

**T.C.
ADYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İMİDAZOLİDİN-2-İLİDEN LİGANTLI GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ**

YILMAZ IŞIK

KİMYA ANABİLİM DALI

ADYAMAN, 2019

**T.C.
ADYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İMİDAZOLİDİN-2-İLİDEN LİGANTLI GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ**

Yılmaz IŞIK

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Bu tez 11/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Beyhan YİĞİT
Danışman

Prof. Dr. Yetkin GÖK
Üye

Doç. Dr. Murat YİĞİT
Üye

Prof. Dr. Murat KOCA
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu'ndaki hükümlere tabidir.

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İMİDAZOLİDİN-2-İLİDEN LİGANTLI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

Yılmaz IŞIK

Adıyaman Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Beyhan YİĞİT
Yıl : 2019, Sayfa Sayısı: XII + 115

Jüri : Prof. Dr. Yetkin GÖK
: Doç. Dr. Beyhan YİĞİT
: Doç. Dr. Murat YİĞİT

Bu çalışmada, 1,3-dialkilimidazolinyum klorür tuzları, gümüş(I)-N-heterosiklik karben ve rutenyum(II)-N-heterosiklik karben kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR gibi spektroskopik teknikler ve element analizi ile belirlendi. Ayrıca, Ru(II)-NHC'lerden birinin yapısı X-Ray tek kristal yöntemi ile de aydınlatıldı. İmidazolinyum tuzlarının α-karbonik anhidraz izoenzimleri, AChE, BChE ve α-Glikozidaz enzimleri üzerine enzim inhibisyon etkileri incelendi. Sentezlenen Ru(II)-NHC kompleksleri, aril ketonların transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanıldı ve iyi verimler ile sekonder alkoller elde edildi.

Anahtar Kelimeler: N-Heterosiklikkarben; Rutenyum karbenkompleksi; Kataliz; Transfer hidrojenasyon; Enzim inhibisyonu

ABSTRACT

MSc THESIS

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TRANSITION METAL COMPLEXES WITH İMİDAZOLİDİN-2-YLİDENE LİGAND

Yılmaz IŞIK

Adiyaman University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Beyhan YİĞİT
Year : 2019, Number of Pages: XII + 115

Jury : Prof. Dr. Yetkin GÖK
: Assoc. Prof. Dr. Beyhan YİĞİT
: Assoc. Prof. Dr. Murat YİĞİT

In this study, 1,3-dialkylimidazolium chloride salts, silver(I)-N-heterocyclic carbene and ruthenium(II)-N-heterocyclic carbene complexes were synthesized. The structure of all synthesized compounds were determined by using spectroscopic techniques such as ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR and elemental analyses. The structure of a Ru(II)-NHC complex was also explained by X-Ray single crystal method. Enzyme inhibition effects of imidazolium salts on α -carbonic anhydrase isoenzymes, AChE, BChE and α -Glycosidase enzymes were investigated. The synthesized Ru(II)-NHC complexes were used as catalysts in the transfer hydrogenation of aryl ketones and corresponding secondary alcohols was obtained with good yields.

Key Words: N-Heterocyclic carbene; Ruthenium carbene complex; Catalysis; Transfer hydrogenation; Enzyme inhibition

DESTEKLER

Bu tez çalışması Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FEFYL/2017-0004 numaralı proje ile desteklenmiştir.

BEYAN

“İmidazolidin-2-İliden Liganlı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri” başlıklı tezimde çalışmaların tamamen akademik kurallara ve etik değerlere sadık kalınarak yürütüldüğünü ve yazımda yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ayrıca alıntılardan bilimsel etiğe uygun atıf yaparak yararlanmış olduğumu beyan ederim.

Yılmaz IŞIK
imza

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, çalışma süresince her an benden destek, bilgi, ilgi ve hoşgörüsünü esirgemeyen danışman hocam, sayın Doç. Dr. Beyhan YİĞİT'e ve her zaman desteği, anlayışı ve bilgisinden yararlandığım hocam, sayın Doç. Dr. Murat YİĞİT'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın bir kısmını yapabilmek için laboratuvarlarını kullandığım İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada karben öncüllerinin enzim inhibisyon özelliklerinin incelenmesinde emeği geçen, Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. İlhami GÜLÇİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerden bir tanesinin kristal yapı tayinini tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle gerçekleştiren, İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Görevlisi sayın Dr. Duygu Barut CELEPCI'ye teşekkürlerimi sunarım.

Bütün eğitim hayatım boyunca sürekli arkamda duran, ilgi, destek ve teşviklerini eksik etmeyen annem ve babama saygı, sevgi ve gönül dolusu teşekkürlerimi sunarım.

Bu zahmetli süreçte, manevi desteğini benden esirgemeyen sevgili eşim Gülden'e ve biricik kızım Öykü Mina'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım

Yılmaz IŞIK
Adıyaman, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
DESTEKLER.....	III
BEYAN.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
ŞEMALAR DİZİNİ.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	2
2.1. Karbenler Tarihine Genel Bakış, N-Heterosiklik Karbenler (NHC) ve N-Heterosiklik Karben Kompleksleri.....	4
2.1.1. N-Heterosiklik Karbenler (NHC).....	4
2.1.2. N-Heterosiklik Karben Kompleksleri.....	11
2.2. N-Heterosiklik Karbenler (NHC)'in Genel Özellikleri.....	15
2.3. N-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi.....	17
2.4. Metal-NHC komplekslerinin Genel Sentez Yöntemleri.....	19
2.4.1. Serbest NHC'lerin Koordinasyonu.....	21
2.4.2. Geçiş Metalleri ile Elektronca Zengin Entetraminlerin Bölünmesi.....	21
2.4.3. <i>in situ</i> , Geçiş Metalleri Varlığında Azolyum Tuzlarının Deprotonasyonu.....	21
2.4.4. Metal Karben Transfer Yolları (Transmetalasyon).....	23
2.4.5. Düşük Değerli Bir Metal Kompleksine Azolyum Tuzunun Oksidatif Katılması.....	26
2.4.6. Öncül Olarak İzosiyamid Komplekslerini Kullanarak Metal Template Sentezi.....	27
2.4.7. Küçük Molekül Ayrılması ile NHC Komplekslerinin Sentezi.....	28
2.4.8. Azolil Komplekslerinin Protonasyonu/Alkilasyonu ile NHC Komplekslerinin Sentezi.....	30
2.5. NHC Komplekslerinin Uygulama Alanları.....	31
2.5.1. Transfer Hidrojenasyon.....	32
2.5.2. Enzim İnhibisyonu.....	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	36
3.1. İminlerin (Schiff Bazları) Sentezi (1).....	37
3.2. Aminlerin Sentezi (2).....	37
3.3. İmidazolinyum Tuzlarının Sentezi (3).....	38
3.3.1. 1,3-Di(1-feniletıl)imidazolinyum klorür, 3a [153].....	38
3.3.2. 1,3-Di[1-(4-metilfenil)etil]imidazolinyum klorür, 3b.....	38
3.3.3. 1,3-Di[1-(3,4-dimetilfenil)etil]imidazolinyum klorür, 3c.....	39
3.3.4. 1,3-Dibenzhidrilimidazolinyum klorür, 3d [153].....	40
3.3.5. 1,3-Di[1-fenil-1-(4-metilfenil)metil]imidazolinyum klorür, 3e.....	40
3.3.6. 1,3-Di[1-(4-metoksifenil)etil]imidazolinyum klorür, 3f [153].....	41
3.3.7. 1,3-Di[1-(3,4-dimetoksifenil)etil]imidazolinyum klorür, 3g.....	42

3.3.8. 1,3-Di[1,1-di(4-metilfenil)metil]imidazolinyum klorür, 3h	43
3.4. Gümüş(I)-NHC Komplekslerinin Sentezi (4).....	43
3.4.1. Kloro-[1,3-di(1-feniletil)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I), 4a	43
3.4.2. Kloro-[1,3-di(1-(4-metilfenil)etil)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I), 4b.....	44
3.4.3. Kloro-[1,3-di(1-(3,4-dimetilfenil)etil)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I), 4c... ..	45
3.4.4. Kloro-[1,3-di(benzhidrilimidazolidin-2-iliden)]gümüş(I), 4d	46
3.4.5. Kloro-[1,3-di(1-fenil-1-(4-metilfenil)metil)imidazolidin-2- iliden]gümüş(I), 4e	46
3.4.6. Kloro-[1,3-di(1-(4-metoksifenil)etil)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I), 4f.....	47
3.4.7. Kloro-[1,3-di(1-(3,4-dimetoksifenil)etil)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I), 4g.....	48
3.4.8. Kloro-[1,3-di(1,1-di(4-metilfenil)metil)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I) .	49
3.5. Rutenyum(II)-NHC Komplekslerinin Sentezi (5)	49
3.5.1. Dikloro-[1,3-di(1-feniletil)imidazolidin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 5a.. ..	49
3.5.2. Dikloro-[1,3-di(1-(4-metilfenil)etil)imidazolidin-2-iliden](<i>p</i> - simen)rutenyum(II), 5b.....	50
3.5.3. Dikloro-[1,3-di(1-(3,4-dimetilfenil)etil)imidazolidin-2-iliden](<i>p</i> -simen) rutenyum(II), 5c.....	51
3.5.4. Dikloro-[1,3-dibenzhidrilimidazolidin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 5d.. ..	52
3.5.5. Dikloro-[1,3-di(1-fenil-1-(4-metilfenil)metil)imidazolidin-2-iliden](<i>p</i> - simen)rutenyum(II), 5e	53
3.6. Hidrojen transfer tepkimesiyle ketonların alkollere indirgenmesi	54
3.7. Civa zehirlenmesi deneyi.....	54
3.8. İmidazolinyum klorür tuzlarının biyolojik özelliklerinin incelenmesi.....	54
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	56
4.1. İmidazolinyum tuzlarının sentezi (3a-h).....	58
4.2. Gümüş(I)-NHC Komplekslerinin Sentezi (4a-g).....	67
4.3. Rutenyum(II)-NHC Komplekslerinin Sentezi (5a-e)	74
4.4. Hidrojen transfer tepkimesiyle ketonların alkollere indirgenmesi	91
4.5. İmidazolinyum Klorür Tuzlarının Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesi.....	96
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	100
KAYNAKLAR.....	101
KİŞİSEL BİLGİLER.....	114

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 NHC kompleksleriyle katalizlenen reaksiyon türleri.....	32
Çizelge 4.1 İmidazolinyum tuzlarına ait fiziksel veriler	64
Çizelge 4.2 İmidazolinyum tuzlarına ait ¹ H NMR verileri.....	65
Çizelge 4.3 İmidazolinyum tuzlarına ait ¹³ C NMR verileri.....	66
Çizelge 4.4 Ag(I)-NHC komplekslerine ait fiziksel veriler.....	71
Çizelge 4.5 Ag(I)-NHC komplekslerine ait ¹ H NMR verileri.....	72
Çizelge 4.6 Ag(I)-NHC komplekslerine ait ¹³ C NMR verileri.....	73
Çizelge 4.7 5d bileşiğine ait X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri.....	84
Çizelge 4.8 5d bileşiğine ait bazı bağ uzunlukları (Å)ve bağ açıları.....	85
Çizelge 4.9 Ru(II)-NHC komplekslerine ait fiziksel veriler.....	88
Çizelge 4.10 Ru(II)-NHC komplekslerine ait ¹ H NMR verileri.....	89
Çizelge 4.11 Ru(II)-NHC komplekslerine ait ¹³ C NMR verileri.....	90
Çizelge 4.12 Ketonların alkollere transfer hidrojenasyon reaksiyonlarına ait optimum şartların belirlenmesi.....	91
Çizelge 4.13 Keton türevlerine 2-propanolden KOH ve Ru-NHC (5a-e) katalizörlüğünde transfer hidrojenasyonu.....	93
Çizelge 4.14 Asetofenonun transfer hidrojenasyonunda Ru katalizörlerinin cıva zehirlenmesi testi.....	95
Çizelge 4.15 Simetrik imidazolinyum klorür tuzlarının (3a-h)insankarbonik anhidrazizoenzimleri I and II, α-Glikosidaz, AChEve BChE enziminhibisyondeğerleri.....	98

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 2.1 Metal-NHC komplekslerine ait sentez yöntemleri.....	20
Şema 4.1 İmidazolinyum tuzlarının ve Metal-NHC komplekslerinin sentezi	57
Şema 4.2 İmidazolinyum tuzlarının sentezi.....	58
Şema 4.3 Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi	67
Şema 4.4 Ru(II)-NHC komplekslerinin sentezi.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Singlet-triplet ayrımı, karben bağ açısı ve sınır orbitallerinin yapısı arasındaki ilişki.....	3
Şekil 2.2 N-heterosiklik karben için minimum yapısal gereklilik.....	4
Şekil 2.3 Serbest karbenlerin araştırmalarındaki dönüm noktaları.....	4
Şekil 2.4 Karben komplekslerinin tarihçesi.....	11
Şekil 2.5 NHC karben çeşitleri.....	16
Şekil 2.6 İmidazolin-2-iliden metal kompleksleri için Lewis yapıları.....	17
Şekil 4.1 3c bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	61
Şekil 4.2 3g bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	62
Şekil 4.3 3h bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	63
Şekil 4.4 4a bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	69
Şekil 4.5 4g bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	70
Şekil 4.6 5a bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	76
Şekil 4.7 5b bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	78
Şekil 4.8 5c bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	80
Şekil 4.9 5d bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	82
Şekil 4.10 5d bileşiğine ait X-ışını kristal yapısı ve birim hücre içerisinde gösterimi.....	83
Şekil 4.11 5e bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	87
Şekil 4.12 Transfer hidrojenasyonunun zamana bağlılığı.....	92
Şekil 4.13 Simetrik imidazolinyum klorür tuzlarının (3a-h) metabolik enzimler üzerine Ki değerleri.....	99

SİMGELER ve KISALTMALAR

AChE	: Asetilkolinesteraz
Ar	: Aril
BChE	: Bütirikolinesteraz
CA	: Kolinesteraz
CDCl ₃	: Dötero kloroform
COD	: 1,5-siklooktadien
°C	: Santigrat derece
DMSO	: Dimetilsülfoksit
e.n.	: Erime noktası
Et	: Etil
EtOH	: Etil Alkol
FT-IR	: Infrared Spektroskopisi
GC	: Gaz Kromatografisi
Hz	: Hertz
IC	: İnhibitör Konsantrasyonları
ⁱ Pr	: <i>izo</i> -Propil
<i>J</i>	: Çekirdek eşleşme sabiti
k.n.	: Kaynama noktası
Kat.	: Katalizör
<i>m</i> -	: meta
<i>m</i>	: multipler
Me	: Metil
MeOH	: Metil Alkol
Mes	: Mesitil
NHC	: N-Heterosiklik Karben
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
<i>o</i> -	: orto
OMe	: Metoksi
<i>p</i> -	: para
PEPPSI	: Piridin ile Genişletilmiş Prekatalizörlerin Hazırlanması, Kararlılığı ve Başlatıcılığı
Ph	: Fenil
quart.	: kuartet
sept.	: septet
s	: singlet
t	: triplet
THF	: Tetrahidrofur
TMS	: Tetrametilsilan

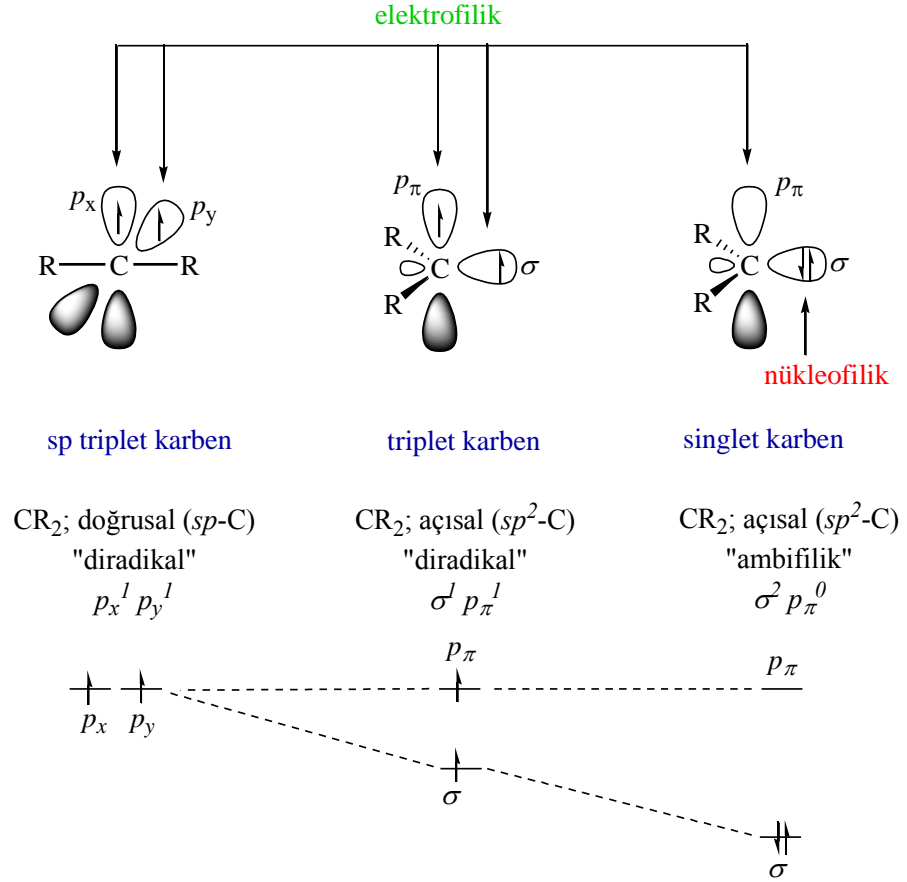
1. GİRİŞ

Dünyanın en önemli sorunlarından biri de çevre kirliliğidir. Günlük hayatımızı doğrudan veya dolaylı olarak etkileyen kimyasallar yaşantımızı kolaylaştırmasına rağmen birçok çevre sorununa da neden olmaktadır. Organik kimyanın önemli bir amacı yeni materyaller sentezlerken çevre kirliliğini de önlemektir. Bu nedenle katalizörler tehlikeli kimyasalların kullanımını ve atık ürünleri minimuma indirirken daha az enerji ve verimli bir hammadde kullanımı sağlar. Son otuz yılda N-heterosiklik karbenlerin birçok metal katalizli proseslerde ligant olarak kullanılmasıyla birlikte N-heterosiklik karbenler ve bunların geçiş metal kompleksleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bir çok geçiş metalinin karben kompleksleri hazırlanmış ve C-C, C-N eşleşme reaksiyonları, olefin metatezi, hidrosilasyon, transfer hidrojenasyon ve arilasyon gibi katalitik dönüşümlerde katalizör olarak kullanılmıştır. Literatür incelendiğinde 5, 6 ve 7-üyel N-heterosiklik karben öncüllerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak aldehitler yaygın olarak kullanılmasına rağmen, daha ucuz ketonların kullanımı sınırlıdır. Bundan dolayı bu çalışmada ketonları kullanarak N-heterosiklik karben öncülleri, bunların gümüş ve rutenyum komplekslerinin sentezi, biyolojik ve katalitik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

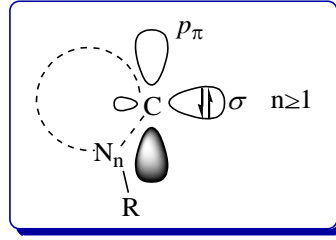
Genel anlamda, **karbenler** ($R_2C:$) metilen'den ($H_2C:$) türemiş nötral bileşiklerdir. Altı değerlik elektronuna sahip karbon atomunda, dört elektron iki R-C bağ oluşumunda kullanılmış ve iki bağ yapmamış elektron da karben merkezinde bulunur. Bu iki elektron aynı orbitalde bulunuyorsa, enerji seviyesi düşük olan sp^2 hibrit orbitalini tercih edeceğinden elektron spinleri zıt yönde olur ve bu karbene *singlet karben* denir. Ama bu elektronlar farklı orbitallerde ise Hund kuralına göre spinleri paralel olacağından bu karbene de *triplet karben* denir. Karben karbonunun geometrisi hibritleşme derecesine bağlı olarak açısallık ya da doğrusal olabilir. Triplet karbenler sp hibritleşmesi yapmış, doğrusal geometriye sahip türlerdir. Çoğu karbenler ise sp^2 hibritleşmesi yapmış ve açısallık geometriye sahip singlet karbenlerdir. Açısallık geometrinin singlet ya da triplet hali alıp almadığı σ ve p_π orbitallerinin enerjileriyle belirlenir. σ ve p_π orbitalleri arasındaki enerji farkı en az 2eV (~ 193 kJ/mol) ise, elektronlar öncelikle düşük enerji seviyeli orbitali dolduracaklarından karben singlet halde olur, enerji farkı 1.5 eV (~ 145 kJ/mol) dan az ise karben triplet hal özelliği gösterir [1]. σ ve p_π orbitallerinin enerjilerini karben karbon atomu üzerindeki süstitüentlerin (R) sterik ve elektronik etkileri de belirler. Örneğin σ -elektron çekici süstitüentler karben karbonuna bağlı σ -orbitalini kararlı kılar, σ ve p_π orbitalleri arasındaki enerji farkı artar, elektronlar σ -orbitaline girer. Böylece karben singlet hali tercih eder. Elektron sağlayıcı süstitüentlerde ise σ ve p_π orbitalleri arasındaki enerji düzeyi azalır, karben triplet hali seçer. Diğer yandan π -elektron sağlayıcı süstitüentler (N, O, P, S, halojenler) karben karbon atomunun p_π orbitallerinin enerjisini artırır, σ -orbitalin enerjisi değişmeden kalır ve σ - p_π enerji aralığı artınca singlet karben oluşur. Karben karbonuna bağlı gruplardan biri COR, CN, CF_3 , SiR_3 gibi elektron çekici ise karbenler genelde singlet haldedir. Bu tip bileşiklerde karben elektronlarını bulunduran p_y orbitali süstitüentlerin boş p orbitali ile etkileşime girer, bu durum konjügasyon düzlemine dik olan p_x orbitalini etkilemez. İlk durumda enerji düzeyleri eşit olan p -orbitallerinin (p_x , p_y) enerji

düzeyleri değişir ve elektronlar düşük enerjili orbitale yerleşince singlet karben meydana gelir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Singlet-triplet ayırımı, karben bağ açısı ve sınır orbitallerinin yapısı arasındaki ilişki

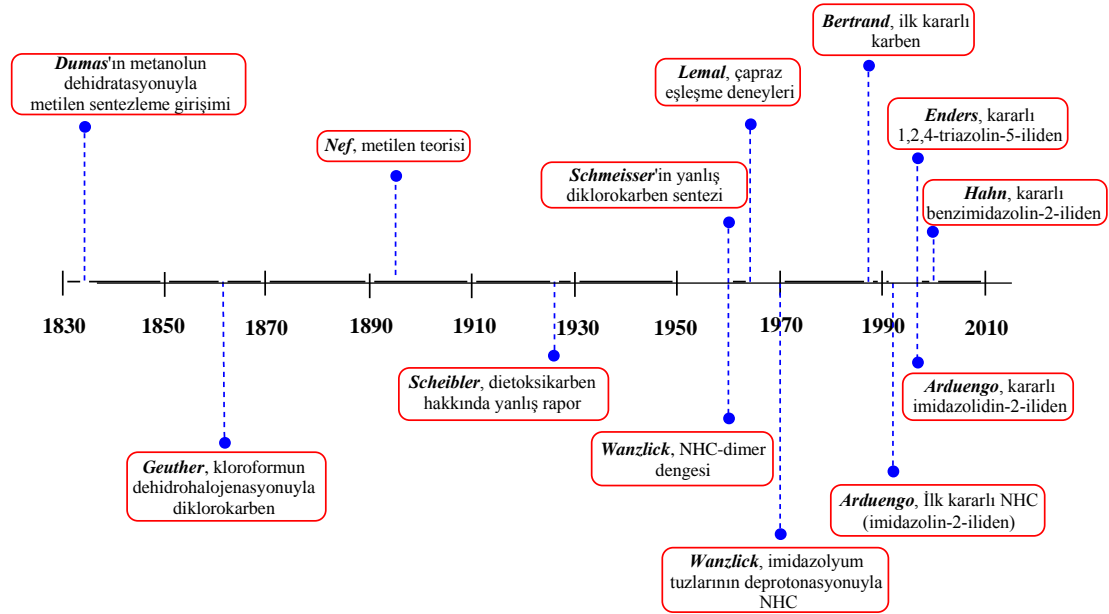
N-heterosiklik karbenler (NHC'ler), en az bir azot atomu içeren heterosiklik halkalara sahip karbenlerdir. Azotun yanı sıra, diğer heteroatomlar da halka sisteminin bir parçası olabilir. Genellikle, NHC'ler singlet karbenlerdir. Bir NHC için minimum yapısal gereklilik şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 N-heterosiklik karben için minimum yapısal gereklilik

2.1. Karbenler Tarihine Genel Bakış, N-Heterosiklik Karbenler (NHC) ve N-Heterosiklik Karben Kompleksleri

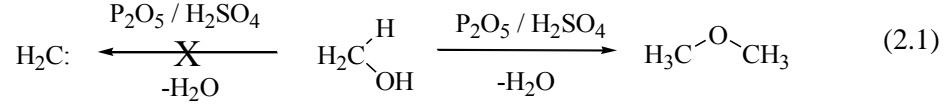
2.1.1. N-Heterosiklik Karbenler (NHC)



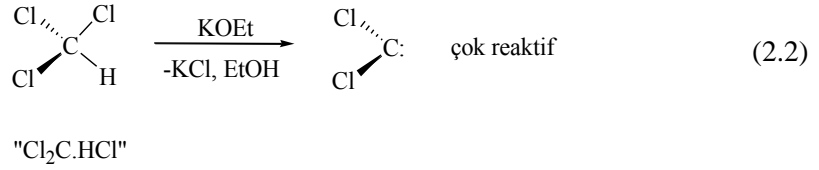
Şekil 2.3 Serbest karben araştırmalarındaki dönüm noktaları

Karben ile ilgili ilk çalışma Fransız kimyacı Jean-Baptiste Dumas tarafından 1835 yılında P_2O_5 veya H_2SO_4 kullanılarak metanolün dehidrasyonu sonucu metilen elde etmek amacıyla başladı. Ancak, Dumas reaksiyon sonucunda karben ($CH_2:$) yerine dimetil eteri (CH_3OCH_3) elde etti. O dönemde karbonun farklı oksidasyon basamaklarını içeren bileşikler karbon monoksit ($C^{2+}O$), karbon dioksit ($C^{4+}O_2$) ve

metan (C⁴-H₄) biliniyordu. Böylece 2-oksidasyon basamaklı ara ürün metilen (C²-H₂) arayışı mantıklı ve uygulanabilir görünüyordu (2.1) [2].

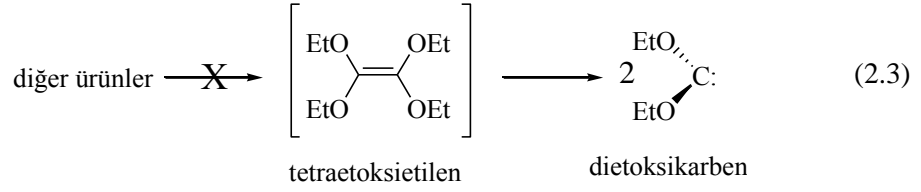


Benzer bir strateji izleyerek Anton Geuther, etanol içerisinde potasyum etoksit ile kloroformu etkileştirdi. Geuther kloroformu (CHCl₃=“Cl₂C.HCl”) diklorokarbonun (Cl₂C:) basit HCl eklentisi olarak düşündü ve 1862 yılında denklem (2.2) deki karbon oluşumunu önerdi. Bu dehidrohalojenasyon reaksiyonu gerçekten verilen reaksiyon koşulları altında izole edilemeyecek kadar çok reaktif ve hızlı bir şekilde bozularak diğer ürünlere dönüşen diklorokarbonu vermiştir (2.2) [3].

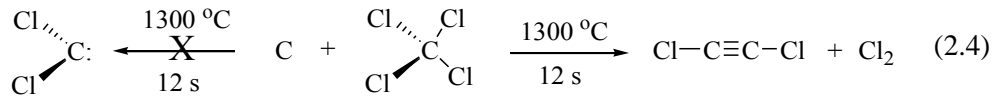


Dumas'ın raporundan 60 yıl sonra 1895 yılında Johann Ulric Nef hidrojen siyanür türevleri üzerine yaptığı çalışmalara dayanarak metilen ve metilenin azotlu türevlerinin hazırlanmasıyla uğraştı. Nef daha sonra, metilenin organik kimyada bir yapı taşı olarak kabul edilebileceğini ve büyük ölçekli sentezinin yapılabileceğini tahmin ettiği bir teori önerdi [4]. Yine de metilen oluşumu belirsiz kaldı.

Karbon sentezi ile ilgili bir sonraki öneri 1926 yılında Helmut Scheibler tarafından yapıldı. Scheibler, raporunda sodyum etoksitin belirli esterlerle reaksiyonu sonucu (karmaşık ve yanlış bir reaksiyon dizisinden sonra) oluşan tetraetoksietilenin bozunmasıyla iki mol dietoksikarbon oluştuğunu önerdi [5]. Bu öneri, o zamanlar kimya topluluğu tarafından ağır eleştirildi ve daha sonra yapılan çalışmalarla red edildi (2.3).

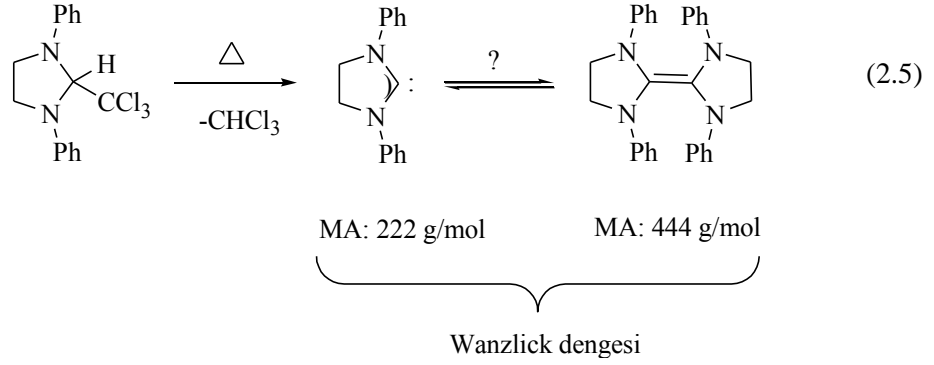


Çok reaktif diklorokarbenin hazırlanmasıyla ilgili, bilim topluluğunda çok fazla dikkatini çeken başka bir yöntem 1960 yılında Martin Schmeisser tarafından yayınlandı. Schmeisser çok yüksek sıcaklıklarda karboneteraklorürün aktif karbonla etkileştirilmesiyle diğer ürünlerle birlikte diklorokarbenin oluştuğunu önerdi. Ancak ekibinin yapmış olduğu daha ileri çalışmalar aktif karbonun karbontetraklorür ile tepkimeye girmediğini ancak bozunmasını katalizlediğini ortaya çıkardı ve izole edilen sarı ürünün dikloroasetilen ve klor karışımı olduğu belirlendi (2.4).

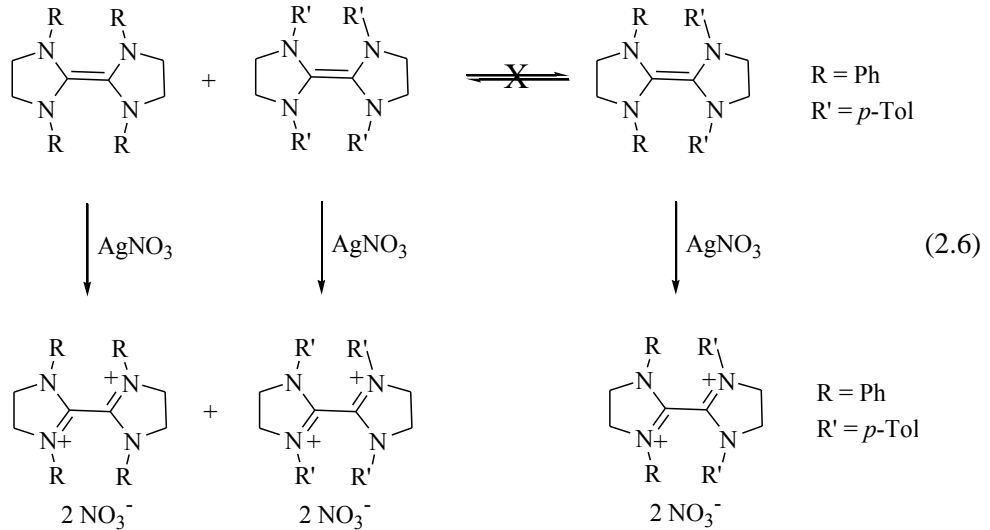


Serbest karbenleri izole etmek için yapılan bu sayısız başarısız girişim kimya topluluğu tarafından karbenlerin, izole edilemeyecek kadar reaktif olan geçici ara ürünler olarak düşünülmesini sağladı [6]. Böylece karbenlerin izolasyonu üzerine yapılan raporlara şüpheyle bakıldı.

H. Scheibler'in öğrencisi Hans-Werner Wanzlick 1960 yılında 1,3-difenil-2-triklorometilimidazolidinin termolizi sonucunda kloroformun α -eliminasyonu ile renksiz kristalin yapıda karben oluşumunu bildirdi [7]. Ancak, bu bileşik için belirlenen molekül ağırlığı serbest karben ve dimerinin teorik değeri arasında olan 333 g/mol idi. Bundan dolayı da Wanzlick, bir monomer-dimer dengesi olduğunu varsaydı (2.5).

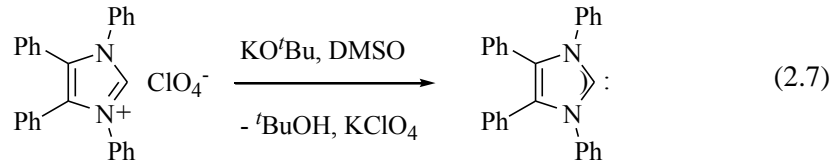


1964 yılında David M. Lemal, Wanzlick dengesinin varlığına karşı kanıt sağlayan çapraz bağlanma deneylerinin sonuçlarını yayınladı ve böylece Wanzlick'in serbest bir karbenin izolasyonu iddiası sona erdi [8]. Lemal, benzer N-sübstitüentleri olan iki tetraaminoetilen karışımını ksilen içinde 2 saat kaynatmıştır ve daha sonra AgNO_3 kullanılarak karışımı oksidasyona tabi tutmuştur. Herhangi bir okside edilmiş çapraz metatez ürünü türevi bulunmadı ve bunun yerine iki başlangıç maddesinden türetilen oksidasyon ürünleri olarak sadece simetrik 2,2'-bis(imidazolinyum) nitratlar belirlenmiştir (2.6).

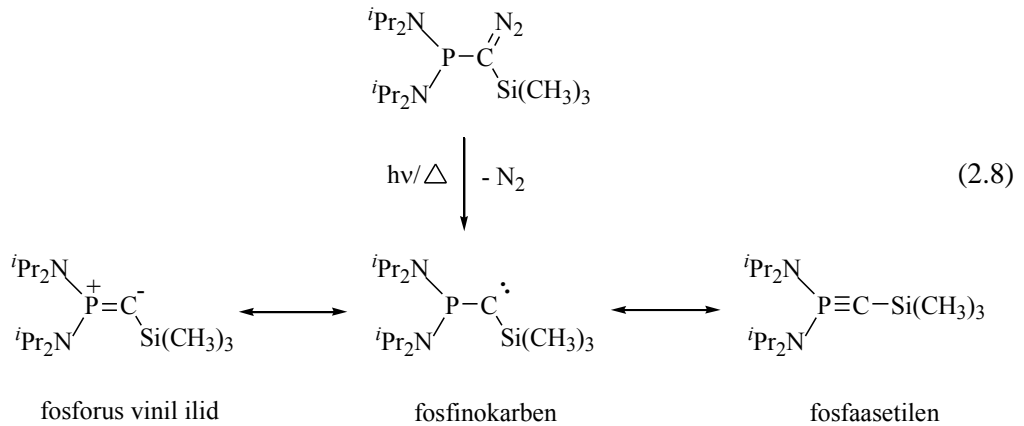


Winberg ve arkadaşları tarafından 1965'te yayınlanan benzer çapraz bağlama deneyleri ve analizler, Lemal'in herhangi bir elektrofilin yokluğunda bir denge olmadığı görüşünü doğruladı [9].

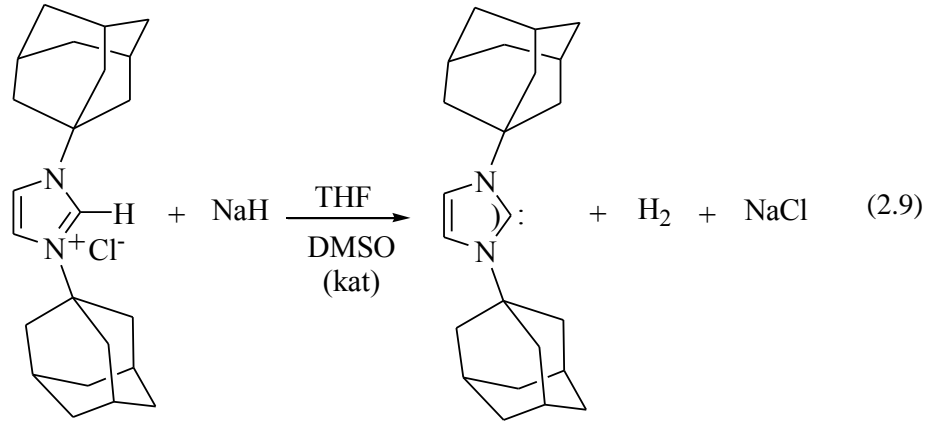
1970 yılında, Wanzlick yine bir imidazolyum tuzunun deprotonasyonu ile elde edilebilecek serbest bir karben oluşumunu önerdi (2.7) [10]. Bu türün dimerizasyonu gözlemlenmemiş olmasına rağmen, günümüzde N-heterosiklik karben olduğunu bildiğimiz bileşiği izole etmeye çalışmadı. Bunun yerine, *in situ* olarak oluşturulan karbenler ile geçiş metalleri ve diğer elektrofillerin reaksiyonlarını inceledi.



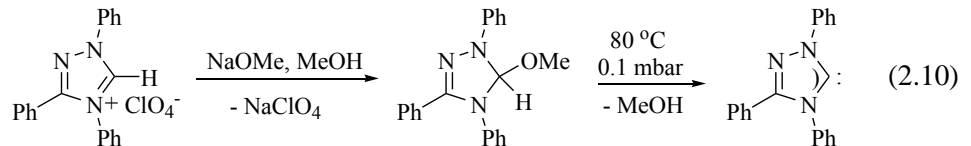
Kararlı karbenleri izole etmedeki birçok başarısızlık nedeniyle, bu araştırma alanı on yıl boyunca nispeten hareketsiz kaldı. Guy Bertrand ve ekibi 1988'de baş grup elementleri tarafından kararlı kılınan ilk serbest karbenin sentezini bildirdi. (Trimetilsilil)[bis(diizopropilamino)fosfino]diazometan'ın termolizi ya da fotolizi sonucu azotun ayrılmasıyla fosfaasetilenlere benzer özellikler ve davranışlar gösteren yeni bir bileşik elde edildi (2.8) [11]. Aynı zamanda bu bileşik karben özelliği de gösteriyordu. Bileşiğin inert ortamda oda sıcaklığında haftalarca kararlı olduğu bildirildi. İzole edilen bileşiğin bir karben mi yoksa fosfa-alkin mi olduğu konusundaki belirsizlik, aynı grubun takip eden bir makalesiyle ele alındı ve ilk kararlı nükleofilik karben [bis(diizopropilamino)fosfino]trimetilsililkarben olarak bildirildi [12].



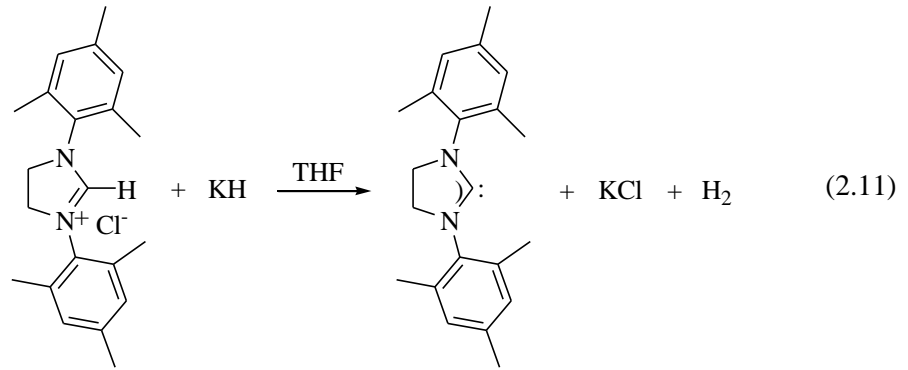
1991 yılında Anthony J. Arduengo III ve ekibi sterik olarak hacimli N-adamantil gruplarını taşıyan ilk serbest imidazolin-2-ilidenleri izole etmeyi başardılar. İlk kararlı N-heterosiklik karben olan 1,3-di-1-adamantylimidazol-2-iliden, THF içerisinde oda sıcaklığında katalitik miktarda DMSO varlığında sodyum hidrür ile 1,3-di-1-adamantylimidazolyum klorürün deprotonasyonu ile renksiz kristaller olarak elde edildi. Bu karben termal olarak çok karlıdır ve 240 °C'de bozulmadan erir (2.9) [13].



