



T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
KİM-YL-2008-0004

PALADASİKLİK KOMPLEKSLERİN SENTEZİ
VE
KATALİTİK ÖZELLİKLERİ

Rukiye GÜMÜŞADA

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. M. Emin GÜNAY

AYDIN-2008

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
KİM-YL-2008-0004

PALADASİKLİK KOMPLEKSLERİN SENTEZİ
VE
KATALİTİK ÖZELLİKLERİ

Rukiye GÜMÜŞADA

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 Rukiye GÜMÜŞADA tarafından hazırlanan “Paladasiklik komplekslerin sentezi ve katalitik özellikleri” başlıklı tez, 08/08/2008 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Unvanı Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan : Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA	EGE-FF Kimya Böl.
Üye : Doç. Dr. Yüksel ŞAHİN	ADÜ-FEF Kimya Böl.
Üye : Yrd. Doç. Dr. M. Emin GÜNAY	ADÜ-FEF Kimya Böl.

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans tezi, Enstitü Yönetim Kurulununsayılı 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: Rukiye GÜMÜŞADA

İmza :

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 paladasiklikğin 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 paladasiklikğin 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 ^{13}C -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.

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

**PALLADACYCLIC COMPLEXES
AND
THEIR CATALYTIC PROPERTIES**

Rukiye GÜMÜŞADA

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

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

Palladium-catalyzed coupling reactions provide an efficient and powerful method for the formation of carbon-carbon and carbon-heteroatom bonds. They have recently become the most simple and efficient catalyst in applying to Suzuki-Miyaura and Heck-Mizoroki reactions. The advantages of such palladacyclic catalysts include their easy of synthesis, facile modification, and high activity, convenience of handling and comparative stability. Palladacycles are one of the most popular classes of organopalladium derivatives, which are widely applied in organic synthesis, organometallic catalysis, and new molecular materials.

Rapid developments in the area of metal-mediated cross-coupling reactions have highlighted both the positive and negative properties of phosphines as supporting ligands. The difficulties associated with removal of the ligands and their degradation byproducts, phosphines oxides, have encouraged researchers to explore alternative catalytic systems. To this end *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) and metallacycle scaffolds have been used as ancillary ligands.

The NHCs have the general advantage of being better σ -donors than phosphines. In addition, significant steric demand brought by the presence of bulky substituents on the NHC facilitates elimination of the product. The strong interaction between metal and carbenic carbon of the imidazole moiety inhibits the dissociation, thereby minimizing the need for excess ligand.

Recently, the combination of a palladacycle framework and *N*-heterocyclic carbene (NHC) has been reported. There are a few studies in the literature about the synthesis of these complexes. 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. The second class of alternative catalysts focuses on palladacycles.

In this study has been characterized and prepared a series NHC-substituted palladacyclic complexes and also examined their catalytic activity in the Suzuki-Miyaura coupling reaction. Three major routes were applied for the synthesis of palladacyclic complexes. In the first step, the NHC precursor was prepared (**2a-c**). In the second step, acetate- and chloro-bridged palladacyclic complex was synthesized and the last step, as a result of the reaction between dimeric palladacyclic complex and NHC ligand was synthesized NHC-substituted palladacyclic complexes (**6a-c**, **7a-c**). These new compounds were characterized by elemental analysis, ^1H - and ^{13}C -NMR spectroscopy. The single crystal structure of **6c** was determined by single-crystal X-ray analysis.

2008, 92 pages

Key Words:

Palladacyclic, *N*-heterocyclic carbene, imidazolium salt, carbene precursor, C-C bond formation, palladium, X-ray diffraction, Suzuki coupling reaction.

ÖNSÖZ

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

Bu çalışmada NHC ligandı bağlı paladasiklik 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 konusunun seçiminde ve yürütülmesi sırasında yardımlarını, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen ve beni her konuda yönlendiren 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, FBE-08001 no'lu araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na ve 104T203 no'lu Kariyer Projesiyle destek ve burs sağlayan TUBITAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bugüne gelmemde büyük emekleri olan, gerek duyduğum her türlü yardımı büyük bir anlayış ve sabırla gerçekleştiren sevgili AİLEME, her zaman yakın destek ve ilgisini esirgemeyen Melih UÇAK'a teşekkür ederim.

Rukiye GÜMÜŞADA

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	i
İNTİHAL BEYAN SAYFASI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Paladasiklikler ve Genel Özellikleri	2
1.1.1. Karbenler ve Genel Özellikleri	3
1.1.1.1. Karbenler	3
1.1.1.2. N-Heterosiklik Karbenler (NHC)	5
1.1.1.3. NHC Öncülleri Olarak Diazolinyum Tuzlarının Sentezi	9
2. KURAMSAL TEMELLER	11
2.1. Paladasiklik Türleri	11
2.1.1. N-Heterosiklik Karben (NHC) İçeren Paladasiklikler (Hibrit Paladasiklikler)	11
2.1.2. L,C-Paladasiklikler	14
2.1.2.1. P,C-Paladasiklikler	14
2.1.2.2. N,C-Paladasiklikler	17
2.1.2.3. S,C-Paladasiklikler	20
2.1.3. L,C,L- ve L,L,C-Paladasiklikler	20

2.1.3.1. N,C,N-Paladasiklikler.....	21
2.1.3.2. S,C,S-Paladasiklikler.....	21
2.1.3.3. P,C,P-Paladasiklikler.....	22
2.1.3.4. N,N,C-Paladasiklikler.....	22
2.1.3.5. S,C,N-, N,C,O- ve P,C,N-Paladasiklikler.....	23
2.2. Paladasikliklerin Genel Sentez Yöntemleri.....	23
2.2.1. C-H Bağ Aktivasyonu.....	23
2.2.2. Yükseltgen Katılma.....	25
2.2.3. Transmetalasyon.....	26
2.2.4. Alkenlerin Alkoksi- ve Karbo- Paladasyonu ve Alkinlerin Halopaladasyonu.....	27
2.3. Katalizör Öncülleri Olarak Paladasiklikler.....	28
2.3.1. Genel Özellikleri.....	28
2.3.2. Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonları.....	28
2.3.3. Heck Eşleşme Reaksiyonları.....	34
2.3.4. Diğer Çapraz Eşleşme Reaksiyonu.....	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
3.1. Materyal.....	39
3.2. Yöntem.....	39
3.3. Deneysel Çalışmalar.....	40
3.3.1. Benzilbromürlerin Sentezi.....	40
3.3.1.1. 1-(bromometil)-2,4,6-trimetilbenzen Sentezi (1a).....	40
3.3.1.2. 1-(bromometil)-2,3,5,6-tetrametilbenzen Sentezi (1b).....	40
3.3.1.3. 1-(bromometil)-2,3,4,5,6-pentametilbenzen Sentezi (1c).....	41

3.3.2. İmidazolyum Tuzlarının Sentezleri	41
3.3.2.1. <i>N</i>-metil-<i>N'</i>-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolyum bromür Sentezi (2a) ..	41
3.3.2.2. <i>N</i>-metil-<i>N'</i>-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolyum bromür Sentezi (2b)	42
3.3.2.3. <i>N</i>-metil-<i>N'</i>-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolyum bromür Sentezi (2c)	42
3.3.3. Di-μ-asetato-$\kappa^4 O:O'$-bis[2-(2-piridil)-fenil-$\kappa^2 C,N$]palladyum(II) Sentezi (4)	43
3.3.4. Di-μ-dikloro-bis[<i>N,N</i>-dimetilaminobenzil-<i>C,N</i>]dipalladyum(II) Sentezi (5)	43
3.3.5. <i>N</i>-Heterosiklik Karben (NHC) Ligandı Bağlı Paladasiklik Komplekslerin Sentezleri	44
3.3.5.1. Bromo[<i>N</i>-metil-<i>N'</i>-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazol-2-iliden][2-{2-piridil}fenil]palladyum(II) Sentezi (6a)	44
3.3.5.2. Bromo[<i>N</i>-metil-<i>N'</i>-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden][2-{2-piridil}fenil]palladyum(II) Sentezi (6b)	45
3.3.5.3. Bromo[<i>N</i>-metil-<i>N'</i>-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazol-2-iliden][2-{2-piridil}fenil]palladyum(II) Sentezi (6c)	45
3.3.5.4. Bromo[<i>N</i>-metil-<i>N'</i>-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazol-2-iliden]-[<i>N,N</i>-dimetilaminobenzil-<i>C,N</i>]palladyum(II) Sentezi (7a)	46
3.3.5.5. Bromo[<i>N</i>-metil-<i>N'</i>-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden]-[<i>N,N</i>-dimetilaminobenzil-<i>C,N</i>]palladyum(II) Sentezi (7b)	47
3.3.5.6. Bromo[<i>N</i>-metil-<i>N'</i>-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazol-2-iliden]-[<i>N,N</i>-dimetilaminobenzil-<i>C,N</i>]palladyum(II) Sentezi (7c)	48
3.3.6. Gümüş Ara Transfer Komplekslerinin Sentezi	48
3.3.6.1. [Bis{<i>N</i>-metil-<i>N'</i>-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazol-2-iliden}Ag(I)][AgBr₂] (3a)	48
3.3.6.2. [Bis{<i>N</i>-metil-<i>N'</i>-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden}Ag(I)][AgBr₂] (3b)	49
3.3.6.3. [Bis{<i>N</i>-metil-<i>N'</i>-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazol-2-iliden}Ag(I)][AgBr₂] (3c)	49

3.3.7. Katalitik Çalışmalar	50
3.3.7.1. Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonları için Genel Yöntem	50
3.3.7.2. Gaz Kromatografisi Çalışma Yöntemi	50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
4.1. Benzilbromürlerin Sentezi	52
4.2. NHC Öncüllerinin Sentezi	53
4.2.1. İmidazolyum Tuzlarının Sentezi	53
4.3. Gümüş Ara Transfer Komplekslerinin Sentezi	54
4.4. Paladasiklik Komplekslerinin Sentezi	55
4.4.1. Di-μ-asetato-$\kappa^4 O:O'$-bis[2-(2-piridil)-fenil-$\kappa^2 C,N$]palladyum(II) Sentezi (4)	55
4.4.1. Di-μ-dikloro-bis[N,N-dimetilaminobenzil-C,N]dipalladyum(II) Sentezi (5)	55
4.5. NHC Ligandı Bağlı Paladasiklik Komplekslerinin Sentezi ve Yapı Analizleri	56
4.6. X-Işınları Kırınımı ile Yapı Analizi	69
4.7. Katalitik Çalışmalar	71
5. SONUÇ	73
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	92

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AcOH	: Asetik asit
Å	: Angstrom
Ad	: Adamantil
Ar	: Aril
BINAP	: 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil
Bu	: Bütil
COD	: 1,5-siklooktadien
Cp	: Siklopentadienil
Cy	: Sikloheksil
d	: Dublet
δ	: Delta
dba	: Dibenzilidenaseton
Deg	: Derece
dmba	: <i>N,N</i> -dimetilbenzil amin
DMSO	: Dimetilsülfoksit
e.n.	: Erime noktası
Et	: Etil
EtOH	: Etil alkol
Ezo	: Elektronca-zengin olefin
Hz	: Hertz
IR	: İnfrared spektroskopisi
IPr	: İzopropil
<i>in situ</i>	: Reaksiyon ortamında oluşturma
<i>J</i>	: Jiromanyetik sabit
Kat.	: Katalizör
m	: Multiplet
Me	: Metil

MeOH	: Metil alkol
Mes	: Mezitil
NHC	: <i>N</i> -heterosiklik karben
NMe ₂	: Dimetil amin
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
OAc	: Asetat
OEt	: Etoksi
OMe	: Metoksi
PCy ₃	: Trisikloheksil fosfin
Pd	: Palladyum
Ph	: Fenil
PPh ₃	: Trifenilfosfin
PhMe	: Toluen
ppy	: 2-fenilpiridin
Pr	: Propil
RT	: Oda sıcaklığı
s	: Singlet
t	: Triplet
TBA	: Tiyobarbütirik asit
TBAB	: Tetrabütülamonyum bromür
Tert	: Tersiyer
TFA	: Trifloraasetik asit
THF	: Tetrahidrofur
tol	: Tolil
X	: Halojen
κ	: Kapa
σ	: Sigma
μ	: Mü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Paladasiklik komplekslerin oluşum mekanizması.....	1
Şekil 1.2. Paladasiklik kompleks türleri.....	2
Şekil 1.3. Beş üyeli paladasiklik kompleks türleri.....	3
Şekil 1.4.a. Singlet hal, b. Triplet hal.....	4
Şekil 1.5. Metal-karben kompleksi genel gösterimi.....	4
Şekil 1.6.a. Fischer tip karben, b. Schrock tip karben.....	5
Şekil 1.7. 1,3-Difenilimidazolidin-2-iliden ligandı ve geçiş metal kompleksi.....	5
Şekil 1.8. Geçiş metal komplekslerinde ligant olarak <i>N</i> -heterosiklik karbenler....	6
Şekil 1.9. Kararlı NHC eldesi.....	6
Şekil 1.10. Alkil süstitüyenli <i>N</i> -heterosiklik karben eldesi.....	7
Şekil 1.11. Ticari olarak mevcut olan NHC eldesi.....	7
Şekil 1.12. NHC.CHCl ₃ kullanılarak sentezlenen geçiş metal NHC kompleksleri.....	8
Şekil 1.13. Palladyum-karben komplekslerinin sentezi.....	8
Şekil 1.14. Sulu ortamda Heck reaksiyonları için kullanılan benzimidazolyum tuzları.....	9
Şekil 1.15. İmidazolyum tuzlarının sentez basamakları.....	10
Şekil 2.1. İlk kararlı serbest karben sentezi.....	11
Şekil 2.2. 4,5-dihidroimidazolyum ve imidazolyum tuzlarından türeyen yararlı NHC ligantları.....	12
Şekil 2.3. NHC ligantı içeren paladasiklik kompleksler.....	12
Şekil 2.4. Doymamış NHC ligantı içeren paladasiklik kompleksler.....	13
Şekil 2.5. Doymuş NHC ligantı içeren paladasiklik kompleks.....	13
Şekil 2.6. Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonunda kullanılan paladasiklikler.....	14

Şekil. 2.7. Trans-di(μ -asetat)-bis[<i>o</i> -(di- <i>o</i> -tolilfosfin)benzil]dipalladyum(II)'nin oluşumu.....	15
Şekil 2.8.a. Milstein'in sentezlediği fosfapaladasiklik kompleks	
b. Shaw'un sentezlediği fosfapaladasiklik kompleks.....	15
Şekil 2.9. Amino fosfin türevleri	16
Şekil 2.10. İlk fosfit türevli paladasiklik kompleks.....	16
Şekil 2.11. Fosfinit paladasiklik kompleks.....	16
Şekil 2.12. Fosfinit paladasiklik kompleks.....	17
Şekil 2.13. N,C-paladasiklik kompleksler	17
Şekil 2.14. İmin içeren paladasiklik kompleksler.....	18
Şekil 2.15. Oksim türevli paladasiklik kompleksinin sentezi.....	18
Şekil 2.16. Oksim içeren C,N-paladasiklik kompleks.....	19
Şekil2.17. <i>orto</i> -paladatlı <i>N,N</i> -dimetilbenzilamin kompleksleri.....	19
Şekil 2.18. Siklopalladyumlu benzilamin, piridin ve kinolin türevlerini içeren paladasiklikler.....	20
Şekil 2.19. S,C-paladasiklik kompleksler.....	20
Şekil 2.20. N,C,N-paladasiklik kompleksler.....	21
Şekil 2.21. S,S,C-paladasiklik kompleks.....	21
Şekil 2.22. P,C,P-paladasiklik kompleksler.....	22
Şekil 2.23. N,N,C-paladasiklik kompleksler.....	22
Şekil 2.24. S,C,N-, N,C,O- ve P,C,N-paladasiklikler.....	23
Şekil 2.25. Palladasyon reaksiyon mekanizması.....	24
Şekil 2.26. Siklopalladasyon reaksiyon mekanizması.....	25
Şekil 2.27. Yükseltgen katılmayla paladasiklik oluşumu.....	25
Şekil 2.28. Transmetalasyon yoluyla paladasiklik oluşumu.....	26

Şekil 2.29. Transmetalasyon reaksiyonuyla bis-siklopaladat bileşiklerinin oluşumu.....	26
Şekil 2.30. Allil aminlerin alkoksi paladasyonu ile paladasiklik oluşumu.....	27
Şekil 2.31. Paladasikliklerin oluşumunda asetilenin kloropaladasyonu.....	27
Şekil 2.32. Aril halojenürlerin Suzuki eşleşmesi.....	28
Şekil 2.33. Suzuki-Miyaura eşleşmesinde kullanılan fosfinit ve fosfin paladasiklikler.....	29
Şekil 2.34. Oksim içeren paladasiklik kompleks.....	29
Şekil 2.35. Dialkil(<i>o</i> -bifenil) ligandlarını içeren palladyum kompleksi.....	30
Şekil 2.36. Hacimli tert-bütül içeren palladyum kompleksi.....	30
Şekil 2.37. Dialkil fosfin ligandı içeren yeni paladasiklik kompleksler.....	31
Şekil 2.38. Ferrosenil süstitüyentli ligandların sentezi.....	31
Şekil 2.39. Bis-karben kompleksi	32
Şekil 2.40.a. Fosfin-karben karışımı palladyum kompleksi	
b. Bis-karben içeren palladyum kompleksi.....	32
Şekil 2.41. Üzerinde hacimli süstitüyent taşıyan karben ligandı	33
Şekil 2.42. Suzuki-Miyaura eşleşmesinde tercih edilen imidazolyum tuzu.....	33
Şekil 2.43. Bis-karben kompleksi öncülleri olarak kullanılan bis-imidazolyum tuzları.....	33
Şekil 2.44. Aril halojenürlerin Heck eşleşmesi	34
Şekil 2.45. Heck reaksiyonlarında kullanılan paladasiklik katalizörün eldesi.....	34
Şekil 2.46. Aril klorürlerin eşleşmesinde kullanılan ferrosenil oksim kompleksi..	35
Şekil 2.47. <i>orto</i> -paladatlı ferrosenilimin kompleksi.....	35
Şekil2.48. Kloropaladatlı propargil amin kompleksi	35

Şekil 2.49. Heck reaksiyonlarında kullanılan , fosfor içermeyen, pincer kompleksi.....	36
Şekil 2.50. Padasiklik kompleks için varsayılan Heck tipi halka açılması	36
Şekil 2.51. Heck eşleşmesinde kullanılan NHC bağlı kompleksler.....	36
Şekil 2.52. Bis-karben kompleksi.....	37
Şekil 2.53. Bis-piridil kompleksi.....	37
Şekil 4.1. Benzilbromürlerin sentezi.....	52
Şekil 4.2. İmidazolyum tuzlarının sentez basamakları.....	53
Şekil 4.3. Gümüş ara transfer komplekslerinin sentez basamakları.....	54
Şekil 4.4. [Pd(ppy)(μ -OAc)] ₂ 4 'ün oluşum reaksiyonu.....	55
Şekil 4.5. [Pd (dmba)(μ -Cl)] ₂ 5 'in oluşum reaksiyonu.....	56
Şekil 4.6. NHC içeren paladasiklik komplekslerin sentez basamakları.....	58
Şekil 4.7.a. 3a'nın ¹ H-NMR spektrumu, b. 3a'nın ¹³ C-NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.8.a. 3b'nin ¹ H-NMR spektrumu, b. 3b'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	61
Şekil 4.9.a. 3c'nin ¹ H-NMR spektrumu, b. 3c'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.10.a. 6a'nın ¹ H-NMR spektrumu, b. 6a'nın ¹³ C-NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.11.a. 6b'nin ¹ H-NMR spektrumu, b. 6b'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.12.a. 6c'nin ¹ H-NMR spektrumu, b. 6c'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	65
Şekil 4.13.a. 7a'nın ¹ H-NMR spektrumu, b. 7a'nın ¹³ C-NMR spektrumu.....	66
Şekil 4.14.a. 7b'nin ¹ H-NMR spektrumu, b. 7b'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	67
Şekil 4.15.a. 7c'nin ¹ H-NMR spektrumu, b. 7c'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	68
Şekil 4.16. 6c kompleksinin ORTEP diyagramı.....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

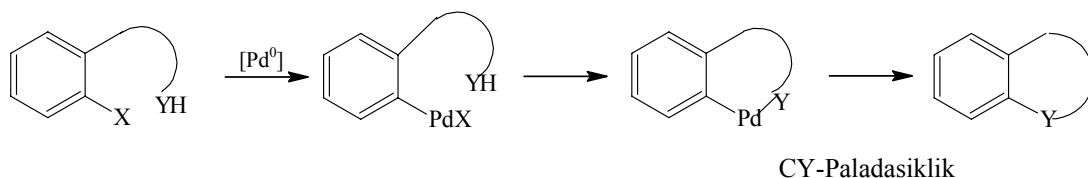
Çizelge 2.1. Diğer çapraz-eşleşme reaksiyonları.....	38
Çizelge 4.1. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, 3a	60
Çizelge 4.2. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, 3b	61
Çizelge 4.3. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, 3c	62
Çizelge 4.4. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, 6a	63
Çizelge 4.5. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, 6b	64
Çizelge 4.6. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, 6c	65
Çizelge 4.7. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, 7c	66
Çizelge 4.8. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, 7c	67
Çizelge 4.9. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, 7c	68
Çizelge 4.10. 6c kompleksi için seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	70
Çizelge 4.11. Aril halojenür ile fenilboronik asidin Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonu.....	72

1- GİRİŞ

Paladasiklikler, C-C ve C-heteroatom bağ oluşum tepkimelerinde aktif katalizörler olarak bilinen ve bu yönüyle palladyum katalizörlerinin yeni bir sınıfı olarak son yıllarda oldukça ilgi çeken bileşiklerdir. Özellikle;

- a- Bilinen katalitik reaksiyonlara ek olarak Pd(II)/Pd(IV) yükseltgenme halini içeren yeni mekanizmalar,
- b- Katalitik çevrim sırasında koordinasyon küresinin korunması,
- c- Kiral paladasiklikler ile yüksek enantiyoseçicilik,
- d- Katı taşıyıcılar üzerine tutturulmuş paladasiklikler ile geri dönüşümlü katalizörlerin oluşumu paladasikliklerin bu denli geniş ölçüde araştırılmalarının başlıca nedenlerindendir (Beletskaya ve Cheprakov, 2000).

Paladasiklikler katalitik sürecin her evresinde görev alırlar. Paladasiklikler kompleks oluşumuna neden olan çevrim basamaklarında ve direkt arilasyon reaksiyonlarında önemli rol oynarlar. Molekül içi çapraz eşleşme reaksiyonları, çeşitli heterosiklik ve karbosikliklerin sentezi için paladasiklikler güçlü birer araçlardır (Catellani, 2003; Echavarren *et al.*, 2003) (Şekil 1.1).



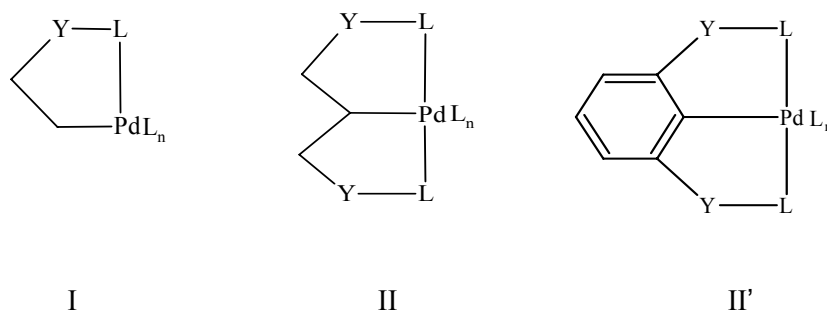
Şekil 1.1. Paladasiklik komplekslerin oluşum mekanizması

Beş üyeli palladyum içeren halkalı kararlı paladasikliklerin indirgen eliminasyonu güçlükle yapılmaktadır. Üye sayısı daha fazla olan paladasikliklerin indirgen eliminasyonunun hemen sonrasında heterosiklikleri daha kolay oluşturduğu görülmektedir (Carbayo *et al.*, 2002).

1.1. PALADASIKLİKLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Paladasiklik yapılar C-C ve C-heteroatom bağ oluşumunu içeren reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılan en aktif katalizörlerdir. Özellikle Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonlarında en yüksek aktiviteye sahiptirler. Göstermiş oldukları yüksek aktivitenin yanı sıra sentezlerinin kolay olması ve havaya karşı kararlı olması paladasiklik yapıların etkinliğini artırır (Ritleng *et al.*, 2002; Dyker, 1999; Guari *et al.*, 1999)

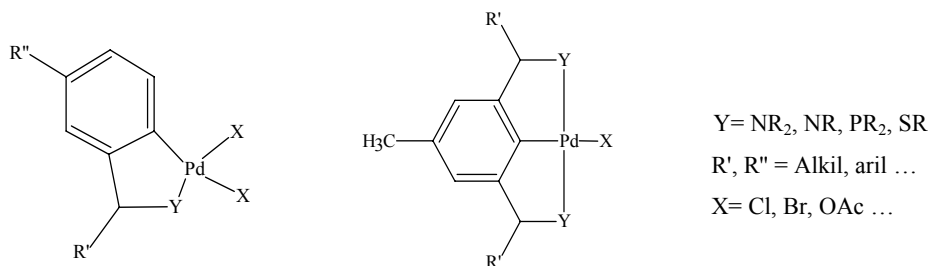
Paladasiklik kompleksleri genel olarak 2 sınıfa ayırmak mümkündür (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Paladasiklik kompleks türleri: L = Donör atom (S, O, N) , Y = Bağlayıcı grup,
L_n = Tüm ligandlar (CO, PPh₃...vs)

Şekil 1.2'de gösterilen I nolu yapı incelendiğinde Pd metaline 2 atomun koordine olduğu görülmektedir. Bu atomlardan biri karbon (C), diğeri ise L ile simgelenen donör atomdur. Paladasiklik komplekslerin en basit yapılı olan bu türü κ^2 -L,C olarak da bilinir. II nolu yapı incelendiğinde ise Pd metaline 3 atomun koordine olduğu görülmektedir. Bu atomlardan biri karbon (C), diğeri ikisi ise L ile simgelenen donör atomlardır. II' yapısı ise II yapısının bir türevi olup *orto* konumunda bir aril içermektedir. Bu türler de genel olarak κ^3 -L,C,L olarak da bilinir. II ve II' paladasiklik komplekslerin genel adı “PİNCER KOMPLEKSLER” olarak bilinir (Mitsudo *et al.*, 1984).

Bu yapılar içerisinde yaygın olanı azot içeren beş üyeli halkalı bileşiklerdir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Beş üyeli paladasiklik kompleks türleri

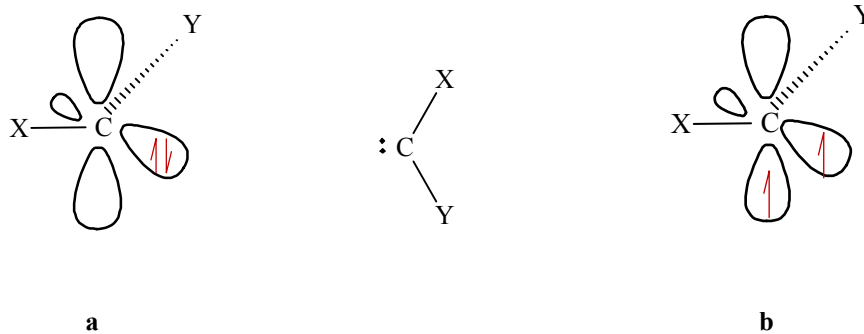
Bu yapılar 1960'lardan beri bilinmektedir. Yapıların elektronik ve sterik özelliklerini değiştirerek, bu yapılar üzerinde düzenlemeler yapmak mümkündür. Kompleksin monomerik, dimerik, nötral ya da katyonik olup olmadığını

- Metalasiklik halkanın büyüklüğü (3-10 üyeli),
- Metale bağlı karbon atomunun yapısı (alifatik, aromatik, vinilik),
- Donör atom (N-, P-, S-, O- içeren grup) ve ona bağlı süstitüentler (alkil, aril),
- X ligantının yapısı (X = Cl, Br, OAc) belirler (Cope ve Siekman, 1965; Cope ve Friedrich, 1968).

1.1.1. Karbenler ve Genel Özellikleri

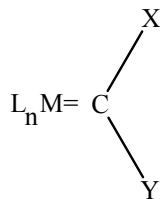
1.1.1.1. Karbenler

Karbenler, değerlik kabuğunda altı elektron bulunduran, nötral, disüstitüentli karbon bileşikleridir. Bir karbon atomunda iki tane bağ yapmamış elektron bulunur. Bu elektronlar ya aynı orbitalde antiparalel spinli (singlet hal), ya da iki farklı orbitalde paralel spinli (triplet hal) olarak bulunur (Bertrand, 2005) (Şekil 1.4).



Şekil 1.4.a. Singlet hal, b. Triplet hal

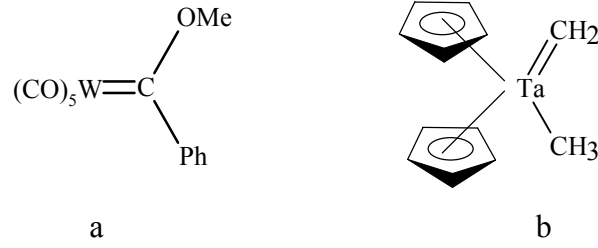
Disübstitüye karben atomları metal ve karbon arasında formal bir çift bağ oluşturarak bir geçiş metaline doğrudan bağlanabilir. Bu ligantları içeren komplekslere *metal-karben kompleksleri* denir ve genel gösterimi Şekil 1.5’de gösterildiği gibidir.



Şekil 1.5. Metal-karben kompleksi genel gösterimi

Burada, L_n karben dışındaki ligantları simgelemektedir. X ve Y ise H, alkil, aril, halojenler ve (S, O, N...gibi) heteroatomlar olabilir. X ve Y’nin farklı olması karbenin tipini de değiştirmektedir (Fischer ve Maasböl, 1964) (Şekil 1.5).

