

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

TİYOETER-FONKSİYONLU METAL-N-HETEROSİKLİK
KARBEN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK UYGULAMALARI

AYFER EFECİK
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. M. Emin GÜNAY

Bu tez Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FEF-21002 proje numarası ile desteklenmiştir.

AYDIN-2022

TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesinden tezimin tamamlanmasına kadar her aşamayı takip eden, çalışmalarımın yürütülmesi için ihtiyaç duyulan tüm imkanları sağlayan, yardımlarını ve tecrübelerini esirgemeyen danışman hocam Sayın *Prof. Dr. M. Emin GÜNAY*'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, her anımda yanımda olan ve güvenen, desteklerini hiç esirgemeyen, her zaman yol gösteren canım ailemden sevgili annem *Okşan EFECİK*, sevgili babam *Salih EFECİK*, sevgili kardeşim *Berkay EFECİK*, sevgili teyzem *Ayfer ERGEZEN*'e ve ailemin diğer bireylerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tanıdığım günden beri bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, her konuda ilk yardımına başvurduğum, araştırma süresince büyük yardımlarını gördüğüm sayın hocam *Doç.Dr. Rukiye FIRINCI*'ya ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen *Doç.Dr. Erkan FIRINCI*'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimde yer alan maddelerin karakterizasyon çalışmalarında elementez analiz ölçümleri için ODTÜ Merlab'a, infrared ölçümleri için Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde görev yapan *Dr. Öğrt. Üyesi Sevil ZENCİR SÖYLEYİCİ*'ye, NMR ölçümleri için ise Ege Üniversitesi Ebiltem NMR Uydu Laboratuvarında görev yapan *Doç.Dr. Salih GÜNNAZ*'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu çalışmayı FEF-21002 No'lu Bilimsel Araştırma Projesi olarak destekleyen Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne ve olanaklarından yararlandığım Kimya Bölümü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Ayfer EFECİK

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. Giriş.....	1
1.1. Karbenler.....	3
1.2. N-Heterosiklik Karbenler (NHCs).....	5
1.3. N-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi.....	7
1.4. N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi.....	8
1.4.1 Azolyum Tuzlarının Deprotonasyonu.....	9
1.4.2. Transmetalasyon Reaksiyonları.....	10
1.4.3. Diğer Sentez Yolları.....	12
1.5. Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonu.....	13
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. 1-alkil-5,6-dimetil-1 <i>H</i> -benzimidazol sentezi (1a-c).....	21
3.1.1. (1-heksil-5,6-dimetil-1 <i>H</i> -benzimidazol), 1a.....	21
3.1.2. (1-dodesil-5,6-dimetil-1 <i>H</i> -benzimidazol), 1b.....	21
3.1.3.(1-oktadesil-5,6-dimetil-1 <i>H</i> -benzimidazol), 1c.....	22
3.2. Tiyoeter-sübstitüye 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarının sentezi (2a-c).....	22
3.2.1. 1-(heksil)-3-(2-(feniltiyo)etil)benzimidazolyum klorür sentezi, 2a.....	23

3.2.2. 1-(dodesil)-3-(2-(feniltiyo)etil)benzimidazolyum klorür sentezi, 2b.....	23
3.2.3. 1-(oktadesil)-3-(2-(feniltiyo)etil)benzimidazolyum klorür sentezi, 2c.....	24
3.3. Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi (3a-c).....	25
3.3.1.[Bis{1-(heksil)-3-(2-(feniltiyo)etil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}gümüş(I)] [AgCl ₂], 3a.....	25
3.3.2.[Bis{1-(dodesil)-3-(2-(feniltiyo)etil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}gümüş(I)] [AgCl ₂], 3b.....	26
3.3.3.[Bis{1-(oktadesil)-3-(2-(feniltiyo)etil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}gümüş(I)] [AgCl ₂], 3c.....	26
3.4. Pd(II)-NHC komplekslerinin sentezi (4a-c).....	27
3.4.1.Dikloro-[1-(heksil)-3-(2-(feniltiyo)etil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden](piridin) paladyum(II), 4a.....	27
3.4.2.Dikloro-[1-(dodesil)-3-(2-(feniltiyo)etil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden](piridin) paladyum(II), 4b.....	28
3.4.3.Dikloro-[1-(oktadesil)-3-(2-(feniltiyo)etil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden](piridin) paladyum(II), 4c.....	29
3.5. Katalitik Çalışmalar.....	29
3.5.1 Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonu.....	29
3.5.2. Gaz Kromatografisi (GC) Metodu.....	30
4. BULGULAR.....	31
4.1. 1-alkil-5,6-dimetil-1 <i>H</i> -benzimidazol Türevlerinin Karakterizasyonu (1a-c).....	31
4.2. Tiyoeter-sübstitüye 5,6-dimetilbenzimidazolyum Tuzlarının Karakterizasyonu (2a-c).....	35
4.3. Ag(I)-NHC Komplekslerinin Karakterizasyonu (3a-c).....	39
4.4. Pd(II)-NHC Komplekslerinin Karakterizasyonu (4a-c).....	43
4.5. Katalitik Çalışmalar.....	47
5. TARTIŞMA.....	52
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR.....	58

BİLİMSEL ETİK BEYANI.....	66
ÖZGEÇMİŞ.....	67



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angstrom
Ar	: Aril
d	: Dublet
dd	: Dublet-dublet
DCM	: Diklorometan
e.n.	: Erime Noktası
Et₂O	: Dietil eter
EtOH	: Etil alkol
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbital Enerjisi
Hz	: Hertz
IR	: Infrared Spektroskopisi
in situ	: Reaksiyon ortamında oluşturma
IPA	: İzopropil alkol
J	: Jiromanyetik sabit
PPh₃	: Trifenil Fosfin
L	: Ligand
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbital Enerjisi
M	: Metal
m	: Multiplet
Me	: Metil
MeCN	: Asetonitril
MeOH	: Metil alkol
MHz	: Megahertz
mL	: Mililitre
NaOAc	: Sodyum Asetat
NaOEt	: Sodyum Etoksit
NaOMe	: Sodyum Metoksit
NHC	: N-Heterosiklik Karben
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
NPs	: Nanopartiküller
Nu	: Nükleofil
O	: Orto
Ph	: Fenil
PhMe	: Toluen
ppm	: Milyonda bir kısım
R	: Alkil
RT	: Oda Sıcaklığı
s	: Singlet
t	: Triplet
THF	: Tetrahidrofur

TOF : Çevrim frekansı
X : Halojen
 δ : Delta
 σ : Sigma
 π : Pi



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İlk kararlı karbenin sentezi.....	1
Şekil 1.2. Metal-NHC sentez basamakları.....	2
Şekil 1.3. Singlet ve triplet karbenlerin elektronik konfigürasyonu.....	3
Şekil 1.4. İlk rapor edilen tungsten karbonil kompleksi.....	3
Şekil 1.5. Fischer tipi karben komplekslerinde bağlanma.....	4
Şekil 1.6. Schrock tipi karben komplekslerinde bağlanma.....	5
Şekil 1.7. İlk Hg(II)-NHC kompleksinin sentezi.....	5
Şekil 1.8. İlk izole kararlı NHC'nin sentezi.....	5
Şekil 1.9. Azolyum öncüllerinden türeyen serbest NHC'ler.....	6
Şekil 1.10. (a) İmidazolidenin rezonans yapısı, (b) İmidazolden türeyen abnormal N-heterosiklik karbenin (aNHC) elektron yapısı, (c) 1,2,3-triazolden türeyen aNHC'nin elektron yapısı.....	6
Şekil 1.11. Bir NHC (imidazoliden) halka sisteminde karben merkezini çevreleyen nitrojen atomlarının σ -çekici ve π -verici elektronik etkilerinin şematik gösterimi.....	7
Şekil 1.12. İmidazolyum tuzlarının sentezi.....	8
Şekil 1.13. N-heterosiklik karben komplekslerinin sentez yöntemleri.....	9
Şekil 1.14. Karben transfer ajanlarının transmetalasyon reaksiyonları.....	11
Şekil 1.15. İlk ezo sentezi.....	12
Şekil 1.16. Ezo'dan çıkılarak elde edilen ilk metal-NHC.....	12
Şekil 1.17. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu için genel katalitik çevrimi.....	14
Şekil 2.1. Pd(II)-NHC kompleksinin sentezi.....	15
Şekil 2.2. Pt(II)-NHC komplekslerinin sentezi.....	16
Şekil 2.3. Tiyoeter ligandlı Pd(II)-NHC kompleksinin sentezi.....	16
Şekil 2.4. Trimetalik Pd(II) komplekslerinin sentezi.....	17
Şekil 2.5. Zn-NHC ve Zn-NHC alkoksit komplekslerinin sentezi.....	17
Şekil 2.6. Ag(I)- ve Pd(II)-NHC komplekslerinin sentezi.....	18
Şekil 2.7. Ag(I)- ve Pd(II)-NHC komplekslerinin sentezi.....	19
Şekil 2.8. Ag(I)- ve Pd(II)-NHC komplekslerinin sentezi.....	19
Şekil 3.1. 1-alkil-5,6-dimetil-1 <i>H</i> -benzimidazol sentezi.....	21
Şekil 3.2. Tiyoeter-süstitüye 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarının sentezi.....	23

Şekil 3.3. Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi.....	25
Şekil 3.4. Pd(II)-NHC komplekslerinin sentezi.....	27
Şekil 3.5. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu.....	29
Şekil 4.1. 1a'nın ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	32
Şekil 4.2. 1b'nin ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	33
Şekil 4.3. 1c'nin ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	34
Şekil 4.4. 2a'nın ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	36
Şekil 4.5. 2b'nin ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	37
Şekil 4.6. 2c'nin ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	38
Şekil 4.7. 3a'nın ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	40
Şekil 4.8. 3b'nin ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	41
Şekil 4.9. 3c'nin ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	42
Şekil 4.10. 4a'nın ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	44
Şekil 4.11. 4b'nin ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	45
Şekil 4.12. 4c'nin ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. 4c varlığında gerçekleşen çapraz eşleşme reaksiyonunun optimizasyon çalışmaları. ^a	48
Çizelge 4.2. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyon optimizasyonu. ^a	50
Çizelge 4.3. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonları. ^a	51



ÖZET

TİYOETER-FONKSİYONLU METAL-N-HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK UYGULAMALARI

EFECİK A. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Programı, Yüksek Lisans Tezi, Aydın, 2022.

Amaç: Bu araştırmada, tiyoeter-fonksiyonlu metal-N-heterosiklik karben (metal: Ag, Pd) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve elde edilen Pd(II)-NHC komplekslerinin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonundaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Materyal ve Yöntem: Araştırmanın ilk bölümünde, ticari olarak satın alınan 5,6-dimetilbenzimidazol, üç uzun zincirli alkil halojenür kullanılarak alkile edilmiş, ardından bu alkilenmiş türevlerin 2-kloroetil fenil sülfür ile reaksiyona sokulmasıyla N,N'-dialkil-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen bu tuzlardan yola çıkılarak deprotonasyon yoluyla karşılık gelen Ag(I)- ve Pd(II)-NHC kompleksleri elde edilmiştir. Son olarak ise Pd(II)-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunda incelenmiştir.

Bulgular: Araştırma kapsamında tiyoeter-fonksiyonlu üç yeni N-heterosiklik karben öncülü ve karşılık gelen üç adet Ag(I)- ve üç adet Pd(II)-NHC kompleksi sentezlenmiştir. Ayrıca tiyoeter-fonksiyonlu Pd(II)-NHC komplekslerinin katalitik aktivitesi Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunda incelenmiş ve on sekiz karbonlu olan **4c** kompleksinin en aktif katalizör olduğu belirlenmiştir.

Sonuç: Bu çalışmada hedeflenen NHC öncülleri ve karşılık gelen Ag(I)- ve Pd(II)-NHC kompleksleri sentezlenmiş ve Pd(II)-NHC komplekslerinin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunda aktivite gösterdikleri belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: 5,6-dimetilbenzimidazol, N-heterosiklik karben, Tiyoeter, Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonu.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND CATALYTIC APPLICATIONS OF THIOETHER-FUNCTIONALIZED METAL-N-HETEROCYCLIC CARBENE COMPLEXES

EFEÇİK A. Aydın Adnan Menderes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Chemistry Program, Master Thesis, Aydın, 2022.

Objective: In this study, it was aimed to synthesize and characterize thioether-functional metal-N-heterocyclic carbene (metal: Ag, Pd) complexes and to investigate the catalytic activities of the obtained Pd(II)-NHC complexes in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction.

Material and Methods: In the first part of the study, commercially purchased 5,6-dimethylbenzimidazole was alkylated using three long-chain alkyl halides, followed by N,N'-dialkyl-5,6-dimethylbenzimidazolium salts were synthesized by reacting these alkylated derivatives with 2-chloroethyl phenyl sulfide. Then, starting from these obtained salts, the corresponding Ag(I)- and Pd(II)-NHC complexes were obtained by deprotonation. Finally, the catalytic activities of Pd(II)-NHC complexes were investigated in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction.

Results: Within the scope of the research, three new N-heterocyclic carbene precursors with thioether-functionalized and three corresponding Ag(I)- and three Pd(II)-NHC complexes were synthesized. In addition, the catalytic activity of thioether-functionalized Pd(II)-NHC complexes was investigated in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction and it was determined that the eighteen-carbon **4c** complex was the most active catalyst.

Conclusion: In this study, the targeted NHC precursors and corresponding Ag(I)- and Pd(II)-NHC complexes were synthesized and it was determined that the Pd(II)-NHC complexes showed activity in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction.

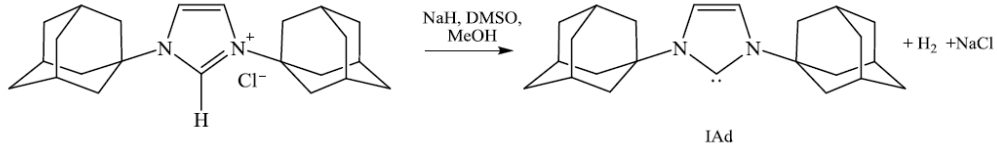
Keywords: 5,6-dimethylbenzimidazole, N-heterocyclic carbene, Thioether, Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction.

1. GİRİŞ

Son otuz yılda metal-N-heterosiklik karbenler (NHCs) üzerinde yapılan çalışmalar hızla artmıştır. N-heterosiklik karbenler azot içeren bir heterosiklik içine karben dahil edilmiş ilgi çekici ve uzun süredir bilinen singlet karbenlerdir. NHC'ler kuvvetli σ -donör ve zayıf π -alıcı özelliklerde olup komplekslerindeki kararlılıkları nedeniyle katalizde oldukça tercih edilen bir ligand sınıfı haline gelmiştir.

Aktif türlerin bu ilginç sınıfının tarihi, 1960'ların başında Wanzlick'in bu sınıfın reaktivitesi ve kararlılığı üzerine yaptığı ilk çalışmalardan sonra başlamıştır. Metal kompleksleri için bir ligand sınıfı olarak NHC'nin ilk araştırmaları 1968'de Wanzlick ve Öfele tarafından birbirlerinden habersiz olarak tanımlanmıştır. Daha sonra, geçiş metal kimyasında ligand olarak NHC'lerin kullanımı, Arduengo ve arkadaşları tarafından ilk kararlı karben kristali (Şekil 1.1) keşfedilene dek ilgi çekmemiştir.

Daha sonra Arduengo'nun kullandığı bu deprotonasyon metodu Kuhn ve arkadaşları tarafından tamamlanmıştır. Kuhn ve arkadaşları metodunda kararlı imidazol-2-iliden'i elde etmek için tiyonların indirgen desülfürizasyon yönetimini kullanmıştır.



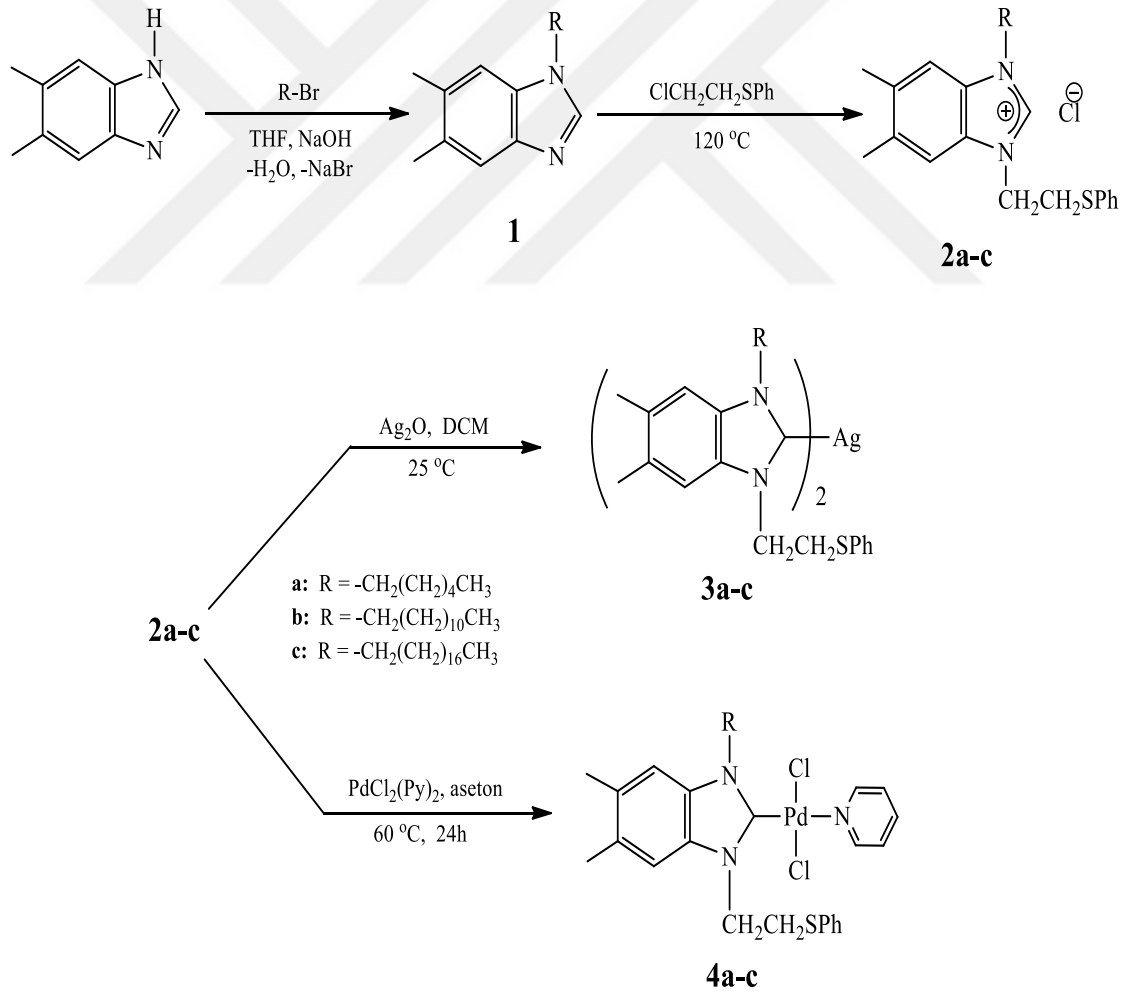
Şekil 1.1. İlk kararlı karbenin sentezi

İlk kararlı N-heterosiklik karbenin izolasyonu, serbest karbenlerin mutlaka kararsız ara madde olmadıklarını göstermiş ve bu tespit kararlı NHC'lere olan ilgiyi tetiklemiştir. Bu durum sadece farklı halka ve N-sübstitüentli NHC çeşitliliğine yol açmakla kalmayıp aynı zamanda halka büyüklüğü farklı NHC'lerin ve farklı heteroatomlu karben halkalarının da gelişmesine ve izolasyonuna neden olmuştur.

N-heterosiklik karbenlerin çok yönlülükleri, yüksek elektron verme yetenekleri ve çok çeşitli geçiş metal aracılı reaksiyonlarda uygulanabilirliği gibi ilginç özellikleri, bu kimyasal bileşik grubunun organometalik ve inorganik koordinasyon kimyasında evrensel yardımcı ligandlar haline gelmesine neden olmuştur. O tarihten bu yana sentezlenen metal-NHC

kompleksleri; Ru-bazlı katalizörler ile olefin polimerizasyonu ve metatez, Rh ve Pt karben kompleksleri ile hidrosililasyon, Ir-katalizli hidrojenasyon, Pd-katalizli karbon-karbon eşleşme reaksiyonları gibi sistemlerde kullanılmıştır. Bu tip reaksiyonlar önceden geleneksel fosfin bazlı sistemler kullanılarak gerçekleştirilirdi, ancak NHC kompleksleri bu sistemlere göre çok daha iyi sonuçlar vermiştir.

Bu tez çalışmasında, öncelikle tiyoeter-fonksiyonlu NHC öncülleri olan 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları sentezlenmiş, arkasından bu tuzlara karşılık gelen Ag(I)- ve Pd(II)-NHC kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 1.2). Takiben sentezlenen Pd(II)-NHC komplekslerinin Suzuki-Miyaura reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri de incelenmiştir. Bu Yüksek Lisans tezi, tiyoeter-fonksiyonlu NHC öncülleri ve komplekslerine ilişkin olduğundan literatür kısmında bu öncüller ile NHC komplekslerinin sentezine değinilecektir.

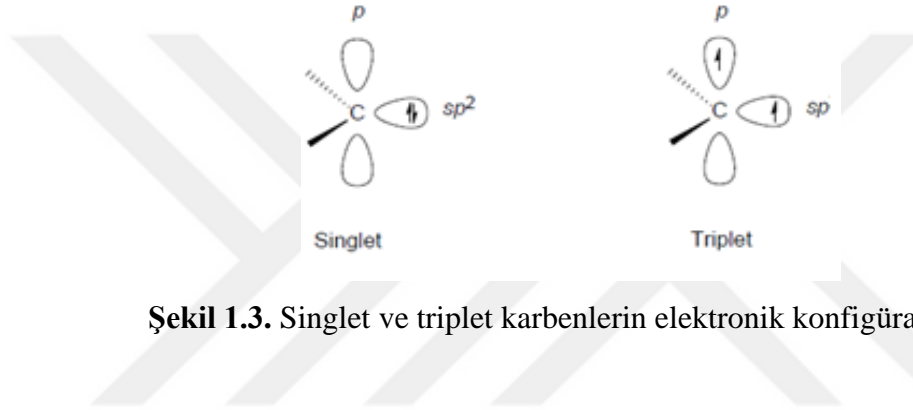


Şekil 1.2. Metal-NHC sentez basamakları

1.1. Karbenler

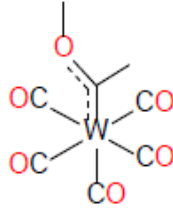
Karbenler, karbon atomunun değerlik orbitalinde sadece altı elektron içeren iki değerlikli nötral bileşiklerdir. Singlet karbenler, sp^2 hibrit orbitaline yerleşmiş bir elektron çifti ile hibritleşmeye katılmamış boş p -orbitali içermekte iken, triplet karbenlerde tek elektronlar hem sp hibrit orbitalini hem de hibritleşmeye katılmamış p -orbitalini doldurmaktadır (Şekil 1.3) (Bourisso vd, 2000; Moss vd, 1995; Diez-González ve Nolan, 2007).

Singlet karbenler genellikle elektrofiller ve nükleofiller ile katılma tepkimeleri verir. Triplet karbenler diradikal olduklarından radikalik tepkimelere girerler.



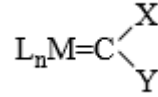
Şekil 1.3. Singlet ve triplet karbenlerin elektronik konfigürasyonu

Karbenler organometalik kimyada çok önemli bir rol oynamaktadır. Karbenler, ilk kez 1964 yılında tungsten karbonilin senteziyle bu alanda tanınmıştır (Şekil 1.4) (Fischer ve Maasböl, 1964). Bu sentezden sonra, karben metal komplekslerinin organometalik kimyası kapsamlı bir şekilde incelenmiş ve bu bileşikler farklı alanlarda kullanılmışlardır (de Frémont, P. vd, 2009; Bazinet vd, 2007; Hahn vd, 1999, Denk vd, 1997, Kuhn ve Kratz, 1993).



Şekil 1.4. İlk rapor edilen tungsten karbonil kompleksi

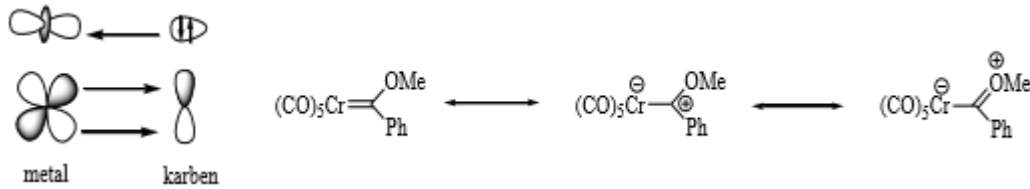
Karbenler geçiş metallerine bir çift bağla bağlanarak alkiliden komplekslerini oluşturur.



Karben dışındaki ligandlar L_n , geçiş metali M ile gösterilirken, X ve Y aril, alkil, H veya halojenür, N, O, S gibi heteroatomları ifade eder. Metal karben kompleksleri, X ve Y gruplarının türüne göre Fischer ve Schrock karben kompleksleri olmak üzere iki gruba ayrılır.

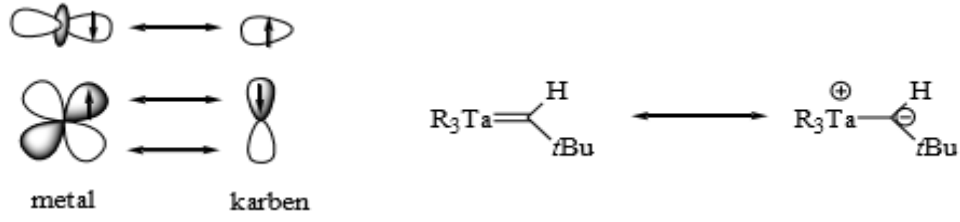
Karben karbonuna bağlı X ve Y gruplarından biri veya ikisinin heteroatom (N, O, S) olması durumunda oluşan kompleks Fischer tipi, H veya alkil olması durumunda ise Schrock tipi karben kompleksleri olarak belirtilir.