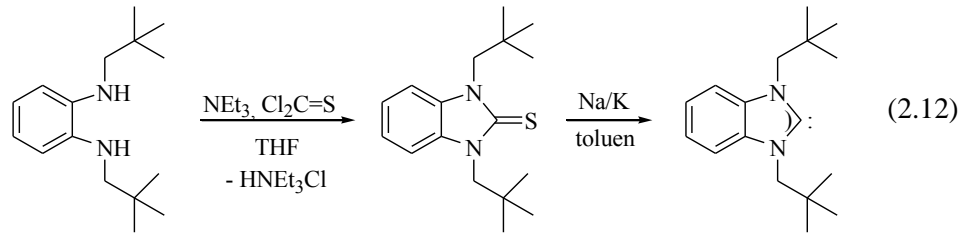
1995 yılında, Dieter Enders ve J. Henrique Teles grupları birlikte, 1,2,4-triazolin-5-iliden'in izolasyonunu ve katı hal moleküler yapısını yayınladılar. Bu karben, 1,3,4-trifenil-1,2,4-triazolyum perklorat'ın metanoldaki çözeltisine sodyum metoksit ilave edilerek hazırlandı (2.10) [14]. Heterosiklik halkadaki ilave bir heteroatomun, karbenlerin kararlılığını olumsuz bir şekilde etkilemediği görüldü. Bu araştırmacılar, Wanzlick'in 1960'ta karben sentezi için denediği aynı α -eliminasyon yöntemini başarıyla uyguladılar.



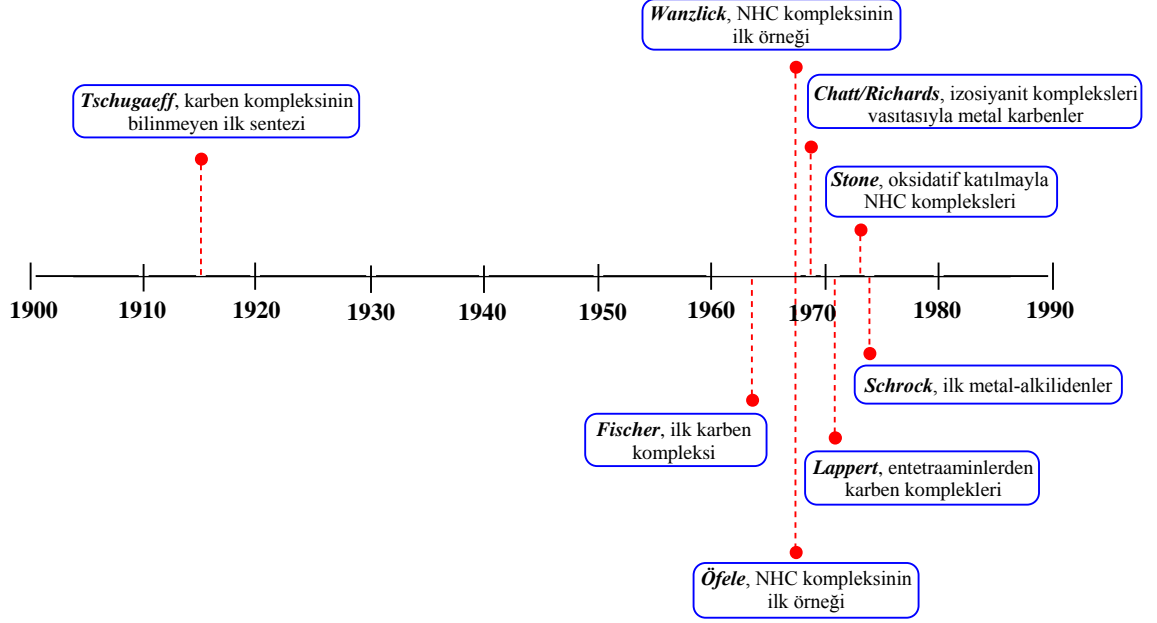
Aynı yıl, Arduengo ve arkadaşları doymuş imidazolidin-2-ilidenlerin monomerik türler olarak izole edilebileceğini gösterdi. (2.11) [15].



1999 yılında F. Ekkehardt Hahn ve arkadaşları, serbest NHC serisini tamamlayan ilk benzimidazolin-2-iliden'in izolasyonu ve katı hal yapısını yayınladılar. N,N'-dineopentil süstitüye *orto*-fenilendiaminlerin tiyofosgen ve trietilamin ile reaksiyonundan oluşan N,N'-dineopentilbenzimidazolin-2-tiyon'un toluen içinde sodyum/potasyum alaşımı kullanılarak desülfürizasyonu sonucu ilk serbest benzimidazolin-2-iliden izole edildi (2.12) [16].



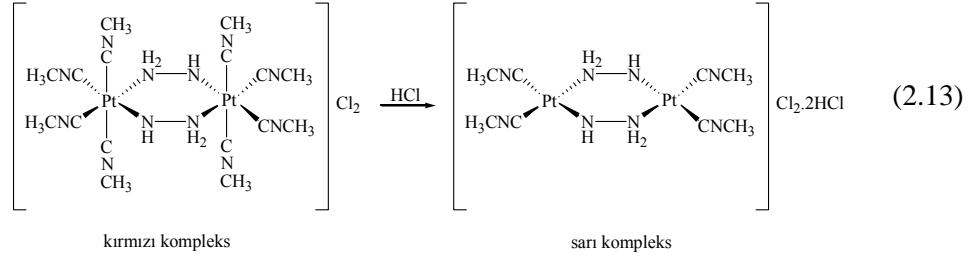
2.1.2. N-Heterosiklik Karben Kompleksleri



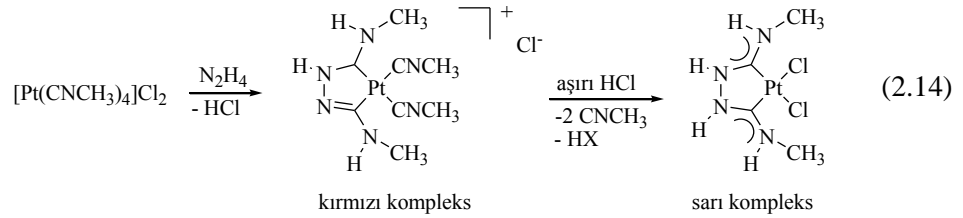
Şekil 2.4 Karben komplekslerinin tarihçesi

Serbest karbenler üzerine yapılan araştırmalar ile karşılaştırıldığında, karben komplekslerini izole etme girişimleri ile ilgili tarihsel olaylar genellikle daha az tartışılmıştır.

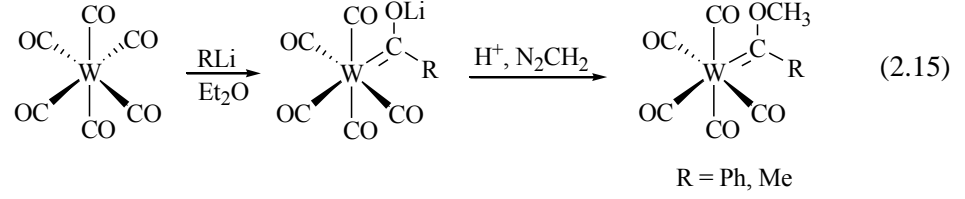
İlk karben kompleksi muhtemelen-fakat aynı zamanda bilmeyerek de 1915 yılında Lew Alexandrowitsch Tschugajeff [17] ve arkadaşları tarafından hidrazin ile tetrakis(metilizosiyanid)platin(II)'nin reaksiyonundan kırmızı kristalimsi bir bileşik olarak sentezlendi. Bu kırmızı kompleksin hidroklorik asit ile protonlanması, metilizosiyanidin ayrılmasına ve sarı kristallerin oluşumuna yol açtı. Tschugajeff her iki bileşik için de yanlış bir formül olan, hidrazinin deprotonasyonu sonucu oluşan köprü ligantlı dimerik Pt(II) türlerinin yapısını önerdi (2.13) [18].



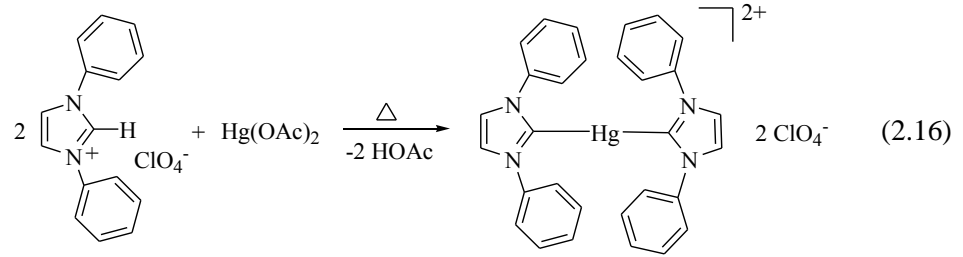
1970 yılında John E. Enemark ve arkadaşları Tschugajeff'in komplekslerini X ışını kırınım yöntemini kullanarak yeniden incelediler ve bu komplekslerin büyük olasılıkla sentezlenen ilk karben kompleksleri olduğunu ortaya koydular [19]. Kırmızı ve katyonik asiklik monokarben Pt(II) kompleksi, hidrazinin iki izosiyanit ligandının koordine karbon atomlarına eşzamanlı proton kaymalı nükleofilik saldırısı sonucu oluşmuştur. Kırmızı kompleksin iminik azot atomunun aşırı hidroklorik asit ile protonlanması ve izosiyanit-kloro ligand değişimi sarı renkli ve nötr tersinir dikloro-dikarben Pt(II) kompleksini oluşturdu (2.14).



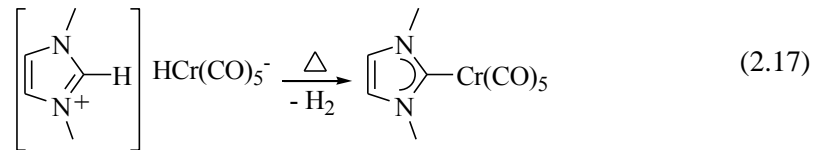
Bununla beraber bir metal-karben kompleksini bilerek hazırlayan ilk kişi Nobel ödüllü Ernst Otto Fischer'dir. 1964 yılında Fischer, heksakarboniltungsten(0)'den çıkararak metoksimetilkarben veya metoksifenilkarben ligandı içeren metal-karben kompleksini hazırladı (2.15) [20]. Bu tür karben komplekslerine "*Fischer karben kompleksleri*" denir. Bu kompleksler düşük ve orta yükseltgenme basamaklı metal merkezlerini içerir ve karben karbonu en az bir heteroatom süstitüyentine bitişiktir. Ayrıca yardımcı ligantlar genellikle iyi π -alıcı özelliktedir ve kompleksler genellikle 18 elektron kuralına uyarlar. Reaktivite bakımından, Fischer karben kompleksleri tipik olarak elektrofilik karben karbonu üzerinden nükleofilik saldırıya uğrar.



E. O. Fischer tarafından ilk karben kompleksinin yayınlanmasından dört yıl sonra, Wanzlick ve Öfele birbirinden bağımsız bir şekilde ilk NHC komplekslerini sentezlediler. Wanzlick, 1,3-difenilimidazolyum perklorat tuzunu cıva (II) asetat ile etkileştirerek katyonik, lineer 14-elektronlu bis(1,3-difenilimidazolin-2-iliden)cıva(II) perklorat kompleksini hazırladı (2.16) [21].

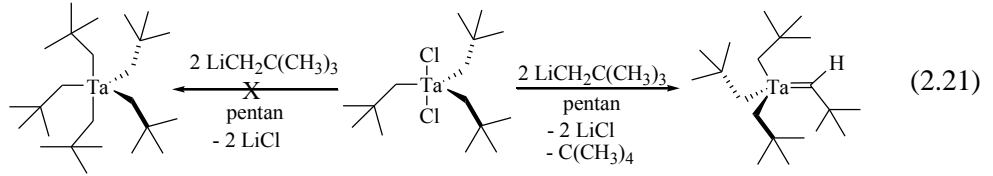


Aynı yıl Karl Öfele, 1,3-dimetilimidazolyum-pentakarbonilhidridokromat(0) kompleks tuzunu ısıtarak nötral pentakarbonil(1,3-dimetilimidazolin-2-iliden)krom(0) kompleksini sentezledi. (2.17) [22].



Tschugaeff'in protik nükleofillerin izosiyamid kompleksleri ile tepkimeye girdiğini bildirmesinden 50 yıl sonra, Joseph Chatt ve Raymond L. Richards aynı yaklaşımla *trans*-[PtCl₂(CNPh)(PEt₃)] kompleksinin etanol ile reaksiyonundan az çözünen karben/fosfin kompleksini *cis*-[PtCl₂{C(OEt)NHPh}(PEt₃)] elde etmişlerdir (2.18) [23].

1974 Yılına kadar bildirilen tüm karben kompleksleri, karben karbonuna komşu bir heteroatom taşıyan singlet karben ligantlı Fischer karben kompleksleridir. Sadece hidrojen veya alkil sübstitüentli karben kompleksleri, Nobel ödüllü Richard R. Schrock tarafından 1974 yılında yayınlanıncaya kadar bilinmiyordu [27]. Bu tip kompleksler “*Schrock karben (veya alkilden) kompleksleri*” olarak adlandırılır ve Fischer karben komplekslerinden belirgin şekilde farklıdır. Schrock, dikloro-trineopentiltantal(V) ile neopentilyumun reaksiyonundan hacimli peralkil komplekslerini sentezlemeye çalışırken ilk alkilden kompleksini sentezledi (2.21).



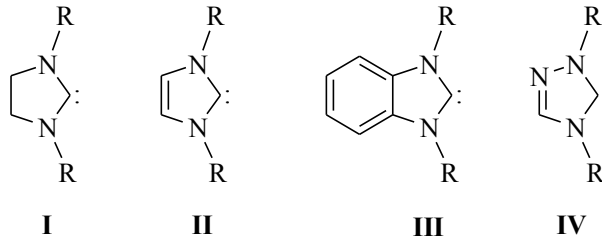
Fischer karben komplekslerinin aksine, Schrock alkilidenleri tercihen yüksek oksidasyon basamaklı ilk sıra geçiş metallerine [Ti(IV), Ta(V)] koordine olur. Bu türlerdeki yardımcı-ligantlar tipik olarak iyi σ - veya π -verici özelliktedir. Alkilden kompleksleri genellikle 18 elektron kuralına uymazlar ve komplekslerdeki nükleofilik karben karbonu elektrofilik saldırıya çok duyarlıdır.

2.2. N-Heterosiklik Karbenler (NHC)'in Genel Özellikleri

N-heterosiklik karbenler (NHC'ler) [28], halka içinde en az bir azot atomu ve bir çift elektron taşıyan karben atomlu nötral, siklik organik bileşiklerdir. Bu nedenle, Fischer karbenlerinin özel bir alt sınıfı olarak kabul edilebilirler. Bununla birlikte, geleneksel Fischer karbenleri nispeten zayıf σ -verici olarak kabul edilir ve düşük değerli metal merkezinden π -geri bağlanmasının sonucu kuvvetli metal-karben bağı oluştururlar. Bu nedenle, Fischer karben komplekslerinin Lewis yapıları yaygın olarak bir $M = C_{\text{karben}}$ çift bağı ile gösterilir. Öte yandan, NHC'ler nükleofilikliği yüksek çok güçlü elektron vericilerdir ve bu nedenle sıklıkla trialkilfosfinlerle karşılaştırılırlar. Pek çok geçiş metali fosfin kompleksinde metal fosfin bağı

kolaylıkla kopmaktadır ve metal NHC bağlarının çok daha güçlü olduğu bilinmektedir. Bu nedenle birçok NHC kompleksi hava ve neme karşı karardır. Daha güçlü metal-NHC bağları katalitik uygulamalarda görülebilir. Fazla fosfin ligandlarının eklenmesinin sıklıkla gerekli olduğu metal fosfin katalizli reaksiyonların aksine, bu tür dönüşümlerde metal-NHC kompleksleri ligantın aşırısına ihtiyaç duyulmadan kullanılabilir. Geçiş metali-NHC kompleksleri havaya ve neme karşı kararlı olmasına rağmen, serbest NHC'lerin büyük çoğunluğunun havada kararlı olmadığı vurgulanmalıdır. Genel bazikliklerinin yüksek olmasından dolayı birçoğu, kendi tuz öncüllerini geri vermek üzere tipik bir Bronsted asit-baz reaksiyonunda nem (H₂O) ile reaksiyona girebilir. NHC'lerin oksijenle (O₂) direkt reaksiyonları nadirdir.

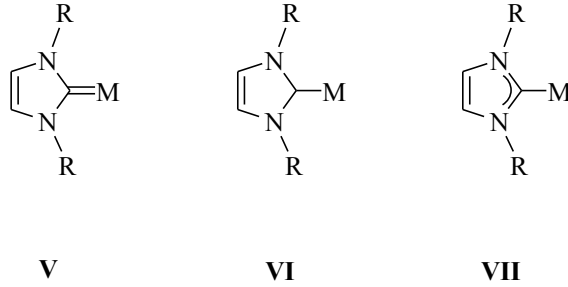
En yaygın NHC'ler, karben karbonunun iki azot atomuyla çevrili olduğu beş üyeli siklik diaminokarbenlerdir. Siklik diaminokarbenler dört farklı klasik tipte sınıflandırılabilir. Doymuş (**I**), doymamış (**II**), benzen halkası kaynaşmış (**III**) veya üçüncü bir azot atomu (**IV**) içeren yapı (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 NHC karben çeşitleri

Metal-NHC bağları farklı şekillerde gösterilmektedir (**V**, **VI** ve **VII**). **V** yapısında, karben karbonu oktet kuralını yerine getirir. Ayrıca, X-ışını yapısal verileri, M-C_{karben} bağlarının genellikle tek bir bağa yakın olduğunu ve N-C bağlarının tek bağlardan daha kısa olduğunu göstermektedir. Öte yandan, **VI** yapısında N-C bağları tek bağ olarak gösterilmesine rağmen M-C_{karben} bağı tek bağ karakterini sergiler. **VII** yapısı metal-NHC Lewis yapılarının geleneksel üç versiyonu arasında en uygun yapı olarak görünmektedir. “Yarım daire”, biraz daha kısa N-C bağlarıyla sonuçlanan belirli bir N-C-N elektron delokalizasyonunu (itme-

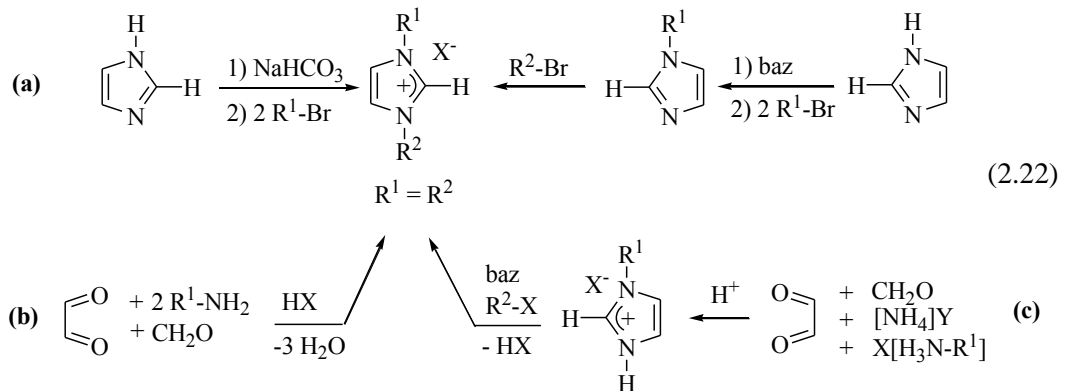
çekme etkisi) doğru şekilde yansıtır. Ayrıca, karbon merkezi sp^2 hibritlidir ve metal-karbon bağı tek bir bağ olarak gösterilir (Şekil 2.6).



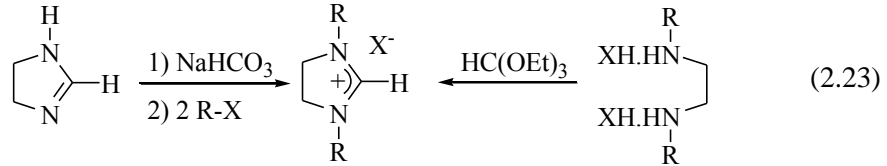
Şekil 2.6 İmidazolin-2-iliden metal kompleksleri için Lewis yapıları.

2.3. N-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi

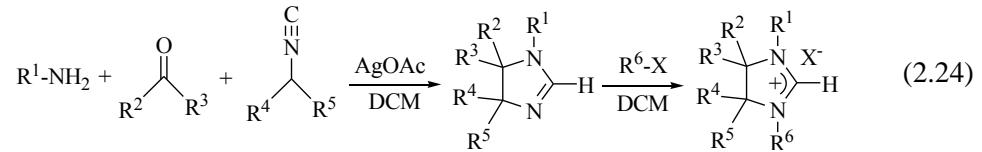
İmidazolyum tuzlarının hazırlanmasında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. İmidazoldeki N-atomlarının alkilasyonu [29] veya primer aminler, glioksal ve formaldehitin reaksiyonundan [30] simetrik N,N'-süstitüye azolyum tuzlarının sentezi bilinen en yaygın reaksiyonlardır (a, b). Asimetrik olarak süstitüye edilmiş imidazolyum tuzları da, ya imidazolün aşamalı olarak N-alkilasyonu yoluyla (a) ya da çok bileşenli halkalaşma reaksiyonunu takiben N-alkilasyonu (c) hazırlanır (2.22) [31,32].



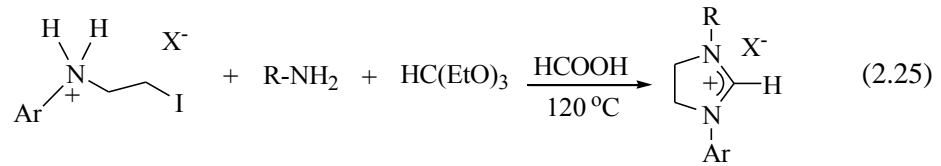
İmidazolinyum tuzları dihidroimidazolün alkilasyonu veya N,N'-dialkil- α,β -etilendiaminler, amonyum klorür ve ortoesterler arasındaki siklizasyon reaksiyonları ile elde edilir (2.23) [33].



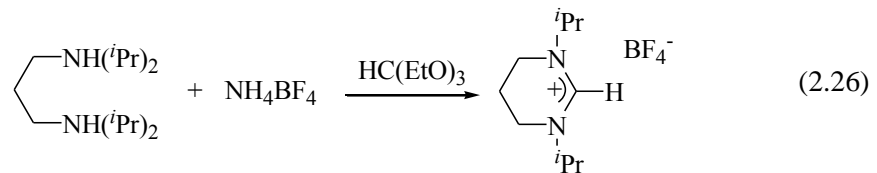
Heterohalkanın C4 ve C5 konumlarında süstitüent içeren simetrik olmayan imidazolinyum tuzları çok bileşenli halkalaşma reaksiyonu sonucunda sentezlenir (2.24) [34].



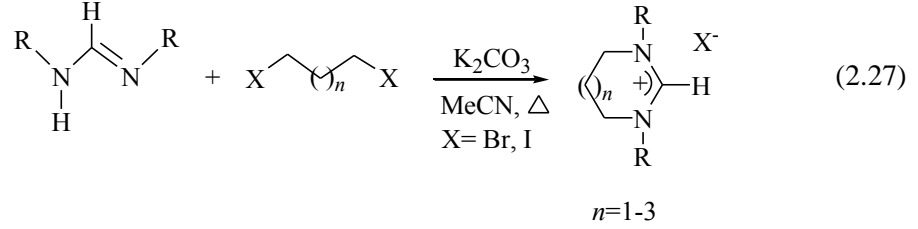
N-(2-iyodoetil)arilamonyum tuzları ile amin ve trietilortoformatın reaksiyonu sonucu imidazolinyum tuzları hazırlanır (2.25) [35].



Altı üyeli N-heterosiklik diaminokarben öncülü, uygun bir 1,3-diaminopropanın trietilortoformat ile reaksiyonundan oluşur (2.26) [36].



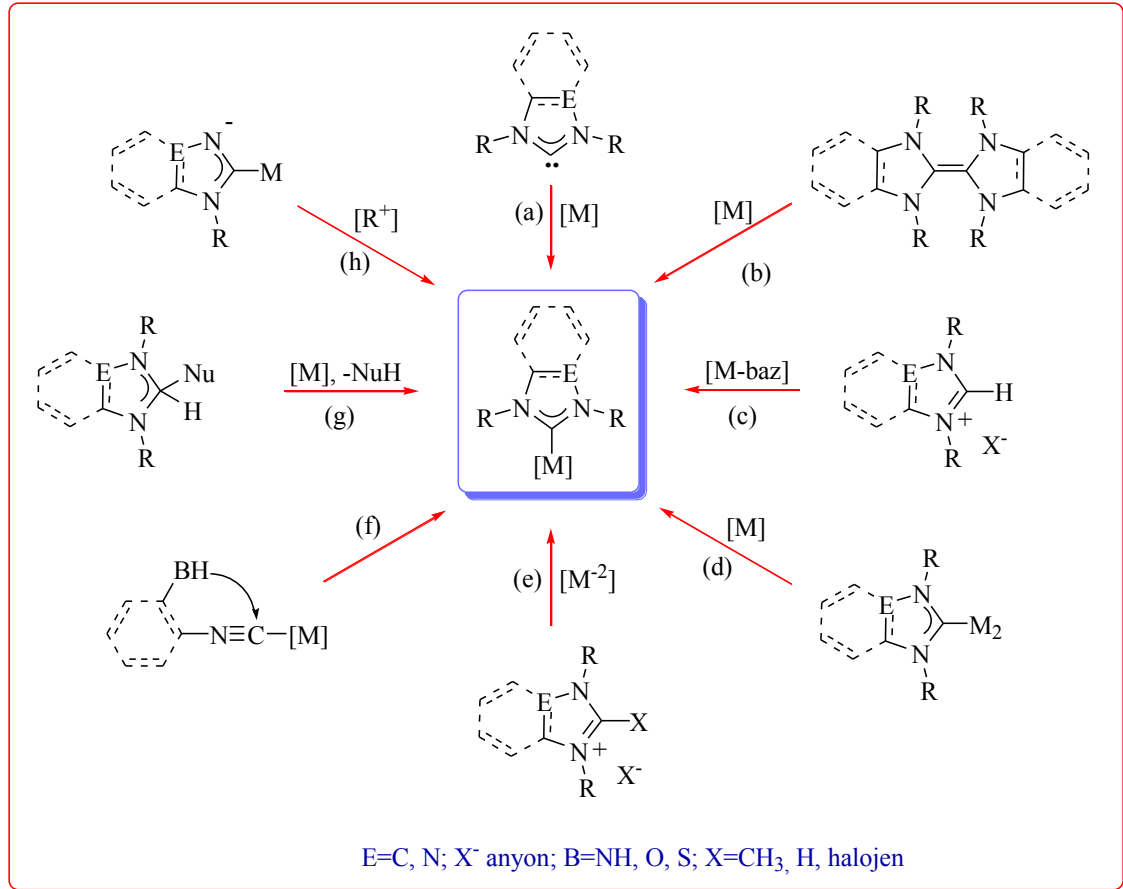
Altı, yedi veya hatta sekiz üyeli heterohalkalı amidinyum tuzlarının sentezi de gerçekleştirilmiştir (2.27) [37].



2.4. Metal-NHC komplekslerinin Genel Sentez Yöntemleri

Birçok serbest NHC, havaya duyarlı türlerdir. Bununla birlikte, NHC'ler kompleksler oluşturarak kararlı hale dönüşürler. İlk NHC kompleksleri 1968 de birbirinden bağımsız olarak Wanzlick ve Öfele tarafından hazırlanmıştır [21, 22]. Günümüzde, NHC kompleksleri çok sayıda baş grup elementinin yanı sıra tüm geçiş metalleri ile kompleks oluşturmaktadır [38].

N-Heterosiklik karben komplekslerinin sentezine yönelik bir çok yöntem geliştirilmiştir ve en yaygın kullanılanları Şema 2.1'de özetlenmiştir.

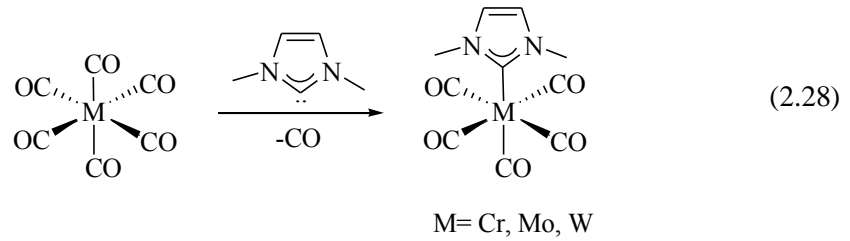


Şema 2.1 Metal-NHC komplekslerine ait sentez yöntemleri

- a) Serbest NHC'lerin koordinasyonu
- b) Geçiş metalleri ile elektronca zengin entetraminlerin bölünmesi
- c) *in situ*, geçiş metalleri varlığında azolyum tuzlarının deprotonasyonu
- d) Metal karben transfer yolları-transmetalasyon (Ag, Mo, Cu, vb.)
- e) Düşük değerli bir metal kompleksine azolyum tuzunun oksidatif katılması
- f) Öncül olarak izosiyanit komplekslerini kullanarak metal template sentezi
- g) Küçük molekül ayrılması ile NHC komplekslerinin sentezi
- h) Azolil komplekslerinin protonasyonu / alkilasyonu ile NHC komplekslerinin sentezi

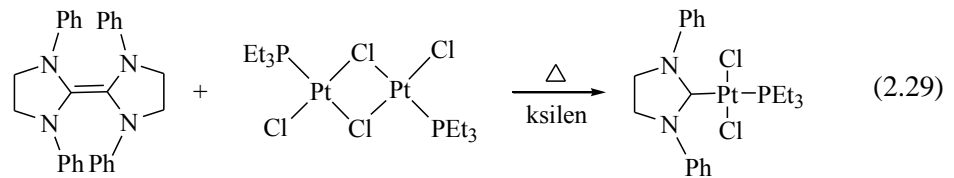
2.4.1. Serbest NHC'lerin Koordinasyonu

NHC komplekslerine en basit erişim, serbest ligant ile uygun metal öncülünün reaksiyonudur (2.28) [39]. Bu yöntemin uygulanabilmesi için, NHC'lerin bir dereceye kadar kararlı olması gerekir. Bu nedenle, bu yöntem sterik olmayan N-süstitüentli benzimidazolin-2-ilidenler veya imidazolidin-2-iliden kompleksleri için daha az uygundur, çünkü bu NHC'ler genellikle hızla dimerize olur.



2.4.2. Geçiş Metalleri ile Elektronca Zengin Entetraminlerin Bölünmesi

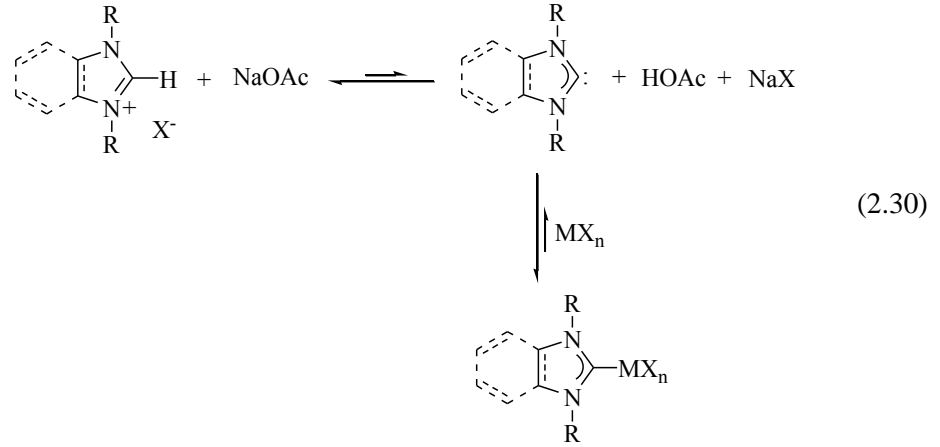
Doymuş ve benzen halkası kaynaşmış NHC'ler hızla entetraminlere dimerize olur ve bu nedenle serbest ligantlar olarak bulunmazlar. Yine de Lappert ve arkadaşları elektronca zengin entetraminlerin, çok sayıda metal-NHC kompleksini hazırlamak için doğrudan kullanılabileceğini gösterdi (2.29) [24, 40, 41]. Birçok geçiş metali-NHC kompleksleri ilk olarak bu yöntemle hazırlandı. Özellikle bu tür köprü bölünme reaksiyonları ile çalışmak, başka hiçbir ürün oluşmadığı için basittir.



2.4.3. *in situ*, Geçiş Metalleri Varlığında Azolyum Tuzlarının Deprotonasyonu

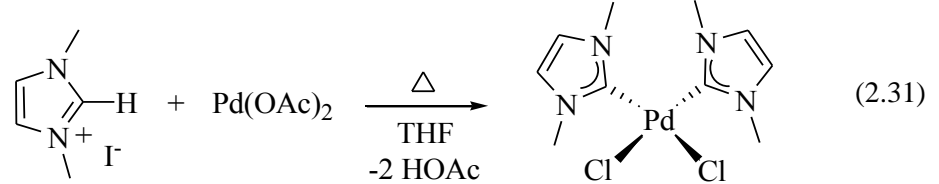
NHC komplekslerinin hazırlanmasında en yaygın kullanılan yöntem, bir metal kompleksi veya metal tuzu varlığında uygun bir inorganik veya organik baz ile

azolyum tuzlarının *in situ* deprotonasyonunu içerir. Bu yöntemin en büyük avantajı havaya/neme duyarlı serbest karbenlerin ve diğer reaktantların kullanımından kaçınılmasıdır. Burada, asetatlar, karbonatlar ve aminler gibi basit ve nispeten zayıf bazlar kullanılabilir. Bu bazlar kendi başlarına (örneğin NaOAc) genellikle önemli miktarlarda serbest NHC'ler sağlayacak kadar güçlü değildirler. Böyle bir reaksiyonun dengesi neredeyse azolyum tuzunun tarafındadır. Ancak, oluşan az miktardaki serbest NHC, bir metal Lewis asidi varlığında termodinamik olarak NHC kompleksine dönüşme eğilimindedir, bu da hem NHC bozunmasını önler hemde ürün oluşumu için itici güç olur (2.30).

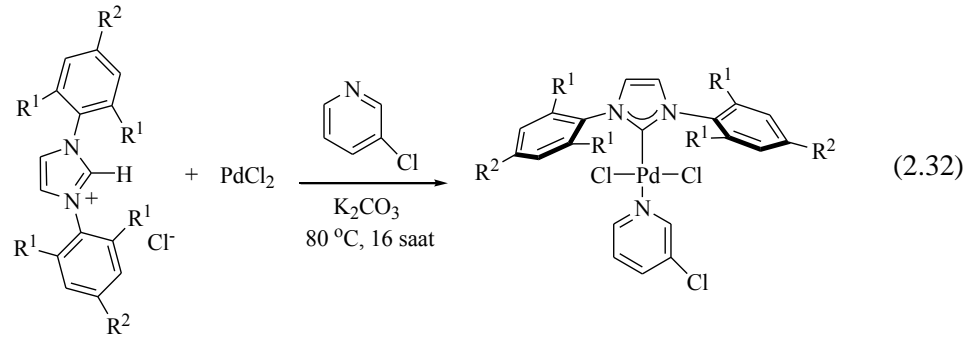


$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ veya $[\text{Ir}(\mu\text{-OR})(\text{COD})]_2$ (COD=siklooktadien) gibi temel ligantları taşıyan metal öncüleri, herhangi bir harici baz eklenmeden doğrudan kullanılabilir. Aslında, ilk NHC kompleksleri, ilk serbest NHC izole edilmeden çok önce bu yöntemle 1968'de Wanzlick [21] ve Öfele [22] grupları tarafından elde edildi. Wanzlick ve Schönherr iki eşdeğer gram 1,3-difenilimidazolyum perkloratı civa(II) asetat ile DMSO içerisinde ısıttı. İmidazolyum tuzunun iki asetat iyonu tarafından deprotonasyonu ile oluşan iki karben ligandı direk $\text{Hg}(\text{II})$ 'e koordine olarak çizgisel dikatyonik d^{10} bis(NHC) metal kompleksini oluşturur, yük iki perklorat iyonu ile dengelenir. Herrmann ve arkadaşları THF içerisinde $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile 1,3-dimetilimidazolyum iyodürün ısıtılması sonucunda *cis*-Pd(II)-bis-NHC kompleksini sentezlediler (2.31) [42]. Wanzlick'in örneğine benzer şekilde asetat ligandları NHC ligandlarını üretmek için baz görevi görür. 1,3-

dimetilbenzimidazolyum iyodür içeren benzer bir reaksiyonda, farklı çözünürlüklerinden dolayı ayrılabilen *cis* ve *trans* izomerlerinin bir karışımını verdi [43].



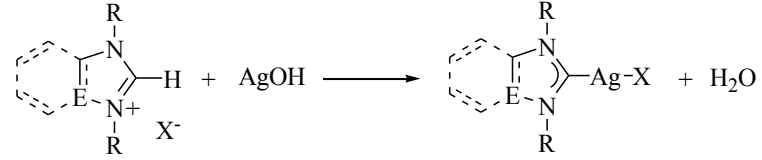
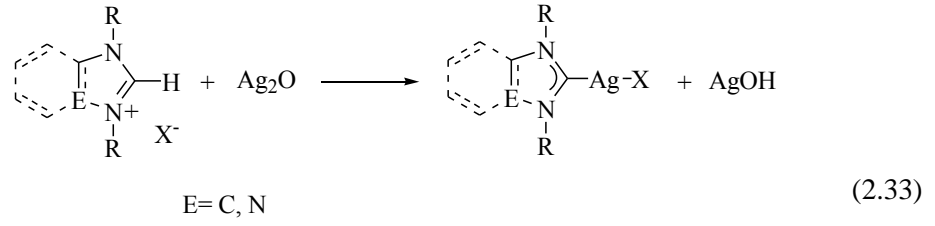
Son yıllarda geliştirilen bir başka yöntem ise Mike Organ tarafından PEPPSI katalizörlerinin tek basamakta hazırlanmasıdır (2.32) [44]. Bu yöntemde, imidazolyum tuzu, PdCl₂ ve K₂CO₃'ün bir karışımı 3-kloropiridin içinde ısıtılır. K₂CO₃,Pd(II) merkezine koordine olabilecek serbest karbenin imidazolyum tuzundan *in situ* oluşumunu sağlar. 3-kloropiridin hem çözücü hem de yardımcı-ligant görevi görür ve kare düzlem koordinasyon küresini tamamlar. Bu tür reaksiyonlarda, ürün karışımlarını önlemek için azolyum tuzunun ve metal öncüllerinin aynı halojenürleri içermesi önemlidir.



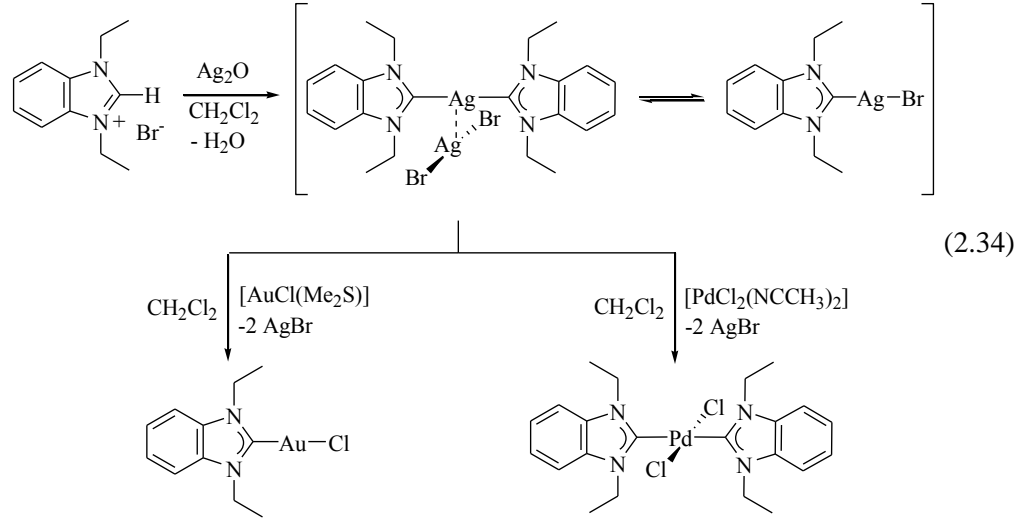
2.4.4. Metal Karben Transfer Yolları (Transmetalasyon)

Diğer yöntemlerin birisiyle sentezlenmiş olan metal-NHC kompleksleri, NHC'yi başka bir metale (transmetalasyon) aktarabilir. Karben transfer ajanları olarak genellikle Ag-NHC kompleksleri kullanılır ve ilk olarak 1998 yılında Lin ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır [45]. Ag-karben kompleksleri, bazik metal

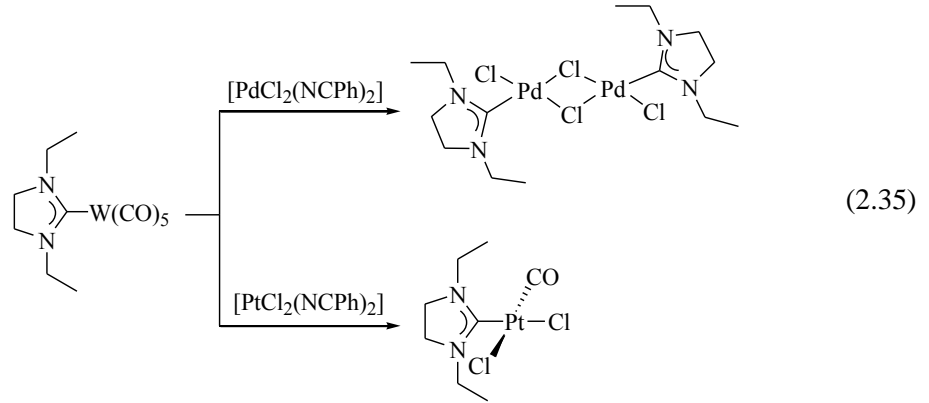
öncülü olarak gümüş(I) oksit (Ag_2O) kullanılarak azolyum tuzlarının *in situ* deprotonasyonu yoluyla hazırlanır, ancak karbonatlar (Ag_2CO_3) veya asetatlar (AgOAc) gibi diğer gümüş bileşikler de kullanılabilir. İki mol karben öncülü bir mol Ag_2O ile oda sıcaklığında reaksiyona sokulur. Bu reaksiyon 2-adımlı-1-basamaklı bir işlem olarak kabul edilebilir (2.33).



