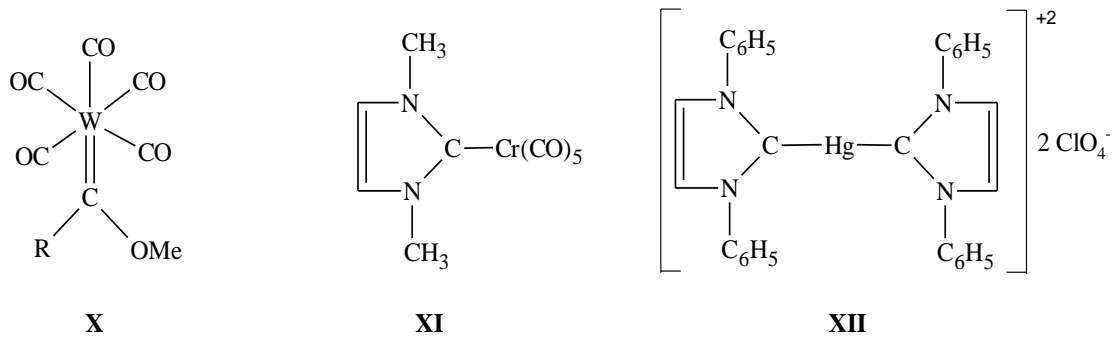
A: CH_2CH_2 , $\text{CH}=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{N}$, PNR_2 , Ph gibi

IX

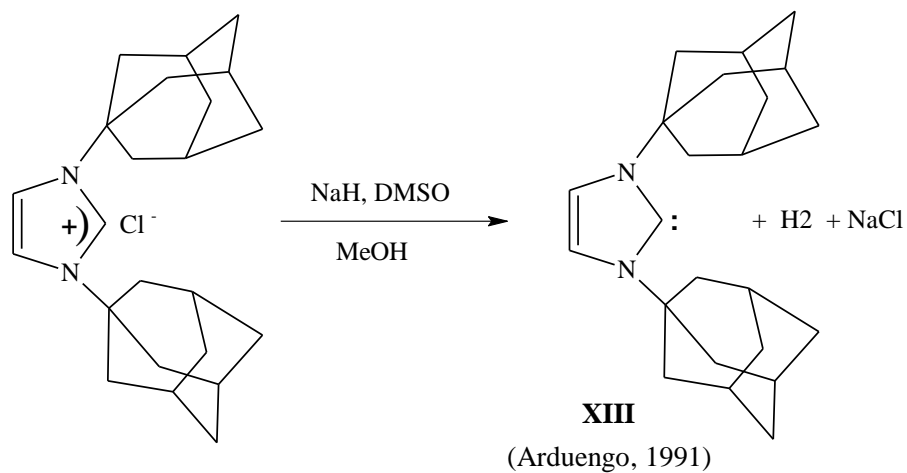
N-Heterosiklik karben alanında 1960'lı yıllarda Wanzlick tarafından ilk araştırmalar yapılmıştır (Wanzlick ve Schikora 1960; Wanzlick 1962). 1968 yılında

Öfele'nin araştırmaları (Arduengo ve diğ. 1991; Öfele 1968; Wanzlick ve Schnherr 1968) ve Arduengo arkadaşlarının 1991 yılında ilk kez bir serbest karbeni izole etmesiyle (**XIII**) *N*-heterosiklik karben ve onlardan sentezlenen metal kompleksleri özellikle katalitik aktivite sergilemelerinden dolayı geniş bir uygulama alanını bulmuştur (Bourissou 2000; Garrison 2005; Herrman ve diğ. 1998; Herrmann 2002; Kılınçarslan 2005).

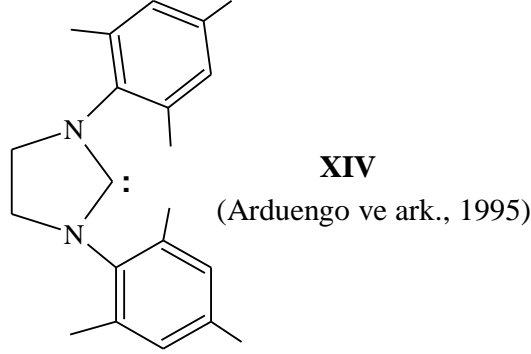
İlk karben kompleksi, **X**, 1964'te Fischer ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Fischer 1964). **X** kompleksinin sentezinden sonra Öfele ve Wanzlick tarafından ligant olarak *N*-heterosiklik karbenler kullanılarak **XI** ve **XII** bileşikleri sentezlenmiştir (Öfele 1968; Wanzlick ve Schnherr 1968). Bu bileşikler imidazolyum tuzlarından ve organik substratları içeren metallere elde edilmiştir.



Arduengo ve ekibi katalizör olarak düşük miktarda DMSO, THF içinde NaH ile bis(1-adamantil)imidazolyum klorür bileşiğinin deprotonasyonu ile kararlı kristal yapıda NHC' i sentezleyerek izole etmişlerdir. (Arduengo ve diğ. 1991).



Arduengo ve grubu bu sefer 1995’de literatürde ilk kez doymuş ve kararlı NHC’i (XIV) sentezlemişler ve sonraki yıllarda karben kararlılığı üzerine sterik ve elektronik etkiler üzerinde araştırmalar yapmışlardır (Arduengo ve diğ. 1995).

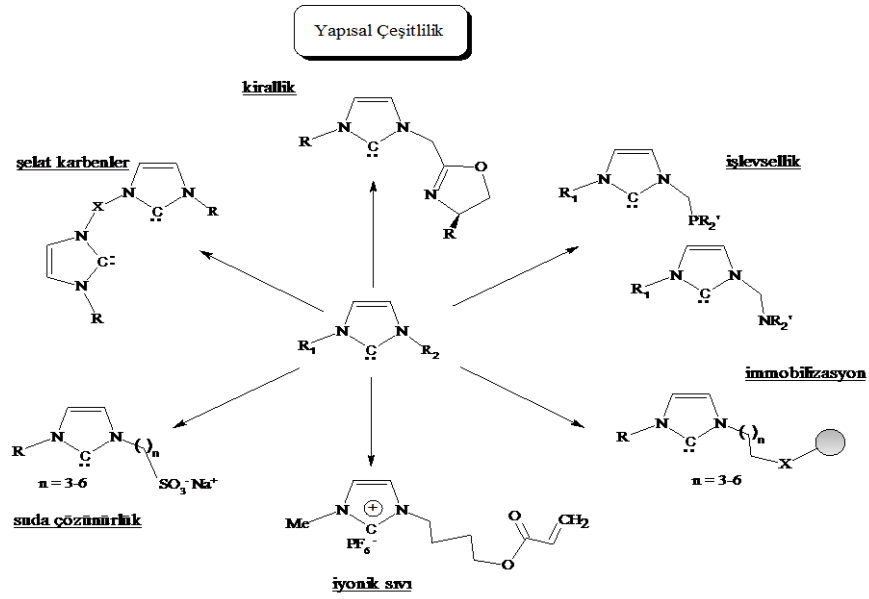


Son zamanlarda *N*-heterosiklik karbenler organokatalizör (Enders ve diğ. 2007; Clavier 2007) ve metal komplekslerini sentezlemede ligand öncülü (Clavier 2007; Perry ve Burgess 2003) olarak kullanılmaktadır.

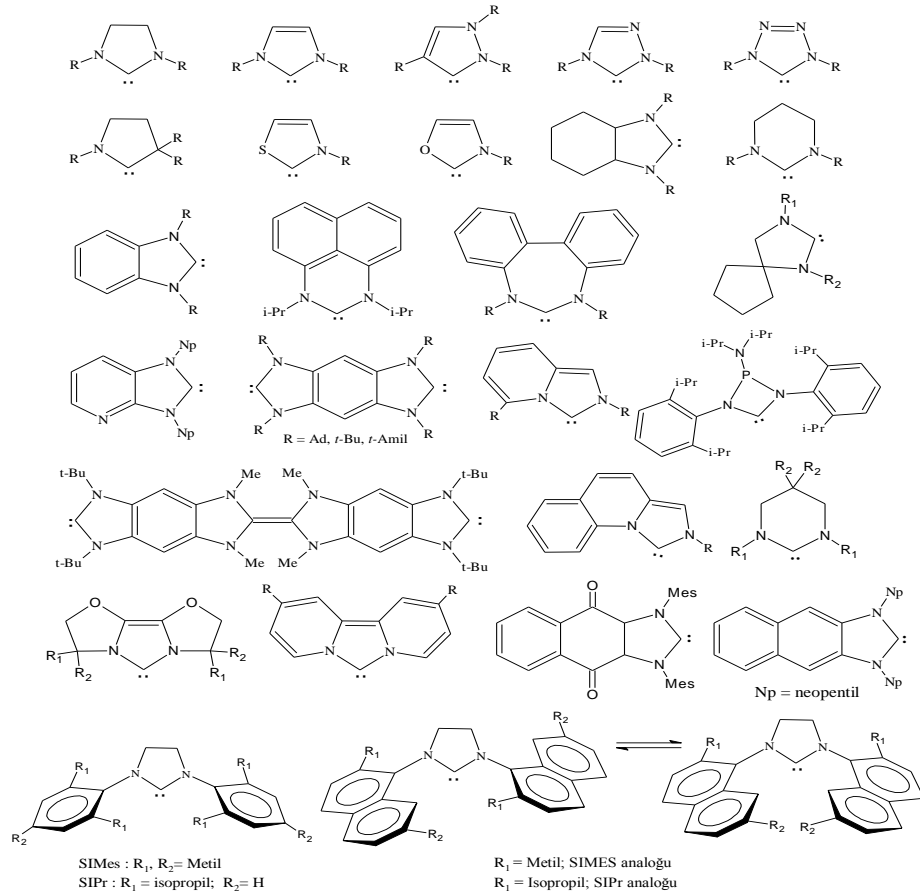
N-Heterosiklik karbenler iyi σ -verici fakat zayıf π -alıcı özelliklerinden dolayı fosfin ligandları ile aynı özelliği sergiler (Arduengo ve diğ. 1992). *N*-Heterosiklik karbenler, kolay sentezlenebilen, metallerin yükseltgenme basamaklarının düşük ya da yüksek olmasına göre onlarla uyumlu, kuvvetli M-Ligand bağı oluşturabilmeleri nedeniyle oluşturdukları komplekslerin oldukça kararlı olması onların bazı temel özelliklerindedir (Haque ve diğ. 2011).

Metal-NHC komplekslerinin homojen katalizde sıklıkla kullanılan fosfinlere alternatif olmaları, son yıllarda büyük ilgi çekmektedir. Çünkü katalitik şartlarda (yüksek sıcaklık) P-C bağı kopmakta ve P atomu havanın oksijeni ile kolayca oksitlenmektedir. Aksine, metal-NHC kompleksleri genellikle ısı, oksijen ve neme karşı çok kararludur ve tepkime ortamında ligandın aşırısına gerek yoktur (Huang ve diğ. 1999; Pu 1998).

Hem sert hem de yumuşak metallerle etkileşime girebilme ve bağlanabilme özelliği nedeniyle NHCs çok yönlü ligand olma kapasitesine sahiptir. NHCs farklı iskelet yapılarına sahip (imidazol, benzimidazol v.s.) yapıları ile geçiş metali kompleksleri sentezlenerek homojen katalizde sıklıkla çalışılan konulardan biri olmuştur (Şekil 2.12) (Akkoç 2009; Kılınçarslan 2005; Crudden ve Allen 2004, Hahn^d 2006; Hillier ve diğ. 2002; Herrmann ve Weskamp 2002).

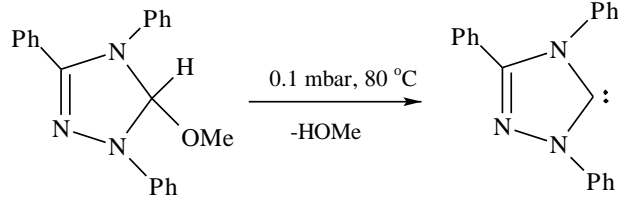


Literatürde sıklıkla rastlanılan NHC alt sınıfları Şekil 2.13'de gösterilmiştir.



Şekil.2. 13: Literatürdeki bazı NHC türleri

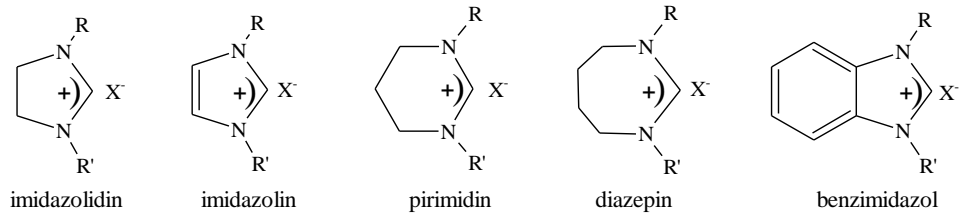
Enders ve arkadaşları vakum altında metanolün 80°C’de termal eliminasyonu yoluyla 5-metoksi-1,3,4-trifenil-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol bileşiğini kullanarak 1,2,4-triazol-5-iliden’i sentezlemişlerdir. Bu NHC türü ticari olarak piyasada bulunan ilk karben olarak literatüre geçmiştir (Enders ve diğ. 1995) (Şekil 2.14).



Şekil.2. 14: Ticari olarak ilk NHC eldesi

2.3.1 *N*-Heterosiklik Karben (NHC) Öncülleri ve Sentez Yöntemleri

Halkalı yapıda azot içeren moleküller *N*-heterosiklik olarak isimlendirilir. Genellikle *N*-heterosiklik karben komplekslerinin sentezi NHC karben öncülü olarak da isimlendirilen *N*-süstitüye azolyum tuzları ile başlar (Şekil 2.15). Bu tuzlar genellikle havanın nemine ve oksijenine karşı kararlıdır. Ayrıca düşük erime noktasına sahip *N*-heterosiklik azolyum tuzları iyonik sıvı olarak da kullanılır.



Şekil.2. 15: : Sık kullanılan *N*-süstitüye azolyum tuzları

Bu öncüller farklı yöntemle hazırlanır (Şekil 2.16). Heterosiklik bileşiklerin alkilasyonu ve halka kapatma temel başlıklar altında özetlenebilir.

i) İmidazol halkasında başlayan nükleofilik süstitüsyon: Toluende öncelikle KOH ile potasyum imidazol oluşturularak bununla eşdeğer oranda ilgili alkil halojenürün tepkimesinden 1-alkilimidazol oluşturulur. Daha sonra ortama eşdeğer miktarda aynı

veya farklı bir alkil halojenürün eklenmesiyle imidazolün 3-konumu kolaylıkla alkillenerek aynı zamanda imidazolyum tuzu oluşur (Hague ve Rasmussen 1994).

ii) Çok bileşenli reaksiyon: Uygun süstitüentli substratlarla tek basamakta azolyum tuzu sentezlenir. Örneğin; primer aminin asit varlığında glioksal ve formaldehit ile tepkimesinden 1,3-disüstitüye imidazolyum tuzu oluşur (Bilstein ve diğ. 1998; Herrmann ve diğ. 1995).

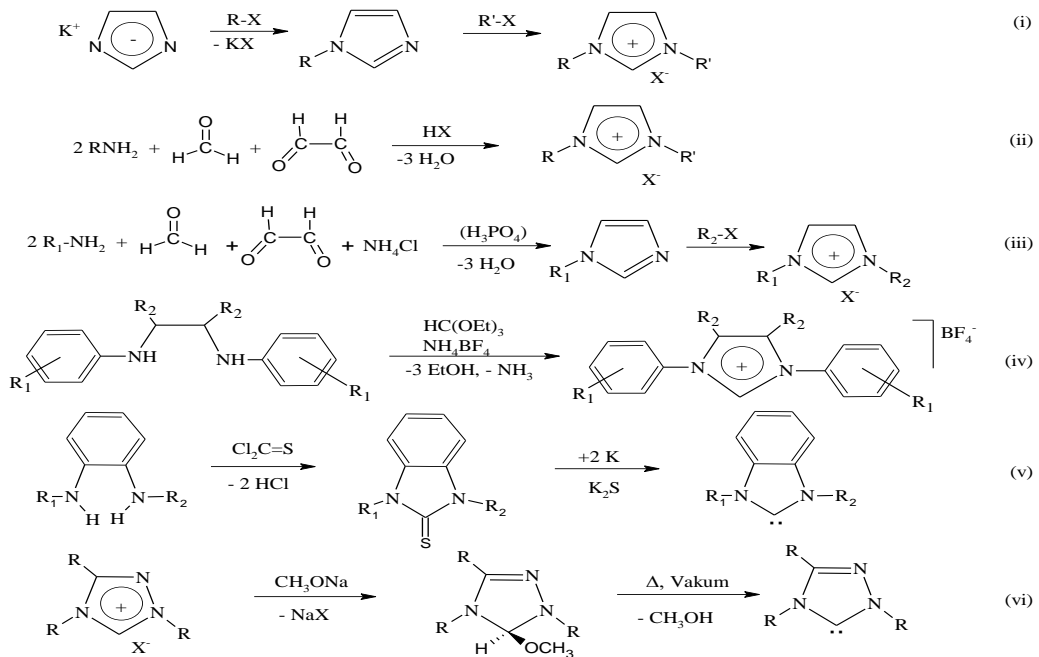
iii) Primer amin asidik ortamda glioksal, formaldehit ve amonyum klorür eşliğindeki tepkimesinden simetrik olmayan 1,3-disüstitüye imidazolyum tuzu oluşur (Gridnev ve Mihaltseva 1994).

iv) Arilik yapı bağı gruplar içeren imidazolyum tuzları 1,2-diaminlerin trietilorto format ile etkileştirilmesinden sentezlenebilir (Bilstein ve diğ. 1999).

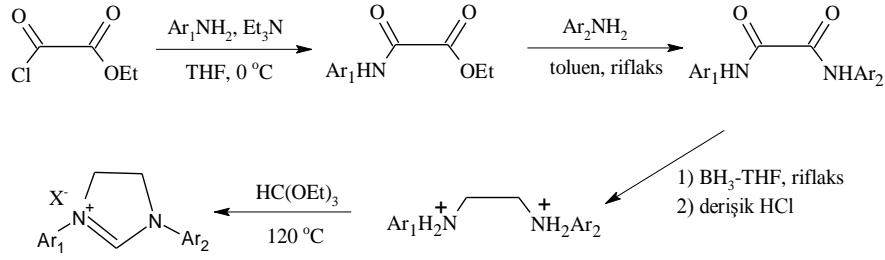
v) Siklik tiyoüre türevlerinin desülfürizasyonu, nispeten zor şartlarda gerçekleşir. Örneğin; benzimidazol-2-ilidenler karşılık gelen 2-tiyonlardan elde edilir (Hahn ve diğ. 2000).

vi) 1,3,4-trifenil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-iliden karşılık gelen metoksi türevinin vakum termolizi ile sentezi iyi verimle gerçekleşmiştir (Enders ve diğ. 1995).

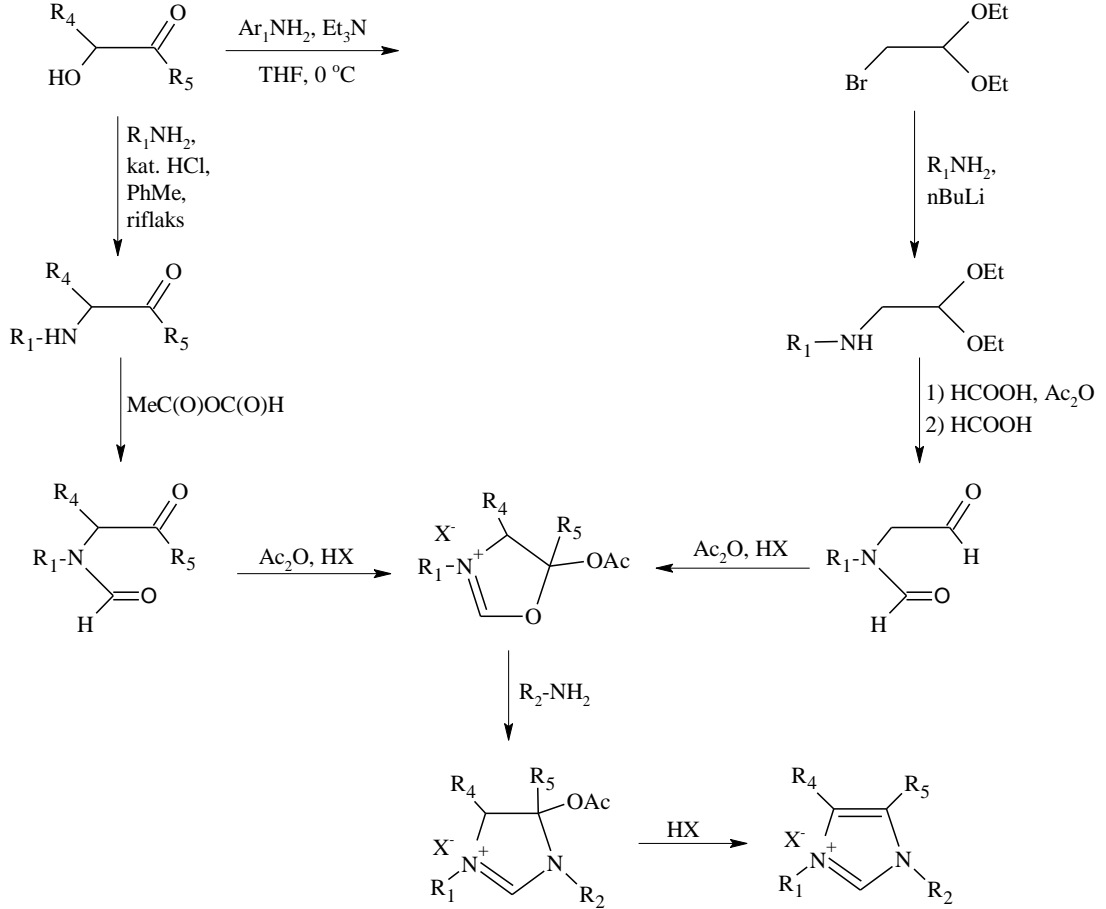
vii) İmidazolidinyum ve imidazolyum tuzlarının simetrik olmayan sentezleri (Şekil 2.17 ve 2.18) Furstner ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Furstner ve diğ. 2006).



Şekil.2. 16: İmidazolyum tuzları ve imidazol-2-ilidenlerin sentezi



Şekil.2. 17: Simetrik olmayan imidazolidinyum tuz sentezi-1

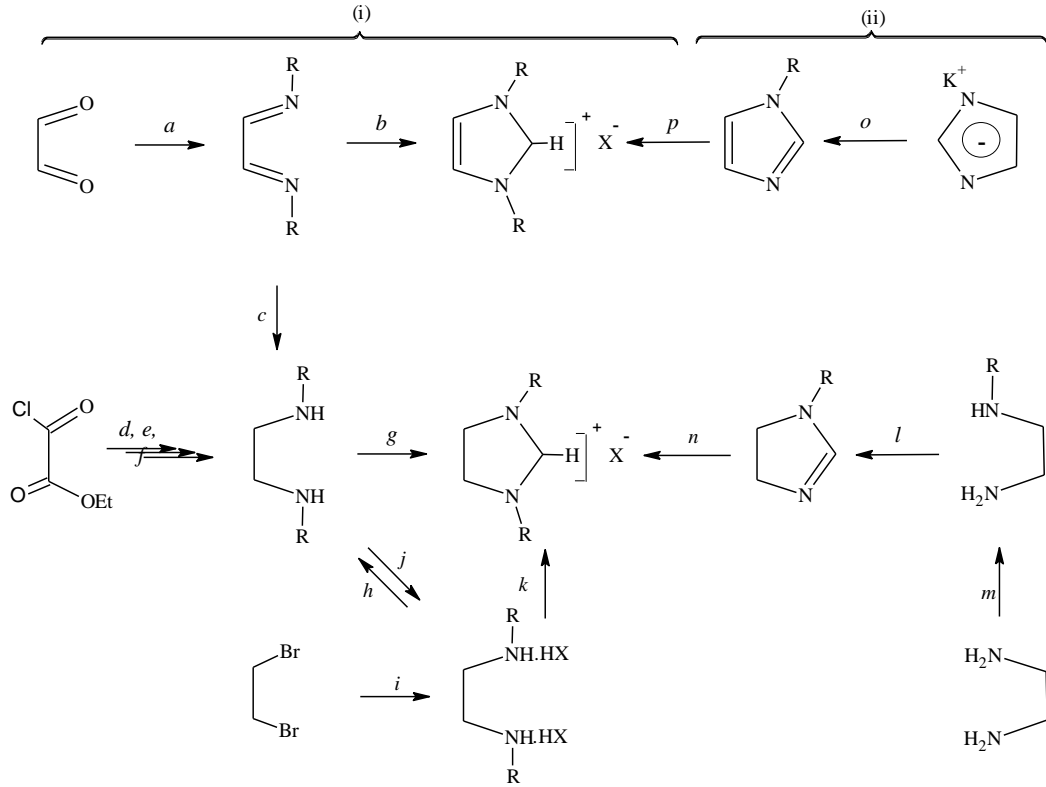


Şekil.2. 18: Simetrik olmayan imidazolidinyum tuz sentezi-2

Farklı amin türevlerinin olması, imidazolyum tuzlarının anyonlarını değiştirmek için amonyum tuzları veya farklı asitler kullanılarak imidazolyum tuzları çeşitliliğinin zenginleşmesini sağlar. Bir amonyum tuzu eşliğinde bir diammin (sekonder) türevi ile trietilortoformat (HC(OEt)_3) orto esterinin tepkimesi imidazolyum tuzunu oluşturur (Şekil 2.17-2.19) (Saba ve diğ. 1991). Metal-NHC komplekslerinin hazırlanması *N-N'*-disübstitüentli azolyum tuzlarının deprotonasyonu yoluyla (İmidazolyum, benzimidazolyum, pirimidinyum gibi) başlar. 4,5-konumlarında çift bağ içermeyen imidazolin-2-iliden yapısı için karben öncülü imidazolinyum tuzları genellikle 2 yolla

elde edilir (Şekil 2.19). (i) ilgili sübstitüent içeren gruplar ile heterosiklik bileşiklerin tepkimesi ile oluşan basamak; (ii) alkil imidazolün kuarternizasyonu.

Halkanın C₄-C₅ konumundan sübstitüyeli imidazolinyum tuzlarının sentezinde sıklıkla kullanılan sentez yöntemleri Şekil 2.20’de gösterilmiştir. Bunun için gerekli sekonder diamin türevleri, klasik kondenzasyon indirgeme tepkimesi veya palladyum metali katalizörlüğünde Buchwald-Hartwig aminasyon tepkimesini uygulayarak sentezlenebilir. Diğer tepkimede ise, ticari olarak uygun bir kiral diaminden yola çıkılarak halkada kiral moleköl grubu içeren imidazolinyum tuzlarının sentezi için kullanılabilir (Kılınçarslan 2005).

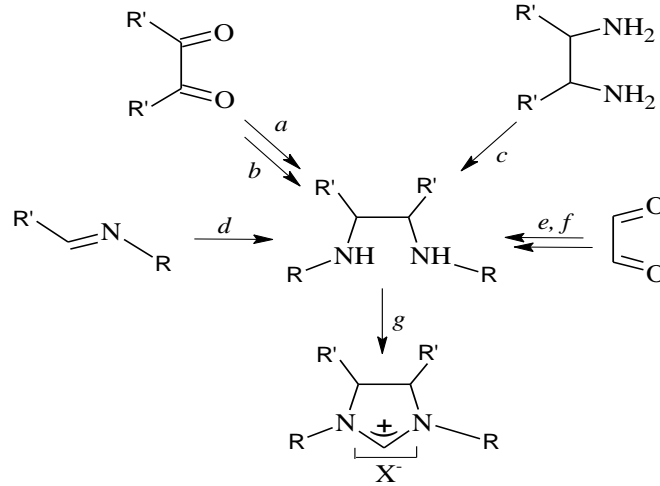


Reaktifler ve Koşullar: (a) 2R-NH₂; (b) (CH₂O)_n/HX; (c) NaBH₄; (d) RNH₂; (e) R'-NH₂ yada RNH₂; (f) LiAlH₄; (g) CH(OEt)₃/NH₄X; (h) HX; (i) R-NH₂/HX; (j) NH₃; (k) CH(OEt)₃; (l) Me₂NCH(OMe)₂; (m) Li/R-X; (n) R'-X yada R-X; (o) R-X; (p) R'-X yada R-X

Şekil.2. 19: İmidazolinyum tuzlarının sentez yolları

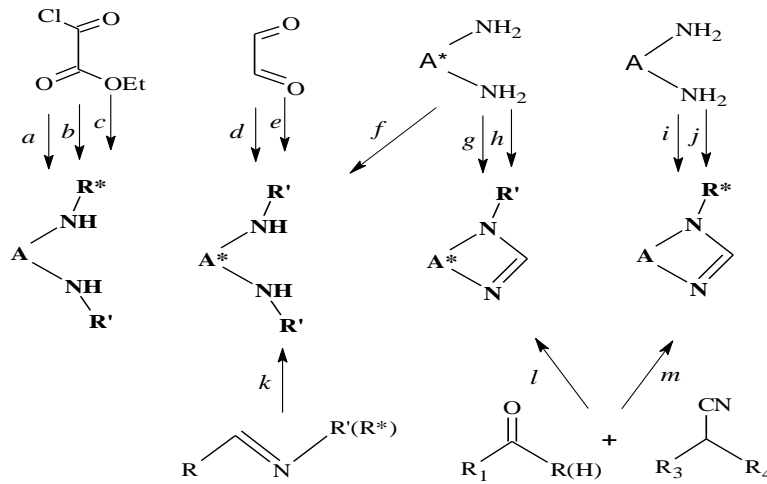
Pinakolik-eşleşme tepkimesi için tasarlanan farklı reaktifler içinde, TiCl₃ yada TiCl₄'ün indirgenmesi sonucu düşük değerlikteki titanyum türleri yaygın olarak kullanılır (Mcmurry 1983; Corey ve diğ. 1976; Mukaiyama ve diğ. 1973). 1,2-diaminler su molekölü içeren eterde alüminyum amalgam ile sübstitüye iminlerin

indirgen-eşleşmesiyle elde edilmiştir (Joshi ve Mehrotra 1980). Bununla birlikte, kiral 1,2-diaminler ve kiral imidazolidin türevlerini hazırlamada literatürde sık kullanılan yöntemler, kullanılan reaktif ve koşullar Şekil 2.21’de verilmiştir (Seo ve diğ. 2003; Bon ve diğ. 2005; Alexakis ve diğ. 2001; Doutwaite ve diğ. 2004; Özdemir^a 1995).



Reaktifler: (a) R'-NH₂; (b) Na[BH₃(CN)] (c) R'-X, Pd-cat; (d) SmI₂; Al/HgCl₂, H₂O; Zn, TMSCl; (e) R'-NH₂; (f) R'-MX; (g) CH(OEt)₃/NH₄X.

Şekil.2. 20: C4-C5 pozisyonundan süstitüyelı imidazolinyum tuzlarının genel sentez yöntemleri



Reaktifler ve Koşullar (a) R*-NH₂; (b) R'-NH₂; (c) LiAlH₄, THF, 65°C; (d) R'-NH₂, CH₂Cl₂ veya ROH, Na₂SO₄; (e) R-MgX; (f) 2 R-X, PhMe, 110°C; (g) R'-X, PhMe, 110°C; (h) Me₂NCH(OMe)₂; (i) R*-X, PhMe, 110°C; Li, R*-X (j) Me₂NCH(OMe)₂; (k) Al(Hg), Et₂O, H₂O, 25°C; (l, m) R'-NH₂ veya R*-NH₂, AgOAc, CH₂Cl₂, 25°C.

Şekil.2. 21: Kiral 1,2-diaminler ve imidazolidin türevlerinin hazırlanışı

2.3.2 Azolyum Tuzlarının Kullanım Yerleri ve Özellikleri

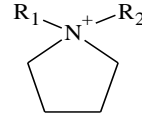
NHC öncülü olarak da bilinen 1,3-azolyum tuzları (Şekil 2.15) kimya sektöründeki geniş uygulama sahalarından dolayı çok yönlü maddelerdir. Onlar anti-elektrostatik özelliklere sahiptirler. Bunlardan 1,3-disübstitüye benzimidazolyum tuzlarının bazı türevleri bu etkiyi sahip oldukları bilinmektedir (Pernak ve diğ. 1998). Biyolojik özelliklerinin incelenmesi ile azolyum tuzlarının antibakteriyel ve antifungal aktivite sergilediklerini görülmüştür (Küçükbay ve diğ. 1995; 1997; 2001; Çetinkaya ve diğ. 2002).

Bununla birlikte azolyum tuzlarının son yıllarda iyonik sıvı olarak kullanımı yaygınlaşmıştır. İyonik sıvılar ayarlanabilir polarizasyon, yüksek termal kararlılık birçok organik çözücü ile karışmazlık, düşük buhar basıncına sahip olmaları ve tekrar kullanılma gibi benzersiz özellikleri ile yeşil çözücüler olarak önemli hale gelmiştir (Şekil 2.22) (Welton 1999; Wasserscheid ve Keim 2000). Ayrıca, iyonik sıvılar, basittirler ve hazırlanmaları düşük maliyetlidir, kolaylıkla geri dönüşümü mümkündür ve katyona takılan grubun ve anyonun rahatlıkla değiştirilebilmesi nedeniyle onların özelliklerinde ince ayarlar yapılabilmesine imkân verirler. Sonuç da, iyonik sıvılar tasarımcı çözücüler olarak tanımlanmıştır.

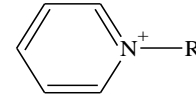
Yaygın katyonlar:



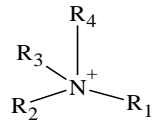
İmidazolyum



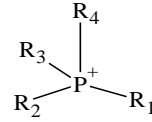
pirrolidinyum



piridinyum

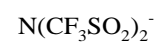
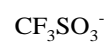


tetraalkilamonyum



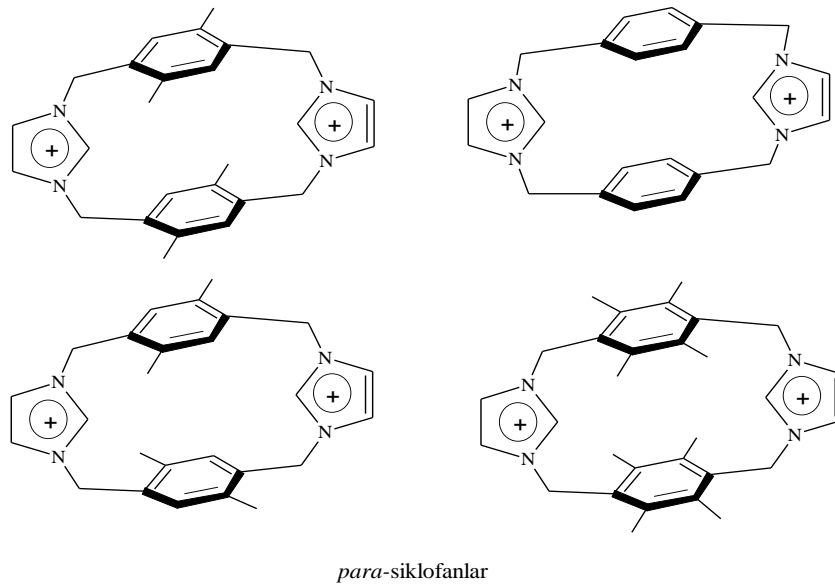
tetraalkilfosfonyum

Yaygın anyonlar:



Şekil.2. 22: Yaygın bazı iyonik sıvı katyonları ve anyonları

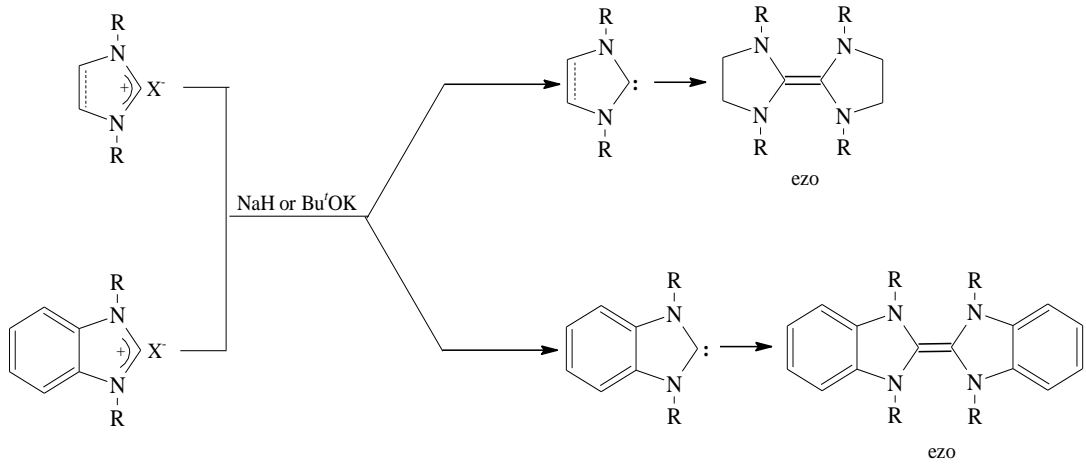
Siklofanlar, iki aromatik halkanın kaynaşık olmayan bölgeleri arasında bir köprü oluşturan, düz zincir ve bir aromatik halkanın oluşturduğu bir hidrokarbondur. Birden fazla aromatik birimler ile daha karmaşık türevler ve kafes tarzı yapılar oluşturan köprüler olarak da bilinir. Organik kimyada gerginliği oluşturmak için alışılmadık kimyasal yapılar olarak bilinirler. Bu bileşiklerin kimyasına olan ilgi giderek artmaktadır. Onların yapısal çok yönlülük göstermesi ve sentetik modifikasyonlar için uygun olmaları nedeniyle, spesifik reseptör aktivitesi, moleküler yapısal-montaj özelliği, konak-konakçı kompleksleşmesi konularında çok dikkat çekmektedir (Rajakumar 2005). Bununla birlikte, katyonik azolyum-bağlı siklofanlar üzerine büyük bir ilgi vardır. Bunlar aromatik birimler üzerinde orto-, meta- veya para-konumlarından yerleşirler, imidazolyum, benzimidazolyum ve benzotriazolyum birimleri; aromatik üniteler benzen, piridin ve naftalin üzerine inşa edilir. Bu azolyum-bağlı siklofanların farklı yönleri ve buna ek olarak sentezleri, konformasyonel davranışları, anyon bağlama özellikleri ve kütle spektrumu özellikleri de incelenmiştir. Siklofanların imidazolyum ve benzimidazolyum birimleri, metal koordinasyon kimyasında çok ilgi çekici olan (benz)imidazolilidenler için öncüllerdir (Baker ve diğ. 2001; 2002; Barnard ve diğ. 2004; Cabildo ve diğ. 1999; Demir Ramos ve diğ. 2002). 1,3,5-siklofan ve siklofan bağı; orto-, meta-, para- ve karışık orto/meta-süstitüveli çeşitli azolyum birimleri ve aromatik birimler sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir (Barnard 2004). Şekil 2.23’de örnek bir siklofan türü verilmiştir.



Şekil.2. 23: Bir siklofan türü olan para-siklofan örneği

2.3.3 1,3-azolyum Tuzunun Karbene Dönüşümü

İki değerlikli karbon türü olarak tanımladığımız karbenlerden “:CH₂; :CCl₂” gibi bazı türleri yüksek reaktiviteye sahiptir. İnert yapıdaki alkanın C-H bağlarının arasına girerek eklenebilir (insertion) ya da bir alken ile siklopropan oluşturmak için tepkime verebilirler (March 1992). 1,3-azolyum tuzları NHCs'lere dönüştürülür. Yöntem olarak, serbest karbenleri vermek üzere, azolyum tuzlarının deprotonasyonu sıklıkla kullanılır (Şekil 2.24).



Şekil.2. 24: Azolyum tuzlarının deprotonasyonu

Sterik açıdan daha az engelli süstitüentlere sahip, 1,3-süstitüye imidazolinyum veya benzimidazolinyum tuzlarının direkt deprotonasyonu, serbest karbenlerin yerine elektronca zengin olefin (**ezo**) veya enetetramainleri verir (Şekil 2.32) (Çetinkaya 1973; Shi 1995). İmidazol(in) tuzları gibi (Bölüm 2.4) benzimidazolinyum tuzlarının metal tuzları ile tepkimesi nihai ürün NHC-metal komplekslerini verir (Huang 2005).

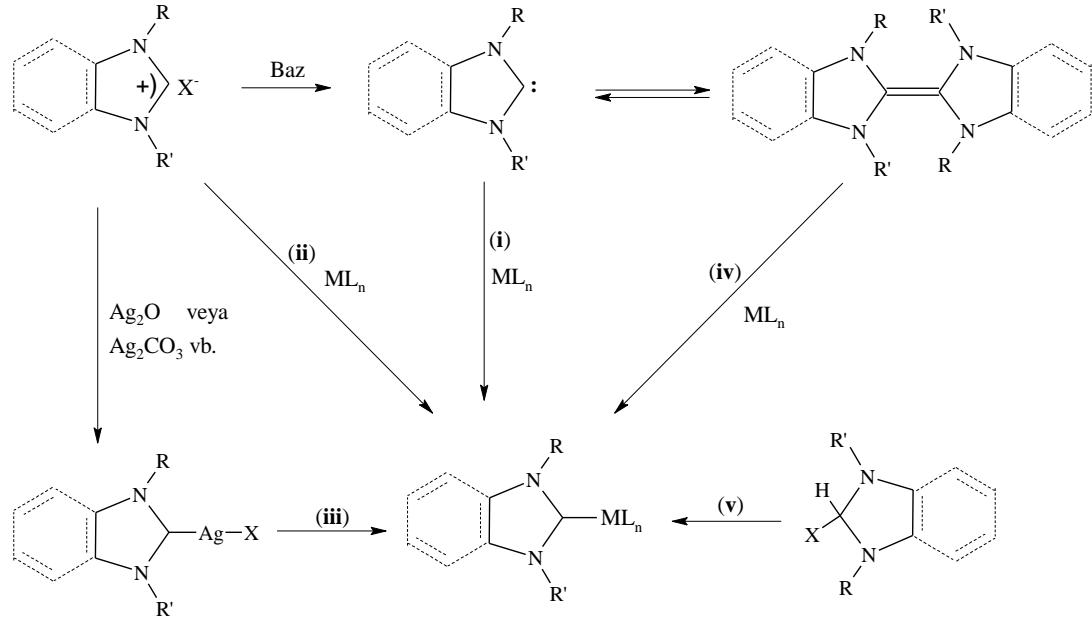
2.4 Metal-NHC Kompleksleri

Metal-NHC kompleksi sentezlemenin birden fazla yolu vardır. Genellikle dört farklı yöntem kullanılır (Şekil 2.25). Bunlar;

(i) Serbest karbenin doğrudan metal öncülü ile tepkimesiyle,

- (ii) Azolyum tuzlarının deprotonasyonu yoluyla,
- (iii) Transmetalasyon ile metal yerdeğiştirme,
- (iv) Elektronca zengin olefinlerdeki (ezo), C=C bağının metal öncülü ile bölünmesi
- (v) H-X termal eliminasyonu yoluyla.

Bunların içinde sıklıkla kullanılan yöntem azolyum tuzundan yola çıkılarak yapılan yoldur.

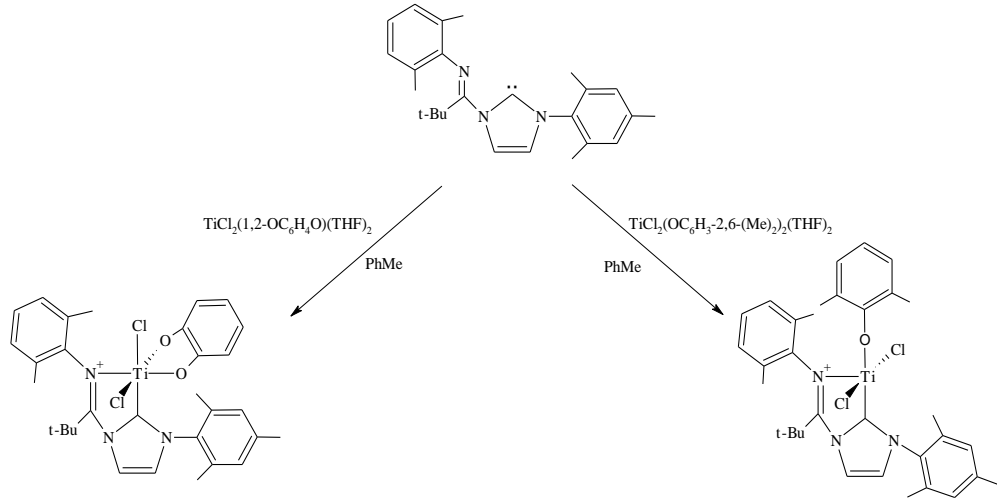


Şekil.2. 25: Metal-NHC komplekslerinin temel sentez yöntemleri

2.4.1 Serbest karbenin doğrudan metal öncülü ile tepkimesi

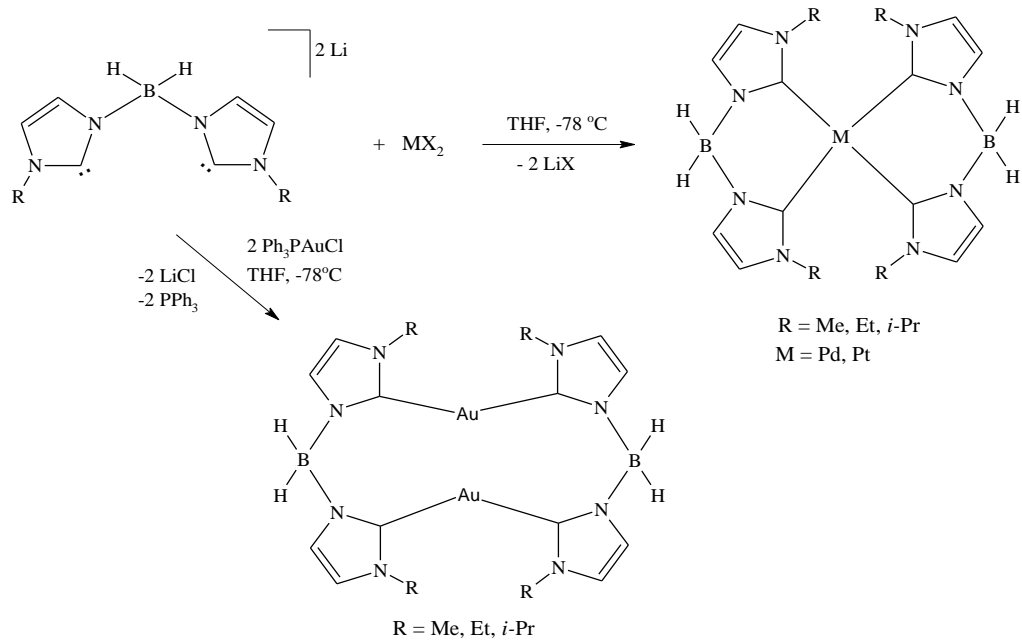
Metal-NHC kompleksi hazırlamanın yollarından biri olan bu yöntemde azolyum tuzu birinci aşamada serbest karbeni oluşturmak için uygun bir baz ile etkileştirilir. İkinci aşamada ise serbest karben uygun bir geçiş metal tuzu ile tepkimeye sokularak geçiş metal-NHC kompleksi sentezlenir. Metal-NHC kompleksini sentezlemde azolyum tuzlarının deprotonasyonunda çeşitli güçlü bazlar kullanılmaktadır. Bu bakımdan, NaH, *Li*nBu, *Li*tBu, *Li*O*t*Bu veya KO*t*Bu, NaOEt, ve KN(SiMe₃)₂ gibi bazlar yaygın olarak kullanılır (Herrman ve diğ. 1997). Serbest karbenin aktif bir tür olduğu bilindiğinden havanın nemi ve oksijenine karşı iyi izole edilmiş deneysel düzenek ve degase olmuş kuru çözücülerde deneysel işlem gerçekleştirilir. Bu yönüyle hassas çalışmayı gerektirir. Bununla birlikte, işlemin hassasiyeti ve NHC'in izole edilemediğı durumlarda ise NHC *in situ* olarak ortamda hazırlanmakta ve izole

edilmeden uygun bir geçiş metal tuzu ile etkileştirilmektedir. Literatürde bu yöntemle hazırlanmış çalışmalardan birkaçı aşağıda verilmiştir. Şekil 2.26’de Larocque grubun çalışmasında serbest karben hazırlanarak titanyum-NHC kompleksleri sentezlenmiştir (Larocque ve Lavoie 2012).



Şekil.2. 26: Serbest karbenden Ti-NHC kompleksi sentezi

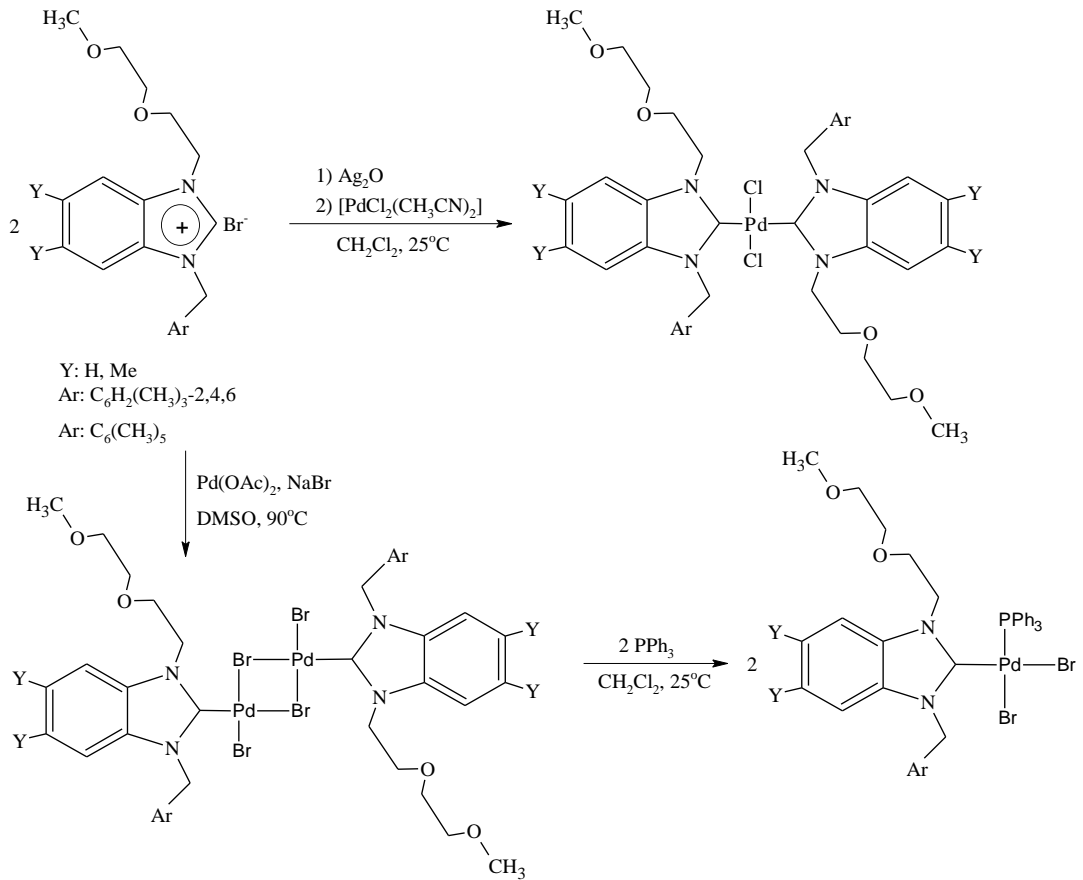
Şekil 2.27’de aynı yöntemle Pd, Pt ve Au kompleksleri sentezlenmiştir (Frankel ve diğ. 2001).



Şekil.2. 27: Serbest karbenden Pd, Pt ve Au kompleksi sentezi

2.4.2 Azolyum tuzlarının deprotonasyonu

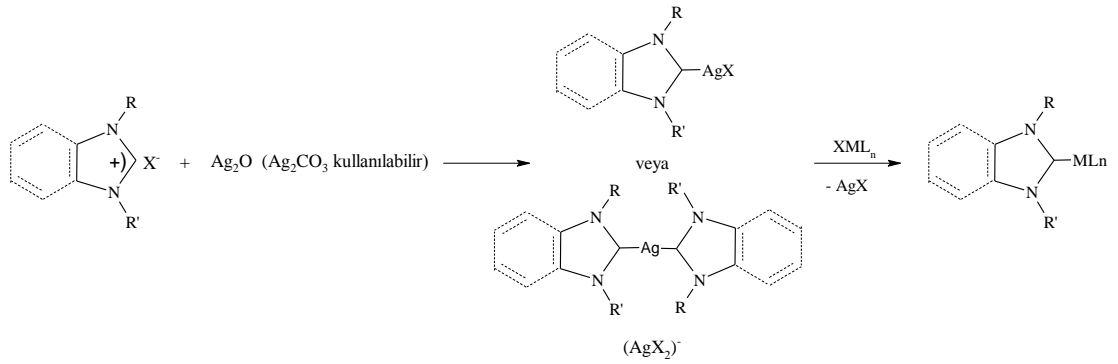
Bu yöntem metal-NHC komplekslerinin hazırlanmasında en sık kullanılan yöntemlerden biri olup, NHC'nin izole edilmemesi, metal tuzunun yapısındaki bazı nitelikteki bir grubun bulunması durumunda yada ortama bir baz konularak azolyum tuzundaki asidik hidrojen ile bir asit-baz tepkimesi sonucu rahatlıkla tepkimeye girerek karben karbonu metale koordine olması bunun nedeni olarak gösterilebilir. Yine tepkimenin *in situ* şeklinde gerçekleşmesi yani tepkimeyi oluşturan tüm bileşenlerin çözücü ile birlikte aynı anda tepkime kabına konması işlem kolaylığı sağlamaktadır. Bu yöntemde sıklıkla kullanılan bazlar; NEt_3 veya karbonat tuzları olabildiği gibi; asetat, hidrür, alkoksit gibi geçiş metal öncülü anyonlar da olabilir. Örneğin, Şekil 2.28'de Gülcemal ve grubu süstitüye benzimidazolyum tuzlarının deprotonlanması ile Pd-NHC komplekslerini sentezlemişlerdir (Gülcemal ve diğ. 2009).



