



T.C.
Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

**BİS-İMİDAZOL-Pd(II)-ASETAT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE HECK
REAKSİYONUNDAKİ UYGULAMALARI**

Gökhan KAPLAN

Yüksek Lisans Tezi

**BİS-İMİDAZOL-Pd(II)-ASETAT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE HECK
REAKSİYONUNDAKİ UYGULAMALARI**

Gökhan KAPLAN



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİS-İMİDAZOL-Pd(II)-ASETAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE HECK
REAKSİYONUNDAKİ UYGULAMALARI**

Gökhan KAPLAN

Prof. Dr. Necdet COŞKUN
(DANIŞMAN)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA 2012

HER HAKKI SAKLIDIR

TEZ ONAYI

Gökhan KAPLAN tarafından hazırlanan “**BİS-İMİDAZOL-Pd(II)-ASETAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE HECK REAKSİYONUNDAKİ UYGULAMALARI**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : (Prof. Dr. Necdet COŞKUN)

Başkan :	Prof. Dr. Necdet COŞKUN U:Ü. Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı	İmza
Üye :	Prof. Dr. Mustafa TAVASLI U:Ü. Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı	İmza
Üye :	Prof. Dr. Naim DEREBAŞI U:Ü. Fen Fakültesi Fizik Anabilim Dalı	İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım
Prof. Dr. Kadri Arslan
Enstitü Müdürü
24/07/2012

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
 - kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı
- beyan ederim.**

24/07/2012

Gökhan KAPLAN

ÖZET

Yüksek Lisans

BİS-İMİDAZOL-Pd(II)-ASETAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE HECK REAKSİYONUNDAKİ UYGULAMALARI

Gökhan KAPLAN

Uludağ Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Necdet COŞKUN

Yeni bir yaklaşım ile 1,4-diaril-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksitler (**1**) sentezlenmiş ve bazik ortamda DMSO içinde 1,4-diaril-1*H*-imidazollere (**2**) dehidrate edilmiştir. **2** bileşiklerinin oda koşullarında Pd(OAc)₂ ile (2:1 oranında) reaksiyonu sonucu *cis*- ve *trans*-1,4-diaril-1*H*-imidazol-Pd(II)-asetat (**3**) komplekslerinin karışımı oluşmuştur. *Trans* isomerlerin oda sıcaklığında *cis* isomerlere süstitüente bağlı hızlarda dönüştükleri gösterilmiştir. *Cis* izomerler izole edilerek spektral ve analitik yöntemlerle karakterizasyonları yapılmıştır. X-ışını kırınımı yöntemiyle (**3c** örneğinde) tahmin edilen *cis* yapılar doğrulanmıştır. Sentezlenen Pd-komplekslerinin **3** model Heck reaksiyonunda katalitik aktiviteleri araştırılmış ve seçici yüksek TON lu katalizör oldukları belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Nitronlar; imidazoller; *cis*-Pd(II)-imidazol kompleksleri; Heck reaksiyonu

2012, xiii + 85 sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS OF BIS-IMIDAZOLE-Pd(II)-ACETATE COMPLEXES AND THEIR APPLICATIONS IN THE HECK REACTION

Gökhan KAPLAN

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

Supervisor: Prof. Dr. Necdet COŞKUN

A series of 1,4-diaryl-2,5-dihydro-1*H*-imidazole 3-oxides (**1**) were synthesized by a new approach and dehydrated to give imidazoles (**2**) in DMSO in the presence of a base. The reaction of imidazoles (**2**) with Pd(OAc)₂ in dichloromethane at room temperature provides a mixture of *cis*- and *trans*- bis-1,4-diaryl-1*H*-imidazole-Pd(II)-diacetate complexes (**3**). The *trans* isomers were shown to convert to the corresponding *cis* isomer in a substituent dependent manner. *Cis* isomers were isolated and characterized by spectral and analytical methods. X-ray diffraction studies on (**3c**) confirmed the assigned *cis* structures.

Catalytic activities of the isolated as well as in situ formed 1,4-diaryl-1*H*-imidazole-Pd(II)-diacetate complexes (**3**) were investigated in model Heck reactions. The newly prepared complexes served as high turnover number catalysts.

Keywords: Nitrones; Imidazoles; *Cis*-Pd(II)-imidazole complexes; Heck reaction

2012, xii + 85 pages

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren manevi desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Necdet COŞKUN' a en derin saygılarımla teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitim sürecimde tanışma fırsatı bulduğum ve her zaman bilgi birikimlerini ve deneyimlerini bana aktaran Sayın Prof. Dr. Mustafa TAVASLI' ya teşekkür ederim.

Üniversite hayatıma başladığım ilk günden itibaren bana destek olan, maddi, manevi her alanda yardımlarını esirgemeyen, kendi deneyimlerini eksiksiz olarak bana aktaran ve üzerimde çok büyük emeği olan Araő. Gör. Dr. Meliha ÇETİN' e çok teşekkür ederim.

Zor durumlarda kaldığımda bana yol gösteren ve tecrübelerinden yararlandığım Araő. Gör. Yeliz ULAŐ' a teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emek ve çabaları olan, maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim ve çok sevdiğim aileme, özelliklede canım anneme teşekkür ederim.

Lisans döneminde hayatıma giren ve ömür boyu yanımda olmasını istediğim kız arkadaşım Zahide ÖZTAŐ' a bu zorlu süreçlerde bir an bile beni yalnız bırakmadığı ve destek olduğu için teşekkür ederim.

Her zaman desteğini gördüğüm, dostluklarıyla ve yardımlarıyla bana destek olan ve yanımda bulunan laboratuvar çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
cod.....	1,5-Disiklo-oktadien
dba.....	Dibenziliden aseton
DCM.....	Diklorometan
DMA.....	N,N-Dimetilasetamid
DMF.....	N,N-Dimetil formamid
DMSO.....	Dimetilsülfoksit
Kat.....	katalizör
nm.....	nanometre
NMP.....	N-Metilpirolidon
NMR.....	Nukleer Manyetik Rezonans
TBA.....	Tribütil amin
THF.....	Tetrahidrofuran
NHC.....	N-Heterosiklik Karben

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
FORMÜLLER TABLOSU.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	2
2.1. İmidazoller.....	3
2.1.1. İmidazollerin Genel Özellikleri.....	3
2.1.1.1. Adlandırma ve Tautomerlik.....	3
2.1.1.2. İmidazol Halkasının Bazlık ve Asitlik Özelliği.....	4
2.1.1.3. İmidazolün Fiziksel Özellikleri.....	4
2.1.2. Bazı Yaklaşımla İle İmidazollerin Sentezi.....	5
2.1.2.1. α -Dikarbonil Bileşiklerinden.....	5
2.1.2.2. Gliksal, amonyak, formaldehid karışımının ısıtılmasından.....	5
2.1.2.3. α -Haloketonlardan.....	5
2.1.2.4. α -Aminoketonlardan.....	6
2.1.2.5. 1,2-Diaminlerin karboksilik asitlerle reaksiyonundan	6
2.1.2.6. 1,2- Diaminlerin aldehid ile reaksiyonlarından.....	6
2.1.2.7. İzoksazollerin bazik koşullardan veya ısıtılmasından.....	6
2.1.2.8. İmidazolin 3-oksitlerin bazik ortamda dehidrasyonundan.....	7

2.1.2.9. Farklı heterohalkalı bileşiklerden.....	7
2.1.3. İmidazollerin Literatürdeki Önemi.....	7
2.2. Katalizörler.....	8
2.3. Kenetlenme Reaksiyonları.....	9
2.4. Heck Kenetlenme Reaksiyonu.....	11
2.4.1. Heck kenetlenme reaksiyonu mekanizması.....	13
2.5. Heck Kenetlenme Reaksiyonlarında Kullanılan Bazı Katalitik Sistemler.....	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	23
3.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar.....	24
3.2.1. Analitik saflıktaki kimyasallar.....	24
3.3. Başlıca Sentetik Aşamalar.....	26
3.3.1. 1,4-Diaril-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksitlerin 1 sentezi.....	26
3.3.2. 1,4-Diaril-1H-imidazollerin 2 sentezi.....	29
3.3.3. <i>cis</i> -bis-1,4-Diaril-1H-imidazol-Pd(II) komplekslerinin 3 sentezi.....	32
3.3.4. Pd Komplekslerinin 3 Heck kenetlenme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerinin belirlenmesi.....	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
4.1. 1,4-Diaril-2,5-dihidro-1H-imidazol 3-oksitlerin 1 sentezi.....	37
4.2. 1,4-Diaril-1H-imidazollerin 2 sentezi.....	38
4.3. 1,4-Diaril-1H-imidazol-Pd(II)-diasetat komplekslerinin 3 sentezi.....	39
4.3.1. <i>Cis</i> -bis-1,4-Diaril-1H-imidazol-Pd(II) komplekslerinin 3 sentezi.....	39
4.3.2. <i>Trans</i> -bis-1-(<i>p</i> -tolil)-4-fenil-1H-imidazole-Pd(II)-diasetat 3 b kompleksinin izolasyonu.....	41
4.3.3. 3 Bileşiklerinin reaksiyon ortamındaki <i>cis</i> : <i>trans</i> dengelerinin incelenmesi.....	42
4.4. X-ışını Kırınımı ile 3c Bileşiğinin Yapı Analizi.....	44
4.5. 1H-imidazol-Pd(II) Komplekslerinin 3 Heck Kenetlenme Reaksiyonundaki Katalitik Aktivitelerinin Belirlenmesi.....	48
4.5.1. Heck reaksiyonunda süstitüent etkisi.....	48