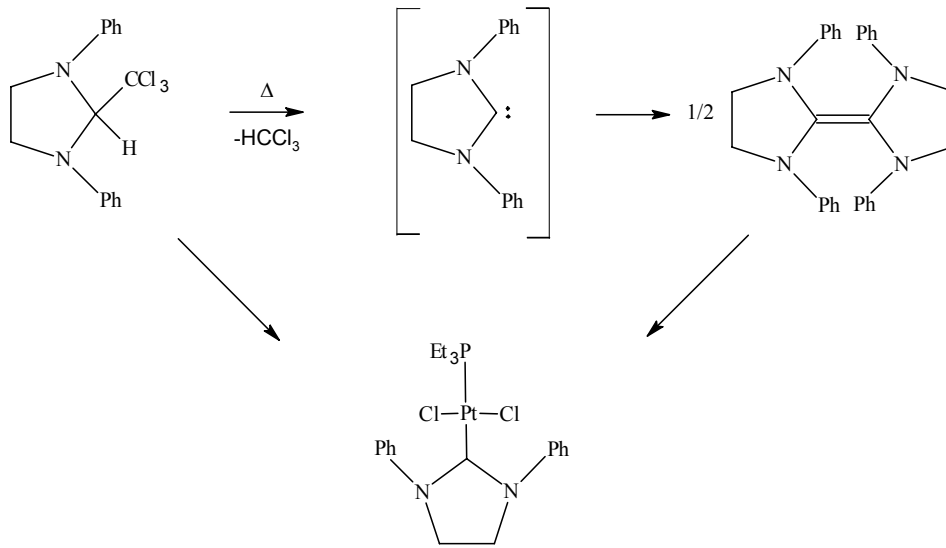
1964’te, Fischer ve Maasböl ligant olarak karben taşıyan ilk kararlı geçiş-metal kompleksini sentezlemiştir. Fischer karbeni olarak adlandırılan bu kompleksin reaktivitesi, elektrofilik karben kompleksi gibi bu türlerin karakterizasyonu için yol gösterir. Bu tip karben karbonu pozitif yüklüdür. 10 yıl sonra Schrock, Schrock karbeni ya da alkiliden kompleksleri olarak adlandırılan yeni tip karben komplekslerini izole etmiştir (Schrock, 1974) (Şekil 1.6).



Şekil 1.6.a. Fischer tip karben, b. Schrock tip karben

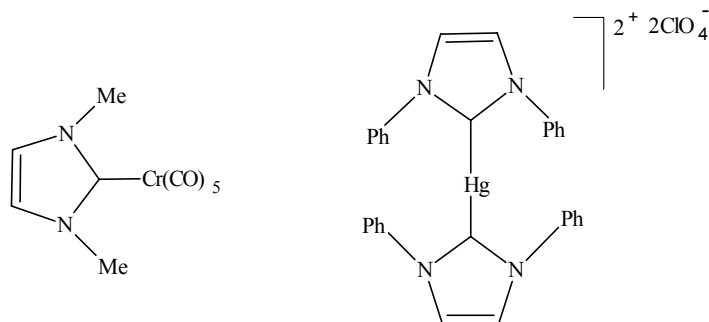
1.1.1.2. N-Heterosiklik Karbenler (NHC)

1950'li yıllarda, Breslow ve Wanzlick amino sübstityentlerin varlığında karbenlerin kararlılığının köklü biçimde artırılabilceğini fark etmiş ve kloroformun termal eliminasyonu ile kloral türeviden 1,3-difenilimidazolidin-2-ilideni hazırlamıştır (Wanzlick ve Kleiner, 1961). Aynı zamanda dimerik elektronca zengin olefini izole etmiştir (Lemal, 1964; Winberg, 1965) (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. 1,3-Difenilimidazolidin-2-iliden ligandı ve geçiş metal kompleksi

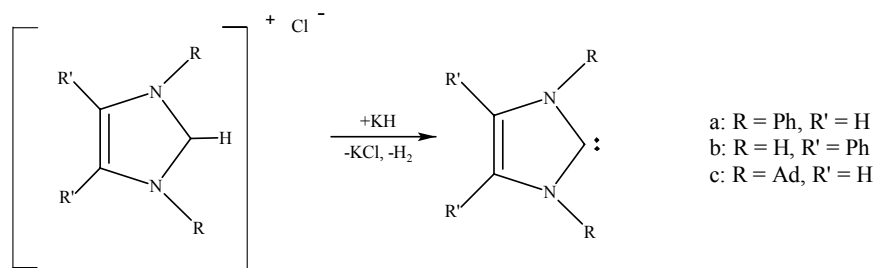
Geçiş metal komplekslerinde ligant olarak *N*-heterosiklik karbenlerin keşfi 1968 yılında Öfele ve Wanzlick tarafından gerçekleştirilmiştir (Öfele, 1968; Wanzlick, 1968) (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Geçiş metal komplekslerinde ligant olarak *N*-heterosiklik karbenler

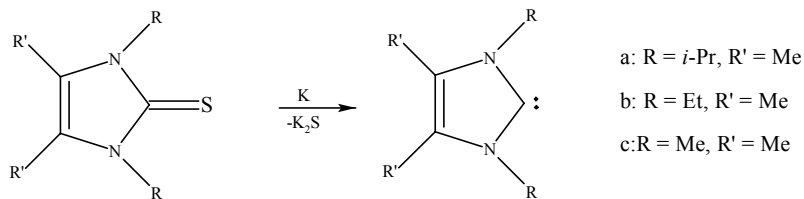
1971 yılında Lappert ve çalışma grubu elektronca zengin olefin (ezo) ile geçiş metal kompleksini etkileştirerek metal karben kompleksinin sentezini geliştirdi ve onların ilk uygulaması olan kompleks Lappert tarafından rapor edildi (Lappert *et al.*, 1971).

Bu çalışmaları takiben Arduengo 1991 yılında, NHC olarak adlandırılan, kararlı halkalı diamino karbenleri keşfetti (Arduengo, 1991) (Şekil 1.9).



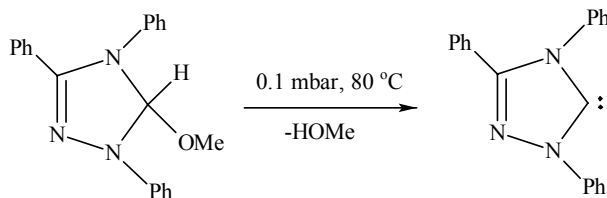
Şekil 1.9. Kararlı NHC eldesi

1993 yılında, Kuhn ve çalışma grubu alkil sübstitüentli *N*-heterosiklik karbenleri geliştirdi. Bu orijinal sentezler potasyum ile imidazol-2-tyonların THF içerisinde kaynatılarak indirgenmesiyle elde edilmiştir (Kuhn, 1993) (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Alkil süstitüyenli *N*-heterosiklik karben eldesi

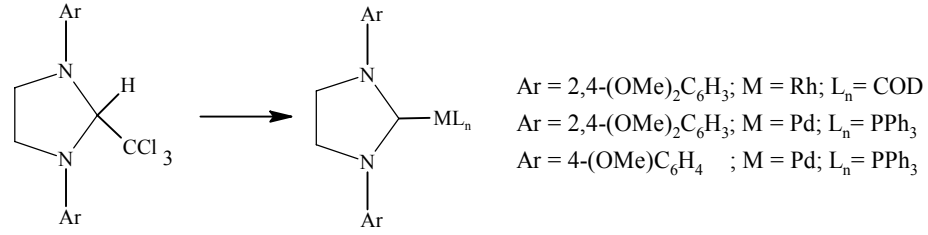
1995 yılında Enders ve çalışma grubu vakum altında metanolün 80 °C'de termal eliminasyonu ile 5-metoksi-1,3,4-trifenil-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol'den 1,2,4-triazol-5-iliden'i elde etmişlerdir. Bu bileşik ticari olarak mevcut olan ilk karben olarak literatüre geçmiştir (Enders *et al.*, 1995) (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Ticari olarak mevcut olan NHC eldesi

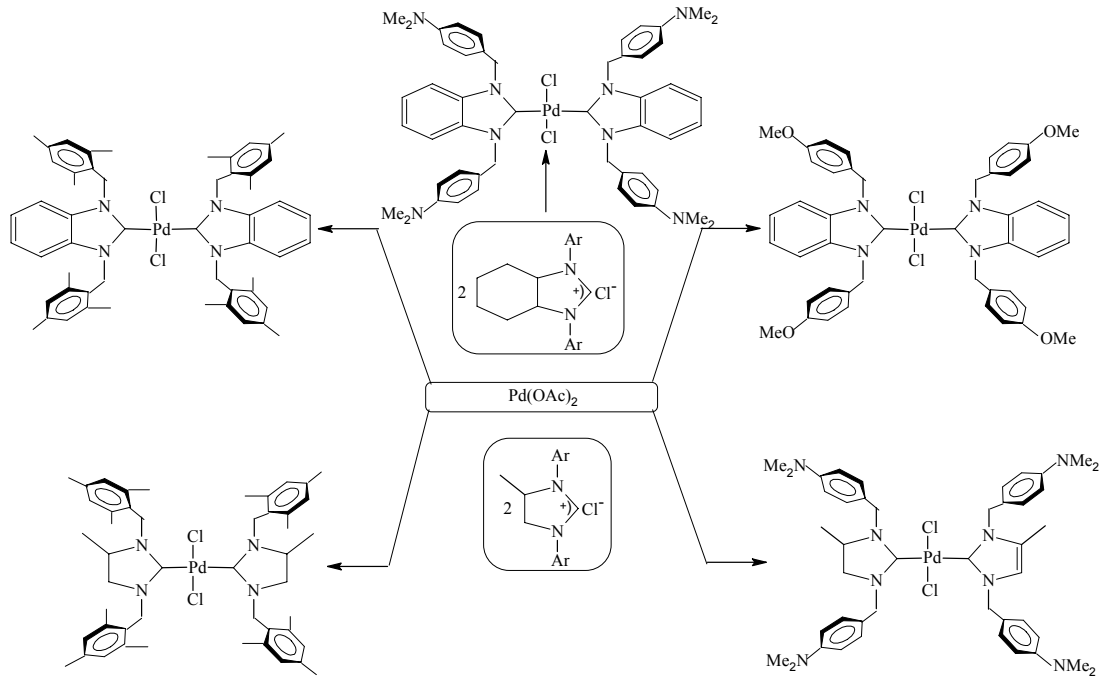
N-heterosiklik karbenler organometalik kimyada çok yönlü yardımcı ligantlar olarak ortaya çıkmaktadır (Bourissou *et al.*, 2000). Metal-NHC komplekslerinin homojen katalizde yaygın bir şekilde kullanılan fosfinlere alternatif olmaları, son zamanlarda büyük ilgi çekmektedir. Çünkü katalitik koşullarda (yüksek sıcaklıkta) P-C bağı kolayca kopmakta ve P atomu havanın oksijeni ile kolayca oksitlenmektedir. Aksine, metal-NHC kompleksleri havanın nemi ve oksijenine karşı çok kararludur. Dolayısıyla tepkime ortamında ligant fazlasına gerek yoktur (Nolan ve Huang, 1999).

2004 yılında Günay tarafından NHC öncülü olarak NHC.CHCl₃ kullanılarak geçiş metal NHC kompleksleri sentezlenmiştir (Günay, 2004) (Şekil 1.12).



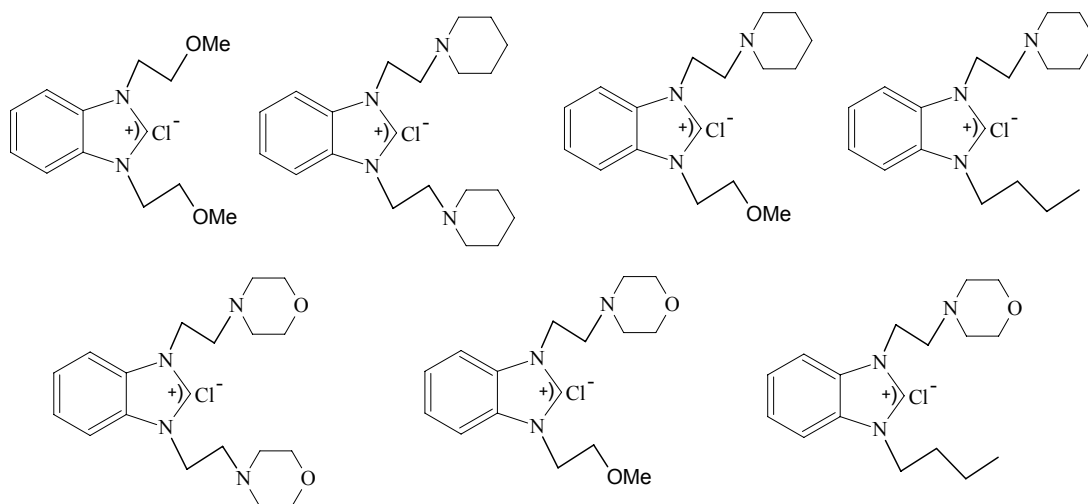
Şekil 1.12. NHC.CCl₃ kullanılarak sentezlenen geçiş metal NHC kompleksleri

2006 yılında Özdemir ve arkadaşları yeni [PdCl₂(1,3-dialkilperhidrobenzimidazolin-2-iliden)₂] ile [PdCl₂(1,3-dialkilimidazolin-2-iliden)₂] komplekslerinin hazırlanışını ve bu komplekslerin aril halojenürlerin Heck ve Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonunda etkili katalizörler olduklarını açıklamışlardır (Özdemir ve ark., 2006) (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Palladyum-karben komplekslerinin sentezi

2007 yılında Özdemir ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sulu ortamda Heck reaksiyonları için hava ve suya karşı kararlı, daha etkili palladyum katalizörlerinin sentezlenmesinde azot ve oksijen atomu içeren benzimidazolyum tuzlarına başvurmuşlardır (Özdemir ve ark., 2007) (Şekil 1.14).

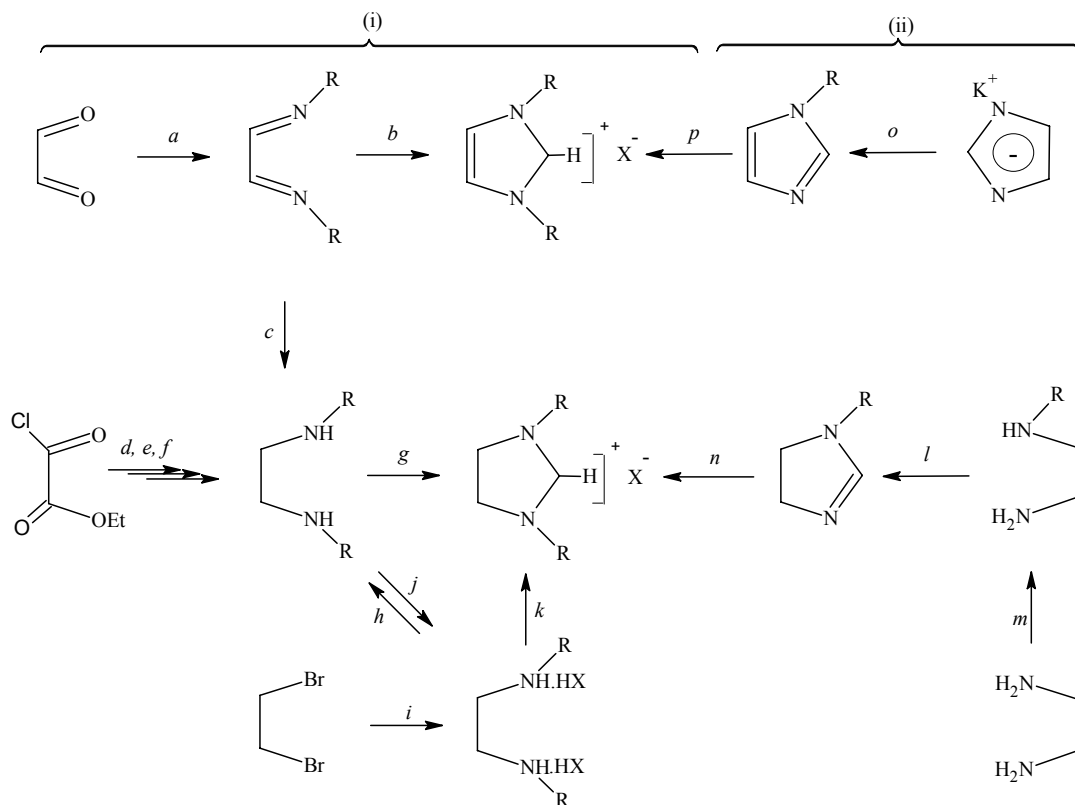


Şekil 1.14. Sulu ortamda Heck reaksiyonları için kullanılan benzimidazolyum tuzları

1.1.1.3. NHC Öncülleri Olarak Diazolinyum Tuzlarının Sentezi

NHC komplekslerinin sentezi *N-N'*-disübstitüentli diazolinyum tuzlarından başlar. İmidazolin-2-iliden için öncül olan imidazolyum tuzları genellikle 2 yolla elde edilir (Şekil 1.15).

- (i) Uygun sübstitüentler ile heterosikliklerin reaksiyonu ile oluşan basamak,
- (ii) Alkil imidazolün kuarternizasyonu.



Reaktifler ve Koşullar: (a) 2R-NH₂; (b) (CH₂O)_n/HX; (c) NaBH₄; (d) RNH₂; (e) R'-NH₂ yada RNH₂; (f) LiAlH₄; (g) CH(OEt)₃/NH₄X; (h) HX; (i) R-NH₂/HX; (j) NH₃; (k) CH(OEt)₃; (l) Me₂NCH(OMe)₂; (m) Li/R-X; (n) R'-X yada R-X; (o) R-X; (p) R'-X yada R-X

Şekil 1.15. İmidazolyum tuzlarının sentez basamakları

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. PALADASIKLIK TÜRLERİ

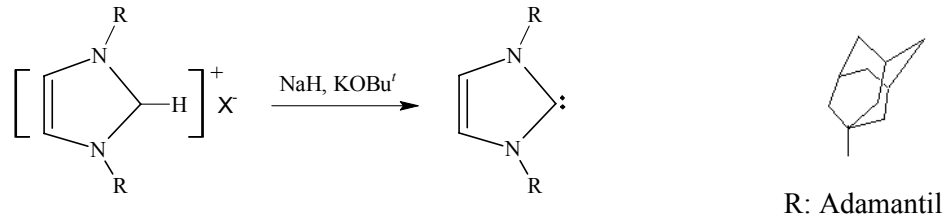
Organik kimyanın pek çok sentezinde C-C ve C-heteroatom bağ oluşum reaksiyonları anahtar basamaklardır. Çeşitli sıklıklarda kullanılan çapraz bağlanma reaksiyonları palladyum katalizörleri tarafından gerçekleştirilir. Bu reaksiyonlarda kullanılan paladasiklik türler;

- *N*-heterosiklik karben (NHC) içeren paladasiklikler (Hibrit paladasiklikler),
- L,C-paladasiklikler,
- L,L,C- ve L,C,L-paladasiklikler olarak sınıflandırılırlar.

2.1.1. *N*-Heterosiklik Karben İçeren (NHC) Paladasiklikler (Hibrit Paladasiklikler)

Metal koordinasyon kimyasında amidler, eterler ve fosfinler gibi *N*-heterosiklik karbenler de tipik σ - sunucu ligandı gibi davranırlar.

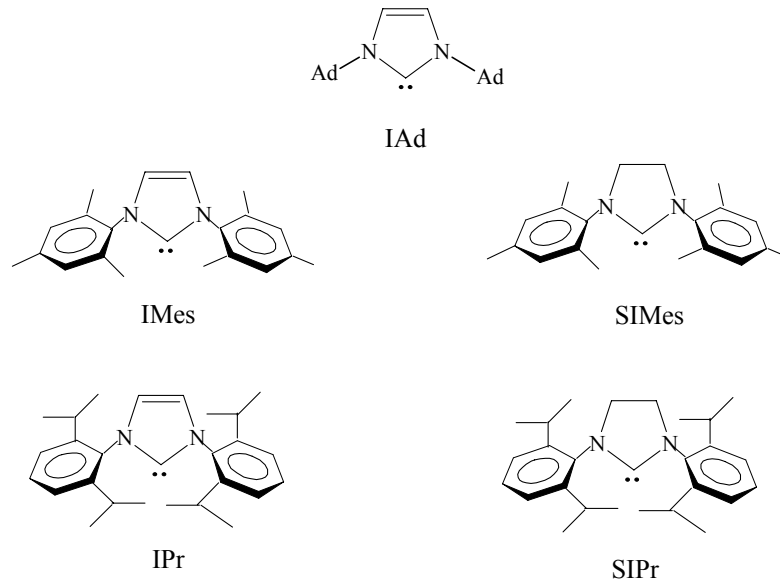
1991 yılında ilk kararlı serbest NHC’i Arduengo izole etmiştir (Arduengo, 1991) (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. İlk kararlı serbest karben sentezi

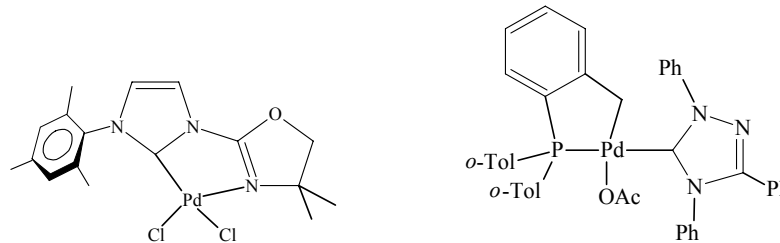
Arduengo yaptığı çalışmada heteroatoma hacimli bir grup olan adamantil'i bağlayarak NHC'i izole edebilmiştir. Reaksiyonda bir imidazolyum tuzunun deprotonasyonu sodyum hidrür ve *tersiyer*-bütoksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Hacimli gruplar olarak adamantilin yanı sıra 2,4,6-trimetilfenil ve 2,6-diizopropilfenil gibi farklı grupların kullanıldığı çalışmalar da vardır (Şekil 2.2).



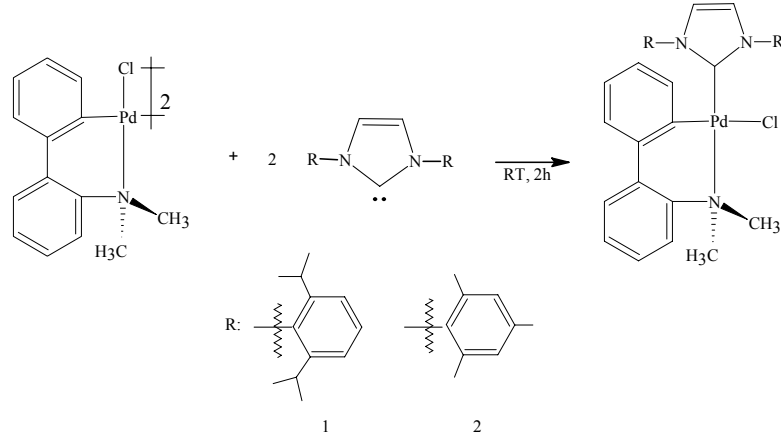
Şekil 2.2. 4,5-Dihidroimidazolyum ve imidazolyum tuzlarından türeyen yararlı NHC ligantları

Tüm bu NHC ligandları değişik Pd çıkış metal kompleksleriyle etkileştirildiğinde NHC ligandı içeren paladasiklik yapılar elde edilmiştir (Bedford *et al.*, 2005) (Şekil 2.3).



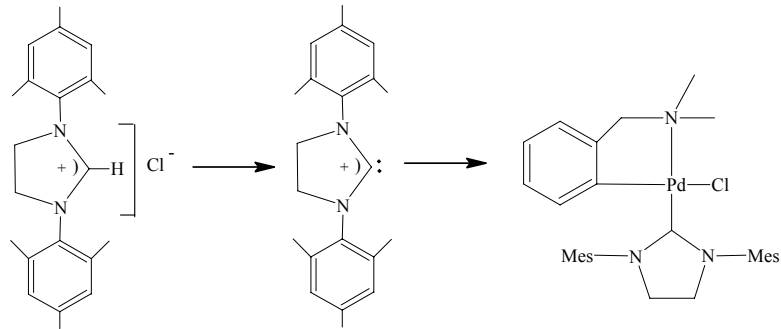
Şekil 2.3. NHC ligandı içeren paladasiklik kompleksler

Literatür çalışmalarına bakıldığında Nolan ve arkadaşları tarafından 2003 yılında yapılan bir çalışmada NHC ligandı içeren paladasiklik komplekslerin sentezlendiği görülmektedir. Doymamış bir serbest karbenin klorür-köprülü palladyum dimeri ile THF içerisinde oda sıcaklığında iki saat etkileştirilmesiyle NHC içeren paladasiklik kompleks elde edilmiştir (Nolan *et al.*, 2003) (Şekil 2.4).



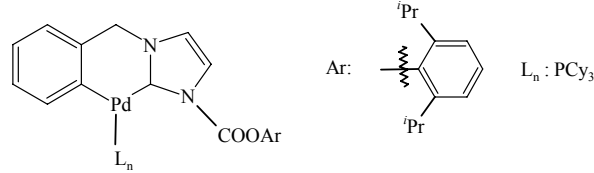
Şekil 2.4. Doymamış NHC ligandı içeren paladasiklik kompleksler

2007 yılında yapılan bir diğer çalışmada Gökçe ve arkadaşları; hacimli grup içeren doymuş bir serbest karben ile klorür-köprülü dimerik palladyum kompleksini etkileştirerek hibrit türde paladasiklik kompleks sentezlemişlerdir (Gökçe *ve ark.*, 2007) (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Doymuş NHC ligandı içeren paladasiklik kompleks

Son zamanlarda karben içeren değişik paladasiklik kompleksin senteziyle, onların iyodo ve aktive edilmiş bromo arenlerinin Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonlarındaki kullanımını incelenmiştir (Palencia *et al.*, 2004) (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonunda kullanılan paladasiklik kompleks

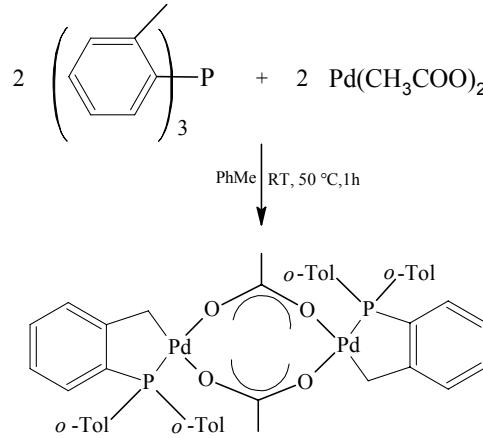
2.1.2. L,C-Paladasiklikler

N, S ve P içeren paladasiklikler, organometalik katalizör öncüllerinin yeni bir sınıfı olarak ortaya çıkmaktadır. Bunların uygulamaları, başlıca Heck-tipi reaksiyonlar olmak üzere, son zamanlarda Herrmann ve grubu tarafından incelenmektedir. Katalitik öncülleri olarak bu yapılar özellikle C–C ve C–heteroatom bağ oluşum reaksiyonlarında kullanılmaktadır.

2.1.2.1. P,C-Paladasiklikler

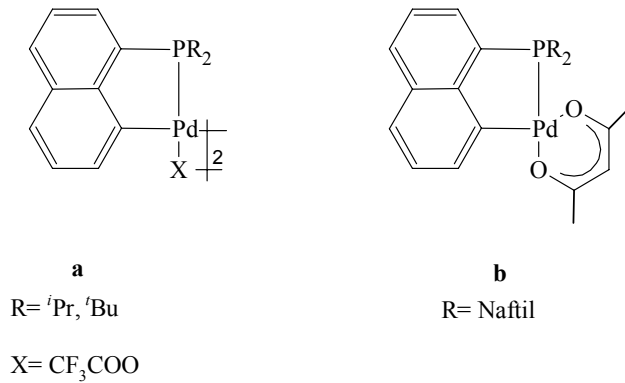
P,C-paladasiklikler palladyum metalinin etrafında bulunan atomları göstermektedir. Palladyumdan sonra gelen atom fosfor (P), ondan sonra tekrar palladyuma ulaşmak için karşılaşılan atom serisi ise karbon (C)'dur.

Herrmann ve arkadaşları tarafından elde edilen metalosiklik kompleksler, palladyum asetat ve sterik engelli tri-*o*-tolil fosfinin toluen içinde reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Elde edilen *trans*-di(μ -asetat)-bis[*o*-(di-*o*-tolilfosfin)benzil]dipalladyum(II) kompleksi havanın nemine ve oksijene karşı kararlıdır (Brunel *et al.*, 1995) (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. *Trans*-di(μ -asetat)-bis[o-(di-*o*-tolilfosfin)benzil]dipalladyum(II)'nin oluşumu

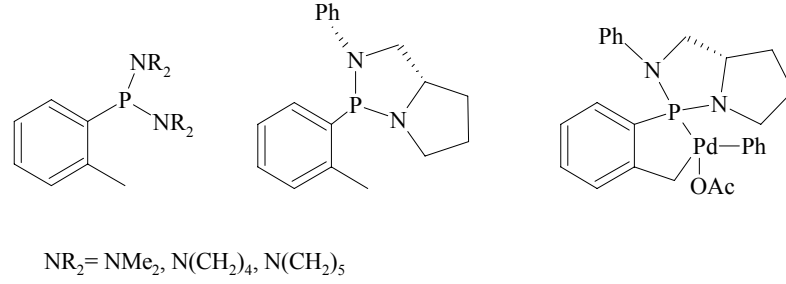
Milstein ve Shaw yapmış oldukları çalışmalarda Pd(II) katalizör öncülleri olarak *o*-metal komplekslerini kullanarak aromatik karbon atomuna bağlı fonksiyonel grubu metal merkezine bağlamışlardır. Milstein ve Shaw'un yapmış oldukları kompleksler Heck reaksiyonunda katalitik sistem için etkili katalizörlerdir (Ohff *et al.*, 1997; Shaw *et al.*, 1998) (Şekil 2.8).