Fischer tipi karben kompleksleri elektrofilik singlet yapıda olan bir karben karbonuna sahiptir ve genellikle π -alıcı özellik gösterirler (X: alkil, aril; Y: N, O, S veya X ve Y: N, O, S). Genellikle kullanılan geçiş metalleri [Cr(0), Fe(0), Mo(0)] ile kompleks oluştururlar. Fischer türü metal-karben komplekslerinde bağlanma, bir singlet metal parçası ile bir singlet karben arasındaki verici-alıcı etkileşimleri ile tanımlanır. Metal-karben arasındaki σ -bağı ve π -geri bağının oluşumu aynı anda gerçekleşir (Fischer ve Maasböl, 1964) (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Fischer tipi karben komplekslerinde bağlanma

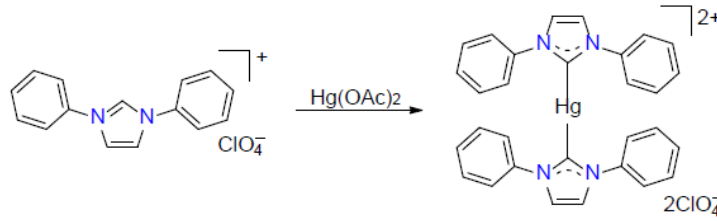
Schrock tipi karben kompleksleri ise triplet yapıda olan nükleofilik bir karben karbonuna sahiptir. Schrock karbenleri genel olarak iyi σ -alıcı ve iyi π -geri verici özellik gösterirler (X ve Y: alkil, aril grupları ve H). Genellikle birinci seri geçiş metalleri ile [Ta(V), Ti(IV)] komplekslerini oluştururlar. Schrock türü metal karben komplekslerinde M-C bağı, bir triplet karben ile bir triplet metal parçası arasındaki kovalent bağ olarak tanımlanır (Schrock, 1974) (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Schrock tipi karben komplekslerinde bağlanma

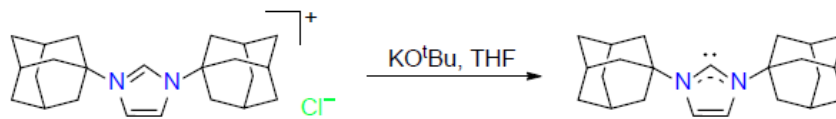
1.2. N-Heterosiklik Karbenler (NHCs)

Halka atomlarından en az biri azot (N) olan karbenlere “N-heterosiklik karben”ler denir. NHC'ler imidazol, benzimidazol ve triazol gibi azollerden türetilir ve 1962'deki ilk rapor edildiklerinden beri kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır (Wanzlick, 1962). 1968'de NHC ligandının bir Hg(II) kompleksi Wanzlick ve arkadaşları tarafından rapor edilmiş ve bu bir NHC metal kompleksinin ilk örneği olarak elde edilmiştir (Şekil 1.7) (Wanzlick ve Schönherr, 1968).



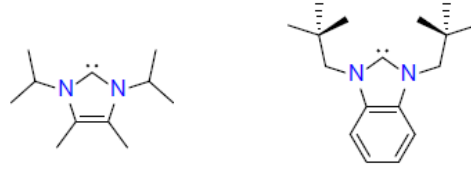
Şekil 1.7. İlk Hg(II)-NHC kompleksinin sentezi

İlk kararlı serbest karben Arduengo ve arkadaşları tarafından 1991 yılında rapor edilmiştir (Şekil 1.8) (Arduengo, 1991).



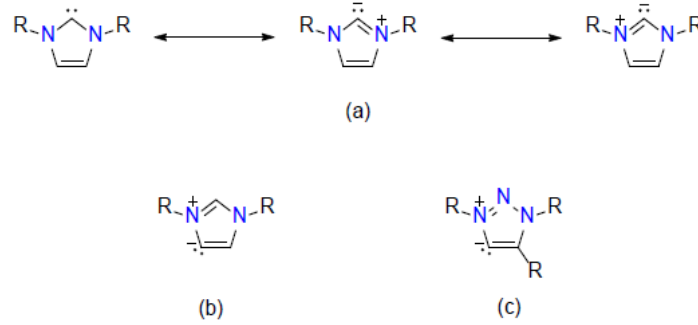
Şekil 1.8. İlk izole kararlı NHC'nin sentezi

Bu çalışmadan sonra, imidazolyum ve benzimidazolyum gibi azolyum öncüllerinden çıkılarak karşılık gelen NHC'ler hazırlanmıştır (Şekil 1.9) (de Frémont, P. vd, 2009; Bazinet vd, 2007; Hahn vd, 1999, Denk vd, 1997, Kuhn ve Kratz, 1993).



Şekil 1.9. Azolyum öncüllerinden türeyen serbest NHC'ler

NHC'lerde karben, bir çift elektronun sp^2 orbitaline yerleştiği singlet elektronik halde bulunur (Bourisso vd, 2000). İmidazoliden incelendiğinde karben, imidazoliden halkasının C2 konumunda bulunur ve tüm nötr formal yüklere sahip rezonans yapıları yazılabilir (Şekil 1.10) (Crabtree, 2013; Guisado-Barrios vd, 2010). Daha az yaygın olmasına rağmen karben, imidazoliden halkasının C4 veya C5 pozisyonunda veya 1,2,4-triazoliden halkasının C5 pozisyonunda da yer alabilir. Bu karben sınıfı abnormal NHC'ler (aNHC'ler) olarak bilinir ve aNHC'ler hem pozitif hem de negatif yükler taşımak zorundadır. Halka sistemi bu nedenle mesoiyoniktir ve tüm nötr formal yüklere sahip rezonans yapıları yazılamaz (Crabtree, 2013; Guisado-Barrios vd, 2010).

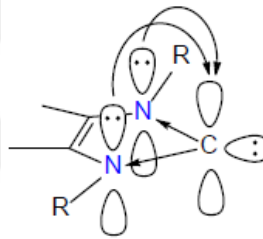


Şekil 1.10. (a) İmidazolidenin rezonans yapısı, (b) İmidazolden türeyen abnormal N-heterosiklik karbenin (aNHC) elektron yapısı, (c) 1,2,3-triazolden türeyen aNHC'nin elektron yapısı

Hem normal hem de abnormal NHC tipleri, karben üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle nispeten reaktif olsa da, bu karbenler, elektronik etkiler nedeniyle diğer karben türlerine kıyasla nispeten kararlıdır. Pek çok araştırmacı, NHC halka sistemlerindeki elektronegatif azot atomunun/atomlarının, en yüksek enerjili dolu molekül orbitalinin (HOMO) enerjisini azaltan indüktif etki yoluyla σ -elektronlarının karben karbon atomundan çekilmesine neden olduğunu bulmuşlar ve bunun da sp^2 hibrit orbitalindeki ortaklanmamış elektron çiftini kararlı kıldığını tespit etmişlerdir (Şekil 1.11). Öte yandan,

azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin, en düşük enerjili boş molekül orbitallerinin (LUMO) enerjisini artırarak karben karbonunun boş p -orbitaline aktarılarak bir π -elektron-sunucu etkinin olduğu görülmüş ve bu etkinin de singlet karbeni kararlı kıldığı belirlenmiştir (Şekil 1.11) (Herrmann ve Köcher, 1997; Nelson ve Nolan, 2013; Nesterov vd, 2018; Heinemann vd, 1996; Collins vd, 2010; Boehme ve Frenking, 1996).

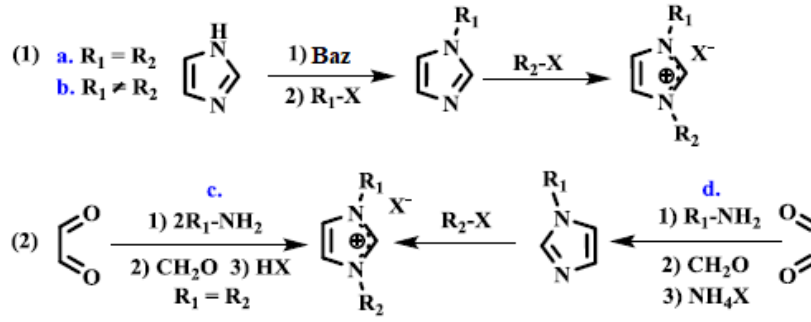
Ayrıca, NHC'lerde halka 6 π -elektron delokalizasyonundan dolayı termodinamik bir kararlılık vardır (Arduengo vd, 1995). σ -İndüktif ve π -sunucu etkilerin kombinasyonu, artan HOMO ve LUMO enerji boşluğu ile sonuçlanır ve bu durumda singlet elektronik hal tercih edilir. Bu elektronik etkiler ayrıca metal kompleksleri oluştururken NHC'lerin güçlü σ -vericileri ve zayıf π -alıcıları olmalarına neden olur.



Şekil 1.11. Bir NHC (imidazoliden) halka sisteminde karben merkezini çevreleyen nitrojen atomlarının σ -çekici ve π -verici elektronik etkilerinin şematik gösterimi

1.3. N-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi

NHC ligandları içerisinde en çok imidazole-2-iliden çalışılmaktadır. Dolayısıyla bu ligand üzerinden öncüllerin sentezine odaklanılmıştır. NHC'ler genellikle imidazolyum tuzlarının deprotonasyonu yoluyla hazırlanır, bu nedenle öncelikle uygun şekilde sübstitüye edilmiş pro-ligandların sentezlenmesi gerekir. Bir NHC öncülü birkaç yöntem kullanılarak hazırlanabilir, ancak kullanılan en yaygın iki yol vardır: 1) imidazol halkasının azot atomlarının, güçlü bir baz varlığında birincil alkil- veya aril-halojenürler ile doğrudan kuarternizasyonu, 2) bir asit varlığında birincil aminler, glioksal ve formaldehitin reaksiyonu sonucu sübstitüye imidazol halkasının oluşturulması (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. İmidazolyum tuzlarının sentezi

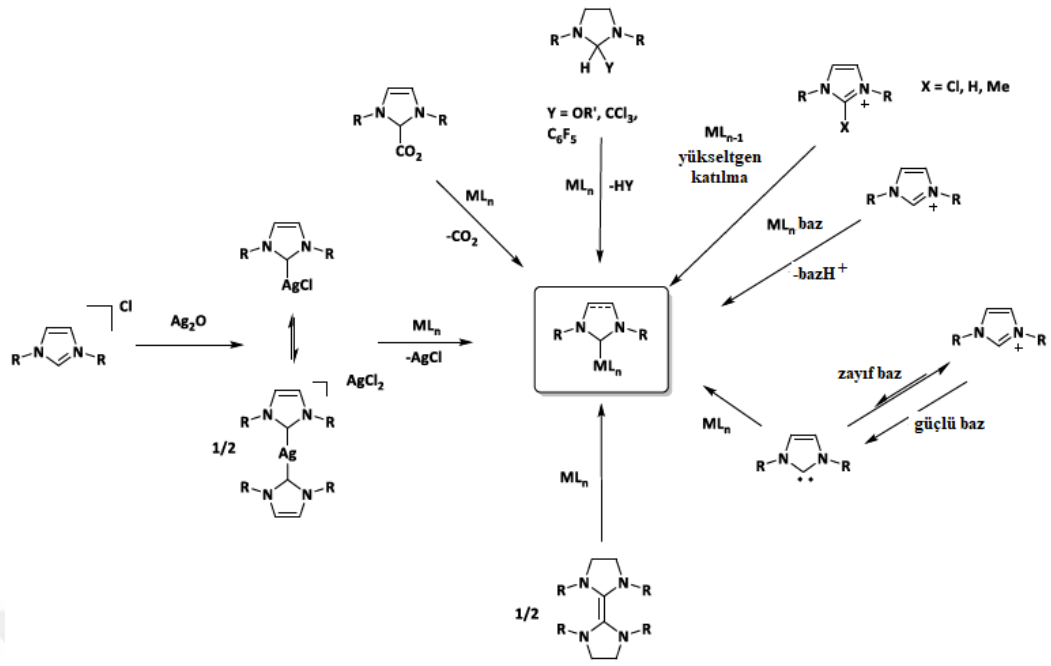
Birinci yöntemle; eğer $R_1=R_2$ ise simetrik (Şekil 1.12, a), $R_1 \neq R_2$ ise simetrik olmayan (Şekil 1.12, b) bir NHC elde etmek mümkündür. Bu yöntemin dezavantajı, ikincil ve üçüncül alkil halojenürlerin istenmeyen eliminasyon reaksiyonlarına maruz kalması nedeniyle esas olarak birincil alkil halojenürlerle sınırlı olmasıdır.

İkinci yöntem; özellikle aromatik, hacimli veya fonksiyonize N,N' -disübstitüentleri taşıyan imidazolyum tuzlarının sentezi için yararlıdır (Şekil 1.12, c). Simetrik olmayan N,N' -disübstitüye imidazolyum tuzlarının sentezi için ikinci yöntem modifiye edilmelidir. Bunun için bir eşdeğer amonyum klorür ve bir eşdeğer birincil amin kullanılarak N -sübstitüye imidazol elde edilir (Şekil 1.12, d). Birinci yöntemde gösterildiği gibi bir birincil alkil halojenür ile gerçekleştirilen sonraki reaksiyon, istenen simetrik olmayan N,N' -disübstitüye imidazolyum tuzunu verir. Ancak bu yöntem de birinci yöntemdeki aynı dezavantajla sınırlıdır, yani sadece birincil alkil halojenürler kullanılabilir (Kühl, 2010).

1.4. N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi

Metal-N-heterosiklik karben komplekslerinin sentezine ilişkin çeşitli sentez yöntemleri literatürde bilinmektedir. Bu yöntemleri dört başlık altında toplayabiliriz (Şekil 1.13).

- i) Azolyum tuzlarının deprotonasyonu
- ii) Transmetalasyon reaksiyonları
- iii) Elektronca zengin olefinlerdeki $C=C$ bağının bölünmesi
- iv) Serbest karbenlerin geçiş metal öncülleri ile reaksiyonu



Şekil 1.13. N-heterosiklik karben komplekslerinin sentez yöntemleri (Wrap, 2016)

1.4.1 Azolyum Tuzlarının Deprotonasyonu

NHC komplekslerinin hazırlanması için birçok yöntem bildirilmiş olsa da, en yaygın olanı azolyum tuzlarının asidik C2 pozisyonunda deprotonasyonu yoluyla ilerler. İzole edilebilir serbest karbenler, monometalik öncüller üzerindeki py, tmeda, THF gibi nispeten kararsız ligandları veya halojen köprülü bimetalik metal öncülleri süstitüye etmek için kullanılmıştır (Peris, 2007). Azolyum tuzlarının *in situ* deprotonasyonu ve ardından metal öncülün eklenmesi, serbest karben izolasyonuna kıyasla daha arzu edilen bir yoldur. Bu yol sayesinde potansiyel olarak havaya ve neme duyarlı karbenlerin çalışılmasının önüne geçilmiş olacaktır. Azolyum tuzlarının *in situ* deprotonasyonu; (a) ya bir baz ekleyerek, (b) ya da bazik ligand içeren metal kompleksi kullanılarak yapılır.

(a) İmidazolyum tuzlarının deprotonasyonu güçlü bazlar ile gerçekleştirilir. Güçlü bir baz kullanımının birden fazla pozisyonda deprotonasyona neden olabileceği durumlarda, Cs₂CO₃ gibi daha zayıf bazlar *in situ* kullanılabilir (Raynal vd, 2009; Collado vd, 2013; Visbal vd, 2013; Namitharan vd, 2014). Bir azolyum tuzuna zayıf bir bazın eklenmesinin yüksek konsantrasyonda serbest karben oluşumu ile sonuçlanması pek olası olmasa da, bu türlerin *in situ* metalasyonunun iyi verimlerle gerçekleştiği gösterilmiştir. Bu başarı, ortaya

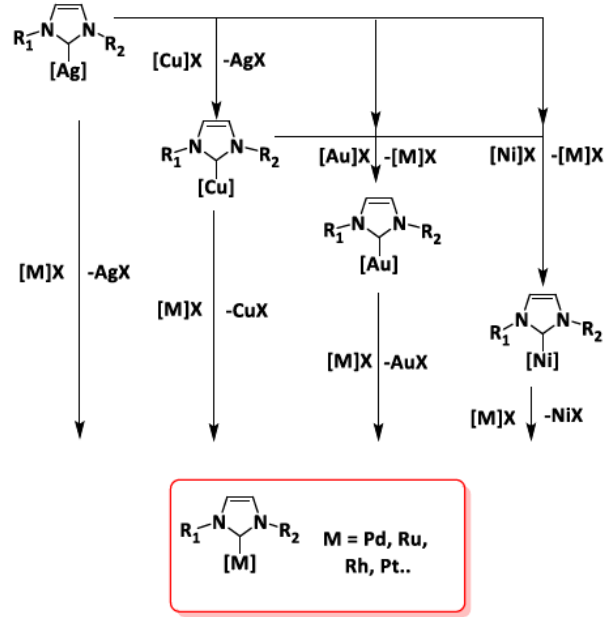
çıkan NHC komplekslerinin termodinamik olarak uygun oluşumuna atfedilmiştir (Wrap, Visbal vd, 2013; Namitharan vd, 2014; Poyatos vd, 2003).

(b) NHC komplekslerinin oluşumu için iyi bilinen bir başka sentetik yol, asetat, alkoksitler veya hidrürler gibi bazik ligandları içeren metal öncüllerin kullanılmasıdır. Wanzlick ve Öfele bu yöntemi 1960'ların sonlarında $[\text{CrH}(\text{CO})_5]$ ve $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 'ı kullanarak ilk imidazoliden komplekslerini sentezlemişlerdir (Wanzlick ve Schönherr, 1968; Öfele, 1968).

1.4.2. Transmetalasyon Reaksiyonları

Geçiş metal NHC komplekslerinin oluşumu için en etkili yöntemlerden biri, zayıf bir metal-karben bağı içeren komplekslerden transmetalasyondur (Şekil 1.14). Karben transfer ajanı adı verilen bu türler izole edilebilir ya da ortamda oluşturulabilir. Güçlü bazların kullanımından veya kararsız serbest karbenlerin oluşumundan kaynaklanan istenmeyen reaksiyonları önlemek için transfer ajanlarının kullanımı genellikle tercih edilir.

Gümüş NHC kompleksleri en yaygın transfer ajanlarıdır ve tipik olarak imidazolyum tuzları ile Ag_2O arasındaki reaksiyonla oluşturulur (Garrison ve Youngs, 2005). Bu komplekslerin ışıktaki kararsızlıkları nedeniyle bazı durumlarda çalışılması zor olabilir (Lazreg vd, 2016; Furst ve Cazin, 2010; Hu vd, 2004; Liu vd, 2012). Bu şekilde elde edilen daha önce bildirilen ürünler arasında Au, Cu, Ni, Rh, Pd, Ir ve Ru kompleksleri bulunur (Oehlke vd, 2007; Lin ve Vasam, 2004; Arnold, 2002; Andrew vd, 2016). Tipik olarak $\text{Ag}(\text{I})$ 'in bis-NHC₂ kompleksleri, 2.05-2.15 Å'luk Ag-NCN bağ uzunlukları ve 170-180°'lik NCN-Ag-NCN bağ açıları ile doğrusal bir konformasyonu benimser. ¹³C karben rezonansları tipik olarak δ 170-180 ppm arasında gözlenir, her iki spin aktif ¹J_{AgC} eşleşmesi, ¹⁰⁷Ag ve ¹⁰⁹Ag izotopları gözlemlenebilir (her iki spin = ½): eşleşme sabitleri sırasıyla 180 Hz'den 234 Hz'e ve 204 Hz'den 270 Hz'e değişir (Garrison ve Youngs, 2005). Ag-karben sinyali bazı kompleksler için gözlemlenmemiştir, bunun NMR zaman ölçeğindeki dinamik davranıştan kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Garrison ve Youngs, 2005). İmidazolinilidenlerin doymamış muadillerine kıyasla transmetalasyona nispeten uğramadıkları gözlemlenmiştir. Bunun kolayca bölünmeyen nispeten güçlü Ag-C bağlarının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.



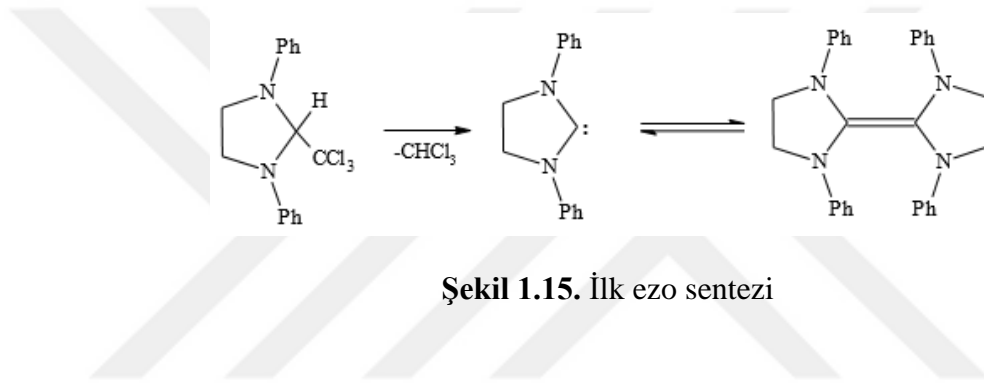
Şekil 1.14. Karben transfer ajanlarının transmetalasyon reaksiyonları (Wrap, 2016)

Daha az yaygın olmakla birlikte, bakır(I), altın(I), nikel(I) ve zirkonyum(IV)-NHC kompleksleri de transfer ajanları olarak kullanılabilir (Şekil1.14) (Bidal vd, 2016; Liu vd, 2009; Reilly vd, 2016; Liddle vd, 2007). Bakır kompleksleri, geçiş metali komplekslerinin daha temiz oluşumuyla sonuçlanabilir ve karşılık gelen gümüş komplekslerinden daha uygun maliyetlidir. Bakır kompleksleri en yaygın olarak karşılık gelen serbest karbenden sentezlenebilir ancak, serbest karbenlerle yapılan çalışmalarda karşılaşılan sorunlar burada da kendini gösterir. Bununla birlikte, bu kompleksler Ag kompleksleri için tarif edilene benzer bir yöntemle Cu_2O 'dan veya izole Ag komplekslerinden transmetalasyon yoluyla hazırlanabilir (Bidal vd, 2016; Lake ve Willians, 2014). Au(I) komplekslerinden transmetalasyon nadirdir, PPh_3 kullanımı ve inert atmosfer gereklidir (Wrap, Visbal vd, 2013; Bidal vd, 2016). M-NHC bağlarının bağıl kuvveti $\text{Au} > \text{Cu} > \text{Ag}$ sırasına göre azalır ve gerçekten de Au-NHC komplekslerinin oluşumunda Cu ve Ag-NHC kompleksleri kullanılmıştır (Liu vd, 2009; Boehme ve Frenking, 1998). Nikel NHC kompleksleri, gümüş veya bakır komplekslerinden transmetalasyon veya imidazolyum tuzlarının Raney Nikel tozu ile reaksiyona girmesiyle oluşturulabilir (Liu vd, 2012; Andrew vd, 2016; Xi vd, 2007).

1.4.3. Diğer Sentez Yolları

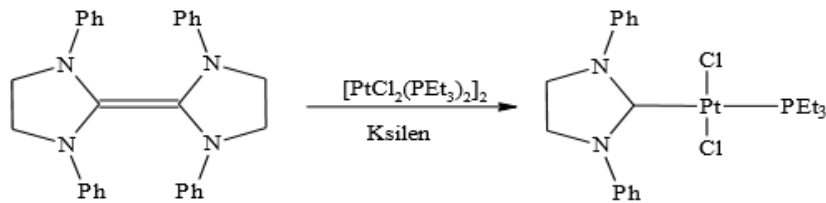
Elektronca zengin olefinler (ezo, entetraaminler) nükleofilik karaktere sahiptirler. Uygun olan geçiş metal kompleksleri ile etkileşmeleri sonucu termal bölünmeye uğrayarak metal-NHC komplekslerini oluştururlar. Hacimli olmayan imidazolinilidenler, entetraaminleri oluşturmak üzere kolayca dimerize olurlar. Bu dimerler, NHC öncülleri olarak kullanılmış ve bu şekilde bir dizi mono-, bis-, tris- ve tetrakis-karben kompleksi hazırlanmıştır (Çetinkaya vd, 1974; Hitchcock vd, 1978).

Wanzlick, NHC.CHCl₃ türevinden kloroformun termal eliminasyonu ile elektronca zengin olefinleri sentezlemiştir (Şekil 1.15) (Wanzlick ve Schikora 1960; Wanzlick, 1962).



Şekil 1.15. İlk ezo sentezi

Lappert ve arkadaşları (Çetinkaya vd, 1973), N-heterosiklik karben öncülü olarak elektronca zengin olefinleri kullanarak, ilk karben kompleksini sentezlenmiştir (Cardin vd., 1971) (Şekil 1.16).



Şekil 1.16. Ezo'da çıkarılarak elde edilen ilk metal-NHC

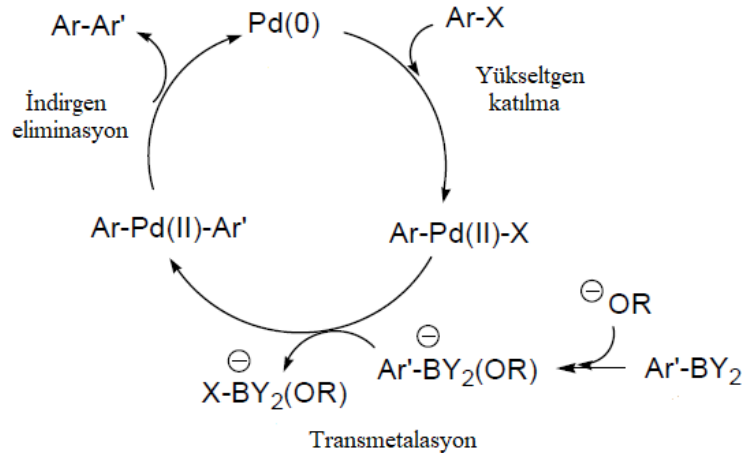
Kararlı bir serbest karbenin izolasyonu her zaman mümkün olmadığından, HY (Y = OR', CCl₃, C₆F₅) veya CO₂'nin NHC eklentilerinin tersinir oluşumundan yararlanılabilir, bu nedenle de bu tarz bileşiklere genellikle "maskeli karbenler" denir. Düşük değerli geçiş metal komplekslerine C2-X bağlarının (X = Me, H veya halojen) yükseltgen katılması, 1970'lerden

beri NHC-M-X komplekslerine uygulanabilir bir yol olarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin çoğu Grup 10 M(0) komplekslerini içerir, ancak Ir bulunan örnekler de mevcuttur (Kremzow vd, 2005; Viciano vd, 2006).