4.5.2. n-Bütülaakrilat arilasyonunda 3b ve 3d kompleksleri beraberinde Heck reaksiyon koşullarının optimizasyonu.....	49
5. SONUÇLAR.....	54
KAYNAKLAR.....	55
EKLER.....	59
ÖZGEÇMİŞ.....	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.1.1.1. İmidazol halkasının numaralandırılması.....	3
Şekil 2.1.1.1.2. İmidazol halkasındaki tautomerlik.....	3
Şekil 2.1.1.2.1. İmidazol halkasının protonlanması ve deprotonlanması	4
Şekil 2.1.1.3.1. İmidazol halkasında hidrojen bağlarının oluşumu	4
Şekil 2.1.2.1.1. α -Dikarbonil bileşiklerinden imidazol sentezi	5
Şekil 2.1.2.2.1. Glioksalden imidazol sentezi	5
Şekil 2.1.2.3.1. α -haloketonlardan imidazol eldesi.....	5
Şekil 2.1.2.4.1. α -Aminoketonlardan imidazol eldesi.....	6
Şekil 2.1.2.5.1. 1,2-Diaminlerden imidazol eldesi	6
Şekil 2.1.2.6.1. 1,2-Diaminlerin aldehit ile reaksiyonundan imidazol eldesi	6
Şekil 2.1.2.7.1. İzoksazollerden imidazol eldesi	7
Şekil 2.1.2.8.1. İmidazolin 3-oksitlerden imidazol sentezi.....	7
Şekil 2.1.2.9.1. 1-viniltetrazolün fotolizi ile imidazol sentezi	7
Şekil 2.3.1. Bazı kenetlenme reaksiyonları.....	10
Şekil 2.4.1. Haloaren ile alken arasındaki Heck kenetlenme reaksiyonu	11
Şekil 2.4.2. Heck reaksiyonu sonucu E-stilben sentezi	12
Şekil 2.4.3. Heck reaksiyonunda stereospesifik çift bağın korunumu.....	12
Şekil 2.4.4. Heck reaksiyonu sonucu oluşabilecek ürünler.....	12
Şekil 2.4.5. Molekül içi Heck reaksiyonu	13
Şekil 2.4.1.1. Heck-Mizoroki reaksiyonunun mekanizması	14
Şekil 2.5.1. Fosfin destekli katalizörlerin Heck reaksiyonundaki kullanımı	15
Şekil 2.5.2. Paladyum halkalı katalizör sentezi.....	15
Şekil 2.5.3. Aril bromürün stiren ile kenetlenme reaksiyonu.....	16
Şekil 2.5.4. Aril iyodür ve stiren arasındaki Heck reaksiyonu.....	16

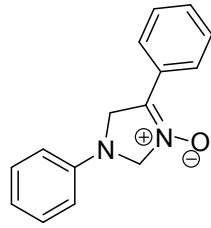
Şekil 2.5.5. Polimer destekli katalizör ile yapılan Heck reaksiyonu	17
Şekil 2.5.6. NHC-Pd katalizörünün sentezi ve Heck reaksiyonunda kullanımı....	17
Şekil 2.5.7. Sulu ortamda gerçekleştirilen Heck kenetlenmesi	18
Şekil 2.5.8. Kompleks oluşumunda süstitüent etkisi	19
Şekil 2.5.9. Benzimidazol ligandı ve karşılık gelen Pd-katalizörü.....	19
Şekil 2.5.10. Bis imidazol ligandlarının ve komplekslerinin sentezi.....	20
Şekil 2.5.11. İmidazolin ve imidazol ligandları	21
Şekil 2.5.12. Metil akrilatın arilasyonu.....	21
Şekil 2.5.13. Hayashi ve ark. kullandıkları imidazol ve imidazolin ligandlar	22
Şekil 2.5.14. Hayashi ve ark. tarafından sentezlenen Pd-kompleksleri	22
Şekil 4.1.1. İmidazolin 3-oksitlerin 1 sentezi.....	37
Şekil 4.1.2. 1f bileşiğinin CDCl ₃ içindek alınan karakteristik 1H NMR değerleri	38
Şekil 4.2.1. 1H -imidazollerin 2 sentezi.....	38
Şekil 4.2.2. İmidazol 2 oluşum mekanizması.....	39
Şekil 4.3.1.1. Pd- komplekslerinin 3 denge reaksiyonu.....	40
Şekil 4.3.2.1. 3'b ve 3b Bileşiklerinin karakteristik 1H NMR değerleri.....	41
Şekil 4.3.2.2. 3b (solda) ve 3'b (sağda) Komplekslerinin 1H NMR spektrumları.....	41
Şekil 4.3.3.1. 3 Bileşiklerinin CDCl ₃ içindeki cis:trans dengeleri.....	42
Şekil 4.3.3.2. 3 Bileşiklerinin süstitüentlere göre cis:trans oranlarının zamana göre değişimi	43
Şekil 4.3.3.3. İzole 3'b (sağda) ve 3b (solda) bileşiklerinin cis:trans dengesinin zaman göre değişim grafi,kleri	43
Şekil 4.4.1. 3c Bileşiğine ait kristallerin mikroskop altındaki görüntüleri	44
Şekil 4.4.2. 3c Bileşiğinin ORTEP diyagramı.....	45
Şekil 4.4.3. 3c Bileşiğinin istiflenme şekli.....	45
Şekil 4.5.1.1. 3 Bileşikleri ile katalizlenen Heck-Mizoroki reaksiyonu	48

Şekil 4.5.1.2. n-Bütil akrilat ve 4-brombenzaldehyd arasında gerçekleşen Heck reaksiyonunda öncü katalizörün belirlenmesi	49
Şekil 4.5.1.3. Arilbromürün süstitüentinin Heck reaksiyonundaki etkisi	49
Şekil 4.5.2.1. Stiren ile 4-brombenzaldehyd arasındaki Heck reaksiyonu	50
Şekil 4.5.2.2. n-Bütil akrilat arilasyonunda baz, çözücü ve katalizör miktarının optimizasyonları	51

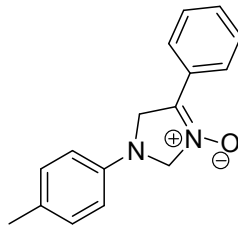
ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 4.1.1. 1 Bileşiklerinin E.N. ve karşılaştırmalı izolasyon verimleri.....	37
Çizelge 4.2.1. İmidazollerin 2 E.N. ve izolasyon verimleri.....	39
Çizelge 4.3.1. 3 Bileşiklerinin E.N. ve izolasyon verimleri.....	40
Çizelge 4.3.3.1. 3 Bileşiklerine ait geramiklerin eğim ve R^2 değerleri.....	43
Çizelge 4.4.1. 3c Bileşiğine ait bazı kristalografik bilgiler.....	46
Çizelge 4.4.2. 3c Bileşiği için hesaplanan bağ uzunlukları (Å).....	47
Çizelge 4.4.3. 3c Bileşiği için hesaplanan bağ açıları.....	47
Çizelge 4.5.1.1. 3 Bileşikleri ile katalizlenen Heck reaksiyonunun Optimizasyonları.....	52
Çizelge 4.5.1.2. 3 bileşiklerinin etkinliklerinin karşılaştırılmaları, 3f ve 3g kompleksleri katalizliğinde yapılan Heck reaksiyonu koşulları.....	53