Şekil 2.8.a. Milstein'in sentezlediği fosfa-paladasiklik kompleks

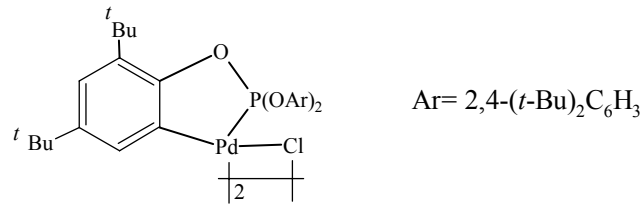
b. Shaw'un sentezlediği fosfa-paladasiklik kompleks

Herrmann ve arkadaşları Heck reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite gösteren amino fosfin türevlerini sentezlemişlerdir (Herrmann *et al.*, 2000) (Şekil 2.9).



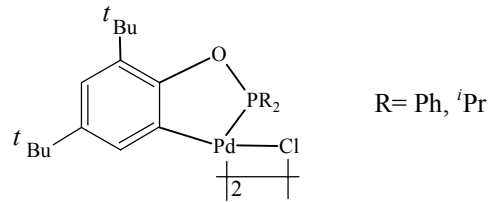
Şekil 2.9. Amino fosfin türevleri

Bedford ve arkadaşları tarafından katalitik uygulamalar için önerilen ilk fosfit türevli paladasiklik Şekil 2.10'da gösterilmiştir (Bedford *et al.*, 1998).



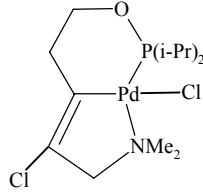
Şekil 2.10. İlk fosfit türevli paladasiklik kompleks

Fosfinit paladasiklikler, fosfin ligandı aracılığıyla katalitik özelliklerin değiştirilebilmesi ve ayrıca paladasikliklerin avantajlarını bir molekül üzerinde toplamak amacıyla sentezlenmişlerdir (Bedford ve Welch, 2001) (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Fosfinit paladasiklik kompleks

Oldukça aktif katalitik bir tür olan alifatik iskeletli fosfinit paladasiklik, bu yapısal özelliğinden dolayı önem arz etmektedir (Rosa *et al.*, 2003) (Şekil 2.12).

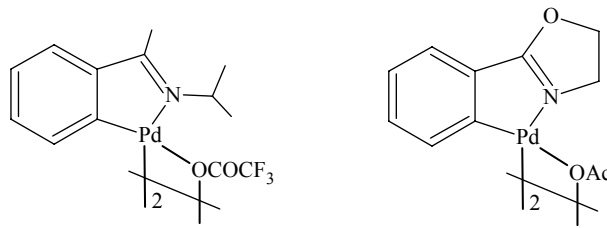


Şekil 2.12. Fosfinit paladasiklik kompleks

2.1.2.2. N,C-Paladasiklikler

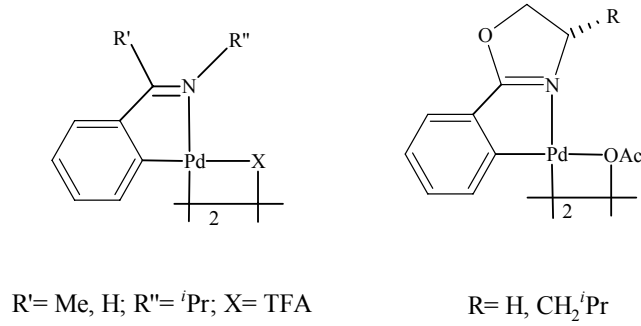
Değişik türlerde çok sayıda NC-paladasikliklerin olduğu bilinmektedir. Bugüne dek, sentezlenen bu türlerin büyük bir çoğunluğu Heck ve çapraz eşleşme reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite göstermişlerdir. Sentezlenenler içerisinde standart Heck ve Suzuki reaksiyonlarında düşük ya da hiç aktivite göstermeyen azot içeren paladasiklikler bulmak pek mümkün değildir. Buna göre azot içeren bileşikler (schiff bazları, oksimler, benzilaminler...) bu türler içerisinde en iyisidir.

Bu alandaki ilk çalışmaları yapan Milstein ve arkadaşları imin esaslı paladasikliklerin geniş bir sınıfını oluşturmayı başarmışlardır. Şekil 2.13'deki gibi *ortho*-paladatlı iminler, metil akrilat ile PhI ve PhBr'ün reaksiyonunda oldukça reaktiftirlerdir (Ohff *et al.*, 1999) (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. N,C-paladasiklik kompleksler

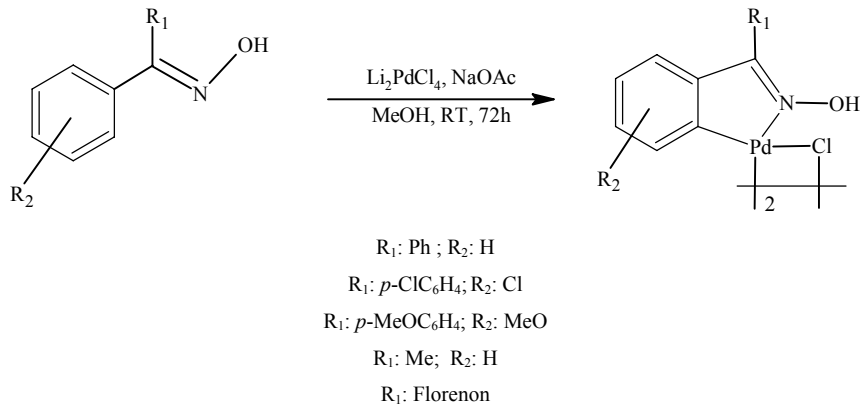
Yapılan çalışmaları takiben Milstein imin içeren paladasiklik katalizörleri, aril iyodür ve bromür substratlarını içeren Heck reaksiyonlarında kullanmıştır (Ohff *et al.*, 1999) (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. İmin içeren paladasiklik kompleksler

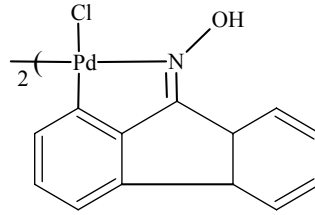
Heteroatomun azot olduğu bu yapılar oksim paladasiklik komplekslerde dahil olmaktadır. Oksim içeren paladasikliklerin çekici özelliklerinden birisi ligandların hem sterik hem de elektronik olarak değişikliğe uğrayabilmesidir. Aromatik ketoksim türevli paladasiklikler termal olarak kararlı ve oksijen ile neme duyarlı değildirler. Bu tür paladasiklikler C-C bağ oluşum reaksiyonlarında aktif katalizörlerdir (Ryabov *et al.*, 1992).

Asetofenon, benzofenon, 4,4'-diklorobenzofenon, 4,4'-dimetoksibenzofenon ve florenondan türeyen farklı oksim kompleksleri oda sıcaklığında, metanol içinde, NaOAc ve lityum tetrakloropaladat ile karbopaladatın etkileştirilmesiyle sentezlenir (Onoue *et al.*, 1970) (Şekil 2.15).



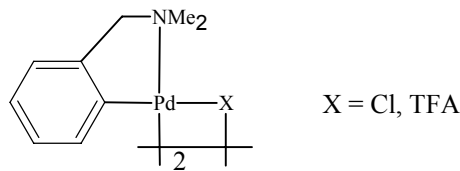
Şekil 2.15. Oksim türevli paladasiklik kompleksinin sentezi

Fosfinsiz oksim paladasiklik kompleksleri C-C bağ oluşum reaksiyonları için oldukça etkili katalizörlerdir. Bu katalizörler içinde en etkili olan türevi R grubunda florenon taşıyanıdır (Şekil 2.16). Bu kompleksler, özellikle Heck ve Suzuki reaksiyonlarında, genellikle düşük sıcaklık ve kısa sürede iyi katalitik aktivite göstermektedirler (Najera *et al.*, 2000).



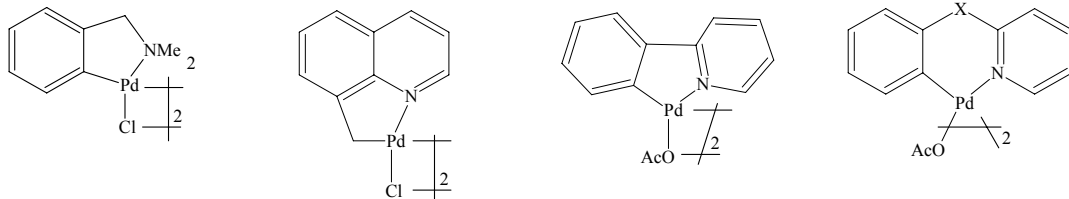
Şekil 2.16. Oksim içeren N,C-paladasiklik kompleks

Bedford, Iyer, Beletskaya, Yang ve arkadaşları aril bromürlerin Heck eşleşmesinde katalizör olarak *orto*-paladatlı *N,N*-dimetilbenzilamin komplekslerini sentezleyerek katalitik aktivitenin fosfor içeren paladasikliklerle sınırlı olmadığını göstermişlerdir (Bedford *et al.*, 1998; Iyer ve Ramesh, 2000; Beletskaya *et al.*, 2001; Yang *et al.*, 2002) (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. *orto*-paladatlı *N,N*-dimetilbenzilamin kompleksleri

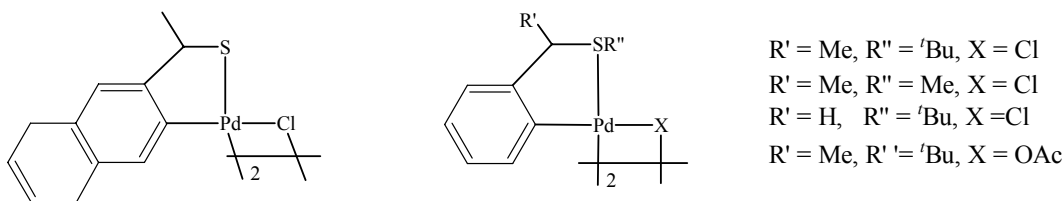
Beletskaya ve arkadaşları siklopalladyumlu benzilamin, piridin ve kinolin türevlerini içeren paladasiklikleri; stiren veya etilakrilat ve iyodobenzenin Heck reaksiyonlarında incelemişler ve C-C bağ oluşum reaksiyonlarının yüksek verimlerle gerçekleştiği sonucuna varmışlardır (Beletskaya *et al.*, 2001) (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Siklopalladyumlu benzilamin, piridin ve kinolin türevlerini içeren paladasiklikler

2.1.2.3. S,C-Paladasiklikler

S,C-paladasiklik komplekslerde C-C bağ oluşum reaksiyonlarında katalizör olarak başarılı sonuçlar vermişlerdir. Şekil 2.19'da gösterilen katalizörlerin Suzuki eşleşme reaksiyonlarında deaktive edilmiş 4-bromanisolün eşleşmesinde iyi katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur (Zim *et al.*, 2000) (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. S,C-paladasiklik kompleksler

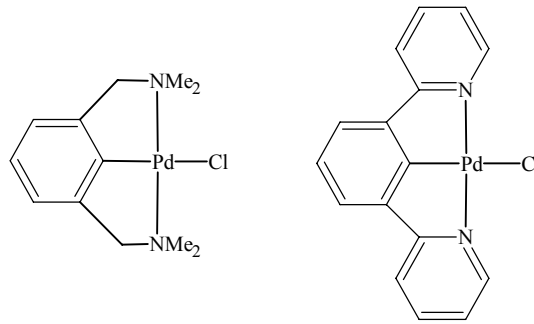
2.1.3. L,C,L- ve L,L,C-Paladasiklikler

C-C ve C-heteroatom bağ oluşum reaksiyonlarında katalizör öncülleri olarak kullanılan pincer kompleksleri azot-, fosfor- ve kükürt-heteroatomlarını içermektedir. Pincer kompleksleri ile ilgili çalışmalar Dupont, Pfeffer, Spencer ve özellikle son zamanlarda Bedford tarafından yapılmıştır (Dupont *et al.*, 2001; Bedford *et al.* 2002).

Aril halojenürlerin eşleşme reaksiyonlarında kullanılan pincer tipi katalizörler heteroatomun metala bağlı olduğu konuma göre ifade edilebilmektedir. Bunlar genel olarak L,C-, L,L,C- ve L,C,L-paladasiklikler olarak gösterilmektedirler.

2.1.3.1. N,C,N-Paladasiklikler

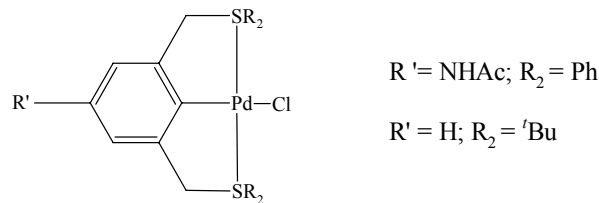
Bu tip pincer komplekslerde metale iki azot ve bir karbon atomu koordine olmuştur. Seçilen heteroatom azot olduğunda N,C,N-paladasiklik tipinde kompleks oluşmaktadır (Trofimenko, 1971, 1973; Valk *et al.*, 1994; Steenwinkel *et al.*, 1998; Consorti *et al.*, 2004) (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. N,C,N-paladasiklik kompleksler

2.1.3.2. S,C,S-Paladasiklikler

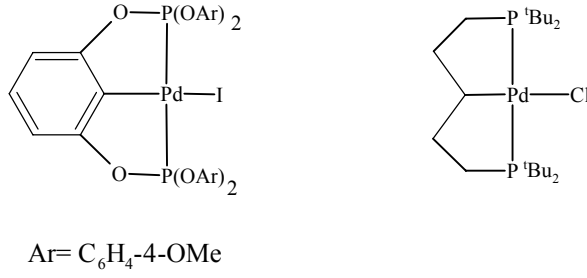
Paladasiklik halkada bulunan iki kükürt ve bir karbon atomu palladyum metaline bağlanmıştır. Pincer yapıyı oluşturan heteroatomlar S,C,S-palladyum sırasında kompleks oluşturmaktadır (Bergbreiter *et al.*, 1999) (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. S,C,S-paladasiklik kompleks

2.1.3.3. P,C,P-Paladasiklikler

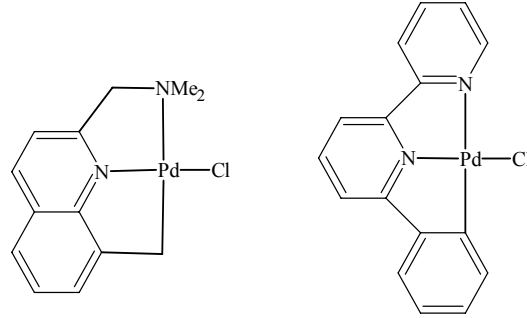
Bu tip paladasiklik komplekslerde iki fosfor ve bir karbon atomu metale koordine olmuştur (Miyazaka *et al.*, 1999; Morales-Morales *et al.*, 2000) (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. P,C,P-paladasiklik kompleksler

2.1.3.4. N,N,C-Paladasiklikler

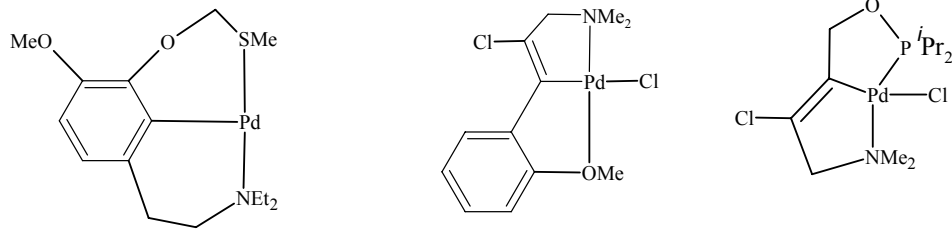
Beş üyeli olan bu tip pincer komplekslerde iki azot ve bir karbon atomu metale bağlanmıştır (Deeming ve Rothwell, 1981; Lai *et al.*, 2000) (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. N,N,C-paladasiklik kompleksler

2.1.3.5. S,C,N-, N,C,O- ve P,C,N-Paladasiklikler

Beş ya da altı üyeli halkaya sahip olan paladasiklik kompleksler yapılarında farklı heteroatomları bir arada bulundurabilmektedirler (Şekil 2.24)



Şekil 2.24. S,C,N-, N,C,O- ve P,C,N-paladasiklikler

2.2. PALADASİKLİKLERİN GENEL SENTEZ YÖNTEMİ

Paladasikliklerin oluşumu için pek çok yöntem vardır, bunlar;

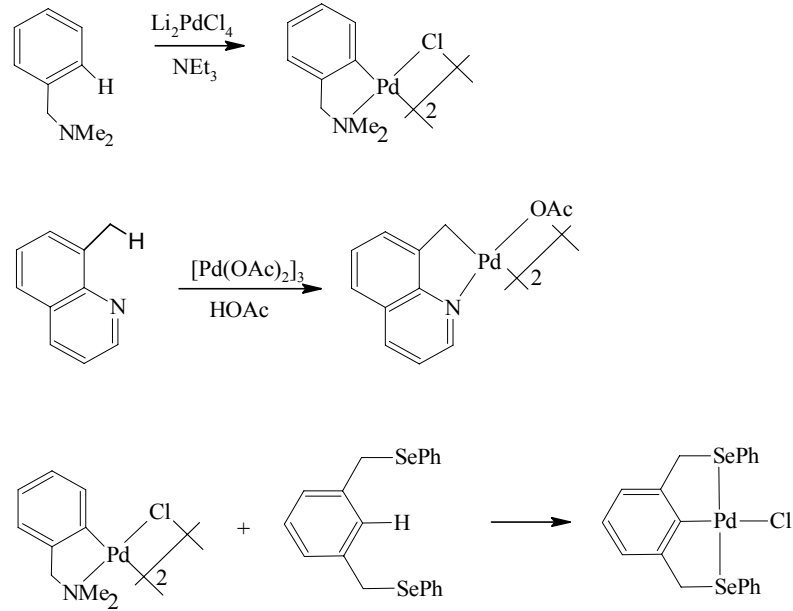
- C-H bağ aktivasyonu,
- Yükseltgen katılma,
- Transmetalasyon,
- Alkenlerin alkoksi- ve karbo-paladasyonu ve alkinlerin halopaladasyonu'dur.

2.2.1. C-H Bağ Aktivasyonu

C-H bağının palladasyon yardımıyla doğrudan kelatlaşması, paladasikliklerin oluşumu için direkt metot ve aynı zamanda en basit yöntemdir. Hatta bu metot *orto*-palladasyon olarak da bilinir (Trofimenko, 1973).

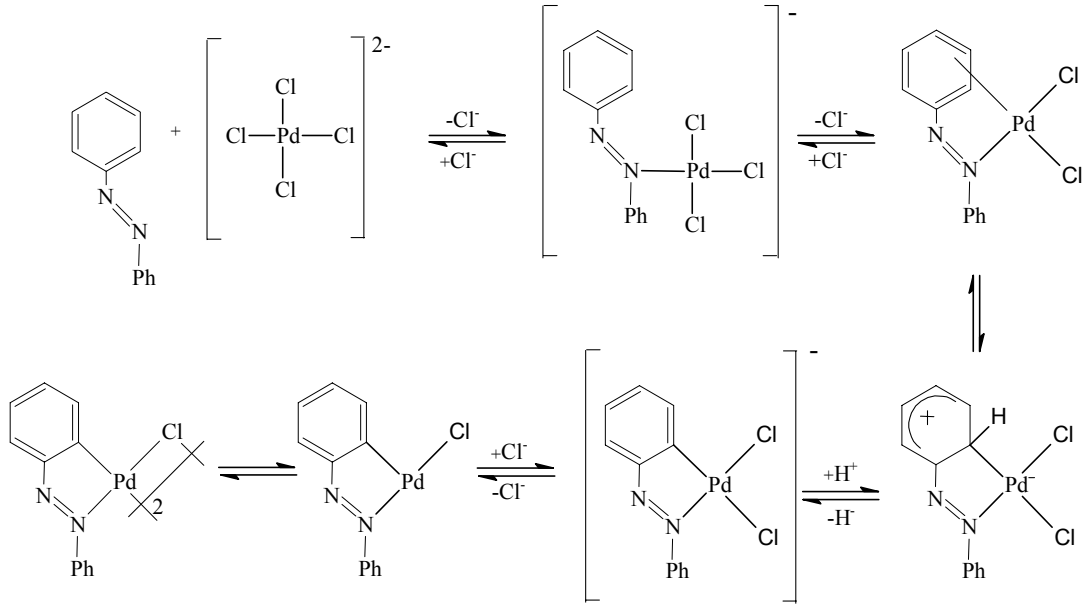
Yaygın palladasyon ajanları, bir baz ile tetrakloropaladat tuzlarından (kullanımının kolay ve maliyetinin düşük olmasından dolayı daha çok tercih edilen yöntem) veya benzen ya da asetik asit içerisinde palladyum asetatından oluşmaktadır (Goel ve Pfeffer, 1989). Aksi taktirde, diğer paladasikliklerin kullanımı neticesinde ligant

değişimi gerçekleşmektedir. Bu işleme “transsiklopalladasyon” adı verilir (Yao *et al.*, 2004) (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. Palladasyon reaksiyon mekanizması

Siklopalladasyon reaksiyonlarının çeşitli mekanizmalar üzerinden yürüdüğü bilinmektedir (Ryabov, 1992). Aromatik türevlerin siklopalladasyonunun, genellikle basit elektrofilik aromatik süstitüsyon basamağı üzerinden meydana geldiği düşünülmektedir (Parshall, 1970) (Şekil 2.26).

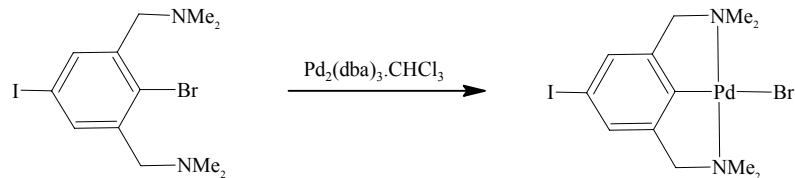


Şekil 2.26. Siklopalladasyon reaksiyon mekanizması

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 paladasikliklerin sentezi için kullanışlı bir metottür.

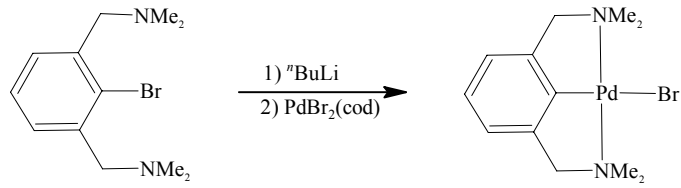
Bu metot reaktif fonksiyonel grupları içeren paladasikliklerin sentezi için oldukça önemlidir ve sonuçta oluşan paladasiklikte, heterobimetalik sistemlerin ya da dendrimerlerin sentezinde olduğu gibi metalli liganda dönüşümler meydana gelebilir (Rodriguez *et al.*, 2002) (Şekil 2.27).



Şekil 2.27. Yükseltgen katılmayla paladasiklik oluşumu

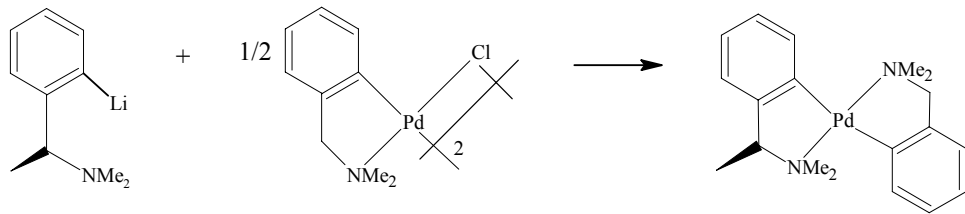
2.2.3. Transmetalasyon

Transmetalasyon reaksiyonları oldukça ilgi çekici ve paladasikliklerin 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 2.28).



Şekil 2.28. Transmetalasyon yoluyla paladasiklik oluşumu

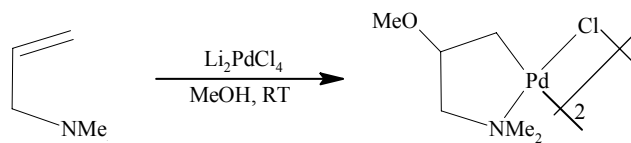
Bis-siklopaladat bileşikleri, halojen dimer paladasiklikleri ile N- ve O- içeren organolityum ya da organociva ligantlarının transmetalasyonu yoluyla kolaylıkla hazırlanırlar (Dehand *et al.*, 1983; Wehman *et al.*, 1988) (Şekil 2.29).



Şekil 2.29. Transmetalasyon reaksiyonuyla bis-siklopaladat bileşiklerinin oluşumu

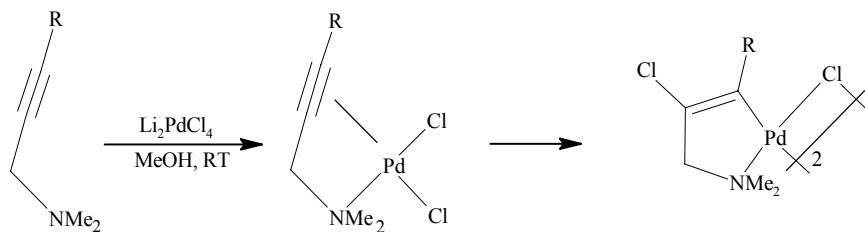
2.2.4. Alkenlerin Alkoksi- ve Karbo-Paladasyonu ve Alkinlerin Halopaladasyonu

Alkoksitlerin katılımıyla ya da karbanyonlarla kararlı kılınan allil veya homo-allil ve tiyoeterler gibi fonksiyonelli alkenlerin alkoksi- ve karbopaladasyonu beş üyeli paladasiklikler vermektedir (Kasahara, *et al.*, 1969; Holton, *et al.*, 1977, 1985) (Şekil 2.30).



Şekil 2.30. Allil aminlerin alkoksi paladasyonu ile paladasiklik oluşumu

Nükleofillerin varlığında Li_2PdCl_4 ile tiyoeterler ya da propargil aminlerin reaksiyonu sonucu, Pd-vinil bağı içeren paladasiklikler oluşmaktadır. Bununla birlikte reaksiyon karışımında bulunan diğer nükleofillerin yerine klorür anyonunun nükleofilik katılımıyla nihai ürün elde edilmektedir (Yukawa, *et al.*, 1968; Dupont, *et al.*, 1996, 1997; Zanini, *et al.*, 2003) (Şekil 2.31).



Şekil 2.31. Paladasikliklerin oluşumunda asetilenin kloropaladasyonu

2.3. KATALİZÖR ÖNCÜLLERİ OLARAK PALADASİKLIKLER

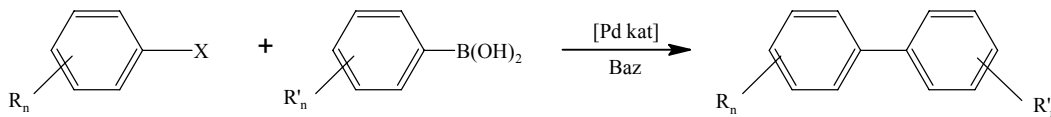
2.3.1. Genel Özellikleri

Katalizör öncülleri olarak paladasikliklerin kullanımı ilk kez 1980'li yılların ortalarında siklopaladattrifenilfosfit kompleksinin C=C bağının hidrojenasyonundaki katalitik uygulaması ile başladı (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 katalizörleri kullanılmıştır (Santra *et al.*, 1987; Bose *et al.*, 1989).

İlerleyen yıllarda bu organopalladyum bileşiklerinin zengin kimyası ilgi çekmeye başlamış ve bu konuya olan ilgi hızla artmaya devam etmiştir. Günümüzde ise özellikle Heck ve Suzuki tipi C-C eşleşme reaksiyonları için katalizör öncülleri olarak kullanılan paladasikliklerle ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

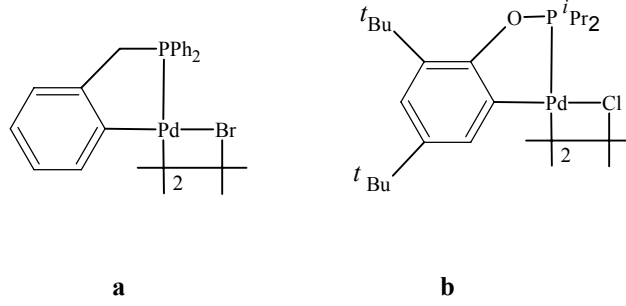
2.3.2. Suzuki-Miyaura Çapraz-Eşleşme Reaksiyonu

Suzuki reaksiyonu biaril komplekslerin oluşumu için oldukça etkili bir metottür. Palladyum katalizörleri, aril halojenür ve organobor bileşikleri arasındaki bağlanma reaksiyonlarını katalizlemektedir (Miyaura ve Suzuki, 1995; Stanforth, 1998; Suzuki, 1999) (Şekil 2.32).



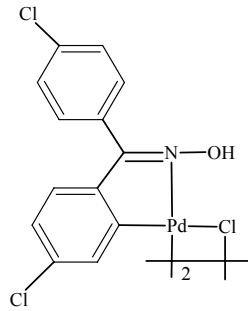
Şekil 2.32. Aril halojenürlerin Suzuki eşleşmesi

Elektronca fakir fosfinit paladasiklikler, Şekil 2.33.b, aktif olmayan substratlar ile sınırlı aktivite gösterirken, aktif ve aktif olmayan aril klorürlerin eşleşmesinde iyi bir aktivite için kullanılabilirler. Buna karşın ortopaladat benzil fosfin kompleksi, Şekil 2.33.a, 4-kloroasetofenon ile aktivite göstermezken, 4-klorobenzaldehit ile sınırlı aktivite göstermektedir (Bedford, 2001, 2003; Gibson, 2001).



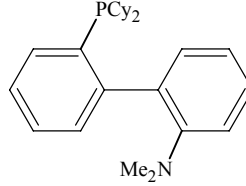
Şekil 2.33. Suzuki-Miyaura eşleşmesinde kullanılan fosfinit ve fosfin paladasiklikler

Alonso ve arkadaşları oksim türevli paladasikliklerin sadece aktif ve aktif olmayan aril klorürlerin eşleşmesinde kullanılmadığını, aynı zamanda 4-kloroanisol gibi aktif olmayan substratlar ile de kullanılabildiğini göstermişlerdir. Ayrıca bu katalizör allilik ve benzilik klorürlerin eşleşmesinde de kullanılabilmektedir (Alonso *et al.*, 2002) (Şekil 2.34).