1.5. Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonu

Suzuki-Miyaura reaksiyonu olarak bilinen alkil boronik asitlerin alkil halojenürlerle çapraz bağlanması, karbon-karbon bağları oluşturmak için verimli ve daha az toksik bir yöntem olarak kullanım bulmuştur. Reaksiyonda çok çeşitli fonksiyonel gruplarla kullanılabilir ve suyun varlığı genellikle reaksiyonu olumsuz etkilemez. Suzuki ve Miyaura tarafından 1979'da yayınlanan ve yeni ufuklar açan araştırmaları, 1-alkenilboranların hem 1-alkenil hem de 1-alkinil halojenürler (Miyaura vd, 1979) ve aril halojenürler (Miyaura ve Suzuki, 1979) ile çapraz eşleşmesini içermektedir. Reaksiyonun gerekliliklerinden biri, transmetalasyon sırasında boronik asidin aktivasyonunu kolaylaştırmak için bir baz ihtiyacıdır. NaOH, NaOMe, NaOEt ve NaOAc kullanımının başarılı çapraz eşleşme sağladığı, trietilamin gibi Lewis bazlarının çalışmadığı bulundu. Ek olarak, Suzuki ve Miyaura makalelerinde, o zamanlar katalitik yöntemlerle daha önce elde edilemeyen yüksek derecede stereo- ve regioseçiciliğe dikkat çekmiş; eşleşme reaksiyonunun, alkenilboranlarda bulunan alken stereokimyasının korunmasıyla tutarlı bir şekilde ilerlediğini belirlemiştir. Bu bulgular, sp^2-sp^2 ve sp^2-sp karbon-karbon bağlarının oldukça seçici bir şekilde sentezi için yeni bir yol açmıştır.

Diğer geçiş metal destekli eşleşme reaksiyonlarında olduğu gibi, genel olarak kabul edilen mekanizma bir katalitik çevrimden oluşur (Miyaura ve Suzuki, 1995; Suzuki, 2005; Martin ve Yang, 1993; Kotha vd, 2002). Bu çevrim bir dizi basamaktan oluşmaktadır: (i) yükseltgen katılma, (ii) transmetalasyon, (iii) indirgen eliminasyon. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu için basitleştirilmiş bir katalitik çevrim biril ürünlerine yönelik aşağıda özetlenmiştir (ligandlar netlik için çıkarılmıştır) (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu için genel katalitik çevrim

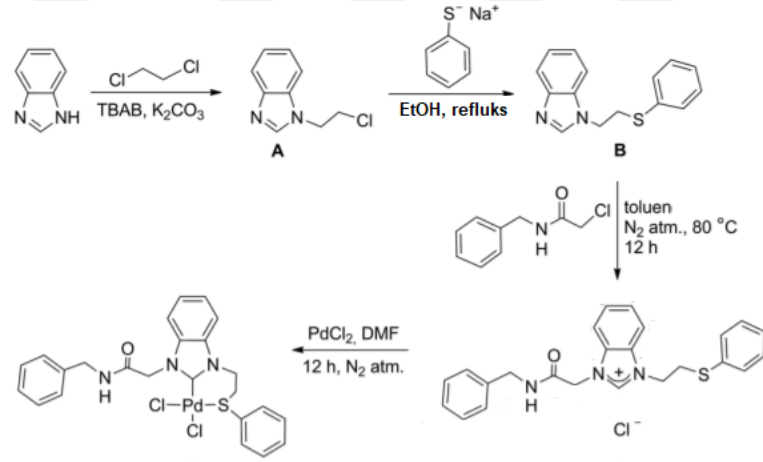
İlk adımda bir aril halojenür Pd(0)'a yükseltgen katılır ve aril paladyum(II) halojenür kompleksi oluşur, ardından borat anyonundaki aril grubu transmetalasyonla diaril paladyum(II) kompleksini verir. Son olarak indirgen eliminasyon ile eşleşme ürünü olan yeni C-C bağı oluşurken katalizör de rejenere olur.

Birçok durumda, yükseltgen katılmanın hız sınırlayıcı basamak olduğu bilinir (Espino vd, 2007; Chemler vd, 2001) ancak çok sayıda sentetik ve mekanik çalışma, çevrimdeki diğer adımlardan herhangi birinin, kullanılan koşullara ve substratlara bağlı olarak hızı belirleyebileceğini göstermiştir (Kim ve Su, 2003; Smith vd, 1994; Valentine ve Hillhouse, 2003).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

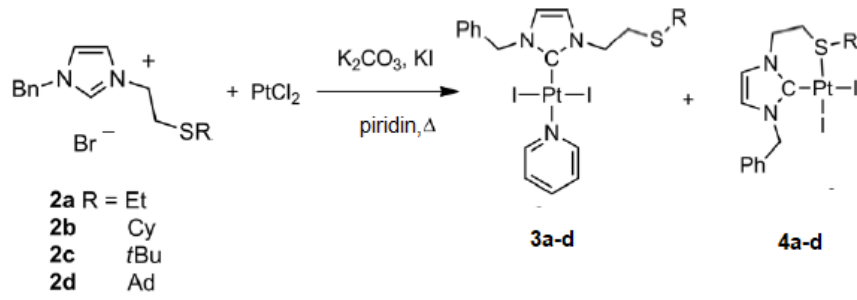
Literatürde tiyoeter fonksiyonlu metal-NHC komplekslerinin sentezine ilişkin çalışma oldukça azdır. Yapılan çalışmalarda genellikle imidazol ya da benzimidazol çekirdeği temel alınmış, şu anki mevcut bilgilerimize göre 5,6-dimetilbenzimidazol çekirdeği içeren komplekslere rastlanmamıştır.

2018 yılında Sharma ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, tiyoeter-fonksiyonlu yeni benzimidazolyum tuzunu elde etmiş, arkasından elde edilen bu tuzdan yola çıkarak karşılık gelen Pd(II)-NHC kompleksini sentezlemişlerdir. Son olarak da, elde edilen bu Pd(II)-NHC kompleksinin katalitik aktivitesini Suzuki-Miyaura reaksiyonda incelemişlerdir (Şekil 2.1) (Sharma vd, 2018).



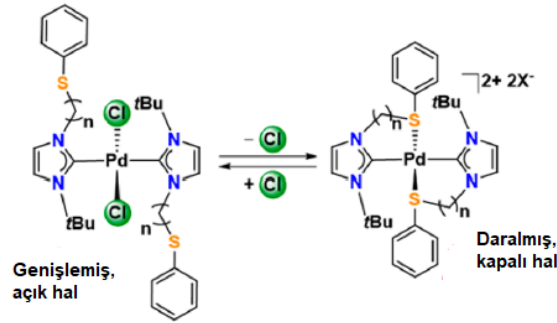
Şekil 2.1. Pd(II)-NHC kompleksinin sentezi

2018 yılında Egly ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, bir seri tiyoeter-fonksiyonelli Pt(II)-NHC kompleksleri sentezlemiş, arkasından sentezlenen bu komplekslerdeki kükürt atomunun hemilabil ve tersinin bağlanma özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca elde edilen bu Pt(II)-NHC komplekslerinin çeşitli insan kanser hücrelerine karşı biyolojik aktivitelerini de araştırmışlardır. Sonuç olarak, bu S-fonksiyonelli Pt(II)-NHC komplekslerinin orta düzeyde sitotoksosite gösterdikleri belirlenmiştir (Şekil 2.2) (Egly vd, 2018).



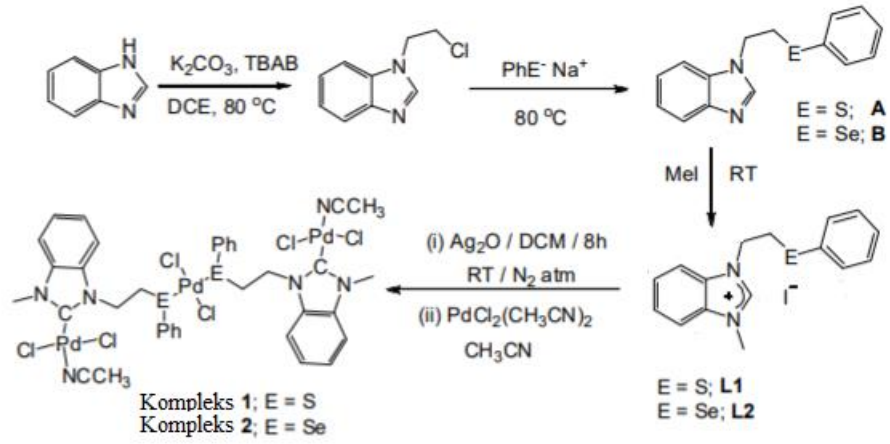
Şekil 2.2. Pt(II)-NHC komplekslerinin sentezi

2017 yılında Liu ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, tiyoeter-ligandlı hemilabil N-heterosiklik karben Pd(II)-NHC komplekslerini sentezlemiş, ardından bu komplekslerin sıradışı izomerizasyon davranışlarını incelemişlerdir. Şöyle ki, Cl⁻'nin komplekse eklenmesi veya ardından uzaklaşması yoluyla bir trans açık durum ve bir trans kapalı durum arasında kimyasal olarak değişebilen iki durum belirlenmiştir (Şekil 2.3) (Liu vd, 2017).



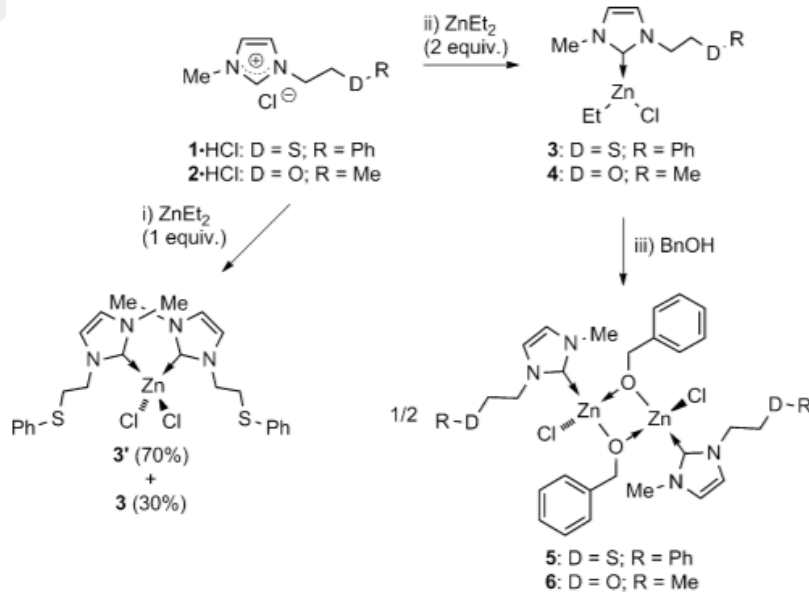
Şekil 2.3. Tiyoeter ligandlı Pd(II)-NHC kompleksinin sentezi

2017 yılında Dubey ve arkadaşları, kalkojenlenmiş benzimidazolyum iyodür tuzundan [**L1**: 3-metil-1-(2-(feniltiyo)etil)-1H-benzimidazolyum iyodür] önce gümüş karbeni elde etmiş, arkasından bu kompleksi transfer ajanı olarak kullanarak trinükleer Pd(II) kompleksini [Pd₃(**L1**-HI)₂(CH₃CN)Cl₆] sentezlemişlerdir. Daha sonra elde edilen bu kompleksi birincil amidlerin nitrillere dönüşümünde ve Sonogashira C-C eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanmışlardır. Sonuç olarak, sentezlenen bu kompleksin her iki reaksiyonu da seçici olarak etkin bir şekilde katalizlediği sonucuna ulaşılmıştır (Şekil 2.4) (Dubey vd, 2017).



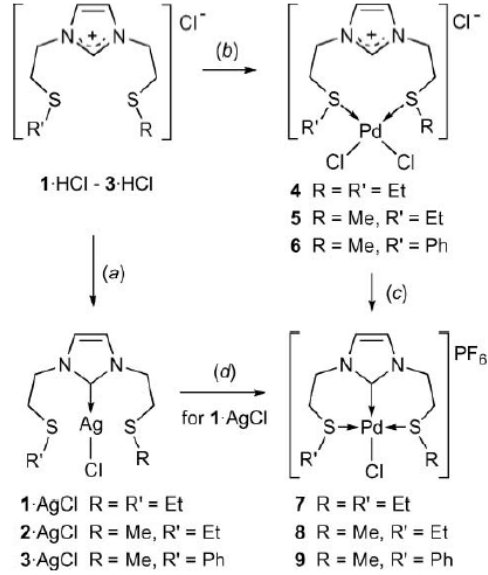
Şekil 2.4. Trimetalik Pd(II) komplekslerinin sentezi

2014 yılında Fliedel ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, yeni Zn-N-heterosiklik karben alkoksit komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiş, arkasında elde edilen bu kompleksler laktid polimerizasyonu için halka-açılma polimerizasyon başlatıcıları olarak kullanılmıştır (Şekil 2.5) (Fliedel vd, 2014).



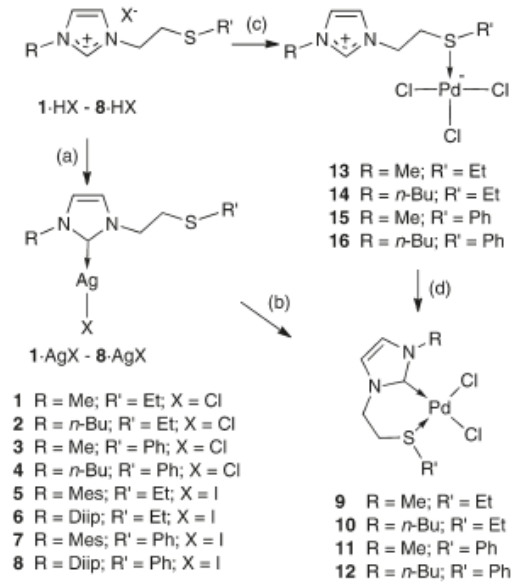
Şekil 2.5. Zn-NHC ve Zn-NHC alkoksit komplekslerinin sentezi

2010 yılında Fliedel ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, öncelikle bis(tiyoeter)-fonksiyonlu imidazolyum tuzlarını sentezlemiş ve arkasından bu tuzlardan yola çıkarak karşılık gelen Ag(I)- ve Pd(II)-NHC komplekslerini rapor etmişlerdir. Pd(II)-NHC komplekslerinde her iki tiyoeterin metale koordine olduğunu göstermişlerdir (Şekil 2.6) (Fliedel vd, 2010).



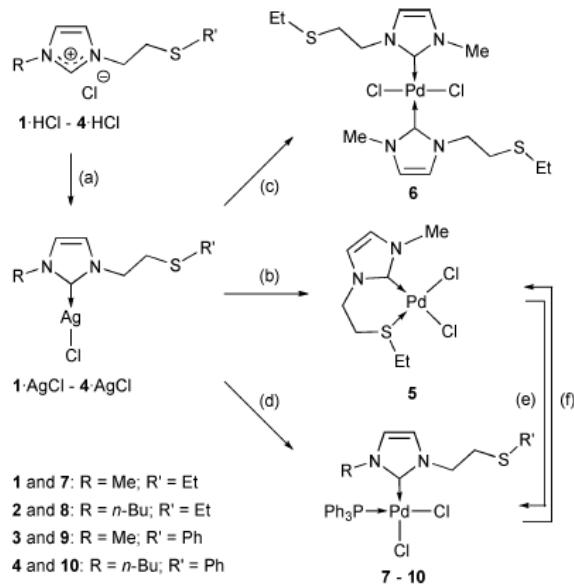
Şekil 2.6. Ag(I)- ve Pd(II)-NHC komplekslerinin sentezi

2010 yılında yine Fliedel ve Braunstein yaptıkları bir çalışmada, yeni *N*-aril-*N'*-tiyoeter imidazolyum tuzlarını sentezlemiş, daha sonra bu tuzlardan yola çıkarak karşılık gelen Ag(I)- ve Pd(II)-NHC komplekslerini sentezlemişlerdir. Pd(II)-NHC komplekslerinde tiyoeterin Pd'a koordine olduğunu göstermişlerdir. Son olarak da, elde edilen Pd(II)-NHC komplekslerinin Suzuki-Miyaura reaksiyonunda yüksek katalitik aktivite gösterdiklerini tespit etmişlerdir (Şekil 2.7) (Fliedel ve Braunstein, 2010).



Şekil 2.7. Ag(I)- ve Pd(II)-NHC komplekslerinin sentezi

2009 yılında Fliedel ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, tiyoeter-fonksiyonlu imidazolyum tuzlarını elde ettikten sonra karşılık gelen Ag(I) ve hemilabil Pd(II)-NHC komplekslerini sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezlenen Pd(II)-NHC kompleksleri Suzuki–Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunda katalizör olarak test edilmiştir (Şekil 2.8) (Fliedel vd, 2009).



Şekil 2.8. Ag(I)- ve Pd(II)-NHC komplekslerinin sentezi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

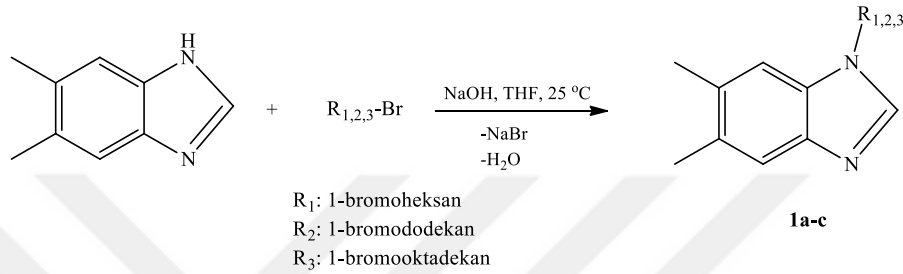
Tüm havaya hassas reaksiyonlar, standart Schlenk teknikleri kullanılarak yüksek saflıkta Argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda oksijen ve nemin uzaklaşmasını sağlamak için cam malzemeler vakum altında ısıtılmıştır ve daha sonra Argon ile doldurulmuştur. Çözücüler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemlere göre kurutulmuş ve inert atmosfer altında saklanmıştır (Armarego ve Perrin, 1996).

Kimyasallar: 5,6-dimetilbenzimidazol, 1-bromoheksan, 1-bromododekan, 1-bromooktadekan, 2-kloroetil fenil sülfür, gümüş(I) oksit, potasyum karbonat, sodyum hidroksit, magnezyum sülfat, potasyum karbonat, sezyum karbonat, bromobenzen, 4-bromotoluen, 4-bromoasetofenon, iç standart (dietilen glikol di-n-bütül eter), fenilboronik asit çözücüler; diklorometan, pentan, aseton, izopropil alkol, piridin, tetrahidrofuran, etil alkol Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Merck firmalarından ticari olarak satın alındı. $[PdCl_2(py)_2]$ ve **1c** bileşikleri literatüre göre sentezlendi (Guillet vd, 2020; Arıcı vd, 2021).

Cihazlar: Tartım işlemleri “GD603 Sartorius” marka analitik terazi ile yapılmıştır. NMR spektroskopik çalışmaları “Varian 400 MHz” model spektrometre ile Ege Üniversitesi EBİLTEM NMR uydu laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Katalitik çalışmalar esnasında alınan sıvı örnekler için 2-200 μ L ve “Brand” marka mikropipet kullanılmıştır. Katalitik testler ise “Agilent/HP-6890N” marka Gaz Kromatografisi cihazında gerçekleştirildi. Elementel analiz ölçümleri LECO, CHNS-932 cihazı ile yapılmıştır (ODTÜ Merlab). Erime noktası ölçümleri “Stuart SMP30” marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

3.1. 1-alkil-5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol sentezi (1a-c):

Bir Schlenke 5,6-dimetilbenzimidazol (1.0 mmol) ve THF (15.0 mL) konularak 5,6-dimetilbenzimidazol çözünene kadar karıştırıldı. Üzerine 1-bromoheksan/1-bromododekan/1-bromooktadekan (1.0 mmol) eklenerek oda koşullarında 2 gün karıştırıldı. İki günün sonunda üzerine NaOH (1.1 mmol) eklenerek 1 gün daha karıştırıldı ve takiben karışım süzüldü. Çözücü vakumda uçuruldu ve oluşan katı madde CH₂Cl₂/pentan'da kristallendirildi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. 1-alkil-5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol sentezi

3.1.1. (1-heksil-5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol), 1a

- **Verim:** 3,56 g, %75; **e.n.:** 47-48 °C
- **¹H NMR (CDCl₃):** δ : 0.87 (s, 3H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 1.29 (s, 8H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 1.84 (s, 2H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 2.38 (d, *J* = 9.4 Hz, 6H, benzim-CH₃), 4.09 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 7.15 (s, 1H, Ar-*H*), 7.56 (s, 1H, Ar-*H*), 7.75 (s, 1H, NCHN).
- **¹³C NMR (CDCl₃):** δ : 14.0 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 20.3 (Ar-CH₃), 20.7 (Ar-CH₃), 22.6 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 26.6 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 29.8 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 31.3 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 45.1 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 109.9 (Ar-CH), 120.4 (Ar-CH), 130.9 (Ar-C), 131.9 (Ar-C), 132.4 (Ar-C), 142.3 (Ar-C), 142.6 (NCHN).

3.1.2. (1-dodesil-5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol), 1b

- **Verim:** 4,88 g, %76; **e.n.:** 54-55 °C
- **¹H NMR (CDCl₃):** δ : 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 1.24-1.30 (m, 20H, NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 1.83-1.86 (m, 2H, NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 2.38 (d, *J* = 9.4 Hz, 6H, benzim-CH₃), 4.10 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 7.14 (s, 1H, Ar-*H*), 7.55 (s, 1H, Ar-*H*), 7.75 (s, 1H, NCHN).

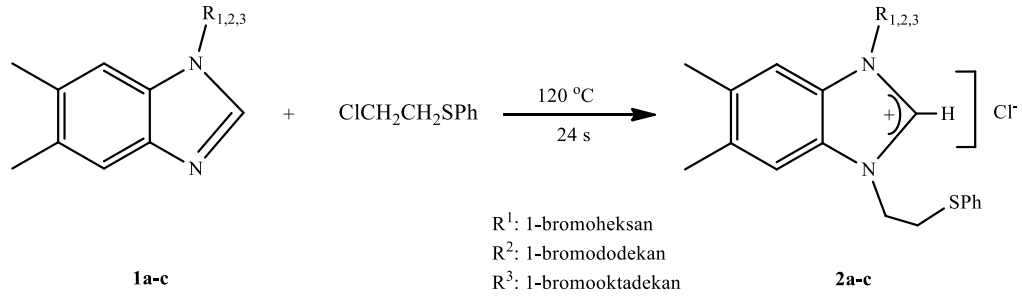
- **¹³C NMR (CDCl₃):** δ :14.2 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 20.4 (Ar-CH₃), 20.7 (Ar-CH₃), 22.8 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 26.9 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 29.2 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 29.4 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 29.5 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 29.6 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 29.7 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 29.9 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 32.0 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 45.1 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 109.9 (Ar-CH), 120.4 (Ar-CH), 130.9 (Ar-C), 131.9 (Ar-C), 132.4 (Ar-C), 142.3 (Ar-C), 142.6 (NCHN).

3.1.3. (1-oktadesil-5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol), 1c

- **Verim:** 4,6 g, %56; **e.n.:** 77-78 °C
- **¹H NMR (CDCl₃):** δ : 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 3H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.28 (d, J = 21.6 Hz, 32H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.83-1.87 (m, 2H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 2.39 (d, J = 9.2 Hz, 6H, benzim-CH₃), 4.10 (t, J = 7.0 Hz, 2H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 7.15 (s, 1H, Ar-*H*), 7.56 (s, 1H, Ar-*H*), 7.76 (s, 1H, NCHN).
- **¹³C NMR (CDCl₃):** δ :14.2 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 20.3 (Ar-CH₃), 20.7 (Ar-CH₃), 22.8 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 26.9 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.2 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.4 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.5 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.6 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.7 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.7 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.7 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.8 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.8 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.9 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 32.0 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 45.1 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 109.9 (Ar-CH), 120.4 (Ar-CH), 130.9 (Ar-C), 131.9 (Ar-C), 132.5 (Ar-C), 142.3 (Ar-C), 142.7 (NCHN).

3.2. Tiyoeter-sübstitüye 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarının sentezi (2a-c):

Argon gazı altında bir Schlenk içerisine 1-alkil-5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol (1.0 mmol) konuldu. Üzerine 2-kloroetil fenil sülfür (1.1 mmol) eklenerek 24 saat 120 °C'de karıştırıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve reaksiyon karışımına pentan eklenerek kanula ile süzüldü. Elde edilen ürünler vakumda kurutuldu. Ürünler havaya hassas olmaları nedeniyle Argon altında saklandı ve başka bir saflaştırma işlemi yapılmadan bu haliyle kullanıldı (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Tiyoeter-sübstitüye 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarının sentezi

3.2.1. 1-(heksil)-3-(2-(feniltiyo)etil)benzimidazolyum klorür sentezi, 2a

- **Verim:** 1.54 g, %88; **e.n.:** higroskopik
- **¹H NMR (CDCl₃):** δ : 0.78 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 1.28 (d, $J = 33.9$ Hz, 8H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 1.89 (m, 2H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 2.34 (d, $J = 9.4$ Hz, 6H, benzim-CH₃), 3.60 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, NCH₂CH₂SPh), 4.35 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 4.74 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, NCH₂CH₂SPh), 7.11 (s, 1H, benzim-Ar-H), 7.12 (dd, $J = 4.3, 1.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d, $J = 0.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (s, 1H, benzim-Ar-H), 7.20 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, Ar-H), 11.15 (s, 1H, NCHN⁺).
- **¹³C NMR (CDCl₃):** δ : 13.8 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 20.5 (Ar-CH₃), 20.6 (Ar-CH₃), 22.3 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 26.1 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 29.2 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 31.0 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 33.8 (NCH₂CH₂SPh), 46.2 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 47.4 (NCH₂CH₂SPh), 112.3 (benzim-Ar-CH), 112.7 (benzim-Ar-CH), 126.9 (Ar-CH), 129.0 (Ar-CH), 129.3 (Ar-C), 130.1 (Ar-CH), 133.6 (Ar-C), 137.0 (Ar-C), 141.9 (NCHN⁺).

3.2.2. 1-(dodesil)-3-(2-(feniltiyo)etil)benzimidazolyum klorür sentezi, 2b

- **Verim:** 0.758g, %57; **e.n.:** higroskopik
- **¹H NMR (CDCl₃):** δ : 0.79 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 1.21 (d, $J = 39.8$ Hz, 20H, NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 1.86-1.93 (m, 2H, NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 2.34 (d, $J = 9.4$ Hz, 6H, benzim-CH₃), 3.61 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H, NCH₂CH₂SPh), 4.35 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 4.75 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H, NCH₂CH₂SPh), 7.11 (s, 1H, benzim-Ar-H), 7.13 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (s, 1H, benzim-Ar-H), 7.17 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H, Ar-

H), 7.19 (d, $J = 1.1$ Hz, 2H, Ar-*H*), 7.21 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, Ar-*H*), 11.19 (s, 1H, NCHN⁺).