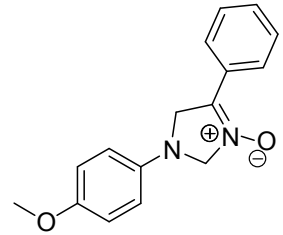
FORMÜLLER TABLOSU



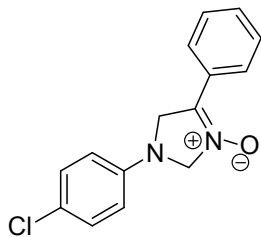
1a



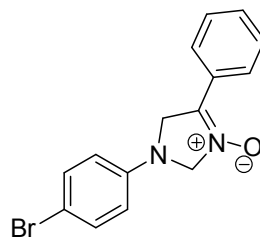
1b



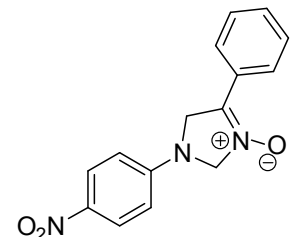
1c



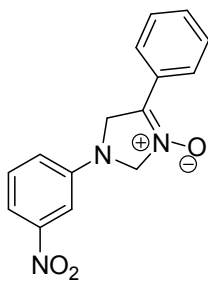
1d



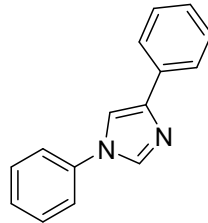
1e



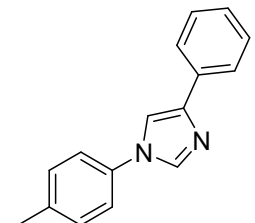
1f



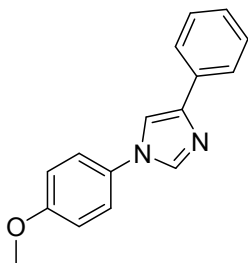
1g



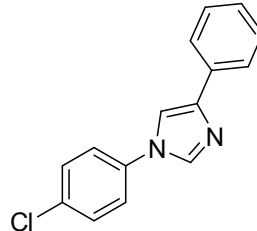
2a



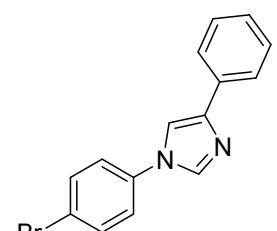
2b



2c

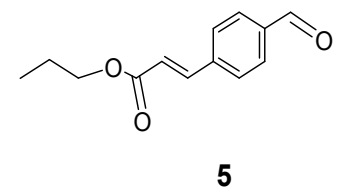
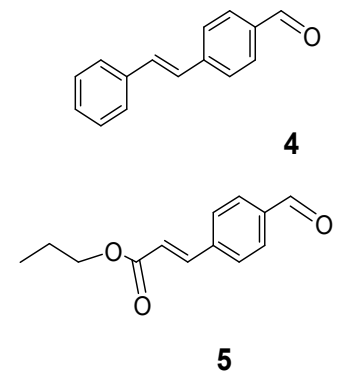
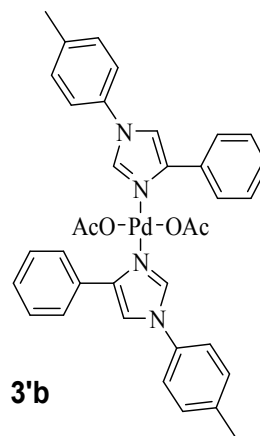
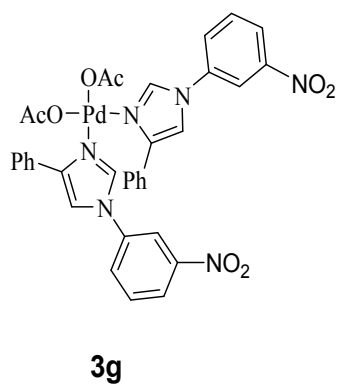
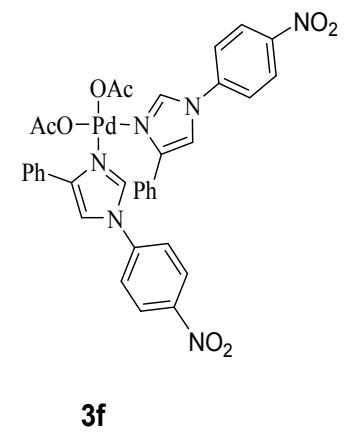
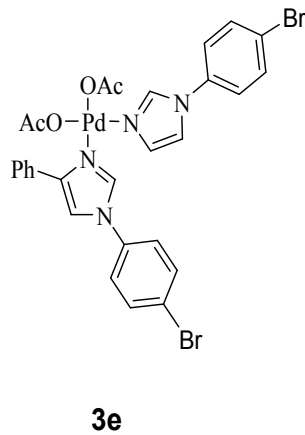
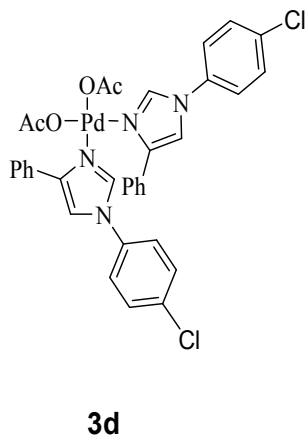
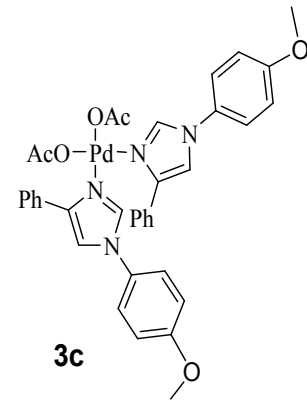
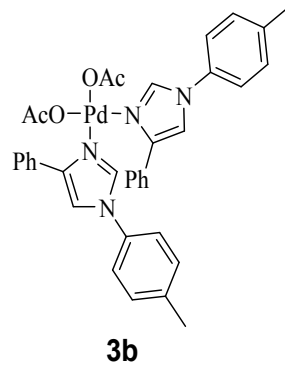
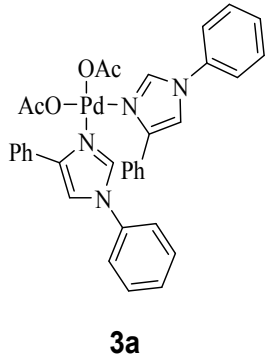
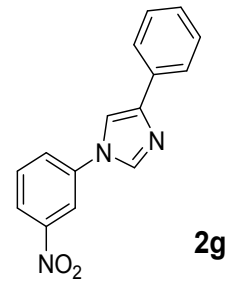
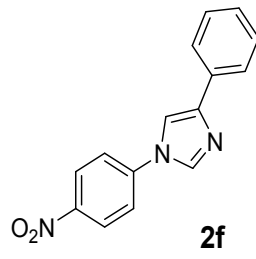


2d



2e

FORMÜLLER TABLOSU (Devamı)



1. GİRİŞ

Bu çalışmanın amacı; yeni yaklaşımlar ile yüksek verimlerde 1,4-diaril-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksitlerin ve 1,4-diaril-1*H*-imidzollerin sentezini gerçekleştirmek, 1,4-diaril-1*H*-imidzollerden Pd(OAc)₂ tuzları kullanılarak yüksek verimlerle yeni Pd-kompleksleri sentezlemek, yapılarını aydınlatmak ve Heck kenetlenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilirliğini belirlemektir.

107T840 NO'lu TÜBİTAK projesi kapsamında laboratuvarımız tarafından sentezlenen yeni N-heterosiklik karben ligandlı Pd-kompleksleri ve imidazolin tabanlı Pd-bileşikleriyle yüksek katalitik aktivite ve yüksek seçicilik elde edilmesi sonucu; benzer moleküler yapıya sahip imidazol ligandları ile oluşturulacak Pd-komplekslerinde yüksek katalitik etkinlik gösterebilecekleri öngörülmüştür.

Kenetlenme reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerin maliyetlerinin yüksek olması endüstriyel ölçekli yapılan çalışmalarda dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle ucuz, hızlı ve kolay sentezlenebilen yüksek katalitik etkiye sahip katalizörlerin geliştirilmeleri önem kazanmıştır.

Katalizörlerin; ılıman reaksiyon koşullarında çalışabilmesi, toksik olmaması, havanın neminden, oksijenden, ışıktan etkilenmemesi, uzun süre muhafaza edilebilir olması ve düşük konsantrasyonlarda dahi çalışabilmesi katalizörlerde aranan özelliklerdir.

Katalizörlerin; reaksiyon ortamındaki tek bir türe özgü katalitik etki göstermesi, kiral ligandlar ile enantioseçici davranması ve ürün çeşitliliğine yol açmaması gibi yapısal özelliklere sahip olması katalizör dizaynında önemli bir yere sahiptir.

Bütün bu özellikler dikkate alınarak imidazol tabanlı Pd(II) komplekslerinin sentezi planlanmış ve bu alanda bir çok eksikliği giderebileceği öngörülmüştür. Tezin amacına uygun deneysel kapsam; imidazolin 3-oksitlerin, imidazollerin, Pd(OAc)₂ tuzları ile imidazollerin koordinasyonu sonucu Pd-komplekslerinin sentezi ve bu komplekslerin (Pd(II)) Heck reaksiyonundaki katalitik aktivitelerinin araştırılması şeklinde belirlenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Koordinasyon bileşikleri (Kompleks bileşikler) günümüzde oldukça büyük bir öneme sahiptir. Bu bileşiklerin gerek akademik çalışmalarda gerekse endüstriyel proseslerde kullanılmaları bu bileşikler üzerinde yapılan çalışmaları arttırmıştır. Tasarlanan farklı organik bileşiklerin ligand olarak kullanılmasıyla organometalik bileşikler olarak adlandırılan metal kompleksleri sentezlenmiş ve bu komplekslerinde bir çok alanda kullanılabileceği kanıtlanmıştır. Metal komplekslerinin özellikle organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaları bu komplekslerin geniş çalışma alanı bulmalarının başlıca nedenlerinden birisi olarak gösterilebilir. Metal komplekslerinin katalitik etkisi üzerine yaptıkları çalışmalar sonucu Nobel ödülü kazanan bilim insanlarının varlığı da bu alanda yapılan çalışmaların önemli olduğunun en dikkat çekici göstergesidir (Erdemir 2007).

Yaşantımızın pek çok alanında kullandığımız malzemelerin yapımında da katalizörler kullanılmaktadır. Örneğin kullanmış olduğumuz tekstil boyar maddeleri, ilaçlar, optik malzemeler, v.b. materyaller. Bu malzemelerin yapımında kilit rol oynayan sentez basamakları yer almaktadır. C-C ve C-N bağlarının oluşum basamakları bunların en önemlilerindedir. Bu basamaklar literatürde C-C ve C-N kenetlenmeleri olarak yer almaktadır. Bu kenetlenme reaksiyonlarının gerçekleştirilebilmesi ancak organometalik katalizörler eşliğinde olabilmektedir (Karadeniz 2010) .

Katalizlenmiş C-C kenetlenme reaksiyonları pek çok bileşiğin sentezine yönelik uygulama alanı olan oldukça güçlü ve iyi bilinen kimyasal yöntemlerdendir. Özellikle paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları C-C bağı oluşumuna yönelik uygulanan yöntemler arasında çok önemli bir yere sahiptir. Kullanılan katalizörün aktivitesi paladyum meteline bağlanmış ligandların etkileri ile değişim göstermektedir. Bu alanda kullanılan katalizörlerdeki ligand ve metallerin değiştirilmesi ile bazı sorunlara çözüm sağlamaları hedeflenmektedir. “Yüksek katalitik etkiye sahip, çevre dostu, ucuz ve endüstriyel ölçekli kullanıma uygun, ılıman reaksiyon koşullarında etkili ve pratik kullanımlı, geri kazanılabilir olmaları ve buna benzer pek çok alan günümüzde kenetlenme reaksiyonlarına yönelik giderek ilgi uyandıran araştırma konularındandır” (Çetin 2010). Bu doğrultuda geliştirilen katalizörlerde ligand olarak kullanılan imidazol ve imidazol türevlerinin bazı sorunların çözümünde etkili oldukları görülebilir. İmidazol

ve imidazol türevleri ile hazırlanan katalizörlerin kolay hazırlanabilir olmaları, havaya ve neme karşı hassas olmamaları, ılıman reaksiyon koşullarında oldukça iyi katalitik etki göstermeleri gibi özellikleri sayesinde katalizör kimyasındaki eksikleri kapatma konusunda yapılan çalışmalarda kullanılmaktadırlar.