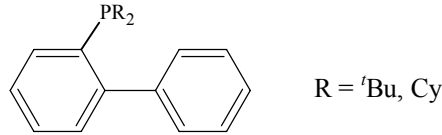
Şekil 2.34. Oksim içeren paladasiklik kompleks

Aril klorürlerin eşleşme kimyasındaki en önemli gelişmelerden biri de Buchwald'ın dialkil(*o*-bifenil) ligandlarını geliştirmesidir. Bu ligandı içeren palladyum kompleksi ilk kez oda sıcaklığında aktif olmayan aril klorür substratlarının Suzuki eşleşmesinde çok iyi bir aktivite göstermiştir. Ligant üzerinde yapılan düzenlemeler desamino ligandlarının sentezine yol açmıştır (Old *et al.*, 1998) (Şekil 2.35).



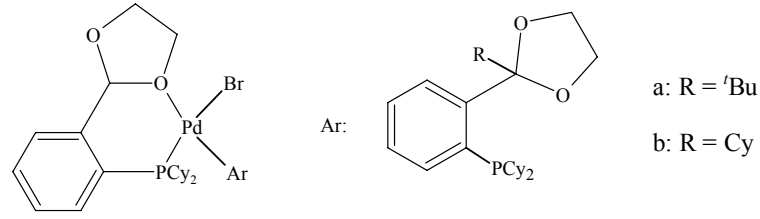
Şekil 2.35. Dialkil(*o*-bifenil) ligandı

Hacimli *tert*-bütil içeren analog, Şekil 2.36, oda sıcaklığında aril ve heteroaril klorürlerin Suzuki eşleşmesinde Şekil 2.36'da gösterilen ligandan çok daha aktiftir (Wolfe *et al.*, 1999).



Şekil 2.36. Hacimli gruplar içeren ligandlar

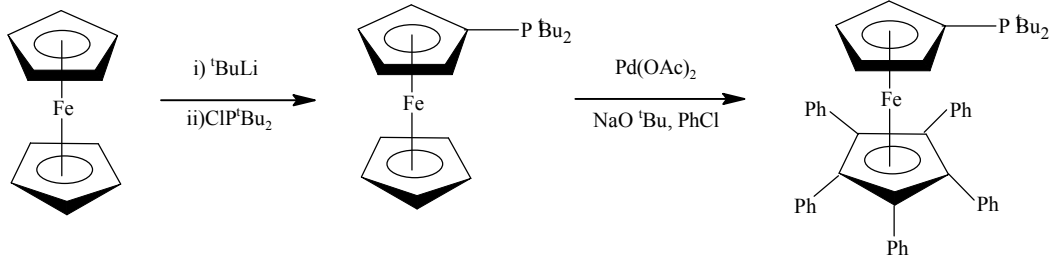
Bei ve arkadaşları Şekil 2.37'de gösterilen yapıda fosfin ligandlarının yeni bir sınıfını geliştirmişlerdir. Bu ligantlar, dialkil fosfin üzerinde 2-fonksiyonlu aril sübstitüentlerine sahiptirler. Şekil 2.37.a ligandının palladyum kompleksleri aril boronik asit ve aril klorürlerin Suzuki eşleşmesi için aktif katalizördür. Bunun aksine daha az hacimli fosfin ligantları, Şekil 2.37.b, düşük aktivite göstermiştir (Bei *et al.*, 1999).



Şekil 2.37. Dialkil fosfin ligandı ve yeni paladasiklik kompleksler

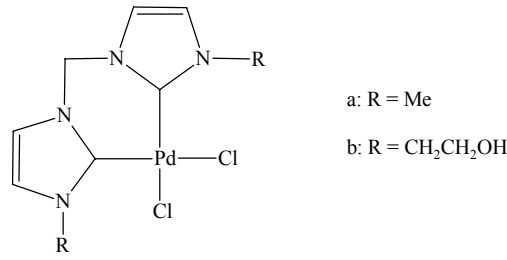
Dialkil(*o*-bifenil)fosfin ligandının etkinliği yükseltgen katılma basamağını kolaylaştıran yüksek bazikliğidir. Ligandın hacmi ve bifenil fonksiyonlu ikinci halka palladyum merkezine koordinasyonu sağlayabilir. Palladyum merkezinin etrafındaki hacmin artması indirgen eliminasyonu kolaylaştırır (Braterman *et al.*, 1977).

Aril halojenürlerin eşleşme reaksiyonunda etkisini kanıtlamış diğer ligant sınıfı ise ferrosenil sübstitüentli ligandlardır. Bu tip hacimli ligantlar Şekil 2.38’de görüldüğü gibi ferrosenden çıkılarak üç basamakta elde edilirler. [Pd(dba)₂] ve ferrosen sübstitüentli ligant elektronik olarak aktif olmayan ve sterik engelli aril klorürlerin Suzuki eşleşmesinde aktiftir (Kataoka *et al.*, 2002).



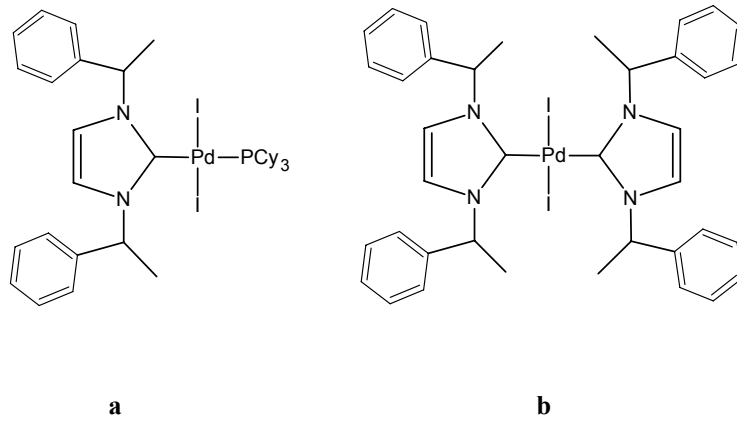
Şekil 2.38. Ferrosenil sübstitüentli ligantların sentezi

Yüksek σ -bazikliği ve düşük π -asitliğine bağlı olarak heterosiklik karbenler ve trialkilfosfinler arasındaki kavramsal ilişki, bu ligantların aril halojenürlerin Suzuki eşleşmesinde çalışılmasına olanak vermiştir. Bu bilgiler ışığında Herrmann ve arkadaşları bu reaksiyonlarda karben komplekslerinin potansiyel kullanımını ilk kez rapor etmişlerdir. Örnek olarak Şekil 2.39.a kompleksi 4-kloroasetofenon gibi aktif substratlar ile makul sonuçlar vermiştir (Herrmann *et al.*, 1998).



Şekil 2.39. Bis-karben kompleksi

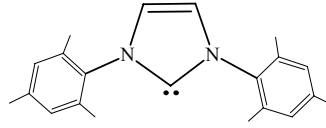
Şekil 2.40.a'da gösterildiği gibi fosfin-karben karışımı kompleksler daha aktiftirler ve bu kompleksler aktif, aktif olmayan ve hatta aktif olmayan aril klorürlerin eşleşmesinde bile kullanılabilirler. PPh₃ ile PCy₃'ün yer değiştirmesi palladyum merkezindeki elektron yoğunluğunun azalmasından dolayı, aktiviteyi düşürmektedir. Bu gibi bis-karben kompleksi, Şekil 2.40.b, fenil boronik asit ile 4-kloroanisolün eşleşmesinde aktivite göstermemektedir. Bu durum PCy₃ yardımcı ligandının önemini ifade etmektedir (Weskamp *et al.*, 1999).



Şekil 2.40.a. Fosfin-karben karışımı palladyum kompleksi

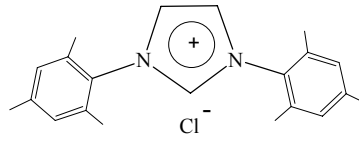
b. Bis-karben içeren palladyum kompleksi

Karben ligandı üzerindeki süstitüentlerin hacminin artması aril klorürlerin Suzuki eşleşmesinde aktivite için yararlıdır. Nolan ve çalışma arkadaşları karben ligandının; PCy₃'den hem daha sterik engelli hem de daha elektron sunucu olmasından dolayı, fenilboronik asit ile aktif olmayan 4-klorotoluen substratının eşleşmesinde daha iyi katalitik aktivite gösterdiğini bulmuşlardır (Zhang *et al.*, 1999) (Şekil 2.41).



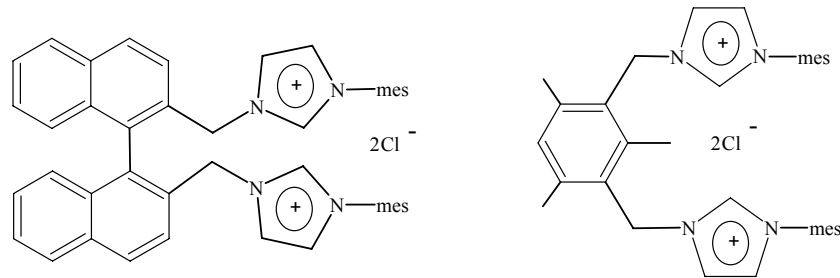
Şekil 2.41. Üzerinde hacimli süstitüeynt taşıyan karben ligandı

Suzuki eşleşme reaksiyonunda baz seçimi yalnızca reaksiyonu kolaylaştırmak için değil, aynı zamanda havada kararlı imidazolyum tuzlarının, Şekil 2.42, *in situ* deprotonasyonuna olanak vermesi açısından önemlidir.



Şekil 2.42. Suzuki-Miyaura eşleşmesinde kullanılan imidazolyum tuzu

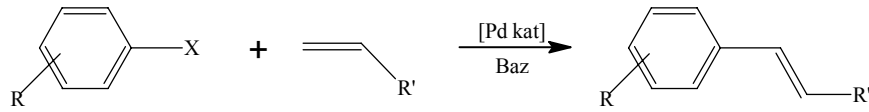
Zhang ve Trudell bis-imidazolyum tuzlarından *in situ* oluşan kelat bis-karben kompleksinin potansiyel olarak kullanım alanlarını araştırmışlardır. Özellikle iki özel tür iyi bir katalitik aktivite göstermiştir (Zhang ve Trudell, 2000) (Şekil 2.43).



Şekil 2.43. Bis-karben kompleksi öncülleri olarak kullanılan bis-imidazolyum tuzları

2.3.3. Heck Eşleşme Reaksiyonu

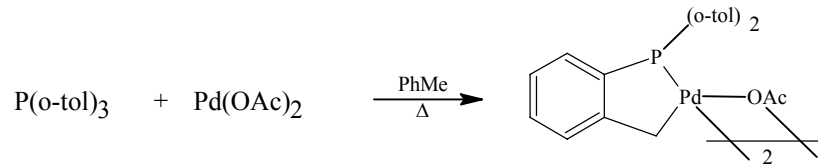
Değişik tipteki Pd^{II} ve Pd⁰ katalizörleri C=C çift bağının arilasyon tepkimelerini katalizlemektedir (Şekil 2.44). Palladyum katalizli Mizoroki-Heck reaksiyonu Mizoroki ve Heck tarafından keşfedilip, Heck tarafından geliştirilmiştir. Bu standart metot, çeşitli sübstitüentli olefinler, dienler ve diğer doymamış bileşikleri elde etmek için en basit yollardan biri olarak geliştirilmiştir (Heck ve Nolley, 1972; Mizoroki *et al.*, 1971).



Şekil 2.44. Aril halojenürlerin Heck eşleşmesi

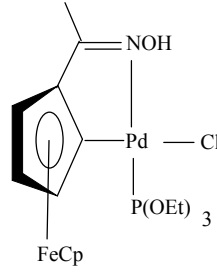
Son yıllarda aril halojenürlerin eşleşme kimyasında önemli çalışmalar yapılmıştır. Özellikle Herrmann ve arkadaşlarının Heck reaksiyonlarında kullandığı paladasiklik katalizörü yayınlamasıyla bu konuya olan ilgi hızla artmıştır (Herrmann *et al.*, 1995).

Bu katalizör, pek çok paladasiklik gibi, uygun Pd(II) kaynağı olarak Pd(OAc)₂ ile fosfinin ısıtılmasıyla kolaylıkla hazırlanır (Bedford, 2003; Albrecht *et al.*, 2001; Dupont *et al.*, 2001; Herrmann *et al.*, 1999) (Şekil 2.45).



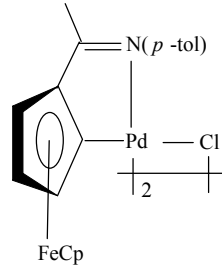
Şekil 2.45. Heck reaksiyonlarında kullanılan paladasiklik katalizörün eldesi

Iyer ve Jayanthi, metalasiklik ferrosenil oksime fosfit katılımıyla oluşan kompleksin aktif aril klorürlerin eşleşmesinde kullanıldığını göstermişlerdir (Iyer ve Jayanthi, 2001) (Şekil 2.46).



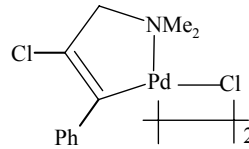
Şekil 2.46. Aril klorürlerin eşleşmesinde kullanılan paladasiklik kompleks

Benzer şekilde *orto*-paladatlı ferrosenilimin kompleksi TBAB varlığında aktif klorür substratları için kullanılmıştır (Wu *et al.*, 2001) (Şekil 2.47).



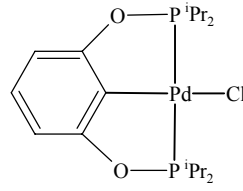
Şekil 2.47. *orto*-paladatlı ferrosenilimin kompleksi

Son zamanlarda Dupont ve arkadaşları kloropaladatlı propargil amin kompleksini aktif aril klorür substratları için kullanmışlardır (Consorti *et al.*, 2003) (Şekil 2.48).



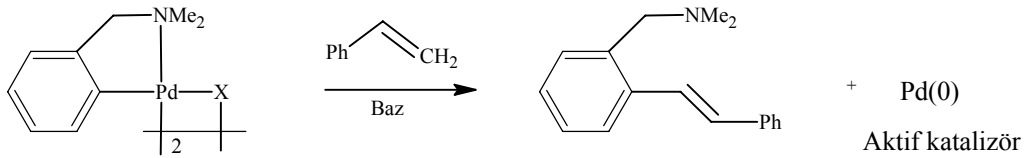
Şekil 2.48. Kloropaladatlı propargil amin kompleksi

Paladasiklikler tarafından katalizlenen Heck reaksiyonlarında bis(diizopropilfosfinit) içeren pincer kompleksleri en aktif katalizörlerdir. 120 °C'de beş günde gerçekleşen reaksiyonlar, Şekil 2.49'da gösterilen kompleks ile 180 °C'de yirmi dört saatte gerçekleşmektedir (Morales-Morales *et al.*, 2000) (Şekil 2.49).



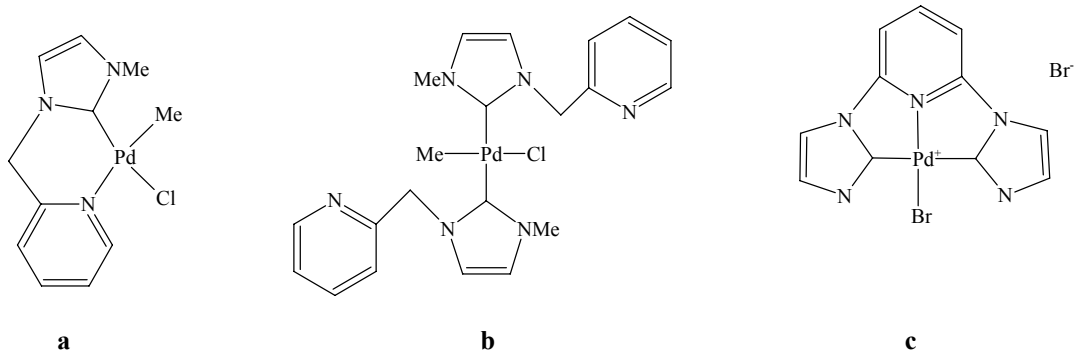
Şekil 2.49. Heck reaksiyonlarında kullanılan pincer kompleksi

Beletskaya ve arkadaşları katalizör olarak azot-içeren paladasiklikler kullanıldığında Heck eşleşme reaksiyonları için sıfır değerlikli bir aktif katalizör önermişlerdir. Özellikle paladasiklikler katalitik olmayan Heck reaksiyonları olarak tarif edilebilen halka açılmasına maruz kalabilirler (Beletskaya *et al.*, 2001) (Şekil 2.50).



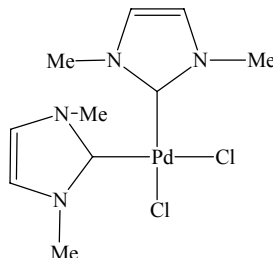
Şekil 2.50. Padasiklik kompleks için varsayılan Heck tipi halka açılması

Karben ligantları kuvvetli σ -sunucu, çok zayıf π -alıcıdır ve bu özelliklerinden dolayı palladyum ile kuvvetli koordinasyon kompleksleri oluşturma eğilimindedirler. *N*-heterosiklik karben ligandları aril klorürlerin Heck eşleşmesinde başarıyla kullanılmaktadır (Hillier *et al.*, 2002; McGuinness ve Cavell, 2000) (Şekil 2.51).



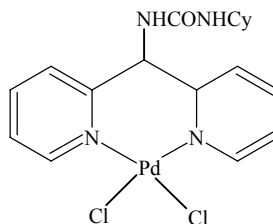
Şekil 2.51. Heck eşleşmesinde kullanılan NHC bağlı kompleksler

Herrmann ve arkadaşları bu alanda yaptıkları ilk çalışmalarda bis-karben komplekslerinin özellikle TBAB varlığında aktif aril klorürlerin eşleşmesinde kullanıldığını göstermişlerdir. (Herrmann *et al.*, 1995) (Şekil 2.52).



Şekil 2.52. Bis-karben kompleksi

Najera ve çalışma arkadaşları bis-piridil kompleksinin 4-klorostiren ile klor benzenin eşleşmesinde kullanıldığını göstermişlerdir (Najera *et al.*, 2003) (Şekil 2.53).



Şekil 2.53. Bis-piridil kompleksi

2.3.4. Diğer Çapraz-Eşleşme Reaksiyonları

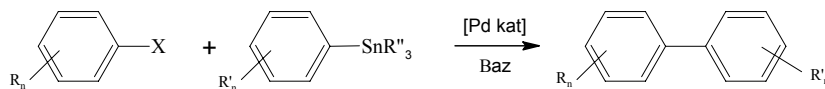
Paladasikliklerin C-C, C-heteroatom katalitik bağ oluşum reaksiyonları için çok yönlü ve kullanışlı katalitik öncüller olarak kullanıldığı diğer çapraz eşleşme reaksiyonları Stille, Sonogashira, Kumada, Negishi, α -keton arilasyonudur. Bu reaksiyonların genel oluşum mekanizmaları Çizelge 2.1'de gösterilmiştir (Louie ve Hartwig, 1996; Beller *et al.*, 1997; Herrmann *et al.*, 1999; Bedford *et al.*, 2002, 2003; Alonso *et al.*, 2002, 2003; Viciu *et al.*, 2003; Lin ve Luo, 2003; Thakur *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2004), (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Diğer çapraz-eşleşme reaksiyonları

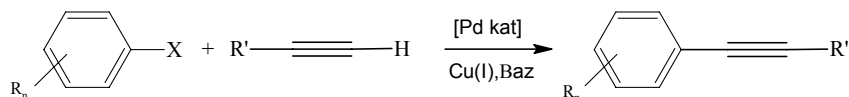
Reaksiyon Adı

Genel Oluşum Mekanizması

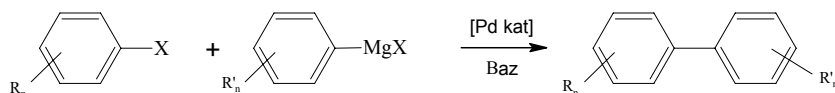
Stille



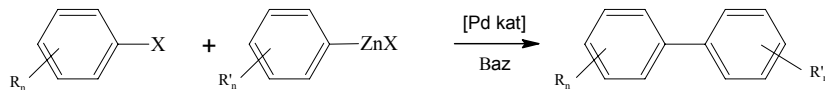
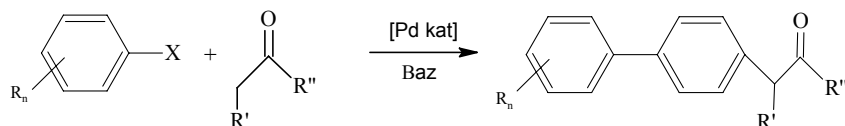
Sonogashira



Kumada



Negishi

 α -Keton
Arilasyonu

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: 1-metilimidazol, 2-fenilpiridin, *N,N*-dimetilbenzil amin, sezyum karbonat, asetik asit, metil alkol, etil alkol, toluen, hekzan, diklorometan, dietil eter, palladyum klorür ve palladyum asetat Aldrich, Fluka ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Benzilbromürler (**1a-c**) (van der Made ve van der Made, 1993) ve imidazolyum tuzlarından **2a** (Niehues *et al.*, 2002) literatürde verilen yöntemlere göre sentezlenmiştir. Aynı şekilde asetat- ve klorür-köprülü çıkış metal palladyum kompleksleri (**4,5**) de literatürde verilen yöntemlere göre sentezlenmiştir (Ailleo *et al.*, 2000; Mentş ve ark., 2004).

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 kurutuldu ve inert ortamda saflaştırıldı (Perrin *et al.*, 1986).

Kullanılan Cihazlar: ¹H, ¹³C-NMR spektrumları, “Varian 400 MHz” model spektrometre ile ölçülmüştür. *J* değerleri Hz olarak verilmiştir. X-ışınları kırınımı ölçümleri oda sıcaklığında Mo-K α monokromatlı grafit ile STOE IPDS II difraktometresi yardımıyla yapılmıştır. Elementel analiz ölçümleri “GmbH varioMICRO CHNS” marka cihazla TUBİTAK ATAL’da gerçekleştirilmiştir. Katalitik çalışmalar “Agilent/HP-6890N” marka Gaz Kromatografisi cihazında takip

edilmiştir. Deneysel çalışmalar esnasında tüm tartım işlemleri, “GD603 Sartorius” marka analitik terazide yapılmıştır. Katalitik çalışmalar esnasında alınan sıvı örnekler için 2-20 µL ve 100-1000 µL’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. Benzilbromürlerin Sentezi

3.3.1.1. 1-(bromometil)-2,4,6-trimetilbenzen Sentezi (1a)

Çeker ocakta mezitilen (6.9 ml, 50.0 mmol), paraformaldehit (1.5 g, 50.0 mmol), HOAc (2.86 mL, 50.0 mmol) bir balona konuldu. Biraz karıştırıldıktan sonra hızlı bir şekilde HBr/HOAc çözeltisi (10.0 mL, % 31) eklendi. Sıcaklık 40-50 °C’de sabit tutularak 2 saat karıştırıldı. 2 saat sonunda sıcak çözelti, saf su (30 mL) bulunan behere döküldü. Beyaz katılar oluştu. Trompta süzülüp bol saf su ile yıkandı, kurutuldu. Verim: 9.59 g, %90; e.n.: 49-50 °C.

¹H-NMR (δ, 400 MHz, CDCl₃): 2.28 [s, 6H, C₆H₂(CH₃)₃-*o*-CH₃]; 2.40 [s, 3H, C₆H₂(CH₃)₃-*p*-CH₃]; 4.58 [s, 2H, CH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 6.87 [s, 2H, C₆H₂(CH₃)₃].

3.3.1.2. 1-(bromometil)-2,3,5,6-tetrametilbenzen Sentezi (1b)

Çeker ocakta bir balon içine 2,3,5,6-tetrametilbenzen (13.42 g, 100.0 mmol) koyulup sıcak HOAc’de (50.0 mL) çözüldü. Üzerine paraformaldehit (3.08 g, 100.0 mmol) ve HBr/HOAc çözeltisi (20.0 mL, %31) ilave edildi. Sıcaklık 70-80 °C’de sabit tutularak 2 saat karıştırıldı. 2 saat sonunda sıcak çözelti, saf su (30 mL) bulunan behere döküldü. Beyaz katılar oluştu. Trompta süzülüp bol saf su ile yıkandı, kurutuldu. Verim: 18,18 g, %80; e.n.: 84-85 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz, CDCl_3): 2.31 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-o-CH}_3$]; 2.36 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-m-CH}_3$]; 4.68 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$]; 7.01 [s, 1H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$].

3.3.1.3. 1-(bromometil)-2,3,4,5,6-pentametilbenzen Sentezi (1c)

Çeker ocakta bir balon içine pentametilbenzen (14.9 g, 100.0 mmol) koyulup sıcak HOAc'de (50.0 mL) çözüldü. Üzerine paraformaldehit (3.08 g, 100.0 mmol) ve HBr/HOAc çözeltisi (20.0 mL, %31) ilave edildi. Sıcaklık 40-50 $^\circ\text{C}$ 'de sabit tutularak 2 saat karıştırıldı. 2 saat sonunda sıcak çözelti, saf su (30 mL) bulunan behere döküldü. Beyaz katılar oluştu. Trompta süzülüp bol saf su ile yıkandı, kurutuldu. Verim: 23,40 g, %97; e.n.: 95-96 $^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz, CDCl_3): 2.25 [s, 6H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-o-CH}_3$]; 2.26 [s, 6H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-m-CH}_3$]; 2.36 [s, 3H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-p-CH}_3$]; 4.68 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$].

3.3.2. İmidazolyum Tuzlarının Sentezleri

3.3.2.1. N-metil-N'-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolyum bromür Sentezi (2a)

Bir balon içerisine 1-metilimidazol (1.9 mL, 23.5 mmol) konuldu. Üzerine toluen (15 mL) ve 2,4,6-trimetilbenzil bromür (**1a**, 5.0 g, 23.5 mmol) ilave edilip oda sıcaklığında karıştırıldı. 3 saat içerisinde beyaz renkli katı oluştu. Oluşan katı madde süzüldü, kurutuldu ve etil alkol/eter ile yeniden kristallendirildi. Verim: 6.28 g, %91; e.n.: 117-118 $^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz, CDCl_3): 2.26 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-CH}_3$]; 2.38 [s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-CH}_3$]; 4.10 [s, 3H, NCH_3]; 5.53 [s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 6.87 [d, 1H, $J = 1.6$ Hz, NCHCHNCH_3]; 6.90 [s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 7.46 [d, 1H, $J = 1.6$ Hz, NCHCHNCH_3]; 10.16 [s, 1H, NCHN]. $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 100 MHz, CDCl_3): 20.0 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-CH}_3$]; 21.2 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-CH}_3$]; 37.2 [NCH_3]; 48.1

[NCH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 120.9 [NCHCHNCH₃]; 124.0 [NCHCHNCH₃]; 125.5, 130.1, 137.0, 138.3 [C₆H₂(CH₃)₃]; 140.1 [NCHN].

3.3.2.2. *N*-metil-*N'*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolyum bromür Sentezi (2b)

Bir balon içerisine 1-metilimidazol (2.9 mL, 36.5 mmol) konuldu. Üzerine toluen (15 mL) ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil bromür (**1b**, 8.3 g, 36.5 mmol) ilave edilip oda koşullarında karıştırıldı. 3 saat içerisinde beyaz renkli katı oluştu. Oluşan katı madde süzüldü, kurutuldu ve etil alkol/eter ile yeniden kristallendirildi. Verim: 9.37 g, %83; e.n.: 123-124 °C.

¹H-NMR (δ, 400 MHz, CDCl₃): 2.16 [s, 6H, C₆H(CH₃)₄-*o*-CH₃]; 2.21 [s, 6H, C₆H(CH₃)₄-*m*-CH₃]; 4.09 [s, 3H, NCH₃]; 5.59 [s, 2H, NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 6.90 [d, 1H, *J* = 1.6 Hz, NCHCHN]; 7.01 [s, 1H, C₆H(CH₃)₄]; 7.51 [d, 1H, *J* = 1.6 Hz, NCHCHN]; 10.02 [s, 1H, NCHN]. ¹³C-NMR (δ, 100 MHz, CDCl₃): 16.1 [C₆H(CH₃)₄-*o*-CH₃]; 20.6 [C₆H(CH₃)₄-*m*-CH₃]; 37.3 [NCH₃]; 48.8 [NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 121.1 [NCHCHNCH₃]; 123.8 [NCHCHNCH₃]; 128.1, 133.8, 134.3, 135.2 [C₆H(CH₃)₄]; 137.2 [NCHN].

3.3.2.3. *N*-metil-*N'*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolyum bromür Sentezi (2c)

Bir balon içerisine 1-metilimidazol (2.9 mL, 36.5 mmol) konuldu. Üzerine toluen (15 mL) ve 2,3,4,5,6-pentametilbenzil bromür (**1c**, 8.81 g, 36.5 mmol) ilave edilip oda koşullarında karıştırıldı. 3 saat içerisinde beyaz renkli katı oluştu. Oluşan katı madde süzüldü, kurutuldu ve etil alkol/eter ile yeniden kristallendirildi. Verim: 11.12 g, % 94; e.n.: 192-194 °C.

¹H-NMR (δ, 400 MHz, CDCl₃): 2.17 [s, 6H, C₆(CH₃)₅-*o*-CH₃]; 2.18 [s, 6H, C₆(CH₃)₅-*m*-CH₃]; 2.21 [s, 3H, C₆(CH₃)₅-*p*-CH₃]; 4.08 [s, 3H, NCH₃]; 5.57 [s, 2H, NCH₂C₆(CH₃)₅]; 6.91 [d, 1H, *J* = 1.6 Hz, NCHCHNCH₃]; 7.54 [d, 1H, *J* = 1.6 Hz, NCHCHNCH₃]; 9.94 [s, 1H, NCHN]. ¹³C-NMR (δ, 100 MHz, CDCl₃): 17.0 [C₆(CH₃)₅-*o*-CH₃]; 17.1 [C₆(CH₃)₅-*m*-CH₃]; 17.4 [C₆(CH₃)₅-*p*-CH₃]; 37.2 [NCH₃];

49.3 [NCH₂C₆(CH₃)₅]; 121.1 [NCHCHNCH₃]; 123.9 [NCHCHNCH₃]; 125.4, 133.8, 133.9, 136.9 [C₆(CH₃)₅]; 137.5 [NCHN].