Şekil.2. 28: Deprotonasyon yoluyla NHC-Pd(II) komplekslerinin sentezi

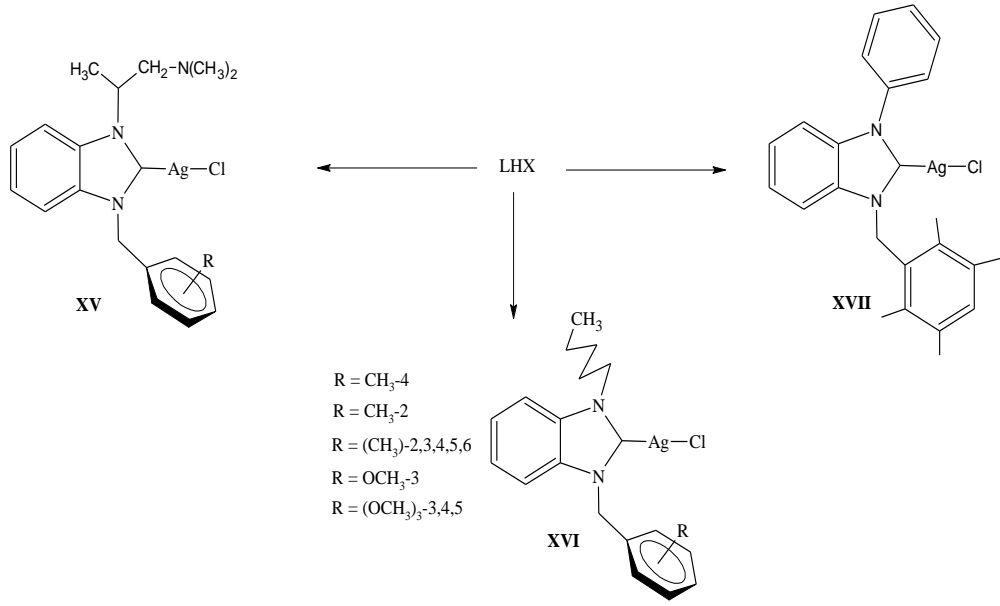
Azolyum tuzlarından metal-NHC komplekslerinin hazırlanması bazik nitelikteki Pd(OAc)₂ veya [(Rh(COD)(OMe)₂)]₂ gibi metal tuzları ile yapılmaktadır. Brönsted bazik anyonlar tepkime ortamında hem metal tuzlarını hem de azolyum tuzlarını deprotonasyona uğratar. Ticari açıdan uygun metal tuzlarından yola çıkılarak, asetilasetonatlar veya alkoksitler kolayca hazırlanabilir. Wanzlick asetat tuzunu ilk olarak civa(II) diasetattan civa bis-NHC kompleksini sentezlemede kullanmıştır (Wanzlick ve Schnherr 1968). Hermann ve grubu 25 yıl sonra metal(II) diasetatları imidazolyum ve triazolyum tuzlarının nikel(II) ve palladyum(II) komplekslerini sentezlemede' de kullanmışlardır (Herrmann, 1997).

Ag₂O gibi bazı metal oksitleri hem baz hem de metal kaynağı olacak şekilde kullanılabilir. azolyum tuzları Ag₂O veya Ag₂CO₃ ile etkileştirilerek Ag(I)-NHC kompleksleri hazırlanır (Şekil 2.29).



Şekil.2. 29: 1,3-bis azolyum tuzlarından Ag(I)-NHC kompleksinin hazırlanması

Yiğit (**XV**), Günal (**XVI**) ve Akkurt (**XVII**) ve arkadaşları sübstitüye olmuş benzimidazolyum tuzlarını Ag₂O ile etkileştirilmesinden deprotonlama yöntemiyle Ag-NHC komplekslerini (Şekil 2.30) hazırlamışlardır (Yiğit ve diğ. 2012; Günal ve diğ. 2012; Akkurt ve diğ. 2012).



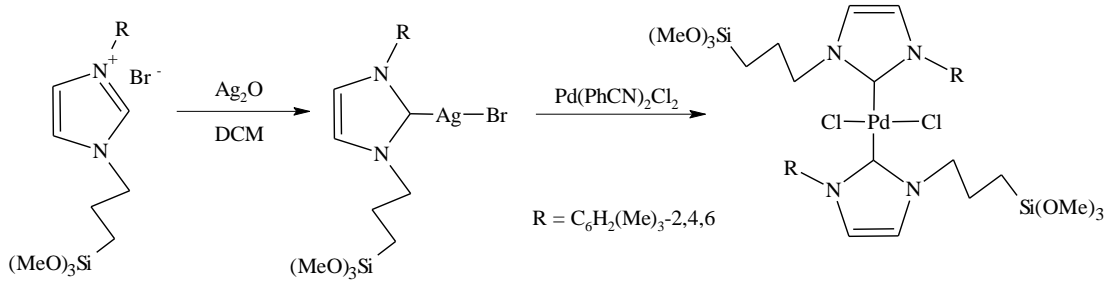
Şekil.2. 30: Azolyum tuzunun deprotonasyonu ile Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi

2.4.3 Transmetalasyon

Şekil 2.25’de belirtilen (ii) yolu NHC-metal komplekslerinin sentezinde sıklıkla kullanılmakla birlikte bazı durumlarda doğrudan sentez işlemi düşük verimle, metalin indirgenmesi ya da bazen de farklı ürünler verebilmekte olup, (iii, iv ve v) yolları ise azota bağlı gruplara bağlı olarak NHC’leri sentezlemek oldukça zordur ya da NHC öncüllerinin asidik protonunun güçlü bağ yapması nedeniyle hiç sentezlenmemektedir ve ürünün korunması daha hassas deney koşulları ve işlem yoğunluğu gerektirdiğinden transmetalasyon yoluyla hedeflenen metal-NHC kompleksleri daha rahat ve daha iyi verimlerde sentezlenebilmektedir (Liu ve diğ. 1998). Sıklıkla kullanılan Ag(I)-NHC komplekslerinin $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2$, $[\text{Au}(\text{Me}_2\text{S})\text{Cl}]$, $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ gibi uygun metal öncül’ü ile etkileştirilmesi transmetalasyon yoluyla senteze örnek verilebilir. (Şema 2.25-iii).

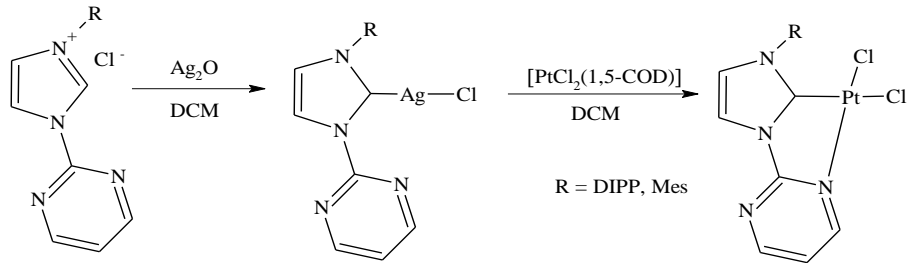
Bu açıdan Ag-karben kompleksleri “*karben transfer ajanı*” olarak bilinir. Ag-NHC bağındaki σ -bağının, π -geri bağına oranının (d/b) fazla olması sebebiyle çeşitli metal-NHC komplekslerinin (Au, Cu, Ni, Pd, Ir, Rh, Pt ve Ru gibi) sentezinde transfer belirteci olarak sıkça kullanılır. Ag-NHC bileşiklerinin transmetalasyon ajanı olarak kullanılması, inert atmosfer ve komplike çalışma zorluklarının aşılmasında kolaylık sağlar ve genelde transmetalasyon tepkimeleri aerobik koşullar altında yapılabilmektedir. Klasik tepkimede 1,3-disübstitüeazolinyum tuzu bazik karakterdeki

Ag₂O ile etkileştirilerek, mono- ya da dimerik; bis- NHC Ag(I) kompleksleri oluşur (Şema 2.29).

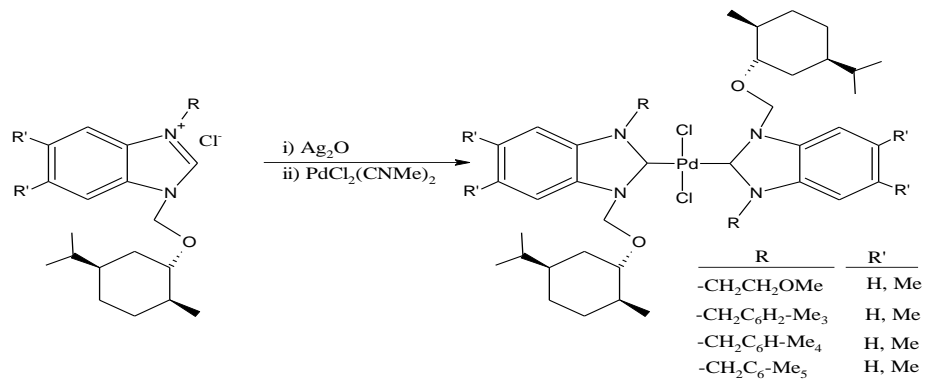


Şekil.2. 31: Karben transfer ajanı ile Pd-NHC sentezi

Karben transfer aracı olarak Ag(I)-NHC kullanılarak gerçekleştirilen Pd ve Pt-NHC kompleksleri Şekil 2.32' (Tyrrell ve diğ. 2011) ve 2.32'de (Meyer ve diğ. 2012) verilmiştir. Bununla birlikte Ag(I)-NHC izole edilmeden *in situ* olarak aynı ortama metal öncülü katılarak da transmetalasyon başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Bu yöntem Ag-NHC kompleksinin havaya hassas olduğu durumlarda izole edilmeden kullanılmaktadır (Kılınçarslan ve diğ. 2016) (Şekil 2.33).



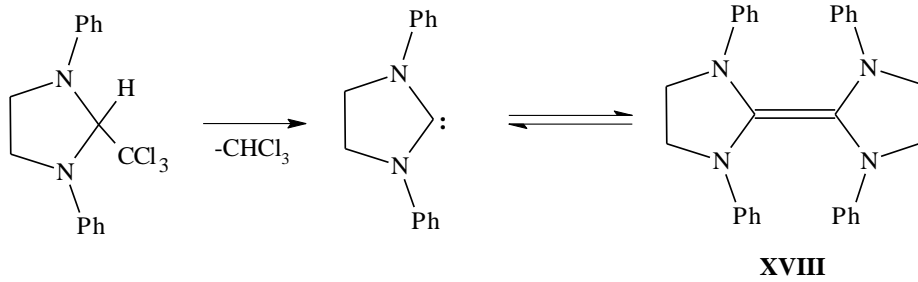
Şekil.2. 32: Karben transfer ajanı ile Pt-NHC sentezi



Şekil.2. 33: İn situ yöntemi ile transmetalasyon

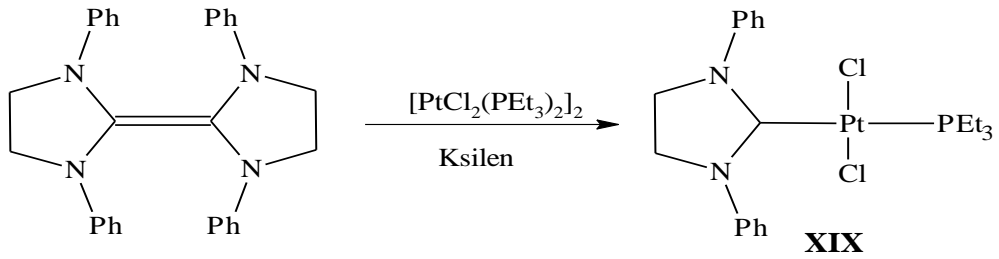
2.4.4 Elektronca zengin olefinlerdeki (ezo), C=C bağının bölünmesi

Elektronca zengin olefinler (**ezo**, entetraaminler), nükleofilik karaktere sahiptirler ve uygun metal öncülleri ile tepkimeleri sonucunda termal bölünmeye uğrayarak metal-NHC komplekslerini meydana getirirler. Wanzlick *N*-heterosiklik bileşikten kloroformun termal eliminasyonu ile elektronca zengin olefinleri (**XVIII**, Şekil 2.34) sentezlemiştir (Wanzlick ve Schikora 1960; Wanzlick 1962). Wanzlick elektronca zengin olefin ve karben arasında bir dengeden bahseder. Bu denge ise ezo'den NHC kompleksinin oluşumunun temelidir.



Şekil.2. 34: İlk elektronca zengin olefin sentezi

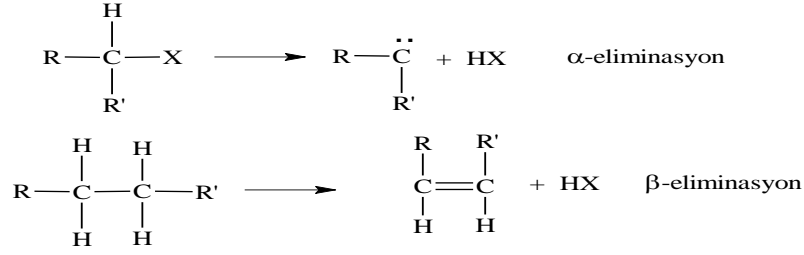
Lappert ve çalışma grubu (Çetinkaya ve diğ. 1973), yeni geçiş metal karbenlerinin sentezinde elektronca zengin olefinleri (ezo, enetraminler) NHC öncülü olarak kullanarak, elektronca zengin olefinden ilk karben kompleksi, **XIX**, bu metotla sentezlenmiştir (Cardin ve diğ. 1971) (Şekil 2.35).



Şekil.2. 35: Elektronca zengin olefinden ilk metal-NHC sentezi

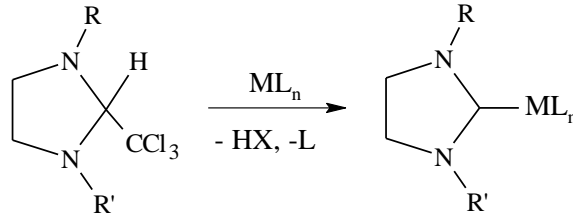
2.4.5 H-X termal eliminasyonu

Organik bir bileşikten bir molekülün çıkarılması eliminasyon tepkimeleri olarak tanımlanır (Şekil 2.36).



Şekil.2. 36: Eliminasyon tepkimeleri

Eliminasyon ürünü genel olarak kararsız moleküllerdir. Bazı tepkimeler 25°C'de de oluşabilir. Alkoksit ya da triklorometil grupları karben bileşiğinden alkol ya da kloroform elimine eder ve ikinci aşamada metal-karben koordinasyonu gerçekleşir (Şekil 2.37) (Cardin ve dig. 1972).



Şekil.2. 37: M-NHC sentezinde α -eliminasyonu

Lisansüstü tez konuları kapsamında bu yöntem kullanılarak imidazol, pirimidin, perimidin ve benzimidazol çekirdeği içeren birçok metal-NHC kompleksi sentezlenmiştir (Alıcı 1995; Günay^a 2004; Gürbüz 1995; Küçükbay 1993; Özdemir^a 1995; Gök 1999; Demir 2001; Yiğit 2002, 2005).

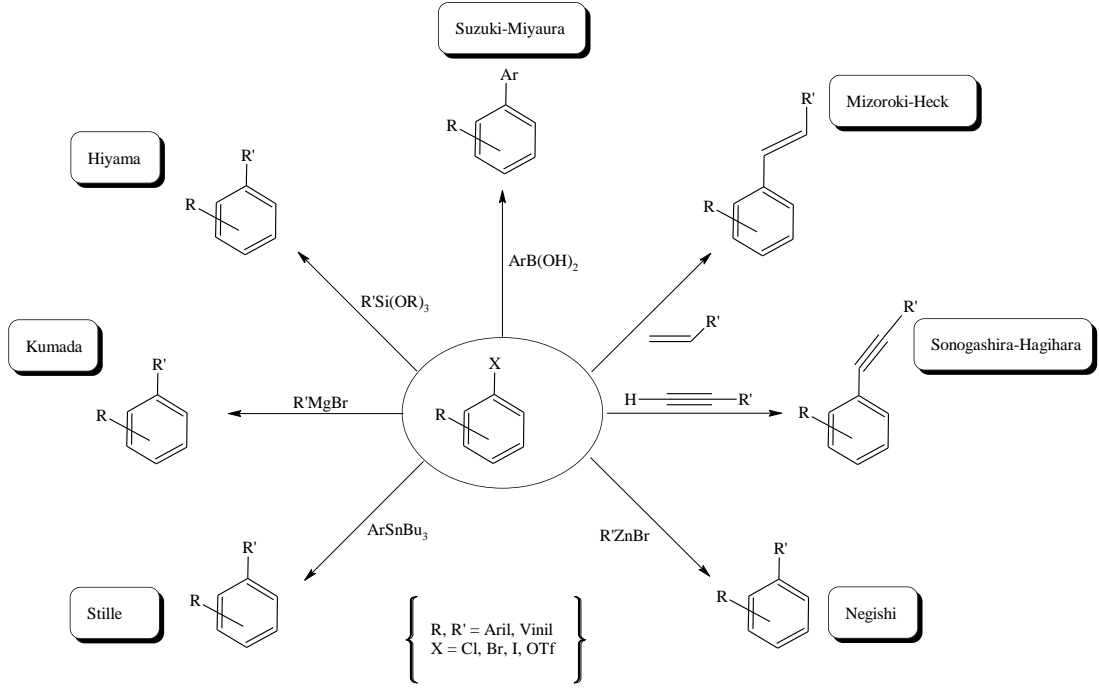
2.5 Metal-NHC Komplekslerinin Uygulama Alanları

NHCs elektronca zengin nötral türler olup, güçlü σ -donör ve zayıf π -akseptör özellikleri ve fosfin türlerine göre hava ve neme karşı daha kararlı bileşikler oluşturmaları nedeniyle, son yıllarda NHCs ve onlardan sentezlenen metal kompleksleri organometalik kimyada önemli bir araştırma konusu olmuştur. NHCs fosfin benzerlerine göre birçok bağ oluşum tepkimelerinde nükleofilik katalizör ya da katalizör olarak kullanılan komplekslerde anahtar ligand olarak kullanılmaktadır. Ligand olarak NHC içeren kompleksler, benzer fosfinlerin metal komplekslerine göre

termal ve oksidatif olarak kararlılık enerjisi daha yüksek olmakla birlikte NHC yapısı azot atomları üzerindeki süstituentlerin sterik, kirallik ve elektronik özelliklerinde değişikliğe imkân tanması nedeniyle istenilen alana özgü katalizör tasarımları yapmaya imkân tanımaktadır. Yine fosfin türlerine göre metal-NHC kompleksindeki M-C_(karben) bağı yüksek sıcaklık gerektiren katalitik ortamlarda bozunmadan kalabilmektedir. Metal-NHC içeren komplekslerin geniş uygulama alanları vardır. Bu özelliklerinden dolayı M-NHC kompleksleri katalizör olarak; C-C bağı oluşum tepkimeleri, tıbbi uygulamalar, olefin metatezi ve polimerizasyon, siklopropanasyon, amidasyon, hidrojenasyon, hidroborasyon, hidroformilasyon, allilik süstitüsyon, metilasyon, arilasyon, furan sentezi ve C-H aktivasyonu gibi birçok tepkimede etkin, seçici, düşük sıcaklık ve toksisiteye sahip çözücülerde kataliz görevi yapmaktadır (Cheng ve diğ. 2018; Crudden ve Allen 2004; Sommer ve Weck 2007; Özdemir^c ve diğ. 2004).

2.5.1 C-C Bağı Oluşum Tepkimeleri

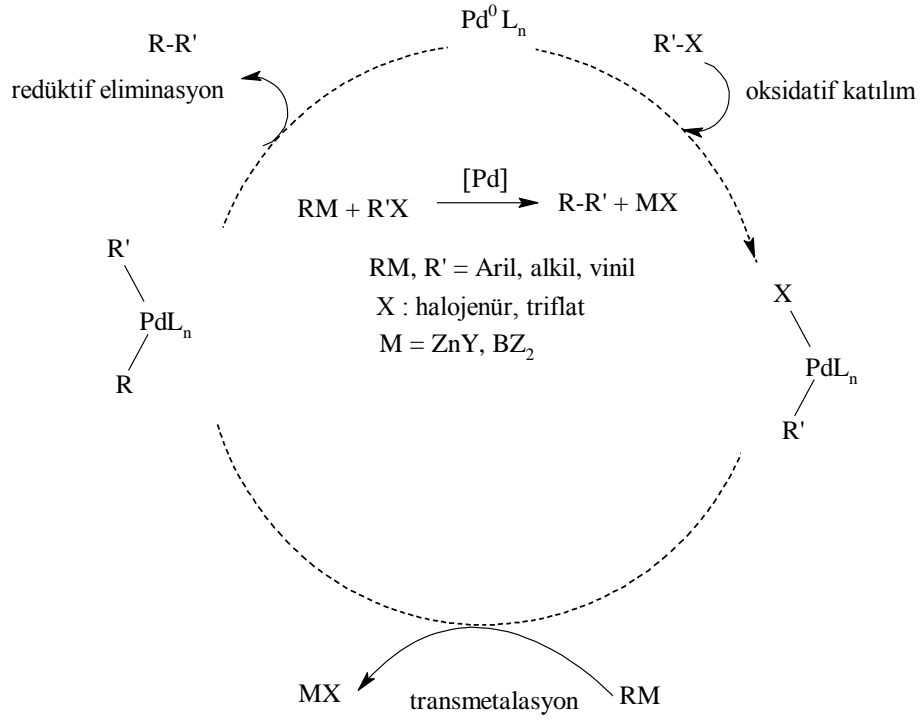
Farmakoloji ve bioaktif tarımsal kimyada kullanılan birçok kimyasal bileşiğe bakıldığında yapısında temelde C-C ve C-N bağlarına sahiptir. Bu nedenle bu bağları oluşturan tepkimeler endüstriyel öneme sahip çok sayıda organik bileşiğin sentezlenmesinde kullanılmaktadır (Weissermel ve Arpe 1997). Bu tepkimelerle elektronik, optik, mekanik özelliklere sahip birçok organik madde sentezlenmiştir (Suzuki 2011). Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura, Stille, Sonogashira-Hagihara, Negishi, Kumada-Tamao-Corriu, Hiyama çapraz eşleşme tepkimeleri en çok bilinen C-C bağı oluşu tepkimeleridir (Şekil 2.38) ve genellikle Pd-NHC'ler kullanılır (Beller ve diğ. 2010).



Şekil.2. 38: C-C bağ oluşum tepkimeleri

Katalizör kimyası açısından C-C bağ oluşum mekanizmasında Pd-NHC katalizörü ile katalitik çevrim başlar. Sonraki adımda güçlü elektron sunucu Pd-NHC'nin yardımı ile R-X grubunun elektronca zengin metal merkezine oksidatif katılımı gerçekleşir. Transmetalasyon aşamasından sonra ise redüktif eliminasyon ile ürün oluşur. Katalizör ise tepkimeye girdiği gibi çıkarak bir sonraki katalitik çevrim devam eder (Şekil 2.39).

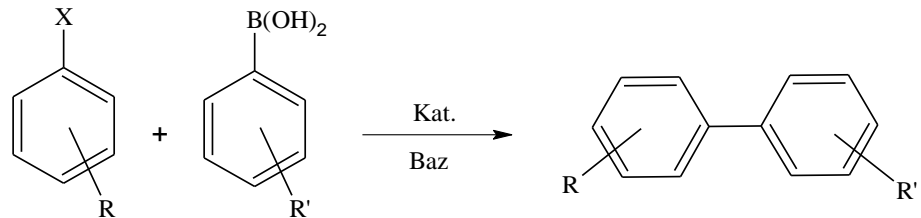
Pd içerikli katalizin eşleşme tepkimesi ile bağ oluşumu konusunda ilk uygulayıcısı olarak Heck olduğu kabul edilir. 1972 yılında Heck tarafından aril halojenür ve vinil sübstitüentli bileşiklerin Pd katalizli tepkimesi içeren çalışma sunulmuştur (Heck 1972). Yine aynı yıl içinde bağımsız olarak Mizoroki farklı şartlarda aynı dönüşümü gerçekleştirmiştir. Aril halojenür ve Alkinlerin eşleşme tepkimeleri Cu ve Pd içeren kompleks bileşikler kullanılarak Sonogashira, eşleşmede Sn kullanılması Still tarafından yapılmıştır (Takahashi ve diğ. 1980; Stille 1986). Aril halojenürlerin eşleşmesinde Zn ve Mg-organometalik bileşiklerinin kullanılması Negishi, Murahashi tarafından yapılmıştır (Negishi ve diğ. 1977, 1978; Yamamura ve diğ. 1975). Suzuki ve Miyaura tarafından alkenil halojenürler ile eşleşme tepkimesi 1979 da yayınlanmıştır (Miyaura ve Suzuki 1979).



Şekil.2. 39: C-C bağ oluşum tepkimesinin genel katalitik çevrim

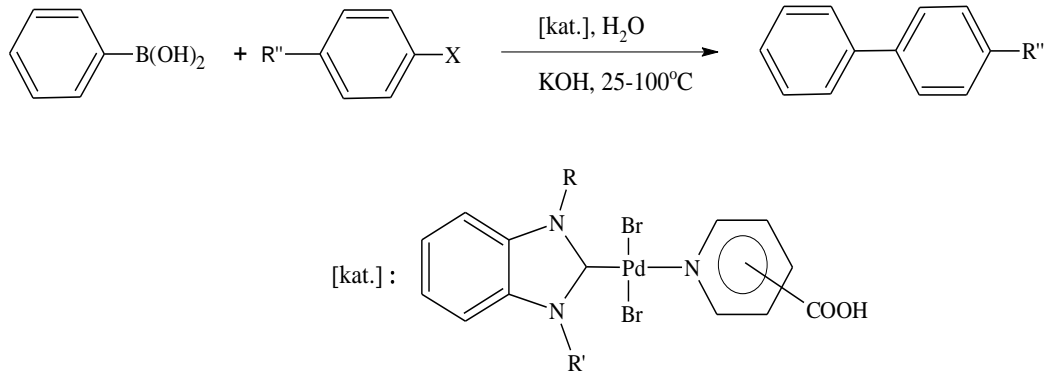
2.5.2 Suzuki-Miyaura C-C Bağ Oluşum Çapraz-Eşleşmesi

Suzuki çapraz eşleşmesi, genel anlamda organoboronik asit türevleri ile aril halojenürler arasında bir baz eşliğinde ve Pd içeren katalizörle yapılır. Bu tepkime eşleşme tepkimeleri arasında en fazla çalışılan tür olup, endüstriyel ve akademik sahada yaygın olarak kullanılmakta, yeni organik bileşikler elde sentezinde kullanılmaktadır (Kalyani ve diğ. 2006; Miyaura ve Suzuki 1979). Fenil boronik asit ve aril halojenürlerin Suzuki tepkimesi 1981'de yapılmıştır (Miyaura ve diğ. 1981).



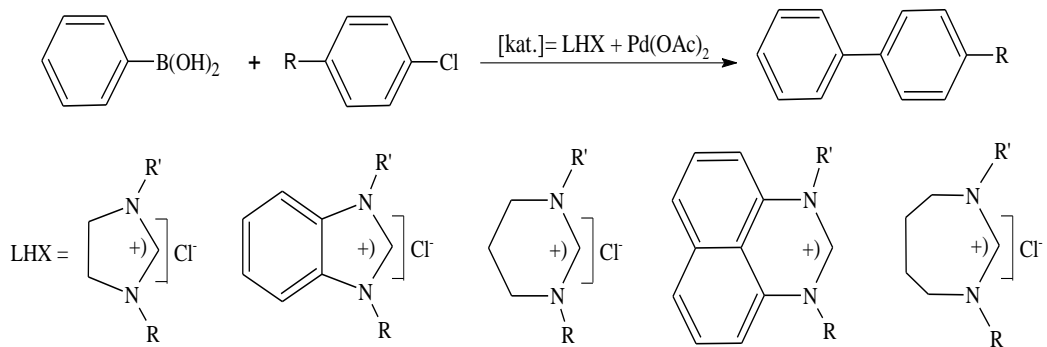
Şekil.2. 40: Suzuki-Miyaura genel eşleşme tepkimesi

Suzuki-Miyaura C-C bağ oluşum çapraz-eşleşmesi biaril türevlerinin sentezinde sıklıkla kullanılmış, alkinil ve aril halojenürler ile alkenil boron türevlerin eşleşme tepkimeleri yapılmıştır. İlerleyen zamanda C-C bağ oluşumu için anorganik bazlar ve çözügen olarak da H₂O kullanılmıştır (Powers ve diğ. 2010; Powers ve Ritter 2011). Çetinkaya ve grubu, piridin ligandında asidik gruplar taşıyan suda çözünebilir Pd-NHC komplekslerini hazırlayarak bunların Suzuki-Miyaura C-C bağ oluşum çapraz eşleşme tepkimesinde katalitik etkinliklerine bakmışlardır (Türkmen^d ve diğ. 2009).



Şekil.2. 41: Suda Suzuki-Miyaura tepkimesi

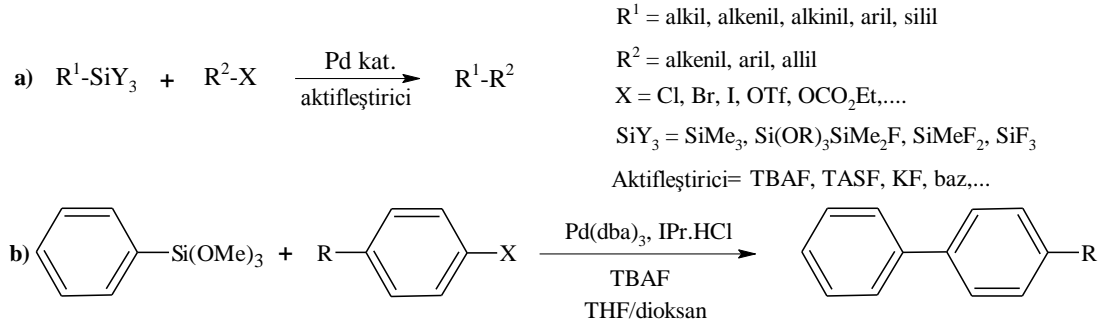
Bunun yanında *in situ* yöntemi kullanılarak tüm substratlarla aynı ortamda 1,3-azolyum tuzlarının Pd(OAc)₂ ile tepkime ortamında kompleks oluşturularak katalitik aktivite çalışmaları yapılmıştır (Özdemir 2004^c, 2005^{d-g}).



Şekil.2. 42: İn situ yöntemiyle Suzuki-Miyaura tepkimesi

2.5.3 Hiyama C-C Bağ Oluşum Çapraz-Eşleşmesi

Hiyama C-C bağ oluşum çapraz eşleşme tepkimesi organo halojenler, psedohalojenür ile organosilan bileşikleri arasında Pd katalizli bir tepkimedir. Bu tepkime Suzuki eşleşmesinde boranların saflaştırılmasındaki zorluk yine Stille eşleşmesindeki toksisite nedeniyle alternatif olarak kullanılmış ve 1988’de Hiyama ve grubu tarafından yayınlanmıştır. Hiyama çapraz eşleşmesi kararlı olması, toksisitesinin düşük, daha kolay organosilanların hazırlanması ve tepkime sonlandığında kolayca silika atıklarına dönüşebildiği için yeşil kimya ilkeleri göz önünde bulundurulduğunda daha kullanışlıdır (Tanga ve Guo 2014) (Şekil 2.32b). Genel hiyama tepkimesi Şekil 2.43a’da verilmiştir.

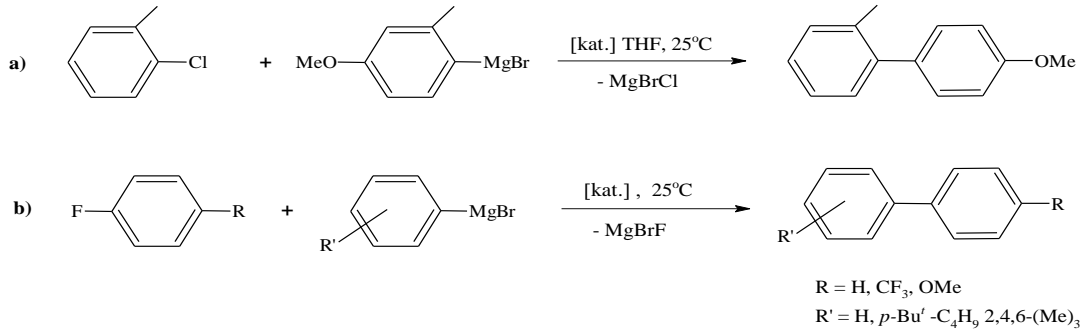


Şekil.2. 43: Hiyama tepkimesi a) genel b) Tanga ve grubu

Organosilikon bileşikleri biyoaktif tür olan silikaya yükseltgenmesi nedeniyle çevre dostu olarak görülür. Kararlılıklarının yüksek olması, maliyetlerinin düşük ve yaygın kullanımı nedeniyle ilgi duyulmaktadır.

2.5.4 Kumada C-C Bağ Oluşum Çapraz-Eşleşmesi

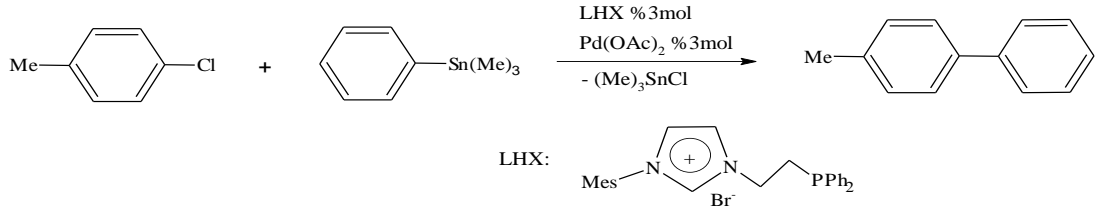
Kumada-Tamao-Corriu eşleşmesi Pd ya da Ni katalizli aril, alkil ya da vinil halojenürler ile Grignard bileşikleri arasında gerçekleşen bir eşleşme tepkimesidir (Böhm ve diğ. 2000; Jin ve diğ. 2011). Kumada tepkimesi ile ilk kez C-F bağ aktivasyonunda Ni-katalizörlüğünde yapılmıştır (Böhm ve diğ. 2001).



Şekil.2. 44: a) Kumada-Tamao-Corriu tepkimesi b) Kumada ile ilk katalitik C-F aktivasyonu

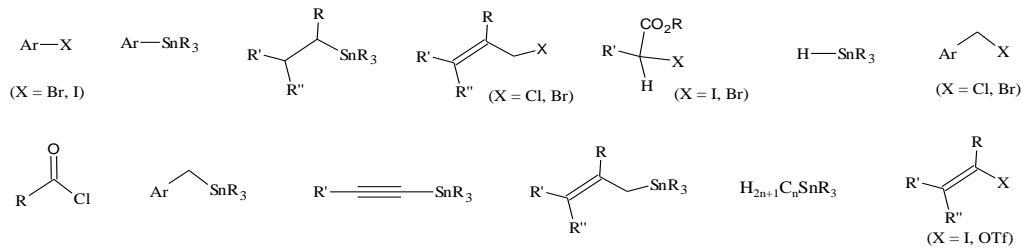
2.5.5 Stille C-C Bağ Oluşum Çapraz-Eşleşmesi

Stille C-C bağ oluşum çapraz eşleşmesi organo kalay bileşikleri ve aril halojenürlerin tepkimesidir. J.K. Stille ve grubu Pd(OAc)₂ ve imidazolyum organo tuzlarını kullanarak *in situ* olarak tepkime ortamında katalizör sentezleyerek C-C bağ oluşumunu yapmışlardır. Tepkime genellikle inert atmosferde ve kuru çözücü ile yapılmıştır (Grasa ve Nolan 2000; Brown ve diğ. 2006) (Şekil 2.45).



Şekil.2. 45: Stille tepkimesi

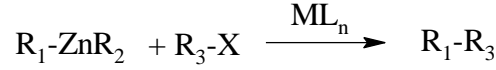
Tepkime sıklıkla kullanılan organo halojenür ve kalay bileşikleri Şekil 2.46'de verilmiştir (Akkoç 2012).



Şekil.2. 46: Uygun elektrofil ve kalay bileşikleri

2.5.6 Negishi C-C Bağ Oluşum Çapraz-Eşleşmesi

Negishi C-C bağ oluşumu asimetrik biaril türevlerinin hazırlanmasında aril halojenürlerin Al, Zn, Mg ve Zr gibi metal içeren organometalik maddeler ile Pd yada Ni katalizörlüğündeki tepkimesi ile kullanılan bir eşleşmedir. Sonraki yıllarda vinil, benzil ve alil gibi halojenürler ve sıklıkla organoçinko türevleri kullanılmıştır (Negishi ve diğ. 1977; 2005).



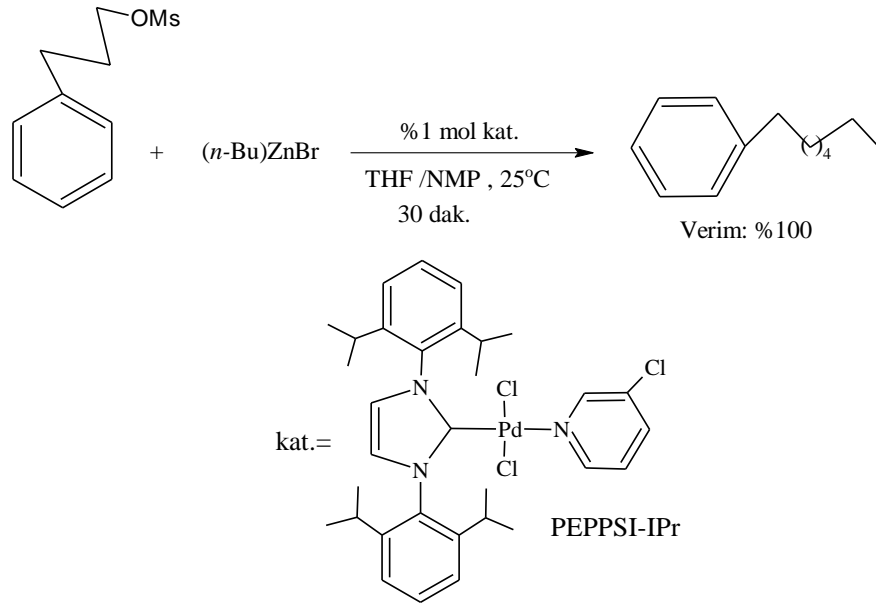
R_1 = aril, alkil, vinil, alkinil

R_3 = aril, benzil, vinil ...

X = Br, I, OTf...

M = Pd, Ni

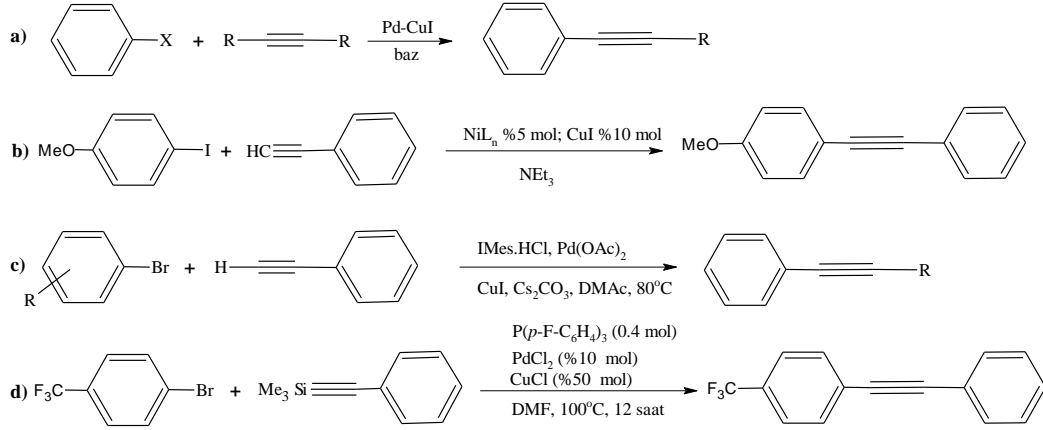
Şekil 2.47’de iyi uygulama örneklerinden biri verilmiştir. PEPPSI-IPr tip Pd-NHC kompleksi katalizör olarak kullanılmış ve NHC yapısındaki azot atomları üzerinde simetrik olarak 2,6-disopropilbenzen bulunmaktadır (Organ ve diğ. 2006).



Şekil.2. 47: Negishi tepkimesi

2.5.7 Sonagashira-Hagihara C-C Bağ Oluşum Çapraz-Eşleşmesi

Bu eşleşme uç (terminal) alkinlerle aril ya da alkenil halojenürlerin *co*-katalizör olarak katalitik miktarda CuI eşliğinde Pd katalizli bir tepkimedir. Doğal bileşikler, biyoaktif türler ve yeni organik maddelerin sentezinde etkin şekilde uygulanmıştır (Sonagashira 1975; 1998).



Şekil.2. 48: a) Sonagashira genel tepkimesi ve literatürden örnekler (b-d)

Fenil asetilen ve 4-iyodoanisol bileşiklerinin türevlerinin değişik şartlarda CuI varlığında Ni kompleksleri ile tepkimeleri incelenmiştir (Şekil 2.48-b) (Irina ve diğ. 2003). *In situ* yöntemiyle oluşturulan Pd-NHC kompleksini katalizör olarak kullanarak Sonagashira tepkimesi iyi verimlerde ürün sentezi ile sonuçlanmıştır (Şekil 2.48-c) (Batey ve diğ. 2002). Terminal trimetilsilan içeren alkinlerle aril halojenürlerin tepkimeside bu yöntemle yapılmıştır (Şekil 2.48-d) (Nishihara ve diğ. 2012).

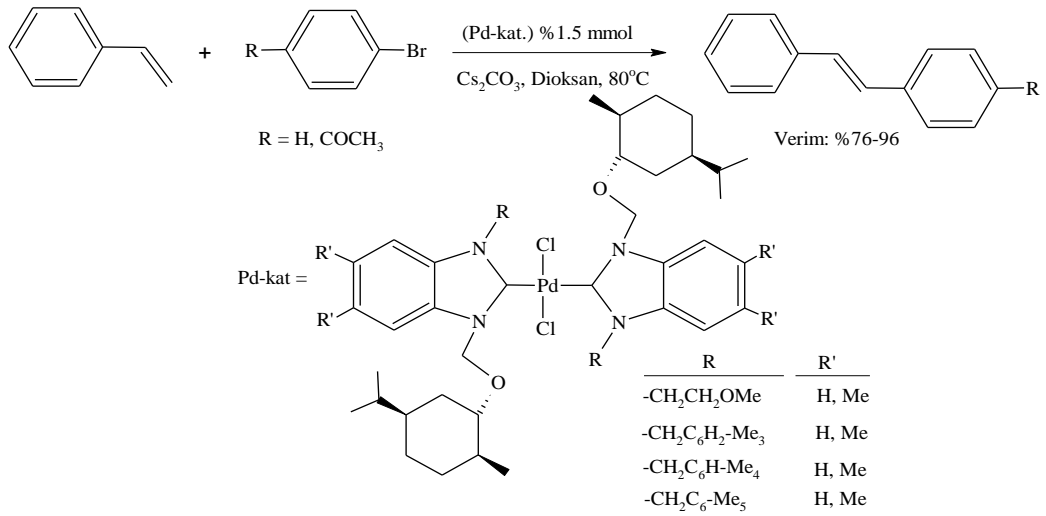
2.5.8 Mizoroki-Heck C-C Bağ Oluşum Çapraz-Eşleşmesi

Mizoroki-Heck eşleşmesi, Pd⁰ ve Pd^{II} türü içeren katalizörler yardımıyla C=C çift bağı içeren bileşiklerin aril halojenürler ile C-C bağ oluşumu tepkimeleridir (Şekil 2.49). Pd-katalizli bu tepkime Mizoroki ve Heck tarafından 1970'li yıllarda birbirinden bağımsız olarak keşfedilmiş olup, Heck ise sonraki yıllarda geliştirmiş ve 2010 yılında Nobel Kimya ödülüne layık görülmüştür. Bu yöntem, sübstitüentli olefin türevleri, dienler ve birçok doymamış türleri elde etmek amacıyla en basit yollardan biridir (Heck ve Nolley 1972; Mizoroki ve diğ. 1971).



Şekil.2. 49: Aril halojenürün Heck eşleşme tepkimesi

Kılınçarslan ve çalışma grubu bir seri Pd-NHC katalizörünün Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitelerini incelemiştir (Kılınçarslan ve diğ. 2015).



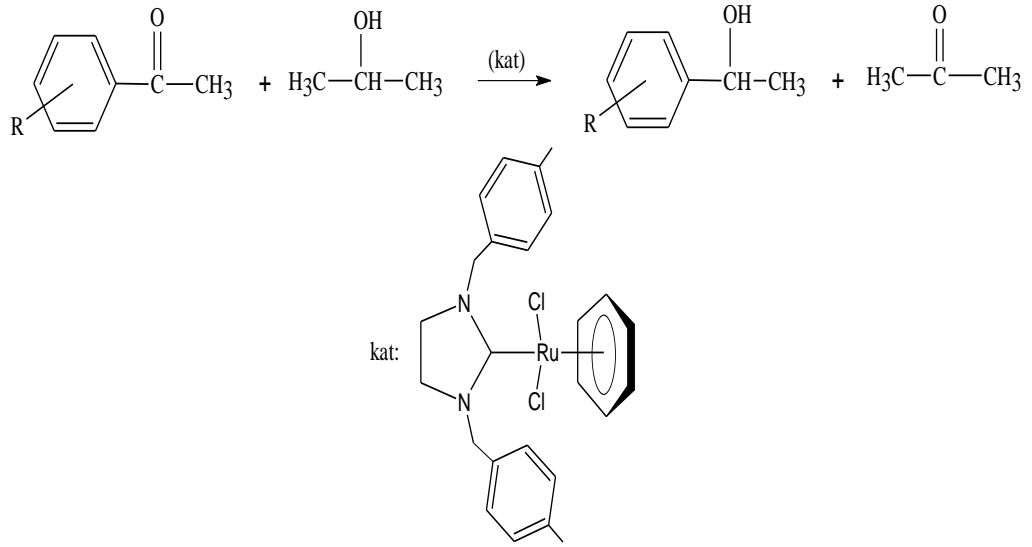
Şekil.2. 50: Pd-NHC katalizörü ile Heck eşleşme tepkimesi

2.6 Transfer-Hidrojenasyon Tepkimeleri

Transfer-hidrojenasyon (TH) doymamış bir moleküle H₂ dışındaki bir reaktif tarafından hidrojen aktarımıdır. Genellikle 2-propanol gibi bir hidrojen donörü ile birlikte KOH gibi bir güçlü baz ve Ru, Rh veya Ir katalizörü kullanılarak gerçekleştirilir. Bu sayede örneğin keton ve imin türevleri indirgenirken, alkol ve aminler yükseltgenmiş olur. TH az miktarda yan ürün üretir, tehlikeli reaktiflerden kaçınır ve karbonil bileşikleri, iminler, alkinler ve alkenler gibi hali hazırda temin edilebilir ve iyi huylu başlangıç malzemeleri kullanır. Atık üretimi ve enerji kullanımını ve toksisiteyi azaltarak daha yeşil bir süreç geliştirme umuduyla TH, büyük ölçekli endüstriyel kullanım için tercih edilmektedir (Blasler ve diğ. 2003; Noyori ve Hashiguchi 1997). TH'da genel olarak sıklıkla baz olarak KOH, K₂CO₃ ve

t-BuOK; hidrojen donörü olarak *i*-PrOH, HCO₂H/NEt₃ ve HCOONH₄ kullanılmaktadır.

Rh ve Ru-NHC katalizörleri kullanılarak asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonu, H-kaynağı ve çözücü olarak aseton seçilerek iyi verimlerde ürün oluşumu ile yapılabilmektedir (Şekil 2.51) (Gürbüz ve diğ. 2012).

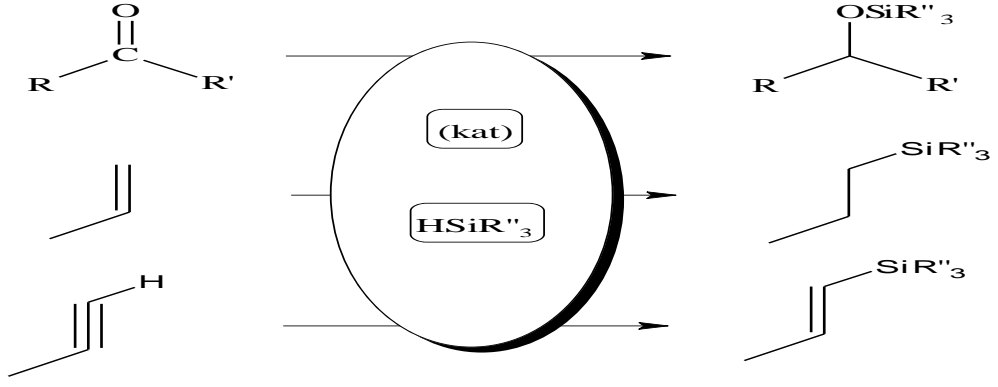


Şekil.2. 51: Transfer-hidrojenasyon tepkimesi

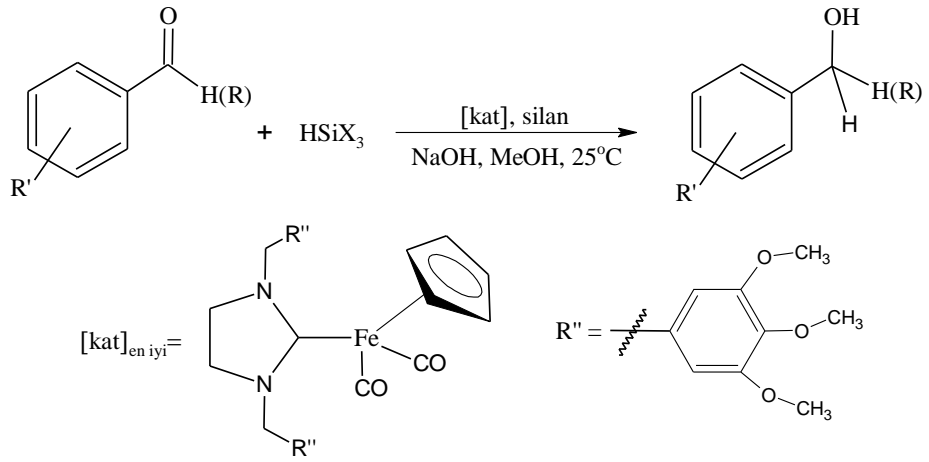
2.7 Hidrosilasyon

Bu tepkime NHC içeren Rh(I), Ir(I), Pt(II) ve Ru(II) kompleksleri ile alkenler, alkinler ve karbonil bileşikleri ile uygulanmıştır (Şekil 2.41). Bazı NHC içeren Rh(I) komplekslerinin terminal olefin türevlerinin silan bileşiklerine katılma tepkimesinde *anti*-markovnikov katılması yüksek oranda seçici bir şekilde gerçekleşmektedir (Hill ve Nill 1977). Hidrosilan bileşiklerindeki Si-H bağı, kutupsal, uzun, zayıf ve çok reaktiftir. C = C, C≡C ve C = O gibi çoklu bağlara eklenmesi organosilikon kimyasında önemli bir tepkimedir. Genellikle tepkimeye trikloro- ya da diklorosilan kullanılır, bunun yanında trialkilsilanların reaktivitesi düşüktür. Örneğin, alkenler ve alkinler, alkil ve vinilsilanları verir; karboniller silil eterler verir (Marciniec 1992).

Benzaldehit ve asetofenonun fenil silan türevleri ile Fe-NHC katalizörlüğündeki tepkimesi Şekil 2.53'de verilmiştir (Demir ve diğ. 2013).



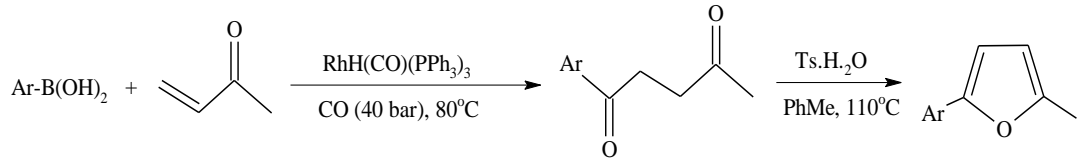
Şekil.2. 52: Bazı bileşiklerin hidrosilasyonu



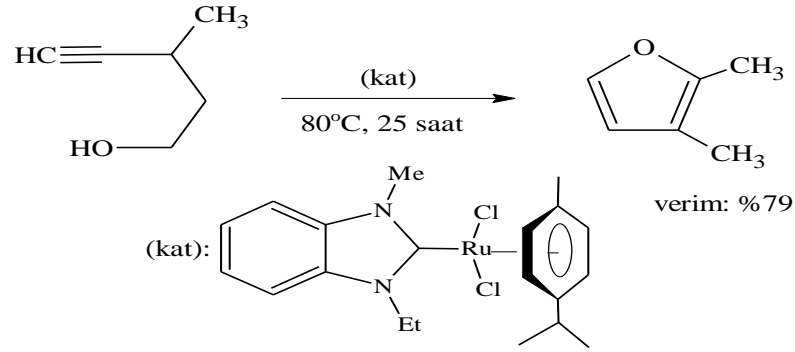
Şekil.2. 53: Fe-NHC katalizörü ile hidrosilasyon

2.8 Furan Sentezi

Furan iskeletine sahip beş-üyelı halkalı aromatik bileşikler, farmakolojik bileşiklerde, doğal maddeler ve polimerler gibi çok sayıda bileşikte bulunmaktadır. Bu tür bileşikler genellikle 1,4-diketon moleküllerinin kuvvetli asit ile halkalaştırılmasıyla elde edilir. Fakat bu yöntem çok zorlayıcıdır. Şekil 2.54'de bir Rh katalizörlüğünde arilboronik asit ile vinilik bir ketonun tepkimesinden furan sentezlenebilmektedir (Chochois ve diğ. 2006).



Şekil.2. 54: Furan sentezi

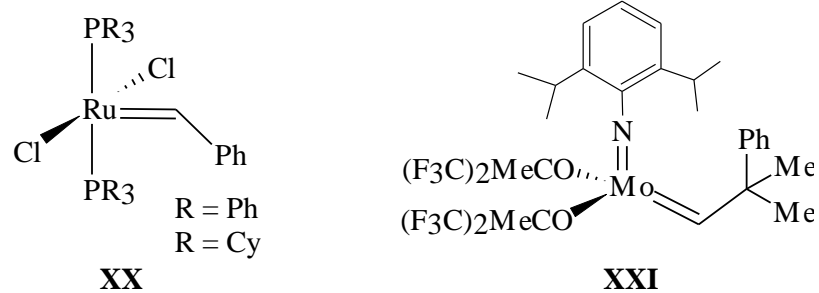


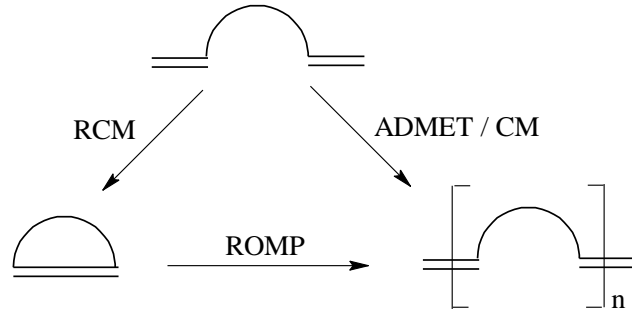
Şekil.2. 55: Ru-NHC ile furan sentezi örneği

Küçükbay ve grubu Ru-NHC kompleksini katalitik etkinliğini Şekil 2.55’de verilen furan oluşum tepkimesinde incelemişler ve %79 verimle gerçekleştiğini bildirmişlerdir (Küçükbay ve diğ. 1996).