Heck kenetlenme reaksiyonu C-C kenetlenme reaksiyonlarının en önemlilerindedir. Laboratuvar ölçekli kullanımının yanı sıra endüstriyel ölçekli kullanım alanı da bulmuş olan Heck reaksiyonu, günümüzde hala oldukça yoğun çalışılan bir alandır (Beletskaya ve Cheprakov 2000).

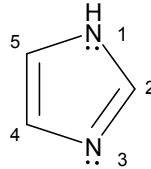
2.1. İmidazoller

İki azot içeren beş üyeli halkalara diazoller denir. 1,3 konumunda azot içeren 1,3 diazoller imidazol olarak bilinir.

2.1.1. İmidazollerin genel özellikleri

2.1.1.1. Adlandırma ve tautomerlik

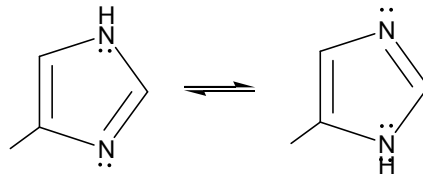
İmidazol' de halka üyelerinin numaralandırılması (Şekil 1.1.1.1)' de gösterildiği şekilde yapılır.



İmidazol

Şekil 2.1.1.1. İmidazol halkasının numaralandırılması

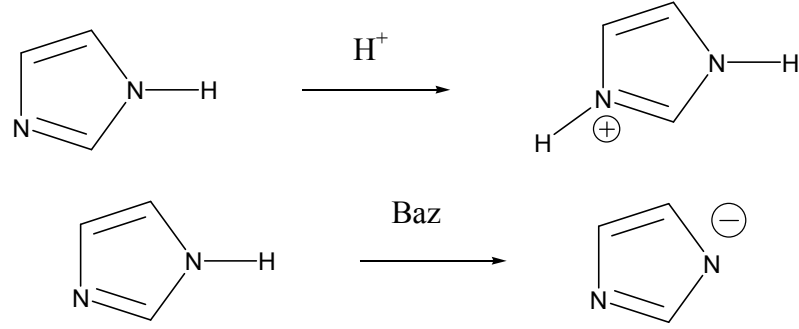
Asimetrik süstitüe imidazol türevlerinin adlandırılmasında imidazol halkasındaki tautomeri dikkate alınmalıdır. 4-metilimidazol ile 5-metilimidazol birbiri ile tautomerik denge halindedirler ve bunların birbirinden ayrılması mümkün değildir. Bu bileşiğin isimlendirilmesi 4(5)-metilimidazol şeklinde yapılır.



Şekil 2.1.1.2. İmidazol halkasındaki tautomerlik

2.1.1.2. İmidazol halkasının bazlık ve asitlik özelliği

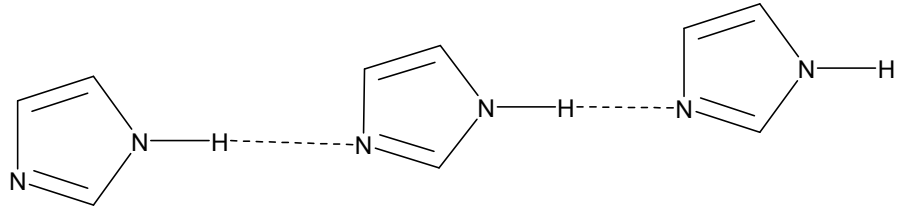
N-süstitüe olmamış imidazol türevleri amfoter özellik gösterirler. Kuvvetli asitlerle azometin azotundan (N-3) protonlanır, kuvvetli bazlarla tepkimeye girerek anyonlarını verirler (Şekil 2.1.1.2.1).



Şekil 2.1.1.2.1. İmidazol halkasının protonlanması ve deprotonlanması

2.1.1.3. İmidazolün fiziksel özellikleri

İmidazol halkasındaki N-H protonu gevşek olup moleküller arasında güçlü hidrojen bağları oluştururlar (Şekil 2.1.1.3.1). İmidazolün bu özelliğinden dolayı kaynama noktası yüksektir.

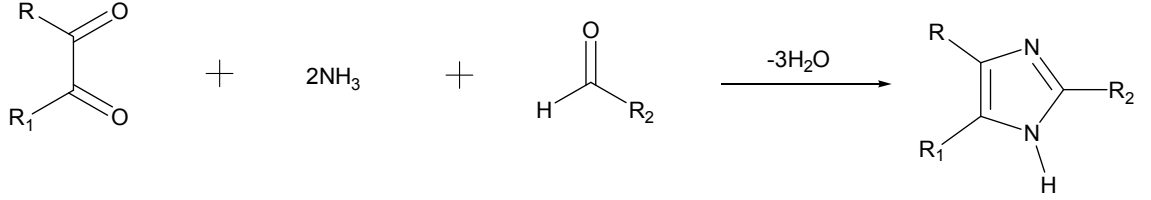


Şekil 2.1.1.3.1. İmidazol halkasında hidrojen bağlarının oluşumu

2.1.2 Bazı yaklaşımlar ile imidazollerin sentezi

2.1.2.1. α -Dikarbonil bileşiklerinden

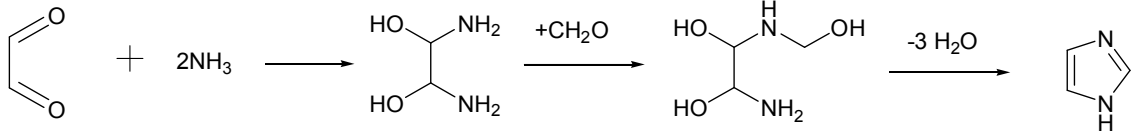
α -Dikarbonil bileşiklerinin bir aldehit ve NH_3 ile bir arada reaksiyonundan imidazoller oluşur (Şekil 2.1.2.1).



Şekil 2.1.2.1. α -Dikarbonil bileşiklerinden imidazol sentezi

2.1.2.2 Glioksal, amonyak , formaldehit karışımının ısıtılmasından

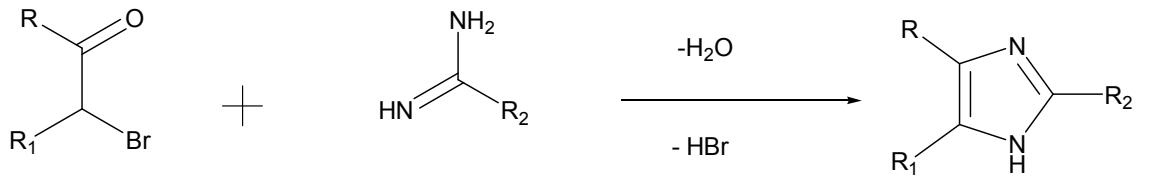
İmidazol, glioksal, amonyak, formaldehit karışımının ısıtılmasıyla da elde edilebilir. Reaksiyon mekanizmasında iki amonyak molekülü aldehit gruplarına katılır, sonra -NH₂'lerden birine formaldehit eklenir ve oluşan bileşikten üç mol su ayrılarak imidazol oluşur (Şekil 2.1.2.2.1).



Şekil 2.1.2.2.1. Glioksalden imidazol eldesi

2.1.2.3. α -Haloketonlardan

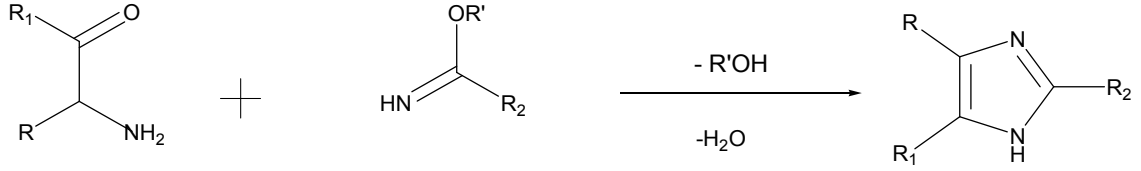
α -haloketonların amidler ile ısıtılması sonucu imidazoller elde edilebilir (Şekil 2.1.2.3.1).



Şekil 2.1.2.3.1. α -haloketonlardan imidazol eldesi

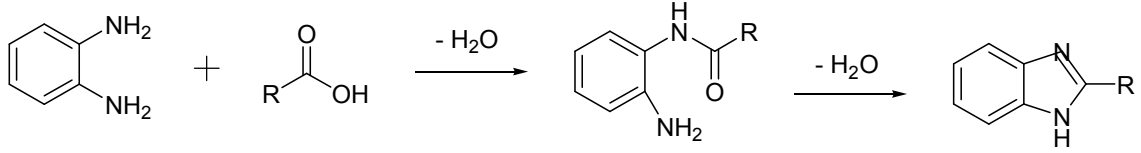
2.1.2.4. α -Aminoketonlardan

α -Aminoketonların iminoesterler ile reaksiyonu da imidazol oluşumu ile sonuçlanır (Şekil 2.1.2.4.1).



