



T.C.  
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
KİM-YL-2008-0003

**N-HETEROSİKLİK KARBEN (NHC) LİGANDLI  
PALADOSİKLİK KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE  
KATALİTİK ÖZELLİKLERİ**

**Melih UÇAK**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. M. Emin GÜNAY**

**AYDIN-2008**

**T.C.**  
**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**KİM-YL-2008-0003**

***N*-HETEROSİKLİK KARBEN (NHC) LİGANDLI  
PALADOSİKLİK KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE  
KATALİTİK ÖZELLİKLERİ**

**Melih UÇAK**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. M. Emin GÜNAY**

**AYDIN-2008**

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

Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Melih UÇAK tarafından hazırlanan “N-heterosiklik karben (NHC) ligandlı paladosiklik komplekslerin sentezi ve katalitik özellikleri” başlıklı tez, 03.07.2008 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Unvanı Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan: Doç. Dr. Yüksel ŞAHİN	ADÜ-FEF Kimya Böl.	.....
Üye : Yrd. Doç. Dr. M. Emin GÜNAY	ADÜ-FEF Kimya Böl.	.....
Üye : Yrd. Doç. Dr. Funda DEMİRHAN	CBÜ-FEF Kimya Böl.	.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun .....sayılı kararıyla ..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Serap AÇIKGÖZ  
Enstitü Müdürü

## İntihal (Aşırma) Beyan Sayfası

**Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.**

Adı Soyadı: Melih UÇAK

İmza :

**ÖZET**

Yüksek Lisans Tezi

***N*-HETEROSİKLİK KARBEN (NHC) LİGANDLI PALADOSİKLİK  
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİ**

Melih UÇAK

Adnan Menderes Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. M. Emin GÜNAY

Palladyum-katalizli eşleşme reaksiyonları C-C ve C-heteroatom bağ oluşumu için güçlü ve etkili bir metottur. Bu nedenle, eşleşme reaksiyonları için yeni katalitik sistemlerin araştırılması ve yeni palladyum katalizörlerinin dizaynı ve uygulamaları pek çok araştırmacının ilgi alanına girmektedir.

Son zamanlarda, hacimli elektronca-zengin fosfinlerin katalizör olarak kullanılması eşleşme reaksiyonlarında büyük ilerlemelerin elde edilmesine yol açmıştır. Bununla birlikte, fosfinler pahalı, toksik, genellikle ligantlardan uzaklaştırılması zor olan ya da geri kazanılamayan ve bozduğunda yan ürün olarak fosfin oksitleri veren ligantlardır. Bu nedenle, *N*-heterosiklik karbenler (NHC) gibi fosfinlere alternatif olabilecek çok sayıda araştırma yapılmıştır. NHC'ler fosfinlerden çok daha güçlü  $\sigma$ -sunuculardır ve C-C ve C-heteroatom bağ oluşumu için de en aktif katalizörlerden biridir.

Son yıllarda *N*-heterosiklik karben (NHC) ve bir paladosikliğin aynı yapı içinde bulunduğu çalışmalar yapılmıştır. Bu şekilde oluşturulan katalizörün kararlılığı, *N*-heterosiklik karbenlerin yardımıyla meydana gelen yüksek aktiviteli paladasikliğin oluşmasının bir sonucudur. Böylesi paladosiklik katalizörlerinin avantajları, sentezlerinin kolay olması, yapılarında kolay değişiklikler yapılabilmesi ve çalışmaya uygun olmalarıdır.

Bu çalışmada, bir seri NHC bağlı paladosiklik kompleksi sentezlenerek, karakterize edilmiş ve Suzuki-Miyaura reaksiyonunda katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bu tür komplekslerin sentezi üç aşamadan oluşmaktadır. İlk basamakta *N*-heterosiklik karben öncülleri hazırlanmıştır. İkinci aşamada asetat-köprülü dimerik paladasiklik elde edilmiştir. Son basamakta ise dimerik paladosiklik kompleks ile *N*-heterosiklik karben ligandı tepkimeye sokularak, NHC bağlı paladosiklik kompleksler sentezlenmiştir. Bu yeni komplekslerin yapıları elemental analiz, IR, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

**2008, 74 sayfa**

**Anahtar Sözcükler:**

Paladosiklik, *N*-Heterosiklik karben, imidazolidinyum tuzu, karben öncülleri, C-C bağ oluşumu, palladyum, X-ışınları kırınımı.

**ABSTRACT**

M. Sc. Thesis

**THE SYNTHESIS OF *N*-HETEROCYCLIC CARBENE-SUBSTITUTED  
PALLADACYCLIC COMPLEXES AND THEIR CATALYTIC PROPERTIES**

Melih UÇAK

Adnan Menderes University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Asist. Prof. Dr. M. Emin GÜNAY

Palladium-catalyzed coupling reactions provide an efficient and powerful method for the formation of C-C and C-heteroatom bonds. Thus, the design and application of new palladium catalysts and the search for new catalytic systems for these coupling reactions have attracted many researchers' interest.

Great progress has been obtained for the coupling reactions by using catalysts with bulky electron-rich phosphines. However, the phosphine ligands are expensive, toxic and unrecoverable; usually it is difficult to remove these ligands and their degradation by-products, phosphine oxides. Thus a lot of effort has been made to explore alternatives for phosphines, such as *N*-heterocyclic carbenes (NHC). NHC are better  $\sigma$ -donors than phosphines and one of the most active catalysts for the formation of C-C and C-heteroatom bonds.

Recently, the combination of a palladacycle framework and *N*-heterocyclic carbene (NHC) has been reported. These catalysts combine the stability induced by the presence of a palladacycle framework with the high activity associated with the

NHCs. The advantages of such palladacyclic catalysts include their ease of synthesis, facile modification and convenience of handling.

In this study has been characterized and prepared a series NHC-substituted palladacyclic complex and also examined their catalytic activity in the Suzuki-Miyaura. Three major routes were applied for the synthesis of palladacyclic complexes. In the first step, the NHC precursor has been prepared. In the second step, acetate-bridged palladacyclic complex has been synthesized and the last step, as a result of the reaction between dimeric palladacyclic complex and NHC ligand has been synthesized NHC-substituted palladacyclic complexes. These new compounds were characterized by elemental analysis, IR,  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy.

**2008, 74 pages**

**Key Words:**

Palladacyclic, N-heterocyclic carbene, imidazolidinium salt, carbene precursor, C-C bond formation, palladium, X-ray diffraction.



## ÖNSÖZ

Homojen katalizörler olarak bilinen paladosiklik bileşikler organometalik kimyanın yeni bir alt dalı haline gelmeye başlamıştır. Özellikle *N*-heterosiklik karben (NHC) içeren paladosikliklerin senteziyle ilgili yapılan çalışmalar, NHC'in ucuz olması, toksik olmayışı, komplekslerinin daha kararlı ve seçici olması nedeniyle her geçen gün artmaktadır.

Bu çalışmada doymuş NHC ligandı bağlı paladosiklik kompleksler sentezlenmiştir. Havada kararlı olan bu yeni ürünlerin yapıları analitik ve spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiş, ayrıca Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu için katalitik özellikleri incelenmiştir.

Tez konusunu öneren ve çalışmalarını yapabilmem için büyük bir özveri ile bütün imkânlarını seferber eden, değerli bilgi ve önerileri ile çalışmalarına ışık tutan, desteği ile bana güç ve moral veren, çok büyük yardım ve ilgilerini gördüğüm tez danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Emin GÜNAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı yürütebilmek için ihtiyaç duyduğum imkanları bana sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na, FEF-07006 no'lu araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na ve 104T203 no'lu Kariyer Projesiyle destek ve burs sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bugüne gelmemde büyük emekleri olan sevgili aileme, çalışmam sırasında gerek duyduğum her türlü yardımı büyük bir anlayış ve sabırla yapmış olan hayat arkadaşım Öznur GÖRMEZ'e, çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Rukiye GÜMÜŞADA'ya, ayrıca IR analizlerinde yardımlarını esirgemeyen Arş. Grv. Ö. Barış ÜZÜM'e teşekkür ederim.

Melih UÇAK

*Her zaman arkamda desteğini, yanımnda varlığını hissettiğim, kararlı ve emin adımlar atmamı sağlayan canım babam;*

*Muhittin UÇAK'a*

## İÇİNDEKİLER

<b>KABUL VE ONAY SAYFASI</b> .....	i
<b>İNTİHAL BEYAN SAYFASI</b> .....	ii
<b>ÖZET</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	v
<b>ÖNSÖZ</b> .....	vii
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xi
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xiii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xvi
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>1.1. Paladosiklikler ve Genel Özellikleri</b> .....	1
<b>1.2. Karbenler ve Genel Özellikleri</b> .....	2
<b>1.2.1. Karben Öncüllerinin Sentezi</b> .....	5
<b>1.2.2. Metal-NHC Komplekslerinin Sentezi</b> .....	7
<b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....	9
<b>2.1. Paladosiklik Türleri</b> .....	9
<b>2.1.1. NHC İçeren Paladosiklikler (Hibrit Paladosiklikler)</b> .....	9
<b>2.1.2. Fosfin Türevli Paladosiklikler</b> .....	13
<b>2.1.3. Fosfit Paladosiklikler</b> .....	15
<b>2.1.4. CN-Paladosiklikler</b> .....	15
<b>2.1.4.1. İmin Paladosiklikler</b> .....	16
<b>2.1.4.2. Oksim Paladosiklikler</b> .....	17
<b>2.1.4.3. Çeşitli CN-Paladosiklikler</b> .....	18
<b>2.1.5. CS- ve CO- Paladosiklikler</b> .....	19

<b>2.1.6. Pincer Paladosiklikler</b> .....	20
<b>2.2. Paladosikliklerin Genel Sentez Yöntemleri</b> .....	21
<b>2.2.1. C-H Bağ Aktivasyonu</b> .....	21
<b>2.2.2. Yükseltgen Katılma</b> .....	23
<b>2.2.3. Transmetalasyon</b> .....	24
<b>2.2.4. Alkenlerin Alkoksi- ve Karbo-Paladasyonu</b> .....	25
<b>2.2.5. Alkinlerin Halopaladasyonu</b> .....	25
<b>2.3. Katalizör Öncülleri Olarak Paladosiklikler</b> .....	26
<b>2.3.1. Genel Özellikleri</b> .....	26
<b>2.3.2. Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonları</b> .....	26
<b>2.3.3. Heck Eşleşme Reaksiyonları</b> .....	31
<b>2.3.4. Sonogashira, Stille, Buchwald-Hartwig ve Diğer Çapraz Eşleşme Reaksiyonları</b> .....	32
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	34
<b>3.1. Materyal</b> .....	34
<b>3.2. Yöntem</b> .....	34
<b>3.3. Deneysel Çalışmalar</b> .....	35
<b>3.3.1. <i>N,N'</i>-disübstitüentli Schiff Bazı Sentezleri</b> .....	35
<b>3.3.1.1. <i>N,N'</i>-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,2-etandiimin Sentezi, 1a</b> .....	35
<b>3.3.1.2. <i>N,N'</i>- bis(2,4,6-trimetilfenil)-1,2-etandiimin Sentezi, 1b</b> .....	35
<b>3.3.1.3. <i>N,N'</i>-bis(2,4-dimetilfenil)-1,2-etandiimin Sentezi, 1c</b> .....	36
<b>3.3.2. <i>N,N'</i>- disübstitüentli Etilendiamin Sentezleri</b> .....	36
<b>3.3.2.1. <i>N,N'</i>-bis(2,6-diizopropilfenil)etan-1,2-diamin Sentezi, 2a</b> .....	36
<b>3.3.2.2. <i>N,N'</i>- bis(2,4,6-trimetilfenil)etan-1,2-diamin Sentezi, 2b</b> .....	37
<b>3.3.2.3. <i>N,N'</i>- bis(2,4-dimetilfenil)etan-1,2-diamin Sentezi, 2c</b> .....	37

3.3.3. <i>N, N'</i> - disübstitüyenli İmidazolidinyum Tuzlarının Sentezi .....	38
3.3.3.1. <i>N, N'</i> -bis(2,6-diizopropilfenil)imidazolidinyum klorür Sentezi, 3a ...	38
3.3.3.2. <i>N, N'</i> - bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolidinyum klorür Sentezi, 3b ....	38
3.3.3.3. <i>N, N'</i> - bis(2,4-dimetilfenil)imidazolidinyum klorür Sentezi, 3c .....	39
3.3.4. Di- $\mu$ -asetato- $\kappa^4 O:O'$ -bis[2-(2-piridil)-fenil- $\kappa^2 C, N$ ]palladyum(II) Sentezi, 4 .....	41
3.3.5. <i>N</i> -Heterosiklik Karben (NHC) Ligandı Bağlı Paladosiklik Komplekslerin Sentezleri .....	41
3.3.5.1. Kloro[ <i>N, N'</i> -bis(2,6-diizopropilfenil)imidazolidin-2-iliden][2-{2- piridil}fenil]palladyum(II) Sentezi, 5a .....	41
3.3.5.2. Kloro[ <i>N, N'</i> -bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolidin-2-iliden][2-{2- piridil}fenil] palladyum(II) Sentezi, 5b .....	43
3.3.5.3. Kloro[ <i>N, N'</i> -bis(2,4-dimetilfenil)imidazolidin-2-iliden][2-{2- piridil}fenil] palladyum(II) Sentezi, 5c .....	43
3.3.6. Katalitik Çalışmalar .....	44
3.3.6.1. Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonları için Genel Yöntem	44
3.3.6.2. Gaz Kromatografisi Çalışma Yöntemi .....	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	45
4.1. NHC Öncüllerinin (İmidazolidinyum Tuzu) Sentezi ve Reaksiyonları .....	46
4.2. Paladosiklik Kompleksin Sentezi .....	47
4.3. NHC Ligandı Bağlı Paladosiklik Komplekslerin Sentezi ve Yapı Analizleri .....	48
4.4. X-Işını Kırınımı İle Yapı Analizi .....	55
4.5. Katalitik Çalışmalar .....	59
5. SONUÇ .....	61
KAYNAKLAR .....	63
ÖZGEÇMİŞ .....	74

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AcOH	Asetik asit
$\delta$	Delta
Å	Angstrom
Ad	Adamantil
Ar	Aril
Bu	Bütil
COD veya cod	1,5-siklooktadien
d	Dublet
dba	Dibenzilidenaseton
dd	Dubletin dubleti
deg	Derece
DMF	Dimetil formamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
e.n.	Erime noktası
Et	Etil
Et <sub>3</sub> N	Trietilamin
EtOH	Etil alkol
EZO	Elektronca-zengin olefin
Hz	Hertz
IR	Infrared spektroskopisi
<i>J</i>	Jiromanyetik sabit
Kat.	Katalizör
m	Multiplet
Me	Metil
Mes	Meztil
NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
NMe <sub>2</sub>	Dimetil amin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans

OAc	Asetat
OEt	Etoksi
OMe	Metoksi
PEt <sub>3</sub>	Trietilfosfin
Ph	Fenil
PhMe	Toluen
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfin
Ppy	2-fenilpiridin
Pr	Propil
R, R'	Sübstitüent
RT	Oda sıcaklığı
s	Singlet
t	Triplet
td	Tripletin dubleti
TBA	Tiyobarbütirik asit
TFA	Trifloraasetik asit
THF	Tetrahidrofur
tol	Tolil
X	Halojen
κ	Kapa

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Azobenzenin siklopaladasyonu .....	1
Şekil 1.2 Paladosiklik komplekslerin genel yapıları .....	2
Şekil 1.3. Fischer tip karben ve orbital diyagramı .....	4
Şekil 1.4. Schrock tip karben ve orbital diyagramı .....	4
Şekil 1.5. Karben öncüllerinin sentez yöntemleri .....	5
Şekil 1.6. 1,3-dialkilimidazolyum tuzları .....	6
Şekil 1.7. Metal-NHC komplekslerinin sentez yöntemleri .....	7
Şekil 2.1. İlk serbest kararlı NHC sentezi .....	9
Şekil 2.2. 4,5-dihidroimidazolyum ve imidazolyum tuzlarından türeyen yararlı NHC ligantları .....	9
Şekil 2.3. NHC ligandı içeren paladosiklik kompleksler .....	10
Şekil 2.4. Doymamış NHC ligandı içeren paladosiklikler ve sentezi .....	10
Şekil 2.5. Doymamış NHC ligandı içeren paladosiklik kompleks .....	11
Şekil 2.6. Doymuş NHC ligandı içeren paladosiklik kompleks .....	11
Şekil 2.7 Hibrit paladosiklik karben kompleksleri .....	12
Şekil 2.8. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında kullanılan Paladosiklikler .....	12
Şekil 2.9. Fosfin türevli paladosiklik kompleks .....	13
Şekil 2.10. Şekil 2.7'nin molekül içi Heck reaksiyonlarında uygulamaları .....	13
Şekil 2.11. tri- $\alpha$ -naftalilfosfine dayanan farklı yapılardaki fosfin yapılı Paladosiklikler .....	14
Şekil 2.12. Amino fosfin türevleri .....	14
Şekil 2.13. Fosfor içeren paladosiklikler.....	15
Şekil 2.14. İmin esaslı paladosiklikler .....	16
Şekil. 2.15. Ferrosenli imin paladosiklik kompleksi .....	16



Şekil 2.16. Flor türevli paladosiklik .....	17
Şekil 2.17. Oksim türevli paladosiklikler .....	17
Şekil 2.18. Oksim türevli paladosiklik .....	18
Şekil 2.19. Siklopalladyum, benzilai, piridin ve kinolin türevlerini içeren Paladosiklikler .....	18
Şekil 2.20. 1-Arilpirazol veya 2-arilbenzotiyazollerden türeyen paladosiklikler ..	19
Şekil 2.21. SC-Paladosiklik kompleks .....	19
Şekil 2.22. Pincer tip paladosiklik .....	20
Şekil 2.23. Pincer Paladosiklik .....	20
Şekil 2.24. Paladosiklik yapıların oluşum tepkimesi .....	21
Şekil 2.25. Paladasyon ajanlarının oluşumu ve transsiklopaladasyon .....	22
Şekil 2.26. Transsiklopaladasyon reaksiyonu .....	22
Şekil 2.27. Aromatik ligantların siklopaladasyonu için önerilen mekanizma .....	23
Şekil 2.28. Yükseltgen katılmayla paladosiklik oluşumu .....	23
Şekil 2.29. Transmetalasyon yoluyla paladosiklik oluşumu .....	24
Şekil 2.30. Transmetalasyon reaksiyonuyla bis-siklopaladat bileşiklerinin Sentezi .....	24
Şekil 2.31. Allil aminlerin alkoksi paladasyonu ile paladosiklik oluşumu .....	25
Şekil 2.32. Paladosikliklerin oluşumunda asetilenin kloropaladasyonu .....	25
Şekil 2.33. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu .....	26
Şekil 2.34. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunun genel mekanizması ..	28
Şekil 2.35. 1,3-diorganilimidazolyum tuzları .....	30
Şekil 2.36. İmidazolyum halkası içeren Pd-NHC kompleks .....	30
Şekil 2.37. Heck eşleşme reaksiyon mekanizması .....	31
Şekil 2.38. Heck reaksiyonlarında kullanılan paladosiklik kompleksler .....	32

Şekil 2.39. Heck eşleşme reaksiyonunda oda sıcaklığında katalitik aktivite gösteren paladosiklik .....	32
Şekil 2.40. Çapraz eşleşme türleri ve reaksiyonları .....	33
Şekil 3.1. NCH Ligandlı paladosiklik komplekslerin sentez yöntemleri .....	40
Şekil 3.2. <b>5a</b> 'nın sentezinde meydana gelen <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)- <i>N</i> -[2-(2,6-diizopropilfenilamin)etil]formamit, <b>6</b> .....	42
Şekil 4.1. İmidazolidinyum tuzlarının genel sentez yöntemi .....	46
Şekil 4.2. Asetat-köprülü dimerik kompleks .....	47
Şekil 4.3. Sentezlenen paladosiklik kompleksler .....	48
Şekil 4.4. <b>5a</b> 'nın <sup>1</sup> H NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	51
Şekil 4.5. <b>5b</b> 'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	52
Şekil 4.6. <b>5c</b> 'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	53
Şekil 4.7. <b>6</b> 'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu ve <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	54
Şekil 4.8. <b>5a</b> 'nın ORTEP diyagramı .....	55
Şekil 4.9. <b>6</b> 'nin ORTEP diyagramı .....	56

**ÇİZELGELER LİSTESİ**

Çizelge 2.1. Bazı paladosikliklerin aril klorür ya da bromür ile fenilboronik asit arasında yürüyen Suzuki eşleşmesindeki katalitik aktivitesi ...	27
Çizelge 4.1. $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları, <b>5a</b> .....	51
Çizelge 4.2. $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları, <b>5b</b> .....	52
Çizelge 4.3. $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları, <b>5c</b> .....	53
Çizelge 4.4. $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları, <b>6</b> .....	54
Çizelge 4.5. <b>5a</b> için seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları .....	56
Çizelge 4.6. <b>6</b> için seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları .....	57
Çizelge 4.7. Kristalografik bilgilerin özeti ( <b>5a</b> ve <b>6</b> için) .....	58
Çizelge 4.8. Aril halojenür ile fenilboronik asidin Suzuki çapraz eşleşme Reaksiyonu .....	60

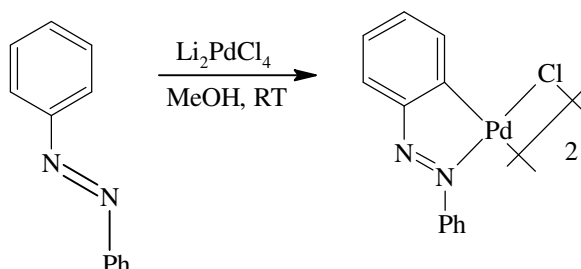
# 1. GİRİŞ

## 1.1. PALADOSİKLIKLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Paladosiklikler organapalladyum bileşikleri sınıfındadır. Paladosiklik yapılar C-C ve C-heteroatom bağ oluşumunu içeren reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılan aktif katalizörlerdir. Bu komplekslerin büyük çoğunluğu anyonik 4 ya da 6 elektron sunucu ligantlara sahiptir. Özellikle 5-üyelik paladosiklik komplekslerde elektron sunucu atomu azot olan türler en yaygın olanıdır.

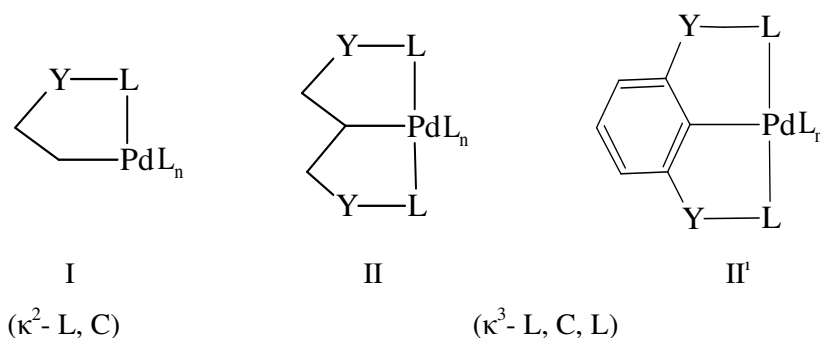
Paladosiklikler pek çok tepkime için yeni bir katalizör ailesi olarak tanımlanabilir. Değişik sentez yöntemleriyle yüksek verimle kolaylıkla hazırlanabilirler. Yüksek katalitik aktiviteye sahip olup hava ve neme karşı kararlıdır.

Paladosiklik bileşikler ilk olarak 1965 yılında azobenzen türevlerinin siklopaladasyonu ile sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Cope et al, 1965), (Şekil 1.1). Paladosiklik yapılar 1960'lı yılların özellikle ikinci yarısından sonra hızla yaygınlaşmaktadır. Bu komplekslerin sentezi kolaydır. Kompleksin elektronik ve sterik özelliklerinde basit değişiklikler yapmak mümkündür. Özellikle; metalosiklik halkanın büyüklüğü (3-10 üyelik), metale bağlı karbonun yapısı (alifatik, aromatik vb.), elektron sunucu atomun türü (N-, P-, S-, O- vb.) ve ona bağlı gruplar (alkil, aril vb.), X ligandının yapısı (halojenür, trifilat veya çözügen THF, su vb.) kompleksin dimer mi, monomer mi, nötral mi ya da katyonik mi olduğunu belirler.



Şekil 1.1. Azobenzenin siklopaladasyonu

Paladosiklik kompleksleri genel olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür (Şekil 1.2). Bunlardan birincisinde, palladyum merkezine bir karbon ve bir ligant koordine olmakta ve 5-üyelik kararlı bir halka oluşmaktadır (L = N, O veya S). İkinci tür paladosiklikler ise “pincer” kompleksler olarak adlandırılırlar. Bu komplekslerde metale bir karbon ve iki donör atomu bağlanmaktadır (L = PR<sub>2</sub>, NR, NR<sub>2</sub> veya SR). Bu kompleksler son zamanlarda ileri düzeydeki organik sentezler için yeni materyaller olarak biyoorganometalik kimyada daha da fazla kullanılmaktadır.



L = elektron sunucu atom, Y = bağlayıcı grup, L<sub>n</sub> = metale bağlı ligantlar (CO, PPh<sub>3</sub>)

Şekil 1.2. Paladosiklik komplekslerin genel yapıları

## 1.2. KARBENLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Metal karben kompleksleri L<sub>n</sub>M=CXY, üzerindeki çalışmalar yetmişli yıllardan beri hızlı bir gelişme göstermiştir. Bu gelişmenin asıl nedeni diaminokarben komplekslerinin (özellikle imidazol ve imidazolidin halkası içeren kompleksler) katalitik özellik sergilemesidir. Karben ligantlarının fosfinlere alternatif oluşturabileceği anlaşılmaktadır. M-karben bağının termodinamik yönden çok kararlı oluşu ve toksisitesinin azlığı önemli bir üstünlüktür.

