

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2020-YL-003

UZUN ALİFATİK YAN ZİNCİRLİ Ru(II)-N-
HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
KATALİTİK AKTİVİTESİ

Engin ERTUĞRUL

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. M. Emin GÜNAY

AYDIN

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Engin ERTUĞRUL tarafından hazırlanan “Uzun Alifatik Yan Zincirli Ru(II)-N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Aktivitesi” başlıklı tez, 06/01/2020 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan :	Prof. Dr. M. Emin GÜNAY	ADÜ	
Üye :	Prof. Dr. Erol Akyılmaz	EÜ	
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi Fatih EYDURAN	ADÜ	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu yüksek lisans tezi, Enstitü Yönetim KurulununSayılı kararıyla tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Gönül AYDIN
Enstitü Müdürü

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

06/01/2020

Engin ERTUĞRUL

ÖZET

UZUN ALİFATİK YAN ZİNCİRLİ Ru(II)-N-HETEROSİKLIK KARBEN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK AKTİVİTESİ

Engin ERTUĞRUL

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Emin GÜNAY

2020, 57 sayfa

N-heterosiklik karbenler (NHC'ler), güçlü metal-ligand bağları ile sonuçlanan olağanüstü elektron verici özellikleri nedeniyle, geçiş metali katalizörleri için ligand olarak öne çıkan örnekler haline gelmiştir. Literatürde çok sayıda fonksiyonize NHC kompleksleri mevcuttur. Ancak uzun alkil zincir türevleri içeren çok az sayıda çalışma mevcuttur. Bu nedenle, bu amaca yönelik olarak uzun alkil zincir içeren NHC öncülleri ve bunlara karşılık gelen metal-NHC (M: Ag, Ru) kompleksleri tez kapsamında sentezlendi.

Bu tez çalışmasında, ilk olarak NHC öncülleri (1,3-dialkil-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları) literature göre sentezlendi. Ardından, Ag₂O'nun bir NHC öncül tuzu ile reaksiyonundan, istenen yapıları iyi verimle veren yerinde deprotonasyon teknikleri kullanılarak gümüş kompleksleri hazırlandı. Sentezlenen bu Ag(I)-NHC kompleksleri, Ru(II) komplekslerini hazırlamak için NHC transfer ajanı olarak kullanıldı. Diklorometanda [RuCl₂(*p*-simen)]₂ ile transfer ajanı olan gümüş kompleksleri tepkimeye sokularak gerçekleştirilen transmetalasyon tekniğiyle ile bir dizi Ru(II)-NHC kompleksi hazırlandı. Son olarak ise sentezlenen Ru(II)-NHC komplekslerinin katalitik aktivitesi transfer hidrojenasyon tepkimesinde incelendi.

Anahtar Kelimeler: N-heterosiklik karben, 5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden, uzun n-alkil zincir, transfer hidrojenasyonu

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF Ru(II)-N-HETEROCYCLIC CARBENE COMPLEXES WITH LONG ALIPHATIC SIDE CHAIN

Engin ERTUĞRUL

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. M. Emin GÜNAY

2020, 57 pages

N-heterocyclic carbenes (NHCs) have become prominent examples of transition metal catalysts due to their extraordinary electron donor properties resulting in strong metal-ligand bonds. Numerous functionalized NHC complexes are available in the literature. However, there are very few studies involving long alkyl chain derivatives. Therefore, for this purpose, NHC precursors containing long alkyl chains and the corresponding metal-NHC (M: Ag, Ru) complexes were synthesized within the scope of the thesis.

In this thesis, firstly NHC precursors (1,3-dialkyl-5,6-dimethylbenzimidazolium salts) synthesized according to literature. Then silver complexes were prepared from the reaction of Ag_2O with an NHC precursor salt using in situ deprotonation techniques giving the desired structures in good yield. These synthesized Ag(I)-NHC complexes were used as NHC transfer agents to prepare Ru(II) complexes. A series of Ru(II)-NHC complexes were prepared by transmetalation techniques reacting the silver complexes as transfer agents with $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ in dichloromethane. Finally, the catalytic activity of the synthesized Ru(II)-NHC complexes was investigated in the transfer hydrogenation reaction.

Key Words: N-heterocyclic carbene, 5,6-dimethylbenzimidazol-2-ylidene, long n-alkyl chain, transfer hydrogenation

ÖNSÖZ

Öncelikle tez konumun belirlenmesinden tezimin tamamlanmasına kadar her aşamayı takip eden, çalışmalarımın eksiksiz yürütülmesi için gerekli olanakları sağlayan, akademik çalışmalarımı örnek aldığım danışman hocam Sayın *Prof. Dr. M. Emin GÜNAY*'a teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Beni tek başına büyütmiş olan, her anımda yanımda olan annem *Gülgün YAŞAR*'a sevgilerimi sunar, her zaman maddi manevi yanımda bulunmuş olan manevi abim *Ümit KUNDAKÇI*'ya da teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarda bana eşlik eden, her konuda yardımcı olan ve her zaman desteğini hissettiğim hocalarım *Arş. Gör. Dr. Rukiye FIRINCI*'ya ve *Arş. Gör. Dr. Erkan FIRINCI*'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı yürütebilmem için 116Z189 no'lu proje ile malzeme ve burs desteği sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ.....	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xviii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xixx
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxii
1 . GİRİŞ.....	1
1.1 . N-heterosiklik karbenler (NHCs).....	2
1.2 . N-heterosiklik karben kompleksleri.....	3
1.3 . NHC komplekslerinin yapı ve özellikleri.....	6
1.4 . NHC-öncüllerinin sentezi.....	8
1.5 . NHC komplekslerinin sentezi.....	10
1.6 . Katalizde NHC-Metal Komplekslerinin Kullanımı.....	11
1.6.1 . Transfer hidrojenasyon (TH) tepkimesi.....	11
2 . KAYNAK ÖZETLERİ.....	15
3 . MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1 . NHC-Ag(I) Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi (1a-e).....	20
3.1.1. [Bis{ 1,3-(dioktadesil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden} gümüş(I)] [AgBr ₂] sentezi (1a).....	21

3.1.2. [Bis{1-(oktadesil)-3-(metoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden} gümüş(I)][AgCl ₂] sentezi (1b).....	21
3.1.3. [Bis{1-(oktadesil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden} gümüş(I) [AgCl ₂] (1c).....	22
3.1.4. [Bis{1-(oktadesil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden)} gümüş(I) [AgBr ₂] sentezi (1d).....	22
3.1.5. [Bis{1-(oktadesil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden)} gümüş(I) [AgBr ₂] sentezi (1e).....	23
3.2. NHC-Ru(II) komplekslerinin genel sentezi (2a-e).....	23
3.2.1. Dikloro-{1,3-(dioktadesil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}(p-simen) rutenyum(II) sentezi (2a).....	24
3.2.2. Dikloro-{1-(oktadesil)-3-(metoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}(p-simen)rutenyum(II) sentezi (2b).....	25
3.2.3. Dikloro-{1-(oktadesil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}(p-simen)rutenyum(II) sentezi (2c).....	25
3.2.4. Dikloro-{1-(oktadesil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}(p-simen)rutenyum(II) sentezi (2d).....	26
3.2.5. Dikloro-{1-(oktadesil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}(p-simen)rutenyum(II) sentezi (2e).....	27
3.3. Katalitik Çalışmalar.....	28
3.3.1. Transfer Hidrojenasyon (TH) reaksiyonu için genel prosedür.....	28
3.3.2. TH reaksiyonu için Gaz kromatografisi çalışma yöntemi.....	28
4. BULGULAR.....	29
4.1. Ag(I)-NHC komplekslerinin sentez ve karakterizasyonu.....	29
4.2. Ru(II)-NHC komplekslerinin sentez ve karakterizasyonu.....	35

4.3. Ru(II)-NHC kompleksleriyle (2a-e) gerçekleştirilen Transfer Hidrojenasyon (TH) tepkimesi	41
5. TARTIşMA VE SONUÇ	46
KAYNAKLAR	48
ÖZGEçMİş	57

SİMGELER DİZİNİ

Ad	Adamantil
Ar	Aril
d	Dublet
dd	Dublet-dublet
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
e.n.	Erime Noktası
Et ₂ O	Dietyl eter
EtOH	Etil alkol
Hz	Hertz
IR	Infrared Spektroskopisi
in situ	Reaksiyon ortamında oluşturma
IPA	İzopropil alkol
<i>J</i>	Jiromanyetik sabit
PPh ₃	Trifenil fosfin
L	Ligand
M	Metal
m	Multiplet
Me	Metil

MeOH	Metil alkol
Mes	2,4,6-trimetilfenil
MHz	Megahertz
mL	Mililitre
NHC	N-heterosiklik Karben
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
OMe	Metoksi
<i>o</i>	Orto
Ph	Fenil
R	Alkil
RT	Oda Sıcaklığı
s	Singlet
t	Triplet
THF	Tetrahidrofuran
X	Halojen
α	Alfa
δ	Delta
σ	Sigma
π	Pi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. NHC öncülleri, Ag(I)- ve Ru(II)-NHC komplekslerinin sentezi	1
Şekil 1.2. İlk izole edilen karben ve onun kristal yapısı.....	2
Şekil 1.3. Farklı NHC çekirdek örnekleri.....	3
Şekil 1.4. Wanzlick ve arkadaşları tarafından rapor edilen ilk NHC-metal kompleksinin sentezi	4
Şekil 1.5. a) Triplet ve singlet karbenlerin orbital kullanımları, b) Bir NHC'deki azot atomları tarafından sağlanan elektronik rezonans kararlılığı (Kerr, 2017).....	4
Şekil 1.6. NHC (Fischer tipi) komplekslerin organometalik bağlanmasının gösterimi ve NHC ligandlarındaki konjugasyon (Kerr, 2017)	5
Şekil 1.7. Alkiliden (Schrock tipi) komplekslerin organometalik bağlanmasının gösterilmesi ve kararlılık eksikliği (Kerr, 2017)	6
Şekil 1.8. Bir imidazolin-2-iliden NHC çekirdeğinin temel özellikleri (Kerr, 2017)	7
Şekil 1.9. Bir NHC ligandına karşı üçüncül bir fosfin ligandının sterik etkisi (Kerr, 2017)	8
Şekil 1.10. Alkilasyon tepkimesi yoluyla imidazolyum tuzlarının sentezi	9
Şekil 1.11. Alkilasyonu takiben halkalaşma reaksiyonu yoluyla imidazolyum tuzlarının sentezi	9
Şekil 1.12. NHC komplekslerinin yaygın sentez yöntemleri	10
Şekil 1.13. Hidrojen kaynağı olarak 2-propanolün kullanıldığı transfer hidrojenasyon tepkimesi.....	11
Şekil 1.14. Geçiş metali katalizli transfer hidrojenasyon reaksiyonları için önerilen mekanizmalar. Sol: hidrür yol (iç-küre mekanizması), sağ: Dihidrür mekanizması (dış-küre).....	13

Şekil 2.1. NHC-Rh(I) kompleksinin sentezi.....	15
Şekil 2.2. NHC-Ir(I) komplekslerinin sentezi	16
Şekil 2.3. M(II)-NHC komplekslerinin sentezi	16
Şekil 2.4. Pd(II)-NHC komplekslerinin sentezi	17
Şekil 2.5. Ru(II)-NHC komplekslerinin sentezi	18
Şekil 2.6. Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi	18
Şekil 2.7. Ru(II)-NHC komplekslerinin sentezi	19
Şekil 2.8. Ir(I)-NHC komplekslerinin sentezi	19
Şekil 3.1. Ag(I)-NHC komplekslerinin genel sentez yöntemi.....	21
Şekil 3.2. Ru(II)-NHC komplekslerinin genel sentez yöntemi	24
Şekil 3.3. Transfer hidrojenasyon reaksiyonu genel gösterimi	28
Şekil 4.1. 1a bileşiğinin (a) ¹ H-NMR, (b) ¹³ C-NMR spektrumları	30
Şekil 4.2. 2b bileşiğinin (a) ¹ H-NMR, (b) ¹³ C-NMR spektrumları	31
Şekil 4.3. 1c bileşiğinin (a) ¹ H-NMR, (b) ¹³ C-NMR spektrumları	32
Şekil 4.4. 1d bileşiğinin (a) ¹ H-NMR, (b) ¹³ C-NMR spektrumları	33
Şekil 4.5. 1e bileşiğinin (a) ¹ H-NMR, (b) ¹³ C-NMR spektrumları	34
Şekil 4.6. 2a bileşiğinin (a) ¹ H-NMR, (b) ¹³ C-NMR spektrumları	36
Şekil 4.7. 2b bileşiğinin (a) ¹ H-NMR, (b) ¹³ C-NMR spektrumları	37
Şekil 4.8. 2c bileşiğinin (a) ¹ H-NMR, (b) ¹³ C-NMR spektrumları	38
Şekil 4.9. 2d bileşiğinin (a) ¹ H-NMR, (b) ¹³ C-NMR spektrumları	39
Şekil 4.10. 2e bileşiğinin (a) ¹ H-NMR, (b) ¹³ C-NMR spektrumları	40

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Ru(II)-NHC katalizli Transfer Hidrojenasyon reaksiyonları (2a-e)...41

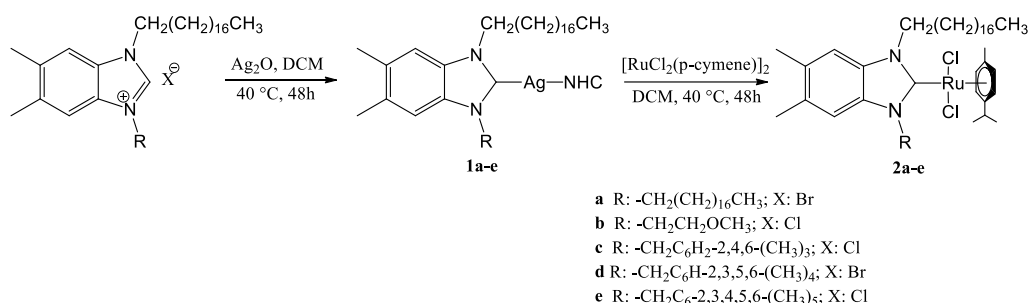


1. GİRİŞ

N-heterosiklik karbenler (NHC), havaya ve neme karşı olan kararlılıkları, düşük toksisiteleri, güçlü σ -sunucu ve zayıf π -alıcı özelliklere sahip olmaları nedeniyle geçiş-metal katalizde giderek büyüyen bir ligand sınıfı haline gelmiştir. NHC kompleksleri, biyolojik etkinlikleri ve özellikle homojen kataliz konularındaki kapsamlı çalışmalar içeren uygulamalar için ciddi potansiyel oluşturmaktadırlar.

Yüksek verimli ve seçici katalizörlerin geliştirilmesi, kimyadaki en önemli araştırma hedeflerinden biridir ve sürdürülebilirlik konusuna önemli bir katkı sağlaması beklenmektedir. Yeni katalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir ve bu amaca yönelik daha seçici ve verimli sentetik yöntemlere olan talep doğrultusunda, özellikle belirli ihtiyaçlara göre ayarlanabilen yeni ligandların geliştirilmesi homojen katalizöre olan ilginin artmasına neden olmuştur.

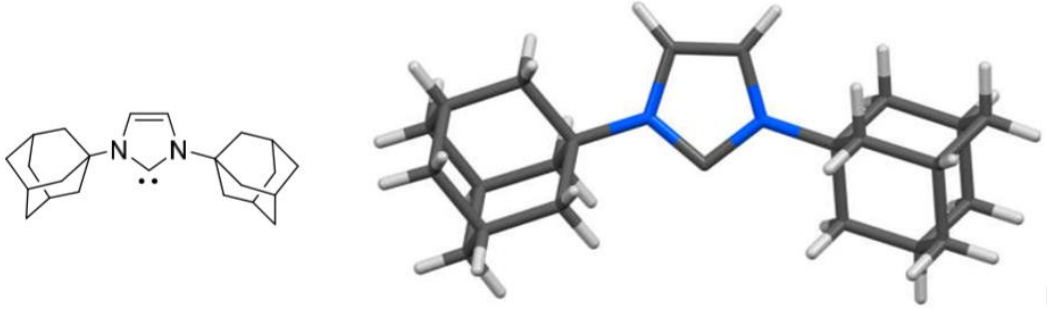
Bu tez çalışmada, 5,6-dimetilbenzimidazol çekirdeği NHC ligandı olarak esas alındı. Bu ligandın azot atomları kademeli N-alkilasyon yoluyla türevlendirilerek simetrik olmayan 1,3-dialkil-5,6-dibenzimidazolyum tuzları sentezlendi. Takiben sentezlenen bu NHC öncüllerinden yola çıkılarak önce Ag(I)-NHC kompleksleri, arkasından da transmetalasyon yoluyla bu Ag(I)-NHC kompleksleri Ru(II)-NHC komplekslerine dönüştürüldü (Şekil 1.1). Son olarak ise elde edilen Ru(II)-NHC komplekslerinin transfer hidrojenasyon tepkimesindeki katalitik aktivitesi incelendi.



Şekil 1.1. NHC öncülleri, Ag(I)- ve Ru(II)-NHC komplekslerinin sentezi

1.1. N-heterosiklik karbenler (NHCs)

Karben, altı elektrona sahip olan nötr divalent karbon merkezli bir bileşik olarak tanımlanmaktadır. Karbenler uzun süreden beri organik sentezlerde oldukça reaktif ara ürünler olarak bilinmektedirler (Bertrand, 2002); ancak geçici türler olarak statüleri, 1991 yılında Arduengo ve arkadaşları tarafından ilk serbest karbenin sentezi ve kristal yapısının aydınlatılmasıyla değişmiştir (Şekil 1.2) (Arduengo vd., 1991).

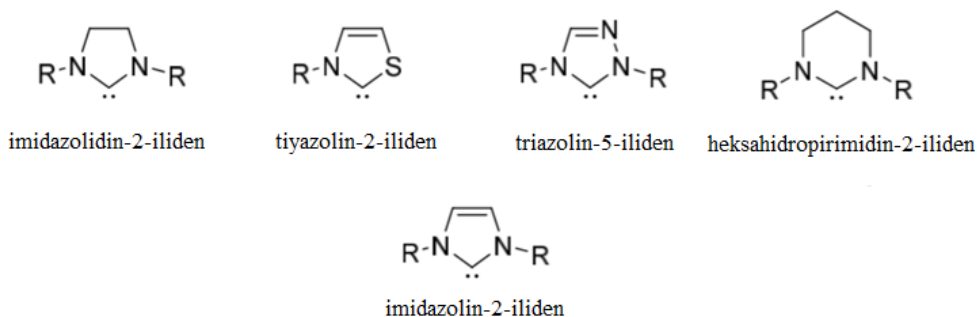


Şekil 1.2. İlk izole edilen karben ve onun kristal yapısı

N-heterosiklik karbenlerin (NHC) kararlılığını gösteren bu çalışma bir ilgi patlamasına neden oldu ve NHC'ler özellikle geçiş metalleri için ligand olarak literatürde yaygın olarak kullanılmaya başlandı.

N-heterosiklik karben terimi, karben merkezine komşu azot atomuna sahip geniş bir siklik karben sınıfı olarak ifade edilebilir. Farklı N-heterosikliklerden türetilmiş bir dizi olası NHC çekirdek motifi vardır (Şekil 1.3). İmidazol bazlı imidazolin-2-iliden NHC'ler, NHC ligandının en çok çalışılan sınıfıdır. Ancak bu tez kapsamında literatürde daha az çalışılan 5,6-dimetilbenzimidazol çekirdeği kullanılmıştır. Bununla birlikte, NHC çekirdeğinin modülasyonu, bir sistemin işlevselliğini çeşitlendirmek için değerli bir yol sağlar. Örneğin, doymuş imidazolidin-2-ilidenler, konjugasyon eksikliği nedeniyle imidazol-2-ilidenlerle karşılaştırıldığında farklı σ -sunucu ve π -alıcı kabiliyetine sahiptir. Bu durum hem serbest karben hem de komplekslerinin reaktivitesini büyük ölçüde değiştirebilir (Jacopsen vd., 2009, Trnka ve Grubbs, 2001). Dolayısıyla farklı çekirdek yapılarından yola çıkılarak sentezlenen metal komplekslerinin katalizör olarak

kullanımı ile yine farklı reaksiyonların gerçekleştirilmesi mümkün olabilir. N-heterosiklik karbenler 5 üyeli heterosikliklerle sınırlı değildir; 3-, 4-, 6-, 7- ve 8- üyeli N-heterosiklik karbenler de literatürde rapor edilmiştir (Hahn ve Jahnke, 2008, Lu vd., 2011).