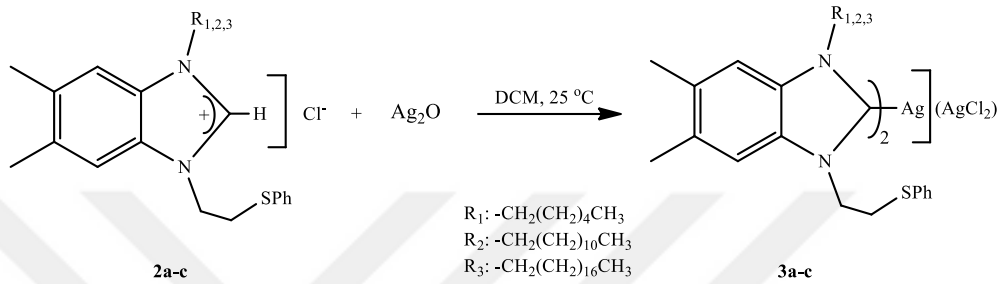
- **¹³C NMR (CDCl₃):** δ : 14.1 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 20.6 (Ar-CH₃), 20.6 (Ar-CH₃), 22.7 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 26.5 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 29.1 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 29.3 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 29.4 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 29.5 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 29.6 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 31.9 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 33.9 (NCH₂CH₂SPh), 46.3 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 47.6 (NCH₂CH₂SPh), 112.4 (benzim-Ar-CH), 112.9 (benzim-Ar-CH), 126.9 (Ar-CH), 129.1 (Ar-CH), 129.4 (Ar-C), 130.2 (Ar-CH), 130.3 (Ar-C), 133.8 (Ar-C), 137.1 (Ar-C), 141.9 (NCHN⁺).

3.2.3. 1-(oktadesil)-3-(2-(feniltiyo)etil)benzimidazolyum klorür sentezi, 2c

- **Verim:** 1.43 g, %76; **e.n.:** 74-75 °C; ν_{CN} : 1563 cm⁻¹.
- **¹H NMR (CDCl₃):** δ : 0.81 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.22 (d, $J = 24.9$ Hz, 32H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.86-1.94 (m, 2H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 2.35 (d, $J = 9.4$ Hz, 6H, benzim-CH₃), 3.61 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, NCH₂CH₂SPh), 4.35 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 4.75 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, NCH₂CH₂SPh), 7.11 (s, 1H, benzim-Ar-*H*), 7.14 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.17 (s, 1H, benzim-Ar-*H*), 7.19 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.20 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.22 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, Ar-*H*), 11.22 (s, 1H, NCHN⁺).
- **¹³C NMR (CDCl₃):** δ : 14.2 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 20.7 (Ar-CH₃), 20.8 (Ar-CH₃), 22.8 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 26.6 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.1 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.4 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.5 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.6 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.7 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.7 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.8 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 32.0 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 34.1 (NCH₂CH₂SPh), 46.2 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 47.6 (NCH₂CH₂SPh), 112.4 (benzim-Ar-CH), 112.9 (benzim-Ar-CH), 127.1 (Ar-CH), 129.2 (Ar-CH), 129.4 (Ar-C), 130.3 (Ar-CH), 130.4 (Ar-C), 133.8 (Ar-C), 137.0 (Ar-C), 137.1 (Ar-C), 142.3 (NCHN⁺).
- **Elementel analiz** (C₃₅H₅₅ClN₂S, %), hesaplanan: C: 73.58, H: 9.70, N: 4.90, S: 5.61; bulunan: C: 73.80, H: 10.00, N: 5.36, S: 5.70.

3.3. Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi (3a-c):

Argon altında bir Schlenk tüpüne N,N'-dialkil-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzu (**2a-c**) (1.0 mmol) konuldu. Üzerine CH₂Cl₂ (10.0 mL) ve Ag₂O (0.5 mmol) eklendi ve Ag₂O'nin tamamı reaksiyona girinceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldı (Şekil 3.3). Deney sonunda AgCl₂ bileşiğinin oluştuğu gözlemlendi, takiben karışım selit ile süzüldü ve çözücü değiştirilerek üzerine pentan eklendi. Daha sonra -25 °C'de bir gün bekletildi ve oluşan katı süzüldü, pentan ile yıkandı (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi

3.3.1. [Bis{1-(heksil)-3-(2-(feniltiyo)etil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}gümüş(I)] [AgCl₂], **3a**

- **Verim:** 0,136 g, %31; **e.n.:** 83-84 °C; ν_{CN} : 1585 cm⁻¹.
- **¹H NMR (CDCl₃):** δ : 0.87 (t, J = 6.3 Hz, 3H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 1.26-1.36 (m, 6H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 1.58 (d, J = 3.1 Hz, 2H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 1.79-1.85 (m, 2H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 2.38 (d, J = 9.4 Hz, 6H, benzim-CH₃), 3.38 (t, J = 7.0 Hz, 2H, NCH₂CH₂SPh), 4.25 (t, J = 7.6 Hz, 2H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 4.51 (t, J = 7.0 Hz, 2H, NCH₂CH₂SPh), 7.00 (s, 1H, benzim-Ar-H), 7.16 (s, 1H, benzim-Ar-H), 7.20-7.25 (m, 2H, Ar-H), 7.30 (d, J = 0.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (d, J = 1.3 Hz, 2H, Ar-H).
- **¹³C NMR (CDCl₃):** δ : 14.1 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 20.5 (Ar-CH₃), 20.6 (Ar-CH₃), 22.6 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 26.6 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 30.4 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 31.5 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 34.2 (NCH₂CH₂SPh), 48.4 (NCH₂(CH₂)₄CH₃), 49.7 (NCH₂CH₂SPh), 111.5 (benzim-Ar-CH), 111.8 (benzim-Ar-CH), 127.1 (Ar-CH), 129.4 (Ar-CH), 130.1 (Ar-CH), 132.1 (Ar-C), 132.4 (Ar-C), 133.6 (Ar-C), 133.7 (Ar-C), 134.2 (Ar-C), gözlemlenmedi (Ag-C_{karben}).
- **Elementel analiz** (C₄₆H₆₀Ag₂Cl₂N₄S₂, %), hesaplanan: C: 54.18, H: 5.93, N: 5.49, S: 6.29; bulunan: C: 54.20, H: 5.95, N: 5.38, S: 6.02.

**3.3.2. [Bis{1-(dodesil)-3-(2-(feniltiyo)etil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}gümüş(I)]
[AgCl₂], 3b**

- **Verim:** 0,266 g; %52; **e.n.:** 74-75 °C; ν_{CN} : 1585 cm⁻¹.
- **¹H NMR (CDCl₃):** δ : 0.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 1.27 (d, $J = 29.1$ Hz, 20H, NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 1.78-1.85 (m, 2H, NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 2.37 (d, $J = 9.4$ Hz, 6H, benzim-CH₃), 3.38 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, NCH₂CH₂SPh), 4.25 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 4.50 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, NCH₂CH₂SPh), 6.99 (s, 1H, benzim-Ar-H), 7.15 (s, 1H, benzim-Ar-H), 7.20-7.23 (m, 2H, Ar-H), 7.29 (s, 1H, Ar-H), 7.31 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H, Ar-H)
- **¹³C NMR (CDCl₃):** δ : 14.2 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 20.5 (Ar-CH₃), 20.6 (Ar-CH₃), 22.8 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 26.9 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 29.3 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 29.4 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 29.5 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 29.6 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 29.7 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 30.4 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 32.0 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 34.2 (NCH₂CH₂SPh), 48.4 (NCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 49.8 (NCH₂CH₂SPh), 111.5 (benzim-Ar-CH), 111.8 (benzim-Ar-CH), 127.1 (Ar-CH), 129.5 (Ar-CH), 130.1 (Ar-CH), 132.1 (Ar-C), 132.4 (Ar-C), 133.6 (Ar-C), 133.7 (Ar-C), 134.2 (Ar-C), gözlemlenmedi (Ag-C_{karben}).
- **Elementel analiz** (C₅₈H₈₄Ag₂Cl₂N₄S₂, %), hesaplanan: C: 58.63, H: 7.13, N: 4.72, S: 5.40; bulunan: C: 58.30, H: 7.08, N: 4.39, S: 5.81.

**3.3.3. [Bis{1-(oktadesil)-3-(2-(feniltiyo)etil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden}gümüş(I)]
[AgCl₂], 3c**

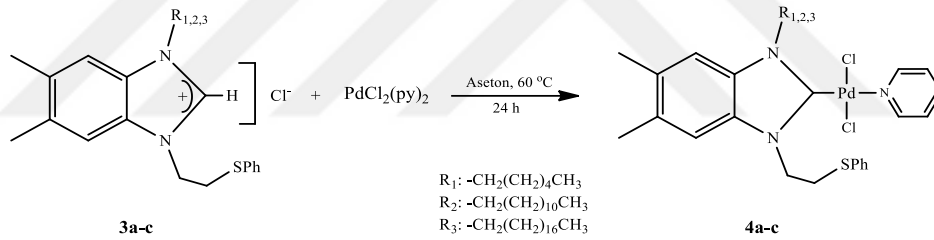
- **Verim:** 0,315 g, %47; **e.n.:** 65-66 °C; ν_{CN} : 1584 cm⁻¹.
- **¹H NMR (CDCl₃):** δ : 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.26 (t, $J = 14.8$ Hz, 32H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.78-1.86 (m, 2H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 2.37 (d, $J = 9.4$ Hz, 6H, benzim-CH₃), 3.38 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, NCH₂CH₂SPh), 4.25 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 4.50 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, NCH₂CH₂SPh), 7.00 (s, 1H, benzim-Ar-H), 7.15 (s, 1H, benzim-Ar-H), 7.20-7.24 (m, 2H, Ar-H), 7.30 (d, $J = 0.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.31 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H)
- **¹³C NMR (CDCl₃):** δ : 14.2 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 20.5 (Ar-CH₃), 20.6 (Ar-CH₃), 22.8 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 26.9 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.3 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.4 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.5 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.6 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.7 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃),

(NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.8 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 29.9 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 30.4 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 32.0 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 34.2 (NCH₂CH₂SPh), 48.4 (NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 49.8 (NCH₂CH₂SPh), 111.5 (benzim-Ar-CH), 111.8 (benzim-Ar-CH), 127.1 (Ar-CH), 129.4 (Ar-CH), 130.1 (Ar-CH), 132.1 (Ar-C), 132.4 (Ar-C), 133.6 (Ar-C), 133.7 (Ar-C), 134.2 (Ar-C), gözlemlenmedi (Ag-C_{karben}).

- **Elementel analiz** (C₇₀H₁₀₈Ag₂Cl₂N₄S₂, %), hesaplanan: C: 61.98, H: 8.03, N: 4.13, S: 4.73; bulunan: C: 61.90, H: 8.12, N: 4.23, S: 4.09.

3.4. Pd(II)-NHC komplekslerinin sentezi (4a-c):

Argon altında bir Schlenk içerisinde N,N'-dialkil-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzu (**2a-c**) (1.0 mmol), PdCl₂(Py)₂ (1.0 mmol) ve K₂CO₃ (5.0 mmol) konuldu (Şekil 3.4). Üzerine 10.0 mL aseton ilave edilerek 24 saat 60 °C'de karıştırıldı. Bir günün sonunda karışım süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Daha sonra ele geçen ürün CH₂Cl₂/pentan ile kristallendirildi (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Pd(II)-NHC komplekslerinin sentezi

3.4.1. Dikloro-[1-(heksil)-3-(2-(feniltiyo)etil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden](piridin)paladyum(II), 4a

- **Verim:** 0,302 g, % 65; **e.n.:** 45-46 °C; ν_{CN} : 1602 cm⁻¹.
- **¹H NMR (CDCl₃):** δ : 0.89 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 1.37 (dd, $J = 14.7, 7.3$ Hz, 4H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 1.41-1.48 (m, 2H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 1.54 (dd, $J = 15.1, 7.6$ Hz, 2H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 2.17 (dt, $J = 15.5, 7.8$ Hz, 2H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 2.31 (s, 3H, benzim-CH₃), 2.36 (s, 3H, benzim-CH₃), 3.66-3.74 (m, 2H, NCH₂CH₂SPh), 4.72-4.79 (m, 2H, NCH₂(CH₂)₄CH₃), 4.93-5.01 (m, 2H, NCH₂CH₂SPh), 6.88 (s, 1H, benzim-Ar-H), 7.12 (s, 1H, benzim-Ar-H), 7.17 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.21 (t, $J = 7.3$ Hz,

2H, Ar-H), 7.37-7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.61 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, py-H), 7.81 (t, $J = 6.9$ Hz, 1H, py-H), 8.97 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, py-H).

- **^{13}C NMR (CDCl_3):** δ : 14.2 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 20.3 (Ar- CH_3), 20.4 (Ar- CH_3), 22.7 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 26.9 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 29.5 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 31.5 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 32.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$), 47.4 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 48.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$), 110.5 (benzim-Ar-CH), 110.9 (benzim-Ar-CH), 124.6 (Ar-CH), 125.1 (Ar-C), 126.7 (Ar-CH), 129.2 (Ar-CH), 130.4 (Ar-CH), 132.4 (Ar-C), 132.9 (Ar-C), 134.8 (Ar-C), 138.3 (Ar-CH), 151.4 (Ar-CH), 153.5 (Ar-C), 160.8 (Pd-C_{karben}).
- **Elementel analiz** ($\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{PdS}$, %), hesaplanan: C: 53.98, H: 5.66, N: 6.74 S: 5.15; bulunan: C: 53.70, H: 5.48, N: 6.84, S: 5.13.

3.4.2. Dikloro-[1-(dodesil)-3-(2-(feniltiyo)etil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] (piridin)paladyum(II), 4b

- **Verim:** 0,297 g, %57; **e.n.:** 71-72 °C; ν_{CN} : 1602 cm^{-1} .
- **^1H NMR (CDCl_3):** δ : 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 1.19-1.38 (m, 16H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 1.41-1.49 (m, 2H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 1.49-1.57 (m, 2H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 2.14-2.20 (m, 2H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 2.31 (s, 3H, benzim- CH_3), 2.36 (s, 3H, benzim- CH_3), 3.68-3.71 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$), 4.74-4.77 (m, 2H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 4.96-4.99 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$), 6.88 (s, 1H, benzim-Ar-H), 7.12 (s, 1H, benzim-Ar-H), 7.18 (dd, $J = 4.7, 3.6$ Hz, 1H, Ar-H), 7.21 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.37-7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.61 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, py-H), 7.81 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H, py-H), 8.97 (dd, $J = 6.5, 1.5$ Hz, 2H, py-H).
- **^{13}C NMR (CDCl_3):** δ : 14.2 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 20.3 (Ar- CH_3), 20.4 (Ar- CH_3), 22.8 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 27.2 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 29.4 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 29.5 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 29.6 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 29.7 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 29.8 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 32.0 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 32.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$), 47.4 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 48.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$), 110.5 (benzim-Ar-CH), 110.9 (benzim-Ar-CH), 124.6 (Ar-CH), 125.1 (Ar-C), 126.7 (Ar-CH), 129.2 (Ar-CH), 130.4 (Ar-CH), 132.4 (Ar-C), 132.9 (Ar-C), 134.8 (Ar-CH), 138.2 (Ar-CH), 151.4 (Ar-CH), 152.1 (Ar-C), 153.5 (Ar-C), 160.8 (Pd-C_{karben}).
- **Elementel analiz** ($\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{PdS}$, %), hesaplanan: C: 57.75, H: 6.70, N: 5.94 S: 4.53; bulunan: C: 57.60, H: 6.47, N: 5.89, S: 4.17.

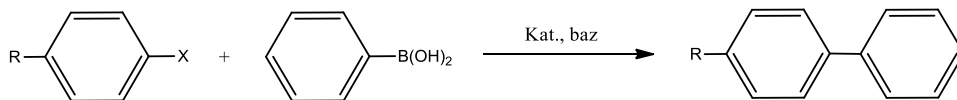
3.4.3. Dikloro-[1-(oktadesil)-3-(2-(feniltiyo)etil)-5,6-dimetilbenzimidazol-2-iliden] (piridin)paladyum(II), 4c

- **Verim:** 0,450 g, %77; **e.n.:** 112-113 °C; ν_{CN} : 1603 cm^{-1} .
- **^1H NMR (CDCl_3):** δ : 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 1.25-1.33 (m, 28H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 1.42-1.48 (m, 2H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 1.50-1.56 (m, 2H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 2.14-2.20 (m, 2H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 2.31 (s, 3H, benzim- CH_3), 2.36 (s, 3H, benzim- CH_3), 3.69-3.71 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$), 4.74-4.77 (m, 2H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 4.96-4.99 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$), 6.88 (s, 1H, benzim-Ar- H), 7.12 (s, 1H, benzim-Ar- H), 7.17 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H, Ar- H), 7.21 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, Ar- H), 7.37-7.40 (m, 2H, Ar- H), 7.61 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, py- H), 7.80 (dt, $J = 15.2, 7.6$ Hz, 1H, py- H), 8.97 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H, py- H).
- **^{13}C NMR (CDCl_3):** δ : 14.2 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 20.3 (Ar- CH_3), 20.4 (Ar- CH_3), 22.8 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 27.2 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 29.4 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 29.5 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 29.6 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 29.7 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 29.8 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 32.0 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 32.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$), 47.4 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 48.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$), 110.5 (benzim-Ar- CH), 110.9 (benzim-Ar- CH), 124.6 (Ar- CH), 125.1 (Ar- C), 126.7 (Ar- CH), 129.2 (Ar- CH), 130.4 (Ar- CH), 132.4 (Ar- C), 132.5 (Ar- C), 132.9 (Ar- C), 133.0 (Ar- C), 134.8 (Ar- CH), 138.2 (Ar- CH), 138.7 (Ar- CH), 151.4 (Ar- CH), 152.1 (Ar- CH), 153.5 (Ar- CH), 160.8 (Pd- C_{karben}).
- **Elementel analiz** ($\text{C}_{40}\text{H}_{59}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{PdS}$, %), hesaplanan: C: 60.71, H: 7.52, N: 5.31 S: 4.05; bulunan: C: 60.50, H: 7.09 N: 5.89, S: 4.17.

3.5. Katalitik Çalışmalar

Sentezlenen Pd(II)-NHC komplekslerinin (**4a-c**) katalitik aktivitesi Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında test edilmiştir.

3.5.1. Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonu



Şekil 3.5. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu

İki boyunlu bir balon içerisine sırasıyla R-X (0.5 mmol), C₆H₅B(OH)₂ (0.75 mmol), baz (1.5 mmol), iç standart (dietilen glikol di-*n*-bütül eter) (50.0 µL) ve Pd(II)-NHC katalizörü (**4a-c**, 0.1 mmol%) konuldu ve üzerine çözücü olarak 3.0 mL EtOH eklendi. Reaksiyon karışımından, farklı sıcaklık (25 °C veya 80 °C) ve farklı sürelerde (30 dk, 1 h, 2 h) mikropipet yardımıyla alınan 50.0 µL'lik örnekler deney tüplerine konuldu ve üzerine 2.0 mL EtOH eklenerek santrifüjlendi. Daha sonra pastör pipeti ile alınan örnekler analiz için viallere aktarılarak GC için ölçüme hazır hale getirildi.

3.5.2. Gaz Kromatografisi (GC) Metodu

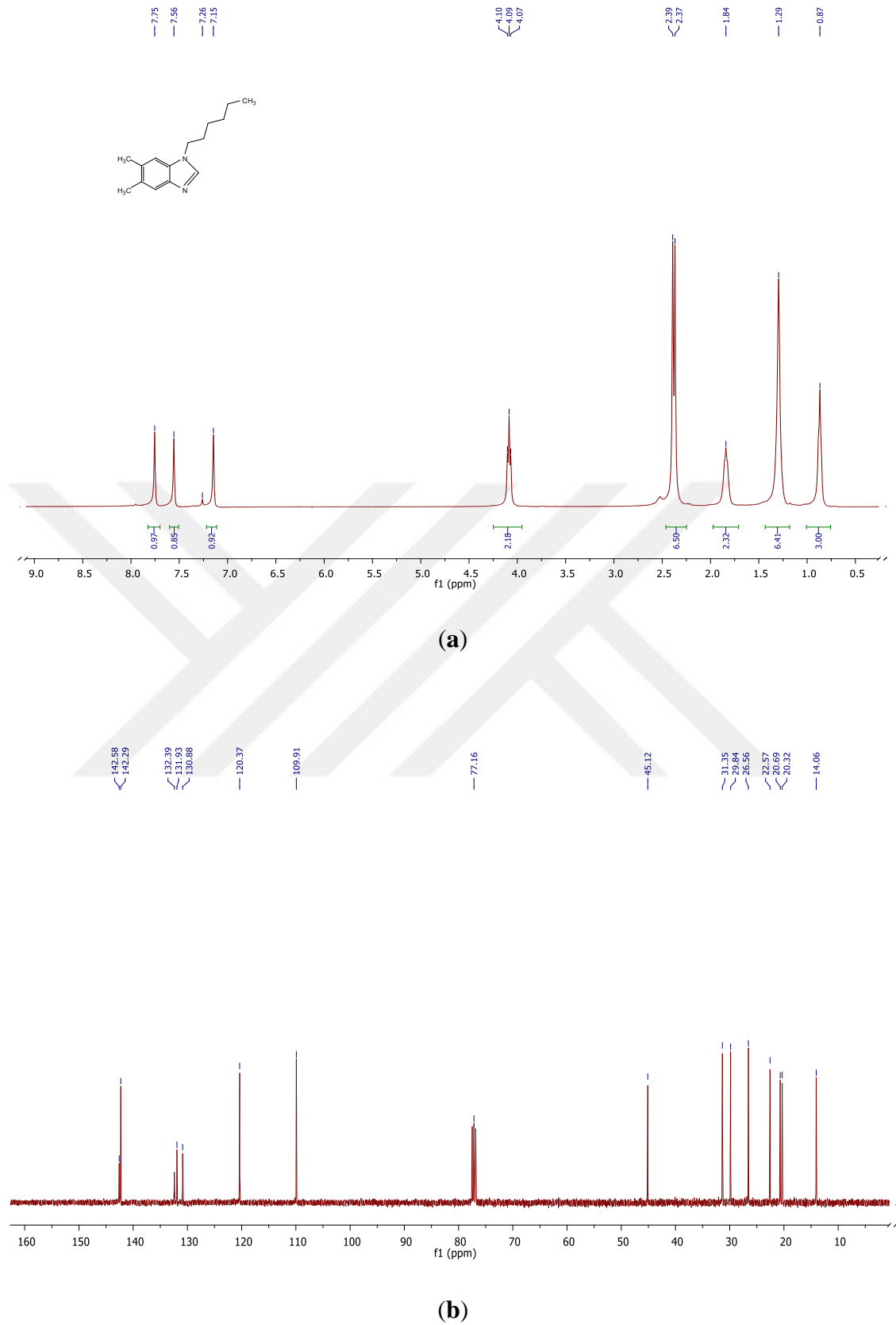
Katalitik testler için "Agilent/HP-6890N" model cihaz kullanıldı. Analizlerde dedektör olarak FID, kolon olarak ise HP-5 kapiler kolon (30.0 m x 0.32 mm x 0.25 µm) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz ise Helyum'dur. GC ile yapılan analizlerde, başlangıç sıcaklığı ise 60 °C'ye, dedektör sıcaklığı ise 300 °C'ye set edilmiştir. Daha sonra, sıcaklık dk'da 10 °C artırılarak 280 °C'ye ulaşacak şekilde ayarlanmıştır. Tüm testler, 1/50 split oranına sahip otomatik enjeksiyon ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan her bir reaksiyonun analizin süresi yaklaşık 40 dk'dır.

4. BULGULAR

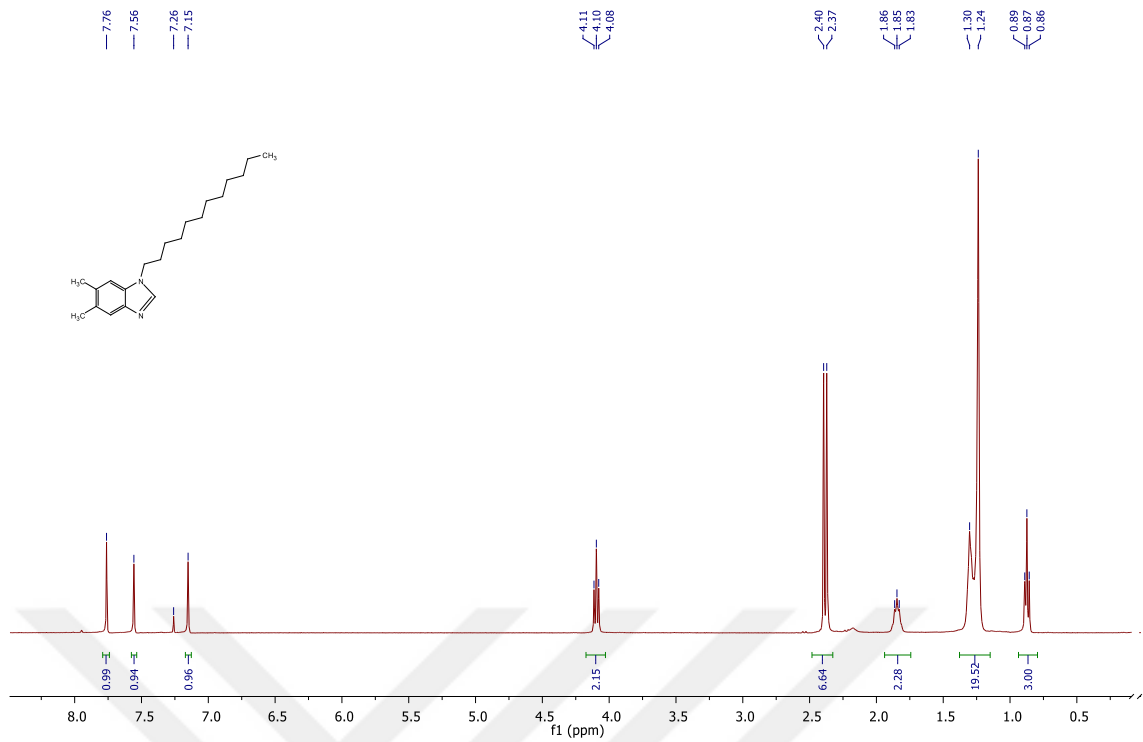
Bu çalışmada, ilk olarak NHC öncülleri hazırlanmış (**2a-c**), arkasından bu öncüllerden yola çıkarak karşılık gelen Ag(I)- ve Pd(II)-NHC kompleksleri (**3a-c** ve **4a-c**) sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve sentezlenen Pd(II)-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri ise Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunda incelenmiştir.