Karben: Değerlik kabuğunda altı elektron bulunduran, nötral, disüstitüye karbon bileşikleridir. Metandan iki proton koparılmış haldedir. Hidrojenler yerine farklı gruplarda gelebilir. IUPAC kuralına göre metale çift bağlı karbon *alkiliden* son eki olarak adlandırılır. Örneğin CH<sub>2</sub> *metiliden*, C(OCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> grubu *metoksi-fenilmetiliden* olmalıdır.

Metilen (CH<sub>2</sub>) tipindeki alifatik karbenler elektronca fakirdirler ve aşırı ölçüde reaktiftirler. Bu alifatik karbenleri izole etmek oldukça güçtür.

Onların varlığı reaksiyon ürünlerinden anlaşılmaktadır. Onlar alkanlardaki apolar C-H bağları arasına katılan bazı karbenler kadar reaktiftirler ya da siklopropanları oluşturmak için alkenlerle reaksiyona girerler.

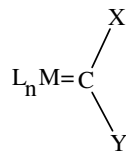
Karben karbonuna bağlı azot atomlarının elektron verme yeteneği bu karbonu nükleofilik yapar ve karbonun metale aktardığı elektron yoğunluğunu dengeler.

Bir başka deyişle; *N*-heterosiklik karbenler saf elektron verici ligantlardır. Bu tür ligantlar komplekslerinde *tersiyer*-fosfinlerle paralellik sergiler. Ancak metalle daha kuvvetli bağ oluşturur.

X-ışınları çalışmalarından sağlanan verilere göre *N*-heterosiklik karben komplekslerindeki M-C<sub>(karben)</sub> bağı tek bağ niteliğindedir.

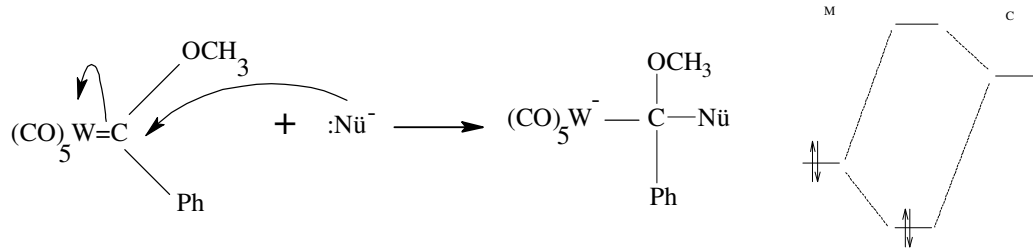
Bu komplekslerin tayini için en önemli metot <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisidir. Genelde karben karbonunun rezonansı özellikle düşük alanda görülür. Rezonans karben üzerindeki süstitüentlerin tipine karşı oldukça hassastır.

Disüstitüye karben atomları metal ve karbon arasında formal bir çift bağ oluşturarak bir geçiş metaline doğrudan bağlanabilir. Bu ligantları içeren komplekslere, metal-karben kompleksleri denir ve genel gösterimi;



şeklinindedir. Burada, L<sub>n</sub> karben dışındaki ligantları simgelemektedir. X ve Y ise H, alkil, aril, halojenler ve (N, O, S vb.) heteroatomlar olabilir. X ve Y'nin farklı olması karbenin tipini de değiştirmektedir.

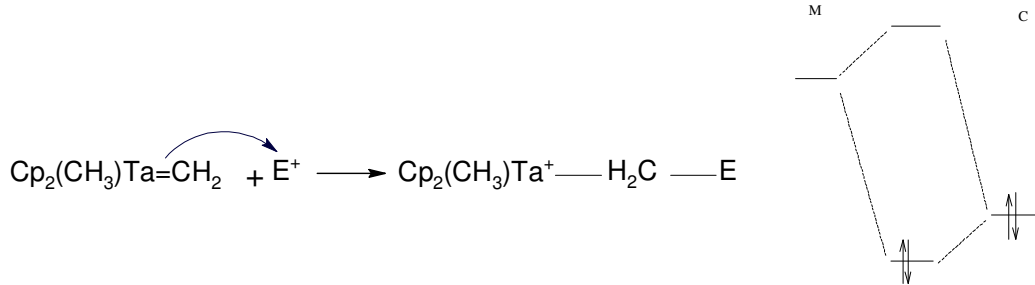
X'in aril ya da hidrojen, Y'nin ise N, O, S gibi heteroatom olması durumunda Fischer tip karben meydana gelir (Fischer ve Maasböl, 1964), (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Fischer tip karben ve orbital diyagramı

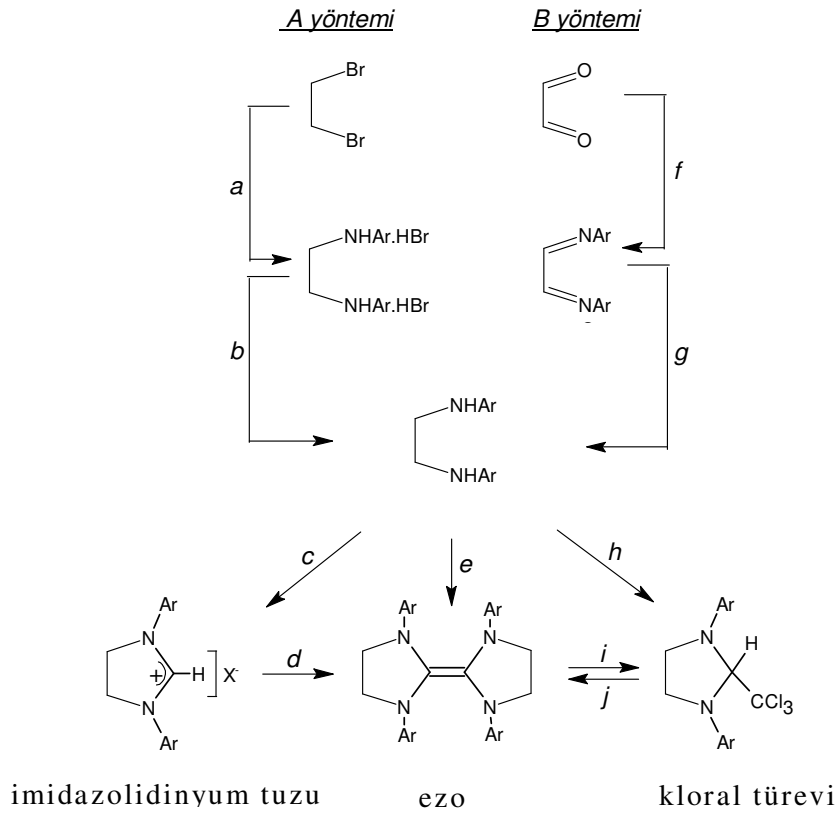
Bu tipteki kompleksler için kullanılan metaller genellikle krom (Cr), molibden (Mo), wolfram (W) ve demir (Fe)'dir. Ligant olarak ise iyi  $\pi$ -alıcı karbonil (CO) örnek olarak verilebilir.

X ve Y'nin H olmasıyla oluşan diğer bir karben tipi ise Schrock tip karbendir (Schrock, 1974), (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Schrock tip karben ve orbital diyagramı

### 1.2.1. Karben Öncüllerinin Sentezi



*Reaktifler ve koşullar:* (a) RNH<sub>2</sub>; (b) NH<sub>3</sub>; (c) HC(OEt)<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>X; 140 °C; (d) NaH, THF; (e) HC(OEt)<sub>3</sub>, R = aril, 140 °C; (f) RNH<sub>2</sub>, EtOH; (g) NaBH<sub>4</sub>, EtOH; (h) Cl<sub>3</sub>CCHO, CH<sub>3</sub>COOH, 25 °C; (i) CHCl<sub>3</sub>, 110 °C; (j) PhMe, 110 °C.

Şekil 1.5. Karben öncüllerinin sentez yöntemleri

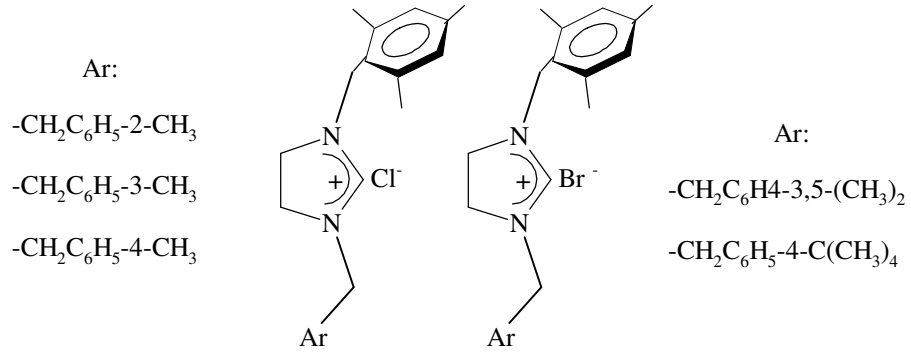
İmidazolidinyum tuzları genellikle havada kararlıdır ve asidik protona sahiptir. Bazı tuzlar higroskopik özellik gösterebilir. Ancak bundan, anyon değişimi yapılarak kurtulunabilir.

Elektronca zengin olefinler iyi nükleofildirler. Bu nedenle çeşitli geçiş metal kompleksleriyle ısıtıldıklarında bölünmeye uğrarlar. Kuvvetli indirgen ve kemilüminesans özellik gösterirler.

Triklorometilimidazolidin havada kararlı olmasına rağmen sentezlenmesi ve çalışılması zor bir türedir.

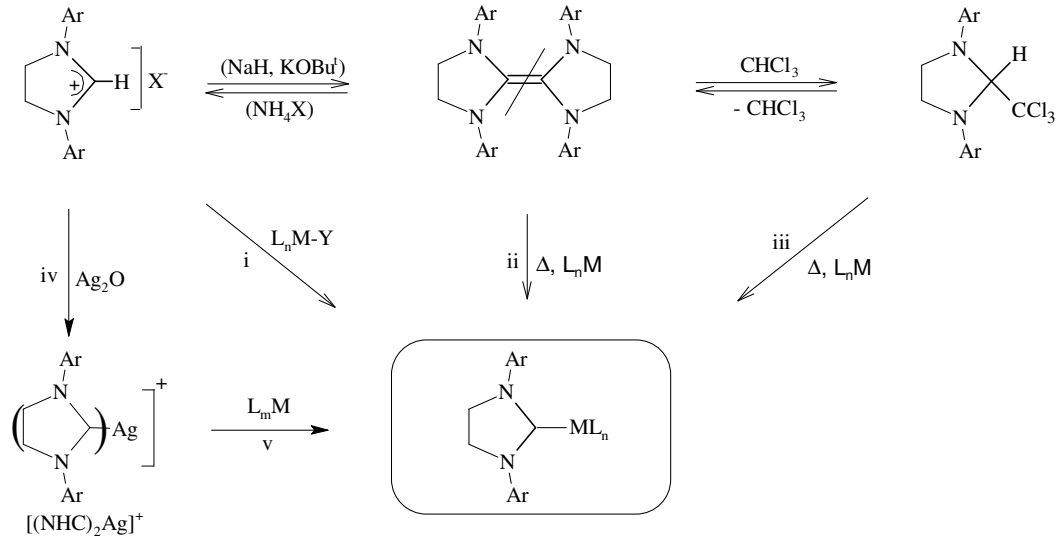


*N*-heterosiklik karben öncülleri olarak yeni, sterik engelli 1,3-dialkilimidazolyum tuzları sentezlenip, karakterize edilmiştir. Bu tuzlar aynı zamanda, palladyum asetat ile etkileştirilip optimum koşullarda aril klorür ve bromürlerin Heck ve Suzuki-Miyaura çapraz eşleşmesinde aktif katalitik aktivite göstermişlerdir (Yaşar ve ark., 2008), (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. 1,3-dialkilimidazolyum tuzları

## 1.2.2. Metal-NHC Komplekslerinin Sentezi



Reaktifler ve koşullar: i)  $[\text{Pd}(\text{ppy})(\mu\text{-OAc})_2]$ , PhMe,  $110^\circ\text{C}$ ; ii)  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , PhMe,  $110^\circ\text{C}$ ; iii)  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , PhMe,  $110^\circ\text{C}$ ; iv)  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ; v)  $[\text{PdCl}_2(\text{CNMe})_2]$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ .

Şekil 1.7. Metal-NHC komplekslerinin sentez yöntemleri

Genellikle tüm metallerin NHC kompleksleri bilinmektedir. Bu bileşiklerin hazırlanışı 3 temel esasa dayanır.

- Katyonik imidazolidinyum öncüllerinin deprotonasyonları,
- Elektronca zengin olefinlerin bölünmesiyle kompleksleşme,
- Kloral türevlerinin metalle etkileştirilmesi

Geçiş metal karben komplekslerinin genel sentez yöntemi şekil 1.7’de gösterildiği gibidir. Bu yöntemlerin içinde en yaygın olanı basit metal tuzları veya koordinasyon bileşiklerinin (nötral, anyonik veya katyonik) imidazolyum öncülleriyle etkileştirilmesidir.

Şekil 1.7’de görüldüğü gibi  $Ag_2O$  ile imidazolidinyum tuzlarının etkileşmesi sonucu katyonik gümüş(I) ara transfer kompleksleri hazırlanır (ara transfer komplekslerinin kullanılmasının nedeni  $Pd^{2+}$ ’nın  $Pd^0$ ’a indirgenmesini engellemektir). Ele geçen katyonik bis(imidazolidin-2-iliden) gümüş(I) kompleksi,  $[PdCl_2(CH_3CN)_2]_2$  gibi çıkış metal kompleksleriyle  $CH_2Cl_2$  içerisinde oda sıcaklığındaki tepkimesinde karben transferini gerçekleştirir.

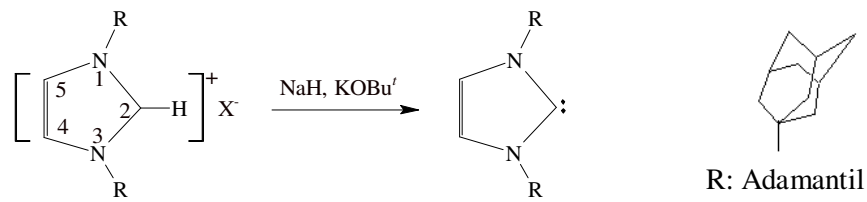
EZO’lerin bölünmesiyle karben oluşumuna bakıldığında; alkenlerdeki  $C=C$  çifte bağının bölünmesi ile sonuçlanan tepkimeler EZO’in en önemli özelliğidir. EZO’deki olefinik bağın zayıf oluşu ve nükleofilik özellik göstermesi, elektrofilik nitelikteki çeşitli geçiş metal bileşikleriyle metal-karben kompleksi vermesi ile kendini göstermektedir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. PALADASIKLİK TÜRLERİ

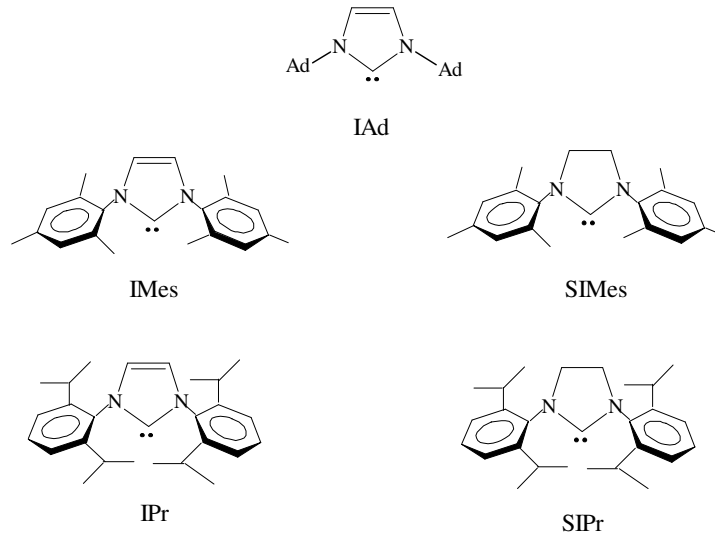
#### 2.1.1. NHC İçeren Paladosiklikler (Hibrit Paladosiklikler)

1991 yılında ilk serbest kararlı NHC'yi Arduengo izole etmiştir (Arduengo, 1991), (Şekil 2.1).



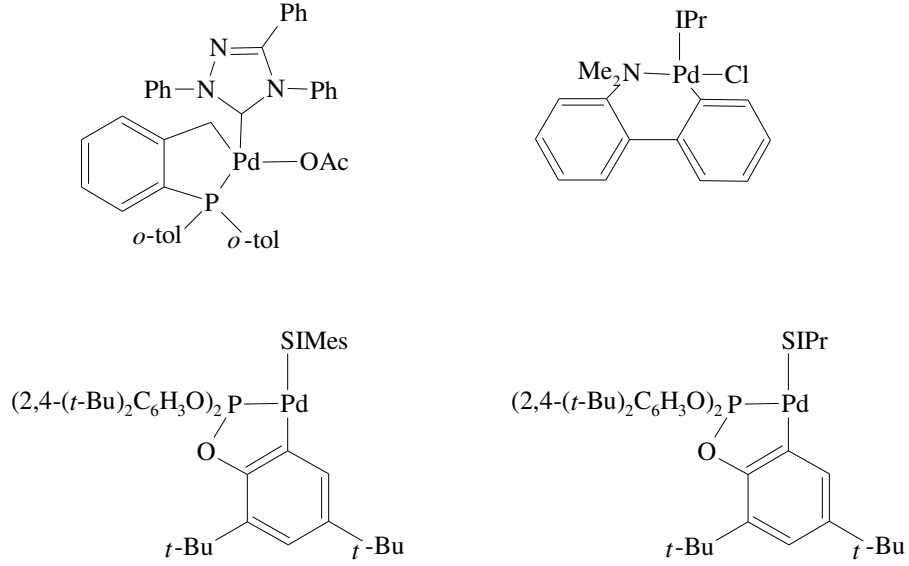
Şekil 2.1. İlk serbest kararlı NHC sentezi

Arduengo yaptığı çalışmalarda heteroatoma hacimli bir grup bağlamıştır. Bu sayede NHC'yi izole edebilmiştir. Yukarıdaki reaksiyonda bir imidazolyum tuzunun sodyum hidrürle tersiyer-bütoksit ortamında etkileştirilmesi görülmektedir. Hacimli grup olarak adamantil kullanılmıştır.



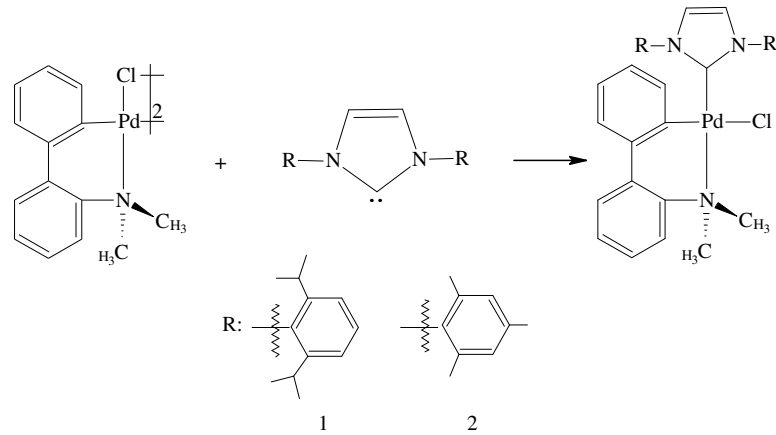
Şekil 2.2. 4,5-dihidroimidazolyum ve imidazolyum tuzlarından türeyen yararlı NHC ligantları

Şekil 2.2'deki yapılar bakıldığında R grupları olarak adamantilin yanı sıra 2,4,6-trimetilfenil ve 2,6-diizopropilfenil gibi farklı gruplarında kullanıldığı görülmektedir. Tüm bu yapılar uygun Pd çıkış metal kompleksi ile etkileştirildiğinde NHC ligandı içeren paladosiklik yapılar sentezlenir (Bedford *et al.*, 2005), (Şekil 2.3).



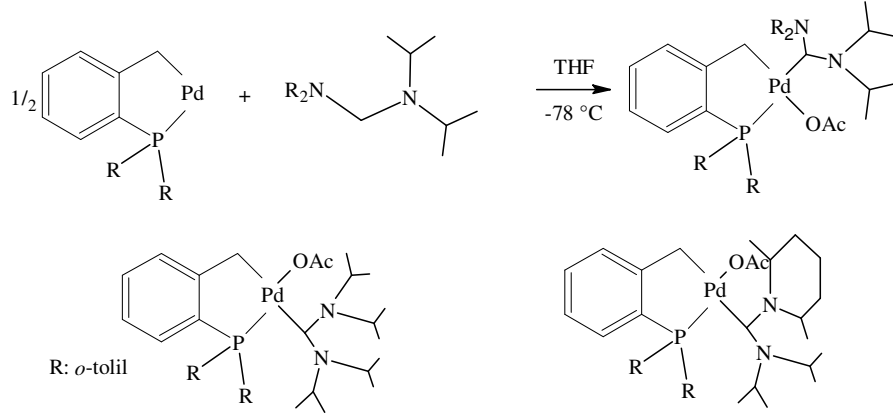
Şekil 2.3. NHC ligandı içeren paladosiklik kompleksler

Literatür çalışmalarına bakıldığında Nolan ve arkadaşları tarafından 2003 yılında yapılan çalışmada NHC ligandı içeren paladosiklik komplekslerin sentezlendiği görülmektedir. Doymamış bir serbest karbenin palladyum dimeri ile THF içerisinde, 2 saat etkileştirilmesiyle elde edilmektedir (Nolan *et al.*, 2003), (Şekil 2.4).



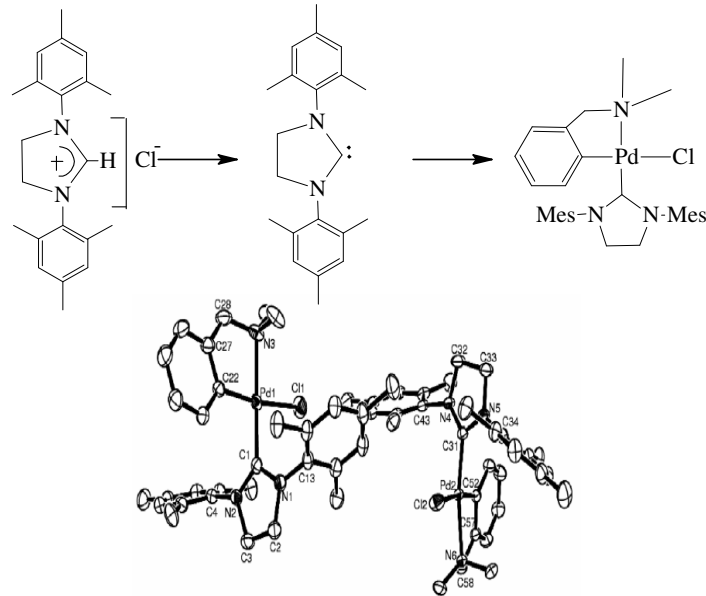
Şekil 2.4. Doymamış NHC ligandı içeren paladosiklik kompleksler

Yapılan çalışmalar yalnızca siklik yapılar ile sınırlı değildir. 2005 yılında Herrmann ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise asiklik serbest karben ile palladyum dimeri etkileştirilmiş ve sonucunda asiklik karben ligandı içeren paladosiklik kompleksler sentezlenmiştir (Herrmann, 2005), (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Doymamış NHC ligandı içeren paladosiklikler ve sentezi

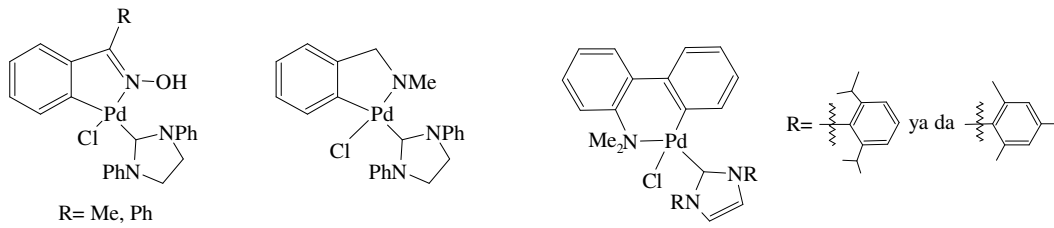
Bir diğer çalışmalardan biride 2007 yılında Gökçe ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada hacimli grup içeren doymuş bir serbest karben seçilmiş ve klorür köprülü palladyum dimeri ile etkileştirilmiştir. Oluşan ürün fenilboronik asit ile aril halojenürlerin C-C bağ oluşum reaksiyonlarında test edilmiştir (Gökçe ve ark., 2007), (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Doymuş NHC ligandı içeren paladosiklik kompleks

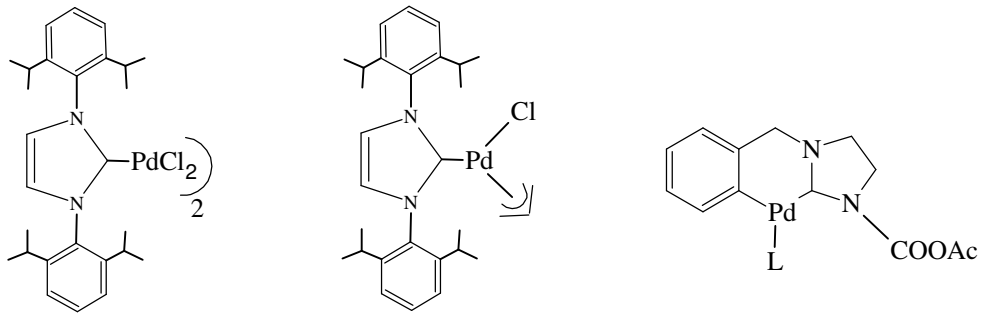
Hacimli karben ligantları içeren hibrit komplekslerin, oda sıcaklığında, aril klorürler ile aril boronik asitlerin çapraz eşleşme reaksiyonlarını katalizlediği Nolan tarafından gösterilmiştir (Nolan *et al.*, 2003).