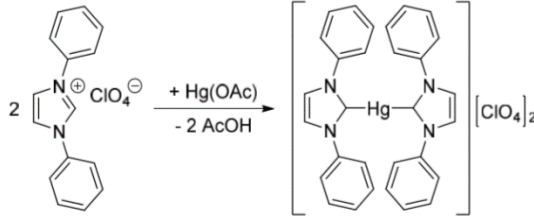
Şekil 1.3. Farklı NHC çekirdek örnekleri

NHC ligandları, supramoleküler kafesler (Radloff vd., 2009, Ezugwu vd., 2016), lüminesant problr (Pinter vd., 2016, Tenne vd., 2015, Catalano ve Malwitz, 2003) ve tıbbi bileşikler (Merces ve Albrecht, 2010) dahil olmak üzere pek çok alanda uygulama alanı bulabilmiştir. Bununla birlikte, en yaygın uygulama alanı mükemmel elektron verici özellikleri ve sterik ayarlanabilirliklerinden dolayı metal destekli katalizde hala kullanılıyor olmalarıdır (Nolan, 2006).

1.2. N-heterosiklik karben kompleksleri

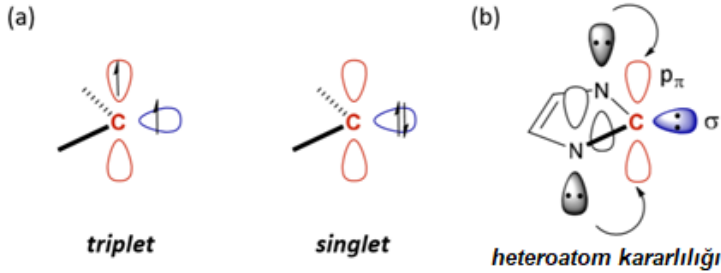
NHC'lerin tüm geçiş metallerinin yanı sıra birçok lantanit ve ana grup elementleri ile kararlı kompleksler oluşturduğu bilinmektedir (Hahn ve Jahnke, 2008). Metal koordinasyonu yoluyla karbenlerin kararlılığı uzun süredir organometalik sentezlerde kullanılmaktadır. İlk karben kompleksi 1964 yılında Fischer tarafından bir tungsten karbonil karben kompleksi, $(CO)_5WC(OMe)Me$, olarak sentezlenmiştir (Fischer ve Maasböl 1964). Heteroatom süstitüye singlet-karben

ligandlar, NHC'lerde dahil olmak üzere, bu öncü çalışmalara saygı göstermek amacıyla "Fischer karbenler" olarak bilinmektedir. Bu çalışmadan önce, aslında Wanzlick NHC'lerin kimyasını araştırmaya başlamış (Wanzlick, 1962), ancak 1968 yılına kadar kendisi ve Schönherr ilk NHC-metal kompleksini rapor etmemişti (Şekil 1.4) (Wanzlick ve Schönherr, 1968).



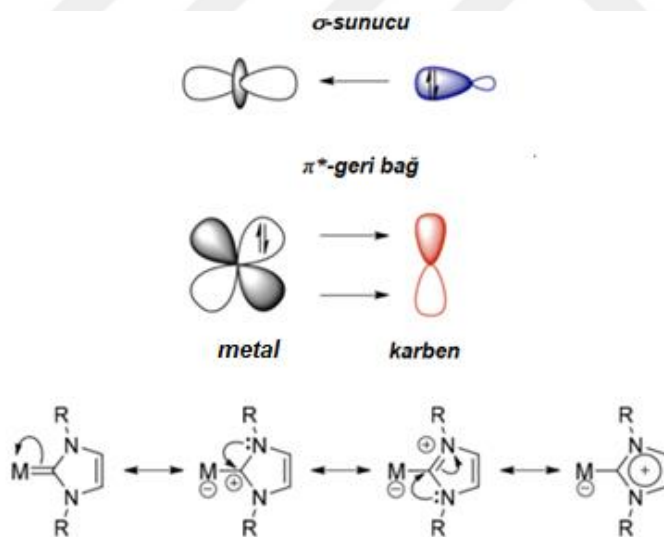
Şekil 1.4. Wanzlick ve arkadaşları tarafından rapor edilen ilk NHC-metal kompleksinin sentezi

Karbenler, iki bağ yapmayan elektronun bir σ -moleküler orbital ve p -atomik orbital ($p\pi$ olarak adlandırılır) içinde nasıl dağıldığına bağlı olarak triplet veya singlet elektronik halde bulunabilir. Bir singlet temel-hal, her iki elektronun karben karbonunu sp^2 hidridleşmesine yol açacak şekilde σ -orbitalini zıt spinli doldurmasıyla meydana gelir. Alternatif olarak, bir triplet-hal ise, her iki elektronun karben karbonunu sp hidridleşmesine yol açacak şekilde σ ve $p\pi$ orbitallerini paralel spinli ayrı ayrı doldurmasıyla oluşur (Hahn ve Jahnke 2008). Karben karbonundaki sübstitüentlerin sterik ve elektronik etkileri, karbenin reaktivitesini belirleyen temel hal katlılığını kontrol eder (Şekil 1.5a).



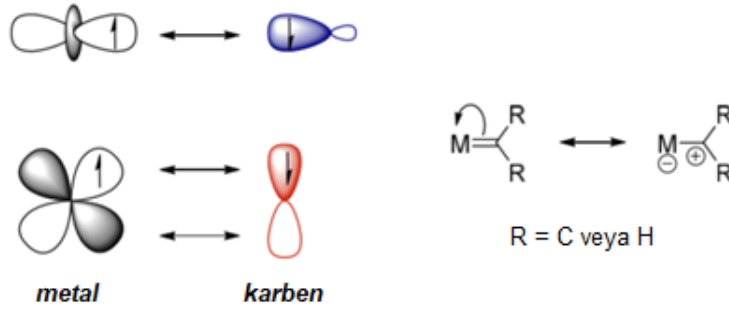
Şekil 1.5. a) Triplet ve singlet karbenlerin orbital kullanımları, b) Bir NHC'deki azot atomları tarafından sağlanan elektronik rezonans kararlılığı (Kerr, 2017)

Singlet karbenler, karben karbonuna komşu σ -çekici sübstitüyetlerle ve boş $p\pi$ orbitaline π -sunuculuğuyla büyük oranda kararlı kılınırlar. NHC'lerde, karben karbonuna komşu en az bir azot atomu ile heteroatom kararlılığı sağlanır (Şekil 1.5b). Sonuç olarak; NHC'lerde dahil olmak üzere Fischer tip karbenler, daima boş bir $p\pi$ orbitali sağlamak üzere singlet konfigürasyona sahiptir. Bu şekilde sağlanan kararlılık ile singlet spin-haldeki elektron-elektron itişini yenmek için gereken eşleştirme enerjisi karşılanmaktadır. NHC'ler dolu σ -orbital ve boş $p\pi$ orbitaline sahip olduklarından dolayı, elektron yoğunluğu yüksek olan kuvvetli σ -sunuculardır ve bu nedenle doğada amfifiliktirler (Hahn ve Jahnke, 2008). NHC'lerin organometalik bağlanması, boş $p\pi$ orbitalinin sağladığı zayıf π -alıcı yeteneğiyle birlikte kuvvetli σ -sunucu olarak ifade edilmektedir (Şekil 1.6) (Jacobsen vd., 2009).



Şekil 1.6. NHC (Fischer tipi) komplekslerin organometalik bağlanmasının gösterimi ve NHC ligandlarındaki konjugasyon (Kerr, 2017)

Alkiliden veya Schrock karben kompleksleri, karben karbona komşu heteroatoma sahip değildirler ve bu nedenle heteroatom kararlılığından yoksundurlar. Bu tarz karbenler elektronlar arası itmeyi en aza indirmek için triplet konfigürasyonunda bulunurlar ve bundan dolayı diradikal olarak kabul edilirler. Metal-alkiliden bağı, formal bir çift bağ vermek üzere iki triplet kısmın eşleşmesiyle oluşan kovalent bir bağlanmadır (Şekil 1.7).

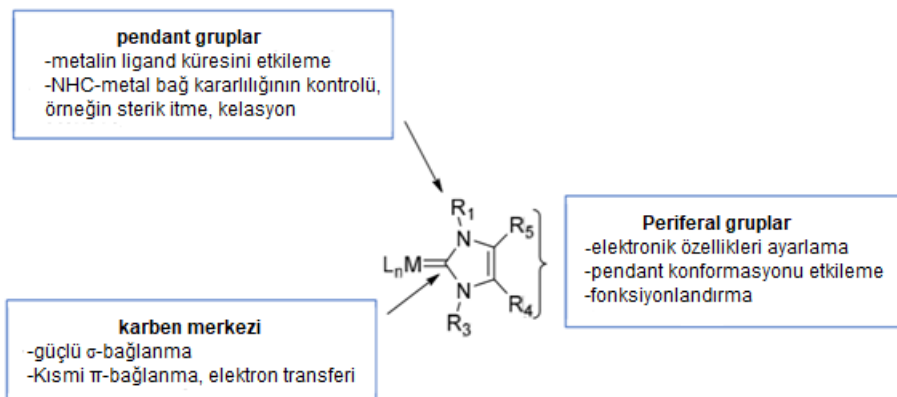


Şekil 1.7. Alkiliden (Schrock tipi) komplekslerin organometalik bağlanmasının gösterilmesi ve kararlılık eksikliği (Kerr, 2017)

Bu türler nükleofiliktir ve Fischer karben benzerlerine oranla çok daha az kararlıdır.

1.3. NHC komplekslerinin yapı ve özellikleri

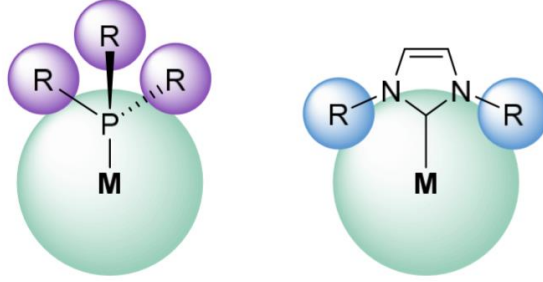
NHC ligandlarının kullanımına ilişkin ilk araştırmalar, NHC'lerin karşılaştırılabilir σ -sunucu yetenekleri nedeniyle basit üçüncül fosfinler gibi davranış sergilemelerine dayanmaktadır. Bununla birlikte, NHC'ler ve fosfinler benzer elektronik özelliklere sahip olmalarına rağmen NHC'ler, substitüentlerin bağlanması açısından çok daha uygun ve çok daha ayarlanabilir ligandlardır (DePasquale vd., 2013). Şekil 1.8'de bir imidazol-2-iliden kompleksinin modifikasyon bölgeleri gösterilmektedir. Burada pendant (asılı) grupları olarak adlandırılan N-atomlarına bağlı R_1 ve R_3 substitüentlerinin değiştirilmesi, serbest karbenin kinetik kararlılığının ve aynı zamanda NHC-metal kompleksinin sterik etkiler yoluyla kararlılığının etkilenmesine olanak sağlar. Azota bağlı hacimli substitüentler, serbest NHC'lerin karben karbonunu sterik olarak koruyarak çok önemli kinetik kararlılık sağlarlar. Şekil 1.2'de gösterildiği gibi adamantil gruplarıyla türevlendirilmiş ilk serbest karbenin izole edilmesi bir tesadüf değildir.



Şekil 1.8. Bir imidazolin-2-iliden NHC çekirdeğinin temel özellikleri (Kerr, 2017)

Tersine, artan sterik kalabalık, metal-ligand bağının daha da uzamasına yol açarak NHC-metal bağının kararlılığını azaltır (Velazquez ve Verpoort, 2012). Pendant gruplar, geleneksel ve/veya NHC sunucularıyla kararlı çok-dişli ligandları oluşturmak üzere koordinatif özellikte süstitüentler ile modifiye edilebilir (Hahn ve Jahnke, 2008). Katalizle ilgili olarak ise pendant gruplar, aktif metal merkezindeki sterik ortamı ayarlamak ve örneğin şelasyon yoluyla öncül katalizörü kararlı kılmak amacıyla kullanılır (Jokić vd., 2010). Uygun sırt bölgesi R₄ ve R₅ süstitüentlerinin seçimi, katalizörlerin farklı ortamlarda çözünürlüğünü ayarlama veya katı bir destek üzerine katalitik olarak aktif NHC'lerin sabitlenmesinde önem arz etmektedir. Ayrıca hacimli sırt bölgesi süstitüentleri, pendant grupların konformasyonunu da etkileyebilir.

Orta derecede hacimli pendant gruplarına sahip NHC ligandları, en hacimli üçüncül fosfin ligandlarına benzer sterik bir etki ortaya çıkarabilir. Bunun nedeni, NHC pendant gruplarının metalin koordinasyon küresinin içine doğru yönelmesiyken aksine fosfin süstitüentlerinin dışa doğru yönelmesidir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Bir NHC ligandına karşı üçüncül bir fosfin ligandının sterik etkisi (Kerr, 2017)

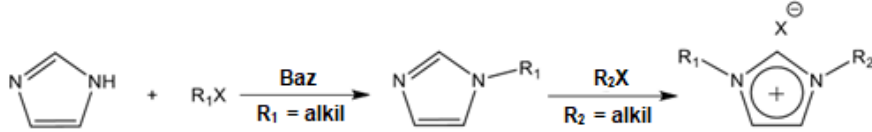
Nolan ve arkadaşları bu iddiayı deneysel olarak kanıtlamak üzere bir dizi $\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_n$ ve $\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3$ tipindeki nikel-karbonil kompleksinin kristal yapılarını karşılaştırarak ölçtüler (Dorta vd. 2005). İlginç bir örnek olarak, pendant adamantil veya üçüncül-bütül gruplarına sahip olan NHC'lerin sterik hacminin, üçüncü bir CO ligandının koordinasyonuna izin vermediği ve ancak üçgen düzlem $\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CO})_2$ kompleksinin oluşabildiği görüldü. Nolan ve Cavallo, NHC sterik hacmi “yüzde gömülü hacim ($\%V_{\text{bur}}$)” olarak ölçmek için bir model geliştirdiler (Clavier ve Nolan, 2010). Bu, ligand tarafından işgal edilen metal koordinasyon küresinin toplam hacmi olarak tanımlanır ve kristalografik veriler kullanılarak hesaplanır.

Yapısal avantajların yanı sıra, bir dizi NHC kompleksinde bağ ayrışma enerjilerinin (BDE) analiz edilmesi, NHC komplekslerinin fosfin analoglarından çok daha kararlı olduklarını ortaya koydu (Velazquez ve Verpoort, 2012; Dorta vd. 2005; Cavallo vd., 2005). NHC'den metale σ -sunuculuğunun yanı sıra, NHC'den metale π -sunuculuğu ve metalden NHC- π^* geri-bağlanma da bağ kararlılığına katkı sunmaktadır. NHC'lerin sterik ayarlanabilirlikleriyle birlikte gerçekleşen mükemmel elektron sunucu yetenekleri, onların pek çok katalitik sistemde üçüncül fosfinlerin yerini almalarını sağlamıştır (Nolan 2006).

1.4. NHC-öncüllerinin sentezi

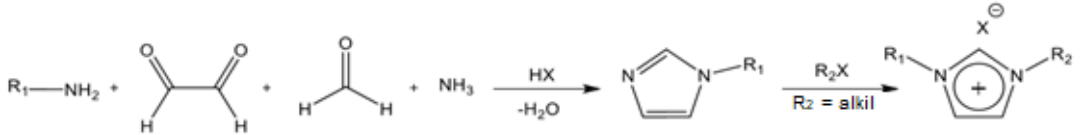
Literatürde NHC-öncüllerinin sentezine ilişkin çok sayıda yöntem bilinmektedir (Benhamou vd., 2011). Ancak içlerinden muhtemelen imidazolyum esaslı karben sentezinin özellikle çok yönlü ve faydalı olduğu kanıtlanmış ve bu tuzların sentezi on yıllardır geliştirilmiştir. İki farklı yol ile bu tuzların sentezi mümkündür (Velazquez ve Verpoort, 2012; Diez-González vd., 2009; Herrmann, 2002):

- 1) Uygun bazların ($pK_a = 21-24$) yardımı ile karşılık gelen katyonik heterosiklik azolyum tuzunun deperotonasyonu yoluyla elde edilen imidazoller, uygun elektrofiller (örneğin alkil halojenürler) kullanılarak alkillenebilir ve sonuçta da N-alkil sübstitüye imidazolyum tuzları elde edilir (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Alkilasyon tepkimesi yoluyla imidazolyum tuzlarının sentezi

- 2) İmidazolyum halkası kondenzasyon tepkimesiyle oluşturulabilir. Örneğin, glioksal güçlü bir asit varlığında primer bir amin ile tepkimeye sokulursa imidazolyum tuzları elde edilebilir (Şekil 1.11). Eğer iki ekivalent primer amin kullanılırsa simetrik imidazolyum tuzları kolayca elde edilebilir ($R_1=R_2$). Bu son yol, daha çok sterik imidazolyum tuzlarının sentezinde tercih edilen yöntemdir.



Şekil 1.11. Alkilasyonu takiben halkalaşma reaksiyonu yoluyla imidazolyum tuzlarının sentezi

Bu sentetik yolların genel özelliği R sübstitüentlerini değiştirerek NHC ligandının sterik ve elektronik özelliklerini ayarlamaya izin vermesidir. R sübstitüentlerine uygun fonksiyonel grupların eklenmesi ile şunlar yapılabilir:

- Kelat sistem oluşturarak kompleks kararlılığının artırılması,
- Hemilabilitenin artırılması,
- Metal etrafındaki sterik ve elektronik faktörleri ayarlamak,
- Polar çözücülerdeki çözünürlüğün artırılması

Ayrıca, NHC'nin yan zincirine sunucu sübstitüentlerin yerleştirilmesi ile de şunlar yapılabilir:

- NHC bağlayıcı vasıtasıyla organometalik komplekslerin veya organik imidazolyum tuzlarının immobilizasyonunda kullanılması,
- Başka bir koordinasyon alanı olarak davranma.

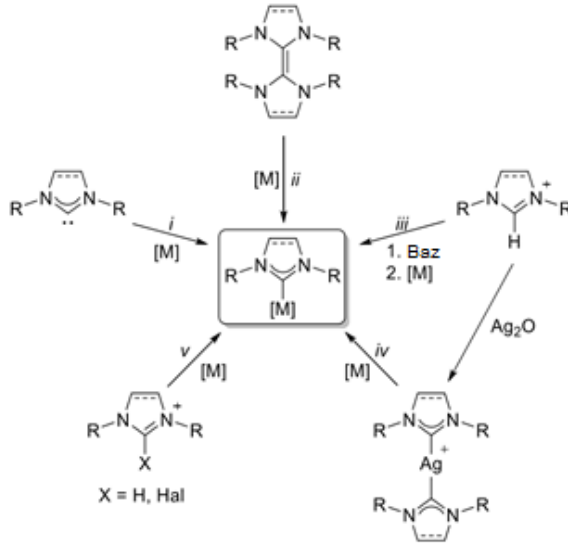
Bu tez kapsamında 5,6-dimetilbenzimidazolyum çekirdeği kullanılmıştır. Takiben yukarıda sözü edilen bir nolu yöntem kullanılarak kademeli alkilasyon yoluyla simetrik olmayan 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları elde edilmiştir.

1.5. NHC komplekslerinin sentezi

NHC kompleksleri, çeşitli imidazol çekirdekleri kullanılarak sayısız yöntemle hazırlanabilir (Şekil 1.12) (Hahn ve Jahnke 2008). Öne çıkan bazı yöntemler aşağıdaki gibidir:

- Serbest karbenin metal öncülleri ile tepkimesi
- Koordinasyon açısından doymamış elektrofilik metal öncülleri ile entetraminlerin bölünmesi
- Azolyum tuzlarının in-situ deprotonasyonu ve metal öncüllerle tepkimesi
- Gümüş-NHC kompleksleri ile transmetalasyon
- C-X bağına metal öncüllerin yükseltgen katılması

Bu yaklaşımlardan hangisinin kullanılacağı sisteme bağlıdır.



