

## Kloro[1-allyl-3-(2-dizopropilaminoetil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I)'in sentezi ve yapısal karakterizasyonu

Ebru Şahin-Yıldırım<sup>1</sup>, Neslihan Şahin<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, İmranlı Meslek Yüksekokulu, Sivas

<sup>2</sup>Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Temel Eğitim Bölümü, Sivas

(Geliş Tarihi/Received Date: 03.12.2020; Kabul Tarihi/Accepted Date: 17.12.2020)

### Öz

*N*-heterosiklik karben-metal kompleksleri, biyolojik özelliklere sahip olmaları ve organik sentez tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmaları nedeni ile koordinasyon kimyasının en önemli çalışma konularından biridir. Bu çalışmada potansiyel katalizör ve biyolojik ajan olabilecek yeni bir benzimidazolyum tuzu ve bu tuzun Ag(I)-NHC kompleksi sentezlendi. Elde edilen her iki yeni bileşiğin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spektroskopileri ile tam olarak karakterize edildi.

**Anahtar kelimeler:** *N*-heterosiklik karben, benzimidazolyum, gümüş, NMR, FT-IR

## Synthesis and structural characterization of chloro[1-allyl-3-(2-diisopropylaminoethyl)benzimidazol-2-ylidene]silver(I)

### Abstract

*N*-heterocyclic carbene-metal complexes are one of the most important study subjects of coordination chemistry since they have biological properties and are used as catalysts in organic synthesis reactions. In this study, a new benzimidazolium salt and its Ag(I)-NHC complex were synthesized, which could be a potential catalyst and biological agent. The structure of both novel compounds obtained were characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopies.

**Keywords:** *N*-heterocyclic carbene, benzimidazolium, silver, NMR, FT-IR

### 1. Giriş

*N*-Heterosiklik karbenler (NHC) en az bir tane  $\alpha$ -amino substituenti içeren siklik karbenler olup, karbenin iki komşu azot atomunun  $\pi$ -verici ve  $\sigma$ -alıcı özellikte olmasından dolayı elektronik olarak kararlı bir yapıya sahiptirler (Diez-Gonzales ve ark. 2009; Irikura ve ark. 1992; Feller ve ark. 1980). *N*-heterosiklik karbenlerin ilk metal kompleksleri Wanzlick & Öfele (1968) tarafından 1968 yılında sentezlendi. Daha sonra Arduengo ve arkadaşlarının (1991) ilk serbest kararlı *N*-heterosiklik karbeni izole etmesiyle, *N*-heterosiklik karbenler

\*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: neslihan4458@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5847-6288>; Ebru Şahin-Yıldırım, <https://orcid.org/0000-0002-4512-8564>

geçiş metal kimyasında benzersiz ve önemli bir ligant sınıfı olarak görülmeye başlandı. *N*-Heterosiklik karbenlerin elektronik ve sterik yapılarının modifiye edilebilme özellikleri nedeni ile, metal-NHC komplekslerinin sentezi ve çeşitli alanlardaki uygulamaları ilgi çekici hale gelmiştir. Çeşitli metal öncülleri ile hazırlanan metal-NHC kompleksleri hidrojenasyon, hidroformilasyon, C-C eşleşme, olefin metatez, hidrosilasyon gibi homojen kataliz tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmaktadırlar (Yiğit ve ark. 2020; Almeida ve ark. 2011; Khajehzadeh & Moghadam 2018; Pieczykolan ve ark. 2020; Žak ve ark. 2018). Ayrıca özellikle gümüş, altın ve bakır gibi toksisitesi az olan metaller ile elde edilen metal-NHC komplekslerinin antimikrobiyal, antifungal ve antikanser aktivite gibi biyolojik özellikleri de artan bir ilgi ile çalışılmaktadır (Slimani ve ark. 2020; Nomiya ve ark. 2018; Pellei ve ark. 2018).

Benzimidazol türevleri, farmasötik veya biyolojik özellikleri olan moleküllerin geliştirilmesi için yararlı ara ürünlerdir (Mavrava ve ark. 2005). Benzimidazol türevleri, ülser önleyici ilaçlar, antikanser ilaçlar, antiviral ilaçlar ve antiprotozoan türler gibi çeşitli terapötik alanlarda uygulamalar bulmuştur (Kühler ve ark. 2002; Demirayak ve ark. 2002; Gudmundsson ve ark. 2000; İsmail ve ark. 2005). Benzimidazoller, amfoterik bileşikler oldukları için metallerle tuz oluştururlar. Benzimidazol türevli metal-NHC kompleksleri biyolojik aktivite açısından önemli bileşiklerdir (Çevik-Yıldız ve ark. 2020).

Bu çalışmada, yeni bir benzimidazol türevi *N*-heterosiklik karben öncülü (**1**) ve bu tuzun Ag(I)-NHC (**2**) kompleksi sentezlendi. Sentezlenen her iki yeni bileşiğin yapıları <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR ve FT-IR spektroskopileri ile aydınlatıldı.