2.9 Olefin Metatezi

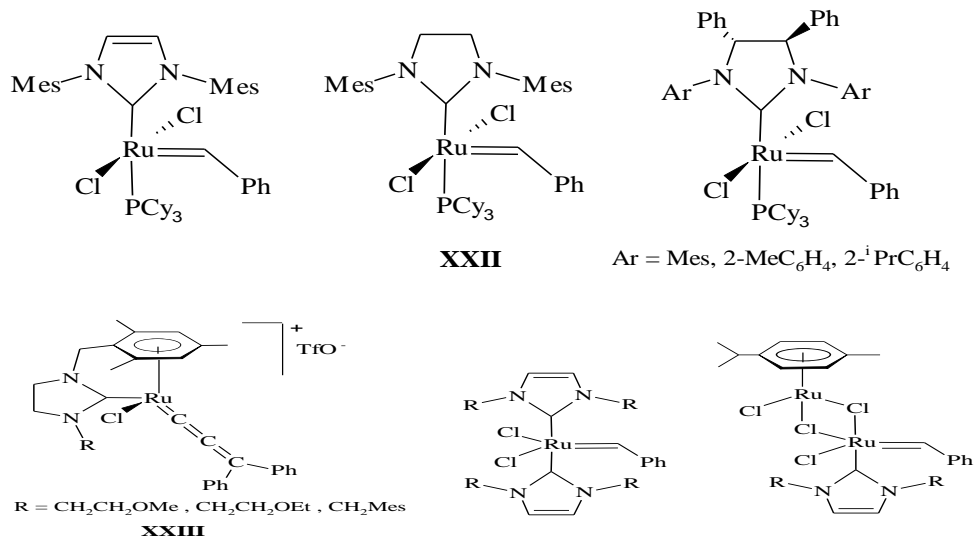
Olefin metatezi, doymamış karbon-karbon bağlarının uygun bir katalizör eşliğinde yerdeğiştirme tepkimesidir. Endüstriyel prosesler, ilaç ve polimer malzemeler gibi ürünlerin eldesinde önemli bir tepkimedir. Yves Chauvin, Robert H. Grubbs, **XX**, ve Richard R. Schrock, **XXI**, Nobel Kimya ödülünü 2005’de almışlardır.





Şekil.2. 56: Olefin metatezi: RCM (halka kapatma metatezi), ROMP (halka açılma metatezi), ADMET (asiklik dien metatezi, CM (çapraz metatez)

Olefin metatezi tepkimesi şekil 2.56’da verilen farklı tiplere sahiptir (Kılınçarslan 2005). Çalışmalar incelendiğinde kararsız *co*-ligand’ı değiştirmenin yanı sıra modifikasyonlar için başka bir nokta, özellikle bilinen ve erişilebilir birçok karbon olduğu için NHC ligandının kendisidir. Olası birçok modifikasyonun birisinin çok başarılı olduğu ve katalitik aktivitesine ve katalizör ömrüne dayanarak yapabileceği, olefin metatezinde üçüncü nesil NHC katalizörleri olarak kabul edilebilir. Başarının tarifi, doymuş omurgalara sahip NHC'leri, yani imidazolidin-2-ylidenleri kullanmaktır (**XXII**) (Grubbs ve diğ. 1999).

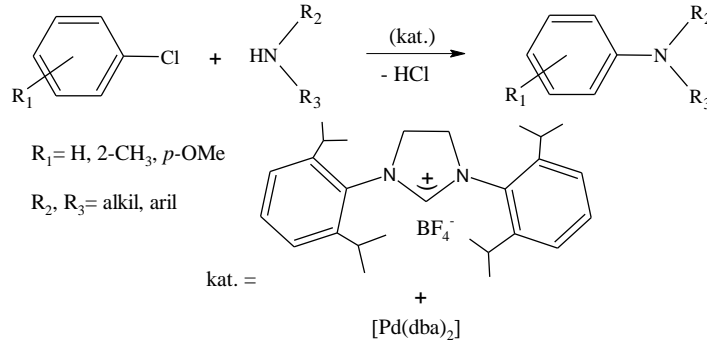


Şekil.2. 57: Olefin Metatezinde bazı Ru-NHC kompleksleri

Rutenyum-NHC-alleniliden komplekslerinin (**XXIII**), 1,6-dienlerin doğası üzerine halka kapama metatezi (RCM) için aktif ve seçici kataliz olduğu bulundu (Çetinkaya ve diğ. 2003).

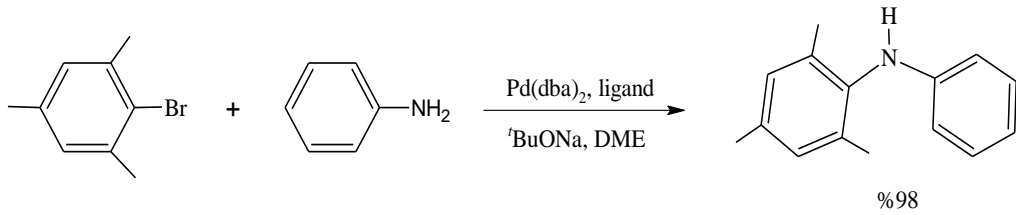
2.10 Buchwald-Hartwig Tepkimesi

C-N bağ oluşum tepkimelerinin en önemlisi olan Buchwald-Hartwig tepkimesi, bir aril halojenür ve bir amin'in katalitik eşleşme tepkimesidir. Hartwig ve grubu 1,3-azolyum tuzlarından *in situ* yoluyla Pd-katalizli aminasyon tepkimelerinde yüksek verimlerle ürün elde etmişlerdir (Şekil 2.58).



Şekil.2. 58: Hartwig aminasyon tepkimesi

Buchwald-Hartwig tepkimesi ile arilaminlerin sentezi; aril klorür, primer veya sekonder amin, amit, sülfonamit, imin ve amonyak gibi reaktantlar kullanılarak kolaylıkla sentezlenebilmektedir (Stauffer ve diğ. 2000; Wolfe ve diğ. 2000). Şekil 2.59'de sterik engelli bir aril bromür türevinden yüksek verimde sekonder amin sentezlenmiştir (Hao ve diğ. 2012).

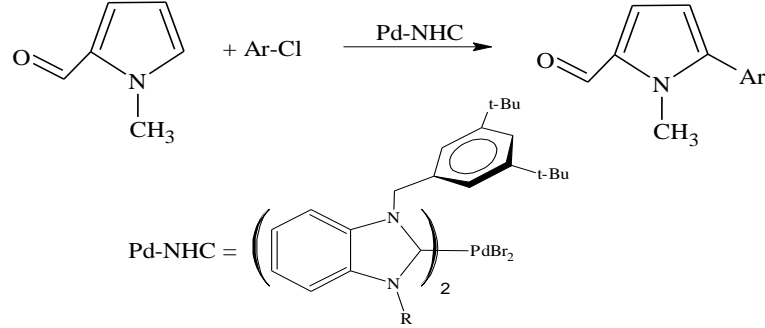


Şekil.2. 59: Aril bromürün Pd-katalizli aminasyonu

2.11 Arilasyon Tepkimesi

Heteroatomik bileşiklerin C₃ ve C₄-konumlarının aktivasyonlarının az olması nedeniyle bu bileşiklerin palladyum-katalizli C₂ veya C₅-konumundan arilasyonu C-C bağ oluşum tepkimelerinde önemli hale gelmiştir (Roger ve diğ. 2010). Tiyazol, indol, pirdin, imidazol gibi birçok heteroatomik bileşik kullanılmaktadır. Son zamanlarda

heteroatomik bileşiklerin aril halojenürlerle C-H bağı aktivasyonu yoluyla C₂ ve C₅ arilasyonu aril-heteroaril bileşikleri için basit bir sentez yolu sağlamaktadır (Alberico ve diğ. 2007; Satoh ve Miura 2007; Bellina ve diğ. 2008).

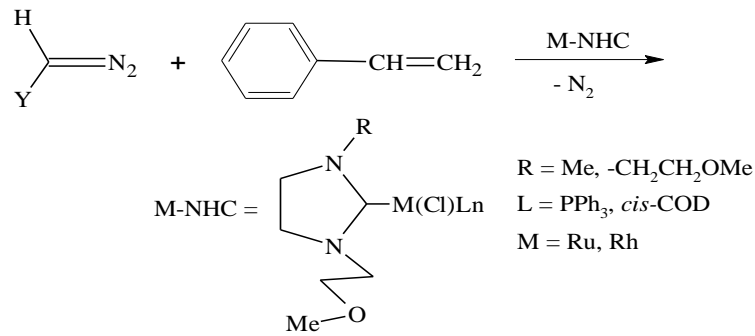


Şekil.2. 60: Klorbenzen türevlerinin Pd-NHC ile arilasyonu

Bir pirol türevi olan 1-metilpirol-2-karboksialdehit'in fenilklor türevleri ile Pd-NHC kompleksi katalizörlüğünde arilasyonu yüksek seçicilikte ve verimde gerçekleşmiştir (Şekil 2.60) (Özdemir^h ve diğ. 2013).

2.12 Olefinlerin Siklopropanasyonu

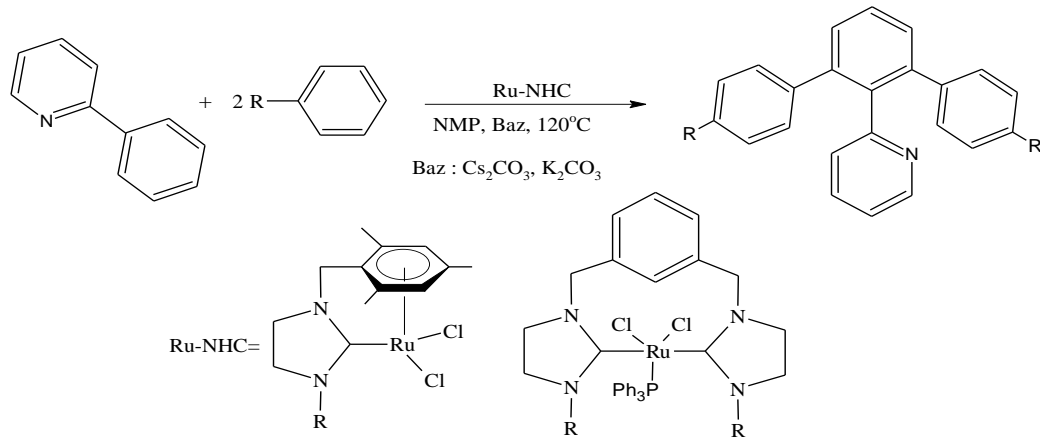
Siklopropan molekülleri çok sayıda biyoaktif molekülün yapısında bulunur. Bir diazo ve olefin bileşiğinin metal-katalizli siklopropanasyonu için farklı yöntemler kullanılmakta olup, Rh, Ru, Cu, Co, Fe gibi geçiş metali kompleksleri katalizör görevi görür (Martin ve Molina 2011). Uygulamaya örnek olarak Ru(II) ve Rh(I)-NHC komplekslerinin katalizi ile yapılan ve iyi verimlerde ürün sentezi ile sonuçlanan Şekil 2.61'deki tepkime verilebilir (Çetinkaya ve diğ. 1997^{a,b}).



Şekil.2. 61: M-NHC katalizörü ile olefin siklopropanasyonu

2.13 C-H Aktivasyonu

Homojen katalizde geçiş metali kompleksleri ile C-H aktivasyonunun ilk ışığı 1894’de çalışmasıyla Fenton’a aittir (Fenton 1894). Ancak konunun modern gelişimi 1970’ler de Labinger’in katkı verdiği Shilov’un platin kimyasına dayanmaktadır (Shilov ve Shul’pin 1997; Labinger 2017). 2-fenilpiridin’in arilasyonu Ru-NHC ile iyi verimlerde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.62) (Yaşar ve diğ. 2008; Özdemirⁱ ve diğ. 2009).



Şekil.2. 62: 2-fenil piridin’in C-H aktivasyonu yoluyla arilasyon tepkimesi

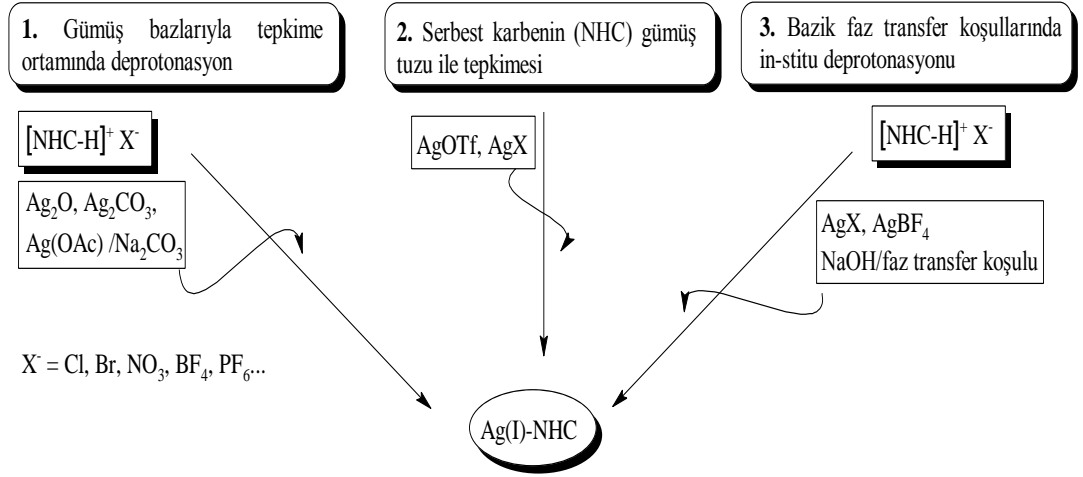
2.14 Ag(I)-NHC Kompleksleri

Ag(I)-NHC kompleksleri karben-transfer ajanı olarak kullanıldığından son dönemde organometalik kimya alanında dikkat çekmektedir (bölüm-2.4.3-*transmetalasyon*). Bununla birlikte Ag(I)-NHC bileşikleri “antimikrobiyal aktivite, antikanser ve nanomateryali uygulamalarında ve çok sayıda fotoluminesans özellik sergileyen türleri kullanılmakla birlikte (Alvarez-Corral ve diğ. 2008; Anna ve diğ. 2012; Herrmann ve diğ. 2004; Liu ve diğ. 2007, 2013; Nakamura ve diğ. 2016; Wang ve Lin 1998; Kascatan-Nebiohlu ve diğ. 2007) son yıllarda katalizör olarak kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır (Cheng ve diğ. 2013).

Ag(I)-NHC kompleksleri Şekil 2.63’de gösterildiği gibi üç farklı yolla sentezlenebilmektedir:

- 1,3-azolyum tuzlarının Ag_2O , Ag_2CO_3 ve AgOAc gibi gümüş bazlarıyla tepkimesi.
- Serbest NHC'nin gümüş tuzları ile tepkimesi.
- Azolyum tuzlarının faz transfer koşulları altında gümüş tuzları ile tepkimesi.

Bu yollardan en sık kullanılanı 1. yoldur. NHC-gümüş kompleksleri, genellikle, uygun 1,3-azolyum tuzlarının Ag_2O ile tepkimesi sonucu elde edilmektedir.

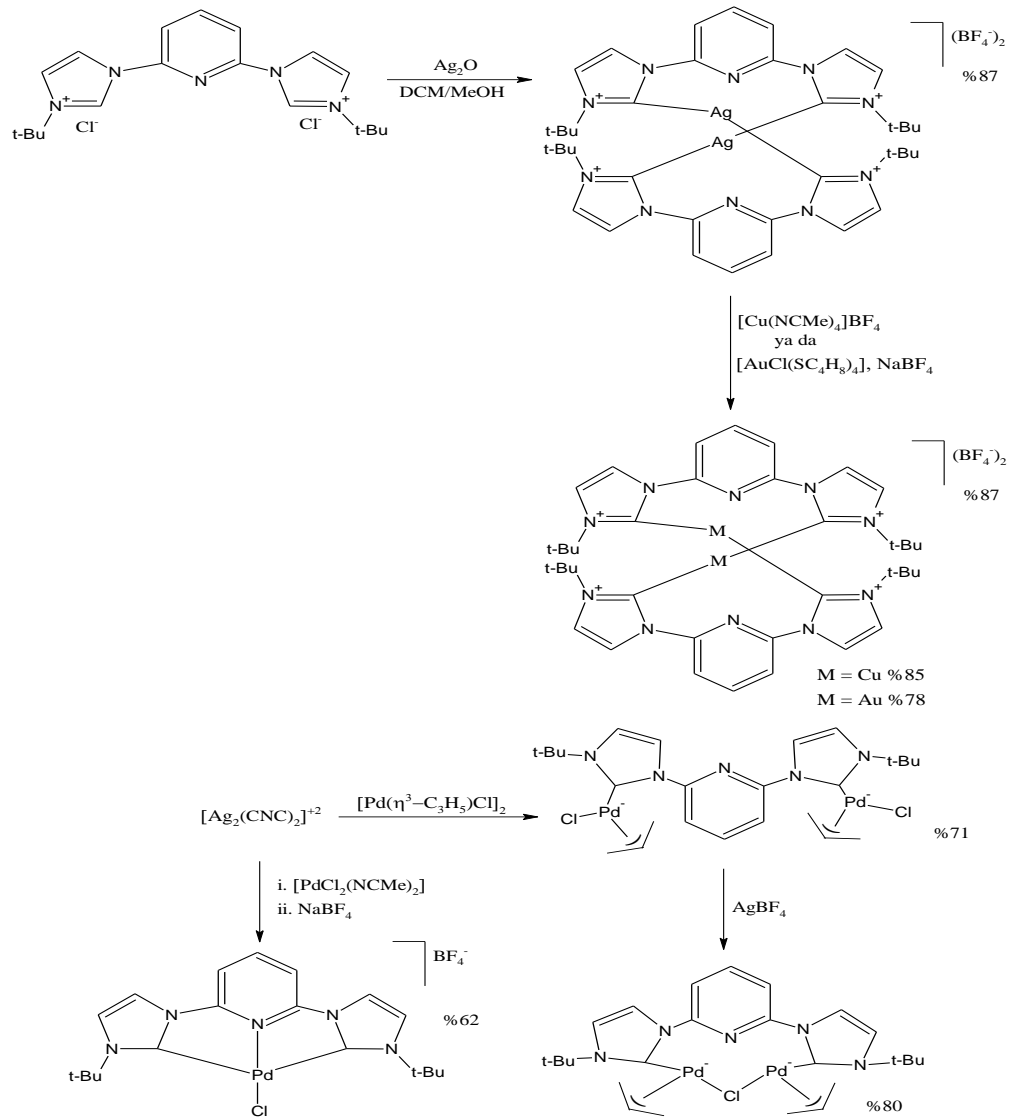


Şekil.2. 63: Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezlenme yolları

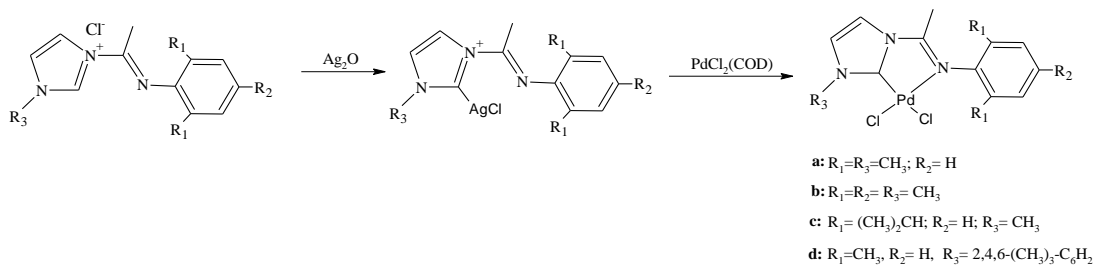
2.14.1 Ag(I)-NHC Komplekslerinin Karben-Transfer Ajanı Olarak Kullanılmasına İlişkin Bazı Örnekler

Nakamura ve grubu tarafından bildirilen araştırmada, CNC olarak tanımlanan ligand içeren Ag(I)-NHC kompleksi $[\text{Ag}_2(\text{CNC})_2](\text{BF}_4)_2$ sentezlenerek, Au(I) , Pd(II) ve Cu(I) NHC komplekslerinin hazırlanmasında karben-transfer ajanı olarak kullanılmıştır (Şekil 2.64) (Nakamura ve diğ. 2016).

$\text{Na}[\text{AgCl}(\text{NHC})]$ bileşiği karben transfer aracı olarak kullanılarak $[\text{PtCl}_2(\text{dmsO})(\text{NHC})]$ kompleksleri sentezlenmiştir (Baquero ve diğ. 2013). Ag(I)-NHC kompleksleri kullanılarak transmetalasyon yoluyla bir seri Pd(II) kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.65) (Deng ve diğ. 2013).



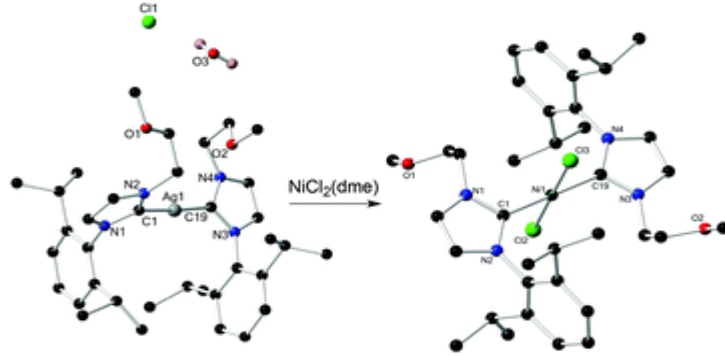
Şekil.2. 64: Karben-transfer aracı ile CNC ligandı içeren Au(I), Pd(II), Cu(I) komplekslerinin sentezi



Şekil.2. 65: Şelat yapılı Pd-HNC komplekslerinin sentezi

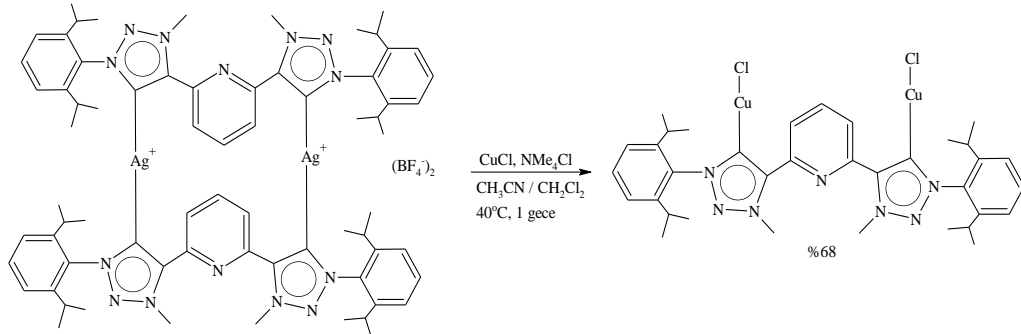
Ag(I)-NHC kompleksi; Bis(1-(2,6-diisopropilfenil)-3-(2-metoksietil)-1H-imidazol-2(3H)-iliden)gümüş(I) klorür, [Ag{ImDiPP(C₂OMe)}₂]Cl sentezlenerek NiCl₂(dme) tuzu ile etkileştirilerek, bis-NHC-Ni(II) kompleksi; bis (1-(2,6-diisopropilfenil)-3-(2-

metoksietil)-1*H*-imidazol-2 (3*H*)-iliden) nikel (II) klorür, [NiCl₂ {ImDiPP (C2OMe)}] sentezlenmiş ve iki NHC ligandının bir trans-düzenlemesine sahip olmak üzere X-ışını difraksiyon çalışması ile gösterilmiştir (Şekil 2.66) (Hameury ve diğ. 2014).



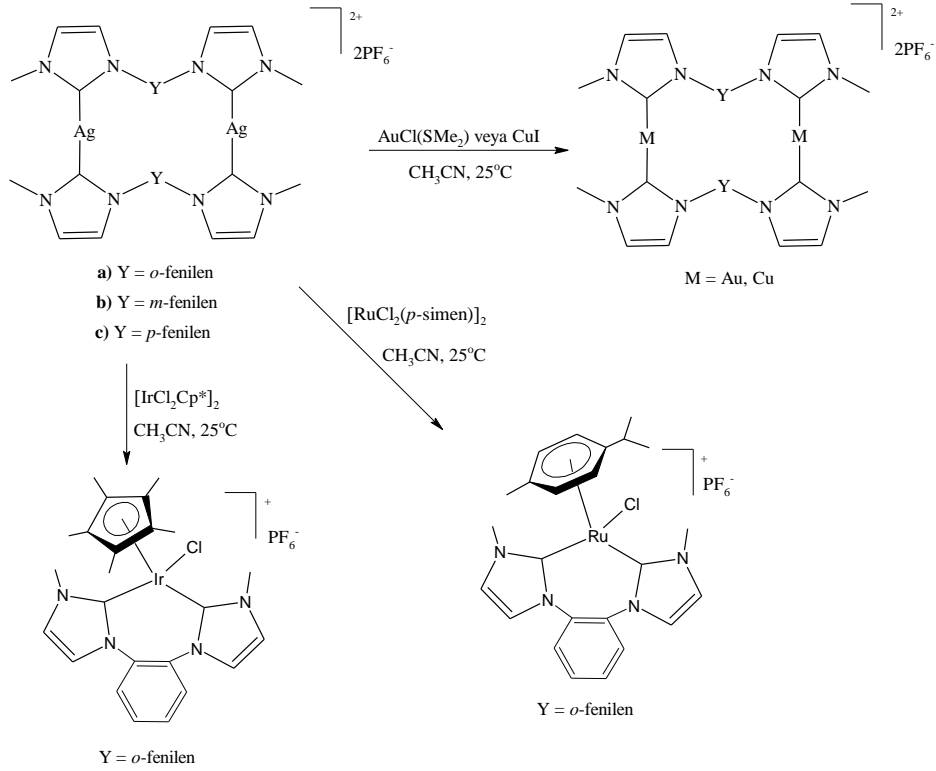
Şekil.2. 66: Ag-NHC transfer aracı İle Ni(II)-NHC sentezi

Mezoiyonik karben ligand içeren iki metal merkezli Cu(I) kompleksi, bir Ag-NHC karben tranfer aracı kullanılarak sentezlenmiştir (Şekil 2.67) (Iwasaki ve diğ. 2016).



Şekil.2. 67: Bimetalik bir Cu(I)-NHC kompleksinin sentezi

Bir seri bimetalik Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezleri yapılmış ve bunları transfer ajanı olarak kullanarak transmetalasyonlar gerçekleştirilmiştir ve nihai ürün olarak Cu(I), Au(I), Ru(II) ve Ir(III)-NHC komplekslerinin sentezleri yapılmıştır (Şekil 2.68) (Monticelli ve diğ. 2016; Li ve diğ. 2019).

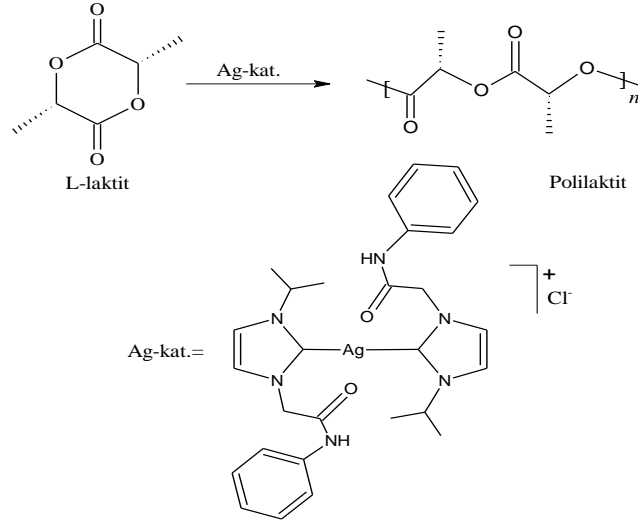


Şekil.2. 68: Transfer ajanı çift çekirdekli Ag(I)-NHC ile Au(I), Cu(I), Ru(II) ve Ir(III)-NHC sentezi

2.14.2 Ag(I)-NHC Komplekslerinin Katalizör Olarak Kullanılmasına İlişkin Bazı Örnekler

2.14.2.1 L-Laktatların Halka Açılma Polimerizasyonu

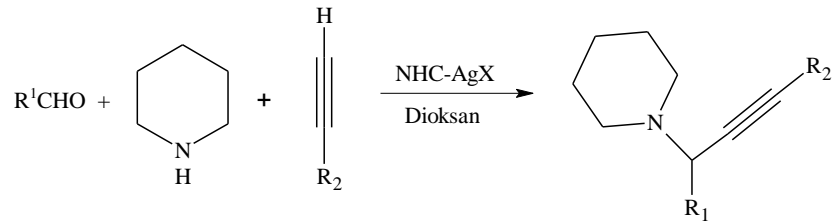
L-laktit bileşiğinin halka açılma-kenetlenme tepkimesinde orta ölçekte molekül ağırlığına sahip polimerlerin üretilmesinde Ag(I)-NHC komplekslerinin katalitik etkinlik gösterdiği anlaşılmıştır (Şekil 2.69) (Samantaray ve diğ. 2006; Balcan ve diğ. 2013).



Şekil.2. 69: Ag-NHC katalizörü eşliğinde polimerleşme tepkimesi

2.14.2.2 A³-Kenetlenme Tepkimesi

Üç bileşenli eşleşme tepkimesinde Ag-NHC kompleksleri katalizör olarak başarılı sonuçlar vermiştir. A³-tipi eşleşmede aldehit, alkin ve amin türevlerinden propargilaminlerin sentezi yapılmaktadır. Bu alanda monomerik Ag(I)-NHC komplekslerinin daha başarılı aktivite sonuçları verdikleri görülmüştür (Şekil 2.70) (Kılınçarslan 2016, 2017; Li ve diğ. 2011; 2013).

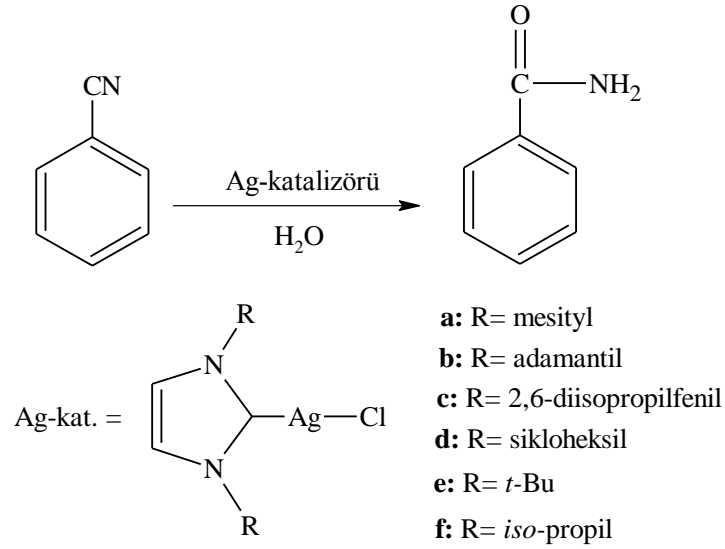


Şekil.2. 70: Ag(I)-NHC katalizli üç bileşenli eşleşme tepkimesi

2.14.2.3 Nitrillerin aktivasyonu

Nitrillerin hidrasyonu ile ilgili Ag-NHC katalizörü kullanılarak yapılan ilk örnek Thirukovela ve ark. tarafından bildirilmiş olup, tepkime suda ılımlı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Ag(I)-NHC kompleksleri ile sudaki katalizde çeşitli homo-,

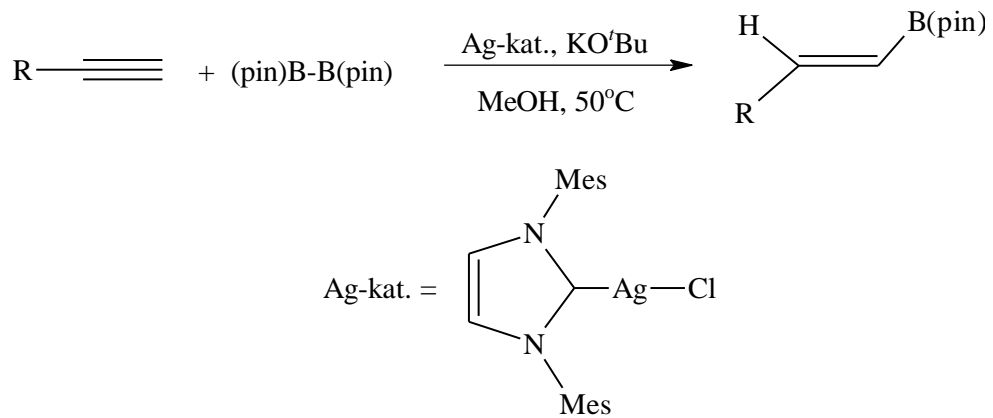
hetero- aromatik ve alifatik nitrillerin primer amid türevlerine dönüşümü iyi verimlerde sağlanmıştır (Şekil 2.71) (Thirukovela ve diğ. 2019).



Şekil.2. 71: Ag(I)-NHC katalizörü ile suda nitrillerin amidlere dönüşümü

2.14.2.4 Alkillerin Hidroborasyonu

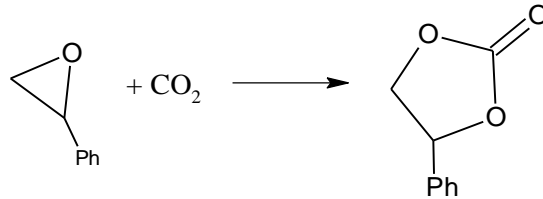
Ag(I)-NHC kompleksinin katalizör olarak kullanılmasıyla terminal alkinlerin β -seçici hidroborasyonu etkin bir şekilde iyi verimlerde gerçekleştirilmiştir. (Şekil 2.72)



Şekil.2. 72: Ag(I)-NHC katalizli alkinlerin hidroborasyonu

2.14.2.5 CO₂'in Siklokatılma Tepkimesi

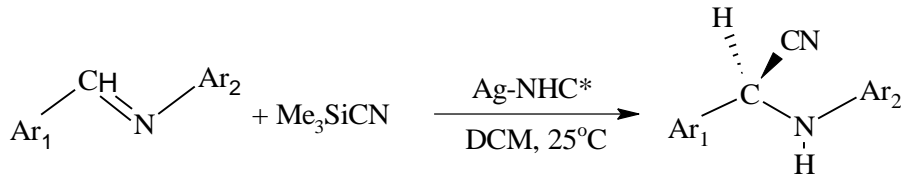
Ag(I)-NHC katalizörlüğünde ilk kez terminal-epoksitlere CO₂ molekülünün siklokatılması gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimede Ag katalizörünün etkinliğinin yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 2.73) (Taşçı ve diğ. 2012).



Şekil.2. 73: Ag(I)-NHC katalizörlüğünde siklokatılma kenetlenmesi

2.14.2.6 İmin Bileşiklerinin Siyanosilillenmesi

Kiral yapı içeren Ag(I)-NHC kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı tepkimede imin yapısı içeren bir seri schiff bazlarının siyanosilillenmesi başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.74) (Wang ve diğ. 2010).

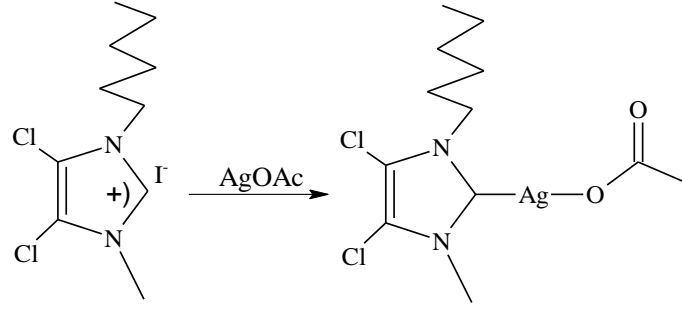


Şekil.2. 74: Ag(I)-NHC katalizörü ile Schiff bazlarının siyanosilillenmesi

2.15 Ag(I)-NHC Komplekslerinin Biyolojik Aktivite Çalışmalarına İlişkin Bazı Örnekler

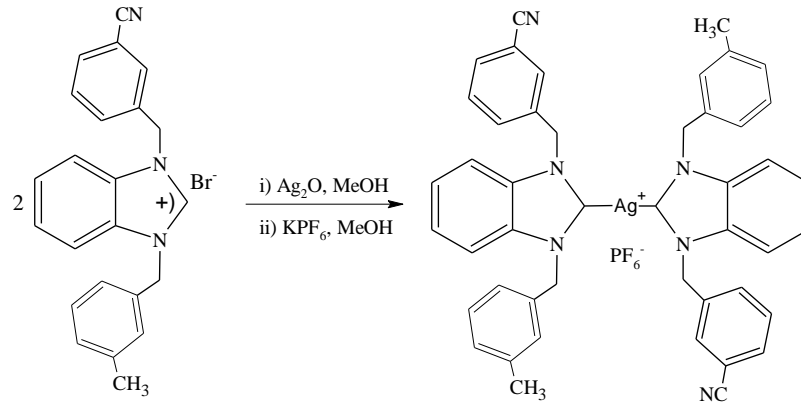
Ag bileşiklerinin antimikrobiyal, antikanser gibi biyoaktif tür olduğu bilinmektedir. Fakat son yıllarda özellikle imidazol, imidazolin, benzimidazol gibi iskelet sahip tuz formları başta olmak üzere, bunlardan hazırlanan ve NHC iskeletine sahip Ag(I)-NHC bileşikleri önemli biyolojik aktivite sergiledikleri bildirilmiştir (Kascatan-Nebioğlu ve diğ. 2007; Hıncı ve diğ. 2009; Lin ve diğ. 2009). Kistik kronik enfekte akciğerlerde birçok ilaca dirençli bakterileri tedavi, yeni nebülize

antimikrobiyallerin oluşumuyla, kronik akciğer enfeksiyonları ile ilişkili çeşitli bakteri suşlarına karşı aktif bir gümüş-karben kompleksi (SCC) (Şekil 2.75) sentezlenmiştir. Bu çalışmada, L-tirozin polifosfat nanoparçacıklarına SCC yüklü olduğunu, kistik fibroz ile ilgili bakteri *Pseudomonas aeruginosa*'ya karşı in vitro ve in vivo olarak mükemmel antimikrobiyal aktivite sergilediğini göstermiştir (Hındi ve diğ. 2009).

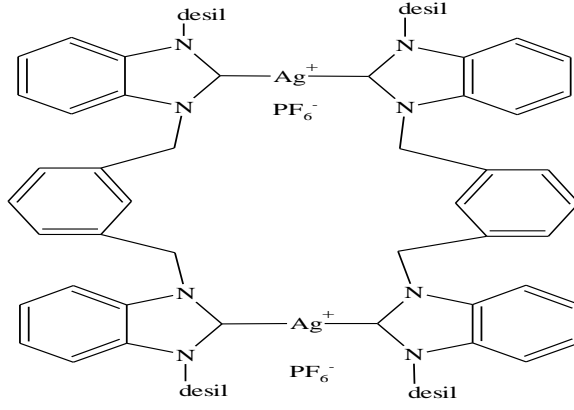


Şekil.2. 75: Akciğer enfeksiyonunda antimikrobiyal aktivite sergileyen Ag(I)-NHC kompleksi sentezi

1,3-diazot atomları üzerinde benzil grubuna ait fenil halkasının *m*-konumlarında nitril substitüentine sahip benzimidazolyum bromür tuzunun bazik nitelikteki Ag_2O ile tepkimesi ile elde edilen bis-karben Ag(I) kompleksleri *E.Coli* bakterilerine karşı önemli antimikrobiyal aktivite sergiledikleri ve aynı zamanda önemli antikanser aktivite göstermiş oldukları bildirilmiştir (Şekil 2.76) (Haque ve diğ. 2015).



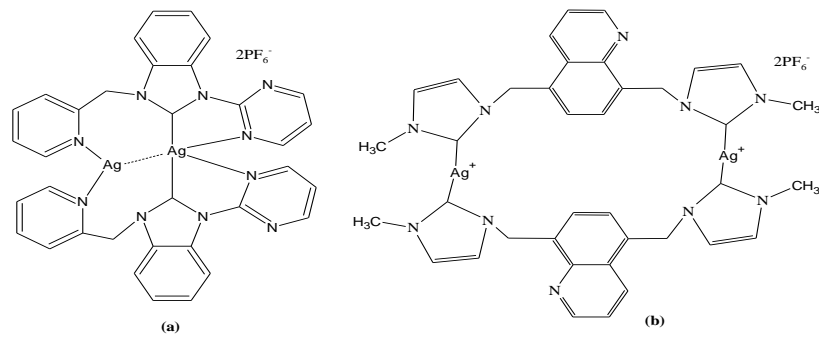
Şekil.2. 76: Bioaktif Ag(I)-NHC kompleksi



Şekil.2. 77: Meta-ksilil halkalı yapıdaki Ag(I)-NHC kompleksi

2.16 Ag(I)-NHC Komplekslerinin Luminesans Özelliği

Ag(I) yapısı gereği metal iyonlarının birbiri arasındaki etkileşimler, farklı bağlanmalar ve fotofiziksel özellik sergilemeleri nedeniyle dikkat çekicidir. Oligomer yapısında bulunan Ag(I)-NHC'ler fotoluminesans özellik gösterirler. Bu özellikleri nedeniyle görünür bölgede biyoaktif bileşiklerin hücresel taşınımı ve bağlanma merkezinin izlenebilir olması nedeniyle son yıllarda bu alandaki çalışmaların önemi artmıştır. Şekil 2.78'de yapısında (a) pikolil, pirimidil grupları içeren ve yine kinolin köprülü (b) benzimidazolyum tuzlarından sentezlenen Ag(I)-NHC kompleksinin luminesans özellik sergiledikleri bildirilmiştir. Sırasıyla 450nm ve 406 nm maksimum dalga boylarına sahip olan bimetalik Ag(I)-NHC bileşiklerinin metal-metal atomları arasındaki yük transferinden dolayı luminesans özellik sergilediği belirtilmiştir (Adhikary ve diğ. 2013; Lin ve diğ. 2013).



Şekil.2. 78: Luminesans özellikli a) pikolil ve pirimidil süstituentli b) kinolin köprülü Ag(I)-NHC kompleksleri

3. ÇALIŞMANIN AMACI

Son yıllarda tüm dünyada, çevresel farkındalığın artması ve hammadde stoklarının sınırlı olması yeşil kimya teknolojilerine yönelime neden olan katalizörlerin daha da önemini artmasına neden olmuştur. Bu noktada ucuz ve bol miktarda bulunan çıkış bileşiklerinden yüksek seçicilik ve verimde arzu edilen ürünleri elde etmek kimyanın temel amaçlarından biridir. Bundan dolayı seçiciliği yüksek, etkin ve yeni nesil katalizörlere sürekli ihtiyaç duyulmaktadır. Tüm bu nedenler sıralandığında son yıllarda *N*-heterosiklik karben ligandları, organometalik kimyada özellikle homojen katalizör sentezlemede kullanılan fosfinlere alternatif olması nedeniyle çok fazla kullanılmaktadır.

Fosfin ligantlarının kolay dissosiyeye olması, hava ve neme karşı hassas olmaları sebebiyle ve yine yüksek katalitik koşullarda P-C bağının dayanıksız olması ve kopması gibi nedenlerden dolayı fosfin içerikli ligantlar inert ortamda çalışmayı gerektirir. Buna karşın, NHC ligandları bağlı oldukları metal-C bağlarının dissosiasyona karşı kararlı olması, kuvvetli σ -donör özelliği sergilemeleri, düşük toksisiteye sahip olmaları, daha kolay sentezlenebilmeleri ve katalizör dizaynına izin veren yapıda olmaları NHC ligandlarını daha avantajlı konuma getirmektedir.

Propargilamin ve türevleri, aktif biyolojik ve farmasötik bileşikleri içeren birçok azot içeren bileşiklerin sentezi için önemli iskelet yapısıdır. Klasik olarak aldehit, amin ve alkinden (A^3 eşleşmesi) hazırlanırlar; burada su, istenen bileşik ile tek yan ürün olduğu için heyecan verici bir yöntemdir. Üç bileşenli tepkimedeki (A^3) moleküler çeşitlilik, yapısal olarak uyarlanmış heterosiklik bileşiklerin sentezi amacıyla doğru ilacı keşif işlemi için birkaç yöntemle sonuçlanır. Bu bir kap dönüştürme işlemi, aynı anda reaktan, reaktif ve katalizör eklenmesini içerir. Tepkimeler genellikle birkaç geçiş metal katalizörü kullanılarak gerçekleştirilir. Ag-kompleksleri C-C ve C-E (E: heteroatom) bağlarının oluşumunda geniş bir şekilde kullanılsada Ag(I)-NHC komplekslerinin bu alanda kullanımı sınırlı sayıda olduğu görülmektedir. Son yıllarda Ag(I)-NHC komplekslerinin aldehit, alkin ve amin'in üç bileşenli eşleşme tepkimesi ile (A^3 eşleşmesi) propargilamin sentezinde de başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Bu amaçla tez kapsamında NHC ligantları ve bu ligandları içeren bazı yeni Ag(I)-NHC kompleksleri sentezlenerek bu komplekslerin A^3 eşleşmesindeki (aldehit, amin ve alkin) katalitik aktivitesi incelenmiştir

4. MATERYAL ve YÖNTEM

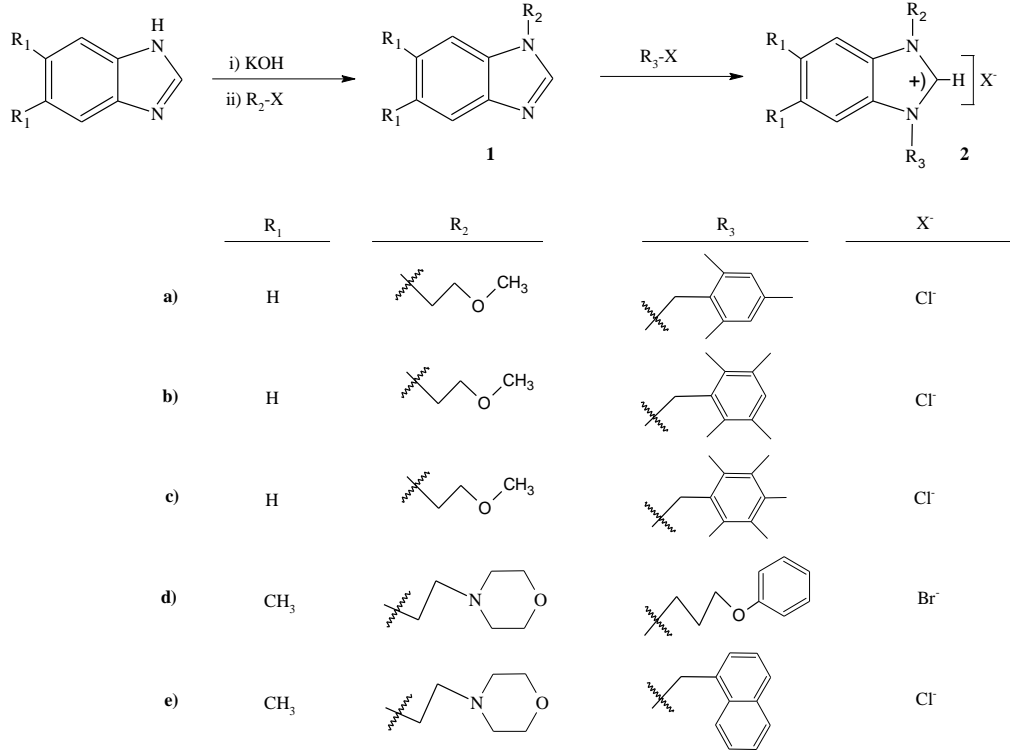
Deneyler standart Schlenk tekniği kullanılarak, argon gazı atmosferi koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan cam malzemeler, deneyden önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldıktan sonra kuru inert gaz ile eklenmiştir. Analitik saflıkta satın alınan çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde (Perrin 1986) verilen yöntemlere göre inert ortamda kurutuldu ve saflaştırıldı; çözücüler, sodyum (toluen, *p*-ksilen, dietil eter, metanol, heksan, tetrahidrofuran) ve P₂O₅ (diklormetan) üzerinde kurutuldu, moleküler elek taneleri içeren kapda bekletildi ve kuru argon gazı ile degase edilerek kullanıldı.

Tepkimelerde kullanılan maddelerden bir kısmı laboratuvar ortamında sentezlenmiş, bir kısmı ise piyasadadan satın alınmıştır. Bütün bileşiklerin yapı analizlerinde spektroskopik yöntemlerden yararlanıldı. ¹H, ¹³C-NMR spektrumları, “Varian 400 MHz” model spektrometre ile alındı. Çözücü olarak CDCl₃ ve DMSO, iç standart olarak TMS kullanıldı. *J* değerleri Hz olarak verilmiştir. Elemental analizler TUBİTAK mikrolaboratuvarında alınmıştır. Katalitik çalışmalar, NMR spektroskopisi ve “Agilent/HP-6890N” marka Gaz Kromatografisi cihazında, HP-5 kolonlarda takip edilmiştir. Deneysel çalışmalar esnasında tüm tartım işlemleri, “XB 220A Precisa” marka analitik hassas terazide yapılmıştır. Kataliz deneylerinde sıvı numunelerin alınmasında 2-20 µL ve 100-1000 µL’lik mikropipet takımı (“Biohit” marka) kullanılmıştır. Bileşiklerin erime noktalarının tayininde “Electrothermal 9100” marka tayin cihazı kullanılmıştır. Deneylerdeki tepkimelerde manyetik karıştırıcı olarak “Heidolph MR 3001 K” marka cihaz kullanılmıştır.

4.1 Asimetrik *N*^I,*N*³-süstitüveli azolyum tuzlarının sentezi

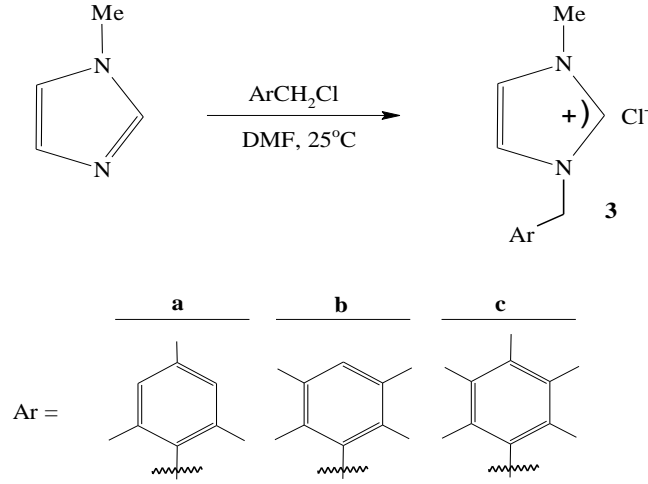
Tez çalışmalarında Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezinde NHC öncülü olarak kullanılacak olan **2** ve **3** tipindeki simetrik olmayan azolyum tuzlarının sentezleri yapılmıştır. Benzimidazol iskeletine sahip birinci grup tuzların (**2**) sentezinde, piyasadadan satın alınan benzimidazol ve 5,6-dimetilbenzimidazol, KOH ve ilgili alkil halojenür (R₂-Cl) ile etkileştirilmesinden monosüstitüye 1-alkilbenzimidazol türevleri (**1a,d**) iyi verimlerde sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapı karakterizasyonu tamamlandıktan sonra, **1** tipindeki türevler ikinci aşamada ilgili alkil halojenür

bileşikleriyle ($R_2\text{-X}$) etkileştirilmesi ile, Şekil 4.1’de gösterilen 1-alkil-3-(alkil)benzimidazolyum halojenür tuzları (**2a-e**) hazırlanmıştır. Şekil 4.1’de tanımlanan NHC öncülü simetrik olmayan N^1 , N^3 -süstitüe benzimidazolyum tuzlarından **2b** ve **2c**, literatürde verilen yöntem modifiye edilerek hazırlanmıştır (Samantaray ve diğ. 2007; Patil ve diğ. 2011; Kılınçarslan^b ve diğ. 2016).



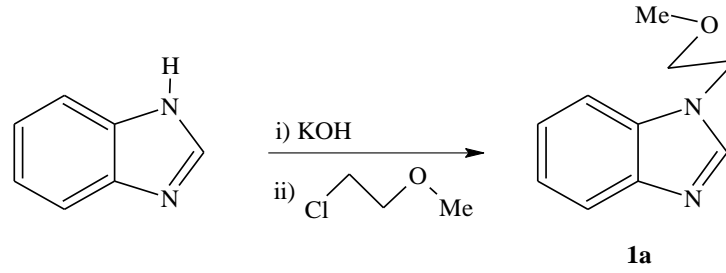
Şekil 4. 1: 1,3-disüstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi

İkinci grup NHC öncülü ligandların sentezi için, Şekil 4.1’de kullanılan aynı yöntemle piyasadan satın alınan 1-metilimidazol ilgili benzilklorür türevi (ArCH_2Cl) ile etkileştirilerek 1-metil-3-(alkil)imidazolyum klorür tuzları (**3a-c**) literatürdeki yöntemlere göre modifiye edilerek iyi verimlerde sentezlenmiştir (Şekil 4.2) (Günay^c ve diğ. 2009; Lin ve Vasam 2004; 2007).



Şekil 4. 2: 1-metil-3-(alkil)imidazolyum tuzlarının sentezi

4.1.1 1-(2-metoksietil)benzimidazol (1a) sentezi:



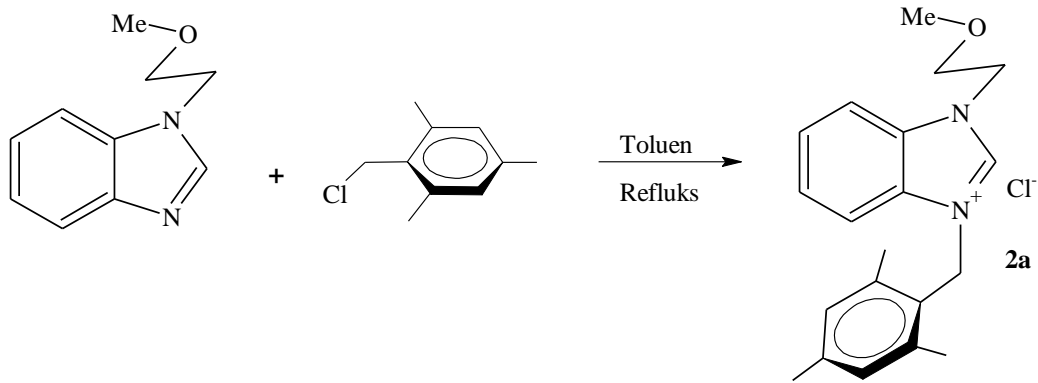
Benzimidazol (15 g; 127.11 mmol) ve KOH (7.23 g; 129.10 mmol) etil alkolde (50.0 ml) çözülerek oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Karışıma 2-metoksietilklorür (12.6 ml; 135.4 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra 24 saat süreyle refluks edildi. Süre sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Oluşan türev süzülerek uzaklaştırıldı. Alkol damıtıldı. Geride kalan yağimsı kısım vakum altında damıtılarak renksiz sıvı ürün elde edildi. (Damıtma sıcaklığı: 110-112 °C-0.01 mmHg)

Renksiz sıvı. Verim: 16.9 g, %70, Elemental Analizi $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (176.22 g/mol): Teorik; C: 68.16, H: 6.86, N: 15.90. Deneysel; C: 68.09, H: 6.91, N: 15.97. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 3.28 (3H, s, OCH_3); 3.67;4.27 (4H, t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $J=5.2$ Hz); 7.22-7.29 (m, 2H, C_6H_4); 7.38 (d, 1H, $J= 6.4$ Hz, C_6H_4); 7.78 (d, 1H, $J= 8.0$ Hz, C_6H_4); 7.94 (1H, s, $\text{C}^2\text{-H}$). ^{13}C {1H} NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 45.2$ ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 59.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 70.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 110.0, 122.4 [Ar-C ve $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$], 143.8 (NCHN) ppm.