Şekil 1.12. NHC komplekslerinin yaygın sentez yöntemleri

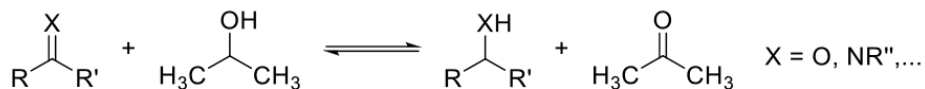
(iii) ve (v) numaralı metotlar, Ag₂O'nun hem baz hem de metal kaynağı olarak kullanıldığı azolyum tuzlarının in-situ deprotonasyonu ile elde edildiği Ag-NHC'lerin sentezine ilişkindir (Hayes vd., 2007). Özellikle geçiş metal NHC komplekslerinin sentezinde bu iki yöntem sıklıkla kullanılmaktadır ve bu nedenle tez kapsamında bu yöntemlerden yararlanılmıştır (Kühl, 2010; Benhamou vd., 2011).

1.6. Katalizde NHC-Metal Komplekslerinin Kullanımı

Metal-NHC kompleksleri kataliz kimyasında çok önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle Pd(II)- ve Ru(II)-NHC kompleksleri sırasıyla C-C bağ oluşum ve transfer hidrojenasyon tepkimelerinde önemli katalitik aktivite göstermektedirler. Tez kapsamında Ru(II)-NHC kompleksleri sentezlendiğinden burada sadece bu komplekslerin kataliz uygulamalarına değinilecektir. Bu tarz kompleksler çoğunlukla metatez ve transfer hidrojenasyon tepkimelerinde ağırlıklı olarak incelenmektedir. NHC ligandlarının bu tarz dönüşümlerdeki başarısı, onların katalizör kararlılığına olan katkısı ve bunun sonucu olarak güçlü metal-ligand bağının varlığı ve düşük katalizör bozunma oranına sahip olmaları şeklinde açıklanabilir.

1.6.1. Transfer hidrojenasyon (TH) tepkimesi

Hidrojenasyon tepkimeleri, hidrokraking, hidrosülfürizasyon (sülfür uzaklaştırma) veya yağ asitlerinin katılaştırılmasında (margarin üretimi) temel uygulamaları olan sentetik kimyada önemli bir rol oynar (Behr, 2008). Bu işlemler neredeyse sadece heterojen katalizörler ile katalizlenirken, homojen katalizörler esas olarak seçiciliği yüksek olan hassas kimyasalların sentezi için kullanılır. Bu tez kapsamında 2-propanol hidrojen kaynağı olarak kullanılarak transfer hidrojenasyon tepkimeleri gerçekleştirilmiştir (Brieger ve Nestrick, 1974) (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Hidrojen kaynağı olarak 2-propanolün kullanıldığı transfer hidrojenasyon tepkimesi

Stokiyometrik miktarda yan ürün oluşmasına rağmen, TH metodu çeşitli avantajlar sunmaktadır Wang ve Astruc 2015, Anderson ve Munslow 2008). Bunlar:

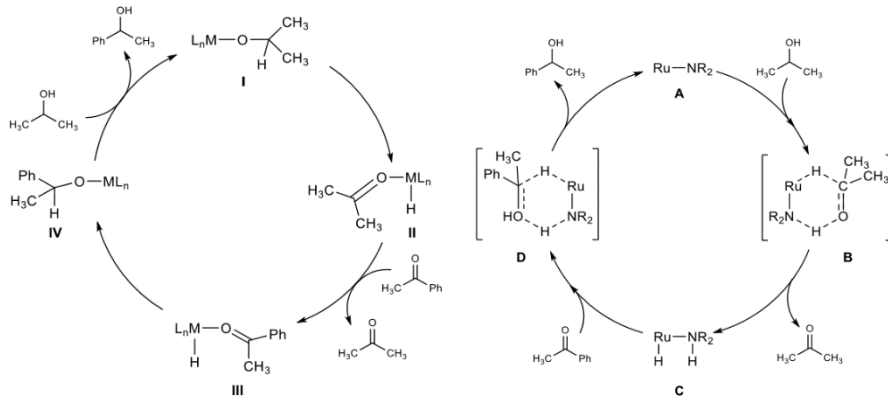
- Bu sistem için basınçlı veya yanıcı gaz gerekli değildir, dolayısıyla patlama tehlikesi ortadan kalkar.
- Dönüşümleri çok daha basit tepkime kaplarında atmosferik basınçta gerçekleştirmek mümkündür.
- 2-Propanol gibi yaygın hidrojen kaynağına kolayca ulaşılabilir. Bu hidrojen kaynağı aynı zamanda düşük toksisiteye sahip, kullanımı kolay bir kimyasaldır.
- Yan ürünün ve hidrojen kaynağının fazlası tepkime karışımından kolaylıkla ayrılabilir ve geri dönüştürülebilir.

Bu reaktiviteyi ilk gösteren raporlar, 115 yıldan daha uzun bir süre önce yayımlandı (Knoevenagel ve Bergdolt, 1903; Wieland, 1912) ancak Meerwein, Ponndorf ve Verley'in bağımsız olarak 1925'te (Meerwein, 1925; Ponndorf, 1926; Verley, 1925) alkollerin aldehitlere ve ketonlara hidrojen transferini gerçekleştirmek üzere alüminyum oksidi geliştirene kadar kimyasal tarafından dikkate alınmadı.

Bu metodun en büyük avantajı yüksek kemoseçiciliğidir: aldehitler, ketonlardan daha hızlı bir şekilde indirgenebilir ve dihidrojenle kolayca reaksiyona giren alkenler ve alkinler, MPV koşulları altında reaktivite göstermezler (de Graauw vd., 1994). Bununla birlikte, yüksek miktarda alüminyum alkoksit tüketimi (stokiyometrik miktarlara kadar), alternatif ve daha ekonomik sistemlerin geliştirilmesini teşvik ederek MPV prosedürünün ana dezavantajını oluşturmaktadır.

Takip eden 40 yıl boyunca geçiş metal katalizli işlemler literatürde ortaya çıkmış ve sonraki yıllar boyunca daha yaygın hale gelmiştir (Bailar ve Itatani, 1967; Trocha-Grimshaw ve Henbest, 1967; Haddad vd., 1964). Bu alana yapılan katkılar neticesinde çok sayıda homojen katalizör sentezlenmiştir (Wang ve Astruc, 2015). Özellikle Noyori ve grubu alkollerin ve aminlerin stereoselektif sentezini mümkün kılan asimetrik tepkime yöntemlerini geliştirmeyi başarmışlardır (Zassinovich vd., 1992; Noyori ve Hashiguchi, 1997). Yüksek aktivitelerinden dolayı bu katalizörler çok düşük yüklemelerde kullanılabilirler. Bu da ilgili geçiş metallerinin nispeten yüksek maliyetlerine rağmen kullanımlarını oldukça verimli kılar. Günümüzde en etkin sistemler Ru, Ir ve Rh'a dayanmaktadır (Wang ve Astruc, 2015) ve iki

mekanik yol belirlenmiştir (Şekil 1.14) (Anderson ve Munslow, 2008; Bäckvall, 2002).



Şekil 1.14. Geçiş metali katalizli transfer hidrojenasyon reaksiyonları için önerilen mekanizmalar. Sol: hidrür yol (iç-küre mekanizması), sağ: Dihidrür mekanizması (dış-küre)

“İç-küre” mekanizması, substrat ve hidrojen kaynağının metal merkez ile doğrudan etkileşimini içerir ve en yaygın şekilde görülür. Tepkime, 2-propanolün bir baz varlığında deprotonasyonu yoluyla oluşan alkoksi-kompleksi (I) ile başlar (Chowdhury ve Backvall, 1991; Klomp vd., 2008). Daha sonra, β -H-eliminasyonu ile bir metal-hidrür türü (II) oluşur ve arkasından katalitik türden, substrat (III, burada asetofenon) ile bir ligand değişim tepkimesi yoluyla aseton oluşumu gerçekleşir. Karbonilin indirgenmesi, ketonun metal-hidrojen bağına geçerek katılmasıyla sağlanır ve bu da metal-alkoksit (IV) ile sonuçlanır. Son olarak ise ürün 1-feniletanol, yeni bir 2-propanol molekülü ile yer değiştirerek ortaya çıkar (Klomp vd., 2008; Anderson ve Munslow, 2008).

Noyori ve arkadaşları, bir hidrür ve bir proton içeren “dış-küre” mekanizmasını alternatif bir yol olarak önerdi (Noyori ve Hashiguchi, 1997). Bu reaksiyon dizisi, hidrojen kaynağının Ru-NR₂ fragmanı (B) ile aynı düzlemde bulunmasını mümkün kılan, amino gruplu şelatlı bir ligand bağlı Ru komplekslerinde gözlenir. Bu perisiklik geçiş durumunda 2-propanol, her iki hidrojen atomunun eşzamanlı olarak salınmasıyla asetona dönüşür ve Ru hidrür türü olan C oluşur. Bu ara madde, substrat ve metal merkezin doğrudan etkileşimi olmadan, substrat ve her iki hidrojenin anında aktarıldığı başka bir perisiklik geçiş durumuna (D) olarak verir. İki aktif merkez (Ru ve NR₂) bu esnada birlikte yer aldığından,

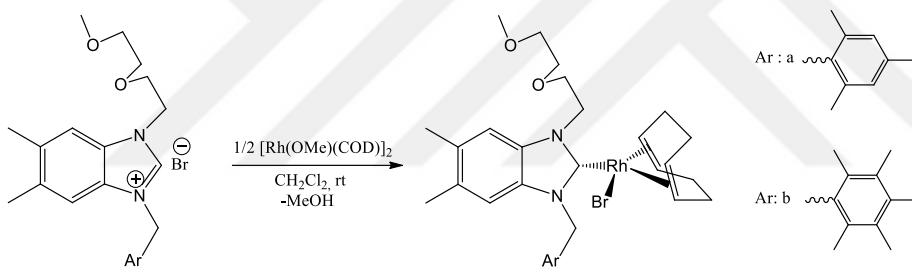
bifonksiyonel katalizin bir örneği olarak düşünölebilir (Anderson ve Munslow, 2008). Mekanistik konseptle birlikte, Noyori ve ark. yeni varyasyonların geliştirilmesine hala ilham veren bir dizi yüksek verimli TH ve hidrojenasyon katalizörü geliştirmiştir (Wang ve Astruc, 2015). Günümüzde, bu mekanizmalardan birine (veya her ikisine) uyan transfer hidrojenasyon reaksiyonları için çeşitli katalizörler rapor edilmiş ve bazı hassas kimyasalların, ilaçların ve kozmetiklerin üretiminde ticari başarı kazanılmıştır (Blaser ve Schmidt, 2004; Sheldon ve Arends, 2007; Dunn vd., 2010).

21. yüzyılın başlarında artan popölariteleri ile N-heterosiklik karbenler ayrıca geçiş metal bazlı TH katalizörleri için ligand sistemleri olarak ortaya çıkmıştır. 2001 yılında Nolan ve ark. aril- ve alkil-fonksiyonelli karben ligandı bağlı Ir kompleksi sentezlediler (Hillier vd., 2001). Daha sonraki yıllarda hemilabil ligand sistemlerini de (Newman vd., 2011; Binobaid vd., 2010; Türkmen vd., 2008) içeren Ir veya Rh merkezli çok sayıda kompleksi de elde ettiler (Poyatos vd., 2014; Díez-González vd., 2009). En aktif Ir-NHC katalizörü ile asetofenonun 1-feniletanol'e dönüşümü için 24.000 h⁻¹'e kadar ulaşan TOF'lar elde edildi. Ru bazlı katalizörler için öncü çalışma, tridentat CNC kısaç ligandları kullanılarak Peris (Poyatos vd., 2003) ve Danopoulos (Danopoulos vd., 2002) grupları tarafından yapıldı. Olağanüstü yüksek aktivitelerinden dolayı, Ru bazlı bileşikler TH uygulamaları için en popöler NHC-ligand taşıyan katalizörler haline geldi (Enthaler vd., 2006; Dragutan vd., 2007; Schwartsburd vd., 2014). 2011'de Baratta ve Kühn Ru-NHC'lerin katalitik aktivitesinin, abnormal şekilde koordine olan NHC ligandları kullanıldığında daha da geliştirilebileceğini gösterdiler (şekil 1.7) (Witt vd., 2013) ve ayrıca bir diamin bazı (iki fonksiyonlu kataliz) varlığında asetofenonun indirgenmesi için 140.000 h⁻¹'e ulaşan çevrim frekansları elde ettiler.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

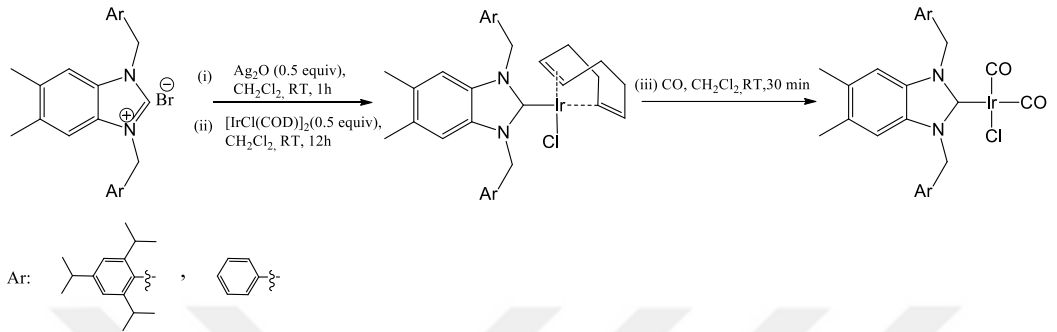
Son zamanlarda 5,6-dimetilbenzimidazol temelli N-heterosiklik karben geçiş metal kompleksleri organometalik kimyada ilgi çekici konulardan biri olmuştur.

Gülcemal ve ark.'ları tarafından 2011 yılında yayınlanan bir çalışmada, benzimidazol türevlerinin NHC-metal komplekslerini sentezleyip katalitik özelliklerini incelemişlerdir. 5,6-Dimetilbenzimidazolyum tuzundan Rh-NHC kompleksi sentezledikleri bu çalışmada yapıyı X-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatmış ve asetofenon'un transfer hidrojenasyonu için aktif bir katalizör olduğunu bulmuşlardır (Gülcemal vd., 2011) (Şekil 2.1).



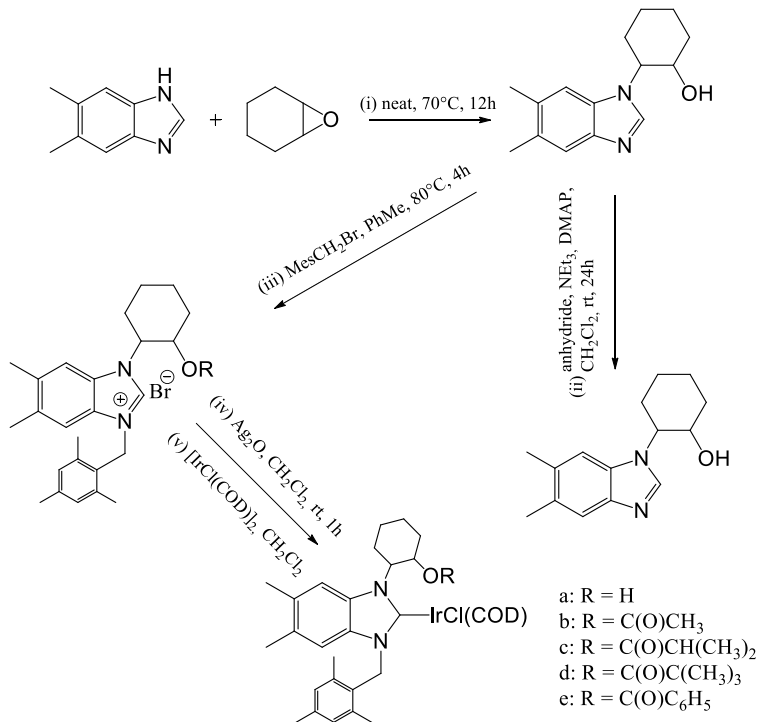
Şekil 2.1. NHC-Rh(I) kompleksinin sentezi

2013 yılında Gülcemal ve ark.'ları tarafından yayımlanan bir çalışmada, Ag(I)-NHC komplekslerinin transmetalasyonu yoluyla Ir(I)-NHC komplekslerini elde etmişlerdir. ^1H -, ^{13}C -NMR ve X-ışınları kırınımı yöntemleriyle karakterize edilen bu kompleksler, aynı zamanda transfer hidrojenasyon tepkimeleri için katalizör olarak denenmiştir. N-benzil sübstitüye Ir(I)-NHC komplekslerinin, aromatik ve alifatik ketonların indirgenme tepkimelerini yüksek verimlilikle gerçekleştirdiklerini kanıtlamışlardır (Gülcemal vd., 2013) (Şekil 2.2).



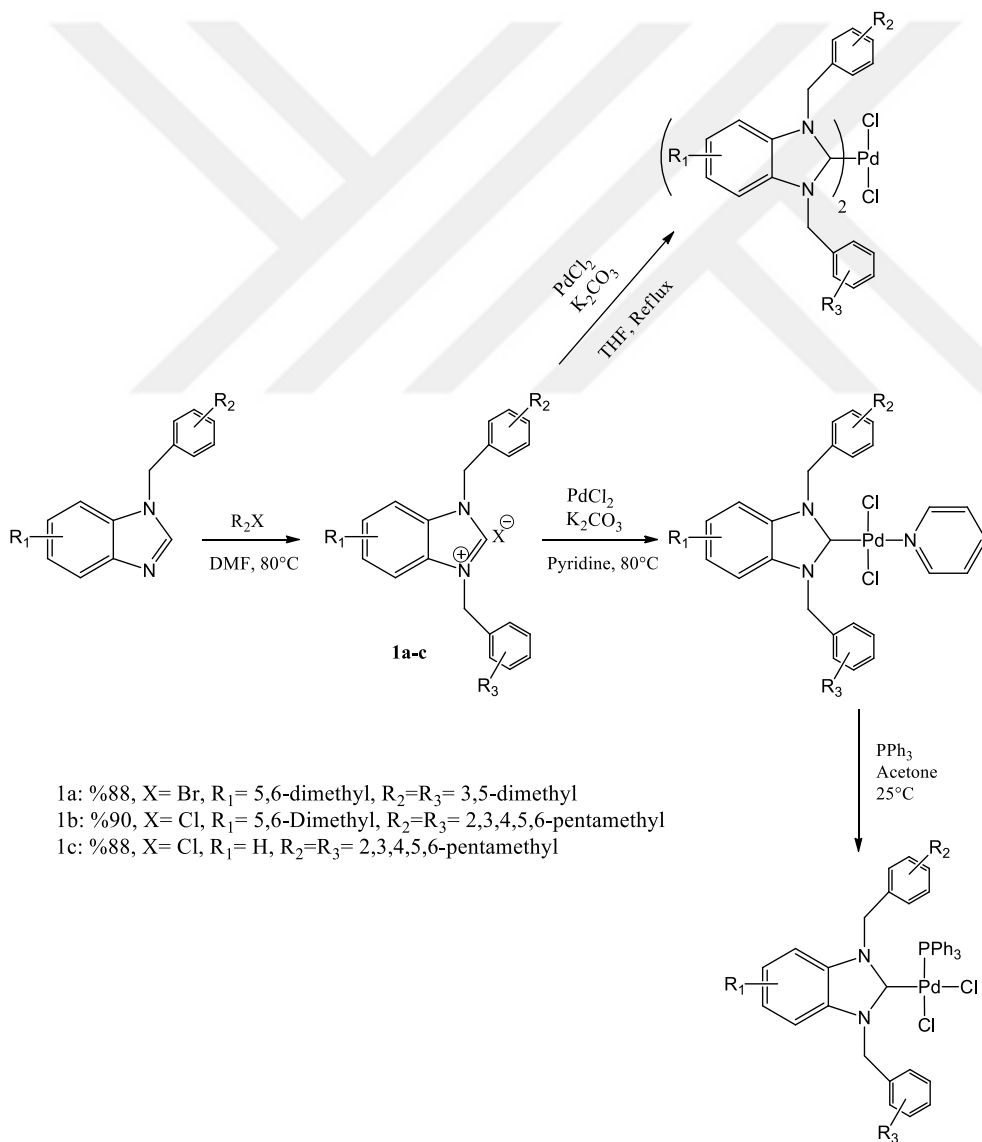
Şekil 2.2. NHC-Ir(I) komplekslerinin sentezi

Gülcemal ve ark.'ları 2014 yılında yapmış oldukları diğer bir çalışmada, hidroksi ve eter fonksiyonel gruplarıyla, Ag(I)-NHC komplekslerinden in situ şeklinde sentezledikleri Ir(I)-NHC kompleksleri, çeşitli aldehit ve ketonların transfer hidrojenasyonunda oldukça aktif birer katalizör olduklarını keşfetmişlerdir. Sentezlenen kompleksler IR, NMR, kütle spektroskopisi ve elemental analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir (Gülcemal vd., 2014) (Şekil 2.3).