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

Bir balon içerisine palladyum(II) asetat (0.50 g, 2.23 mmol) konuldu. Üzerine AcOH (10 mL) eklendi. Sıcaklık 50 °C'ye gelinceye kadar karıştırılıp, 50 °C'de 2-fenilpiridin (0.32 mL, 2.23 mmol) eklendi ve bu sıcaklıkta 3,5 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda sarı renkli ürün oluştu ve takiben tepkime kabı oda sıcaklığına dek soğutuldu. Oluşan katı süzüldü ve EtOH (2x5 mL) ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Verim: 0.680 g, %95; e.n. (bozularak): 294-296 °C. Elementel analiz sonucunda bulunan: C, 48.85; H, 3.41, N, 4.69. C₂₆H₂₂N₂O₄Pd₂ için hesaplanan: C, 48.45; H, 3.47; N, 4.38. IR, ν_{\max} (KBr, cm⁻¹): 1571 (asym. C=O), 1416 (sym. C=O).

¹H NMR (δ , 400 MHz, CDCl₃): 2.27 [s, 3H, -OCCH₃]; 6.44, 7.08, 7.37, 7.87 [m, 4H, Piridil-CH]; 6.84, 6.92 [m, 4H, Ar-CH]. ¹³C NMR (δ , 100 MHz, CDCl₃): 25.0 [-OCCH₃]; 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 [OCCH₃].

3.3.4. Di- μ -diklorobis-[*N,N*-dimetillaminobenzil-C,*N*]dipalladyum (II) Sentezi (5)

Bir balon içine 20 mL metil alkol konuldu. Üzerine palladyum(II) klorür (1.18 g, 6.65 mmol) ve *N,N*-dimetilbenzil amin (2.0 mL, 13.31 mmol) eklenip, palladyum(II) klorürün tamamı tepkimeye girinceye dek oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan sarı-kahverengi renkli ürün süzüldü ve kurutuldu. Verim: 3.19 g, % 87; e.n.: 188-190 °C. Elementel analiz sonucunda bulunan: C, 39.5; H, 4.2; N, 5.1. C₁₈H₂₄C₁₂N₂Pd₂ için hesaplanan: C, 39.1; H, 4.3; N, 5.0. IR, ν_{\max} (KBr, cm⁻¹): 1576 (asym. C=C).

^1H NMR (δ , 400 MHz, CDCl_3): 2.77 [d, 6H, $J = 5$ Hz, NCH_3], 3.86 [s, 2H, CH_2], 6.82, 6.89, 7.10 [m, 4H, Ar- CH].

3.3.5. *N*-Heterosiklik Karben (NHC) Ligandı Bağlı Paladasiklik Komplekslerin Sentezleri

3.3.5.1. Bromo[*N*-metil-*N'*-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazol-2-iliden][2-{2-piridil}fenil]palladyum(II) Sentezi (6a)

Bir Schlenk tüpüne *N*-metil-*N'*-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolyum tuzu (**2a**, 0.138 g, 0.46 mmol) konuldu. Üzerine toluen (10 mL) ve $[\text{Pd}(\text{ppy})(\mu\text{-OAc})_2]$ dimerinden (**4**, 0.150 g, 0.23 mmol) eklenerek 24 saat reflaks edildi. Reflaks sonunda çözücü değiştirildi ve heksan eklenerek ürün çöktürüldü. Daha sonra oluşan ürün süzüldü ve $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 'den kristallendirildi. Verim: 0.071 g, %55; e.n.: 196-197 $^\circ\text{C}$. Elementel analiz sonucunda bulunan: C, 54.43; H, 4.26; N, 7.98. $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{BrN}_3\text{Pd}$ için hesaplanan: C, 54.12; H, 4.72; N, 7.57.

^1H -NMR (δ , 400 MHz, CDCl_3): 2.24 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-CH}_3$]; 2.28 [s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-CH}_3$]; 3.98 [s, 3H, NCH_3]; 5.36 [d, 1H, $J = 16$ Hz, NCHCHNCH_3]; 5.69 [d, 1H, $J = 16$ Hz, NCHCHNCH_3]; 6.18 [d, 1H, $J = 8$ Hz, piridil- CH]; 6.39 [s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 6.89 [s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 6.94 [t, 1H, $J = 8$ Hz, piridil- CH]; 7.10 [t, 1H, $J = 8$ Hz, piridil- CH]; 7.22 [t, 1H, $J = 8$ Hz, piridil- CH]; 7.59 [d, 1H, $J = 8$ Hz, piridil- CH]; 7.73 [d, 1H, $J = 8$ Hz, piridil- CH]; 7.81 [t, 1H, $J = 8$ Hz, piridil- CH]; 9.54 [d, 1H, $J = 8$ Hz, piridil- CH]. ^{13}C -NMR (δ , 100 MHz, CDCl_3): 20.2 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-CH}_3$]; 21.2 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-CH}_3$]; 38.9 [NCH_3]; 49.7 [$\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 118.3 [NCHCHNCH_3]; 119.5 [Ar- C]; 121.6 [NCHCHNCH_3]; 122.6, 124.1, 124.4, 127.9, 129.5, 129.9, 136.4, 138.6, 138.7, 138.8, 146.9, 151.4, 155.7, 164.5 [Ar- C]; 173.5 [karben C].

3.3.5.2. Bromo[*N*-metil-*N'*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden][2-{2-piridil}fenil]palladyum(II) Sentezi (6b)

Bir Schlenk tüpüne *N*-metil-*N'*-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolyum tuzu (**2b**, 0.147 g, 0.46 mmol) konuldu. Üzerine toluen (10 mL) ve [Pd(ppy)(μ -OAc)]₂ dimerinden (**4**, 0.150 g, 0.23 mmol) eklenerek 24 saat reflaks edildi. Reflaks sonunda çözücü değiştirildi ve heksan eklenerek ürün çöktürüldü. Daha sonra oluşan ürün süzüldü ve CH₂Cl₂/Et₂O'den kristallendirildi. Verim: 0.071 g, %54; e.n.: 180-181 °C. Elementel analiz sonucunda bulunan: C, 54.75; H, 4.19; N, 7.28. C₂₆H₂₈BrN₃Pd için hesaplanan: C, 54.90; H, 4.96; N, 7.39.

¹H-NMR (δ , 400 MHz, CDCl₃): 2.16 [s, 6H, C₆H(CH₃)₄-*o*-CH₃]; 2.22 [s, 6H, C₆H(CH₃)₄-*m*-CH₃]; 3.98 [s, 3H, NCH₃]; 5.44 [d, 1H, *J* = 16 Hz, NCHCHNCH₃]; 5.75 [d, 1H, *J* = 12 Hz, NCHCHNCH₃]; 6.20 [d, 1H, *J* = 8 Hz, piridil-CH]; 6.39 [s, 2H, NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 6.88 [s, 1H, C₆H(CH₃)₄]; 6.97 [t, 1H, *J* = 8 Hz, piridil-CH]; 7.10 [t, 1H, *J* = 8 Hz, piridil-CH]; 7.22 [t, 1H, *J* = 8 Hz, piridil-CH]; 7.59 [d, 1H, *J* = 8 Hz, piridil-CH]; 7.74 [d, 1H, *J* = 8 Hz, piridil-CH]; 7.81 [t, 1H, *J* = 8 Hz, piridil-CH]; 9.55 [d, 1H, *J* = 8 Hz, piridil-CH]. ¹³C-NMR (δ , 100 MHz, CDCl₃): 16.2 [C₆H(CH₃)₄-*o*-CH₃]; 20.6 [C₆H(CH₃)₄-*m*-CH₃]; 38.9 [NCH₃]; 50.5 [NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 118.3 [NCHCHNCH₃]; 119.9 [Ar-C]; 121.5 [NCHCHNCH₃]; 122.6, 124.0, 124.4, 129.9, 130.8, 132.5, 134.5, 134.8, 136.5, 138.6, 146.9, 151.5, 155.8, 164.5 [Ar-C]; 173.4 [karben C].

3.3.5.3. Bromo[*N*-metil-*N'*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazol-2-iliden][2-{2-piridil}fenil]palladyum(II) Sentezi (6c)

Bir Schlenk tüpüne *N*-metil-*N'*-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolyum tuzu (**2c**, 0.203 g, 0.63 mmol) konuldu. Üzerine toluen (10 mL) ve [Pd(ppy)(μ -OAc)]₂ dimerinden (**4**, 0.200 g, 0.31 mmol) eklenerek 24 saat reflaks edildi. Reflaks sonunda çözücü değiştirildi ve heksan eklenerek ürün çöktürüldü. Daha sonra oluşan ürün süzüldü ve CH₂Cl₂/Et₂O'den kristallendirildi. Verim: 0.128 g, %70; e.n.: 279-280 °C. Elementel

analiz sonucu bulunan: C, 55.70; H, 5.15; N, 7.10. $C_{27}H_{30}BrN_3Pd$ için hesaplanan: C, 55.64; H, 5.19; N, 7.21.

1H -NMR (δ , 400 MHz, $CDCl_3$): 2.20 [s, 12H, $C_6(CH_3)_5$ -*o,m*- CH_3]; 2.25 [s, 3H, $C_6(CH_3)_5$ -*p*- CH_3]; 3.98 [s, 3H, NCH_3]; 5.44 [d, 1H, $J = 16$ Hz, $NCHCHNCH_3$]; 5.75 [d, 1H, $J = 12$ Hz, $NCHCHNCH_3$]; 6.20 [d, 1H, $J = 8$ Hz, piridil- CH]; 6.43 [s, 2H, $NCH_2C_6(CH_3)_5$]; 6.95 [t, 1H, $J = 8$ Hz; piridil- CH]; 7.10 [t, 1H, $J = 8$ Hz, piridil- CH]; 7.22 [t, 1H, $J = 8$ Hz, piridil- CH]; 7.59 [d, 1H, $J = 8$ Hz, piridil- CH]; 7.73 [d, 1H, $J = 8$ Hz, piridil- CH]; 7.80 [t, 1H, $J = 8$ Hz, piridil- CH]; 9.55 [d, 1H, $J = 8$ Hz, piridil- CH]. ^{13}C -NMR (δ , 100 MHz, $CDCl_3$): 17.0 [$C_6(CH_3)_5$ -*o*- CH_3]; 17.2 [$C_6(CH_3)_5$ -*m*- CH_3]; 17.3 [$C_6(CH_3)_5$ -*p*- CH_3]; 38.9 [NCH_3]; 50.9 [$NCH_2C_6(CH_3)_5$]; 118.3 [$NCHCHNCH_3$]; 120.1 [Ar- C]; 121.4 [$NCHCHNCH_3$]; 122.6, 124.0, 124.4, 128.2, 129.9, 133.2, 134.4, 135.9, 136.5, 138.6, 146.9, 151.4, 155.8, 164.5 [Ar- C]; 173.2 [karben C].

3.3.5.4. Bromo[*N*-metil-*N'*-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazol-2-iliden]-[*N,N*-dimetilaminobenzil-*C,N*]palladyum(II) Sentezi (7a)

Bir Schlenk tüpüne Ag kompleksi (**3a**, 0.312 g, 0.36 mmol) konuldu. Üzerine CH_2Cl_2 (10 mL) ve $[Pd(dmba)(\mu-Cl)]_2$ dimeri (**5**, 0.200 g, 0.36 mmol) eklendi. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. CH_2Cl_2 fazındaki ürünü elde etmek için çözelti süzüldü ve Et_2O eklenerek kristallendirildi. Verim: 0.158 g, %82; e.n.: 204-205 $^{\circ}C$. Elementel analiz sonucu bulunan: C, 51.38; H, 5.97; N, 7.78. $C_{23}H_{32}BrN_3Pd$ için hesaplanan: C, 51.46; H, 6.01; N, 7.83.

1H -NMR (δ , 400 MHz, $CDCl_3$): 2.23 [s, 6H, $C_6H_2(CH_3)_3$ -*o*- CH_3]; 2.28 [s, 3H, $C_6H_2(CH_3)_3$ -*p*- CH_3]; 2.84 [s, 3H, $CH_2N(CH_3)_2$]; 2.85 [s, 3H, $CH_2N(CH_3)_2$]; 3.97 [s, 3H, NCH_3]; 5.38 [d, 1H, $J = 12$ Hz, $NCHCHNCH_3$]; 5.67 [d, 1H, $J = 12$ Hz, $NCHCHNCH_3$]; 6.04 [d, 1H, $J = 8$ Hz, C_6H_4]; 6.38 [s, 2H, $NCH_2C_6H_2(CH_3)_3$]; 6.75 [t, 1H, $J = 8$ Hz, C_6H_4]; 6.83 [s, 2H, $NCH_2C_6H_4$]; 6.88 [s, 2H, $C_6H_2(CH_3)_3$]; 6.95 [t, 1H, $J = 8$ Hz, C_6H_4]; 7.02 [d, 1H, $J = 8$ Hz, C_6H_4]. ^{13}C -NMR (δ , 100 MHz, $CDCl_3$): 20.2 [$C_6H_2(CH_3)_3$ -*o*- CH_3]; 21.2 [$C_6H_2(CH_3)_3$ -*p*- CH_3]; 38.9

[NCH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 49.7 [NCH₃]; 50.3 [CH₂N(CH₃)₂]; 50.5 [CH₂N(CH₃)₂]; 72.4 [CH₂N(CH₃)₂]; 119.5 [NCHCHNCH₃]; 121.5 [NCHCHNCH₃]; 122.5, 123.9, 125.7, 128.3, 129.5, 135.9, 138.6, 138.8, 148.8, 148.9 [Ar-C]; 173.1 [karben C].

3.3.5.5. Bromo [*N*-metil-*N'*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden]- [*N,N*-dimetilaminobenzil-*C,N*]palladyum(II) Sentezi (7b)

Bir Schlenk tüpüne Ag kompleksi (**3b**, 0.302 g, 0.36 mmol) konuldu. Üzerine CH₂Cl₂ (10 mL) ve [Pd(dmba)(μ-Cl)]₂ dimeri (**5**, 0.200 g, 0.36 mmol) eklendi. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. CH₂Cl₂ fazındaki ürünü elde etmek için çözelti süzülde ve Et₂O eklenerek kristallendirildi. Verim: 0.178 g, %90; e.n.: 205-206 °C. Elementel analiz sonucu bulunan: C, 52.23; H, 6.15; N, 7.54. C₂₄H₃₄BrN₃Pd için hesaplanan: C, 52.33; H, 6.22; N, 7.63.

¹H-NMR (δ, 400 MHz, CDCl₃): 2.15 [s, 6H, C₆H(CH₃)₄-*o*-CH₃]; 2.22 [s, 6H, C₆H(CH₃)₄-*m*-CH₃]; 2.85 [s, 3H, CH₂N(CH₃)₂]; 2.86 [s, 3H, CH₂N(CH₃)₂]; 3.98 [s, 3H, NCH₃]; 5.46 [d, 1H, *J* = 16 Hz, NCHCHNCH₃]; 5.75 [d, 1H, *J* = 16 Hz, NCHCHNCH₃]; 6.06 [d, 1H, *J* = 8 Hz, C₆H₂], 6.37 [s, 2H, NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 6.77 [t, 1H, *J* = 8 Hz, C₆H₂]; 6.81 [s, 2H, NCH₂C₆H₄]; 6.98 [t, 1H, *J* = 8 Hz, C₆H₂]; 6.99 [s, 1H, C₆H(CH₃)₄]; 7.03 [d, 1H, *J* = 8 Hz, C₆H₂]. ¹³C-NMR (δ, 100 MHz, CDCl₃): 14.9 [C₆H(CH₃)₄-*o*-CH₃]; 19.4 [C₆H(CH₃)₄-*m*-CH₃]; 37.7 [NCH₂C₆H(CH₃)₄]; 49.1 [NCH₃]; 49.2 [CH₂N(CH₃)₂]; 71.2 [CH₂N(CH₃)₂]; 118.5 [NCHCHNCH₃]; 120.1 [NCHCHNCH₃]; 121.3, 122.7, 124.5, 129.8, 131.2, 133.2, 133.6, 134.8, 147.6, 147.7 [Ar-C]; 171.8 [karben C].

3.3.5.6. Bromo[*N*-metil-*N'*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazol-2-iliden]- [*N,N*-dimetilaminobenzil-*C,N*]palladyum(II) Sentezi (7c)

Bir Schlenk tüpüne Ag kompleksi (**3c**, 0.292 g, 0.36 mmol) konuldu. Üzerine CH₂Cl₂ (10 mL) ve [Pd(dmba)(μ-Cl)]₂ dimeri (**5**, 0.200 g, 0.36 mmol) eklendi. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. CH₂Cl₂ fazındaki ürünü elde etmek için çözelti süzüldü ve Et₂O eklenerek kristallendirildi. Verim: 0.172 g, %85; e.n.: 225-226 °C. Elementel analiz sonucu bulunan: C, 53.09; H, 6.35; N, 7.36. C₂₅H₃₆BrN₃Pd için hesaplanan: C, 53.15; H, 6.42; N, 7.44.

¹H-NMR (δ, 400 MHz, CDCl₃): 2.19 [s, 6H, C₆(CH₃)₅-*o*-CH₃]; 2.21 [s, 6H, C₆(CH₃)₅-*m*-CH₃]; 2.25 [s, 3H, C₆(CH₃)₅-*p*-CH₃]; 2.85 [s, 6H, CH₂N(CH₃)₂]; 3.97 [s, 3H, NCH₃]; 5.46 [d, 1H, *J* = 16 Hz, NCHCHNCH₃]; 5.76 [d, 1H, *J* = 16 Hz, NCHCHNCH₃]; 6.04 [d, 1H, *J* = 8 Hz, C₆H₂]; 6.40 [s, 2H, NCH₂C₆(CH₃)₅]; 6.77 [t, 1H, *J* = 8 Hz, C₆H₂]; 6.80, [s, 2H, NCH₂C₆H₄]; 6.96 [t, 1H, *J* = 8 Hz, C₆H₂], 7.03 [d, 1H, *J* = 8 Hz, C₆H₂]. ¹³C-NMR (δ, 100 MHz, CDCl₃): 17.0 [C₆(CH₃)₅-*o*-CH₃]; 17.2 [C₆(CH₃)₅-*m*-CH₃]; 17.3 [C₆(CH₃)₅-*p*-CH₃]; 38.9 [NCH₂C₆(CH₃)₅]; 50.4 [CH₂N(CH₃)₂]; 50.9 [NCH₃]; 72.4 [NCH₂C₆H₄]; 119.9 [NCHCHNCH₃]; 121.2 [NCHCHNCH₃]; 122.5, 123.9, 125.7, 128.4, 133.2, 134.3, 135.9, 140.0, 148.8, 148.9 [Ar-C]; 172.9 [karben C].

3.3.6. Gümüş Ara Transfer Komplekslerinin Sentezi

3.3.6.1. [Bis{*N*-metil-*N'*-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazol-2-iliden}Ag(I)][AgBr₂] (3a)

Bir Schlenk tüpüne *N*-metil-*N'*-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolyum tuzu (**2a**, 0.150 g, 0.50 mmol) konuldu. Üzerine CH₂Cl₂ (10 mL) ve Ag₂O (0.059 g, 0.25 mmol) eklendi ve Ag₂O'nin tamamı reaksiyona girinceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. CH₂Cl₂ fazındaki ürünü elde etmek için çözelti süzüldü ve Et₂O eklenerek kristallendirildi. Verim: 0.143 g, %71; e.n.: 162-163 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz, CDCl_3): 2.25 [s, 12H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-CH}_3$]; 2.29 [s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-CH}_3$]; 3.86 [s, 6H, NCH_3]; 5.30 [s, 4H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 6.55 [d, 2H, $J = 4$ Hz, NCHCHNCH_3]; 6.91 [d, 2H, $J = 4$ Hz, NCHCHNCH_3]; 6.92 [s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]. $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 100 MHz, CDCl_3): 20.2 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-o-CH}_3$]; 21.2 [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-p-CH}_3$]; 39.3 [NCH_3]; 49.8 [$\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]; 120.1 [NCHCHNCH_3]; 121.9 [NCHCHNCH_3]; 127.8, 129.9, 138.0, 139.2 [Ar-C]; 182.3 [karben C].

3.3.6.2. [Bis{*N*-metil-*N'*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazol-2-iliden}Ag(I)] [AgBr₂] (3b)

Bir Schlenk tüpüne *N*-metil-*N'*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolyum tuzu (**2b**, 0.168 g, 0.54 mmol) konuldu. Üzerine CH_2Cl_2 (10 mL) ve Ag_2O (0.063 g, 0.27 mmol) eklendi ve Ag_2O 'in tamamı reaksiyona girinceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. CH_2Cl_2 fazındaki ürünü elde etmek için çözelti süzüldü ve Et_2O eklenerek kristallendirildi. Verim: 0.148 g, %66; e.n.: 157-158 $^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz, CDCl_3): 2.17 [s, 12H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-o-CH}_3$]; 2.25 [s, 12H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-m-CH}_3$]; 3.86 [s, 6H, NCH_3]; 5.36 [s, 4H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$]; 6.57 [d, 2H, $J = 4$ Hz, NCHCHNCH_3]; 6.90 [d, 2H, $J = 4$ Hz, NCHCHNCH_3]; 7.04 [s, 2H, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$]. $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 100 MHz, CDCl_3): 16.1 [$\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-o-CH}_3$]; 20.7 [$\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-m-CH}_3$]; 39.3 [NCH_3]; 50.4 [$\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$]; 120.4 [NCHCHNCH_3]; 121.8 [NCHCHNCH_3]; 130.6, 132.9, 134.0, 134.9 [Ar-C]; 182.2 [karben C].

3.3.6.3. [Bis{*N*-metil-*N'*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazol-2-iliden}Ag(I)] [AgBr₂] (3c)

Bir Schlenk tüpüne *N*-metil-*N'*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolyum tuzu (**2c**, 0.175g, 0.54 mmol) konuldu. Üzerine CH_2Cl_2 (10 mL) ve Ag_2O (0.063 g, 0.27 mmol) eklendi ve Ag_2O 'in tamamı reaksiyona girinceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. CH_2Cl_2 fazındaki ürünü elde etmek için çözelti süzüldü ve Et_2O eklenerek kristallendirildi. Verim: 0.167 g, %72; e.n.: 148-149 $^\circ\text{C}$.

¹H-NMR (δ , 400 MHz, CDCl₃): 2.21 [s, 12H, C₆(CH₃)₅-*o*-CH₃]; 2.24 [s, 12H, C₆(CH₃)₅-*m*-CH₃]; 2.27 [s, 6H, C₆(CH₃)₅-*p*-CH₃]; 3.86 [s, 6H, NCH₃]; 5.36 [s, 4H, NCH₂C₆(CH₃)₅]; 6.59 [d, 2H, *J* = 4 Hz, NCHCHNCH₃]; 6.90 [d, 2H, *J* = 4 Hz, NCHCHNCH₃]. ¹³C-NMR (δ , 100 MHz, CDCl₃): 17.0 [C₆(CH₃)₅-*o*-CH₃]; 17.1 [C₆(CH₃)₅-*m*-CH₃]; 17.4 [C₆(CH₃)₅-*p*-CH₃]; 39.3 [NCH₃]; 50.8 [NCH₂C₆(CH₃)₅]; 120.5 [NCHCHNCH₃]; 121.8 [NCHCHNCH₃]; 127.8, 133.6, 133.7, 136.7 [Ar-C]; 181.9 [karben C].

3.3.7. Katalitik Çalışmalar

3.3.7.1. Suzuki-Miyaura 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), Cs₂CO₃ (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 °C'de sabit tutulduğu yağ banyosunda başlatıldı. Belirli aralıklarla alınan örneklerdeki verimler gaz kromatografisi yardımıyla izlendi.

3.3.7.2. 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 µm film kalınlığında) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak Helyum kullanıldı. Dedektör sıcaklığı 300 °C'ye ve kolon başlangıç sıcaklığı ise 60 °C'ye ayarlandı. Takiben sıcaklık dakikada 10 °C artacak şekilde 280 °C'ye set edildi. 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 bileşikler içerisinde en çok ilgi çeken paladasiklik komplekslerdir. Özellikle bu tür komplekslerin termal kararlılığı ve iyi bir katalitik özellik sergilediği bilindiğinden bu konu üzerine olan ilgi hızla artmaktadır. Bugüne dek pek çok paladasiklik kompleks sentezlenmiştir. Ancak *N*-heterosiklik karben ligandı içeren türleri üzerindeki çalışmalar yok denecek kadar azdır.

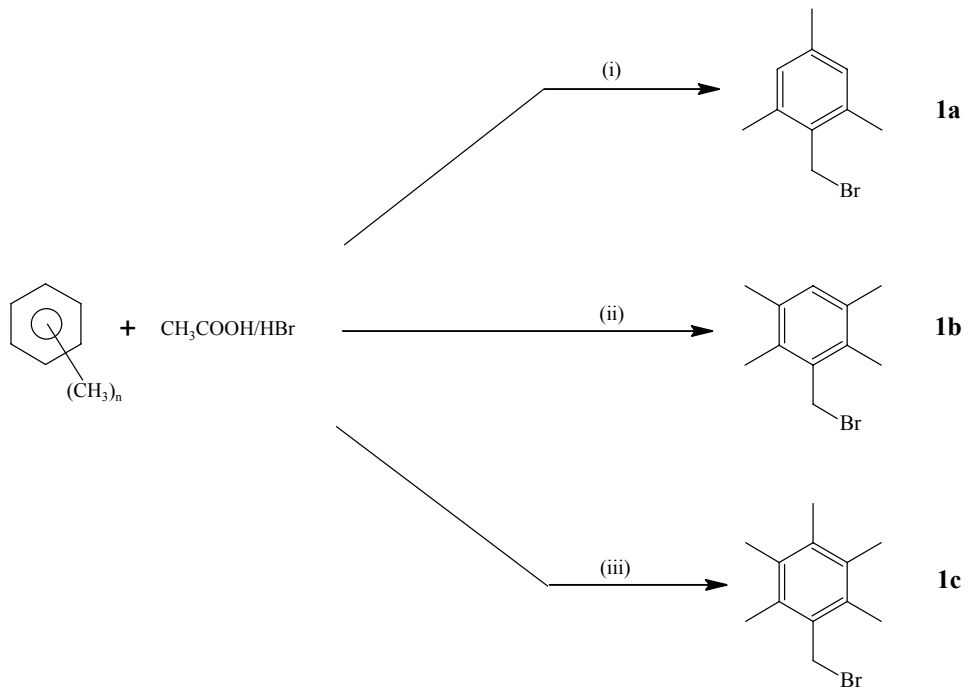
Metalosiklik bileşikler sınıfında yer alan paladasiklik kompleksler Lewis bazları, nükleofiller ve elektrofillerle tepkimeye girmektedir. *N*-heterosiklik karben ligandlarının iyi bir nükleofilik özellik taşıdığı da bilindiğinden, NHC ligandı içeren paladasiklik komplekslerin sentezlenmesi mümkün olabilecektir. Bu amaçla literatürde nadir rastlanan *N*-heterosiklik karben ligandı paladasiklik komplekslerinin sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen bu tür komplekslerin özellikle C-C bağ oluşum reaksiyonlarında potansiyel katalizör oldukları düşünülmektedir. Bu amaçla çok sayıda deneysel çalışma yapılmış ve elde edilen komplekslerin spektroskopik ve yapısal tayinlerinin yanı sıra katalitik aktiviteleri de incelenmiştir.

Bu bilgiler ışığında, NHC ligandı içeren paladasiklik 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, *N*-heterosiklik karben öncüllerinden biri olan imidazolyum tuzlarını ve bu tuzların uygun asetat- ve klorür-köprülü palladyum dimerleri ile reaksiyona sokularak oluşturulan paladasiklik komplekslerin sentez aşamasını, yapılan katalitik testleri ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesini içermektedir.

4.1. BENZİLBROMÜRLERİN SENTEZİ

Deneysel çalışmanın ilk bölümü benzilbromürlerin senteziyle başlamıştır. Literatüre uygun olarak gerçekleştirilen bu sentezler sonucu elde edilen benzilbromürlerin yapıları $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntemiyle incelenmiş ve elde edilen sonuçların literatürde verilen değerlerle uyumlu oldukları gözlenmiştir. Bu sentezlere ilişkin ayrıntılı bilgi Şekil 4.1’de verilmiştir.



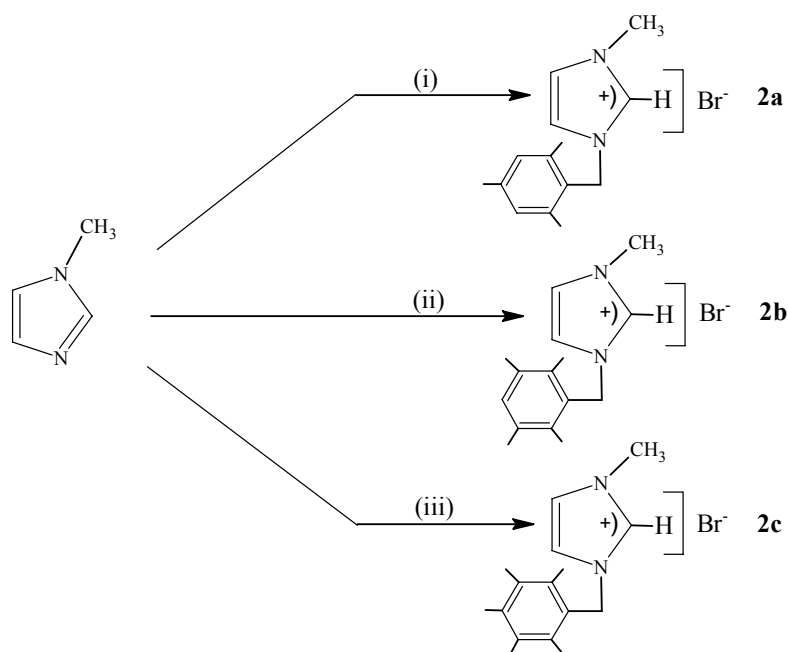
Reaktifler ve koşullar: (i) 2,4,6-trimetilbenzen, CH_3COOH , $50\text{ }^\circ\text{C}$; (ii) 2,3,5,6-tetrametilbenzen, CH_3COOH , $80\text{ }^\circ\text{C}$; (iii) Pentametilbenzen, CH_3COOH , $50\text{ }^\circ\text{C}$

Şekil 4.1. Benzilbromürlerin sentez yolu

4.2. NHC ÖNCÜLLERİNİN SENTEZİ

4.2.1. İmidazolyum Tuzlarının Sentezleri

N-heterosiklik karben öncüllerini hazırlamanın pek çok yolu vardır. Bunlar arasında en yaygın olanı imidazolyum tuzlarının hazırlanmasıdır. 1-metilimidazol, bir önceki basamakta elde edilen benzilbromürler ile toluen çözgeninde 25 °C’de etkileştirilmiş ve imidazolyum tuzları elde edilmiştir (Şekil 4.2).