Hacimli *N,N'*-bis((2,6-diizopropilfenil)-imidazol)-2-iliden ligandı içeren kompleks ile aynı karben ligandı içeren dimerik kompleks ideal koşullarda çapraz eşleşme reaksiyonlarında aynı aktiviteyi göstermiştir (Nolan *et al.*, 2002, 2003; Iyer ve Jayanthi, 2003), (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Hibrit paladosiklik karben kompleksleri

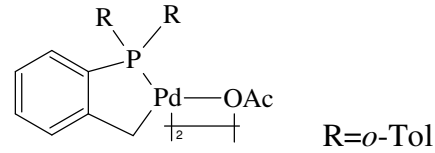
Son zamanlarda karben içeren değişik paladosikliklerin senteziyle, onların iyodo ve aktive edilmiş bromo arenlerinin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarındaki kullanımını incelenmektedir (Palencia *et al.*, 2004), (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında kullanılan paladosiklikler

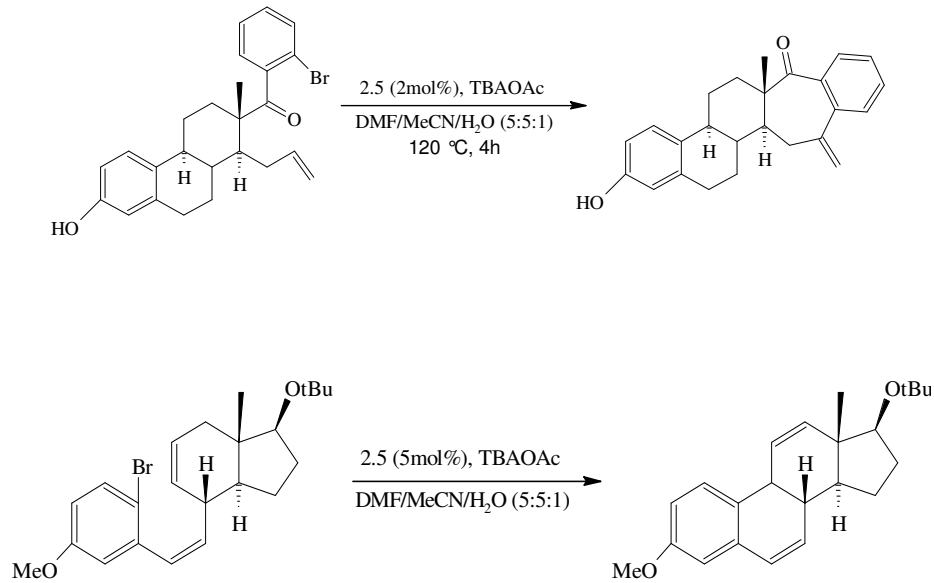
### 2.1.2. Fosfin Türevli Paladosiklikler

1995 yılında Hermann ve arkadaşları (*o*-tol)<sub>3</sub>P ile Pd(OAc)<sub>2</sub>'ın ısıtılmasıyla oluşan Şekil 2.9'deki kompleksi sentezleyerek paladosikliklere yönelmeye başlamıştır (Herrmann *et al.*, 1995), (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Fosfin türevli paladosiklik kompleks

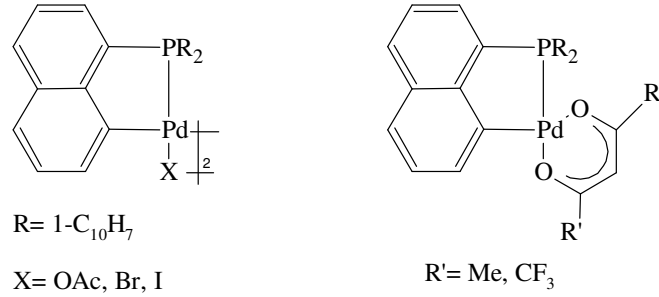
Bu kompleks Pd(OAc)<sub>2</sub>-(*o*-tol)<sub>3</sub>P sistemi molekül içi Heck reaksiyonlarında önemli bir katalitik aktivite göstermiştir (Tietze *et al.*; 2000, 2003), (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Şekil 2.7'nin molekül içi Heck reaksiyonlarında uygulamaları

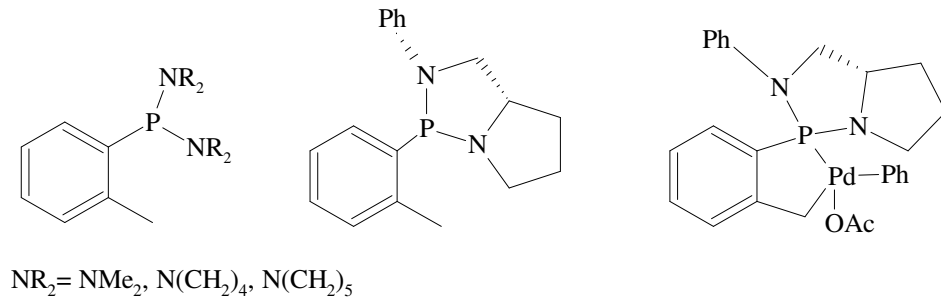


Shaw ve arkadaşları tri- $\alpha$ -naftalilfosfine dayanan farklı yapıdaki fosfin yapıları paladosiklikleri sentezlemişlerdir (Shaw *et al.*, 1998), (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. tri- $\alpha$ -naftalilfosfine dayanan farklı yapıdaki fosfin yapıları paladosiklikler

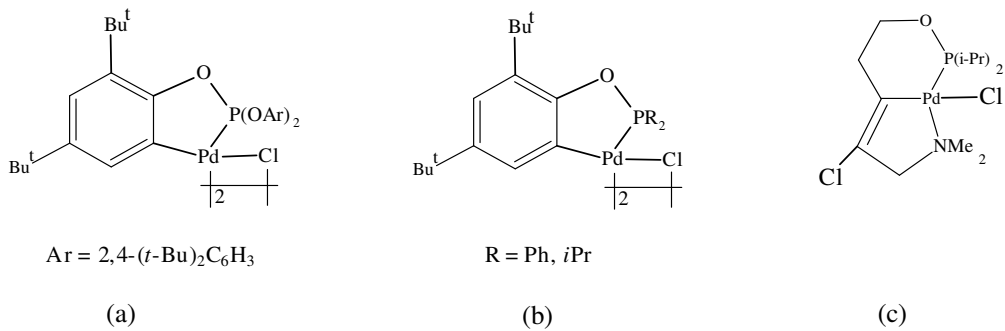
Herrmann ve arkadaşları Heck reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite gösteren amino fosfin türevlerini sentezlemişlerdir (Herrmann *et al.*, 2000), (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Amino fosfin türevleri

### 2.1.3. Fosfit Paladosiklikler

Fosfit içeren paladosiklikler en az fosfin bağlı paladosiklikler kadar etkili katalizörler olarak ifade edilebilir (Şekil 2.13). Fosfin içeren paladosiklikler, fosfin ligantları tarafından kararlı kılınan Pd(0) komplekslerinin öncülleri olarak düşünülebilir. Fosfitlerin sıfır-değerlikli palladyumu kararlı kılmada etkili olmadığı çok iyi bilinmektedir (Beller ve Synlett, 1998).



Şekil 2.13. Fosfor içeren paladosiklikler

Bedford ve arkadaşları tarafından katalitik uygulamalar için önerilen ilk fosfit türevli paladosiklik şekil 2.13 (a)'da gösterilmiştir (Bedford *et al.*, 1998).

Fosfinit paladosiklikler, fosfin ligandı aracılığıyla katalitik özelliklerin değiştirilebilmesi ve ayrıca paladosikliklerin avantajlarını bir molekül üzerinde toplamak amacıyla sentezlenmişlerdir (Bedford ve Welch, 2001), (Şekil 2.13b).

Oldukça aktif katalitik bir tür olan alifatik iskeletli fosfinit paladosiklik, bu yapısal özelliğinden dolayı önem arz etmektedir (Rosa *et al.*, 2003), (Şekil 2.13c).

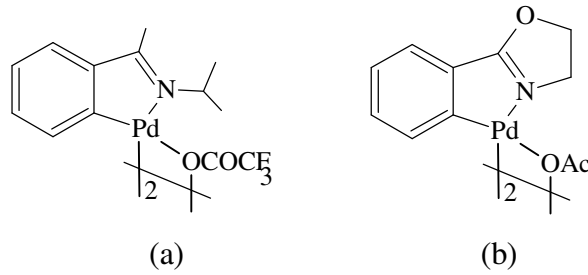
### 2.1.4. CN-Paladosiklikler

Değişik türlerde çok sayıda CN-paladosikliklerin olduğu bilinmektedir. Bugüne dek, sentezlenen bu türlerin büyük bir çoğunluğu Heck ve çapraz eşleşme reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite göstermişlerdir. Sentezlenenler içerisinde standart Heck ve Suzuki reaksiyonlarında düşük ya da hiç aktivite göstermeyen azot

içeren paladosiklikler bulmak pek mümkün değildir. Buna göre azot içeren bileşikler (schiff bazları, oksimler, benzilaminler...) bu türler içerisinde en iyisidir.

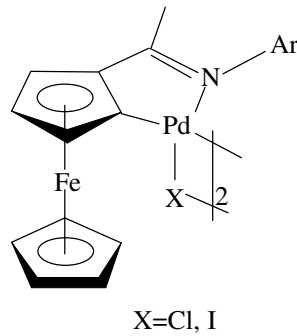
#### 2.1.4.1. İmin Paladosiklikler

Milstein ve arkadaşları imin esaslı paladosikliklerin geniş bir sınıfını oluşturmayı başarmışlardır. Şekil 2.14'deki gibi *o*-paladatlı iminler, metil akrilat ile PhI ve PhBr'ün reaksiyonunda oldukça reaktiftirler (Milstein *et al.*, 1999).



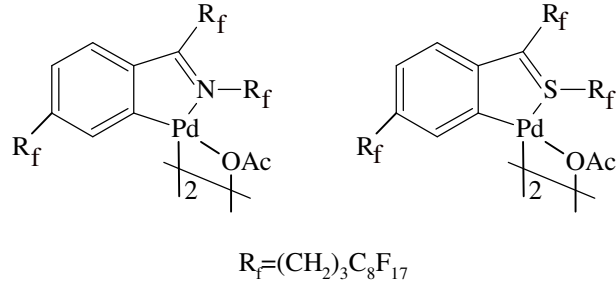
Şekil 2.14. İmin esaslı paladosiklikler

Orijinal Milstein'nın imin paladosikliklerinin türevleri üzerinde çok detaylı çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla, ferrosen iskeleti üzerine inşa edilen imin paladosikliği, dioksan çözgeninde ve Et<sub>3</sub>N varlığında 100 °C'de PhI'lü türev için yüksek aktivite göstermiştir (Wu , et al., 2001), (Şekil 2.15).



Şekil: 2.15. Ferrosenli imin paladosiklik kompleksi

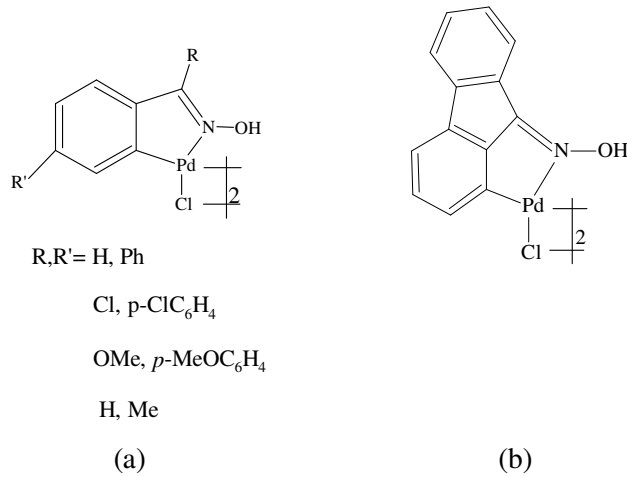
Milstein'nin flor türevli paladosikliği, metil akrilat veya stiren ile PhI ve *p*-BrPhAc'ın Heck reaksiyonunda kullanılmıştır (Rocaboy *et al.*, 2002,2003), (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Flor türevli paladosiklik

#### 2.1.4.2. Oksim Paladosiklikler

Najera ve arkadaşları tarafından sentezlenen oksim türevli paladosiklikler  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CsF}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOAc}$  gibi bazların varlığında metil akrilat ile *p*-BrPhAc ya da PhI 'ün tepkimesinde önemli katalitik aktivite göstermişlerdir (Najera *et al.*, 2000).



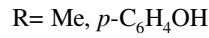
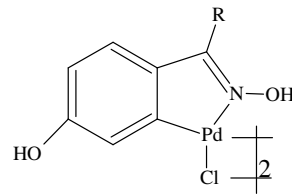
Şekil 2.17. Oksim türevli paladosiklikler

Iyer ve arkadaşları ise asetilferrosenin siklopaladatlı oksim türevlerini sentezlemişler ve Najera ve arkadaşlarının elde ettiği aktiviteye yakın sonuçlar bulmuşlardır. Bu çalışmada hem dimerik hem de monomerik paladosiklik kompleksler sentezlenmiştir (Iyer ve Jayanthi, 2001).

Najera'nın yapmış olduğu detaylı çalışmalar sonucunda, asetofenon, benzofenon, asetilferrosenden türeyen oksim paladosikliklerin tüm serisi ve hatta pinakol oksimden oluşan alifatik paladosiklikler de elde edilmiştir.

Alonso ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada da şekil 2.17(a) ile gösterilen kompleks, TBABr varlığında  $\text{PhB(OH)}_2$  ile aril klorürün çapraz-eşleşme reaksiyonunda iyi sonuçlar vermiştir (Alonso *et al.*, 2002).

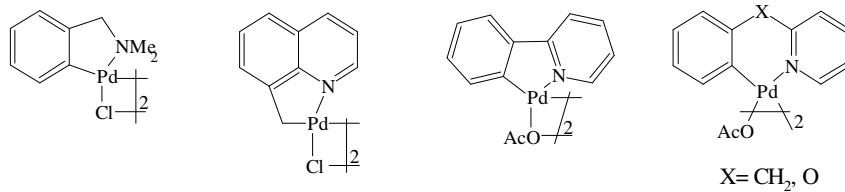
Şekil 2.17(a) ile gösterilen kompleksin bir türevi olan şekil 2.18'deki kompleks, suda ve sulu çözgenlerde aril klorür ve bromürlerle çapraz eşleşme reaksiyonlarında aktivite gösterecek performansa sahiptir (Beletskaya *et al.*, 2002).



Şekil 2.18. Oksim türevli paladosiklik

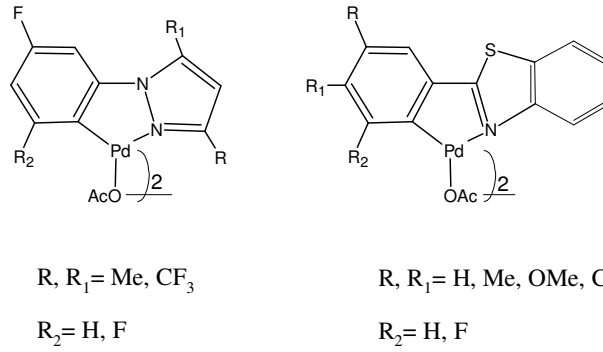
### 2.1.4.3. Çeşitli CN-Paladosiklikler

Siklopalladyumlu benzilamin, piridin ve kinolin türevlerini içeren paladosiklikler stiren veya etilakrilat ve iyodobenzenin Heck reaksiyonlarında incelenmiştir. Bunların hepsinde reaksiyonlar yüksek verimlerle gerçekleşmiştir (Beletskaya *et al.*, 2001), (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Siklopalladyum, benzilamin, piridin ve kinolin türevlerini içeren paladosiklikler

1-Arilpirazol veya 2-arilbenzotiyazollerden türeyen paladosikliklerin büyük bir bölümünün, iyodobenzen ile bütillakrilatın reaksiyonunda düşük sıcaklıklarda bile yüksek katalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Beletskaya *et al.*, 2004), (Şekil 2.20).

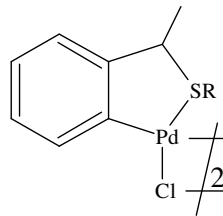


Şekil 2.20. 1-Arilpirazol veya 2-arilbenzotiyazollerden türeyen paladosiklikler

### 2.1.5. CS- ve CO-Paladosiklikler

Benzil sülfid paladosiklikler 140 °C'de stiren ya da akrilatlar ile iyodo arenlerin Heck reaksiyonunu katalizlemede, CP- ve CN-paladosikliklerle kıyaslandığında daha az katalitik aktivite göstermektedirler.

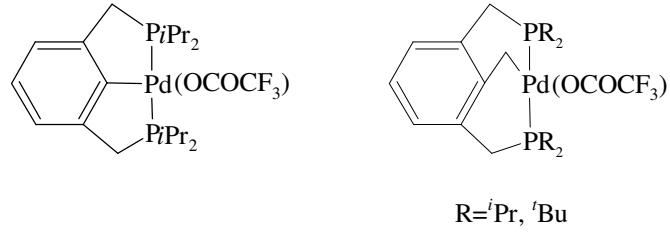
SC-Paladosikliklerin reaksiyon mekanizmaları sıfır-değerlikli palladyumun meydana geldiği diğer paladosiklik sistemlerde olduğu gibi yürümektedir. Bunun sonucunda, yer seçici Heck reaksiyonu için standart model olan, dihidropiran ile aril bromür ya da iyodürlerin reaksiyonunda paladosikliklerin S-kiral versiyonunun (Şekil 2.21) kullanımı rasemik ürün vermektedir (Dupont *et al.*, 2001).



Şekil 2.21. SC-Paladosiklik kompleks

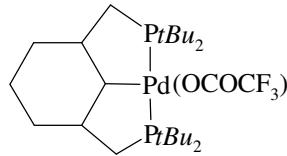
### 2.1.6. Pincer Paladosiklikler

Genellikle “pincer” olarak adlandırılan XCX tipindeki (X= P, N, S) bis-kelat paladosiklikler, sergiledikleri üstün kararlılıklarından dolayı diğer paladosiklik türlerden ayrı tutulmalıdır (Albrecht, *et al.*, 2001; Milstein, *et al.*, 2003), (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Pincer tip paladosiklik

Alifatik iskelet yapısına sahip PCP-pincer tipi kompleks (Şekil 2.23), stiren ya da akrilat ile aril iyodür ve bromürlerin Heck reaksiyonunda standart aktivite göstermektedir. Daha yüksek verimlere ulaşabilmek için reaksiyon sıcaklığının uzun süre 140-160 °C’de tutulması gerekmektedir.



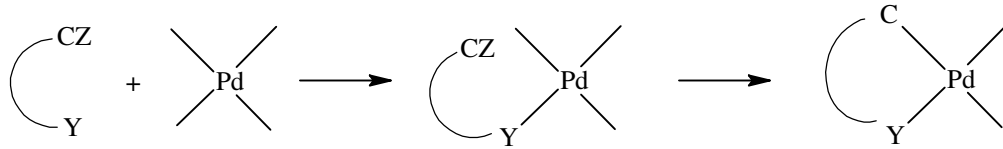
Şekil 2.23. Pincer Paladosiklik

## 2.2. PALADOSİKİKLİKLERİN GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ

Paladosikliklerin oluşumu için pek çok yöntem vardır, bunlar;

- C-H bağ aktivasyonu,
- Yükseltgen katılma,
- Transmetalasyon,
- Doymamış bir bağa nükleofilik katılma'dır.

Beş- veya altı-üyelî kelat yapı, 2-elektron sunucu grubun koordinasyonu ile kararlı bir Pd-C bağının meydana gelmesinin bir sonucu olarak oluşmaktadır (Şekil 2.24).



Y=NR<sub>2</sub>, SR, PR<sub>2</sub> vb. (bağlayıcı)

CZ=CH, CX, CM, C=C, C=C (sunucu atom)

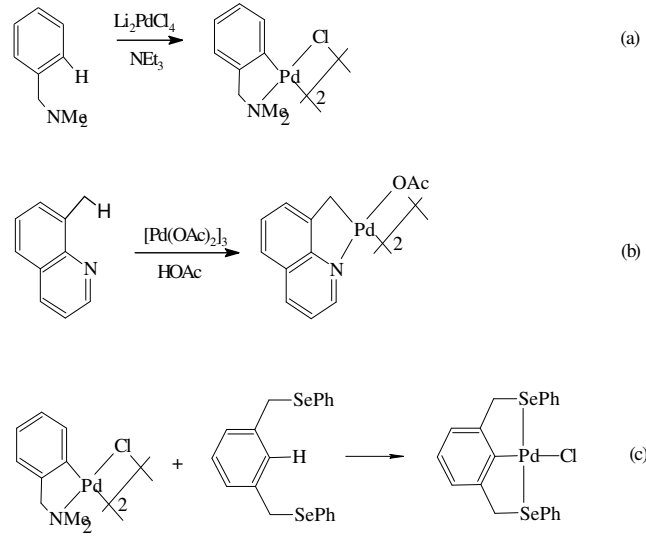
Şekil 2.24. Paladosiklik yapıların oluşum tepkimesi

### 2.2.1. C-H Bağ Aktivasyonu

C-H bağının paladasyon yardımıyla doğrudan kelatlaşması, paladosikliklerin oluşumu için direkt metot ve aynı zamanda en basit yöntemdir. Hatta bu metot “o-paladasyon” olarak da bilinir (Trofimenko, 1973).

Yaygın paladasyon ajanları, bir baz ile tetrakloropaladat tuzlarından (şekil 2.25a) (kullanımının kolay ve maliyetinin düşük olmasından dolayı daha çok tercih edilen yöntem) veya benzen ya da asetik asit içerisinde palladyum asetatdan (şekil 2.25b) oluşmaktadır (Goel ve Pfeffer, 1989). Aksi takdirde, diğer paladosikliklerin kullanımı neticesinde ligant değişimi gerçekleşmektedir. Bu işleme “transsiklopaladasyon” adı verilir (Yao *et al.*, 2004).

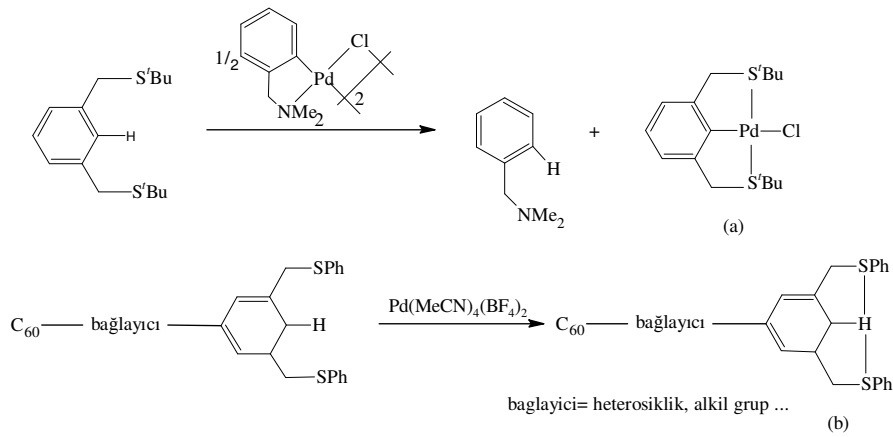




Şekil 2.25. Paladasyon ajanlarının oluşumu ve transsiklopaladasyon

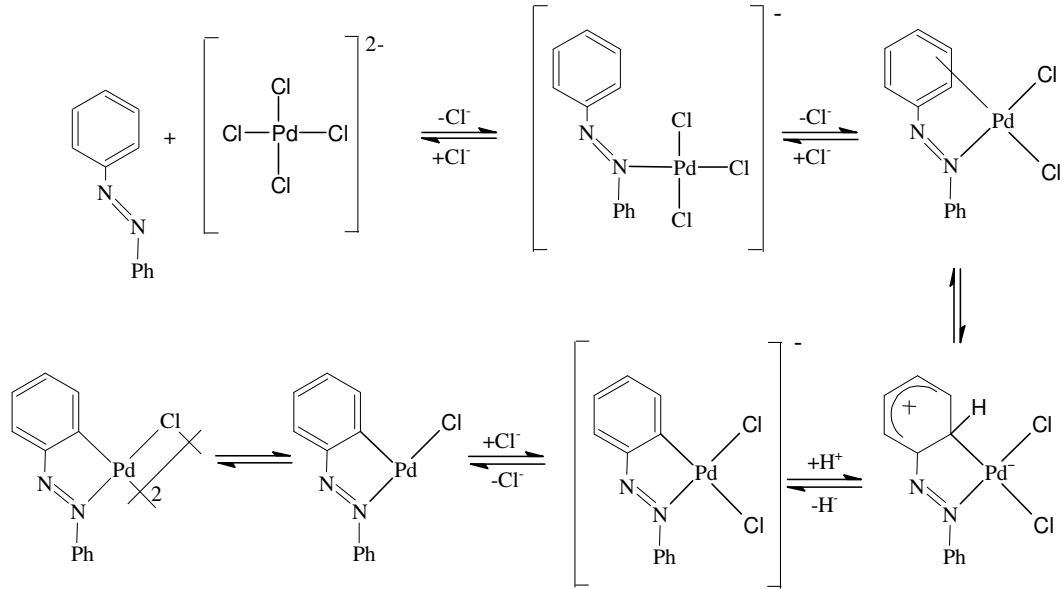
Örneğin, şekil 2.25a'nın sentezi için  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  metodu başarısız olmuştur. Takiben  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /asetik asit yöntemi (şekil 2.25b) denenmiş ve %10 verimle ürün elde edilirken, transsiklopaladasyon ile (şekil 2.25c) %90 verimle ürün elde edilmiştir (Dupont, *et al.*, 1989).