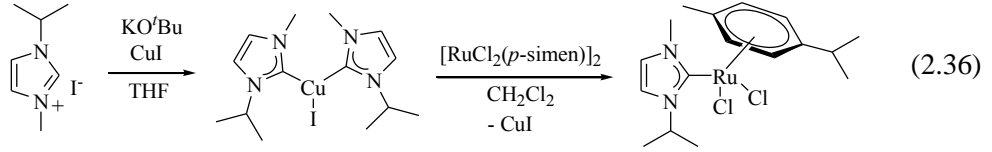
Dibazik oksit anyonu, NHC ligantını oluşturmak için iki azolyum tuzunun asidik C2-hidrojen atomunu uzaklaştırır ve karışımda H_2O ayrılır. Ag-NHC türleri bu nedenle nispeten neme karşı kararlıdır. Gümüş karben bağının nispeten değişken yapısı nedeniyle, ılımlı karben transfer reaktifleri olarak kullanılan bu kompleksler palladyum ve altın gibi diğer birçok değişik metal-NHC komplekslerinin sentezlenmesini sağlar. Bu yöntem, günümüzde NHC komplekslerinin sentezinde, daha az bozunma ve daha az yan ürün ortaya çıkmasına neden olan ılımlı reaksiyon koşullarından dolayı standart bir yöntem haline gelmiştir (2.34).



Gümüş dışındaki metal-NHC komplekslerinden karbon transferleri de bilinmektedir. Liu ve arkadaşları, imidazolidin-2-iliden-pentakarboniltungsten(0) kompleksinden transmetasyon yoluyla Pd(II), Pt(II), Rh(I) ve Au(I) komplekslerini hazırladılar (2.35) [46].

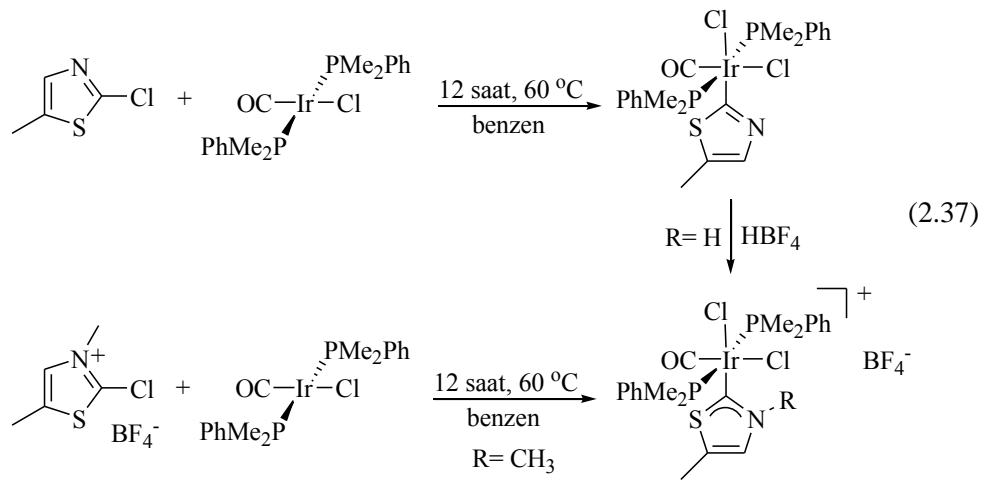


Daha az araştırılmış olmasına rağmen, Cu-NHC komplekslerinin de NHC transfer reaktifleri olarak etki ettiği gösterilmiştir. 2009'da Albrecht ve arkadaşları Cu-NHC transmetallasyonunda ilk örneği gerçekleştirdi. Buradaki karbon ligandı, bakırdan rutenyum'a transfer edildi (2.36) [47]. Üç koordinasyonlu Cu-NHC kompleksi de, THF içerisinde bakır(I) iyodür varlığında KO'Bu ile imidazolyum tuzlarının *in situ* deprotonasyonu yoluyla sentezlendi.

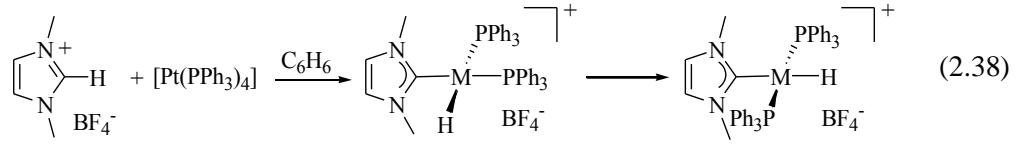


2.4.5. Düşük Değerli Bir Metal Kompleksine Azolyum Tuzunun Oksidatif Katılması

Bu yöntem ilk olarak Stone tarafından 1973 yılında [25, 26] rapor edildi ve daha sonra Cavell ve arkadaşları [48] tarafından ayrıntılı olarak yeniden incelendi. Yöntem ilk basamakta, nötral azol bileşiklerindeki C-X (X= alkil, H, halojen) bağlarının düşük oksidasyonlu bir metal öncüsüne ([Pd(PPh₃)₄] ve [Ni(COD)₂]) doğrudan oksidatif katılmasını içerir. Fosfinler gibi kuvvetli bir şekilde elektron veren ligandlar kullanılarak, düşük değerli metal merkezinin elektronca zenginliği daha da artırılabilir, bu da oksidatif katılma hızını artırır. Denklem 2.37'de görüldüğü gibi, nötral 2-kloro-4-metiltiyazolün kare düzlem Vaska türü Ir(I) kompleksine oksidatif katılması yeni bir tiyazolat ligantı ve ilave bir klor ligantı taşıyan oktahedral Ir(III) kompleksi oluşur. Bu kompleksin kuvvetli bir asit kullanarak yapılan protonasyonu NH-süstitüye tiyazolin-2-iliden ligantlı katyonik Ir(III) karben kompleksini oluşturur.

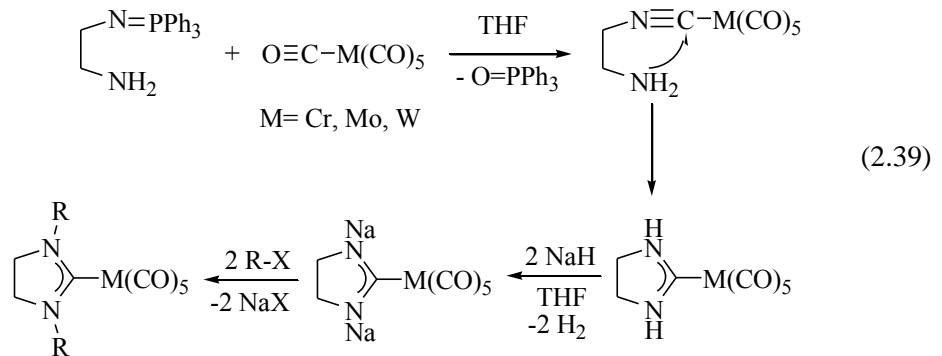


Halojen içermeyen azolyum tuzları kullanıldığında oksidatif katılma C-H bağı arasında olur ve hidrido/karben kompleksleri elde edilir. $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ öncülünü içeren denklem 2.38'de oksidatif katılma ile ilk önce *cis*-kompleks oluşur. Bu kompleksin çözeltisi bekletildiğinde ise, daha uygun *trans*-kompleksine izomerizasyonu gözlenmiştir (2.38) [48, 49].

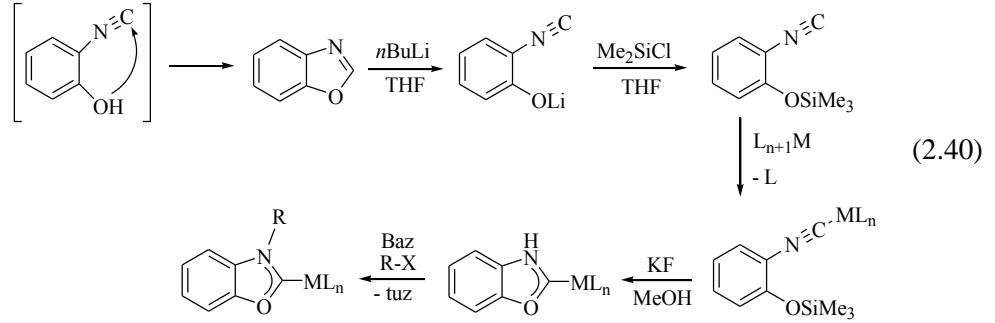


2.4.6. Öncül Olarak İzosiyanid Komplekslerini Kullanarak Metal Template Sentezi

Metal izosiyanit kompleksleri, karben komplekslerinin hazırlanmasında template olarak kullanılabilir. Bu yöntemin ilk örneği 1915 yılında Tschugajeff ve Skanawy-Grigorjewa tarafından farkında olmadan keşfedildi [26, 27]. Yöntem daha sonra Chatt [23], Beck [50], Fehllhammer [51] ve Michelin [52] grupları tarafından kapsamlı bir şekilde geliştirilmiştir. Liu ve arkadaşları, amino-fosfinimin ile karbonil komplekslerinin reaksiyonundan NHC komplekslerinin sentezine ilişkin ilginç bir yaklaşım daha sundular (2.39) [53] ve bu NHC/karbonil komplekslerini, diğer geçiş metallerine karben transferi reaktifi olarak kullandılar (transmetalasyon yöntemi) [46].



2-Hidroksietil izosiyanit, serbest türler olarak kararlı iken, benzen halkası kaynaşmış türevleri kararsızdır ve genellikle herhangi bir metal kaynağının yokluğunda bile benzoksazolone her zaman halka kapanır. Benzoksazolün $n\text{BuLi}$ tarafından lityumlanması halkanın açılmasını sağlar. Fenil izosiyanit, maskelenmiş bir hidroksifenil izosiyanit olarak sililoksifenil izosiyaniür verecek şekilde tris(trimetil)siliklorür ile korunabilir [54]. Sililoksi türevinin elektrofilik metal merkezlerine koordinasyonu ve sonrasında SiMe_3 ayrılması halkalaşmaya neden olur (2.40). Metal merkezi elektron bakımından zenginse ve π -bağlama önemliyse karben oluşumu meydana gelmez.

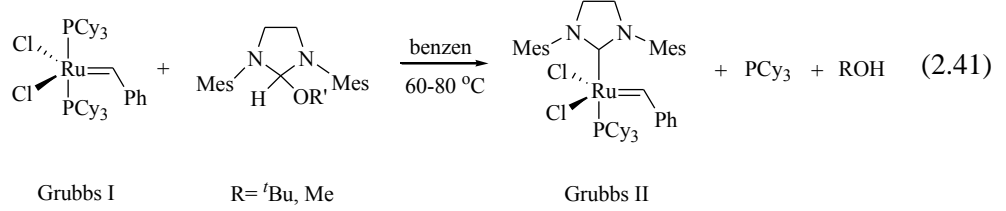


Fonksiyonel izosiyaniürlerin siklizasyonu, diğer yöntemlere alternatif sunar. Bu yaklaşımı kullanarak, azolyum tuzlarının deprotonasyonunu içeren yollar ile elde edilemeyen nadir NHC'ler sentezlenir. Çok yönlü olmasına rağmen, bu yöntem hala daha az popülerdir, Özellikle, potansiyel olarak patlayıcı olan organik azitlerin dikkatle kullanılması gerekir.

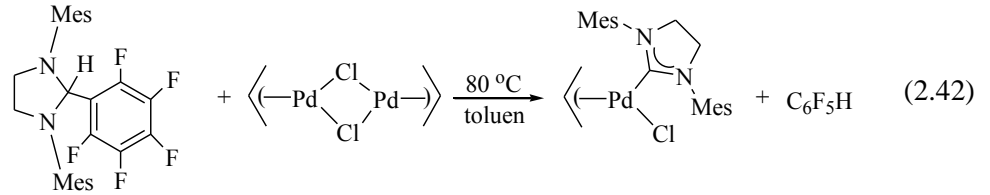
2.4.7. Küçük Molekül Ayrılması ile NHC Komplekslerinin Sentezi

Enders ve arkadaşları α -eliminasyon yöntemini kullanarak ilk defa 1,2,4-triazolin-5-iliden'i hazırladı [14]. Bu reaksiyon geçiş metallere varlığında gerçekleştirildiğinde de kolaylıkla NHC kompleksleri sentezlenir. Buna önemli bir örnek, doymuş imidazolidin-2-iliden ligantlarını içeren ikinci nesil Grubbs katalizörlerinin hazırlanmasıdır. Grubbs I katalizörü ve 2-alkoksi-1,3-dimesitilimidazolidin'in benzen çözeltisinde ısıtılması sonucu oluşan serbest karben,

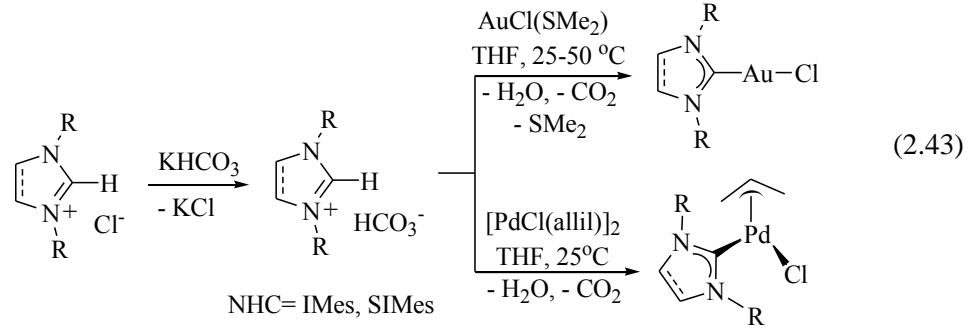
Ru-kompleksindeki trisikloheksilfosfin ligantlarından birinin metal merkezinden ayrılmasıyla doğrudan Ru(II) merkezine koordine olur (2.41) [55].



Waymouth ve arkadaşları, palladyum(II)-NHC komplekslerini hazırlamak için uygulanabilecek benzer bir yöntem uyguladılar. Onlar NHC öncülü olarak 1,3-dimesitil-2-pentaflorofenil-imidazolidin kullandılar. İmidazolidin ve η^3 -allilkloridopalladyum(II) dimer çözeltisini toluen içerisinde ısıtılarak Pd(II)-SIMes kompleksini sentezlediler (2.42) [39].

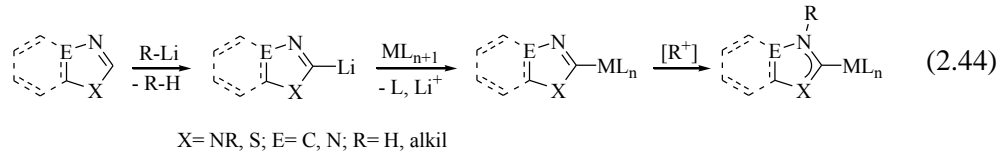


Taton ve Vignolle tarafından geliştirilen başka bir yöntem, NHC kaynağı olarak azolyum bikarbonat tuzlarının kullanılmasını içerir. Bu hava ve neme dayanıklı tuzlar, azolyum halojenürler ve potasyum bikarbonat'dan (KHCO₃) anyon metateziyle kolayca sentezlenir. Azolyum bikarbonatların organometalik kimya için uygun bir NHC kaynağı olarak kullanıldığı, paladyum ve altın komplekslerinin başarılı bir şekilde hazırlanması ile gösterilmiştir. (2.43) [56].



2.4.8. Azolil Komplekslerinin Protonasyonu/Alkilasyonu ile NHC Komplekslerinin Sentezi

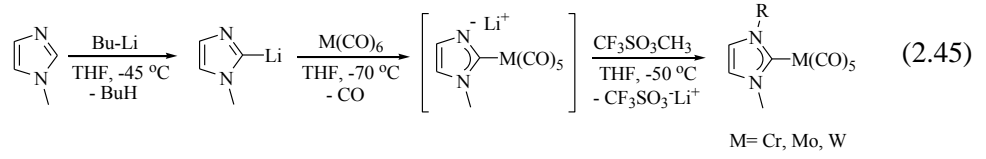
NHC komplekslerinin hazırlanmasına yönelik daha az dikkat çeken bir başka yöntem, lityumlanmış azolleri kullanır. Bunlar, nötral azollerin veya N-alkilazollerin alkil lityum reaktifleriyle deprotonasyonundan kolaylıkla elde edilebilir. Deprotonasyon, seçici bir şekilde heterohalkanın en asidik protonu olan C2'de (veya 1,2,4-triazollerde C5) meydana gelir (2.44).



Lityumlanmış azoller azolato kompleksleri oluşturmak için geçiş metali öncülleri ile kolayca reaksiyona girer ve oluşan kompleksde azolat ligatı bir negatif yük taşır. Bu transmetallasyon işlemi genellikle bir başka nötral veya anyonik ligantın başlangıç metal kaynağından ayrılmasıyla gerçekleşir. Genellikle halojen ligantları yer değiştirir, çünkü oluşum entalpileri yüksek Li-halojenürler ayrılır. Son aşamada, kompleksin azolato ligantının nükleofilik N-atomu protonasyon veya alkilasyona uğrayarak nötral NH veya N-alkil-sübtitüye NHC ligantlı komplekse dönüşür. Güçlü elektrofiller ve zayıf koordine edici anyonlara sahip asitler bu son adım için genellikle gereklidir.

Raubenheimer ve arkadaşları bu yöntemi kullanarak çeşitli metal karben komplekslerini hazırladılar [57]. Raubenheimer ve arkadaşları denklem 2.45'de

görüldüğü gibi düşük sıcaklıkta n-bütilliyum ile 1-metylimidazolü etkileştirerek C2 lityumlanmış bileşiği hazırladılar. Bu bileşiğin metal karbonilleri ile reaksiyonundan anyonik kompleksler elde ettiler. Bu azolil komplekslerini güçlü bir elektrophil olan metil triflorometan sülfonat ile etkileştirerek N-alkilli NHC komplekslerini sentezlediler (2.45).



2.5. NHC Komplekslerinin Uygulama Alanları

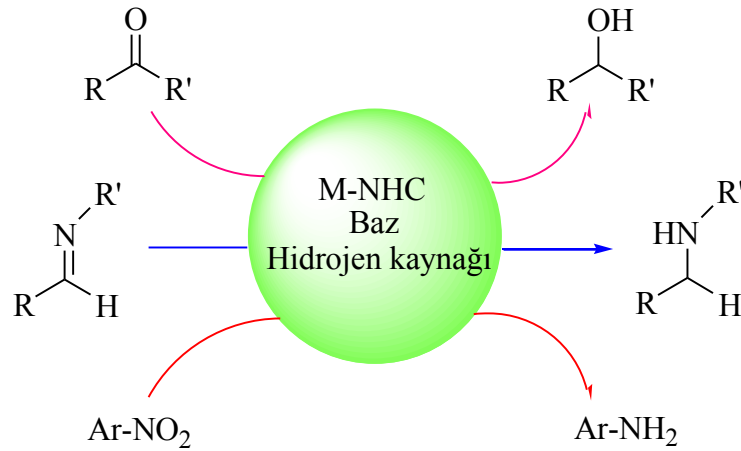
N-Heterosiklik karbenler birçok reaksiyonda katalitik aktivite göstermiştir [58-61]. Katalizdeki uygulamalarına ilaveten, N-Heterosiklik karbenler supramoleküler [62, 63], materyal [64] ve farmasotik kimyada da kullanılmıştır [65-68]. NHC'lerin organometalik bileşikleri genellikle fosfinlerin bileşikleriyle karşılaştırılmıştır, çünkü her iki ligant da güçlü elektron donörleridir. Bununla birlikte, NHC ligandlarının başarısına önemli ölçüde katkıda bulunan bir faktör metal-NHC bağlarının, metal-fosfin bağlarından daha güçlü olduğudur [69-71]. Bu güçlü metal-karbon bağı, katalitik reaksiyonlar sırasında NHC komplekslerinin ayrışmasını önler. Öte yandan, fosfin komplekslerini içeren katalitik uygulamalarda oksidatif metal fosfin bağ bozunmasını engellemek için sıklıkla aşırı miktarda fosfin ligandına ihtiyaç duyulur. Böylece, NHC kompleksleri C-C bağ oluşumunda ve fonksiyonel grup dönüşüm reaksiyonlarında katalizör olarak yaygın şekilde kullanıldı [72-78]. NHC kompleksleri tarafından katalize edilen reaksiyon türleri çizelge 2.1 'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 NHC kompleksleriyle katalizlenen reaksiyon türleri

Heck ve Suzuki eşleşmesi	Kumada eşleşmesi
Aril aminasyonu	Stille eşleşmesi
Amit α -arilasyonu	C-H aktivasyonu
Hidroasilasyon	Hidrojenasyon, hidroformilasyon
Olefin metatezi	Furan sentezi ve alkin eşleşmesi
Metatez çapraz eşleşme	Olefin siklopropanasyonu
Sonogashira eşleşmesi	Aldehitlerin arilasyonu ve alkenilasyonu
Etilen/karbon monoksit kopolimerizasyonu	Aril halojenürlerin indirgenmesi
Asimetrik kataliz	Atom-transfer radikal polimerizasyon

2.5.1. Transfer Hidrojenasyon

Fonksiyonel grup dönüşümü, organik sentezdeki en temel reaksiyonlardan biridir ve bu alanda yeni yöntemlerin geliştirilmesine yönelik önemli araştırmalar yapılmıştır. Doymamış bileşiklerin hidrojenasyonu ve transfer hidrojenasyonu [79, 80] en yaygın metal katalizli organik dönüşümdür ve birçok substrat; aldehitler, ketonlar, esterler, nitriller, iminler, alkenler, alkinler, nitroarenler, azobenzen ve karbon dioksit bu yöntemlerle indirgenebilir [81-86].



Transfer hidrojenasyonu, bir metal katalizör yoluyla hidrojenin, moleküler hidrojen dışındaki bir reaktiften doymamış bir moleküle transferidir. Bu işlemde, metal katalizör, hidrojen vericiden bir hidrit ve bir proton kopararak bunları hidrojen alıcıya iletir [87, 88]. Hidrojen kaynağı olarak 2-propanol, 2-bütanol, gliserol, etanol gibi çok sayıda alkol veya formik asit, sulu sodyum format, formik asit / trietilamin karışımı gibi diğer hidrojen sağlayıcılar kullanılır [89-92]. Bunların arasında, 2-propanol ve formik asit, hidrojen vericisi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Transfer hidrojenasyonu, yüksek derecede yanıcı ve potansiyel olarak patlayıcı hidrojen gazı kullanan konvansiyonel hidrojenasyonu reaksiyonu ile karşılaştırıldığında, operasyonel olarak basit, güvenli ve çevre dostu bir yöntemdir [93, 94]. Bu işlemin en yaygın uygulaması, ketonların transfer hidrojenasyonu ile ikincil alkollerin oluşmasıdır. Metal kompleks katalizli ketonların transfer hidrojenasyonu, alkol üretmek için çevresel olarak tehlikesiz bir yöntemdir. Çeşitli alkollere Ru, Ir ve Rh gibi metal katalizörlerin varlığında hafif reaksiyon koşulları altında 2-propanol kullanılarak ketonların hidrojenlenmesiyle erişilebilir [95, 96]. Özellikle, ketonların asimetric transfer hidrojenasyonu; farmasötiklerin, tarım kimyasallarının ve saf kimyasalların sentezi için yararlı ara maddeler olan enantiyomerik kiral sekonder alkollerin hazırlanmasında etkili bir yöntem sağlar [97-99]. NHC komplekslerinin transfer hidrojenasyonu için ilk kullanımı 2001 yılında Nolan tarafından bildirilmiştir [100]. Bundan sonra, transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak birçok metal-NHC kompleksi kullanılmıştır [101-107]. Bunlar arasında NHC Ru, Ir ve Rh kompleksleri transfer hidrojenasyonu reaksiyonlarında iyi aktivite göstermiştir [108-116]. Rutenyum(II) kompleksleri, ketonların [117-121] transfer hidrojenasyonunda çok etkili katalizör öncüleridir ve transfer hidrojenasyonu için yaygın olarak kullanılan iridyum ve rodyum komplekslerine oranla daha ucuzdur. Çeşitli arene-Ru-NHC kompleksleri ketonların, aldehitlerin, iminlerin, nitrillerin ve alkenlerin transfer hidrojenasyonu için etkili katalizörler olarak bildirilmiştir [122-129].

2.5.2. Enzim İnhibisyonu

Biyokimyasal reaksiyonları katalizleyen protein yapısındaki maddelere enzim denir. Enzimler, biyolojik sistemlerin reaksiyon katalizörleridirler; biyokimyasal olayların vücutta yaşam ile uyumlu bir şekilde gerçekleşmesini sağlayan kimyasal ajanlardır. Enzim inhibisyonu, enzimatik bir tepkimenin hızının inhibitör adı verilen bazı maddeler tarafından azaltılması veya tamamen durdurulmasıdır. Bazı hastalıkların nedeni, bir enzimin işlevini yerine getirmemesi olabilir; herhangi bir etken bir enzimi inhibe ederek enzimin katalizlediği kimyasal olayı bozabilir veya bir farmakolojik ajan, bir hastalığı enzim inhibisyonu üzerinden tedavi edebilir. Bazı ilaçlar ve bir kısım kimyasal maddeler enzimlerin katalitik etkilerine engel olurlar ki enzimlerin etkilerini önleyen maddelere enzim inhibitörleri denir.

NHC tuzları ve Metal-NHC komplekslerinin organometalik kimyada yaygın olarak kullanılmasının yanında son yıllarda biyolojik özelliklerinin gündeme geldiği çalışmalar yoğun bir şekilde yapılmaktadır. Bu çalışmalardan biri de NHC tuzlarının enzim inhibisyon özelliklerinin incelenmesidir [130].

α -karbonik anhidraz (CA, E.C.4.2.1.1) izoenzimleri etkili bir şekilde, su (H_2O) ve karbondioksiti (CO_2) proton (H^+) ve bikarbonata (HCO_3^-) dönüştürür [131-133]. CA reaksiyonu ile motive olan bu katalizörler, hidrasyon ve dehidrasyon süreçleri için fizyolojik pH seviyelerinde çok yavaştır [134, 135]. İlâveten, fazla CO_2 miktarı elektron taşıma zincirinde ve oksidatif metabolizmada ortaya çıkar [136-138]. Gerçekten de, CA izoenzimleri canlı organizmaların çoğunda anahtar enzimlerdir. Rollerini pH düzenlenmesi dahil sıkı kontrol edilen işlemlerle bağlantılıdır [139, 140].

AChE (E.C.3.1.1.7.) ve BChE (E.C.3.1.1.8.) olarak bilinen kolinesterazlar insanlarda bulunur [141-143]. Bununla birlikte, AChE aktivitesinin çoğunluğu kolinerjik sinir sisteminde bulunur ve orada nörotransmitter asetilkolinin hızlı hidroliziyle kolinerjik nörotransmisyonu sonlandırır [144-146]. AChE'nin eritrositlerdeki varlığından dolayı önceleri bazı kaynaklarda kan kolinesteraz olarak adlandırılıyordu. BChE karaciğer tarafından üretilir ve plazmadan vücuda dağıtılır [147, 148]. Bu nedenle BChE bazı kaynaklarda plazmatik, serum kolinesteraz veya psödokolineraz olarak adlandırılıyordu.

α -Glikozidaz ince bağırsakta bulunur ve kan şekeri seviyelerinin yükselmesine neden olan emilebilir monosakkarit moleküllerini salmak için karbonhidrat moleküllerinin sindirim mekanizmasındaki son fazı katalize eder. Bu enzimin inhibisyon etkisi, D-glukozun kompleks karbonhidratlardan serbest kalmasını düzenler [149-151].

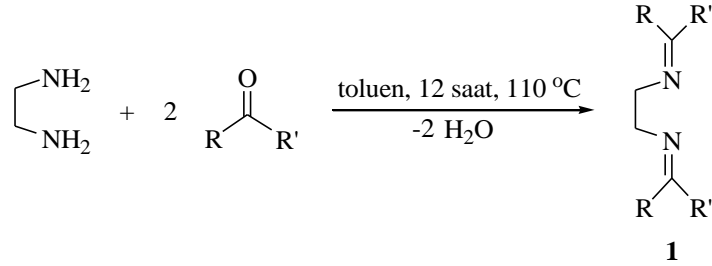
3. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen bileşiklerden bir kısmının havanın nemine ve oksijenine karşı duyarlı olmasından dolayı bütün deneyler inert atmosferde yapılmıştır. Bu sebeple tepkimede kullanılan cam malzemeler, deney öncesinde vakum altında ısıtılmış, içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldıktan sonra kuru argon gazı ile doldurulmuştur. Çözücü ve reaktifler ise kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemlere göre inert ortamda kurutuldu ve saflaştırıldı [152].

Tepkimede kullanılan reaktifler piyasadan satın alındı. Satın alınan reaktifler ve çözücüler: etilendiamin, ketonlar, NaBH₄, NH₄Cl, trietil ortoformat, dietileter, etanol, metanol, diklormetan, hekzan, toluen, Ag₂O, [RuCl₂(*p*-simen)]₂.

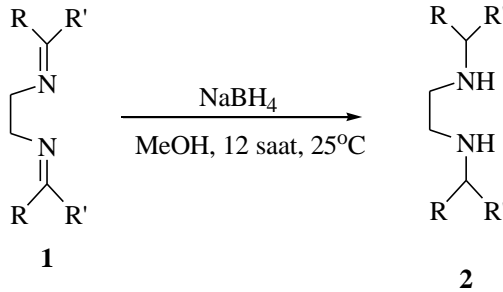
Bütün bileşiklerin ¹H (300/400 MHz) ve ¹³C NMR (75/100 MHz) spektrumları Malatya İnönü Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı ve İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Bruker Ultra Shield marka spektrometre kullanılarak alındı. Çözücü olarak d-DMSO, CDCl₃ ve iç standart olarak TMS kullanıldı. Element analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Merkezinde yapıldı. IR spektrumları Perkin Elmer (Spektrum 100) FTIR spektrometre cihazında ATR ünitesi kullanılarak ölçüldü. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System de kolon uzunluğu 30 metre, kolon çapı 0.32 mm ve kolon dolgu büyüklüğü 0.25µm, sıcaklık aralığı 60 °C den 325 °C olan HP-5 kolonu ile yapıldı. Erime noktaları Stuart-30 erime noktası tayin cihazı ile belirlendi. Tek kristal X-ışını kırınım verileri Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde Agilent Xcalibur Eos Difraktometre kullanılarak yapıldı. Enzim inhibisyon çalışmaları Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesinde yapıldı.

3.1. İminlerin (Schiff Bazları) Sentezi (1)



Aromatik ketonun (10 mmol) toluendeki (30 mL) çözeltisine etilendiamin (5 mmol) damla damla eklendi. Karışım 12 saat kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Toluen vakum altında tamamen uzaklaştırıldı ve kalıntı diklorometan/dietil eter ya da etanol/eter karışımında kristallendirildi.

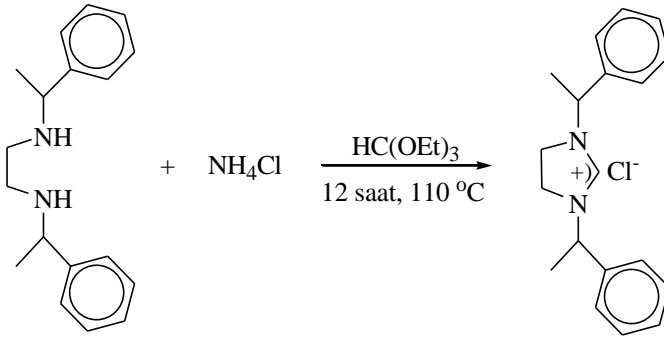
3.2. Aminlerin Sentezi (2)



Diiminin (10 mmol) metanoldeki (30 ml) çözeltisine kısım kısım NaBH₄ (15 mmol) ilave edildi. Karışım 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra, 1 N HCl ile asitlendirildi. Asidik karışım, 1 N NaOH ilave edilerek bazikleştirildi. Karışım diklorometan(3 x 30 ml) ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözelti süzüldü, çözücü tamamen uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı toluen/*n*-heksan karışımında kristallendirildi.

3.3.İmidazolinum Tuzlarının Sentezi (3)

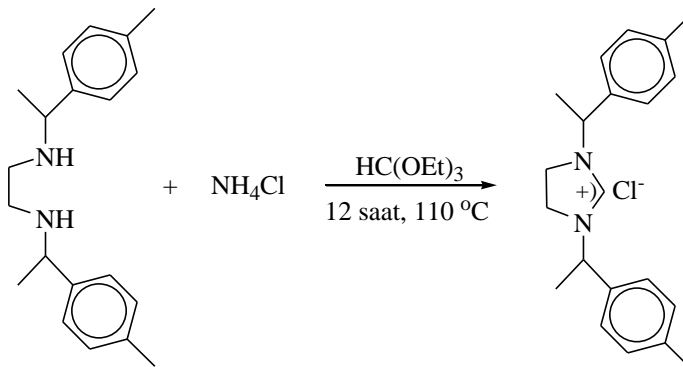
3.3.1. 1,3-Di(1-feniletil)imidazolinum klorür, 3a [153]



1,2-Bis(1-feniletilamino)etan (1.66 g; 6.2 mmol), $\text{CH}(\text{OEt})_3$ (10mL) ve NH_4Cl (0.33 g; 6.2 mmol) karışımı 12 saat 110 °C de ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan beyaz kristaller süzüldü, dietileter (3x15 mL) ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Ürün etanol/dietil eter (5/20 mL) karışımında kristallendirildi.

Verim: 1.60 g; %82; e.n: 143-145 °C.

3.3.2. 1,3-Di[1-(4-metilfenil)etil]imidazolinum klorür, 3b

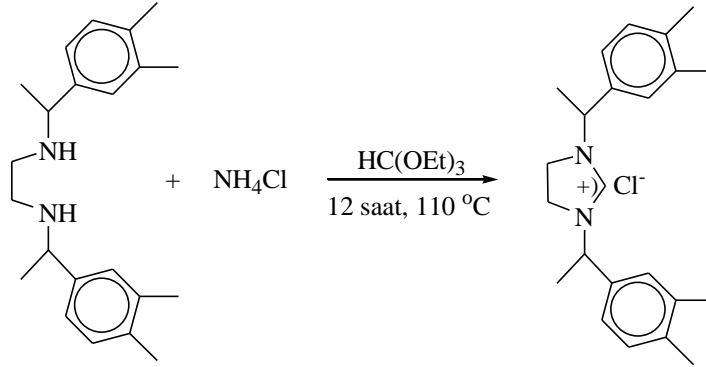


3b Bileşiği, **3a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-bis[1-(4-metilfenil)etilamino]etan (1.83 g; 6.2 mmol), CH(OEt)₃ (10mL) ve NH₄Cl'den (0.33 g; 6.2 mmol) elde edildi.

Verim: 1.86 g, %88, e.n.: 185-186 °C. IR: $\nu_{(NCN)} = 1634 \text{ cm}^{-1}$. Element analizi C₂₁H₂₇N₂Cl (342.5 g/mol); Hesaplanan(%): C, 73.58 H, 7.88; N, 8.18. Bulunan(%): C, 73.60; H, 7.85; N, 8.20.

¹H NMR (CDCl₃) δ : 1.79 (d, 6H, $J = 7.0 \text{ Hz}$, CH(CH₃)C₆H₄-CH₃), 5.24 - 5.32 (m, 2H, CH(CH₃)C₆H₄-CH₃), 2.33 (s, 6H, CH(CH₃)C₆H₄-CH₃), 3.50 - 3.76 (m, 4H, NCH₂CH₂N), 7.18 (d, 4H, $J = 7.8 \text{ Hz}$, Ar-H) ve 7.30 (d, 4H, $J = 8.1 \text{ Hz}$, Ar-H), 10.57 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 18.9 (CH(CH₃)C₆H₄-CH₃), 21.1 (CH(CH₃)C₆H₄-CH₃), 45.5 (NCH₂CH₂N), 57.4 (CH(CH₃)C₆H₄-CH₃), 127.0, 129.8, 134.4, 138.8 (Ar-C), 156.8 (NCHN).

3.3.3. 1,3-Di[1-(3,4-dimetilfenil)etilimidazolinium klorür, 3c



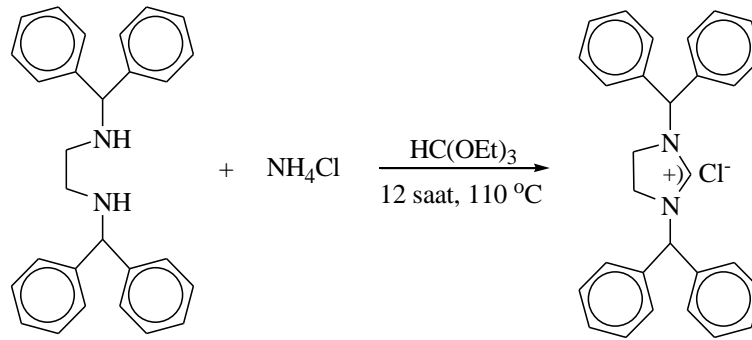
3c Bileşiği, **3a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-bis[1-(3,4-dimetilfenil)etilamino]etan (2.00 g; 6.2 mmol), CH(OEt)₃ (10mL) ve NH₄Cl'den (0.33 g; 6.2 mmol) elde edildi.

Verim: 1.85 g, %81, e.n.: 191-193 °C. IR: $\nu_{(NCN)} = 1629 \text{ cm}^{-1}$. Element analizi C₂₃H₃₁N₂Cl (370.5 g/mol); Hesaplanan(%): C, 74.49; H, 8.37; N, 7.56. Bulunan(%): C, 74.51; H, 8.35; N, 7.54.

¹H NMR (CDCl₃) δ : 1.79 (d, 6H, $J = 6.9 \text{ Hz}$, CH(CH₃)C₆H₃-(CH₃)-3,4), 5.19 - 5.26 (m, 2H, CH(CH₃)C₆H₃-(CH₃)₂-3,4), 2.24 (s, 6H, CH(CH₃)C₆H₃-(CH₃)₂-3,4), 2.26 (s,

6H, CH(CH₃)C₆H₃-(CH₃)_{2-3,4}), 3.51-3.74 (m, 4H, NCH₂CH₂N), 7.13 - 7.15 (m, 6H, Ar-H), 10.41 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 19.1 (CH(CH₃)C₆H₃-(CH₃)_{2-3,4}), 19.4 (CH(CH₃)C₆H₃-(CH₃)_{2-3,4}), 19.8 (CH(CH₃)C₆H₃-(CH₃)_{2-3,4}), 45.3 (NCH₂CH₂N), 57.5 (CH(CH₃)C₆H₃-(CH₃)_{2-3,4}), 124.4, 128.2, 128.3, 130.3, 134.8, 134.9, 137.4, 137.5, 137.6 (Ar-C), 156.6 (NCHN).

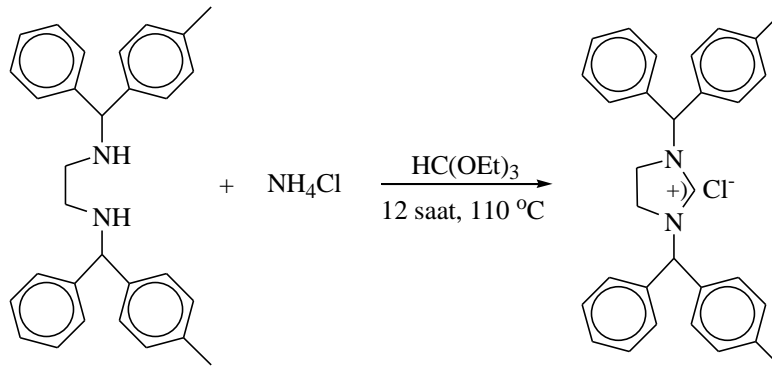
3.3.4. 1,3-Dibenzhidrilimidazolinyum klorür, 3d [153]



3d Bileşiği, **3a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-bis(dibenzhidrilamino)etan (2.43 g; 6.2 mmol), CH(OEt)₃ (10mL) ve NH₄Cl'den (0.33 g; 6.2 mmol) elde edildi.

Verim: 2.39 g; %88; e.n: 197-198 °C.

3.3.5. 1,3-Di[1-fenil-1-(4-metilfenil)metil]imidazolinyum klorür, 3e

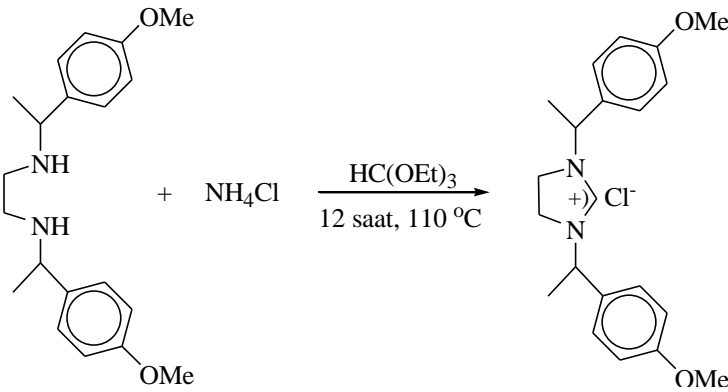


3e Bileşiği, **3a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-bis[1-fenil-1-(4-metilfenil)metilamino]etan (2.60 g; 6.2 mmol), CH(OEt)₃ (10mL) ve NH₄Cl'den (0.33 g; 6.2 mmol) elde edildi.

Verim: 2.51 g, %87, e.n.: 86-88 °C. IR: $\nu_{(\text{NCN})} = 1638 \text{ cm}^{-1}$. Element analizi C₃₁H₃₁N₂Cl (466.5 g/mol); Hesaplanan(%): C, 79.74; H, 6.65; N, 6.00. Bulunan(%): C, 79.75; H, 6.64; N, 6.01.

¹H NMR (CDCl₃) δ : 4.04 (s, 4H, NCH₂CH₂N), 6.37 (s, 2H, CH-Ar), 7.15 ve 7.25 (d, 8H, *J* = 8.0 Hz, C₆H₄-CH₃), 7.30 - 7.37 (m, 10H, C₆H₅), 2.31 (s, 6H, C₆H₄-CH₃), 8.11 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 48.7 (NCH₂CH₂N), 66.0 (CH-Ar), 21.1 (C₆H₄-CH₃), 128.3, 128.4, 128.5, 128.8, 129.2, 129.8, 132.6, 135.8, 138.9 (Ar-C), 158.4 (NCHN).