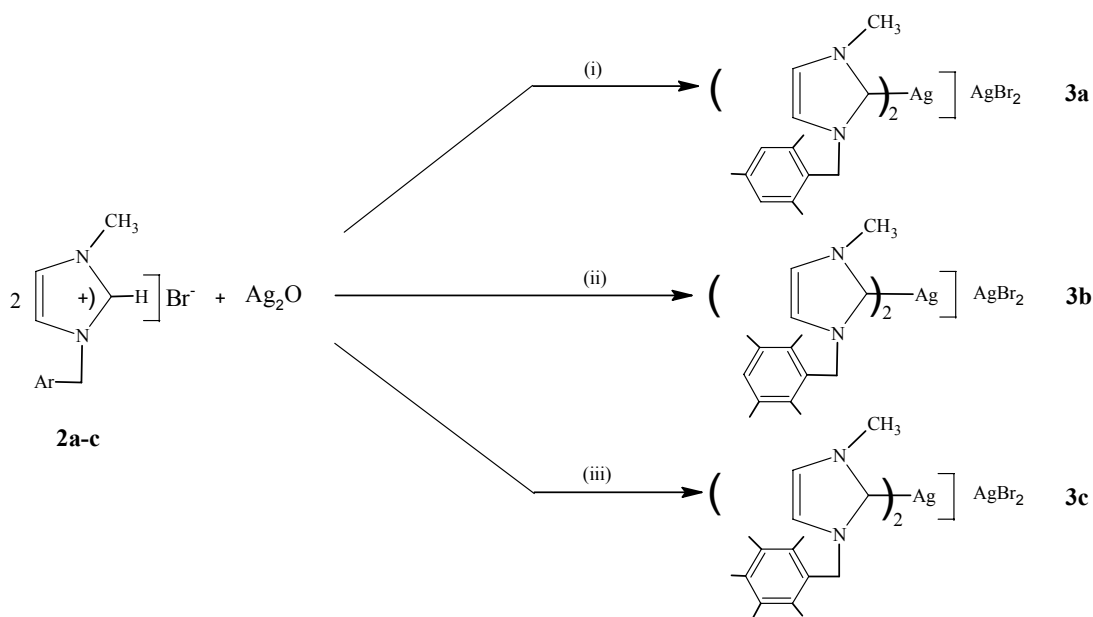
Reaktifler ve koşullar: (i) 2,4,6-trimetilbenzilbromür, **1a**, PhMe, 25 °C; (ii) 2,3,5,6-tetrametilbenzilbromür, **1b**, PhMe, 25 °C; (iii) 2,3,4,5,6-pentametilbenzilbromür, **1c**, PhMe, 25 °C

Şekil 4.2. İmidazolyum tuzlarının sentez basamakları

İmidazolyum tuzlarının yapıları ¹H- ve ¹³C-NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. İmidazolyum tuzlarında karakteristik olan 2-konumundaki hidrojen (NCHN) için sırasıyla **2a**: δ = 10.16 ppm’de singlet, **2b**: δ = 10.02 ppm’de singlet ve **2c**: δ = 9.94 ppm’de singlet olarak rezonansa gelmektedir.

4.3. GÜMÜŞ ARA TRANSFER KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Gümüş NHC komplekslerinin sentezi diğer metal sistemlerine transfer amacı taşımaktadır (Garrison ve Youngs, 2005). Bazı NHC kompleksleri imidazolyum tuzlarının güçlü bir baz kullanılarak deprotonasyonu ile doğrudan elde edilebilmektedir. Ancak bazı ligandlar bu reaksiyonlar esnasında bozunabilmektedirler. Bu nedenle diğer metaller transfer aracı olarak gümüş komplekslerini kullanmak daha avantajlıdır. Bu metaller içerisinde palladyum en çok bilinen metaldir. Elde edilen imidazolyum tuzlarının klorür-köprülü bir palladyum dimeri (örneğin, $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$) ile etkileştirilmesi ancak Gümüş ara transfer karbeni üzerinden gerçekleşmektedir. Bu amaçla gümüş ara transfer karbenlerinin hazırlanması düşünülmüş ve Şekil 4.3’de gösterilen sentez metodu ile bu ara transfer kompleksleri elde edilmiştir. Takiben sentezlenen bu komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



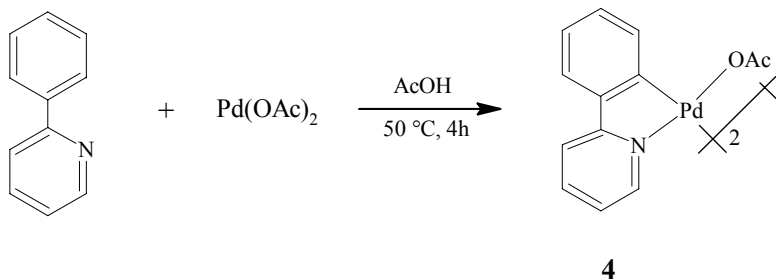
Reaktifler ve koşullar: (i) **2a**, CH_2Cl_2 , 25 $^\circ\text{C}$; (ii) **2b**, CH_2Cl_2 , 25 $^\circ\text{C}$; (iii) **2c**, CH_2Cl_2 , 25 $^\circ\text{C}$

Şekil 4.3. Gümüş ara transfer komplekslerinin sentez basamakları

4.4. PALADASİKLIK KOMPLEKSLERİN SENTEZİ

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

Şekil 4.4'te de görüldüğü gibi asetat-köprülü dimerik kompleksinin elde edilebilmesi için palladyum(II) asetat ile 2-fenilpiridin (ppy), asetik asit çözgeninde 50 °C'de, reaksiyona sokuldu. Sonuçta 4 ile gösterilen $[Pd(ppy)(\mu-OAc)]_2$ ürün elde edilmiştir. Burada 2-fenilpiridin ortometalasyona uygun bir substrat olduğu için tercih edilmiştir

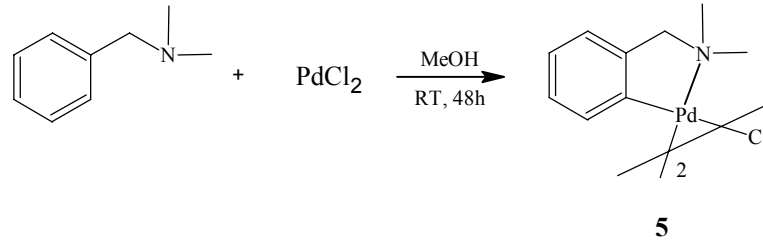


Şekil 4.4. $[Pd(ppy)(\mu-OAc)]_2$, 4'ün oluşum reaksiyonu

Elde edilen asetat-köprülü $[Pd(ppy)(\mu-OAc)]_2$ kompleksin yapısı İnfrared (IR), 1H - ve ^{13}C -NMR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatıldı. Özellikle ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde 181.9 ppm'de gözlenen pikin C=O'e ait olduğu görülmektedir. IR spektrumunda (KBr, cm^{-1}) sırasıyla 1569 cm^{-1} 'de asimetrik C=O ve 1414 cm^{-1} 'de de simetrik C=O güçlü bir band olarak gözlenmiştir.

4.4.2. Di- μ -dikloro-bis[*N,N*-dimetilaminobenzil-*C,N*]dipalladyum (II) Sentezi (5)

Klorür-köprülü dimerik kompleksi elde edebilmek için *N,N*-dimetilbenzil amin ile palladyum(II) klorür MeOH çözücü ortamında, 25 °C'de etkileşmesi sonucu Şekil 4.4'te gösterilen $[Pd(dmba)(\mu-Cl)]_2$ ürün, 5, elde edilmiştir.



Şekil 4.5. [Pd (dmba)(μ -Cl)]₂, **5**'in oluşum reaksiyonu

Elde edilen klorür-köprülü [Pd(dmba)(μ -Cl)]₂ kompleksin yapısı İnfrared (IR) ve NMR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatıldı. IR spektrumunda (KBr, cm⁻¹) 1576 cm⁻¹'de asimetrik C=C güçlü bir band olarak gözlenmiştir.

4.5. NHC LİGANDI BAĞLI PALADASİKLİK KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPI ANALİZLERİ

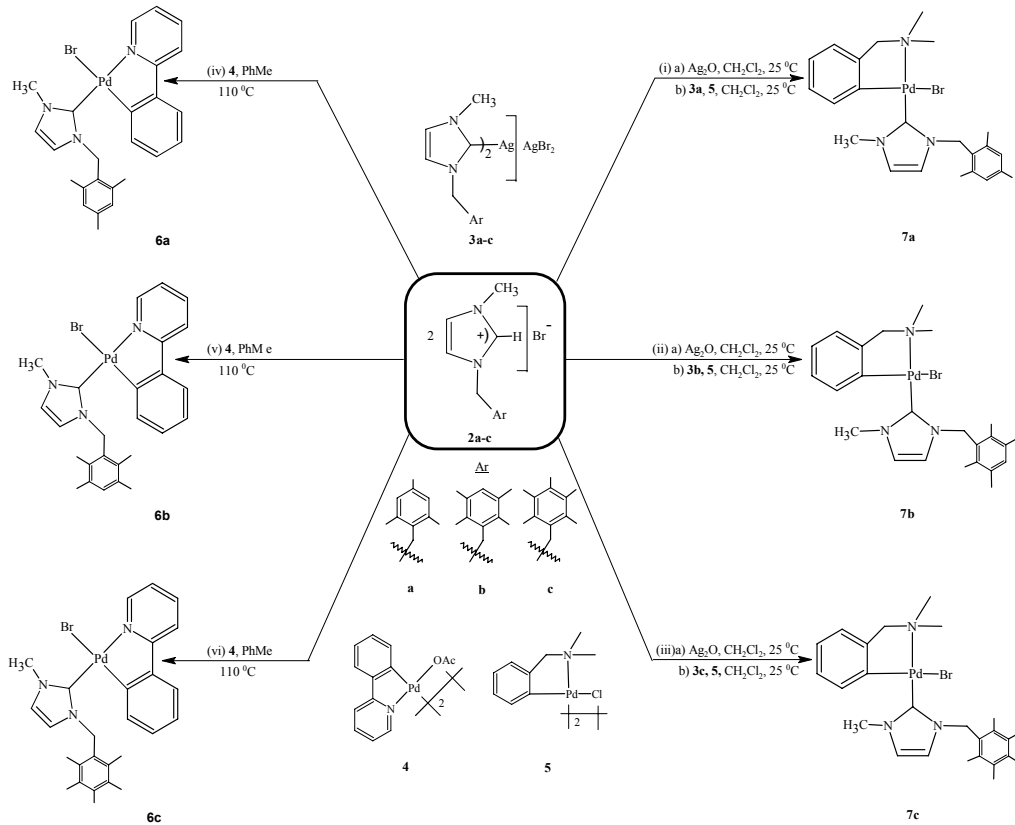
Bu tez kapsamında, katalitik aktiviteye sahip NHC ligandı ve paladasiklik türevin aynı kompleks bünyesinde toplanmasını sağlamak ve böylece hem NHC ligandlarının hem de paladasiklik bileşiklerin yüksek katalitik aktivitelerinin bir sonucu olarak çok daha etkili katalizörler sentezlemek amaçlanmıştır.

NHC'ler kuvvetli σ -sunucu ve zayıf π -alıcı ligantlardır. Aynı zamanda iyi katalitik aktivite yanında yüksek kimyasal ve termal kararlılık sergilemektedirler. Aynı şekilde paladasiklik komplekslerde özellikle C-C bağ oluşum tepkimelerinde yüksek katalitik aktivite göstermektedirler. Özetle NHC bağlı paladasiklik 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 imidazolyum tuzlarının deprotonasyonu yoluyla sentezlenmiştir. (i) ile gösterilen yöntem takip edildiğinde imidazolyum tuzları (**2a-c**) toluen çözgeninde 110 °C'de asetat-köprülü (**4**) dimerik palladyum(II) kompleksi ile tepkimeye sokularak monomer paladasiklik kompleksler elde edilmiştir (**6a-c**) (Şekil 4.6).

Diğer bir yöntemde ise (ii) ile gösterilen yol takip edildiğinde, imidazolyum tuzlarının, **2a-c**, farklı bir palladyum dimeri olan $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$, **5**, ile etkileşimi söz konusudur. Klorür-köprülü olan bu dimer ile imidazolyum tuzları etkileştirilmeden önce, tuzlar, CH_2Cl_2 çözgeninde, Ag_2O ile iki gün oda sıcaklığında reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon sonucu oluşan Ag kompleksleri (**3a-c**), NHC geçiş ara transfer kompleksleri olarak kullanılmıştır. Havada kararlı olan bu Ag kompleksleri takiben $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$, **5**, dimeri ile tepkimeye sokularak NHC ligandı içeren paladasiklik kompleksler (**7a-c**) sentezlenmiştir. Elde edilen NHC ligandlı paladasiklik kompleksler (**7a-c**) beyaz renkli katı bir maddelerdir.

Sentezlenen paladasiklik komplekslerin yapıları; elementel analiz, ^1H - ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ve komplekslerden **6c** ile gösterilen ürünün yukarıdaki yapı analizlerine ek olarak X-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Oluşan tüm paladasiklik komplekslerin havada kararlı oldukları gözlenmiştir. Bu komplekslerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.10-15 aralığında verilmiştir.



Reaktifler ve koşullar: (i) a) Ag₂O, CH₂Cl₂, 25 °C; b) **3a**, **5**, CH₂Cl₂, 25 °C; (ii) a) Ag₂O, CH₂Cl₂, 25 °C; b) **3b**, **5**, CH₂Cl₂, 25 °C; (iii) a) Ag₂O, CH₂Cl₂, 25 °C; b) **3c**, **5**, CH₂Cl₂, 25 °C; (iv), (v), (vi) **4**, PhMe, 110 °C

Şekil 4.6. NHC içeren paladasiklik komplekslerin sentez basamakları

3a-c ile gösterilen gümüş ara transfer komplekslerinin ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde gümüş-karben (Ag-C_{karben}) karbonları sırasıyla; 182.3, 182.2 ve 181.9 ppm'de rezonansa gelmektedir.

6a bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda C₆H₂(CH₃)₃ hidrojenleri δ = 2.24 (s) ve 2.28 (s) ppm'de; -NCH₃ hidrojenleri 3.98 (s) ppm'de; 4,5-konumundaki NCHCHN hidrojenleri 5.35 (d) ve 5.69 (d) ppm'de; aromatik CH'lar ise 6.18-9.54 ppm aralığında rezonansa gelmektedirler (Şekil 4.10).

6b bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda C₆H(CH₃)₄ hidrojenleri δ = 2.16 (s) ve 2.22 (s) ppm'de; -NCH₃ hidrojenleri 3.98 (s) ppm'de; 4,5-konumundaki NCHCHN hidrojenleri 5.44 (d) ve 5.75 (d) ppm'de; aromatik CH'lar ise 6.39-9.55 ppm aralığında rezonansa gelmektedir (Şekil 4.11).

6c bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ hidrojenleri $\delta = 2.20$ (s) ve 2.25 (s) ppm'de; $-\text{NCH}_3$ hidrojenleri 3.98 (s) ppm'de; 4,5-konumundaki NCHCHN hidrojenleri 5.44 (d) ve 5.75 (d) ppm'de; aromatik CH 'lar ise 6.20 - 9.55 ppm aralığında rezonansa gelmektedir (Şekil 4.12).

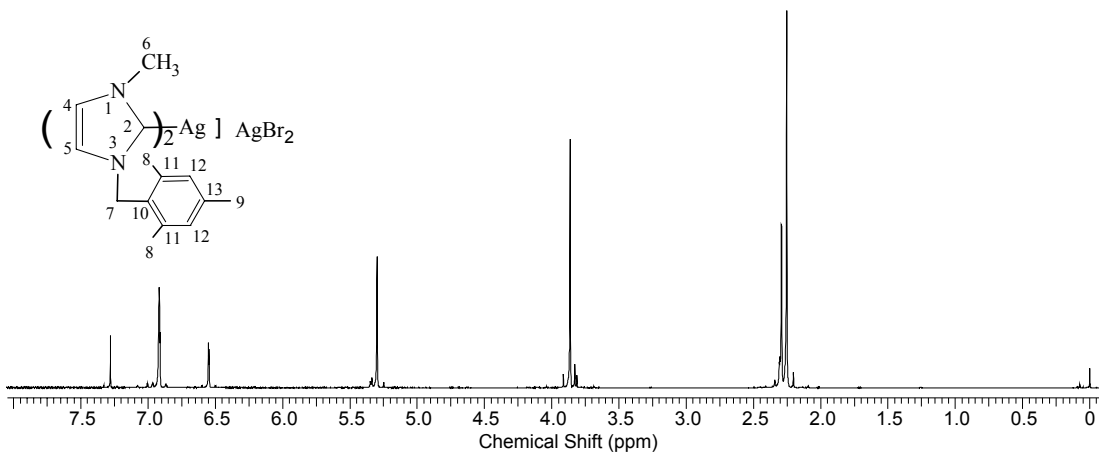
6a-c ile gösterilen paladasiklik komplekslerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları incelendiğinde palladyum-karben ($\text{Pd-C}_{\text{karben}}$) karbonları sırasıyla; 173.5 , 173.4 ve 173.2 ppm'de rezonansa gelmektedir.

7a bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ hidrojenleri $\delta = 2.23$ (s) ve 2.28 (s) ppm'de; $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri 2.84 (s) ve 2.85 (s) ppm'de; $-\text{NCH}_3$ hidrojenleri 3.97 (s) ppm'de; 4,5-konumundaki NCHCHN hidrojenleri 5.38 (d) ve 5.67 (d) ppm'de; $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ hidrojenleri 6.38 (s) ppm'de; $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ hidrojenleri 6.83 (s) ppm'de; aromatik CH 'lar ise 6.04 - 7.02 ppm aralığında rezonansa gelmektedirler (Şekil 4.13).

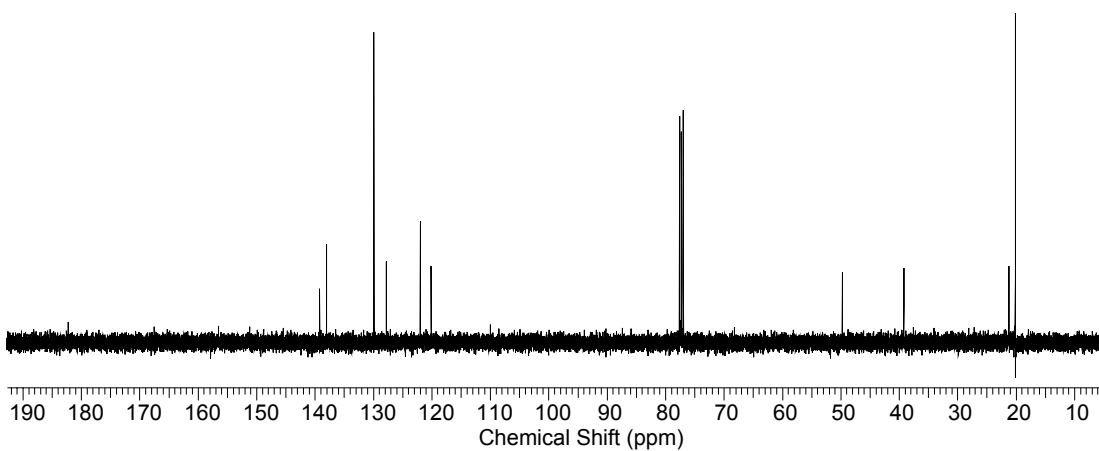
7b bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ hidrojenleri $\delta = 2.15$ (s) ve 2.22 (s) ppm'de; $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri 2.85 (s) ve 2.86 (s) ppm'de; $-\text{NCH}_3$ hidrojenleri 3.98 (s) ppm'de; 4,5-konumundaki NCHCHN hidrojenleri 5.46 (d) ve 5.75 (d) ppm'de; $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ hidrojenleri 6.37 (s) ppm'de; $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ hidrojenleri 6.81 (s) ppm'de; aromatik CH 'lar ise 6.06 - 7.03 ppm aralığında rezonansa gelmektedirler (Şekil 4.14).

7c bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ hidrojenleri $\delta = 2.19$ (s), 2.21 (s) ve 2.25 (s) ppm'de; $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri 2.85 (s) ppm'de; $-\text{NCH}_3$ hidrojenleri 3.97 (s) ppm'de; 4,5-konumundaki NCHCHN hidrojenleri 5.46 (d) ve 5.76 (d) ppm'de; $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ hidrojenleri 6.40 (s) ppm'de; $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ hidrojenleri 6.80 (s) ppm'de; aromatik CH 'lar ise 6.04 - 7.03 ppm aralığında rezonansa gelmektedirler (Şekil 4.15).

7a-c ile gösterilen paladasiklik komplekslerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları incelendiğinde palladyum-karben ($\text{Pd-C}_{\text{karben}}$) karbonları sırasıyla; 173.1 , 171.8 ve 172.9 ppm'de rezonansa gelmektedir.



(a)

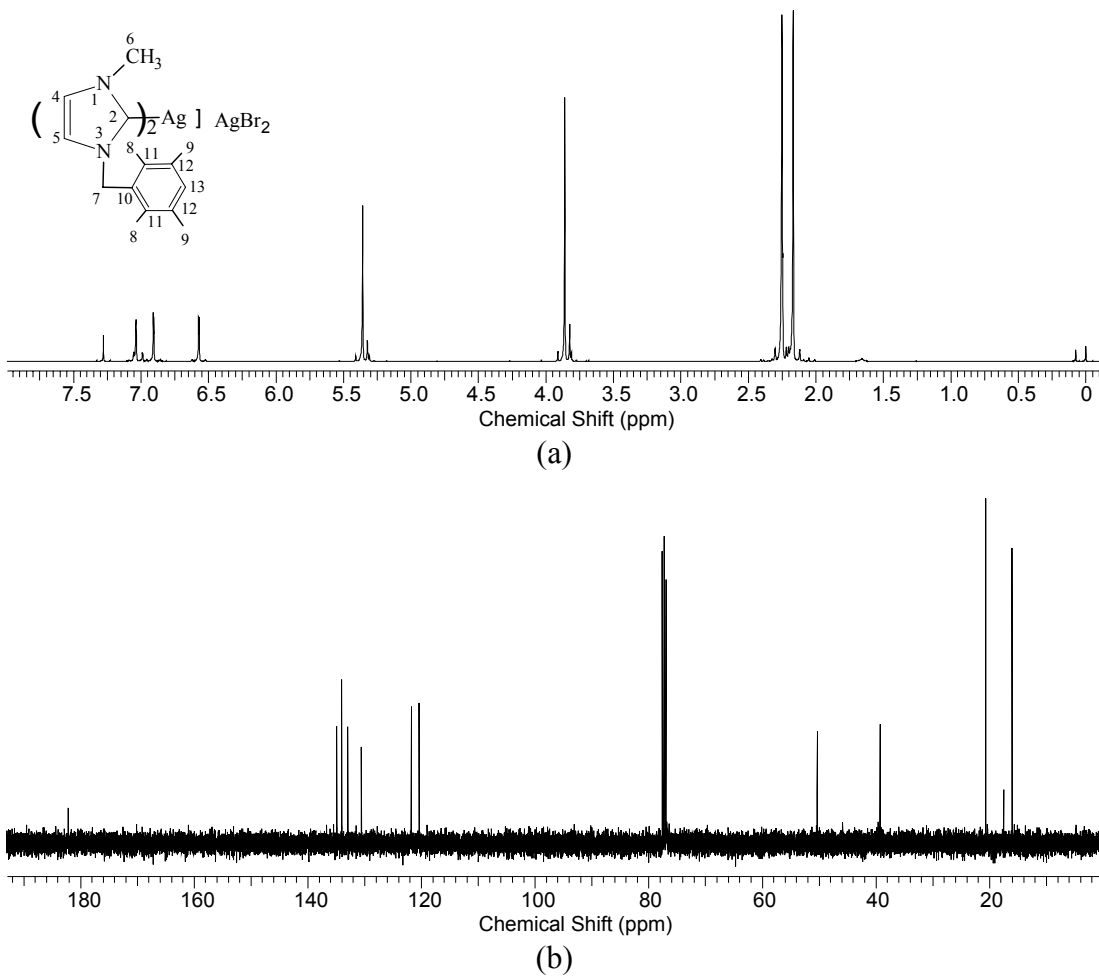


(b)

Şekil 4.7.a. **3a**'nın ^1H -NMR spektrumu, b. **3a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 4.1. ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu **3a**

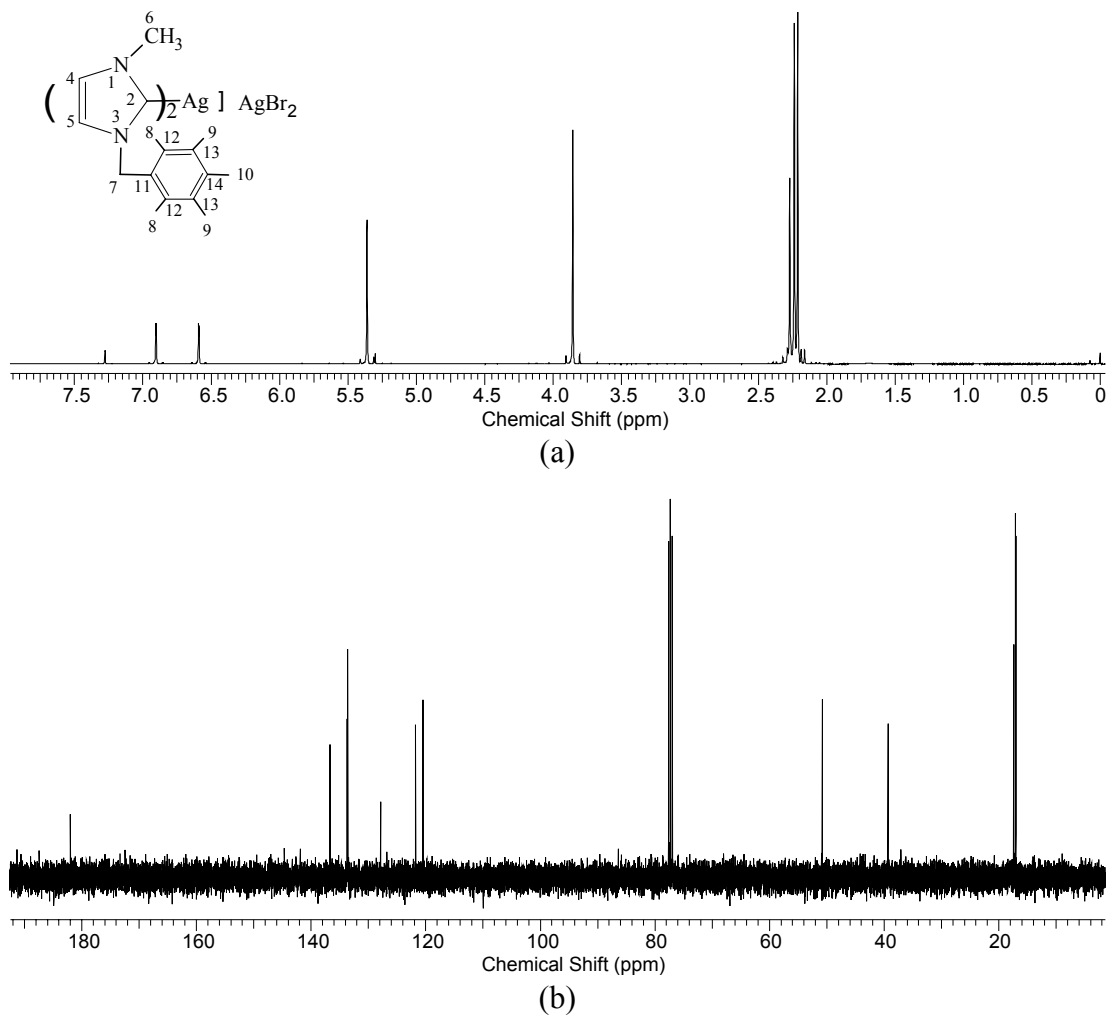
Atomların konumu	^1H -NMR	J (Hz)	^{13}C -NMR
2	----	----	182.3
4	6.55 (d, 2H)	4	120.1
5	6.91 (d, 2H)	4	121.9
6	3.86 (s, 6H)	----	39.3
7	5.30 (s, 4H)	----	49.8
8	2,25 (s, 12H)	----	21.2
9	2.29 (s, 6H)	----	20.2
12	6.92 (s, 4H)	----	127.8, 129.9,
10, 11, 13	----	----	138.0, 139.2



Şekil 4.8.a. **3b**'nin ^1H -NMR spektrumu, b. **3b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 4.2. ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu **3b**