Detaylı termodinamik ve kinetik araştırmalar, asetik asitte başlangıç paladosikliğinin asidolizinden dolayı transsiklopaladasyon reaksiyonunun meydana geldiğini açıkça göstermektedir. Palladyum(II), asidoliz ile şekil 2.26a'daki klorlu dimerden ayrılır ve aside daha dayanıklı paladosiklik oluşur (Ryabov ve Yatsimirsky, 1984), (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. Transsiklopaladasyon reaksiyonu

Siklopaladasyon reaksiyonlarının çeşitli mekanizmalar üzerinden yürüdüğü bilinmektedir (Ryabov, 1990). Aromatik türevlerin siklopaladasyonunun, genellikle basit elektrofilik aromatik süstitüsyon basamağı üzerinden meydana geldiği düşünülmektedir (Parshall, 1970), (Şekil 2.27).

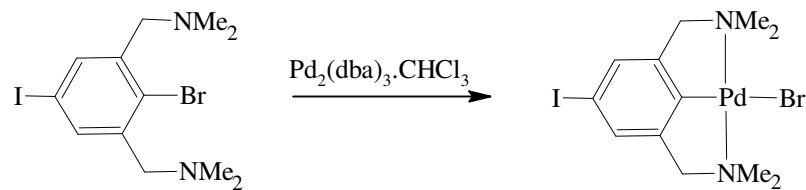


Şekil 2.27. Aromatik ligantların siklopaladasyonu için önerilen mekanizma

### 2.2.2. Yükseltgen Katılma

İki elektronlu elektron sunucu grubu içeren aril halojenürlerin ve bir kısım alkil halojenürlerin yükseltgen katılması, genellikle doğrudan C-H bağ aktivasyonu ile elde edilemeyen çeşitli paladosikliklerin sentezi için kullanışlı bir metottür.

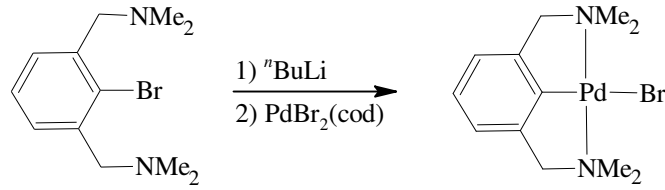
Bu metot reaktif fonksiyonel grupları içeren paladosikliklerin sentezi için oldukça önemlidir ve sonuçta oluşan paladosiklikte, heterobimetallik sistemlerin ya da dendrimerlerin sentezinde olduğu gibi metalli liganda dönüşümler meydana gelebilir (Rodriguez, *et al.*, 2002), (Şekil 2.28).



Şekil 2.28. Yükseltgen katılmayla paladosiklik oluşumu

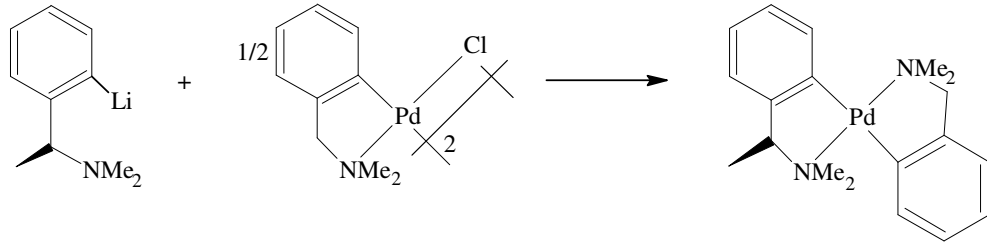
### 2.2.3. Transmetalasyon

Transmetalasyon reaksiyonları oldukça ilgi çekici ve paladosikliklerin sentezinde sık kullanılan yöntemlerden biridir. En yaygın kullanılan transmetalasyon ajanları organolityum ya da organociva reaktifleridir. Organolityum reaktifleri Li-halojen değişimi yoluyla ya da ligandın seçici lityumlanmasıyla doğrudan hazırlanabilir (Grove *et al.*, 1982), (Şekil 2.29).



Şekil 2.29. Transmetalasyon yoluyla paladosiklik oluşumu

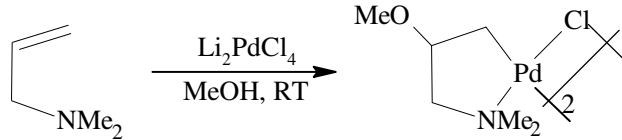
Bis-siklopaladat bileşikleri, halojen dimer paladosiklikleri ile N- ve O-içeren organolityum ya da organociva ligantlarının transmetalasyonu yoluyla kolaylıkla hazırlanmaktadır (Dehand *et al.*, 1983; Wehman *et al.*, 1988), (Şekil 2.30).



Şekil 2.30. Transmetalasyon reaksiyonuyla bis-siklopaladat bileşiklerinin sentezi

### 2.2.4. Alkenlerin Alkoksi- ve Karbo-Paladasyonu

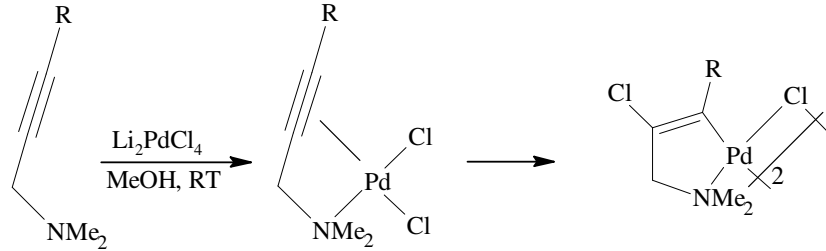
Alkoksitlerin katılımıyla ya da karbanyonlarla kararlı kılınan allil veya homo-allil ve tiyoeterler gibi fonksiyonelli alkenlerin alkoksi- ve karbo-paladasyonu beş üyeli paladosilikler vermektedir (Kasahara, *et al.*, 1969; Holton, *et al.*, 1977, 1985 ), (Şekil 2.31).



Şekil 2.31. Allil aminlerin alkoksi paladasyonu ile paladosiklik oluşumu

### 2.2.5. Alkinlerin Halopaladasyonu

Nükleofillerin varlığında  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  ile tiyoeterler ya da propargilaminlerin reaksiyonu sonucu, Pd-vinil bağı içeren paladosiklikler oluşmaktadır. Bununla birlikte reaksiyon karışımında bulunan diğer nükleofillerin yerine klorür anyonunun nükleofilik katılmasıyla nihai ürün elde edilmektedir (Yukava, *et al.*, 1968; Dupont, *et al.*, 1996, 1997; Zanini, *et al.*, 2003), (Şekil 2.32).



Şekil 2.32. Paladosikliklerin oluşumunda asetilenin kloropaladasyonu

## 2.3. KATALİZÖR ÖNCÜLLERİ OLARAK PALADOSİKLIKLER

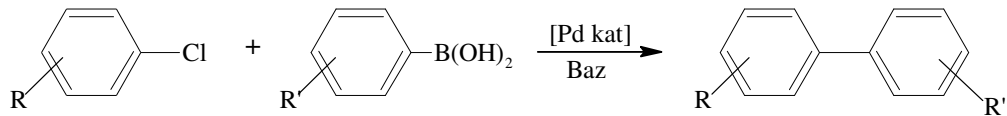
### 2.3.1. Genel Özellikleri

Katalizör öncülleri olarak paladosikliklerin kullanımı ilk kez 1980'li yılların ortalarında siklopaladat trifenil fosfit tarafından C=C bağının hidrojenasyonu ile başlamıştır (Lewis, 1986). Bu uygulamayı takiben aromatik karbonil bileşiklerinin, nitro-aromatik bileşiklerin, nitro-alkenlerin, nitrillerin, alkinlerin ve alkenlerin seçici indirgenmesinde; siklopaladat azobenzenler, hidrazobenzenler ya da *N,N*-dimetilbenzilamin kullanılmıştır (Santra, *et al.*, 1987; Bose, *et al.*, 1989).

Tris-*o*-tolilfosfinin siklopaladasyonundan türeyen paladosikliğin önemi, C-C eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik uygulamaları ve sentezi ilk kez rapor edilene dek bilinmiyordu (Herrmann, *et al.*, 1995), (Şekil 2.9). İlerleyen yıllarda bu organopalladyum bileşiklerinin zengin kimyası ilgi çekmeye başladı ve hala gelişmeye devam etmektedir. Günümüzde ise özellikle Heck ve Suzuki tipi C-C eşleşme reaksiyonları için katalizör öncülleri olarak kullanılan paladosikliklerle ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

### 2.3.2. Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonları

Paladosiklikler, optimum reaksiyon koşullarında aril halojenürler ve aril boronik asitlerin eşleşmesi için daha etkili katalizör öncülleridir (Bellina, *et al.*, 2004).

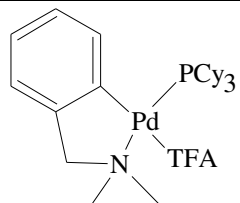
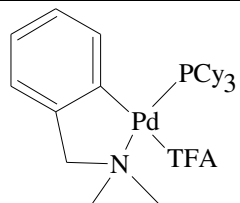
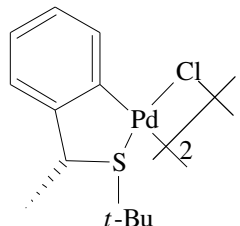
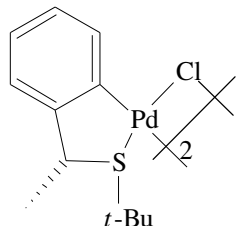


Şekil 2.33. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu

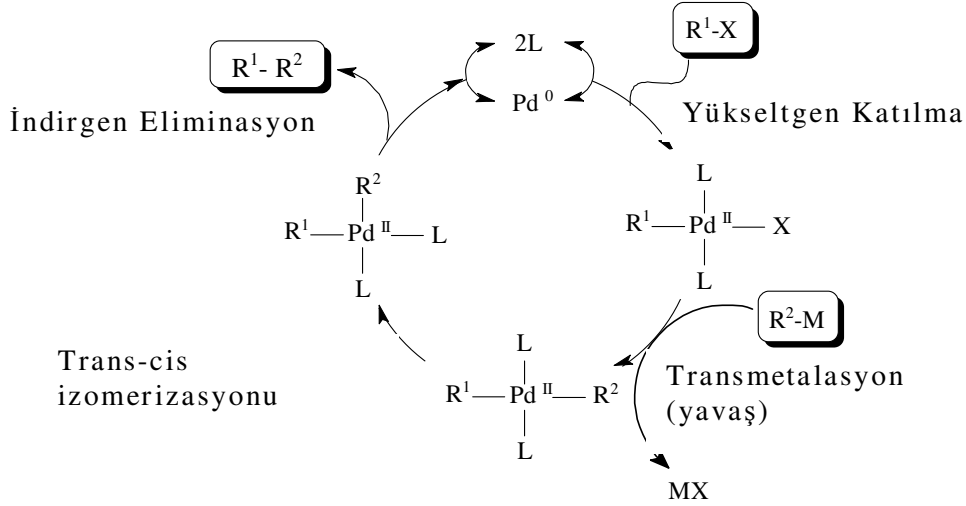
Paladosiklikler, çözücü ve bazın türüne bağlı olarak 80 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda aril boronik asitler ile aril iyodür ya da bromürlerin eşleşmesinde katalitik aktiviteyi yükseltirler (Dupont, *et al.*, 2005).

Bunun dışında elektron çekici gruplarla sübsitüye olmuş aril iyodür ve aril bromür içeren Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonları, palladyum asetat gibi herhangi bir palladyum tuzu ya da kompleksi ile oda sıcaklığında bile gerçekleşmektedir (Zim, *et al.*, 2000). Ancak Suzuki eşleşmesi, nispeten optimum reaksiyon koşullarında elektron sunucu gruplar bağlı aril klorür ve aril bromür gibi daha az reaktif aril halojenürlerin kullanımı ile gerçekleştirildiğinde yalnızca birkaç paladosiklik tür katalitik aktivite göstermektedir (Zim, *et al.*, 2000; Gibson, *et al.*, 2001; Bedford, *et al.*, 2001, 2003; Schnyder, *et al.*, 2002; Alonso, *et al.*, 2002; Rosa, *et al.*, 2003; Mino, *et al.*, 2003; Navarro, *et al.*, 2003), (Çizelge 2.1). Kloroarenler ile aril boronik asidin eşleşmesinde en iyi sonuç, karben- ya da fosfor-içeren ligantlarla modifiye edilmiş paladosiklikler ya da fosfapaladosikliklerle elde edilmiştir. Bu ligantların katalitik çevrimde aktif Pd(0) türlerini kararlı kıldığı düşünülmektedir (Beletskaya ve Cheprakov, 2004).

Çizelge 2.1. Bazı paladosikliklerin aril klorür ya da bromür ile fenilboronik asit arasında yürüyen Suzuki-Miyaura eşleşmesindeki katalitik aktivitesi

Paladosiklik kompleks	Ar-X	T (°C)	t (h)	Verim (%)
	Ac-4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	100	17	100
	MeO-4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	100	17	80
	MeO-4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	RT	38	95
	NO <sub>2</sub> -4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	RT	16	95

Biarillerin olduğu Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu son zamanlarda en popüler reaksiyon olarak kanıtlanmıştır (Şekil 2.34).



Şekil 2.34. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunun genel mekanizması

Suzuki-Miyaura eşleşmesinin temel avantajı, optimum reaksiyon koşullarında ve ticari olarak mevcut olan fenilboronik asitlerin diğer organometalik reaktiflerden çevresel bakımdan daha güvenli olmasıdır. Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunu etkileyen pek çok parametre vardır. Bu faktörler çözücü etkisi, süstitüsyon grup etkisi, baz, halojen ve ligant etkisidir.

Organik reaksiyonlarda çözücü en önemli parametredir. Genel organik reaksiyonlar için uygun olarak seçilen çözücü sistemler genellikle dioksan, THF, farklı DMF/H<sub>2</sub>O ve EtOH/H<sub>2</sub>O oranları, toluen ve benzen ile oluşturulmaktadır.

Suzuki eşleşme reaksiyonlarında reaksiyonun aktivitesini etkileyen diğer önemli bir faktör de süstitüyenttir. Bu gruplar aril halojenürlerin aktivitesini oldukça fazla etkilemektedir. Aril halojenürler elektron çekici gruplara süstitüye olduğu zaman reaksiyon hızlanır. Suzuki eşleşme reaksiyon mekanizmasında ilk basamak, karbon-halojenür (C-X) bağının kırılmasıdır. Karbon-halojenür bağı elektron çekici gruplar (NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CN, vb) ile süstitüye olduğunda daha kolay kırılır ve reaksiyon C-X bağı zayıfladığı için daha hızlı gerçekleşir.

Aksine karbon-halojenür bağı (C-X), aril halojenür gruplarının elektron veren gruplar (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, vb.) içermesiyle güçlenmektedir. Bu nedenle bağ kırılımı daha zor olacaktır ve reaksiyon daha yavaş gerçekleşecektir (Solomons, 2000).

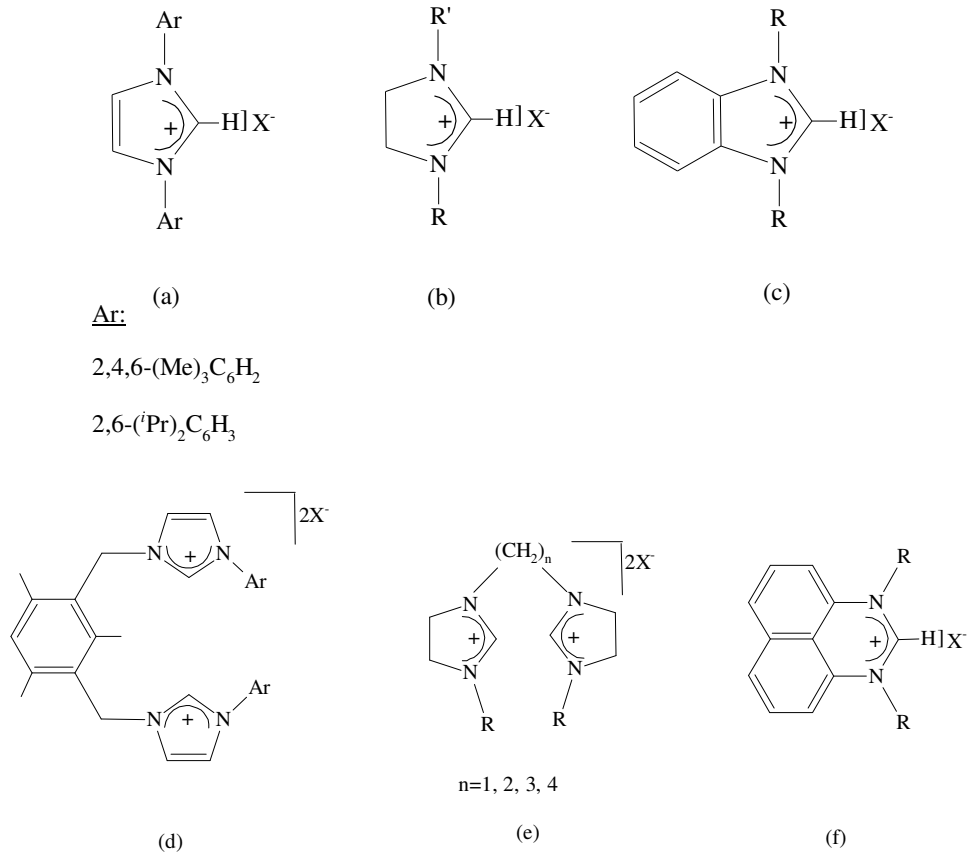
Suzuki eşleşme reaksiyonlarında aril halojenürlerin aktivitesi, halojenin tipine göre değişmektedir. Aril halojenürlerin aktivitesi sırasıyla I > Br > Cl olarak artmaktadır (Suzuki, 1999; Gibson *et al.*, 2001; Bedford *et al.*, 2002).

Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu baz varlığında transmetalasyon yoluyla gerçekleşir. Bu prosedür doğal şartlarda meydana gelmez. Bor kimyasının karakteristik özelliği diğer organometalik reaktiflerden farklıdır. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunda en yaygın olarak kullanılan baz Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'dür. Ama bu baz sterik engelli substratlar için genelde etkili değildir. Örneğin Ba(OH)<sub>2</sub> veya K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çapraz eşleşme ürünlerinin iyi bir verimle oluşması için kullanılır. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında kullanılan diğer bazlar Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOMe, TIOH ve NaOH'dir.

Kompleksteki NHC ligandının doğası kataliz reaksiyonlarının oranında çok büyük etkiye sahiptir. Literatürde eşleşme reaksiyonlarında doymuş NHC ligantlarının kullanımı oldukça azdır.

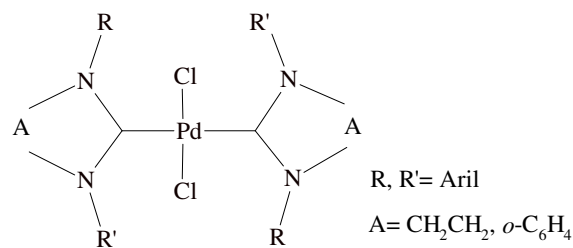
Çetinkaya ve arkadaşları, Suzuki eşleşme reaksiyonlarında daha etkili palladyum katalizörlerini, 1,3-diorganilimidazolyum tuzları (Şekil 2.35b), köprülü imidazolyum tuzları içeren doymuş imidazol halkası (Şekil 2.35e), benzimidazolyum tuzları (Şekil 2.35c), perimidinyum tuzlar (Şekil 2.35f) serisi ile Pd(OAc)<sub>2</sub>'ın etkileştirilmesiyle hazırlamışlardır (Çetinkaya ve ark., 2004; Özdemir ve ark., 2005), (Şekil 2.35).





Şekil 2.35. 1,3-diorganylimidazolyum tuzları

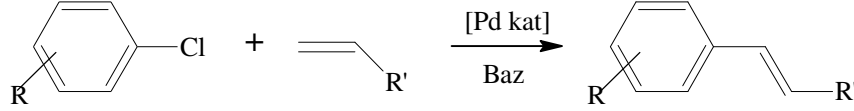
Çetinkaya ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada aril klorürler ile fenilboronik asidin Suzuki eşleşme reaksiyonunun, doymuş imidazolyum halkası içeren Pd-NHC kompleksleri kullanılarak, DMF/H<sub>2</sub>O (1:1) ve Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sisteminde yüksek verimlerle meydana geldiğini göstermişlerdir (Çetinkaya ve ark., 2004) (Şekil 2.36).



Şekil 2.36. İmidazolyum halkası içeren Pd-NHC kompleks

### 2.3.3. Heck Eşleşme Reaksiyonları

$Pd^{II}$  ve  $Pd^0$  katalizörleri C=C çift bağının arilasyon tepkimelerini katalizlemektedir (Heck ve Nolley, 1972), (Şekil 2.37).

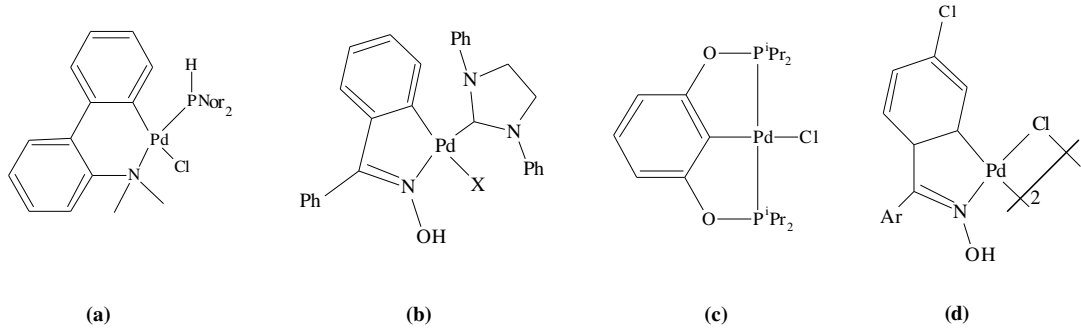


Şekil 2.37. Heck eşleşme reaksiyon mekanizması

Alkenlerin arilasyonu için son derece kararlı, etkili ve ticari olarak mevcut olan Herrmann-Beller katalizörünün (Şekil 2.9) sentezinden beri, pek çok siklopaladat bileşik C-C eşleşme reaksiyonlarında başarıyla kullanılmıştır. Paladosiklikler, nispeten yüksek sıcaklıklarda, tetrabütülamonyumbromür ve bazik ortamda, alkenler ile iyodo ve bromo arenlerin eşleşmesinde katalitik aktiviteyi arttırabilir (Şekil 2.9; 2.14(a); Şekil 2.21). Var olan veya yeni paladosiklik türevlerin (monomer, halojen ya da asetat köprülü dimerler, pincerler) Heck eşleşme reaksiyonunu katalizlediği bilinmektedir.

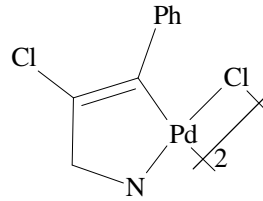
Paladosiklikler, aynı zamanda fosfin içermeyen katalitik sistemlerde oluşan katalitik olarak aktif  $Pd(0)$  türlerinin bir kaynağı olarak da görev almaktadırlar (de Vries, *et al.*, 2002; 2003; Reetz ve de Vries, 2004).

Paladosiklikler tarafından katalizlenen kloroarenleri içeren Heck reaksiyonlarına ilişkin çok az örnek mevcuttur. Stirenle aril klorürlerin yüksek sıcaklıklarda Heck eşleşme reaksiyonlarında kullanılan siklopaladatlı oksim (Alonso, *et al.*, 2002), (Şekil 2.38d), pincer fosfinit paladosiklikler (Redon, *et al.*, 2000), (Şekil 2.38c) veya hacimli ve elektronca-zengin fosfinlerle destekli CN-paladosiklikler (Schnyder, *et al.*, 2002), (Şekil 2.38a) ve karbenler (Iyer ve Jayanthi, 2003), (Şekil 2.38b) önemli katalitik aktivite göstermektedirler.