Şekil 2.1.2.4.1. α -Aminoketonlardan imidazol eldesi

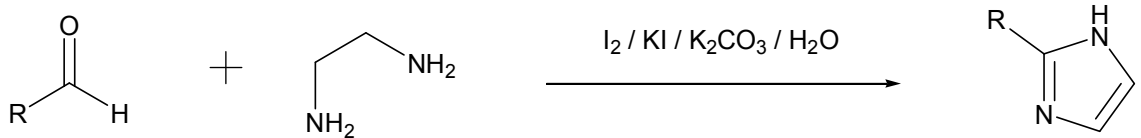
2.1.2.5. 1,2-Diaminlerin karboksilik asitlerle reaksiyonundan



Şekil 2.1.2.5.1. 1,2 Diaminlerden imidazol eldesi

2.1.2.6. 1,2-Diaminlerin aldehit ile reaksiyonlarından

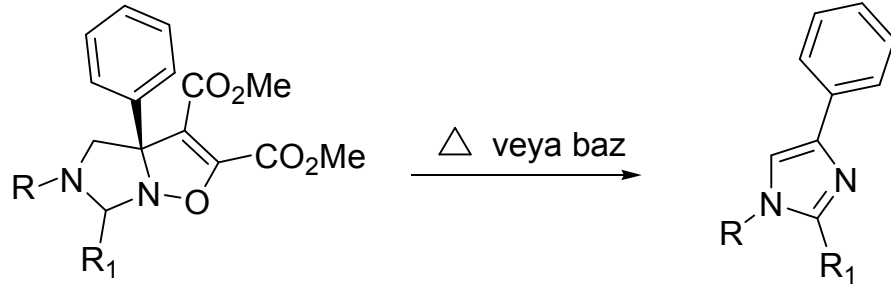
1,2-Diaminlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucu da imidazol türevleri elde edilmiştir (Şekil 2.1.2.5.1). (Gömleksiz 2007)



Şekil 2.1.2.6.1. 1,2-Diaminlerin aldehit ile reaksiyonundan imidazol eldesi

2.1.2.7. İzoksazollerin bazik koşullardan veya ısıtılmasından

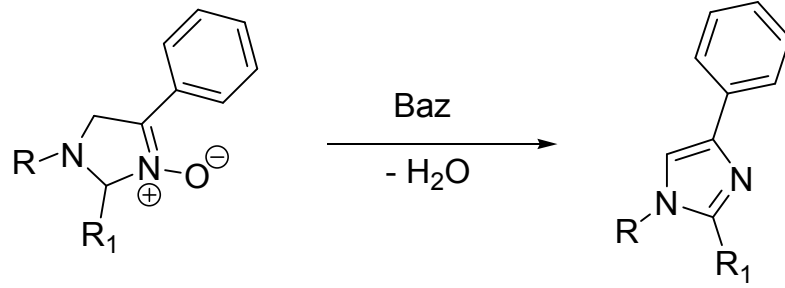
İzoksazollerin termal ve bazik koşullardaki halka açılma reaksiyonları sonucu imidazollerin sentezi (Şekil 2.1.2.7.1) Coşkun ve ark. tarafından rapor edilmiştir. (Coşkun ve ark. 2000, 2001, Coşkun ve Çetin 2010)



Şekil 2.1.2.7.1. İzoksazollerden imidazol eldesi

2.1.2.8. İmidazolin 3-oksitlerin bazik ortamda dehidrasyonundan

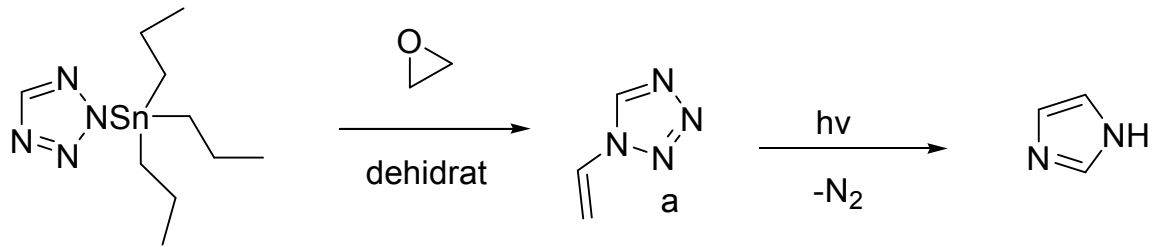
İmidazolin 3-oksitler bazik koşullarda dehidrasyona uğrayarak 1 mol su kaybedip karşılık gelen imidazollere dönüşürler (Şekil 2.1.2.8.1). (Çetin 2010)



Şekil 2.1.2.8.1. İmidazolin 3 oksitlerden imidazol sentezi

2.1.2.9. Farklı heterohalkalı bielsikelerden

1-viniltetrazolün fotolizi sonucu karşılık gelen imidazoller elde edilir (Şekil 1.1.2.9.1).



Şekil 1.1.2.9.1. 1-Viniltetrazolün (a) fotolizi sonucu imidazol sentezi

2.1.3. İmidazollerin literatürdeki önemi

Birçok imidazol türevi büyük biyolojik önemi olan bileşiklerdir. Histidin (β -4-imidazolilalanin) önemli bir α -amino asittir. Histidin ile yakından ilgili olan hormon

histamin (β -4-imidazoliletilamin) in birçok fizyolojik etkisi vardır ve insan vücudunda fazla miktarda bulunmasının alerjiye neden olduğu kabul edilir. Bu nedenle bu alerjiye karşı antihistaminik ilaçların sentezi önem kazanmıştır.

Pilokarpin, imidazol halkası içeren bir alkoloiddir. Metronidazol ise tıpta ilaç olarak kullanılan ve mikroorganizmalara karşı etkili olan bir bileşiktir. Bazı hayvanlarda metabolizmada oluşan bir ürün allantoin de bir imidazol türevidir (İkizler 1984).

İmidazol türevlerinin birçoğunu antibiyotik, antimikrobiyal, spasmolitik, antiviral, aktivitelere sahip oldukları belirlenmiştir. 1-(β -dimetilaminoetil) benzimidazol türevlerinin morfin benzeri analjezik aktiviteye sahip olduğu kanıtlanmıştır (Nargues 1989).

Benzimidazolün antibakteriyel, antifungal, antitüberküler, antikanser aktivitesi gibi farklı biyolojik aktiviteleri olan çok önemli heterosiklik halkaya sahip olduğu belirtilmiştir (Uzunoğlu 1989).

Sentezlenen bazı imidazol türevi metal komplekslerinin potansiyel hücre toksite aktivitesinin metal yapısına bağlı olduğu, tümör hücre şeritlerinde test edilerek belirlenmiştir (Lukevics. 1989).

2.2. Katalizörler

Akademik çalışmalarda, endüstriyel üretimlerde verimlilik ve tasarruf açısından, katalizörler kimya sanayisinin vazgeçilmez maddeleri olarak hemen hemen her alanda kullanılmaktadırlar. Katalizörler, hammaddenin korunması ve safsızlıkların en aza indirilmesiyle yüksek seçicilik ve verimlilik elde edilmesini sağlar. Katalizörün kullanışlı olabilmesi için aktivite, seçicilik ve kullanım süresi yönünden yeterli olması gerekir (Gürel 2001).

Bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine kataliz, bu süreçte kullanılan maddelere katalizör adı verilir. Yüksek sıcaklıklarda reagentler ve ürünler bozulmaya uğrayabilirler. Bu durumlarda tepkime hızı katalizör kullanılarak artırılır. Katalizör, bir kimyasal tepkimeye katılıp tepkimenin hızını değiştirdiği halde, kendisi tepkime sonunda değişmeden kalan madde olarak tanımlanır. Katalizör bir tepkimenin termodinamiğini değiştirmez. Katalizör yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlar (Erdemir 2007).

Bir tepkimenin aktivasyon enerjisinin katalizör kullanılmasıyla düşmesinin nedenini anlayabilmek için, katalizör ile tepkimeye giren maddelerin etkileşimini incelemek gerekir. Katalitik tepkimelerde tepkimeye giren maddelerin katalizör olarak kullanılan bileşikteki metale koordine olduğu deneysel gözlemlerden bilinmektedir. Bu koordinasyon bağları incelendiğinde ligand olarak bağlanan maddedeki bağların nasıl etkilendiği rahatlıkla görülmektedir (Özkar 1993).

Katalizör olarak kullanılan metallerin çoğu geçiş metalleridir. Birden fazla yükseltgenme basamağına sahip olmaları nedeniyle indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarında katalitik etki yaparlar. Kompleks iyon oluşumu da katalizde önemli bir role sahiptir. Kompleks iyon oluşturma, geçiş metali kimyasında ayırt edici bir özelliktir [Petrucci 2002].

Organo geçiş metal katalizörleri ile katalizlenen reaksiyonların kimyası metal merkezine bağlı olan organik ligandların reaktivitesi cinsinden açıklanır. Geçiş metallerinin d-orbitali, C=O ve aklenler gibi ligandların diğer reaksiyonlara doğru aktifleşmelerini sağlayacak şekilde bağlanmalarına izin verir (Gürel 2001).

Organometalik bileşiklerin katalizör olarak kullanılması sonucu birçok kompleks sentezlenmiş ve farklı aktiviteler gözlenmiştir. Genel olarak bir katalizörün aktivitesini belirlemek için kullanılan bazı terimler vardır.

Turnover Number (TON): Reaksiyon sonucu oluşan ürünün, kullanılan katalizörün molüne oranı şeklinde tanımlanır (Crudden ve Allen 2004).

Turnover Frequency (TOF): Belirli bir zaman dilimi içerisinde kaydedilen TON değeri olarak ifade edilir (Crudden ve Allen 2004).

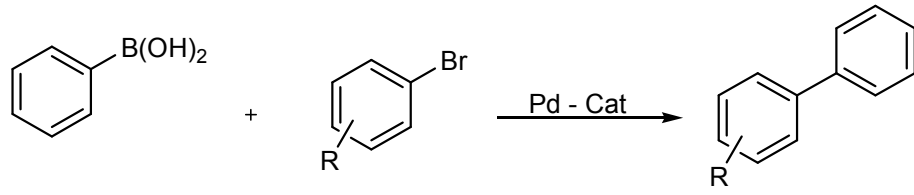
High Turnover Catalyst (HTC): Reaktantların kantitatif dönüşümleri için, %0.1 mol oranında kullanılan ve 10^3 ' den daha büyük TON değerine sahip olan katalizörler için kullanılır (Farina 2004).