## 2. Materyal ve Yöntem

Bileşikler schlenk tekniği kullanılarak inert atmosfer altında sentezlendi. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve çözücüler Sigma-Aldrich ve Merck'ten satın alındı. Çözücüler kullanılmadan önce standart metotlar kullanılarak kurutuldu. Erime noktaları Electrothermal-9100 ile kapiler tüplerde ölçüldü. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometresinde 400-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında alındı. <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spektrumları, tetrametilsilan referans alınarak CDCl<sub>3</sub> çözücüsü içerisinde, 400 MHz (<sup>1</sup>H), 100 MHz (<sup>13</sup>C)'de çalışan "Bruker As 400 Mercury" spektrometrede alındı. NMR katlılıkları şöyle kısaltıldı: s= singlet, d= dublet, t= triplet, quint.= pentet, hept.= heptet, m = multipler signal. Bütün ölçümler oda sıcaklığında ve taze olarak hazırlanan çözücülerde yapıldı.

### 2.1. 1-Allil-3-(2-diizopropilaminoetil)benzimidazolium klorür (**1**)

Bir şilenk içinde hekzan ile yıkanıp kurutulmuş sodyum hidrür (0.08 g, 2.5 mmol) üzerine tetrahidrofuran (THF) (30 mL) eklendi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Karışım üzerine benzimidazol (0.29 g, 2.5 mmol) azar azar ilave edildi. Tekrar 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözeltiye allilklorür (0.19 g, 2.5 mmol) eklendi ve 60 °C'de 24 saat karıştırıldı. Çözelti soğutuldu ve THF vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı üzerine diklorometan (DCM) (30 mL) ilave edildi ve filtreden selit üzerinden süzüldü. Vakum altında önce DCM uzaklaştırıldı, kalan sıvı kısım ise damıtılarak sıvı halde *N*-allilbenzimidazol (% 80, 0.32 g) elde edildi. *N*-allilbenzimidazol (0.32 g, 2 mmol) ve 2-diizopropilaminoetil klorür (0.33 g, 2 mmol) dimetilformamit (DMF) (5 mL) içinde 80 °C'de 24 saat karıştırıldı. Soğutulan çözelti üzerine Et<sub>2</sub>O eklendi ve çöken beyaz katı filtreden süzüldü. Elde edilen katı birkaç defa dietileter (Et<sub>2</sub>O) ile yıkandı ve vakumda kurutuldu.

Ham ürün DCM / Et<sub>2</sub>O'da kristallendirilerek saf ürün elde edildi. Bileşik literatüre göre sentezlenmiştir (Çevik-Yıldız ve ark. 2020). Verim: 0.46 g, % 72. e.n: 163-165 °C. FT-IR  $\nu_{\text{CN}}$ : 1556 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 0.86 (d, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *J* = 4 Hz), 3.01-3.09 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2.06 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 5.34 (d, 2H, NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, *J* = 8 Hz), 5.44-5.51 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 6.09 (quint, 1H, NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, *J* = 8 Hz), 7.59-7.67, 7.69-7.71 ve 7.80-7.82 (m, 4H, NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N), 11.23 (s, 1H, NCHN). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 44.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 47.3 ve 48.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 49.9 (NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 121.6 (NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 129.7 (NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 113.3, 113.5, 126.9, 131.1 ve 131.7 (NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N), 143.9 (NCHN).

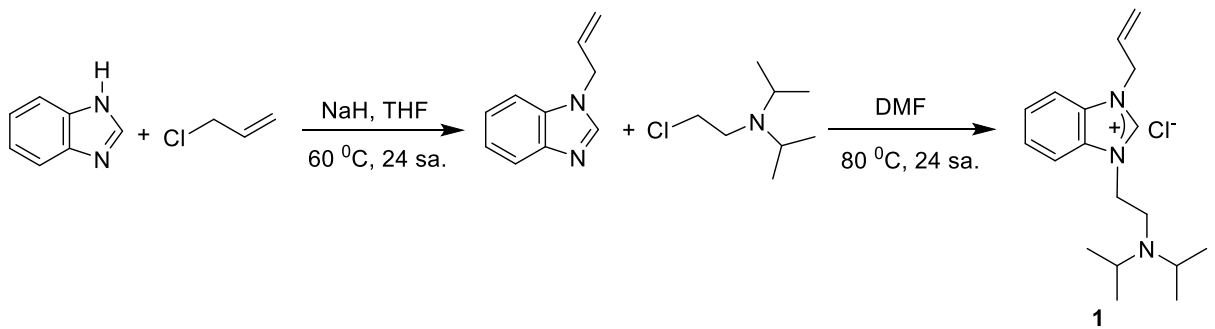
## 2.2. Kloro[1-allil-3-(2-diizopropilaminoetil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), (2)