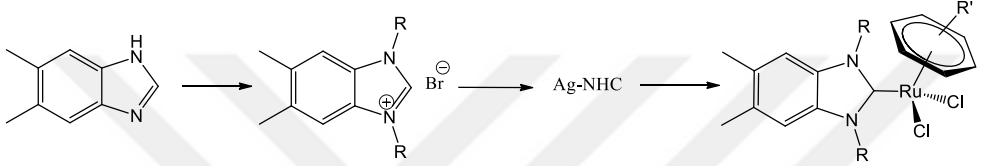
Şekil 2.3. M(II)-NHC komplekslerinin sentezi

Boubakri ve ark.'larının 2017 yılında yapmış olduğu bir çalışmada piridin ve fosfin ligandları içeren yeni Pd-NHC kompleks serileri sentezlenmiş, tümüyle karakterize edilmiş ve katalitik özellikleri test edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin katalitik aktiviteleri; arilhalojenürler ve fenilasetilen ile fenilboronik asit arasındaki Sonogashira ve Suzuki-Miyaura tepkimelerinde incelenmiştir (Boubakri vd., 2017).



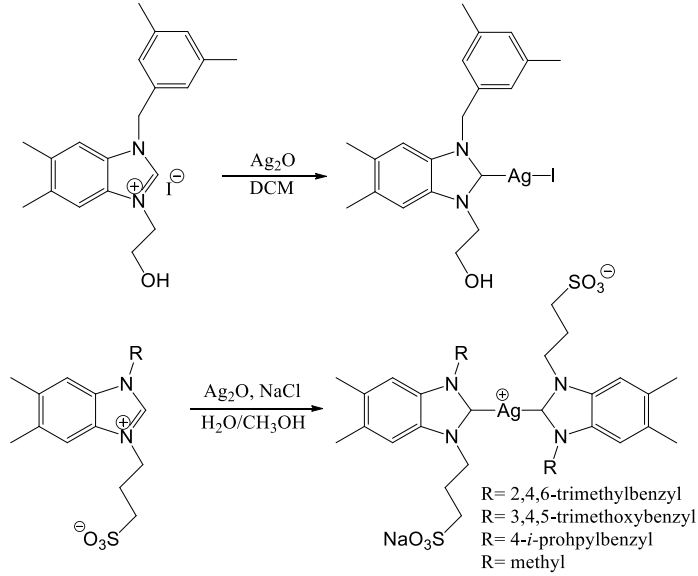
Şekil 2.4. Pd(II)-NHC komplekslerimim sentezi

Balamurugan ve ark.'larının 2019 yılında yayınlanmış bir çalışmasında, Ag-NHC komplekslerinin transmetalasyonu ile altı yeni Ru-NHC kompleksi sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve katalitik özellikleri incelenmiştir. Ru(II)-NHC kompleksleri ketonların α -alkilasyonu için katalizör olarak kullanılmış ve biyoaktif kinolin sentezi gerçekleştirilmiştir (Balamurugan vd., 2019) (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Ru(II)-NHC komplekslerinin sentezi

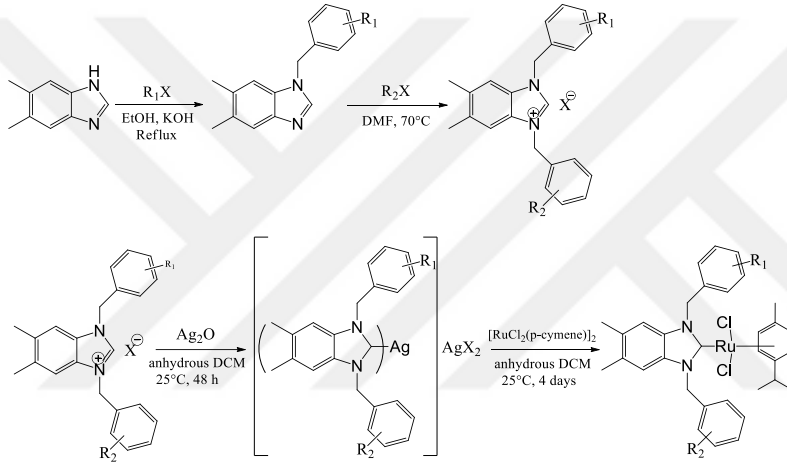
Yaşar ve ark.'larının 2018 yılında yayınlanmış bir çalışmasında, karben öncülleri olarak 5,6-dimetilbenzimidazolium tuzları kullanılarak sentezledikleri Ag(I)-NHC komplekslerinin sitotoksik özellikleri incelenmiştir (Yaşar vd., 2018) (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi

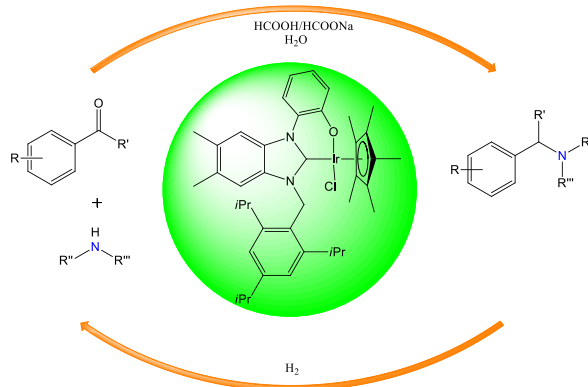
Boubakri ve ark.'larının 2019 yılında yayımlanan bir çalışmasında, Ag(I)-NHC komplekslerinin, argon altında DCM varlığında $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})_2]$ arasındaki transmetalasyon tepkimesiyle başarılı bir şekilde Ru(II)-NHC komplekslerini

sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu komplekslerin ketonların transfer hidrojenasyonunda aktif katalizörler olduğunu bulmuşlardır. Aynı zamanda sentezlenen komplekslerin antibakteriyel aktiviteleri gram-pozitif ve gram-negatif bakterilere karşı disk difüzyon yöntemi ile ölçülmüş ve bu komplekslerin potansiyel antibakteriyel özellikte olduklarını göstermişlerdir (Boubakri vd., 2019) (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Ru(II)-NHC komplekslerinin sentezi

Gülcemal ve ark.'larının 2015 yılında yapmış olduğu bir çalışmada, oda sıcaklığında DCM içerisinde in situ hazırlanmış Ag(I)-NHC kompleksinin $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ ile reaksiyonu ile yeni fenoksi şelatlı $[\text{Ir}(\text{NHC})\text{Cp}^*\text{Cl}]$ kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu komplekslerin model aminasyon tepkimesinde aktif katalizörler olduklarını bulmuşlardır (Gülcemal vd., 2015) (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Ir(I)-NHC komplekslerinin sentezi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

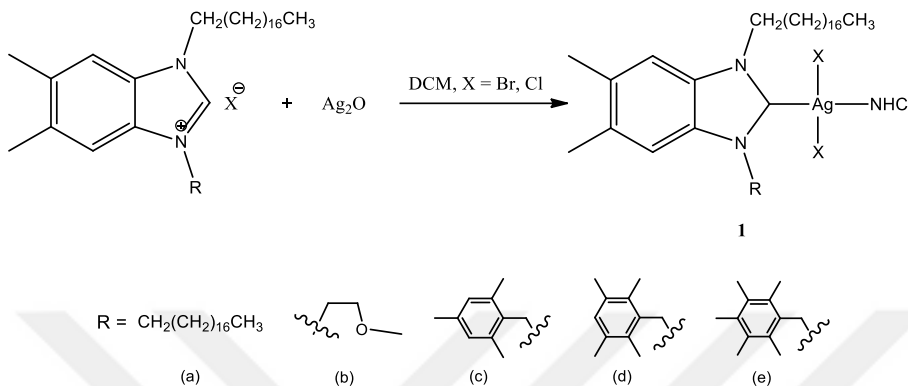
Deneyler inert atmosfer koşullarında (Argon gazı altında) ve Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle deneylerde kullanılan cam malzemeler, kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak nemi uzaklaştırılmış ve daha sonra yüksek saflıkta argon gazı ile doldurulmuştur. Deneylerde kullanılan çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemlere göre kurutulmuş ve inert atmosfer altında saklanmıştır (Armarego ve Perrin, 1986).

Kimyasallar: 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları ilgili literatüre göre sentezlenmiştir (Arıcı, 2019). Gümüş(I) oksit, dikloro(*p*-sime)rutenyum(II) dimeri, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, fenilboronik asit, asetofenon, sikloheksanon, dietiler, diklorometan, pentan Alfa Aesar, Merck, Sigma-Aldrich veya Fluka firmalarından satın alınmıştır.

Cihazlar: ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları, "Varian 400 MHz" model spektrometre ile Ege Üniversitesi EBİLTEM NMR uydu laboratuvarı'nda ölçülmüştür. Deneysel çalışmalar esnasında tartım işlemleri "GD603 Sartorius" marka analitik terazide yapılmıştır. Katalitik çalışmalar sırasında alınan sıvı örnekler için 2-200 µL ve "Brand" marka mikropipet kullanılmıştır. Erime noktası tayini için "Stuart SMP30" marka cihaz kullanılmıştır. Solvent uzaklaştırma işlemleri vakum hattının yanı sıra "Heidolph Hei-Advantage" evaporatör cihazı ile de yapılmıştır.

3.1. Ag(I)-NHC Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi (1a-e)

Aşağıdaki şekilde gösterilen Ag(I)-NHC kompleksleri ilgili literatüre göre sentezlendi (Garrison ve Youngs, 2005) (Şekil 3.1). Argon altında içerisinde 4Å moleküler elek bulunan bir Schlenk tüpüne 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzu (2 mmol), Ag₂O (1 mmol) ve kuru CH₂Cl₂ konuldu. Karışım 40 °C'de 48 saat karıştırıldı. AgX'in çökmüş olduğu gözlemlenen karışım selit ile süzüldü. Daha sonra çözücü deriştirilerek üzerine pentan eklendi ve kompleksin çökmesi için -25 °C' de bir gün bekletildi. Oluşan katı süzüldü ve pentan ile yıkandı.



Şekil 3.1. Ag(I)-NHC komplekslerinin genel sentez yöntemi

3.1.1. [Bis{1,3-(dioktadesil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}gümüş(I)][AgBr₂] sentezi (1a)

- **Verim:** 2.05 g, %60.
- **e.n.:** 101-102 °C.
- **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.87 (t, *J* = 6.6 Hz, 12H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.24-1.32 (m, 120H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.79-1.93 (m, 8H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 2.41 (s, 12H, DMB-CH₃), 4.32 (t, *J* = 7.2 Hz, 8H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 7.2 (s, 4H, DMB-CH).
- **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.1 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 20.4 (DMB-CH₃), 22.7, 26.8, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 30.3, 31.9 (CH₂(CH₂)₁₆CH₃), 49.4 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 111.7 (Ar-C), 132.2 (Ar-C), 133.3 (Ar-C), gözlenmedi (Ag-C_{karben}).

3.1.2. [Bis{1-(oktadesil)-3-(metoksietil)-5,6-dimetillbenzimidazol-2-iliden}gümüş(I)][AgCl₂] sentezi (1b)

- **Verim:** 1.56 g, %56.
- **e.n.:** 82-83 °C.
- **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.23-1.32 (m, 60H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.82-1.90 (m, 4H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 2.39 (s, 12H, DMB-CH₃), 3.29 (s, 6H, NCH₂CH₂OCH₃), 3.77 (t, *J* = 5.2 Hz, 4H, NCH₂CH₂OCH₃), 4.31 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 4.47 (t, *J* = 5.2 Hz, 4H, NCH₂CH₂OCH₃), 7.18 (s, 2H, Ar-CH), 7.29 (s, 2H, DMB-CH).

- **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.1 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 20.4 (DMB-CH₃), 22.7, 26.8, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 30.3, 31.9 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 49.1 (NCH₂CH₂OCH₃), 49.6 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 50.1 (NCH₂CH₂OCH₃), 71.8 (NCH₂CH₂OCH₃), 111.4 (Ar-C), 112.2 (Ar-C), 131.9 (Ar-C), 132.9 (Ar-C), 133.4 (Ar-C), gözlenmedi (Ag-C_{karben}).

3.1.3. [Bis{1-(oktadesil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}gümüş(I)] [AgCl₂] (1c)

- **Verim:** 1.116 g, %65.
- **e.n.:** 75-76 °C.
- **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.87 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.18-1.31 (m, 60H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.85-1.89 (m, 4H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 2.21 (s, 12H, NCH₂C₆H₂-*o*-CH₃), 2.34 (d, *J* = 3.9 Hz, 12H, DMB-CH₃), 2.39 (s, 6H, NCH₂C₆H₂-*p*-CH₃), 4.29 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 5.38 (s, 4H, NCH₂C₆H₂(CH₃)₃), 6.97 (s, 4H, NCH₂C₆H₂(CH₃)₃), 7.05 (s, 2H, DMB-CH), 7.19 (s, 2H, DMB-CH).
- **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.1 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 20.3 (NCH₂C₆H₂(CH₃)₃), 20.4 (DMB-CH₃), 20.5 (DMB-CH₃), 21.2 (NCH₂C₆H₂(CH₃)₃), 22.7, 26.8, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 30.3, 31.9 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 47.3 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 50.1 (NCH₂C₆H₂(CH₃)₃), 111.6 (Ar-C), 111.8 (Ar-C), 126.8 (Ar-C), 130.2 (Ar-C), 132.3 (Ar-C), 132.9 (Ar-C), 133.3 (Ar-C), 133.5 (Ar-C), 137.4 (Ar-C), 139.4 (Ar-C), gözlenmedi (Ag-C_{karben}).

3.1.4. [Bis{1-(oktadesil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}gümüş(I)] [AgBr₂] sentezi (1d)

- **Verim:** 0,85 g, %36.
- **e.n.:** 60-61 °C.
- **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.21-1.30 (m, 60H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.78-1.86 (m, 4H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 2.12 (s, 12H, NCH₂C₆H-*m*-CH₃), 2.29 (s, 12H, NCH₂C₆H-*o*-CH₃), 2.42 (s, *J* = 5.0 Hz, 12H, DMB-CH₃), 4.28 (t, *J* = 7.42 Hz, 4H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 5.36 (s, 4H, NCH₂C₆H(CH₃)₄), 7.13 (s, 2H, NCH₂C₆H(CH₃)₄), 7.22 (s, 4H, DMB-CH).

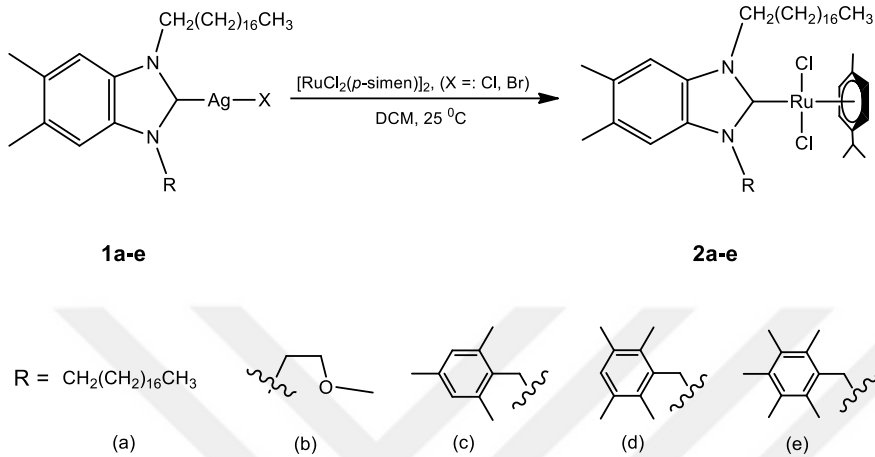
- ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.1 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 16.1 (NCH₂C₆H(CH₃)₄), 20.4 (DMB-CH₃), 20.5 (DMB-CH₃), 20.7 (NCH₂C₆H(CH₃)₄), 22.7, 26.8, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 30.3, 31.9 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 46.8 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 50.3 (NCH₂C₆H(CH₃)₄), 111.5 (Ar-C), 111.7 (Ar-C), 129.9 Ar-C), 132.1 (Ar-C), 133.1 (Ar-C), 133.2 (Ar-C), 133.3 (Ar-C), 133.4 (Ar-C), 133.6 (Ar-C), 135.3 (Ar-C), gözlenmedi (Ag-C_{karben}).

3.1.5. [Bis{1-(oktadesil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden)}gümüş(I)] [AgBr₂] sentezi (1e)

- **Verim:** 0,942g, %52.
- **e.n.:** 83-84 °C
- ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.87 (t, *J* = 6.64 Hz, 6H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.19-1.29 (m, 60H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.73-1.85 (m, 4H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 2.18 (s, 12H, NCH₂C₆-*m*-CH₃), 2.28 (s, 12H, NCH₂C₆-*o*-CH₃), 2.33 (s, 6H, NCH₂C₆-*p*-CH₃), 2.41 (d, *J* = 4.30 Hz, 12H, DMB-CH₃), 4.26 (t, *J* = 7.42 Hz, 4H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 5.37 (s, 4H, NCH₂C₆(CH₃)₅), 7.21 (s, 2H, DMB-CH), 7.27 (s, 2H, DMB-CH).
- ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.1 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 17.0 (NCH₂C₆(CH₃)₅), 17.1 (NCH₂C₆(CH₃)₅), 17.4 (NCH₂C₆(CH₃)₅), 20.4, 20.5 (DMB-CH₃), 22.7, 26.8, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 30.3, 31.9 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 47.2 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 50.3 (NCH₂C₆(CH₃)₅), 111.5 (Ar-C), 111.6 (Ar-C), 126.8 (Ar-C), 132.2 (Ar-C), 132.3 (Ar-C), 132.9 (Ar-C), 133.0 (Ar-C), 133.1 (Ar-C), 133.2 (Ar-C), 133.5 (Ar-C), 134.2 (Ar-C), 137.1 (Ar-C), gözlenmedi (Ag-C_{karben}).

3.2. Ru(II)-NHC komplekslerinin genel sentezi (2a-e)

Aşağıdaki tepkimede gösterilen Ru-NHC kompleksleri ilgili literatüre göre sentezlenmiştir (Balamurugan vd., 2019) (Şekil 3.2). Argon altındaki bir Schlenk tüpüne Ag(I)-NHC (**1a-e**) kompleksi (1 mmol), [RuCl₂(*p*-cymene)]₂ dimeri (1 mmol) ve kuru CH₂Cl₂ eklendi. Karışım 40 °C'de 48 saat karıştırıldıktan sonra süzüldü. Çözücü vakumda uçuruldu ve pentan eklenerek soğukta bir gün bekletildi. Çöken katı maddenin üzerindeki çözücü dekante edildi ve takiben Et₂O eklendi. Bir gece soğukta bekletildikten sonra oluşan turuncu renkli katı süzüldü ve Et₂O ile yıkandı.



Şekil 3.2. Ru(II)-NHC komplekslerinin genel sentez yöntemi

3.2.1. Dikloro-{1,3-(dioktadesil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}(p-simen) rutenyum(II) sentezi (2a)

- **Verim:** 0,331 g, %58.
- **e.n.:** 127-128 °C.
- ν_{CN} : 1466 cm⁻¹.
- **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.87 (t, J = 6.6 Hz, 6H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.22-1.37 (m, 64H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.28 (s, 6H, CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 1.95 (s, 3H, CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 2.39 (s, 6H, DMB-CH₃), 2.92-3.04 (m, 1H, CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 4.21 (br, 2H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 4.79 (br, 2H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 5.06 (d, J = 5.8 Hz, 2H, CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 5.46 (d, J = 5.8 Hz, 2H, CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 7.14 (s, 2H, Ar-*H*). **Hesaplanan** C₅₅H₉₆Cl₂N₂Ru: C 69.00, H 10.11, N 2.93, bulunan: C 68.60, H 9.02, N 3.12. **MS** (APCI): m/z 921.6269 (C₅₅H₉₆Cl₂N₂Ru)⁺.
- **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.1 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 18.6 (CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 20.3 (DMB-CH₃), 22.6 (CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 22.7 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 27.1, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 29.7, 30.4 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 30.6 (CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 31.9 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 50.0 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 82.6, 86.7, 99.3, 109.1 (CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 111.1 (Ar-C), 131.6 (Ar-C), 133.9 (Ar-C), 185.4 (Ru-*C*_{karben}).