Şekil 2.38. Heck reaksiyonlarında kullanılan paladosiklik kompleksler

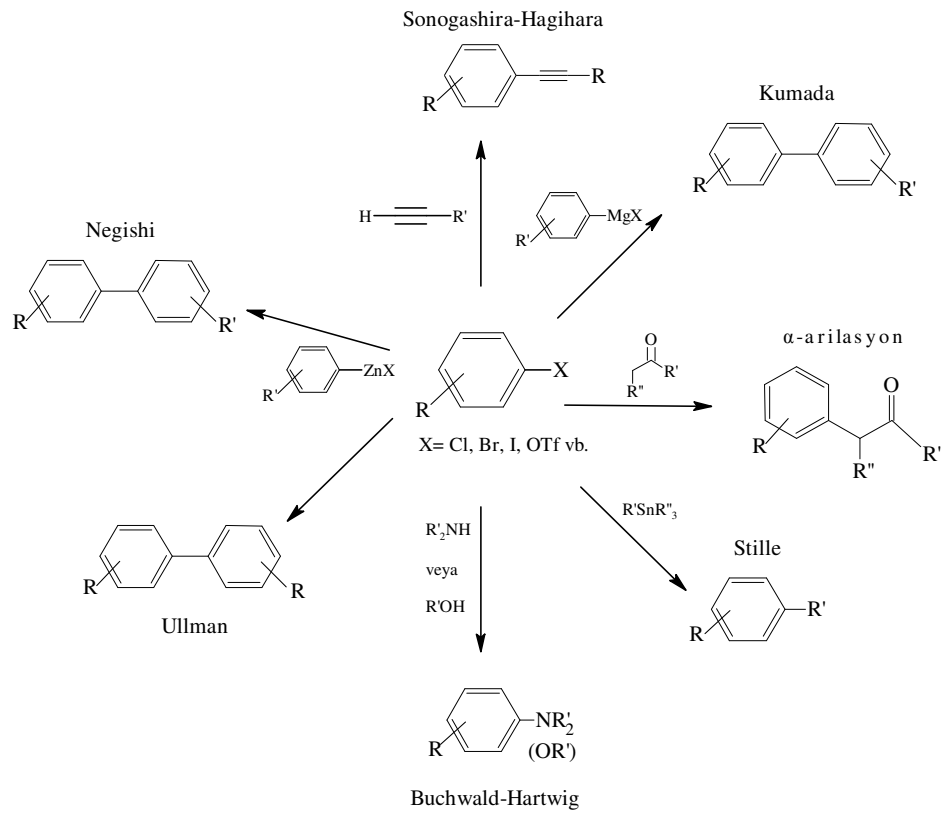
Paladosikliklerin oda sıcaklığında Heck eşleşme reaksiyonunu katalizlediği tek bir örnek vardır (Consorti, *et al.*, 2003), (Şekil 2.39).



Şekil 2.39. Heck eşleşme reaksiyonunda oda sıcaklığında katalitik aktivite gösteren paladosiklik

### 2.3.4. Sonogashira, Stille, Buchwald-Hartwig ve Diğer Çapraz Eşleşme Reaksiyonları

Paladosikliklerin Ullman, Stille, Kumada, Negishi, Sonogashira,  $\alpha$ -keton arilasyonu ve aminlerin Buchwald-Hartwig arilasyonu gibi C-C, C-heteroatom katalitik bağ oluşum reaksiyonları için çok yönlü ve kullanışlı katalitik öncüller olduğu kanıtlanmıştır (Louie ve Hartwig, 1996; Beller *et al.*, 1997; Herrmann *et al.*, 1999; Bedford *et al.*, 2002, 2003; Alonso *et al.*, 2002, 2003; Bedford ve Blake, 2003; Zim ve Buchwald, 2003; Viciu *et al.*, 2003; Lin ve Luo, 2003; Thakur *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2004), (Şekil 2.40).



Şekil 2.40. Çapraz eşleşme türleri ve reaksiyonları

## 3. MATERYAL VE YÖNTEM

### 3.1. MATERYAL

Tepkimeler sırasında kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlendi, bir kısmı ise piyasadan satın alındı. Piyasadan satın alınan reaktifler ve çözücüler; 2,6-diizopropil anilin, 2,4,6-trimetil anilin, *p*-toluidin, 2,4-dimetil anilin, 2,6-dimetil anilin, 2,4-dimetoksi anilin, 2,6-dimetoksi anilin, 4-metoksi anilin, sodyum borhidrür, sodyum klorür, glioksal, potasyum-*ter*-bütoksit, sezyum karbonat, asetik asit, etil alkol, toluen, hekzan, diklorometan, trietilortoformat, palladyum asetat ve dietil eter Aldrich, Fluka ve Merck firmalarından temin edilmiştir. İmidazolidinyum tuzları (Arduengo *et al.*, 1999) ve asetat-köprülü palladyum çıkış metal kompleksi literatürde verilen yöntemle göre sentezlenmiştir (Aiello *et al.*, 2000).

### 3.2. YÖNTEM

Elde edilen bileşiklerin bazılarının havanın nemi ve oksijenine karşı hassas davranmaları nedeniyle, deneyler inert atmosferde gerçekleştirilmiştir. Deneyler esnasında vakum-hattı sistemleri ve standart Schlenk teknikleri kullanılmıştır. Bu amaçla tepkimede kullanılan cam kaplar, tepkimeden önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırılıp daha sonra kuru argon gazı ile doldurulmuştur. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulmuş ve inert ortamda saflaştırılmıştır (Perin *et al.*, 1986).

Kullanılan Cihazlar:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları, “Varian 400 MHz” model spektrometre ile ölçülmüştür. *J* değerleri Hz olarak verilmiştir. Elementel analiz ölçümleri “GmbH varioMICRO CHNS” marka cihazla TÜBİTAK ATAL’da gerçekleştirilmiştir. IR ölçümleri için “Varian FTS 800 FT-IR” marka cihaz kullanılmıştır. Katalitik çalışmalar “Agilent/HP-6890N” marka Gaz Kromatografisi cihazında takip edilmiştir. Kırınım bilgileri oda sıcaklığında Mo- $K_{\alpha}$  monokromatlı grafit ile STOE IPDS II difraktometresiyle elde edilmiştir.

Deneysel çalışmalar esnasında tüm tartım işlemleri, “GD603 Sartorius” marka analitik terazide yapılmıştır. Katalitik çalışmalar esnasında alınan sıvı örnekler için 2-20  $\mu\text{L}$  ve 100-1000  $\mu\text{L}$ 'lik “Biohit” marka mikropipet takımı kullanılmıştır. Erime noktası tayini için “electrothermal 9100” marka cihaz kullanılmıştır. Tüm deneysel çalışmalarda manyetik karıştırıcı olarak “Heidolph MR 3001 K” marka cihaz kullanılmıştır.

### 3.3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.3.1. *N,N'*- disübstitüentli Schiff Bazı Sentezleri

##### 3.3.1.1. *N,N'*-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,2-etandiimin Sentezi (1a)

Glioksal (1,14 mL; 0,01 mol) üzerine etil alkol (15 mL) eklendi ve oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra 2,6-diizopropil anilin (4,10 mL; 0,02 mol) eklendi ve yine oda sıcaklığında sekiz saat karıştırıldı. Oluşan sarı renkteki katı süzüldü, kurutuldu. Oluşan ürün EtOH'de kristallendirildi, süzüldü ve vakum altında kurutuldu (Şekil 3.1.1a). Verim: 3.58 g, % 95, e.n.: 72- 73  $^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.21 [d, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz]; 2.94 [sept, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz]; 7.1-7.25 [m, 12H, aril-CH]; 8.11 [s, 2H, CH].  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ , 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 22.4 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 28.1 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 123.1 [*m-C*]; 125.1 [*p-C*]; 136.6 [*o-C*]; 148.0 [*ipso-C*]; 163.0 [HC=N].

##### 3.3.1.2. *N,N'*- bis(2,4,6-trimetilfenil)-1,2-etandiimin Sentezi (1b)

Glioksal (1,14 mL; 0,01 mol) üzerine etil alkol (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra 2,4,6-trimetil anilin (2,87 mL; 0,02 mol) eklendi ve sekiz saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan sarı renkteki katı süzüldü ve kurutuldu. Daha sonra ürün EtOH'de kristallendirildi ve takiben süzülüp vakum altında kurutuldu (Şekil 3.1.1b). Verim: 2.69 g, % 92, e.n.: 158- 159  $^{\circ}\text{C}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.19 [s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ]; 2.32 [s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ]; 6.93 [s, 4H, *m*-CH]; 8.13 [s, 2H, CH].  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ , 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 18.2 [*o*- $\text{CH}_3$ ]; 20.7 [*p*- $\text{CH}_3$ ]; 126.5 [*o*-C]; 128.9 [*m*-C]; 134.1 [*p*-C]; 147.4 [*ipso*-C]; 163.0 [HC=N].

### 3.3.1.3. *N,N'*-bis(2,4,-dimetilfenil)-1,2-etandiimin Sentezi (1c)

Glioksal (1,14 mL; 0,01 mol) üzerine etil alkol (15 mL) eklendi. Daha sonra bu karışıma 2,4-dimetil anilin (2,49 mL; 0,02 mol) eklendi ve sekiz saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan sarı renkteki katı süzüldü ve kurutuldu. Daha sonra ürün EtOH'de kristallendirildi ve takiben süzülüp vakum altında kurutuldu (Şekil 3.1.1c). Verim: 2.38 g, % 90, e.n.: 147-149  $^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.24 [s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ]; 2.28 [s, 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ]; 6.85 [d, 2H,  $J = 7.9$  Hz, *o*-CH]; 6.93 [d, 2H,  $J = 7.9$  Hz, *m*-CH]; 6.97 [s, 2H, *m*-CH]; 8.22 [s, 2H, HC=N].  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ , 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 18.2 [*p*- $\text{CH}_3$ ]; 21.4 [*o*- $\text{CH}_3$ ]; 117.5, 127.8, 131.8, 133.5, 137.7, 147.4 [Ar-C]; 159.3 [HC=N].

## 3.3.2. *N, N'*-disübstitüentli Etilendiamin Sentezleri

### 3.3.2.1. *N,N'*-bis(2,6-diizopropilfenil)etan-1,2-diamin Sentezi (2a)

*N,N'*-bis(2,6-diizopropilfenil)imin (3,77 g; 0,01 mol) çift boyunlu bir balona aktarıldı. Üzerine etil alkol (25 mL) eklendi. 1-2 dk. karıştırıldıktan sonra  $\text{NaBH}_4$  (3.78 g, 0.1 mol) kısım kısım eklendi. 70-75  $^{\circ}\text{C}$ 'de  $\text{NaBH}_4$ 'ün tamamı çözününceye kadar karıştırıldı. Tepkime esnasında renk sarıdan beyaza döndü. Tepkime kabı soğutularak oda sıcaklığında %20'lik NaCl çözeltisi (15 mL) eklendi, 30 dk. karıştırıldıktan sonra üzerine  $\text{H}_2\text{O}$  (25 mL) eklendi ve 1 saat karıştırıldı. Oluşan beyaz katı süzüldü, kurutuldu,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  karışımında kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülüp vakum altında kurutuldu (Şekil 3.1.2a). Verim: 3.27 g, % 86, e.n. >250  $^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ): 1.24 [d, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz]; 3.58 [sept, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz]; 3.72 [s, 4H,  $\text{NCH}_2$ ]; 7.25-7.40 [m, 12H, aril-CH].  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ , 100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ): 24.4 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 27.2 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 50.6 [ $\text{NCH}_2$ ]; 124.8 [*m*-C]; 127.1 [*p*-C]; 142.7 [*o*-C]; 151.0 [*ipso*-C].

### 3.3.2.2. *N,N'*- bis(2,4,6-trimetilfenil)etan-1,2-diamin Sentezi (2b)

*N,N'*- bis(2,4,6-trimetilfenil)imin (2,92 g; 0,01 mol) çift boyunlu bir balona aktarıldı. Üzerine etil alkol (25 mL) eklendi. 1-2 dk. karıştırıldıktan sonra NaBH<sub>4</sub> (3.78 g, 0.1 mol) kısım kısım eklendi. 70-75 °C'de NaBH<sub>4</sub>'ün tamamı çözününceye kadar karıştırıldı. Çökeleğin rengi sarı iken tamamen beyaza döndü. Oda sıcaklığında üzerine %20'lik NaCl çözeltisi (15 mL) eklendi. 30 dk. karıştırıldıktan sonra üzerine H<sub>2</sub>O (25 mL) eklendi ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan ürünün sıvı olduğu görüldü. Bu nedenle EtOH uzaklaştırılarak karışım üzerine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eklendi. Oluşan organik faz ayırma balonu ile ayrıldı ve MgSO<sub>4</sub> eklenerek kurutuldu. Daha sonra süzüldü ve CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazına Et<sub>2</sub>O.HCl eklenerek beyaz renkli ürün elde edildi. Oluşan ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O karışımında kristallendirildi ve vakumda kurutuldu (Şekil 3.1.2b). Verim: 3.21 g, % 87, e.n. > 250 °C. <sup>1</sup>H NMR (δ, 400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 2.22 [d, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>]; 2.44 [s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>]; 3.67 [s, 4H, NCH<sub>2</sub>]; 6.96 [s, 4H, *m*-CH]. <sup>13</sup>C NMR (δ, 100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 18.3 [*o*-CH<sub>3</sub>]; 20.9 [*p*-CH<sub>3</sub>]; 50.7 [NCH<sub>2</sub>]; 129.4 [*ipso*-C]; 131.4 [*m*-C]; 132.3 [*o*-C]; 137.6 [*p*-C].

### 3.3.2.3. *N,N'*- bis(2,4-dimetilfenil)etan-1,2-diamin Sentezi (2c)

İnert sistemde *N,N'*-bis(2,4-dimetilfenil)imin (2,64 g; 0,01 mol) nemi alınmış bir balona aktarıldı. Üzerine etil alkol (25 mL) eklendi. 1-2 dk. karıştırıldıktan sonra NaBH<sub>4</sub> (3.78 g.) kısım kısım eklendi. Sıcaklık 70-75 °C'de NaBH<sub>4</sub>'ün tamamı çözününceye kadar karıştırıldı. Çökeleğin rengi sarı iken tamamen beyaza döndü. Oda sıcaklığında üzerine %20'lik NaCl çözeltisi (15 mL) eklendi. 30 dk. karıştırıldıktan sonra üzerine H<sub>2</sub>O (25 mL) eklendi ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Madde süzüldü, kurutuldu, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O ortamında kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülüp vakum altında kurutuldu (Şekil 3.1.2c). Verim: 2.14 g, % 80, e.n: 66-68 °C. <sup>1</sup>H NMR (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.01 [s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>]; 2.15 [s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>]; 3.35 [s, 4H, NCH<sub>2</sub>]; 6.50 [d, 2H, *J* = 8.0 Hz, *o*-CH]; 6.81 [s, 2H, *m*-CH]; 6.85 [d, 2H, *J* = 8.03 Hz, *m*-CH]. <sup>13</sup>C NMR (δ, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 17.9 [*o*-CH<sub>3</sub>]; 20.7 [*p*-CH<sub>3</sub>]; 43.9 [NCH<sub>2</sub>]; 110.7, 123.0, 127.1, 127.8, 145.7 [Ar-C].



### 3.3.3. N, N'- disüstitüentli İmidazolidinyum Tuzlarının Sentezi

#### 3.3.3.1. N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)imidazolidinyum klorür Sentezi (3a)

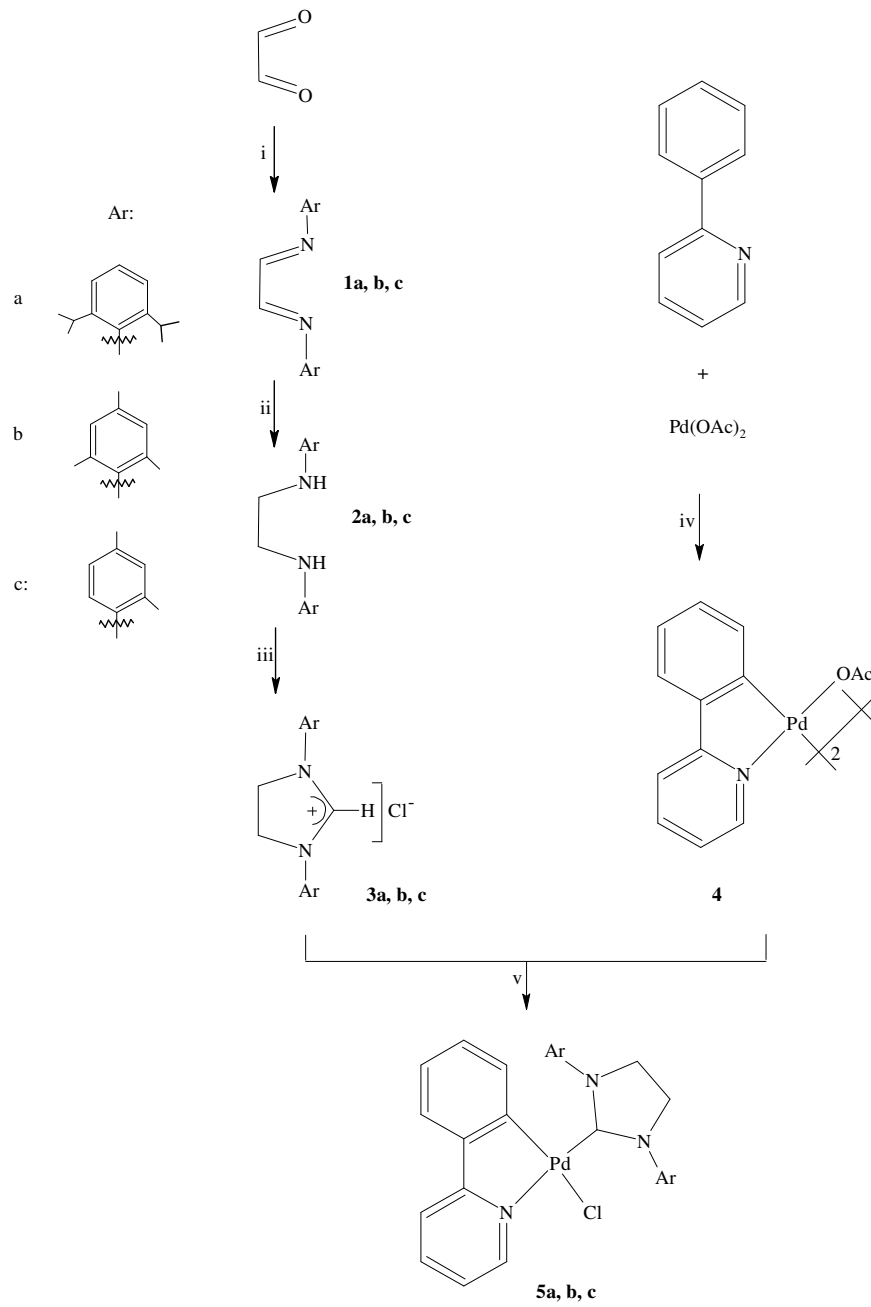
Bir balon içerisine *N,N'*-bis(2,6-diizopropilfenil)etilendiamin (3,81 g; 0,01 mol), NH<sub>4</sub>Cl (0,53 g; 0,01 mol) ve HC(OEt)<sub>3</sub> (15 mL) konuldu. Damıtma düzeneği kurularak karışım yağ banyosunda 8 saat 130 °C'de ısıtıldı. Tepkime kabı oda sıcaklığına dek soğutulduktan sonra oluşan beyaz renkli ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Takiben EtOH/Et<sub>2</sub>O karışımında kristallendirildi (Şekil 3.1.3a). Verim: 3.94 g, % 92, e.n.: 238-240 C<sup>0</sup>. <sup>1</sup>H NMR (δ, 400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 1.25 [d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 1.36 [d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 3.09 [sept, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 4.41 [s, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]; 7.3-7.6 [m, 6H, Ar-CH]; 9.63 [s, 1H, NCHN]. <sup>13</sup>C NMR (δ, 100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 23.3 [CH(CH<sub>3</sub>)]; 25.0 [CH(CH<sub>3</sub>)]; 28.3 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 53.7 [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]; 124.70 [*m*-C]; 129.80 [*ipso*-C]; 131.0 [*p*-C]; 146.0 [*o*-C]; 160.0 [im-C<sup>2</sup>].

#### 3.3.3.2. N,N'- bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolidinyum klorür Sentezi (3b)

*N,N'*- bis(2,4,6-trimetilfenil)etilendiamin (3.69 g., 0,01 mol) alınarak bir balona aktarıldı. Üzerine HC(OEt)<sub>3</sub> (15 mL) eklendi. Damıtma düzeneği kurularak yağ banyosunda diğer uca konulan balonda etil alkol toplanıncaya kadar 130 °C'de karıştırıldı. Oda sıcaklığında süzüldü, eterle yıkandı ve kurutuldu. EtOH/Et<sub>2</sub>O ortamında soğukta kristallendirildi. Kristaller süzüldü, kurutuldu (Şekil 3.1.3b). Verim: 3.29 g, % 96, en: 290-292 C<sup>0</sup>. <sup>1</sup>H NMR (δ, 400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 2.28 [s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>]; 2.36 [s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>]; 4.48 [s, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]; 7.08 [s, 4H, *m*-CH]; 9.22 [s, 1H, NCHN]. <sup>13</sup>C NMR (δ, 100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 17.2 [*o*-CH<sub>3</sub>]; 20.5 [*p*-CH<sub>3</sub>]; 50.9 [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]; 129.3 [*m*-C]; 130.8 [*ipso*-C]; 135.3 [*o*-C]; 139.5 [*p*-C]; 160.2 [im-C<sup>2</sup>].

### 3.3.3.3. *N,N'*-bis(2,4-dimetilfenil)imidazolidinyum klorür Sentezi (3c)

Argon altında bir balon içerisinde *N,N'*-bis(2,4-dimetilfenil)etilendiamin (2,68 g; 0,01 mol) üzerine  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,53 g; 0,01 mol) ve  $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (15 mL) eklendi. Damıtma düzeneği kurularak yağ banyosunda diğer uca konulan balonda etil alkol toplanıncaya kadar  $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırıldı. Oda sıcaklığında süzülüp, kurutuldu. EtOH/Et<sub>2</sub>O ortamında soğukta kristallendirildi. Kristaller süzüldü, kurutuldu (Şekil 3.1.3c). Verim: 2.90 g, % 92, e.n.: 290-292 C<sup>0</sup>. <sup>1</sup>H NMR ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.34 [s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>]; 2.43 [s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>]; 4.68 [s, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]; 7.07 [d, 2H, *J* = 7.60 Hz, *o*-CH]; 7.28 [s, 2H, *m*-CH]; 7.75 [d, 2H, *J* = 7.85 Hz, *m*-CH]; 8.54 [s, 1H, NCHN]. <sup>13</sup>C NMR ( $\delta$ , 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 18.4 [*o*-CH<sub>3</sub>]; 21.4 [*p*-CH<sub>3</sub>]; 53.3 [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]; 126.6, 128.4, 132.3, 132.5, 132.5, 140.2 [Ar-C]; 157.9 [im-C<sup>2</sup>].



Reaktifler ve koşullar: i) EtOH, 4h, 25 °C; ii) NaBH<sub>4</sub>, EtOH, 78 °C; iii) a-) 2a,c: HC(OEt)<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, 8h, 130 °C; b-) 2b: HC(OEt)<sub>3</sub>, 8h, 130 °C; iv) AcOH, 4h, 50 °C; v) PhMe, 110 °C.

Şekil 3.1. NHC Ligandlı paladosiklik komplekslerin sentez yöntemleri

### 3.3.4. Di- $\mu$ -asetato- $\kappa^4O:O'$ -bis[2-(2-piridil)-fenil- $\kappa^2C,N$ ]palladyum(II) Sentezi (4)

Bir balon içerisine palladyum(II) asetat (0.50 g, 2.23 mmol) konuldu. Üzerine AcOH (80 mL) eklendi. Sıcaklık 50 °C'ye gelinceye kadar karıştırılıp, 50 °C'de 2-fenilpiridin (0.32 mL, 2.23 mmol) eklendi ve bu sıcaklıkta 4 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda sarı renkli ürün oluştu ve tepkime kabı oda sıcaklığına dek soğutuldu. Takiben oluşan katı süzüldü ve EtOH (2x5 mL) ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu (Şekil 3.1.4). Verim: 0.680 g; % 95, e.n. (bozunarak): 294-296 °C. Elementel analiz sonucunda bulunan: C, 48.85; H, 3.41; N, 4.69. C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub> için gereken: C, 48.45; H, 3.47; N, 4.38. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1569 (asimetrik C=O), 1414 (simetrik C=O). <sup>1</sup>H NMR ( $\delta$ , 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.27 [s, 3H, -OCCH<sub>3</sub>]; 6.44, 7.08, 7.37, 7.87 [m, 4H, Piridil-CH]; 6.84, 6.92 [m, 4H, Ar-CH]. <sup>13</sup>C NMR ( $\delta$ , 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 25.0 [-OCCH<sub>3</sub>]; 117.3, 121.2, 122.5, 124.0, 128.6, 132.0, 137.6, 144.6, 150.3, 152.1, 164.4 [Ar-C]; 181.9 [OCCH<sub>3</sub>].