1-Allil-3-(2-diizopropilaminoetil)benzimidazolyum klorür (1) (0.32 g, 1 mmol) ve Ag<sub>2</sub>O (0.12 g, 0.5 mmol) DCM (30 mL) içerisinde 2 gün oda sıcaklığında, alüminyum folyoya sarılı olarak karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon karışımı selit üzerinden süzülde ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün DCM / Et<sub>2</sub>O'da kristallendirilerek saf ürün elde edildi. Bileşik literatüre göre sentezlenmiştir (Çevik-Yıldız ve ark. 2020). Verim: 0.35 g, % 81. e.n: 176-178 °C. FT-IR  $\nu_{\text{CN}}$ : 1396 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 0.93 (d, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *J* = 8 Hz), 2.89 ve 4.35 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *J* = 8 Hz), 3.02 (hept. 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *J* = 8 Hz), 5.04 (d, 2H, NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, *J* = 4 Hz), 5.22 ve 5.32 (d, 2H, NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, *J* = 8 Hz), 5.97 (quint, 1H, NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, *J* = 4 Hz), 7.38-7.47 ve 7.51-7.53 (m, 4H, NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N), 11.74 (s, 1H, NCHN). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.9 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 45.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 48.9 ve 50.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 52.0 (NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 119.2 (NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 131.8 (NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 111.6, 111.9, 124.0, 133.5 ve 134.2 (NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N), Ag-C<sub>karben</sub> piki gözlenmedi.

## 3. Bulgular ve Tartışma

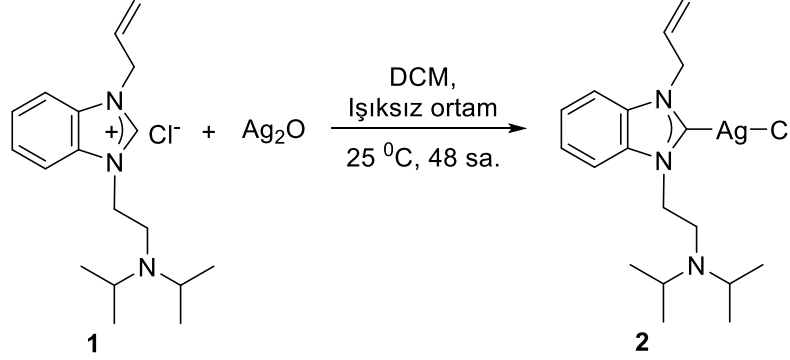
### 3.1. Benzimidazolyum Tuzunun (1) ve Ag(I)-NHC Kompleksinin Sentezi (2)

Bu çalışmada bir yeni benzimidazolyum türevli *N*-heterosiklik karben öncülü (1) ve bu öncülün Ag(I)-NHC kompleksi (2) sentezlendi. Benzimidazolyum tuzu (1), *N*-allil benzimidazol ile 2-diizopropilaminoetil klorür'ün DMF içinde 80 °C'de 24 saat süreyle etkileştirilmesi ile elde edilmiştir. Benzimidazolyum tuzunun sentezi Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. 1-Allil-3-(2-diizopropilaminoetil)benzimidazolyum klorür'ün (1) sentezi

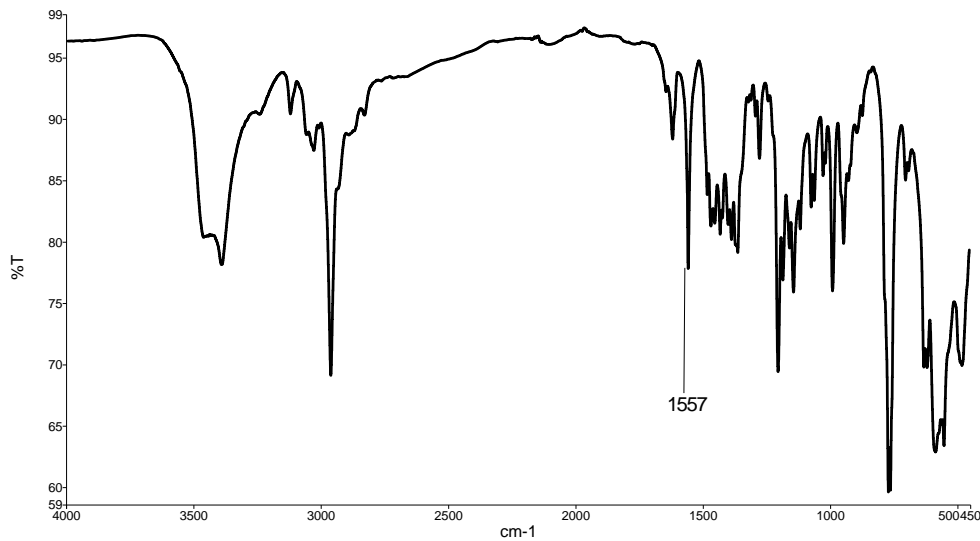
Yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılan benzimidazolyum tuzu (**1**), diklorometan içinde çözüldü. Üzerine Ag<sub>2</sub>O eklendi ve 48 saat boyunca, oda sıcaklığında, karanlık ortamda karıştırıldı. Filtreden süzülen çözelti deriştirilip eter ile kristalendirilerek, Ag(I)-NHC (**2**) kompleksi elde edildi. Ag(I)-NHC kompleksinin sentezi Şekil 2’de gösterilmiştir.