4.1.2 1-(2-metoksietil)-3-(alkil)benzimidazolyum tuzlarının (2a-c) genel sentezi:

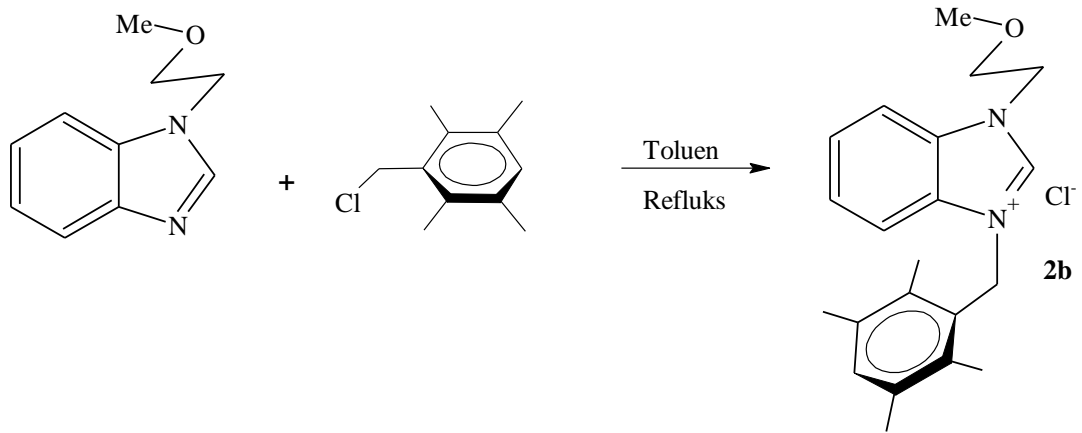
Literatürdeki sentez tekniği kullanılarak (Türkmen^{a-c} ve diğ. 2008; 2008; 2009; Günay^b ve diğ. 2009; Hahn^{b,c,e,f} ve diğ. 2004; 2005; 2006; 2007; Holtgrewe ve diğ. 2006; Özdemir ve diğ. 2010) 1-(2-metoksietil)benzimidazol (1mmol) kuru toluende (5.0 ml) çözüldü. Üzerine ilgili benzil klorür türevi (1.1 mmol) eklendi. 6 saat süreyle refluks edilerek karıştırıldı. Süre sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve ortama 10 ml *n*-heksan eklenerek çöktürüldü ve süzüldü. Katı ürün MeOH/Et₂O sisteminden kristallendirildi (Kılınçarslan^b ve diğ. 2016).

4.1.2.1 1-(2-metoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür sentezi (2a):



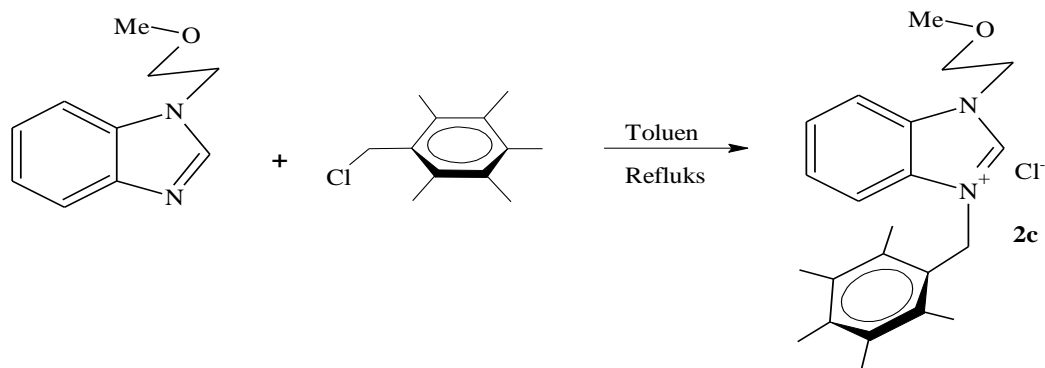
Katı. Verim: %72, e.n.= 205-207°C. Elemental Analizi C₂₀H₂₅N₂OCl (344.88 gmol⁻¹): Teorik; C: 69.65, H: 7.31, N: 8.12. Deneysel; C: 69.32, H: 7.46, N: 8.32. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.22 (s, 3 H, CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}), 2.23 (s, 6 H, CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}), 3.23 (s, 3 H, OCH₃), 3.82 (t, *J* = 4.0 Hz, 2 H, CH₂), 4.84 (t, *J* = 4.0 Hz, 2 H, CH₂), 5.75 (s, 2 H, CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}), 6.88 (s, 2 H, CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}), 7.36 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H, Ar-*H*), 7.44 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H, Ar-*H*), 7.53 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H, Ar-*H*), 7.72 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H, Ar-*H*), 10.33 (s, 1 H, NCHN) ppm. ¹³C {1H} NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 20.2 [*o*-C₆H(CH₃)₄], 21.2 [*m*-C₆H(CH₃)₄], 47.2 [NCH₂C₆H-(CH₃)₄], 48.0 (NCH₂CH₂OCH₃), 59.0 (NCH₂CH₂OCH₃), 69.8 (NCH₂CH₂OCH₃), 113.7, 114.4, 125.1, 127.4, 130.3, 131.3, 132.1, 138.1, 139.9 [Ar-C ve C₆H(CH₃)₄], 142.1 (NCHN) ppm.

4.1.2.2 1-(2-metoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür sentezi (2b):



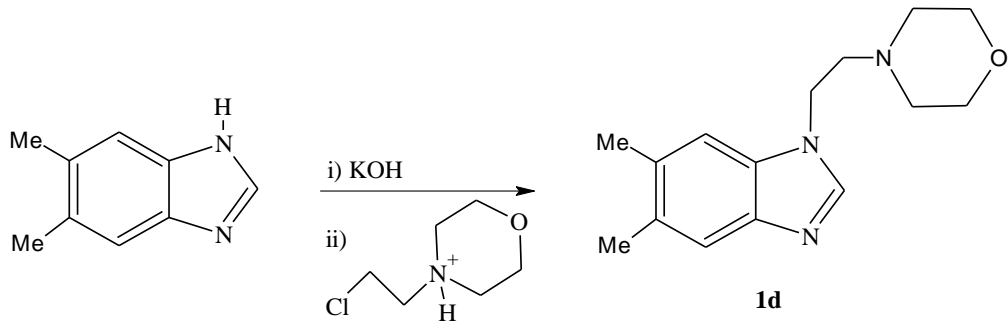
Katı. Verim: %68, e.n.= 198-199°C. Elemental Analizi $C_{21}H_{27}N_2OCl$ (358.91 g/mol): Teorik; C: 70.28, H: 7.58, N: 7.81. Deneysel; C: 69.96, H: 7.75, N: 7.92. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.22 [s, 6 H, *o*- $C_6H(CH_3)_4$], 2.24 [s, 6 H, *m*- $C_6H(CH_3)_4$], 3.25 (s, 3 H, $NCH_2CH_2OCH_3$), 3.83 (t, $J = 2.4$ Hz, 2 H, $NCH_2CH_2OCH_3$), 4.91 (t, $J = 2.4$ Hz, 2 H, $NCH_2CH_2OCH_3$), 5.76 [s, 2 H, $CH_2C_6H(CH_3)_4$], 7.49 (m, 1 H, Ar-H), 7.55 [s, 1 H, $C_6H(CH_3)_4$], 7.60 (m, 1 H, Ar-H), 7.91 (m, 1 H, Ar-H), 7.96 (m, 1 H, Ar-H), 9.81 (s, 1 H, NCHN) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 20.4 [*o*- $C_6H(CH_3)_4$], 20.5 [*m*- $C_6H(CH_3)_4$], 47.2 [$NCH_2C_6H(CH_3)_4$], 47.8 ($NCH_2CH_2OCH_3$), 58.8 ($NCH_2CH_2OCH_3$), 69.9 ($NCH_2CH_2OCH_3$), 135.0, 133.7, 133.4, 133.3, 131.8, 127.1, 127.4, 114.6, 113.2, 113.4 [Ar-C ve $C_6H(CH_3)_4$], 141.5 (NCHN) ppm..

4.1.2.3 1-(2-metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür sentezi (2c)



Katı. Verim: %62, e.n.= 197-198°C. Elemental Analizi C₂₂H₂₉N₂OCl (372.93 gmol⁻¹): Teorik; C: 70.85, H: 7.84, N: 7.51. Deneysel; C: 70.48, H: 8.06, N: 7.78. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.22 (s, 6H, *o*-C₆(CH₃)₅), 2.24 (s, 6H, *m*-C₆(CH₃)₅), 2.25 (s, 3H, *p*-C₆(CH₃)₅), 3.24 (s, 3H, NCH₂CH₂OCH₃), 4.90 (t, 2 H, *J* = 2.4 Hz, NCH₂CH₂OCH₃), 3.82 (t, 2H, *J* = 2.4 Hz, NCH₂CH₂OCH₃), 5.70 (s, 2 H, CH₂C₆(CH₃)₅), 7.54 (m, 1 H, Ar-*H*), 7.58 (m, 1 H, Ar-*H*), 7.64 (m, 1 H, Ar-*H*), 7.95 (m, 1 H, Ar-*H*), 9.79 (s, 1 H, NCHN) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 17.2 (*p*-C₆(CH₃)₅), 20.4 (*o*-C₆(CH₃)₅), 20.5 (*m*-C₆(CH₃)₅), 47.6 (NCH₂C₆(CH₃)₅), 47.7 (NCH₂CH₂OCH₃), 58.8 (NCH₂CH₂OCH₃), 69.9 (NCH₂CH₂OCH₃), 141.2 (NCHN) 137.8, 133.4, 133.6, 132.1, 131.6, 128.1, 127.3, 124.5 114.0, 113.2 (Ar-C ve C₆(CH₃)₅).

4.1.3 1-(2-morfolinoetil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1d) sentezi:



5,6-Dimetilbenzimidazol (10 g; 68.4 mmol) ve KOH (8.43 g; 150.48 mmol) kuru asetonitrilde (40.0 ml) oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Süre sonunda karışıma 4-(2-kloroetil)morfolin hidroklorür (13.03 g; 70 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra ise 120 saat süreyle refluks edildi. Süre sonunda çözücü tamamen vakumda uzaklaştırıldı. Kalıntı üzerine su (15 ml) eklenerek karıştırıldı ve organik faz diklormetan (20 ml) ile birkaç kez ekstrakte edildi. Diklormetan fazı MgSO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Diklormetan fazı deriştirilerek üzerine *n*-heksan eklenerek kristallenmeye bırakıldı.

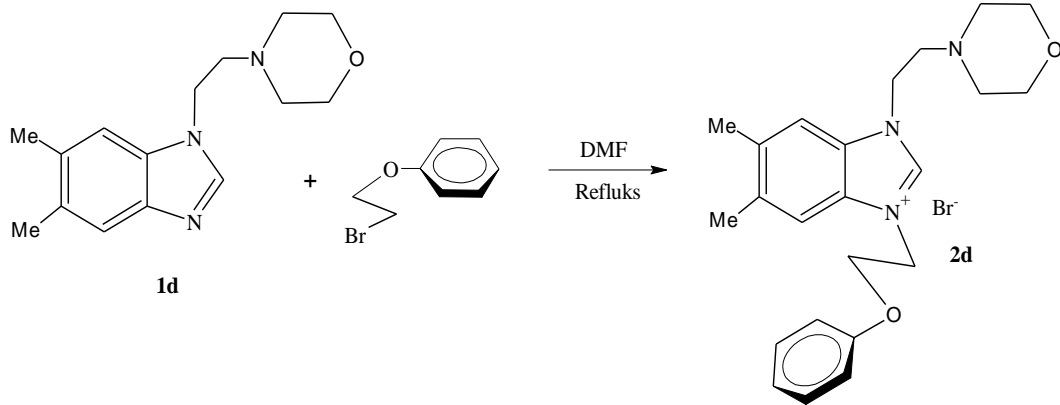
Katı. Verim: %50, e.n.: 182-184°C, Elemental Analizi C₂₁H₂₇N₂OCl (259.35 gmol⁻¹): Teorik; C: 69.47, H: 8.16, N: 16.20. Deneysel; C: 69.36, H: 8.54, N: 16.65, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.36 (s, 3H, CH₃-Ar), 2.38 (s, 3H, CH₃-Ar), 2.47 (t, 4H, *J*= 4.0 Hz, N[CH₂CH₂]₂O), 2.74 (t, 2H, *J*= 4.0 Hz, NCH₂CH₂N), 3.68 (t, 4H, *J*= 4.0

Hz, N[CH₂CH₂]₂O), 4.20 (t, 2H, *J*= 4.0 Hz, NCH₂CH₂N), 7.15 (s, 1H, Ar-CH), 7.54 (s, 1H, Ar-CH), 7.76 (s, 1H, NCHN) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 20.7, 20.3 (Ar-CH₃), 42.5, 53.8, 57.7, 66.9 (NCH₂CH₂N[CH₂CH₂]₂O), 142.7 (NCHN), 109.6, 120.5, 131.0, 132.0, 132.3, 142.4 [Ar-C].

4.1.4 1-(2-morfolinoetil)-3-(alkil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarının (2d, e) genel sentezi

Literatürdeki sentez tekniği kullanılarak (Patil ve diğ. 2011) 1-(2-morfolino)-5,6-dimetilbenzimidazol (**1d**) (1mmol) kuru DMF’de (10.0 ml) çözüldü. Üzerine ilgili benzil klorür türevi (1.1 mmol) eklendi. 72 saat süreyle refluks edilerek karıştırıldı. Süre sonunda karışım oda sıcaklığına yakın soğutuldu, vakum altında çözücü deriştirildi ve ortama 15 ml *n*-heksan eklenerek çöktürüldü ve süzöldü. Katı ürün EtOH/Et₂O sisteminden kristallendirildi.

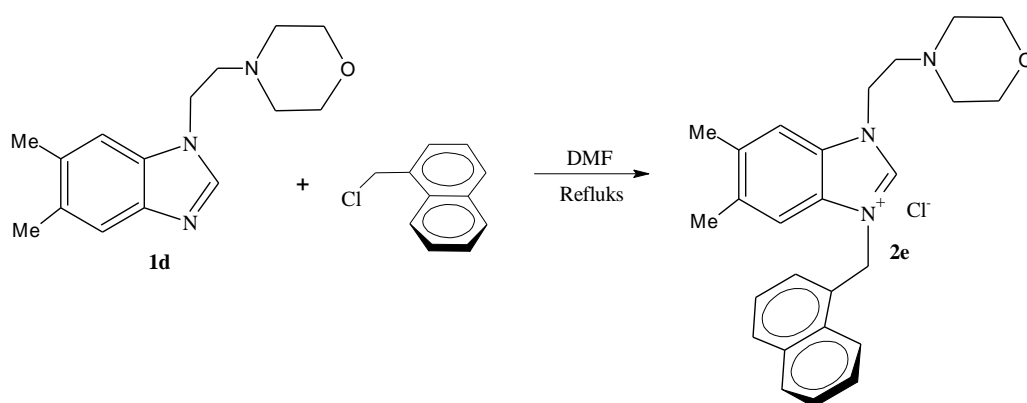
4.1.4.1 1-(2-morfolinoetil)-3-(2-fenoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum klorür (2d) sentezi:



Katı. Verim: %52, e.n.= 204-206°C. Elemental Analizi C₂₃H₃₀N₃O₂Cl (415.96 gmol⁻¹): Teorik; C: 66.41, H: 7.27, N: 10.10. Deneysel; C: 66.87, H: 7.38, N: 10.92. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.47 ((s, 3H, Ar-CH₃), 2.49 (s, 3H, Ar-CH₃), 3.39 (s, 4H, NCH₂CH₂N[CH₂CH₂]₂O), 3.85 (s, 2H, NCH₂CH₂N[CH₂CH₂]₂O), 4.05 (s, 4H, NCH₂CH₂N[CH₂CH₂]₂O), 4.86 (t, 2H, *J*= 6.0 Hz, NCH₂CH₂N[CH₂CH₂]₂O), 5.46 (s, 2H, N-CH₂CH₂OC₆H₅), 6.85 (d, 3H, *J*= 8.0 Hz, C₆H₅), 6.96 (t, 1H, *J*= 6.0 Hz, C₆H₅),

7.23 (s, 1H, C₆H₅), 7.58 (s, 1H, C₆H₂), 8.26 (s, 1H, C₆H₂), 10.97 (s, 1H, NCHN) ppm.
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 21.4, 20.2 (Ar-CH₃), 42.4 (N[CH₂CH₂]₂O), 48.9 ((NCH₂CH₂N[CH₂CH₂]₂O), 49.2 (N-CH₂CH₂OC₆H₅), 52.8 (N[CH₂CH₂]₂O), 55.6 (NCH₂CH₂N[CH₂CH₂]₂O), 64.9 (N-CH₂CH₂OC₆H₅), 114.3, 114.4, 115.2, 121.6, 126.9, 128.1, 129.5, 134.6, 137.2, 139.4 (Ar-C,CH), 142.8 (NCHN).

4.1.4.2 1-(2-morfolinoetil)-3-(naftalenometil)-5,6-dimetilbenzimidazol yum klorür (2e) sentezi:

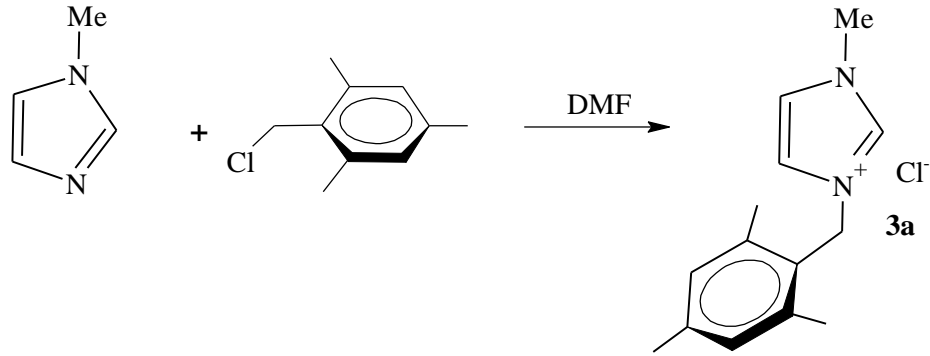


Katı. Verim: %66, e.n.= 218-222°C. Elemental Analizi C₂₆H₃₀N₃OCl (435.98 gmol⁻¹): Teorik; C: 71.63, H: 6.94, N: 9.64. Deneysel; C: 71.77, H: 7.14, N: 10.05. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.30 (s, 3H, CH₃-Ar), 2.40 (s, 3H, CH₃-Ar), 2.99 (s, 4H, N[CH₂CH₂]₂O), 3.43 (s, 2H, NCH₂CH₂N[CH₂CH₂]₂O), 4.63 (s, 4H, N[CH₂CH₂]₂O), 5.09 (s, 2H, NCH₂CH₂N[CH₂CH₂]₂O), 6.14 (s, 2H, NCH₂-C₁₀H₇), 7.30-7.61 (m, 7H, Ar-CH), 7.81-7.89 (m, 1H, Ar-CH), 8.02-8.11 (m, 1H, Ar-CH), 10.70 (s, 1H, NCHN) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 21.1, 20.7 (Ar-CH₃), 42.8 (N[CH₂CH₂]₂O), 49.1 (NCH₂CH₂N[CH₂CH₂]₂O), 52.9 (N[CH₂CH₂]₂O), 55.2 (NCH₂CH₂N[CH₂CH₂]₂O), 65.3 (NCH₂C₁₀H₇), 122.5, 122.9, 125.5, 126.6, 127.0, 127.5, 127.6, 128.0, 128.3, 137.5, 137.7, 137.9, 138.2, 142.7, 142.9 (Ar-C,CH), 143.1 (NCHN).

4.1.5 1-(metil)-3-(alkil)imidazolyum tuzlarının (3a-c) sentezi

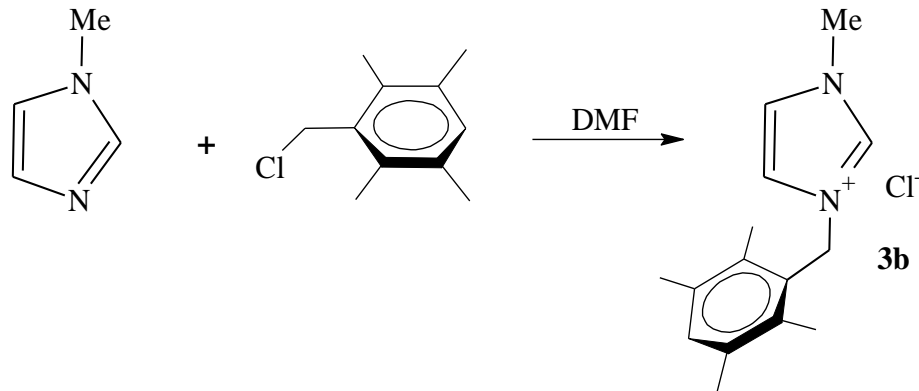
Literatürdeki benzer sentez yöntemi kullanılarak (Günay^c ve diğ. 2009; Lin ve Vasam 2004; 2007) benzil klorür türevi (20 mmol) ve 1-metilimidazol (1.6 ml, 20 mmol) kuru DMF (15 ml) içinde 8 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Süre sonunda DMF vakumda uçuruldu. Yağimsı kalıntı üzerine dietil eter ilave edildi ve şiddetli çalkalanarak eter dekante edildi. İşlem birkaç kez tekrarlandıktan sonra katı ürün EtOH/Et₂O sisteminden kristallendirildi (Kılınçarslan^b ve diğ. 2016).

4.1.5.1 1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolyum klorür (3a)



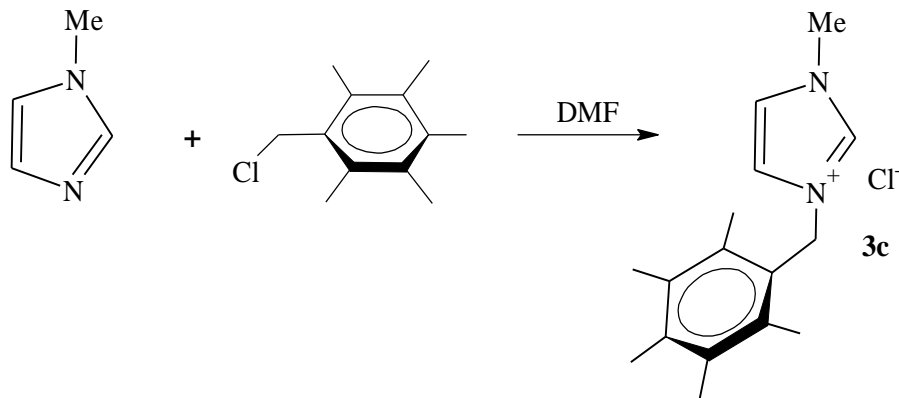
Katı. Verim: %76, e.n.: 120-123°C. Elemental Analizi C₁₄H₁₉N₂Cl (250.76 gmol⁻¹): Teorik; C: 67.05, H: 7.64, N: 11.17. Deneysel; C: 67.26, H: 7.72, N: 11.28. ¹H NMR (d, DMSO): 2.28 [s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃]; 2.40 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃]; 3.95 [s, 3H, NCH₃]; 5.56 [s, 2H, NCH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 6.92 [d, 1H, J = 1.6 Hz, NCHCHNCH₃]; 7.04 [s, 2H, C₆H₂(CH₃)₃]; 7.48 [d, 1H, J = 1.6 Hz, NCHCHNCH₃]; 9.14 [s, 1H, NCHN]. ¹³C NMR (d, DMSO): 20.0 [C₆H₂(CH₃)₃]; 21.4 [C₆H₂(CH₃)₃]; 37.0 [NCH₃]; 48.2 [NCH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 121.0 [NCHCHNCH₃]; 124.8 [NCHCHNCH₃]; 125.7, 130.1, 137.3, 138.1 [C₆H₂(CH₃)₃]; 139.8 [NCHN].

4.1.5.2 1-(metil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolyum klorür (3b)



Katı. Verim: %64, e.n.: 125-128 °C. Elemental Analizi $C_{15}H_{21}N_2Cl$ (264.79 gmol⁻¹): Teorik; C: 68.04, H: 7.99, N: 10.58. Deneysel; C: 68.16, H: 8.12, N: 10.67. ¹H NMR (d, DMSO): 2.23 [s, 6H, $C_6H(CH_3)_4$]; 2.29 [s, 6H, $C_6H(CH_3)_4$]; 3.94 [s, 3H, NCH_3]; 5.59 [s, 2H, $NCH_2C_6H(CH_3)_4$]; 6.86 [d, 1H, $J = 1.6$ Hz, $NCHCHN$]; 7.02 [s, 1H, $C_6H(CH_3)_4$]; 7.74 [d, 1H, $J = 1.6$ Hz, $NCHCHN$]; 9.12 [s, 1H, $NCHN$]. ¹³C NMR (d, DMSO): 16.0 [$C_6H(CH_3)_4$]; 20.8 [$C_6H(CH_3)_4$]; 37.1 [NCH_3]; 48.9 [$NCH_2C_6H(CH_3)_4$]; 121.3 [$NCHCHNCH_3$]; 123.2 [$NCHCHNCH_3$]; 128.2, 134.1, 134.4, 135.2 [$C_6H(CH_3)_4$]; 136.4 [$NCHN$].

4.1.5.3 1-(metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolyum klorür (3c)

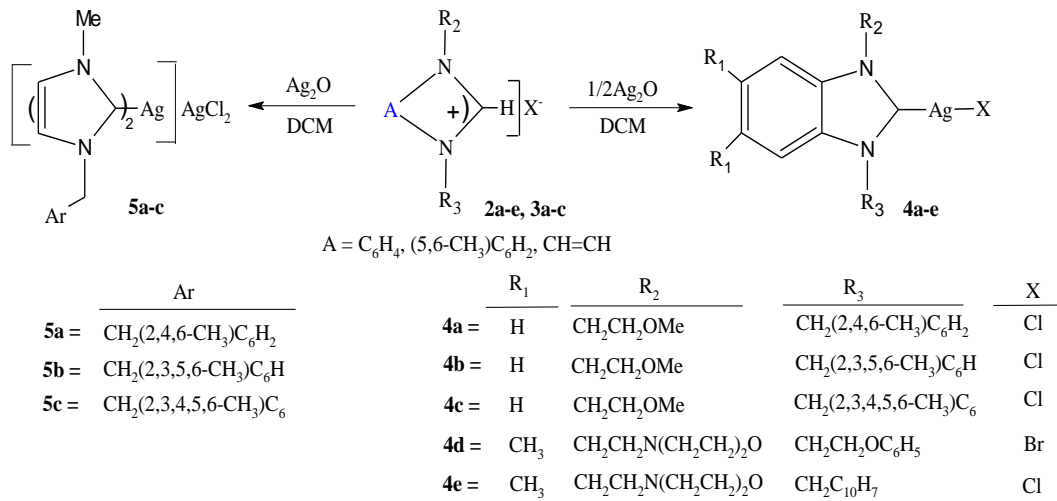


Katı. Verim: %65, e.n.: 195-198 °C. Elemental Analizi $C_{16}H_{23}N_2Cl$ (278.82 gmol⁻¹): Teorik; C: 68.92, H: 8.31, N: 10.05. Deneysel; C: 68.91, H: 8.24, N: 10.21. ¹H NMR (d, DMSO): 2.24 [s, 6H, $C_6(CH_3)_5$]; 2.25 [s, 6H, $C_6(CH_3)_5$]; 2.27 [s, 3H, $C_6(CH_3)_5$]; 3.92 [s, 3H, NCH_3]; 5.54 [s, 2H, $NCH_2C_6(CH_3)_5$]; 7.62 [d, 1H, $J = 1.6$ Hz,

$NCHCHNCH_3$]; 7.74 [d, 1H, J = 1.6 Hz, $NCHCHNCH_3$]; 8.96 [s, 1H, $NCHN$]. ^{13}C NMR (d, DMSO): 17.1 [$C_6(CH_3)_5$]; 17.3 [$C_6(CH_3)_5$]; 17.5 [$C_6(CH_3)_5$]; 37.2 [NCH_3]; 49.4 [$NCH_2C_6(CH_3)_5$]; 121.0 [$NCHCHNCH_3$]; 123.6 [$NCHCHNCH_3$]; 125.1, 133.2, 133.8, 136.4 [$C_6(CH_3)_5$]; 136.8 [$NCHN$].

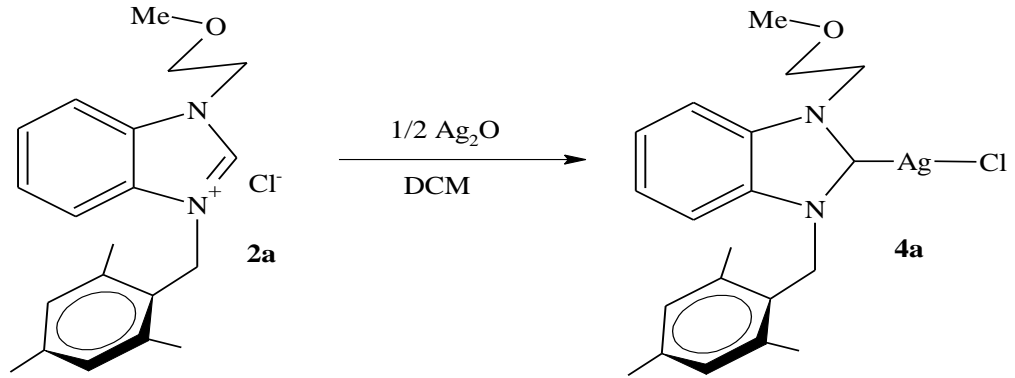
4.2 Ag(I)-NHC komplekslerinin genel sentezi

N^1, N^3 -disübstitüveli azolyum tuzu (**2a-e**; **3a-c**) (0,30 mmol) oda sıcaklığında diklormetanda (15 ml) çözüldü. Çözeltinin üzerine Ag_2O (0,15 mmol veya 0,30 mmol anılan sıraya göre) ilave edildi. Aluminyum folyo ile sarılarak, oda sıcaklığında 10 saat karıştırıldı. Süspansiyon rengi zamanla kademeli olarak siyahtan renksizleşmeye doğru gitti. Süre sonunda süspansiyon süzüldü ve çözücü vakum altında uçurularak katı ürün elde edildi (Şekil 4.3: **4a-e**; **5a-c**). DCM/*n*-heksan sisteminden kristallendirildi (Günay^b ve diğ. 2009, Özdemir ve diğ. 2010, Kılınçarslan^b ve diğ. 2016, Kılınçarslan ve Sadıç 2017).



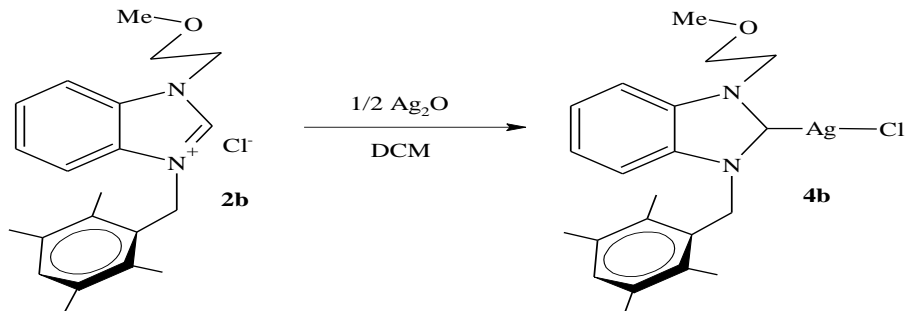
Şekil 4. 3: Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi

4.2.1 Kloro[1-(2-metoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazoliden]gümüş(I), 4a



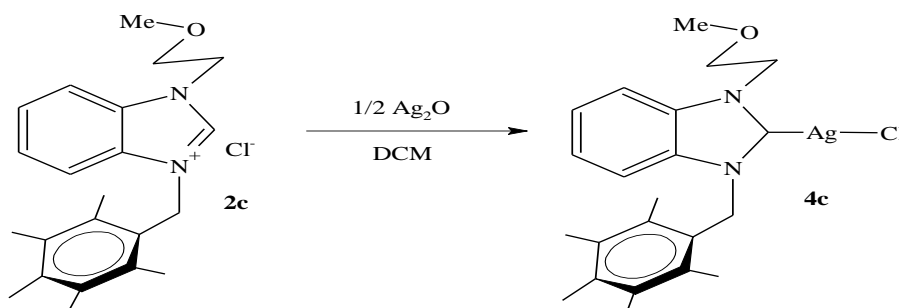
Katı. Verim: %85, e.n.= 182–183°C. Elemental Analizi C₂₀H₂₄N₂OAgCl (451.74 g mol⁻¹): Teorik; C: 53.18, H: 5.35, N: 6.20. Deneysel; C: 53.62, H: 5.48, N: 6.44. ¹H NMR (δ, CDCl₃)= 2.25 [s, 6H, CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,6}]; 2.37 [s, 3H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃₋₄]; 3.29 [s, 3H, CH₂CH₂OCH₃]; 3.78 [t, 2H, J = 5.1 Hz, CH₂CH₂OCH₃]; 4.55 [t, 2H, J = 5.1 Hz, CH₂CH₂OCH₃]; 5.49 [s, 2H, CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}]; 6.74 [s, 2H, CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}]; 7.38 [m, 3H, NC₆H₄N]; 7.87 [d, 1H, J = 8.1 Hz, NC₆H₄N]. ¹³C NMR (CDCl₃): 20.4 [CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,6}]; 21.2 [CH₂C₆H₂(CH₃)₃₋₄]; 47.8 [CH₂CH₂OCH₃]; 49.9 [CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}]; 59.1 [CH₂CH₂OCH₃]; 72.0 [CH₂CH₂OCH₃]; 126.5, 130.3, 137.5, 139.6 [CH₂C₆H₂(CH₃)_{3-2,4,6}]; 111.4, 112.3, 124.0, 124.2, 134.0, 134.7 [NC₆H₄N]; karbon karbonu gözlenmedi.

4.2.2 Kloro[1-(2-metoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazoliden]gümüş(I), 4b



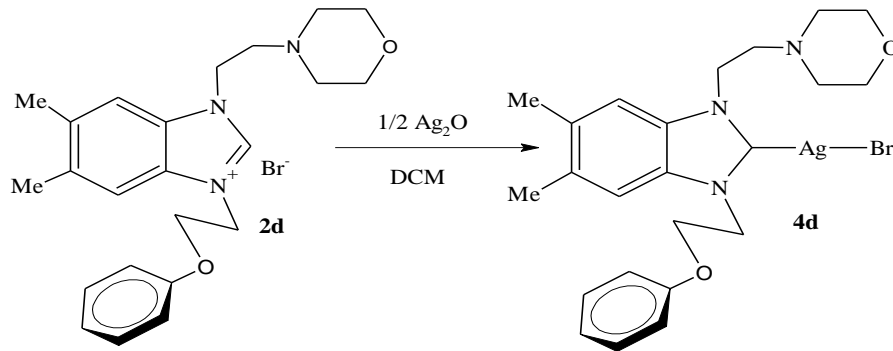
Katı. Verim: %74, e.n. = 176–177° C. Elemental Analizi $C_{20}H_{24}N_2OAgCl$ (465.76 $g\ mol^{-1}$): Teorik; C: 54.15, H: 5.63, N: 6.01. Deneysel; C: 54.36, H: 5.54, N: 6.12. 1H NMR (δ , $CDCl_3$)= 2.07 [s, 6H, $CH_2C_6H(CH_3)_{4-2,6}$]; 2.22 [s, 6H, $CH_2C_6H(CH_3)_{4-3,5}$]; 3.20 [s, 3H, $CH_2CH_2OCH_3$]; 3.69 [t, 2H, J = 5.1 Hz, $CH_2CH_2OCH_3$]; 4.45 [t, 2H, J = 5.1 Hz $CH_2CH_2OCH_3$]; 5.39 [s, 2H, $CH_2C_6H(CH_3)_{4-2,3,5,6}$]; 7.07 [s, 1H, $CH_2C_6H(CH_3)_{4-2,3,5,6}$]; 7.36 [m, 3H, NC_6H_4N]; 7.53 [d, 1H, J = 8.1 Hz, NC_6H_4N]. ^{13}C NMR ($CDCl_3$): 16.2 [$CH_2C_6H(CH_3)_{4-2,6}$]; 20.8 [$CH_2C_6H(CH_3)_{4-3,5}$]; 47.3 [$CH_2CH_2OCH_3$]; 50.0 [$CH_2C_6H(CH_3)_{4-2,3,5,6}$]; 59.1 [$CH_2CH_2OCH_3$]; 72.2 [$CH_2CH_2OCH_3$]; 129.6, 133.3, 133.5, 134.2 [$CH_2C_6H(CH_3)_{4-2,3,5,6}$]; 111.1, 112.4, 124.1, 124.4, 134.6, 135.4 [NC_6H_4N]; karbon karbonu gözlenmedi.

4.2.3 Kloro[1-(2-metoksietil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazoliden]gümüş(I), 4c



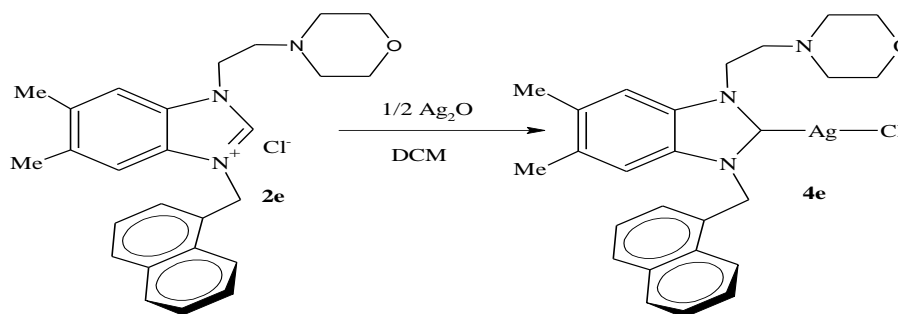
Katı. Verim: %56, e.n.= 164–165°C. Elemental Analizi $C_{20}H_{24}N_2OAgCl$ (479.79 $g\ mol^{-1}$): Teorik; C: 55.07, H: 5.88, N: 5.84. Deneysel; C: 55.10, H: 5.92, N: 5.82. 1H NMR (δ , $CDCl_3$)= 2.12 [s, 6H, $CH_2C_6(CH_3)_{5-2,6}$]; 2.21 [s, 6H, $CH_2C_6(CH_3)_{5-3,5}$]; 2.26 [s, 3H, $CH_2C_6(CH_3)_{5-4}$]; 3.19 [s, 3H, $CH_2CH_2OCH_3$]; 3.67 [t, 2H, J = 5.1 Hz, $CH_2CH_2OCH_3$]; 4.42 [t, 2H, J = 5.1 Hz $CH_2CH_2OCH_3$]; 5.39 [s, 2H, $CH_2C_6(CH_3)_{5-2,3,4,5,6}$]; 7.38 [m, 3H, NC_6H_4N]; 7.54 [d, 1H, J= 8.1 Hz, NC_6H_4N]. ^{13}C NMR ($CDCl_3$): 17.1 [$CH_2C_6(CH_3)_{5-2,6}$]; 17.2 [$CH_2C_6(CH_3)_{5-3,5}$]; 17.4 [$CH_2C_6(CH_3)_{5-4}$]; 47.7 [$CH_2CH_2OCH_3$]; 50.1 [$CH_2C_6(CH_3)_{5-2,3,4,5,6}$]; 59.1 [$CH_2CH_2OCH_3$]; 72.2 [$CH_2CH_2OCH_3$]; 126.5, 133.0, 134.5, 137.3 [$CH_2C_6(CH_3)_{5-2,3,4,5,6}$]; 111.1, 112.3, 124.0 124.3, 134.3, 134.8 [NC_6H_4N]; karbon karbonu gözlenmedi.

4.2.4 Bromo[1-(2-morfolinoetil)-3-(2-fenoksietil)-5,6-dimetil benzimidazoliden]gümüş(I), 4d



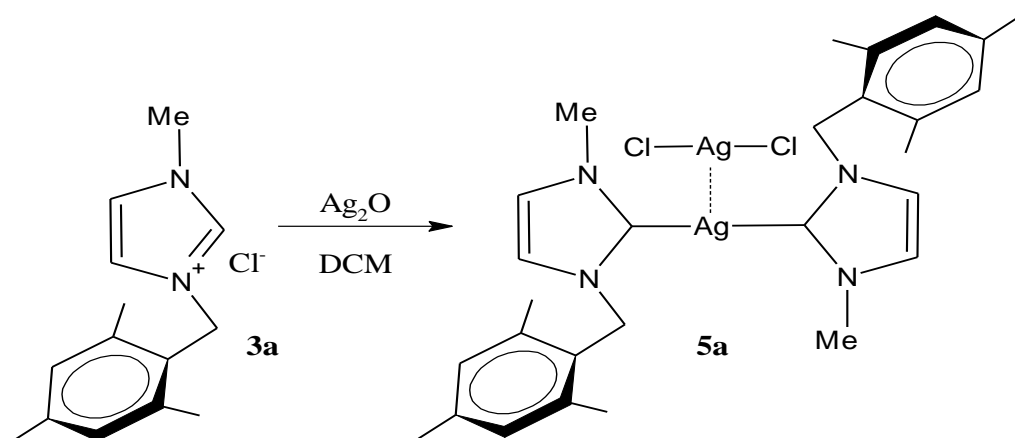
Katı. Verim: %63, e.n.= 214-216°C. Elemental Analizi $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2\text{AgCl}$ (522.82 g mol^{-1}): Teorik; C: 52.84, H: 5.59, N: 8.04. Deneysel; C: 53.25, H: 5.76, N: 8.66. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.42, 2.38$ (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 4.80-4.32 (m, 4H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$), 5.24-6.12 (m, 10H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{O}$), 5.88 (t, 2H, $J = 4.0$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{O}$), 6.91 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.10-6.96 (m, 3H, Ar-CH), 7.12 (s, 1H, Ar-CH), 7.54 (s, 1H, Ar-CH) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.2, 20.4$ (Ar-CH_3), 42.5 ($\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{O}$), 48.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{O}$), 49.4 ($\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$), 53.1 ($\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{O}$), 55.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{O}$), 64.8 ($\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$), 114.8, 115.3, 115.4, 120.8, 127.5, 128.2, 129.4, 136.6, 137.4, 139.6 (Ar-C).

4.2.5 Kloro[1-(2-morfolinoetil)-3-(naftalenometil)-5,6-dimetil benzimidazoliden]gümüş(I), 4e



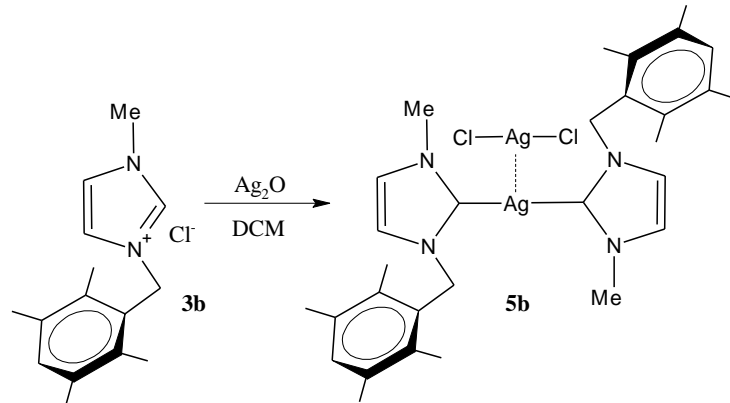
Katı. Verim: %48, e.n.= 230-233°C. Elemental Analizi $C_{26}H_{29}N_3OAgCl$ (542.85 g/mol): Teorik; C: 57.53, H: 5.38, N: 7.74. Deneysel; C: 57.84, H: 5.92, N: 7.88. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ =), 2.38 (s, 3H, CH_3 -Ar), 2.42 (s, 3H, CH_3 -Ar), 2.97 (s, 4H, $N[CH_2CH_2]_2O$), 3.38 (s, 2H, $NCH_2CH_2N[CH_2CH_2]_2O$), 4.71 (s, 4H, $N[CH_2CH_2]_2O$), 5.02 (s, 2H, $NCH_2CH_2N[CH_2CH_2]_2O$), 5.98 (s, 2H, $NCH_2-C_{10}H_7$), 7.19-7.64 (m, 7H, Ar-CH), 7.77-8.02 (2H, Ar-CH) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 20.6, 21.1 (Ar- CH_3), 42.4 ($N[CH_2CH_2]_2O$), 48.9 ($NCH_2CH_2N[CH_2CH_2]_2O$), 52.7 ($CH_2CH_2]_2O$), 55.1 ($NCH_2CH_2N[CH_2CH_2]_2O$), 65.2 ($NCH_2C_{10}H_7$), 113.5, 113.8, 123.4, 123.6, 125.9, 127.3, 127.6, 127.7, 127.8, 128.1, 128.2, 128.4, 129.1, 130.6, 133.5, 138.9 (Ar-C).

4.2.6 Kloro[1-(metil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazoliden]gümüş(I), 5a



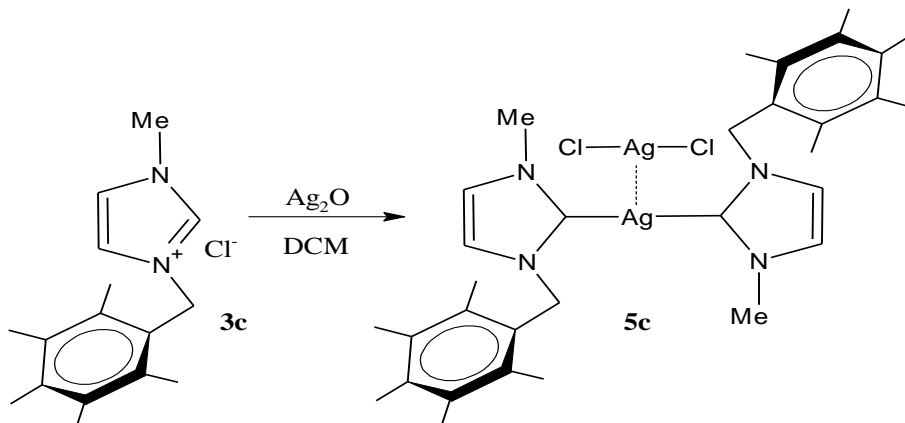
Katı. Verim: %63, e.n.: 167-169°C. Elemental Analizi $C_{28}H_{36}N_4Cl_2Ag_2$ (715.25 g/mol): Teorik; C: 47.02, H: 5.07, N: 7.83. Deneysel; C: 47.46, H: 5.59, N: 7.92. 1H NMR (d, $CDCl_3$)= 2.26 [s, 12H, $C_6H_2(CH_3)_3$], 2.31 [s, 6H, $C_6H_2(CH_3)_3$], 3.86 [s, 6H, NCH_3], 5.28 [s, 4H, $NCH_2C_6H_2(CH_3)_3$], 6.57 [d, 2H, $J = 4.0$ Hz, $NCHCHNCH_3$], 6.90 [d, 2H, $J = 4.0$ Hz, $NCHCHNCH_3$], 7.01 [s, 4H, $C_6H_2(CH_3)_3$] ppm. ^{13}C NMR (d, $CDCl_3$)= 20.4 [$C_6H_2(CH_3)_3$], 21.3 [$C_6H_2(CH_3)_3$], 39.2 [NCH_3], 49.6 [$NCH_2C_6H_2(CH_3)_3$], 120.1 [$NCHCHNCH_3$], 122.0 [$NCHCHNCH_3$], 127.8, 129.9, 138.1, 139.2 [Ar-C], 182.6 [$Ag-C_{karben}$].

4.2.7 Kloro[1-(metil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazoliden]gümüş(I), 5b



Katı. Verim: %55, e.n.: 154-158°C. Elemental Analizi $C_{28}H_{36}N_4Cl_2Ag_2$ (743.31 $g\text{mol}^{-1}$): Teorik; C: 48.48, H: 5.42, N: 7.54. Deneysel; C: 48.82, H: 5.61, N: 7.75. 1H NMR (d, $CDCl_3$) = 2.16 [s, 12H, $C_6H(CH_3)_4$], 2.25 [s, 12H, $C_6H(CH_3)_4$], 3.91 [s, 6H, NCH_3], 5.44 [s, 4H, $NCH_2C_6H(CH_3)_4$], 6.55 [d, 2H, $J = 4.0$ Hz, $NCHCHNCH_3$], 6.97 [d, 2H, $J = 4.0$ Hz, $NCHCHNCH_3$], 7.06 [s, 2H, $C_6H(CH_3)_4$] ppm. ^{13}C NMR (d, $CDCl_3$) = 16.2 [$C_6H(CH_3)_4$], 20.6 [$C_6H(CH_3)_4$], 39.3 [NCH_3], 50.5 [$NCH_2C_6H(CH_3)_4$], 120.8 [$NCHCHNCH_3$], 121.9 [$NCHCHNCH_3$], 130.4, 132.9, 134.1, 134.7 [Ar-C], 182.8 [$Ag-C_{\text{karben}}$].

4.2.8 Kloro[1-(metil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazoliden] gümüş(I), 5c

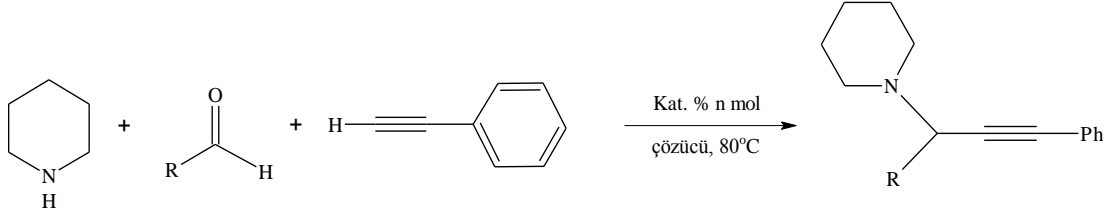


Katı. Verim: %60, e.n.: 145-148°C. Elemental Analizi C₃₂H₄₄N₄Cl₂Ag₂ (771.36 g mol⁻¹): Teorik; C: 49.83, H: 5.75, N: 7.26. Deneysel; C: 49.94, H: 5.92, N: 7.74. ¹H NMR (d, CDCl₃)= 2.22 [s, 12H, C₆(CH₃)₅], 2.28 [s, 12H, C₆(CH₃)₅], 2.30 [s, 6H, C₆(CH₃)₅], 3.84 [s, 6H, NCH₃], 5.35 [s, 4H, NCH₂C₆(CH₃)₅], 6.63 [d, 2H, J = 4.0 Hz, NCHCHNCH₃], 6.90 [d, 2H, J = 4.0 Hz, NCHCHNCH₃] ppm. ¹³C NMR (d, CDCl₃)= 17.1 [C₆(CH₃)₅], 17.2 [C₆(CH₃)₅], 17.5 [C₆(CH₃)₅], 39.2 [NCH₃], 50.7 [NCH₂C₆(CH₃)₅], 120.3 [NCHCHNCH₃], 121.9 [NCHCHNCH₃], 127.6, 133.9, 133.8, 137.1 [Ar-C], 182.1 [Ag-C_{karben}].

4.3 Katalitik Aktivite Çalışmaları

Son yıllarda propargil aminlerin üç-bileşenli eşleşme tepkimesi vasıtasıyla (A³-eşleşmesi) sentezi, propargil aminlerin azot-içeren biyolojik olarak aktif maddelerin yapımındaki önemi yüzünden çok dikkat çekici olmuştur (Peshkow ve diğ. 2012). Geçiş metallerinin, özellikle de gümüşün komplekslerinin, bu üç bileşenli birleştirme tepkimesi (A³-eşleşmesi) için oldukça etkili bir katalitik aktivite gösterdiği bilinmektedir (Li ve diğ. 2008). Bununla birlikte sadece sınırlı sayıda Ag(I)-NHC kompleksi bu tepkimede aktivasyon çalışmalarında katalizör olarak kullanılmış (Chen ve diğ. 2012; Li ve diğ. 2008; Li ve diğ. 2011) ve bunlarda genelde mononükleer Ag(I)-NHC kompleksleridir. Bunun yanında, monomerik Ag(I)-NHC komplekslerinin, dimerik formlardan [Ag(I)(NHC)X]₂ ve iyonik Ag(I)-NHC komplekslerinden daha yüksek aktivite gösterdiği görülmüştür (Li ve diğ. 2011). Bununla birlikte, *m*-xyly köprülü tetradentat katyonik bis-NHCs gümüş kompleksleri Cheng tarafından tanımlanmış ve bu dinükleer kompleksler kullanıldığında, eşleşme tepkimesindeki katalizörün dikkate değer şekilde tepkimeyi daha hızlı ilerletmesi ilginçtir (Cheng ve diğ. 2013).

Tez çalışmaları kapsamında monomerik (NHC)Ag-X (**4a-e**) ve dimerik {[Ag(NHC)X]₂} formda (**5a-c**) NHC hazırlanmış ve bunların piperidin, *p*-formaldehit ve fenilasetilen'in üç-bileşenli eşleşme tepkimesi model seçilerek (Şekil 4.4) katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.19'da özetlenmiştir.



Şekil 4. 4: Propargilamin türevlerinin sentezi

4.3.1 Ag(I)-NHC katalizörleri tarafından katalizlenen üç-bileşenli eşleşme tepkimesinin genel sentez yöntemi

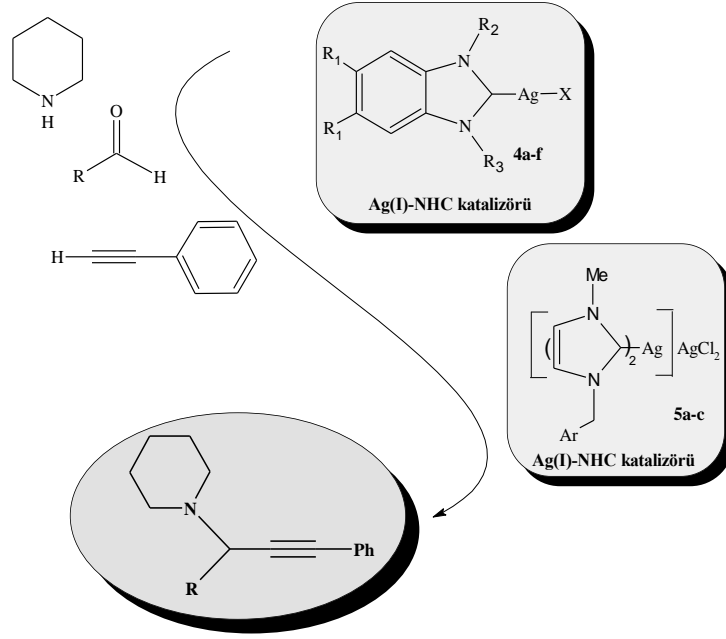
Aldehit (1 mmol), fenilasetilen (1.5 mmol, 164 μ L), piperidin (1.2 mmol, 118.7 μ L) karışımı ve Ag-NHC kompleksi (n mmol, **4a-e** ve **5a-c**), 2.0 mL 1,4-dioksan bulunan bir 15.0 mL'lik bir Schlenk tüpüne yüklendi. Schlenk tüpü 80°C'deki önceden ısıtılmış yağ banyosuna yerleştirildi ve tepkime karışımı argon atmosferi altında 80°C'de tabloda belirtilen sürelerde karıştırıldı. Tepkime sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve ortama Et₂O eklendi. Organik kısım MgSO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Uçucu bileşenler vakum altında uzaklaştırıldı ve kalıntı etil asetat /*n*-heksan (1/2) kullanılarak silika üzerinde kolon kromatografisi vasıtasıyla saflandırıldı. Eluentlerden propargil amin izole edilerek verimler hesaplandı. NMR ve GC spektrometresi ile tepkime izlendi.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

Tezimizin birinci bölümünde NHCs ve onların metal komplekslerinin sentezlerinin yanında uygulama alanlarındaki katalitik tepkimelerdeki özellikleri ve etkinlikleri konularında bilgi verilmiştir. Diğer kısımda ise tezin amaçları doğrultusunda azolyum tuzlarının ile onların Ag(I)-NHC kompleksleri sentezlenmiş ve üç bileşenli tepkimede propargilamin türevinin sentezindeki katalitik etkinlikleri incelenmiştir.