2.3. Kenetlenme Reaksiyonları

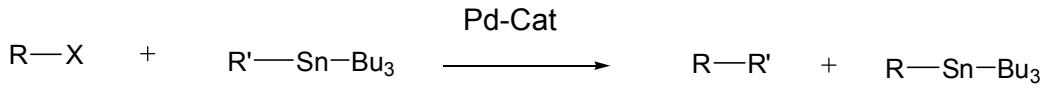
Kenetlenme reaksiyonları; genellikle iki molekülün veya bir molekülün iki ucunun, metal içeren bir katalizör yardımıyla yeni bir C-C veya C-X (X = N,S v.b) bağı oluşturmak üzere kenetlendikleri reaksiyonlardır. Genel olarak; çapraz kenetlenme reaksiyonları ve homo-kenetlenme reaksiyonları olmak üzere ikiye ayrılırlar: Çapraz-kenetlenme reaksiyonları; iki ayrı cins molekülün bir molekül oluşturmak üzere

kenetlendikleri, homo-kenetlenme reaksiyonları; aynı cins iki molekülün bir molekül oluşturmak üzere kenetlendikleri reaksiyonlardır.

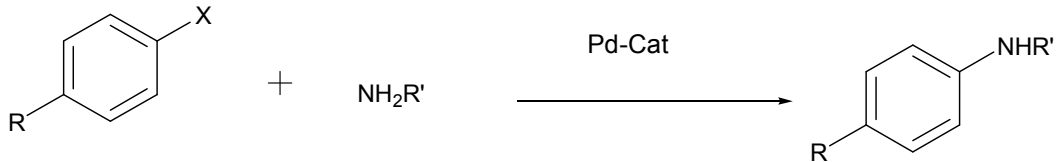
“C-C Kenetlenme reaksiyonlarındaki önemli ilerlemeler, katalizör olarak reaktif organometalik türlerin Pd, Cu, Ni komplekslerinin, aril halojenürlerin, aril-yalancı halojenürlerin veya vinil halojenürlerin, organometalik bileşiklerle (B, Mg, Si, Zn, ve Sn içeren) veya aklenlerle olan reaksiyonlarında kullanılmaya başlanmasıyla kaydedilmiştir (Miyaura ve Suzuki 1995, Huang ve Nolan 1999, Hiyama ve Hatanaka 1994, Milne ve Buchwald 2004, Stille 2000, Luh ve ark. 2000)”. (Çetin 2010)



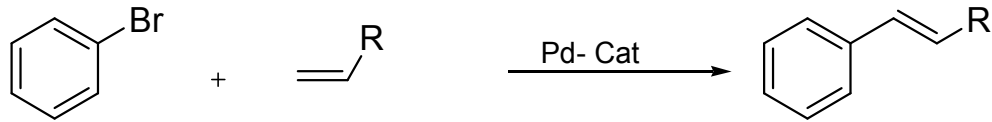
Suzuki kenetlenmesi



Stille kenetlenmesi



Buchwald-Hartwig kenetlenmesi



Heck kenetlenmesi

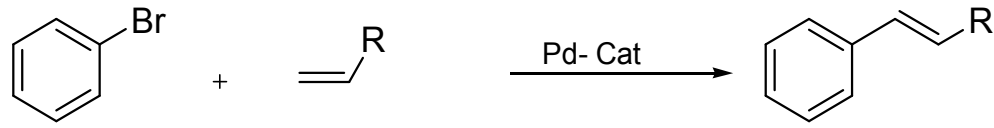
Şekil 2.3.1. Bazı kenetlenme reaksiyonları

Bu yeni katalitik sistemler C-C bağı oluşumunun kapsamını ve kullanım alanını genişletmiştir. Daha çeşitli fonksiyonel gruplu bileşiklerle, daha ılıman koşullarda reaksiyonlar gerçekleştirilmeye başlanmıştır. Bütün bu ilerlemelere rağmen henüz bu

alandaki sorunlar tamamen çözülememiştir. İyileştirilmesi gereken pek çok nokta bulunmaktadır. Fonksiyonel grupların yapısı ve reaktivitesinden, aril halojenürlerin türüne kadar, fiziksel olarak çözünürlük, reaktif bölgenin kolay ulaşılabilir olması ve polimer için zincir mobilitesi gibi pek çok durum, aşırı miktarlarda pahalı metal katalizörlerini ve ligand kullanımını zorunlu kılmaktadır ki bu durum reaksiyonların geniş ölçekli kullanımlarını sınırlandıran bir etkidir (Çetin 2010)

2.4. Heck Kenetlenme Reaksiyonu

Richard Heck Hercule Şirketi' nde daha sonra Delaware Üniversitesi' nde yaptığı çalışmalar sonucu paladyum katalizli reaksiyonları ilk olarak 1970' li yılların başında uygulamıştır. Reaksiyon, bir alkenin karbon-karbon çift bağındaki vinilik hidrojen ile haloalkan veya haloarenlerin karbon gruplarının kenetlenmesi ile sonuçlanır (**Şekil 2.4.1**), ve Heck Reaksiyonu olarak bilinir. Özellikle sentetik kimyada önemli bir yere sahip olan bu yöntem kenetlenme reaksiyonları içinde sık kullanılan genel sentez yöntemlerinden birisidir.

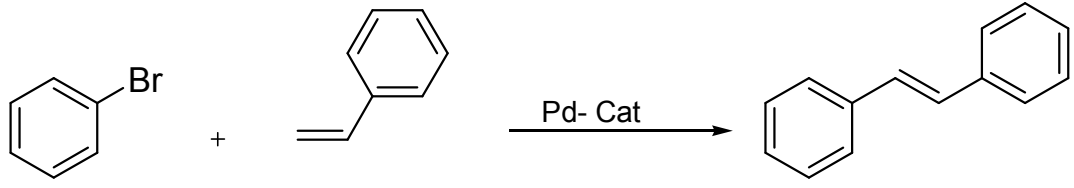


Şekil 2.4.1. Haloaren ile alken arasındaki Heck kenetlenme reaksiyonu

Yapılan çalışmalar sonucu Heck reaksiyonunun farklı sistemlerde de çalışılabilirliği kanıtlanmıştır ve farklı fonksiyonel grupların sentezleri gerçekleştirilmiştir (süstitüe aklenler, dienler, doymamış sistemler, v.b.), (Corbet 2006, Yin ve Liebscher 2007, Nicolau ve ark. 2005, Frisch ve Beller 2005).

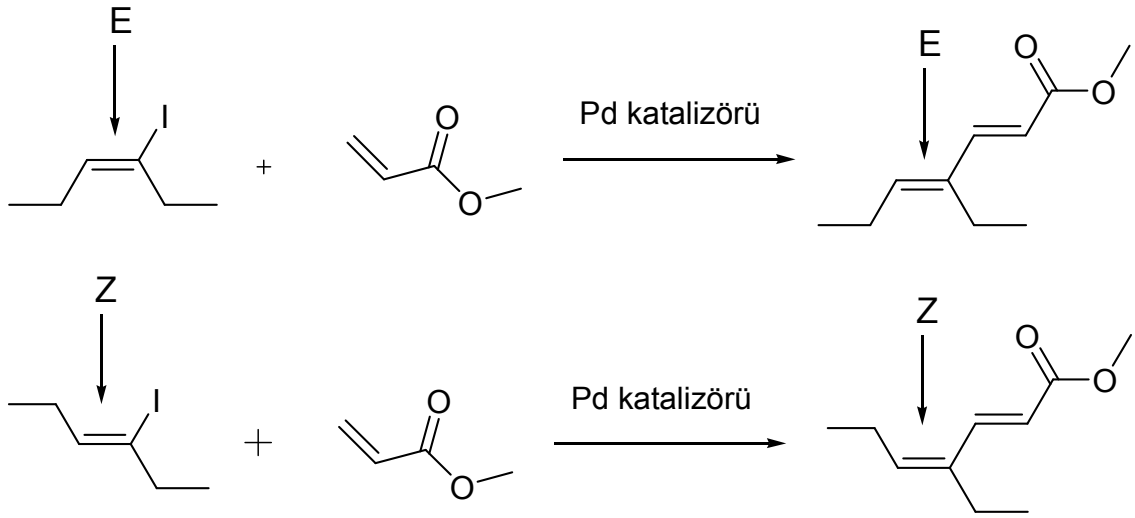
Heck reaksiyonu ile yerdeğiştirmeye uğramış vinilik hidrojen büyük yerseçiciliğe sahiptir. Genellikle çift bağın daha az süstitüe olmuş karbon atomu üzerinden kenetlenme gerçekleşir. Dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta da ürünün yeni karbon-karbon çift bağının cis veya trans konfigürasyonda olabilme ihtimalidir.

Heck kenetlenme reaksiyonları sonucu genellikle E konfigürasyonuna sahip alken oluşur (**Şekil 2.4.2**).



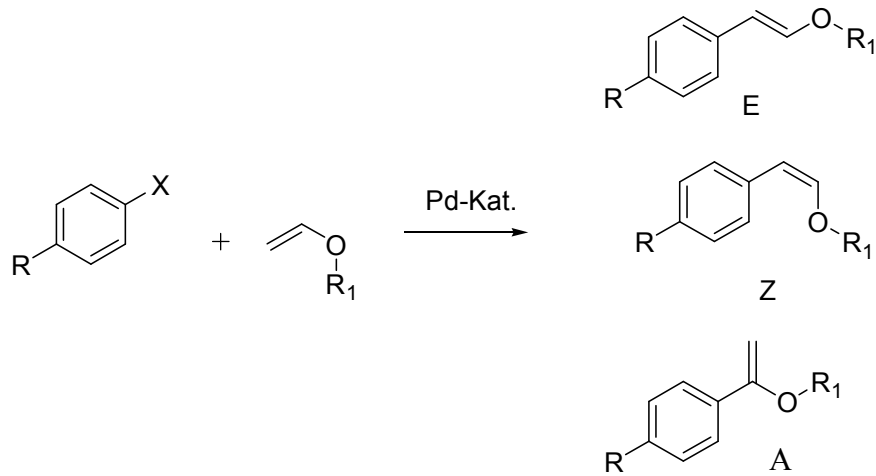
Şekil 2.4.2. Heck reaksiyonu sonucu E-stilben sentezi

Heck reaksiyonu ayrıca haloalkenlerle ilgili olarak stereospesifik çift bağın konfigürasyonunu korur (Şekil 2.4.3).