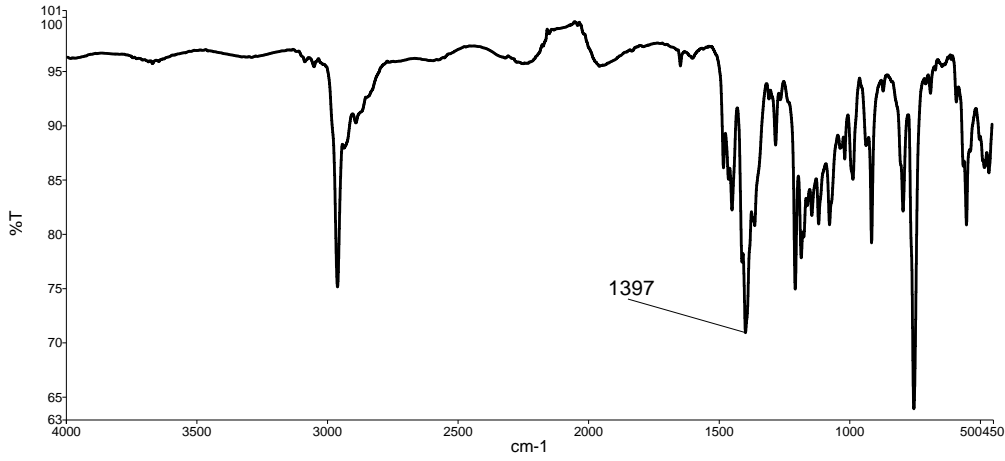
Şekil 2. Kloro[1-allil-3-(2-diizopropilaminoetil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I)'in (**2**) Sentezi

### 3.2. Benzimidazolyum Tuzunun (**1**) ve Ag(I)-NHC Kompleksinin (**2**) Yapısal Karakterizasyonu

Her iki bileşiğin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spektroskopileri ile aydınlatıldı. **1** ve **2** bileşiklerinin FT-IR spektrumları, C=N, C-N, C-H ve C=C gruplarının gerilme titreşimlerinin karakteristik bantlarını içermektedir. NHC öncülünün (**1**) FT-IR spektrumunda benzimidazol halkasındaki karakteristik C=N titreşimi ise 1557 cm<sup>-1</sup> de görüldü. Ag(I)-NHC kompleksinde (**2**) ise C=N piki 1397 cm<sup>-1</sup>'de negatif bir kayma ile görüldü. Bu negatif kayma elektron yoğunluğunu kendine çeken elektropozitif metal merkezden kaynaklanır ve sonuç olarak CN titreşimleri kompleksteki daha az enerji bölgesine kayar. CN pikindeki bu negatif kayma, benzimidazolyum tuzundan bir kompleks oluştuğunun bir kanıtıdır. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur (Touj ve ark. al 2018). Bileşiklere ait FT-IR spektrumu Şekil 3 ve Şekil 4’te verilmiştir.