### 3.3.5. N-Heterosiklik Karben (NHC) Ligandı Bağlı Paladosiklik Komplekslerin Sentezleri

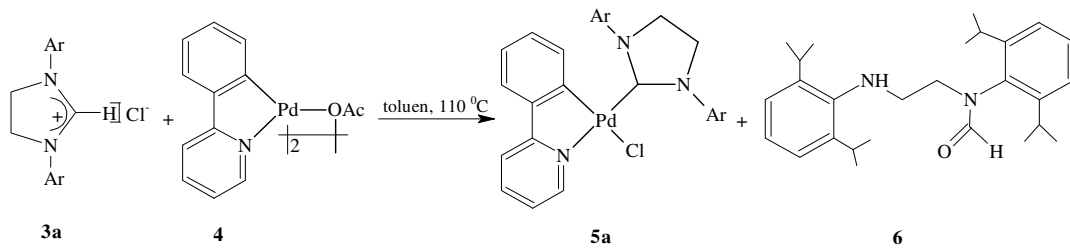
#### 3.3.5.1. Kloro[N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)imidazolidin-2-iliden][2-{2-piridil}fenil] palladyum(II) Sentezi (5a)

İnert sistemde [2-(2-piridil)fenil]palladyum asetat (63,9 mg., 0.1 mmol) bir schlenke aktarıldı. Üzerine kuru toluen (7 mL) eklendi. Biraz karıştırıldıktan sonra üzerine N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)imidazolinyum klorür tuzu (85.6 mg., 0.2 mmol) koyularak 110 °C'de reflaks edildi. Çözelti kanula yöntemiyle süzülüp oluşan açık sarı renkli katı vakum altında kurutuldu. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> ortamında kristallendirildi (Şekil 3.1.5a). Verim: 48.07; % 70, e.n.: 229-230 °C.

Elementel analiz sonucunda bulunan: C, 66.54; H, 7.01; N, 6.22. C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>ClN<sub>3</sub>Pd için gereken: C, 66.47; H, 6.75; N, 6.12.

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.75 [d, 6H,  $J = 6,8$  Hz,  $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ]; 1.23 [dd, 12H,  $J = 6,8$  Hz,  $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ]; 1.60 [d, 6H,  $J = 6,8$  Hz,  $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ]; 3.59-3.62 [m, 2H,  $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ]; 3.75-3.77 [m, 2H,  $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ]; 4.19 [s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ]; 6.88 [t, 1H,  $J = 6,8$  Hz, Ar-CH]; 7.00-7.03 [m, 2H, Ar-CH]; 7.09 [dd, 2H,  $J = 6,8$  Hz, Ar-CH]; 7.27 [dd, 4H,  $J = 4,8$  Hz, Ar-CH]; 7.32 [dd, 1H,  $J = 6,4$  Hz, Ar-CH]; 7.41 [d, 1H,  $J = 8,0$  Hz, Ar-CH]; 7.50 [td, 2H,  $J = 6,8$  Hz, Ar-CH]; 9.23 [dd, 1H,  $J = 6,0$  Hz, Ar-CH].  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 23.7 [ $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ]; 24.6 [ $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ]; 26.5 [ $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ]; 27.3 [ $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ]; 28.7 [ $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ]; 29.2 [ $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ ]; 54.6 [ $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ]; 117.6, 121.5, 123.1, 123.4, 124.5, 124.9, 129.0, 129.3, 136.8, 137.7, 137.9, 146.7, 146.8, 148.4, 150.1, 156.1, 164.4 [Ar-C]; 207.2 [karben C].

**5a**'nın sentezinde oluşan yan ürün (**6**) izole edilerek spektroskopik yöntemlerle yapısı aydınlatıldı (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. **5a**'nın sentezinde meydana gelen *N*-(2,6-diizopropilfenil)-*N*-[2-(2,6-diizopropilfenilamin)etil]formamit (**6**)

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3059 (aromatik-CH), 2965-2925 (alifatik-CH), 2869 (aldehit-CH), 1660 (C=O), 1589 (aromatik-C=C).  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.14-1.15 [d, 6H,  $J = 7,0$  Hz,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 1.17-1.18 [d, 12H,  $J = 6,6$  Hz,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 1.22-1.24 [d, 6H,  $J = 6,7$  Hz,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 3.01-3.05 [m, 2H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 3.11-3.15 [m, 2H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 3.17-3.21 [m, 2H,  $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ ]; 3.85-3.89 [t, 2H,  $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ ]; 7.02-7.07 [m, 3H, Ar-CH]; 7.21-7.23 [d, 1H,  $J = 7,8$  Hz, Ar-CH]; 7.35-7.37 [d, 2H,  $J = 7,8$  Hz, Ar-CH]; 8.09 [s, 1H, NCHO].  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ , 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 23.72 [ $\text{NHC}_6\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ]; 24.40 [ $\text{NHC}_6\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ]; 25.61 [ $\text{NC}_6\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ]; 27.96 [ $\text{NHC}_6\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ]; 28.54 [ $\text{NC}_6\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ]; 48.94 [ $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ]; 49.07 [ $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ]; 123.72, 123.97, 124.72, 129.73, 135.70, 142.50, 143.12, 147.86, [Ar-C]; 164.08 [NCHO].

### 3.3.5.2. Kloro[*N,N'*-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolidin-2-iliden][2-{2-piridil}fenil] palladyum(II) Sentezi (5b)

İnert sistemde [2-(2-piridil)fenil]palladyum(II) asetat (63.9 mg, 0.1 mmol) bir schlenke aktarıldı. Üzerine kuru toluen (7 mL) eklendi. Biraz karıştırıldıktan sonra üzerine *N,N'*-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolyum klorür tuzu (68.8 mg., 0.2 mmol) koyularak 110 °C'de reflaks edildi. Tüm maddeler çözüldü. Vakumda deriştirilip üzerine kuru hekzan eklenerek çökme sağlandı. Çözelti kanula yöntemiyle süzülüp oluşan beyaz renkli katı vakum altında kurutuldu. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> ortamında kristallendirildi (Şekil 3.1.5b). Verim: 36.15 mg; % 60, e.n.: 212-213 °C. Elementel analiz sonucunda bulunan: C, 63.28; H, 5.61, N, 6.74. C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>ClN<sub>3</sub>Pd için gereken: C, 63.79; H, 5.69; N, 6.97. <sup>1</sup>H NMR (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.16 [s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-*p*-CH<sub>3</sub>]; 2.32 [s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-*o*-CH<sub>3</sub>]; 2.70 [s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-*o*-CH<sub>3</sub>]; 4.03-4.05 [m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N]; 4.11-4.14 [m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N]; 6.71 [s, 2H, Ar-CH]; 6.87 [td, 1H, *J* = 8 Hz, Ar-CH]; 6.91 [s, 2H, Ar-CH]; 6.98 [td, 2H, *J* = 8 Hz, Ar-CH]; 7.27 [dd, 1H, *J* = 8 Hz, Ar-CH]; 7.36 [d, 1H, *J* = 8 Hz, Ar-CH]; 7.40 [dd, 1H, *J* = 8 Hz, Ar-CH]; 7.48 [td, 1H, *J* = 8 Hz, Ar-CH]; 9.23 [dd, 1H, *J* = 8 Hz, Ar-CH]. <sup>13</sup>C NMR (δ, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 20.1 [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-*p*-CH<sub>3</sub>]; 20.4 [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-*o*-CH<sub>3</sub>]; 20.9 [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-*o*-CH<sub>3</sub>]; 52.0 [NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N]; 117.4, 121.4, 122.9, 123.6, 127.6, 129.1, 129.9, 135.2, 136.2, 137.7, 140.3, 146.3, 150.0, 154.1, 164.0 [Ar-C], 205.6 [karben C].

### 3.3.5.3. Kloro[*N,N'*-bis(2,4-dimetilfenil)imidazolidin-2-iliden][2-{2-piridil}fenil] palladyum(II) Sentezi (5c)

İnert sistemde [2-(2-piridil)fenil]palladyum asetat (63.9 g., 0.1 mmol) bir schlenke aktarıldı. Üzerine kuru toluen (7 mL) eklendi. Biraz karıştırıldıktan sonra üzerine *N,N'*-bis(2,4-dimetilfenil)imidazolinyum klorür tuzu (85.6 mg., 0.2 mmol) koyularak 110 °C'de reflaks edildi. Çözelti kanula yöntemiyle süzülüp oluşan sarı renkte katı vakum altında kurutuldu. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> ortamında kristallendirildi (Şekil 3.1.5c). Verim: 45.96 mg; % 80, e.n.: 220-221 °C. Elementel analiz sonucunda bulunan: C, 62.18; H, 5.21, N, 7.44. C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>ClN<sub>3</sub>Pd için gereken: C, 62.72; H, 5.26; N, 7.31.

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.18 [s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-o-CH}_3$ ]; 2.47 [s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-p-CH}_3$ ]; 4.14 [dd,  $J = 6$  Hz, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ]; 6.88-6.90 [m, 3H, Ar-CH]; 6.96 [s, 2H, Ar-CH]; 7.00 [dd, 1H,  $J = 8$  Hz, Ar-CH]; 7.06 [td, 1H,  $J = 8$  Hz, Ar-CH]; 7.29 [dd, 1H,  $J = 8$  Hz, Ar-CH]; 7.34-7.37 [m, 2H, Ar-CH]; 7.49 [td, 1H,  $J = 8$  Hz, Ar-CH]; 7.76 [s, 2H, Ar-CH]; 9.03 [d, 1H,  $J = 8$  Hz, Ar-CH].  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ , 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 18.6 [ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-o-CH}_3$ ]; 21.0 [ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-p-CH}_3$ ]; 53.1 [ $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ]; 117.5, 121.5, 123.4, 123.5, 127.5, 128.7, 130.0, 131.7, 134.5, 137.6, 137.7, 137.8, 137.9, 146.2, 149.6, 155.3, 163.7 [Ar-C]; 205.2 [karben C].

### 3.3.6. Katalitik Çalışmalar

#### 3.3.6.1. Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonları için Genel Yöntem

Argon altında 25 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisine; aril halojenür (0.5 mmol), fenilboronik asit (0.75 mmol),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1.5 mmol), dietilen glikol di-*n*-bütil eter (0.3 mmol, iç standart), palladyum-karben katalizörü (% 1 mol) ve son olarak 3 mL 2-propanol eklendi. Daha sonra reaksiyon, sıcaklığın  $80^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulduğu yağ banyosunda başlatıldı. Belirli aralıklarla alınan örneklerdeki verimler gaz kromatografisi yardımıyla izlendi.

#### 3.3.6.2. Gaz Kromatografisi Çalışma Yöntemi

GC ile yapılan analizlerde aşağıda açıklanan sıcaklık programı kullanılmıştır: Katalitik çalışmalarda kullanılan gaz kromatografisi cihazı "Agilent/HP-6890N" modelidir. Analizlerde FID dedektör ve kapiler kolon (HP-5: 30 m uzunluğunda, 0.32 mm iç çapında, 0.25  $\mu\text{m}$  film kalınlığında) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak Helyum kullanıldı. Dedektör sıcaklığı  $300^\circ\text{C}$ 'ye ve kolon başlangıç sıcaklığı ise  $60^\circ\text{C}$ 'ye ayarlandı. Takiben sıcaklık dakikada  $10^\circ\text{C}$  artacak şekilde  $280^\circ\text{C}$ 'ye ayarlandı. Analizlerde otomatik enjeksiyon ile 1/50 split oranı kullanıldı. Kullanılan sıcaklık programının toplam süresi her bir enjeksiyon için ortalama 40 dk. sürmüştür. Elde edilen spektrumlardan hesaplamalar yapılarak belirli zaman aralıklarında alınan örnekler için verimler hesaplandı.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Metalosiklik bileşiklere organometalik kimyada çok sık rastlanmaktadır. Ama bunlar içerisinde en çok ilgi çeken paladosiklik oluşum tepkimeleridir. Özellikle bu tür maddelerin termal kararlılığı ve iyi bir katalitik özellik sergilediği bilindiğinden bu konu üzerine olan ilgi hızla artmaktadır. Bugüne dek pek çok tür paladosiklik kompleks sentezlenmiştir. Ancak doymuş *N*-heterosiklik karben ligandı içeren türleri üzerindeki çalışmalar yok denecek kadar azdır.

Metalosiklik kompleksler Lewis bazları, nükleofiller ve elektrofillerle tepkimeye girmektedir. *N*-heterosiklik karben ligandlarının iyi bir nükleofil özellik taşıdığı da bilindiğinden sentezlenen komplekslerin potansiyel katalizör olacağı düşünülmektedir. Bu amaçla literatürde nadir rastlanan *N*-heterosiklik karben ligandlı paladosiklik komplekslerinin sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen bu tür komplekslerin özellikle C-C bağ oluşum reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bu amaçla çok sayıda deneysel çalışma yapılarak ve elde edilen komplekslerin spektroskopik ve yapısal tayinleri gerçekleştirilmiştir.

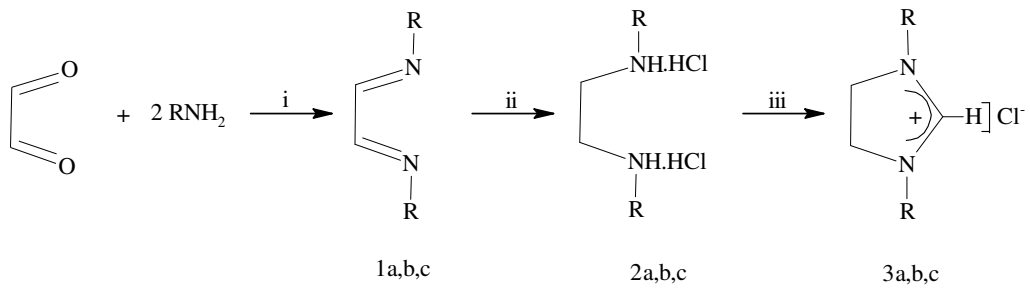
Bu bilgiler ışığında, NHC ligandı içeren paladosiklik bileşiklerin özellikle Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tipi C-C bağ oluşum reaksiyonlarında çok aktif katalizörler olması beklenmektedir. Ayrıca, sentezlerinin kolay olması, katalizör dizaynının çok yönlülük göstermesi ve kararlılıkları bu tür bileşiklerin önemini açıkça ortaya koymaktadır.

Bu bölüm, NHC karben öncüllerinden biri olan imidazolidinyum tuzlarının ve bu tuzların uygun asetat köprülü palladyum dimeri ile reaksiyona sokularak oluşturulan paladosiklik komplekslerin sentez aşamasını ve elde edilen bulguların değerlendirilmesini içermektedir.



#### 4.1. NHC ÖNCÜLLERİNİN (İMİDAZOLİDİNYUM TUZU) SENTEZİ VE REAKSİYONLARI

Doymuş *N*-heterosiklik karben öncüllerini hazırlamanın pek çok yolu vardır. Bunlar arasında en yaygın olanı imidazolidinyum tuzlarının hazırlanmasıdır. *N*-Heterosiklik karben öncülü olan serbest karbenlerin ya da dimerlerinin sentezlenmesi bu türlerin yüksek aktivitelerinden dolayı oldukça zordur. Bu nedenle, literatüre uygun olarak *N*-heterosiklik karben öncülü olarak imidazolidinyum tuzlarının hazırlanması tercih edildi. Simetrik yapıdaki diazolyum tuzları (**3a,b,c**) klasik kuarternizasyon reaksiyonu yoluyla hazırlandı (Şekil 4.1).



Reaktif ve koşullar: i) EtOH, 4h, 25 °C; ii) NaBH<sub>4</sub>, EtOH, 78 °C; iii) HC(OEt)<sub>3</sub>, 130 °C.

Şekil 4.1. İmidazolidinyum tuzlarının genel sentez yöntemi

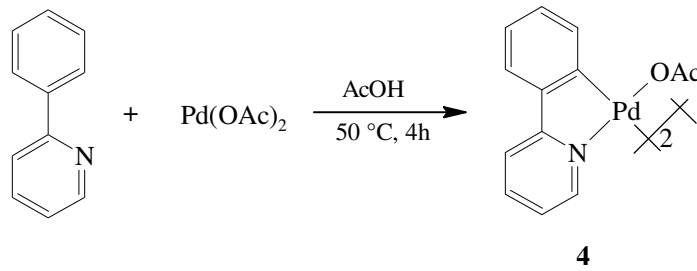
Şekil 4.1'den de kolaylıkla görüldüğü gibi ilk aşamada anilin türevlerinin gliksal ile kondenzasyonu sonucu sarı renkli diiminler elde edildi. Elde edilen diiminler EtOH çözügeninde sodyum borhidrür ile tepkimeye sokularak, azota bağlı sterik engelli aril grupları içeren diaminler sentezlendi. Oluşan bu ürünler eter:HCl ile tuz formatına dönüştürülüp, trietilortoformat ile halka kapatma reaksiyonu sonucu imidazolidinyum tuzlarını verdi.

İmidazolidinyum tuzları erime noktaları yüksek, beyaz renkli ve yüksek verimlerle elde edilen katılardı. Oluşan tuzların yapıları NMR spektroskopisi yöntemiyle aydınlatıldı. Ayrıca bu tuzların tamamı havada kararlı maddelerdir.

$^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi bu tuzların yapılarını açıklamada en açıklayıcı metottur. NMR verileri yapı ile uyumludur. Tuzların (NCHN) rezonansları  $\delta = 8.54\text{-}9.63$  ppm arasında singlet vermektedir. Bu düşük alanda görülen kimyasal kaymalar imidazolidinyum tuzları için karakteristiktir.

## 4.2. PALADOSİKLIK KOMPLEKSİN SENTEZİ

Şekil 4.2’de de görüldüğü asetat-köprülü dimerik kompleks elde etmek için palladyum(II) asetat ile 2-fenilpiridin (ppy) asetik asit çözgeninde  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ’de reaksiyona sokuldu. Sonuçta **4** ile gösterilen *N,C*-dimerik ürün  $[\text{Pd}(\text{ppy})(\mu\text{-OAc})]_2$  elde edildi. Burada 2-fenilpiridin ortometalasyona uygun bir substrat olduğu için tercih edilmiştir.



Şekil 4.2. Asetat-köprülü dimerik kompleks

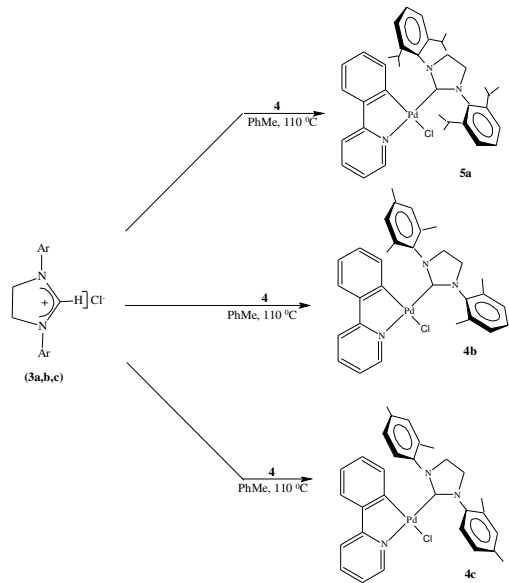
Elde edilen asetat-köprülü dimerik kompleksin yapısı Infrared (IR) ve NMR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatıldı. IR spektrumunda (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) sırasıyla  $1569\text{ cm}^{-1}$ ’de asimetrik C=O ve  $1414\text{ cm}^{-1}$ ’de de simetrik C=O güçlü bir band olarak gözlenmiştir

### 4.3. NHC LİGANDI BAĞLI PALADOSİKLIK KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE YAPI ANALİZLERİ

Bu tez kapsamında, katalitik aktiviteye sahip NHC ligandı ve paladosiklik türevin aynı kompleks bünyesinde toplanmasını sağlamak ve böylece hem NHC ligandlarının hem de paladosiklik bileşiklerin yüksek katalitik aktivitelerinin bir sonucu olarak çok daha etkili katalizörler sentezlemek amaçlanmaktadır.

NHC'ler kuvvetli  $\sigma$ -sunucu ve zayıf  $\pi$ -alıcı ligantlardır. Aynı zamanda iyi katalitik aktivite yanında yüksek kimyasal ve termal kararlılık sergilemektedirler. Aynı şekilde paladosiklik komplekslerde özellikle C-C bağ oluşum tepkimelerinde yüksek katalitik aktivite göstermektedirler. Özetle NHC bağlı paladosiklik komplekslerin elektronik ve sterik özelliklerinde değişiklikler yaparak seçici ve aktivitesi yüksek katalizörler sentezlemek mümkündür.

Bu amaçla NHC içeren Pd(II) kompleksleri en yaygın yöntem olan imidazolidinyum tuzlarının deprotonasyonu yoluyla sentezlenmiştir. İmidazolidinyum tuzları (**3a,b,e**) toluen çözgeninde 110 °C'de asetat-köprülü (**4**) dimerik palladyum(II) kompleksi ile tepkimeye sokularak monomer paladosiklik kompleksler elde edilmiştir (Şekil 4.3).



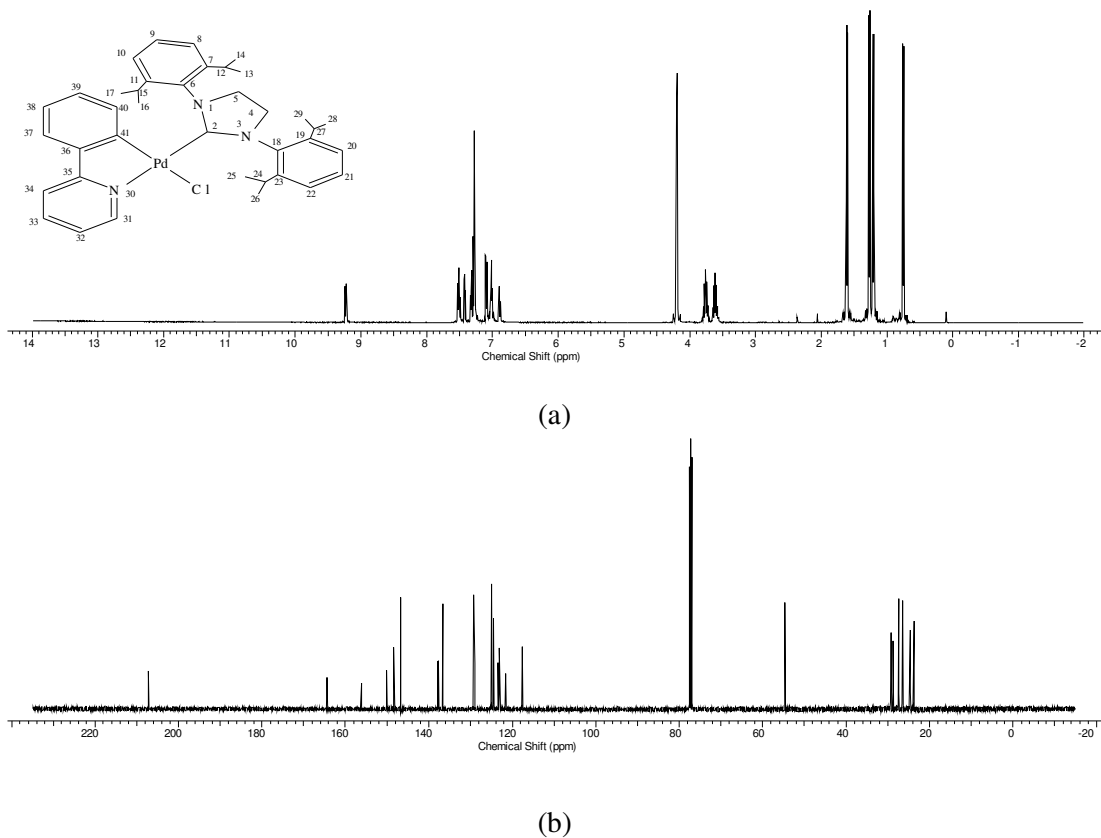
Şekil 4.3. Sentezlenen paladosiklik kompleksler

Sentezlenen paladosiklik komplekslerin yapıları elementel analiz, NMR spektroskopisi ve komplekslerden **5a** ile gösterilen ürünün yukarıdaki yapı tayinlerine ek olarak X-ışınları kırınımı yöntemiyle yapıları aydınlatılmıştır. Oluşan tüm komplekslerin havada kararlı oldukları gözlenmiştir. Bu komplekslerin H-NMR ve C-NMR spektrumları şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

**5a** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $-\text{C}_6\text{H}_4-2,6-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri  $\delta = 0.75$  (d), 1.20-1.26 (dd) ve 1.60 (d) ppm'de;  $-\text{C}_6\text{H}_4-2,6-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri 3.59-3.62 (m), 3.74-3.77 (m) ppm'de; 4,5- $\text{CH}_2$  hidrojenleri 4.19 ppm'de; aromatik  $\text{CH}'$ lar ise 6.87-9.23 ppm aralığında rezonansa gelmişlerdir. **5a** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda  $-\text{C}_6\text{H}_4-2,6-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  karbonları 23.7, 24.6, 26.5 ve 27.3 ppm'de;  $-\text{C}_6\text{H}_4-2,6-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  karbonları 28.7 ve 29.2 ppm'de; 4,5- $\text{CH}_2$  karbonları 54.6 ppm'de; aromatik karbonlar (Ar-C) 117.6, 121.5, 123.0, 123.4, 124.5, 124.9, 129.0, 129.2, 136.7, 137.6, 137.9, 146.7, 148.3, 150.1, 156.1, 164.4 ppm'de; karben karbonu (*karben C*) ise 207.2 ppm'de rezonansa gelmiştir.

**5b** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda N-*p*- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$  hidrojenleri  $\delta = 2.16$  (s), ppm'de; N-*o*- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$  hidrojenleri 2.32 (s) ppm'de; N'-*o*- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$  hidrojenleri 2.70 (s) ppm'de; N( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>N hidrojenleri 4.03, 4.05, 4.11, 4.14 (dd) ppm'de; aromatik  $\text{CH}'$ lar ise 6.71-9.24 ppm aralığında rezonansa gelmişlerdir. **5b** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda N-*p*- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$  karbonu 20.1 ppm'de; N-*o*- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$  karbonu 20.4 ppm'de; N'-*o*- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$  karbonu 20.9 ppm'de; N( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>N karbonları 52.0 ppm'de ve aromatik karbonlar (Ar-C) 117.4, 121.4, 122.9, 123.6, 127.6, 129.1, 130.0, 135.2, 136.2, 137.7, 140.3, 146.3, 150.0, 154.1, 164.0 ppm'de; karben karbonu (*karben C*) ise 205.6 ppm'de rezonansa gelmiştir.