3.2.2. Dikloro-{1-(oktadesil)-3-(metoksietil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden} (*p*-simen)rutenyum(II) sentezi (2b)

- **Verim:** 0,266g, %42.
- **e.n.:** 125 °C.
- ν_{CN} : 1468 cm^{-1} .
- **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.87$ (t, $J = 6.64$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 1.22-1.30 (m, 32H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 1.27 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 1.96 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 2.38 (d, $J = 3.91$ Hz, 6H, DMB- CH_3), 2.93-3.05 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 3.33 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.88 (br, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 4.24 (br, 1H, $\text{NCHH}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 4.54 (br, 1H, $\text{NCH}_2\text{CHHOCH}_3$), 4.78 (br, 1H, $\text{NCHH}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 5.00 (br, 1H, $\text{NCH}_2\text{CHHOCH}_3$), 5.11 (d, $J = 4.69$ Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 5.17 (d, $J = 4.69$ Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 5.50 (br, 2H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 7.14 (s, 1H, DMB- CH), 7.35 (s, 1H, DMB- CH).
- **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.1$ ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 18.5 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 20.3 (DMB- CH_3), 20.3 (DMB- CH_3), 22.5 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 22.7 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 27.1, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 30.4 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 30.6 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 31.9 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 49.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 50.2 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 58.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 72.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 82.6 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 82.6, 83.0, 86.6, 86.8, 99.5, 109.3 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 110.9 (Ar-C), 111.9 (Ar-C), 131.8 (Ar-C), 133.8 (Ar-C), 134.2 (Ar-C), 186.8 (Ru- C_{karben}).
Hesaplanan $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{ORu}$: C 62.97, H 8.72, N 3.67, bulunan: C 62.77, H 8.38, N 3.64. **MS** (APCI): m/z 727.3870 ($\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{ClN}_2\text{ORu}$)⁺.

3.2.3. Dikloro-{1-(oktadesil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden} (*p*-simen)rutenyum(II) sentezi (2c)

- **Verim:** 0.324g, %52.
- **e.n.:** 77-82 °C.
- ν_{CN} : 1465 cm^{-1} .
- **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.88$ (t, $J = 6.2$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 1.24-1.32 (m, 32H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 1.29 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 1.31 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 2.03 (s,

3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4, s, 6H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2$ -*o*-(CH_3)₂, 2.05 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2$ -*p*- CH_3), 2.28 (s, 3H, DMB- CH_3), 2.30 (s, 3H, DMB- CH_3), 2.94-3.06 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 4.30 (br, 1H, $\text{NCHH}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 4.86 (br, 1H, $\text{NCHHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 5.20 (br, 2H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 5.52 (br, 2H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 6.07 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 6.82 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 7.10 (s, 2H, Ar-*H*).

- $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.1 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 18.6 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 20.2 (DMB- CH_3), 20.3 (DMB- CH_3), 20.5 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 20.9 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 22.7 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 27.0, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 29.7 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 30.7 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 31.9 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 50.0 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 50.2 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 83.3, 83.7, 86.2, 86.5, 98.6, 108.4 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 110.7 (Ar-*C*), 111.8 (Ar-*C*), 129.2 (Ar-*C*), 131.3 (Ar-*C*), 131.4 (Ar-*C*), 133.8 (Ar-*C*), 134.4 (Ar-*C*), 137.3 (Ar-*C*), 185.5 (Ru-*C*_{karben}). **Hesaplama** $\text{C}_{47}\text{H}_{72}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ru}$: C 67.44, H 8.67, N 3.35, bulunan: C 67.52, H 8.69, N 3.53. **MS** (APCI): *m/z* 801.4391 ($\text{C}_{47}\text{H}_{72}\text{ClN}_2\text{Ru}$)⁺.

3.2.4. Dikloro-{1-(oktadesil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}(*p*-simen)rutenyum(II) sentezi (2d)

- **Verim:** 0,183g, %31.
- **e.n.:** 125-129 °C.
- ν_{CN} : 1464 cm^{-1} .
- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.88 (t, J = 6.83 Hz, 3H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 1.20-1.37 (m, 32H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 1.30 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 1.31 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 1.97 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 2.08 (s, 6H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}$ -*m*-(CH_3)₂), 2.23 (s, 6H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}$ -*o*-(CH_3)₂), 2.28 (s, 6H, DMB- CH_3), 2.96-3.06 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 4.29 (br, 1H, $\text{NCHH}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 4.86 (br, 1H, $\text{NCHHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 5.25 (br, 2H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 5.55 (br, 2H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 5.78 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$), 7.03 (s, 1H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$), 7.08 (s, 2H, Ar-*H*).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.1 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 16.1 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$), 18.7 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 20.2 (DMB- CH_3), 20.3 (DMB- CH_3), 20.5 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$), 22.7 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 27.0, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 30.6 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 30.8 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4), 31.9 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 50.1

(NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 51.3 (NCH₂C₆H(CH₃)₄), 83.2, 84.2, 85.7, 86.4, 98.8, 108.3 (CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 110.5 (Ar-C), 112.2 (Ar-C), 131.0 (Ar-C), 131.1 (Ar-C), 131.8 (Ar-C), 132.0 (Ar-C), 133.8 (Ar-C), 134.4 (Ar-C), 185.4 (Ru-C_{karben}). **Hesaplanan** C₄₈H₇₄Cl₂N₂Ru: C 67.74, H 8.76, N 3.29, bulunan: C 67.05, H 8.47, N 3.39. **MS** (APCI): m/z 681.3454 (C₄₁H₆₀N₂Ru).

3.2.5. Dikloro-{1-(oktadesil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}(p-simen)rutenyum(II) sentezi (2e)

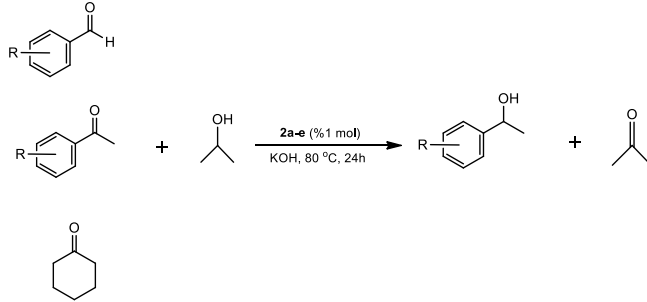
- **Verim:** 0,343g, %56.
- **e.n.:** 135-145 °C.
- ν_{CN} : 1466 cm⁻¹.
- **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.87 (t, *J* = 6.83 Hz, 3H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.19-1.37 (m, 32H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.30 (s, 3H, CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 1.31 (s, 3H, CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 1.93 (s, 3H, CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 2.10 (s, 3H, NCH₂C₆-*p*-CH₃), 2.17 (s, 6H, NCH₂C₆-*m*-(CH₃)₂), 2.22 (s, 6H, NCH₂C₆-*o*-(CH₃)₂), 2.26 (s, 3H, DMB-(CH₃)₂), 2.31 (s, 3H, DMB-(CH₃)₂), 2.97-3.04 (m, 1H, CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 4.30 (br, 1H, NCHH(CH₂)₁₆CH₃), 4.84 (br, 1H, NCHHC₆H₂(CH₃)₃), 5.27 (br, 2H, CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 5.56 (br, 2H, CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 5.74 (s, 2H, NCH₂C₆(CH₃)₅), 7.06 (s, 2H, Ar-*H*).
- **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.1 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 16.8 (NCH₂C₆(CH₃)₅), 17.1 (NCH₂C₆(CH₃)₅), 17.2 (NCH₂C₆(CH₃)₅), 18.7 (CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 20.2 (DMB-CH₃), 20.3 (DMB-CH₃), 22.7 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃, CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 27.0, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 30.6 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 30.8 (CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 31.9 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 50.2 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 51.9 (NCH₂C₆(CH₃)₅), 83.9, 84.5, 85.5, 86.3, 98.8, 108.1 (CH₃C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4), 110.5 (Ar-C), 112.4 (Ar-C), 129.4 (Ar-C), 130.9 (Ar-C), 131.0 (Ar-C), 133.8 (Ar-C), 134.4 (Ar-C), 135.3 (Ar-C), 185.4 (Ru-C_{karben}). **Hesaplanan** C₄₉H₇₆Cl₂N₂Ru: C 68.03, H 8.85, N 3.24, bulunan: C 67.55, H 8.69, N 3.30. **MS** (APCI): m/z 695.3614 (C₄₂H₆₂N₂Ru).

3.3. Katalitik Çalışmalar

Sentezlenen NHC-Ru bileşiklerinin katalitik aktivitesi Transfer Hidrojenasyon reaksiyonu ile test edilmiştir.

3.3.1. Transfer Hidrojenasyon (TH) reaksiyonu için genel prosedür

Aldehit veya ketonların moleküler hidrojen olmadan formik asit, trietilamin veya 2-propanol gibi hidrojen kaynağı moleküller ile indirgenmesi transfer hidrojenasyonu olarak bilinir (Fujii vd., 1996) (Şekil 3.3). Argon altında 25 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisinde öncelikle 0.2 mmol KOH, 3 mL 2-propanol (IPA) içerisinde çözüldü ve sıcaklık 80 °C'ye ayarlandı. Takibe bu karışıma 30 dk sonra 2 mL IPA'da çözülmüş asetofenon/benzaldehit/sikloheksanon veya türevleri (4 mmol) eklendi. Daha sonra belirli zaman aralıklarında (30 dk, 1 h, 2 h, 4 h, 24 h) karışımdan örnekler alındı (50 µL) ve alınan bu örnekler üzerine 2.0 mL DCM eklendi. Arkasından santrifüj edildi ve vialle konuldu. Son olarak ise gaz kromatografisi cihazında ölçüm yapıldı ve dönüşüm oranları hesaplandı.



Şekil 3.3. Transfer hidrojenasyon reaksiyonu genel gösterimi

3.3.2. TH reaksiyonu için Gaz kromatografisi çalışma yöntemi

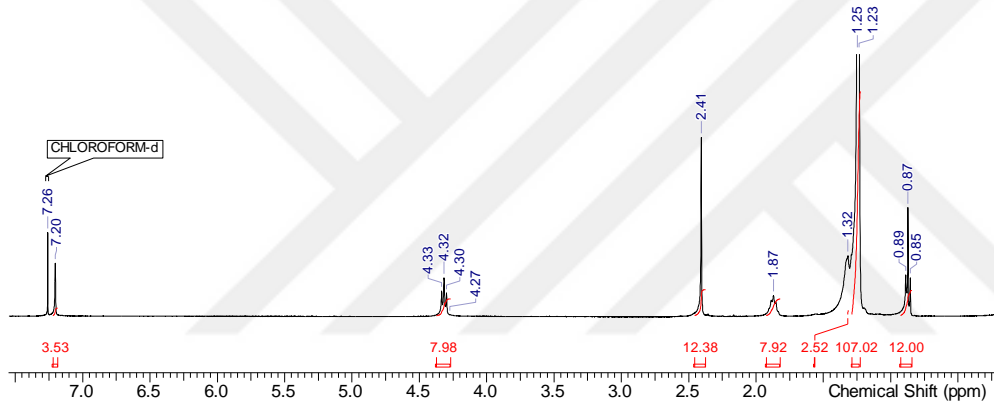
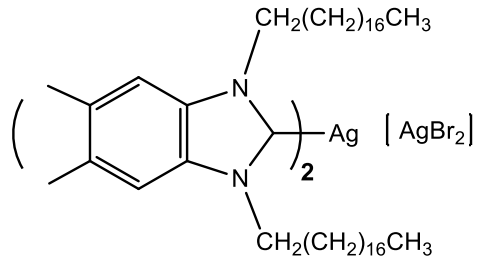
Katalitik çalışmalarda, FID dedektörlü, HP-5 kapiler kolonlu (30mx032.mmx025 µm), taşıyıcı gaz olarak Helyumun kullanıldığı “Agilent/HP-6890N” marka gaz kromatografisi cihazı kullanılmıştır. TH reaksiyonu için dedektör sıcaklığı ve başlangıç kolon sıcaklığı 60 °C'ye ayarlanmıştır. Takiben sıcaklık dakikada 10 °C artacak şekilde 280 °C'ye yükseltilerek bu sıcaklıkta sabitlenmiştir. Analizlerde otomatik enjeksiyon ile 1/50 split oranı kullanılmıştır. Kullanılan sıcaklık programının toplam süresi transfer hidrojenasyonu reaksiyonu için ortalama 15 dk'dır.

4. BULGULAR

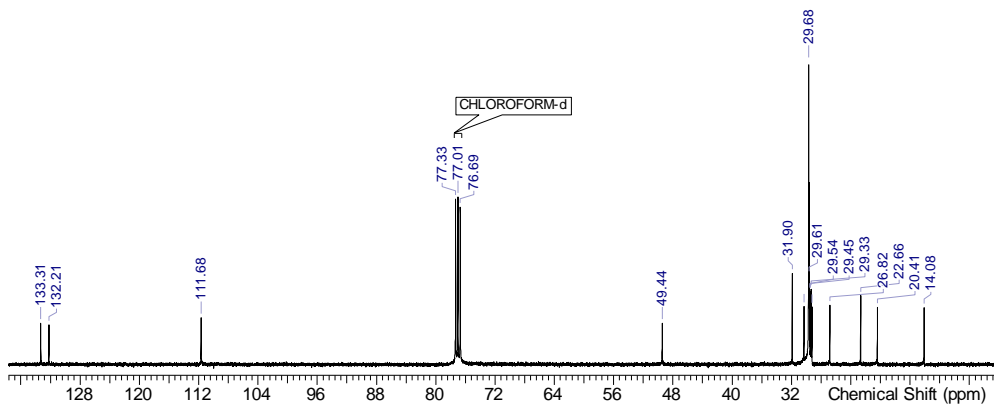
Bu tez kapsamında, öncelikle Ag(I)-NHC kompleksleri (**1a-e**) sentezlenmiş ve NHC-Ag(I) transfer yöntemiyle Ru(II)-NHC kompleksleri (**2a-e**) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen Ru(II)-NHC komplekslerinin katalitik testleri Transfer Hidrojenasyon tepkimesi üzerinde incelenmiştir.

4.1. Ag(I)-NHC komplekslerinin sentez ve karakterizasyonu

Öncelikle uzun zincir alkil grubu içeren 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları Ag₂O ile etkileştirilerek gümüş ara transfer kompleksleri (**1a-e**) elde edilmiştir. İzole edilen bu Ag(I)-NHC kompleksleri Ru(II)-NHC komplekslerinin sentezi için öncül olarak kullanılmıştır. Sentezlenen Ag(I)-NHC komplekslerinin yapıları ¹H-ve ¹³C-NMR spektroskopisi yöntemiyle aydınlatılmıştır. Metal-NHC komplekslerinde ¹³C-NMR tekniği bu tarz komplekslerin yapı tayininde belirleyicidir. Ancak elde edilen Ag(I)-NHC komplekslerinde (**1a-e**) Ag-C_{karben} sinyalleri gözlenememiştir. Literatürde de benzer durumlara rastlanmaktadır (Kızrak vd. 2019, Kaloğlu vd. 2017). Bu sentez yönteminde kullanılan Ag₂O aynı zamanda baz görevi de görerek NCHN konumundaki protonun koparılmasında rol oynamıştır. ¹H-NMR'da bu protona ait sinyalin kaybolduğu görülmekte, dolayısıyla Ag(I)-NHC komplekslerinin (**1a-e**) oluştuğu anlaşılmaktadır.

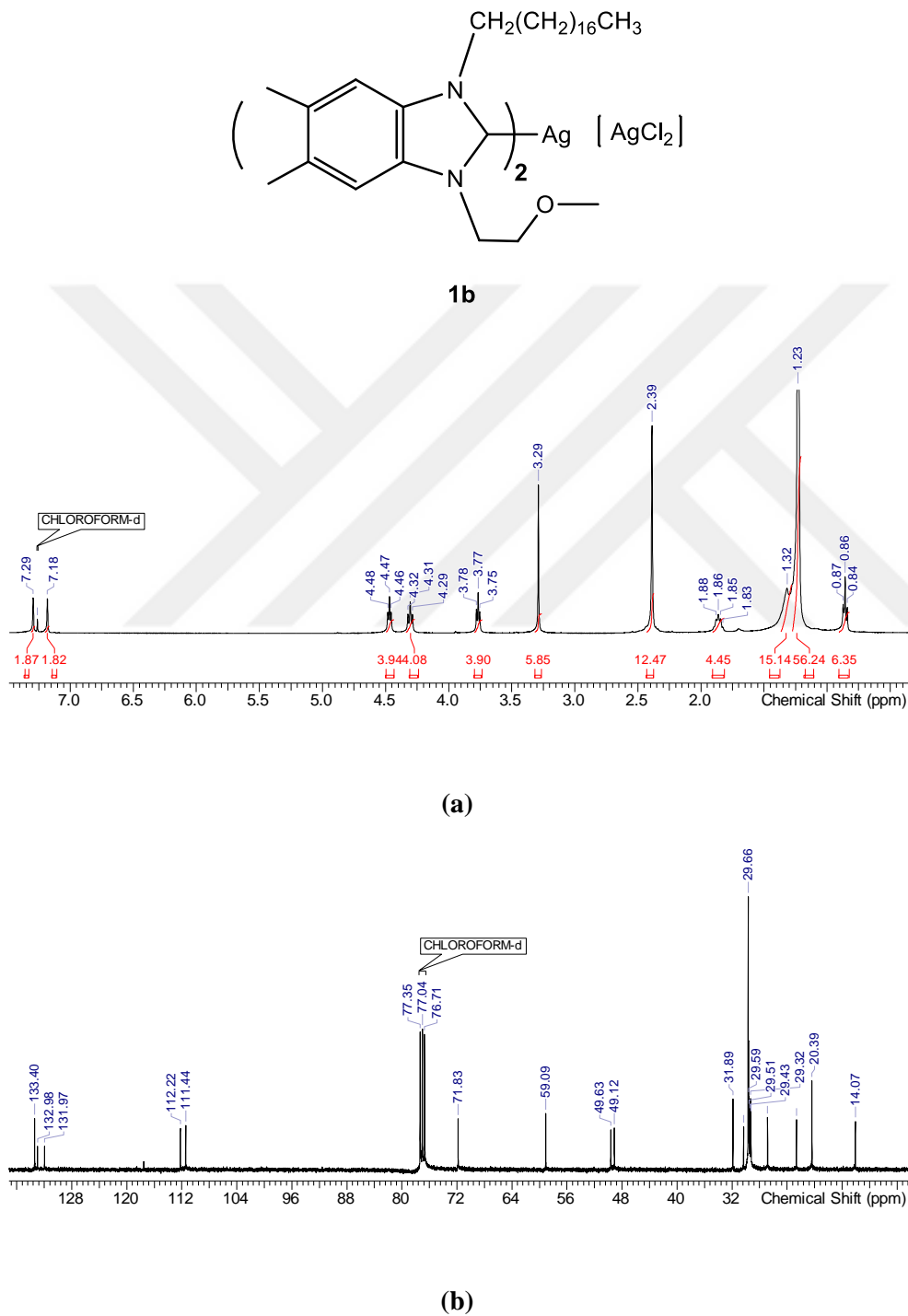


(a)