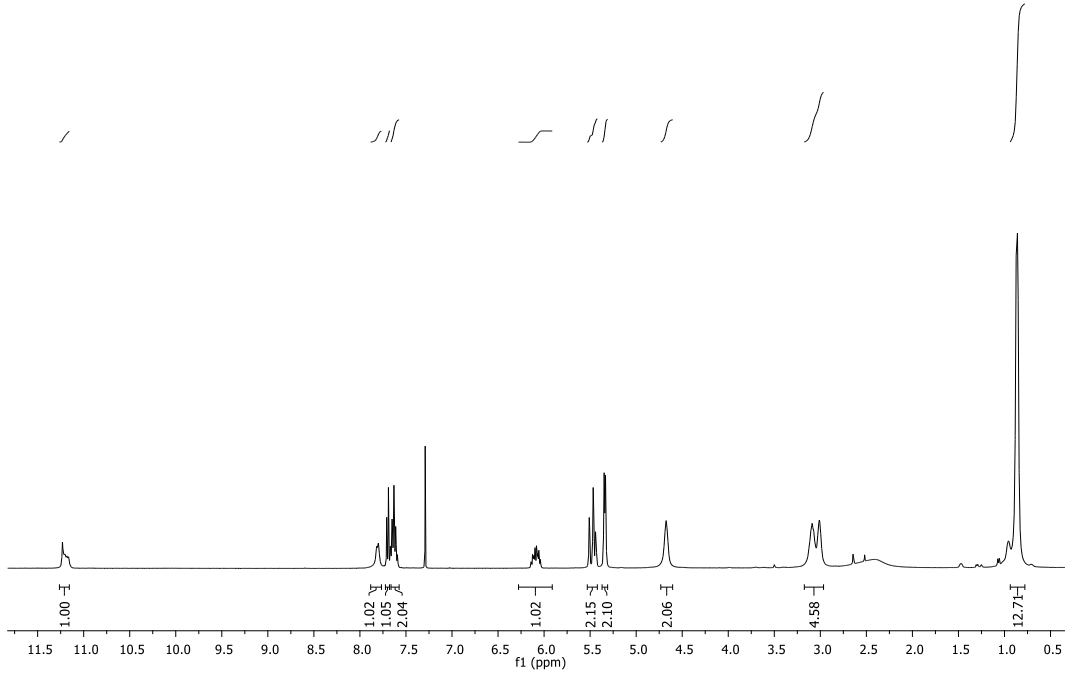


Şekil 3. 1 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

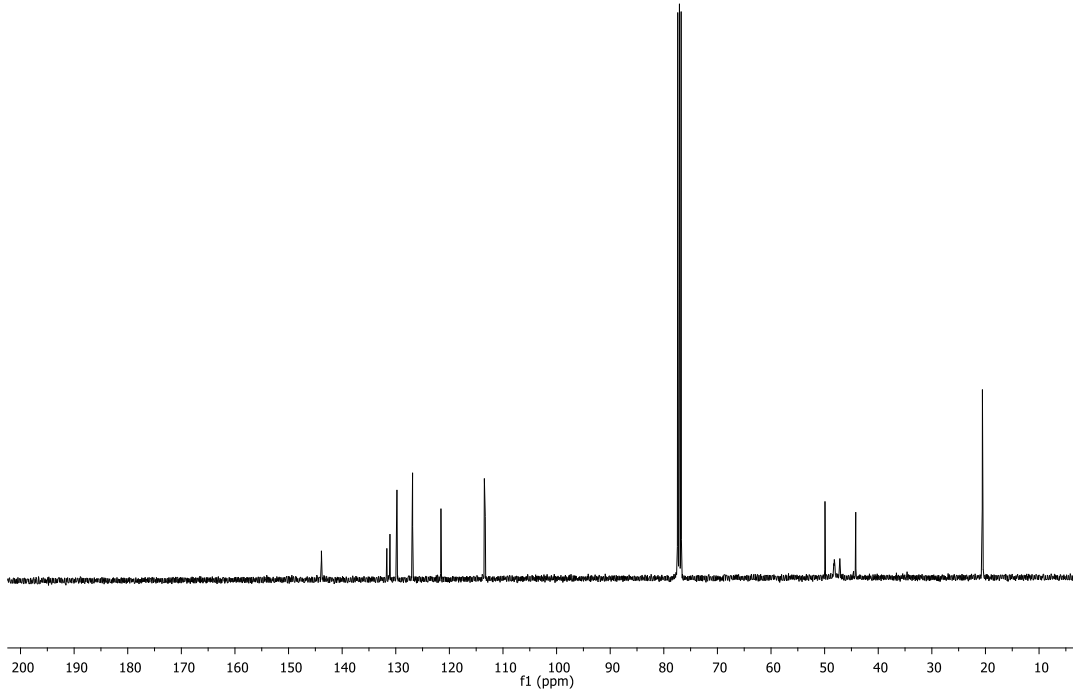


Şekil 4. 2 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

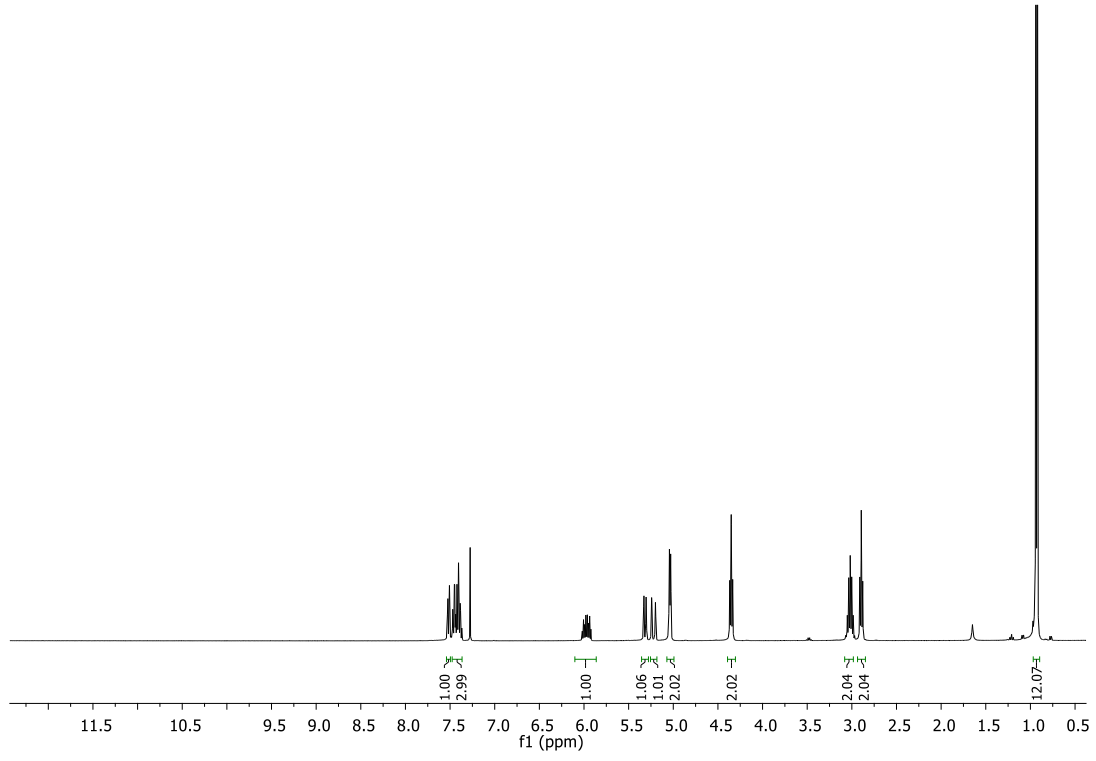
Bileşiklerin NMR spektrumları, d-CDCl<sub>3</sub> içerisinde analiz edildi. <sup>1</sup>H NMR spektrumunda, benzimidazolyum tuzunun (**1**) asidik protonu (NHCN) 11.74 ppm'de pik verdi. Ag(I)-NHC kompleksinin oluştuğunun başka bir kanıtı ise, benzimidazolyum tuzunun 11.74 ppm'de görülen asidik protonunun, Ag(I)-NHC (**2**) kompleksinin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda kaybolduğunun görülmesidir. Her iki bileşiğin (**1** ve **2**) <sup>1</sup>H NMR spektrumunda, benzimidazol halkasının aromatik protonları 7.36-7.55 ppm bölgesinde görülmektedir. **1** ve **2** bileşiklerindeki allil grubunun NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> protonları 5.90 ppm civarında quintet olarak pik verirken, NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> protonlarının her biri ayrı ayrı dublet olarak 5.20 ve 5.30 ppm civarlarında gelmektedir. <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında, 5.00 ppm civarlarında görülen dublet pikler ise allil grubunun NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> protonlarına aittir. Her iki bileşikteki benzimidazol'ün 3 konumuna bağlanan