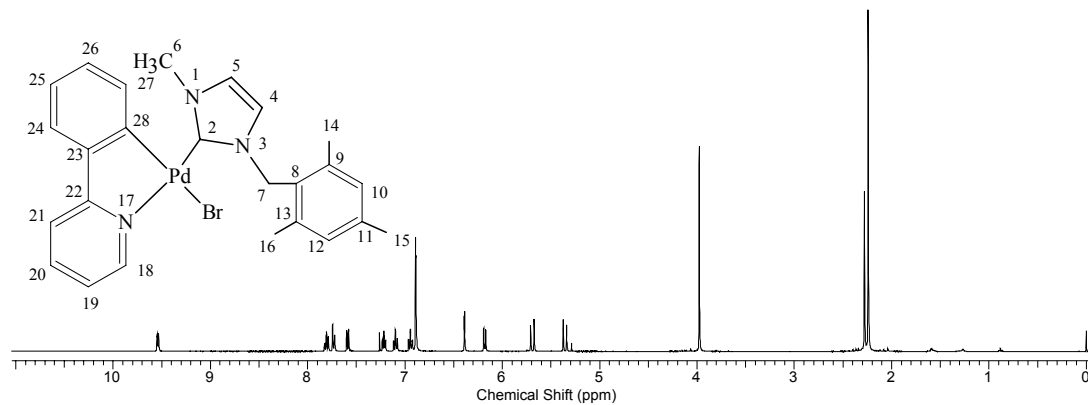
Atomların konumu	^1H -NMR	J (Hz)	^{13}C -NMR
2	----	----	182.2
4	6.57 (d, 2H)	4	120.4
5	6.90 (d, 2H)	4	121.8
6	3.86 (s, 6H)	----	39.3
7	5.36 (s, 4H)	----	50.4
8	2,25 (s, 12H)	----	20.7
9	2.17 (s, 6H)	----	16.1
13	7.04 (s, 2H)	----	130.6, 132.9,
11, 12, 13, 14	----	----	134.0, 134.9



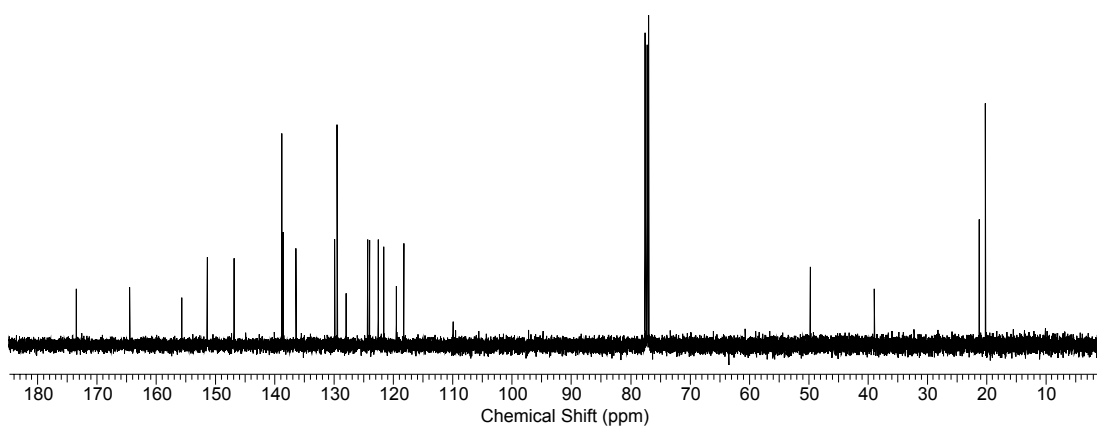
Şekil 4.9.a. **3c**'nin ^1H -NMR spektrumu, b. **3c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 4.3. ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu **3c**

Atomların konumu	^1H -NMR	J (Hz)	^{13}C -NMR
2	----	----	181.9
4	6.59 (d, 2H)	4	120.5
5	6.90 (d, 2H)	4	121.8
6	3.86 (s, 6H)	----	39.3
7	5.36 (s, 4H)	----	50.8
8	2,21 (s, 12H)	----	17.0
9	2.24 (s, 12H)	----	17.1
10	2.27 (s, 6H)	----	17.4
11, 12, 13, 14	----	----	127.8, 133.6, 133.7, 136.7



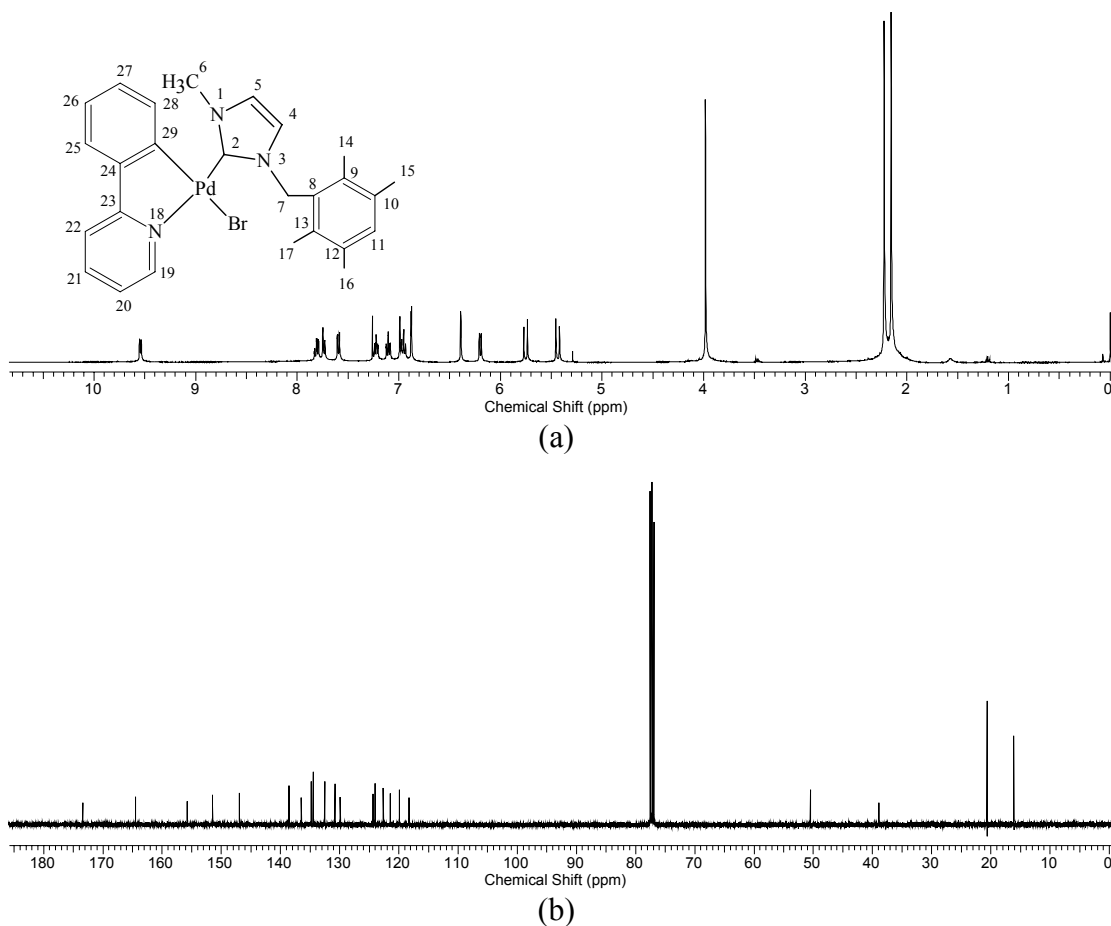
(a)



(b)

Şekil 4.10.a. **6a**'nın ^1H -NMR spektrumu, b. **6a**'nın ^{13}C -NMR spektrumuÇizelge 4.4. ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu **6a**

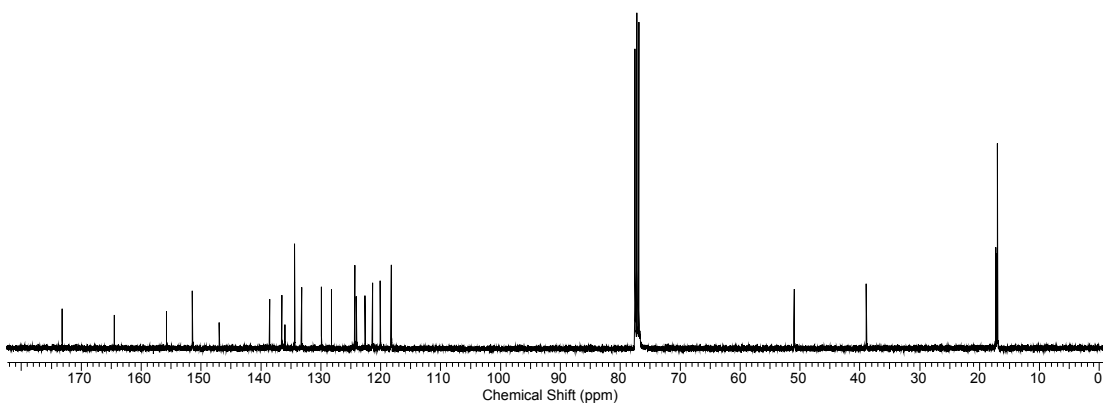
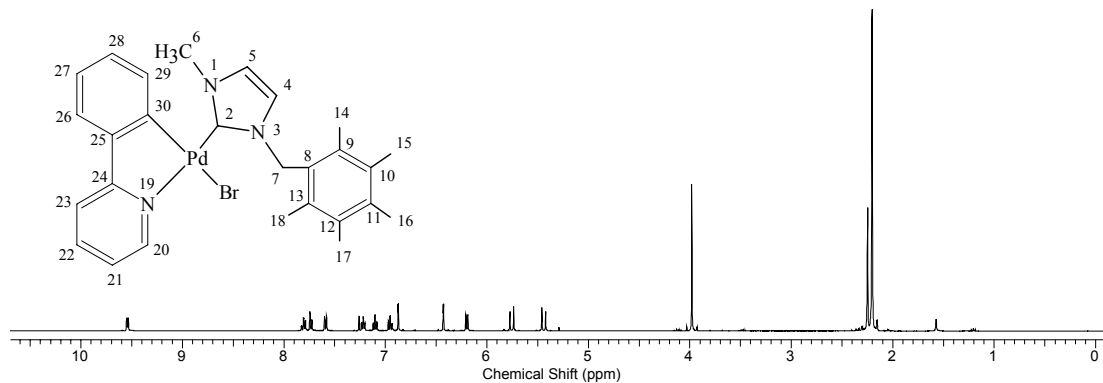
Atomların konumu	^1H -NMR	J (Hz)	^{13}C -NMR
2	----	----	173.5
4	5.69 (d, 1H)	16	121.6
5	5.36 (d, 1H)	16	118.3
6	3.98 (s, 3H)	----	38.9
7	6.39 (s, 2H)	----	49.7
14, 16	2,24 (s, 6H)	----	20.2
15	2.28 (s, 3H)	----	21.2
10, 12, 18, 19, 20, 21, 24, 25, 26, 27	6.18 (d, 1H), 6.89 (s, 2H), 6.94, 7.10, 7.22 (t, 3H), 7.59 (d, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.81 (t, 1H)	----	119.5, 122.6, 124.1, 124.4, 127.9, 129.5, 129.9, 136.4, 138.6, 138.7, 138.8, 146.9, 151.4, 155.7, 164.5
8, 9, 11, 13, 22, 23, 28	----	----	



Şekil 4.11.a. **6b**'nin ^1H -NMR spektrumu, b. **6b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 4.5. ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu **6b**

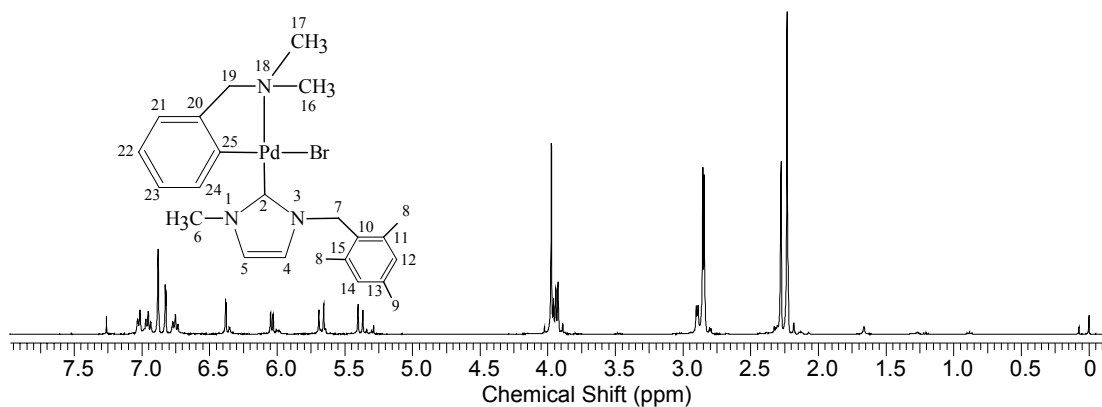
Atomların konumu	^1H -NMR	J (Hz)	^{13}C -NMR
2	----	----	173.4
4	5.75 (d, 1H)	16	121.5
5	5.44 (d, 1H)	12	118.3
6	3.98 (s, 3H)	----	38.9
7	6.39 (s, 2H)	----	50.5
14, 17	2.16 (s, 6H)	----	16.2
15, 16	2.22 (s, 3H)	----	20.6
11, 19, 20, 21, 22, 25, 26, 27, 28	6.20 (d, 1H), 6.88 (s, 1H), 6.97 (t, 1H), 7.10 (t, 1H), 7.22 (t, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.74 (d, 1H), 7.81 (t, 1H), 9.55 (d, 1H)	----	119.9, 122.6, 124.0, 124.4, 129.9, 130.8, 132.5, 134.5, 134.8, 136.5, 138.6, 146.9, 151.5, 155.8, 164.5
8, 9, 10, 12, 13, 23, 24, 29	----	----	----



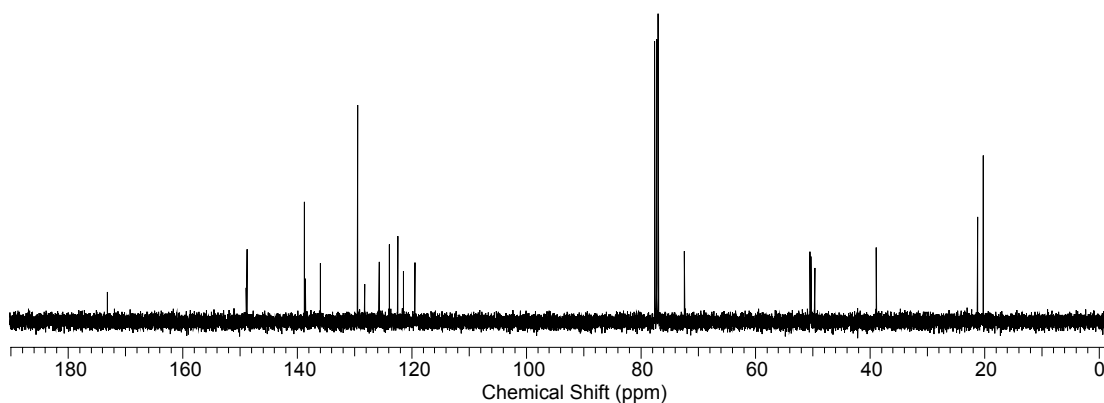
Şekil 4.12.a. **6c**'nin ^1H -NMR spektrumu, b. **6c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 4.6. ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu **6c**

Atomların konumu	^1H -NMR	J (Hz)	^{13}C -NMR
2	-----	-----	173.2
4	5.44 (d, 1H)	16	121.4
5	5.75 (d, 1H)	12	118.3
6	3.98 (s, 3H)	-----	38.4
7	6.43 (s, 2H)	-----	50.9
14, 18	2,20 (s, 6H)	-----	17.0
15, 17	2.20 (s, 6H)	-----	17.2
16	2.25 (s, 3H)	-----	17.3
20, 21, 22, 23, 26, 27, 28, 29	6.20 (d, 1H), 6.95 (t, 1H), 7.10 (t, 1H), 7.22 (t, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.80 (t, 1H), 9.55 (d, 1H)	-----	120.1, 122.6, 124.0, 124.4, 128.2, 129.9, 133.2, 134.4, 135.9, 136.5, 138.6, 146.9, 151.4, 155.8, 164.5
8, 9, 10, 11, 12, 13, 24, 25, 30	-----	-----	



(a)

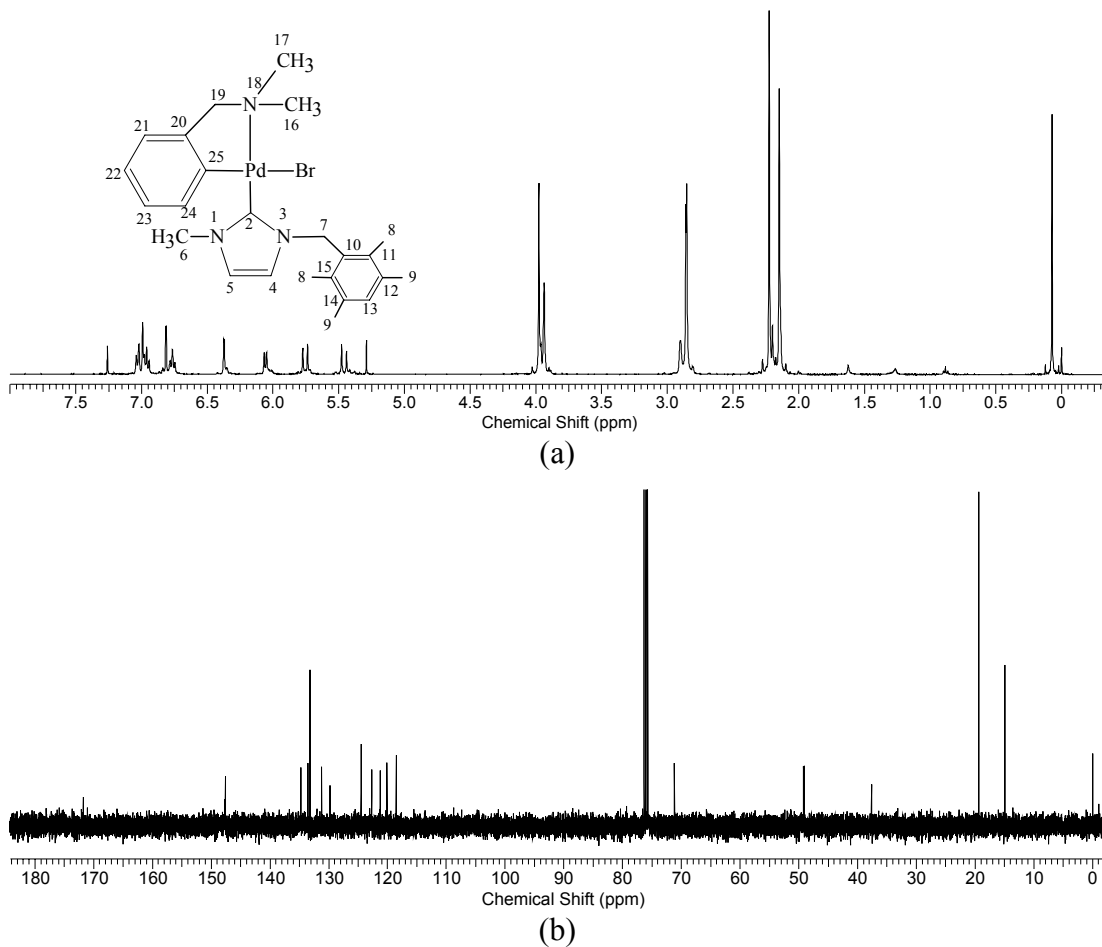


(b)

Şekil 4.13.a. **7a**'nın ^1H -NMR spektrumu, b. **7a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 4.7. ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu **7a**

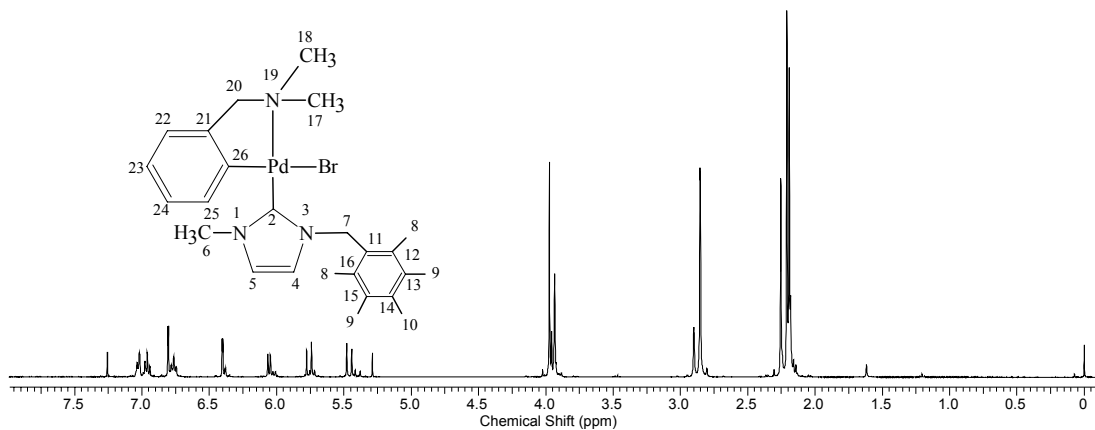
Atomların konumu	^1H -NMR	J (Hz)	^{13}C -NMR
2	----	----	173.1
4	5.67 (d, 1H)	12	121.5
5	5.38 (d, 1H)	12	119.5
6	3.97 (s, 3H)	----	49.7
7	6.38 (s, 2H)	----	38.9
8	2,23 (s, 6H)	----	20.2
9	2.28 (s, 6H)	----	21.2
16	2.84 (s, 3H)	----	50.3
17	2.85 (s, 3H)	----	50.5
19	6.83 (s, 2H)	----	72.4
12, 14, 21, 22, 23, 24	6.04 (d, 1H), 6.75 (t, 1H), 6.88 (s, 2H), 6.95 (t, 1H), 7.02 (m, 5H)	----	122.5, 123.9, 125.7, 128.3, 129.5, 135.9, 138.6, 138.8, 148.8, 148.9
10, 11, 13, 15, 20, 25	----		



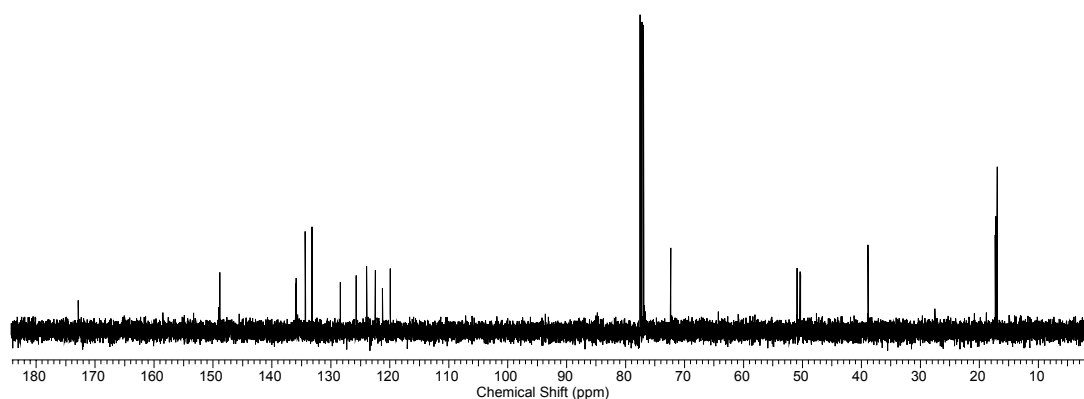
Şekil 4.14.a. **7b**'nin ^1H -NMR spektrumu, b. **7b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 4.8. ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu **7b**

Atomların konumu	^1H -NMR	J (Hz)	^{13}C -NMR
2	----	----	171.8
4	5.75 (d, 1H)	16	120.1
5	5.46 (d, 1H)	16	118.5
6	3.98 (s, 3H)	----	49.1
7	6.37 (s, 2H)	----	37.7
8	2,15 (s, 6H)	----	14.9
9	2.22 (s, 6H)	----	19.4
16	2.85 (s, 3H)	----	49.1
17	2.86 (s, 3H)	----	49.2
19	6.81 (s, 2H)	----	71.2
13, 21, 22, 23, 24	6.06 (d, 1H), 6.77 (t, 1H), 6.98 (t, 1H), 6.99 (s, 1H), 7.03 (d, 1H)	----	121.3, 122.7, 124.5, 129.8, 131.2, 133.2, 133.6, 134.8, 147.6, 147.7
10, 11, 12, 14, 15, 20, 25	----	----	



(a)



(b)

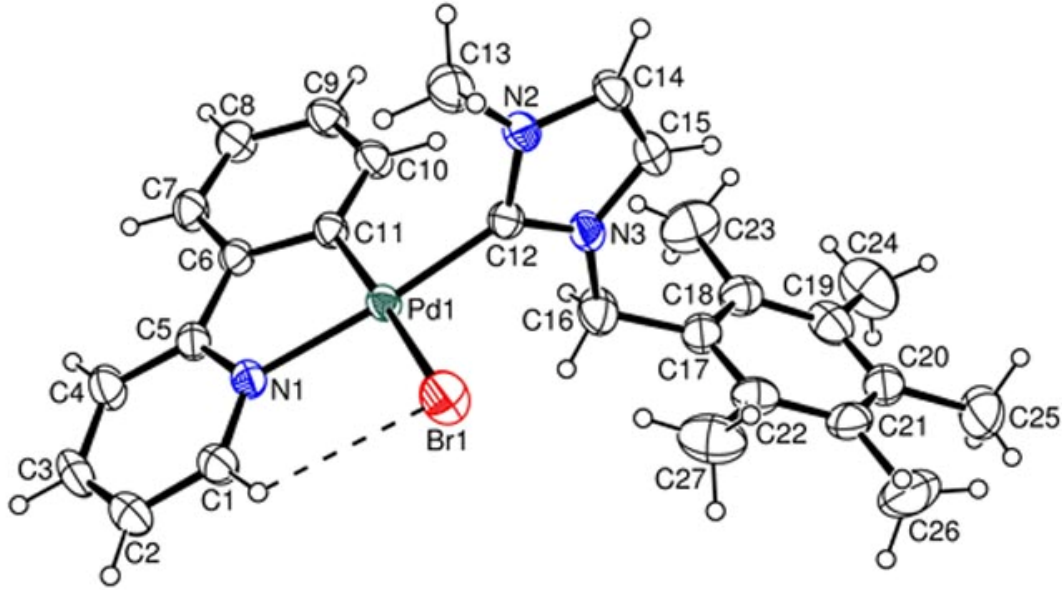
Şekil 4.15.a. **7c**'nin ^1H -NMR spektrumu, b. **7c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 4.9. ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu **7c**

Atomların konumu	^1H -NMR	J (Hz)	^{13}C -NMR
2	----	----	172.9
4	5.76 (d, 1H)	16	121.2
5	5.46 (d, 1H)	16	119.9
6	3.97 (s, 3H)	----	50.9
7	6.40 (s, 2H)	----	38.9
8	2,19 (s, 6H)	----	17.0
9	2.21 (s, 6H)	----	17.2
10	2.25 (s, 3H)	----	17.3
17, 18	2.85 (s, 6H)	----	50.4
20	6.80 (s, 2H)	----	72.4
22, 23, 24, 25	6.04 (d, 1H), 6.77 (t, 1H), 6.96 (t, 1H), 7.03 (d, 1H)	----	122.5, 123.9, 125.7, 128.4, 133.2, 134.3, 135.9, 140.0, 148.8, 148.9
11, 12, 13, 14, 15, 16	----		

4.6. X-IŞINI KIRINIMI İLE YAPI ANALİZİ

6c ile gösterilen kompleksin yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle ayrıntılı şekilde açıklandı. Şekil Molekülün ORTEP diyagramı 4.16'da görülmektedir.



Şekil 4.16. 6c Kompleksinin ORTEP diyagramı

Kompleks; Pd(II) metal merkezli, bir fenilpiridin ligandı, bir 1-metil-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-2,3-dihidro-1*H*-imidazol ligandı ve bir brom ligandından oluşmaktadır. Pd^{II} iyonunun koordinasyonu bozulmuş *cis*-kare düzlemdir. Komplekste Pd^{II} iyonuna bir brom atomu, monodentat karben ligandının bir karben karbonu, bidentat ligandın bir N ve bir C atomu koordine olmuştur. Komplekste Pd-C_{karben} ve Pd-Br bağ uzunlukları sırasıyla sırasıyla 1.971 (3) ve 2.5108 (4) Å'dur. Fenilpiridin ligant düzlemi, C1 atomuna bağlı asidik hidrojen atomunun brom ligandı ile hidrojen bağı yapmasının bir sonucu olarak 6.34⁰'lik sapmayla hemen hemen düzlemseldir.

6c bileşiği için seçilmiş geometrik parametreler Çizelge 4.10'de verilmiştir.