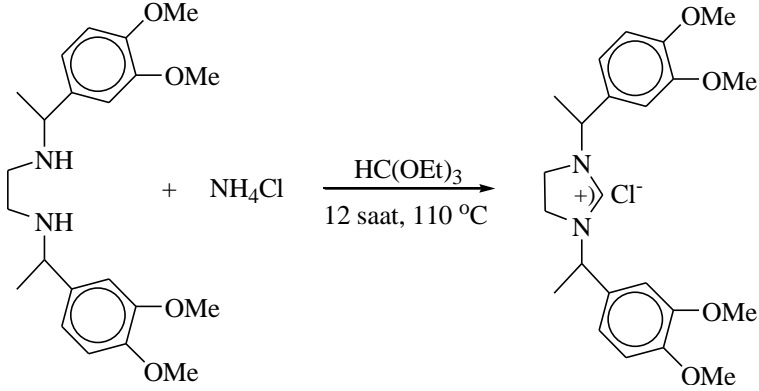
3.3.6. 1,3-Di[1-(4-metoksifenil)etil]imidazolinyum klorür, **3f** [153]



3f Bileşiği, **3a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-bis[1-(4-metoksifenil)etilamino]etan (2.03 g; 6.2 mmol), CH(OEt)₃ (10mL) ve NH₄Cl'den (0.33 g; 6.2 mmol) elde edildi.

Verim: 1.79 g; %77; e.n: 147-149 °C.

3.3.7. 1,3-Di[1-(3,4-dimetoksifenil)etil]imidazolinyum klorür, 3g

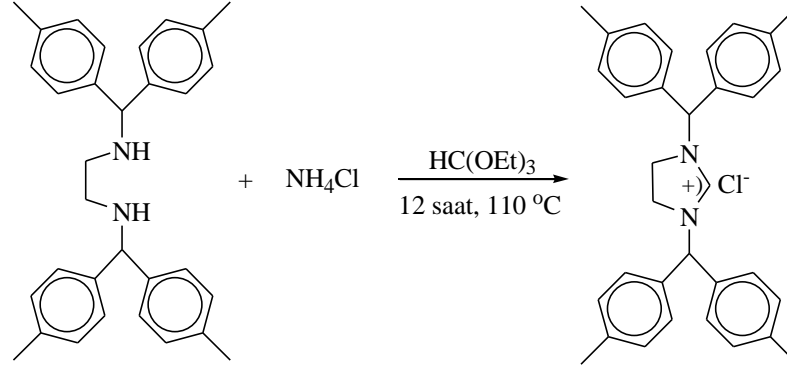


3g Bileşiği, **3a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-bis[1-(3,4-dimetoksifenil)etilamino]etan (2.40 g; 6.2 mmol), CH(OEt)₃ (10mL) ve NH₄Cl'den (0.33 g; 6.2 mmol) elde edildi.

Verim: 2.04 g, %76, e.n.: 161-163 °C. IR: $\nu_{(\text{NCN})} = 1628 \text{ cm}^{-1}$. Element analizi C₂₃H₃₁N₂O₄Cl (434.5 g/mol); Hesaplanan(%): C, 63.52; H, 7.13; N, 6.44. Bulunan(%): C, 63.54; H, 7.12; N, 6.45.

¹H NMR (CDCl₃) δ : 1.78 (d, 6H, $J = 6.9 \text{ Hz}$, CH(CH₃)C₆H₃(OMe)_{2-3,4}), 3.49 - 3.69 (m, 4H, NCH₂CH₂N), 3.83 (s, 6H, CH(CH₃)C₆H₃(OMe)_{2-3,4}), 3.91 (s, 6H, CH(CH₃)C₆H₃(OMe)_{2-3,4}), 5.18 (quart, 2H, $J = 6.9 \text{ Hz}$, CH(CH₃)C₆H₃(OMe)_{2-3,4}), 6.77 - 7.19 (m, 6H, Ar-H), 10.68 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 18.8, 18.9 (CH(CH₃)C₆H₃(OMe)_{2-3,4}), 45.1, 45.2 (NCH₂CH₂N), 55.9 CH(CH₃)C₆H₃(OMe)_{2-3,4}, 56.6 CH(CH₃)C₆H₃(OMe)_{2-3,4}, 57.6 (CH(CH₃)C₆H₃(OMe)_{2-3,4}), 110.7, 110.8, 110.9, 111.0, 119.0, 129.8, 129.9, 149.4, 149.6, 149.7 (Ar-C), 156.8 (NCHN).

3.3.8. 1,3-Di[1,1-di(4-metilfenil)metil]imidazolinyum klorür, 3h



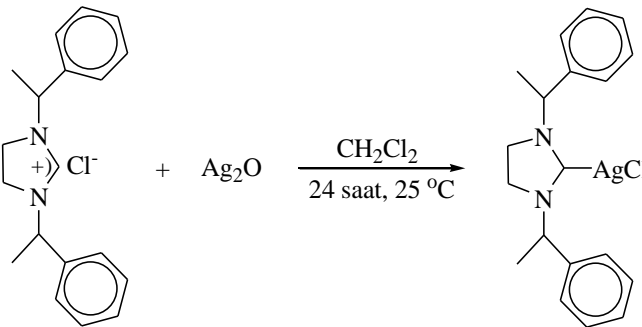
3h Bileşiği, **3a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,2-bis[1,1-di(4-metilfenil)metilamino]etan (2.77 g; 6.2 mmol), $\text{CH}(\text{OEt})_3$ (10mL) ve NH_4Cl 'den (0.33 g; 6.2 mmol) elde edildi.

Verim: 2.41 g, %79, e.n.: 219-221 °C. IR: $\nu(\text{NCN}) = 1658 \text{ cm}^{-1}$. Element analizi $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{Cl}$ (494.5 g/mol); Hesaplanan(%): C, 80.08; H, 7.08; N, 5.66. Bulunan(%): C, 80.10; H, 7.06; N, 5.67.

^1H NMR (CDCl_3) δ : 4.03 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.32 (s, 2H, CH-Ar), 7.15 ve 7.24 (d, 16H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 2.31 (s, 12H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 8.15 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 48.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 65.8 (CH-Ar), 21.1 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 128.3, 129.8, 132.8, 138.7 (Ar-C), 158.4 (NCHN).

3.4. Gümüş(I)-NHC Komplekslerinin Sentezi (4)

3.4.1. Kloro-[1,3-di(1-feniletıl)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I), 4a

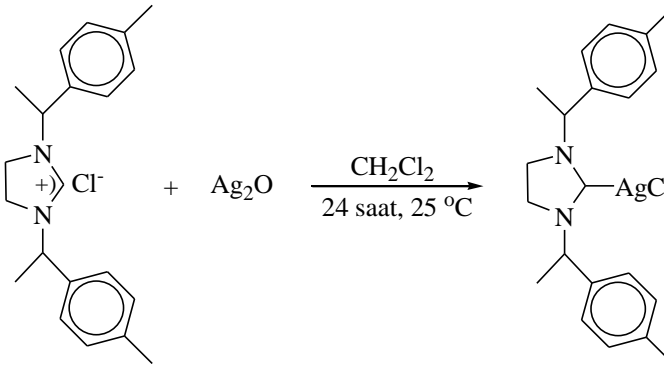


1,3-di(1-feniletil)imidazolinyum klorür (0.35 g, 1.12 mmol), Ag₂O (0.13 g, 0.56 mmol) ve birkaç parça aktive edilmiş moleküler elek (4Å) üzerine diklorometan (30 mL) eklendi. Çözelti oda sıcaklığında ve karanlık ortamda 24 saat karıştırıldıktan sonra selit üzerinden süzüldü. Süzüntü hacmi yaklaşık 3 mL kalıncaya kadar vakumda deriştirildi ve dietileter (12 mL) eklenerek kristallendirildi.

Verim: 0.38 g, %81, e.n.: 285-287 °C. IR: $\nu_{(\text{NCN})} = 1656 \text{ cm}^{-1}$ Element Analizi: C₁₉H₂₂N₂AgCl(421.5 g/mol); Hesaplanan(%): C, 54.09; H, 5.22; N, 6.64. Bulunan(%): C,54.12; H, 5.23; N, 6.66.

¹H NMR (CDCl₃) δ : 1.63 (d, 6H, $J = 4.0 \text{ Hz}$, CH(CH₃)C₆H₅), 5.42 (quart, 2H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, CH(CH₃)C₆H₅), 3.20 ve 3.48 (t, 4H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, NCH₂CH₂N), 7.27-7.44 (m, 10H, Ar-H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 17.6 (CH(CH₃)C₆H₅), 43.7 (NCH₂CH₂N), 59.2 (CH(CH₃)C₆H₅), 126.5, 126.7, 126.8, 127.1, 128.2, 128.3, 128.7, 129.3, 138.7 (Ar-C).

3.4.2. Kloro-[1,3-di(1-(4-metilfenil)etil)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I), 4b

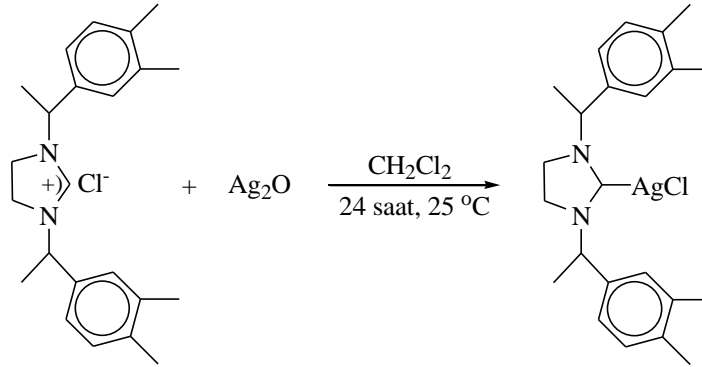


4b Bileşiği, **4a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,3-di[1-(4-metilfenil)etil]imidazolinyum klorür (0.38 g; 1.12 mmol) ve Ag₂O'den (0.13 g, 0.56 mmol)elde edildi.

Verim: 0.40 g, %80, e.n.: 161-163 °C. IR: $\nu_{(\text{NCN})} = 1663 \text{ cm}^{-1}$. C₂₁H₂₆N₂AgCl(449.5 g/mol); Hesaplanan(%): C, 56.06 H, 5.78; N, 6.23. Bulunan(%): C, 56.09; H, 5.76; N, 6.21.

^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.62 ve 1.80 (d, 6H, $J = 8.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 5.27 ve 5.38 (quart, 2H, $J = 8.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 2.34 ve 2.35 (s, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 3.08 - 3.71 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.10-7.33 (m, 8H, Ar-H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 17.7 ve 19.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 21.0 ve 21.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 43.6 ve 45.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 57.5 ve 58.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 126.7, 127.0, 129.5, 129.9, 134.4, 135.7, 138.0, 138.8 (Ar-C).

3.4.3. Kloro-[1,3-di(1-(3,4-dimetilfenil)etil)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I), 4c

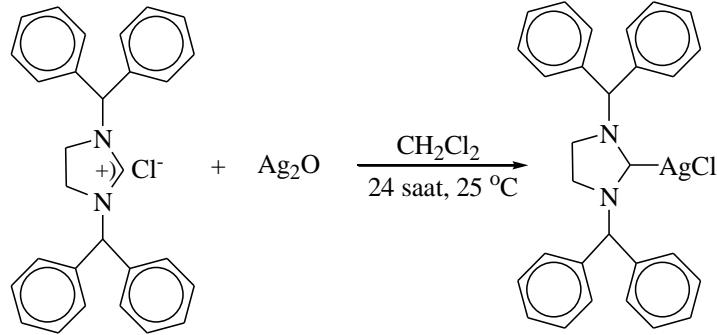


4c Bileşiği, **4a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,3-di[1-(3,4-dimetilfenil)etil]imidazolinyum klorür (0.42 g; 1.12 mmol) ve Ag_2O 'den (0.13 g, 0.56 mmol) elde edildi.

Verim: 0.41 g, %77, e.n.: 148-150 °C. IR: $\nu_{(\text{NCN})} = 1632 \text{ cm}^{-1}$. $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{AgCl}$ (477.5 g/mol); Hesaplanan(%): C, 57.80 H, 6.28; N, 5.86. Bulunan(%): C, 57.84; H, 6.26; N, 5.87.

^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.79 (d, 6H, $J = 8.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3\text{)-3,4}$), 5.23 (quart, 2H, $J = 4.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3\text{)}_{2-3,4}$), 2.24 ve 2.26 (s, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3\text{)}_{2-3,4}$), 3.53-3.73 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.11 - 7.16 (m, 6H, Ar-H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 19.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3\text{)}_{2-3,4}$), 19.5 ve 19.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3\text{)}_{2-3,4}$), 45.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 57.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3\text{)}_{2-3,4}$), 124.4, 128.2, 128.3, 130.3, 130.4, 134.8, 134.9, 137.5, 137.6 (Ar-C).

3.4.4. Kloro-[1,3-di(benzhidrilimidazolidin-2-iliden)]gümüş(I), 4d

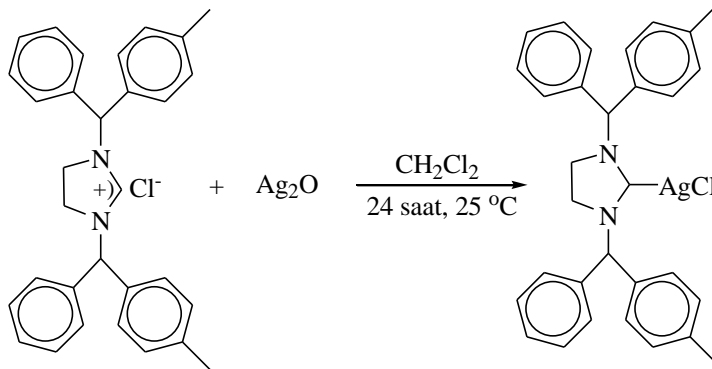


4d Bileşiği, **4a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,3-dibenzhidrilimidazolinyum klorür (0.49 g; 1.12 mmol) ve Ag_2O 'den (0.13 g, 0.56 mmol) elde edildi.

Verim: 0.53 g, %87, e.n.: 286-288 °C. IR: $\nu_{(\text{NCN})} = 1644 \text{ cm}^{-1}$. $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{AgCl}$ (545.5 g/mol); Hesaplanan(%): C, 63.79 H, 4.77; N, 5.13. Bulunan(%): C, 63.75; H, 4.78; N, 5.14.

^1H NMR (CDCl_3) δ : 4.06 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.38 (s, 2H, CH-Ar), 7.12 - 7.40 (m, 20H, C_6H_5). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 48.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 66.4 (CH-Ar), 126.8, 127.2, 128.3, 128.4, 128.5, 128.7, 128.9, 129.0, 129.3, 135.5.

3.4.5. Kloro-[1,3-di(1-fenil-1-(4-metilfenil)metil)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I), 4e

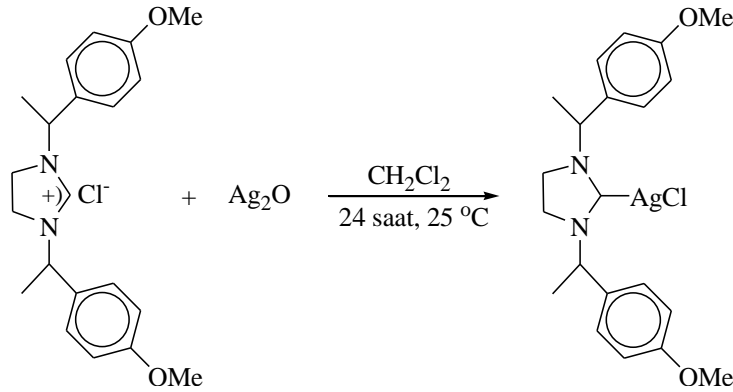


4e Bileşiği, **4a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,3-di[1-fenil-1-(4-metilfenil)metil]imidazolinyum klorür (0.52 g; 1.12 mmol) ve Ag₂O'den (0.13 g, 0.56 mmol) elde edildi.

Verim: 0.56 g, %88, e.n.: 160-162 °C. IR: $\nu_{(\text{NCN})} = 1637 \text{ cm}^{-1}$. C₃₁H₃₀N₂AgCl(573.5 g/mol); Hesaplanan(%): C, 64.86 H, 5.23; N, 4.88. Bulunan(%): C, 64.89; H, 5.21; N, 4.89.

¹H NMR (CDCl₃) δ : 4.04 (s, 4H, NCH₂CH₂N), 6.32 (s, 2H, CH-Ar), 7.03 - 7.37 (m, 18H, C₆H₄-CH₃, C₆H₅), 2.32 (s, 6H, C₆H₄-CH₃). ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 48.8 (NCH₂CH₂N), 66.2 (CH-Ar), 21.1 (C₆H₄-CH₃), 127.1, 128.2, 128.3, 128.4, 128.7, 128.8, 128.9, 129.2, 129.9, 132.5, 135.7, 138.9 (Ar-C).

3.4.6. Kloro-[1,3-di(1-(4-metoksifenil)etil)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I), **4f**



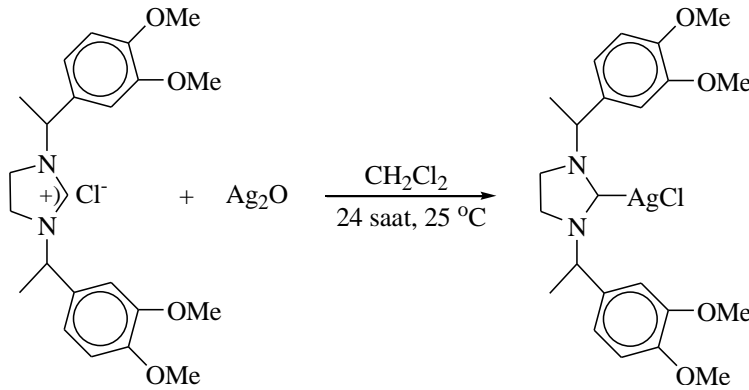
4f Bileşiği, **4a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,3-di[1-(4-metoksifenil)etil]imidazolinyum klorür (0.42 g; 1.12 mmol) ve Ag₂O'den (0.13 g, 0.56 mmol) elde edildi.

Verim: 0.41 g, %76, e.n.: 134-136 °C. IR: $\nu_{(\text{NCN})} = 1660 \text{ cm}^{-1}$. C₂₁H₂₆N₂O₂AgCl(481.5 g/mol); Hesaplanan(%): C, 52.34 H, 5.40; N, 5.82. Bulunan(%): C, 52.32; H, 5.39; N, 5.80.

¹H NMR (CDCl₃) δ : 1.59 ve 1.62 (d, 6H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, CH(CH₃)C₆H₄(OMe)-4), 3.07 - 3.19 ve 3.44-3.50 (m, 4H, NCH₂CH₂N), 3.80 ve 3.81 (s, 6H, CH(CH₃)C₆H₄(OMe)-4), 5.36 (quart, 2H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, CH(CH₃)C₆H₄(OMe)-4), 6.88 ve 7.25 (d, 8H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, Ar-H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 17.8 ve 17.9 (CH(CH₃)C₆H₄(OMe)-4), 43.5 ve 43.6,

(NCH₂CH₂N), 55.2 ve 55.3 CH(CH₃)C₆H₄(OMe)-4), 58.6 ve 58.7 (CH(CH₃)C₆H₄(OMe)-4), 113.6, 113.7, 114.1, 114.5, 127.5, 128.0, 128.1, 128.4, 130.7, 130.8 (Ar-C).

3.4.7. Kloro-[1,3-di(1-(3,4-dimetoksifenil)etil)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I), 4g

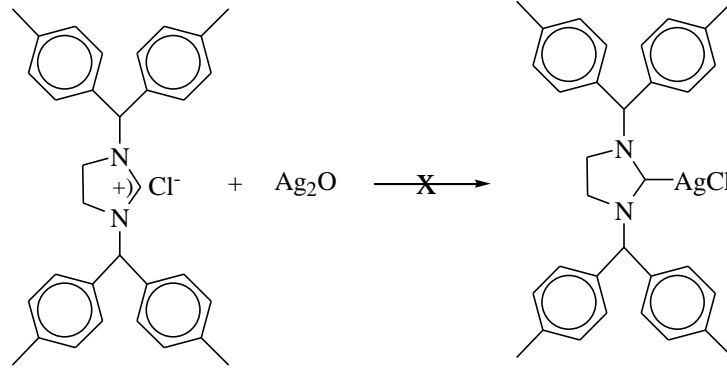


4g Bileşiği, **4a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde 1,3-di[1-(3,4-dimetoksifenil)etil]imidazolinium klorür (0.49 g; 1.12 mmol) ve Ag₂O'den (0.13 g, 0.56 mmol) elde edildi.

Verim: 0.44 g, %73, e.n.: 256-258 °C. IR: $\nu_{(\text{NCN})} = 1604 \text{ cm}^{-1}$. C₂₃H₃₀N₂O₄AgCl (541.5 g/mol); Hesaplanan(%): C, 50.97 H, 5.54; N, 5.17. Bulunan(%): C, 50.98; H, 5.55; N, 5.20.

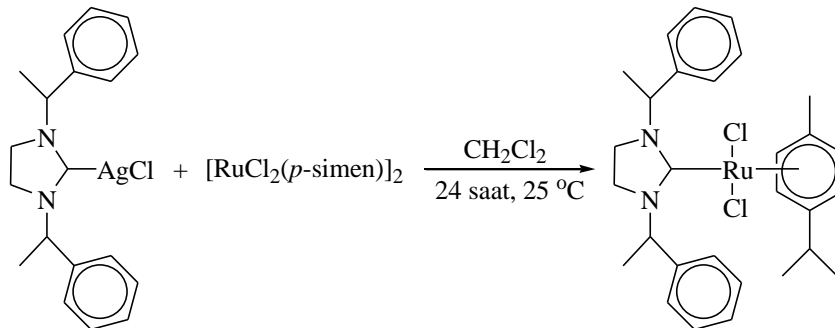
¹H NMR (CDCl₃) δ : 1.61 ve 1.63 (d, 6H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, CH(CH₃)C₆H₃(OMe)_{2-3,4}), 3.12- 3.22 ve 3.44-3.53 (m, 4H, NCH₂CH₂N), 3.86 ve 3.87, 3.88 ve 3.90 (s, 12H, CH(CH₃)C₆H₃(OMe)_{2-3,4}), 5.35 (quart, 2H, $J = 4.0 \text{ Hz}$, CH(CH₃)C₆H₃(OMe)_{2-3,4}), 6.81 - 6.89 (m, 6H, Ar-H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 17.8 ve 17.9 (CH(CH₃)C₆H₃(OMe)_{2-3,4}), 43.6 (NCH₂CH₂N), 55.8, 55.9, 56.1, 56.2 (CH(CH₃)C₆H₃(OMe)_{2-3,4}), 58.9 ve 59.0 (CH(CH₃)C₆H₃(OMe)_{2-3,4}), 110.4, 110.5, 111.0, 111.1, 111.8, 118.9, 131.2, 131.3, 148.9, 149.2 (Ar-C).

3.4.8. Kloro-[1,3-di(1,1-di(4-metilfenil)metil)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I)



1,3-di[1,1-di(4-metilfenil)metil]imidazolinyum klorür (0.56 g; 1.12 mmol), Ag_2O (0.13 g, 0.56 mmol) ve birkaç parça aktive edilmiş moleküler elek (4\AA) üzerine diklorometan (30 mL) eklendi. Çözelti oda sıcaklığında ve karanlık ortamda 24 saat karıştırıldıktan sonra selit üzerinden süzüldü. Süzüntü hacmi yaklaşık 3 mL kalıncaya kadar vakumda deriştirildi ve dietiler (12 mL) eklenerek kristallendirildi. Beyaz katının erime noktasına ve ^1H NMR'sine bakıldığında, Ag(I)-NHC kompleksinin oluşmadığı gözlemlendi.

3.5. Rutenyum(II)-NHC Komplekslerinin Sentezi (5)

3.5.1. Dikloro-[1,3-di(1-feniletıl)imidazolidin-2-iliden](*p*-sımen)rutenyum(II), 5a

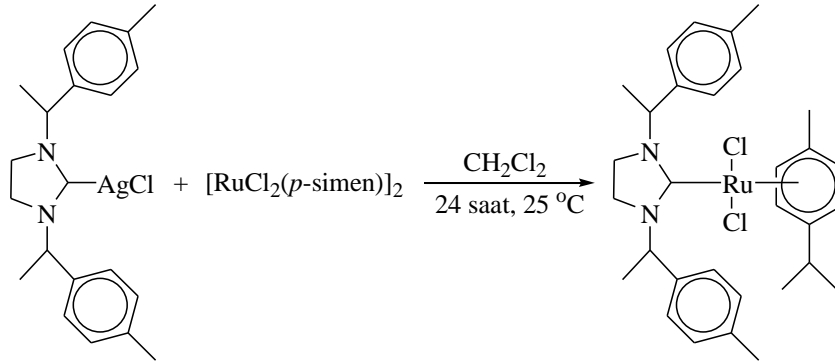
Kloro-[1,3-di(1-feniletıl)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I) (0.14 g; 0.33 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-sımen})]_2$ (0.10g; 0.16 mmol) üzerine kuru diklorometan (30 mL)

eklendi. Çözelti oda sıcaklığında ve karanlık ortamda 24 saat karıştırıldıktan sonra selit üzerinden süzüldü. Süzüntü hacmi yaklaşık 5 mL kalıncaya kadar vakumda deriştirildi ve dietileter (15 mL) eklenerek kristallendirildi.

Verim: 0.15 g, %79, e.n.: 194-196 °C. IR: $\nu_{(\text{NCN})} = 1512 \text{ cm}^{-1}$ Element Analizi: $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{RuCl}_2$ (584 g/mol); Hesaplanan(%): C, 59.58; H, 6.16; N, 4.79. Bulunan(%): C, 59.55; H, 6.17; N, 4.80.

^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.74 (d, 6H, $J = 4.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 6.13 (quart, 2H, $J = 8.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 3.66 - 3.77 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.36 - 7.55 (m, 10H, Ar-H), 1.03 (d, 6H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.70 (s, 3H, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.31 (sept, 1H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.15 ve 5.22 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 19.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 43.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 57.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), 125.6, 127.1, 129.0, 142.8 (Ar-C), 17.2 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.4 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.4 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 83.1, 87.2, 93.8, 105.4 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 209.2 ($\text{Ru-C}_{\text{carb}}$).

3.5.2. Dikloro-[1,3-di(1-(4-metilfenil)etil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 5b

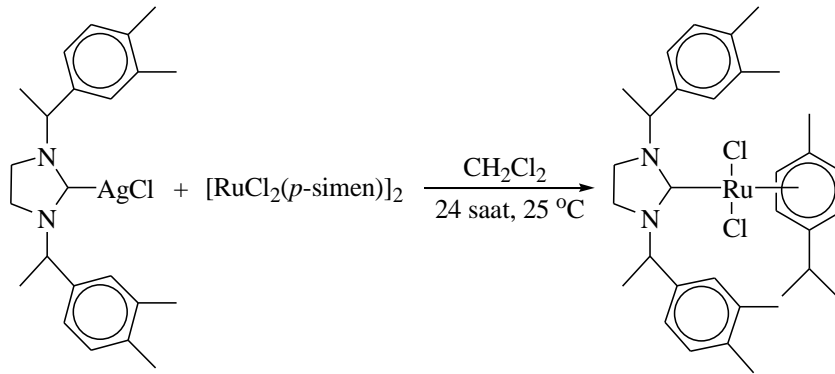


5b Bileşiği, **5a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde kloro-[1,3-di(1-(4-metilfenil)etil)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I) (0.15 g; 0.33 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ 'den (0.10g; 0.16 mmol) elde edildi.

Verim: 0.17 g, %85, e.n.: 165-167 °C. IR: $\nu_{(\text{NCN})} = 1511 \text{ cm}^{-1}$ Element Analizi: $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{RuCl}_2$ (612 g/mol); Hesaplanan(%): C, 60.78; H, 6.53; N, 4.57. Bulunan(%): C, 60.80; H, 6.52; N, 4.58.

^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.62 - 1.68 ve 1.76 - 1.82 (m, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$), 6.05 - 6.26 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$), 2.30 ve 2.39 (s, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$), 3.28 - 3.67 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.10 - 7.47 (m, 8H, Ar-H), 1.14 ve 1.27 (d, 6H, $J = 4.0 \text{ Hz}$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.93 (s, 3H, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.64 (sept, 1H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.13, 5.30, 5.34 ve 5.45 (d, 4H, $J = 4.0 \text{ Hz}$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 21.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$), 22.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$), 43.6 ve 43.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 55.4 ve 57.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$), 125.1, 127.7, 128.7, 129.7, 136.6, 140.1 (Ar-C), 17.6 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.8 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.6 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 83.2, 84.4, 86.3, 87.4, 94.2, 105.9 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 207.7 (Ru-C_{carb}).

3.5.3. Dikloro-[1,3-di(1-(3,4-dimetilfenil)etil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen) rutenyum(II), 5c

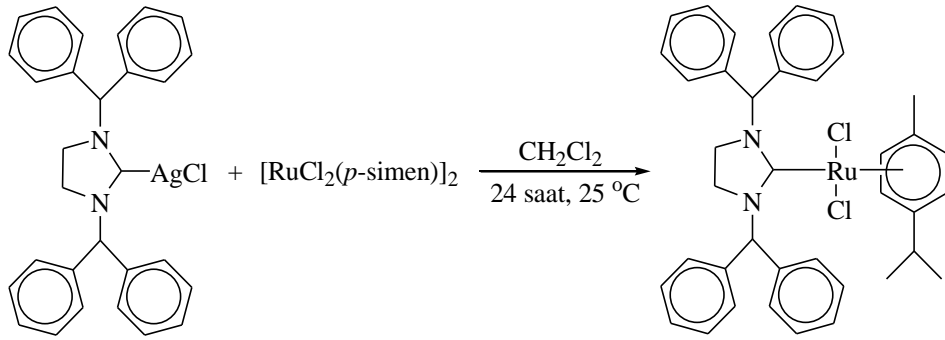


5c Bileşiği, **5a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde kloro-[1,3-di(1-(3,4-dimetilfenil)etil)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I) (0.16 g; 0.33 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ 'den (0.10g; 0.16 mmol) elde edildi.

Verim: 0.17 g, %81, e.n.: 186-188 °C. IR: $\nu_{(\text{NCN})} = 1504 \text{ cm}^{-1}$ Element Analizi: $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{RuCl}_2$ (640 g/mol); Hesaplanan(%): C, 61.87; H, 6.87; N, 4.37. Bulunan(%): C, 61.84; H, 6.89; N, 4.38.

^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.71 (d, 6H, $J = 4.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}_3)_{2-3,4}$), 6.02 (quart, 2H, $J = 4.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}_3)_{2-3,4}$), 2.34 ve 2.41 (s, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}_3)_{2-3,4}$), 3.61-3.73 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.17 - 7.27 (m, 6H, Ar-H), 1.04 (d, 6H, $J = 4.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.69 (s, 3H, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.36-2.39 (m, 1H, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.19 ve 5.22 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 19.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}_3)_{2-3,4}$), 19.8 ve 20.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}_3)_{2-3,4}$), 43.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 57.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}_3)_{2-3,4}$), 123.0, 127.2, 130.1, 135.3, 137.1, 140.2 (Ar-C), 17.3 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.4 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.3 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 82.9, 87.4, 93.3, 105.6 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 208.7 (Ru-C_{carb}).

3.5.4. Dikloro-[1,3-dibenzhidrilimidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 5d

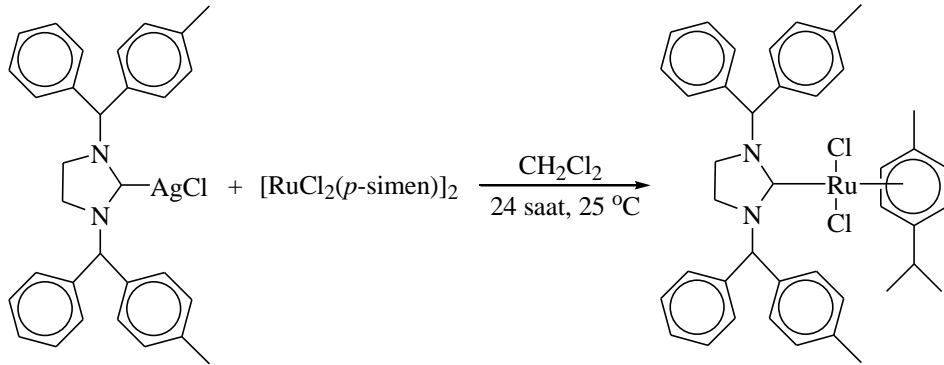


5d Bileşiği, **5a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde kloro-[1,3-di(benzhidrilimidazolidin-2-iliden)]gümüş(I) (0.18 g; 0.33 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ 'den (0.10g; 0.16 mmol) elde edildi.

Verim: 0.20 g, %87, e.n.: 227-229 °C. IR: $\nu_{(\text{NCN})} = 1495 \text{ cm}^{-1}$ Element Analizi: $\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{RuCl}_2$ (708 g/mol); Hesaplanan(%): C, 66.10; H, 5.65; N, 3.95. Bulunan(%): C, 66.12; H, 5.64; N, 3.95.

^1H NMR (CDCl_3) δ : 2.95 ve 3.82 (t, 4H, $J = 12.0$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.75 (s, 2H, CH-Ar), 7.22 - 7.66 (m, 20H, C_6H_5), 1.03 (d, 6H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.59 (s, 3H, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.98 (sept, 1H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.81 ve 5.11 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 46.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 64.2 (CH-Ar), 127.4, 127.5, 127.7, 128.0, 128.7, 131.0, 139.6, 141.9 (Ar-C), 17.2 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.9 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.1 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 84.6, 85.7, 96.0, 104.1 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 208.5 ($\text{Ru-C}_{\text{carb}}$).

3.5.5. Dikloro-[1,3-di(1-fenil-1-(4-metilfenil)metil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 5e



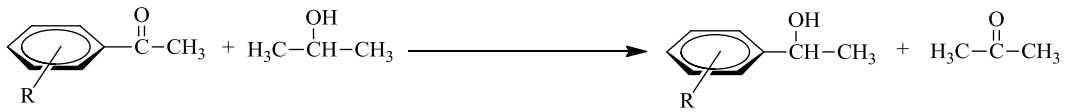
5e Bileşiği, **5a** bileşiğinin hazırlanış yöntemine benzer şekilde kloro-[1,3-di(1-fenil-1-(4-metilfenil)metil)imidazolidin-2-iliden]gümüş(I) (0.19 g; 0.33 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ 'den (0.10g; 0.16 mmol) elde edildi.

Verim: 0.20 g, %83, e.n.: 181-183 °C. IR: $\nu_{(\text{NCN})} = 1511 \text{ cm}^{-1}$ Element Analizi: $\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{RuCl}_2$ (736 g/mol); Hesaplanan(%): C, 66.84; H, 5.97; N, 3.80. Bulunan(%): C, 66.87; H, 5.96; N, 3.81.

^1H NMR (CDCl_3) δ : 3.80 (t, 4H, $J = 8.0$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.00 ve 7.02 (s, 2H, CH-Ar), 7.19 - 7.69 (m, 18H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4, C}_6\text{H}_5$), 2.26 ve 2.46 (s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$), 1.01 ve 1.04 (d, 6H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.60 (s, 3H, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.99 (sept, 1H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.79, 4.84, 5.07 ve 5.14 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 46.6

(NCH₂CH₂N), 63.9 ve 64.0 (CH-Ar), 21.1 ve 23.1 (C₆H₄-CH₃-4), 127.3, 127.4, 127.5, 127.6, 127.9, 128.5, 128.6, 129.3, 130.8, 130.9, 136.7, 137.1, 137.4, 138.7, 139.8, 142.2 (Ar-C), 17.3 (*p*-CH₃C₆H₄CH(CH₃)₂), 22.8 (*p*-CH₃C₆H₄CH(CH₃)₂), 30.1 (*p*-CH₃C₆H₄CH(CH₃)₂), 84.3, 84.9, 85.4, 86.0, 95.9, 104.0 (*p*-CH₃C₆H₄CH(CH₃)₂), 208.3 (Ru-C_{carb}).

3.6. Hidrojen transfer tepkimesiyle ketonların alkollere indirgenmesi



Ru-NHC kompleksi (**5a-e**) (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *i*PrOH (3 mL), KOH (% 2 mmol) argon gazı altında Schlenk tüpe eklendi. Karışım 80 °C'de 2-6 saat ısıtıldı. Reaksiyon sonunda karışım oda sıcaklığına soğutuldu, silika kolondan geçirildi ve çözügen vakumda çekildi. Ürün dağılımı iç standart dodekan kullanılarak GC ile belirlendi ve dönüşümler keton türevlerine göre hesaplandı.

3.7. Civa zehirlenmesi deneyi

Ru-NHC kompleksi **5a** / **5d** (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *i*PrOH (3 mL), KOH (% 2 mmol) argon gazı altında Schlenk tüpe eklendikten sonra bir damla Hg ilave edildi. Karışım 80 °C'de 6 saat ısıtıldı. Reaksiyon sonunda karışım oda sıcaklığına soğutuldu, silika kolondan geçirildi ve çözügen vakumda çekildi. Ürün dağılımı iç standart dodekan kullanılarak GC ile belirlendi ve dönüşümler keton türevlerine göre hesaplandı.

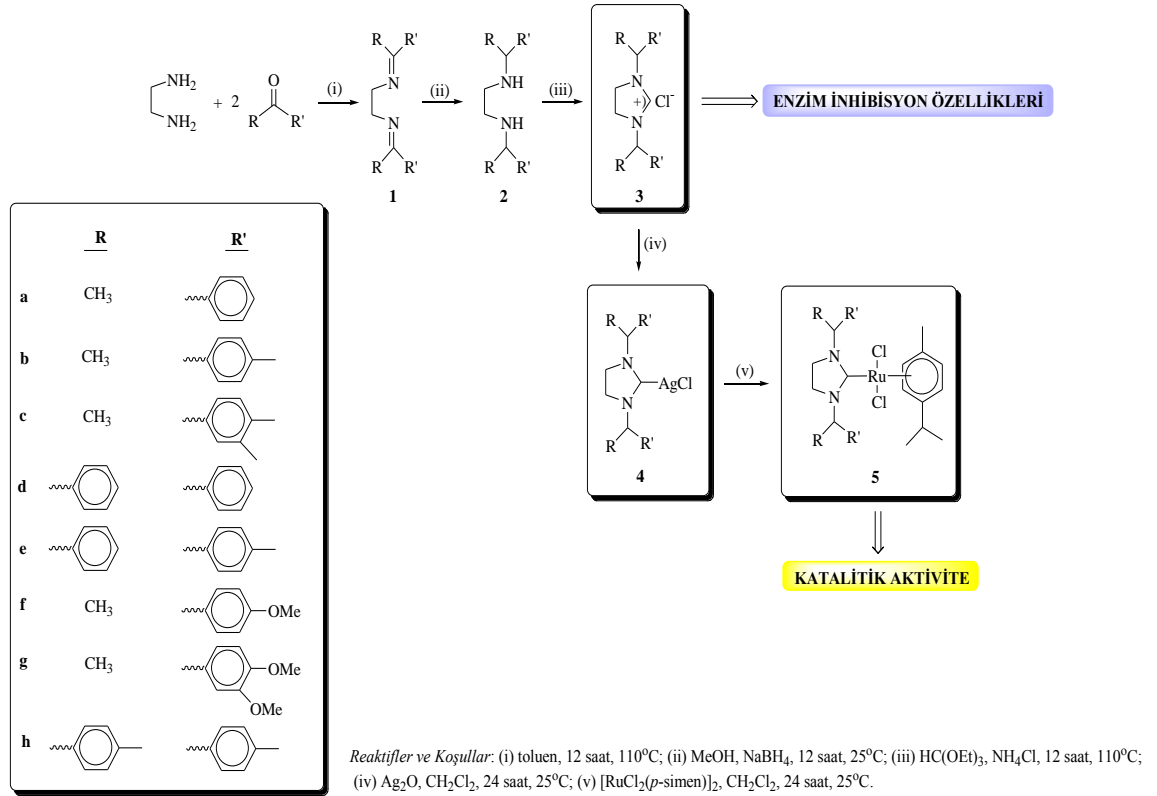
3.8. İmidazolinyum klorür tuzlarının biyolojik özelliklerinin incelenmesi

Simetrik imidazolinyum klorür tuzlarının (**3a-h**) CA inhibe edici etkileri Verpoorte ve arkadaşlarının yöntemiyle [154] *p*-nitrofenilasetat substratı kullanılarak spektrofotometrik olarak 348 nm'de, AChE ve BChE inhibe edici etkileri Ellman ve arkadaşlarının yöntemiyle [155] asetiltiyokolin iyodür substratı kullanılarak

spektrofotometrik olarak 412 nm'de ölçüldü. Her iki kolinerjik enzimin (AChE ve BChE) aktivitelerinin ölçümü için 5,5'-Dithio-bis(2-nitrobenzoik) asit bileşiği kullanılmıştır. (3a-h) tuzlarının α -glukosidaz enzim aktivitesi üzerindeki inhibitör etkisi, Tao ve arkadaşlarının yöntemiyle *p*-nitrofenil-D-glukopiranosid substratı kullanılarak yapıldı [156]. Bu amaçla, fosfat tamponu (200 μ L, pH=7.4) 40 μ L homojenat çözeltisi karıştırılmıştır. Fosfat tamponuna (pH=7.45, 5 mM) 50 μ L *p*-nitrofenil-D-glukopiranosid eklendi ve karışım 30°C de inkübe edildi. α -glukosidaz aktivitesi spektrofotometrik olarak 405 nm'de ölçüldü [157, 158].