4.1. 1-alkil-5,6-dimetil-1H-benzimidazol Türevlerinin Karakterizasyonu (1a-c)

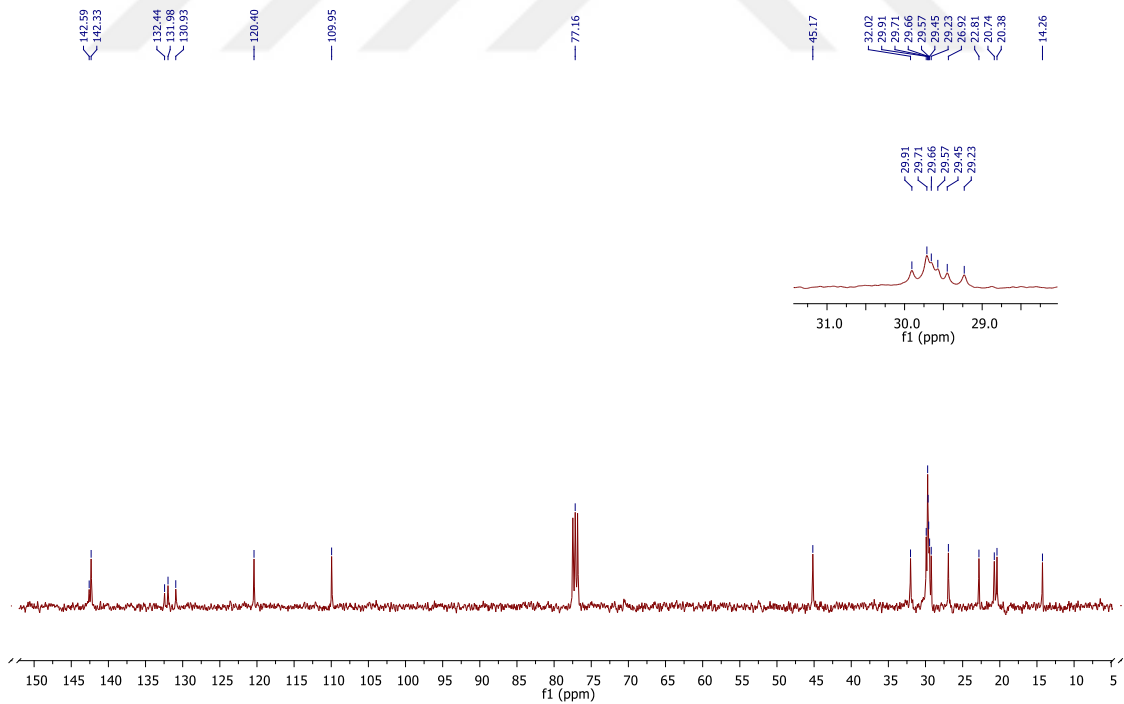
Ticari olarak satın alınan 5,6-dimetilbenzimidazol, sırasıyla 1-bromoheksan (**1a**), 1-bromododekan (**1b**), 1-bromooktadekan (**1c**) ile reaksiyona sokulmuş ve N-alkilasyon yöntemiyle uzun zincirli 1-alkil-5,6-dimetil-1H-benzimidazol türevleri elde edilmiştir. Sentezlenen türevlerin yapıları ¹H- ve ¹³C-NMR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; **1a**: 0.87 ppm'de rezonansa gelen singlet pikin uzun zincir metil gruplarına, **1b** ve **1c**: 0.87 ve 0.88 ppm'de rezonansa gelen triplet piklerin uzun zincir metil gruplarına, her üç türevin sırasıyla 1.29, 1,24-1.30 ve 1.28 ppm'lerde gelen geniş piklerin uzun zincir -CH₂ gruplarına, sırasıyla (2.37,2.39), (2.37,2.40) ve (2.37,2.40) ppm'lerde gelen dublet piklerin 5,6-dimetilbenzimidazol metillerine, sırasıyla 4.09, 4.10 ve 4.10 ppm'lerde rezonansa gelen triplet piklerin 5,6-dimetilbenzimidazol azotuna bağlı -CH₂ gruplarına, sırasıyla (7.15,7.56,7.75), (7.15,7.56,7.76) ve (7.15,7.56,7.76) ppm'lerde rezonansa gelen singlet piklerin ise kaynaşık benzen halkası protonlarına ve NCHN protonuna ait olduğu görülmektedir. **1a** bileşiğinde uzun zincir metil grubunun (CH₂(CH₂)₄CH₃) ¹H NMR'da her ne kadar triplet olması beklenirken singlet gözükmesi, NMR örneğinin derişik hazırlanmasının bir sonucu şeklinde yorumlanmıştır. ¹³C-NMR verileri de beklenen yapı ile uyum içerisindedir (Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3).



Şekil 4.1. 1a'nın ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

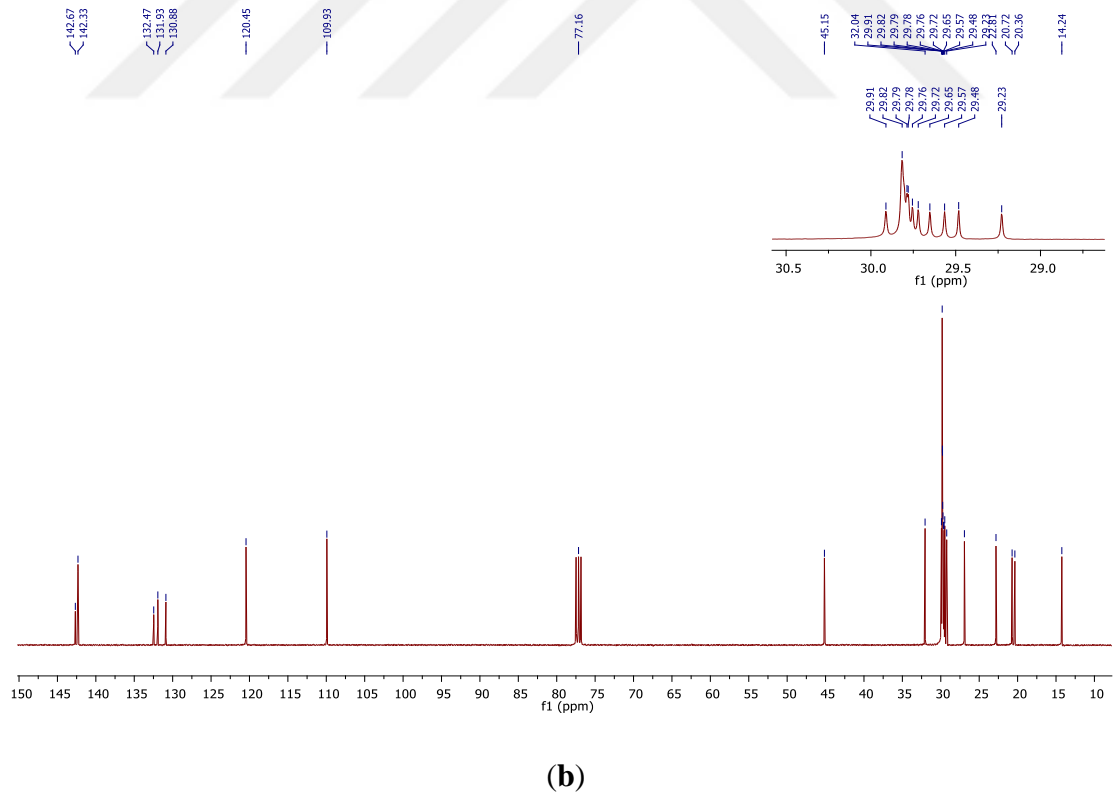
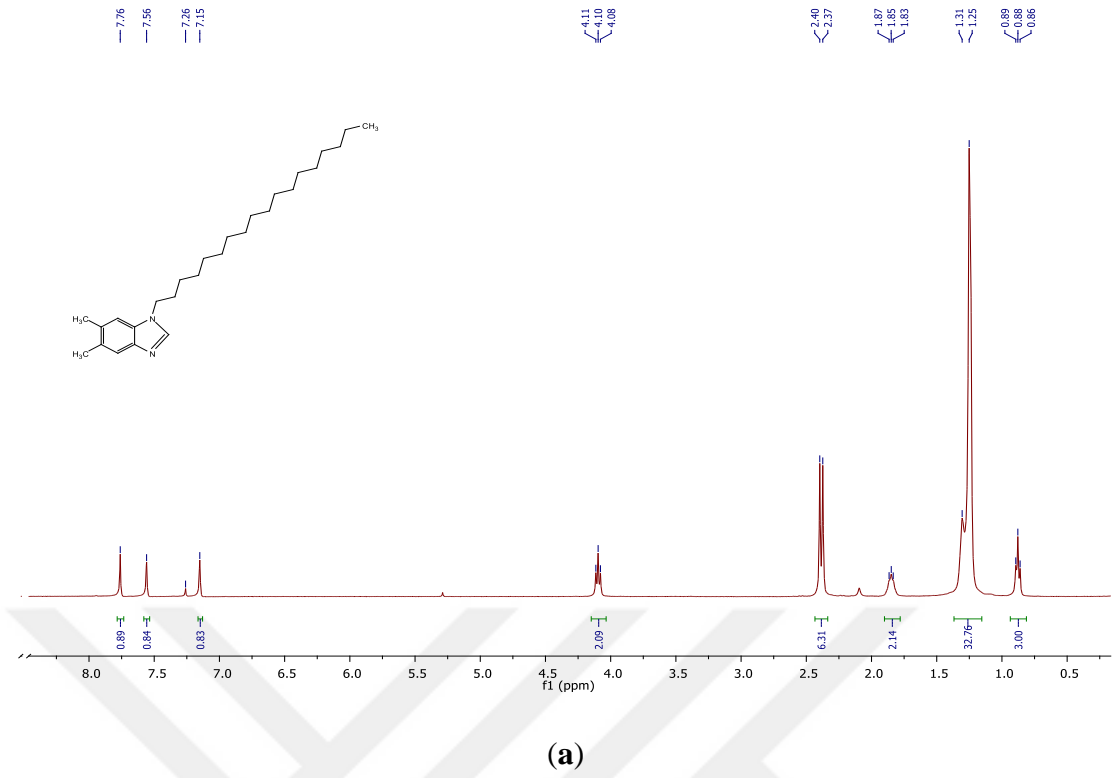


(a)



(b)

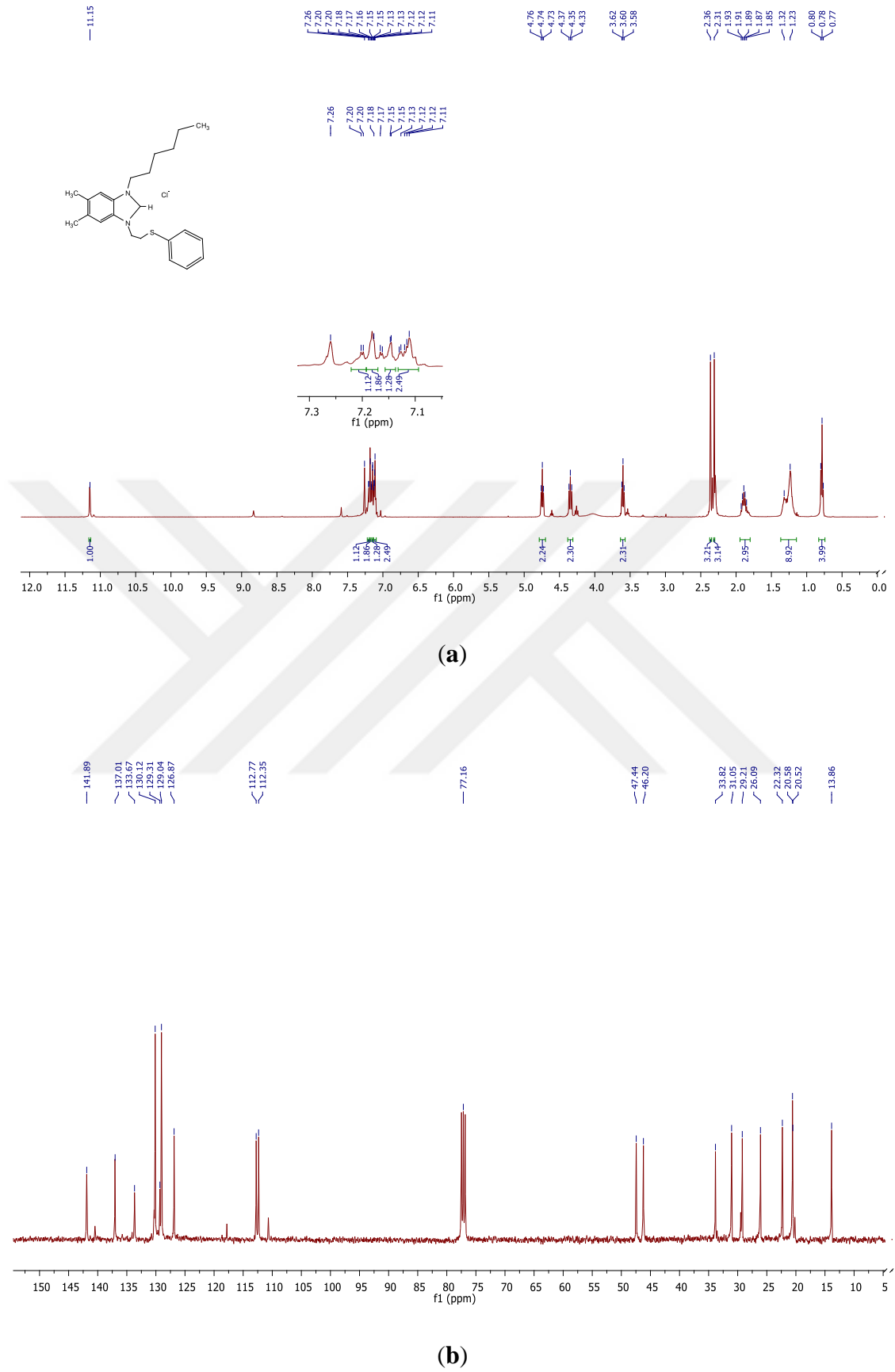
Şekil 4.2. 1b'nin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



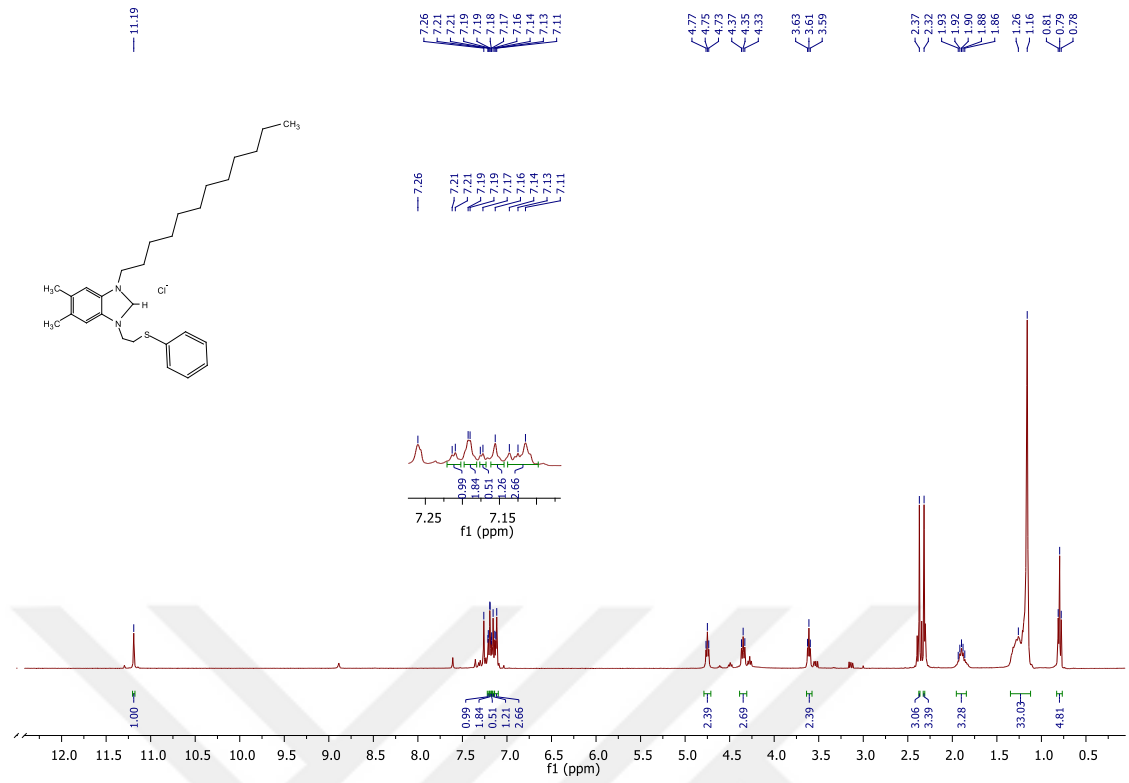
Şekil 4.3. 1c'nin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

4.2. Tiyoeter-sübstitüye 5,6-dimetilbenzimidazolyum Tuzlarının Karakterizasyonu (2a-c)

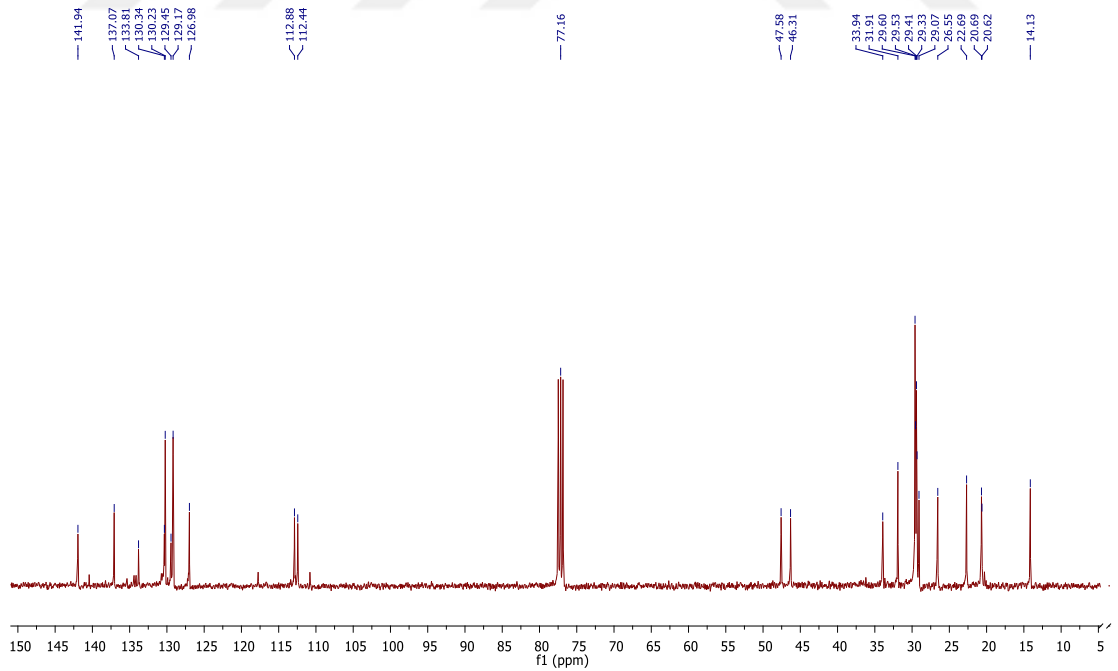
Bir önceki aşamada sentezlenen N-alkillenmiş 5,6-dimetilbenzimidazol türevleri, 2-kloroetil fenil sülfür ile reaksiyona sokularak, N,N'-disübstitüye 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen NHC öncüllerinin yapıları FT-IR, elementel analiz, ¹H- ve ¹³C-NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarında karakteristik olan 2-konumundaki proton (NCHN) sırasıyla **2a**: $\delta = 11.15$ ppm'de singlet, **2b**: $\delta = 11.19$ ppm'de singlet, **2c**: $\delta = 11.22$ ppm'de singlet olarak rezonansa gelmiştir. **2a** ve **2b** ile gösterilen 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları higroskopik özellik göstermiştir. ¹³C-NMR spektrumlarında ise karakteristik imino karbonun (NCHN) kimyasal kayma değerleri sırasıyla; **2a**: 141.89, **2b**: 141.94, **2c**: 142.34 ppm'dir. ¹³C-NMR verileri de beklenen yapı ile uyum içerisindedir (Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6).



Şekil 4.4. 2a'nın ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

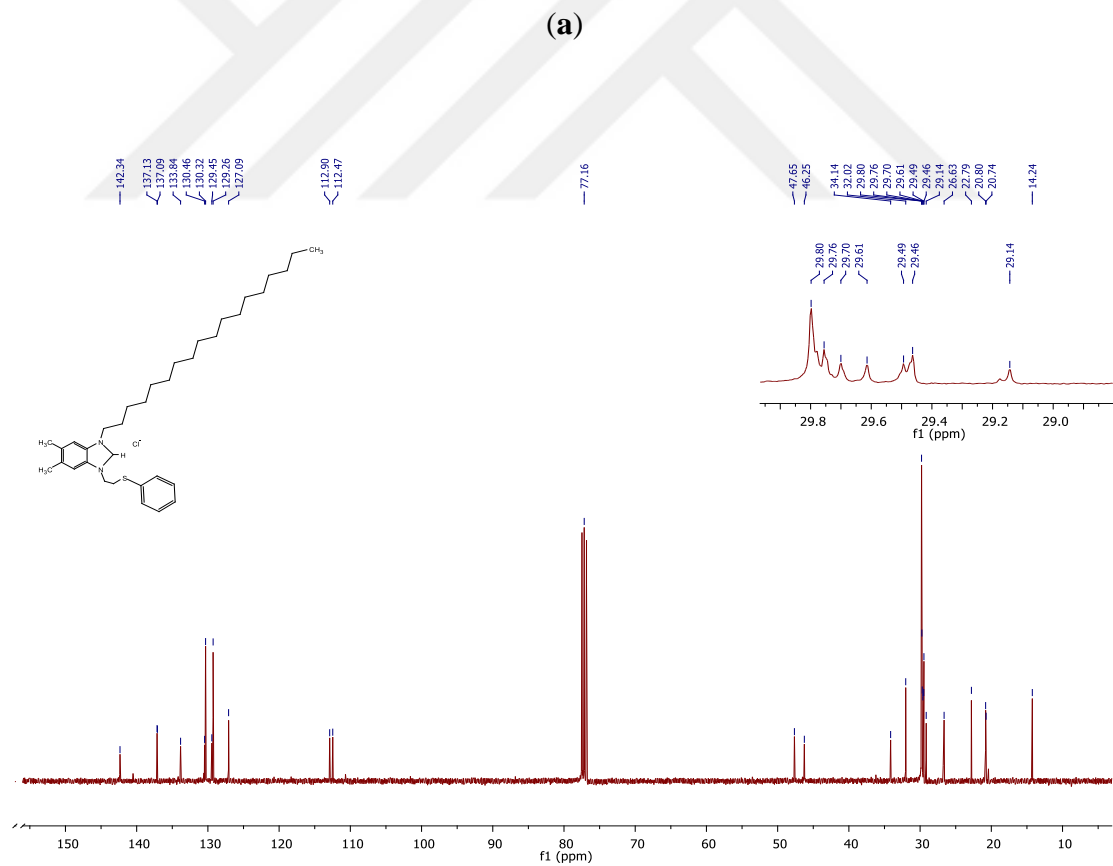
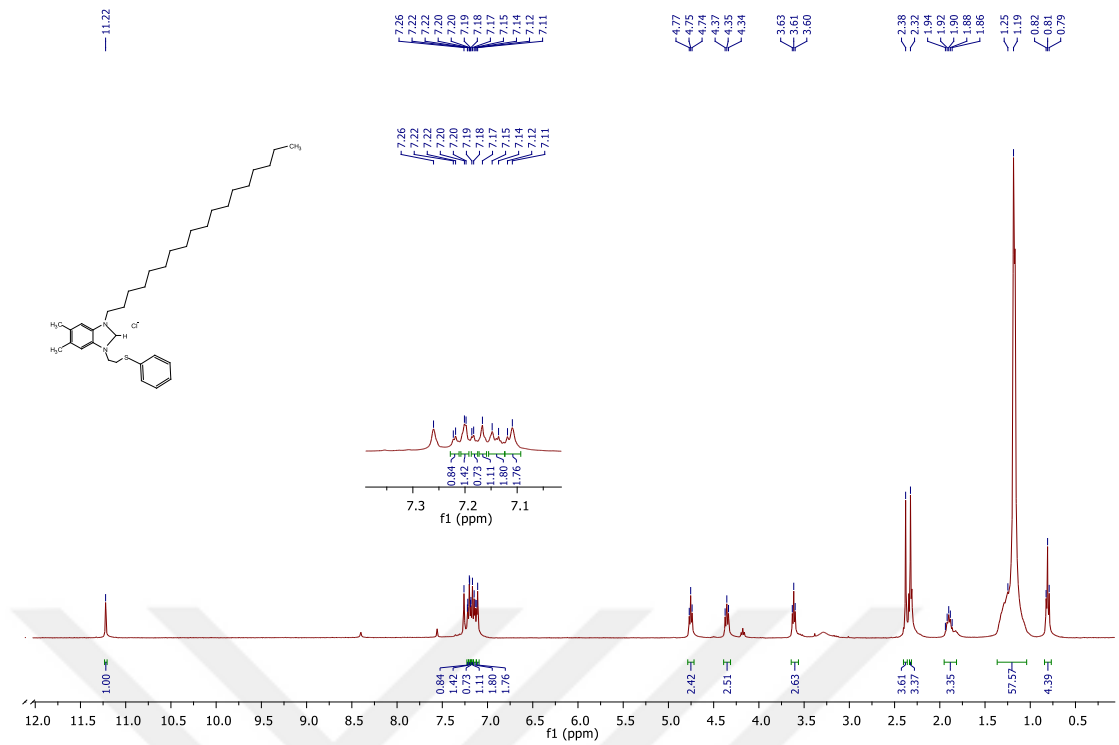


(a)



(b)