diizopropilaminoetil grubunun NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> protonları 2.80 ve 4.30 ppm civarlarında triplet olarak, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> protonları 3.00 ppm civarlarında heptet olarak ve NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> protonları ise 0.90 ppm civarlarında dublet olarak sinyal vermektedir. Her iki bileşik, <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında olduğu gibi <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spektrumlarında da hemen hemen aynı bölgelerde karakteristik pikler verirken, 144.2 ppm'de gelen benzimidazolyum tuzuna (**1**) ait NHCN karben piki, kompleksleşmeden sonra Ag(I)-NHC (**2**) kompleksinde görülmemektedir. Literatüre göre bu pik bazen burada olduğu gibi görülmez iken, bazen de 190 ppm civarlarında sinyal verebilmektedir. Literatüre göre karben rezonanslarının tam olarak görülemeyişi, NHC komplekslerinin fluksiyonel (fluxional, değişken) davranışının bir sonucudur (Özdemir ve ark. 2010; Nielsen ve ark. 2003; Pytkowicz ve ark. 2001; Lee ve ark. 2005). Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur (Çevik-Yıldız ve ark. 2020; Asif ve ark. 2016). Bileşiklere ait <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spektrumları Şekil 5-8'de verilmiştir.



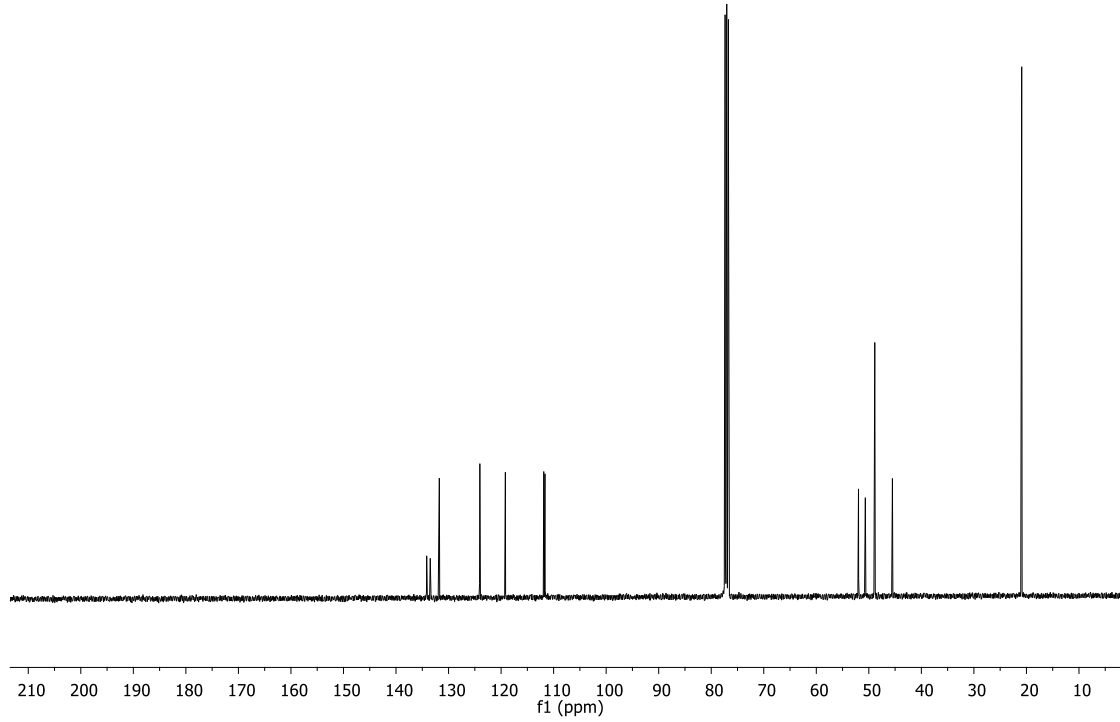
**Şekil 5. 1** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