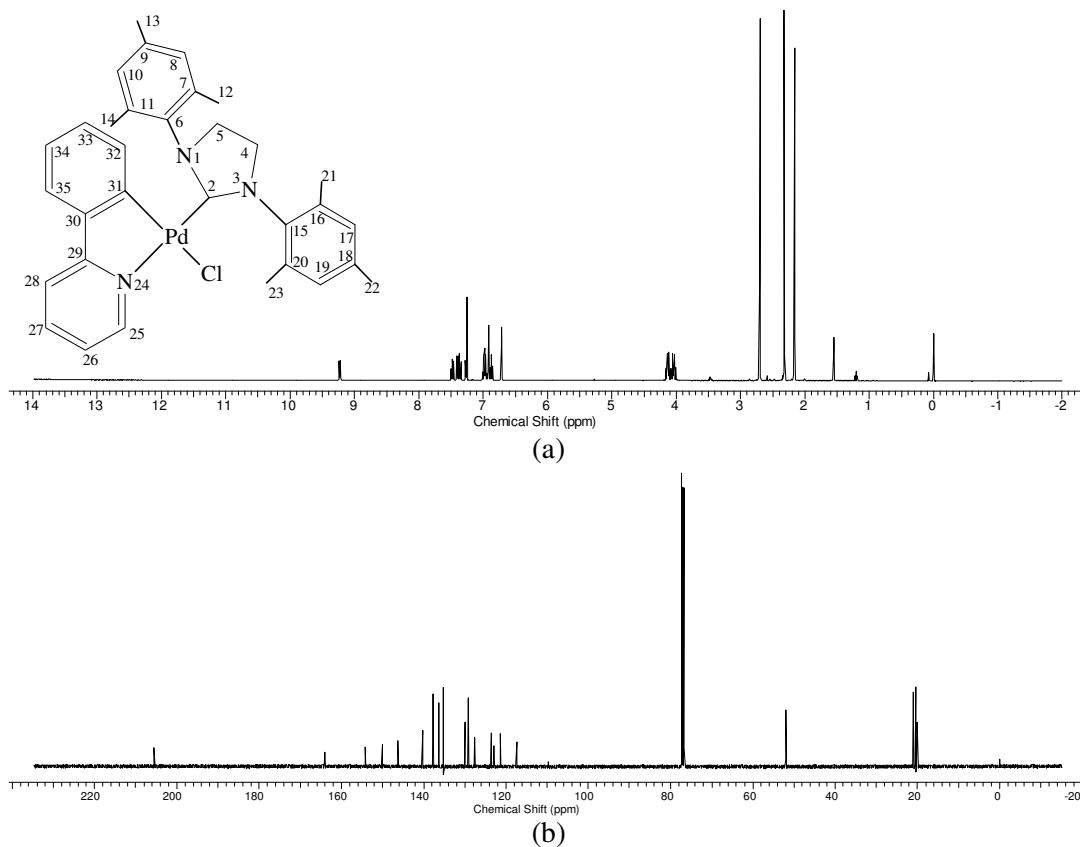
**5c** bileşğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda N-*o*- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri  $\delta = 2.18$  (s) ppm'de; N-*p*- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri 2.47 (s) ppm'de; N( $\text{CH}_2$ ) $_2$ N hidrojenleri 4.10, 4.12, 4.17, 4.18 (dd) ppm'de; aromatik CH'lar ise 6.90-9.03 ppm aralığında rezonansa gelmişlerdir. **5c** bileşğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda N-*o*- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$  karbonu 18.6 ppm'de; N-*p*- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$  karbonu 21.0 ppm'de; N( $\text{CH}_2$ ) $_2$ N karbonları 53.1 ppm'de; aromatik karbonlar (Ar-C) 117.5, 121.5, 123.4, 123.5, 127.5, 128.7, 130.0, 131.7, 137.6, 137.8, 146.2, 149.6, 155.3, 163.7 ppm'de; karben karbonu (*karben C*) ise 205.2 ppm'de rezonansa gelmiştir.



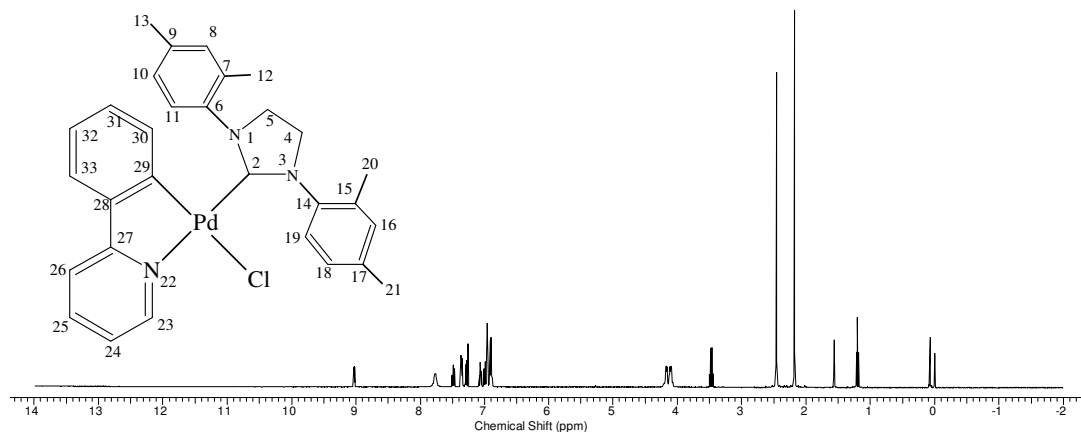
Şekil 4.4. (a)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ve (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Çizelge 4.1.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları (**5a**)

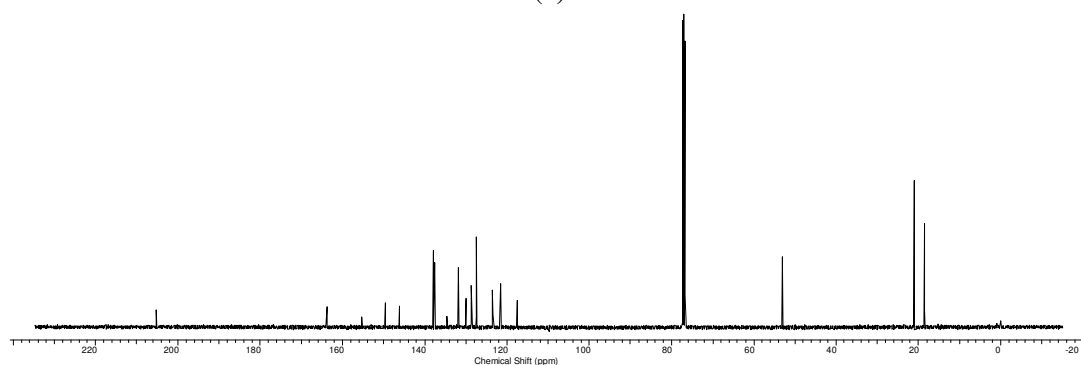
Atomların konumu	$^1\text{H}$ NMR	$J$ (Hz)	$^{13}\text{C}$ NMR
<b>2</b>	----	----	207.2
<b>4,5</b>	4.19 (s, 4H)	----	54.6
<b>13,14,28,29</b>	0.75 (d, 6H)	6.8	23.7, 24.6
<b>16,17</b>	1.23 (dd, 12H)	6.8	26.5
<b>25,26</b>	1.60 (d, 6H)	6.8	27.3
<b>12,15</b>	3.59-3.62 (m, 2H)	----	28.7
<b>24, 27</b>	3.75-3.77 (m, 2H)	----	29.2
<b>8, 9, 10, 20, 21, 22, 31,</b>	6.88 (t, 1H); 7.00-7.03	6.8	117.6, 121.5, 123.0, 123.4, 124.5, 124.9, 129.0, 129.2, 136.7, 137.6, 137.9, 146.7, 148.3, 150.1, 156.1, 164.4
<b>32, 33, 34, 37, 38, 39,</b>	(m, 2H); 7.09 (dd, 2H);	6.8	
<b>40</b>	7.27 (dd, 4H); 7.32 (dd,	4.8	
	1H); 7.41 (d, 1H); 7.50	6.4	
	(td, 2H); 9.23 (dd, 1H)	8.0	
<b>6, 7, 11, 18, 19, 23, 35,</b>	----	6.0	
<b>36, 41</b>	----		

Şekil 4.5. (a)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumuÇizelge 4.2.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları (**5b**)

Atomların konumu	$^1\text{H}$ NMR	$J$ (Hz)	$^{13}\text{C}$ NMR
<b>2</b>	----	----	205.6
<b>4</b>	4.03-4.05 (m, 2H)	----	52.0
<b>5</b>	4.11-4.14 (m, 2H)	----	
<b>12, 14</b>	2.32 (s, 6H)	----	20.4
<b>13, 22</b>	2.16 (s, 6H)	----	20.1
<b>21, 23</b>	2.70 (s, 6H)	----	20.9
<b>8, 10, 17, 19, 25, 26,</b> <b>27, 28, 32, 33, 34, 35</b>	6.71 (s, 1H); 6.87(td, 1H); 6.91 (s, 2H); 6.98 (td, 2H); 7.27 (dd, 1H); 7.36 (d, 1H); 7.40 (dd, 1H); 7.48 (td, 1H); 9.23 (td, 1H)	8.0 8.0 8.0 8.0 8.0 8.0	117.4, 121.4, 122.9, 123.6, 127.6, 129.1, 129.9, 135.2, 136.2, 137.7, 140.3, 146.3, 150.0, 154.1, 164.0
<b>6, 7, 9, 11, 15, 16, 18,</b> <b>20, 29, 30, 31</b>	----	8.0 8.0	



(a)

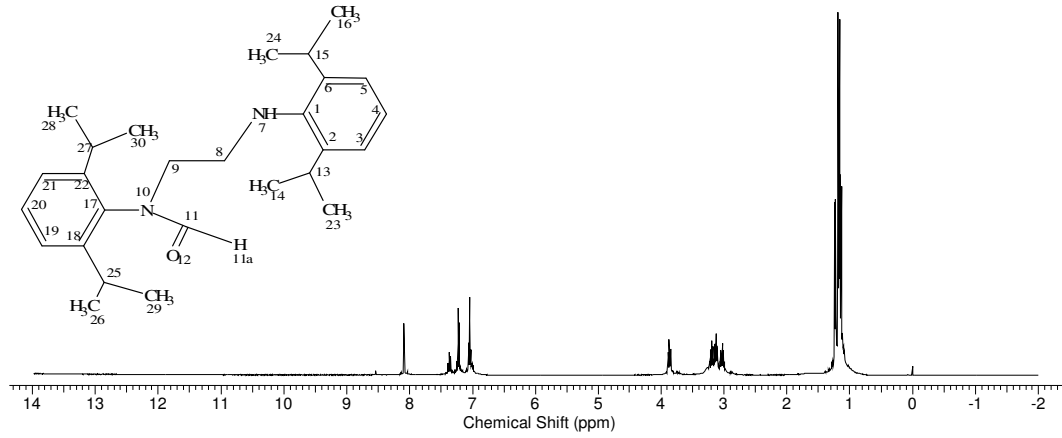


(b)

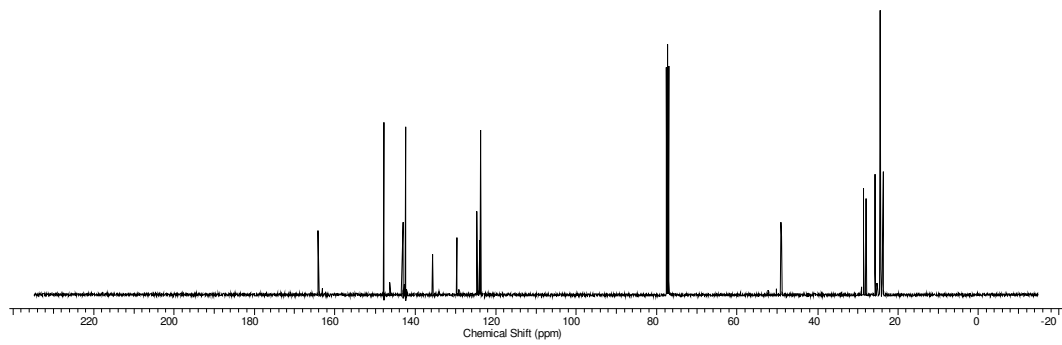
Şekil 4.6. (a)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumuÇizelge 4.3.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları (**5c**)

Atomların konumu	$^1\text{H}$ NMR	$J$ (Hz)	$^{13}\text{C}$ NMR
<b>2</b>	----	----	205.2
<b>4, 5</b>	4.14 (dd, 4H)	6.0	53.1
<b>12, 20</b>	2.18 (s, 6H)	----	18.6
<b>13, 21</b>	2.47 (s, 6H)	----	21.0
<b>8, 10, 11, 16, 18, 19,</b>	6.88-6.90 (m, 3H);	8.0	
<b>23, 24, 25, 26, 30, 31,</b>	6.96 (s, 2H); 7.00	8.0	
<b>32, 33</b>	(dd, 1H); 7.06 (td,	8.0	117.5, 121.5, 123.4, 123.5, 127.5,
	1H); 7.29 (dd, 1H);	8.0	128.7, 130.0, 131.7, 134.5, 137.6,
	7.34-7.37 (m, 2H);	8.0	137.7, 137.8, 137.9, 146.2, 149.6,
	7.49 (td, 1H); 7.76 (s,		155.3, 163.7
<b>6, 7, 9, 14, 15, 17, 27,</b>	2H); 9.03 (d, 1H)		
<b>28, 29</b>	----	----	





(a)



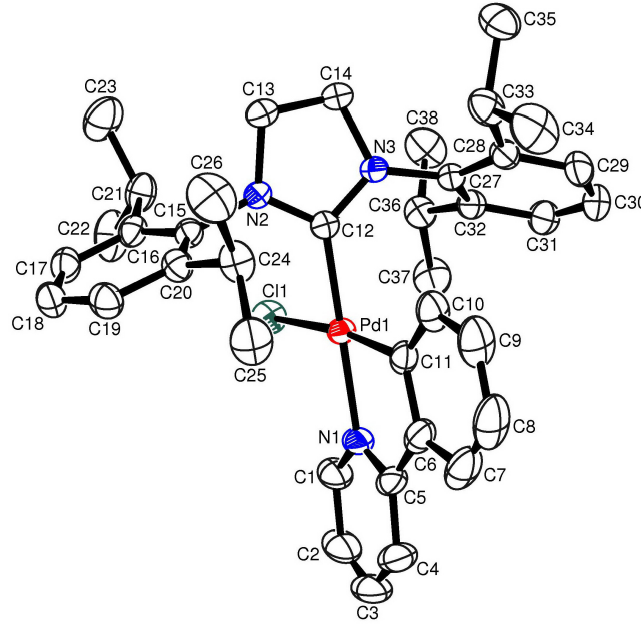
(b)

Şekil 4.7. (a)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, (b)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumuÇizelge 4.4.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları (6)

Atomların konumu	$^1\text{H}$ NMR	$J$ (Hz)	$^{13}\text{C}$ NMR
11	8.09 (s, 1H)	----	164.08
16, 24, 28, 30	1.17-1.18 (d, 12H)	6.6	24.40
14, 23	1.14-1.15 (d, 6H)	7.0	23.72
26, 29	1.22-1.24 (d, 6H)	6.7	25.61
8	3.17-3.21 (m, 2H)	----	48.94
9	3.85-3.89 (t, 2H)	----	49.07
13, 15	3.11-3.15 (m, 2H)	----	27.96
25, 27	3.01-3.05 (m, 2H)	----	28.54
3, 4, 5, 19, 20, 21	7.02- 7.37 (m, 6H)	----	123.72, 142.50, 147.86
1, 2, 6, 17, 18, 22	----	----	123.97, 124.72, 129.73, 135.70, 143.12

#### 4.4. X-IŞINI KIRINIMI İLE YAPI ANALİZİ

**5a** ile gösterilen kompleksin yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle ayrıntılı şekilde açıklanmıştır. Molekülün ORTEP diyagramı Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. **5a**'nın ORTEP diyagramı

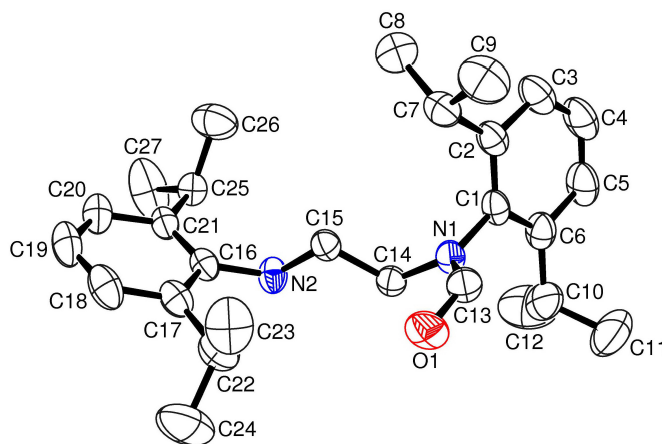
Kompleks; Pd(II) metal merkezli, bir fenilpiridin ligandı, bir 1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)imidazolidin ligandı ve bir klor ligandından oluşmaktadır. Pd<sup>II</sup> iyonunun koordinasyonu bozulmuş *cis*-kare düzlemdir. Komplekste Pd<sup>II</sup> iyonuna bir klor atomu, monodentat karben ligandının bir karben karbonu, bidentat ligandın bir N ve bir C atomu koordine olmuştur. Komplekste Pd-C<sub>karben</sub> ve Pd-Cl bağ uzunlukları sırasıyla sırasıyla 1.9897 (18) ve 2.3868 (6) Å'dur. Bu değerler literatürde verilenlerle uyum içindedir (Viciu *et al*, 2003).

**5a** bileşiği için seçilmiş geometrik parametreler Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. **5a** için seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunluğu, [Å]			
Pd1—C12	1.9897(18)	N2—C13	1.469(2)
Pd1— C11	1.990(2)	N3—C12	1.352(2)
Pd1— N1	2.0807 (17)	N3—C27	1.438(2)
Pd1— C11	2.3868 (6)	N3—C14	1.473(2)
N2—C12	1.341(2)	C13—C14	1.493(3)
N2—C15	1.443(2)		
Bağ Açısı, [deg]			
C12—Pd1— C11	97.52 (8)	C12—N2—C15	127.52(16)
C12—Pd1— N1	178.25 (8)	C12—N2—C13	111.65(15)
C11— Pd1— N1	81.13(9)	C15—N2—C13	119.21(15)
C12—Pd1— C11	89.36(5)	C12—N3—C27	126.24(15)
C11— Pd1— C11	172.70 (7)	C12—N3—C14	111.25(16)
N1— Pd1— C11	91.94(7)	C27—N3—C14	121.64(15)

Yan ürün olarak elde edilen **6** ile gösterilen kompleksin yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle ayrıntılı şekilde açıklanmıştır. Molekülün ORTEP diyagramı Şekil 4.9’de gösterilmiştir.



Şekil 4.9. **6**’nın ORTEP diyagramı

Bileşikte C13-N1 bağ uzunluğu 1.333 (4) Å olarak bulunmuştur. Bu değer tek bağ ile çift bağ arasında bir değerdir. N1 azotu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin delokalizasyonu sonucu C13-N1 bağının daha çok çift bağ niteliğinde olduğu söylenebilir. N2-C15 ve N2-C16 bağ uzunlukları arasındaki farklılık ise [sırasıyla 1.461 (3) ve 1.422 (4) Å]  $C_{sp3}$  ve  $C_{sp2}$  atomlarının farklı hibritleşmesine bağlanabilir.

**6** bileşiği için seçilmiş geometrik parametreler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. **6** için seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunluğu, [Å]			
O1—C13	1.220(3)	N2—C16	1.422(4)
N1—C13	1.333(4)	N2—C15	1.461(3)
N1—C1	1.450(3)	C14—C15	1.505(4)
N1—C14	1.466(3)		
Bağ Açısı, [deg]			
C13—N1—C1	120.8(3)	O1—C13—N1	124.6(3)
C13—N1—C14	118.9(2)	N1—C14—C15	113.5(2)
C1—N1—C14	120.2 (2)	N2—C15—C14	109.2(2)
C16—N2—C15	117.7(2)		
C1—N1—C13—O1	-179.4(3)	C14—N1—C13—O1	-2.6(5)

**5a** ve **6** bileşiklerine ilişkin kristalografik veriler Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Kristalografik bilgilerin özeti (**5a** ve **6** için)

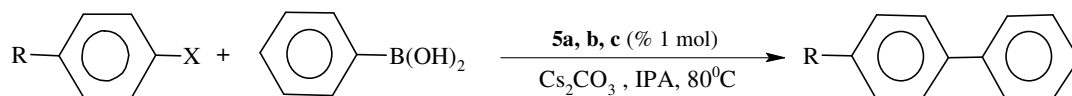
	<b>5a</b>	<b>6</b>
Kapalı formül	C <sub>38</sub> H <sub>46</sub> ClN <sub>3</sub> Pd	C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O
Sıcaklık [K]	296	296
$M_r$	686.63	408.61
Kristal boyutu [mm]	0.72 x 0.63 x 0.56	0.72 x 0.37 x 0.13
$a$ [Å]	12.1913(5)	11.8990(6)
$b$ [Å]	15.0091(4)	22.2188(12)
$c$ [Å]	21.0279(10)	19.6748(14)
$\beta$ [deg]	115.210(3)	---
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	3481.2(3)	5201.7(5)
$Z$	4	8
Kristal sistem	Monoklinik	Ortorombik
Uzay grubu	$P2_1/c$	$Pbca$
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.64	0.06
Toplanmış veri sayısı	49933	35771
$R_{int}$	8261, 0.050	5102, 0.089
[ $I > 2\sigma(I)$ ]	6294	2160
$R$	0.029	0.066
$wR$	0.072	0.195
Değişkenlik sayısı	388	271
pik/boşluk [e Å <sup>-3</sup> ]	0.43/-0.47	0.24/-0.22

## 4.5. KATALİTİK ÇALIŞMALAR

Biariller organik bileşiklerin önemli bir sınıfıdır. Doğal ürünler, polimerler, gelişmiş tıbbi malzemeler bu biaryl türevleriyle ilgilidir. Arillerle organoborların eşleşme reaksiyonu Suzuki veya Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu olarak adlandırılır. Reaksiyonlar inert gaz altında bir bazın varlığında homojen olarak gerçekleştirilmiştir. Aril halojenürlerin reaktivitesi  $X = I > Br > Cl$  sırasına göre azalmaktadır. Klorürlü türevlerin aktivitelerini artırmak için elektron çekici R substitüentlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Aril halojenürlerle arilboronik asidin palladyum-katalizli çapraz-eşleşme reaksiyonları çeşitli şartlar altında incelenmiştir. Bu amaçla geniş bir çözügen ve baz aralığından en uygun seçimin yapılmasına özen gösterilmiştir. Optimum şartlara ulaşabilmek için bir seri ön denemeler yapılmıştır. Sonuçta baz olarak  $Cs_2CO_3$  ve çözügen olarakta 2-propanol'un model bileşikler olarak en uygun seçimler olduğu tespit edilmiştir (Navarro *et al.*, 2005). Reaksiyon sıcaklığının da  $80\ ^\circ C$ 'de en iyi sonucu verdiği gözlemlenmiştir. Katalizör miktarı bütün deneylerde %1 mol olarak hesaplanmıştır. Bu optimize edilmiş şartlar altında deneyler gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen komplekslerin çeşitli aril halojenürler ile fenilboronik asidin eşleşme reaksiyonuna katalitik etkileri incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.8'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.8. Aril halojenür ile fenilboronik asidin Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonu



Pd-NHC	[Pd] (%)	Ar-X	T (°C)	t (h)	Verim (%)
<b>5a</b>	1.0	Ph-Br	80	2	93
<b>5a</b>	1.0	Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-Br	80	4	70
<b>5a</b>	1.0	CH <sub>3</sub> OC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-Br	80	4	92
<b>5a</b>	1.0	Ph-Cl	80	12	55
<b>5a</b>	1.0	Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-Cl	80	12	40
<b>5a</b>	1.0	CH <sub>3</sub> OC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-Cl	80	12	60
<b>5b</b>	1.0	Ph-Br	80	1	96
<b>5b</b>	1.0	Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-Br	80	4	89
<b>5b</b>	1.0	CH <sub>3</sub> OC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-Br	80	0.5	70
<b>5b</b>	1.0	Ph-Cl	80	12	65
<b>5b</b>	1.0	Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-Cl	80	12	30
<b>5b</b>	1.0	CH <sub>3</sub> OC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-Cl	80	12	30
<b>5c</b>	1.0	Ph-Br	80	0.5	99
<b>5c</b>	1.0	Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-Br	80	0.5	90
<b>5c</b>	1.0	CH <sub>3</sub> OC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-Br	80	1	85

Katalitik deneyler yapılırken aril halojenür üzerindeki grupların hem elektron çekici hem de elektron verici gruplardan oluşmasına dikkat edilmiştir. Her bir reaksiyonun verimi gaz kromatografisi ile takip edilmiştir. Katalitik reaksiyonlar en yüksek verime ulaştığı anda sonlandırılmıştır.

**5a,b,c** ile gösterilen NHC ligandı bağlı paladosikliklerin katalitik etkisi incelendiğinde, özellikle aril bromürlü türevlerde etkili bir katalizör olduğu sonucunu vermektedir.