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Azolyum tuzları, farklı alanlardaki uygulamaları nedeniyle son yıllarda büyük ilgi gören kuaterner amonyum bileşikleridir. Bu tuzlar, N-heterosiklik karben kimyasının geliştirilmesinde önemli bir rol oynayan karben öncülüdür. N-heterosiklik karbenlerin sentezi esas olarak azolyum tuzlarının deprotona olmasına bağlıdır. Azolyum tuzlarından N-heterosiklik karben sentezi, kuvvetli baz varlığında uygun bir çözücü içinde C2-protonunun koparılmasıyla gerçekleşir. N-Heterosiklik karbenler nötr, güçlü σ -donör ve zayıf π -kabul edici özelliklere sahip iki elektron verici ligantlardır ve geçiş metalleri ile kararlı NHC kompleksleri oluştururlar. Metal-NHC kompleksleri, katalizden materyale ve tıbbi bilimlere kadar çok çeşitli uygulamalara sahiptir. Ayrıca, azolyum tuzlarının, antibakteriyel, antitümör, antifungal ve antimikrobiyal aktiviteleri gibi geniş bir yelpazede biyolojik aktiviteler sergiledikleri bilinmektedir. Son zamanlarda, imidazol ve benzimidazol tuzlarının enzim inhibisyon özellikleri üzerine çalışmalar bildirilmiştir. Bu nedenle, bu tuzların sentezi önemlidir. Bu bilgiler ışığında, tez kapsamında wingtip grupları taşıyan imidazolinyum klorür tuzları sentezlenmiş ve bunlardan Ag(I)-NHC ile Ru(II)-NHC kompleksleri hazırlanmıştır. Sentezlenen imidazolinyum tuzlarının enzim inhibisyon özellikleri, Ru(II)-NHC komplekslerinin ise Hidrojen transfer tepkimesindeki katalitik aktivitesi incelenmiştir.



Şema 4.1 İmidazolinyum tuzlarının ve Metal-NHC komplekslerinin sentezi

Bu tez kapsamında bulunan sonuçlar

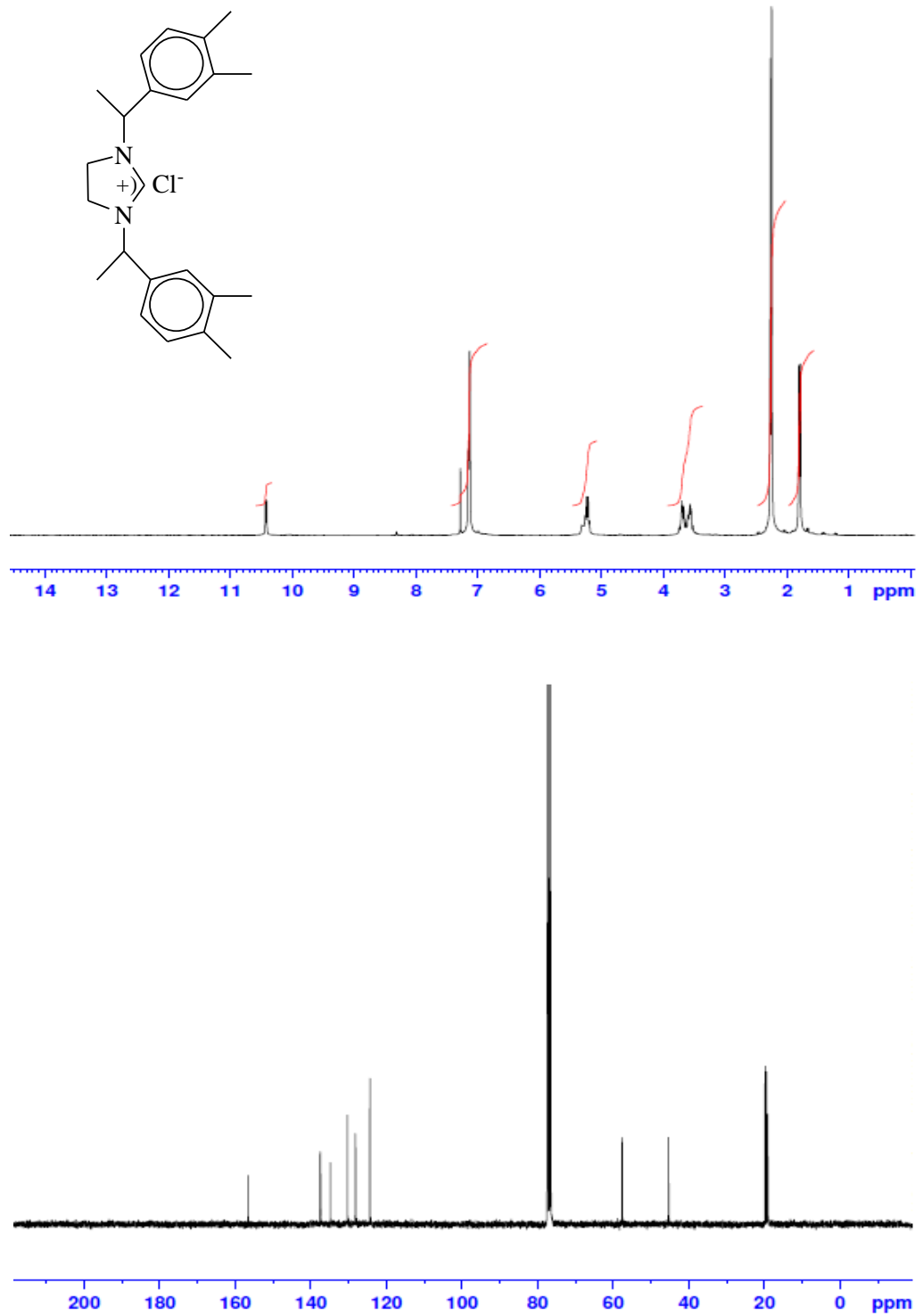
- i) İmidazolinyum tuzlarının sentezi (3a-h)
- ii) Gümüş(I)-NHC Komplekslerinin Sentezi (4a-g)
- iii) Rutenyum(II)-NHC Komplekslerinin Sentezi (5a-e)
- iv) Hidrojen transfer tepkimesiyle ketonların alkollere indirgenmesi
- v) İmidazolinyum klorür tuzlarının biyolojik özelliklerinin incelenmesi

olarak beş başlık altında özetlenebilir.

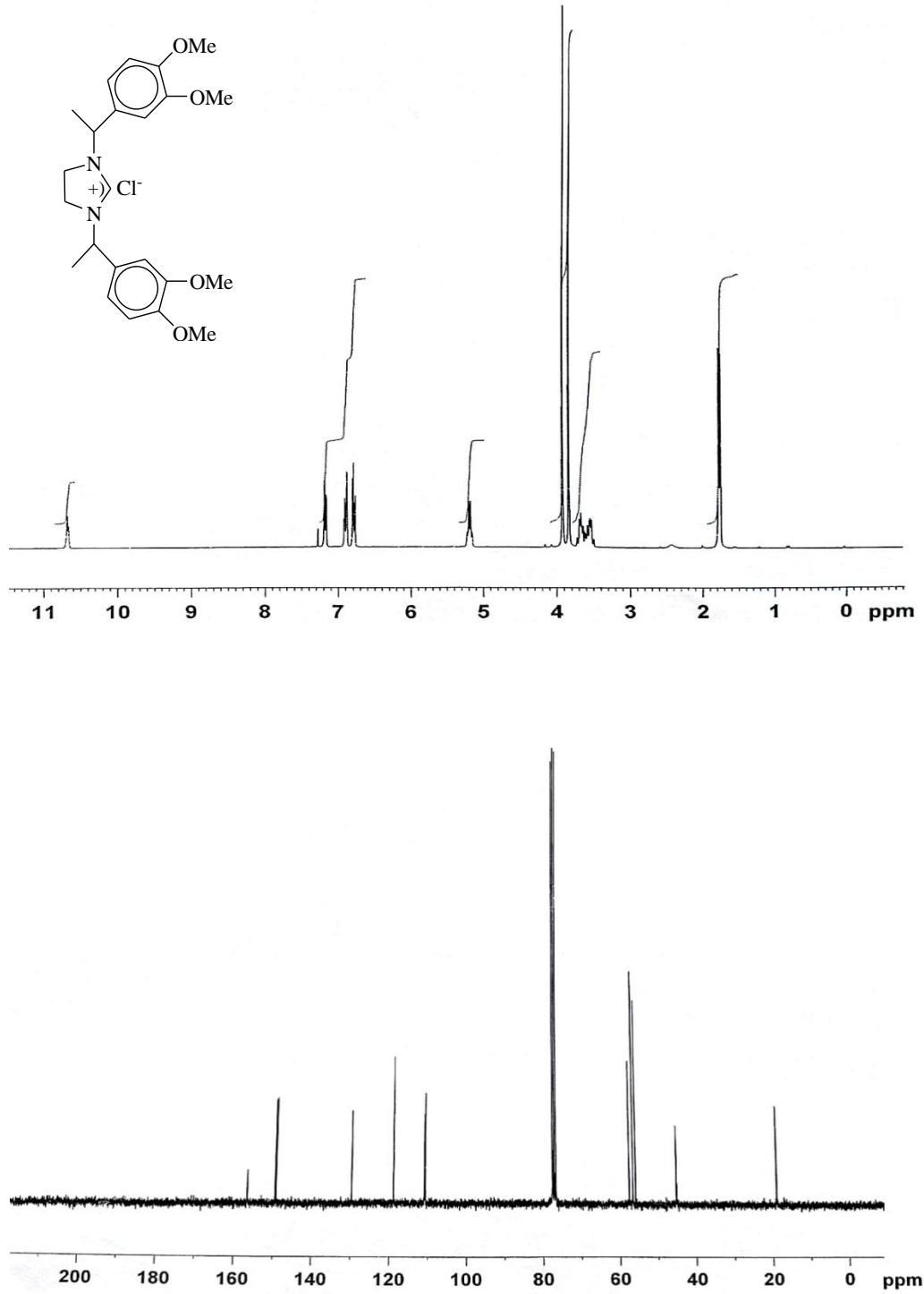
6.42 ppm (**3d**), 6.37 ppm (**3e**), 6.32 ppm (**3h**) de beklenildiği gibi singlet gelmektedir. Aromatik hidrojenler 7.28-7.42 ppm de multipler (**3a**), 7.18 ve 7.30 ppm de dublet (**3b**), 7.13-7.15 ppm de multipler (**3c**), 7.10-7.41 ppm de multipler (**3d**), 7.30-7.37 ppm de multipler (**3e**), 6.86 ve 7.36 ppm de dublet (**3f**), 6.77-7.19 ppm de multipler (**3g**), 7.15 ve 7.24 ppm de dublet (**3h**) olarak gelmektedir. Aromatik halka üzerindeki süstitüentlerden, 4-metil hidrojen pikleri 2.33 ppm de singlet (**3b**), 3,4-dimetil hidrojen pikleri 2.24 ve 2.26 ppm de singlet (**3c**), 4-metil hidrojen pikleri 2.31 ppm de singlet (**3e**), 4-metoksi hidrojen pikleri 3.77 ppm de singlet (**3f**), 3,4-dimetoksi hidrojenleri 3.83 ve 3.91 ppm de singlet (**3g**), 4-metil hidrojenleri 2.31 ppm de singlet (**3h**) olarak gelmektedir. İmidazolinyum halkasındaki metilen hidrojenleri 3.53-3.71 ppm (**3a**), 3.50-3.76 ppm (**3b**), 3.51-3.74 ppm (**3c**), 3.49-3.69 ppm (**3f**), 3.49-3.69 ppm (**3g**) de multipler, 4.07 ppm (**3d**), 4.04 ppm (**3e**), 4.03 ppm (**3h**) de singlet gelmektedir.

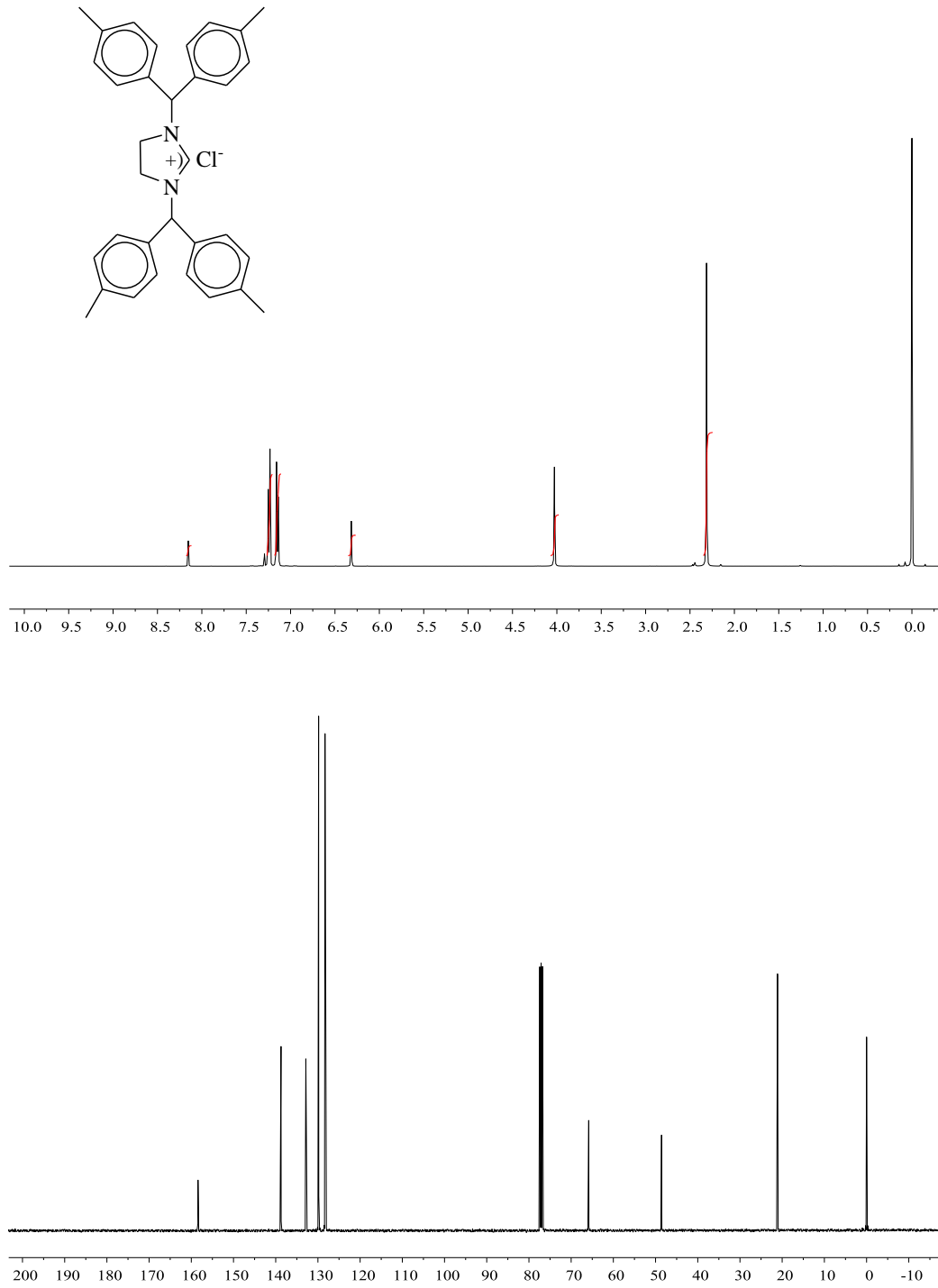
¹³C-NMR spektrumlarında, karakteristik C-2 karbon pikleri 156.8 ppm (**3a**), 156.8 ppm (**3b**), 156.6 ppm (**3c**), 158.6 ppm (**3d**), 158.4 ppm (**3e**), 159.8 ppm (**3f**), 156.8 ppm (**3g**), 158.4 ppm (**3h**); Sekonder karbon atomu 57.6 ppm (**3a**), 57.4 ppm (**3b**), ppm (**3c**), 66.3 ppm (**3d**), 66.0 ppm (**3e**), 57.1 ppm (**3f**), 57.6 ppm (**3g**), 65.8 ppm (**3h**) de gelmiştir. Sekonder karbona bağlı her iki süstitüentten fenil olduğu durumda (**3d**, **3e**, **3h**), bu karbona ait pikler diğer sekonder karbon piklerinden daha düşük alanda gelmektedir. Aromatik halka üzerindeki süstitüentlerden, 4-metil karbon piki 21.1 ppm (**3b**), 3,4-dimetil karbon pikleri 19.4 ve 19.8 ppm (**3c**), 4-metil karbon pikleri 21.1 ppm (**3e**), 4-metoksi karbon piki 55.3 ppm (**3f**), 3,4-dimetoksi karbon pikleri 55.9 ve 56.6 ppm (**3g**), 4-metil karbon piki 21.1 ppm (**3h**); sekonder karbon atomuna bağlı metil karbonları ise 19.1 ppm (**3a**), 18.9 ppm (**3b**), 19.1 ppm (**3c**), 19.0 ppm (**3f**), 18.8 ppm ve 18.9 ppm (**3g**) olarak gelmektedir. İmidazolinyum halkasındaki metilen karbonları 45.5 ppm (**3a**), 45.5 ppm (**3b**), 45.3 ppm (**3c**), 48.7 ppm (**3d**), 48.7 ppm (**3e**), 45.2 ppm (**3f**), 45.1 ppm ve 45.2 ppm (**3g**), 48.5 ppm (**3h**) de gelmektedir. İmidazolinyum tuzlarının IR spektrumlarında C=N gerilme titreşimleri 1628-1658 cm⁻¹ aralığında gelmektedir. Tuzların ¹H-NMR spektrumlarında 8.11-10.65 ppm aralığında C2 hidrojen piklerinin ve ¹³C-NMR

spektrumlarında 156.6-159.8 ppm aralığında C2 karbon piklerinin gözlenmesi imidazolinyum tuzlarının oluştuğunun kanıtıdır.

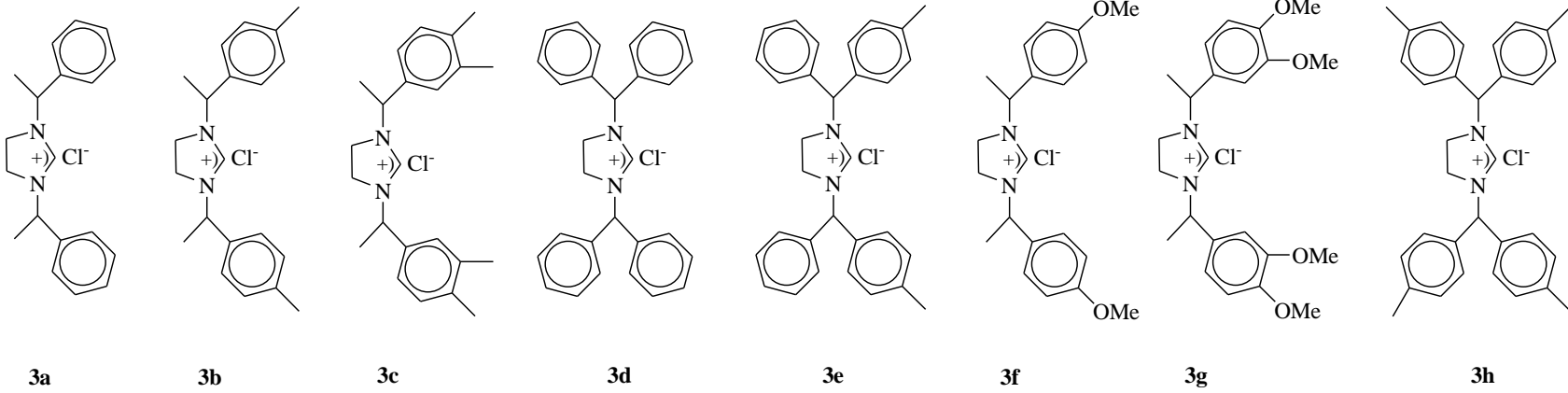


Şekil 4.1 3c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Şekil 4.2 **3g** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlar

Şekil 4.3 **3h** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 4.1 İmidazolinyum tuzlarına ait fiziksel veriler



Bileşik No	e.n (°C)	Verim (%)	ν (N=C) cm^{-1}	Molekül formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Element Analizi (%) C	H	Bulunan / Hesaplanan N
3a ^[153]	143-145	82	1644	C ₁₉ H ₂₃ N ₂ Cl	314.5	72.48 / 72.49	7.33 / 7.31	8.91 / 8.90
3b	185-186	88	1634	C ₂₁ H ₂₇ N ₂ Cl	342.5	73.60 / 73.58	7.85 / 7.88	8.20 / 8.18
3c	191-193	81	1629	C ₂₃ H ₃₁ N ₂ Cl	370.5	74.51 / 74.49	8.35 / 8.37	7.54 / 7.56
3d ^[153]	197-198	88	1631	C ₂₉ H ₂₇ N ₂ Cl	438.5	79.38 / 79.36	6.16 / 6.16	6.39 / 6.38
3e	86-88	87	1638	C ₃₁ H ₃₁ N ₂ Cl	466.5	79.75 / 79.74	6.64 / 6.65	6.01 / 6.00
3f ^[153]	147-149	77	1639	C ₂₁ H ₂₇ N ₂ O ₂ Cl	374.5	67.30 / 67.29	7.20 / 7.21	7.49 / 7.48
3g	161-163	76	1628	C ₂₃ H ₃₁ N ₂ O ₄ Cl	434.5	63.54 / 63.52	7.12 / 7.13	6.45 / 6.44
3h	219-221	79	1658	C ₃₃ H ₃₅ N ₂ Cl	494.5	80.10 / 80.08	7.06 / 7.08	5.67 / 5.66

Çizelge 4.2 İmidazolinyum tuzlarına ait ¹H NMR verileri^{a,b}

Bileşik No	NCHN	NCH ₂ CH ₂ N	CH	CH ₃ CH	Aromatik H	Diğerleri
3a ^[153]	10.65 (s, 1H)	3.53-3.71 (m, 4H)	5.30 (quart., 2H, <i>J</i> 6.6 Hz)	1.77 (d, 6H, <i>J</i> 6.6 Hz)	7.28-7.42 (m, 10H)	-----
3b	10.57 (s, 1H)	3.50-3.76 (m, 4H)	5.24-5.32 (m, 2H)	1.79 (d, 6H, <i>J</i> 7.0 Hz)	7.18 (d, 4H, <i>J</i> 7.8 Hz) ve 7.30 (d, 4H, <i>J</i> 8.1 Hz)	2.33 (s, 6H) C ₆ H ₄ -(CH ₃)- 4
3c	10.41 (s, 1H)	3.51-3.74 (m, 4H)	5.19-5.26 (m, 2H)	1.79 (d, 6H, <i>J</i> 6.9 Hz)	7.13-7.15 (m, 6H)	2.24 (s, 6H) C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₂ - 3,4 ; 2.26 (s, 6H) C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₂ - 3,4
3d ^[153]	8.24 (s, 1H)	4.07 (s, 4H)	6.42 (s, 2H)	-----	7.10-7.41 (m, 20H)	-----
3e	8.11 (s, 1H)	4.04 (s, 4H)	6.37 (s, 2H)	-----	7.15 ve 7.25 (d, 8H, <i>J</i> 8.0 Hz); 7.30-7.37 (m, 10H)	2.31 (s, 6H) C ₆ H ₄ -(CH ₃)- 4
3f ^[153]	10.60 (s, 1H)	3.49-3.69 (m, 4H)	5.26 (quart., 2H, <i>J</i> 6.9 Hz)	1.70 (d, 6H, <i>J</i> 6.9 Hz)	6.86 (d, 4H, <i>J</i> 8.1 Hz) ve 7.36 (d, 4H, <i>J</i> 7.5 Hz)	3.77 (s, 6H) C ₆ H ₄ -(OCH ₃)- 4
3g	10.68 (s, 1H)	3.49-3.69 (m, 4H)	5.18 (quart., 2H, <i>J</i> 6.9 Hz)	1.78 (d, 6H, <i>J</i> 6.9 Hz)	6.77-7.19 (m, 6H)	3.83 (s, 6H) C ₆ H ₃ -(OCH ₃) ₂ - 3,4 ; 3.91 (s, 6H) C ₆ H ₃ -(OCH ₃) ₂ - 3,4
3h	8.15 (s, 1H)	4.03 (s, 4H)	6.32 (s, 2H)	-----	7.15 ve 7.24 (d, 16H, <i>J</i> 8.0 Hz)	2.31 (s, 12H) C ₆ H ₄ -(CH ₃)- 4

^aÇözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır. Kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir. ^bKısaltmalar; s:singlet; m: multiplet; d:dublet; quart.:kuartet

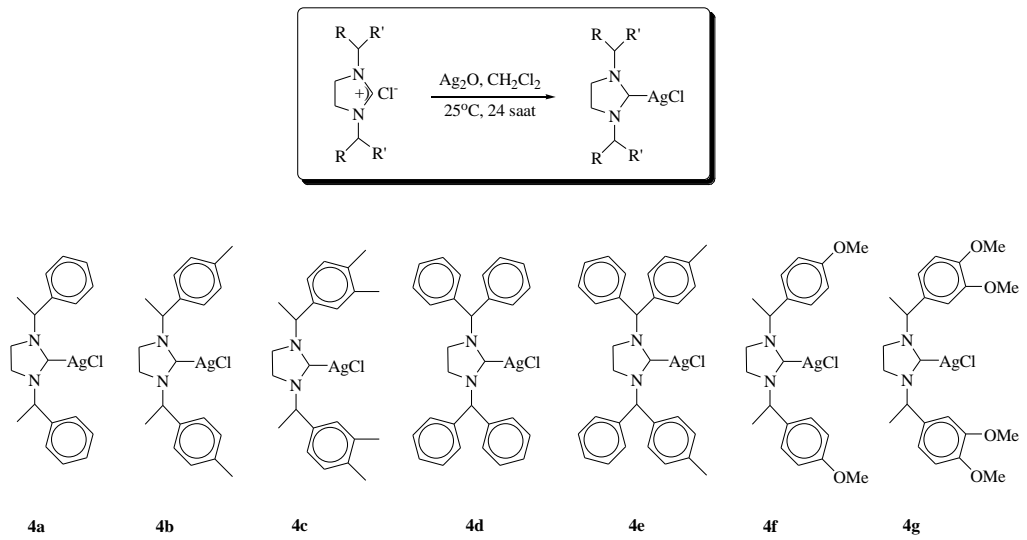
Çizelge 4.3 İmidazolinyum tuzlarına ait ¹³C NMR verileri^a

Bileşik No	NCHN	NCH ₂ CH ₂ N	CH	CH ₃ CH	Aromatik C	Diğerleri
3a ^[153]	156.8	45.5	57.6	19.1	127.1; 128.8; 128.9; 129.2; 137.3; 137.4	-----
3b	156.8	45.5	57.4	18.9	127.0; 129.8; 134.4; 138.8	21.1 C ₆ H ₄ -(CH ₃)- 4
3c	156.6	45.3	57.5	19.1	124.4; 128.2; 128.3; 130.3; 134.8; 134.9; 137.4; 137.5; 137.6	19.4 C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₂ - 3,4 ; 19.8 C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₂ - 3,4
3d ^[153]	158.6	48.7	66.3	-----	128.4; 128.9; 129.3; 135.6	-----
3e	158.4	48.7	66.0	-----	128.3; 128.4; 128.5; 128.8; 129.2; 129.8; 132.6; 135.8; 138.9	21.1 C ₆ H ₄ -(CH ₃)- 4
3f ^[153]	159.8	45.2	57.1	19.0	114.0; 114.5; 128.1; 128.5; 129.3; 129.4; 156.7	55.3 C ₆ H ₄ -(OCH ₃)- 4
3g	156.8	45.1; 45.2	57.6	18.8; 18.9	110.7; 110.8; 110.9; 111.0; 119.0; 129.8; 129.9; 149.4; 149.6; 149.7	55.9 C ₆ H ₃ -(OCH ₃) ₂ - 3,4 ; 56.6 C ₆ H ₃ -(OCH ₃) ₂ - 3,4
3h	158.4	48.5	65.8	-----	128.3; 129.8; 132.8; 138.7	21.1 C ₆ H ₄ -(CH ₃)- 4

^aÇözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır. Kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir.

4.2.Gümüş(I)-NHC Komplekslerinin Sentezi (4a-g)

Sentezlenen tuzların, oda sıcaklığında ve karanlıkta diklorometan içerisinde gümüş(I) oksit ile etkileştirilmesiyle gümüş(I)-NHC kompleksleri iyi verimlerle hazırlandı. Gümüş komplekslerinin ışığa karşı duyarlı olmalarının yanında, bazı komplekslerin uzun süre bekletildiğinde havanın nemine karşı da duyarlı oldukları görüldü. Bundan dolayı hazırlanan kompleksler izole edildikten sonra alüminyum folyo ile sarılarak gün ışığından korundu ve fazla bekletilmeden transmetalasyon tepkimelerinde kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik veriler ve element analizi kullanılarak aydınlatıldı (Çizelge 4.4-4.6).



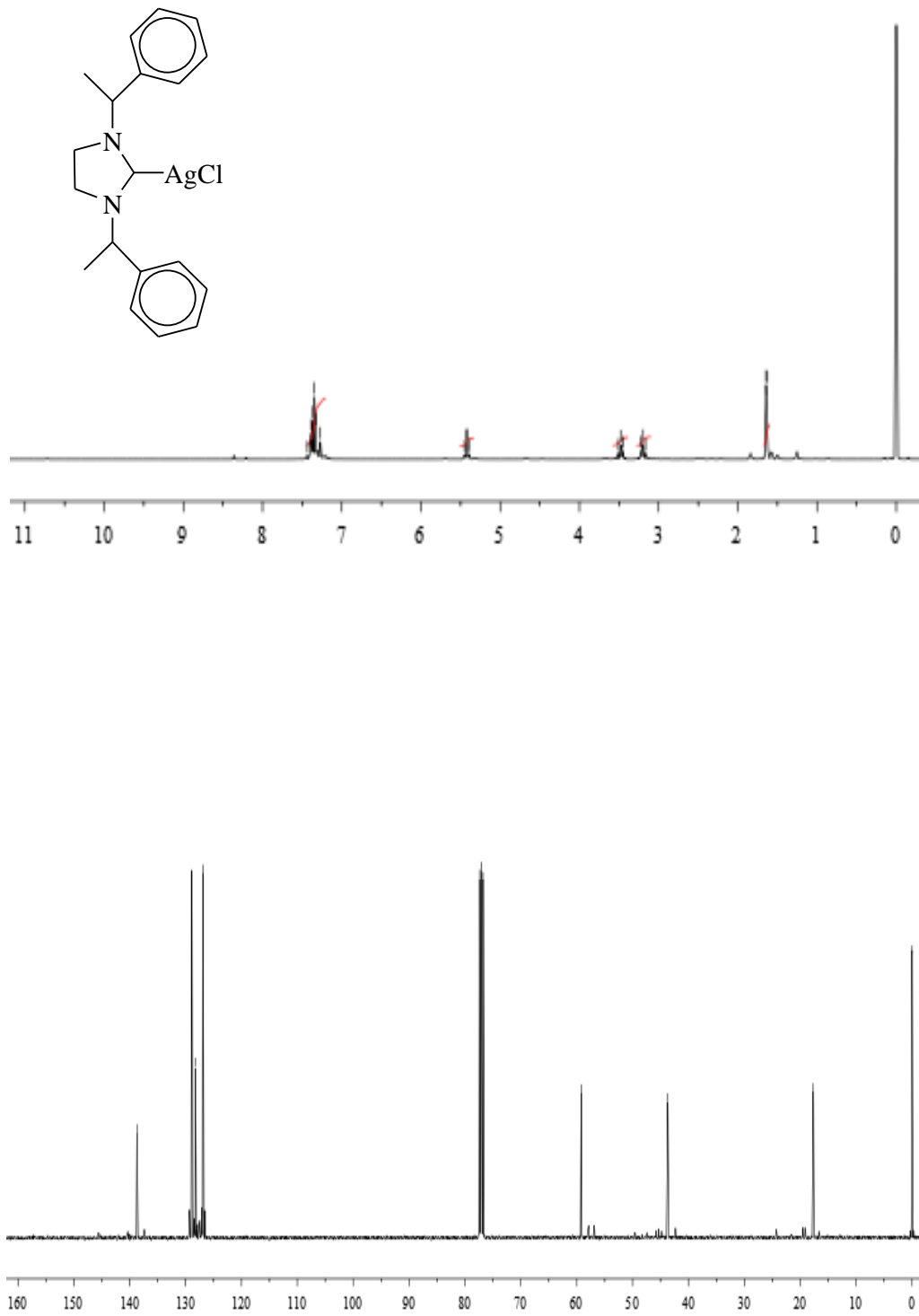
Şema 4.3 Ag(I)-NHC komplekslerinin sentezi

Ag(I)-NHC komplekslerinin **4a-g** oluşumunu, imidazolinyum klorür tuzlarının ^1H NMR spektrumunda 8.11-10.68 ppm aralığında gelen C2 protonlarına ait asidik piklerin ve ^{13}C NMR spektrumunda 156.6-159.8 ppm aralığında gelen C2 karbonlarına ait piklerin kaybolması kanıtlar.

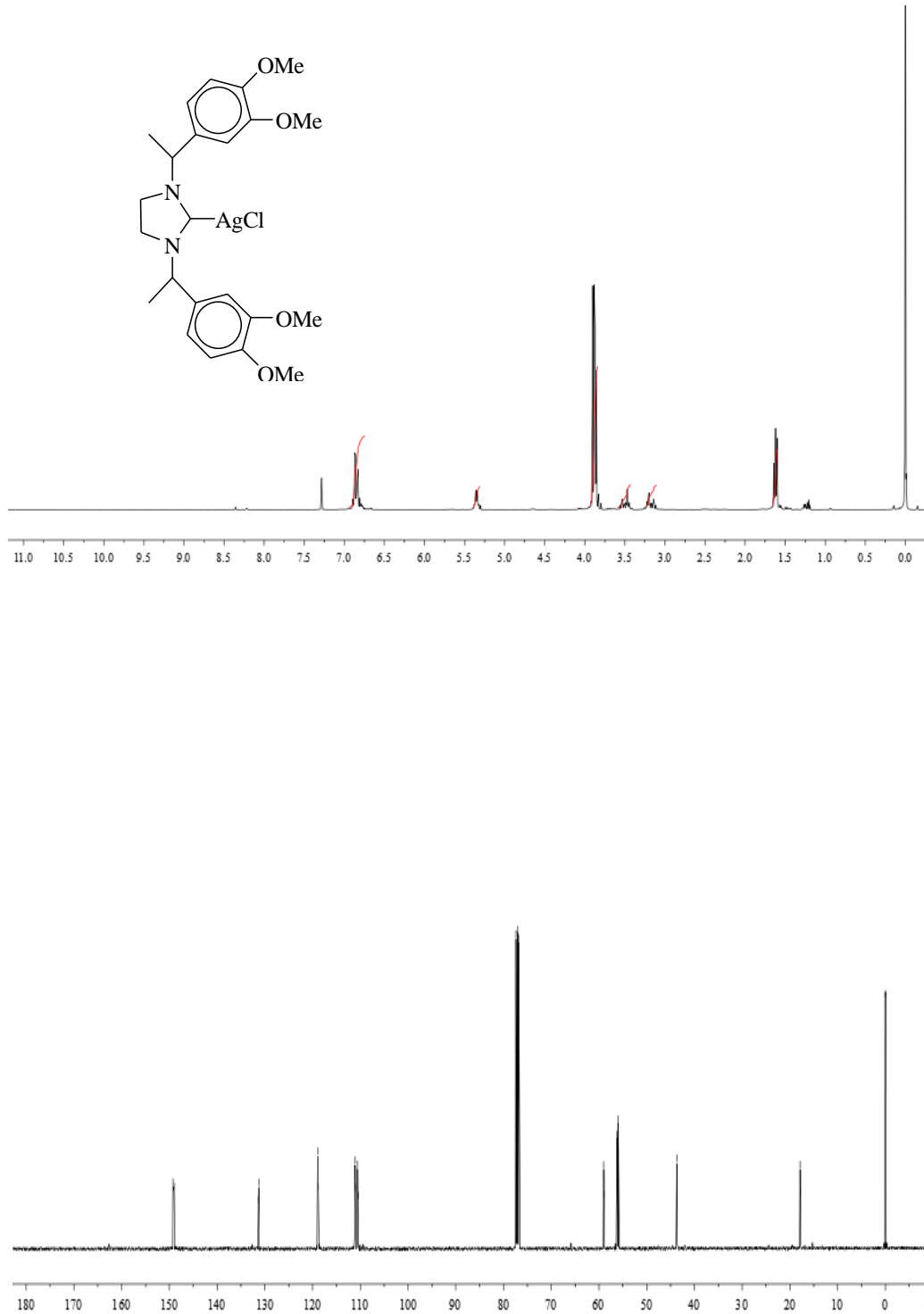
Ag(I)-NHC komplekslerinin **4a-g**' ^1H -NMR spektrumlarında sekonder karbon atomuna bağlı metil hidrojenleri 1.63 ppm (**4a**), 1.62 ve 1.80 ppm (**4b**), 1.79 ppm (**4c**), 1.59 ve 1.62 ppm (**4f**), 1.61 ve 1.63 ppm (**4g**) de dublet; sekonder karbon

hidrojenleri 5.42 ppm (**4a**), 5.27 ve 5.38 ppm (**4b**), 5.23 ppm (**4c**), 5.36 ppm (**4f**), 5.35 ppm (**4g**) quartet; 6.38 ppm (**4d**), 6.32 ppm (**4e**) de beklenildiği gibi singlet gelmektedir. Aromatik hidrojenler 7.27-7.44 ppm (**4a**), 7.10-7.33 ppm (**4b**), 7.11-7.16 ppm (**4c**), 7.12-7.40 ppm (**4d**), 7.03-7.37 ppm (**4e**), 6.81-6.89 ppm (**4g**) de multipler gelirken, 6.88 ve 7.25 ppm (**4f**) de dublet olarak gelmektedir. Aromatik halka üzerindeki süstitüentlerden, 4-metil hidrojen pikleri 2.34 ve 2.35 ppm (**4b**), 3,4-dimetil hidrojen pikleri 2.24 ve 2.26 ppm (**4c**), 4-metil hidrojen pikleri 2.32 ppm (**4e**), 4-metoksi hidrojen pikleri 3.80 ve 3.81 ppm (**4f**), 3,4-dimetoksi hidrojenleri 3.88 ve 3.90 ppm (**4g**) de singlet olarak gelmektedir. İmidazolidin halkasındaki metilen hidrojenleri 3.20-3.48 ppm (**4a**) de triplet, 3.08-3.71 ppm (**4b**), 3.53-3.73 ppm (**4c**), 3.07-3.19 ppm ve 3.44-3.50 ppm (**4f**), 3.12-3.22 ve 3.44-3.53 ppm (**4g**) de multipler, 4.06 ppm (**4d**), 4.04 ppm (**4e**) de singlet gelmektedir.

4a-g bileşiklerinin ¹³C-NMR spektrumlarında, Ag(I)-NHC komplekslerinin karbon karbonuna ait sinyaller gözlenmedi. Sekonder karbon atomu 59.2 ppm (**4a**), 57.5 ve 58.9 ppm (**4b**), 57.5 ppm (**4c**), 66.4 ppm (**4d**), 66.2 ppm (**4e**), 58.6 ve 58.7 ppm (**4f**), 58.9 ve 59.0 ppm (**4g**) de gelmiştir. Sekonder karbona bağlı her iki süstitüentin fenil olduğu durumda (**4d**, **4e**), bu karbona ait pikler diğer sekonder karbon piklerinden daha düşük alanda gelmektedir. Aromatik halka üzerindeki süstitüentlerden, 4-metil karbon piki 21.0 ve 21.1 ppm (**4b**), 3,4-dimetil karbon pikleri 19.5 ve 19.9 ppm (**4c**), 4-metil karbon pikleri 21.1 ppm (**4e**), 4-metoksi karbon piki 55.2 ve 55.3 ppm (**4f**), 3,4-dimetoksi karbon pikleri 55.8, 55.9, 56.1 ve 56.2 ppm (**4g**); sekonder karbon atomuna bağlı metil karbonları ise 17.6 ppm (**4a**), 17.7 ve 19.0 ppm (**4b**), 19.1 ppm (**4c**), 17.8 ve 17.9 ppm (**4f**), 17.8 ve 17.9 ppm (**4g**) olarak gelmektedir. İmidazolidin halkasındaki metilen karbonları 43.7 ppm (**4a**), 43.6 ve 45.3 ppm (**4b**), 45.4 ppm (**4c**), 48.8 ppm (**4d**), 48.8 ppm (**4e**), 43.5 ve 43.6 ppm (**4f**), 43.6 ppm (**4g**) de gelmektedir. Ag(I)-NHC komplekslerinin IR spektrumlarında C=N gerilme titreşimleri 1604-1660 cm⁻¹ aralığında gelmektedir.