**Şekil 6. 1** Bileşiğine ait  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrumu



Şekil 7. 2 Bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 8. 2 Bileşiğine ait <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spektrumu

#### 4. Sonuç

Sonuç olarak, bu çalışmada bir yeni *N*-heterosiklik karben öncülü ve bu öncülden bir yeni Ag(I)-NHC kompleksi sentezlendi. Sentezlenen her iki bileşik saf olarak elde edildi ve yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spektroskopileri ile aydınlatıldı. FT-IR spektroskopisi ile yapılan analizde, NHC öncülünün CN titreşiminin, Ag(I)-NHC kompleksinde daha az enerjili bölgeye kaydığı görüldü. Bu negatif kaymayanın nedeni, metal merkezinin elektron yoğunluğunu kendine çekmesidir. NMR spektroskopisi ile yapılan analizde ise, NHC öncülünün asidik protonu, kompleksleşmeden sonra spektrumda görülmedi. Bu protonun spektrumda görülmemesi kompleks oluşumunun bir delili olarak görmekteyiz. Bir sonraki çalışmada, elde edilen NHC öncülünün ve Ag(I)-NHC kompleksinin katalitik ve biyolojik özelliklerinin incelenmesi planlanmaktadır.

#### Kaynaklar

1. Almeida R A, Peixoto F A, Calvete J F M, Gois M P P & Pereira M M (2011). Rhodium (I) *N*-Heterocyclic carbene complexes as catalysts for hydroformylation of olefins: an overview. *Current Organic Synthesis* 8(5): 764-775.
2. Arduengo III A J, Harlow R L & Kline M (1991). A stable crystalline carbene [Erratum to document cited in CA114 (7): 62009r]. *Journal of the American Chemical Society* 113 (7): 2801-2801.
3. Asif M, Iqbal M A, Hussein M A, Oon C E, Haque R A, Ahamed M B K, Khadeer A M B, Majid A A S, Majid A M S A (2016). Human colon cancer targeted proapoptotic, anti-metastatic and cytostatic effects of binuclear Silver(I)-*N*-Heterocyclic carbene (NHC) complexes. *European journal of medicinal chemistry* 108:177-187.
4. Çevik-Yıldız E, Şahin N & Şahin-Bölükbaşı S. (2020). Synthesis, characterization, and investigation of antiproliferative activity of novel Ag (I)-*N*-Heterocyclic Carbene (NHC) compounds. *Journal of Molecular Structure*, 1199: 126987.
5. Demirayak Ş, Mohsen U A & Karaburun A Ç (2002). Synthesis and anticancer and anti-HIV testing of some pyrazino [1, 2-a] benzimidazole derivatives. *European journal of medicinal chemistry* 37 (3): 255-260.
6. Díez-González S, Marion N, Nolan S P (2009). *N*-heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis. *Chemical Reviews* 109 (8): 3612-3676.
7. Gudmundsson K S, Tidwell J, Lippa N, Koszalka G W, van Draanen N, Ptak R G & Townsend, L. B. (2000). Synthesis and antiviral evaluation of halogenated β-d-and-l-erythrofuransylbenzimidazoles. *Journal of medicinal chemistry* 43 (12), 2464-2472.
8. Feller D, Borden W T, Davidson E R (1980). Dependence of the singlet-triplet splitting in heterosubstituted carbenes on the heteroatom electronegativity and conformation. *Chemical Physics Letters* 71 (1): 22-26.
9. Irikura K, Goddard III K W A, Beauchamp J L (1992). Singlet-triplet gaps in substituted carbenes CXY (X, Y= H, fluoro, chloro, bromo, iodo, silyl). *Journal of the American Chemical Society* 114 (1): 48-51.