Fosfin (PR₃) içerikli katalizörlerin seçicilik ve aktivitelerinin artırılmasına rağmen, yüksek katalitik koşullarda P-C bağının kopması ve havanın oksijeni ile hızlıca oksitlendiğinden dolayı katalitik tepkime sırasında ligandın aşırısına ihtiyaç duyulur. Bu sonuç ise maliyetteki artışa ve çevrenin kirlenmesine yol açar. Fakat alternatif olarak NHCs güçlü σ -donör özellikleriyle son yıllarda organometalik kimyada yeni bir ligand sınıfı oluşturmuştur. M-C_{karben} bağının sağlam olması nedeniyle genellikle ısıya, neme ve oksijene karşı daha dayanıklı kompleksler oluştururlar. Bu yönüyle homojen, heterojen ve heterojenleştirilmiş homojen katalizör olarak yoğun bir ilgi ile katalizör kimyasında yer almaktadır. Karben öncülü olarak kullanılan azolyum tuzlarının sentezlerinde alternatif yöntemlerin bulunuşu ve başta azot atomları olmak üzere yapısal çeşitliğe izin veren yapıları nedeniyle alana özgü farklı katalizör dizaynları yapılabilmektedir. Bunun yanında azolyum tuzlarının antimikrobiyal özellik sergilemelerinin yanında *in situ* yöntemi ilede katalitik çalışmalarda kullanılmakta ve başarılı sonuçlar vermektedir.

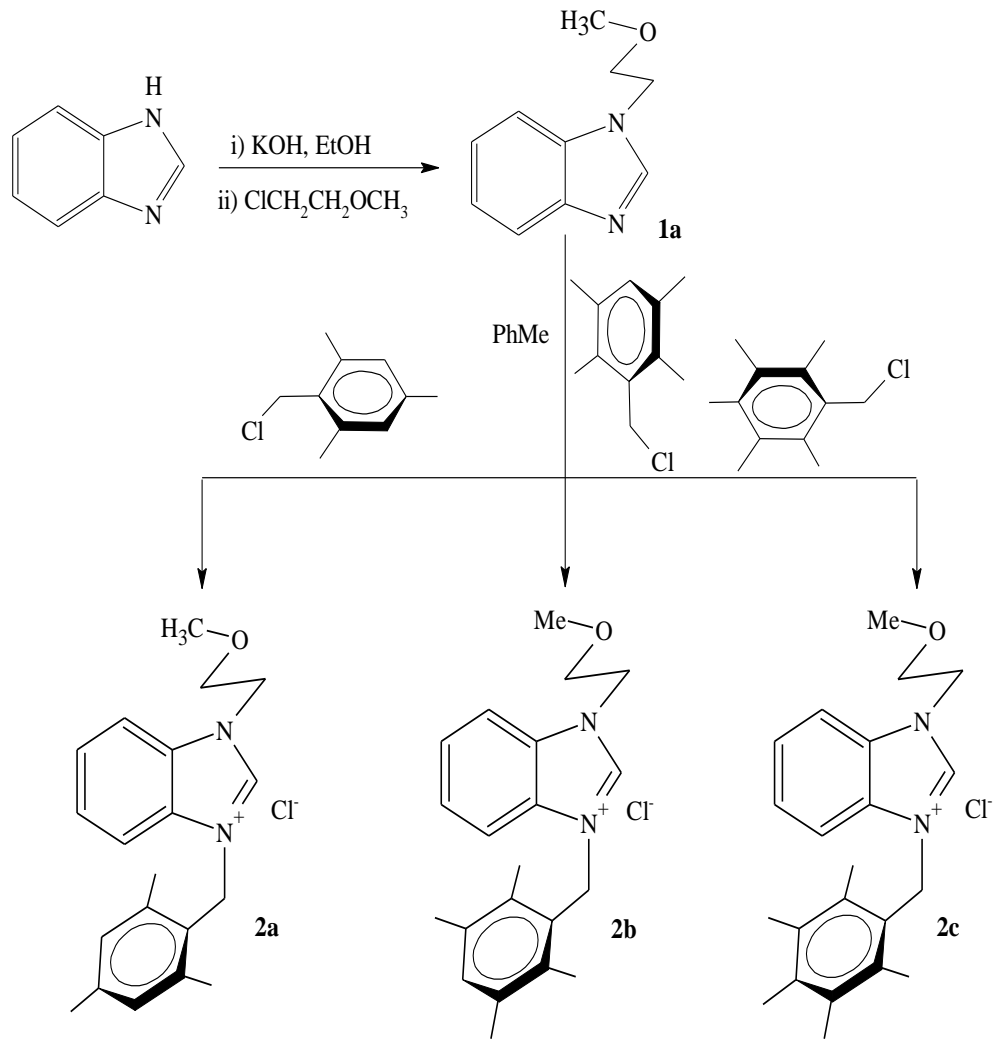
Bahsedilen nedenlerden dolayı tezimizde sterik faktörler ve labiliteye dayalı olarak alkil, heteroaril süstitüvely azolyum tuzları ve bu tuzların Ag(I) komplekslerinin sentezleri yapılmıştır. Daha sonra ise bu Ag(I)-NHC komplekslerinin aldehit, amin ve alkin içerikli üç bileşenli eşleşme tepkimesi ile propargilamin türevlerinin sentezindeki katalitik etkinlikleri incelenmiştir.



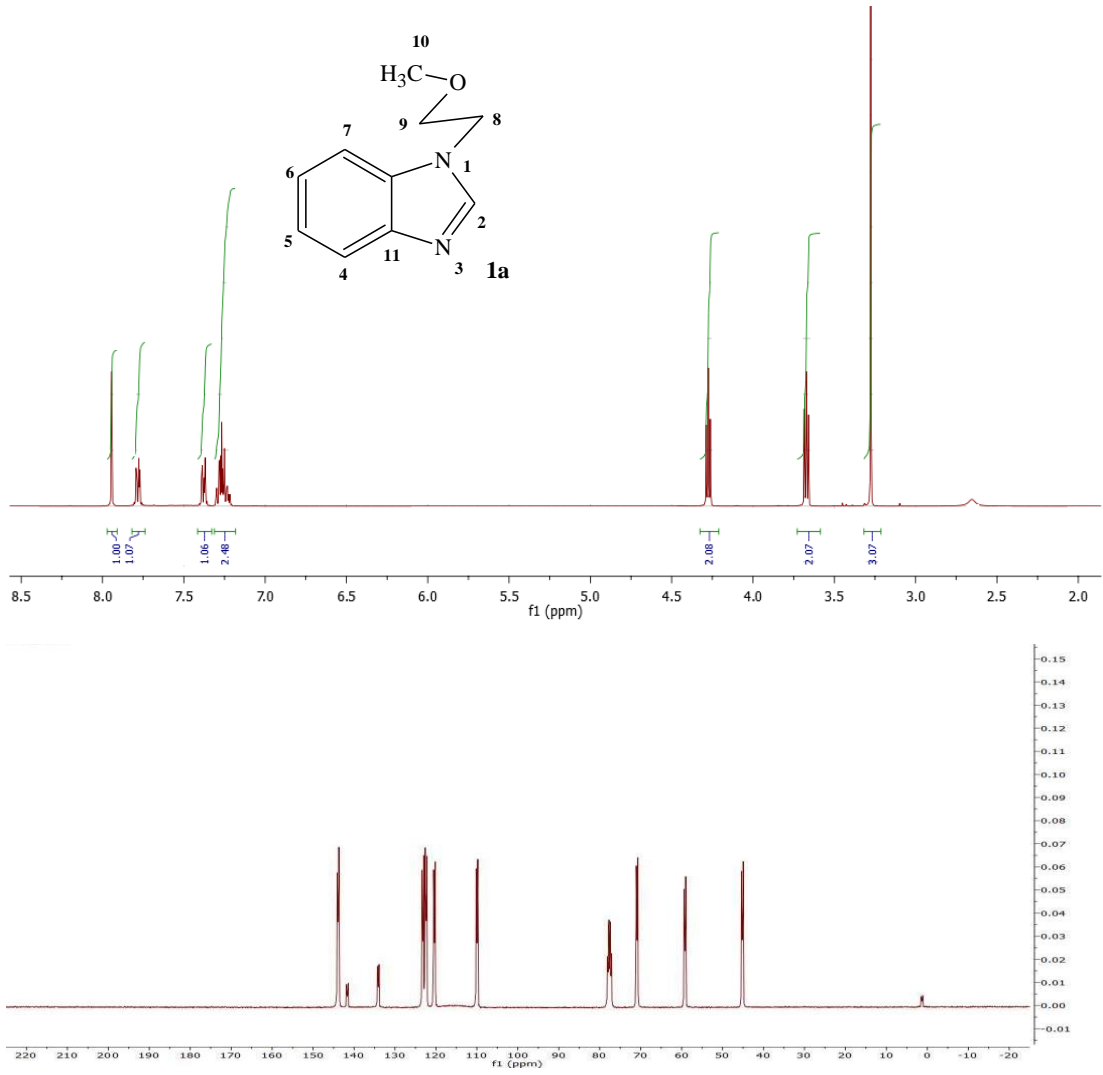
Şekil 5. 1: Ag(I)-NHC kompleksleri ve katalitik uygulaması

5.1 1-(metoksietil)benzimidazol (1a) ve 1-(2-metoksietil)-3-(CH₂Ar) benzimidazolyum tuzları (2a-c)

NHC öncülü olarak kullanılacak olan **2a-c** tipindeki simetrik olmayan benzimidazolyum tuzlarının sentezleri yapılmıştır. Benzimidazol bileşiğinin ilk aşamada KOH ve sonraki aşamada 2-metoksietilchlorür ile etkileştirilmesinden oda sıcaklığında renksiz sıvı formundaki 1-(2-metoksietil)benzimidazol türevi (**1a**) sentezlenmiştir (Şekil 5.2). İkinci aşamada ise ilgili benzil klorür türevi ile **1a** bileşiğinin tepkimesi ile asimetrik yapıdaki 1-(2-metoksietil)-3-(CH₂Ar)benzimidazolyum klorür tuzları (**2a-c**) hazırlanmıştır (Şekil 5.2). Bileşiklerin yapı karakterizasyonları, erime noktası, elemental analizi ve NMR spektroskopisi ile yapıldı. Sentezlenen **1a**, **2a-c** bileşiklerine ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 5.3-5.6'de ve bu spektrumlara ait NMR değerleri Tablo 5.1-5.4'de verilmektedir.



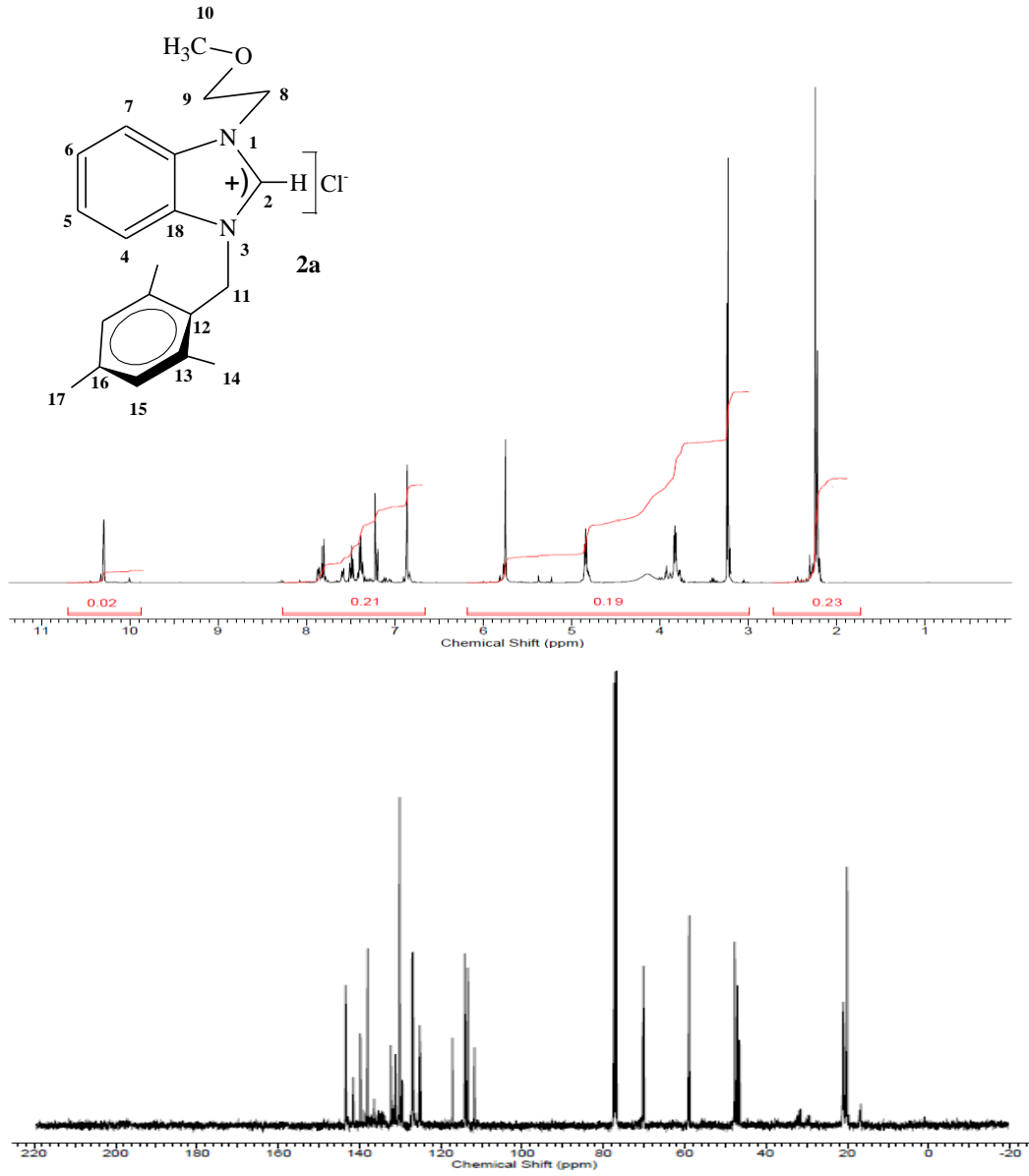
Şekil 5. 2: NHC öncülü; 1-(2-metoksietil)-3-(alkil)benzimidazolyum klorür tuzlarının sentezi



Şekil 5. 3: **1a** bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumu

Tablo 5. 1: **1a** bileşiğine ait ¹H ve ¹³C-NMR verileri

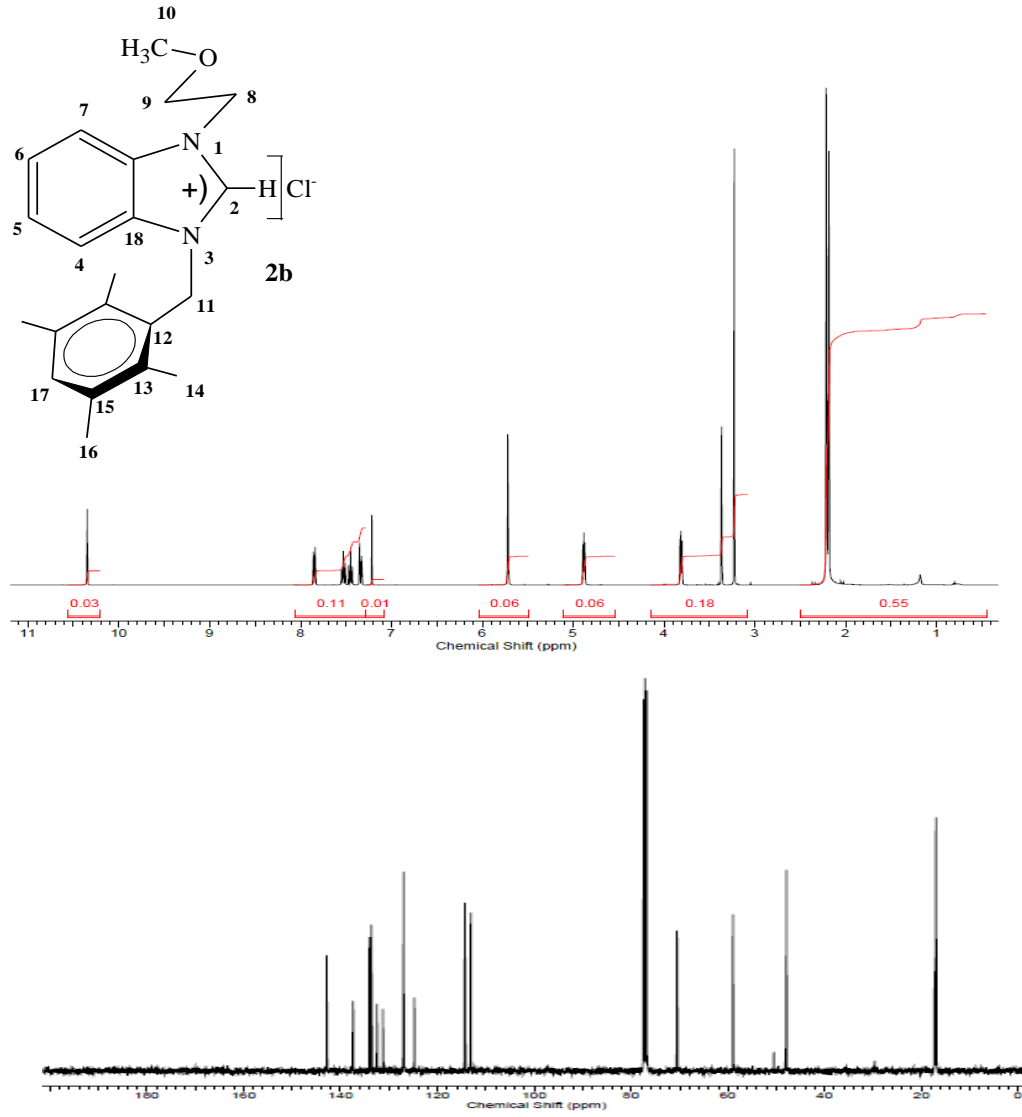
Konum	¹ H-NMR (δ ppm)	<i>J</i> (Hz)	¹³ C-NMR (δ ppm)
2	7.94 (s, 1H)	-	143.8
4-7	7.78 (d, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.22-7.29 (m, 2H)	6.4, 6.4	122.4, 110.0
8,9	3.67 (t, 2H), 4.27 (t, 2H)	5.2	45.2, 59.2
10	3.28 (s, 3H)	-	70.9



Şekil 5. 4: **2a** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 2: **2a** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

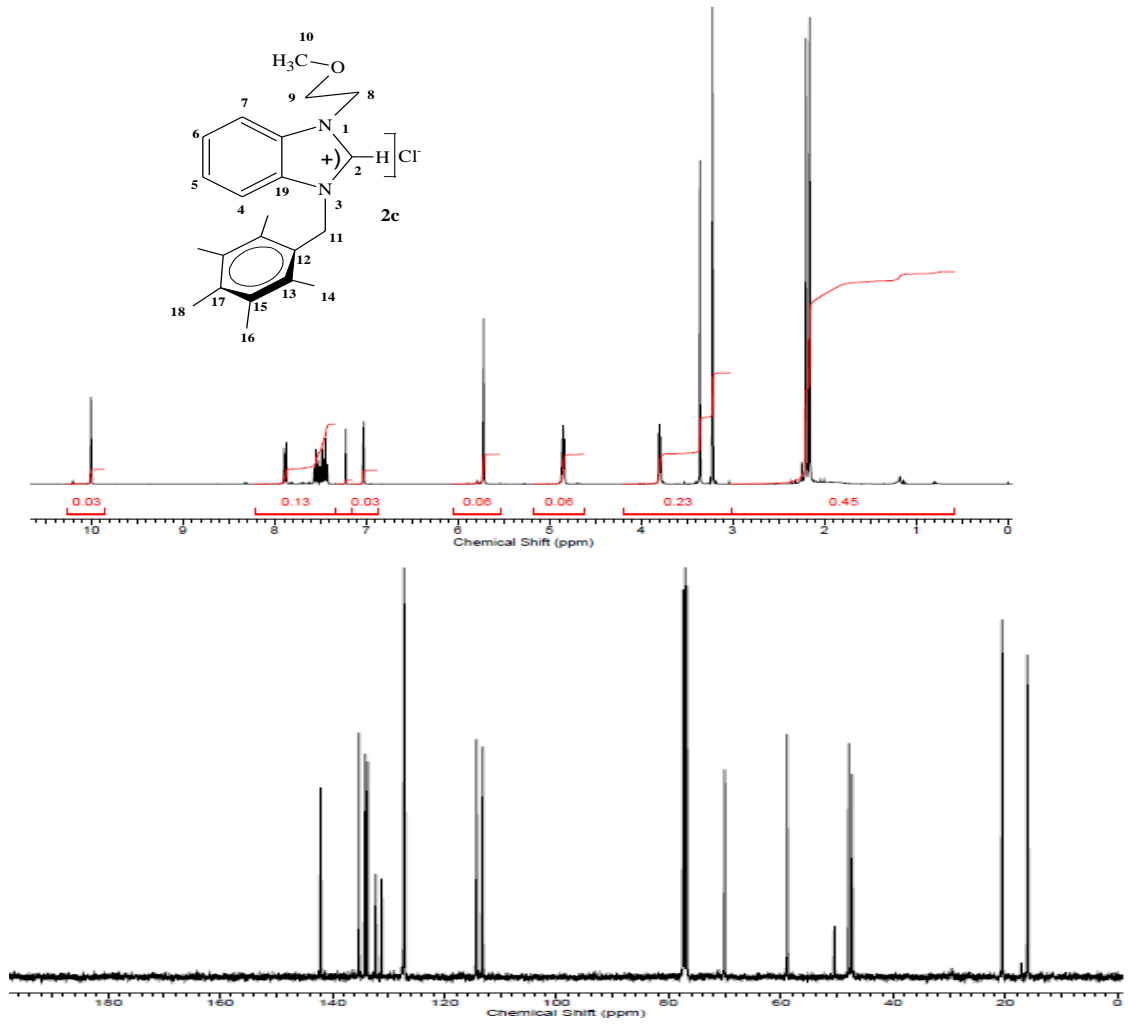
Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	10.33 (s, 1H)	-	142.1
4-7	7.36 (d, 1H), 7.44 (t, 1H)	8.0, 7.6	113.7, 125.1
	7.53 (t, 1H), 7.72 (d, 1H)	7.6, 8.0	114.4, 127.4
11, 15	5.75 (s, 2H), 6.88 (s, 2H)	-	47.2, 132.1
8, 9	3.82 (t, 2H), 4.84 (t, 2H)	4.0, 4.0	48.0, 59.0
10, 14, 17	3.23 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 2.23 (s, 6H)	-	69.8, 20.2, 21.2
12,13,16,18	-	-	130.3,131.3,138.1,139.9



Şekil 5. 5: **2b** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 3: **2b** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	9.81 (s, 1H)	-	141.5
4-7	7.96 (m, 1H), 7.91 (m, 1H)	-	113.2, 127.4
	7.60 (m, 1H), 7.49 (m, 1H)	-	113.4, 127.1
11, 17	5.76 (s, 2H), 5.55 (s, 1H)	-	47.2, 133.4
8, 9	4.91 (t, 2H), 3.83 (t, 2H)	2.4, 2.4	47.8, 58.8
10, 16	3.25 (s, 3H), 2.24 (s, 6H)	-	69.9, 20.5
14	2.22 (s, 6H)	-	20.4
12, 13, 15, 18			114.6, 131.8, 133.3, 133.7, 135



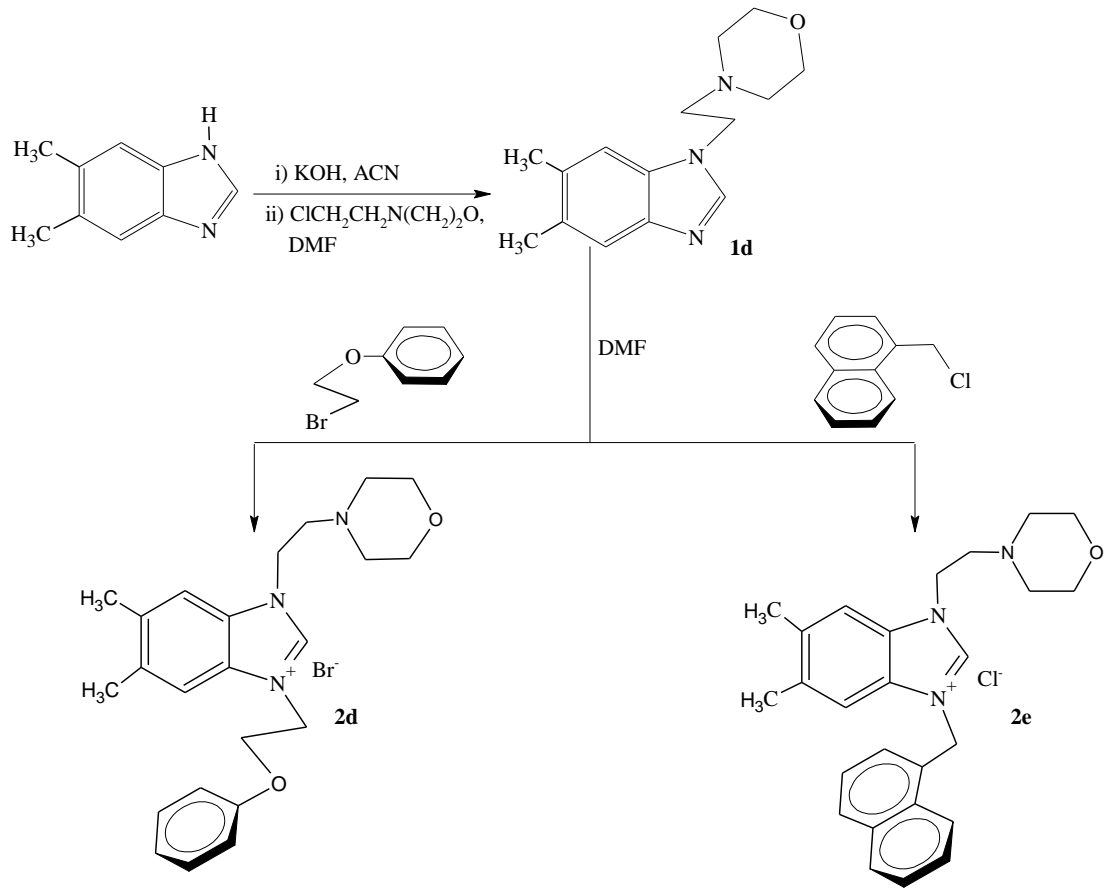
Şekil 5. 6: **2c** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 4: **2c** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

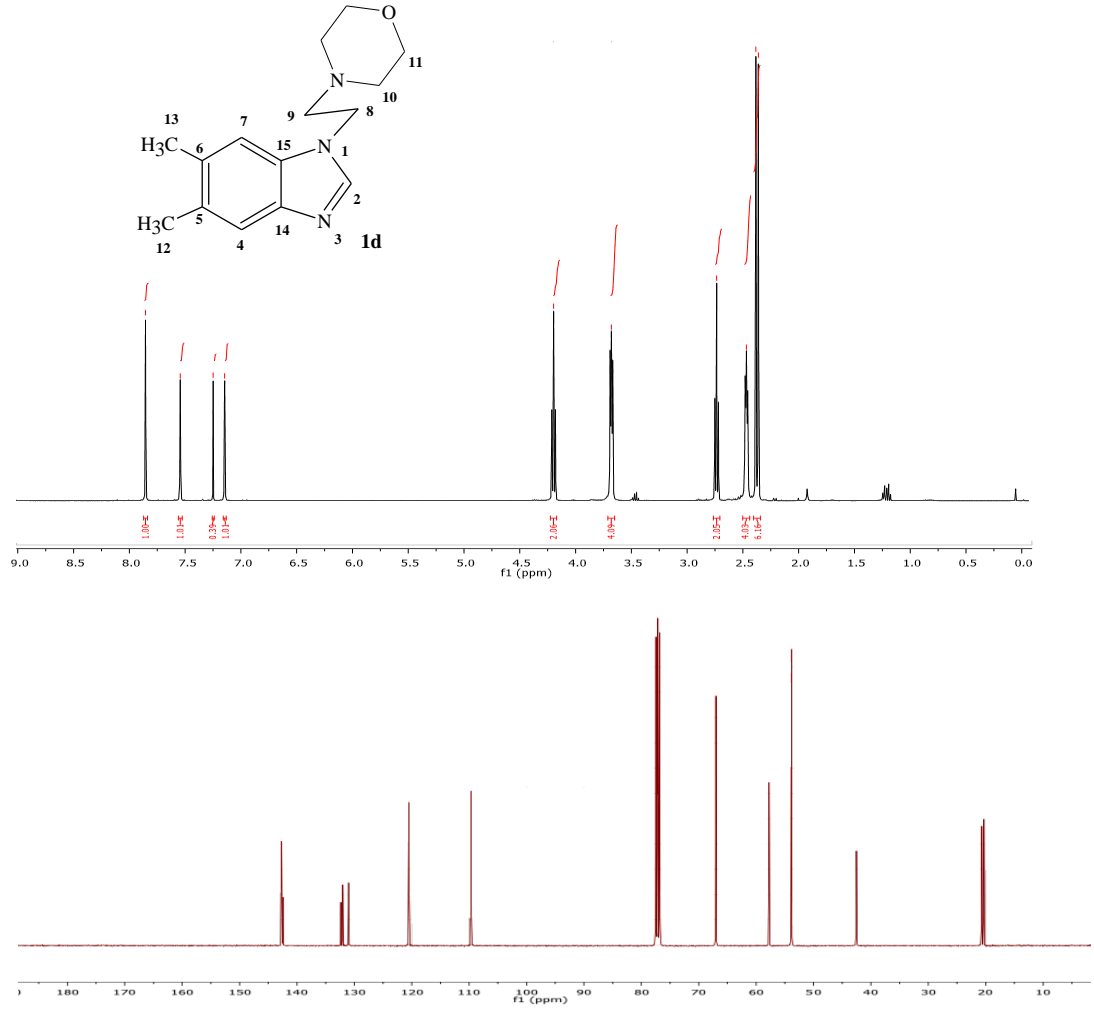
Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	9.79 (s, 1H)	-	141.2
4-7	7.95 (m, 1H), 7.64 (m, 1H)	-	113.2, 127.3
	7.58 (m, 1H), 7.54 (m, 1H)	-	114.0, 124.5
11	5.70 (s, 2H)	-	47.6
8, 9	4.90 (t, 2H), 3.82 (t, 2H)	2.4, 2.4	47.7, 58.8
10, 16	3.24 (s, 3H), 2.22 (s, 6H)	-	69.9, 20.4
14, 18	2.24 (s, 6H), 2.25 (s, 3H)	-	20.5, 17.2
12, 13, 15, 17, 19	-	-	128.1, 131.6, 132.1, 133.6, 133.4, 137.8

5.2 1-(2-morfolinoetil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1d) ve 1-(2-morfolinoetil)-3-(alkil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları (2d-e)

NHC öncülü olarak kullanılacak olan **2d-e** tipindeki asimetrik 5,6-dimetilbenzimidazolyum isletine sahip yapıda, 1-konumunda 2-morfolin yapısı içeren tuzların sentezleri yapılmıştır. Bunun için 5,6-dimetilbenzimidazol bileşiği, ilk aşamada asetonitril çözücüsünde KOH ve sonraki aşamada ise 4-(2-kloroetil)morfolin hidroklorür ile tepkimesinden 1-(2-morfolinoetil)5,6-dimetilbenzimidazol (**1d**) sentezlenmiştir (Şekil 5.7). İkinci aşamada ise ilgili benzil klorür türevi ile **1d** türevinin DMF’de tepkimesi ile asimetrik yapıdaki 1-(2-morfolinoetil)-3-(alkil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları (**2d-e**) hazırlanmıştır (Şekil 5.7). Bileşiklerin yapı karakterizasyonları, erime noktası, element analizi ve NMR spektroskopisi ile yapılmıştır. Sentezlenen **1d**, **2d**, **e** bileşiklerine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 5.8-5.10’de ve bu spektrumlara ait NMR değerleri Tablo 5.5-5.7’de verilmektedir.



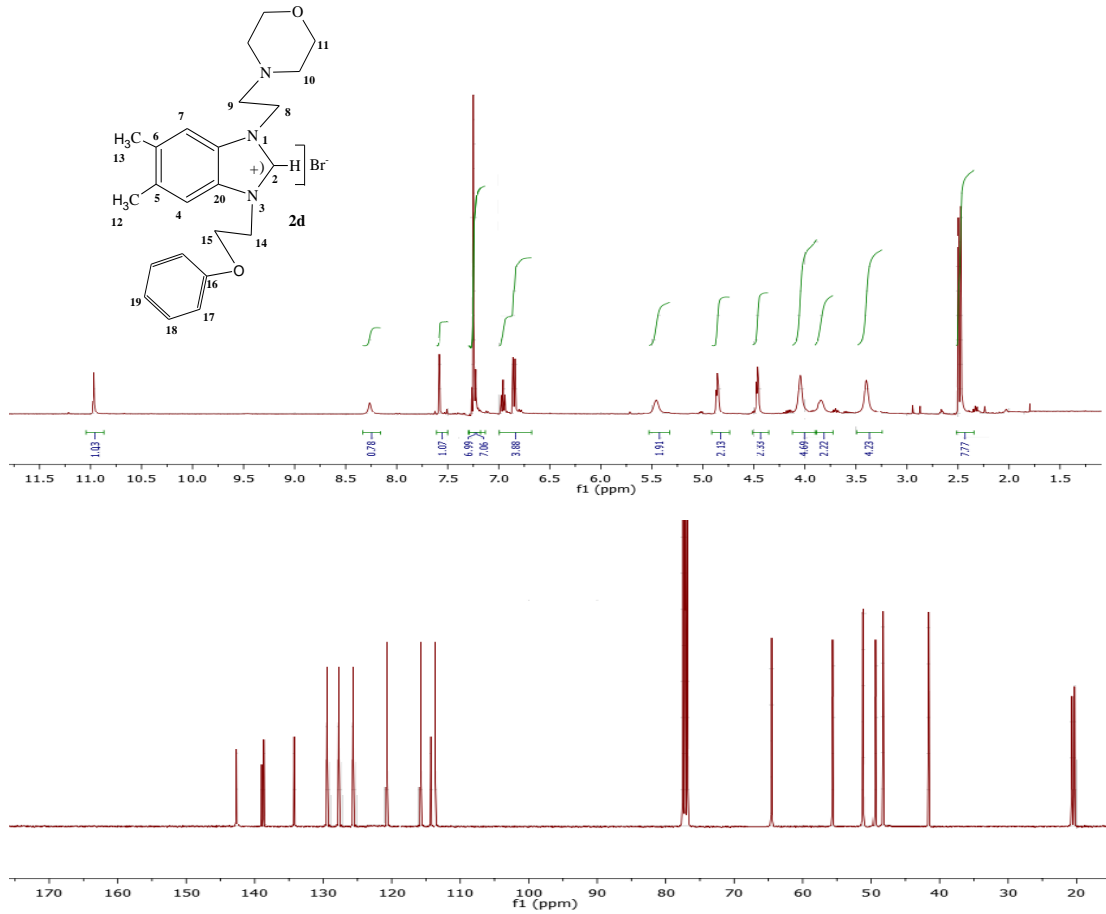
Şekil 5. 7: NHC öncülü; 1-(2-morfolinoetil)-3-(alkil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarının sentezi



Şekil 5. 8: **1d** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 5: **1d** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

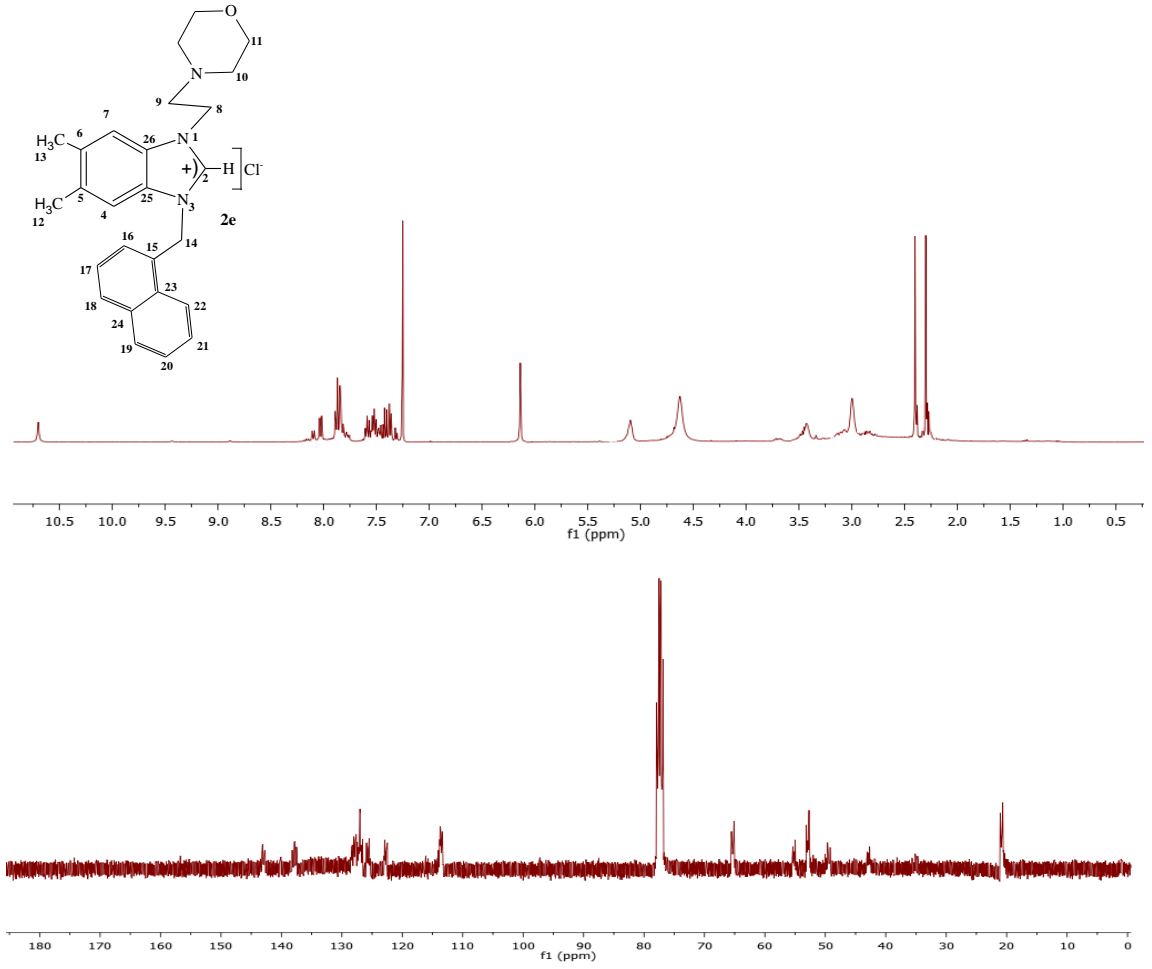
Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	7.86 (s, 1H)	-	142.7
4, 7	7.54 (s, 1H), 7.15 (s, 1H)	-	109.7, 120.5
8, 9	4.20 (t, 2H), 2.74 (t, 2H)	4.0, 4.0	66.9, 57.8
10, 11	3.68 (t, 4H), 2.47 (t, 4H)	4.0, 4.0	53.9, 42.5
5, 6	-	-	131.0, 132.0
12,13	2.38 (s, 3H), 2.36 (s, 3H)	-	20.3, 20.7
14,15	-	-	132.4, 142.4



Şekil 5. 9: **2d** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 6: **2d** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	10.97	-	142.8
4,7	8.26 (s, 1H); 7.58 (s, 1H)	-	126.9, 128.1
14,15	5.46 (s, 2H), 4.46 (t, 2H)	8.0	64.9, 49.2
19, 18, 17	7.23 (s, 1H), 6.96 (t, 1H), 6.85 (d, 3H)	6.0, 8.0	114.4, 121.6, 129.5
10,11	4.05 (s, 4H), 3.39(s, 4H)	-	52.8, 42.4
8,9	4.86 (t, 2H), 3.85 (s, 2H)	6.0	55.6, 48.9
12,13	2.49 (s 3H), 2.47 (3H)	-	21.4, 20.2
5,6,16,20			114.3, 115.2, 134.6 137.2, 139.4



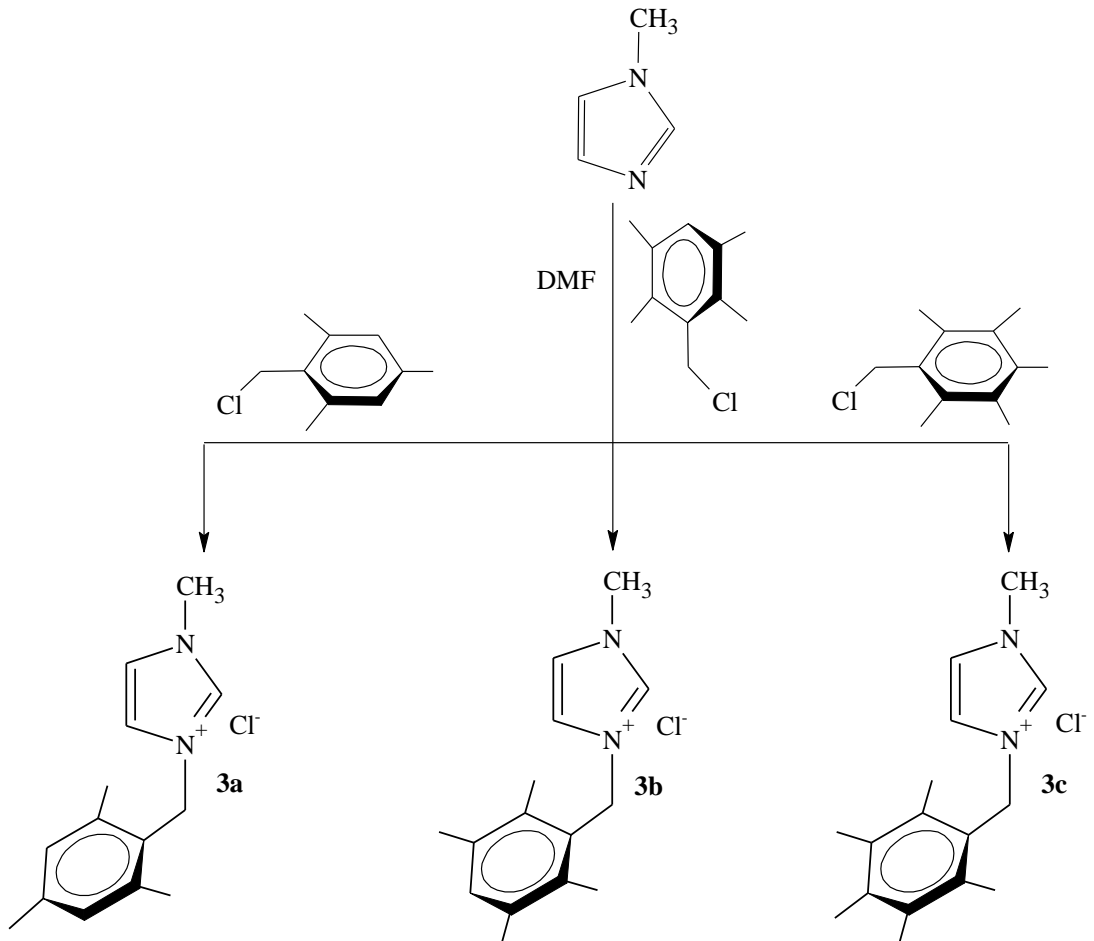
Şekil 5. 10: **2e** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 7: **2e** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

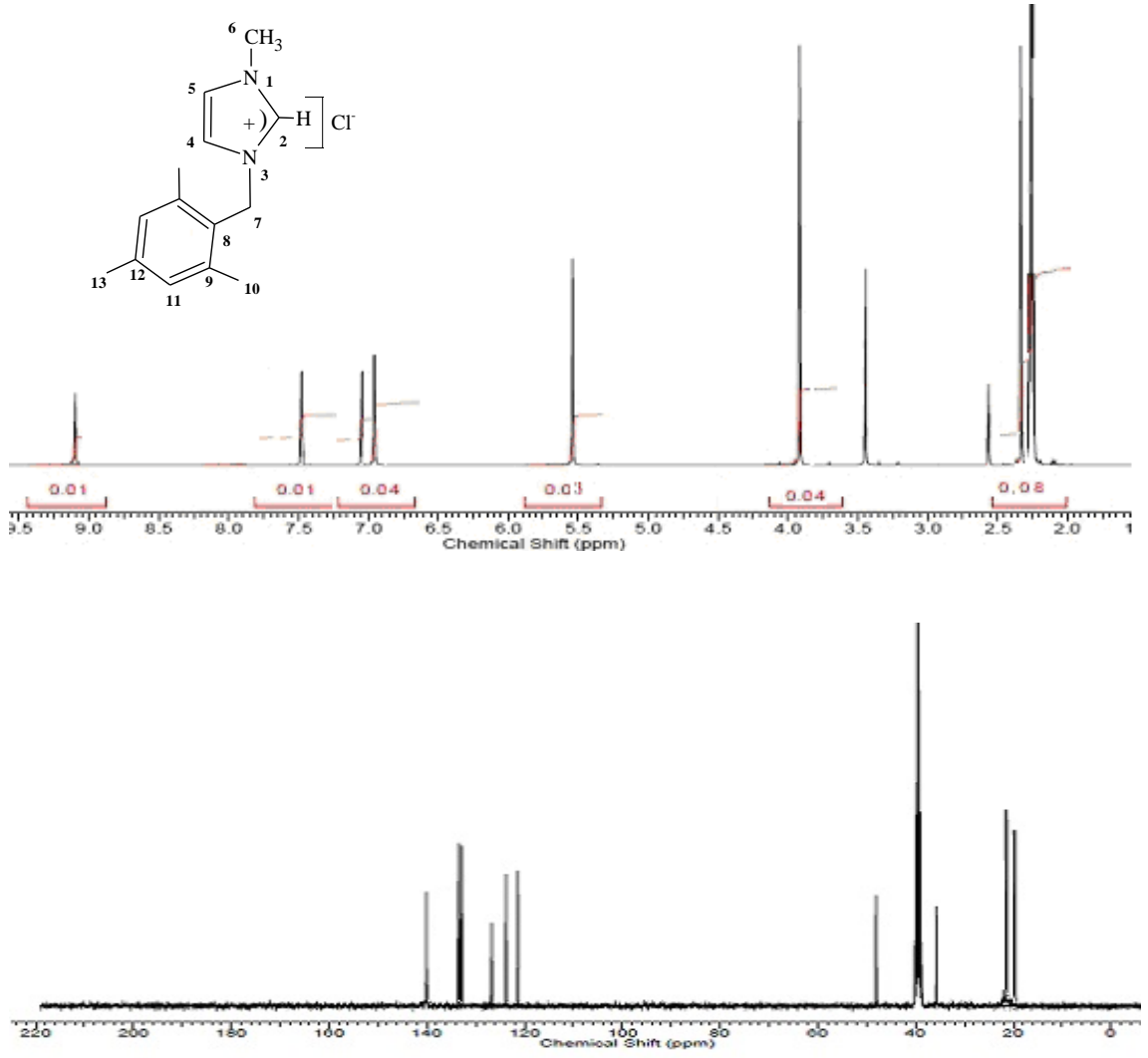
Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	10.70 (s, 1H)	-	143.1
4,7,16,17,18, 19,20,21,22	7.30-7.61 (m, 7H), 7.81-7.89 (m, 1H), 8.02-8.11 (m, 1H)	-	128.0,128.3 122.5,122.9,125.5,126.6, 127.0,127.5,127.6
14	6.14 (s, 2H)	-	65.3
8,9	5.09 (s, 2H), 3.43 (s, 2H)	-	55.2, 49.1
10,11	4.63 (s, 4H), 2.99 (s, 4H)	-	52.9, 42.8
12,13	2.40 (s, 3H), 2.30 (s, 3H)		20.7, 21.1
5,6,23,24,25,26			137.5,137.7,137.9, 138.2, 142.7, 142.9

5.3 1-(Metil)-3-(CH₂Ar)imidazolyum klorür tuzları (3a-c)

NHC öncülü olarak Ag(I)-NHC kompleks sentezinde kullanılmak üzere **3a-c** tipindeki asimetrik yapıdaki 1,3-disübstitüveli imidazolyum klorür tuzları sentezlenmiştir. Bunun için piyasadan satın alınan 1-metilimidazol bileşiği kuru DMF’de oda sıcaklığında KOH ile belli bir süre etkileştirilerek organik yapıdaki K tuzu eldesinden sonra ortama ilgili benzil klorür türevi ile oda sıcaklığındaki tepkimesi ile 1-(metil)-3-(CH₂Ar)imidazolyum klorür tuzları (**3a-c**) hazırlanmıştır (Şekil 5.11). Bileşiklerin yapı karakterizasyonları, erime noktası, elemental analizi ve NMR spektroskopisi ile yapılmıştır. Sentezlenen **3a-c** bileşiklerine ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 5.12-5.14’de ve bu spektrumlara ait NMR değerleri Tablo 5.8-5.10’de verilmektedir.