Çizelge 4.10. **6c** Kompleksi için seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunluğu, [Å]			
Pd1—C12	1.971 (3)	N2—C14	1.370 (4)
Pd1—C11	1.980 (3)	N2—C13	1.453 (4)
Pd1— N1	2.084 (2)	N3—C12	1.345 (4)
Pd1— Br1	2.5108 (4)	N3—C15	1.384 (4)
N1—C1	1.336 (4)	N3—C16	1.479 (4)
N2—C5	1.347 (4)	C14-C15	1.334 (4)
N2—C12	1.352 (3)	C16-C17	1.512 (5)

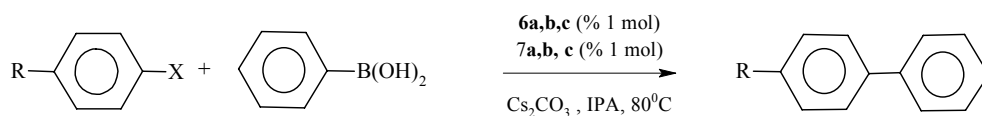
Bağ Açısı, [deg]			
C12—Pd1— C11	91.15 (10)	C12—N3—C15	110.6 (2)
C12—Pd1— N1	172.46 (10)	C12—N3—C16	123.5 (2)
C11— Pd1— N1	81.30 (10)	C15—N3—C16	125.8 (3)
C12—Pd1— Br1	90.84 (7)	N3—C12—N2	104.9 (2)
C11— Pd1— Br1	175.27 (8)	N3—C12—Pd1	129.6 (2)
N1— Pd1— Br1	96.68 (6)	N2—C12—Pd1	125.5 (2)
C12—N2—C14	110.5 (2)	C15—C14—N2	107.4 (2)
C12—N2—C13	123.9 (2)	C15—C14—N3	106.5 (3)
C14—N2—C13	125.5 (2)	N3—C16—C17	112.5 (3)

4.7. KATALİTİK ÇALIŞMALAR

Biariller organik bileşiklerin önemli bir sınıfıdır. Doğal ürünler, polimerler, gelişmiş tıbbi malzemeler bu biaril türevleriyle ilgilidir. Arillerle organoborların eşleşme reaksiyonu Suzuki veya Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu olarak adlandırılır. Reaksiyonlar inert gaz (argon) altında bir bazın varlığında homojen olarak gerçekleştirildi. 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 incelendi. Bu amaçla geniş bir çözgen ve baz aralığından en uygun seçimin yapılmasına özen gösterildi. Optimum şartlara ulaşabilmek için bir seri ön denemeler yapıldı. Sonuçta baz olarak Cs_2CO_3 ve çözgen olarakta 2-propanol'un model bileşikler olarak en uygun seçimler olduğu tespit edildi. Reaksiyon sıcaklığının da $80\text{ }^{\circ}C$ 'de en iyi sonucu verdiği gözlemlendi. Katalizör miktarı bütün deneylerde %1 mol olarak hesaplandı. Bu optimize edilmiş şartlar altında deneyler gerçekleştirildi. Sentezlenen komplekslerin çeşitli aril halojenürler ile fenilboronik asidin eşleşme reaksiyonuna katalitik etkileri incelendi. Sonuçlar Çizelge 4.7'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.11. Aril halojenür ile fenilboronik asidin Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonu



Pd-NHC	[Pd] (%)	Ar-X	T (°C)	t (dk)	Verim (%)*
6a	1.0	Ph-Br	80	30	96
6a	1.0	Me-C ₆ H ₄ -4-Br	80	30	81
6a	1.0	CH ₃ (O)C-C ₆ H ₄ -4-Br	80	30	88
6b	1.0	Ph-Br	80	30	99
6b	1.0	Me-C ₆ H ₄ -4-Br	80	30	84
6b	1.0	CH ₃ (O)C-C ₆ H ₄ -4-Br	80	30	91
6c	1.0	Ph-Br	80	30	99
6c	1.0	Me-C ₆ H ₄ -4-Br	80	30	83
6c	1.0	CH ₃ (O)C-C ₆ H ₄ -4-Br	80	30	92
7a	1.0	Ph-Br	80	30	50
7a	1.0	Me-C ₆ H ₄ -4-Br	80	30	68
7a	1.0	CH ₃ (O)C-C ₆ H ₄ -4-Br	80	30	89
7b	1.0	Ph-Br	80	30	99
7b	1.0	Me-C ₆ H ₄ -4-Br	80	30	62
7b	1.0	CH ₃ (O)C-C ₆ H ₄ -4-Br	80	30	94
7c	1.0	Ph-Br	80	30	85
7c	1.0	Me-C ₆ H ₄ -4-Br	80	30	67
7c	1.0	CH ₃ (O)C-C ₆ H ₄ -4-Br	80	30	93

* Verimler aril halojenürler temel alınarak yapılmıştır.

* Verimler GC ile tayin edilmiştir.

Katalitik deneyler yapılırken aril halojenür üzerinde hem elektron çekici hem de elektron verici grupların olmasına dikkat edildi. Her bir reaksiyonun verimi gaz kromatografisi ile takip edildi. Katalitik reaksiyonlar 30 dk sürdürüldü ve takiben her bir reaksiyon için verim hesabı yapıldı.

6a-c ve **7a-c** ile gösterilen NHC ligandı bağlı paladasikliklerin katalitik etkisi incelendiğinde, ılımlı koşullarda aril bromürlü türevlerle fenilboronik asidin eşleşme reaksiyonlarında etkili katalizörler olduğu sonucunu vermektedir.

5. SONUÇ

Homojen katalizörler sınıfında yer alan paladasiklik bileşikler organometalik kimyanın yeni bir alt dalı haline gelmeye başlamıştır. Özellikle NHC ligandı bağlı paladasikliklerin sentezi üzerine literatürde çok az sayıda çalışma mevcuttur. Paladasiklik kompleksleri Lewis bazları, nükleofiller ve elektrofillerle tepkimeye girmektedir. *N*-heterosiklik karben ligandlarının iyi bir nükleofil özellik taşıdığı da bilindiğinden, NHC ligandı içeren paladasiklik komplekslerin sentezlenmesi mümkündür. Bu amaçla literatürde nadir rastlanan *N*-heterosiklik karben ligandlı paladasiklik komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada bir seri NHC ligandı bağlı paladasiklik kompleksi sentezlenmiştir. Öncelikle NHC öncülü olarak 1,3-diarilimidazolyum tuzları sentezlendi (**2a-c**). Birinci yöntemde elde edilen bu imidazolyum tuzları toluen çözgeninde 110 °C'de asetat-köprülü, **4**, dimerik palladyum(II) kompleksi ile tepkimeye sokularak monomer paladasiklik kompleksler elde edilmiştir (**6a-c**). Diğer yöntemde ise imidazolyum tuzlarının, (**2a-c**), farklı bir palladyum dimeri olan [Pd(dmba)(μ -Cl)]₂, **5**, ile etkileşimi söz konusudur. Klorür-köprülü olan bu dimer ile imidazolyum tuzları etkileştirilmeden önce, tuzlar, CH₂Cl₂ çözgeninde, Ag₂O ile iki gün oda sıcaklığında reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon sonucu oluşan Ag kompleksleri, (**3a-c**), NHC geçiş ara transfer kompleksleri olarak kullanılmıştır. Takiben havada kararlı olan bu Ag kompleksleri [Pd(dmba)(μ -Cl)]₂, **5**, dimeri ile tepkimeye sokularak NHC ligandı içeren paladasiklik kompleksler, (**7a-c**), sentezlenmiştir.

Havada kararlı bu yeni komplekslerin yapıları analitik ve spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. NHC bağlı paladasikliklerin yapı tayininde ¹³C-NMR spektroskopisi oldukça yol göstericidir. Karben karbonu $\delta(^{13}\text{C}_{\text{karben}})$ 173.1-173.5 ppm arasında rezonansa gelmiştir. Bu değerler literatürdeki değerlerle de uyum içerisindedir.

Ayrıca elde edilen komplekslerden **6c** ile gösterilenin yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle de aydınlatıldı. Kompleksi Pd-C_{karben} bağının uzunluğu 1.971 Å olarak bulunmuştur. Pd^{II} iyonunun geometrisi bozulmuş *cis*-kare düzlemdir.

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-paladasiklik komplekslerinin kullanıldığı katalitik tepkimeler NHC bağlı paladasiklik kompleksleriyle de gerçekleştirilebilir. NHC bağlı paladasiklik kompleksleri 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.

Son olarak sentezlenen paladasiklik komplekslerin Suzuki eşleşme reaksiyonu için katalitik özellikleri incelenmiştir. Özellikle aril bromürlü substratlar için iyi birer katalizör oldukları sonucunu vermiştir.

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. **Inorg. Chim. Acta**, 308; 121-128.
- 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.
- 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., van Koten, G. 2001. Platinum Group Organometallics Based on Pincer Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 40; 3750-3781.
- Albrecht, M., van Koten, G. 2001. $[\text{Me}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4]$ - An Organometallic Thermo-Optical Switch. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 40; 1917-1919.
- Alonso, D. A., Najera, C. M., Pacheco, C. 2002. Highly Active Oxime-Derived Palladacycle Complexes for Suzuki-Miyaura and Ullmann-Type Coupling Reactions. **J. Org. Chem.**, 67; 5588-5594.
- 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.

- Bedford, R. B., Cazin, C. S. J., Hursthouse, M. B., Light, M. E., Pike, K. J., Wimperis, S. 2001. Silica-supported imine palladacycles-recyclable catalysts for the Suzuki reaction. **J. Organomet. Chem.**, 633; 173-181.
- Bedford, R. B., Welch, S. L. 2001. Palladacyclic phosphinite complexes as extremely high activity catalysts in the Suzuki reaction. **Chem. Commun.**, 129-130.
- 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 chloride. **Chem. Commun.**, 21; 2608-2609.
- Bedford, R. B., Cazin, S. J., Hazelwood, L. 2002. Simple Mixed Tricyclohexylphosphane-Triarylphosphite Complexes as Extremely High-Activity Catalysts for the Suzuki Coupling of Aryl Chlorides. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 41; 4120-4122.
- Bedford, R. B. 2003. Palladacyclic catalysts in C–C and C–heteroatom bond-forming reactions. **Chem. Commun.**, 1787-1796.
- Bedford, R. B., Hazelwood, S. L., Horton, P. N., Hursthouse, M. B. 2003. Orthopalladated phosphinite complexes as high-activity catalysts for the Suzuki reaction. **Dalton Trans.**, 4164-4174.
- 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.
- Bei, X., Turner, H. W., Weinberg, W. H., Guram, A. S. 1999. Palladium/P,O-Ligand-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling Reactions of Arylboronic Acids and Aryl Chlorides. Isolation and Structural Characterization of (P,O)-Pd(dba) Complex. **J. Org. Chem.**, 64; 6797-6803.
- Beletskaya, I. P., Cheprakov, A. V. 2000. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis. **Chem. Rev.**, 100; 3009-3066.
- 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.
- Beletskaya, I. P., Cheprakov, A. V. 2004. Palladacycles in catalysis – a critical survey. **J. Organomet. Chem.**, 689; 4055-4082.
- Beller, M., Fischer, H., Herrmann, W. A., Öfele, K., Brobmer, C. 1995. Palladacycles as structurally defined catalysts for the heck olefination of chloroarenes and bromoarenes. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 34; 1844-1848.
- Beller, M., Fischer, H., Herrmann, W. A., Öfele, K., Brobmer, 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.

- Bertrand, G. 2005. Preface. **Journal of Organometallic Chemistry**, 690; 5397.
- Bergbreiter, D. E., Osburn, P. L., Liu, Y. S. 1999. Tridentate SCS Palladium(II) Complexes: New, Highly Stable, Recyclable Catalysts for the Heck Reaction. **J. Am. Chem.**, 121; 9531-9538.
- Bose, A., Saha, C. R. 1989. Orthometalated palladium(II) complex-catalyzed reduction of nitroalkanes and nitriles. **J. Mol. Catal.**, 49; 271-283.
- Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P., Bertrand, G. 2000. Stable Carbenes. **Chem. Rev.**, 100; 39-92.
- Braterman, P. S., Cross, R. J., Young, G. B. 1977. Reductive elimination of biaryl from diarylbis(phosphine)platinum(II) complexes in solution: kinetics and mechanism. **Dalton Trans.**, 1892-1897.
- Brunel, J. M., Herrmann, A., Buono, G. 2000. Highly Efficient Phosphapalladacyclic Catalysts for the Hydroarylation of Norbornene. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 39; 1946-1949.
- Carbayo, A., Cuevas, J. V., Garcia-Herbosa, G. 2002. Intramolecular C--N bond formation in the reductive elimination of ortho-palladated arylhydrazones of acetophenone. **J. Organomet. Chem.**, 658; 15-20.
- Catellani, M. 2003. Catalytic Multistep Reactions via Palladacycles. **Synlett**, 298.
- 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.

- Consorti, C. S., Ebeling, G., Rodembusch, F., Stefani, V., Livotto, P. R., Rominger, F., Quina, F. H., Yihwa, C., Dupont, J. 2004. A New Totally Flat $N(sp^2)C(sp^2)N(sp^2)$ Pincer Palladacycle: Synthesis and Photoluminescent Properties. **Inorg. Chem.**, 43; 530-536.
- 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; 3272-3273.
- Cope, A. C., Friedrich, E. C. 1968. Electrophilic aromatic substitution reactions by platinum(II) and palladium(II) chlorides on N,N-dimethylbenzylamines. **J. Am. Chem. Soc.**, 90; 909-913.
- Dai, B., Fu, G. C. 2001. The First General Method for Palladium-Catalyzed Negishi Cross-Coupling of Aryl and Vinyl Chlorides: Use of Commercially Available $Pd(P(t-Bu)_3)_2$ as a Catalyst. **J. Am. Chem. Soc.**, 123; 2719-2724.
- Deeming, A. J., Rothwell, I. P. 1981. Palladation behaviour of 8-methyl-, 8-ethyl-, and 8-isopropyl-quinolines and some of their 2-substituted derivatives. **J. Organomet. Chem.**, 205; 117-131.
- 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.
- 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., 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.
- Dupont, J., Pfeffer, M., Spencer, J. 2001. Palladacycles-An old organometallic family revisited: New, simple, and efficient catalyst precursors for homogeneous catalysis. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 1917-1927.
- Dyker, G. 1999. Transition Metal Catalyzed Coupling Reactions under C-H Activation. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 38; 1699-1712.
- Echavarren, A. M., Gomez-Lor, B., Gonzalez, J. J., de Frutos. 2003. Palladium-Catalyzed Intramolecular Arylation Reaction: Mechanism and Application for the Synthesis of Polyarenes. **Synlett**, 585.
- Enders, D., Breuer, K., Raabe, G., Runsink, J., Teles, J. H., Melder, J. P., Ebel, K., Brode, S. 1995. Preparation, Structure, and Reactivity of 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ylidene, a New Stable Carbene. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 34; 1021-1023.
- Fischer, E. O., Maasböl, A. 1964. On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 3; 580-581.
- Gao, C., Tao, X., Qian, Y., Huang, J. 2003. A highly efficient catalytic system for cross-coupling of aryl chlorides and bromides with malononitrile anion by palladium carbene complexes. **Chem. Commun.**, 1444-1445.

- Garrison, J. C., Young, W. J. 2005. Ag(I) N-Heterocyclic Carbene Complex: Synthesis, Structure, and Application. **Chem. Rev.**, 105; 3978-4008.
- 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.**, 779-780.
- Goal, A. B., Pfeffer, M. 1989. Cyclopalladate Compounds. **Inorg. Synth.**, 26; 211-214.
- Gökçe, A. G., Günay, M. E., Aygün, M., Çetinkaya, B., Büyükgüngör, O. 2007. The synthesis and structural characterization of a *N*-heterocyclic carbene-substituted palladacycle. **Journal of Coordination Chemistry**, 60; 805-813.
- Grasa, G. A., Nolan, S. P. 2001. Palladium/Imidazolium Salt Catalyzed Coupling of Aryl Halides with Hypervalent Organostannates. **Org. Lett.**, 3; 119-122.
- 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 palladium(II) and platinum(II). Crystal structure of [PtI[MeC₆H₃(CH₂NMe₂)₂-*o,o'*]]BF₄: a cyclohexadienyl carbonium ion with a sigma-bonded metal substituent. **J. Am. Chem. Soc.**, 104; 6609-6616.
- Guari, Y., Sabo-Etienne, S., Chaudret, B. 1999. Catalytic Formation of Carbon-Carbon Bonds by Activation of Carbon-Hydrogen Bonds. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 1047-1055.
- Günay, M. E. 2004. 1,3-Bis(2-alkoxyaryl)imidazolidine-2-ylidene complexes of platinum metals. Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Doktora Tezi. 106 p. İzmir.

- 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., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C., Artus, G. R. J. 1995. Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes - A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 34; 2371-2374.
- Herrmann, W. A., Reisinger, C. P., Spiegler, M. 1998. Chelating *N*-heterocyclic carbene ligands in palladium-catalyzed Heck-type reactions. **J. Organomet. Chem.**, 557; 93-96.
- Herrmann, W. A., Böhm, V. P. W., Reisinger, C. P. 1999. Application of palladacycles in Heck type reactions. **J. Org.Chem.**, 576; 23-41.
- Hillier, A. C., Grasa, G. A., Viciu, M. S., Lee, H. M., Yang, C., Nolan, S. P. 2002. Catalytic cross-coupling reactions mediated by palladium/nucleophilic carbene systems. **J. Organomet. Chem.**, 653; 69-82.
- Holton, R. A., Kjonaas, R. A. 1977. Carbopalladation-Depalladation of Allylic Amines and Sulfides. **J. Am. Chem. Soc.**, 99; 4177.
- Holton, R. A., Nelson, R. V. 1980. Orthopalladation of chelating aromatic compounds. **J. Organomet. Chem.**, 201; C35-C38.
- Holton, R. A., Zoeller, J. R. 1985. Intramolecular Carbopalladation of Allylic Amines and Sulfides. **J. Am. Chem. Soc.**, 107; 2124-2131.

- Huang, J., Nolan, S. P. 1999. Efficient Cross-Coupling of Aryl Chlorides with Aryl Grignard Reagents (Kumada Reaction) Mediated by a Palladium/Imidazolium Chloride System. **J. Am. Chem. Soc.**, 121; 9889-9890.
- Iyer, S., Ramesh, C. 2000. Aryl-Pd covalently bonded palladacycles, novel amino and oxime catalysts {di- μ -chlorobis(benzaldehydeoxime-6-*CN*)dipalladium (II), di- μ - chlorobis(dimethylbenzylamine-6-*CN*) dipalladium (II)} for the Heck reaction. **Tetrahedron Lett.**, 41; 8981-8984.
- Iyer, S., Jayanthi, A. 2001. Acetylferrocenyloxime palladacycle-catalyzed Heck reactions. **Tetrahedron Lett.**, 42; 7877-7878.
- Kasahara, A., Tanaka, K., Izumi, T. 1969. New σ -Bonded Complex Formation between 2-Vinylpyridine and Palladium(II) or Platinum(II) Chloride. **Bull. Chem. Soc. Jpn. Chem.**, 42; 1702-1704.
- Kataoka, N., Shelby, Q., Stambuli, J. P., Hartwig, J. F. 2002. Air Stable, Sterically Hindered Ferrocenyl Dialkylphosphines for Palladium-Catalyzed C-C, C-N, and C-O Bond-Forming Cross-Couplings. **J. Org. Chem.**, 67; 5553-5566.
- Köllhofer, A., Pullmann, T., Plenio, H. 2003. A Versatile Catalyst for the Sonogashira Coupling of Aryl Chlorides. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 42; 1056-1058.
- Kuhn, N., Kratz, T. 1993. Synthesis of Imidazol-2-ylidenes by Reduction of Imidazole-2(3h)-Thiones. **Synthesis**, 561-562.
- Lai, S. W., Cheung, T. C., Chan, M. C. W., Cheung, K. K., Peng, S. M., Che, C. M. 2000. Luminescent Mononuclear and Binuclear Cyclometalated Palladium(II) Complexes of 6-Phenyl-2,2'-bipyridines: Spectroscopic and Structural Comparisons with Platinum(II) Analogues. **Inorg. Chem.**, 39; 255-262.

- Lappert, M. F., Çetinkaya, B., Cardin, D. J. 1971. An electron-rich olefin as a source of co-ordinated carbene; synthesis of *trans*-PtCl₂[C(NPhCH₂)₂]PEt₃. **Chem. Commun.**, 400-401.
- Leman, D. M., Lovald, R. A., Kawano, K. I. 1964. Tetraaminoethylenes. The Question of Dissociation. **J. Am. Chem. Soc.**, 86; 2518-2519.
- 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.
- Li, G. Y. 2002. Highly Active, Air-Stable Palladium Catalysts for the C-C and C-S Bond-Forming Reactions of Vinyl and Aryl Chlorides: Use of Commercially Available [(*t*-Bu)₂P(OH)]₂PdCl₂, [(*t*-Bu)₂P(OH)PdCl₂]₂, and [(*t*-Bu)₂PO···H···OP(*t*-Bu)₂]PdCl₂ as Catalysts. **J. Org. Chem.**, 67; 3643-3650.
- 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.
- Littke, A. F., Fu, G. C. 1999. The First General Method for Stille Cross-Couplings of Aryl Chlorides. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 38; 2411-2413.
- Littke, A. F., Schwarz, L., Fu, G. C. 2002. Mechanically Induced Solid-State Generation of Phosphorus Ylides and the Solvent-Free Wittig Reaction. **J. Am. Chem. Soc.**, 124; 6244-6245.

- 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.
- Marion, N., Navarro, O., Kelly, R. A., Nolan, S. P. 2003. Synthesis of biaryl, arylami and aryl ketone compounds using a commercially available air- and moisture-stable palladium catalyst. **Synthesis**, 2590-2592.
- McGuinness, D. S., Cavell, K. J. 2000. Donor-Functionalized Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium(II): Efficient Catalysts for C-C Coupling Reactions. **Organometallics**, 19; 741-748.
- Menteş, A., Kemmitt, R. D. W., Fawcett, J., Russell, D. R. 2004. The synthesis and Crystal Structures of di- μ -dichlorobis{[*N,N*-dimethylaminobenzyl C¹,*N*] dipalladium(II)} and of the Cocrystals of {chloro-(triphenylphosphino)-bis[*N,N*-dimethylaminobenzyl-C¹,*N*]palladium(II)} and {*trans* bis(triphenylphosphino)-chloro-[*N,N*-dimethylaminobenzyl-C]palladium(II)}. **Journal of Molecular Structure**, 693; 241-246.
- Mitsudo, T., Fischetti, W., Heck, R. F. 1984. Palladium-catalyzed syntheses of aryl polyenes. **J. Org. Chem.**, 49; 1640-1646.
- Miyaura, N., Suzuki, A. 1995. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. **Chem. Rev.**, 95; 2457-2483.
- Miyazaki, F., Yamaguchi, K., Shibasaki, M. 1999. The synthesis of a new palladacycle catalyst. Development of a high performance catalyst for Heck reactions. **Tetrahedron Lett.**, 40; 7379-7383.
- Mizoroki, T., Mori, K., Ozaki, A. 1971. Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium. **Bull. Chem. Soc. Jap.**, 44; 581.

- 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.**, 1619-1620.
- Najera, C., Gil-Moltó, J., Karlström, S., Favello, L. R. 2003. Di-2-pyridylmethylamine-Based Palladium Complexes as New Catalysts for Heck, Suzuki, and Sonogashira Reactions in Organic and Aqueous Solvents. **Org. Lett.**, 5; 1451-1454.
- Navarro, O., Marion, N., Oonishi, Y., Kelly, R., Nolan, S. P. 2005. Suzuki-Miyaura, α -Ketone arylation and Dehalogenation reactions catalyzed by a versatile *N*-heterocyclic carbene-palladacycle. **J. Org. Chem.**, 71; 685-692.
- Niehues, M., Kehr, G., Erker, G., Wibbeling, B., Fröhlich, R., Blacque, O., Berke, H. 2002. Structural characterization of Group 4 transition metal halide bis-Arduengo carbene complexes MCl_4L_2 : X-ray crystal structure analyses and DFT calculations. **Journal of Organometallic Chemistry**, 663; 192- 203.
- Ohff, M., Ohff, A., Milstein, D. 1999. Highly active Pd^{II} cyclometallated imine catalysts for the Heck reaction. **Chem. Commun.**, 357-358.
- Ohff, M., Ohff, A., van der Boom, M. E., Milstein, D. 1997. Highly active Pd(II) PCP-type catalyst for the Heck reaction. **J. Am. Chem. Soc.**, 119; 11687-11688.
- Old, D. W., Wolfe, J. P., Buchwald, S. L. 1998. A Highly Active Catalyst for Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: Room-Temperature Suzuki Couplings and Amination of Unactivated Aryl Chlorides. **J. Am. Chem. Soc.**, 120; 9722-9723.

- Onoue, H., Minami, K., Nakagawa, K. 1970. Aromatic Metalation Reactions by Palladium(II) and Platinum(II) on Aromatic Aldoximes and Ketoximes. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 43; 3480-3485.
- Öfele, K. 1968. 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylyden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex. **J. Organometal. Chem.**, 12; 42-43.
- Özdemir, İ., Yiğit, M., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B. 2006. Synthesis of novel palladium *N*-heterocyclic-carbene complexes as catalysts for Heck and Suzuki cross- coupling reactions. **Appl. Organometal. Chem.**, 20; 187-192.
- Özdemir, İ., Gök, Y., Gürbüz, N., Çetinkaya, B. 2007. Benzimidazolylidene Carbene Ligated Palladium Catalysis of the Heck Reaction in Aqueous Medias. **Turk. J. Chem.**, 31; 397-402.
- Palencia, H., Garcia-Jimenez, F., Takacs, J. M. 2004. Suzuki-Miyaura coupling with high turnover number using an *N*-acyl-*N*-heterocyclic carbene palladacycle precursor. **Tetrahedron Lett.**, 45; 3849-3853.
- Palucki, M., Buchwald, S. L. 1997. Palladium-Catalyzed α -Arylation of Ketones. **J. Am. Chem. Soc.**, 119; 11108-11109.
- Parshall, G. W. 1970. Intramolecular aromatic substitution in transition metal complexes. **Acc. Chem. Res.**, 3; 139-144.
- Perin, D. D., Armarego, D. R., Perin, D. R. 1986. Purification of Laboratory Chemicals. Second Ed. Pergamon Pres.
- Ritleng, V., Sirlin, C., Pfeffer, M. 2002. Ru-, Rh-, and Pd-Catalyzed C-C Bond Formation Involving C-H Activation and Addition on Unsaturated Substrates: Reactions and Mechanistic Aspects. **Chem. Rev.**, 1731-1770.

- 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**, 2894-2897.
- Ryabov, A. D., Kazaukov, G. M., Yatsimirsky, A. K., Kuzmina, L. G., Burtseva, O. Y., Dvortsova, M. V., Polyakov, V. A. 1992. Synthesis by ligand exchange, structural characterization, and aqueous chemistry of ortho-palladated oximes. **Inorg. Chem.**, 31; 3083-3090.
- 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.
- Schrock, R. K. 1974. Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular alpha-hydrogen abstraction. **J. Am. Chem. Soc.**, 96; 6796-6797.
- 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.**, 1361-1362.
- Stanforth, S. P. 1998. Catalytic cross-coupling reactions in biaryl synthesis. **Tetrahedron**, 54; 263-303.
- Steenwinkel, P., Gossage, R. A., Maunula, T., Grove, D. M., van Koten, G. 1998. The Effect of the Trimethylsilyl Group on Electrophilic Cyclopalladation; A Study of C_{aryl}-Si versus C_{aryl}-H Selective Bond Activation with 2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃R (R=H or SiMe₃). **Chem. Eur. J.**, 4; 763.

- Suzuki, A. 1999. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles. **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.
- Trofimenko, S. 1971. Dipalladiobenzenes. **J. Am. Chem. Soc.**, 93; 1808-1809.
- Trofimenko, S. 1973. Some Studies of the Cyclopalladation reaction. **Inorg. Chem.**, 12; 1215-1221.
- Valk, J. M., Boersma, J., van Koten, G. 1994. Selective intramolecular cleavage of the carbon-silicon bond by palladium salts. **J. Organomet. Chem.**, 483; 213-216.
- van der Made, A. W., van der Made, R. H. 1993. A convenient Procedure for bromomethylation of aromatic compounds. Selective mono-, bis-, or trisbromomethylation. **J. Org. Chem.**, 58; 1262-1263.
- Viciu, M. S., Kissling, R. M., Stevens, E. D., Nolan, S. P. 2002. An air-stable palladium/*N*-heterocyclic carbene complex and its reactivity in aryl amination. **Org. Lett.**, 4; 2229-2231.
- 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.
- Wanzlick, H. W., Schönherr, H. J. 1968. Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 7; 141-142.

- Wanzlick, H. W., Kleiner, H. J. 1961. Nucleophile Carben-Chemie Darstellung des Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)]. **Ang. Chem.**, 73; 493.
- 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.
- Weskamp, T., Böhm, V. P. W., Herrmann, W. A. 1999. Combining *N*-heterocyclic carbenes and phosphines: improved palladium(II) catalysts for aryl coupling reactions. **J. Organomet. Chem.**, 585; 348-352.
- Winberg, H. E., Carnahan, J. E., Coffmann, D. D., Brown, M. 1965. The Chemiluminescence of Tetrakis(dimethylamino)ethylene. **J. Am. Chem. Soc.**, 87; 2055-2056.
- Wolfe, J. P., Singer, R. A., Yang, B. H., Buchwald, S.L. 1999. Highly Active Palladium Catalysts for Suzuki Coupling Reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, 121; 9550-9561.
- Wu, Y., Hou, J., Yun, H., Cui, X., Yuan, R. 2001. Cyclopalladated ferrocenylimines: Highly active catalysts for Heck reactions. **J. Organomet. Chem.**, 637-639; 793-795.
- Yang, F., Zhang, Y., Zheng, R., Tie, J., He, M. 2002. Cyclopalladated complexes of tertiary arylamines as highly efficient catalysts using in the Heck reactions. **J. Organomet. Chem.**, 651; 146-148.
- 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.

- Yukawa, T., Tsutsumi, S. 1968. Chlorovinylation 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; 527-536.
- Zhang, C., Huang, J., Trudell, M. L., Nolan, S. P. 1999. Palladium-Imidazol-2-ylidene Complexes as Catalysts for Facile and Efficient Suzuki Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides with Arylboronic Acids. **J. Org. Chem.**, 64; 3804-3805.
- Zhang, C., Trudell, M. L. 2000. Palladium-bisimidazol-2-ylidene complexes as catalysts for general and efficient Suzuki cross-coupling reactions of aryl chlorides with arylboronic acids. **Tetrahedron Lett.**, 41; 595-598.
- 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.**, 2; 2881-2884.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Rukiye GÜMÜŞADA

Doğum Yeri ve Tarihi: Salihli / 09.02.1983

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Adnan Menderes Üniversitesi, FEF., Kimya Bölümü; 2002-2006

Yüksek Lisans Öğrenimi:

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar

-SCI

-Diğer

b) Bildiriler

-Uluslararası

-Ulusal

c) Katıldığı Projeler

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

İLETİŞİM

E-posta Adresi: rky_gmsd@hotmail.com.tr

Tarih : 08.08.2008