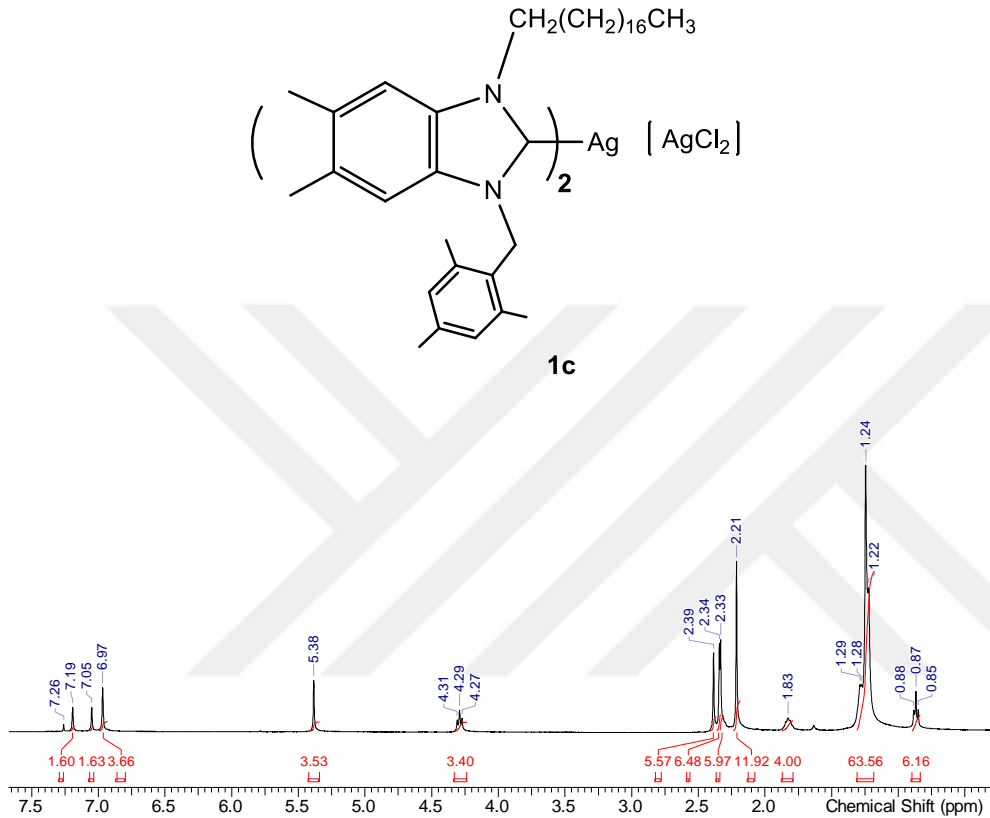


(b)

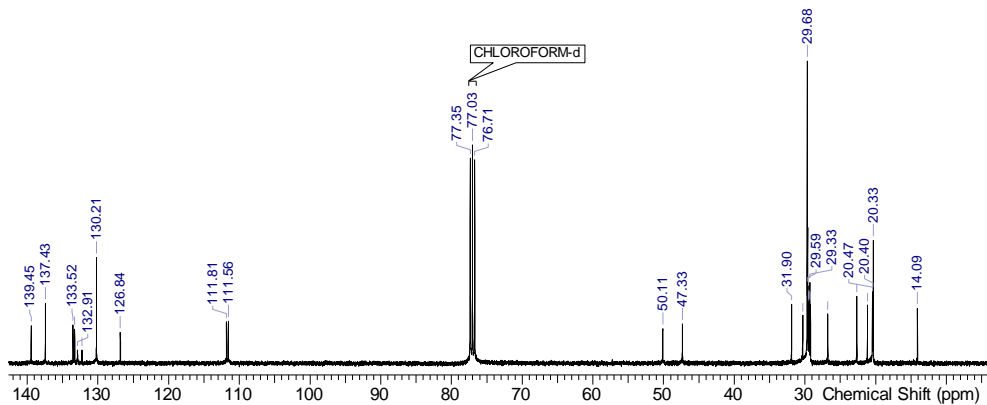
Şekil 4.1. **1a** bileşiğinin (a) $^1\text{H-NMR}$, (b) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları



Şekil 4.2. **2b** bileşiğinin (a) ^1H -NMR, (b) ^{13}C -NMR spektrumları

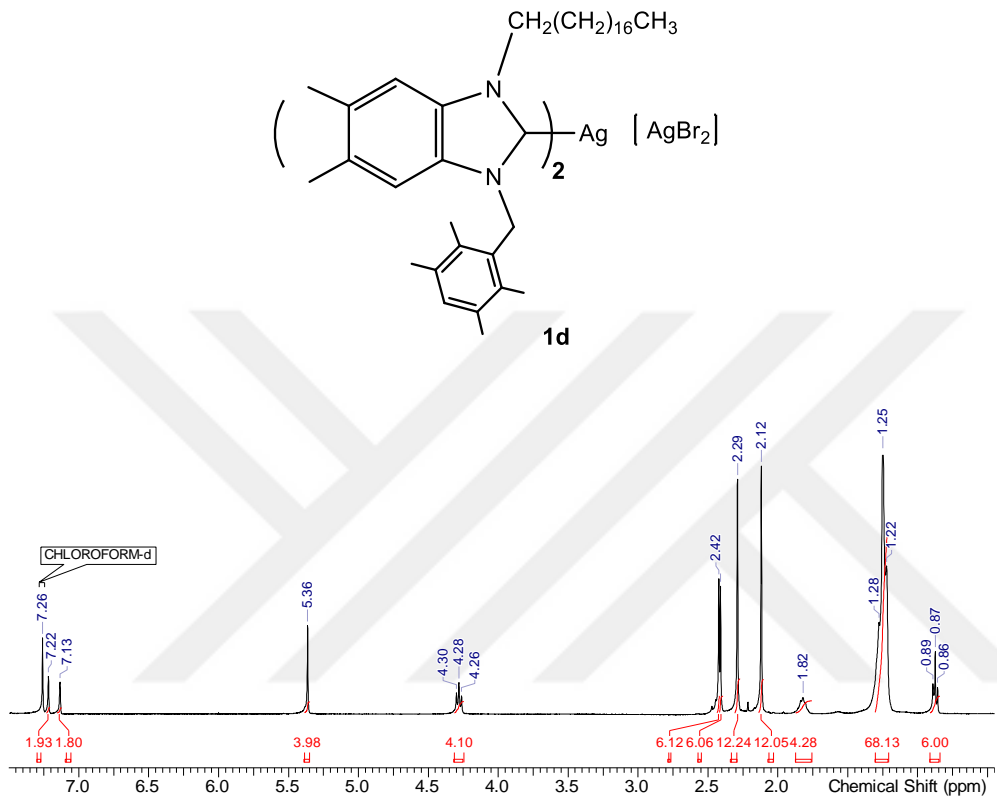


(a)

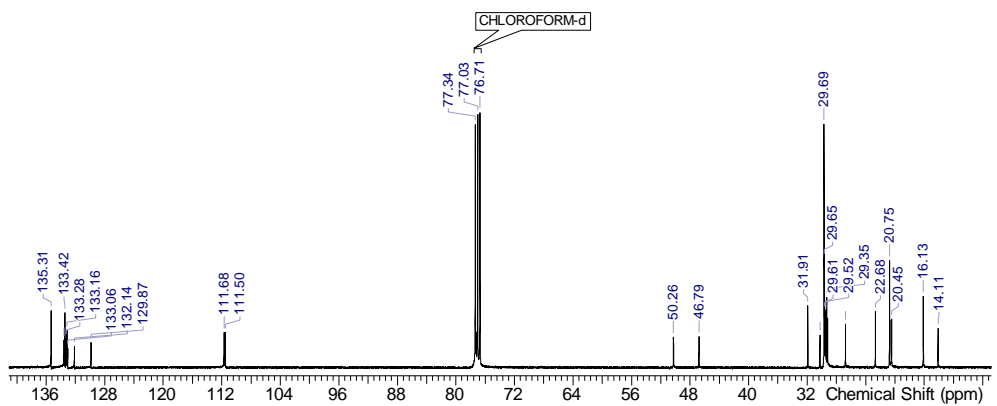


(b)

Şekil 4.3. **1c** bileşiğinin (a) ^1H -NMR, (b) ^{13}C -NMR spektrumları

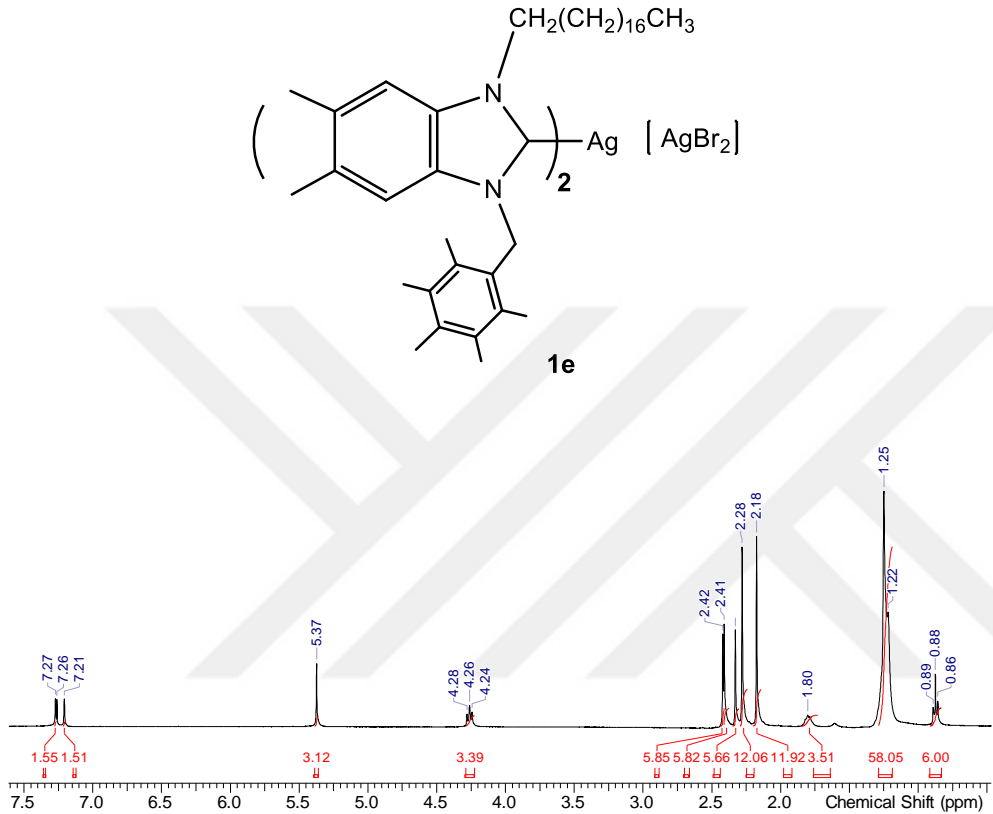


(a)

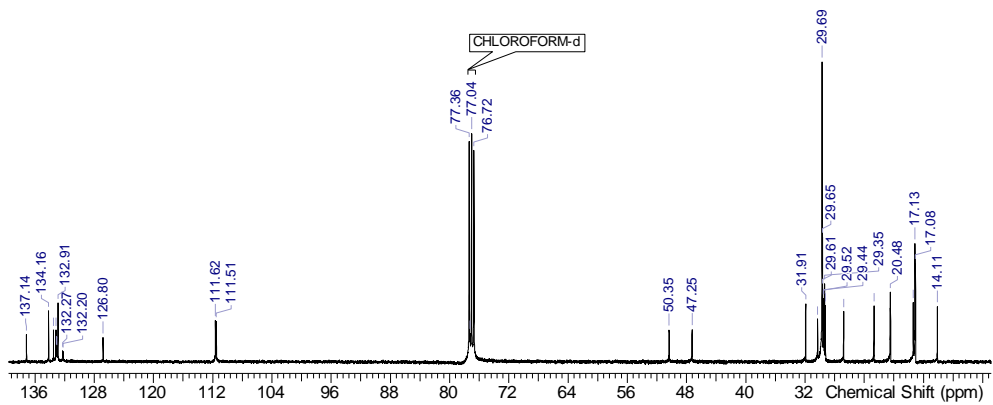


(b)

Şekil 4.4. **1d** bileşiğinin (a) $^1\text{H-NMR}$, (b) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları



(a)

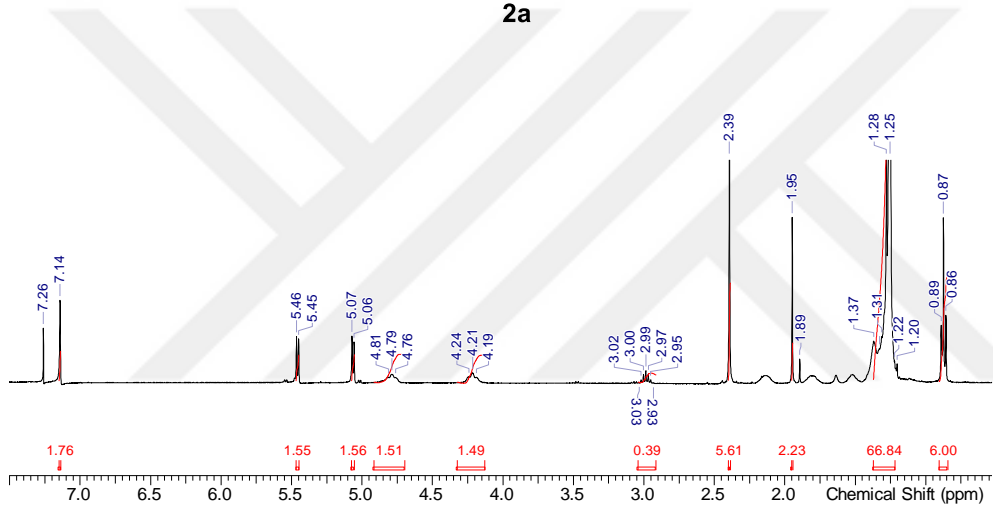
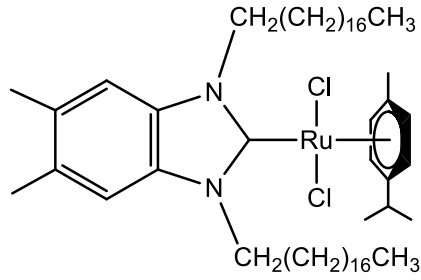


(b)

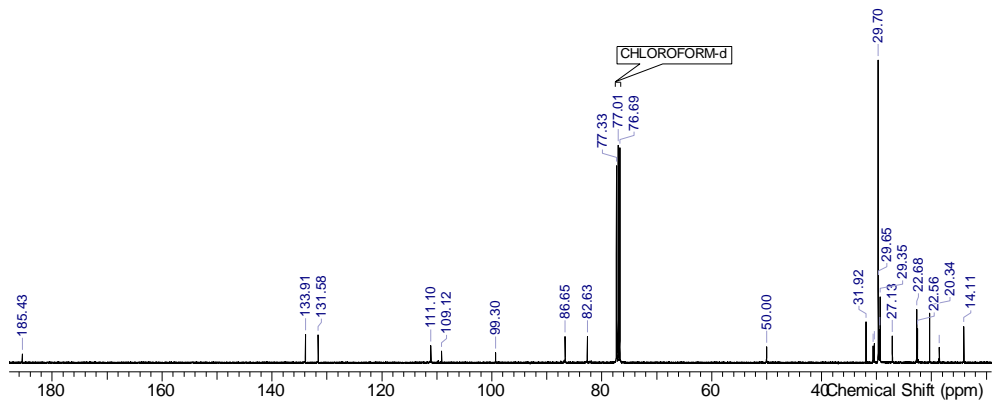
Şekil 4.5. **1e** bileşiğinin (a) ^1H -NMR, (b) ^{13}C -NMR spektrumları

4.2. Ru(II)-NHC komplekslerinin sentez ve karakterizasyonu

Ru(II)-NHC kompleksleri (**2a-e**), izole edilen Ag(I)-NHC komplekslerinin transmetalasyonu yoluyla elde edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin karakterizasyonu FT-IR, elementel analiz, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ elementel analiz ve MS teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen (**2a-e**) komplekslerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında sinyallerin sırasıyla 185.4, 186.8, 185.5, 185.4 ve 185.32 ppm'de (NCN) singlet olması Ru- C_{karben} bağının oluştuğunu gösteren bir kanıttır. Elementel analiz sonuçlarının da hesaplanan teorik değere çok yakın çıktığı görülmüştür. FT-IR verilerinin (**2a-e**) kompleksleri için sırasıyla 1476, 1446, 1447, 1446, 1447 ve 1446 cm^{-1} 'de gerilme titreşim frekanslarına sahip olması (CN) varlığını açıkça göstermiştir.

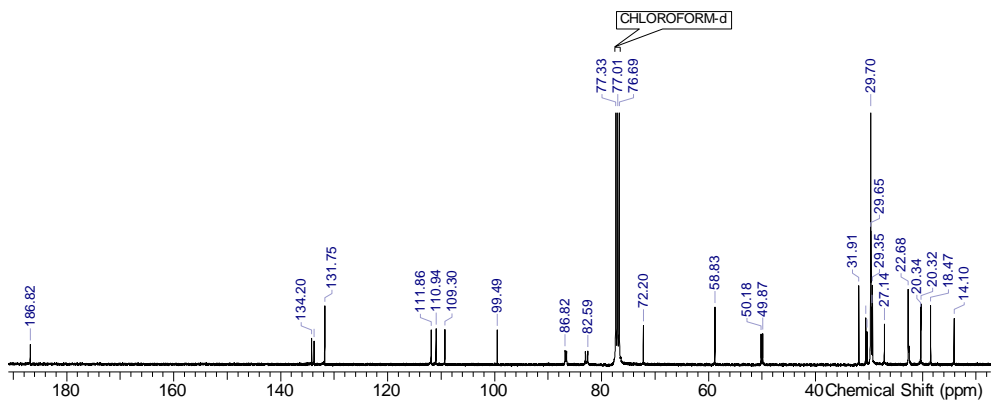
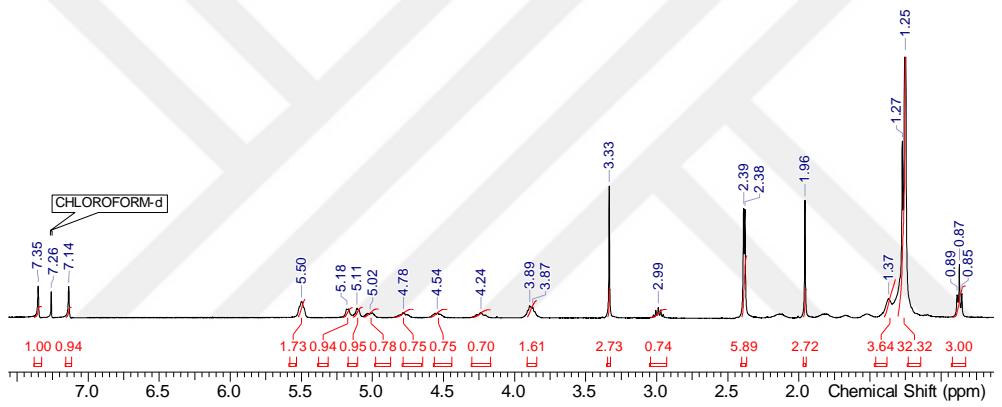
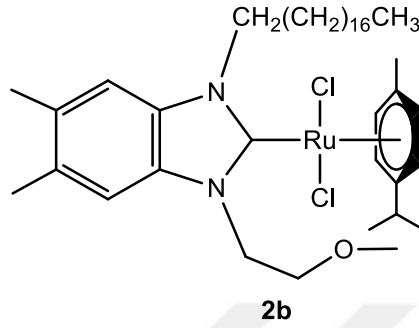


(a)

