

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PALADASİKLİK KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİ

Rukiye GÜMÜŞADA

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 tür kompleksler son zamanlarda özellikle Suzuki-Miyaura ve Heck-Mizoroki reaksiyonlarında basit ve etkili katalizörler olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Paladasiklik katalizörlerin sentezlerinin ve modifikasyonunun kolay olmaları, yüksek aktivite göstermeleri ve çalışma koşullarının uygunluğu avantajları olarak görülebilir. Paladasiklikler, yeni moleküler materyallerin ve organometalik katalizörlerin yer aldığı organik sentezlerde geniş uygulama alanı bulunan organopalladyum türevlerin en popüler sınıflarından biridir.

Metal-ortamlı çapraz-eşleşme reaksiyonları alanındaki hızlı gelişmeler, destekleyici ligand olarak fosfinlerin hem pozitif hem de negatif özelliklerinin olduğu sonucu ortaya çıkarmıştır. Ligandların uzaklaştırılmasındaki güçlükler, oluşan bozunma ürünleri ve fosfin oksitler, araştırmacıları alternatif katalitik sistemleri araştırmaya teşvik etmiştir. Bu araştırmaların sonunda *N*-heterosiklik karbenler (NHCs) ve metalosiklik yapılar yardımcı ligadlar olarak kullanılmaya başlanmıştır.

NHC'ler fosfinlerden çok daha güçlü σ -sunucudurlar. Ayrıca NHC üzerindeki hacimli substitüentlerin varlığı sayesinde meydana gelen sterik etki ürünün ayrılmasını kolaylaştırmaktadır. Metal ve imidazol türdeki karben karbonu bozunmayı engellemekte ve böylece ligandın aşırısına ihtiyaç duyulmamaktadır.

Son zamanlarda *N*-heterosiklik karben (NHC) ve bir paladasikliğin aynı yapı içinde bulunduğu çalışmalar yapılmıştır. Literatürde bu tür komplekslerin sentezine ilişkin çok az örnek bulunmaktadır. Bu şekilde oluşturulan katalizörün kararlılığı, *N*-heterosiklik karbenlerin yardımıyla meydana gelen yüksek aktiviteli paladasikliğin oluşmasının bir sonucudur. Böylesi paladasiklik katalizörlerinin avantajları sentezlerinin kolay olması, yapılarında kolay değişiklikler yapılabilmesi ve çalışmaya uygun olmalarıdır. Alternatif katalizörlerin ikinci bir sınıfı olarak paladasikliklere olan ilgi artmıştır.

Bu çalışmanın amacı, bir seri NHC bağlı paladasiklik kompleksi sentezlemek, karakterize etmek ve Suzuki-Miyaura reaksiyonunda katalitik aktivitelerini incelemektir. Bu tür komplekslerin sentezi üç aşamadan oluşmaktadır. İlk basamakta *N*-heterosiklik karben öncülleri hazırlandı (**2a-c**). İkinci aşamada asetat-ve klorür-köprülü dimerik paladasiklik sentezlendi. Son basamakta ise dimerik paladasiklik kompleks ile *N*-heterosiklik karben ligandı tepkimeye sokularak, NHC bağlı paladasiklik kompleksler sentezlendi (**6a-c**, **7a-c**).

Bu yeni komplekslerin yapıları elemental analiz, ¹H- and ¹³C-NMR spektroskopisi yöntemleriyle karakterize edildi. **6c** bileşiğinin kristal yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle tayin edildi.

2008, 92 sayfa

Anahtar Sözcükler

Paladasiklik, *N*-Heterosiklik karben, imidazolyum tuzu, karben öncülleri, C-C bağ oluşumu, palladyum, X-ışınları kırınımı, Suzuki eşleşme reaksiyonu.