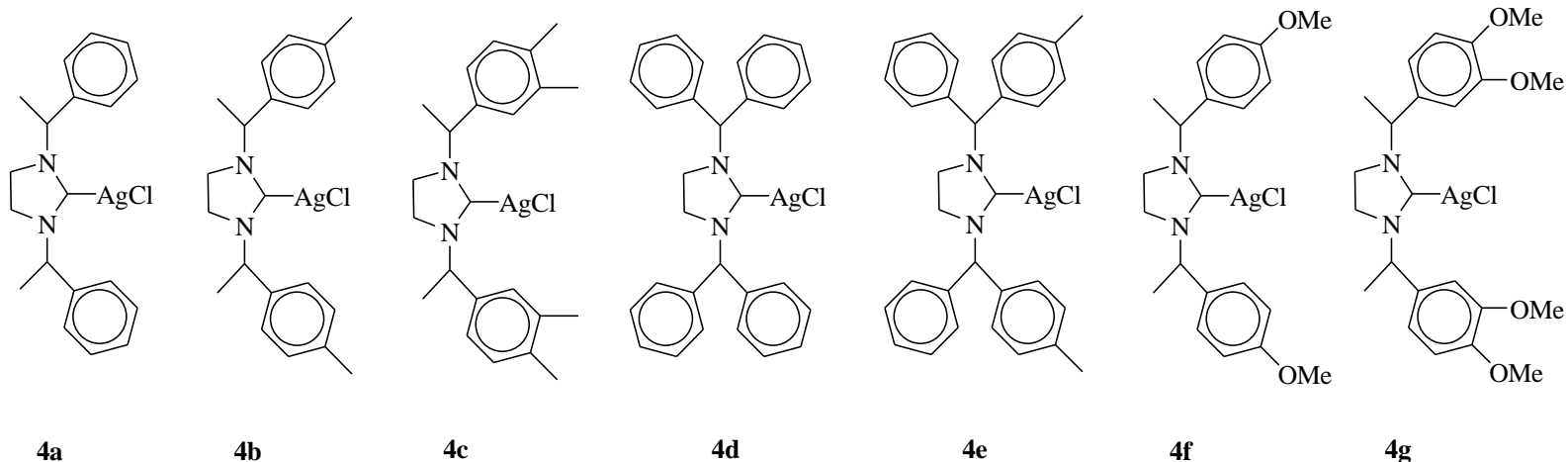


Şekil 4.4 **4a** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 4.5 4g bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 4.4 Ag(I)-NHC komplekslerine ait fiziksel veriler



Bileşik No	e.n (°C)	Verim (%)	ν (N=C) cm^{-1}	Molekül formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Element Analizi (%) Bulunan / Hesaplanan C	H	N
4a	285-287	81	1656	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{AgCl}$	421.5	54.12 / 54.09	5.23 / 5.22	6.66 / 6.64
4b	161-163	80	1663	$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{AgCl}$	449.5	56.09 / 56.06	5.76 / 5.78	6.21 / 6.23
4c	148-150	77	1632	$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{AgCl}$	477.5	57.84 / 57.80	6.26 / 6.28	5.87 / 5.86
4d	286-288	87	1644	$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{AgCl}$	545.5	63.75 / 63.79	4.78 / 4.77	5.14 / 5.13
4e	160-162	88	1637	$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{AgCl}$	573.5	64.89 / 64.86	5.21 / 5.23	4.89 / 4.88
4f	134-136	76	1660	$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{AgCl}$	481.5	52.32 / 52.34	5.39 / 5.40	5.80 / 5.82
4g	256-258	73	1604	$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{AgCl}$	541.5	50.98 / 50.97	5.55 / 5.54	5.20 / 5.17

Çizelge 4.5Ag(I)-NHC komplekslerine ait ¹H NMR verileri^{a,b}

Bileşik No	NCH ₂ CH ₂ N	CH	CH ₃ CH	Aromatik H	Diğerleri
4a	3.20 ve 3.48 (t, 4H, <i>J</i> 8.0 Hz)	5.42 (quart., 2H, <i>J</i> 8.0 Hz)	1.63 (d, 6H, <i>J</i> 4.0 Hz)	7.27-7.44 (m, 10H)	-----
4b	3.08-3.71 (m, 4H)	5.27 ve 5.38 (quart., 2H, <i>J</i> 8.0 Hz)	1.62 ve 1.80 (d, 6H, <i>J</i> 8.0 Hz)	7.10-7.33 (m, 8H)	2.34 ve 2.35 (s, 6H) C ₆ H ₄ -(CH ₃)- 4
4c	3.53-3.73 (m, 4H)	5.23 (quart., 2H, <i>J</i> 4.0 Hz)	1.79 (d, 6H, <i>J</i> 8.0 Hz)	7.11-7.16 (m, 6H)	2.24 ve 2.26 (s, 12H) C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₂ - 3,4 ;
4d	4.06 (s, 4H)	6.38 (s, 2H)	-----	7.12-7.40 (m, 20H)	-----
4e	4.04 (s, 4H)	6.32 (s, 2H)	-----	7.03-7.37 (m, 18H)	2.32 (s, 6H) C ₆ H ₄ -(CH ₃)- 4
4f	3.07-3.19 ve 3.44-3.50 (m, 4H)	5.36 (quart., 2H, <i>J</i> 8.0 Hz)	1.59 ve 1.62 (d, 6H, <i>J</i> 8.0 Hz)	6.88 ve 7.25 (d, 8H, <i>J</i> 8.0 Hz)	3.80 ve 3.81 (s, 6H) C ₆ H ₄ -(OCH ₃)- 4
4g	3.12-3.22 ve 3.44-3.53 (m, 4H)	5.35 (quart., 2H, <i>J</i> 4.0 Hz)	1.61 ve 1.63 (d, 6H, <i>J</i> 8.0 Hz)	6.81-6.89 (m, 6H)	3.86, 3.87, 3.88 ve 3.90 (s, 12H) C ₆ H ₃ -(OCH ₃) ₂ - 3,4

^aÇözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır. Kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir. ^bKısaltmalar; s:singlet; t: triplet; m: multipler; d:dublet; quart.:kuartet

Çizelge 4.6 Ag(I)-NHC komplekslerine ait ¹³C NMR verileri^a

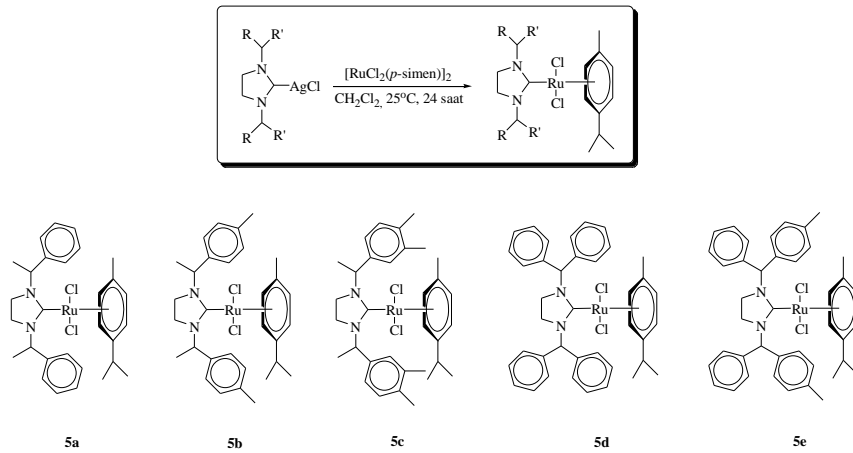
Bileşik No	NCH ₂ CH ₂ N	CH	CH ₃ CH	Aromatik C	Diğerleri
4a	43.7	59.2	17.6	126.5, 126.7, 126.8, 127.1, 128.2, 128.3, 128.7, 129.3, 138.7	-----
4b	43.6, 45.3	57.5, 58.9	17.7, 19.0	126.7, 127.0, 129.5, 129.9, 134.4, 135.7, 138.0, 138.8	21.0, 21.1 C ₆ H ₄ -(CH ₃)- 4
4c	45.4	57.5	19.1	124.4, 128.2, 128.3, 130.3, 130.4, 134.8, 134.9, 137.5, 137.6	19.5, 19.9 C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₂ - 3,4 ;
4d	48.8	66.4	-----	126.8, 127.2, 128.3, 128.4, 128.5, 128.7, 128.9, 129.0, 129.3, 135.5	-----
4e	48.8	66.2	-----	127.1, 128.2, 128.3, 128.4, 128.7, 128.8, 128.9, 129.2, 129.9, 132.5, 135.7, 138.9	21.1 C ₆ H ₄ -(CH ₃)- 4
4f	43.5, 43.6	58.6, 58.7	17.8, 17.9	113.6, 113.7, 114.1, 114.5, 127.5, 128.0, 128.1, 128.4, 130.7, 130.8	55.2, 55.3 C ₆ H ₄ -(OCH ₃)- 4
4g	43.6	58.9, 59.0	17.8, 17.9	110.4, 110.5, 111.0, 111.1, 111.8, 118.9, 131.2, 131.3, 148.9, 149.2	55.8, 55.9, 56.1, 56.2 C ₆ H ₃ - (OCH ₃) ₂ - 3,4

^aÇözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır. Kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir.

4.3. Rutenyum(II)-NHC Komplekslerinin Sentezi (5a-e)

Ru(II)-NHC komplekslerinin sentezinde farklı yöntemler vardır. Bunlardan bir tanesi, gümüş(I)-NHC kompleksini sentezlemek ve daha sonra gümüşe bağlı karben ligantını rutenyuma transfer etmektir. Transmetalasyon adı verilen bu yöntemle palladyum, rodyum, iridyum, altın ve nikel gibi metallerin NHC kompleksleri hazırlanmıştır. Ru(II)-NHC **5a-e** kompleksleri, oda sıcaklığında diklorometan içerisinde $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile bir karben transfer reaktifi olan gümüş(I)-NHC komplekslerinin etkileştirilmesiyle elde edildi. Bu kompleksler katı halde hava, ışık ve neme karşı kararlıdır ve klor içeren çözücülerde çözünürler. Sentezlenen yeni komplekslerin yapıları, ^1H NMR, ^{13}C NMR, X-ray, IR spektroskopisi ve elemental analiz gibi teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır (Çizelge 4.9-4.11).

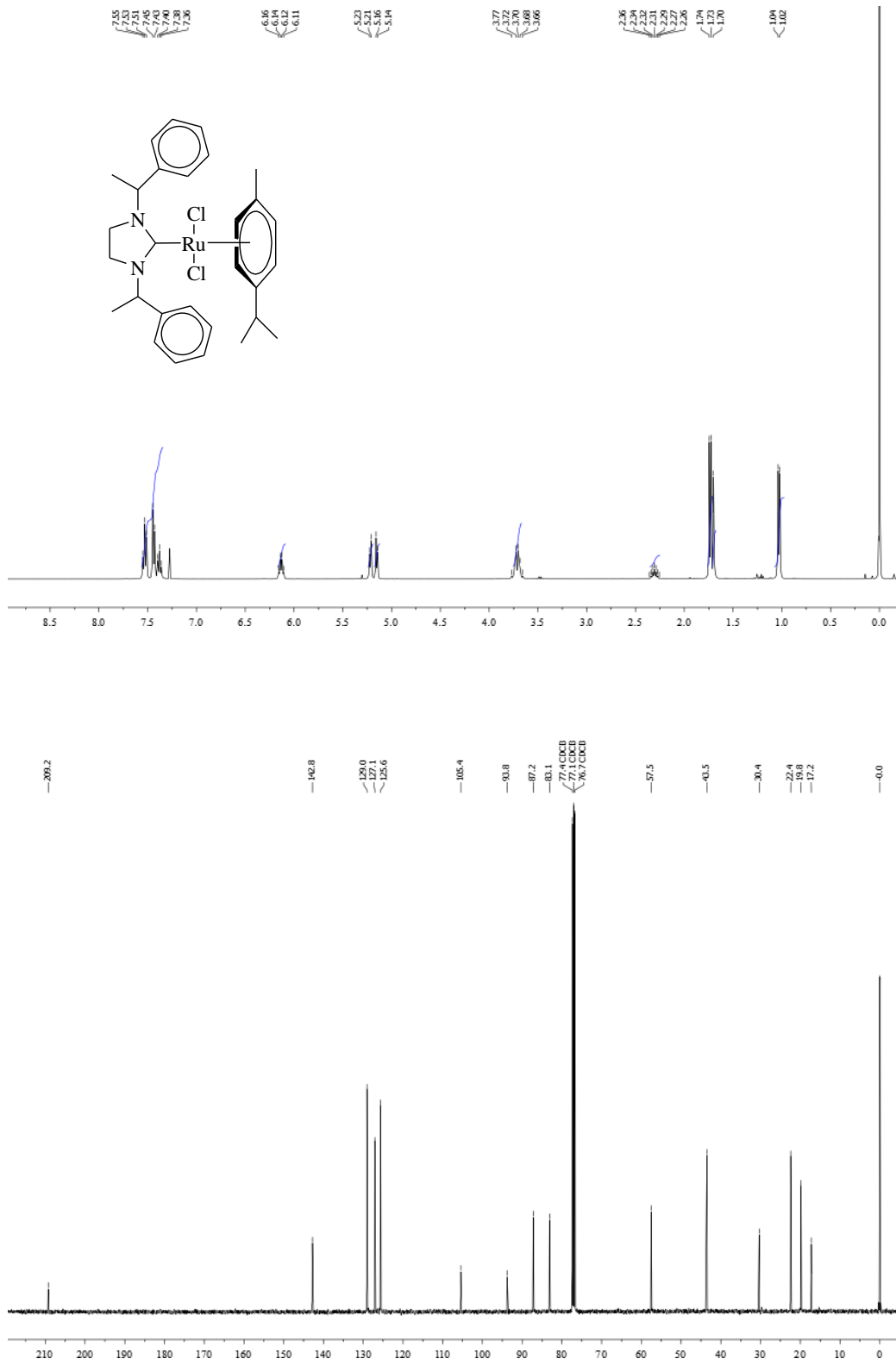
Komplekslerin NMR analizi, N-heterosiklik karben ligantlarının gümüş komplekslerden rutenyum merkezine aktarıldığını göstermektedir. Rutenyum komplekslerinin ^{13}C -NMR spektrumlarında 207.7-209.2 ppm civarında karben karbonuna ait piklerin gözlenmesi rutenyum komplekslerinin oluştuğunu göstermektedir. Rutenyum komplekslerinin IR spektrumlarında C=N gerilme titreşimleri $1495\text{-}1512\text{ cm}^{-1}$ aralığında gelmektedir. Bütün bu veriler gümüş ve rutenyum komplekslerinin yapılarını doğrulamakta ve ayrıca literatürdeki verilerle uyum içerisindedir [116, 124].



Şema 4.4 Ru(II)-NHC komplekslerinin sentezi

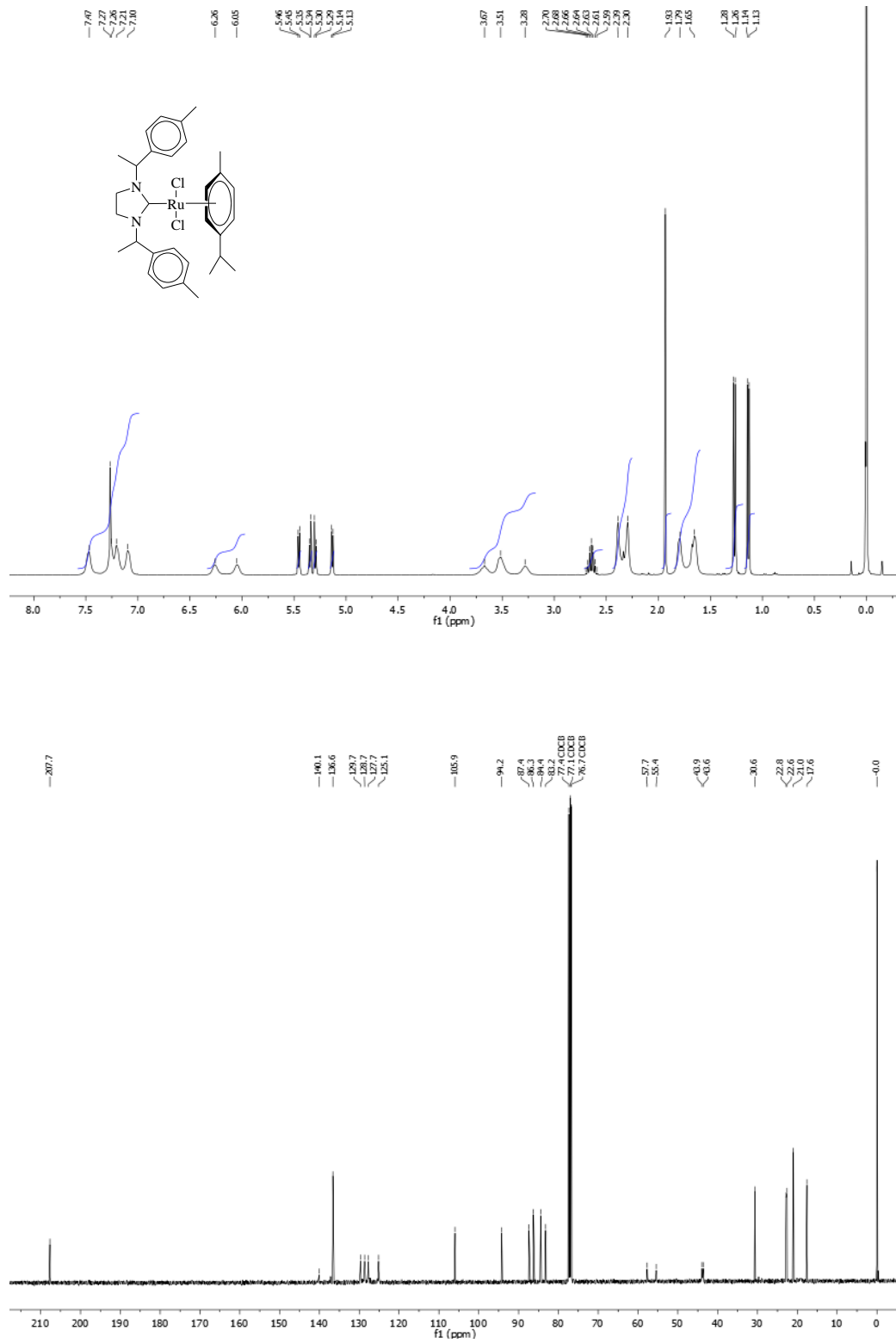
5a Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda, sekonder karbon atomuna bağlı metil hidrojenleri 1.74 ppm de dublet (6H, $J = 4.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), sekonder karbon hidrojenleri 6.13 ppm de quartet (2H, $J = 8.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), imidazolidin halkasındaki metilen hidrojenleri 3.66 - 3.77 ppm de multipler (4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), NHC ligantındaki aromatik hidrojenler 7.36 - 7.55 ppm de multipler (10H, Ar-H), *p*-simen'e ait; *i*-propil metilleri 1.03 ppm de dublet (6H, $J = 8.0$ Hz, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), *p*-konumundaki metil 1.70 ppm de singlet (3H, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), sekonder metil 2.31 ppm de septet (1H, $J = 8.0$ Hz, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ve aromatik hidrojenler 5.15 ve 5.22 ppm de dublet (4H, $J = 8.0$ Hz, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) vermektedir (Şekil 4.6).

5a Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda, imidazolidin halkasının C2 karbonuna ait 209.2 ppm de gelen sinyal, metal-karbon bağının yani Ru(II)-NHC kompleksinin oluştuğunu kanıtlayan en belirgin piktir. Sekonder karbon atomuna bağlı metil karbonu 19.8 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), sekonder karbon 57.5 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$), imidazolidin halkasındaki metilen karbonları 43.5 ppm ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), NHC ligantındaki aromatik karbonlar 125.6, 127.1, 129.0, 142.8 ppm (Ar-C), *p*-simen'e ait; *i*-propil metil karbonları 17.2 ppm (*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), *p*-konumundaki metil karbonu 22.4 ppm (*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), sekonder metil karbonu 30.4 ppm (*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ve aromatik karbonlar 83.1, 87.2, 93.8, 105.4 ppm de (*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) gözlenmiştir (Şekil 4.6).

Şekil 4.6 **5a** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

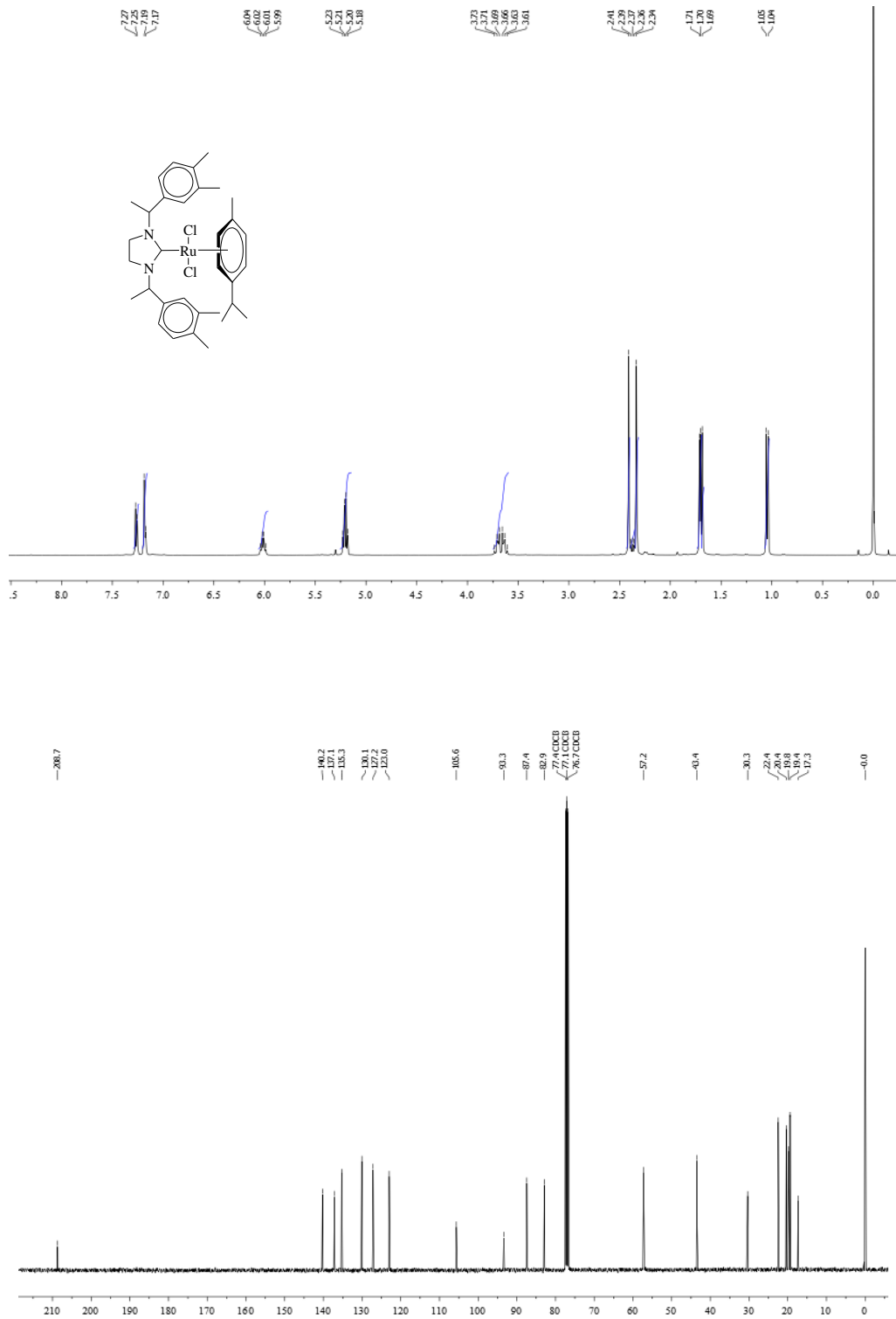
5bBileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, sekonder karbon atomuna bağlı metil hidrojenleri 1.62 - 1.68 ve 1.76 - 1.82 ppm de multipler (6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$), sekonder karbon hidrojenleri 6.05-6.26 ppm de multipler (2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$), NHC ligantındaki aromatik halkaya bağlı *p*-metil hidrojenleri 2.30 ve 2.39 ppm de singlet (6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$), imidazolidinhalkasındaki metilen hidrojenleri 3.28 - 3.67 ppm de multipler (4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), NHC ligantındaki aromatik hidrojenler 7.10 - 7.47 ppm de multipler (8H, *Ar-H*), *p*-simen'e ait; *i*-propil metilleri 1.14 ve 1.27 ppm de dublet (6H, $J = 4.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), *p*-konumundaki metil 1.93 ppm de singlet (3H, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), sekonder metil 2.64 ppm de septet (1H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ve aromatik hidrojenler 5.13, 5.30, 5.34 ve 5.45 ppm de dublet (4H, $J = 4.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) vermektedir (Şekil 4.7).

5b Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda, imidazolidin halkasının C2 karbonuna ait 207.7 ppm de gelen sinyal, metal-karbon bağının yani Ru(II)-NHC kompleksinin oluştuğunu kanıtlayan en belirgin piktir. Sekonder karbon atomuna bağlı metil karbonu 21.0 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$), sekonder karbon 55.4 ve 57.7 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$), NHC ligantındaki aromatik halkaya bağlı *p*-metil karbonu 22.6 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$), imidazolidin halkasındaki metilen karbonları 43.6 ve 43.9 ppm ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), NHC ligantındaki aromatik karbonlar 125.1, 127.7, 128.7, 129.7, 136.6, 140.1 ppm (*Ar-C*), *p*-simen'e ait; *i*-propil metil karbonları 17.6 ppm ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), *p*-konumundaki metil karbonu 22.8 ppm ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), sekonder metil karbonu 30.6 ppm ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ve aromatik karbonlar 83.2, 84.4, 86.3, 87.4, 94.2, 105.9 ppm de ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) gözlenmiştir (Şekil 4.7).

Şekil 4.7 **5b** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

5c Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, sekonder karbon atomuna bağlı metil hidrojenleri 1.71 ppm de dublet (6H, $J = 4.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}_3)_{2-3,4}$), sekonder karbon hidrojenleri 6.02 ppm de quartet (2H, $J = 4.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}_3)_{2-3,4}$), NHC ligantındaki aromatik halkaya bağlı 3,4-dimetil hidrojenleri 2.34 ve 2.41 ppm de singlet (12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}_3)_{2-3,4}$), imidazolidinhalkasındaki metilen hidrojenleri 3.61 - 3.73 ppm de multipler (4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), NHC ligantındaki aromatik hidrojenler 7.17 - 7.27 ppm de multipler (6H, Ar-H), *p*-simen'e ait; *i*-propil metilleri 1.04 ppm de dublet (6H, $J = 4.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), *p*-konumundaki metil 1.69 ppm de singlet (3H, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), sekonder metil 2.36-2.39 ppm de multipler (1H, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ve aromatik hidrojenler 5.19 ve 5.22 ppm de dublet (4H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) vermektedir (Şekil 4.8).

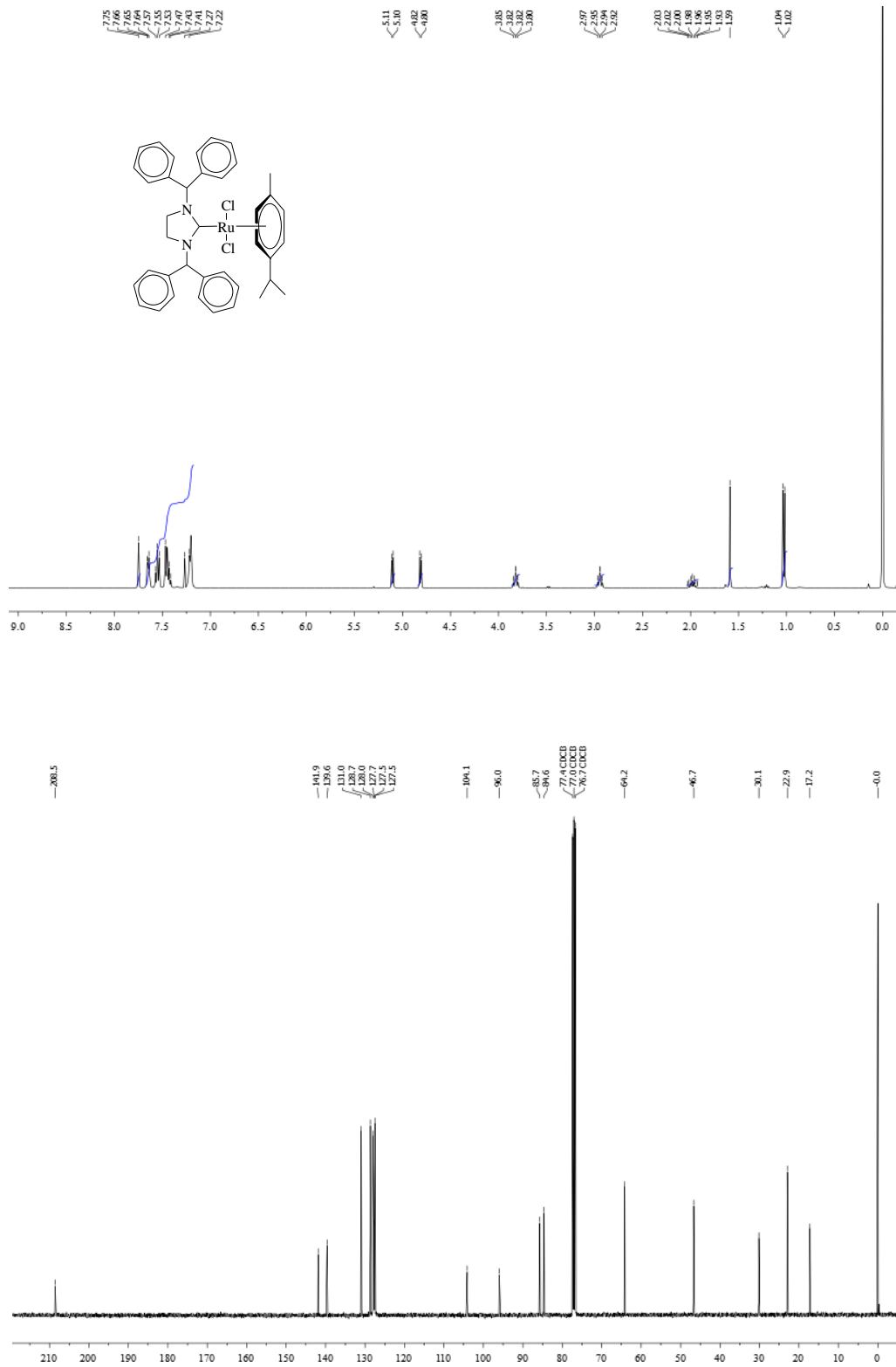
5c Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda, imidazolidin halkasının C2 karbonuna ait 208.7 ppm de gelen sinyal, metal-karbon bağının yani Ru(II)-NHC kompleksinin oluştuğunu kanıtlayan en belirgin piktir. Sekonder karbon atomuna bağlı metil karbonu 19.4 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}_3)_{2-3,4}$), sekonder karbon 57.2 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}_3)_{2-3,4}$), NHC ligantındaki aromatik halkaya bağlı 3,4-dimetil karbonları 19.8 ve 20.4 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}_3)_{2-3,4}$), imidazolidin halkasındaki metilen karbonları 43.4 ppm ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), NHC ligantındaki aromatik karbonlar 123.0, 127.2, 130.1, 135.3, 137.1, 140.2 ppm (Ar-C), *p*-simen'e ait; *i*-propil metil karbonları 17.3 ppm ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), *p*-konumundaki metil karbonu 22.4 ppm ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), sekonder metil karbonu 30.3 ppm ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ve aromatik karbonlar 82.9, 87.4, 93.3, 105.6 ppm de ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) gözlenmiştir (Şekil 4.8).

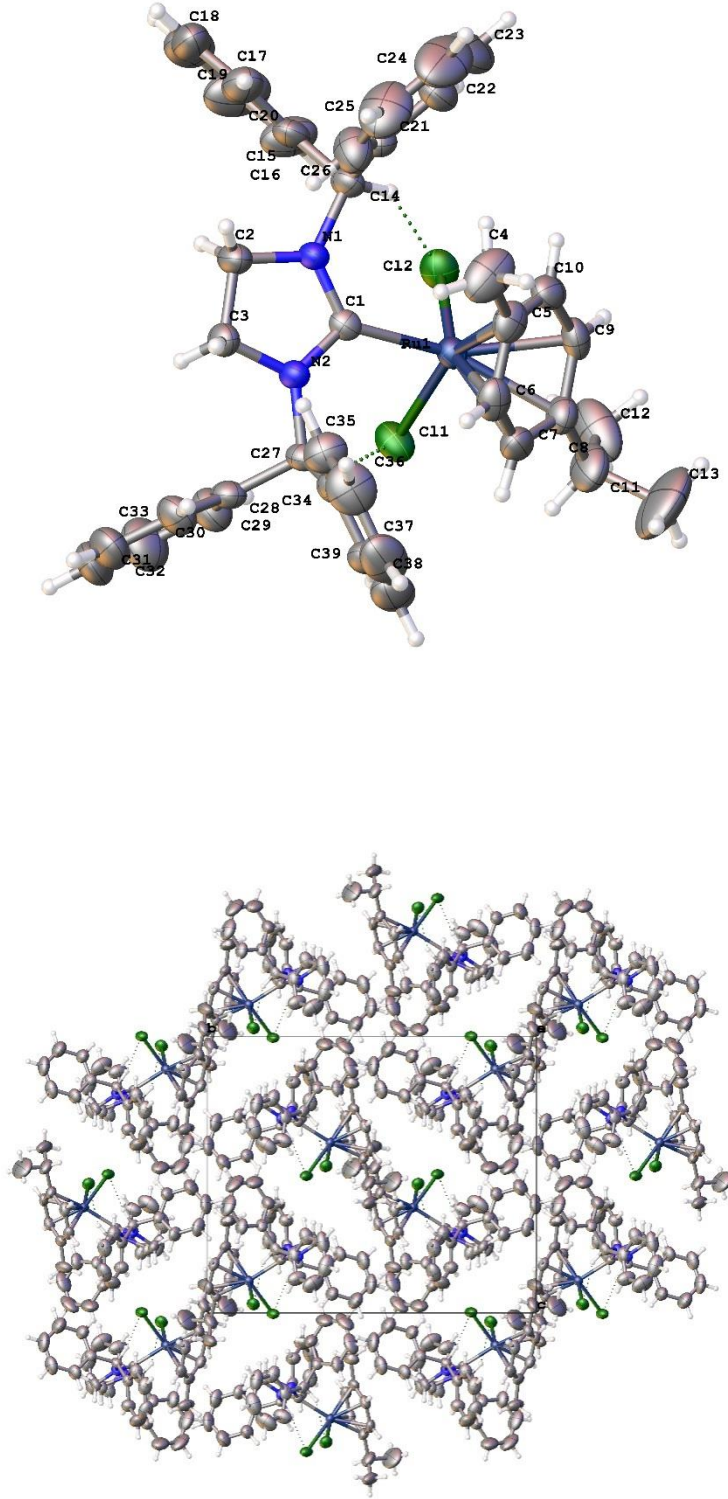
Şekil 4.8 5c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

5dBileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, sekonder karbon hidrojenleri 7.75 ppm de singlet (2H, CH-Ar), imidazolidin halkasındaki metilen hidrojenleri 2.95 ve 3.82 ppm de triplet (4H, $J = 12.0$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), NHC ligantındaki aromatik hidrojenler 7.22 - 7.66 ppm de multipler (20H, C_6H_5), p -simen'e ait; i -propil metilleri 1.03 ppm de dublet (6H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), p -konumundaki metil 1.59 ppm de singlet (3H, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), sekonder metil 1.98 ppm de septet (1H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ve aromatik hidrojenler 4.81 ve 5.11 ppm de dublet (4H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) vermektedir (Şekil 4.9).

5d Bileşiğinin $^{13}\text{C NMR}$ spektrumunda, imidazolidinhalkasının C2 karbonuna ait 208.5 ppm de gelen sinyal, metal-karbon bağının yani Ru(II)-NHC kompleksinin oluştuğunu kanıtlayan en belirgin piktir. Sekonder karbon 64.2 ppm (CH-Ar), imidazolidinhalkasındaki metilen karbonları 46.7 ppm ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), NHC ligantındaki aromatik karbonlar 127.4, 127.5, 127.7, 128.0, 128.7, 131.0, 139.6, 141.9 ppm (Ar-C), p -simen'e ait; i -propil metil karbonları 17.2 ppm ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), p -konumundaki metil karbonu 22.9 ppm ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), sekonder metil karbonu 30.1 ppm ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ve aromatik karbonlar 84.6, 85.7, 96.0, 104.1 ppm de ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) gözlenmiştir (Şekil 4.9).

Ayrıca **5d** bileşiğinin yapısı X-Ray tek kristal yöntemi ile de karakterize edilmiştir (Şekil 4.10, Çizelge 4.7, 4.8) ve hazırlanan Ru(II)-NHC komplekslerinin yapısını doğrulamaktadır. Analiz için uygun kristal, kompleksin $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ çözücülerinde faz elde edilerek oluşturulmuştur.

Şekil 4.9 **5d** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 4.10 5d bileşiğine ait X-ışını kristal yapısı ve birim hücre içerisinde gösterimi

Çizelge 4.7 **5d** bileşiğine ait X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri

Molekül Formülü	C ₃₉ H ₄₀ Cl ₂ N ₂ Ru
Formül ağırlığı (g/mol)	708.70
Sıcaklık (K)	293 (2)
Kristal sistemi, uzay grubu	Monoklinik, P2 ₁ /c
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	12.6122(5), 18.0213(8), 15.1778(6)
α , β , γ (°)	90, 95.026(3), 90
Birim hücre hacmi (Å ³)	3436.5(2)
Z	4
D _{hesaplanan} (g/cm ³)	1.370
Soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	0.641
F(000)	1464.0
Kristal boyutu/mm ³	0.431 × 0.340 × 0.130
Dalga boyu (Å)	0.71073
Veri toplama aralığı	6.058 - 51.356
Dizin aralıkları	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Toplam yansıma	11423
Bağımsız yansımalar	6463 [R _{int} = 0.0286, R _{sigma} = 0.0569]
Veriler/sınırlar/parametreler	6463/0/400
GOF	1.016
<i>R</i> indisi [<i>I</i> >= 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> _{<i>I</i>} = 0.041, <i>wR</i> ₂ = 0.074
<i>R</i> indisi [tüm veri]	<i>R</i> _{<i>I</i>} = 0.063, <i>wR</i> ₂ = 0.083
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.37/-0.41

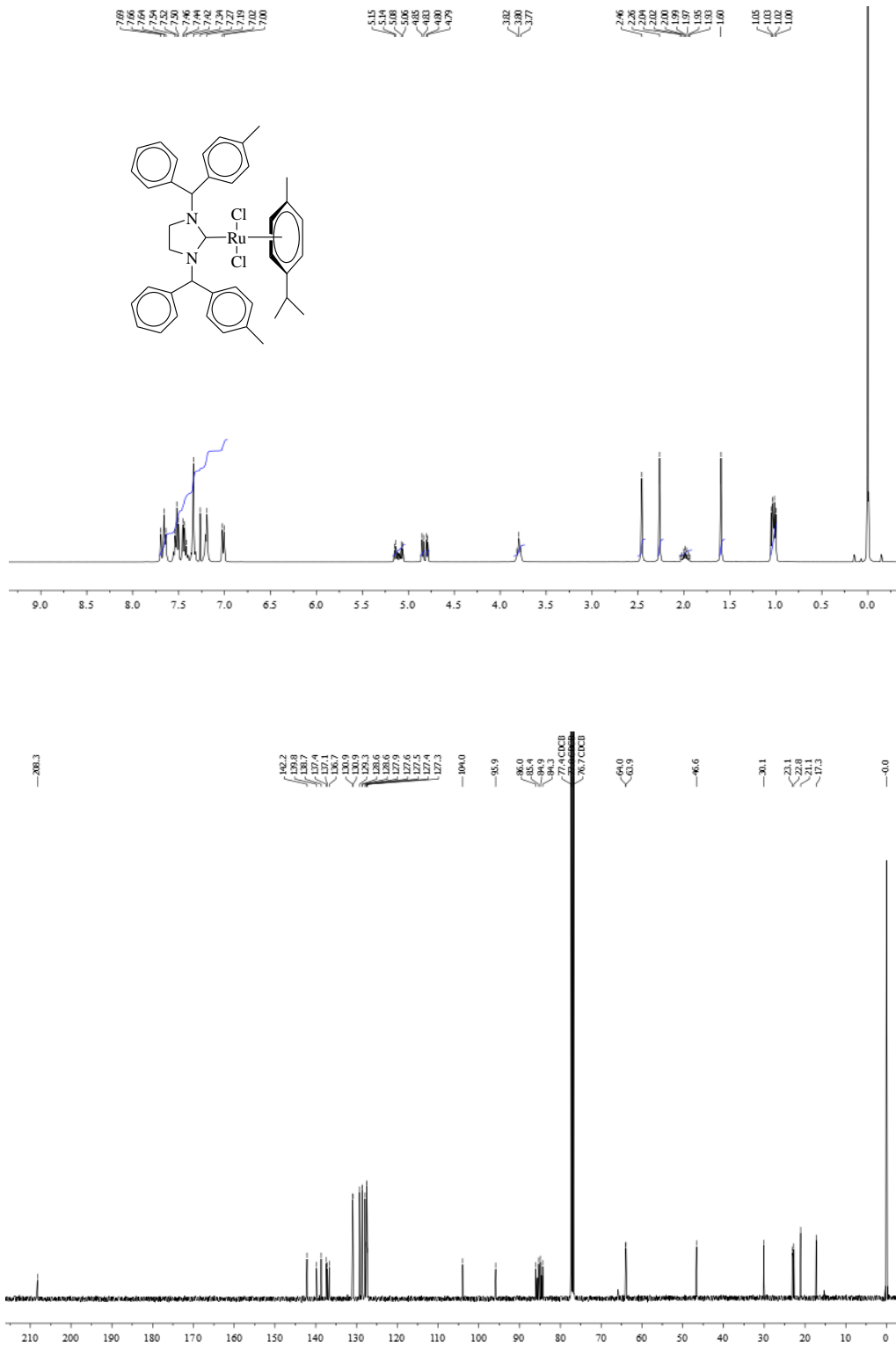
Çizelge 4.8 **5d** bileşiğine ait bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunluğu (Å)			
Ru1-C11	2.4336(9)	N2-C3	1.469(4)
Ru1-C12	2.4300(8)	N2-C27	1.477(3)
Ru1-C1	2.108(3)	C2-C3	1.499(4)
N1-C1	1.356(3)	C14-C15	1.540(5)
N1-C2	1.468(4)	C14-C21	1.518(5)
N1-C14	1.477(3)	C27-C28	1.526(4)
N2-C1	1.355(3)	C27-C34	1.523(4)
Bağ açıları (°)			
C12-Ru1-C11	82.20(3)	N1-C14-C15	109.8(3)
C1-Ru1-C11	89.82(8)	N1-C14-C21	114.1(3)
C1-Ru1-C12	92.79(8)	C21-C14-C15	111.4(3)
C1-N1-C2	113.0(2)	C16-C15-C14	119.7(3)
C1-N1-C14	127.6(3)	C20-C15-C14	121.5(4)
C2-N1-C14	119.3(2)	C22-C21-C14	117.0(3)
C1-N2-C3	113.4(2)	C26-C21-C14	124.6(3)
C1-N2-C27	126.9(2)	N2-C27-C28	109.9(2)
C3-N2-C27	119.6(2)	N2-C27-C34	115.3(2)
N1-C1-Ru1	128.5(2)	C34-C27-C28	110.7(2)
N2-C1-Ru1	124.9(2)	C29-C28-C27	120.1(3)
N2-C1-N1	106.6(3)	C33-C28-C27	122.0(3)
N1-C2-C3	103.3(2)	C35-C34-C27	125.1(3)
N2-C3-C2	103.0(2)	C39-C34-C27	116.1(3)
Torsiyon Açıları (°)			
C1-N1-C2-C3	8.6(4)	C3-N2-C1-Ru1	-178.7(2)
C1-N1-C14-C15	136.0(3)	C14-N1-C1-Ru1	-2.7(4)
C1-N1-C14-C21	-98.2(4)	C14-N1-C1-N2	177.2(3)
C1-N2-C3-C2	3.9(4)	C14-N1-C2-C3	-174.7(3)
C1-N2-C27-C28	-141.4(3)	C27-N2-C1-Ru1	-0.3(4)
C1-N2-C27-C34	92.6(4)	C27-N2-C1-N1	179.7(3)
C2-N1-C1-Ru1	173.6(2)	C27-N2-C3-C2	-174.6(3)

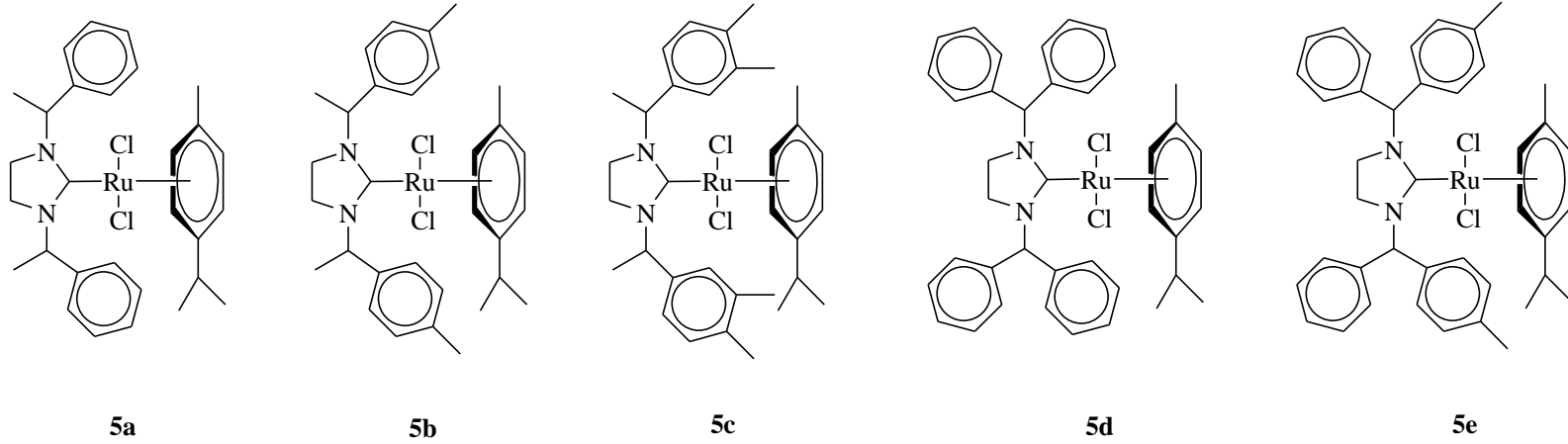
5eBileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, sekonder karbon hidrojenleri 7.00 ve 7.02 ppm de singlet (2H, CH-Ar), imidazolidin halkasındaki metilen hidrojenleri 3.80 ppm de triplet (4H, $J = 8.0$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), NHC ligantındaki aromatik hidrojenler 7.19 - 7.69 ppm de multipler (18H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$, C_6H_5), aromatik halkaya bağlı metil hidrojenleri 2.26 ve 2.46 ppm de singlet (6H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$), *p*-simen'e ait; *i*-propil metilleri 1.01 ve 1.04 ppm de dublet (6H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), *p*-konumundaki metil 1.60 ppm de singlet (3H, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), sekonder metil 1.99 ppm de septet (1H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ve aromatik hidrojenler 4.79, 4.84, 5.07 ve 5.14 ppm de dublet (4H, $J = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) vermektedir (Şekil 4.11).