## 5. SONUÇ

Homojen katalizörler olarak bilinen paladosiklik bileşikler organometalik kimyanın yeni bir alt dalı haline gelmeye başlamıştır. Özellikle NHC bağlı paladosikliklerin sentezi üzerine literatürde çok az sayıda çalışma mevcuttur. Paladosiklik kompleksler Lewis bazları, nükleofiller ve elektrofillerle tepkimeye girmektedir. N-heterosiklik karben ligandlarının iyi bir nükleofil özellik taşıdığı da bilindiğinden sentezlenen komplekslerin potansiyel katalizör olacağı düşünülmüştür. Bu amaçla literatürde nadir rastlanan N-heterosiklik karben (NHC) ligandlı paladosiklik komplekslerin sentezi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada bir seri doymuş NHC ligandı bağlı paladosiklik kompleks sentezlenmiştir. Öncelikle NHC öncülü olarak 1,3-diarilimidazolidinyum tuzları sentezlenmiştir (**3a,b,c**). Takiben bu tuzlar asetat-köprülü palladyum(II) dimeri ile etkileştirilerek, NHC bağlı paladosiklik kompleksler sentezlenmiştir (**5a,b,c**).

Havada kararlı bu yeni ürünlerin yapıları analitik ve spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. NHC bağlı paladosikliklerin yapı tayininde <sup>13</sup>C-NMR oldukça yol gösterici olmuştur. Karben karbonunun  $\delta(^{13}\text{C}_{\text{karben}})$  değerleri 205.2-207.2 ppm arasında rezonansa gelmiştir. Bu değerler literatürdeki değerlerle de uyum içerisindedir.

Ayrıca elde edilen komplekslerden **5a** ile gösterilenin yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır. Kompleksi Pd-C<sub>karben</sub> bağının uzunluğu 1.9897 Å olarak bulunmuştur. Pd<sup>II</sup> iyonunun geometrisi bozulmuş *cis*-kare düzlemdir. **5a** kompleksinin oluşumu esnasında ortamda bulunan sudan kaynaklandığı düşünülen bir yan ürünün de oluştuğu gözlemlenmiştir (Denk *et al.*, 2001). Bu yan ürünün de yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır (**6**).



Son olarak, sentezlenen paladosiklik komplekslerin Suzuki eşleşme reaksiyonu için katalitik özellikleri incelenmiştir. Özellikle aril bromürlü substratlar için iyi birer katalizör oldukları sonucunu vermiştir. Komplekslerin aril klorürlü türevler için düşük aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Bunun nedeni sterik engelli ve elektron-sunucu ligantların Pd(II) kompleksini çok fazla kararlı kılmış olmasıyla açıklanabilir.

Buna ek olarak, katalitik amaç için “hemilabil” etkileşim çok önemlidir; zayıf etkileşim, bir bileşiğin katalizör olarak kullanılmasında ilk koşuldur. NHC ligandı içeren siklometalli komplekslerde bu özellik mevcuttur. Katalitik davranış liganda (L), metale (M), azot üzerindeki süstitüentlere (R, R') ve “hemilabil” niteliğe bağlıdır.

N-heterosiklik karben (NHC) ligandları ucuzluğu, toksik olmayışları ve komplekslerin daha kararlı ve seçici olması nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. NHC kompleksleri özellikle Heck, Suzuki ve Kumada tipi C-C bağ oluşumu tepkimelerinde de etkili katalizörler olarak kullanılmaktadır. Fosfa-paladosiklik komplekslerinin kullanıldığı katalitik tepkimeler NHC bağlı paladosiklik kompleksleriyle de gerçekleştirilebilir. NHC bağlı paladosiklik kompleksler yaygın fosfinli katalizörlere alternatif oluşturmaktadır. Çünkü katalitik koşullarda (yüksek sıcaklıklarda) P-C bağı kolayca kopmakta fosfor atomu havanın oksijeniyle oksitlenmektedir. Oysa metal-NHC kompleksleri havanın nemine ve oksijenine karşı çok kararlıdır. Dolayısıyla, tepkime ortamında ligant fazlasına gerek yoktur.

**KAYNAKLAR**

- Aiello, I., Crispini, A., Ghedini, M., La Deda, M., Barigelletti, F. 2000. Synthesis and characterization of a homologous series of mononuclear palladium complexes containing different cyclometalated ligands. **Inorganica Chimica Acta**, 308; 121-128.
- Albisson, D.A., Bedford, R.B., Scully, P.N. 1998. Orthopalladated triarylphosphite complexes as highly efficient catalysts in the Heck reaction. **Tetrahedron Lett.**, 39; 9793-9796.
- Albrecht, M. G., van Koten, G. 2001. Platinum Group Organometallics Based on "Pincer" Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 40; 3750-3781.
- Alonso, D. A., Najera, C., Pacheco, M. C. 2000. Oxime palladacycles: Stable and efficient catalysts for carbon-carbon coupling reactions. **Org. Lett.**, 2; 1823-1826.
- Alonso, D. A., Najera, C., Pacheco, M. C. 2002. Oxime-derived palladium complexes as very efficient catalysts for the Heck-Mizoroki reaction. **Adv. Synth. Catal.**, 344; 172-183.
- Alonso, D. A., Najera, C., Pacheco, M. C. 2003. C(sp<sup>2</sup>)-C(sp) and C(sp)-C(sp) coupling reactions catalyzed by oxime-derived palladacycles. **Adv. Synth. Catal.**, 345; 1146-1158.
- Alonso, D. A., Najera, C., Pacheco, M. C. 2003. A copper- and amine-free Sonogashira-type coupling procedure catalyzed by oxime palladacycles. **Tetrahedron Lett.**, 43; 9365-9368.

- Alonso, D.A., Najera, C., Pacheco, M.C. 2002. Highly active oxime-derived palladacycle complexes for Suzuki-Miyaura and Ullmann-type coupling reactions. **J. Org. Chem.**, 67; 5588-5594.
- Arduengo, A. J., Krafczyk, R., Schmutzler, R. 1999. Imidazolylidenes, imidazolinyliidenes and imidazolidines. **Tetrahedron**, 55; 14523-14534
- Bedford, R. B., Blake, M. E. 2003, Mixed Phosphite-Phosphine and Phosphinite-Phosphine Palladacyclic Complexes as Highly Active Catalysts for the Amination of Aryl Chlorides. **Adv. Synth. Catal.**, 345; 1107-1110.
- Bedford, R. B., Cazin, C. S. J. 2001. Highly active catalysts for the Suzuki coupling of aryl chlorides. **Chem. Commun.**, 17; 1540-1541.
- Bedford, R. B., Cazin, C. S. J., Hazlewood, S. L. 2002. Simple tricyclohexylphosphine-palladium complexes as efficient catalysts for the Stille coupling of deactivated aryl chlorides. **Chem. Commun.**, 21; 2608-2609.
- Bedford, R. B., Hazlewood, S.L., Limmert, M. E., Albisson, D. A., Draper, S. M., Scully, P. N., Coles, S. J., Hursthouse, M. B. 2003. Orthopalladated and -platinated bulky triarylphosphite complexes: Synthesis, reactivity and application as high-activity catalysts for Suzuki and Stille coupling reactions. **Chem. Eur. J.**, 9; 3216-3227.
- Bedford, R.B., Betham, M., Blake, M. E., Frost, R. M., Horton, P. N., Hursthouse, M. B., Lopez-Nicolas, R.-M., 2005. N-Heterocyclic carbene adducts of orthopalladated triarylphosphite complexes. **Dalton Trans.**, 2774-2779.
- Bedford, R.B., Betham, M., Coles, S. J., Hursthouse, M. B., Frost, R. M. 2005. An evaluation of phosphine and carbene adducts of phosphite- and phosphinite-based palladacycles in the coupling of alkyl bromides with aryl boronic acids. **Tetrahedron**, 61; 9663-9669.

- Bedford, R.B., Hazewood, S.L., Limmeat, M.E. 2002. Extremely high activity catalysts for the Suzuki coupling of aryl chlorides: the importance of catalyst longevity. **Chem. Commun.** 21; 2610-2611.
- Bedford, R.B., Welch, S.L. 2001. Palladacyclic phosphinite complexes as extremely high activity catalysts in the Suzuki reaction. **Chem. Commun.**, 129-130.
- Beletskaya I.P., Cheprakov, A.V.2002. Handbook of Organopalladium Chemistry. Wiley, 2957, New York.
- Beletskaya, I. P., Cheprakov, A. V. 2004. Palladacycles in catalysis – a critical survey. **J. Organomet. Chem.**, 689; 4055-4082.
- Beletskaya, I.P., Kashin, A.N., Karlstedt, N.B., Mitin, A.V., Cheprakov, A.V., Kazankov, G.M. 2001. NC-palladacycles as highly effective cheap precursors for the phosphine-free Heck reactions. **J. Organomet. Chem.**, 622; 89-96.
- Beller, M., Fischer, H., Herrmann, W. A., Ofele, K., Brossmer, C. 1995. Palladacycles as efficient catalysts for aryl coupling reactions. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 34; 1848-1849.
- Beller, M., Riermeier, T. H., Reisinger, C. P., Herrmann, W. A. 1997. First palladium-catalyzed aminations of aryl chlorides. **Tetrahedron Lett.**, 38; 2073-2074.
- Beller, M., Zapf, A. 1998. Phosphites as ligands for efficient catalysis of Heck reactions. **Synlett**, 7; 792-293.
- Bellina, F., Carpita, A., Rossi, R. 2004. Palladium catalysts for the Suzuki cross-coupling reaction: An overview of recent advances. **Synthesis**, 15; 2419-2440.

- Bose, A., Saha, C. R. 1989. Orthometalated palladium(II) complex-catalyzed reduction of nitroalkanes and nitriles. **J. Mol. Catal.**, 49; 271-283.
- Brunel, J.M., Heumann, A., Buono, G. 2000. Highly Efficient Phosphapalladacyclic Catalysts for the Hydroarylation of Norbornene. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 39; 1946-1949.
- Consorti, C. S., Zanini, M. L., Leal, S., Ebeling, G., Dupont, J. 2003. Chloropalladated propargyl amine: A highly efficient phosphine-free catalyst precursor for the Heck reaction. **Org. Lett.**, 5; 983-986.
- Cope, A. C., Siekman, R., W. 1965. Formation of Covalent Bonds from Platinum or Palladium to Carbon by Direct Substitution. **J. Am. Chem. Soc.**, 87 (14); 3272
- de Vries, A. H. M., Mulders, J. M. C. A., Mommers, J. H. M., Henderickx, H. J. W., de Vries, J. G. 2003. Homeopathic Ligand-Free Palladium as a Catalyst in the Heck Reaction. A Comparison with a Palladacycle. **Org. Lett.**, 5; 3285-3288
- de Vries, A. H. M., Parlevliet, F. J., Schmieder-van de Vondervoort, L., Mommers, J. H. M., Henderickx, H. J. W., Walet, M. A. M., de Vries, J. G. 2002. A Practical Recycle of a Ligand-Free Palladium Catalyst for Heck Reactions. **Adv. Synth. Catal.**, 344; 996-1002.
- Dehand, J., Mauro, A., Osson, H., Pfeffer, M., Santos, R.H.D., Lechat, J.R. 1983. Reactivity of cyclopalladated compounds: VIII. Synthesis of cyclometallated compounds with an oxygen as the donor atom. Crystal and molecular structure of (8-methylquinoline-C,N)-(1-methoxynaphthalene-8-C,O)palladium(II). **J. Organomet. Chem.**, 250; 537-550.

- Denk, M. K., Rodezno, J. M., Gupta S., Lough A. J. 2001. Synthesis and reactivity of subvalent compounds t 11. Oxidation, hydrogenation and hydrolysis of stable diamino carbenes. **J. Organomet. Chem.**, 617 (1); 242-253
- Dupont, J., Basso, N.R., Meneghetti, M.R. 1996. Chloropalladation of propargyl thioethers: A facile synthesis of cyclopalladated compounds. **Polyhedron**, 15; 2299-2302.
- Dupont, J., Basso, N.R., Menghetti, M.R., Konrath, R.A., Burrow, R., Horner, M. 1997. The trans-chloropalladation reaction of propargyl amines and thioethers. X-ray crystal structure of trans-[Pd-trans-C(Ph)=C(Cl)CH(Me)S(i-Pr)(Cl)(Py)]. **Organometallics**, 16; 2386-2391.
- Dupont, J., Beydoun, N., Pfeffer, M. 1989. Reactions of cyclopalladated compounds. Part 21. Various examples of sulphur-assisted intramolecular palladation of aryl and alkyl groups. **Dalton Trans.**, 9; 1715-1720.
- Dupont, J., Consorti, C. S., Spencer, J. 2005. The potential of palladacycles: More than just precatalysts. **Chem. Rev.**, 105; 2527-2571.
- Dupont, J., Gruber, A.S., Fonseca, G.S., Monteiro A.L., Ebeling, G., Burrow, R.A. 2001. Synthesis and Catalytic Properties of Configurationally Stable and Non-racemic Sulfur-Containing Palladacycles. **Organometallics**, 20 (1); 171-176.
- Fisher, E.O., Maasböl, A. 1964. On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 3; 580-581.
- Gibson, S., Foster, D. F., Eastham, G. R., Tooze, R. P., Cole-Hamilton, D. J. 2001. Highly efficient C–C coupling reactions using metallated benzylphosphine complexes of palladium. **Chem. Commun.**, 8; 779-780.

- Gibson, S.E., Whitcombe, N.J., Hii, K.K.. 2001. Advances in the Heck chemistry of aryl bromides and chlorides. **Tetrahedron**, 57; 7449-7476.
- Goel, A.B., Pfeffer, M. 1989. Cyclopalladated Compounds. **Inorg. Synth.**, 26; 211-214.
- Gökçe, A. G., Günay, M. E., Aygün, M., Çetinkaya, B., Büyükgüngör, O. 2006. The synthesis and structural characterization of a N-heterocyclic carbene-substituted palladacycle. **Journal of Coordination Chemistry**, 60; 805-813.
- Grove, D.M., van Koten, G., Louwen, J.N., Noltes, J.G., Spek, A.L., Ubbels, H.J.C. 1982. Trans 2,6-Bis [(dimethylamino)methyl] phenyl-N,N', C Complexes of Pd(II) and Pt(II). Crystal Structure of [PtI(MeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-o,o')]BF<sub>4</sub><sup>-</sup>: A Cyclohexadienyl Carbonium Ion with a  $\sigma$ -Bonded Metal Substituent. **J. Am. Chem. Soc.**, 104; 6609-6616.
- Gürbüz, N., Özdemir, İ., Demir, S. 2004. Improved palladium-catalyzed coupling reactions of aryl halides using saturated N-heterocarbene ligands. **J. Mol. Kat. A.**, 209; 23-28.
- Heck, R.F., Nolley, J.P. 1972. Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl, Benzyl, and Styryl Halides. **J. Org. Chem.**, 37; 2320-2322.
- Herrmann, W. A., Bohm, V. P. W., Reisinger, C. P. 1999. Application of palladacycles in Heck type reactions. **J. Organomet. Chem.**, 576; 23-41.
- Herrmann, W.A., Frey, G.D., Schütz, J., Herdtweck, E. 2005. Novel acyclic carbene-substituted phosphapalladacycles. **J. Organomet. Chem.**, 690; 5876-5880.
- Holton, R.A., Kjonaas, R.A. 1977. Carbopalladation-Depalladation of Allylic Amines and Sulfides. **J. Am. Chem. Soc.**, 99; 4177-4181

- Holton, R.A., Zoeller, J.R. 1985. Intramolecular Carbopalladation of Allylic Amines and Sulfides. **J. Am. Chem. Soc.**, 107; 2124-2131.
- Iyer, S., Jayanthi A. 2001. Acetylferrocenyloxime palladacycle-catalyzed Heck reactions. **Tetrahedron Lett.**, 42; 7877-7878.
- Iyer, S., Jayanthi, A. 2003. Saturated N-heterocyclic carbene oxime and amine palladacycle catalysis of the Mizoroki-Heck and the Suzuki reactions. **Synlett.**, 8; 1125-1128.
- Kasahara, A., Tanaka, K., Izumi, T. 1969. New  $\sigma$ -Bonded Complex Formation between 2-Vinylpyridine and Palladium(II) or Platinum(II) Chloride. **Bull. Chem. Soc. Jpn. Chem.**, 42; 1702-1704.
- Lewis, L. N. 1986. Enhancement of Catalytic Activity through Orthometalation. Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of a New Orthometalated Ruthenium Complex. **J. Am. Chem. Soc.**, 108; 743-749.
- Li, Q., Nie, J., Yang, F., Zheng, R., Zou, G., Tang, J. 2004. Homocoupling of Aryl Iodides Catalyzed by Cyclopalladated Complexes of Tertiary Arylamines. **Chin. J. Chem.**, 22; 419-421.
- Lin, C. A., Luo, F. T. 2003. Polystyrene-supported recyclable palladacycle catalyst for Heck, Suzuki and Sonogashira reactions. **Tetrahedron Lett.**, 44; 7565-7568.
- Louie, J., Hartwig, J. F. 1996. A route to Pd-0 from Pd-II metallacycles in amination and cross-coupling chemistry. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 35; 2359-2361.
- Mino, T., Shirae, Y., Sakamoto, M., Fujita, T. 2003. Phosphine-free Suzuki-Miyaura reactions catalyzed by bishydrazone-Pd-complex. **Synlett**, 6; 882-884.



- Morales-Morales, D., Redon, R., Yung, C., Jensen, C. M. 2000. High yield olefination of a wide scope of aryl chlorides catalyzed by the phosphinito palladium PCP pincer complex:  $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{OPPr}^i)_2\text{-2,6}\}]$ . **Chem. Commun.**, 17; 1619-1620.
- Navarro, O., Kelly, R. A., Nolan, S. P. 2003. A general method for the Suzuki-Miyaura cross-coupling of sterically hindered aryl chlorides: Synthesis of di- and tri-ortho-substituted biaryls in 2-propanol at room temperature. **J. Am. Chem. Soc.**, 125; 16194-16195.
- Navarro, O., Marion, N., Oonishi, Y., Kelly, R., Nolan, S.P. 2005. Suzuki-Miyaura,  $\alpha$ -Ketone arylation and Dehalogenation reactions catalyzed by a versatile N-heterocyclic carbene-palladacycle complex. **J. Org. Chem.**, 71; 685-692.
- Ohff, M., Ohff, A., Milstein, D. 1999. Highly active  $\text{Pd}^{\text{II}}$  cyclometallated imine catalysts for the Heck reaction. **Chem. Commun.**, 4; 357-358.
- Parshall, G. W. 1970. Intramolecular aromatic substitution in transition metal complexes. **Acc. Chem. Res.**, 3; 139-144.
- Reetz, M. T., de Vries, J. G. 2004. Ligand-free Heck reactions using low Pd-loading. **Chem. Commun.**, 14; 1559-1563.
- Rocaboy, C., Gladysz, J.A. 2002. Highly Active Thermomorphic Fluorous Palladacycle Catalyst Precursors for the Heck Reaction; Evidence for a Palladium Nanoparticle Pathway. **Org. Lett.**, 4 (12); 1993-1996.
- Rocaboy, C., Gladysz, J.A. 2003. Thermomorphic fluororous imine and thioether palladacycles as precursors for highly active Heck and Suzuki catalysts; evidence for palladium nanoparticle pathways. **New J. Chem.**, 27; 39-49.

- Rodriguez, G., Albrecht, M., Schoenmaker, J., Ford, A., Lutz, M., Spek, A.L., van Koten, G. 2002. Bifunctional Pincer-type Organometallics as Substrates for Organic Transformations and as Novel Building Blocks for Polymetallic Materials. **J. Am. Chem. Soc.**, 124 (18); 5127-5138.
- Rosa, G. R., Ebeling, G., Dupont, J., Monteiro, A. L. 2003. A superior non-symmetrical NCP pincer type palladacycle catalyst precursor for the coupling of aryl boronic acids with aryl chlorides. **Synthesis**, 18; 2894-2897.
- Ryabov, A.D. 1990. Mechanisms of Intramolecular Activation of C-H Bonds in Transition-Metal Complexes. **Chem. Rev.**, 90; 403-427.
- Ryabov, A.D., Yatsimirsky, A.K. 1984. Exchange of Cyclopalladated Ligands in Chloro-Bridged Palladium (II) Complexes. **Inorg. Chem.**, 23; 789-790.
- Santra, P. K., Saha, C. R. 1987. Dihydrogen Reduction Of Nitroaromatics, Alkenes, Alkynes And Aromatic Carbonyls By Ortho-Metalated Pd(II) Complexes In Homogeneous Phase. **J. Mol. Catal.**, 39 (3); 279-292.
- Schnyder, A., Indolese, A. F., Studer, M., Blaser, H. U. 2002. A new generation of air stable, highly active Pd complexes for C-C and C-N coupling reactions with aryl chlorides. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 41 (19); 3668-3671.
- Shaw, B.L., Perera, S.D., Staley, E.A. 1998. Highly active, stable, catalysts for the Heck reaction; further suggestions on the mechanism. **Chem. Commun.**, 13; 1361-1362.
- Solomons, G.T.W. 2000. Organic Chem., J. Wiley, 624, South Florida.
- Suzuki, A. 1999. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998. **J. Organomet. Chem.**, 576; 147-168.

- Thakur, V. V., Ramesh-Kumar, N. S. C., Sudalai, A. 2004. Sulfilimine palladacycles: stable and efficient catalysts for carbon-carbon coupling reactions. **Tetrahedron Lett.**, 45; 2915-2918.
- Tietze, L.F., Schirok, H., Wohrmann M., Schrader K. Eur. 2000. Efficient synthesis of six-membered ring D analogues of the pentacyclic alkaloid cephalotaxine by two palladium-catalyzed reactions. **J. Org. Chem.**, 13; 2433-2444.
- Tietze, L.F., Sommer, K.M., Schneider, G., Tapolcsanyi, P., Wolfling, J., Muller, P., Noltemeyer, M., Terlau, H. 2003. Novel medium ring sized estradiol derivatives by intramolecular Heck reactions. **Synlett**, 10; 1494-1496.
- Trofimenko, S. 1973. Some Studies of the Cyclopalladation Reaction. **Inorg. Chem.**, 12; 1215.
- van der Boom, M.E., Milstein, D. 2003. Cyclometalated phosphine-based pincer complexes: mechanistic insight in catalysis, coordination, and bond activation. **Chem. Rev.**, 103 (5); 1759-92.
- Viciu, M. S., Kelly, R. A., Stevens, E. D., Naud, F., Studer, M., Nolan, S. P. 2003. Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Palladacycle Complexes. **Org. Lett.**, 5 (9); 1479-1482.
- Wehman, E., van Koten, G., Jastrzebski, J.T.B.H., Osson, H., Pfeffer, M. 1988. Synthesis of cyclometallated naphthylpalladium complexes via transmetallation reactions of naphthylmercury with palladium species. Crystal structure determination of  $[\{Pd(mxn)(O_2CMe)\}_2]$ . **Dalton Trans**, 2975-2981.
- Yao, Q., Kinney, E.P., Zheng, C. 2004. Selenium-Ligated Palladium(II) Complexes as Highly Active Catalysts for Carbon-Carbon Coupling Reactions: The Heck Reaction. **Org. Lett.**, 6 (17); 2997-2999.

- Yaşar S., Özdemir, İ., Çetinkaya, B. 2008. Heck and Suzuki Reactions of Aryl Halides Catalyzed by 1,3-Dialkylimidazolium/Palladium. **Chin. J. Catal.**, 29 (2); 185–190.
- Yukawa, T., Tsutsumi, S. 1968. Chlorovinylolation of palladium. **Inorg. Chem.**, 7; 1458-1460.
- Zanini, M. L., Meneghetti, M.R., Ebeling, G., Livotto, P.R., Rominger, F., Dupont, J. 2003. Atropisomerism in palladacycles derived from the chloropalladation of heterosubstituted alkynes. **Inorg. Chim. Acta**, 350; 527-236.
- Zim, D., Buchwald, S. L. 2003. An Air and Thermally Stable One-Component Catalyst for the Amination of Aryl Chlorides. **Org. Lett.**, 5; 2413-2415.
- Zim, D., Gruber, A. S., Ebeling, G., Dupont, J., Monteiro, A. L. 2000. Sulfur-containing palladacycles: Efficient phosphine-free catalyst precursors for the Suzuki cross-coupling reaction at room temperature. **Org. Lett.**, 18 (2); 2881-2884.
- Zim, D., Monteiro, A. L., Dupont, J. 2000. PdCl<sub>2</sub>(SEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and Pd(OAc)<sub>2</sub>: simple and efficient catalyst precursors for the Suzuki cross-coupling reaction. **Tetrahedron Lett.**, 41; 8199-8202.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Melih UÇAK

Doğum Yeri ve Tarihi: İzmir – 20/06/1983

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Adnan Menderes Üniversitesi, FEF., Kimya Bölümü; 2001-2005

Yüksek Lisans Öğrenimi:

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar

-SCI

-Diğer

b) Bildiriler

-Uluslararası

-Ulusal: Günay, M. E., **Uçak, M.**, Ulusoy, M., Çetinkaya, B. 20-23 Nisan 2007. Paladosiklik kompleksleri. I. Anorganik Kimya Günleri, Adana.

c) Katıldığı Projeler: “N-Heterosiklik Karben Ligandı İçeren Paladosiklik Komplekslerin Sentezi ve Katalitik Özellikleri, 2005, TÜBİTAK-104T203, Araştırmacı.

### İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl:

### İLETİŞİM

E-posta Adresi: mucak@adu.edu.tr

Tarih: 03/07/2008