Şekil 4.5. **2b**'nin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

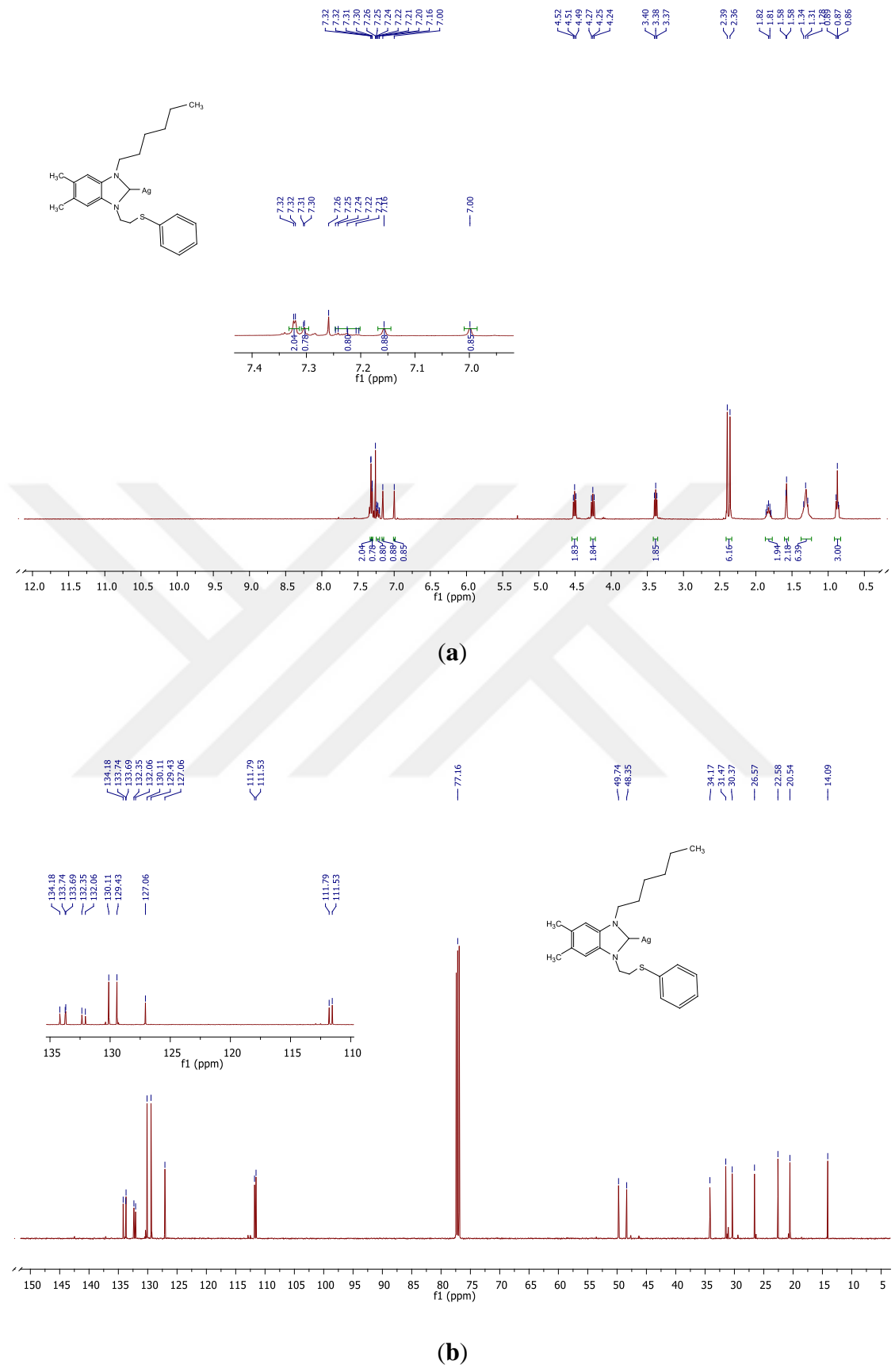


Şekil 4.6. **2c**'nin ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

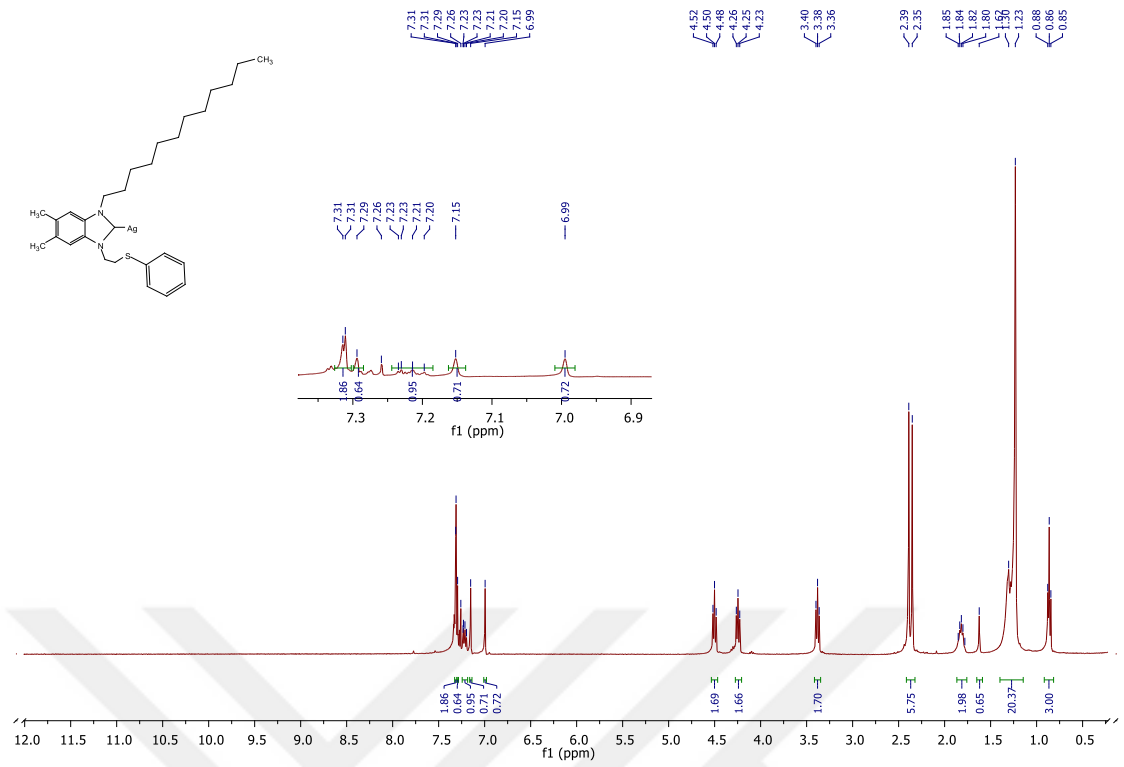
4.3. Ag(I)-NHC Komplekslerinin Karakterizasyonu (3a-c)

Bir önceki aşamada sentezlenen NHC öncülleri (**2a-c**) Ag₂O ile reaksiyona sokularak Ag(I)-NHC kompleksleri sentezlenmiştir (**3a-c**). Sentezlenen Ag(I)-NHC komplekslerinin yapıları elementel analiz, FT-IR, ¹H- ve ¹³C-NMR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Ag(I)-NHC komplekslerinin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarına ait olan 11.20 ppm civarındaki piklerin kaybolduğu gözlemlenmiştir.

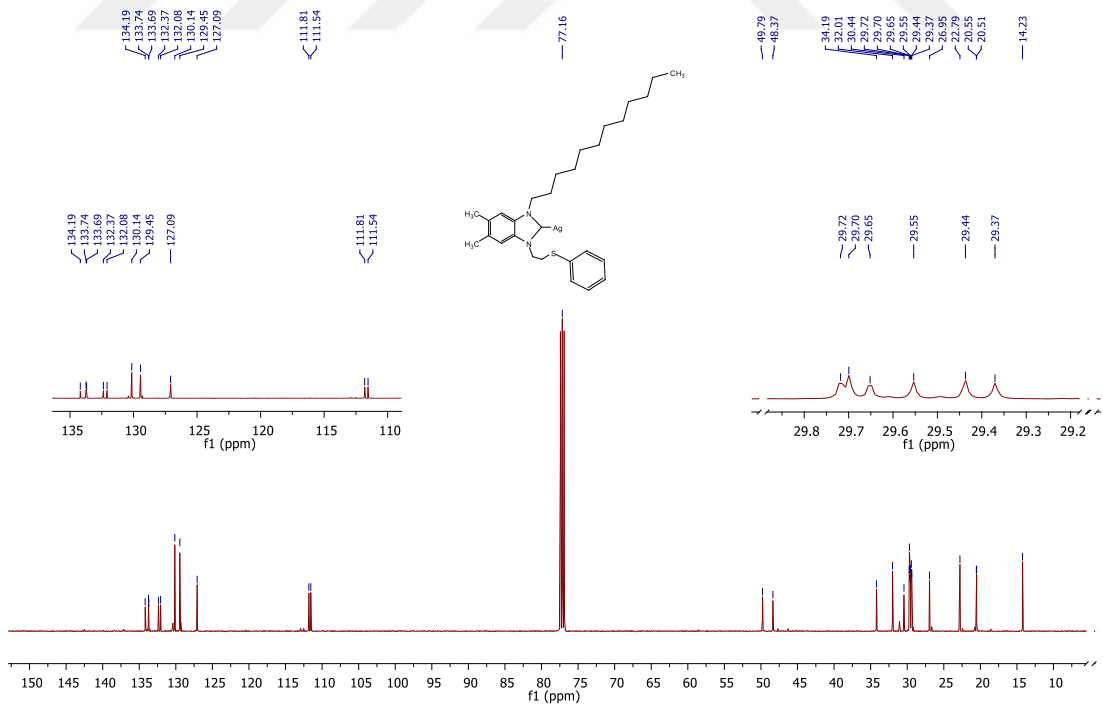
Ayrıca bu tarz metal-NHC komplekslerinin yapı tayininde ¹³C-NMR tekniği tipiktir, ancak elde edilen Ag(I)-NHC komplekslerinde Ag-C_{karben} pikleri gözlenememiştir. Bu duruma literatürde de rastlanmaktadır (Kızrak vd, 2019, Kaloğlu vd 2017). Sentezlenen Ag(I)-NHC komplekslerinin havada kararlı oldukları gözlemlenmiştir. Ag(I)-NHC kompleksleri için bulunan elementel analiz değerlerinin hesaplanan değerlerle uyumlu oldukları da belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen Ag(I)-NHC komplekslerinin ν(CN) gerilme titreşim frekansları sırasıyla; **3a**: 1585, **3b**: 1585 ve **3c**: 1584 cm⁻¹olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar da beklenen yapılar ile uyumludur (Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9).



Şekil 4.7. 3a'nın ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

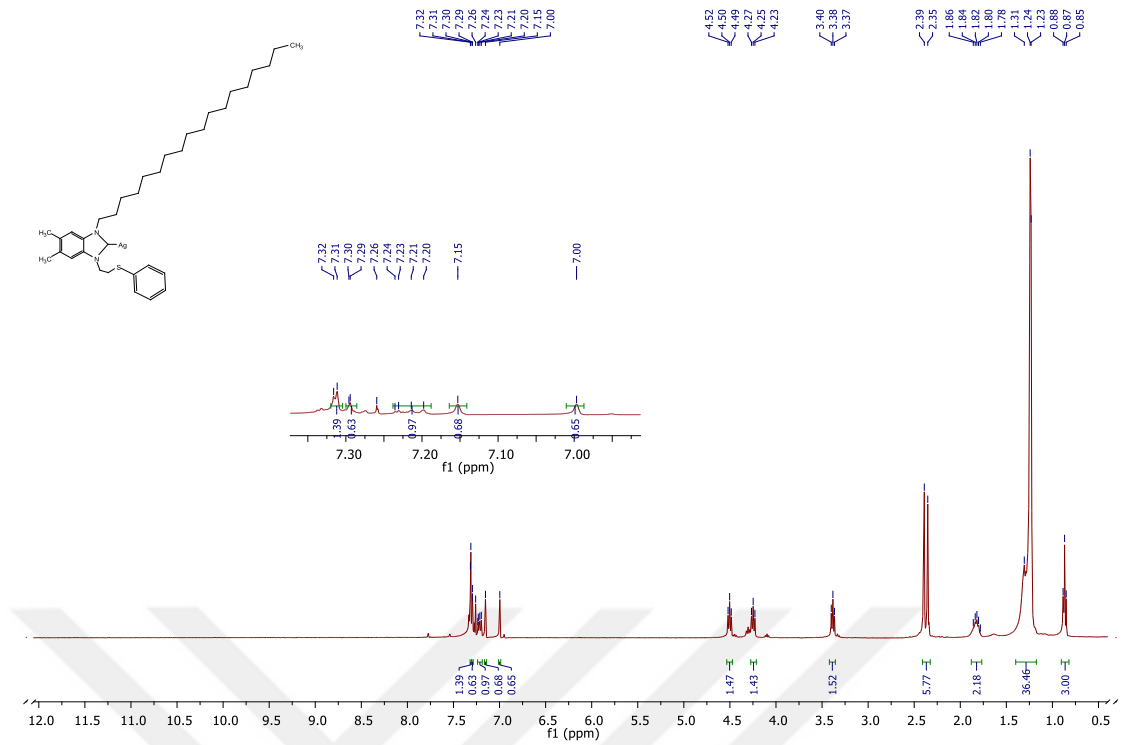


(a)

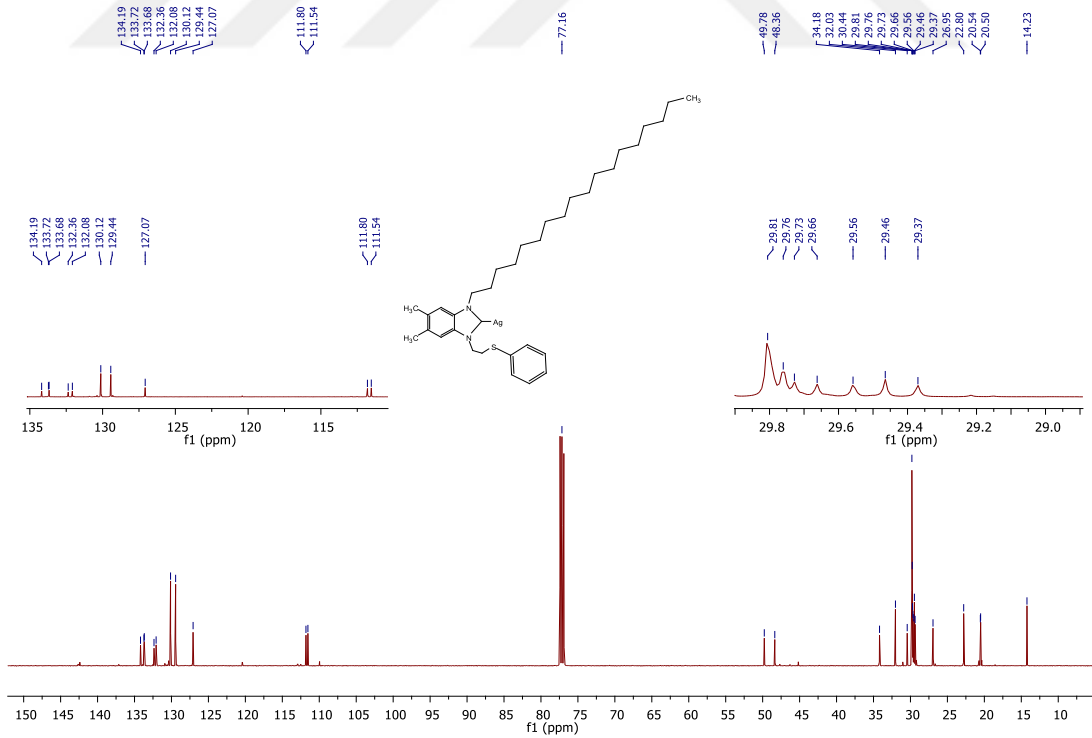


(b)

Şekil 4.8. 3b'nin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



(a)

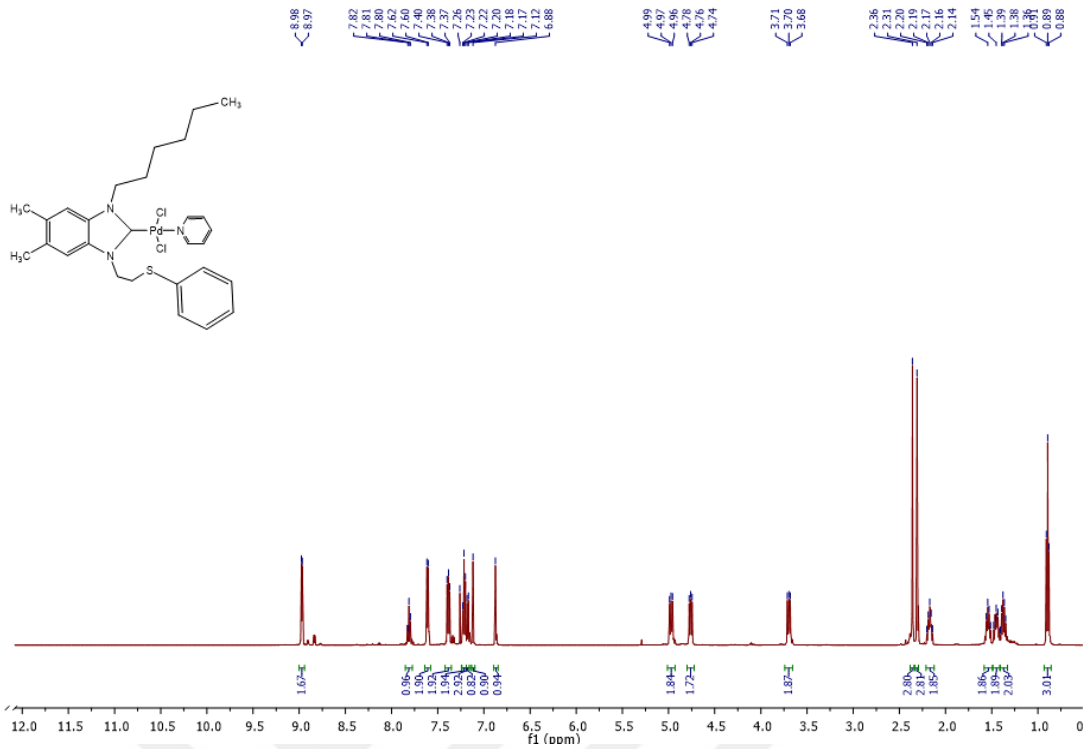


(b)

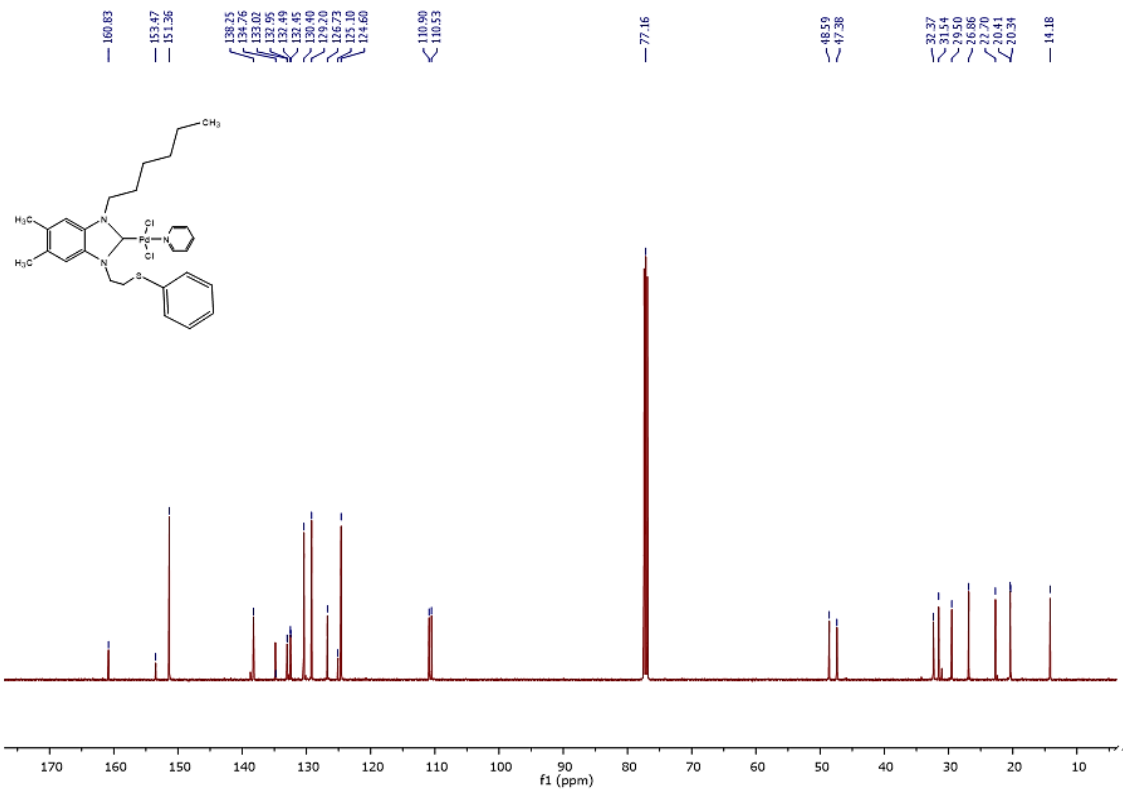
Şekil 4.9. **3c**'nin ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

4.4. Pd(II)-NHC Komplekslerinin Karakterizasyonu (4a-c)

Bu çalışmada Pd(II)-NHC komplekslerinin sentezi, en çok kullanılan yöntemlerden biri olan 5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarının deprotonasyonu yoluyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaç için öncelikle PdCl₂(py)₂ kompleksi literatüre göre sentezlenmiştir, daha sonra bu kompleks bir baz varlığında N,N'-disübstitüye-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları ile tepkimeye sokularak karşılık gelen Pd(II)-NHC kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen Pd(II)-NHC komplekslerinin yapıları, elementel analiz, FT-IR, ¹H- ve ¹³C-NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen üç kompleksin ¹H-NMR'ı incelendiğinde, 11 ppm civarlarında C2 protonunun ait pikin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Pd(II)-NHC komplekslerinde ¹³C-NMR komplekslerin oluşup oluşmadığını anlamada oldukça karakteristiktir. Üç kompleksin ¹³C-NMR'ı incelendiğinde, karakteristik olan karben karbon atomu sırasıyla, **4a**: 160.83, **4b**: 160.84 ve **4c**: 160.85 ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12). Pd(II)-NHC kompleksleri için bulunan elementel analiz değerlerinin hesaplanan değerlerle uyumlu oldukları da belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen Pd(II)-NHC komplekslerinin ν_{CN} gerilme titreşim frekansları sırasıyla; **4a**: 1602, **4b**: 1602 ve **4c**: 1603 cm⁻¹ olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar da beklenen yapılar ile uyumludur. Sentezlenen Pd(II)-NHC komplekslerinde, paladyuma bağlı Cl ligandının metalden koparak yerine S-atomunun bağlanması ve dolayısıyla katyonik Pd(II)-NHC kompleksin oluşumunu destekleyen bir veri elde edilememiştir. Zira sentezlenen komplekslerin erime noktalarının düşük ve Pd-C_{karben}'ine ait kimyasal kayma değerinin beklenen değerde olması yapının nötral olduğunu düşünmemizdeki ana nedenlerdendir.