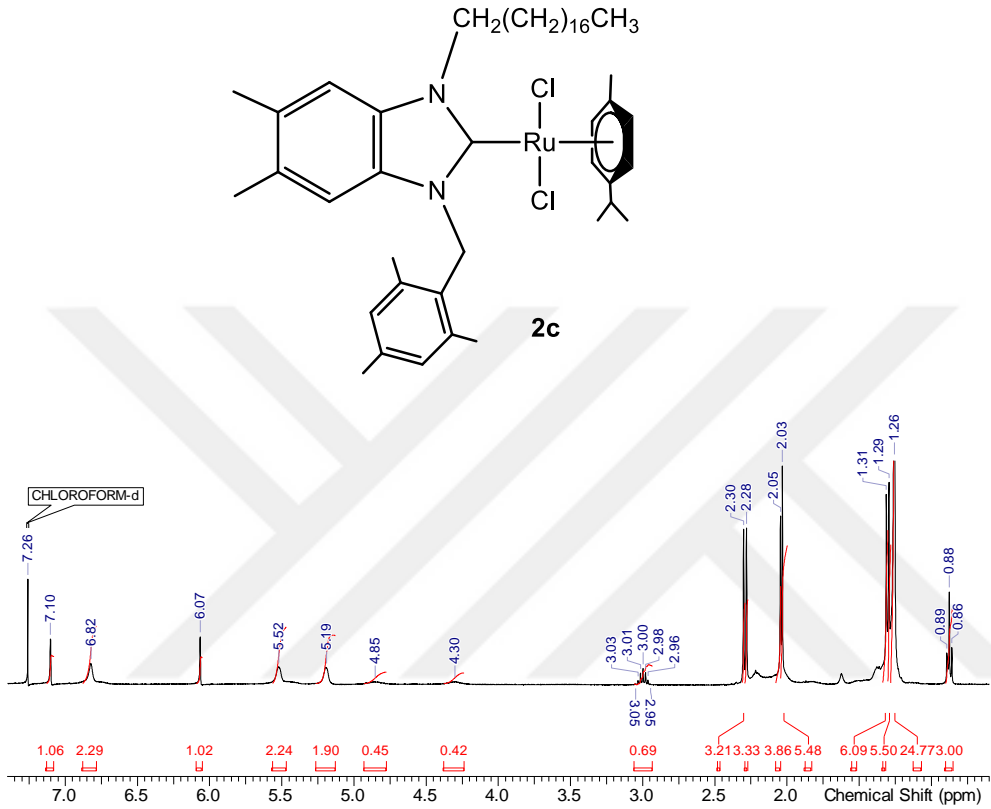


(b)

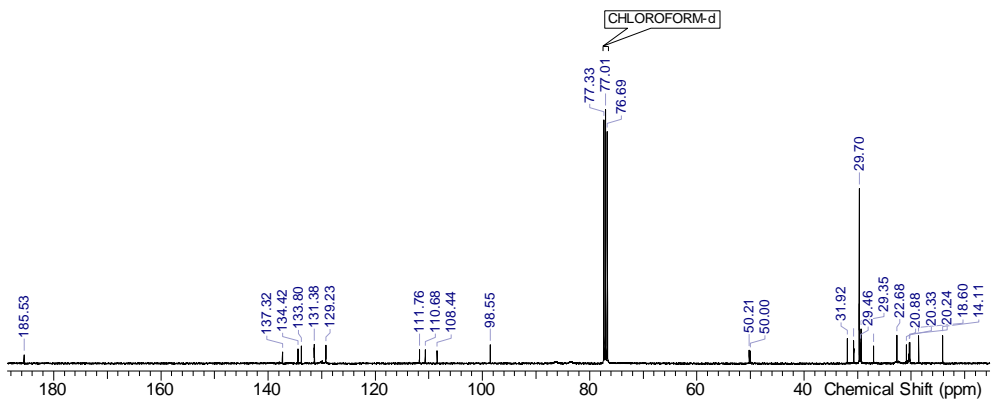
Şekil 4.6. **2a** bileşiğinin (a) $^1\text{H-NMR}$, (b) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları



Şekil 4.7. **2b** bileşiğinin (a) $^1\text{H-NMR}$, (b) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

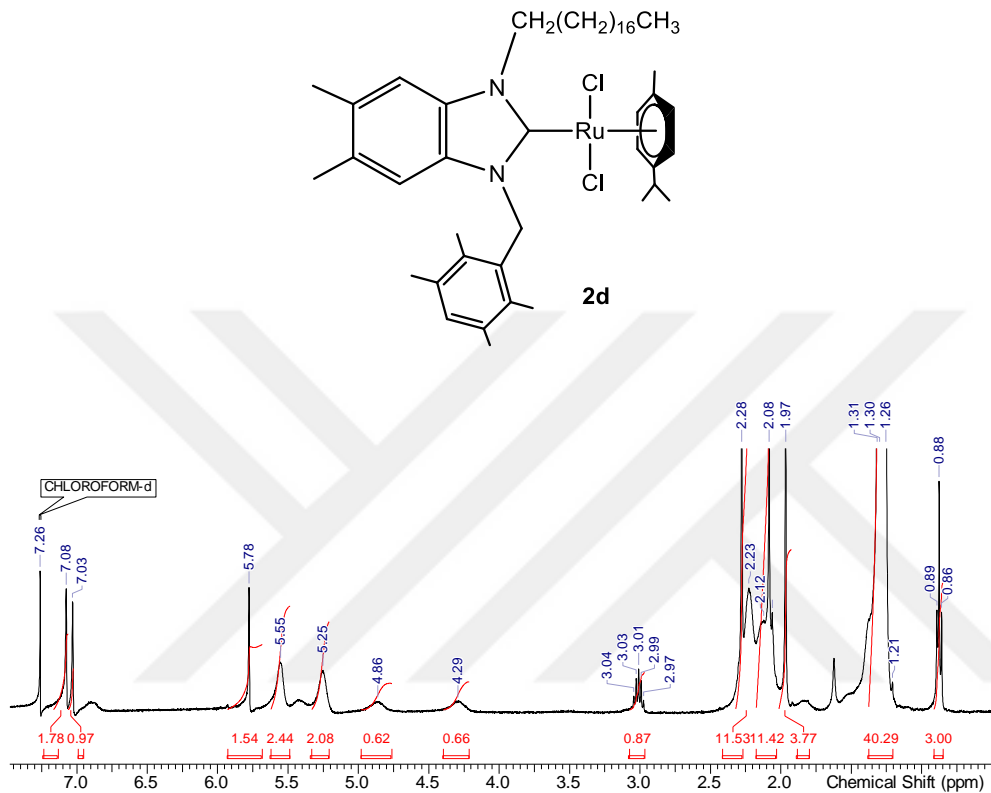


(a)

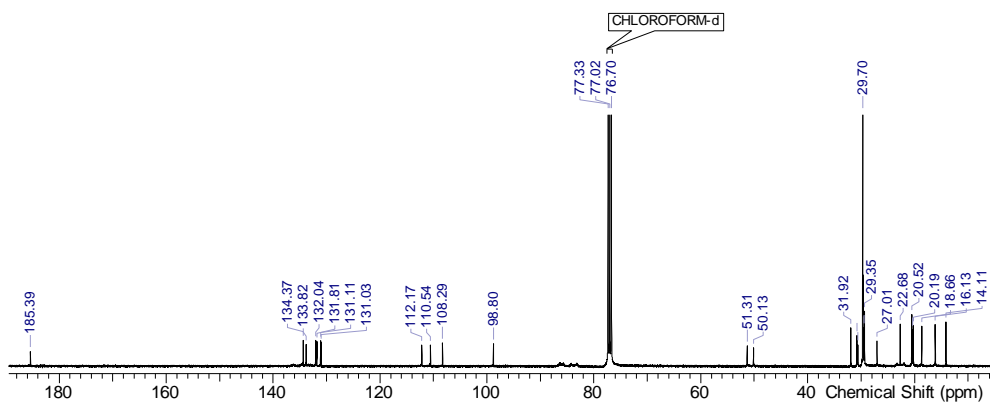


(b)

Şekil 4.8. **2c** bileşiğinin (a) $^1\text{H-NMR}$, (b) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

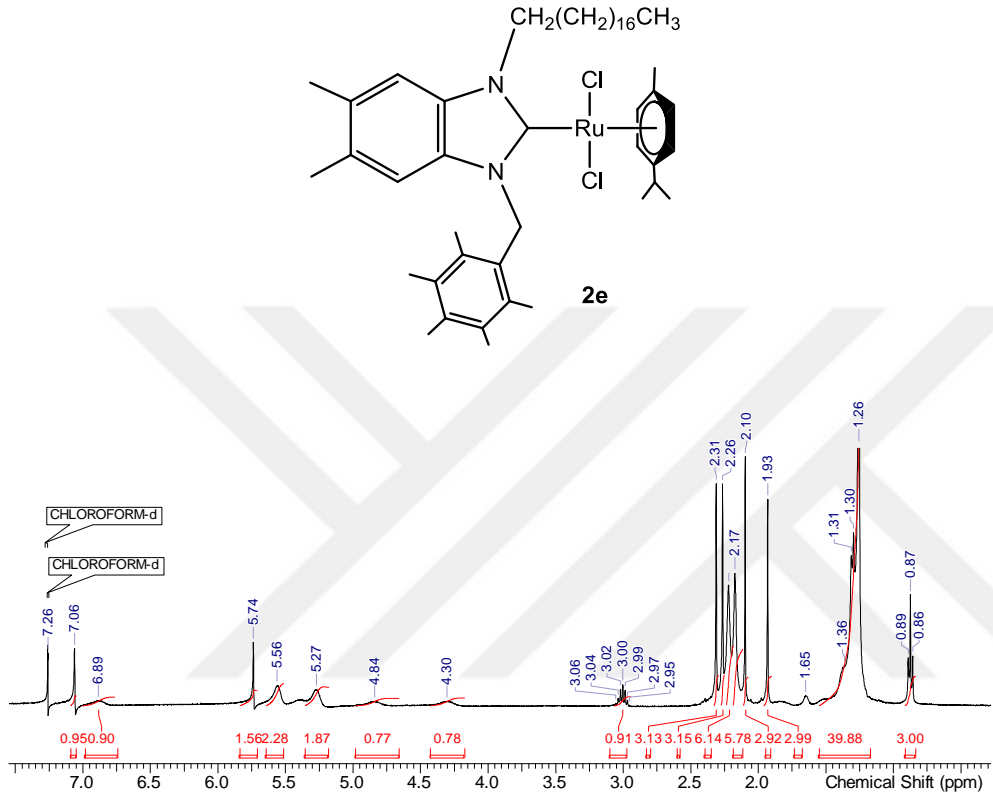


(a)

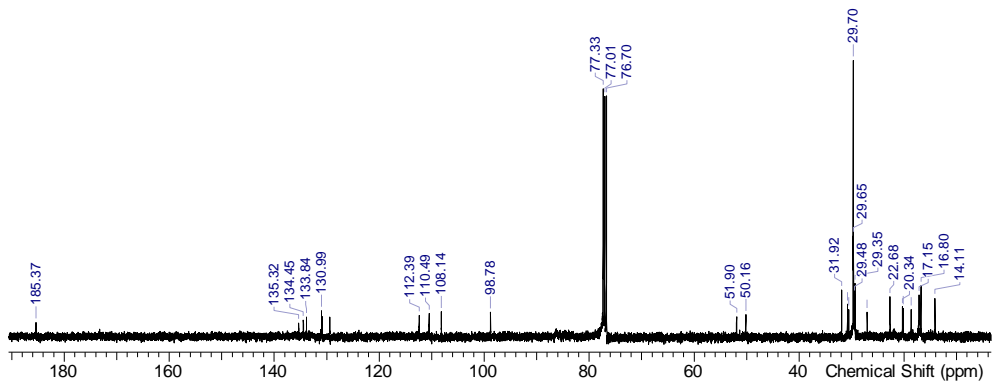


(b)

Şekil 4.9. **2d** bileşiğinin (a) $^1\text{H-NMR}$, (b) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları



(a)



(b)

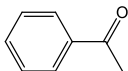
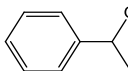
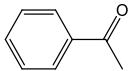
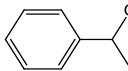
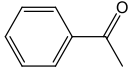
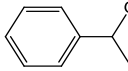
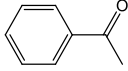
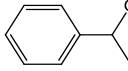
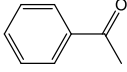
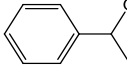
Şekil 4.10. **2e** bileşiğinin (a) $^1\text{H-NMR}$, (b) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

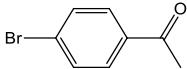
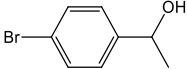
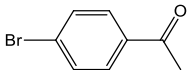
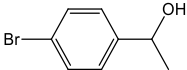
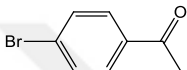
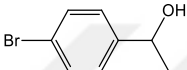

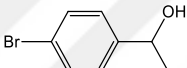

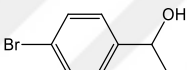

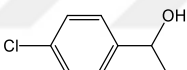
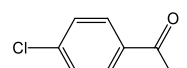
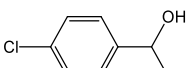
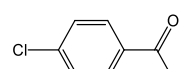
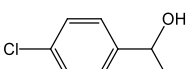
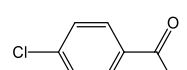
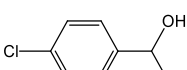
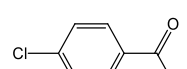
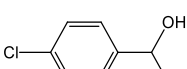
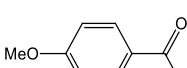
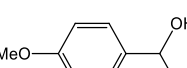
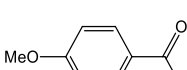
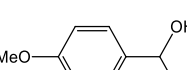
4.3. Ru(II)-NHC kompleksleriyle (2a-e) gerçekleştirilen Transfer Hidrojenasyon (TH) tepkimesi

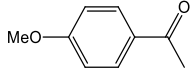
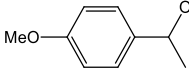
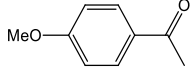
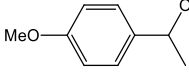
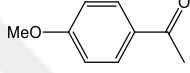
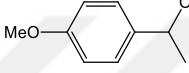

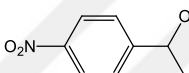
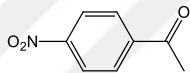
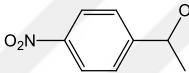
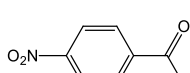
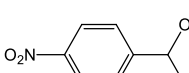
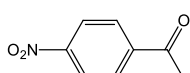
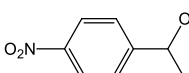
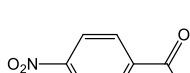
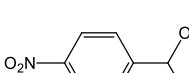
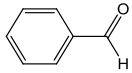
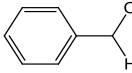
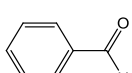
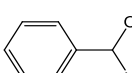
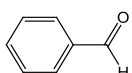
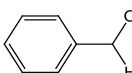
Transfer hidrojenasyonu doymamış bir moleküle başka bir reaktiften hidrojen katılmasıdır. Bu reaksiyon için hidrojen kaynağı olarak genellikle IPA kullanılmaktadır. Katalitik transfer hidrojenasyonu kolay uygulanabilirliği, hidrojen kaynağının düşük maliyeti ve güvenli bir reaksiyon olması açısından doğrudan hidrojenasyona karşı güçlü bir alternatiftir.

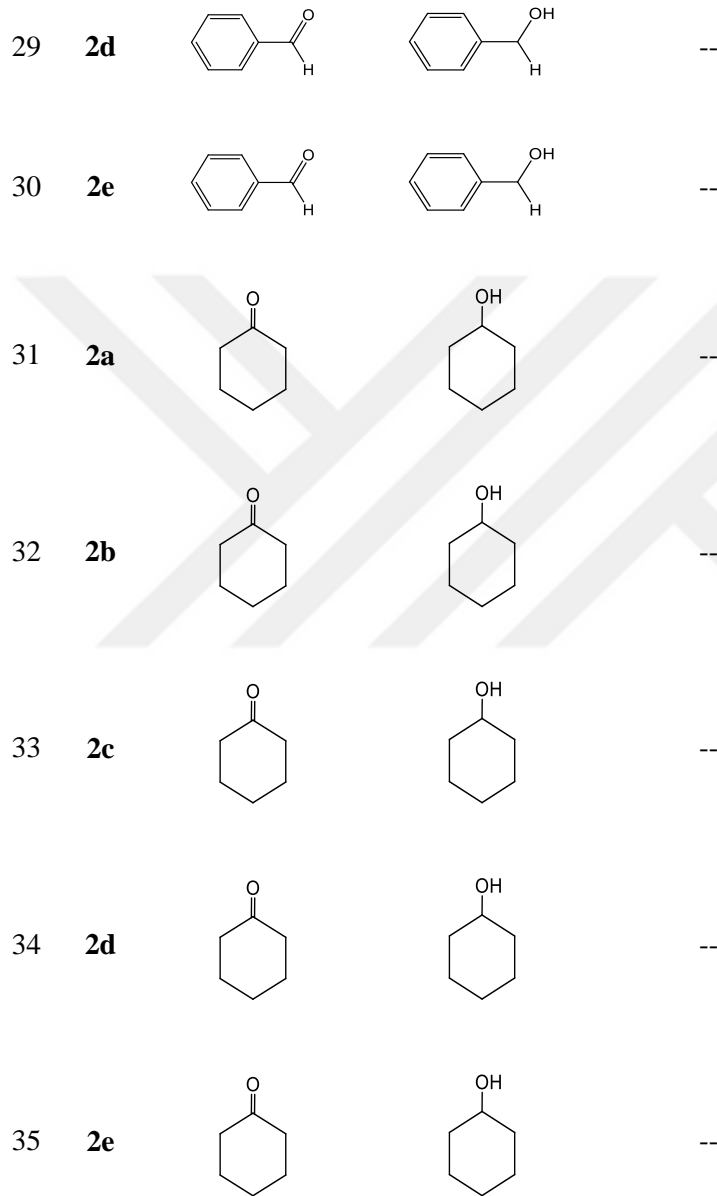
Tez kapsamında sentezlenen Ru(II)-NHC kompleksleri (2a-e) asetofenon/benzaldehit/sikloheksanon veya türevleri için transfer hidrojenasyon katalizörleri olarak denenmiş ve Çizelge 4.1'deki sonuçlar elde edilmiştir. Deneyler 80 °C'de, IPA çözgeninde ve Ru(II)-NHC katalizörleri %1 mol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dönüşüm değerleri 24 saatin sonunda GC'den hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1. Ru(II)-NHC katalizli Transfer Hidrojenasyon reaksiyonları (2a-e).a

No	Kat.	Substrat	Ürün	Dönüşüm (%) ^b
1	2a			56
2	2b			92
3	2c			82
4	2d			99
5	2e			68

6	2a			--
7	2b			2
8	2c			--
9	2d			--
10	2e			17
11	2a			--
12	2b			--
13	2c			--
14	2d			--
15	2e			--
16	2a			31
17	2b			65

18	2c			37
19	2d			83
20	2e			52
21	2a			--
22	2b			--
23	2c			--
24	2d			--
25	2e			--
26	2a			--
27	2b			--
28	2c			--



^aReaksiyon koşulları: asetofenon/benzaldehit/sikloheksanon veya türevleri (4 mmol), KOH (0.2 mmol), katalizör (**2a-e**, %1,0 mol), IPA (5 mL).

^bDönüşümler asetofenon/benzaldehit/sikloheksanon veya türevleri üzerinden GC ile hesaplandı.

Sentezlenen Ru(II)-NHC komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelendiğinde, 24 saatin sonunda sadece asetofenon ve 4-metoksiasetofenon türevinde aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir (Çizelge 4.1,

satır 1-5, 16-20). Sentezlenen bu Ru(II)-NHC katalizörler içinde ise **2d** ile gösterilen kompleksin hem asetofenon hem de 4-metoksiasetofenon türevlerinde en yüksek aktiviteyi gösterdiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.1, satır 4,19). Sentezlenen Ru(II)-NHC katalizörleri (**2a-e**) bunun dışındaki diğer bütün türevlerde 24 saatin sonunda herhangi bir katalitik aktivite göstermemiştir.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Geçiş metal N-heterosiklik karben kompleksleri organometalik ve kataliz kimyasında önemli bir yer tutmaktadır. Son 40 yıl boyunca bu ligandlara ve komplekslerine olan ilgi her geçen gün artarak devam etmektedir.

Tez kapsamında 5,6-dimetilbenzimidazol çekirdeği esas alınmış ve NHC öncülleri bu çekirdekten yola çıkılarak elde edilmiştir. Takiben bu öncüllerden yola çıkılarak Ag(I)- ve Ru(II)-NHC kompleksleri elde edilmiştir. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Son olarak ise sentezlenen Ru(II)-NHC komplekslerin katalitik aktiviteleri transfer hidrojenasyon tepkimesinde incelenmiştir. Tez kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

İlk olarak ticari satın alınan 5,6-dimetilbenzimidazol'un kademeli N-alkilasyon yoluyla uzun zincirli simetrik olmayan 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları ilgili literatüre göre sentezlendi (Arıcı, 2019). Sentezlenen bu tuzların yapıları ¹H- ve ¹³C-NMR spektropisi yöntemiyle aydınlatıldı. Elde edilen sonuçların beklenen yapılar ile uyumlu oldukları görüldü.