5e Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda, imidazolidin halkasının C2 karbonuna ait 208.3 ppm de gelen sinyal, metal-karbon bağının yani Ru(II)-NHC kompleksinin oluştuğunu kanıtlayan en belirgin piktir. Sekonder karbon 63.9 ve 64.0 ppm (CH-Ar), imidazolidin halkasındaki metilen karbonları 46.6 ppm ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), NHC ligantındaki aromatik karbonlar 127.3, 127.4, 127.5, 127.6, 127.9, 128.5, 128.6, 129.3, 130.8, 130.9, 136.7, 137.1, 137.4, 138.7, 139.8, 141.2 ppm (Ar-C), aromatik halkaya bağlı *p*-metil karbonu 21.1 ve 23.1 ppm ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-4}$), *p*-simen'e ait; *i*-propil metil karbonları 17.3 ppm ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), *p*-konumundaki metil karbonu 22.8 ppm ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), sekonder metil karbonu 30.1 ppm ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ve aromatik karbonlar 84.3, 84.9, 85.4, 86.0, 95.9, 104.0 ppm de ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) gözlenmiştir (Şekil 4.11).

Sentezlenen Ru(II)-NHC komplekslerinin (**5a-d**) ^1H NMR spektrumları karşılaştırıldığında; sonuçlar birbirine yakın olmakla beraber NHC ligantında sekonder karbona bağlı gruplardan biri metil olduğunda sekonder karbona ait hidrojen pikinin kimyasal kayma değeri ($\delta=6.02\text{-}6.13$ ppm), bu grup fenil olduğunda sekonder karbona ait hidrojen pikinin kimyasal kaymasına ($\delta=7.00\text{-}7.75$ ppm) oranla daha yüksek alanda geldiği görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumunda da benzer durum görülmektedir. NHC ligantında sekonder karbona bağlı gruplardan biri metil olduğunda sekonder karbona ait pikinin kimyasal kayma değeri ($\delta=55.4\text{-}57.7$ ppm), bu grup fenil olduğunda sekonder karbona ait pikinin kimyasal kaymasına ($\delta=63.9\text{-}64.2$ ppm) oranla daha yüksek alanda geldiği görülmüştür.

Şekil 4.11 **5e** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 4.9 Ru(II)-NHC komplekslerine ait fiziksel veriler



Bileşik No	e.n (°C)	Verim (%)	ν (N=C) cm^{-1}	Molekül formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Element Analizi (%) C	Bulunan / Hesaplanan H	Bulunan / Hesaplanan N
5a	194-196	79	1512	$\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{RuCl}_2$	584	59.55 / 59.58	6.17 / 6.16	4.80 / 4.79
5b	165-167	85	1511	$\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{RuCl}_2$	612	60.80 / 60.78	6.52 / 6.53	4.58 / 4.57
5c	186-188	81	1504	$\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{RuCl}_2$	640	61.84 / 61.87	6.89 / 6.87	4.38 / 4.37
5d	227-229	87	1495	$\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{RuCl}_2$	708	66.12 / 66.10	5.64 / 5.65	3.95 / 3.95
5e	181-183	83	1511	$\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{RuCl}_2$	736	66.87 / 66.84	5.96 / 5.97	3.81 / 3.80

Çizelge 4.10 Ru(II)-NHC komplekslerine ait ¹H NMR verileri^{a,b}

Bileşik No	NCH ₂ CH ₂ N	CH	CH ₃ CH	Aromatik H	Diğerleri	p-simen			
						CH(CH ₃) ₂	p-CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Aromatik H
5a	3.66-3.77 (m, 4H)	6.13 (quart., 2H, J 8.0 Hz)	1.74 (d, 6H, J 4.0 Hz)	7.36-7.55 (m, 10H)	-----	1.03 (d, 6H, J 8.0 Hz)	1.70 (s, 3H)	2.31 (sept., 1H, 8.0 Hz)	5.15 ve 5.22 (d, 4H, J 8.0 Hz)
5b	3.28-3.67 (m, 4H)	6.05-6.26 (m, 2H)	1.62-1.68, 1.76-1.82 (m, 6H)	7.10-7.47 (m, 8H)	2.30 ve 2.39 (s, 6H) C ₆ H ₄ -(CH ₃)- 4	1.14 ve 1.27 (d, 6H, J 4.0 Hz)	1.93 (s, 3H)	2.64 (sept., 1H, 8.0 Hz)	5.13, 5.30, 5.34 ve 5.45 (d, 4H, J 4.0 Hz)
5c	3.61-3.73 (m, 4H)	6.02 (quart., 2H, J 4.0 Hz)	1.71 (d, 6H, J 4.0 Hz)	7.17-7.27 (m, 6H)	2.34 ve 2.41 (s, 12H) C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₂ - 3,4	1.04 (d, 6H, J 4.0 Hz)	1.69 (s, 3H)	2.36-2.39 (m, 1H)	5.19 ve 5.22 (d, 4H, J 8.0 Hz)
5d	2.95 ve 3.82 (t, 4H, J 12.0 Hz)	7.75 (s, 2H)	-----	7.22-7.66 (m, 20H)	-----	1.03 (d, 6H, J 8.0 Hz)	1.59 (s, 3H)	1.98 (sept., 1H, 8.0 Hz)	4.81 ve 5.11 (d, 4H, J 8.0 Hz)
5e	3.80 (t, 4H, J 8.0 Hz)	7.00 ve 7.02 (s, 2H)	-----	7.19-7.69 (m, 18H)	2.26 ve 2.46 (s, 6H) C ₆ H ₄ -(CH ₃)- 4	1.01 ve 1.04 (d, 6H, J 8.0 Hz)	1.60 (s, 3H)	1.99 (sept., 1H, 8.0 Hz)	4.79, 4.84, 5.07, 5.14, (d, 4H, J 8.0 Hz)

^aÇözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır. Kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir. ^bKısaltmalar; s:singlet; t: triplet; m: multiplet; d:dublet; quart.:kuartet; sept.:septet

Çizelge 4.11 Ru(II)-NHC komplekslerine ait ^{13}C NMR verileri^a

Bileşik No	Ru-C _{carb}	NCH ₂ CH ₂ N	CH	CH ₃ CH	Aromatik C	Diğerleri	p-simen			
							CH(CH ₃) ₂	p-CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Aromatik C
5a	209.2	43.5	57.5	19.8	125.6, 127.1, 129.0, 142.8	-----	17.2	22.4	30.4	83.1, 87.2, 93.8, 105.4
5b	207.7	43.6, 43.9	55.4, 57.7	21.0	125.1, 127.7, 128.7, 129.7, 136.6, 140.1	22.6 C ₆ H ₄ -(CH ₃)-4	17.6	22.8	30.6	83.2, 84.4, 86.3, 87.4, 94.2, 105.9
5c	208.7	43.4	57.2	19.4	123.0, 127.2, 130.1, 135.3, 137.1, 140.2	19.8, 20.4 C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₂ -3,4;	17.3	22.4	30.3	82.9, 87.4, 93.3, 105.6
5d	208.5	46.7	64.2	-----	127.4, 127.5, 127.7, 128.0, 128.7, 131.0, 139.6, 141.9	-----	17.2	22.9	30.1	84.6, 85.7, 96.0, 104.1
5e	208.3	46.6	63.9, 64.0	-----	127.3, 127.4, 127.5, 127.6, 127.9, 128.5, 128.6, 129.3, 130.8, 130.9, 136.7, 137.1, 137.4, 138.7, 139.8, 142.2	21.1, 23.1 C ₆ H ₄ -(CH ₃)-4	17.3	22.8	30.1	84.3, 84.9, 85.4, 86.0, 95.9, 104.0

^aÇözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır. Kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir.

4.4.Hidrojen transfer tepkimesiyle ketonların alkollere indirgenmesi

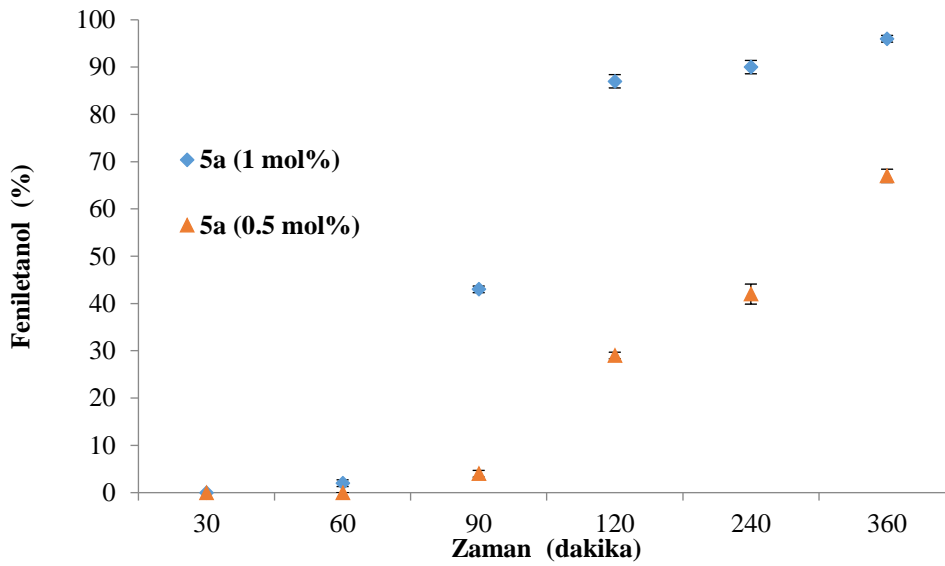
Katalitik indirgeme, keton hidrojenasyonunun büyük ölçekli endüstriyel kullanımları için stokiometrik indirgemeye tercih edilir [159]. Hidrojen gazı, özellikle büyük ölçekli reaksiyonlarda önemli güvenlik tehlikeleri oluşturur. Hidrojen kaynağı olarak bir çözücünün kullanılması bu zorlukların üstesinden gelir. 2-Propanol, transfer hidrojenasyon için popüler bir çözücüdür, kullanımı kolaydır (k.n. 82 °C), ucuzdur ve toksik değildir. Asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonundaki etkinliğinden dolayı, rutenyum(II) kompleksleri (**5a-e**), çeşitli metil aril ketonların transfer hidrojenasyonunda incelenmiştir. Optimum reaksiyon şartlarını belirlemek için substrat olarak asetofenon ve referans katalizör olarak **5a** seçildi. Katalizör (0.01 mmol) 2-propanol içinde çözüldü. Katalizör tamamen çözüldükten sonra, asetofenon (1.00 mmol) ve baz (2 mmol) ilave edildi. Reaksiyon 80 °C'de gerçekleştirildi. Reaksiyonlar substrat / katalizör / baz (S / kat. / baz) 1: 0.01: 2'lik molar oranında gerçekleştirildi. Katalizör molar oranı düşürüldüğünde dönüşüm azaldı (**Çizelge 4.12, deney no: 10, 11**). $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$, katalizör olarak kullanıldığında ise fenil etanol % 59 dönüşümle elde edildi. Katalizör mol oranları ve zamana bağlı reaksiyon grafiği **Şekil 4.10** da verilmiştir.

Çizelge 4.12 Ketonların alkollere transfer hidrojenasyon reaksiyonlarına ait optimum şartların belirlenmesi

Deney No	Kat.	Kat. (% mol)	Baz	Dönüşüm (%)
1	3a	1	NEt ₃	15
2	3a	1	Cs ₂ CO ₃	75
3	3a	1	K ₂ CO ₃	61
4	3a	1	NaOH	92
5	3a	1	KOH	96
6	3a	1	<i>t</i> -BuOK	69
7	3a	1	NaOAc	39
9	3a	1	KOH	15 ^b

10	3a	0.5	KOH	65
11	3a	0.25	KOH	42
12	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	1	KOH	59
13	-	-	KOH	9

^aReaksiyon şartları: KOH (2 mmol), ⁱPrOH (10 mL), asetofenon (1.0 mmol), 80 °C, 6 saat. Ürünlerin saflıkları iç standart dodekan kullanılarak GC ile kontrol edildi ve dönüşümler ketonlara göre hesaplandı. ^b50 °C.



Reaksiyon şartları: Katalizör (0.01 mmol or 0.005 mmol), substrat (1 mmol), ⁱPrOH (3 mL), KOH (2 mmol %), 80 °C.

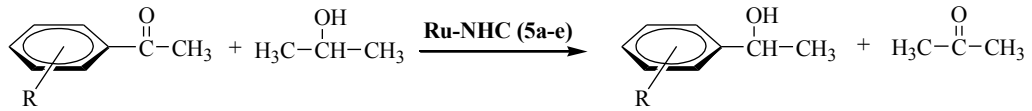
Şekil 4.12 Transfer hidrojenasyonunun zamana bağlılığı.

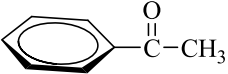
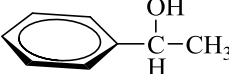

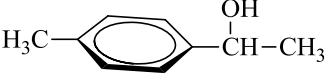


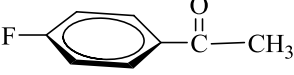
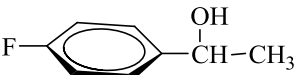
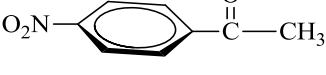
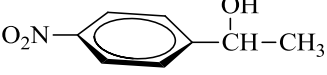
Baz, protonu izopropanolden kopararak bir rutenyum alkoksit oluşumunu kolaylaştırdığından ketonların transfer hidrojenasyonunda promotör olarak farklı bazlar kullanılmıştır. Asetofenon bir test substratı olarak seçildi ve izopropanol içerisinde **5a** ile NEt₃, Cs₂CO₃, K₂CO₃, NaOH, KOH, *t*-BuOK ve NaOAc gibi farklı bazlar varlığında reaksiyon gerçekleştirildi. Organik baz trietilamin ile düşük verim elde edildi (**Çizelge 4.12, deney no:1**). İnorganik baz kullanıldığında dönüşüm, baz kuvvetine göre değişti. Hidrojenasyon reaksiyonlarında NaOH ve KOH'in Cs₂CO₃, K₂CO₃, *t*-BuOK ve NaOAc ile karşılaştırıldığında iyi dönüşümlere sahip olduğu görülmüştür. Literatürde en iyi sonuçlar KOH ile elde edilmiştir [109]. Baz

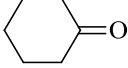
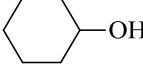
kullanılmadığında ise ketonların transfer hidrojenasyonu gözlenmedi. Ayrıca, katalitik sistem asetofenonun oda sıcaklığında transfer hidrojenasyonunda kullanıldı, fenil etanol oluşumu iyi değildi. Bu katalitik sistem 50 °C’de gerçekleştirildiğinde fenil etanole dönüşüm % 15 olarak bulundu (Çizelge 4.12, deney no: 9). Reaksiyon koşulları altında kompleks **5d**’nin **5a**, **5c**, **5b** ve **5e**’ye göre en etkili katalizör olduğunu kanıtladı.

Asetofenonun **5d** ile indirgenmesi 6 saatte % 98 verimle gerçekleşti (Çizelge 4.13, deney no: 1-5). Daha sonra çalışmamızı asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonunu içerecek şekilde genişlettik. Çeşitli ketonlar karşılık gelen sekonder alkollere dönüştürüldü (Çizelge 4.13). Bu koşullar altında *p*-metilasetofenon, *p*-metoksiasetofenon, *p*-floroasetofenon, *p*-nitroasetofenonun transfer hidrojenasyonu iyi verimlerle sağlandı (Çizelge 4.13, deney no: 9, 14, 19 ve 21). Asetofenon üzerinde elektron çeken (NO₂) veya elektron veren (CH₃ veya OCH₃) sübtüentlerin varlığı (Çizelge 4.13, deney no: 8, 14 ve 21) ketonların karşılık gelen alkollere indirgenmesinde önemli bir etkiye sahiptir. 4-nitroasetofenonun karşılık gelen alkole maksimum dönüşümü, 2 saatte gerçekleşti (Çizelge 4.13, deney no: 21-25). Rutenyum kompleksleri ayrıca sikloheksanonun transfer hidrojenasyonunu çok etkili bir şekilde katalize etti (Çizelge 4.13, deney no:26-30). Sikloheksanonun karşılık gelen alkole dönüşümü 3 saatte tamamlandı. Test edilen kompleksler arasında, kompleks **5d**, ketonun sekonder bir alkole hidrojenasyonunda oldukça etkilidir.

Çizelge 4.13 Keton türevlerine 2-propanolden KOH ve Ru-NHC (**5a-e**) katalizörlüğünde transfer hidrojenasyonu^a



Deneş No	Substrat	Ürün	Kat.	Süre (saat)	Dönüşüm (%)
1			5a	6	96
2			5b	6	94
3			5c	6	96
4			5d	6	98
5			5e	6	89
6			5a	6	38
7			5b	6	33
8			5c	6	52
9			5d	6	72
10			5e	6	55
11			5a	6	33
12			5b	6	23
13			5c	6	43
14			5d	6	45
15			5e	6	35
16			5a	6	80
17			5b	6	73
18			5c	6	75
19			5d	6	85
20			5e	6	74
21			5a	2	98
22			5b	2	96
23			5c	2	94
24			5d	2	95
25			5e	2	96

26			5a	3	99
27			5b	3	98
28			5c	3	98
29			5d	3	99
30			5e	3	98

^aReaksiyon şartları: Ru-NHC kompleksi (**5a-e**) (0.01 mmol), substrat (1 mmol), ⁱPrOH (3 mL), KOH (2 mmol %), 80 °C, Ürünlerin saflıkları iç standart dodekan kullanılarak GC ile kontrol edildi ve dönüşümler ketonlara göre hesaplandı.

Son olarak, reaksiyon sisteminin homojen veya heterojen olup olmadığını değerlendirmek için cıva zehirlenmesi deneyi yapıldı. Hg(0)'ın metal partikül heterojen katalizörleri zehirlenme yeteneği, metalin Hg ile amalgam oluşturması veya metal yüzeyinde Hg'nin adsorbe olması 90 yıldan uzun süredir bilinmektedir ve yaygın olarak kullanılan bir testtir [160, 161]. Bu deney, reaksiyon çözeltisine Hg(0) eklenerek gerçekleştirilir. Katalizörün Hg(0) ile baskılanması, heterojen bir katalizörün kanıtıdır; Hg(0) katalizi baskılayamazsa, bu homojen bir katalizörün kanıtıdır. Hg (0) zehirlenmesi deneyleri, aşırı Hg varlığında **5a** ve **5d** katalizörleri ile gerçekleştirildi. Sonuçlar, ürünlere dönüşümün inhibe olmadığını gösterdi (**Çizelge 4.14**). Dolayısıyla, mevcut katalizin homojen olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.14 Asetofenonun transfer hidrojenasyonunda Ru katalizörlerinin cıva zehirlenmesi testi.^a

Deney No	Katalizör	Zaman (saat)	Dönüşüm (%)	Hg ile dönüşüm (%) ^b
1	5a	1	2	<2
2	5a	3	87	87
3	5a	6	96	94
4	5d	6	98	97

Reaksiyon şartları: Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), ⁱPrOH (3 mL), KOH (2 mmol %), 80 °C. Ürünlerin saflıkları iç standart dodekan kullanılarak GC ile kontrol edildi ve dönüşümler ketonlara göre hesaplandı. ^bBir damla Hg enjektör ile eklenmiştir.

4.5. İmidazolinyum Klorür Tuzlarının Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Tez kapsamında sentezlenen simetrik imidazolinyum klorür tuzlarının hCAI, hCAII izoenzimleri, AChE, BChE, α -glikosidaz enzimlerine karşı enzim inhibisyon aktiviteleri incelenmiştir. İnhibitör konsantrasyonuna karşı % aktivite grafikleri çizilerek enzimin aktivitesini yarıya indiren inhibitör konsantrasyonları (IC₅₀ değerleri) hesaplandı.

İnhibisyon etkisi gösteren simetrik imidazolinyum klorür tuzlarının (**3a-h**) inhibisyon türünü ve Ki sabitlerini belirlemek amacıyla en az 5 farklı substrat konsantrasyonuna karşı sentez maddelerin 3 farklı konsantrasyonunda aktivite ölçümleri yapılarak Lineweaver-Burk grafiği çizildi. Bu grafik ve denklemden yararlanılarak inhibisyon türü ve Ki sabitleri hesaplandı [162].

Bir maddenin IC₅₀ ve Ki değeri ne kadar düşük olursa o maddenin inhibisyon özelliği o kadar iyidir. En küçük Ki olan madde veya iyi inhibitör olan madde ilaçların yapısında kullanılabilir. Örneğin asetilkolin esteraz Alzheimer hastalığında kullanan ilaçların yapısında ve alfa glikozidaz antidiyabetik ilaçların yapısında kullanılır. Beyin ve böbrek dokularındaki birçok CA izoenziminin aktivasyon veya inhibisyon özellikleri, biyokimyasal uygulamalar için çok önemlidir. CAI bileşiklerinin diüretik etkisi bilinmektedir ve tiazidler, asetazolamid bileşiklerini içeren diüretiklerin kullanılmasını sağlamıştır.

Simetrik imidazolinyum klorür tuzlarının (**3a-h**) sitozolik karbonik anhidraz (hCA I ve hCAII) izoenzimleri, asetilkolinesteraz (AChE), butirilkolinesteraz (BChE) ve α -glikosidaz enzimlerine karşı inhibisyon etkileri test edildi (**Çizelge 4.15, şekil 4.13**). hCA I izoenzimi bu bileşikler tarafından inhibe edildi, **3a-h** bileşiklerine ait Ki değerleri 18.41 ± 3.76 ve 121.73 ± 52.55 μM arasında bulundu. **3a** (Ki değeri 18.41 ± 3.76 μM) ve **3g** (Ki değeri 28.39 ± 10.22 μM) en etkili hCAI inhibisyonu gösterdi. Klinik ilaç olan Asetazolamid (AZA) pozitif kontrol için kullanıldı ve Ki değeri 127.63 ± 14.77 μM dir. Sonuçlara bakıldığında incelenen moleküller, AZA'ya kıyasla daha iyi inhibe edici etkiler göstermiştir. hCA II izoenzimine karşı **3a-h** bileşiklerine ait Ki değerleri 12.50 ± 6.50 ve 63.12 ± 26.98 nM arasında bulundu. **3a** (Ki değeri 25.68 ± 10.40 μM) ve **3f** (Ki değeri 12.50 ± 6.50

μM) en etkili hCAI inhibisyonu gösterdi. Asetazolamid (AZA) Ki değeri $91.37 \pm 10.62 \mu\text{M}$ dir.

Hem AChE hem de BChE, esteraz-lipaz ailesine yapısal olarak benzer proteinlerdir. Mevcut ilaçlar donepezil, galantamin, rivastigmin ve memantin olup, çoğu ülkede Alzheimer hastalığının (AD) tedavisi için kullanılmaktadır. Memantin, N-metil-D-aspartik asit reseptörlerinin için non-competitive antagonistidir [163, 164]. Donepezil, galantamin ve rivastigmin kolinesteraz inhibitörleridir. Simetrik imidazolinyum klorür tuzları (**3a-h**), AChE enzimini oldukça iyi bir derecede inhibe etmiştir (Ki: 3.72 ± 0.70 - 34.58 ± 4.79 nM, **Çizelge 4.15**, **şekil 4.13**). BChE enzimi inhibe değerleri Ki: 5.50 ± 1.25 - 32.36 ± 7.70 nM aralığındadır. En etkin AChE inhibisyonunu **3e** (Ki: 3.72 ± 0.70 nM) bileşiği göstermiştir. Kolinesteraz inhibitörü olarak ve 1993 yılından beri Alzheimer hastalığının (AD) tedavisinde kullanılan 1,2,3,4-tetrahidroakridin-9-amin (Takin)'in AChE enzimine karşı Ki: 118.93 ± 9.07 nM; BChE enzimine karşı Ki: 97.26 ± 16.48 nM dir.

Modern antidiyabetik ilaçlar hem oral hem de enjekte edilebilir formlarda mevcuttur. Bunlar arasında, α -glukosidaz inhibitörleri (AGI), tip II diyabet tedavisi için ana terapötik ajanlar arasındadır [165-167]. Diyabetik hastalarda, AGI'ler karbonhidrat metabolizmasını yavaşlatmaya ve yemek sonrası kan glukoz seviyesinin yükselmesini düzenlemeye yardımcı eder. Akarbos, voglibos ve miglitol, şu anda kullanılan AGI ilaçlarından bazılarıdır. Bu ilaçlar, her ne kadar AGI hipoglisemik durumu önlese, mikro ve makrovasküler komplikasyonları kontrol etse de, gastrointestinal tahriş, şişkinlik, ishal ve abdominal rahatsızlıklar gibi yan etkiler ortaya çıkmaktadır [168, 169]. Bu metabolik enzim için simetrik imidazolinyum klorür tuzlarının (**3a-h**), IC_{50} : 100.37 - $303.63 \mu\text{M}$ aralığında, Ki: 94.72 ± 17.53 - $364.51 \pm 104.23 \mu\text{M}$ aralığındadır. Bu sonuçlar **3a-h** tuzlarının, α -glukosidaz inhibitörlerinden acarbose (IC_{50} : $22.80 \mu\text{M}$ ile karşılaştırıldığında daha etkin inhibisyon gösterdiğini belirtmektedir. En etkin Ki değerini **3c** (Ki: $109.38 \pm 24.71 \mu\text{M}$) ve **3d** (Ki: $94.72 \pm 17.53 \mu\text{M}$) bileşikleri göstermiştir (**Çizelge 4.15**, **şekil 4.13**).

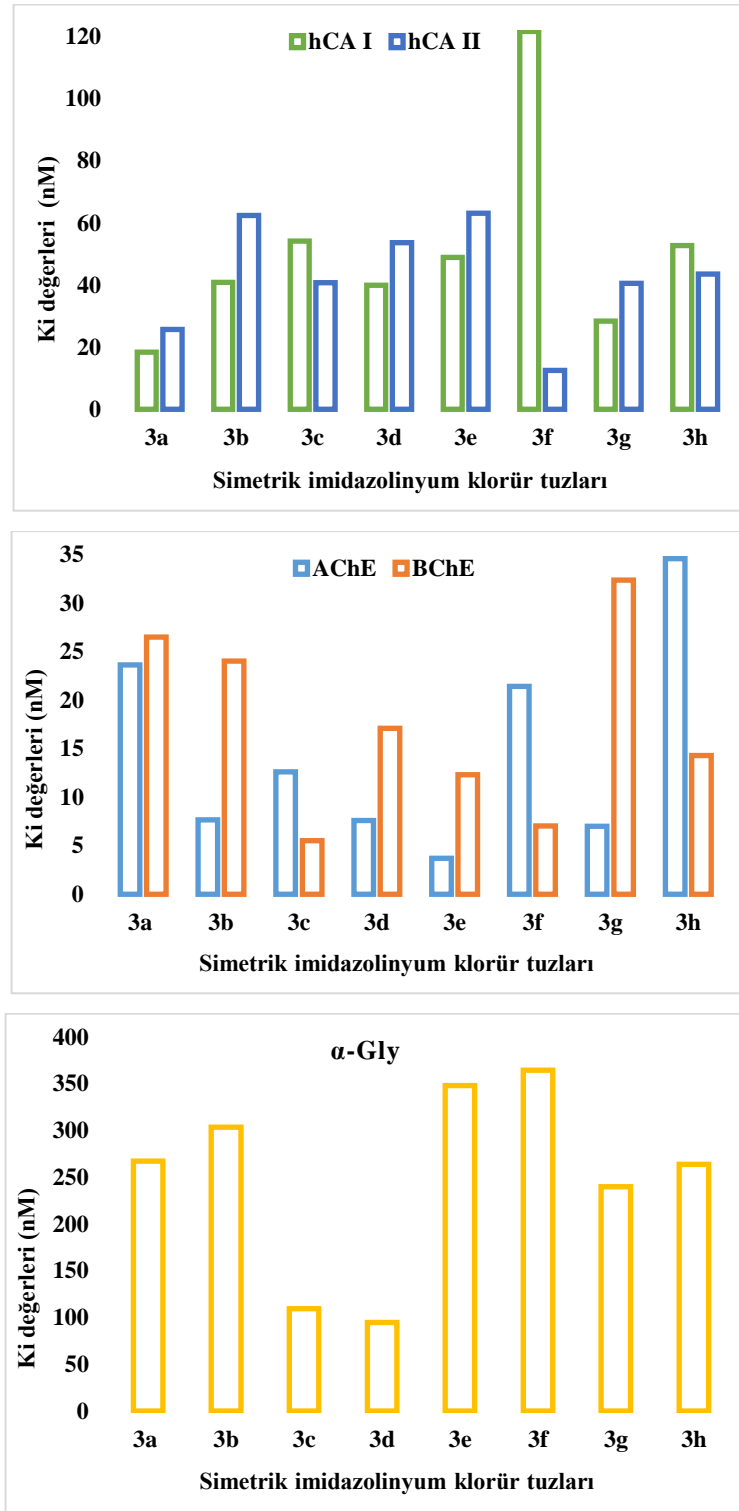
Çizelge 4.15 Simetrik imidazolinyum klorür tuzlarının (**3a-h**)insan karbonik anhidraz izoenzimleri I and II, α -Glikosidaz, AChE ve BChE enzim inhibisyon değerleri

Bileşik No	IC ₅₀ (nM)						K _i (nM)								
	hCA I	r ²	hCA II	r ²	AChE	r ²	BChE	r ²	α -Gly	r ²	hCA I	hCA II	AChE	BChE	α -Gly
3a	11.43	0.9844	13.54	0.9692	113.56	0.9832	49.78	0.9922	248.12	0.9614	18.41±3.76	25.68±10.40	23.64±10.23	26.50±4.10	267.13±63.12
3b	17.02	0.9631	24.10	0.9402	210.68	0.9812	61.61	0.9881	293.05	0.9889	40.84±10.20	62.44±25.34	7.65±0.88	24.03±11.80	303.73±50.23
3c	15.15	0.9693	20.34	0.9671	255.41	0.9931	86.58	0.9723	123.74	0.9720	54.13±17.02	40.70±14.93	12.60±0.60	5.50±1.25	109.38±24.71
3d	16.16	0.9702	28.72	0.9631	226.55	0.9871	63.63	0.9851	100.37	0.9924	39.97±5.57	53.67±14.83	7.60±0.92	17.10±2.49	94.72±17.53
3e	19.19	0.9291	31.17	0.9321	174.60	0.9781	59.45	0.9753	303.63	0.9691	48.90±4.50	63.12 ±26.98	3.72±0.70	12.33 ±0.98	348.20±73.51
3f	18.47	0.9862	24.38	0.9441	118.47	0.9651	108.37	0.9641	347.71	0.9377	121.73±52.55	12.50±6.50	21.42±3.48	7.05±2.39	364.51±104.23
3g	30.59	0.9841	20.56	0.9501	290.04	0.9761	49.06	0.9681	265.72	0.9633	28.39±10.22	40.50±10.90	7.02±1.47	32.36±7.70	239.76±94.32
3h	20.49	0.9872	28.43	0.9333	48.34	0.9842	47.91	0.9772	217.54	0.9521	52.67±6.34	43.56±11.60	34.58±4.79	14.29±0.95	263.98±66.14
AZA*	134.14	0.9811	103.11	0.9709	-	-	-	-	-	-	127.63±14.77	91.37±10.62	-	-	-
TAC**	-	-	-	-	156.82	0.9691	128.02	0.9508	-	-	-	-	118.93±9.07	97.26±16.48	-
ACR***	-	-	-	-	-	-	-	-	2800	0.9634	-	-	-	-	12600±780

*Asetazolamid (AZA) hCA I ve II izoenzimleri için standart inhibitör olarak kullanıldı.

** Takrin (TAC) AChE ve BChE enzimleri için standart inhibitör olarak kullanıldı

***Akarbos (ACR) α -glikosidaz enzimi için pozitif kontrol aracı olarak kullanıldı [170].



Şekil 4.13 Simetrik imidazolinyum klorür tuzlarının (3a-h) metabolik enzimler üzerine Ki değerleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde organik sentezlerdeki reaksiyonlar seçici olmakla birlikte atom ekonomisini de kapsamlı ve bütün atomlar reaksiyon sonucunda ürüne dönüşmelidir. Katalizör kullanımı ile farklı hedef moleküllerin basit sentezi, daha az basamakta ve minimum çalışma maliyeti ile mümkündür. Bu reaksiyonlar birçok organik kimyasallar, doğal ürünler ve değişik endüstriyel proseslerde anahtar basamaklardır. Bu reaksiyonlar çalışma kolaylığı, çevre dostu ve ekonomik olmalarından dolayı akademik ilgi ve endüstriyel öneme sahiptir. NHC öncüllerinin ve N-Heterosiklik karben geçiş metal komplekslerinin katalizör olarak kullanılmalarının yanında, medikal uygulamaları da vardır. Özellikle gümüş, altın ve platin kompleksleri biyolojik ve farmakolojik özelliklere sahiptir. Biyolojik ve farmakolojik öneme sahip kimyasalların büyük çoğunluğu katalitik tepkimeler ile sentezlenir. Bu sentezler esnasında katalizörün parçalanması ürünlerde toksik kirliliklere neden olacaktır.

Sonuç olarak, 1,3-dialkilimidazolinyum tuzları (**3a-h**), Ag-NHC (**4a-g**) ve [RuCl₂(*p*-simen)(1,3-dialkil-imidazolidin-2-iliden)] (**5a-e**) kompleksleri hazırlandı. 1,3-dialkilimidazolinyum tuzları, gümüş(I)-NHC ve rutenyum(II)-NHC komplekslerinin yapıları elementel analiz ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Ayrıca, [RuCl₂(NHC)(η^6 -*p*-simen)] komplekslerinden birinin (**5d**) moleküler ve kristal yapısı, tek kristal X ışını difraksiyon tekniği ile belirlendi. 1,3-dialkilimidazolinyum tuzlarının (**3a-h**) sitozolik karbonik anhidraz (hCA I ve hCAII) izoenzimleri, asetilkolinesteraz (AChE), butirilkolinesteraz (BChE) ve α -glukosidaz enzimlerine karşı inhibisyon etkileri test edildi. Ru-NHC kompleksleri ketonların transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanıldı ve bunların iyi katalitik aktivite gösterdiği saptandı. Aynı zamanda Ru-NHC'lerin cıva varlığında katalizör zehirlenmesi gözlenmedi.

KAYNAKLAR

- [1] R. Hoffmann, G.D. Zeiss ve G.W. Van Dine, "The Electronic Structure of Methylenes", *Journal of the American Chemical Society*, 90, 1485-1499, 1968.
- [2] J.B. Dumas ve E.M. Peligot, "Mémoire sur l'Esprit de bois et sur les divers Composés Éthérés qui en proviennent", *Ann. Chim. Phys.*, 58, 5-74, 1835.
- [3] A. Geuther, "Ueber die Zersetzung des Chloroforms durch alkoholische Kalilösung", *Ann. Chem. Pharm.*, 123, 121-122, 1862.
- [4] J.U. Nef, "Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom. (Vierte Abhandlung.) Die Chemie des Methylen, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 289, 202-374, 1897.
- [5] H. Scheibler, "Zur Kenntniss der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, I.: Über Kohlenoxyd-diäthylacetal, seine Darstellung aus Diäthoxy-essigsäure-äthylester, sowie aus Ameisensäure-äthylester", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 59, 1022-1032, 1926.
- [6] G. Bertrand (Ed), *Carbene Chemistry: From Fleeting Intermediates to Powerful Reagents*, New York: Marcel Dekker, 2002.
- [7] H.W. Wanzlick ve E. Schikora, "Ein neuer Zugang zur Carben-Chemie", *Angew. Chem.*, 72, 494-494, 1960.
- [8] D.M. Lemal, R.A. Lovald ve K.I. Kawano, "Tetraaminoethylenes. The Question of Dissociation", *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2518-2519, 1964.
- [9] H.E. Winberg, J.E. Carnahan, D.D. Coffman ve M. Brown, "Tetraaminoethylenes", *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2055-2056, 1965.
- [10] H.W. Wanzlick ve H.J. Schonherr, "Chemie nucleophiler Carbene, XVIII) 1,3,4,5-Tetraphenyl-Imidazoliumperchlorat", *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 731, 176-179, 1970.
- [11] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo ve G. Bertrand, "Analogous .alpha.,.alpha.'-bis-carbenoid, Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable .lambda.3-phosphino carbene-.lambda.5-phosphaacetylene", *Journal of the American Chemical Society*, 110, 6463-6466, 1988.
- [12] A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier ve G. Bertrand, "[Bis(diisopropylamino)phosphino]trimethylsilylcarbene: A Stable Nucleophilic Carbene", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 621-622, 1989.
- [13] A.J. Arduengo III, R.L. Harlow ve M. Kline, "A Stable Crystalline Carbene", *Journal of the American Chemical Society*, 113, 361-363, 1991.
- [14] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J.H. Teles, J.P. Melder, K. Ebel ve S. Brode, "Preparation, Structure and Reactivity of 1,3,4-Triphenyl-4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-Ylidene, A New Stable Carbene", *Angewandte Chemie International Edition*, 34, 1021-1023, 1995.
- [15] A.J. Arduengo III, J.R. Goerlich ve W. Marshall, "A stable diaminocarbene", *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 11027-11028, 1995.
- [16] F.E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese ve D. Bläser, "N,N'-Bis(2,2-dimethylpropyl)Benzimidazol-2-Ylidene: A Stable Nucleophilic Carbene Derived from Benzimidazole", *Chemistry - A European Journal*, 5, 1931-1935, 1999.