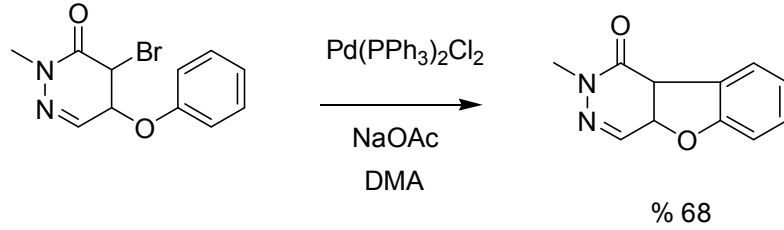
Şekil 2.4.3. Heck reaksiyonundaki stereospesifik çift bağın korunması

Heck reaksiyonları sonucu genellikle E-konfigürasyonuna sahip β -eliminasyon ürünleri oluşur bunun yanı sıra Z-konfigürasyonuna sahip β -eliminasyon ürünleri ve A ürününün oluştuğu da Biffis ve ark. tarafından rapor edilmiştir (Biffis ve ark. 2001).



Şekil 2.4.4. Heck reaksiyonu sonucu oluşabilecek ürünler

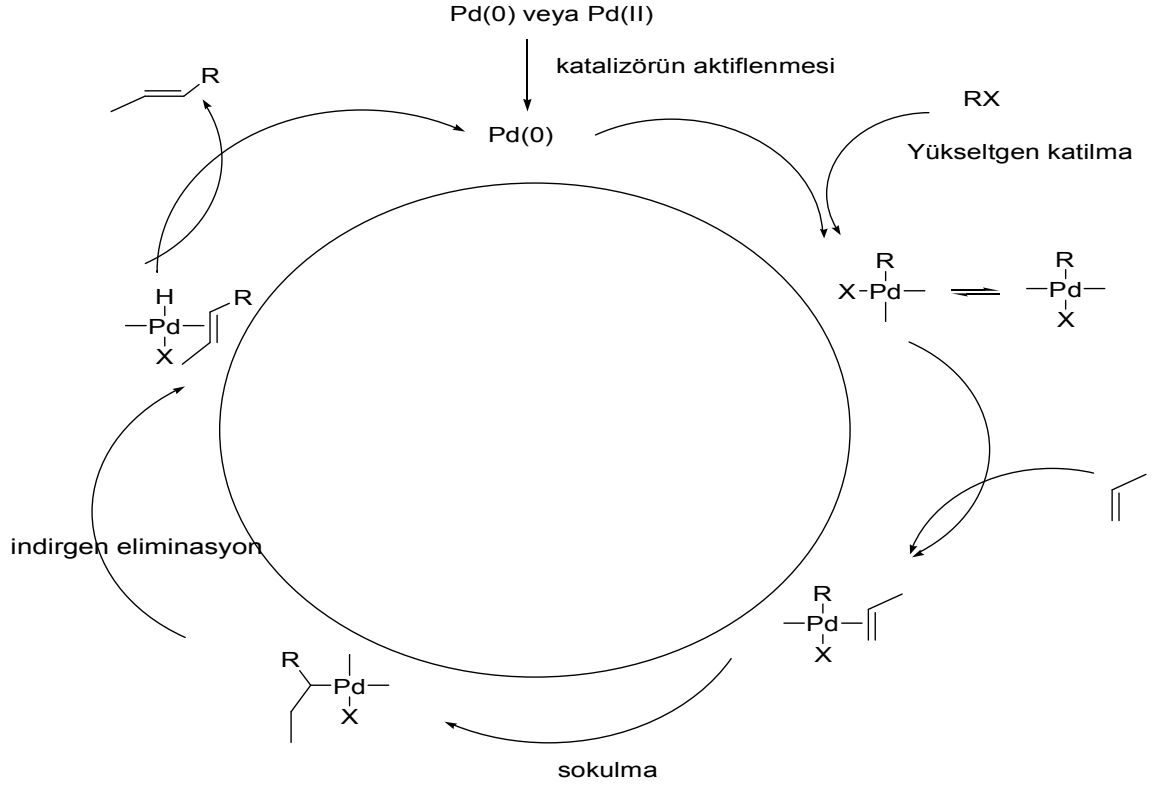
İki farklı molekül arasında yapılan Heck kenetlenme reaksiyonu (intermolecular) moleküller arası Heck reaksiyonu olarak bilinmektedir. Ayrıca bir molekülün farklı uçları arasında molekül içi gerçekleşebilen Heck reaksiyonları da kullanılmaktadır ve molekül içi Heck reaksiyonu (intramolecular) olarak bilinir (Knowles 2004, Shezad ve ark. 2001).



Şekil 2.4.5. Molekül içi Heck reaksiyonu

2.4.1. Heck kenetlenme reaksiyonu mekanizması

Heck reaksiyonu genellikle paladyum katalizörlüğünde, doymamış halojenürler veya triflatların bir alken ile baz beraberindeki tepkime sürecini içerir. Bu sürecin nasıl gerçekleştiği ise Beletskaya ve Cepprakov tarafından açıklanmıştır (**Şekil 2.4.1.1**). Paladyum (0) bileşiği reaksiyon ortamında hazırlanır, bu basamaktan sonra paladyum aril-halojen bağına yükseltgen katılması ve ardından alken ile π -kompleksi oluşturması gerçekleşir. Bir sonraki basamakta ise alken kendini paladyum-karbon bağına yerleştirir. Torsiyonel gerginlik sonucu dönme ve takiben β -hidrür eliminasyonu gerçekleşir, oluşan yeni alken π -kompleksi bozulur ve paladyum geri kazanılırken kenetlenme ürünü de oluşmuş olur.



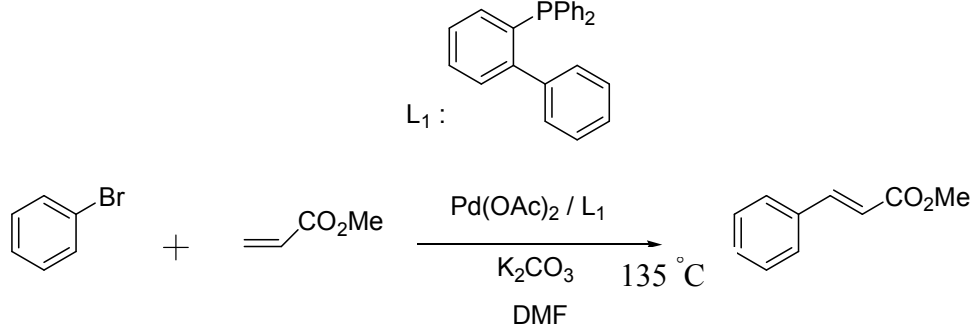
Şekil 2.4.1.1. Heck-Mizoroki reaksiyonunun mekanizması

2.5. Heck Kenetlenme Reaksiyonlarında Kullanılan Bazı Katalitik Sistemler

Heck kenetlenme reaksiyonlarında kullanılan fosfin ligandlarının dezavantajları (pahalı, toksik, geri kazanılamamaları v.b), bu ligandların yerine kullanılacak yeni ligandların ve bunların beraberinde yeni paladyum komplekslerinin sentez çalışmaları hala devam etmektedir. Bu doğrultuda sentezlenen yeni ligandlar ve karşılık gelen katalitik sistemlerin zamanla fazlalaşması, bu sistemlerin sınıflandırılmasına neden olmuştur ve en genel haliyle homojen ve heterojen katalizör sistemleri olarak ayrılırlar. Fakat son zamanlarda homojen sistemlerinde farklılaşmasıyla genel sınıflandırma ortadan kalkmaya başlamıştır ve Beletskaya ve Cheprakov tarafından yeni bir sınıflandırma yapılmıştır (Beletskaya ve Cheprakov 2000). Fosfin Destekli Katalizörler, Paladyum halkalı Katalizörler, Faz-Transfer Ajanları, Kararlı kolloidler ve Paladyum Nanopartikülleri, Polimer Destekli Katalizörler, Heterosiklik Karben kompleksleri v.b.

Fosfin Destekli Katalizörler

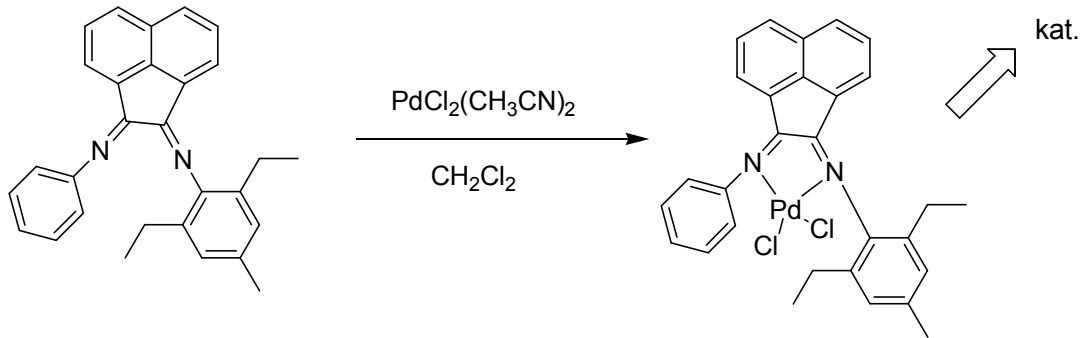
Nadri ve ark. yapmış oldukları çalışmada, kullanılan fosfin ligandı ile insitu olarak aril bromür ile metilakrilat arasındaki Heck reaksiyonu belirtilen koşullarda katalizlenmeye çalışılmış ve 4000' lere varan TON değerleri kaydedilmiştir (Nadri ve ark. 2009).