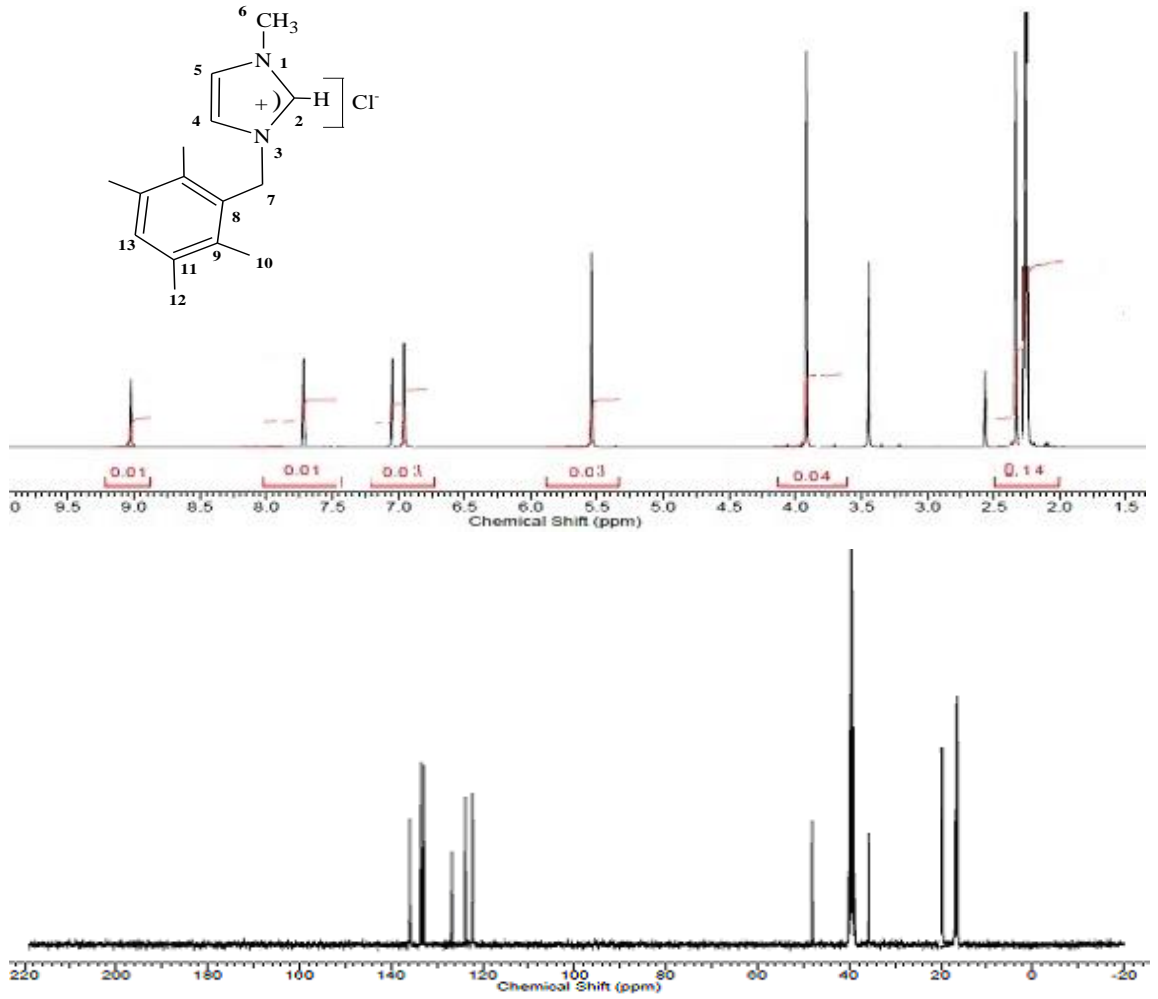
Şekil 5. 11: NHC öncülü; 1-(metil)-3-(CH₂Ar)imidazolyum klorür tuzlarının sentezi



Şekil 5. 12: **3a** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 8: **3a** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

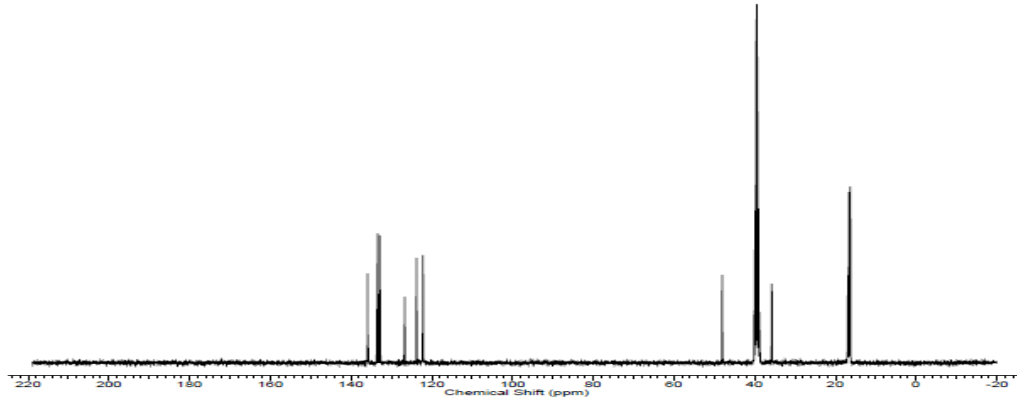
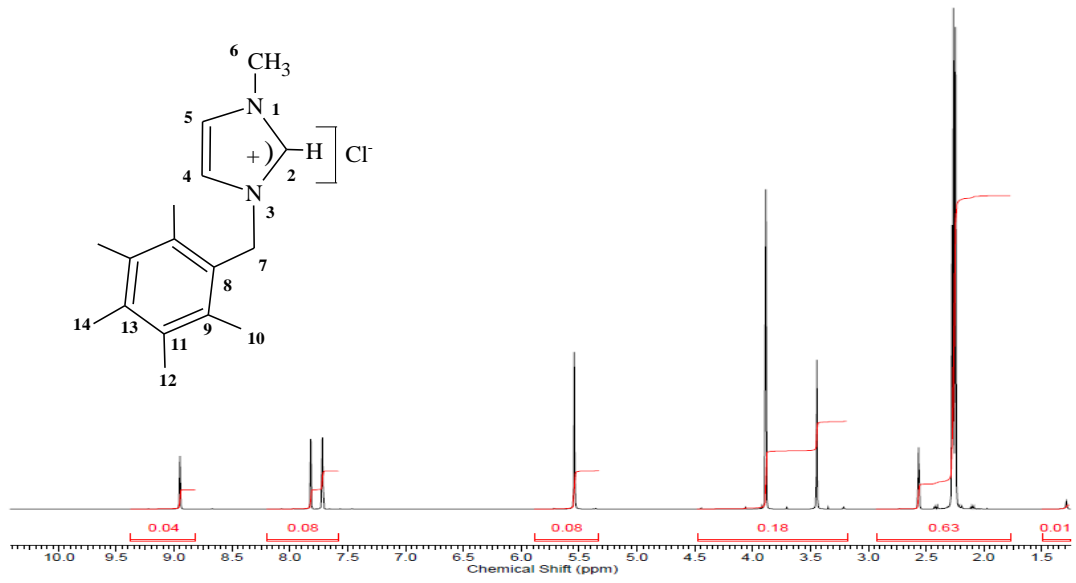
Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	9.14 (s, 1H)	-	139.8
4, 5	6.92 (d, 1H), 7.48 (d, 1H)	1.6, 1.6	121.0, 124.8
11	7.04 (s, 2H)	-	130.1
7	5.56 (s, 2H)	-	48.2
6	3.95 (s, 3H)	-	37.0
10, 13	2.28 (s, 6H), 2.40 (s, 3H)	-	20.0, 21.4
8, 9, 12	-	-	125.7, 137.3, 138.1



Şekil 5. 13: **3b** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 9: **3b** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	9.12 (s, 1H)	-	136.4
4, 5	6.86 (d, 1H), 7.74 (d, 1H)	1.6, 1.6	121.3, 123.2
13	7.02 (s, 1H)	-	128.2
7	5.59 (s, 2H)	-	48.9
6	3.94 (s, 3H)	-	37.1
10, 12	2.23 (s, 6H), 2.29 (s, 6H)	-	16.0, 20.8
8, 9, 11	-	-	134.1, 134.4, 135.2



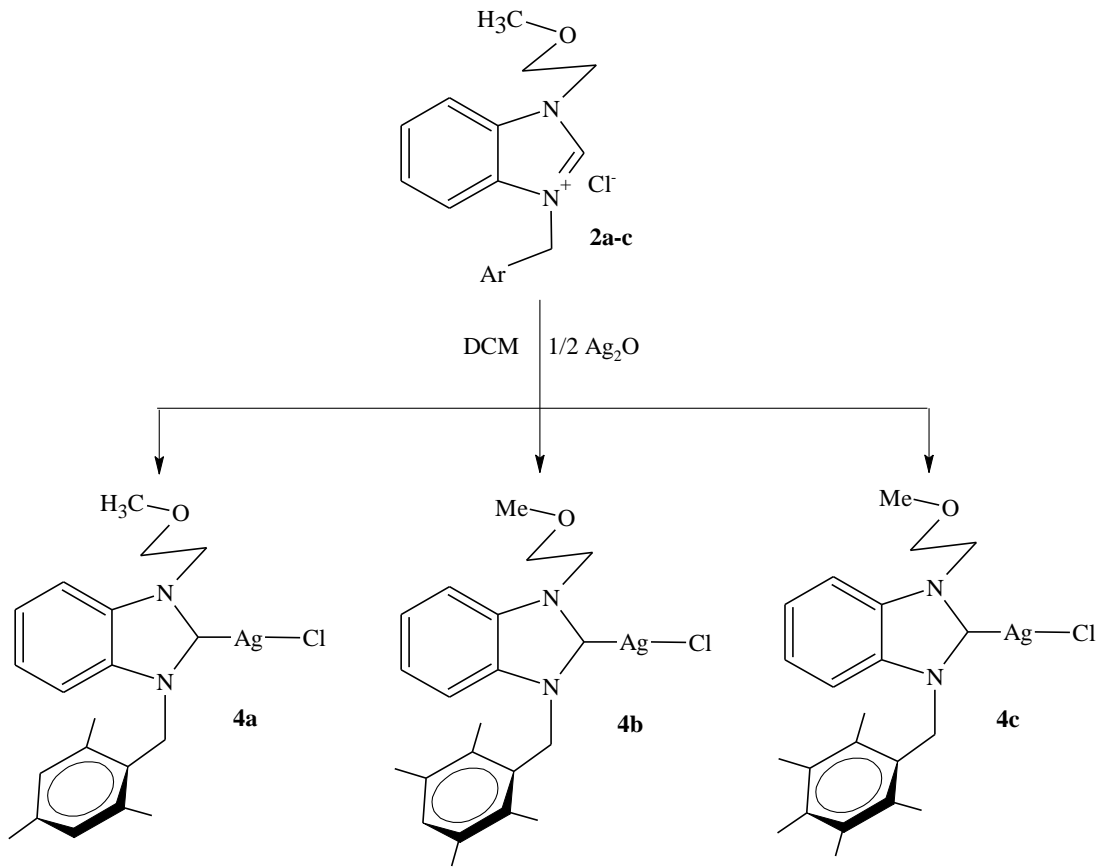
Şekil 5. 14: **3c** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 10: **3c** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

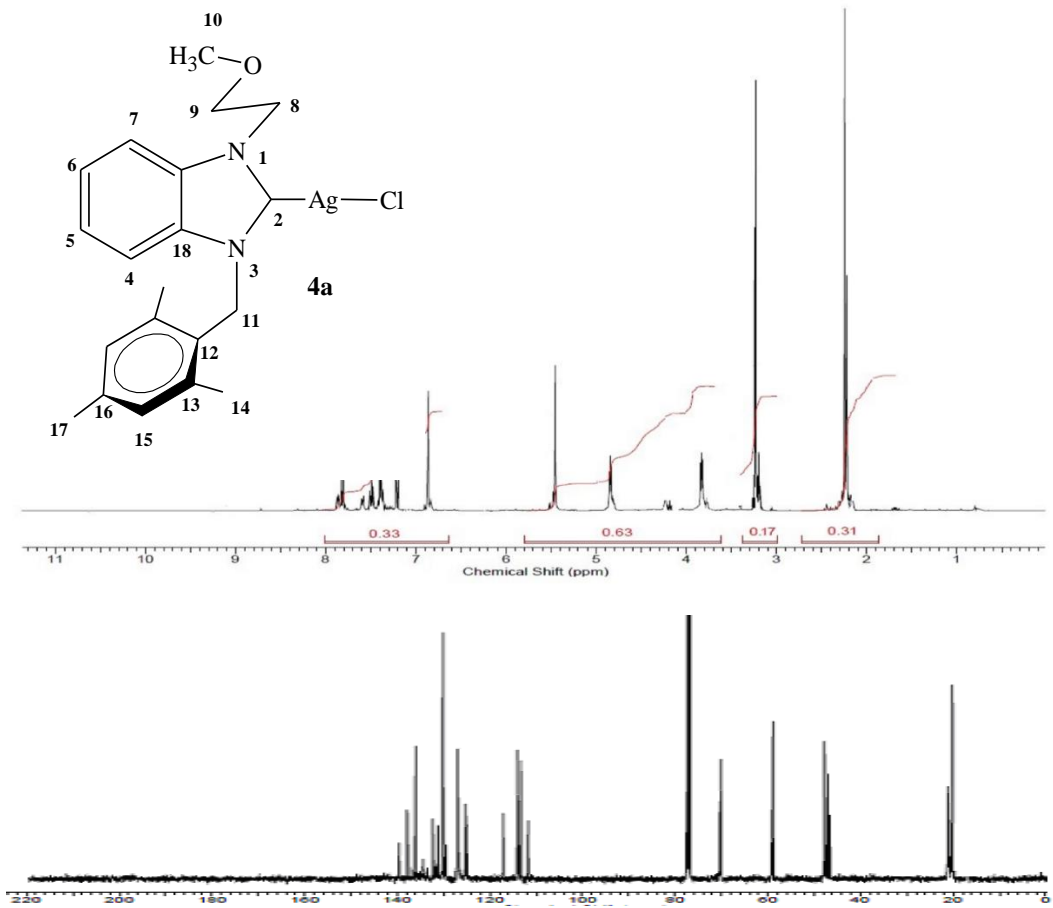
Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	8.96 (s, 1H)	-	136.8
4, 5	7.62 (d, 1H), 7.74 (d, 1H)	1.6, 1.6	121.0, 123.6
7	5.54 (s, 2H)	-	49.4
6	3.92 (s, 3H)	-	37.2
10, 12, 14	2.24 (s, 6H), 2.25 (6H), 2.27 (s, 3H)	-	17.1, 17.3, 17.5
8, 9, 11, 13	-	-	125.1, 133.2, 133.8, 136.4

5.4 Kloro[1-(2-metoksietil)-3-(CH₂Ar)benzimidazoliden]gümüş(I) kompleksleri (4a-c)

1-(2-metoksietil)-3-(alkil)benzimidazolyum tuzunun (2a-c) oda sıcaklığında DCM'da Ag₂O ile tepkimesinden Ag(I)-NHC kompleksleri (4a-c) sentezi yapılmıştır (Şekil 5.15). Bileşiklerin yapı karakterizasyonları, erime noktası, element analizi ve NMR spektroskopisi ile yapılmıştır. Sentezlenen 4a-c bileşiklerine ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 5.16-5.18'de ve bu spektrumlara ait NMR değerleri Tablo 5.11-5.13'de verilmektedir.



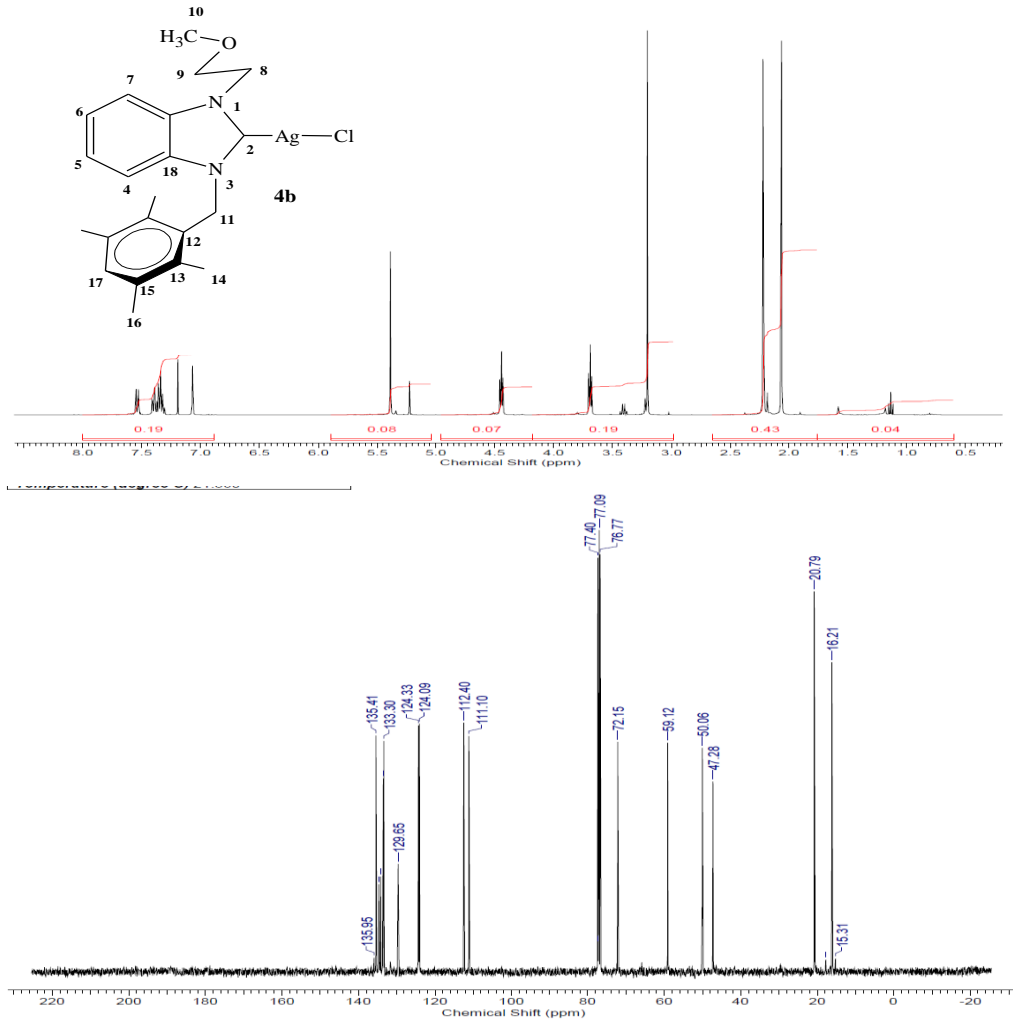
Şekil 5. 15: Monomerik benzimidazol içerikli Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi



Şekil 5. 16: **4a** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 11: **4a** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

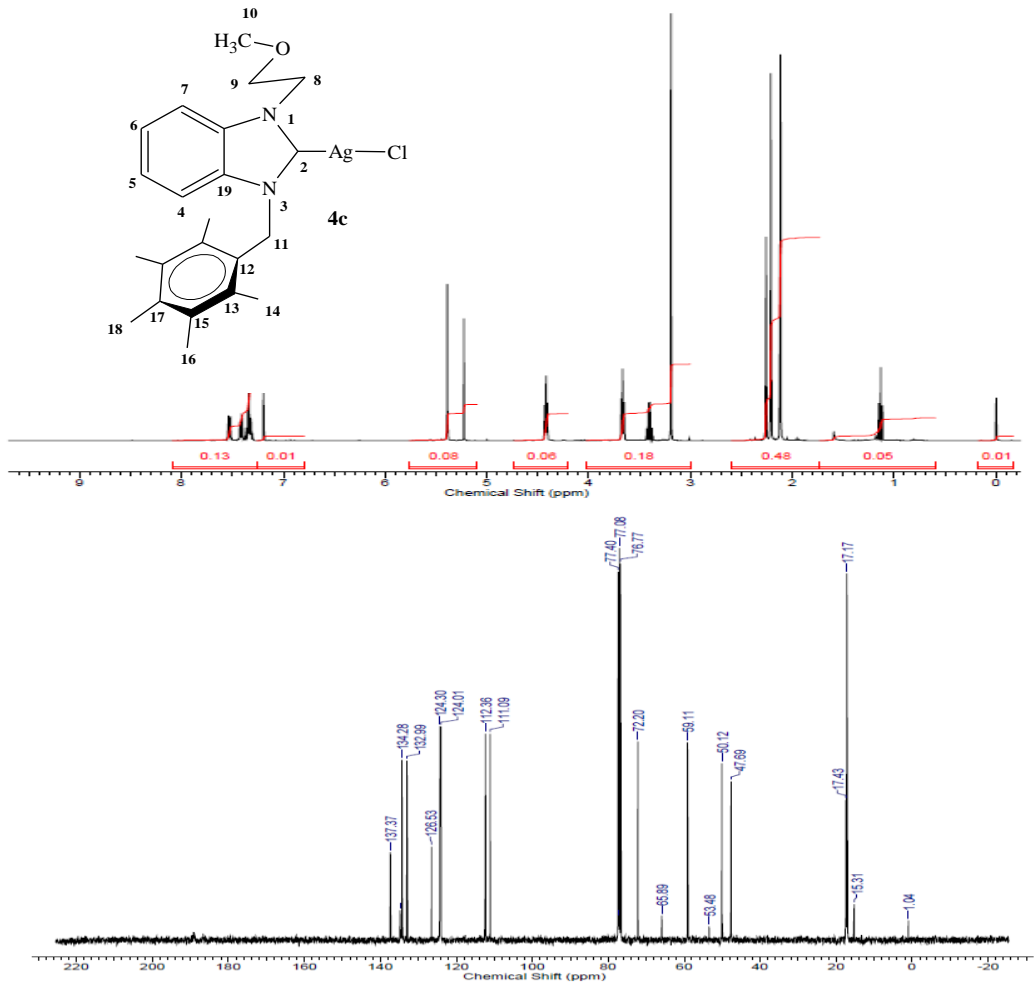
Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	-	-	gözlenmedi
4-7	7.38 (m, 3H), 7.87 (d, 1H)	8.1	111.4, 112.3, 124.0, 124.2
11, 15	5.49 (s, 2H), 6.74 (s, 2H)	-	49.9, 134.0
8, 9	3.78 (t, 2H), 4.55 (t, 2H)	5.1, 5.1	47.8, 59.1
10, 14, 17	3.29(s,3H),2.25(s,6H),2.37(s,3H)	-	72.0, 20.4, 21.2
12,13,16, 18	-	-	126.5,130.3,137.5,139.6,1347.7



Şekil 5. 17: **4b** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 12: **4b** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	-	-	gözlenmedi
4-7	7.36 (m, 3H), 7.53 (d, 1H)	8.1	111.1, 112.4, 124.1, 124.4
11, 17	5.39 (s, 2H), 7.07 (s, 1H)	-	50.0, 133.5
8, 9	4.45 (t, 2H), 3.69 (t, 2H)	5.1, 5.1	47.3, 59.1
10, 16	3.20 (s, 3H), 2.22 (s, 6H)	-	72.2, 20.8
14	2.07 (s, 6H)	-	16.2
12,13,15,18	-	-	129.6,133.3,134.2,134.6,135.4



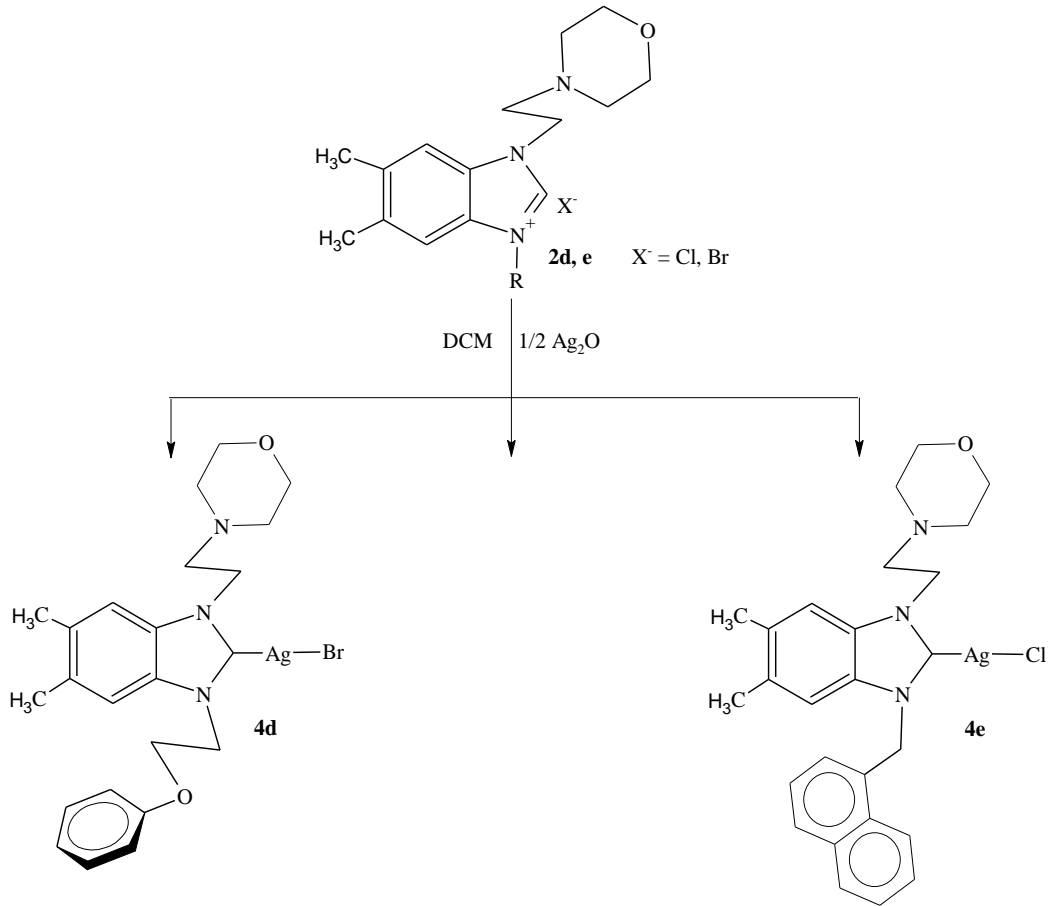
Şekil 5. 18: **4c** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 13: **4c** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

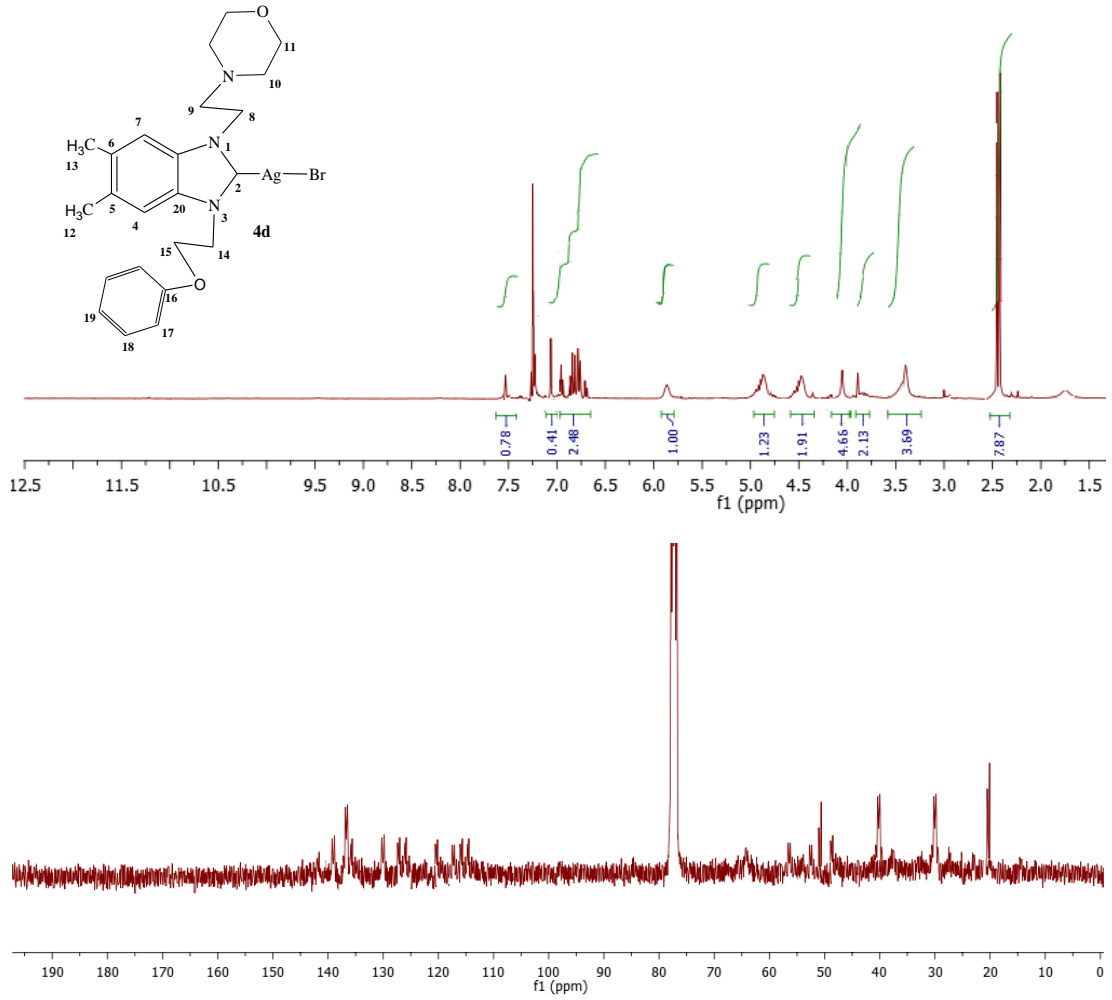
Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	-	-	gözlenmedi.
4-7	7.38 (m, 3H), 7.54 (s, 1H)	8.1	111.1,112.3,124.0,12 4.3
11	5.39 (s, 2H)	-	50.1
8, 9	4.42 (t, 2H), 3.67 (t, 2H)	5.1, 5,1	47.7, 59.1
10	3.19 (s, 3H)	-	72.2
14, 16, 18	2.12 (s, 6H), 2.21 (s, 6H), 2.26 (s, 3H)	-	17.1, 17.2, 17.4
12, 13, 15, 17, 19	-	-	126.5, 133.0, 134.3, 134.5, 134.8, 137.3

5.5 Kloro[1-(2-morfolinoetil)-3-(alkil)-5,6-dimetilbenzimidazoliden] gümüş(I) kompleksleri (4d-e)

1-(2-morfolino)-3-(alkil)-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzunun (**2d-e**) oda sıcaklığında DCM’da Ag_2O ile tepkimesinden Ag(I) -NHC kompleksleri (**4d-e**) sentezi yapılmıştır (Şekil 5.19). Bileşiklerin yapı karakterizasyonları, erime noktası, element analizi ve NMR spektroskopisi ile yapılmıştır. Sentezlenen **4d-e** bileşiklerine ait ^1H -ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 5.20 ve 5.21’de ve bu spektrumlara ait NMR değerleri Tablo 5.14 ve 5.15’de verilmektedir.



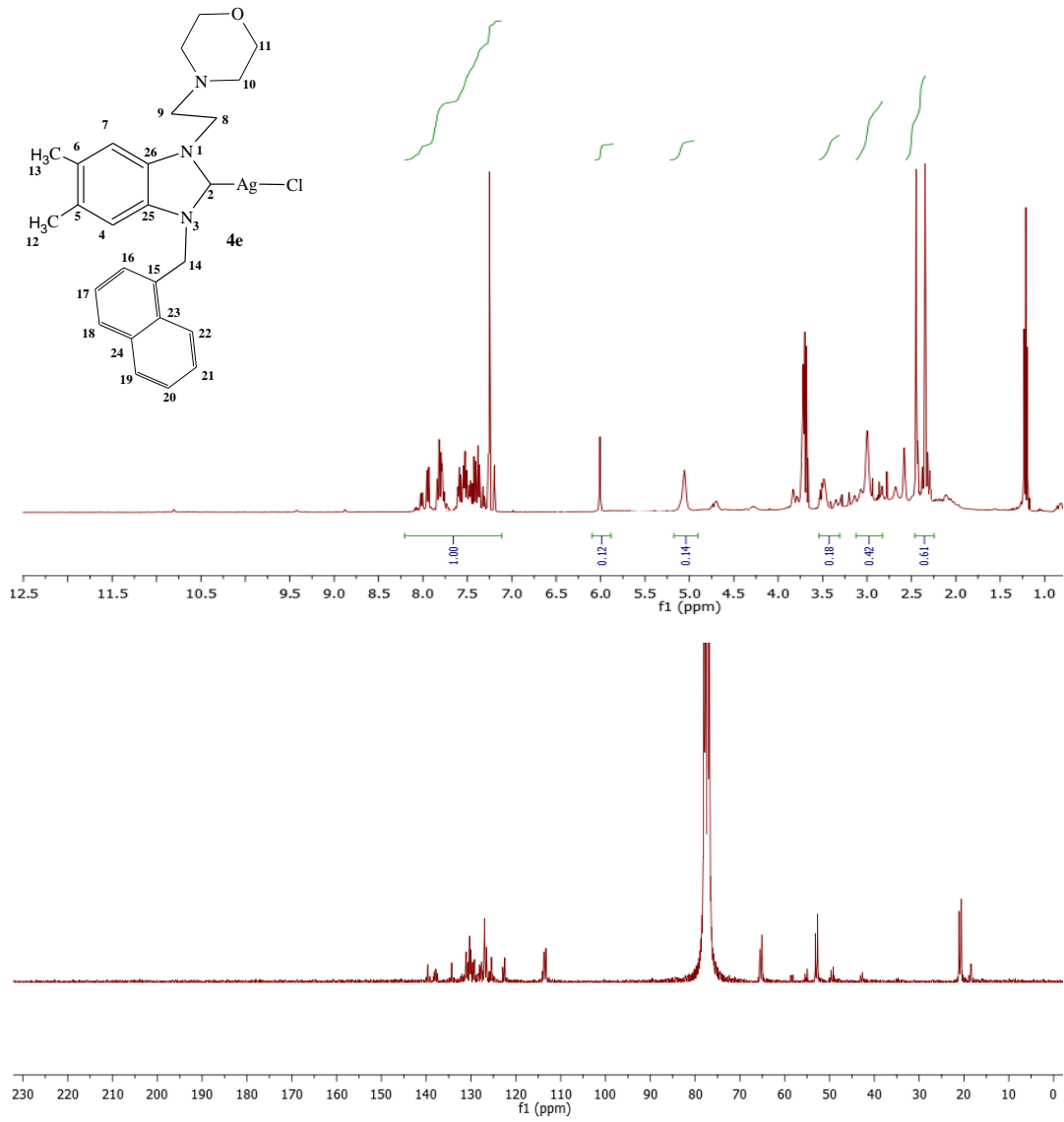
Şekil 5. 19: Monomerik 5,6-dimetilbenzimidazol içerikli Ag(I) -NHC komplekslerinin sentezi



Şekil 5. 20: **4d** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 14: **4d** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	-	-	gözlenmedi
4,7	7.54 (s, 1H), 7.12 (s,1H)	-	127.5, 128.2
17,18,19	6.64-6.87 (m,3H), 6.91 (d, 2H)	8.0	115.4,120.8,129.4
8, 9	4.83 (s, 2H), 3.80 (2H)	-	55.4, 48.7
10,11	4.08 (s, 4H), 3.41 (s, 4H)	-	53.1, 42.5
14,15	5.88 (2H), 4.47 (2H)	-	64.8, 49.4
12,13	2.42 (s,3H), 2.38 (s,3H)	-	20.4, 21.2
5,6,16,20	-	-	114.8,115.3, 139.6, 137.4,136.6



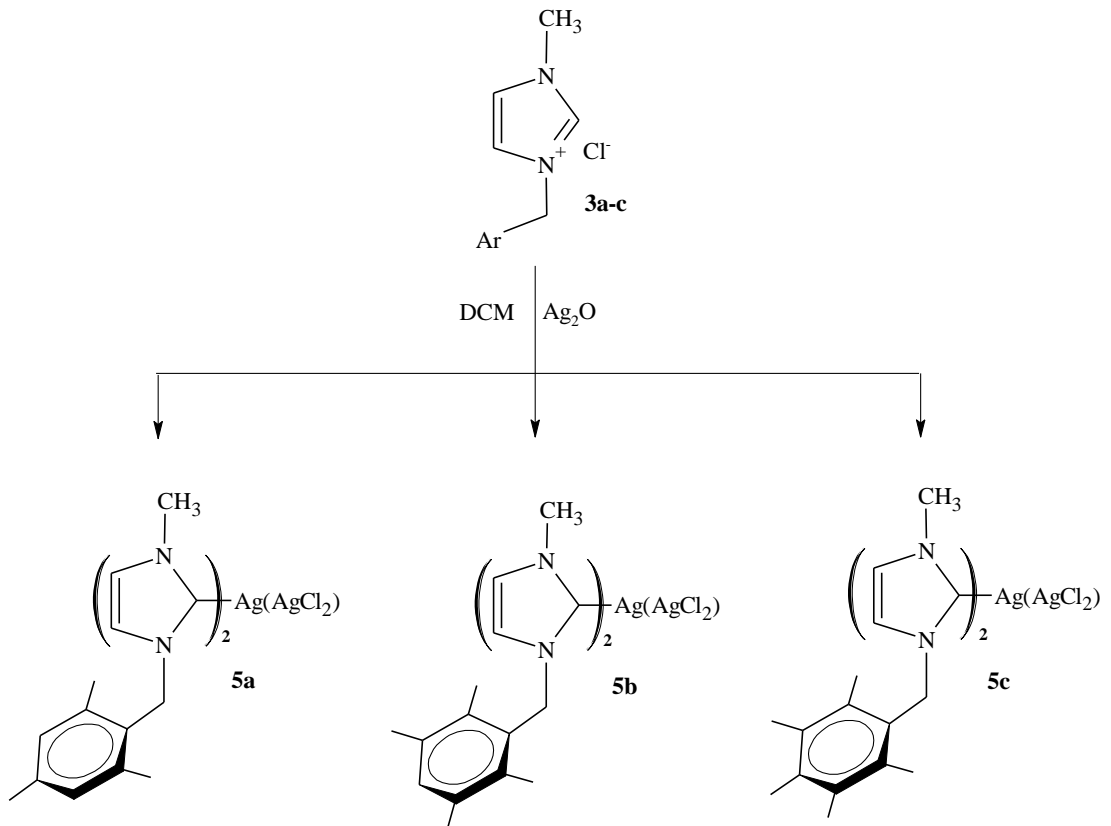
Şekil 5. 21: **4e** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 15: **4e** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

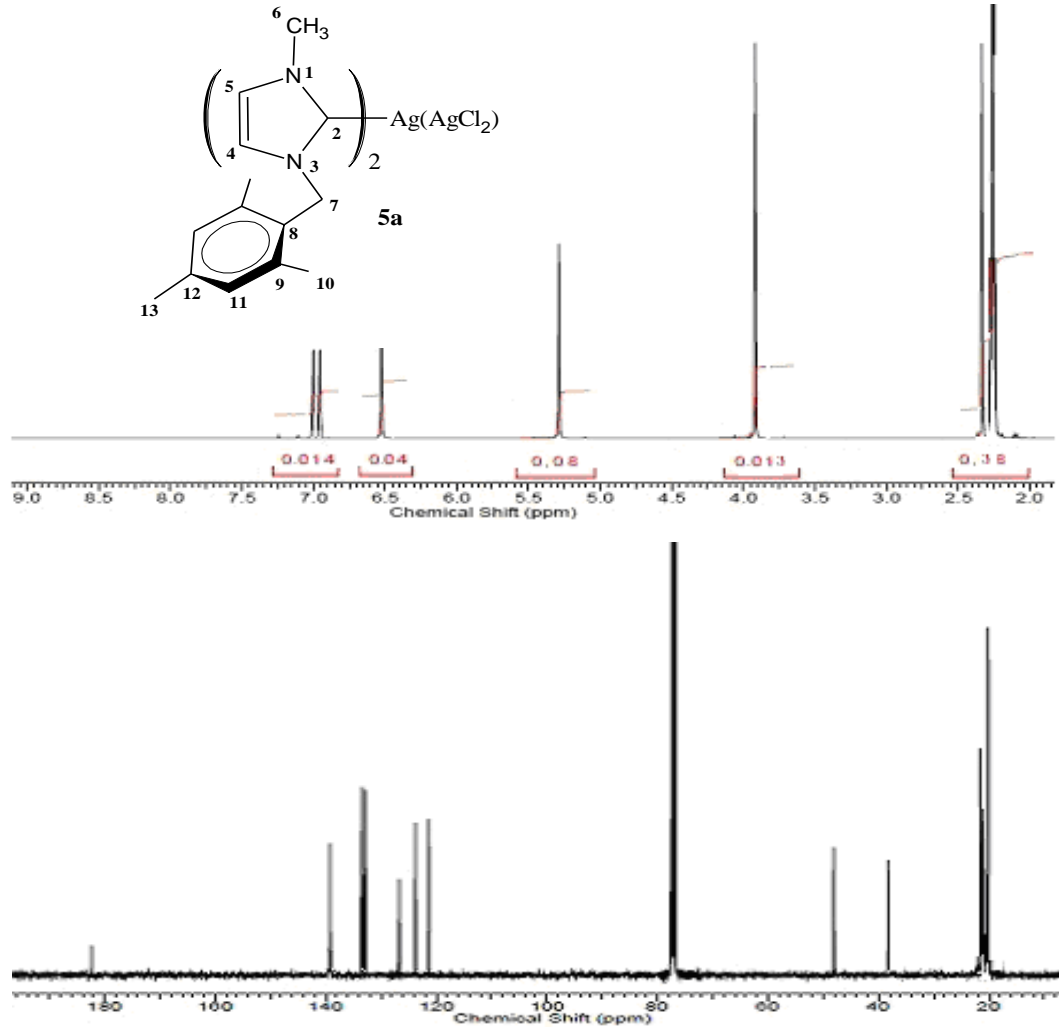
Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	-	-	gözlenmedi
4,7,16,17,18,19,20,21,22	7.19-7.64 (m, 7H), 7.77-8.02 (2H)	-	128.1,128.2,123.4,123.6,125.9,127.3,127.6,127.7, 127.8
14	5.98 (s, 2H)	-	65.2
8,9	5.02 (s, 2H), 3.38 (s, 2H)	-	55.1, 48.9
10,11	4.71 (s, 4H), 2.97(s, 4H)	-	52.7, 42.4
12,13	2.42 (s, 3H), 2.38 (s,3H)	-	20.6, 21.1
5,6,15,23,24,25,26	-	-	113.5,113.8,128.4,129.1,130.6,133.5,138.9

5.6 Kloro[1-(metil)-3-(CH₂Ar)imidazol-2-iliden]gümüş(I) kompleksleri (5a-c)

1-(metil)-3-(CH₂Ar)imidazolyum tuzunun (**3a-c**) oda sıcaklığında DCM'da ekvivalent miktarda Ag₂O ile tepkimesinden dimerik {[Ag(NHC)Cl]₂} komplekslerinin (**5a-c**) sentezi yapılmıştır (Şekil 5.22). Bileşiklerin yapı karakterizasyonları, erime noktası, element analizi ve NMR spektroskopisi ile yapılmıştır. Sentezlenen **5a-c** bileşiklerine ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 5.23-5.25'de ve bu spektrumlara ait NMR değerleri Tablo 5.16-5.18'de verilmektedir.



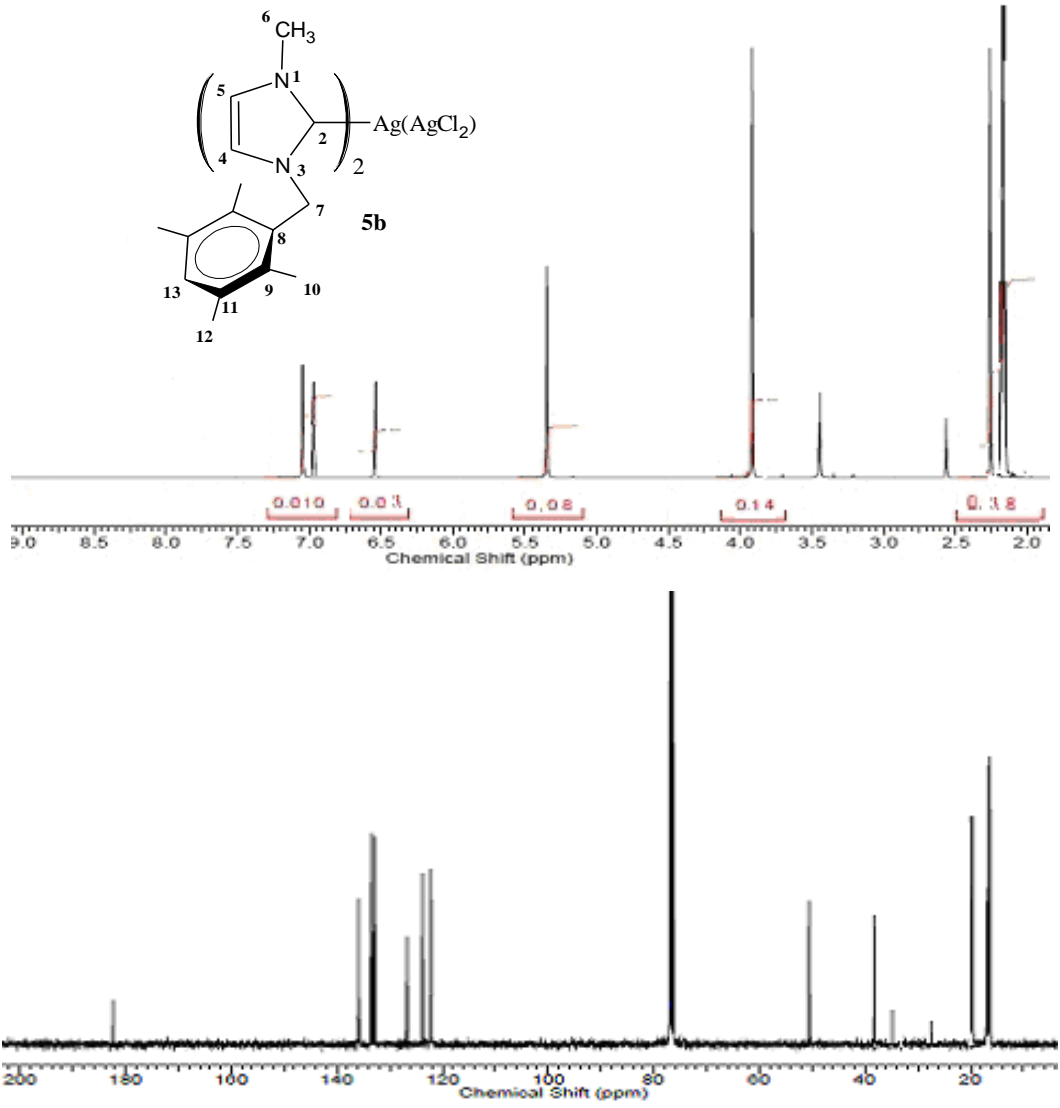
Şekil 5. 22: Dimerik imidazol içerikli Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi



Şekil 5. 23: **5a** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 16: **5a** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

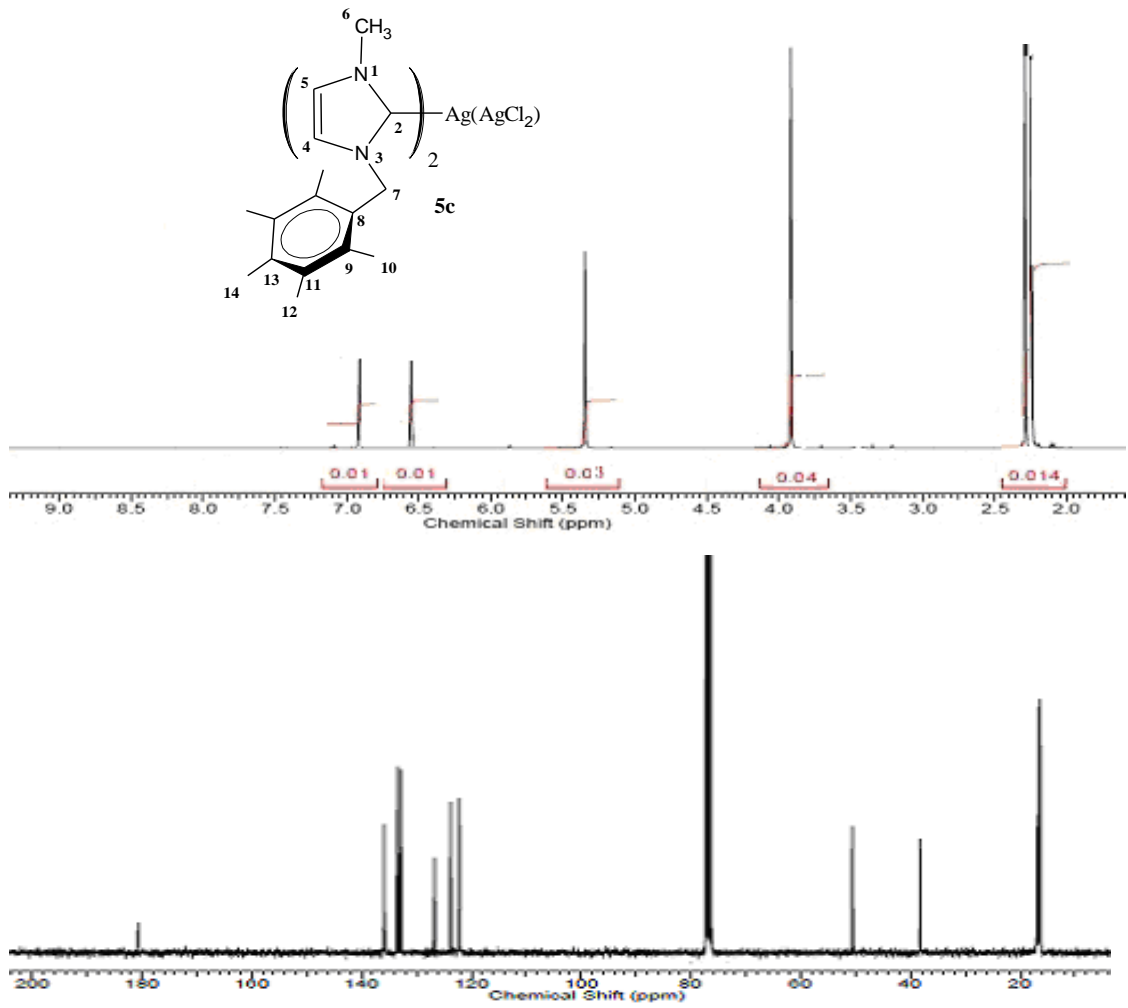
Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	-	-	182.6 (Ag-C _{karben})
4, 5	6.90 (d, 2H), 6.57 (d, 2H)	4.0, 4.0	120.1, 122.0
11	7.01 (s, 4H)	-	
7	5.28 (s, 4H)	-	49.6
6	3.86 (6H)	-	39.2
10, 13	2.26 (s, 12H), 2.31 (s, 6H)	-	20.4, 21.3
8, 9, 12	-	-	127.8, 129.9, 138.1, 139.2



Şekil 5. 24: **5b** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 17: **5b** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	-	-	182.8 (Ag-C _{karben})
13	7.06 (s, 2H)	-	
4, 5	6.55 (s, 2H), 6.97 (s, 2H)	4.0, 4.0	120.8, 121.9
7	5.44 (s, 4H)	-	50.5
6	3.91 (s, 6H)	-	39.3
10, 12	2.16 (s, 12H), 2.25 (s, 12H)	-	16.2, 20.6
8, 9, 11	-	-	130.4, 132.9, 134.1, 134.7



Şekil 5. 25: **5c** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 5. 18: **5c** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri

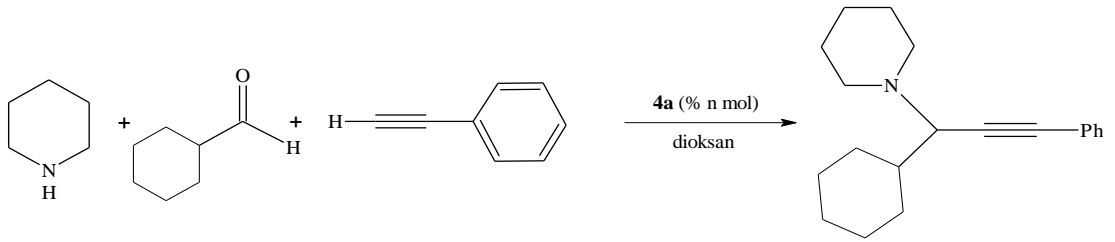
Konum	^1H -NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C -NMR (δ ppm)
2	-	-	182.1 (Ag-C _{karben})
4, 5	6.63 (d, 2H), 6.90 (d, 2H)	4.0, 4.0	120.3, 121.9
7	5.35 (s, 4H)	-	50.7
6	3.84 (s, 6H)	-	39.2
10, 12, 14	2.22 (s, 12H), 2.28 (s, 12H), 2.30 (s, 6H)	-	17.1, 17.2, 17.5
8, 9,11, 13	-	-	127.6,133.9,133.8,137.1

5.7 Katalitik Aktivite Çalışmaları

5.7.1 Optimum Şartların Belirlenmesi

Hazırlanan komplekslerden **4a** kompleksi referans alındı. Birinci aşamada katalitik tepkime hem argon hem de atmosfere açık ortamda gerçekleştirildi. Substrat olarak 1.0 mmol sikloheksankarbaldehit, 1.2 mmol piperidin ve 1.5 mmol fenilasetilen kullanılarak, 2 ml dioksan çözücüsünde farklı katalizör miktarları (0.01 mmol, 0.02 mmol ve 0.03 mmol), farklı zamanlar (1/2, 1, 2, 4, 8, 16 saat) ve farklı sıcaklıklarda (25°C, 50°C ve 80°C) katalitik verimler bulundu. Elde edilen sonuçlardan optimum şartlar olarak, argon atmosferi altında, katalizör miktarı olarak 0.03 mmol ve 80°C sıcaklık olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.19'da gösterilmiştir

Tablo 5. 19: Optimum katalitik koşulların belirlenmesindeki veriler



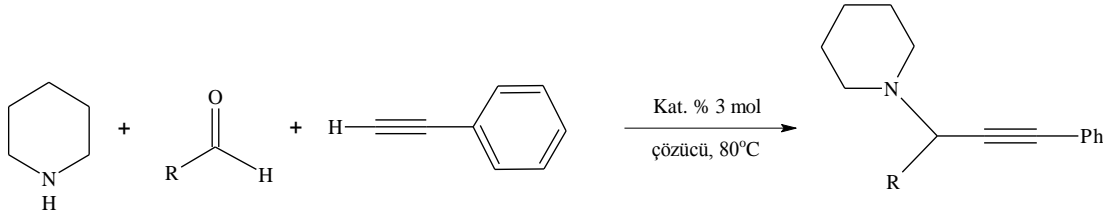
No	n	z/saat	°C/sıcaklık	Verim (%)
1	1	1/2	25	24
2	1	1	25	25
3	2	1	25	28
4	2	1	50	34
5	2	6	80	67
6	3	1	50	47
7	3	1	80	52
8	3	2	80	58
9	3	4	80	82
10	3	4	80	75 ^a
11	3	8	80	82
12	3	16	80	83

^a Degase edilmemiş çözücü ve atmosfere açık koşullar altında.

5.7.2 Katalitik Deneyler

Sentezlenen monomerik (NHC)Ag-X (**4a-e**) ve dimerik {[Ag(NHC)X]₂} formdaki (**5a-c**) kompleksleri; piperidin, aldehit ve fenilasetilen'in üç-bileşenli eşleşme tepkimesi model seçilerek, bir seri katalizörün farklı zaman, çözücü ve çözücüsüz olarak etkinlikleri incelenmiştir. Bu incelemeden en etkili sonuçlar veren **4a** ve **5a** bileşikleri katalizör olarak seçilip farklı aldehit türevleri ile piperidin ve fenilasetilen kullanılarak, propargilamin sentezindeki katalitik aktiviteleri çözücü etkileride dikkate alınarak incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.20'de özetlenmiştir.

Tablo 5. 20: Üç bileşenli eşleşme tepkimesi ile propargilamin sentezia



No	R	Kat.	Çözücü	z/saat	Verim (%) ^{b,c}
1	sikloheksil	4a	Dioksan	4	82
2	sikloheksil	4b	Dioksan	4	80
3	sikloheksil	4c	Dioksan	4	77
4	sikloheksil	4d	Dioksan	4	74
5	sikloheksil	4e	Dioksan	4	77
6	sikloheksil	Ag₂O	Dioksan	4	32
7	fenil	4a	Dioksan	4	52
8	H	4a	Dioksan	4	84
9	H	4a	DMSO	4	80
10	H	4a	Aseton	4	78 ^d
11	H	4a	Asetonitril	4	79
12	H	4a	DMF	4	72
13	H	4a	Toluen	4	45
14	H	4a	H ₂ O	12	24 ^e
15	H	4a	EtOH	4	24 ^f

16	H	5a	Dioksan	8	84
17	sikloheksil	5a	Dioksan	8	76
18	sikloheksil	5b	Dioksan	8	70
19	sikloheksil	5c	Dioksan	8	68
20	fenil	5a	Dioksan	8	12
21	H	Ag₂O	Dioksan	8	47
22	H	AgI	Dioksan	8	62
23	H	5a	Aseton	8	80 ^d
24	H	5a	DMSO	8	82
25	H	5a	H ₂ O	12	13 ^e
26	H	5a	EtOH	8	14 ^f
27	H	5a	-	8	88
28	sikloheksil	5a	-	8	82
29	Fenil	5a	-	8	27
30	H	4a	-	4	94
31	Fenil	4a	-	4	67
32	<i>p</i> -metilfenil	4a	-	4	70
33	<i>p</i> -metoksifenil	4a	-	4	66
34	<i>p</i> -florfenil	4a	-	4	68

^a Tepkime koşulları: aldehit (1.0 mmol), piperidin (1.2 mmol), fenilasetilen (1.5 mmol), Ag(I)-NHC katalizörü (%3 mol), dioksan (2.0 mL), 80°C, argon atmosferi

^b silika jel kromatografisi ile saflaştırıldıktan sonraki izole edilmiş verim

^c iki deney ortalaması

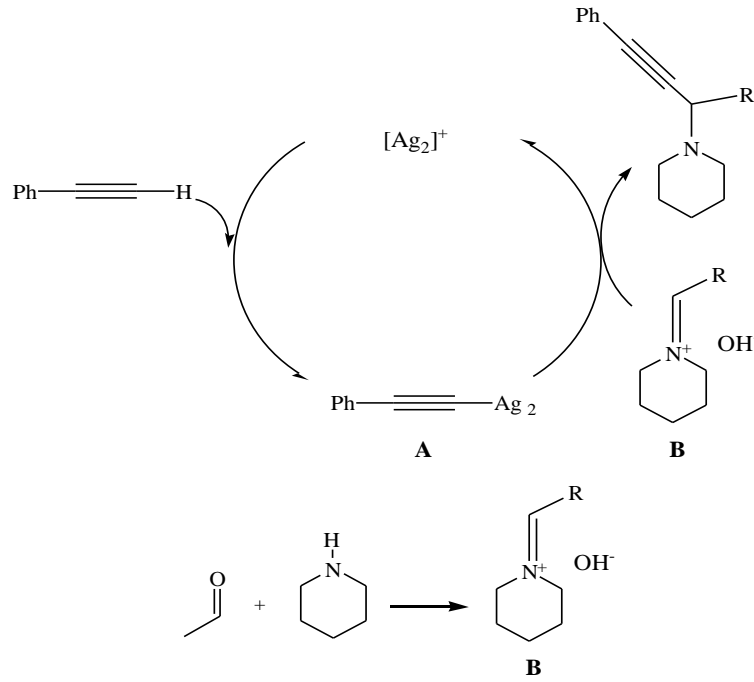
^d 56°C'de.

^e 12 saat.

^f 78°C'de.

5.7.3. Katalitik Mekanizma

Tablo 5.20’de verilen deneysel sonuçlardan, katalizörlerin katalitik etkinlikleri karşılaştırıldığında **4a** ve **5a** katalizörlerinin daha iyi olduğu görülmektedir. Bu katalizörlerde yapısal kararlılığın yanında koordinatif erişilebilirlik ve sterik faktörlerin katalitik çevrimde anahtar rol oynadığına inanmaktayız. Çözelti içinde **4a** bileşiğinde metoksi grubundaki oksijen ile Ag---O zayıf etkileşimi substratların metal merkezine kolaylıkla ulaşmasına izin verebilir ve katalitik çevrimdeki elektron noksanlığını giderebilir. **5a-c** tipi dimerik katalizörler için aşağıdaki mekanizma önerilmektedir (Şekil 5.26). Bu çıkan yayınlarda önerildiği gibi Ag-asetilenür oluşumu ile ilgilidir (Grirrane ve diğ. 2016; Kılınçarslan^{b,e} ve diğ. 2016; Trose ve diğ. 2014; Prakash ve diğ. 2015; Cheng ve diğ. 2013; Zhao ve diğ. 2012; Li ve diğ. 2011; Chen ve diğ. 2012; Li ve diğ. 2008).



Şekil 5. 26: 5a-c katalizörleri ile A3-eşleşme tepkimesi için önerilen mekanizma

5 tipi katalizör varlığında, fenilasetilen’den C-H bağının aktivasyonu yoluyla Ag-asetilenür kompleksi **A** oluşturulabilecektir. Bileşik **B** ise aldehit ve amin’in kondensasyon tepkimesinden üretilir. Sonuç olarak, Ag-propargilamin ara ürünü **A** ve **B** arasındaki tepkimeden oluşur ve bir sonraki adım serbest amininle yerdeğiştirmesi suretiyle Ag metali merkezinden propargilamin ayrılmasını izler (Chen ve diğ. 2017).