10. İsmail M A, Batista-Parra A, Miao Y, Wilson W D, Wenzler T, Brun R & Boykin D W (2005). Dicationic near-linear biphenyl benzimidazole derivatives as DNA-targeted antiprotozoal agents. *Bioorganic & medicinal chemistry* 13 (24), 6718-6726.
11. Khajehzadeh M & Moghadam M (2018). A new poly (N-heterocyclic carbene Pd complex) immobilized on nano silica: An efficient and reusable catalyst for Suzuki–Miyaura, Sonogashira and Heck–Mizoroki C–C coupling reactions. *Journal of Organometallic Chemistry* 863: 60-69.
12. Kühler T C, Swanson M, Christenson B, Klintonberg A C, Lamm B, Fägerhag J & Sjöström J E (2002). Novel Structures Derived from 2-[[2-Pyridyl] methyl] thio]-1 H-benzimidazole as Anti-Helicobacter pylori Agents, Part 1. *Journal of medicinal chemistry* 45 (19): 4282-4299.
13. Lee H M, Chiu P L, Hu C H, Lai C L, Chou Y C (2005). Synthesis and structural characterization of metal complexes based on pyrazole/imidazolium chlorides. *Journal of organometallic chemistry* 690 (2) 403-414.
14. Mavrava A T, Anchina K K, Vuchev D I, Tesnove J A, Kondeva M S, Miteka K M (2005). Synthesis and antitrichinellosis activity of some 2-substituted-[1,3] thiazolo [3, 2-a] benzimidazol-3(2H)-ones. *Bioorganic & medicinal chemistry* 13 (19): 5550-5559.
15. Nielsen D J, Cavell K J, Skelton B W & White A H (2003). Tetrafluoroborate anion B-F bond activation-unusual formation of a nucleophilic heterocyclic carbene: BF<sub>3</sub> adduct. *Inorganica chimica acta* 352: 143-150.
16. Nomiya K, Morozumi S, Yanagawa Y, Hasegawa M, Kurose K, Taguchi K & Kasuga N C (2018). Syntheses, structures, and antimicrobial activities of gold (I)– and copper (I)–N-heterocyclic carbene (NHC) complexes derived from basket-shaped dinuclear Ag (I)–NHC complex. *Inorganic chemistry* 57 (18): 11322-11332.
17. Öfele K. (1968). 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer Übergangsmetall-carben-komplex. *Journal of Organometallic Chemistry*, 12 (3): P42-P43.
18. Özdemir İ, Gürbüz N, Doğan Ö, Günel S, Özdemir İ. (2010). Synthesis and antimicrobial activity of Ag (I)-N-heterocyclic carbene complexes derived from benzimidazol-2-ylidene. *Applied Organometallic Chemistry* 24 (11): 758-762.
19. Pellei M, Gandin V, Marzano C, Marinelli M, Del Bello F & Santini C (2018). The first water-soluble copper (I) complexes bearing sulfonated imidazole-and benzimidazole-derived N-heterocyclic carbenes: Synthesis and anticancer studies. *Applied Organometallic Chemistry* 32 (3): e4185.
20. Pieczykolan M, Czaban-Jóźwiak J, Malinska M, Woźniak K, Dorta R, Rybicka A & Grela K (2020). The Influence of Various N-Heterocyclic Carbene Ligands on Activity of Nitro-Activated Olefin Metathesis Catalysts. *Molecules* 25 (10): 2282.

21. Pytkowicz J, Roland S, Mangeney P (2001). Synthesis of chiral silver(I) diaminecarbene complexes from (R,R)-4,5-di-tert-butylimidazoline. *Journal of Organometallic Chemistry* 631 (1-2):157-163.
22. Slimani I, Chakchouk-Mtibaa A, Mellouli L, Mansour L, Ozdemir I, Gürbüz N & Hamdi N (2020). Novel *N*-Heterocyclic Carbene Silver (I) Complexes: Synthesis, Structural Characterization, Antimicrobial and Cytotoxicity Potential Studies. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 31 (10): 2058-2070.
23. Touj N, Gürbüz N, Hamdi N, Yaşar S & Özdemir İ. (2018). Palladium PEPPSI complexes: Synthesis and catalytic activity on the Suzuki-Miyaura coupling reactions for aryl bromides at room temperature in aqueous media. *Inorganica Chimica Acta* 478: 187-194.
24. Wanzlick H W & Schönherr H J (1968). Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex. *Angewandte Chemie International Edition* 7(2): 141-142.
25. Yiğit B, Işık Y, Celepci D B, Evren E, Yiğit M, Gürbüz N, & Özdemir İ. (2020). Ruthenium (II) complexes bearing *N*-heterocyclic carbene ligands with wingtip groups and their catalytic activity in the transfer hydrogenation of ketones. *Inorganica Chimica Acta* 499: 119199.
26. Žak P, Bolt M, Kubicki M & Pietraszuk C (2018). Highly selective hydrosilylation of olefins and acetylenes by platinum (0) complexes bearing bulky *N*-heterocyclic carbene ligands. *Dalton Transactions*, 47 (6): 1903-1910.