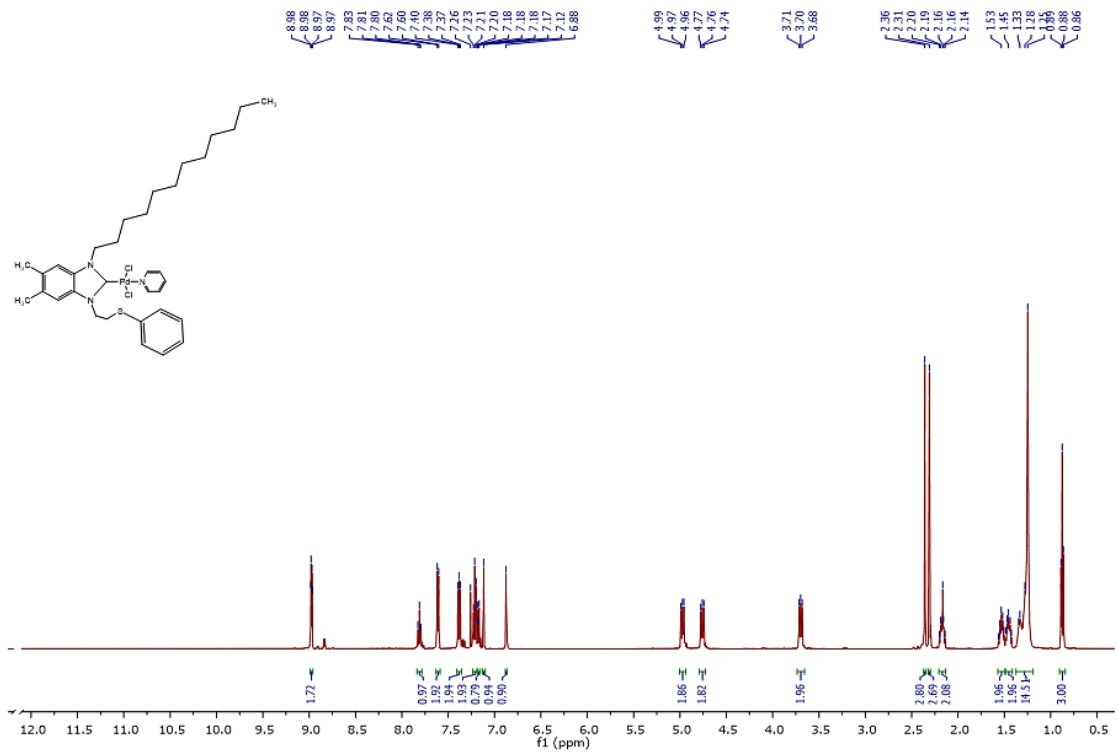


(a)

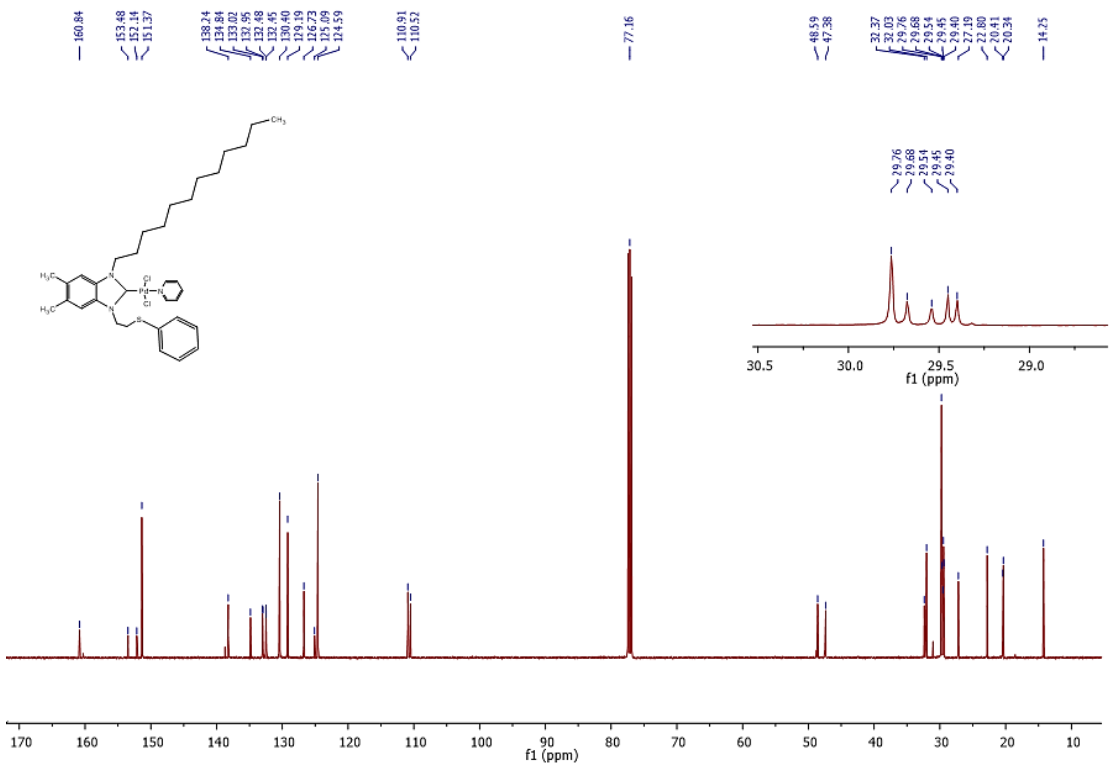


(b)

Şekil 4.10. 4a'nın ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

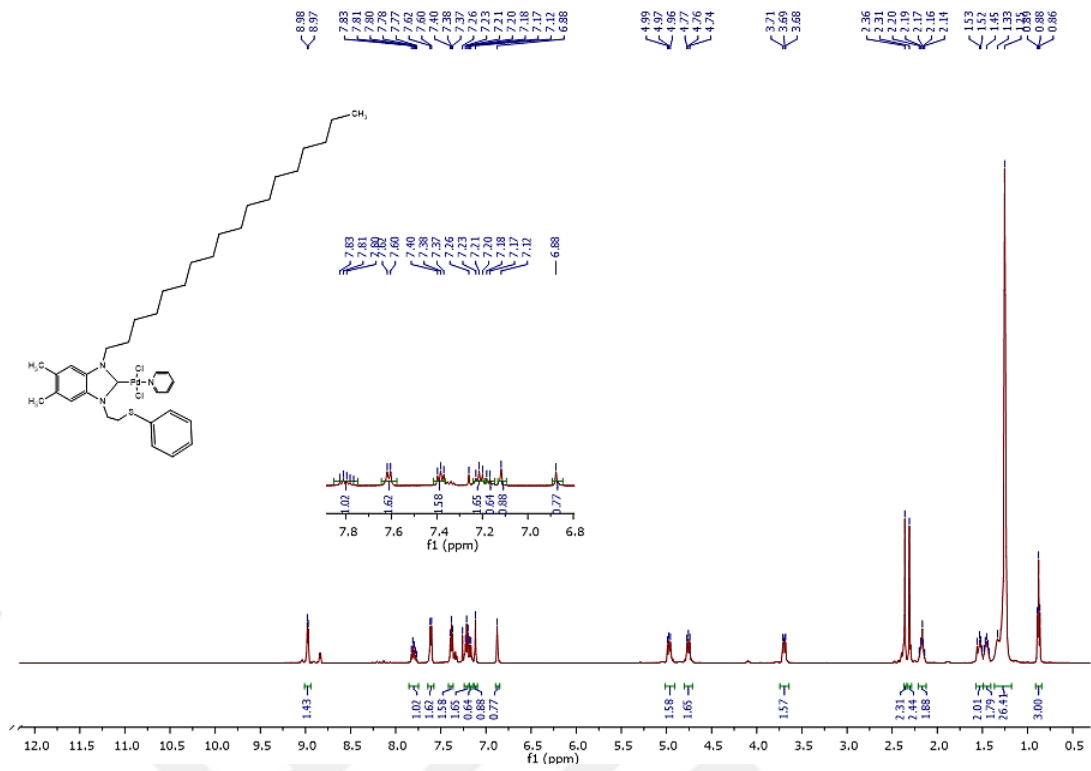


(a)

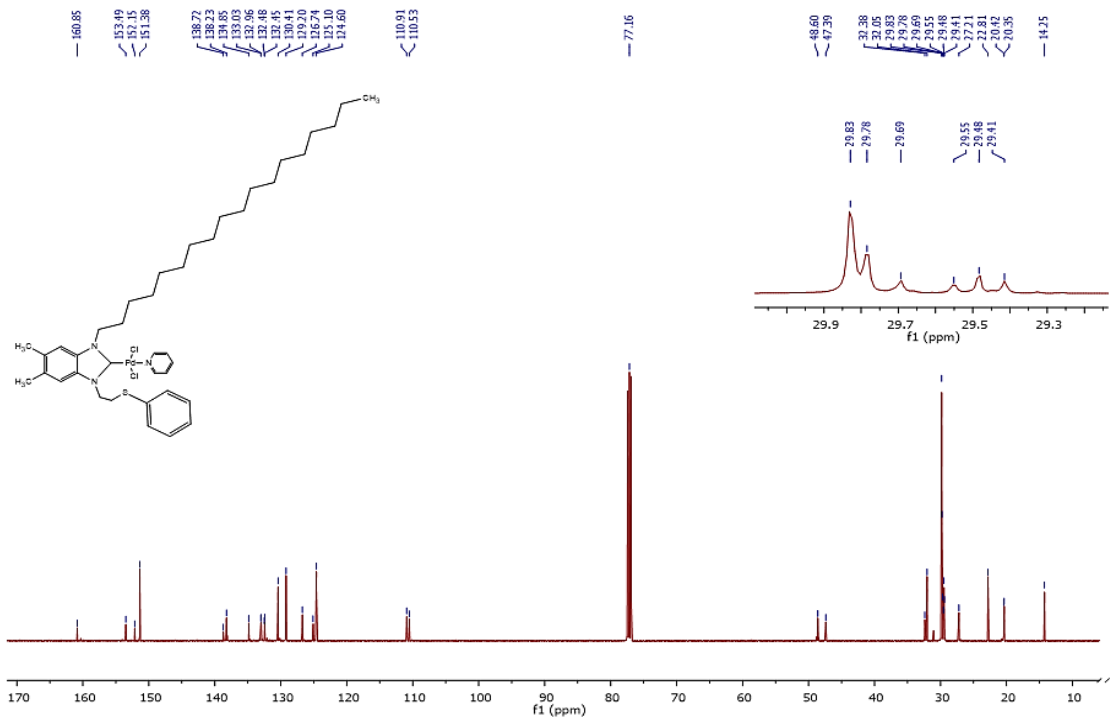


(b)

Şekil 4.11. 4b'nin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



(a)



(b)

Şekil 4.12. 4c'nin ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

4.5. Katalitik Çalışmalar

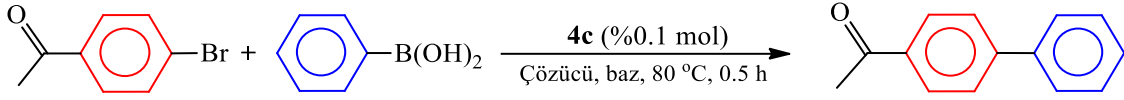
Geçtiğimiz 50 yıl boyunca, geçiş metal aracılı çapraz eşleşme reaksiyonları organik sentez alanında bir devrim yaratmıştır. Bu reaksiyonlar, genellikle ılımlı protokoller kullanılarak güvenilir ve verimli sonuçlar vermek üzere yıllar içinde modifiye ve optimize edilerek önemli bir karbon-karbon bağı oluşturan reaksiyon sınıfı haline gelmiştir. Bu reaksiyonlar içerisinde en iyi bilinenlerinden bir tanesi de Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonudur.

Optimizasyon Çalışmaları: Optimizasyon çalışmaları kapsamında ilk önce substrat olarak 4-bromoasetofenon seçilmiş ve takiben fenilboronik asit ile çapraz eşleşme reaksiyonu, farklı bazlar (K_2CO_3 , CS_2CO_3 , K_3PO_4 , NaOH ve KOH), farklı çözücüler (IPA, CH_3CN , EtOH) ve farklı sıcaklıklar (25 °C ve 80 °C) çalışılarak gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar belirlendikten sonra tez kapsamında sentezlenen Pd(II)-NHC (**4a-c**) komplekslerinin katalitik aktiviteleri, aril halojenür türevleri (4-bromoasetofenon, bromobenzen, 4-bromotoluen) ile fenilboronik asit arasındaki reaksiyonlarda incelenmiştir. Katalitik aktiviteleri ifade eden verimler GC ile belirlenmiş ve daha sonra TOF değerleri hesaplanmıştır.

Optimum Bazın Belirlenmesi: Optimum bazı belirlemek için **4c** katalizörü eşliğinde 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asit arasındaki tepkime incelenmiştir. Bu reaksiyonda, katalizör miktarı %0.1 mol olarak alınarak eşleşme reaksiyonu 80 °C sıcaklık ve IPA çözücüsünde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda en uygun bazın K_3PO_4 olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.1, satır 3).

Optimum Çözücünün Belirlenmesi: Optimum baz belirlendikten sonra optimum çözücü seçimine geçilmiştir. Bu amaca yönelik olarak IPA, EtOH ve CH_3CN şeklinde üç çözücü üzerinde çalışılmıştır. 80 °C'de gerçekleştirilen eşleşme reaksiyonunda en yüksek verim %99 olarak EtOH çözgeninde elde edilmiştir (Çizelge 4.1, satır 6).

Çizelge 4.1. 4c varlığında gerçekleşen çapraz eşleme reaksiyonunun optimizasyon çalışmaları.^a



No	Çözücü	Baz	Verim (%) ^{b,c}
1	IPA	K ₂ CO ₃	31
2	IPA	Cs ₂ CO ₃	54
3	IPA	K ₃ PO ₄	74
4	IPA	KOH	60
5	IPA	NaOH	68
6	EtOH	K ₃ PO ₄	99
7	CH ₃ CN	K ₃ PO ₄	20
8	EtOH	K ₃ PO ₄	59 ^d

^aReaksiyon koşulları: 4-Bromoasetofenon (0.5 mmol), fenilboronik asit (0.75 mmol), baz (1.5 mmol), dietilen glikol di-*n*-butil eter (50 µL, iç standart), katalizör (4c, %0.1 mol), IPA (3.0 mL).

^bVerimler, 4-bromoasetofenon'a göre GC'de hesaplanmıştır.

^cVerimler iki enjeksiyonun ortalamasıdır.

^d25 °C.

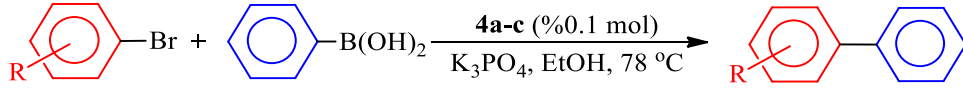
Optimum Sıcaklığın Belirlenmesi: Optimum bazın K₃PO₄ ve optimum çözücünün EtOH olduğu belirlendikten sonra ise optimum sıcaklığın belirlenmesine geçilmiştir. Bu amaçla, %0.1 mol 4c katalizörü varlığında 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asit arasında gerçekleştirilen eşleşme reaksiyonu 25 °C ve 80 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. 80 °C'de gerçekleştirilen eşleşme reaksiyonun daha yüksek verimle ürün verdiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.1, satır 6-8). Bu nedenle optimum sıcaklık 80 °C'dir.

Optimizasyon çalışmaları sonucunda, optimum bazın K₃PO₄, optimum çözücünün EtOH ve optimum tepkime sıcaklığın da 80 °C olduğu belirlenmiştir. Takiben tüm katalitik testler bu optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimesi için prosedür: 25 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisine; R-X (0.5 mmol), C₆H₅B(OH)₂ (0.75 mmol), K₃PO₄ (1.5 mmol), dietilen glikol di-n-bütül eter (50.0 µL, iç standart), Pd(II)-NHC katalizörü (%0.1mol) ve son olarak 3.0 mL EtOH eklendi. Takiben reaksiyon 25 °C ve/veya 78 °C'de başlatıldı. Belirli zaman aralıklarında alınan örnekler üzerine 2.0 mL EtOH eklendikten sonra santrifüj edildi ve viallere aktarıldı. Son olarak ise verimler gaz kromatografisi yardımıyla hesaplandı.

Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu, elektron çekici, elektron verici ve nötr özellikte üç farklı substrat kullanılarak önceden belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin verimleri GC ile belirlenmiştir. Seçilen aril bromürlere karşılık gelen eşleşme ürünleri olan bifenil türevleri düşük, orta ve yüksek verimlerle elde edilmişlerdir (Çizelge 4.2). Özellikle elektron çekici grup bağlı (-COCH₃) aril bromür türevinde oldukça yüksek verimler elde edilmiştir (Çizelge 4.2, satır 7-9). **4c** katalizli, 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asit arasındaki eşleşme reaksiyonu sonucu oluşan eşleşme ürünü için TOF değeri 990 h⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Buna karşılık, aril bromürler üzerinde elektron yoğunluğunu artıran (-CH₃) grup varlığında ise aktiviteler oldukça düşmüştür (Çizelge 4.2, satır 4-6). Bu durum, TOF değerlerinin de (80 ile 140 h⁻¹ arası) düşük çıkmasına yol açmıştır. Fenilboronik asit ile nötr bromobenzen arasındaki reaksiyonda ise karşılık gelen eşleşme ürünleri orta verimlerle elde edilmiştir (Çizelge 4.2, satır 1-3). Bu verimlere karşılık gelen TOF değerleri de 480 ile 600 h⁻¹ arasında hesaplanmıştır. Çizelge bütünü ile değerlendirildiğinde, katalitik aktivitenin **4c**>**4a**>**4b** sırasına göre azaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu.^a



No	Ürün	Kat.	Zaman (dk)		Verim (%) ^{b,c}		TOF (h ⁻¹)	
1		4a	30	60	48	49	480	245
2		4b	30	60	39	41	390	205
3		4c	30	60	60	62	600	310
4		4a	30	60	8	8	80	40
5		4b	30	60	6	6	60	30
6		4c	30	60	14	15	140	75
7		4a	30	60	86	92	860	460
8		4b	30	60	80	86	800	430
9		4c	30	60	99	99	990	495
10		-- ^d	30	60	--	--	--	--

^aReaksiyon koşulları: aril bromür (0.5 mmol), fenilboronik asit (0.75 mmol), K₃PO₄ (1.5 mmol), dietilen glikol di-*n*-butil eter (50 µL, iç standart), katalizör (**4a-c**, %0.1 mol), EtOH (3.0 mL).

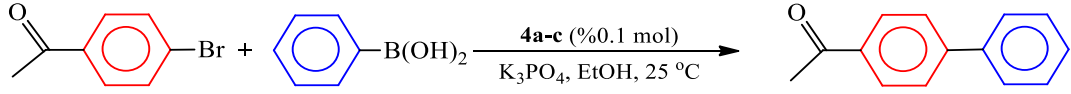
^bVerimler, aril bromürlere göre GC'de hesaplanmıştır.

^cVerimler iki enjeksiyonun ortalamasıdır.

^dKontrol denemesi (katalizörsüz).

Her ne kadar optimum sıcaklık 80 °C belirlenmiş olsa da en yüksek aktivite görülen türev için oda sıcaklığında da her üç kompleksin aktivitesi belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmada oda sıcaklığında **4c**'nin en yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.3, satır 3 ve 6).

Çizelge 4.3. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu.^a



No	Ürün	Kat.	Zaman (dk)		Verim (%) ^{b,c}		TOF (h ⁻¹)	
1		4a	30	60	44	52	440	260
2		4b	30	60	38	48	380	240
3		4c	30	60	59	78	590	390
4		4a	120	240	57	60	570	300
5		4b	120	240	56	64	560	320
6		4c	120	240	82	83	820	415

^aReaksiyon koşulları: 4-bromoasetofenon (0.5 mmol), fenilboronik asit (0.75 mmol), K₃PO₄ (1.5 mmol), dietilen glikol di-*n*-butil eter (50 µL, iç standart), katalizör (**4a-c**, %0.1 mol), EtOH (3.0 mL).

^bVerimler, aril bromürlere göre GC'de hesaplanmıştır.

^cVerimler iki enjeksiyonun ortalamasıdır.

Son olarak, tez kapsamında sentezlenen Pd(II)-NHC komplekslerinin (**4a-c**) klorlu türevler içinde aktivite gösterip göstermediği test edilmiştir. Bu amaca yönelik, teorik olarak en aktif tür olması beklenen 4-kloroasetofenon substratı ile fenilboronik asit arasındaki reaksiyon incelenmiştir, ancak 4 saatlik ölçüm sonunda dahi karşılık gelen eşleşme ürünün oluşmadığı gözlemlenmiştir.

5. TARTIŞMA

Hem organometalik hem de kataliz kimyasında geçiş metal-NHC kompleksleri çok önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle son 30 yılda NHC ligandlarına ve komplekslerine olan ilgi artarak devam etmektedir. Bu bilgiler ışığında literatürde az çalışılan bir tür olan 5,6-dimetilbenzimidazol çekirdeği seçilerek, önce bu türevden NHC nclleri ve takiben de karşılık gelen Ag(I)- ve Pd(II)-NHC kompleksleri sentezlenmiştir. Son olarak sentezlenen Pd(II)-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri Suzuki-Miyaura apraz eşleşme reaksiyonunda incelenmiştir. Tüm sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Tezin deneysel kısmında ilk olarak ticari olarak satın alınan 5,6-dimetilbenzimidazol'un N-alkilasyonu gerçekleştirilmiş ve bu yolla uzun zincirli 1-alkil-5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol türevleri elde edilmiştir (**1a-c**). Sentezlenen bu üç türevin yapıları ¹H- ve ¹³C-NMR yöntemleriyle aydınlatılmış, elde edilen sonuçların beklenen yapılar ile uyumlu oldukları gözlemlenmiştir. Bu türevlerin sentezlenmesindeki amaç, artan zincir uzunluğunun C-C bağ oluşum tepkimelerindeki katalitik etki üzerinde ne tür bir etki yarattığını tespit etmektir.

Daha sonra elde edilen 1-alkil-5,6-dimetil-1*H*-benzimidazol türevlerinden çıkılarak, 5,6-dimetilbenzimidazol ikinci azotunda N-alkilasyon gerçekleştirilmiştir. Burada alkilasyon için 2-kloroetil fenil sülfür türevi seçilmiş ve yüksek sıcaklıkta zcsz ortamda gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda NHC nclleri olarak N,N'-dialkil-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları sentezlenmiştir (**2a-c**). Bu üç türevden **2a** ve **2b**'nin higroskopik, **2c**'nin ise havada kararlı olduğu tespit edilmiştir. Her üç tuz, az da olsa safsızlık içermekle birlikte özellikle **2a** ve **2b**'nin higroskopik olmasından dolayı bir sonraki aşamada doğrudan kullanılmıştır. Elde edilen üç tuzunda yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve sonuçların beklenen yapılar ile uyumlu oldukları gözlemlenmiştir. Sentezlenen bu öncüllerin (**2a-c**) ¹H-NMR spektrumunda karakteristik (NCHN) protonlarının kimyasal kayma değerleri sırasıyla; **2a**: 11.15 ppm'de singlet, **2b**: 11.19 ppm'de singlet ve **2c**: 11.22 ppm'de singlet olarak belirlenmiştir. ¹³C-NMR spektrumlarında ise karakteristik imino karbonun (NCHN) kimyasal kayma değerleri sırasıyla; **2a**: 141.89, **2b**: 141.94, **2c**: 142.34 ppm'dir. Öte yandan 5,6-dimetilbenzimidazol aromatik metil protonlarının kimyasal kayma değerleri $\delta = 2.30$ ve 2.40 ppm arasında rezonansa gelmiştir. Elde edilen bu sonuçlar beklenen yapılar ile uyumludur.

Daha sonra deneysel kısmın ikinci bölümünde metal-NHC komplekslerinin sentezine geçilmiştir. Bu amaca yönelik olarak ilk aşamada N,N'-dialkil-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları ile Ag₂O, diklorometan çözgeninde reaksiyona sokularak hedeflenen üç yeni Ag(I)-NHC kompleksi sentezlenmiştir (**3a-c**). Elde edilen bu üç kompleksin yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen Ag(I)-NHC komplekslerinin oluştuğuna dair kanıt, N,N'-dialkil-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzlarının ¹H-NMR'ında görülen NCHN protonuna ait pikin kaybolmasıdır. Sentezlenen komplekslerin ¹³C-NMR spektrumlarında Ag-C_{karben} piki gözlemlenmemiştir. Literatürde bu durum, Ag(I)-NHC komplekslerinin çözelti ortamındaki esnek davranış göstermesi şeklinde açıklanmıştır. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde ise, ölçümler sonucunda elde edilen değerler ile teorik hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca FT-IR ölçümlerinde Ag(I)-NHC komplekslerine ait (C-N) gerilme titreşim frekanslarının sırasıyla; **3a**: 1585, **3b**: 1585 ve **3c**: 1584 cm⁻¹ olarak bulunmuş ve bu sonuçlar da hedeflenen komplekslerin sentezlendiğinin bir kanıtı olmuştur.

Sentez kısmında son olarak NHC öncüllerinden çıkılarak Pd(II)-NHC komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaca yönelik olarak öncelikle PdCl₂(py)₂ metal çıkış bileşiği literatüre göre sentezlenmiş ve arkasından bu bileşik NHC öncülleri ile aseton çözgeninde 60 °C'de reaksiyona sokularak hedeflenen Pd(II)-NHC kompleksleri sentezlenmiştir (**4a-c**). Elde edilen komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen Pd(II)-NHC komplekslerinin havanın nemine ve oksijenine karşı kararlı oldukları gözlemlenmiştir. ¹³C-NMR spektrumlarında Pd-C_{karben} bağlarının oluştuğu görülmüştür. Pd-C_{karben}'e ait kimyasal kayma değerlerinin sırasıyla, **4a**: 160.8 **4b**: 160.8 ve **4c**: 160.8 ppm olduğu görülmüştür. Bu NMR değerlerinin hedeflenen yapılar ile uyumlu oldukları görülmüştür. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde ise, ölçümler sonucunda elde edilen değerler ile teorik hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca FT-IR ölçümlerinde Pd(II)-NHC komplekslerine ait (C-N) gerilme titreşim frekanslarının sırasıyla; **4a**: 1602, **4b**: 1602 ve **4c**: 1603 cm⁻¹ olarak bulunmuş ve bu sonuçlar da hedeflenen komplekslerin sentezlendiğinin bir kanıtı olmuştur.

Son olarak ise sentezlenen Pd(II)-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunda incelenmiştir. Öncelikle optimizasyon çalışmaları yapılmış ve en uygun baz, çözücü ve sıcaklık koşulları tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde en uygun baz K₃PO₄, en uygun çözücü EtOH ve en uygun sıcaklık 80 °C olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar belirlendikten sonra tüm katalitik testler bu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimesinde substrat olarak 4-

bromoasetofenon, 4-bromotoluen ve nötr bromobenzen türevleri seçilerek fenilboronik asit ile reaksiyonları optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir. 4-bromoasetofenon türevinde 30 dk sonunda %99 verimle karşılık gelen ürün elde edilmiştir. Bu yüksek verime karşılık gelen TOF değeri de 990 h^{-1} olarak hesaplanmıştır. Buna karşılık, 4-bromotoluen türevinde 60 dk sonunda karşılık gelen eşleşme ürünleri %8 ile %15 arasında verimlerle elde edilmiştir. Bu duruma karşılık gelen TOF değerleri de 80 ile 140 h^{-1} arasında hesaplanmıştır. Bromobenzen türevinde ise 60 dk'nın sonunda karşılık gelen eşleşme ürünleri %49 ile %62 arasında verimlerle elde edilmiştir. Bu verimlere karşılık gelen TOF değerleri de 480 ile 600 h^{-1} arasında hesaplanmıştır. Sentezlenen komplekslerin 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asit arasındaki eşleşme reaksiyonu oda sıcaklığında da incelenmiştir. Son olarak ise 4-kloroasetofenon substratı ile fenilboronik arasındaki reaksiyon incelenmiş, ancak 4 saatlik ölçüm sonunda dahi karşılık gelen eşleşme ürününün oluşmadığı gözlemlenmiştir.