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Tez çalışmalarının birinci bölümünde, *N*-heterosiklik karben (NHC)-Ag(I) komplekslerinin hazırlanmasında ligand olarak kullanılması amacıyla, karben öncülü olarak adlandırılan tüm azolyum tuzları (**2a-e** ve **3a-c**) literatürde yayınlanmış prosedürlere benzer şekilde hazırlanmıştır (Günay ve diğ. 2009; Kılınçarslan^b ve diğ. 2016, Lin ve Vasam 2004; 2007; Özdemirⁱ ve diğ. 2010, Patil ve diğ. 2011, Samantaray ve diğ. 2007). Bu tuzların tamamı havada kararlıdır. Benzimidazolyum iskeleti içeren tuzların (**2a-e**) sentezi iki basamakta yapılırken (Şekil 4.1), imidazolyum tuzlarının (**3a-c**) sentezi ise tek basamakta (Şekil 4.2) gerçekleştirilmiştir. 1-(2-metoksietil)benzimidazol (**1a**), 1-(2-morfinoetil)-5,6-dimetilbenzimidazol (**1d**) ve 1-metilimidazol'un alkilasyonu asimetrik 1,3-dialkilazolyum tuzlarını (**2a-e** ve **3a-c**) oluşturmuştur. NHC öncülü olarak kullanılan ligandların (**2** ve **3**) en önemli özelliklerinden birisi onların kolayca hazırlanmasıdır. 1,3-dialkilazolyum tuzlarını yapıları elemental analiz ve NMR spektroskopik verileri ile karakterize edilmiştir.

2a-e ile belirtilen benzimidazolyum iskeleti içeren tuzların ¹H-NMR spektrumlarında, 2-karbonuna bağlı olan asidik proton δ 10.33, 9.81, 9.79, 10.84, 10.76, 8.42 ppm'de rezonansa gelmiştir. **2a-e** tuzlarında N-C-N yapısındaki *sp*² karbon atomunun ¹³C-NMR değerleri 141.2 ve 143.6 ppm arasında ortaya çıkmıştır. 1-(2-metoksietil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum tuzu (**2a**) literatürde Özdemir ve grubu tarafından daha önce sentezlenmiş olup (Özdemirⁱ ve diğ. 2010), diğer tuzlardan **2b** ve **2c** literatürde yayınlanmıştır (Kılınçarslan^b ve diğ. 2016). **2a** tuzu, tez konusu kapsamında 3-konumundaki benzil yapılarındaki sterik etki ve elektron sunuculuğun katalitik aktivite üzerindeki etkisinin diğer gruplarla karşılaştırmak amacıyla seçilmiştir. Bunun yanında **3a-c** ile belirtilen imidazolyum tuzlarının ¹H-NMR spektrumlarında, 2-karbonuna bağlı olan asidik proton δ-9.14, 9.12 ve 8.96 ppm'de rezonansa gelmiştir. **3a-c** tuzlarında N-C-N yapısındaki *sp*² karbon atomunun ¹³C-NMR değerleri δ 139.8, 136.4 ve 136.8 ppm'de ortaya çıkmıştır. **3** ile belirtilen tuzların katyonik kısmına karşılık gelen anyon türü olan bromür türevleri daha önce literatürde sentezlenmiş olup (Günay ve diğ. 2009), bu çalışmada klorür anyonuna sahip tuzlar (**3a-c**) sentezlenmiştir (Kılınçarslan^d ve Sadıç 2017).

Tez çalışmalarının ikinci bölümünde Şekil 4.3'de gösterilen monomerik (**4a-e**) ve dimerik (**5a-c**) Ag(I)-NHC kompleksleri, azolyum tuzlarının (**2a-e**; **3a-c**) bazik nitelikteki Ag₂O ile etkileştirilmesi ile %52-85 aralığındaki verimlerde katı olarak

sentezlendi (Kılınçarslan^b ve diğ. 2016; Kılınçarslan^d ve Sadıç 2017). Yapıları elemental analiz ve spektroskopik verilerle aydınlatıldı. Kompleks yapıları ile ¹³C-ve ¹H-NMR verileri uyumlu olup, ¹H-NMR spektrumunda azolyum tuzlarının yaklaşık 9 ppm’lerde gelen NCHN yapısındaki 2 nolu asidik protonun rezonansının olmaması, yani kompleks spektrumlarında tamamen kaybolması ve ayrıca kompleks ¹³C-NMR spektrumlarında karben karbonuna ait piklerin gelmesi (Ag-C_{karben}), hedeflenen Ag(I)-NHC komplekslerinin (**4a-e**; **5a-c**) oluştuğuna dair güçlü deliller olarak ortaya konulmuştur. Elemental analiz sonuçlarında teorik ve deneysel değerlerin yakın sonuçlar vermesi, erime noktası ve ince tabaka gözlemlerinde komplekslerin karakterizasyonunda önemli deliller sunmuştur. **5a-c** ile belirtilen dimerik yapıdaki Ag(I)-NHC komplekslerinin ¹³C-NMR spektrumunda Ag(I)-C_{karben}’e ait olan karben piki sırasıyla δ 182.6, 182.8, 182.1 ppm’de literatürdeki gibi (Günay ve diğ. 2009; Lin ve Vasam 2004; 2007; Özdemirⁱ ve diğ. 2010) görülmüştür. Bununla birlikte, **4a-e** tipi benzimidazol içerikli Ag(I)-NHC komplekslerinin ¹³C-NMR spektrumlarında Ag(I)-C_{karben}’e ait olan karben piki gözlenmemiştir. Bu durum bazı Ag(I)-NHC bileşiklerinde ortaya çıkmakta olduğu bilinmektedir (Akkoç 2012; Özdemirⁱ ve diğ. 2010).

Komplekslerin X-Işını kırınımı ölçümlerinin yapılabilmesi için değişik çözücü ve çözücü sistemlerinde, kristallendirilmeye çalışılmış fakat uygun kristal tipi oluşturulamamıştır.

Geçiş metallere katalizlemesi ile alkin, aldehit ve amin üç-bileşenli eşleşme (A³) tepkimesi ile azot-içeren bioaktif bileşiklerin inşasında anahtar rolü oynayan propargilaminlerin sentezi kullanışlı bir yoldur (Peshkov ve diğ. 2012). Son yıllarda Ag bileşiklerinin A³-eşleşme tepkimesinde yüksek katalitik aktivite sergiledikleri görülmüştür (Wei ve diğ. 2003) ve katalizör olarak birkaç Ag(I)-NHC sistemi kullanılmıştır (Chen ve diğ. 2012; Li ve diğ. 2008; Li ve diğ. 2011).

Tez çalışmalarının son bölümünde, sentezlenen Ag(I)-NHC komplekslerinin (**4a-e**; **5a-c**) homojen katalizör olarak; alkin, aldehit ve amin üç bileşenli eşleşme tepkimesi (A³-eşleşmesi) yoluyla, propargilaminlerin sentez tepkimesindeki (Tablo 5.19) katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Kataliz tepkimesinde öncelikle bir seri denemeler yapılarak optimum şartlar belirlenmiş, sikloheksankarboksialdehit, piperidin ve fenilasetilen seçilerek tüm katalizörlerin aynı koşullardaki aktiviteleri incelenmiştir. Bu aşamada en etkili katalizör türü olarak belirlenen **4a** ve **5a** Ag(I)-NHC kompleksleri kullanılarak, formaldehit, benzaldehit ve *p*-sübtitübenzaldehit

türevleri değişken tür olarak seçilmiş ve farklı çözücü-çözücüsüz olarak katalitik etkinlikler incelenmiştir (Tablo 5.20). Çözücülü sistemde asetonitril'in katalitik verim üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür. Fakat çözücü kullanılmadan yani sıvı substratların aynı zamanda çözücü özelliğinden faydalanılarak yapılan denemelerde aynı koşullarda verimin çözücülü sistemdekine göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Bunun yanında inorganik gümüş tuzlarının da (Ag₂O, AgI) aynı koşullardaki aktiviteleri izlenmiştir. AgI tuzu üzerinden değerlendirme yapıldığında özellikle Ag-NHC bağının katalizör yapısında bulunması aktivite üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Eşleşme tepkimesinde kullanılan farklı aldehit türevleri üzerinden karşılaştırma yapıldığında ise alifatik aldehitlerin daha iyi eşleşme tepkimesi verdikleri görülmüştür. N¹, N³-fonksiyonelli imidazol (**4a-c**) ve benzimidazol içerikli (**5a-c,d**) Ag(I)-NHC komplekslerinde özellikle trimetil benzil, tetrametilbenzil ve pentametilbenzil gruplarının katalitik döngüde sterik etki nedeniyle özellikle seçimlilik üzerinde önemli bir aktivite sağladığı görülmüştür. **4a-c** tipindeki Ag(I) komplekslerinde bu sterik etkininin yanında benzimidazoldeki diğer azot atomu üzerinde metoksit etil grubunun bulunması, özellikle metoksi grubundaki oksijen üzerindeki dönor katkısı metalin katalitik çevrimde elektron noksanlığını gidermede önemli rol oynadığı sonucuna varılmıştır. 5,6-dimetilbenzimidazol yapısına sahip **4d**, **e** ile belirtilen Ag(I)-NHC komplekslerinin katalitik aktivite sonuçları **4a-c** yapısındakilerle karşılaştırıldığında nispeten daha düşük seviyede olduğu görülmektedir. Bu durum 5,6-konumundaki metil gruplarının elektron sunuculuğunun aktivite üzerinde önemli bir katkı yapmadığı yine bunun yanında azot atomu (1-konumu) üzerinde bulunan 2-morfolinoetil yapısının metalin katalitik çevrimdeki elektron noksanlığını gidermede önemli rol oynadığı sonucuna varılmış, **4d** ve **4e** yapılarındaki diğer azot atomu üzerinde (3-konumu) sırasıyla fenokstietil ve naftil yapılarının seçimlilik üzerinde çok fazla etkili olmadığı görülmüştür.

Mononükleer kompleksdeki benzimidazol içerikli, **4a-e** ile belirtilen Ag(I)-NHC kompleksleri alkin, aldehit ve amin üç bileşenli eşleşme tepkimesi yoluyla, propargilaminlerin sentezinde iyi katalitik sonuçlar sergilemişlerdir. **5a-c** ile belirtilen dimerik formdaki Ag(I)-NHC kompleksleride iyi katalitik sonuçlar vermesine rağmen monodentant yapıdakilere göre daha düşük aktivite göstermiştir.

Bu çalışma yeni imidazolyum tuzları ve Ag komplekslerinin hazırlanması ile daha iyi koşullarda, özellikle oda koşullarında ve toksitesi daha düşük olan çözücülerde gerçekleştirilmesine yönelik çalışmalar yapılarak daha da geliştirilebilir.

Bu tezde yapılan çalışma, literatürde Ag bileşiklerinin yaygın kullanım alanının farklı noktaya çekilmesi nedeniyle oldukça önemlidir. Çünkü, katalizde amaç ucuz ve bol çıkış maddelerinden iyi bir katalizör dizaynı yapmak ve amaca yönelik iyi bir katalitik aktivite sergilemesidir. Yeşil Kimyanın ilkeleri göz önüne alındığında Ag bileşiklerinin literatürde yeni olan bu özelliklerinin ortaya çıkması önemli bir araştırma alanı olacaktır.

7. KAYNAKLAR

Adhikary, S.D., Seth, S.K., Senapati, M.R., Dinda, J., “Binuclear Luminescent Silver(I)-Nheterocyclic Carbene Complex Derived from 1-picoyl-3-pyrimidylbenzimidazoliumhexafluorophosphate”, *J. Mol. Struct.*, 1042, 123-128, (2013).

Akkoç, S., “N-Heterosiklik Tuzların Sentezi ve Özellikleri” Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Malatya, (2012).

Akkurt, M., Akkoç, S., Gök, Y., Dağdemir, Y., Tahir, M.N., “Chlorido[1-phenyl-3-(2,3,5,6-tetra-methylbenzyl)benzimidazol-2-ylidene]-silver(I)”, *Acta Crystallographica section E*, 68, 590-1, (2012).

Alvarez-Corral, M., Munoz-Dorado, M.; Rodriguez-Garcia, I., “Silver-Mediated Synthesis of Heterocycles”, *Chem. Rev.*, 108, 3174, (2008).

Alberico, D., Scott, M.E., Lautens, M., “Aryl-aryl bond formation by transitionmetal-catalyzed direct arylation”, *Chem. Rev.*, 107, 174–238, (2007).

Alexakis, A., Chauvin, A-S, Stouvenel, R., Vrancken, S.M., Mangeney, P., *Tetrahedron: Asymmetry*, 12, 1171-1178, (2001).

Alıcı, B., “Pirimidin Çekirdeği İçeren tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri”, Doktora Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Malatya, (1995).

Anna, V. R., Pallepogu, R., Zhou, Z. Y., Kollipara, M. R., “Novel platinum group metal complexes bearing bidentate chelating pyrimidyl-NHC and pyrimidyl imidazolyl-thione ligands: Syntheses, spectral and structural characterization”, *Inorg. Chim. Acta* 387., 37-44, (2012).

Arduengo, A.J., III, Harlow, R.L., Kline, M., “A stable crystalline carbene”, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 361-363, (1991).

Arduengo, A.J., III, Rasika, H.V., Harlow, R.L., Kline, M., “Electronic stabilization of nucleophilic carbenes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5530-5534, (1992).

Arduengo, A.J., III, Goerlich, J.R., Marshall, W.J., “A Stable Diaminocarbene”, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 11027-11028, (1995).

Asif, M., Iqbal, M.A., Hussein, M.A., Oon, C.E., Haque, R.A., Ahamed, M.B.K., Abdul Majid, A.S., Abdul Majid, A.M.S., "Human Colon Cancer Targeted Pro-apoptotic, Antimetastatic and Cytostatic Effects of Binuclear Silver(I)-N-Heterocyclic Carbene (NHC) Complexes", *Eur. J. Med. Chem.*, 108, 177-187, (2016).

Baker, M.V., Skelton, B.W., White, A.H., Williams, C.C., "Palladium carbene complexes derived from imidazolium-linked ortho-cyclophanes", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 111-120, (2001).

Baker, M.V., Skelton, B.W., White, A.H., Williams, C.C., "Synthesis and characterization of a saddle-shaped nickel-carbene complex derived from an imidazolium-linked meta-cyclophane", *Organometallics*, 21, 2674-2678, (2002).

Barnard, P.J., Baker, M.V., Berners-Price, S.J., Skelton, B.W., White, A.H., "Dinuclear gold (I) complexes of bridging bidentate carbene ligands: synthesis, structure and spectroscopic characterisation", *Dalton Trans.*, 1038-1047, (2004).

Batey, R.A., Shen, M., Lough, A.J., "Carbamoyl-substituted N-heterocyclic carbene complexes of palladium (II): Application to Sonogashira cross-coupling reactions", *Org. Lett.*, 4, 1411-1414, (2002).

Beller, M., Wu, X.F., Anbarasan, P., Neumann, H., From Noble Metal to Nobel Prize: "Palladium-Catalyzed Coupling Reactions as Key Methods in Organic Synthesis", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 9047-9050, (2010).

Bellina, F., Cauteruccio, S., Rossi, R., "Development and applications of effective protocols for the synthesis of arylheteroarenes and biheteroaryls, including bioactive derivatives, by highly regioselective transition metal-catalyzed direct intermolecular arylation reactions of five-membered heteroarenes with (hetero) aryl halides", *Curr. Org. Chem.*, 12, 774-790, (2008).

Baquero, E.A., Silbestri, G.F., Gómez-Sal P, Flores J.C., Jesús E., "Sulfonated Water-Soluble N- Heterocyclic Carbene Silver(I) Complexes: Behavior in Aqueous Medium and as NHC-Transfer Agents to Platinum(II)", *Organometallics*, 32(9), 2814-2826, (2013).

Bertrand, G., "Carbene Chemistry-Preface", *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 5397-6252, (2005).

Bilstein, B., Malaun, M., Kopacka, H., Ongania, K.H., Wurst, K., “N-heterocyclic carbenes with N-ferrocenyl-N'-methyl substitution: Synthesis, reactivity, structure and electrochemistry”, *J. Organomet. Chem.*, 572, 177-187, (1999).

Bilstein, B., Malaun, M., Kopacka, H., Ongania, K.H., Wurst, K., “N-heterocyclic carbenes with N-ferrocenyl-N'-methyl substitution: Synthesis, reactivity, structure and electrochemistry”, *J. Organomet. Chem.*, 572, 177-187, (1999).

Bon, R.S., Vliet, B.V., Sprenkels, N.E., Schmitz, R.F., Kanter, F.J.J., Stevens, C.V., Swart, M., Bickelhaupt, M., Groen, M.B., Orru, R.V.A., *J. Org. Chem.*, 70, 3542-3553, (2005).

Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F.P., Bertrand, G., *Stable carbenes, Chem. Rev.*, 100, 39-91, (2000).

Böhm, V. P. W., Weskamp, T., Gstöttmayr, C. W. K., Herrmann, W. A., “Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Chlorides with Aryl Grignard Reagents”, *Angew. Chem.*, 39, 1602-1604, (2000).

Böhm, V.P.W., Gstöttmayr, C.W.K., Weskamp, T., Herrmann, W.A., “Catalytic C–C Bond Formation through Selective Activation of C–F Bonds”, *Angew. Chem.*, 40, 3387-3389, (2001).

Blasler, H.-U., Malan, C., Pugin, B., Spindler, F., Steiner, H. and Studer, M., “Selective hydrogenation for fine chemicals: Recent trends and new Developments”, *Adv. Synth. Catal.*, 345, 103-151, (2003).

Brown, J.M., Dixneuf, P.H., Fürstner, A., Hegedus, S., Hofmann, P., Knochel, P., Van Koten, G., Murai, S., Reetz, M., *Topics in Organometallic Chemistry* Springer, (2006).

Cabildo, P., Sanz, D., Claramunt, R.M., Bourne, S.A., Alkorta, I., Elguero, J., “Synthesis and structural studies of some [14] paracyclo-bis-(1,2) pyrazolium- and (1,3) imidazolium-phanes”, *Tetrahedron*, 58, 2327-2340, (1999).

Cardin, D.J., Cetinkaya, B., Lappert, M.F., Manojlov, L., Muir, K.W., “An electron-rich olefin as a source of co-ordinated carbene; synthesis of trans-PtCl₂[C(NPhCH₂)₂]PEt₃”, *Chem Commun.*, 400-401, (1971).

Cardin, D.J., Çetinkaya, B., Çetinkaya, E., Lappert, M.F., Carbene complexes. Part I. “Electron-rich olefins as a source of carbene complexes of platinum(II)

and palladium(II) and some experiments with $(CF_3)_2CN_2$ ”, *J. Chem. Soc.*, (1972) 514-522, (1972).

Çelik, S., “Heterosiklik süstitüe bisbenzimidazol türevlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Malatya, (2006).

Çetinkaya, B., Dixneuf, P., Lappert, M.F., “A general synthesis of transition-metal carbene complexes: Cr0, Fe0, IrI, NiII, PdII, PtII, and AuI mono- and oligo-carbene species from electron-rich olefins”, *Chem Commun.*, 168, 206-207, (1973).

Çetinkaya, B., Çetinkaya, E., Küçükbay, H., Durmaz, R., “Synthesis and antimicrobial activity of electron rich olefin derived cyclic ureas”, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, 46, 1154-1158, (1996).

Çetinkaya, B., Çetinkaya, E., Küçükbay, H., Durmaz, R., “Antimicrobial activity of carbene complexes of rhodium(I) and rhodium(II)”, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, 46, 821-823, (1996).

Çetinkaya, E., Denizci, A., Özdemir, İ., Öztürk, H.T., Karaboz, İ., Çetinkaya, B., “Remarkable substituent effects on antimicrobial activities of 1,3-diorganylimidazolium salts”, *J. Chemotherapy*, 14, 241-245, (2002).

Çetinkaya, B., Demir, S., Özdemir, İ., Toupet, L., Semeril, D., Bruneau, C., Dixneuf, P.H., “eta(6)-mesityl,eta(1)-imidazolinylidene-carbene-ruthenium(II) complexes: catalytic activity of their allenylidene derivatives in alkene metathesis and cycloisomerisation reactions”, *Chem. Eur. J.*, 9, 2323-2330, (2003).

(a) Çetinkaya, B., Özdemir, İ., Bruneau, C., Dixneuf, P.H., “Ruthenium carbene catalysts for the synthesis of 2,3-dimethylfuran”, *J. Mol. Catal. A*, 118, L1-L4, (1977).

(b) Çetinkaya, B., Özdemir, İ., Dixneuf, P.H., “Synthesis and catalytic properties of N-functionalized carbene complexes of rhodium (I) and ruthenium (II)”, *J. Organomet. Chem.*, 534, 153-158, (1997).

Chen, M.T., Landers, B., Navarro, O., “Well-defined (N-heterocyclic carbene)-Ag(I) complexes as catalysts for A(3) reactions”, *Org. Biomol. Chem.*, 10, 2206-2208, (2012).

Chen, J.J., Gan, Z.L., Huang, Q., Yi, X.Y., “Well-defined dinuclear silver phosphine complexes based on nitrogen donor ligand and their high efficient catalysis for A(3)-coupling reaction”, *Inorg. Chim. Acta*, 466, 93-99, (2017).

Cheng, C.H.;Chen, D.F.; Song, H.B.; Tang, L.F., “Synthesis and catalytic activity of N-heterocyclic carbene silver complexes derived from 1-[2-(pyrazol-1-yl)phenyl]imidazole”, *J. Organomet., Chem*, 726, 1-8, (2013).

Cheng, H., Xiong, M.-O., Zhang, N., Wang, H.-J., Miao, Y., Su, W., Yuan, Y., Chen, C., Verpoort F. “Efficient N-Heterocyclic Carbene/Ruthenium Catalytic Systems for the Alcohol Amidation with Amines: Involvement of Poly-Carbene Complexes”, *ChemCatChem*, 10, 4338– 4345, (2018).

Chochois, H., Sauthier, M., Maerten, E., Castanet, Y., Mortreux, A., “1,4-Carbonylative addition of arylboronic acids to methyl vinyl ketone: a new synthetic tool for rapid furan and pyrrole synthesis”, *Tetrahedron*, 62, 11740-11746, (2006).

Clavier, H.,Nolan, S.P., “N-Heterocyclic carbene and phosphine ruthenium indenylidene precatalysts: A comparative study in olefin metathesis”, *Chem. Eur. J.*, 13, 8029-8036, (2007).

Crudden, C.M., Allen, D.P., “Stability and reactivity of N-heterocyclic carbene complexes”, *Coord. Chem. Rev.*, 248, 2247-2273, (2004).

Corey, E.J., Danheiser, R.L., Chandrasekaran, S., “New reagents for the intermolecular and intramolecular pinacolic coupling of ketones and aldehydes”, *J. Org. Chem.*, 41(2), 260-265, (1976).

Demir, S., “Hacimli Benzil Grubu İçeren diaminokarbon Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Malatya, (2001).

Demir, S., Gökçe, Y., Kaloğlu, N., Sortais, J.B., Darcelb, C., Özdemir, İ., “Synthesis of new iron–NHC complexes as catalysts for hydrosilylation reactions”, *Appl. Organometal. Chem.*, 27, 459–464, (2013).

Deng J, Gao H, Zhu F, Wu Q. Synthesis and Structure of Imine-N-Heterocyclic Carbene Palladium Complexes and Their Catalytic Behaviour in Norbornene Polymerization, *Organometallics*, 32(16): 4507-4515, (2013).

Durmaz, R.,Küçükbay, H.,Köroğlu, M., Temel, İ., Özer, M.K., Refig, M., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B., Yoloğlu, S., “Investigation of serum minimal inhibitory concentrations of some benzimidazole, imidazole and benzothiazole

derivatives and their effects on liver and renal functions”, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, 48, 1179-1184, (1998).

Dorwald, F.Z., *Metal carbenes in organic synthesis*, Wiley-Vch Verlag, 1-5, (1999).

Douthwaite, R.E., Bonnet, L.G., Hodgson, R., Houghton, J., Kariuki, B.M., Simonovic, S., *Royal Soc. Chem: Dalton Trans*, 3528-3535, (2004).

Enders, D., Breuer, K., Raabe, G., Runsink, J., Teles, J. H., Melder, J. P., Ebel, K., Brode, S., „Preparation, Structure, and Reactivity of 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a New Stable Carbene”. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 1021-1023, (1995).

Enders, D., Niemeier, O., Henseler, A., “Organocatalysis by N-heterocyclic carbenes”, *Chem. Rev.*, 107, 5606-5655, (2007).

Fenton, H.J.H., “Oxidation of tartaric acid in presence of iron”, *J. Chem. Soc., Trans.*, 65, 899–911, (1894).

Fischer, E.O., Maasböl, A., On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3, 580-581, (1964).

Frankel, R., Kniczek, J., Ponikwar, W., Nöth, H., Polborn, K., Fehlhammer, W.P., “Homoleptic carbene complexes Part IX. Bis(imidazol-2-ylidene-1-yl)borate complexes of palladium(II), platinum(II) and gold(I)”, *Inorganica Chimica Acta*, 312, 23-39, (2001).

Furstner, A., Alcarozo, M., Céser, V., Lehmann, C.V., “Convenient, scalable and flexible method for the preparation of imidazolium salts with previously inaccessible substitution patterns”, *Chem. Commun.*, 2176-2178, (2006).

Garrison, J.C., Youngs, W.J., “Ag(I) N-heterocyclic carbene complexes: synthesis, structure, and application”. *Chem. Rev.*, 105, 3978-4008, (2005).

Gilbert, B.C., Griller, D., Nazran, A.S.J., “Structures of diarylcarbenes and their effect on the energy separation between singlet and triplet states”, *Org. Chem.*, 50, 4738-4742, (1985).

Gleiter, R., Hoffmann, R., “Trimethylene and the addition of methylene to Ethylene”, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1475-1485, (1968).

Gök, Y., “İşlevsel tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri”, Doktora Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Malatya, (1999).

Green, J.C., Scurr, R.G., Arnold, P.L., Cloke, F.G.N., “An experimental and theoretical investigation of the electronic structure of Pd and Pt bis(carbene) complexes”, *Chem. Commun.*, 1963-1964, (1997).

Grasa, G.A., Nolan, S.P., “Palladium/Imidazolium Salt Catalyzed Coupling of Aryl Halides with Hypervalent Organostannates”, *Org. Lett.*, 3, 119-122, (2000).

Gridnev, A.A., Mihaltseva, I.M., “Synthesis of 1-alkylimidazoles”, *Synth. Commun.*, 24, 1547-1555, (1994).

Hague, M.R., Rasmussen, M., “Ambient heterocyclic reactivity alkylation of 2-substituted-4-methylbenzimidazoles”, *Tetrahedron*, 50, 5534-5535, (1994).

Girrane, A., Álvarez, E., García, H., Corma, A., “Catalytic Activity of Cationic and Neutral Silver(I)-XPhos Complexes with Nitrogen Ligands or Tolylsulfonate for Mannich and Aza-Diels-Alder Coupling Reactions”, *Chem. Eur. J.*, 22, 340–354, (2016).

Grubbs, R. H., Scholl, M., Ding, S., Lee, C. W., “Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands”, *Org. Lett.*, 1, 953-956, (1999).

Günel, S., Kaloğlu, N., Özdemir, İ., Demir, S., Özdemir, İ., “Novel benzimidazolium salts and their silver complexes: Synthesis and antibacterial properties”, *Inorg. Chem. Commun.*, 21, 142-146, (2012).

(a) Günay, M.E., “Platin metallerinin 1,3-bis(alkoksiaril)imidazolidin-2-iliden kompleksleri”, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İzmir, (2004).

(b) Günay, M.E., Gümüşada, R., Özdemir, N., Dinçer, M., Çetinkaya, B., “New (κ^2 -C, N)-palladacyclic complexes with benzimidazol-2-ylidene ligand: Synthesis, crystal structures and characterization”, *Inorg. Chem. Commun.*, 12, 990-993, (2009).

(c) Günay, M.E., Gümüşada, R., Özdemir, N., Dinçer, M., Çetinkaya, B., *J. Organomet. Chem.*, 694, 2343-2349, (2009).

Gürbüz, N., “Geçiş Metal Karben Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Malatya, (1995).

Gürbüz, N., “Polimer Destekli Karben Kompleksleri ve Özellikleri, Doktora Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Malatya, (2002).

Gürbüz, N., Özcan, E.Ö., Özdemir, İ., Çetinkaya, B., Şahin, O., Preparation of a series of Ru(II) complexes with N-heterocyclic carbene ligands for the catalytic transfer hydrogenation of aromatic ketones, *Dalton Trans.*, 41, 2330-2339, (2012).

Hameury S, de Fremont P, Breul PR, Olivier-Bourbigou H, Braunstein P., “Synthesis and Characterization of Oxygen-Functionalized-NHC Silver(I) Complexes and NHC Transmetalation to Nickel(II)”, *Dalton Trans.*, 43, 4700-4710, (2014).

(a) Hahn, F.E., Wittenbecher, L., Van, D.L., Frohlich, R., “Evidence for an equilibrium between an N-heterocyclic carbene and its dimer in solution”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 39, 541-544, (2000).

(b) Hahn, F.E., Heidrich, B., Lugger, T., Pape, T., “Pd(II) complexes of N-allyl substituted N-heterocyclic carbenes” *Z. Naturforsch.*, 59b, 1519-1523, (2004).

(c) Hahn, F.E., Holtgrewe, C., Pape, T., Martin, M., Sola, E., Oro, L.A., “Iridium complexes with N-allyl-substituted benzimidazol-2-ylidene ligands and their application in catalytic transfer hydrogenation”, *Organometallics*, 24, 2203-2209, (2005).

(d) Hahn, F.E., “Heterocyclic carbenes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 1348-1352, (2006).

(e) Hahn, F.E., Heidrich, B., Tape, T., Hepp, A., Martin, M., Sola, E., Oro, L.A., “Mononuclear and dinuclear bromo bridged iridium(I) complexes with N-allyl substituted imidazolin-2-ylidene ligands”, *Inorg. Chim. Acta*, 359, 4840-4846, (2006).

(f) Hahn, F.E., Heidrich, B., Hepp, A., Pape, T., “Coordination compounds of N,N'-olefin functionalized imidazolin-2-ylidenes”, *J. Organomet. Chem.*, 692, 4630-4638, (2007).

Hanks, T.W., Ekeland, R.A., Emerson, K., Larsen, R.D., Jennings, P.W., "Reactions of diazomethane derivatives with platinum(II): a facile method for platinum ylide preparation", *Organometallics*, 6, 28-32, (1987).

Hanks, T.W., Jennings, P.W., "Platinacyclobutanes on the route to cyclopropanation", *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5023-5, (1987).

Haque, R.A., Salman, A.W., Guan, T.S., Abdallah, H.H., "New N-heterocyclic carbene mercury (II) complexes: close mercury-chene interaction", *J. Organomet. Chem.*, 696, 3507-3512, (2011).

Haque, RA, Choo, SY, Budagumpi, S, Abdullah, AA-A, Ahamed, MBK, Abdul Majid, AMS, "Synthesis, Crystal Structures, Characterization and Biological Studies of Nitrile-Functionalized Silver(I) N-heterocyclic Carbene Complexes", *Inorg. Chim. Acta.*, 433, 35-44, (2015).

Hazelton, C., Iddon, B., Suschitzky, H., Woolley, L.H., "2H-benzimidazoles (isobenzimidazoles). Part 10. Synthesis of polysubstituted o-phenylenediamines and their conversion into heterocycles, particularly 2-substituted benzimidazoles with known or potential anthelmintic activity", *Tetrahedron*, 51, 10771-10779, (1995).

Hao, X., Yuan, J., Yu, G.A., Qiu, M.Q., She, N.F., Sun, Y., Zhao, C., Mao, S.L., Yin, J., Liu, S.H., "Air-stable and highly efficient indenyl-derived phosphine ligand: Application to Buchwald-Hartwig amination reactions", *J. of Organomet. Chem.*, 706-707, 99-105, (2012).

Heck, R.F., Nolley, J.P., "Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl and styryl halides", *J. Org. Chem.*, 37, 2320-2322, (1972).

Herrmann, W.A., "N-Heterocyclic carbenes: A new concept in organometallic catalysis", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 1290-1309, (2002).

Herrmann, W.A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C., Artus, G.R.J., "Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes: A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 2371-2374, (1995).

Herrmann, W.A., Goossen, L.J., Spiegler, M., "Functionalized imidazoline-2-ylidene complexes of rhodium and palladium", *J Organomet. Chem.*, 547 357-366, (1997).

Herrmann, W.A., Gerstberger, G., Spiegler, M., "Nickel(II) complexes of N-heterocyclic carbenes", *Organometallics*, 16, 2209-2212, (1997).

Herrmann, W.A., Reisinger, C.P., Spiegler, M., "Chelating N-heterocyclic carbene ligands in palladium-catalyzed Heck-type reactions", *J. Organomet. Chem.*, 557, 93-96, (1998).

Herrmann, W.A., Weskamp, T., Bohm, V.P.W., *Metal complexes of stable carbenes*, *Adv. Organomet. Chem.*, 48, 1-69, (2002).

Herrmann, W. A.; Schneider, S. K.; Ofele, K.; Sakamoto, M.; Herdtweck, E., "First silver complexes of tetrahydropyrimid-2-ylidenes", *J. Organomet. Chem.*, 689, 2441-2449, (2004).

Hill, J.E., Nile, T., "Rhodium carbene complexes as hydrosilylation catalysts", *J. Organomet. Chem.*, 137, 293-300, (1977).

Hillier, A.C., Grasa, G.A., Viciu, M.S., Lee, H.M., Yang, C., Nolan, S.P., "Catalytic cross-coupling reactions mediated by palladium/nucleophilic carbene systems", *J. Organomet. Chem.*, 653, 69-82, (2002).

Hindi, K.M., Ditto, A.J., Panzer, M.J., Medvetz, D.A., Han, S.D., Hovis, C. E., Hilliard, J.K., Taylor, J.B., Yun, Y.H., Cannon, C.L., Youngs, W.J., "The antimicrobial efficacy of sustained release silver-carbene complex-loaded L-tyrosine polyphosphate nanoparticles: characterization, in vitro and in vivo studies", *Biomaterials*, 30, 3771-3779, (2009).

Hofmann, K., "The Chemistry of Heterocyclic Compounds Imidazole and Its Derivatives", *Part 1, Interscience Publishers Inc.*, 257-261, (1953).

Huang, J., Nolan, S. P., "Efficient Cross-Coupling of Aryl Chlorides with Aryl Grignard Reagents (Kumada Reaction) Mediated by a Palladium/Imidazolium Chloride System". *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 9889-9890, (1999).

Huang, W., Guo, J., Xiao, Y., Zhu, M., Zou, G., Tang, J., "Palladium-benzimidazolium salt catalyzed systems for Suzuki coupling: Development of a practical and highly active palladium catalyst system for coupling aromatic halides with aryl boronic acids", *Tetrahedron*, 61, 9783-9790, (2005).

Irina, P.B., Gennadij, V.L., Alexey, V.T., Nikolai, V.L., "The nickel-catalyzed Sonogashira-Hagihara reaction", *Tetrahedron Letters*, 44, 5011-5013, (2003).

Iwasaki H, Teshima Y, Yamada Y, Ishikawa R, Koga Y, Matsubara K. "Bimetallic Cu(I) Complex with a Pyridine-Bridged bis(1,2,3-triazole-5-ylidene) Ligand", *Dalton Trans.*, 45, 5713-5719, (2016).

Jin, Z., Gu, X.P., Qiu, L., Wu, G.P., Song, H.B., Fang, J.X., "Air-stable CpPd(NHC)Cl (NHC=N-heterocyclic carbene) complexes as highly active precatalysts for Kumada-Tamao-Corriu coupling of aryl and heteroaryl chlorides", *J. of Organomet. Chem.*, 696, 859-863, (2011).

Joshi, S.C., Mehrotra, K.N., "Reductive coupling in substituted imines with aluminum amalgam in moist ether", *National Academy Science Letters (India)*, 3(9), 268-272, (1980).

Kalyani, D., Dick, A.R., Anani, W. Q.; Sanford, M. S., "Scope and selectivity in palladium-catalyzed directed C–H bond halogenation reactions" *Tetrahedron*, 62 (2006) 11483.

Kascatan-Nebioglu, A.; Panzner, M.J.; Tessier, C.A.; Cannonb, C.L.; Youngs, W., "N-Heterocyclic carbene-silver complexes: A new class of antibiotics", *J. Coord. Chem. Rev.*, 251, 884-895, (2007).

Katritzky, A.R., "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry", Volume II, Academic Press, New York, 1963. s. 59, 210.

(a) Kılınçarslan, R., 4,5-dihydro and disubstituted imidazolin derivatives, (Ph.D), *Ege University*, Graduate school of natural and applied sciences, (2005).

(b) Kılınçarslan, R., Sadiç, N., Çetinkaya, B., "Ag(I) complexes of benzimidazol-2-ylidene ligands: a study of catalytic efficiency towards three-component coupling reactions" *Turkish Journal of Chemistry*, 40, 681-687, (2016).

(c) Kılınçarslan, R., Günay, M.E., Fırıncı, R., Denizaltı, S., Çetinkaya, B., "New palladium(II)–N-heterocyclic carbene complexes containing benzimidazole-2-ylidene ligand derived from menthol: synthesis, characterization and catalytic activities", *Appl. Organomet. Chem.*, 30, 268-272, (2016).

(d) Kılınçarslan, R., Sadiç, N., "Catalytic activity of N-heterocyclic carbene silver complexes derived from imidazole ligands", *Inorg. and Nano-Metal Chem.*, 47(3), 462-466, (2017).

- (e) Kılınçarslan R., Kunduracıoğlu, A., Sadıç, N., “Ag(I) Complexes Bearing N-heterocyclic Carbene Catalyzed Formation of Propargylamines by Three-component Coupling Reaction”, *Rev. Chim.*, 67, 2214-2216, (2016).
- King, A.O., Negishi, E., Villani, F.J., Silveira, A., “A general synthesis of terminal and internal aryl-alkynes by the palladium-catalyzed reaction of alkynylzinc reagents with aryl halides”, *J. Org. Chem.*, 43, 358-360, (1978).
- Kirmse, W., *Carbene Chemistry*, 2nd Ed. Academic Press, New York, (1971).
- Ku, R.-Z., Huang, J.-C., Cho, J.-Y., Kiang, F.-M., Reddy, K.R., Chen, Y.-C., Lee, K.-J., Lee, J.-H., Lee, G.-H., Peng, S.-M., Liu, S.-T., *Organometallics*, 18, 2145-2154, (1999).
- Küçükbay, H., Çetinkaya, E., Durmaz, R., “Synthesis and antimicrobial activity of substituted benzimidazole, benzothiazole and imidazole, derivatives”, *Arzneim.-forsch./Drug Res.*, 45(II),12: 1331-1334, (1995).
- Küçükbay, H., “Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)”, Doktora Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilimdalı, Malatya, (1993).
- Küçükbay, H., Çetinkaya, B., Guesmi, S., Dixneuf, P.H., “New (Carbene)ruthenium-Arene Complexes: Preparation and Uses in Catalytic Synthesis of Furans”, *Organometallics*, 15, 2434-2439, (1996).
- Küçükbay, H., Durmaz, B., Antifungal activity of organic and organometallic derivatives of benzimidazole and benzothiazole, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, 47, 667-670, (1997).
- Küçükbay, H., Durmaz, R., Güven, M., Günal, S., Synthesis of some benzimidazole derivatives and their antibacterial and antifungal activities, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, 51, 420-424, (2001).
- Labinger, J.A., “Platinum-Catalyzed C–H Functionalization”, *Chem. Rev.*, 117, 8483-8496, (2017).
- Larocque, T.G., Lavoie, G.G., “Coordination and reactivity study of titanium phenoxo complexes containing a bulky bidentate imino-N-heterocyclic carbene ligand”, *J. of Organomet. Chem.*, 715, 1-7, (2012).

Levya, E., Platz, M.S., Persy, G., Wirz, J., “Photochemistry of phenyl azide: the role of singlet and triplet phenylnitrene as transient intermediates”, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 3783-3790, (1986).

Li, P.H., Wang, L., Zhang, Y., Wang, M., “Highly efficient three-component (aldehyde-alkyne-amine) coupling reactions catalyzed by a reusable PS-supported NHC-Ag(I) under solvent-free reaction conditions”, *Tetrahedron Lett.*, 49, 6650-6654, (2008).

Li, Y., Chen, X., Song, Y., Fang, L., Zou, G., “Well-defined N-heterocyclic carbene silver halides of 1-cyclohexyl-3-arylmethylimidazolylidenes: synthesis, structure and catalysis in A(3)-reaction of aldehydes, amines and alkynes”, *Dalton Trans.*, 40, 2046-2052, (2011).

Li, Z., Wiratpruk, N., Barnard, P.J., “Stepwise Synthesis of Tetra-imidazolium Macrocycles and Their N-Heterocyclic Carbene Metal Complexes”, *Frontiers in Chem.*, 7(270), 1-13, (2019).

Lin, I.J.B., Vasam, C.S., “Silver(I) N-heterocyclic carbenes”, *Com. Inorg. Chem.*, 25, 75-129 (2004).

Lin, I.J.B., Vasam, “Preparation and application of N-heterocyclic carbene complexes of Ag(I)”, *Coord. Chem. Rev.*, 251, 642-670, (2007).

Lin, C.-X., Kong, X.-F., Xu, F.-B., Zhang, Z.-Z., Yuan, Y.-F., “Dinuclear Macrocyclic Quinoline Bridged Mercury and Silver Bis(N-heterocyclic Carbene) Complexes: Synthesis, Structure, and Spectroscopic Studies”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 639(6), 881-885, (2013).

Liu, S.T., Hsoeh, T.Y., Lee, G.H., Peng, S.-M., “Carbene Transfer between Transition-Metal Ions” *Organometallics*, 77, 993-995, (1998).

Liu, Q.X., Zhao, L.X., Zhao, X.J., Zhao, Z.X., Wang, Z.Q., Chen, A.H., Wang, X.G., “Silver(I), palladium(II) and mercury(II) NHC complexes based on bis-benzimidazole salts with mesitylene linker: Synthesis, structural studies and catalytic activity”, *J. Organomet. Chem.*, 731, 35-48, (2013).

Liu B, Chen W, Jin S. “Synthesis, Structural Characterization, and Luminescence of New Silver Aggregates Containing Short Ag-Ag Contacts Stabilized by Functionalized Bis(N-heterocyclic Carbene) Ligands”. *Organometallics*, 26, 3660-3667, (2000).

Mcmurry, J.E., “Titanium-induced dicarbonyl coupling reactions”, *Acc. Chem. Res.*, 16, 405-411, (1983).

March, J., “Advanced Organic Chemistry”, *John Wiley & Sons*, 4th edition, (1992).

Marciniec, M., , *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon, *Oxford*, 754, (1992).

Martin, C., Molina, F., “Stable N-Heterocyclic Carbene (NHC)–Palladium(0) Complexes as Active Catalysts for Olefin Cyclopropanation Reactions with Ethyl Diazoacetate”, *Chem. Eur.*, 17, 14885–14895, (2011).

Mathews, C.K., Van Holde, K.E., Ahern, K.G., *Biochemistry*, Benjamin/Cummings, an imprint of Addison Wesley Longman, 3th edition, (2000).

Mete, A., “Süstitüe benzimidazoller ve fosfor içeren o-fenilendiamin türevlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi”, Doktora tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, (1987).

Meyer, D., Zeller, A., Strassner, T., “Platinum complexes with pyrimidinefunctionalized N-heterocyclic carbene ligands-Synthesis and solid state structure”, *J. of Organomet. Chem.*, 701, 56-61, (2012).

Mukaiyama, T., Sato, T., Hanna, J., “Reductive coupling of carbonyl compounds to pinacols and olefins by using TiCl₄ and Zn”, *Chem. Lett.*, 1041-1044, (1973).

Miyaura, N., Suzuki, A., “Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 866-867, (1979).

Miyaura, N., Yanagi, T., Suzuki, A., “The palladium-catalyzed cross-coupling reaction of phenylboronic acid with haloarenes in the presence of bases”, *Synthetic Communications*, 11(7), 513-519, (1981).

Mizoroki, T., Mori, K., Ozaki, A., “Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium”, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44; 581, (1971).

Monticelli M, Tubaro C, Baron M, Basato M, Sgarbossa P, Graiff C, Accorsi G, Pell TP, Wilson DJD, Barnard PJ., “Metal Complexes with di(N-heterocyclic Carbene) Ligands Bearing a Rigid ortho-, meta or para-phenylene Bridge”, *Dalton Trans.*, 45(23), 9540-9552, (2016).

Nakamura T, Ogushi S, Arikawa Y, Umakoshi K., “Preparations of a Series of Coinage Metal Complexes with Pyridine-Based bis(N-Heterocyclic Carbene)

Ligands Including Transmetalation to Palladium Complexes”, *J. Organomet. Chem.*, 803, 67-72, 2016.

Negishi, E., King, A.O., Okukado, N., “Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. 3. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickel- or palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides”, *J. Org. Chem.*, 42, 1821-1823, (1977).

Negishi, E., Hu, Q., Huang, Z., Qian, M., Wang, G., “Palladium-Catalyzed Alkenylation by the Negishi Coupling”, *Aldrichimica Acta*, 38, 71-87, (2005).

Nishihara, Y., Inoue, E., Noyori, S., Ogawa, D., Okada, Y., Iwasaki, M., Takagi, K., “Synthesis of unsymmetrically disubstituted ethynes by the palladium/copper (I)-cocatalyzed sila-Sonagashira-Hagihara coupling reactions of alkynylsilanes with aryl iodides, bromides, and chlorides through a direct activation of a carbon-silicon bond”, *Tetrahedron*, 68, 4869-4881, (2012).

Noyori, R., Hashiguchi, S., “Asymmetric transfer hydrogenation catalyzed by chiral ruthenium complexes”, *Acc. Chem. Res.*, 30, 97-102, (1997).

Organ, M.S., Avola, S., Dubovyk, I., Hadei, N., Assen, E., Kantchev, B., O’Brien, C.J., Valente, C., “Pd–NHC Precatalyst for the Negishi Reaction: A Step Towards a Universal Cross-Coupling Catalyst”, *Chem. Eur. J.*, 12, 4749 – 4755, (2006).

Öfele, K., “1,3-Dimethyl-4-imidazolinylyden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer Übergangsmetall-carben-complex”, *J. Organomet. Chem.*, 12, 42-43, (1968).

a) Özdemir, İ., “Azot üzerinde işlevsel grup taşıyan tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri”, Doktora Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, (1995).

b) Özdemir, İ., Denizci, A., Öztürk, H.T., Çetinkaya, B., “Synthetic and antimicrobial studies on new gold(I) complexes of imidazolidin-2-ylidenes”, *Appl. Organomet. Chem.*, 18, 318–322, (2004).

c) Özdemir, İ., Alıcı, B., Gurbuz, N., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B., “In-situ generated palladium catalysts bearing 1,3-dialkylperimidi2-ylene ligands for Suzuki reactions of aryl chlorides”, *J. Mol. Catal. A.*, 217, 37-40, (2004).

- (d) Özdemir, İ., Yasar, S., Demir, S., Cetinkaya, B., “Suzuki reaction of aryl chlorides using saturated N-heterocarbene ligands”, *Heteroatom Chem.*, 16, 557-561, (2005).
- (e) Özdemir, İ., Gök, Y., Gurbüz, N., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B., “In-situ preparation of palladium-N-heterocyclic carbene complexes and use for Suzuki reaction”, *J.Heterocyclic Chem.*, 42, 303-306, (2005).
- (f) Özdemir, İ., Demir, S., Çetinkaya, B., “Use of tetrahydropyrimidinium salts for highly efficient palladium-catalyzed cross-coupling reactions of aryl bromides and chlorides”, *Tetrahedron*, 61, 9791-9798, (2005).
- (g) Özdemir, İ., Gurbuz, N., Gök, Y., Cetinkaya, E., Çetinkaya, B., “Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction of aryl chlorides in aqueous media using tetrahydrodiazepinium salts as carbene ligands”, *Synlett*, 15, 2394-2396, (2005).
- h) Özdemir, İ., Demir, S., Gürbüz, N., Çetinkaya, B., Toupet, L., Bruneau, C., Dixneuf, P.H., “Synthesis, Characterization and catalytic Activity of New N-Heterocyclic Bis(carbene)ruthenium Complexes”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 13 1942-1949, (2009).
- i) Özdemir, İ., Demir, S., Günal, S., Ozdemir, İ., Arıcı, C., Ülkü, D., “Synthesis, characterization and antimicrobial activity of new silver complexes with N-heterocyclic carbene ligands”, *Inorg. Chim. Acta.*, 363, 3803-3808, (2010).
- j) Özdemir, İ., Gürbüz, N., Kaloğlu, N., Doğan, Ö., Kaloğlu, M., Bruneau, C., Doucet, H., “N-Heterocyclic carbene–palladium catalysts for the direct arylation of pyrrole derivatives with aryl chlorides”, *Beilstein J. Org. Chem.*, 9, 303–312, (2013).
- Patil, S., Deally, A., Gleeson, B., Müller-Bunz, H., Paradisi, F., Tacke, M., “Novel benzyl-substituted N-heterocyclic carbene–silver acetate complexes: synthesis, cytotoxicity and antibacterial studies”, *Metallomics*, 3, 74-88, (2011).
- Pernak, J., Arndt, A., Pozniak, R., “The antielectrostatic effect of benzimidazolium salts”, *Polymer*, 39(3), 605-609, (1998).
- Perrin, D.D., Armarego, D.R., Perrin, D.R. Purification of Laboratory Chemicals, *Second Ed. Pergamon Pres.* (1986).

Perry, M.C., Burgess, K., “Chiral N-heterocyclic carbene-transition metal complexes in asymmetric catalysis”, *Tetrahedron: Asymm*, 14, 951-961, (2003).

Peshkov, V.A., Pereshivko, O.P., Van der Eycken, E.V., “A walk around the A(3)-coupling”, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 3790-3807, (2012).

Prakash, O., Joshi, H., Kumar, U., Sharma, A.K., Singh, A.K., “Acridine based (S,N,S) pincer ligand: designing silver(I) complexes for the efficient activation of A(3) (aldehyde, alkyne and amine) coupling”, *Dalton Trans.*, 44, 1962–1968, (2015).

Powers, D.C., Xiao, D.Y., Geibel, M.A.L., Ritter, T., “On the Mechanism of Palladium-Catalyzed Aromatic C–H Oxidation”, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 14530-14536, (2010).

Powers, D.C., Ritter, T., “On the Mechanism of Palladium-Catalyzed Aromatic C–H Oxidation”, *Organomet. Chem.*, 35, 129-156, (2011).

Pu, L., “1-1'-Binaphthyl dimers, oligomers, and polymers: Molecular recognition, asymmetric catalysis, and new materials”, *Chem. Rev.*, 98, 2405-2494, (1998).

Rajakumar, P., Selvam, S., Dhanasekaran, M., “Synthesis and structural characterization of chiral dicationic imidazolophanes”, *Tetrahedron Letters.*, 46, 6127-6130, (2005).

Ramos, S., Alcalde, E., Doddi, G., Mencarelli, P., Pérez-García, L., “Quantitative evaluation of the chloride template effect in the formation of dicationic [14] imidazoliophanes”, *J. Org. Chem.*, 67, 8463-8468, (2002).

Roger, M.J., Gottumukkala, A.L., Doucet, H., “Palladium-Catalyzed C₃ or C₄ Direct Arylation of Heteroaromatic Compounds with Aryl Halides by C-H Bond Activation”, *Chem. Cat. Chem.*, 2, 20–40, (2010).

Richards, C.A., Kim, S.J., Yamaguchi, Y., Schaefer, H.F. III, Dimethylcarbene: A singlet ground state?, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 10104-10107.

Saba, S., Brescia, A. M., Kaloustian, M. K., “One-pot synthesis of cyclic amidinium tetrafluoroborates and hexafluorophosphates; the simplest models of N⁵,N¹⁰ methenyltetrahydrofolate coenzyme”, *Tetrahedron Lett.*, 32, 5031-5034, (1991).

Satoh, T., Miura, M., "Catalytic direct arylation of heteroaromatic compounds", *Chem. Lett.*, 36, 200–205, (2007).

Schrock, R.K., "Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular alpha-hydrogen abstraction", *J. Am. Chem. Soc.*, 96; 6796-6797, (1974).

Seo, H., Park, H-J., Kim, B.Y., Lee, J.H., Son, S.U., Chung, Y.K., *Organometallics*, 22, 618-620, (2003).

Shi, Z., Thummel, R.P., "*N,N'*-Bridged derivatives of 2,2'-Bibenzimidazole", *J. Org. Chem.*, 5935-5945, (1995).

Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B., "Activation of C-H bonds by metal complexes", *Chem. Rev.*, 97, 2879–2932, (1997).

Samantaray, M.K., Katiyar, V., Roy, D., Pang, K., Nanavati, H., Stephen, R., Sunoj, R.B., Ghosh, P., "A Cationic (N-Heterocyclic Carbene)silver Complex as Catalyst for Bulk Ring-Opening Polymerization of L-Lactides", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2975-2984, (2006).

Sommer, W.J., Weck M., "Supported N-heterocyclic carbene complexes in catalysis", *Coord. Chem. Rev.*, 251, 860, (2007).

Sonogashira, K., in: F. Diederich, P. J. Stang (Eds.), *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, New York, Chap. 5, 203-207, (1998).

Sonogashira, K., Tohda, J., Hagihara, N., "A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines", *Tetrahedron Lett.*, 16, 4467-4470, (1975).

Stauffer, S.R., Lee, S., Stambuli, J.P., Hauck, S.I., Hartwig, J.F., "High Turnover Number and Rapid, Room-Temperature Amination of Chloroarenes Using Saturated Carbene Ligands", *Org. Lett.*, 2, 1423-1426, (2000).

Takahashi, S., Kuroyama, Y., Sonogashira, K., Hagihara, N., "A convenient synthesis of ethynlarenes and diethynlarenes", *J. Of Synth. Org. Chem. Jap.*, 38, 648-660, (1980).

Tanga, J., Guo, C., "Palladium-catalysed Hiyama cross-coupling reaction of alkynyl halides with aryltrialkoxysilanes under aerobic conditions", *J. of Chem. Res.*, 123-127, (2014).

Taşçı Z., Kunduracıoğlu, A., Kani, İ., Çetinkaya, B., “A New Application Area for Ag-NHCs: CO₂ Fixation Catalyst”, *ChemCatChem.*, 4, 831-835, (2012).

(a) Türkmen, H., Denizaltı, S., Özdemir, İ., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B., “Synthesis and use of mono- or bisxylyl linked bis(benzimidazolium) bromides as carbene precursors for C-C bond formation reactions”, *J. Organomet. Chem.*, 693, 425-434, (2008).

(b) Türkmen, H., Pape, T., Hahn, F.E., Çetinkaya, B., “Efficient Transfer Hydrogenation Using Iridium and Rhodium Complexes of Benzannulated N-Heterocyclic Carbenes”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5418-5423, (2008).

(c) Türkmen, H., Pape, T., Hahn, F.E., Çetinkaya, B., “Palladium(II) Complexes with Benzimidazolin-2-ylidene and Phosphane Ligands and their Catalytic Activity in Mizoroki-Heck Coupling Reactions”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 285-294, (2009).