Daha sonra elde edilen 1,3,dialkil-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarından çıkılarak karşılık gelen Ag(I)-NHC komplekslerinin (**1a-e**) sentezine geçildi. Bu amaca yönelik olarak 1:2 stokiyometrik oranda Ag₂O ile 1,3,dialkil-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları DCM çözgeninde 40 °C'de 24 h etkileştirilerek karşılık gelen Ag(I)-NHC kompleksleri elde edildi. Sentezlenen Ag(I)-NHC komplekslerinin yapıları ¹H- ve ¹³C-NMR spektroskopisi yöntemiyle aydınlatıldı. Ancak elde edilen Ag(I)-NHC komplekslerinde (**1a-e**) Ag-C_{karben} sinyalleri ¹³C-NMR'da gözlenemedi. Bu sentez yönteminde kullanılan Ag₂O aynı zamanda baz görevi de görerek NCHN konumundaki protonun koparılmasında rol oynadı. Bu tarz komplekslerin oluştuğuna dair bir kanıtta, 1,3,dialkil-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarının ¹H-NMR'ında görülen NCHN protona ait sinyalin kaybolmasıdır.

Takiben Ru(II)-NHC komplekslerini sentezlemek üzere Ag(I)-NHC kompleksleri öncül olarak kullanıldı. İzole edilen ve yapısı aydınlatılan bu Ag(I)-NHC kompleksleri kuru DCM çözgeninde 24 saat 40 °C'de [RuCl₂(*p*-simen)]₂ dimeri ile etkileştirilerek, yani transmetelasyon yöntemiyle Ru(II)-NHC kompleksleri (**2a-e**)

elde edildi. Sentezlenen bu Ru(II)-NHC komplekslerinin havanın nemine ve oksijenine karşı kararlı oldukları gözlemlendi. Ru(II)-NHC komplekslerinin karakterizasyonu, FT-IR, ^1H - ve ^{13}C -NMR, elementel analiz ve MS yöntemleriyle yapıldı. ^{13}C -NMR spektrumlarında Ru-C_{karben} bağlarının oluştuğu görüldü. ^{13}C -NMR spektrumlarında Ru-C_{karben}'e ait kimyasal kayma değerlerinin sırasıyla, **2a**: 185,4, **2b**: 186,8, **2c**: 185,5, **2d**: 185,4, **2e**: 185,3 ppm olduğu görüldü. NMR değerlerinin beklenen yapılar ile uyumlu oldukları görüldü. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde, teorik olarak hesaplanan değerler ile ölçümler sonucunda elde edilen değerlerin birbirine son derece yakın olduğu görüldü. Bir diğer analiz olan FT-IR ölçümlerinde ise sırasıyla, Ru(II)-NHC komplekslerine ait C-N gerilme titreşim frekansları sırasıyla **2a**: 1466, **2b**: 1468, **2c**: 1465, **2d**: 1464, **2e**: 1466 cm^{-1} olarak bulundu ve bu sonuçların da beklenen yapılar ile uyumlu oldukları görüldü.

Son olarak ise, sentezlenen Ru(II)-NHC komplekslerinin katalitik aktivitesi model transfer hidrojenasyon tepkimesinde incelendi. Bu amaçla, hem hidrojen kaynağı hem de çözügen olarak IPA, substrat olarak ise asetofenon/benzaldehit/sikloheksanon türevleri ve katalizör olarak Ru(II)-NHC kompleksleri (% 1 mol) kullanılarak 80 °C'de gerçekleştirildi. Dönüşüm değerleri gaz kromatografisi kullanılarak hesaplandı. Sentezlenen katalizörlerin 24 saatin sonunda sadece asetofenon ve 4-metoksiasetofenon türevlerinde aktivite gösterdikleri tespit edildi. Ru(II)-NHC kompleksleri içinde ise **2d** ile gösterilen kompleksin hem asetofenon hem de 4-metoksiasetofenon türevlerinde en yüksek aktiviteyi gösterdiği tespit edildi. Ru(II)-NHC komplekslerinin bunun dışındaki diğer bütün türevlerde 24 saatin sonunda herhangi bir aktivite göstermediği tespit edildi.

KAYNAKLAR

- Anderson, P. G., Munslow, I. J. 2008. Modern reduction methods. Wiley-VCH: Weinheim.
- Arduengo III, A. J., Harlow, R. L., Kline, M. 1991. A stable crystalline carbene. **J. Am. Chem. Soc.** 113:361-363.
- Arıcı, H. 2019. Uzun zincirli n-alkil içeren 5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden paladyum komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve katalitik uygulaması. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aydın.
- Armarego, W. L. F., Perrin, D. D. 1996. Purification of Laboratory Chemicals, 4rd edition. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Bäckvall, J.-E. 2002. Transition metal hydrides as active intermediates in hydrogen transfer reactions. **J. Organomet. Chem.** 652:105-111.
- Bailar, J. C., Itatani, H. 1967. Homogeneous catalysis in the reactions of olefinic substances. VI. Selective hydrogenation of methyl linoleate and isomerization of methyl oleate by homogeneous catalysis with platinum complexes containing triphenylphosphine, -arsine, or -stibine. **J. Am. Chem. Soc.** 89:1592-1599.
- Balamurugan, G., Balaji, S., Ramesh, R., Bhuvanesh, N. S. P. 2019. Synthesis and structures of arene ruthenium (II)-NHC complexes: efficient catalytic α -alkylation of ketones via hydrogen auto transfer reaction. **Appl. Organometal. Chem.** 33:e4696.
- Behr, A. 2008. Angewandte homogene Katalyse. Wiley-VCH: Weinheim.

- Benhamou, L., Chardon, E., Lavigne, G., Bellemin-Lapponnaz, S., César, V. 2011. Synthetic routes to N-heterocyclic carbene precursors. **Chem. Rev.** 111:2705-2733.
- Bertrand, G. 2002. Carbene chemistry: from fleeting intermediates to powerful reagents, CRC Press.
- Binobaid, A., Iglesias, M., Beetstra, D., Dervisi, A., Fallis, I., Cavell, K. J. 2010. Donor-functionalised expanded ring N-heterocyclic carbenes: highly effective ligands in Ir-catalysed transfer hydrogenation. **Eur. J. Inorg. Chem.** 34:5426-5431.
- Blaser, H. U., Schmidt, E. 2004. Asymmetric catalysis on industrial scale: challenges, approaches and solutions. Wiley-VCH: Weinheim.
- Boubakri, L., Chakchouk-Mtibaa, A., Al-Ayed, A. S., Mansour, L., Abutaha, N., Harrath, A. H., Mellouli, L., Özdemir, İ., Yaşar, S., Hamdi, N. 2019. Ru(II)-N-heterocyclic carbene complexes: synthesis, characterization, transfer hydrogenation reactions and biological determination. **RCS Adv.** 9:34406-34420.
- Boubakri, L., Diridi, K., Al-Ayed, A. S., Özdemir, İ., Yaşar, S., Hamdi, N. 2019. Synthesis of novel Ag(I)-N-heterocyclic carbene complexes soluble in both water and dichloromethane and their antimicrobial studies. **J. Coord. Chem.** 72:2080-2090.
- Boubakri L., Yaşar, S., Dorcet, V., Roisnel, T., Bruneau, C., Hamdi, N., Özdemir, İ. 2017. Synthesis and catalytic applications of palladium N-heterocyclic carbene complexes as efficient pre-catalysts for Suzuki-Miyaura and Sonogashira coupling reactions. **New J. Chem.** 41:5105-5113.
- Brieger, G., Nestrück, T. J. 1974. Catalytic transfer hydrogenation. **Chem. Rev.** 74:567-580.

- Catalano, V. J., Malwitz, M. A. 2003. Short metal–metal separations in a highly luminescent trimetallic Ag(I) complex stabilized by bridging NHC ligands. **Inorg. Chem.** 42:5483-5485.
- Cavallo, L., Correa, A., Costabile, C., Jacobsen, H. 2005. Steric and electronic effects in the bonding of *N*-heterocyclic ligands to transition metals. **J. Organomet. Chem.** 690:5407-5413.
- Chowdhury, R. L., Bäckvall, J.-E. 1991. Efficient ruthenium-catalysed transfer hydrogenation of ketones by propan-2-ol. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 1063-1064.
- Clavier, H., Nolan, S. P. 2010. Percent buried volume for phosphine and *N*-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry. **Chem. Commun.** 46:841-861.
- Danopoulos, A. A., Winston, S., Motherwell, W. B. 2002. Stable *N*-functionalised ‘pincer’ bis carbene ligands and their ruthenium complexes; synthesis and catalytic studies. **Chem. Commun.** 1376-1377.
- de Graauw, C. F., Peters, J. A., van Bekkum, H., Huskens, J. 1994. Meerwein-Ponndorf-Verley reductions and Oppenauer oxidations: an integrated approach. **Synthesis** 1994:1007-1017.
- DePasquale, J., Kumar, M., Zeller, M., Papish, E. T. 2013. Variations on an NHC theme: which features enhance catalytic transfer hydrogenation with ruthenium complexes? **Organometallics** 32:966-979.
- Diez-González, S., Marion, N., Nolan, S. P. 2009. *N*-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis. **Chem. Rev.** 109:3612-3676.

- Dorta, R., Stevens, E. D., Scott, N. M., Costabile, C., Cavallo, L., Hoff, C. D., Nolan, S. P. 2005. Steric and electronic properties of N-heterocyclic carbenes (NHC): a detailed study on their interaction with Ni(CO)₄. **J. Am. Chem. Soc.** 127:2485-2495.
- Dragutan, V., Dragutan, I., Delaude, L., Demonceau, A. 2007. NHC-Ru complexes-friendly catalytic tools for manifold chemical transformations. **Coord. Chem. Rev.** 251:765-794.
- Dunn, P. J., Wells, A. S., Williams, M. T. 2010. Editors, Green chemistry in the pharmaceutical industry. Wiley-VCH.
- Enthaler, S., Jackstell, R., Hagemann, B., Junge, K., Erre, G., Beller, M. 2006. Efficient transfer hydrogenation of ketones in the presence of ruthenium N-heterocyclic carbene catalysts. **J. Organomet. Chem.** 691:4652-4659.
- Ezugwu, C. I., Kabir, N. A., Yusubov M., Verpoort, F. 2016. Metal-organic frameworks containing N-heterocyclic carbenes and their precursors. **Coord. Chem. Rev.** 307:188-210.
- Fischer, E. O., Maasböl, A. 1964. On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex. **Angew. Chem. Int. Ed.** 3:580-581.
- Fujii, A., Hashiguchi, S., Uematsu, N., Ikariya, T., Noyori, R. 1996. Ruthenium(II)-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of ketones using a formic acid-triethylamine mixture. **J. Am. Chem. Soc.** 118:2521-2522.
- Gülcemal, S., Daran, J-C., Çetinkaya, B. 2011. Diether functionalized rhodium(I)-N-heterocyclic carbene complexes and their catalytic application for transfer hydrogenation reactions. **Inorg. Chim. Acta** 365:264-268.

- Gülcemal, S., Gökçe, A. G., Çetinkaya, B. 2013. N-benzyl substituted N-heterocyclic carbene complexes of iridium(I): assessment in transfer hydrogenation catalyst. **Inorg. Chem.** 52:10601-10609.
- Gülcemal, D., Gökçe, A. G., Gülcemal, S., Çetinkaya, B. 2014. Hydroxyl and ester functionalized N-heterocyclic carbene complexes of iridium(I): efficient catalysts for transfer hydrogenation reactions. **RSC Adv.** 4:26222-26230.
- Gülcemal, D., Gülcemal, S., Robertson, C. M., Xiao, J. 2015. A new phenoxide chelated Ir^{III} N-heterocyclic carbene complex and its application in reductive amination reactions. **Organometallics** 34:4394-4400.
- Haddad, Y. M. Y., Henbest, H. B., Husbands, J., Mitchell, T. R. B. 1964. Reduction of cyclohexanones to axial alcohols via iridium-containing catalysts. **Proc. Chem. Soc.** 361-361.
- Hahn, F. E., Jahnke, M. C. 2008. Heterocyclic carbenes: synthesis and coordination chemistry. **Angew. Chem. Int. Ed.**47:3122-3172.
- Hayes, J. M., Viciano, M., Peris, E., Ujaque, G., Lledós, A. 2007. Mechanism of formation of silver N-heterocyclic carbenes using silver oxide: a theoretical study. **Organometallics** 26:6170-6183.
- Herrmann, W. A. 2002. N-heterocyclic carbenes: a new concept in organometallic catalysis. **Angew. Chem. Int. Ed.**41:1290-1309.
- Hillier, A. C., Lee, H. M., Stevens, E. D., Nolan, S. P. 2001. Cationic iridium complexes bearing imidazol-2-ylidene ligands as transfer hydrogenation catalysts. **Organometallics** 20:4246-4252.
- Jacobsen, H., Correa, A., Poater, A., Costabile C., Cavallo, L. 2009. Understanding the M(NHC) (NHC=N-heterocyclic carbene) bond. **Coord. Chem. Rev.** 253:687-703.

- Jokić, N. B., Straubinger, C. S., Li Min Goh, S., Herdtweck, E., Herrmann, W. A., Kühn, F. E. 2010. Symmetrical bis-(NHC) palladium(II) complexes: synthesis, structure, and application in catalysis. **Inorg. Chim. Acta** 363:4181-4188.
- Kaloğlu, N., Özdemir, İ., Günal, S., Özdemir, İ. 2017. Synthesis and antimicrobial activity of bulky 3,5-di-tert-butyl substituent-containing silver-N-heterocyclic carbene complexes, **Appl. Organometal. Chem.**, 31:e3803.
- Kerr, W. 2017. Novel N-heterocyclic carbene ligands for use in asymmetric catalysis. University of Canterbury, Ph.D. Thesis, New Zealand.
- Kızrak, Ü., Çiftçi, O., Özdemir, İ., Gürbüz, N., Düşünceli, S. D., Kaloğlu, M., Mansour, L., Zaghrouba, F., Hamdi, N., Özdemir, İ. 2019. Amine-functionalized silver and gold N-heterocyclic carbene complexes: synthesis, characterization and antitumor properties. **J. Organomet. Chem.** 882:26-32.
- Klomp, D., Hanefeld, U., Peters, J. A. 2008. Transfer hydrogenation including the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction. Wiley-VCH: Weinheim.
- Knoevenagel, E., Bergdolt, B. 1903. Ueber das verhalten des $\Delta_{2,5}$ -dihydroterephthalsäuredimethylesters bei höheren temperaturen und in gegenwart von palladiummohr. **Ber. Dtsch. Chem. Ges.** 36:2857-2860.
- Kühl, O. 2010. Functionalised N-heterocyclic carbene complexes. Wiley: Chichester.
- Lu, W. Y., Cavell K. J., Wixey J. S., Kariuki, B. 2011. First examples of structurally imposing eight-membered-ring (diazocanylidene) N-heterocyclic carbenes: salts, free carbenes, and metal complexes. **Organometallics** 30:5649-5655.

- Meerwein, H., Schmidt, R. 1925. Ein neues verfahren zur reduktion von aldehyden und ketonen. **Justus Liebigs Ann. Chem.** 444:238.
- Mercs, L., Albrecht, M. 2010. Beyond catalysis: N-heterocyclic carbene complexes as components for medicinal, luminescent, and functional materials applications. **Chem. Soc. Rev.** 2010, 39, 1903-1912.
- Newman, P. D., Cavell, K. J., Hallett, A. J., Kariuki, B. M. 2011. Rhodium and iridium complexes of an asymmetric bicyclic NHC bearing secondary pyridyl donors. **Dalton Trans.** 40:8807-8813.
- Nolan, S. P. 2006. N-heterocyclic carbenes in synthesis, Wiley-VHC.
- Noyori, R., Hashiguchi, S. 1997. Asymmetric transfer hydrogenation catalyzed by chiral ruthenium complexes. **Acc. Chem. Res.** 30:97-102.
- Pinter, P., Mangold, H., Stengel, I., Münster, I., Strassner, T. 2016. Enhanced photoluminescence quantum yields through excimer formation of cyclometalated platinum(II) N-heterocyclic carbene complexes. **Organometallics** 35:673-680.
- Ponndorf, W. 1926. Der reversible austausch der oxydationsstufen zwischen aldehyden oder ketonen einerseits und primären oder sekundären alkoholen andererseits. **Angew. Chem.** 39:138-143.
- Poyatos, M., Guisado-Barrios, G., Peris, E. 2014. Recent developments in the synthesis and applications of rhodium and iridium complexes bearing N-heterocyclic carbene ligands. Wiley-VCH Weinheim.
- Poyatos, M., Mata, J. A., Falomir, E., Crabtree, R. H., Peris, E. 2003. New ruthenium(II) CNC-pincer bis(carbene) complexes: synthesis and catalytic activity. **Organometallics** 22:1110-1114.

- Radloff, C., Hahn, F. E., Pape T., Frohlich, R. 2009. Supramolecular structures from mono and dimetalated biscarbene ligands. **Dalton Trans.** 7215-7222.
- Schwartzburd, L., Whittlesey, M. K. 2014. Ruthenium N-heterocyclic carbene complexes for the Catalysis of nonmetathesis organic transformations. Wiley-VCH: Weinheim.
- Sheldon, R. A., Arends, I., Hanefeld, U. 2007. Green chemistry and catalysis. Wiley-VCH: Weinheim.
- Tenne, M., Metz, S., Wagenblast, G., Münster, I., Strassner, T. 2015. C[∧]C* cyclometalated platinum(II) complexes with dibenzofuranyl 1,2,4-triazol-5-ylidene ligands: synthesis, characterization, and photoluminescent properties. **Organometallics** 34:4433-4440.
- Trnka, T. M., Grubbs, R. H. 2001. CHR olefin metathesis catalysts: an organometallic success story. **Acc. Chem. Res.** 34:18-29.
- Trocha-Grimshaw, J., Henbest, H. B. 1967. Catalysis of the transfer of hydrogen from propan-2-ol to αβ-unsaturated ketones by organoiridium compounds. A carbon-iridium compound containing a chelate keto-group. **Chem. Commun.** 544-544.
- Türkmen, H., Pape, T., Hahn, F. E., Çetinkaya, B. 2008. Annulated N-heterocyclic carbene ligands derived from 2-methylaminopiperidine: their complexes and catalytic applications. **Organometallics** 27:571-575.
- Van der Made, A. W., Van der Made R. H. 1993. A convenient procedure for bromomethylation of aromatic compounds. Selective mono-, bis-, or trisbromomethylation. **J. Org. Chem.** 58:1262-1263.
- Velazquez, H. D., Verpoort, F. 2012. N-heterocyclic carbene transition metal complexes for catalysis in aqueous media. **Chem. Soc. Rev.** 41:7032-7060.

- Verley, A. 1925. Sur l'échange de groupements fonctionnels entre deux molécules. Passage de la fonction alcool à la fonction aldehyde et inversement. **Bull. Soc. Chim. Fr.** 37:537-542.
- Wang, D., Astruc, D. 2015. The golden age of transfer hydrogenation. **Chem. Rev.** 115:6621-6686.
- Wanzlick, H. W. 1962. Aspects of nucleophilic carbene chemistry. **Angew. Chem. Int. Ed.** 1:75-80.
- Wanzlick, H. W., Schönherr, H. J. 1968. Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex. **Angew. Chem. Int. Ed.** 7:141-142.
- Wieland, H. 1912. Über hydrierung und dehydrierung. **Ber. Dtsch. Chem. Ges.** 45:484-493.
- Witt, J., Pöthig, A., Kühn, F. E., Baratta, W. 2013. Abnormal N-heterocyclic carbene-phosphine ruthenium(II) complexes as active catalysts for transfer hydrogenation. **Organometallics** 32:4042-4045.
- Yaşar, Ş., Köprülü, T. K., Tekin, Ş., Yaşar, S. 2018. Synthesis, characterisation and cytotoxic properties of N-heterocyclic carbene silver(I) complexes. **Inorg. Chim. Acta.** 479:17-23.
- Zassinovich, G., Mestroni, G., Gladiali, S. 1992. Asymmetric hydrogen transfer reactions promoted by homogeneous transition metal catalysts. **Chem. Rev.** 92:1051-1059.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Engin ERTUĞRUL

Doğum Yeri Ve Tarihi : Aydın / 18.01.1989

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2009-2016.

Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Katıldığı projeler

- TÜBİTAK 116Z189 No'lu Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projesi

İLETİŞİM

E-Posta Adresi : engnertugrul@gmail.com

Tarih : .././....