- [17] L. Tschugajeff ve M. Skanawy-Grigorjewa, "Reaction of K_2PtCl_4 with isonitriles and hydrazine", *J. Russ. Chem. Soc.*, 47, 776, 1915.
- [18] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa ve A. Posnjak, "Über Die Hydrazin-Carbylamin-Komplexe des Platins", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 148, 37-42, 1925.
- [19] A. Burke, A.L. Balch ve J.H. Enemark, "Palladium and platinum complex resulting from the addition of hydrazine to coordinated isocyanide", *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2555-2557, 1970.
- [20] E.O. Fischer ve A. Maasböl, "Zur Frage eines Wolfram-Carbonyl-Carben-Komplexes", *Angew. Chem.*, 76, 645. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 580, 1964.
- [21] H.W. Wanzlick ve H. Schönherr, "Direct Synthesis of a Mercury Salt Carbene Complex", *Angewandte Chemie International Edition*, 7, 141-142, 1968.
- [22] K. Öfele, "1,3-Dimethyl-4-İmidazolinylyden-(2)-Pentacarbonylchrom Ein Neuer Übergangsmetall-Carben-Komplex", *Journal of Organometallic Chemistry*, 12, 42-43, 1968.
- [23] E.M. Badley, J. Chatt, R.L. Richards ve G.A. Sim, "The reactions of isocyanide complexes of platinum(II): a convenient route to carbene complexes", *Chem. Commun.*, 1322-1323, 1969.
- [24] D.J. Cardin, B. Çetinkaya, M.F. Lappert, L.J. Manojlovic-Muir ve K.W. Muir, "An electron-rich olefin as a source of co-ordinated carbene; synthesis of *trans*- $PtCl_2[C(NPhCH_2)_2]PEt_3$ ", *Chem. Commun.*, 400-401, 1971.
- [25] P.J. Fraser, W.R. Roper ve F.G.A. Stone, "Cationic cyclic carbene or carbon-bonded ylide complexes of iridium(III) and platinum(II)", *J. Organomet. Chem.*, 50, C54-C56, 1973.
- [26] P.J. Fraser, W.R. Roper ve F.G.A. Stone, "Cationic cyclic carbene complexes of iridium(III), nickel(II), palladium(II), and platinum(II)", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 102-105, 1974.
- [27] R.R. Schrock, "Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular α -hydrogen abstraction", *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 6796-6797, 1974.
- [28] D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbai ve G. Bertrand, "Stable Carbenes", *Chemical Reviews*, 100, 39-92, 2000.
- [29] B.K.M. Chan, N.H. Chang ve M.R. Grimmett, "The synthesis and thermolysis of imidazole quaternary salts", *Aust. J. Chem.*, 30, 2005-2013, 1977.
- [30] W.A. Herrmann, C. Köcher, G.R.J. Artus ve L.J. Goosen, "Heterocyclic Carbenes: A High-Yielding Synthesis of Novel, Functionalized N-Heterocyclic Carbenes in Liquid Ammonia", *Chemistry - A European Journal*, 2, 1627-1636, 1996.
- [31] A.A. Gridnev ve I.M. Mihaltseva, "Synthesis of 1-Alkylimidazoles", *Synth. Commun.*, 24, 1547-1555, 1994.
- [32] W.A. Herrmann, L.J. Goosen ve M. Spiegler, "Functionalized imidazoline-2-ylidene complexes of rhodium and palladium", *J. Organomet. Chem.*, 547, 357-366, 1997.

- [33] A.J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H.A. Craig, J.R. Goerlich, W.J. Marshall ve M. Unverzagt, "Imidazolyliidenes, Imidazolinyliidenes and Imidazolidenes", *Tetrahedron*, 55, 14523-14534, 1999.
- [34] R.S. Bon, C. Hong, M.J. Bouma, R.F. Schmitz, F.J.J. de Kanter, M. Lutz, A.L. Spek ve R.V.A. Orru, "Novel Multicomponent Reaction for the Combinatorial Synthesis of 2-Imidazolines", *Org. Lett.*, 5, 3759-3762, 2003.
- [35] B.A.B. Prasad ve S.R. Gilbertson, "One-Pot Synthesis of Unsymmetrical N-Heterocyclic Carbene Ligands from N-(2-Iodoethyl)arylamine Salts", *Org. Lett.*, 11, 3710-3713, 2009.
- [36] R.W. Alder, M.E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C.P. Butts, E. Linehan, J.M. Oliva, A.G. Orpen ve M.J. Quayle, "Complexation of stable carbenes with alkali metals", *Chem. Commun.*, 3, 241-242, 1999.
- [37] A. Binobaid, M. Iglesias, D.J. Beetstra, B. Kariuki, A. Dervisi, I.A. Fallis ve K.J. Cavell, "Expanded ring and functionalised expanded ring N-heterocyclic carbenes as ligands in catalysis", *Dalton Trans.*, 35, 7099-7112, 2009.
- [38] W.A. Herrmann, "N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis", *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 1290-1309, 2002.
- [39] K. Öfele, W.A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer ve J. Mink, "Mehrfachbindungen zwischen hauptgruppenelementen und übergangsmetallen: CXXVI. Heterocyclen-carbene als phosphananaloge liganden in metallkomplexen", *J. Organomet. Chem.*, 459, 177-184, 1993.
- [40] D.J. Cardin, B. Çetinkaya ve M.F. Lappert, "Transition metal-carbene complexes", *Chem. Rev.*, 72, 545-574, 1972.
- [41] İ. Özdemir, B. Yiğit, B. Çetinkaya, Ü. Dinçer, M.N. Tahir ve C. Arıcı, "Synthesis of a water-soluble carbene complex and its use as catalyst for the synthesis of 2,3-dimethylfuran", *Journal of Organometallic Chemistry*, 633, 27-32, 2001.
- [42] W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Kocher ve G.R.J. Artus, "Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes-A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 2371-2374, 1995.
- [43] H.V. Huynh, J.H.H. Ho, T.C. Neo ve L.L. Koh, "Solvent-controlled selective synthesis of a trans-configured benzimidazoline-2-ylidene palladium(II) complex and investigations of its Heck-type catalytic activity", *J. Organomet. Chem.*, 690, 3854-3860, 2005.
- [44] C.J. O'Brien, E.A.B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G.A. Chass, A. Lough, A.C. Hopkinson ve M.G. Organ, "Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd-NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki-Miyaura Reaction", *Chem. Eur. J.*, 12, 4743-4748, 2006.
- [45] H.M.J. Wang ve I.J.B. Lin, "Facile Synthesis of Silver(I)-Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents", *Organometallics*, 17: 972-975, 1998.

- [46] S.T. Liu, T.Y. Hsieh, G.H. Lee ve S.M. Peng, "Carbene Transfer between Transition-Metal Ions", *Organometallics*, 17, 993-995, 1998.
- [47] G. Venkatachalam, M. Heckenroth, A. Neels ve M. Albrecht, "Synthesis, Structural Diversity, and Ligand-Transfer Potential of (Carbene)copper(I) Complexes", *Helv. Chim. Acta.*, 92, 1034-1045, 2009.
- [48] D.S. McGuinness, K.J. Cavell ve B.F. Yates, "Unprecedented C-H bond oxidative addition of the imidazolium cation to Pt⁰: a combined density functional analysis and experimental study", *Chem. Commun.*, 4, 355-356, 2001.
- [49] D.C. Graham, K.J. Cavell ve B.F. Yates, "Oxidative addition of 2-substituted azolium salts to Group-10 metal zero complexes-A DFT study", *Dalton Trans.*, 41, 4650-4658, 2007.
- [50] W. Beck, W. Weigand, U. Nagel ve M. Schaal, "Reactions of the Cyanometal Acids H₄M(CN)₆ (M=Fe, Ru, Os), H₂Pt(CN)₄, and HAu(CN)₂ with Epoxides: β-Hydroxyalkyl Isocyanide- and Oxazolidine-2-ylide-Metal Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23, 377-378, 1984.
- [51] W.P. Fehlhammer ve M. Fritz, "Emergence of a CNH and cyano complex based organometallic chemistry", *Chem. Rev.*, 93, 1243-1280, 1993.
- [52] R. Bertani, M. Mozzon ve R.A. Michelin, "Reactions of aziridine, thiirane, and oxirane with isocyanide ligands in complexes of palladium(II) and platinum(II): syntheses of neutral five-membered cyclic diamino-, aminothio-, and aminooxycarbene compounds", *Inorg. Chem.*, 27, 2809-2815, 1988.
- [53] C.Y. Liu, D.Y. Chen, G.H. Lee, S.M. Peng ve S.T. Liu, "Synthesis of Cyclic Diamino-Substituted Metal Carbene Complexes", *Organometallics*, 15, 1055-1061, 1996.
- [54] P. Jutzi ve U. Gilge, "Synthese von benzoxazol-2-yltrimethylsilan und-stannan", *J. Organomet. Chem.*, 246, 159-162, 1983.
- [55] M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee ve R.H. Grubbs, "Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands", *Org. Lett.*, 1, 953-956, 1999.
- [56] M. Fevre, J. Pinaud, A. Leteneur, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, K. Miqueu ve J.M. Sotiropoulos, "Imidazol(in)ium hydrogen carbonates as a genuine source of N-heterocyclic carbenes (NHCs): applications to the facile preparation of NHC metal complexes and to NHC-organocatalyzed molecular and macromolecular syntheses", *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 6776-6784, 2012.
- [57] H.G. Raubenheimer ve S. Cronje, "Carbene complexes derived from lithiated heterocycles, mainly azoles, by transmetallation", *J. Organomet. Chem.*, 617-618, 170-181, 2001.
- [58] S. Diez-Gonzalez (Ed), *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*. Catalysis Series: Royal Society of Chemistry, 2017.
- [59] F. Glorius(Ed), *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2007.

- [60] E. Levin, E. Ivry, C.E. Diesendruck ve N.G. Lemcoff, "Water in N-Heterocyclic Carbene-Assisted Catalysis", *Chem. Rev.*, 115, 4607-4692, 2015.
- [61] S. Diez-Gonzalez, N. Marison ve S.P. Nolan, "N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis", *Chem. Rev.*, 109, 3612-3676, 2009.
- [62] A. Rit, T. Pape, A. Hepp ve F.E. Hahn, "Supramolecular Structures from Polycarbene Ligands and Transition Metal Ions", *Organometallics*, 30, 334-347, 2011.
- [63] Q. Tengve H.V. Huynh, "Controlled access to a heterometallic N-heterocyclic carbene helicate", *Chem. Commun.*, 51, 1248-1251, 2015.
- [64] L. Mercs ve M. Albrecht, "Beyond catalysis: N-heterocyclic carbene complexes as components for medicinal, luminescent, and functional materials applications", *Chem. Soc. Rev.*, 39, 1903-1912, 2010.
- [65] A. Gautier ve F. Cisnetti, "Advances in metal-carbene complexes as potent anti-cancer agents", *Metallomics*, 4, 23-32, 2012.
- [66] W. Liu ve R. Gust, "Metal N-heterocyclic carbene complexes as potential antitumor metallodrugs", *Chem. Soc. Rev.*, 42, 755-773, 2013.
- [67] L. Oehninger, R. Rubbiani ve I. Ott, "N-Heterocyclic carbene metal complexes in medicinal chemistry", *Dalton Trans.*, 42, 3269-3284, 2013.
- [68] S. Akkoç, V. Kayser, İ.Ö. İlhan, D.E. Hibbs, Y. Gök, P.A. Williams, B. Hawkins ve F. Lai, "New compounds based on a benzimidazole nucleus: synthesis, characterization and cytotoxic activity against breast and colon cancer cell lines", *J. Organomet. Chem.*, 839, 98-107, 2017.
- [69] E. Peris, "Smart N-Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis", *Chem. Rev.*, 118, 9988-10031, 2018.
- [70] W.A. Herrmann ve C. Köcher, "N-Heterocyclic Carbenes", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36, 2162-2187, 1997.
- [71] P. De Fremont, N. Marion ve S.P. Nolan, "Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry", *Coord. Chem. Rev.*, 253, 862-892, 2009.
- [72] A.C. Hillier, G.A. Grasa, M.S. Viciu, H.M. Lee, C. Yang ve S.P. Nolan, "Catalytic cross-coupling reactions mediated by palladium/nucleophilic carbene systems", *J. Organomet. Chem.*, 653, 69-82, 2002.
- [73] G. Occhipinti, H.R. Bjorsvik ve V.R. Jensen, "Quantitative structure-activity relationships of ruthenium catalysts for olefin metathesis", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 6952-6964, 2006.
- [74] M.G. Gardiner, W.A. Herrmann, C.P. Reisinger, J. Schwarz ve M. Spiegler, "Dicationic chelating N-heterocyclic carbene complexes of palladium: new catalysts for the copolymerisation of C₂H₄ and CO", *J. Organomet. Chem.*, 572, 239-247, 1999.
- [75] İ. Özdemir, Y. Gök, Ö. Özeroğlu, M. Kaloğlu, H. Doucet ve C. Bruneau, "N-Heterocyclic Carbenes: Useful Ligands for the Palladium-Catalysed Direct C5 Arylation of Heteroaromatics with Aryl Bromides or Electron-Deficient Aryl Chlorides", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 12, 1798-1805, 2010.

- [76] S. Gülcemal, D. Gülcemal, G.F.S. Whitehead ve J. Xiao, "Acceptorless Dehydrogenative Oxidation of Secondary Alcohols Catalysed by Cp*Ir^{III}-NHC Complexes", *Chem.-A Eur. J.*, 22, 10513-10522, 2016.
- [77] T.V.Q. Nguyen, W.J. Yoo ve S. Kobayashi, "Chelating Bis(1,2,3-triazol-5-ylidene) Rhodium Complexes: Versatile Catalysts for Hydrosilylation Reactions", *Adv. Synth. Catal.*, 358, 452-458, 2016.
- [78] C. Dash, M.M. Shaikh, R.J. Butcher ve P. Ghosh, "A comparison between nickel and palladium precatalysts of 1,2,4-triazole based N-heterocyclic carbenes in hydroamination of activated olefins", *Dalton Trans.*, 39, 2515-2524, 2010.
- [79] J.G. De Vries ve C.J. Elsevier (Ed), *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- [80] G. Guillena ve D.J. Ramon (Ed), *Hydrogen Transfer Reactions*, Springer, 2016.
- [81] A. Matsunami ve Y. Kayaki, "Upgrading and expanding the scope of homogeneous transfer hydrogenation", *Tetrahedron Lett.*, 59, 504-513, 2018.
- [82] J.R. Miecznikowski ve R.H. Crabtree, "Hydrogen Transfer Reduction of Aldehydes with Alkali-Metal Carbonates and Iridium NHC Complexes", *Organometallics*, 23, 629-631, 2004.
- [83] S.W. Lee ve G.I. Nikonov, "Transfer Hydrogenation of Ketones, Nitriles, and Esters Catalyzed by a Half-Sandwich Complex of Ruthenium", *Chem Cat Chem*, 7, 107-113, 2015.
- [84] C.Y. Wang, C.F. Fu, Y.H. Liu, S.M. Peng ve S.T. Liu, "Synthesis of Iridium Pyridinyl N-Heterocyclic Carbene Complexes and Their Catalytic Activities on Reduction of Nitroarenes", *Inorg. Chem.*, 46, 5779-5786, 2007.
- [85] S. Sanz, A. Azua ve E. Peris, "(η^6 -arene)Ru(bis-NHC)' complexes for the reduction of CO₂ to formate with hydrogen and by transfer hydrogenation with *i*PrOH", *Dalton Trans.*, 39, 6339-6343, 2010.
- [86] D.L. Gerlach, S. Siek, D.B. Burks, J.M. Tesh, C.R. Thompson, R.M. Vasquez, N.J. White, M. Zeller, D.B. Grotjahn ve E.T. Papish, "Ruthenium(II) and Iridium(III) Complexes of N-Heterocyclic Carbene and Pyridinol Derived Bidentate Chelates: Synthesis, Characterization, and Reactivity", *Inorg. Chim. Acta.*, 466, 442-450, 2017.
- [87] S.E. Clapham, A. Hadzovic ve R.H. Morris, "Mechanisms of the H₂-Hydrogenation and Transfer Hydrogenation of Polar Bonds Catalyzed by Ruthenium Hydride Complexes", *Coord. Chem. Rev.*, 248, 2201-2237, 2004.
- [88] J.S.M. Samec, J.E. Backvall, P.G. Andersson ve P. Brandt, "Mechanistic aspects of transition metal-catalyzed hydrogen transfer reactions", *Chem. Soc. Rev.*, 35, 237-248, 2006.
- [89] S. Werkmeister, C. Bornschein, K. Junge ve M. Beller, "Selective Ruthenium-Catalyzed Transfer Hydrogenations of Nitriles to Amines with 2-Butanol", *Chem.-A Eur. J.*, 19, 4437-4440, 2013.
- [90] A. Azua, J.A. Mata, E. Peris, F. Lamaty, J. Martinez ve E. Colacino, "Alternative Energy Input for Transfer Hydrogenation using Iridium NHC

- Based Catalysts in Glycerol as Hydrogen Donor and Solvent”, *Organometallics*, 31, 3911-3919, 2012.
- [91] T. Liu, Y. Zeng, H. Zhang, T. Wei, X. Wu ve N. Li, “Facile Pd-catalyzed chemoselective transfer hydrogenation of olefins using formic acid in water”, *Tetrahedron Lett.*, 57, 4845-4849, 2016.
- [92] R. Soni, K.E. Jolley, G.J. Clarkson ve M. Wills, “Direct Formation of Tethered Ru(II) Catalysts Using Arene Exchange”, *Org. Lett.*, 15, 5110-5113, 2013.
- [93] D. Wang ve D. Astruc, “The Golden Age of Transfer Hydrogenation”, *Chem. Rev.*, 115, 6621-6686, 2015.
- [94] D.A. Hey, R.M. Reich, W. Baratta ve F.E. Kühn, “Current advances on Ruthenium(II) N-heterocyclic carbenes in hydrogenation reactions”, *Coord. Chem. Rev.*, 374, 114-132, 2018.
- [95] M. Zhao, Z. Yu, S. Yan ve Y. Li, “Ruthenium(II) complex catalysts bearing a pyridyl-supported pyrazolyl-imine ligand for transfer hydrogenation of ketones”, *J. Organomet. Chem.*, 694, 3068-3075, 2009.
- [96] F. Zeng ve Z. Yu, “Ruthenium(II) Complexes Bearing a Pyridyl-Supported Pyrazolyl-N-Heterocyclic Carbene (NNC) Ligand and Their Catalytic Activity in the Transfer Hydrogenation of Ketones”, *Organometallics*, 27, 6025-6028, 2008.
- [97] T. Ikariya ve A.J. Blacker, “Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones with Bifunctional Transition Metal-Based Molecular Catalysts”, *Acc. Chem. Res.*, 40, 1300-1308, 2007.
- [98] R. Malacea, R. Poli ve E. Manoury, “Asymmetric hydrosilylation, transfer hydrogenation and hydrogenation of ketones catalyzed by iridium complexes”, *Coord. Chem. Rev.*, 254, 729-752, 2010.
- [99] V.S. Shende, P. Singh ve B.M. Bhanage, “Recent trends in organocatalyzed asymmetric reduction of prochiral ketones”, *Catal. Sci. Technol.*, 8, 955-969, 2018.
- [100] A.C. Hillier, H.M. Lee, E.D. Stevens ve S.P. Nolan, “Cationic Iridium Complexes Bearing Imidazol-2-ylidene Ligands as Transfer Hydrogenation Catalysts”, *Organometallics*, 20, 4246-4252, 2001.
- [101] J.R. Miecznikowski ve R.H. Crabtree, “Transfer hydrogenation reduction of ketones, aldehydes and imines using chelated iridium (III) N-heterocyclic bis-carbene complexes”, *Polyhedron*, 23, 2857-2872, 2004.
- [102] W.N.O. Wylie, A.J. Lough ve R.H. Morris, “Transmetalation of a Primary Amino-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligand from an Axially Chiral Square-Planar Nickel(II) Complex to a Ruthenium(II) Precatalyst for the Transfer Hydrogenation of Ketones”, *Organometallics*, 28, 6755-6761, 2009.
- [103] T.V. Roach, M.L. Schmitz, V.A. Leach, M.D. Miller, B.C. Chan ve S.E. Kalman, “Nickel Complexes of Primary Amido-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Characterization, and Base-Free Transfer Hydrogenation”, *J. Organomet. Chem.*, 873, 8-14, 2018.

- [104] T. Pradeep, M. Velusamy ve R. Mayilmurugan, “Novel iron(II)-*N*-heterocyclic carbene catalysts for efficient transfer hydrogenations under mild condition”, *Mol. Catal.*, 459, 71-77, 2018.
- [105] M.D. Bala ve M.I. Ikhile, “Application of three-legged piano-stool cyclopentadienyl-*N*-heterocyclic carbene iron (II) complexes as in situ catalysts for the transfer hydrogenation of ketones”, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 385, 98-105, 2014.
- [106] E.B. Castanon, M. Kaposi, R.M. Reich ve F.E. Kühn, “Water-soluble transition metal complexes of ruthenium(II), osmium(II), rhodium(III) and iridium(III) with chelating *N*-heterocyclic carbene ligands in hydrogenation and transfer hydrogenation catalysis”, *Dalton Trans.*, 47, 2318-2329, 2018.
- [107] X.Q. Guo, Y.N. Wang, D. Wang, L.H. Cai, Z.X. Chen ve X.F. Hou, “Palladium, iridium and ruthenium complexes with acyclic imino-*N*-heterocyclic carbenes and their application in aqua-phase Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction and transfer hydrogenation”, *Dalton Trans.*, 41, 14557-14567, 2012.
- [108] Y.B. Lai, C.S. Lee, W.J. Lin, A.R. Naziruddin ve W.S. Hwang, “Bis-chelate *N*-heterocyclic tetracarbene Ru(II) complexes: Synthesis, structure, and catalytic activity toward transfer hydrogenation of ketones”, *Polyhedron*, 53, 243-248, 2013.
- [109] N. Gürbüz, E.Ö. Özcan, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, O. Şahin ve O. Büyükgüngör, “Preparation of a series of Ru(II) complexes with *N*-heterocyclic carbene ligands for the catalytic transfer hydrogenation of aromatic ketones”, *Dalton Trans.*, 41, 2330-2339, 2012.
- [110] S. Sabater, M. Baya ve J.A. Mata, “Highly Active Cp*Ir Catalyst at Low Temperatures Bearing an *N*-Heterocyclic Carbene Ligand and a Chelated Primary Benzylamine in Transfer Hydrogenation”, *Organometallics*, 33, 6830-6839, 2014.
- [111] C. Cesari, A. Cingolani, C. Parise, S. Zacchini, V. Zanotti, M.C. Cassani ve R. Mazzoni, “Ruthenium hydroxycyclopentadienyl *N*-heterocyclic carbene complexes as transfer hydrogenation catalysts”, *RSC Adv.*, 5, 94707-94718, 2015.
- [112] W.N.O. Wylie, A.J. Lough ve R.H. Morris, “Primary Amine Functionalized *N*-Heterocyclic Carbene Complexes of Iridium: Synthesis, Structure, and Catalysis”, *Organometallics*, 32, 3808-3818, 2013.
- [113] V. Gierz, A. Urbanaite, A. Seyboldt ve D. Kunz, “Rhodium Complexes Bearing 1,10-Phenanthroline Analogue Bis-NHC Ligands Are Active Catalysts for Transfer Hydrogenation of Ketones”, *Organometallics*, 31, 7532-7538, 2012.
- [114] S. Gülcemal, “Symmetric and dissymmetric *N*-heterocyclic carbene rhodium(I) complexes: a comparative study of their catalytic activities in transfer hydrogenation reaction”, *App. Organometal. Chem.*, 26, 246-251, 2012.
- [115] A.R. Naziruddin, Z.J. Huang, W.C. Lai, W.J. Lin ve W.S. Hwang, “Ruthenium (II) carbonyl complexes bearing CCC-pincer bis-(carbene)

- ligands: synthesis, structures and activities toward recycle transfer hydrogenation reactions”, *Dalton Trans.*, 42, 13161-13171, 2013.
- [116] B. Yiğit, M. Yiğit, İ. Özdemir ve E. Çetinkaya, “Synthesis of ruthenium (II) N-heterocyclic carbene complexes and their catalytic activities in transfer hydrogenation of ketones”, *Transition Met. Chem.*, 37, 297-302, 2012.
- [117] A. Maity, A. Sil ve S.K. Patra, “Ruthenium(II) Complexes of 4'-(Aryl)-2,2':6',2''-terpyridyl Ligands as Simple Catalysts for the Transfer Hydrogenation of Ketones”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4063-4073, 2018.
- [118] S. Manzini, C.A.U. Blanco ve S.P. Nolan, “Ruthenium Phenylindenyl Complex as an Efficient Transfer Hydrogenation Catalyst”, *Adv. Synth. Catal.*, 354, 3036-3044, 2012.
- [119] C.M. Moore, B. Bark ve N.K. Szymczak, “Simple Ligand Modifications with Pendent OH Groups Dramatically Impact the Activity and Selectivity of Ruthenium Catalysts for Transfer Hydrogenation: The Importance of Alkali Metals”, *ACS Catal.*, 6, 1981-1990, 2016.
- [120] H. Türkmen, İ. Kani ve B. Çetinkaya, “Transfer Hydrogenation of Aryl Ketones with Half-Sandwich Ru II Complexes That Contain Chelating Diamines”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4494-4499, 2012.
- [121] M. Aydemir, F. Durap, A. Baysal, N. Meric, A. Buldağ, B. Gümgüm, S. Özkar ve L.T. Yıldırım, “Novel neutral phosphinite bridged dinuclear ruthenium(II) arene complexes and their catalytic use in transfer hydrogenation of aromatic ketones: X-ray structure of a new Schiff base, N3,N3'-di-2-hydroxybenzylidene-[2,2']bipyridinyl-3,3'-diamine”, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 326, 75-81, 2010.
- [122] A. Bolje, S. Hohlock, J. Kosmrlj ve B. Sarkar, “Ru^{II}, Ir^{III} and Os^{II} mesoionic carbene complexes: efficient catalysts for transfer hydrogenation of selected functionalities”, *Dalton Trans.*, 45, 15983-15993, 2016.
- [123] G. Balamurugan, R. Ramesh ve J.G. Malecki, “Cyclometalated Ru(II)-NHC Complexes as Effective Catalysts for Transfer Hydrogenation: Influence of Wingtip Group on Catalytic Outcome”, *Chemistry Select*, 2, 10603-10608, 2017.
- [124] M. Yiğit, B. Yiğit, İ. Özdemir, E. Çetinkaya ve B. Çetinkaya, “Active ruthenium-(N-heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones”, *Appl. Organometal. Chem.*, 20, 322-327, 2006.
- [125] S. Yaşar, E.Ö. Karaca, Ç. Şahin, İ. Özdemir, O. Şahin ve O. Büyükgüngör, “Novel ruthenium(II)-N-heterocyclic carbene complexes; synthesis, characterization and catalytic application”, *J. Organomet. Chem.*, 789-790, 1-7, 2015.
- [126] S. Ibanez, M. Poyatos ve E. Peris, “A Ferrocenyl-Benzo-Fused Imidazolylidene Complex of Ruthenium as Redox-Switchable Catalyst for the Transfer Hydrogenation of Ketones and Imines”, *Chem Cat Chem.*, 8, 3790-3795, 2016.
- [127] A.G. Nair, R.T. McBurney, D.B. Walker, M.J. Page, M.R.D. Gatus, M. Bhadbhade ve B.A. Messerle, “Ruthenium(II) complexes of hemilabile pincer ligands: synthesis and catalysing the transfer hydrogenation of ketones”, *Dalton Trans.*, 45, 14335-14342, 2016.

- [128] V.H. Mai ve G.I. Nikonov, "Transfer Hydrogenation of Nitriles, Olefins, and *N*-Heterocycles Catalyzed by an *N*-Heterocyclic Carbene-Supported Half-Sandwich Complex of Ruthenium", *Organometallics*, 35, 943-949, 2016.
- [129] G.K. Zielinski, C. Samojlowicz, T. Wdowik ve K. Grela, "In tandem or alone: a remarkably selective transfer hydrogenation of alkenes catalyzed by ruthenium olefin metathesis catalysts", *Org. Biomol. Chem.*, 13, 2684-2688, 2015.
- [130] B. Yiğit, R. Kaya, P. Taslimi, Y. Işık, M. Karaman, M. Yiğit, İ. Özdemir ve İ. Gülçin, "Imidazolium chloride salts bearing wingtip groups: Synthesis, molecular docking and metabolic enzymes inhibition", *Journal of Molecular Structure*, 1179, 709-718, 2019.
- [131] M. Sentürk, İ. Gülçin, A. Daştan, Ö.İ. Küfrevioğlu ve C.T. Supuran, "Carbonic anhydrase inhibitors. Inhibition of human erythrocyte isozymes I and II with a series of antioxidant phenols", *Bioorg. Med. Chem.*, 17(8), 3207-3211, 2009.
- [132] T.A. Coban, S. Beydemir, İ. Gücin, D. Ekinci, A. Innocenti, D. Vullo ve C.T. Supuran, "Sildenafil is a strong activator of mammalian carbonic anhydrase isoforms IXIV", *Bioorg. Med. Chem.*, 17(16), 5791-5795, 2009.
- [133] M. Huseynova, P. Taslimi, A. Medjidov, V. Farzaliyev, M. Aliyeva, G. Gondolova, O. Şahin, B. Yalçın, A. Sujayev, E.B. Orman, A.R. Özkaya ve İ. Gülçin, "Synthesis, characterization, crystal structure, electrochemical studies and biological evaluation of metal complexes with thiosemicarbazone of glyoxylic acid", *Polyhedron*, 155, 25-33, 2018.
- [134] M. Tuğrak, H.İ. Gül, H. Sakagami, İ. Gülçin ve C.T. Supuran, "New azafluorenones with cytotoxic and carbonic anhydrase inhibitory properties: 2-Aryl-4-(4-hydroxyphenyl)-5H-indeno[1,2-b]pyridin-5-ones", *Bioorg. Chem.*, 81, 433-439, 2018.
- [135] K. Aksu, H. Akıncioğlu, A. Akıncioğlu, S. Göksu, F. Tümer ve İ. Gülçin, "Synthesis of novel sulfamides incorporating phenethylamines and determination of their inhibition profiles against some metabolic enzymes", *Arch. Pharm.*, 351(9), e1800150, 2018.
- [136] A. Innocenti, S.B. Öztürk Sarıkaya, İ. Gülçin ve C.T. Supuran, "Carbonic anhydrase inhibitors. Inhibition of mammalian isoforms I-XIV with a series of natural product polyphenols and phenolic acids", *Bioorg. Med. Chem.*, 18(6), 2159-2164, 2010.
- [137] P. Taslimi, S. Osmanova, C. Çağlayan, F. Turkan, S. Sardarova, F. Farzaliyev, E. Sujayev, N. Sadeghian ve İ. Gülçin, "Novel amides of 1,1-bis-(carboxymethylthio)-1-arylethanes: synthesis, characterization, and acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, and carbonic anhydrase inhibitory properties", *J. Biochem. Mol. Toxicol.*, 32(9), e22191, 2018.
- [138] A. Innocenti, İ. Gülçin, A. Scozzafava ve C.T. Supuran, "Carbonic anhydrase inhibitors. Antioxidant polyphenol natural products effectively inhibit mammalian isoforms I-XV", *Bioorg. Med. Chem.*, 20(18), 5050-5053, 2010.

- [139] S.B. Öztürk Sarıkaya, F. Topal, M. Şentürk, İ. Gülçin ve C.T. Supuran, “In vitro inhibition of α -carbonic anhydrase isozymes by some phenolic compounds”, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 21(14), 4259-4262, 2011.
- [140] B. Yiğit, M. Yiğit, P. Taslimi, Y. Gök ve İ. Gulçin, “Schiff bases and their amines: synthesis, and discovery of carbonic anhydrase and acetylcholinesterase enzymes inhibitors”, *Arch. Pharm.*, 351(9), e1800146, 2018.
- [141] N. Öztaşkın, Y. Çetinkaya, P. Taslimi, S. Göksu ve İ. Gülçin, “Antioxidant and acetylcholinesterase inhibition properties of novel bromophenol derivatives”, *Bioorg. Chem.*, 60, 49-57, 2015.
- [142] M. Zengin, H. Genç, P. Taslimi, A. Kestane, E. Güçlü, A. Ögütlü, O. Karabay ve İ. Gülçin, “Novel thymol bearing oxypropanolamine derivatives as potent some metabolic enzyme inhibitors-their antidiabetic, anticholinergic and antibacterial potentials”, *Bioorg. Chem.*, 81, 119-126, 2018.
- [143] U.M. Koçyiğit, Y. Budak, M.B. Gürdere, F. Ertürk, B. Yencilek, P. Taslimi, İ. Gulçin ve M. Ceylan, “Synthesis of chalcone-imide derivatives and investigation of their anticancer and antimicrobial activities, carbonic anhydrase and acetylcholinesterase enzymes inhibition profiles”, *Arch. Physiol. Biochem.*, 124(1), 61-68, 2018.
- [144] H. Gocer, F. Topal, M. Topal, M. Küçük, D. Teke, İ. Gülçin, S.H. Alwasel ve C.T. Supuran, “Acetylcholinesterase and carbonic anhydrase isoenzymes I and II inhibition profiles of taxifolin”, *J. Enzym. Inhib. Med. Chem.*, 31(3), 441-447, 2016.
- [145] Y. Sarı, A. Aktas, P. Taslimi, Y. Gök, C. Caglayan ve İ. Gulçin, “Novel N-propylphthalimide and 4-vinylbenzyl substituted benzimidazole salts: synthesis, characterization and determination of their metal chelating effects and inhibition profiles against acetylcholinesterase, and carbonic anhydrase enzymes”, *J. Biochem. Mol. Toxicol.*, 32(1), e22009, 2018.
- [146] U.M. Koçyiğit, Y. Budak, M.B. Gürdere, F. Ertürk, B. Yencilek, P. Taslimi, İ. Gulçin ve M. Ceylan, “Synthesis and investigation of anti-bacterial activities and carbonic anhydrase and acetyl cholinesterase inhibition profiles of novel 4,5-dihydropyrazol and pyrazolyl-thiazole derivatives containing methanoisindol-1,3-dion unit”, *Synt. Commun.*, 47(24), 2313-2323, 2017.
- [147] P. Taslimi, H. Akıncioğlu ve İ. Gulçin, “Synephrine and phenylephrine act as α -amylase, α -glycosidase, acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase and carbonic anhydrase enzymes inhibitors”, *J. Biochem. Mol. Toxicol.*, 31(11), e21973, 2017.
- [148] B. Özgeriş, S. Göksu, L. Köse Polat, İ. Gülçin, R.E. Salmas, S. Durdagi, F. Tümer ve C.T. Supuran, “Acetylcholinesterase and carbonic anhydrase inhibitory properties of novel urea and sulfamide derivatives incorporating dopaminergic 2-aminotetralin scaffolds”, *Bioorg. Med. Chem.*, 24(10), 2318-2329, 2016.
- [149] İ. Gulçin, P. Taslimi, A. Aygün, N. Sadeghian, E. Bastem, Ö.İ. Küfrevioğlu, F. Turkan ve F. Şen, “Antidiabetic and antiparasitic potentials: inhibition

- effects of some natural antioxidant compounds on α -glycosidase, α -amylase and human glutathione S-transferase enzymes”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 119, 741-746, 2018.
- [150] P. Taslimi, H.E. Aslan, Y. Demir, N. Öztaşkın, A. Maras, İ. Gulçin, Ş. Beydemir ve Ş. Göksu, “Diarilmethanon, bromophenols and diarilmetan compounds: discovery of potent aldose reductase, α -amylase and α -glycosidase inhibitors as new therapeutic approach in diabetes and functional hyperglycemia”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 119, 857-863, 2018.
- [151] G. Gondolova, P. Taslimi, A. Medjidov, F. Farzaliyev, A. Sujayev, M. Huseyinova, O. Şahin, B. Yalçın, F. Turkan ve İ. Gulçin, “Synthesis, crystal structure and biological evaluation of spectroscopic characterization of Ni(II) and Co(II) complexes with N-salicyloil-N'-maleoil-hydrazine as anticholinergic and antidiabetic agents”, *J. Biochem. Mol. Toxicol.*, 32(9), e22197, 2018.
- [152] D.D. Perrin, W.F.F. Armerago ve D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*. 2.baskı, Pergamon Press Ltd., 1980.
- [153] B. Yiğit, “The Synthesis and Catalytic Properties of Imidazolium Salts and Their Palladium(II) Complexes”, *Transition Metal Chemistry*, 37(2), 183-188, 2012.
- [154] J.A. Verpoorte, S. Mehta ve J.T. Edsall, “Esterase activities of human carbonic anhydrases B and C”, *J. Biol. Chem.*, 242, 4221-4229, 1967.
- [155] G.L. Ellman, K.D. Courtney, V. Andres ve R.M. Featherston, “A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity”, *Biochem. Pharmacol.*, 7, 88-95, 1961.
- [156] Y. Tao, Y. Zhang, Y. Cheng ve Y. Wang, “Rapid screening and identification of α -glucosidase inhibitors from mulberry leaves using enzyme-immobilized magnetic beads coupled with HPLC/MS and NMR”, *Biomed. Chromatogr.*, 27, 148-155, 2013.
- [157] P. Taslimi, C. Caglayan ve İ. Gulçin, “The impact of some natural phenolic compounds on carbonic anhydrase, acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, and α -glycosidase enzymes: an antidiabetic, anticholinergic, and antiepileptic study”, *J. Biochem. Mol. Toxicol.*, 31(12), e21995, 2017.
- [158] F. Erdemir, D. Barut Celepci, A. Aktas, P. Taslimi, Y. Gök, H. Karabıyık ve İ. Gulçin, “2-Hydroxyethyl substituted NHC precursors: synthesis, characterization, crystal structure and carbonic anhydrase, α -glycosidase, butyrylcholinesterase, and acetylcholinesterase inhibitory properties”, *J. Mol. Struct.*, 1155, 797-806, 2018.
- [159] J.P. Genet, “Asymmetric Catalytic Hydrogenation. Design of New Ru Catalysts and Chiral Ligands: From Laboratory to Industrial Applications”, *Acc. Chem. Res.*, 36, 908-918, 2003.
- [160] J.A. Widegren ve R.G. Finke, “A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions”, *J. Mol. Catal. A.*, 198, 317-341, 2003.

- [161] U. Hintermair, J. Campos, T.P. Brewster, L.M. Pratt, N.D. Schley ve R.H. Crabtree, “Hydrogen-Transfer Catalysis with Cp*Ir^{III} Complexes: The Influence of the Ancillary Ligands”, *ACS Catal.*, 4, 99-108, 2014.
- [162] H. Lineweaver ve D. Burk, “The determination of enzyme dissociation constants”, *J. Am. Chem. Soc.*, 56(3), 658-666, 1934.
- [163] A. Akıncıoğlu, E. Kocaman, H. Akıncıoğlu, R.E. Salmas, S. Durdağı, İ. Gülçin, C.T. Supuran ve S. Göksu, “The synthesis of novel sulfamides derived from β -benzylphenethylamines as acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase and carbonic anhydrase enzymes inhibitors”, *Bioorg. Chem.*, 74, 238-250, 2017.
- [164] N. Öztaşkın, P. Taslimi, A. Maraş, S. Göksu ve İ. Gülçin, “Novel antioxidant bromophenols with acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase and carbonic anhydrase inhibitory actions”, *Bioorg. Chem.*, 74, 104-114, 2017.
- [165] P. Taslimi ve İ. Gülçin, “Antidiabetic potential: in vitro inhibition effects of some natural phenolic compounds on α -glycosidase and α -amylase enzymes”, *J. Biochem. Mol. Toxicol.*, 31(10), e21956, 2017.
- [166] P. Taslimi, H. Akıncıoğlu ve İ. Gülçin, “Synephrine and phenylephrine act as α -amylase, α -glycosidase, acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase and carbonic anhydrase enzymes inhibitors”, *J. Biochem. Mol. Toxicol.*, 31(11), e21973, 2017.
- [167] M. Torres-Naranjo, A. Suarez, G. Gilardoni, L. Cartuche, P. Flores ve V. Morocho, “Chemical constituents of *Muehlenbeckia tamnifolia* (Kunth) Meisn (Polygonaceae) and its in vitro α -amilase and α -glucosidase inhibitory activities”, *Molecules*, 21, 1461-1465, 2016.
- [168] H. Teng, L. Chen, T. Fang, B. Yuan ve Q. Lin, “Rb2 inhibits α -glucosidase and regulates glucose metabolism by activating AMPK pathways in HepG2 cells”, *J. Funct. Foods.*, 28, 306-313, 2017.
- [169] R. Ekhteiari Salmas, M. Mestanoglu, S. Durdağı, M. Sentürk, A.A. Kaya ve E.Ç. Kaya, “Kinetic and in silico studies of hydroxy-based inhibitors of carbonic anhydrase isoforms I and II”, *J. Enzym. Inhib. Med. Chem.*, 31, 31-37, 2016.
- [170] K. Tadera, Y. Minami, K. Takamatsu ve T.J. Matsuoka, “Inhibition of alphasglucosidase and alpha-amylase by flavonoids”, *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, 52, 149-153, 2006.

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Yılmaz IŞIK
Doğum Yeri : Kahta / ADIYAMAN
Doğum Tarihi : 02.01.1985
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : kal_ender_1985@hotmail.com

Eğitim Durumu

Derece	Alan	Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Kimya	Adıyaman Üniversitesi	2019
Lisans	Fen Bilimleri Eğitimi	Mersin Üniversitesi	2007
Lise	Fen	Kahramanmaraş Lisesi	2003

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler (SCI-SCI Expanded)

- [1] B.Yiğit, R. Kaya, P. Taslimi, **Y.Işık**, M. Karaman, M. Yiğit, İ. Özdemir ve İ. Gülçin, “Imidazolinium chloride salts bearing wingtip groups: Synthesis, molecular docking and metabolic enzymes inhibition”, *Journal of Molecular Structure*, 1179, 709-718, 2019.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler

- [1] B. Yiğit, M. Yiğit, **Y. Işık** ve İ. Özdemir, “Synthesis of ruthenium(II) complexes bearing N-heterocyclic carbene ligands with secondary alkyl groups”, *1st International Balkan Chemistry Congress*, Edirne, 2018, M4-PS7-19209.

- [2] **Y. Işık**, B.Yiğit, M. Yiğit ve İ. Özdemir, “Synthesis of silver(I) complexes bearing imidazolidin-2-ylidene ligands with secondary wing tip groups”,*1st International Balkan Chemistry Congress*, Edirne, 2018, M5-PS7-19212.
- [3] **Y. Işık**, B. Yiğit, M. Yiğit, P. Taslimi, İ. Özdemir ve İ. Gülçin, “Synthesis and biological properties of imidazolinium salts bearing secondary N-alkyl substituents”,*1st International Balkan Chemistry Congress*, Edirne, 2018, M6-PS7-19214.

Projelerde Yaptığı Görevler

- [1] *İmidazolin-2-iliden ligantlı geçiş metal komplekslerinin sentezi ve özellikleri*, Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Birimi, FEFYL 2017-0004, *Araştırmacı*, 2019.