(d) Türkmen, H., Pape, T., Hahn, F.E., Çetinkaya, B., “Palladium(II) Complexes with Benzimidazolin-2-ylidene and Phosphane Ligands and their Catalytic Activity in Mizoroki-Heck Coupling Reactions”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 285-294, (2009).

(e) Türkmen, H., Can, R., Çetinkaya, B., “Aqueous-phase Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions catalyzed by Pd-NHC complexes”, *Dalton Trans.*, 35, 7039-7044, (2009).

Suzuki, A., “Cross-Coupling Reactions Of Organoboranes: An Easy Way To Construct C-C Bonds”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 6722 – 6737, (2011).

Stille, J.K., “The palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organotin reagents with organic electrophiles”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 25, 508-523 (1986).

Thirukovela, N.S., Balaboina, R., Kankala, S., Vadde, R., Vasam, C.S., “Activation of nitriles by silver(I) N-heterocyclic carbenes: An efficient on-water synthesis of primary amides”, *Tetrahedron*, 75, 2637-2641, (2019).

Trose, M., Acqua, M.D., Pedrazzini, T., Pirovano, V., Gallo, E., Rossi, E., Caselli, A., Abbiati, G., “[Silver(I)(Pyridine-Containing Ligand)] Complexes As Unusual Catalysts for A(3)-Coupling Reactions”, *J. Org. Chem.*, 79, 7311–7320, (2014).

Tyrrell, E., Whiteman, L., Williams, N., "The synthesis and characterisation of immobilised palladium carbene complexes and their application to heterogeneous catalysis", *J. of Organomet. Chem.*, 696, 3465-3472, (2011).

Wang, C.C., Wang, Y., Liu, R.J., Lin, K.J., Chou, L.K., Chan, K.S., "Bond characterization of chromium-Fischer carbene complexes: A combined study of experiment and theory", *J. Phys. Chem. A*, 101, 8887-8901, (1997).

Wang D, Zhang B, He C, Wu P, Duan C., "A New Chiral N-heterocyclic Carbene Silver(I) Cylinder: Synthesis, Crystal Structure and Catalytic Properties", *Chem. Commun.*, 46, 4728-4730, (2010).

Wanzlick, H.W., Schikora, E., "Ein neuer zugang zur carben-chemie", *Angew. Chem.*, 72, 494, (1960).

Wanzlick, H.W., "Aspects of nucleophilic carbene chemistry", *Angew. Chem.*, 74, 129, (1962).

Wanzlick, H.W., Aspects of nucleophilic carbene chemistry, *Angew. Chem.*, 74, 129, (1962).

Wanzlick, H.W., Schnherr, H.J., Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex, *Angew. Chem.*, 80, 154, (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 141-142, (1968).

Wanzlick, H.W., ve Schikora, E., "Ein neuer zugang zur carben-chemie", *Angew. Chem.*, 72, 494, (1960).

Wasserscheid, P., Keim, W., "Ionic liquids-new "solutions" for transition metal catalysis", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 3772-3789, (2000).

Wei, C., Li, Z., Li, C., "The First Silver-Catalyzed Three-Component Coupling of Aldehyde, Alkyne, and Amine", *J. Orgg. Lett.*, 5, 4473, (2003).

Weissermel, K., Arpe, H.J., *Indust. Org. Chem.*, 3rd ed. VCH, Weinheim, (1997).

Welton, T., "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis", *Chem. Rev.*, 99, 2071-2083, (1999).

Wolfe, P.J., Tomori, H., Sadighi, J.P., Buchwald, J.Y., "Simple efficient catalyst system for the palladium-catalyzed amination of aryl chlorides, bromides and triflates", *J. Org. Chem.*, 65, 1158-1174, (2000).

Yamamura, M., Moritani, I., Murahashi, S.I., “The reaction of s-vinylpalladium complexes with alkyl-lithiums. Stereospecific syntheses of olefins from vinyl halides and alkylolithiums”, *J. Organomet. Chem.*, 91, 39-42, (1975).

Yaşar, S., Doğan, Ö., Özdemir, İ., Çetinkaya, B., “Ruthenium N-heterocyclic-carbene catalyzed diarylation of arene C-H bond”, *Appl. Organomet. Chem.*, 22, 314-318, (2008).

Yiğit, B., Gok, Y., Özdemir, İ., “Synthesis and antimicrobial studies of 1-methyl-2-dimethylaminoethyl-substituted benzimidazolium salts and N-heterocyclic carbene-silver complexes”, *J. of Organomet. Chem.*, 65, 371-379, (2012).

Yiğit, M., “Kiral Merkezli entetraaminlerin Sentezi ve Özellikleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.

Yiğit, B., “Bazik Fonksiyonlu N-heterosiklik Karben Kompleksleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Malatya, (2005).

Zhao, Y., Zhou, X., Okamura, T., Chen, M., Lu, Y., Sun, W.Y., Yu, J.Q., “Silver supramolecule catalyzed multicomponent reactions under mild conditions”, *Dalton Trans.*, 41,5889-5896, (2012).

EKLER

8. EKLER

EK A Yayın-1



Turkish Journal of Chemistry
<http://journals.tubitak.gov.tr/chem/>

Research Article

Turk J Chem
(2016) 40: 681 – 687
© TÜBİTAK
doi:10.3906/kim-1510-6

Ag(I) complexes of benzimidazol-2-ylidene ligands: a study of catalytic efficiency towards three-component coupling reactions

Rafet KILINÇARSLAN^{1,*}, Naim SADIÇ¹, Bekir ÇETİNKAYA²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Letters, Pamukkale University, Denizli, Turkey

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Ege University, İzmir, Turkey

Received: 02.10.2015

Accepted/Published Online: 10.02.2015

Final Version: 21.06.2016

Abstract: The *N*-heterocyclic carbene (NHC)–Ag(I) complexes **3a–c** were synthesized from benzimidazolium chlorides (**2a–c** = NHC.HCl), incorporating benzyl derivatives and a 2-methoxyethyl group (**a**: ³N = 2,4,6-trimethylbenzyl; **b**: ³N = 2,3,5,6-tetramethylbenzyl; **c**: ³N = pentamethylbenzyl). The compounds were characterized by spectroscopic and elemental analyses. The synthesized NHC–Ag(I) complexes (**3a–c**) were tested as catalysts for the catalytic three-component coupling reaction of aldehyde, alkyne, and amine to propargylamines in various solvents. All complexes were active catalysts for catalytic three-component coupling reactions with good yields under neat and mild conditions (after 4 h, yields of up to 94%).

Key words: *N*-heterocyclic carbene, benzimidazol-2-ylidene, coupling reaction, catalyst

1. Introduction

N-heterocyclic carbenes (NHCs) are cyclic constructions that are generally derived from deprotonation of imidazoli(ni)um, benzimidazolium, diazepinium, and pyrimidium salts. Since the isolation of the first free carbene by Arduengo,¹ transition metal carbene complexes have found wide application in organometallic chemistry.^{2–8} NHC–Ag(I) complexes have particular importance due to their structural variations and wide applications as operative NHC transfer agents in transmetalation reactions to make other NHC–metal complexes.^{9–15} The noticeable biological activity of NHC–silver complexes as anticancer and antimicrobial agents has been confirmed.^{16–22} In spite of carbene-free silver complexes having been used as catalysts in C–C and C–X (X: heteroatom) bond formation reactions,^{23–25} the availability of NHC–Ag(I) complexes in chemical catalysis remains limited, and only a few examples were published.^{26–36} In the course of our studies involving the use of benzyl substituted benzimidazol-2-ylidene ligands, we herein report the synthesis of a number of NHC–Ag(I) complexes and compare their catalytic activities in formation of propargylamines by means of the three-component coupling reaction with the present complexes.

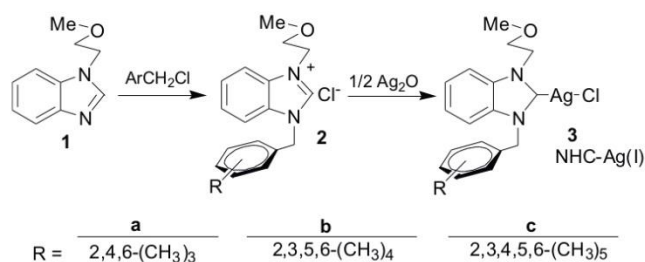
2. Results and discussion

2.1. Synthesis and characterization

The benzimidazolium salts to be used as carbene precursors, **2a–c**, were prepared by the published methods.^{37–46} These salts **2a–c** are colorless, air-stable solids. The NHC–Ag(I) complexes (**3a–c**) were prepared from

*Correspondence: rkilincarslan@pau.edu.tr

the reaction of benzimidazolium salts with silver(I) oxide as white powders in 56%–82% yield, as shown in Scheme 1. The molecular and crystal structures of [1-(2-methoxyethyl)-3-(2,4,6-trimethylbenzyl)benzimidazol-2-ylidene]silver(I) chloride were previously characterized using X-ray diffraction by Özdemir and co-workers.⁴⁶ The benzimidazolium salts and silver complexes were determined from their characteristic spectroscopic data and elemental analyses. ¹³C and ¹H NMR chemical shifts were consistent with the proposed structures; in the ¹H NMR spectrum, the formation of NHC–Ag(I) complexes was determined by the absence of the resonance for C–H acidic protons around 9–11 ppm. In the ¹³C NMR spectrum, peaks for carbene carbons were not observed, which is consistent with the observation described in the literature. This observation was attributed to the fluxional behavior of the NHC–Ag(I) complexes.^{46–51}



Scheme 1. The synthesis of benzimidazolium salts **2a–c** and NHC–Ag(I) complexes **3a–c**.

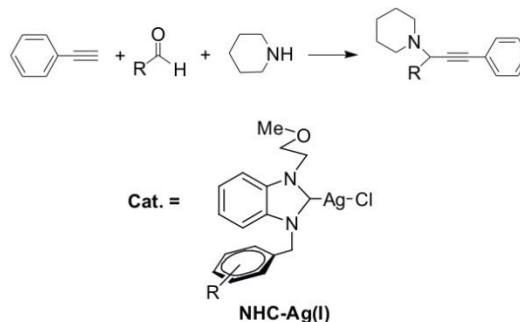
For the complexes of **3b** and **3c**, crystals could not be obtained despite the use of different solvent systems.

2.2. Catalytic activity of the NHC silver complexes

Recently, the formation of propargylamines by means of the three-component coupling reaction (Scheme 2) has attracted much attention, due to their importance in the construction of nitrogen-containing biologically active substances.⁵² The complexes of transition metals, especially silver, are known to show highly effective catalytic activity for this three-component coupling reaction.³⁴ However, only a limited number of NHC–Ag(I) complexes have been tested as catalysts,^{33–35} and generally these complexes were mononuclear NHC–Ag(I) complexes. Additionally, it was observed the monomeric NHC–Ag(I) complexes exhibit higher activity than the dimeric forms $\{[\text{Ag}(\text{NHC})\text{X}]_2\}$ and the ionic NHC–Ag(I) complexes.³⁵ However, the *m*-xyly bridging tetradentate cationic bis-NHCs silver complexes have been described by Cheng,³⁶ and it is interesting that, when these dinuclear complexes were used, the catalyst in the coupling reaction progressed remarkably faster.

Our work has demonstrated the preparation of monomeric (NHC)Ag–Cl **3a–c** and catalytic activities of the synthesized catalysts for the three-component coupling reaction of piperidine, *p*-formaldehyde, and phenylacetylene (model reaction). The results are summarized in the Table. When using the catalyst **3a** (3 mol%) for the three-component coupling reaction of benzaldehyde (entry 5) moderate yield was achieved. However, using the same molar ratio of this complex in the coupling of cyclohexanecarboxaldehyde or *p*-formaldehyde good catalytic activity was observed (entries 1 and 6). Alteration of the benzyl substituent of the NHC ligand did not have a strong influence on the catalytic performance of the derived complexes. A poor

result was observed when only Ag_2O was used as catalyst (Table, entry 4); moreover, when the reaction was repeated in the absence of any silver source, no desired product was detected.



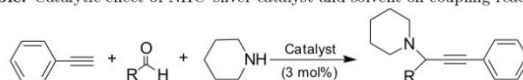
Scheme 2. Three-component coupling reaction.

The influence of solvents on the three-component coupling reaction using **3a** as catalyst was examined (Table, entries 6–13). Among the solvents in the Table, dioxane, CH_3CN , DMSO, and acetone were successful in the coupling reaction (Table, entries 5 and 7–9). DMF and toluene gave moderate yields of the desired products (Table, entries 10 and 11). Low yields were observed when the reactions were performed with water and ethanol (Table, entries 12 and 13). The three-component coupling reaction was also carried out under neat reaction conditions at $80\text{ }^\circ\text{C}$ and high yields of isolated product were obtained (Table, entries 14–19). These results indicate that the use of volatile solvents in the three-component coupling reactions could be avoided and thus it can be considered to provide an important contribution to reducing environmental pollution. A tentative mechanism for the three-component coupling reaction was suggested by Chao and co-workers:⁵³ initially by exchange of H of the C–H bond of alkyne and Ag(I) species, a silver acetylide, and an iminium ion between aldehyde and amine forms. In the second step, the silver acetylide intermediate and the iminium ion generated in situ react to give the corresponding propargylamines and regenerate the silver(I) catalyst for further reactions.

3. Experimental

3.1. General considerations

All reactions and manipulations for the preparation of NHC ligands and their Ag(I) complexes were carried out under argon in flame-dried glassware using standard Schlenk line techniques. Anhydrous solvents were either distilled from appropriate drying agents or purchased from Merck and degassed prior to use by purging with dry argon and kept over molecular sieves. All other reagents were commercially available and used as received. NMR spectra were recorded at 297 K on a Varian Mercury AS 400 NMR instrument at 400 MHz (^1H) and 100.56 MHz (^{13}C). Elemental analyses were performed by the TÜBİTAK Microlab (Ankara, Turkey). Melting points was determined using an Electrothermal 9100 melting point detection apparatus. The unsymmetrical benzimidazolium chlorides to be used as carbene precursors (**2a–c**) were prepared according to a procedure slightly modified from the literature³¹ as depicted in Scheme 1. [1-(2-Methoxyethyl)-3-(2,4,6-trimethylbenzyl)benzimidazol-2-ylidene]silver(I) chloride, **3a**, was prepared according to the literature.⁴⁶

Table. Catalytic effect of NHC-silver catalyst and solvent on coupling reaction.^a

Entry	Aldehyde	Catalyst	Solvent	t/h	Yield (%) ^{b,c}
1	C ₆ H ₁₁ -CHO	3a	Dioxane	4	82
2	C ₆ H ₁₁ -CHO	3b	Dioxane	4	80
3	C ₆ H ₁₁ -CHO	3c	Dioxane	4	77
4	C ₆ H ₁₁ -CHO	Ag ₂ O	Dioxane	4	32
5	C ₆ H ₅ -CHO	3a	Dioxane	4	52
6	H-CHO	3a	Dioxane	4	84
7	H-CHO	3a	DMSO	4	80
8	H-CHO	3a	Acetone	4	78 ^d
9	H-CHO	3a	CH ₃ CN	4	79
10	H-CHO	3a	DMF	4	72
11	H-CHO	3a	PhMe	4	45
12	H-CHO	3a	H ₂ O	12	24 ^e
13	H-CHO	3a	EtOH	4	24 ^f
14	H-CHO	3a	Neat	4	94
15	C ₆ H ₁₁ -CHO	3a	Neat	4	88
16	C ₆ H ₅ -CHO	3a	Neat	4	67
17	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ -CHO	3a	Neat	4	70
18	<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄ -CHO	3a	Neat	4	66
19	<i>p</i> -FC ₆ H ₄ -CHO	3a	Neat	4	68

^a Reaction conditions: aldehyde (1.0 mmol), piperidine (1.2 mmol), phenylacetylene (1.5 mmol), NHC-Ag(I) catalyst (3 mol %), dioxane (2.0 mL), 80 °C, argon atmosphere.

^b Yield after purification by silica gel chromatography.

^c Average of two runs.

^d At 56 °C.

^e For 12 h.

^f At 78 °C.

3.2. Preparation of ligands

3.2.1. 1-(2-Methoxyethyl)-3-(2,3,5,6-tetramethylbenzyl)benzimidazolium chloride, **2b**

1-(2-Methoxyethyl)benzimidazol (1.0 mmol) was dissolved in dried toluene (5.0 mL). 2,3,5,6-Tetramethyl benzyl chloride (1.1 mmol) was added to the solution and the mixture was refluxed for 6 h. The reaction mixture was then cooled to room temperature. Then *n*-hexane (10.0 mL) was added and the mixture was filtered. The solid was recrystallized from MeOH/Et₂O. Yield: 68%, mp: 198 °C. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 9.81 (s, 1 H, NCHN), 7.96 (m, 1 H, Ar-H), 7.91 (m, 1 H, Ar-H), 7.60 (m, 1 H, Ar-H), 7.55 [s, 1 H, C₆H(CH₃)₄], 7.49 (m, 1 H, Ar-H), 5.76 [s, 2 H, CH₂C₆H(CH₃)₄], 4.91 (t, *J* = 2.4 Hz, 2 H, NCH₂CH₂OCH₃), 3.83 (t, *J* = 2.4 Hz, 2 H, NCH₂CH₂OCH₃), 3.25 (s, 3 H, NCH₂CH₂OCH₃), 2.24 [s, 6 H, *m*-C₆H(CH₃)₄], 2.22 [s, 6 H, *o*-C₆H(CH₃)₄] ppm. ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 141.5 (NCHN), 135.0, 133.4, 133.7, 133.3, 131.8, 127.1, 127.4, 114.6, 113.2, 113.4 [Ar-C and C₆H(CH₃)₄], 69.9 (NCH₂CH₂OCH₃), 58.8 (NCH₂CH₂OCH₃), 47.8 (NCH₂CH₂OCH₃), 47.2 [NCH₂C₆H(CH₃)₄], 20.5 [*m*-C₆H(CH₃)₄], 20.4 [*o*-C₆H(CH₃)₄] ppm.

3.2.2. 1-(2-Methoxyethyl)-3-(2,3,4,5,6-pentamethylbenzyl)benzimidazolium chloride, 2c

This compound was prepared in the same manner as **2b** using 2,3,4,5,6-pentamethyl benzyl chloride (1.1 mmol) and 1-(2-methoxyethyl)benzimidazol, **1** (1.0 mmol). Yield: 62.0%, mp: 197-198 °C. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 9.79 (s, 1 H, NCHN), 7.95 (m, 1 H, Ar-H), 7.64 (m, 1 H, Ar-H), 7.58 (m, 1 H, Ar-H), 7.54 (m, 1 H, Ar-H), 5.70 [s, 2 H, CH₂C₆(CH₃)₅], 4.90 (t, *J* = 2.4 Hz, 2 H, NCH₂CH₂OCH₃), 3.82 (t, *J* = 2.4 Hz, 2 H, NCH₂CH₂OCH₃), 3.24 (s, 3 H, NCH₂CH₂OCH₃), 2.25 [s, 3 H, *p*-C₆(CH₃)₅], 2.24 [s, 6 H, *m*-C₆(CH₃)₅], 2.22 [s, 6 H, *o*-C₆(CH₃)₅] ppm. ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 141.2 (NCHN) 137.8, 133.4, 133.6, 132.1, 131.6, 128.1, 127.3, 124.5 114.0, 113.2 [Ar-C and C₆(CH₃)₅], 69.9 (NCH₂CH₂OCH₃), 58.8 (NCH₂CH₂OCH₃), 47.7 (NCH₂CH₂OCH₃), 47.6 [NCH₂C₆-(CH₃)₅], 17.2 [*p*-C₆(CH₃)₅], 20.5 [*m*-C₆(CH₃)₅], 20.4 [*o*-C₆(CH₃)₅].

3.3. Preparation of silver-NHC complexes

Benzenimidazolium chloride (1.0 mmol), activated molecular sieves (4 Å), and Ag₂O (0.5 mmol) in dichloromethane (15.0 mL) were stirred at 25 °C for 12 h in the dark, covered with aluminum foil under argon^{46,54} and filtered using Celite. The solvent was removed under vacuum. The residue was recrystallized from DCM /*n*-hexane.

3.3.1. [1-(2-Methoxyethyl)-3-(2,3,5,6-tetramethylbenzyl)benzimidazol-2-ylidene]chloro silver(I), 3b

Yield: 74%, mp: 176-177 °C. Anal. Calc. for C₂₁H₂₆N₂OAgCl: C, 54.15; H, 5.63; N, 6.01. Found: C, 54.36; H, 5.54; N, 6.12. ¹H NMR (δ, CDCl₃) = 2.07 [s, 6H, CH₂C₆H(CH₃)₄-2,6]; 2.22 [s, 6H, CH₂C₆H(CH₃)₄-3,5]; 3.20 [s, 3H, CH₂CH₂OCH₃]; 3.69 [t, 2H, *J* = 5.1 Hz, CH₂CH₂OCH₃]; 4.45 [t, 2H, *J* = 5.1 Hz CH₂CH₂OCH₃]; 5.39 [s, 2H, CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6]; 7.07 [s, 1H, CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6]; 7.36 [m, 3H, NC₆H₄N]; 7.53 [d, 1H, *J* = 8.1 Hz, NC₆H₄N]. ¹³C NMR (CDCl₃): 16.2 [CH₂C₆H(CH₃)₄-2,6]; 20.8 [CH₂C₆H(CH₃)₄-3,5]; 47.3 [CH₂CH₂OCH₃]; 50.0 [CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6]; 59.1 [CH₂CH₂OCH₃]; 72.2 [CH₂CH₂OCH₃]; 129.6, 133.3, 133.5, 134.2 [CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6]; 111.1, 112.4, 124.1, 124.4, 134.6, 135.4 [NC₆H₄N]; the C₂ carbon was not observed.

3.3.2. [1-(2-Methoxyethyl)-3-(pentamethylbenzyl) benzimidazol-2-ylidene]chloro silver(I), 3c

Yield: 56%, mp: 164-165 °C. Anal. Calc. for C₂₂H₂₈N₂OAgCl: C, 55.07; H, 5.88; N, 5.84. Found: C, 55.10; H, 5.92; N, 5.82. ¹H NMR (δ, CDCl₃) = 2.12 [s, 6H, CH₂C₆(CH₃)₅-2,6]; 2.21 [s, 6H, CH₂C₆(CH₃)₅-3,5]; 2.26 [s, 3H, CH₂C₆(CH₃)₅-4]; 3.19 [s, 3H, CH₂CH₂OCH₃]; 3.67 [t, 2H, *J* = 5.1 Hz, CH₂CH₂OCH₃]; 4.42 [t, 2H, *J* = 5.1 Hz CH₂CH₂OCH₃]; 5.39 [s, 2H, CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6]; 7.38 [m, 3H, NC₆H₄N]; 7.54 [d, 1H, *J* = 8.1 Hz, NC₆H₄N]. ¹³C NMR (CDCl₃): 17.1 [CH₂C₆(CH₃)₅-2,6]; 17.2 [CH₂C₆(CH₃)₅-3,5]; 17.4 [CH₂C₆(CH₃)₅-4]; 47.7 [CH₂CH₂OCH₃]; 50.1 [CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6]; 59.1 [CH₂CH₂OCH₃]; 72.2 [CH₂CH₂OCH₃]; 126.5, 133.0, 134.5, 137.3 [CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6]; 111.1, 112.3, 124.0 124.3, 134.3, 134.8 [NC₆H₄N]; the C₂ carbon was not observed.

4. Typical procedure of the three-component coupling reaction catalyzed by NHC-Ag(I) catalyst

In a typical procedure, a mixture of phenylacetylene (1.5 mmol, 164.7 μL), aldehyde (1.0 mmol), piperidine (1.2 mmol, 118.7 μL), and silver complex (3 mol%) was added to an oven-dried Schlenk tube (15 mL) with 1,4-dioxane (2.0 mL). The Schlenk tube was placed in a preheated oil bath (80 °C). The mixture was stirred at 80 °C for a given time under an argon atmosphere. After the reaction was completed, the mixture was cooled

to room temperature and diethyl ether was added. The organic portion was dried over MgSO_4 and filtered. After the volatile components were removed under vacuum, the residue was purified by column chromatography on silica using ethyl acetate/hexane (1/2).

5. Conclusion

In summary, the facile synthesis and characterization of three mononuclear NHC-Ag(I) complexes (**3a-c**) derived from 1-(2-methoxyethyl)-3-(alkyl)benzimidazol-2-ylidene is reported. The preliminary catalytic study revealed that the silver complexes show good activity in a three-component coupling reaction under solvent-free reaction conditions. The efficiency slightly depends on the NHC ligand and decreases with the number of methyl groups on the benzyl substituent on the ^3N atom. Studies on the structural diversity of carbene precursors and the modification–efficiency relationship of NHC-Ag(I) complexes are continuing in our research lab.

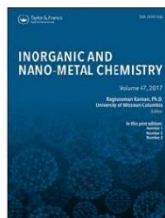
Acknowledgments

This work was financially supported by the Pamukkale University Research Fund (PA.Ü.B.A.P: 010FBE078) and TÜBA.

References

1. Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
2. Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
3. Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
4. Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
5. Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabba, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92.
6. César, V.; Gade, L. H.; Bellemin-Lapomaz, S. In *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*; Díez-González, S., Ed. RSC Catalysis Series No. 6, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2011, pp. 228-251.
7. Çetinkaya, B. In *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Tools*; Díez-González, S. Ed. RSC Catalysis Series No. 6, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2011, pp. 366-398.
8. Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978-4008.
9. Anna, V. R.; Pallepogu, R.; Zhou, Z. Y.; Kollipara, M. R. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *387*, 37-44.
10. Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642-670.
11. Coleman, K. S.; Chamberlayne, H. T.; Turberville, S.; Gren, M. L. H.; Cowley, A. R. *Dalton Trans.* **2003**, 2917-2922.
12. Liu, Q. X.; Zhao, L. X.; Zhao, X. J.; Zhao, Z. X.; Wang, Z. Q.; Chen, A. H.; Wang, X, G. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *731*, 35-48.
13. Herrmann, W. A.; Schneider, S. K.; Öfele, K.; Sakamoto, M.; Herdtweck, E. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2441-2449.
14. Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, *17*, 972-975.
15. Wang, J. W.; Song, H. B.; Li, Q. S.; Xu, F. B.; Zhang, Z. Z. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3653-3658.
16. Mercsa, L.; Albrecht, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903-1912.
17. Kascatan-Nebioglu, A.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 884-895.
18. Siciliano, T. J.; Deblock, M. C.; Hindi, K. M.; Durmus, S.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1066-1071.

19. Wright, B. D.; Shah, P. N.; McDonald, L. J.; Shaeffer, M. L.; Wagers, P. O.; Panzner, M. J.; Smolen, J.; Tagaev, J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; et al. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6500-6506.
20. Gök, Y.; Sari, Y.; Akkoç, S.; Albayrak, S.; Akkurt, M.; Tahir, M. N. *Appl. Organometal. Chem.* **2014**, *28*, 244-251.
21. Siciliano, T. J.; Deblock, M.C.; Hindi, K. M.; Durmus, S.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1066-1071.
22. Panzner, M. J.; Deeraksa, A.; Smith, A.; Wright, B. D.; Hindi, K. M.; Kascatan-Nebioglu, A.; Torres, A. G.; Judy, B. M.; Hovis, C. E.; Hilliard, J. K.; et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1739-1745.
23. Álvarez-Corral, M.; Muñoz-Dorado, M.; Rodríguez-García, I. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3174-3198.
24. Weibel, J. M.; Blanc, A.; Pale, P. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3149-3173.
25. Patil, N. T.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3395-3442.
26. Tasci, Z.; Kunduracıoğlu, A.; Kani, I.; Çetinkaya, B. *ChemCatChem.* **2012**, *4*, 831-835.
27. Wang, D.; Zhang, B.; He, C.; Wu, P.; Duan, C. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4728-4730.
28. Fujii, Y.; Terao, J.; Kambe, N. *Chem. Commun.* **2009**, 1115-1117.
29. Ramfrez, J.; Corberán, R.; Sanaú, M.; Peris, E.; Fernandez, E. *Chem. Commun.* **2005**, 3056-3058.
30. Fu, X. P.; Liu, L.; Wang, D.; Chen, Y. J.; Li, C. J. *Green Chem.* **2011**, *13*, 549-553.
31. Samantaray, M. K.; Katiyar, V.; Pang, K.; Nanavati, H.; Ghosh, P. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1672-1682.
32. Sentman, A. C.; Csihony, S.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2391-2393.
33. Chen, M. T.; Landers, B.; Navarro, O. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 2206-2208.
34. Li, P.; Wang, L.; Zhang, Y.; Wang, M. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6650-6654.
35. Li, Y.; Chen, X.; Song, Y.; Fang, L.; Zou, G. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2046-2052.
36. Cheng, C. H.; Chen, D. F.; Song, H. B.; Tang, L. F. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *726*, 1-8.
37. Türkmen, H.; Pape, T.; Hahn, F. E.; Çetinkaya, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 285-294.
38. Türkmen, H.; Pape, T.; Hahn, F. E.; Çetinkaya, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5418-5423.
39. Türkmen, H.; Denizaltı, S.; Özdemir, İ.; Çetinkaya, E.; Çetinkaya, B. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 425-434.
40. Günay, M. E.; Gümişada, R.; Özdemir, N.; Dinçer, M.; Çetinkaya, B. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 990-993.
41. Hahn, F. E.; Heidrich, B.; Lügger, T.; Pape, T. *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1519-1523.
42. Hahn, F. E.; Holtgrewe, C.; Pape, T.; Martin, M.; Sola, E.; Oro, L. A. *Organometallics* **2005**, *24*, 2203-2209.
43. Holtgrewe, C.; Diedrich, C.; Tape, T.; Grimme, S.; Hahn, F. E. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3116-3124.
44. Hahn, F. E.; Heidrich, B.; Tape, T.; Hepp, A.; Martin, M.; Sola, E.; Oro, L. A. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4840-4846.
45. Hahn, F. E.; Heidrich, B.; Hepp, A.; Pape, T. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4630-4638.
46. Özdemir, İ.; Demir, S.; Günal, S.; Özdemir, İ.; Arıcı, C.; Ülkü, D. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3803-3808.
47. Nielsen, D. J.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 143-150.
48. Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Olsen, K.; Meyer, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 755-764.
49. Pytkowicz, J.; Roland, S.; Mangeney, P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *631*, 157-163.
50. Coleman, K. S.; Chamberlayne, H. T.; Turberville, S.; Gren, M. L. H.; Cowley, A. R. *Dalton Trans.* **2003**, 2917-2922.
51. Lee, H. M.; Chiu, P. L.; Hu, C. H.; Lai, C. L.; Chou, Y. C. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 403-414.
52. Peshkov, V. A.; Pereshivko, O. P.; Van der Eycken, E. V. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3790-3807.
53. Wei, C.; Li, Z.; Li, C. J. *Org. Letters* **2003**, *5*, 4473-4475.
54. Doğan, Ö.; Gürbüz, N.; Özdemir, İ.; Çetinkaya, B. *Heteroatom. Chem.* **2008**, *19*, 569-574.



Catalytic activity of *N*-heterocyclic carbene silver complexes derived from imidazole ligands

Rafet Kılınçarslan & Naim Sadıç

To cite this article: Rafet Kılınçarslan & Naim Sadıç (2017) Catalytic activity of *N*-heterocyclic carbene silver complexes derived from imidazole ligands, Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 47:3, 462-466, DOI: [10.1080/15533174.2016.1186054](https://doi.org/10.1080/15533174.2016.1186054)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/15533174.2016.1186054>



Accepted author version posted online: 27 Jul 2016.
Published online: 27 Jul 2016.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 179



View Crossmark data [↗](#)



Citing articles: 1 View citing articles [↗](#)

Catalytic activity of *N*-heterocyclic carbene silver complexes derived from imidazole ligands

Rafet Kılıncarslan  and Naim Sadıç

Pamukkale University, Department of Chemistry, Denizli, Turkey

ABSTRACT

The *N*-heterocyclic carbene (NHC)-silver(I) complexes, **3a–c** of the type (NHC)AgCl were prepared from 1-(methyl)-3-(alkyl)-imidazolium chlorides (**2a–c**) by the reactions with Ag₂O in dichloromethane as a solvent at room temperature. The complexes were characterized by elemental analyses and NMR spectroscopy. The catalytic activities of NHC-silver complexes were investigated in the three-component coupling reaction of aldehyde, alkyne, and amine to propargylamines.

ARTICLE HISTORY

Received 10 April 2015
Accepted 1 May 2016

KEYWORDS

Catalysis; coupling; imidazole; *N*-heterocyclic carbene; silver(I)

Introduction

Imidazol-based *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) have emerged as versatile ligational building blocks for a large variety of coordination compounds.^[1] NHCs, which are strong σ -donors, have low π -acceptor ability, and transition metal carbene complexes obtained by using carbene precursors have had a wide application area in organometallic chemistry.^[2] This development rests on the easy access to differently substituted NHCs, making them a good alternative to phosphines in the design of new organometallic catalysts.^[2,3] The facile access to NHCs is complemented by the superior σ -donor properties of the carbene ligands compared to the most basic phosphines,^[4] leading to a remarkable stability of the carbene complexes against air, moisture, heat, and oxidizing conditions.^[2] Among various transition metal-carbene complexes, NHC-silver complexes have received special attention due to their structural diversity, wide application as effective carbene transfer agents in transmetalation reactions to make other NHC-metal complexes.^[5] Also, the prominent biological activity of NHC-silver complexes as anticancer and antimicrobial agents has been confirmed.^[6] As depicted in Scheme 1, different approaches such as (a) reaction of azolium salts with silver base, (b) reaction of free NHC with silver salts, and (c) reaction of azolium salts with silver salts under basic phase transfer conditions (PTC) have been used to prepare Ag(I)-NHCs. As early as 1993, Arduengo et al.^[7] reported the first Ag(I)-NHC by the reaction of the Ag(I) salt with a free NHC. Later, Guerret et al.^[8] reported that the reaction between triazolium triflate salt and a silver base such as Ag(OAc), yielded a polymeric Ag(I)-NHC. The reaction of another silver base, Ag₂O, with azolium salts to afford Ag(I)-NHCs was first reported in 1998 by Wang and Lin.^[9]

The silver complexes have been extensively used to catalyze the formation of C–C and C–E (E: heteroatom) bonds,^[10] the

utility of Ag(I)-NHC complexes in chemical catalysis remains scarcely explored, and only a few examples were reported. In recent years, Ag(I)-NHC complexes have also been successfully used to catalyze the three-component coupling reaction of aldehyde, alkyne and amine to propargylamines.^[11] In this paper, we report the catalytic activities of Ag(I)-NHC complexes based on 1-(methyl)-3-(alkyl)imidazole in the three-component coupling reaction.

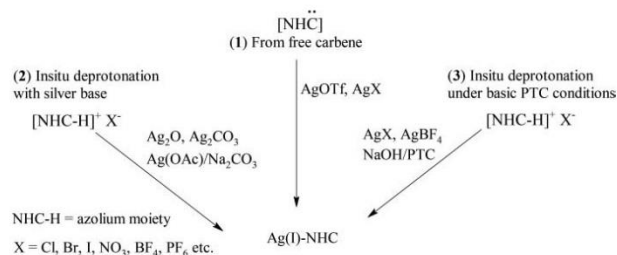
Experimental

General considerations

All reactions and manipulations for the preparations of ligands and silver(I) complexes were carried out under argon in flame-dried glassware using standard Schlenk line techniques. Anhydrous solvents were either distilled from appropriate drying agents or purchased from Merck and degassed prior to use by purging with dry argon and kept over molecular sieves. 1-Methylimidazole (**1**) was purchased from Merck. All other reagents were commercially available and used as received. NMR spectra were recorded at 297 K on a Varian Mercury AS 400 NMR instrument at 400 MHz (¹H) and 100.56 MHz (¹³C). Elemental analyses were performed by TUBITAK (Ankara, Turkey) Microlab. Melting points was determined using Electrothermal 9100 melting point detection apparatus.

General procedure for the preparation of ligands

The unsymmetrically *N*¹, *N*³-substituted imidazolium salts (**2a–c**) can be prepared in analogy to published procedures according to a slightly modified procedure from the literature methods^[12] depicted in Scheme 1. The benzyl chloride (10 mmol) and 1-methylimidazole (10 mmol) were stirred in DMF (15 mL) for 8 h at room temperature. Following



Scheme 1. Methods prescribed to prepare Ag(I)-NHCs.

the completion of the process DMF was removed. Diethyl ether was added, vigorously shaken, and then decanted. The white solid was recrystallized from ethanol/diethyl ether.

1-(methyl)-3-(2,4,6-trimethylbenzyl)imidazolium chloride, 2a

Yield: 76%, m.p.: 120°C. Anal. Calcd. for C₁₄H₁₉N₂Cl: C, 67.05; H, 7.64; N, 11.17. Found: C, 67.26; H, 7.72; N, 11.28. $\nu_{(\text{CN})}$ = 1634 cm⁻¹. ¹H NMR (δ , DMSO): 2.28 [s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃]; 2.40 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃]; 3.95 [s, 3H, NCH₃]; 5.56 [s, 2H, NCH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 6.92 [d, 1H, J = 1.6 Hz, NCHCHNCH₃]; 7.04 [s, 2H, C₆H₂(CH₃)₃]; 7.48 [d, 1H, J = 1.6 Hz, NCHCHNCH₃]; 9.14 [s, 1H, NCHN]. ¹³C NMR (δ , DMSO): 20.0 [C₆H₂(CH₃)₃]; 21.4 [C₆H₂(CH₃)₃]; 37.0 [NCH₃]; 48.2 [NCH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 121.0 [NCHCHNCH₃]; 124.8 [NCHCHNCH₃]; 125.7, 130.1, 137.3, 138.1 [C₆H₂(CH₃)₃]; 139.8 [NCHN].

1-(methyl)-3-(2,3,5,6-tetramethylbenzyl)imidazolium chloride, 2b

Yield: 64%, m.p.: 127°C. Anal. Calcd. for C₁₅H₂₁N₂Cl: C, 68.04; H, 7.99; N, 10.58. Found: C, 68.16; H, 8.12; N, 10.67. $\nu_{(\text{CN})}$ = 1636 cm⁻¹. ¹H NMR (δ , DMSO): 2.23 [s, 6H, C₆H(CH₃)₄]; 2.29 [s, 6H, C₆H(CH₃)₄]; 3.94 [s, 3H, NCH₃]; 5.59 [s, 2H, NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 6.86 [d, 1H, J = 1.6 Hz, NCHCHN]; 7.02 [s, 1H, C₆H(CH₃)₄]; 7.74 [d, 1H, J = 1.6 Hz, NCHCHN]; 9.12 [s, 1H, NCHN]. ¹³C NMR (δ , DMSO): 16.0 [C₆H(CH₃)₄]; 20.8 [C₆H(CH₃)₄]; 37.1 [NCH₃]; 48.9 [NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 121.3 [NCHCHNCH₃]; 123.2 [NCHCHNCH₃]; 128.2, 134.1, 134.4, 135.2 [C₆H(CH₃)₄]; 136.4 [NCHN].

1-(methyl)-3-(pentamethylbenzyl)imidazolium chloride, 2c

Yield: 65%, m.p.: 195°C. Anal. Calcd. for C₁₆H₂₃N₂Cl: C, 68.92; H, 8.31; N, 10.05. Found: C, 68.91; H, 8.24; N, 10.21. $\nu_{(\text{CN})}$ = 1636 cm⁻¹. ¹H NMR (δ , DMSO): 2.24 [s, 6H, C₆(CH₃)₅]; 2.25 [s, 6H, C₆(CH₃)₅]; 2.27 [s, 3H, C₆(CH₃)₅]; 3.92 [s, 3H, NCH₃]; 5.54 [s, 2H, NCH₂C₆(CH₃)₅]; 7.62 [d, 1H, J = 1.6 Hz, NCHCHNCH₃]; 7.74 [d, 1H, J = 1.6 Hz, NCHCHNCH₃]; 8.96 [s, 1H, NCHN]. ¹³C NMR (δ , DMSO): 17.1 [C₆(CH₃)₅]; 17.3 [C₆(CH₃)₅]; 17.5 [C₆(CH₃)₅]; 37.2 [NCH₃]; 49.4 [NCH₂C₆(CH₃)₅]; 121.0 [NCHCHNCH₃]; 123.6 [NCHCHNCH₃]; 125.1, 133.2, 133.8, 136.4 [C₆(CH₃)₅]; 136.8 [NCHN].

General procedure for the preparation of Ag(I)-NHC complexes

A suspension of imidazolium salt (2a–c) and equivalent amount Ag₂O (1.0 mmol) in dichloromethane (15 mL) was stirred at room temperature for 10 h in the dark conditions and under argon^[12,13] and filtered through celite. The solvent removed under vacuum. The crude product was recrystallized from dichloromethane/*n*-hexane.

Chloro-[1-(methyl)-3-(2,4,6-trimethylbenzyl)imidazol-2-yliden]silver(I), 3a

Yield: 63%; m.p.: 167°C. Anal. Calcd. for C₂₈H₃₆N₄Cl₂Ag: C, 47.02; H, 5.07; N, 7.83. Found: C, 47.46; H, 5.59; N, 7.92. $\nu_{(\text{CN})}$ = 1636 cm⁻¹. ¹H NMR (δ , CDCl₃): 2.26 [s, 12H, C₆H₂(CH₃)₃]; 2.31 [s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃]; 3.86 [s, 6H, NCH₃]; 5.28 [s, 4H, NCH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 6.57 [d, 2H, J = 4.0 Hz, NCHCHNCH₃]; 6.90 [d, 2H, J = 4.0 Hz, NCHCHNCH₃]; 7.01 [s, 4H, C₆H₂(CH₃)₃]. ¹³C NMR (d, CDCl₃): 20.4 [C₆H₂(CH₃)₃]; 21.3 [C₆H₂(CH₃)₃]; 39.2 [NCH₃]; 49.6 [NCH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 120.1 [NCHCHNCH₃]; 122.0 [NCHCHNCH₃]; 127.8, 129.9, 138.1, 139.2 [Ar-C]; 182.6 [Ag-C_{carbene}].

Chloro-[1-(methyl)-3-(2,3,5,6-tetramethylbenzyl)imidazol-2-yliden]silver(I), 3b

Yield: 55%; m.p.: 156°C. Anal. Calcd. for C₃₀H₄₀N₄Cl₂Ag: C, 48.48; H, 5.42; N, 7.54. Found: C, 48.82; H, 5.61; N, 7.75. $\nu_{(\text{CN})}$ = 1634 cm⁻¹. ¹H NMR (δ , CDCl₃): 2.16 [s, 12H, C₆H(CH₃)₄]; 2.25 [s, 12H, C₆H(CH₃)₄]; 3.91 [s, 6H, NCH₃]; 5.44 [s, 4H, NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 6.55 [d, 2H, J = 4.0 Hz, NCHCHNCH₃]; 6.97 [d, 2H, J = 4.0 Hz, NCHCHNCH₃]; 7.06 [s, 2H, C₆H(CH₃)₄]. ¹³C NMR (d, CDCl₃): 16.2 [C₆H(CH₃)₄]; 20.6 [C₆H(CH₃)₄]; 39.3 [NCH₃]; 50.5 [NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 120.8 [NCHCHNCH₃]; 121.9 [NCHCHNCH₃]; 130.4, 132.9, 134.1, 134.7 [Ar-C]; 182.8 [Ag-C_{carbene}].

Chloro-[1-(methyl)-3-(pentamethylbenzyl)imidazol-2-yliden]silver(I), 3c

Yield: 60%; m.p.: 147°C. Anal. Calcd. for C₃₂H₄₄N₄Cl₂Ag: C, 49.83; H, 5.75; N, 7.26. Found: C, 49.94; H, 5.92; N, 7.74. $\nu_{(\text{CN})}$ = 1633 cm⁻¹. ¹H NMR (δ , CDCl₃): 2.22 [s, 12H, C₆(CH₃)₅]; 2.28 [s, 12H, C₆(CH₃)₅]; 2.30 [s, 6H, C₆(CH₃)₅]; 3.84 [s, 6H, NCH₃]; 5.35 [s, 4H, NCH₂C₆(CH₃)₅]; 6.63 [d, 2H, J = 4.0 Hz, NCHCHNCH₃]; 6.90 [d, 2H, J = 4.0 Hz, NCHCHNCH₃]. ¹³C

NMR (d, CDCl₃): 17.1 [C₆(CH₃)₅]; 17.2 [C₆(CH₃)₅]; 17.5 [C₆(CH₃)₅]; 39.2 [NCH₃]; 50.7 [NCH₂C₆(CH₃)₅]; 120.3 [NCHCHNCH₃]; 121.9 [NCHCHNCH₃]; 127.6, 133.9, 133.8, 137.1 [Ar-C]; 182.1 [Ag-C_{carbene}].

General procedure for the Ag(I)-NHC catalyzed three-component coupling reaction

In a typical procedure, the mix of phenylacetylene (1.5 mmol, 164.7 μL), aldehyde (1.0 mmol), piperidine (1.2 mmol, 118.7 μL) and silver complex (3 mol%) was added in an oven-dried Schlenk tube (15 mL) with 1,4-dioxane (2.0 mL). The Schlenk tube was placed in a preheated oil bath (80°C). The mixture was stirred at 80°C for given time under an argon atmosphere. After the reaction was completed, the mixture was cooled to room temperature and diethyl ether was added. The organic portion was dried over MgSO₄ and filtered. After the volatile components in vacuum, the residue was purified by column chromatography on silica using ethyl acetate/hexane (1/2).

Results and discussion

Preparation of ligands

All the imidazolium salts as NHC precursors, **2a–c** were prepared similarly to the published procedures.^[12] The synthesis of the imidazolium chlorides was achieved via one synthetic route (Scheme 2). The alkylation of 1-methylimidazole with alkyl chlorides produced unsymmetrical 1,3-dialkylimidazolium salts (**2a–c**). An important feature of the ligand precursors (**2**) is their facile preparation. Elemental analyses and NMR spectroscopic data confirmed the formation of **2**. In the ¹H NMR spectra of **2a–c**, the imidazolium protons appear at δ 9.14, 9.12, and 8.96 ppm, respectively. The ¹³C NMR shift of the NCN *sp*² carbon atoms in **2a–c** appear between δ 139.8 and 136.8 ppm, respectively.

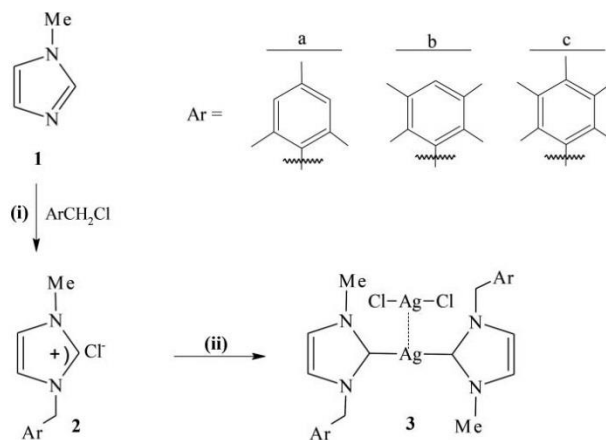
Preparation of silver(I)-NHC complexes

The silver complexes (**3a–c**) as shown in Scheme 2 were synthesized by the treatment of the imidazolium salts with silver(I) oxide as white powders in 55–63% yield. The imidazolium chlorides and Ag(I)-NHC complexes were determined from their characteristic spectroscopic data and elemental analyses. ¹³C and ¹H NMR chemical shifts were consistent with the proposed structures; in the ¹H NMR spectrum, the absence of the resonance for the acidic proton (NCHN) around 8.9–9.2 ppm showed the formation of expected Ag(I)-NHC complexes. The ¹³C NMR spectra, the resonance for carbene carbons in **3a–c** appear were showed at δ 182.6, 182.8, and 182.1 ppm, respectively, which was also mentioned in the literature.^[12]

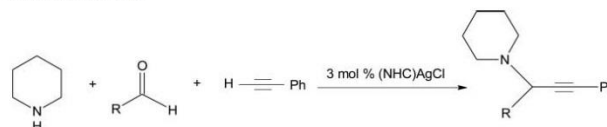
Catalytic activity of the silver(I)-NHC complexes

The three-component coupling reaction of alkyne, aldehyde, and amine catalyzed by transition metals is useful approach to the preparation of propargylamines as key intermediates in the building of nitrogen-containing biologically active compounds.^[14] Recent years have also seen that, the silver compounds exhibited highly effective catalytic activity for this three-component coupling reaction,^[15] only several Ag-NHC systems performed as catalysts.^[16–18]

We has demonstrated the synthesis of [Ag(NHC)₂][AgCl₂], **3a–c** and catalytic activity in the three-component coupling reaction of piperidine, aldehyde and phenylacetylene (Table 1). Moderate yields were obtained when this complexes was used as the catalyst (3 mol%) for the coupling reaction. The **3a** complex showed low catalytic activity for the coupling of benzaldehyde. But, using this complex in the coupling of *p*-formaldehyde was observed to high catalytic activity. Alteration the benzyl substituent of the NHC ligand has not shown a strong influence on the catalytic performance of the derived catalyst. However, as the number of methyl group decreases on the benzyl substituent, the



Scheme 2. Reagents and conditions: (i) DMF, 25°C; (ii) Ag₂O, CH₂Cl₂, 25°C.

Table 1. Catalytic activity of silver(I)-NHC complexes^a.

Entry	R	Solvent	Cat.	Yield (%) ^{b,c}
1	H	Dioxane	3a	84
2	Cyclohexyl	Dioxane	3a	76
3	Cyclohexyl	Dioxane	3b	70
4	Cyclohexyl	Dioxane	3c	68
5	Phenyl	Dioxane	3a	12
6	H	Dioxane	Ag ₂ O	47
7	H	Dioxane	AgI	62
8	H	Acetone	3a	80 ^d
9	H	DMSO	3a	82
10	H	H ₂ O	3a	13 ^e
11	H	EtOH	3a	14 ^f
12	H	Neat	3a	88
13	Cyclohexyl	Neat	3a	82
14	Phenyl	Neat	3a	27

^aReaction conditions: aldehyde (1.0 mmol), piperidine (1.2 mmol), phenylacetylene (1.5 mmol), NHC-Ag(I) catalyst (3 mol%), Dioxane (2.0 mL), 80°C, argon atmosphere, 8 h.

^bYield after purification by silica gel chromatography.

^cAverage of two runs.

^dAt 56°C.

^eFor 12 h.

^fAt 78°C.

efficiency slightly increases. The three-component coupling reaction was also carried out under neat reaction conditions at 80°C and high yields of isolated product could be obtained (Table 1, entries 12–14). These results indicate that the use of volatile solvents in the three-component coupling reactions could be avoided which is beneficial to reduce the environmental pollution. A tentative mechanism for three-component coupling reaction was suggested by Wei et al.^[13]; initially by exchange of H of the C-H bond of alkyne and Ag(I) species a silver-acetylide and an iminium ion between aldehyde and amine forms. In the second step, the silver acetylide intermediate and the iminium ion generated in situ react to give the corresponding propargylamines and regenerate the silver(I) catalyst for further reactions.

Conclusion

We have shown that facile synthesis of three silver(I)-NHC complexes derived imidazolium from have been reported. Even though the complex 3a–c bearing bromide ions are known in literature, the catalytic activities of this complex in the three-component coupling reaction have been studied in this report. Preliminary catalytic study revealed that the complexes moderate catalytic activity in three-component coupling reaction. The efficiency slightly depends on the NHC ligand and decreases as the number of methyl groups on the benzyl substituent on ³N atom. Studies on the structural modification of NHC and the structure-activity relationship of catalysts are ongoing in our laboratory.

Funding

This work was financially supported by the Pamukkale University Research Fund (PA.Ü.B.A.P: 010FB078).

ORCID

Rafet Kılıncarslan  <http://orcid.org/0000-0001-6982-9536>

References

- Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- (a) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122; (b) de Fremont, P.; Marison, N.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862; (c) Jahnke, M. C.; Hahn, F. E. *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *30*, 95; (d) Kaufhold, O.; Hahn, F. E. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4057.
- (a) Diez-Gonzales, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612; (b) Coberan, R.; Mas-Marza, E.; Peris, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1700; (c) Normand, A. T.; Cavell, K. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2781.
- (a) Dorta, R.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Costabile, C.; Cavallo, L.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485; (b) Kelly, R. A. III; Clavier, H.; Giudice, S.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Bordner, J.; Samardjiev, I.; Hoff, C. D.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2008**, *27*, 202; (c) Chianese, A. R.; Li, X.; Janzen, M. C.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 1663.
- (a) Anna, V. R.; Pallepogu, R.; Zhou, Z. Y.; Kollipara, M. R. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *387*, 37; (b) Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642; Coleman, K. S.; Chamberlayne, H. T.; Turberville, S.; Gren, M. L. H.; Cowley, A. R. *Dalton Trans.* **2003**, 2917; (d) Liu, Q. X.; Zhao, L. X.; Zhao, X. J.; et al. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *731*, 35; (e) Herrmann, W. A.; Schneider, S. K.; Öfele, K.; Sakamoto, M.; Herdtweck, E. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2441; (f) Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, *17*, 972; (g) Wang, J. W.; Song, H. B.; Li, Q. S.; Xu, F. B.; Zhang, Z. Z. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3653.
- (a) Kascatan-Nebioglu, A.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannonb, C. L.; Youngs, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 884; (b) Siciliano, T. J.; Deblock, M. C.; Hindi, K. M.; Durmus, S.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1066; (c) Wright, B.

- D.; Shah, P. N.; McDonald, L. J.; Shaeffer, M. L.; Wagers, P. O.; Panzner, M. J.; Smolen, J.; Tagaev, J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6500.
7. Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *Organometallics* **1993**, *12*, 3405.
8. (a) Guerret, O.; Sole, S.; Gornitzka, H.; Trinquier, G.; Bertrand, G. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 112; (b) Guerret, O.; Sole, S.; Gornitzka, H.; Teichert, M.; Trinquier, G.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6668.
9. Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, *17*, 972.
10. Álvarez-Corral, M.; Muñoz-Dorado, M.; Rodríguez-García, I. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3174.
11. Cheng, C. H.; Chen, D. F.; Song, H. B.; Tang, L. F. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *726*, 1.
12. (a) Günay, M. E.; Gümüşada, R.; Özdemir, N.; Dinçer, M.; Çetinkaya, B. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2343; (b) Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Com. Inorg. Chem.* **2004**, *25*, 75; *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642.
13. Özdemir, İ. İ.; Demir, S.; Günal, S.; Arıcı, C.; Ülkü, D. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3803.
14. Peshkov, V. A.; Pereshivko, O. P.; Van der Eycken, E. V. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3790.
15. Wei, C.; Li, Z.; Li, C. J. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4473.
16. Chen, M. T.; Landers, B.; Navarro, O. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 2206.
17. Li, P.; Wang, L.; Zhang, Y.; Wang, M. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6650.
18. Li, Y.; Chen, X.; Song, Y.; Fang, L.; Zou, G. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2046.

9. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Naim SADIÇ
Doğum Yeri ve Tarihi : ÇARDAK / 17.10.1983
Lisans Üniversite : Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Elektronik posta : naimsadic@gmail.com
İletişim Adresi : Gültepe Mah.4827Sk. No:9 Daire:6

Merkezefendi / DENİZLİ

Yayın Listesi :

- Kılınçarslan, R., Sadıç, N., Çetinkaya, B., “Ag(I) complexes of benzimidazol-2-ylidene ligands: a study of catalytic efficiency towards three-component coupling reactions” *Turkish Journal of Chemistry*, 40, 681-687, (2016).
- Kılınçarslan, R., Sadıç, N., “Catalytic activity of N-heterocyclic carbene silver complexes derived from imidazole ligands”, *Inorg. and Nano-Metal Chem.*, 47(3), 462-466, (2017).