Elde edilen katalitik aktivite sonuçlarına bakıldığında, katalizörlerin 60 dk içerisinde aktivitelerini tamamen yitirdiğini göstermektedir. Bu durum literatürde bilinen “cocktail” tip (Astakhov vd., 2017) katalizörlerin bizim sistemizde de oluşabileceğini düşündürmektedir. Şöyle ki katalitik deneyler esnasında oluşan koyu renkli ürün karışımının, paladyum-küpleri ve Pd-NPs'den oluşan bir karışım olabileceğidir. Böyle bir durumda Pd-NHC bağının kopabileceği ve oluşan Pd'un ortamda bulunan uzun zincirli (özellikle C18 karbonlu) azot tuzlarının kararlılaştırıcı etkisi nedeniyle heterojen kataliz gibi davranmasına yol açmış olabileceği düşünülmüştür. Sonuç olarak, homojen kataliz olarak sentezlenen Pd(II)-NHC kompleksleri heterojen kataliz gibi davranmış ve bunu neticesinde de muhtemelen katalitik aktivite belli bir süreden sonra sonlanmış. Bu sonuç, uzun zincirli türevin Pd-NPs'lerini kararlı kılması şeklinde kendini göstermekte ve bu neticede **4c** katalizörü en yüksek aktiviteye sahip olmaktadır. Bir diğer hususta baz optimizasyon çalışmalarında K_3PO_4 'ün en yüksek aktiviteyi göstermesidir. Burada PO_4^{3-} 'ün yine NPs'leri kararlılaştırıcı etki göstermesi ve bu sonucunda heterojen katalizör sistemini destekler nitelikte olmasıdır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

NHC ligandları ve bu ligandlara karşılık gelen metal-NHC kompleksleri hem organometalik hem de kataliz kimyasında önemli bir sınıfı oluşturmaktadır. Bu nedenle, tez çalışmasında literatürde az bilinen 5,6-dimetilbenzimidazol çekirdeği esas alınarak, öncelikle NHC öncülleri hazırlanmış, arkasından bu öncüllerden yola çıkılarak karşılık gelen Ag(I)- ve Pd(II)-NHC kompleksleri sentezlenmiştir. Bu tez de, sentezlenen tüm bileşiklerin yapıların FT-IR, elementel analiz, ¹H- ve ¹³C-NMR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Son olarak ise sentezlenen Pd(II)-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunda araştırılmıştır. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- 5,6-dimetilbenzimidazol, alkil bromür türevleri (6, 12 ve 18 karbonlu) ile etkileştirilerek N-alkilli bileşikler (**1a-c**) elde edilmiştir. Sentezlenen üç bileşik katı formdadır. Sentezlenen bu üç türevin yapıları ¹H- ve ¹³C-NMR yöntemleriyle aydınlatılmış, elde edilen değerlerin beklenen yapılar ile uyumlu oldukları gözlemlenmiştir.
- Takiben N-alkilli bu üç türev, 2-kloroetil fenil sülfür ile reaksiyona sokularak ikinci alkilasyon gerçekleştirilmiş ve N,N'-dialkil-5,6-dimetilbenzimidazolyum tuzları (**2a-c**) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu tuzlardan **2a** ve **2b**'nin higroskopik, **2c**'nin ise havanın nemine ve oksijenine karşı kararlı olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen komplekslerin yapıları ¹H- ve ¹³C-NMR yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Sentezlenen bu tuzların yapı aydınlatmasında NMR spektroskopisi oldukça yol göstericidir. Böylelikle hedeflenen NHC öncüllerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve bu sentezlenen öncüller diğer basamakta çıkış maddesi olarak kullanılmıştır. Alkilasyon için 2-kloroetil fenil sülfür seçimi, özellikle katalitik çevrimde S-atomu üzerindeki bağ yapmamış elektron çiftlerinin donör özelliği gösterme potansiyelinden dolayıdır. Dolayısıyla zaten etkili σ -sunucu özelliği olan NHC'nin, kendisi gibi donör özellikli S-atomu ile türevlendirilmesi neticesinde aynı zamanda hemilabil karakterli metal-NHC komplekslerin sentezlenebileceği planlanmıştır. Bu özellik sayesinde de katalitik aktivitesi yüksek yeni katalizörlerin elde edilmesi hedeflenmiştir.

- Elde edilen bu tuzlardan yola çıkılarak Ag₂O ile reaksiyona sokularak hedeflenen üç yeni Ag(I)-NHC kompleksi sentezlenmiştir (**3a-c**). Elde edilen komplekslerin yapıları ¹H- ve ¹³C-NMR yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde ise, ölçümler sonucunda elde edilen değerler ile teorik hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğu görülmüştür.
- Elde edilen tuzlardan yola çıkılarak PdCl₂(py)₂ metal çıkış bileşiği ile reaksiyona sokularak hedeflenen üç yeni Pd(II)-NHC komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (**4a-c**). Elde edilen komplekslerin yapıları ¹H- ve ¹³C-NMR yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Elde edilen sonuçların beklenen yapılar ile uyumlu oldukları gözlemlenmiştir. Sentezlenen Pd(II)-NHC komplekslerinin havanın nemine ve oksijenine karşı kararlı oldukları gözlemlenmiştir. ¹³C-NMR spektrumlarında Pd-C_{karben} bağlarının olduğu görülmüştür. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde ise, ölçümler sonucunda elde edilen değerler ile teorik hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca FT-IR ölçümlerinin sonuçları incelenmiştir ve hedeflenen komplekslerin sentezlendiğinin bir kanıtıdır.
- Sentezlenen Pd(II)-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunda incelenmiştir. Optimizasyon çalışmaları yapılmış ve en uygun baz, çözücü ve sıcaklık koşulları tespit edilmiştir. Suzuki-Miyaura tepkimesinde Pd(II)-NHC kompleksleri (**4a-c**) katalizörlüğünde aril bromürlerin fenilboronik asit ile oda sıcaklığında ve 80 °C’de etanol içerisinde, K₃PO₄ bazı varlığında aktiviteleri incelenmiştir.
- Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimesinde substrat olarak elektron çekici (4-bromoasetofenon), elektron verici (4-bromotoluen) ve nötr (bromobenzen) aril bromür türevleri seçilerek fenilboronik asit ile bu substratların reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Özellikle elektron çekici grup bağlı (-COCH₃) 4-bromoasetofenon türevinde 30 dk’da bile oldukça yüksek verimler elde edilmiştir. Buna karşılık, üzerinde elektron yoğunluğunu artıran (-CH₃) grubu bağlı 4-bromotoluen türevinde ise aktiviteler oldukça düşük bulunmuştur. Sonuç olarak, katalitik aktivite üzerine alkil gruplarının etkisi değerlendirildiğinde katalitik aktivitenin **4c**>**4a**>**4b** sırasına göre azaldığı belirlenmiştir. Tez kapsamında sentezlenen bu üç kompleks içerisinde **4c**’nin en aktif katalizör olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asit arasındaki eşleşme reaksiyonu oda sıcaklığında da incelenmiş ve **4c**’nin yüksek **4a** ve **4b** komplekslerinin ise orta düzeyde aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir. Son olarak

ise 4-kloroasetofenon substratı ile fenilboronik asit arasındaki reaksiyon incelenmiş, ancak 4 saatlik ölçüm sonunda dahi karşılık gelen eşleşme ürününün oluşmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum sentezlenen komplekslerin klorlu substratlar üzerinde aktivite göstermediği şeklinde ifade edilebilir. 5,6-dimetilbenzimidazole bağlı olan alkil grupları içerisinde 18 karbonlu türevin en aktif kompleks (**4c**) olduğu tespit edildi. Buna karşın hemilabil etki göstermesi beklenen 2-kloroetil fenil sülfür yapısındaki kükürt atomunun bunu yeterince gerçekleştirememesi, katalizörlerin çok daha yüksek aktivite göstermesinin önündeki engel olarak düşünülmektedir.

- Katalitik aktivitenin kısa bir süre sonra sonlanması ve deneysel gözlemler, sentezlenen katalizörlerin (**4a-c**) “cocktail”-tip katalizör olması olasılığını ve katalizörlerin heterojen davranma ihtimalini güçlendirmektedir. Bu konuda daha kapsamlı çalışmalar yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Andrew, R. E., Storey, C. M., Chaplin, A. B. (2016). *Well-defined coinage metal transfer agents for the synthesis of NHC-based nickel, rhodium and palladium macrocycles. Dalton Transactions*, 45, 8937-8944. doi:10.1039/C6DT01263A
- Arduengo III, A. J., Goerlich, J. R., Marshall, W. J. (1995). *A stable diaminocarbene. Journal of American Chemical Society*, 117 (44), 11027-11028. doi:10.1021/ja00149a034
- Arduengo III, A. J., Harlow, R. L., Kline, M. (1991). *A stable crystalline carbene. Journal of American Chemical Society*, 113(1), 361-363. doi:10.1021/ja00001a054
- Arcı, H., Sündü, B., Fırıncı, R., Ertuğrul, E., Özdemir, N., Çetinkaya, B., Metin, Ö., Günay, M. E. (2021). *The synthesis of new PEPPSI-type N-heterocyclic carbene (NHC)- Pd(II) complexes bearing long alkyl chain as precursors for the synthesis of NHC-stabilized Pd(0) nanoparticles and their catalytic applications. Journal of Organometallic Chemistry*, 934, 121633. doi:10.1016/j.jorganchem.2020.121633
- Armarego, W. L. F., Perrin, D. D. (1996). *Purification of laboratory chemicals* (4thed.). Oxford, Boston: Butterworth Heinemann.
- Arnold, P. L. (2002). *Organometallic chemistry of silver and copper N-heterocyclic carbene complexes. Heteroatom Chemistry*, 13, 534-539. doi:10.1002/hc.10098
- Astakhov, A. V., Khazipov, O. V., Chernenko, A. Y., Pasyukov, D. V., Kashin, A. S., Gordeev, E. G., Khrustalev, V. N., Chernyshev, V. M., Ananikov, V. P. (2017). *A New mode of operation of Pd-NHC systems studied in a catalytic Mizoroki–Heck reaction. Organometallics*, 36, 1981-1992. doi:10.1021/acs.organomet.7b00184
- Bazinet, P., Ong, T.-G., O'Brien, J. S., Lavoie, N., Bell, E., Yap, G. P. A., Korobkov, I., Richeson, D. S. (2007). *Design of sterically demanding, electron-rich carbene ligands with the perimidine scaffold. Organometallics*, 26(11), 2885-2895. doi:10.1021/om0701827
- Bidal, Y. D., Santoro, O., Melaimi, M., Cordes, D. B., Slawin, A. M. Z., Bertrand G., Cazin, C. S. J. (2016). *Generalization of the copper to late-transition-metal transmetallation to*

carbenes beyond N-heterocyclic carbenes. Chemistry A European Journal, 22, 9404-9409. doi:10.1002/chem.201601254

Boehme C., Frenking, G. (1998). *N-heterocyclic carbene, silylene, and germylene complexes of MCl (M = Cu, Ag, Au). A theoretical study. Organometallics*, 17, 5801-5809. doi:10.1021/om980394r

Boehme, C., Frenking, G. (1996). *Electronic structure of stable carbenes, silylenes, and germylenes. Journal of American Chemical Society*, 118 (8), 2039-2046. doi:10.1021/ja9527075

Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P., Bertrand, G. (2000). *Stable carbenes. Chemical Reviews*, 100(1), 39-92. doi:10.1021/cr940472u

Cardin, D. J., Cetinkaya, B., Lappert, M. F., Manojlović-Muir, L., & Muir, K. W. (1971). *An electron-rich olefin as a source of co-ordinated carbene; synthesis of trans-PtCl₂[C(NPhCH₂)₂]PEt₃. Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, 400-401. doi:10.1039/c29710000400

Cardin, D. J., Cetinkaya, B., Cetinkaya, E., & Lappert, M. F. (1973). *Carbene complexes. Part I. Electron-rich olefins as a source of carbene complexes of platinum(II) and palladium(II); and some experiments with (CF₃)₂CN₂. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 514-522. doi:10.1039/dt9730000514

Cetinkaya, B., Cardin, D. J., Doyle, M. J., & Lappert, M. F. (1973). *The chemistry of transition-metal carbene complexes and their role as reaction intermediates. Chem. Soc. Rev.*, 2(1), 99-144. doi:10.1039/cs9730200099

Cetinkaya, B., Dixneuf, P., Lappert, M. F. J. (1974). *Carbene complexes. Part VIII. Chromium(0), iron(0), rhodium(I), iridium(I), nickel(II), palladium(II), platinum(II), and gold(I) mono- and oligo-carbene species from electron-rich olefins. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1827-1833. doi:10.1039/DT9740001827

Chemler, S. R., Trauner, D., Danishefsky, S. J. (2001). *The B-Alkyl Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction: development, mechanistic study, and applications in natural product synthesis a list of abbreviations can be found at the end of the article. Angewandte Chemie International Edition*, 40, 4544-4568. doi:10.1002/1521-3773(20011217)40:24<4544::aid-anie4544>3.0.co;2-n

- Collado, A., Gomez-Suarez, A., Martin, A. R., Slawin A. M. Z., Nolan, S. P. (2013). *Straightforward synthesis of [Au(NHC)X] (NHC = N-heterocyclic carbene, X = Cl, Br, I) complexes. Chemical Communications, 49, 5541-5543. doi:10.1039/C3CC43076F*
- Collins, M. S., Rosen, E. L., Lynch, V. M., Bielawski, C. W. (2010). *Differentially substituted acyclic diaminocarbene ligands display conformation-dependent donicities. Organometallics, 29(13), 3047-3053. doi:10.1021/om1004226*
- Crabtree, R. H. (2013). *Abnormal, mesoionic and remote N-heterocyclic carbene complexes. Coordination Chemistry Reviews, 257(3), 755-766. doi:10.1016/j.ccr.2012.09.006*
- de Frémont, P., Marion, N., Nolan, S. P. (2009). *Carbenes: synthesis, properties, and organometallic chemistry. Coordination Chemistry Reviews, 253(7), 862-892. doi:10.1016/j.ccr.2008.05.018*
- Denk, M. K., Thadani, A., Hatano, K. Lough, A. J. (1997). *Steric stabilization of nucleophilic carbenes. Angewandte Chemie International Edition, 3(23), 2607-2609. doi:10.1002/anie.199726071*
- Díez-González, S., Nolan, S. P. (2007). *Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: a quest for understanding. Coordination Chemistry Reviews, 251(5), 874-883. doi:10.1016/j.ccr.2006.10.004*
- Dubey, P., Gupta S., Singh, A. K. (2017). *Trinuclear complexes of palladium(ii) with chalcogenated N-heterocyclic carbenes: catalysis of selective nitrile–primary amide interconversion and Sonogashira coupling. Dalton Transactions, 46, 13065-13076. doi:10.1039/C7DT02592K*
- Egly, J., Bouche, M., Chen, W., Maise-François, A., Achard, T., Bellemin-Lapponnaz, S. (2018). *Synthesis, structural characterization and anti-proliferative activity of (κ^1 -C)- and (κ^2 -C,S)-Pt^{II} complexes bearing thioether-functionalized N-heterocyclic carbenes. European Journal of Inorganic Chemistry, 159-166. doi:10.1002/ejic.201701183*
- Espino, G., Kurbangalieva, A., Brown, J. M. (2007). *Aryl bromide/triflate selectivities reveal mechanistic divergence in palladium-catalysed couplings; the Suzuki–Miyaura anomaly. Chemical Communications. 1742-1744. doi:10.1039/B701517H*
- Fischer, E. O., Maasböl, A. (1964). *On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex. Angewandte Chemie International Edition, 3(8), 580-581. doi:10.1002/anie.196405801*

- Fliedel, C., Braunstein, P. (2010). *Thioether-functionalized N-heterocyclic carbenes: mono- and bis-(S,C_{NHC}) palladium complexes, catalytic C-C coupling, and characterization of a unique Ag₄I₄(S,C_{NHC})₂ planar cluster.* *Organometallics*, 29, 5614-5626. doi:10.1021/om100500y
- Fliedel, C., Sabbatini A., Braunstein, P. (2010). *Synthesis of N,N'-bis(thioether)-functionalized imidazolium salts: their reactivity towards Ag and Pd complexes and first S,C_{NHC},S free carbene.* *Dalton Transactions*, 39, 8820-8828. doi:10.1039/c0dt00351d
- Fliedel, C., Schnee, G., Braunstein, P. (2009). *Versatile coordination modes of novel hemilabile S-NHC ligands.* *Dalton Transactions*, 2474-2476. doi:10.1039/b902314n
- Fliedel, C., Vila-Viçosa D., Calhorda, M. J., Dagonne, S., Aviles, T. (2014). *Dinuclear zinc-N-heterocyclic carbene complexes for either the controlled ring-opening polymerization of lactide or the controlled degradation of polylactide under mild conditions.* *ChemCatChem*, 6, 1357-1367. doi:10.1002/cctc.201301015
- Furst, M. R. L., Cazin, C. S. J. (2010). *Copper N-heterocyclic carbene (NHC) complexes as carbene transfer reagents.* *Chemical Communication*, 46, 6924-6925. doi:10.1039/C0CC02308F
- Garrison J. C., Youngs, W. J. (2005). *Ag(I) N-heterocyclic carbene complexes: synthesis, structure, and application.* *Chemical Reviews*, 105, 3978-4008. doi:10.1021/cr050004s
- Guillet, S. G., Voloshkin, V. A., Saab, M., Belis, M., Hecke, K. V., Nahra, F., Nolan, S. P. (2020). *Understanding existing and designing novel synthetic routes to Pd-PEPSSI-NHC and Pd-PEPSSI-PR₃ pre-catalysts.* *Chemical Communications*, 56, 5953-5956. doi:10.1039/D0CC02262D
- Guisado-Barrios, G., Bouffard, J., Donnadiou, B., Bertrand, G. (2010). *Crystalline 1H-1,2,3-triazol-5-ylidenes: new stable mesoionic carbenes (MICs).* *Angewandte Chemie International Edition*, 49(28), 4759-4762. doi:10.1002/anie.201001864
- Hahn, F. E., Wittenbecher, L., Boese, R., Bläser, D. (1999). *N,N'-Bis(2,2-dimethylpropyl)benzimidazolin-2-ylidene: a stable nucleophilic carbene derived from benzimidazole.* *Chemistry A European Journal*, 5(6), 1931-1935. doi:10.1002/(SICI)1521-3765(19990604)5:6<1931::AID-CHEM1931>3.0.CO;2-M

- Heinemann, C., Müller, T., Apeloig, Y., Schwarz, H. (1996). *On the question of stability, conjugation, and "aromaticity" in imidazol-2-ylidenes and their silicon analogs. Journal of American Chemical Society*, 118(8), 2023-2038. doi:10.1021/ja9523294
- Herrmann, W. A., Köcher, C. (1997). N-Heterocyclic carbenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 36(20), 2162-2187. doi:10.1002/anie.199721621
- Hitchcock, P. B., Lappert M. F., Pye, P. L. (1978). *Carbene complexes. Part 14. The synthesis and steric and electronic effects in electron-rich olefin-derived bis-, tris-, and tetrakis(carbene)-ruthenium(II) and a tetrakis(carbene)osmium(II) complex; the crystal and molecular structure of trans-dichlorotetrakis(1,3-diethylimidazo-lidin-2-ylidene)ruthenium(II). Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 826-836. doi:10.1039/DT9780000826
- Hu, X., Castro-Rodriguez, I., Meyer, K. (2004). *Synthesis and characterization of electron-rich nickel tris-carbene complexes. Chemical Communications*, 2164-2165. doi:10.1039/B409241D
- 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. Applied Organometallic Chemistry*, 31, e3803. doi:10.1002/aoc.3803
- 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. Journal of Organometallic Chemistry*, 882, 26-32. doi:10.1016/j.jorganchem.2018.12.018
- Kim, Y. M., Yu, S. (2003). *Palladium(0)-catalyzed amination, Stille coupling, and Suzuki coupling of electron-deficient aryl fluorides. Journal of American Chemical Society*, 125, 1696-1697. doi:10.1021/ja028966t
- Kotha, S., Lahiri K., Kashinath, D. (2002). *Recent applications of the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis. Tetrahedron*, 58, 9633-9695. doi:10.1016/S0040-4020(02)01188-2
- Kremzow, D., Seidel, G., Lehmann C. W., Fürstner, A. (2005). *Diaminocarbene- and Fischer-carbene complexes of palladium and nickel by oxidative insertion: preparation,*

- structure, and catalytic activity. Chemistry A European Journal*, 11, 1833-1853. doi:10.1002/chem.200400928
- Kuhn, N., Kratz, T. (1993). *Synthesis of imidazol-2-ylidenez by reduction of imidazole-2-(3H)-thiones. Synthesis*, 1993(06), 561-562. doi:10.1055/S-1993-25902
- Kühl, O. (2010). *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes. Wiley J., Ed.*, 8–33. doi:10.1002/9780470685839.ch1
- Lake B. R. M., Willans, C. E. (2014). *Remarkable stability of copper(II)–N-heterocyclic carbene complexes void of an anionic tether. Organometallics*, 33, 2027-2038. doi:10.1021/om500178e
- Lazreg, F., Lesieur, M., Samson A. J., Cazin, C. S. J. (2016). *Light-stable silver N-heterocyclic carbene catalysts for the alkynylation of ketones in air. ChemCatChem*, 8, 209-213. doi:10.1002/cctc.201500869
- Liddle, S. T., Edworthy I. S., Arnold, P. L. (2007). *Anionic tethered N-heterocyclic carbene chemistry. Chemical Society Reviews*, 36, 1732-1744. doi:10.1039/B611548A
- Lin, I. J. B., Vasam, C. S. (2004). *Silver(I) N-heterocyclic carbenes. Comments on Inorganic Chemistry*, 25, 75-129. doi:10.1080/02603590490883652
- Liu, B., Liu, X., Chen, C., Chen C., Chen, W. (2012). *Carbene transfer reactivities of nickel(II)–N-heterocyclic carbene complexes and their applications in the synthesis of metal–NHC complexes. Organometallics*, 31, 282-288. doi:10.1021/om200881s
- Liu, S.-T., Lee, C.-I., Fu, C.-F., Chen, C.-H., Liu, Y.-H., Elsevier, C. J., Peng S.-M., Chen, J.-T. (2009). *N-heterocyclic carbene transfer from gold(I) to palladium(II). Organometallics*, 28, 6957-6962. doi:10.1021/om900776j
- Martin, A. R., Yang, Y. (1993). *Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboronic acids with organic electrophiles. Acta Chemica Scandinavica*, 47, 221-230. doi:10.3891/acta.chem.scand.47-0221
- Miyaura N., Suzuki, A. (1995). *Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. Chemical Reviews*, 95, 2457-2483. doi:10.1021/cr00039a007
- Miyaura, N., Suzuki, A. (1979). *Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst.*

Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 866-867.
doi:10.1039/C39790000866

- Miyaura, N., Yamada, K., Suzuki, A. (1979). *A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. Tetrahedron Letters*, 36, 3437-3440. doi:10.1016/S0040-4039(01)95429-2
- Moss, G. P., Smith, P. A. S., Tavernier, D. (1995). *Glossary of class names of organic compounds and reactive intermediates based on structure. Pure and Applied Chemistry*, 67 (8-9), 1307-1375. doi:10.1351/pac199567081307
- Namitharan, K., Zhu, T., Cheng, J., Zheng, P., Li, X., Yang, S., Song B.-A., Chi, Y. R. (2014). *Metal and carbene organocatalytic relay activation of alkynes for stereoselective reactions. Nature Communications*, 5, 3982. doi:10.1038/ncomms4982
- Nelson, D. J., Nolan, S. P. (2013). *Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes. Chemical Society Reviews*, 42(16), 6723-6753. doi:10.1039/C3CS60146C
- Nesterov, V., Reiter, D., Bag, P., Frisch, P., Holzner, R., Porzelt, A., Inoue, S. (2018). *NHCs in main group chemistry. Chemical Reviews*, 118(19), 9678-9842. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00079
- Oehlke, E., Kückmann, T., Abram, U. Z. (2007). *Silver(I) complexes of 1,3-dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidenes and their use as precursors for the synthesis of rhenium(V) NHC complexes. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 633, 830-834. doi:10.1002/zaac.200700021
- Öfele, K. (1968). *1,3-Dimethyl-4-imidazolinylidene-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex. Journal of Organometallic Chemistry*, 12, P42-P43. doi:10.1016/S0022-328X(00)88691-X
- Peris, E. (2007). *N-Heterocyclic carbenes in transition metal catalysis. Topics in Organometallic Chemistry*, 21, 83-116. doi:10.1007/978-3-540-36930-1_4
- Poyatos, M., Sanaú M., Peris, E. (2003). *New Rh(I) and Rh(III) bisimidazol-2-ylidene complexes: synthesis, reactivity, and molecular structures. Inorganic Chemistry*, 42, 2572-2576. doi:10.1021/ic026212+

- Raynal, M., Cazin, C. S. J., Vallée, C., Olivier-Bourbigou, H., Braunstein, P. (2009). *Remarkable base effect in the synthesis of mono- and dinuclear iridium(I) NHC complexes*. *Organometallics*, 28, 2460-2470. doi:10.1021/om900125j
- Reilly, S. W., Webster, C. E., Hollis T. K., Valle, H. U. (2016). *Transmetallation from CCC-NHC pincer Zr complexes in the synthesis of air-stable CCC-NHC pincer Co(III) complexes and initial hydroboration trials*. *Dalton Transactions*, 45, 2823-2828. doi:10.1039/C5DT04752H
- Sharma, K. N., Satrawala, N., Joshi, R. K. (2018). *Thioether–NHC-ligated Pd^{II} complex for crafting a filtration free magnetically retrievable catalyst for Suzuki–Miyaura coupling in water*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1743-1751. doi:10.1002/ejic.201800209
- Smith, G. B., Dezeny, G. C., Hughes, D. L., King, A. O., Verhoeven, T. R. (1994). *Mechanistic studies of the Suzuki cross-coupling reaction*. *The Journal of Organic Chemistry*, 59, 8151-8156. doi:10.1021/jo00105a036
- Suzuki, A. (2005). *Carbon–carbon bonding made easy*. *Chemical Communications*, 4759-4763. doi:10.1039/B507375H
- Valentine Jr., D. H., Hillhouse, J. H. (2003). *Electron-rich phosphines in organic synthesis II. Catalytic applications*. *Synthesis*, 16, 2437-2460. doi:10.1055/s-2003-42460
- Viciano, M., Poyatos, M., Sanaú, M., Peris, E., Rossin, A., Ujaque G., Lledós, A. (2006). *C–H oxidative addition of bisimidazolium salts to iridium and rhodium complexes, and N-heterocyclic carbene generation. A combined experimental and theoretical study*. *Organometallics*, 25, 1120-1134. doi:10.1021/om051004l
- Visbal, R., Laguna A., Gimeno, M. C. (2013). *Simple and efficient synthesis of [MCl(NHC)] (M = Au, Ag) complexes*. *Chemical Communications*, 49, 5642-5644. doi:10.1039/C3CC42919A
- Wanzlick, H.-W., Schikora, E. (1960). *Ein neuer Zugang zur Carben-Chemie*. *Angewandte Chemie*, 72(14), 494–494. doi:10.1002/ange.19600721409
- Wanzlick, H.-W. (1962). *Aspects of nucleophilic carbene chemistry*. *Angewandte Chemie International Edition*, 1(2), 75-80. doi:10.1002/anie.196200751

- Wanzlick, H.-W., Schönherr, H.-J. (1968). *Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex. Angewandte Chemie International Edition*, 7(2), 141-142. doi:10.1002/anie.196801412
- Xi, Z., Zhang, X., Chen, W., Fu S., Wang, D. (2007). *Synthesis and structural characterization of nickel(II) complexes supported by pyridine-functionalized N-heterocyclic carbene ligands and their catalytic activities for Suzuki coupling. Organometallics*, 26, 6636-6642. doi:10.1021/om700796g



T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİLİMSEL ETİK BEYANI

“Tiyoeter-Fonksiyonlu Metal-N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Uygulamaları” başlıklı Yüksek Lisans tezindeki bütün bilgileri etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiz atıf yaptığımı bildiririm. İfade ettiklerimin aksi ortaya çıktığında ise her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Ayfer EFECİK
28 / 01 / 2022