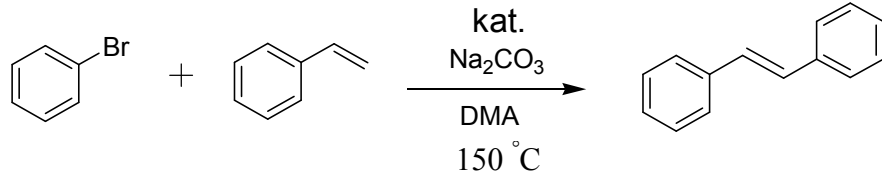
Şekil 2.5.1. Fosfin destekli katalizörlerin Heck reaksiyonundaki kullanımı

Paladyum Halkalı Sistemler

İki ve daha fazla donör atom içeren bileşiklerin sentezleri sonucu paladyum halkalı katalitik sistemler kullanılmaya başlanmıştır. Ban ve ark. sentezledikleri halkalı paladyum kompleksinin katalitik aktivitesini araştırdıkları çalışmada, yüksek seçicilikte ve iyi verimler ile kenetlenme ürünlerinin oluşumunu rapor etmişlerdir, ayrıca 4000' lere varan TOF değerlerine ulaşılmıştır (Ban ve ark. 2012).



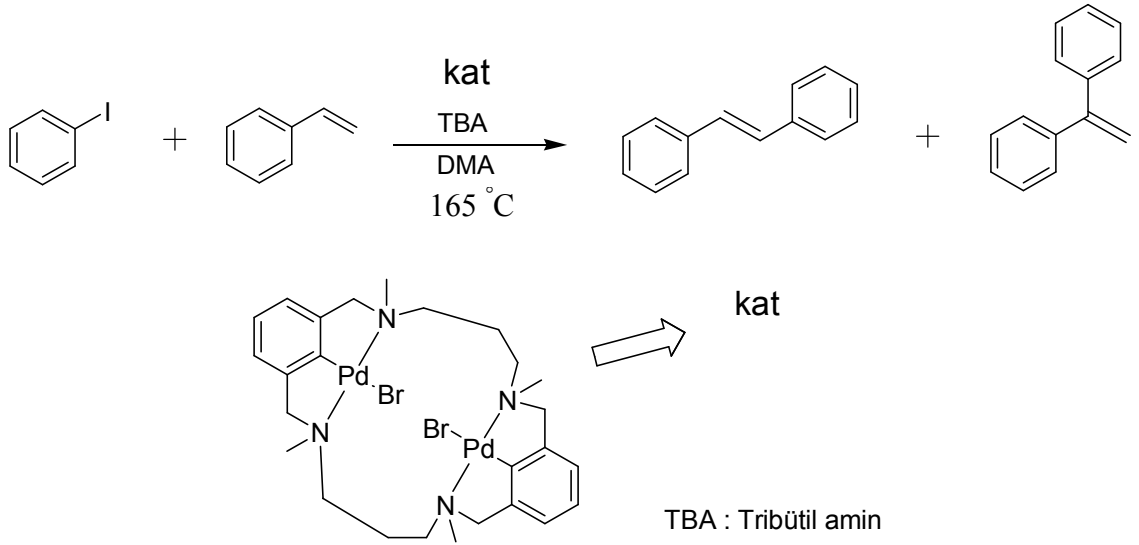
Şekil 2.5.2. Paladyum halkalı katalizör sentezi



Şekil 2.5.3. Aril bromürün stiren ile kenetlenme reaksiyonu

NCN Tipi Katalitik Sistemler

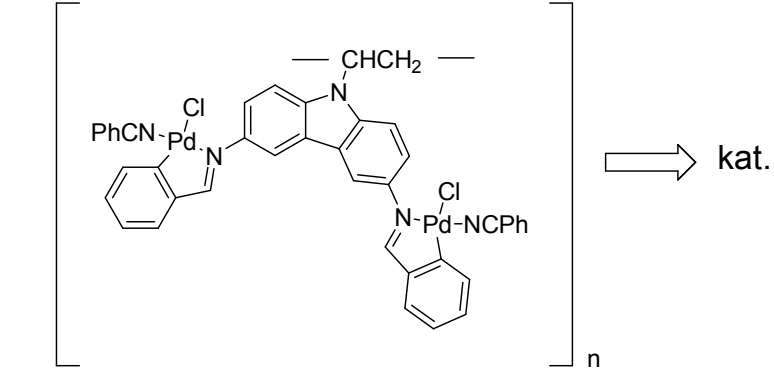
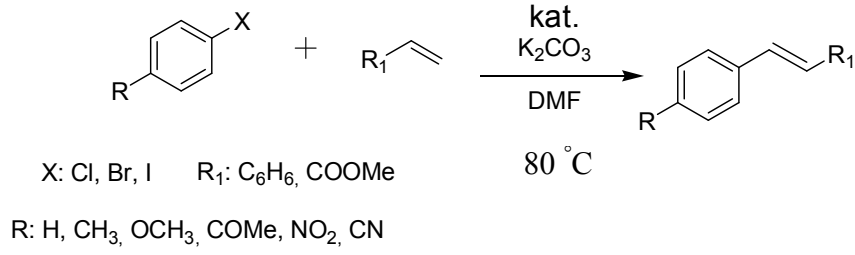
NCN, PCP, NPN, v.b. sistemler; ligandın, yapısındaki 3 atom üzerinden paladyuma bağlanarak oluşturduğu katalitik sistemlerdir. (Tsubomura ve ark. 2011, Ohff ve ark. 1997). Tsubomura ve ark. aril iyodür ve stiren arasındaki kenetlenme reaksiyonunda kullandıkları NCN tipi katalizör ile inert atmosfere gerek duymaksızın nemden ve havadan etkilenmeden 3×10^4 TON değerlerine ulaşmışlardır (Tsubomura ve ark. 2011).



Şekil 2.5.4. Aril iyodür ve stiren arasındaki Heck reaksiyonu

Polimer Destekli Katalitik Sistemler

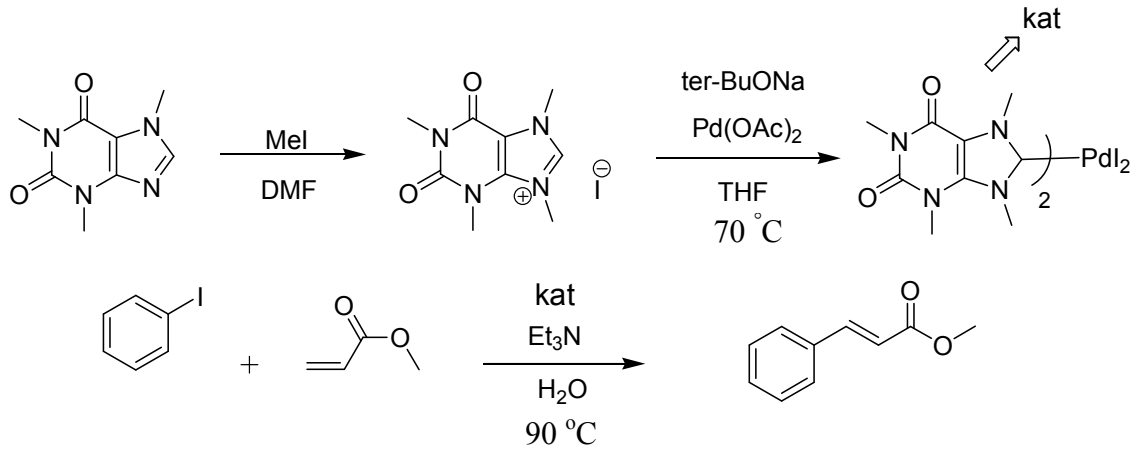
İslam ve Mondal yapmış oldukları polimer destekli fosfinsiz paladyum kompleksinin Heck reaksiyonlarındaki katalitik aktivitesini araştırmışlar ve yüksek geri kazanımlar elde etmişlerdir. Geri kazanılan polimerin 6 defa benzer reaksiyonları aynı aktivite ile katalizlediğini ve kısa sürelerde yüksek dönüşümler sağladığını rapor etmişlerdir (İslam ve Mondal 2010).



Şekil 2.5.5. Polimer destekli katalizör ile yapılan Heck reaksiyonu

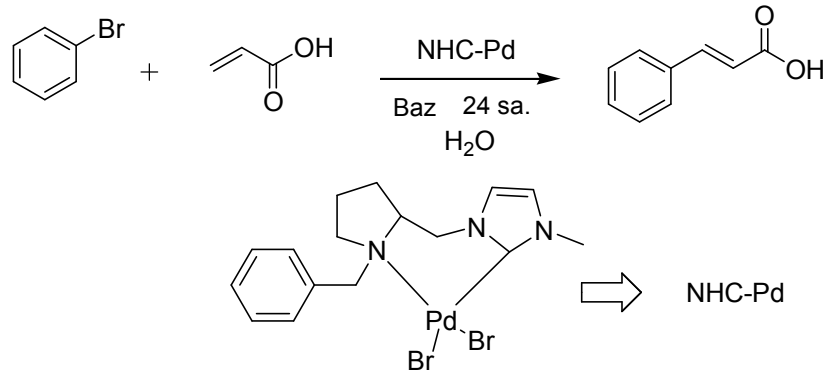
NHC (N-Heterosiklik karben) tipi Katalizörler

Luo ve Kun Lo kafeinden çıkarak elde ettikleri yeni bir NHC-Pd katalizörünün Heck, Suzuki ve Sonagashira kenetlenme reaksiyonlarındaki aktivitelerini incelemişler ve düşük sıcaklıklarda, sulu ortamda katalizörlerinin kullanılabilirliğini göstermişlerdir (Luo ve Kun Lo 2011).



Şekil 2.5.6. NHC-Pd katalizörünün sentezi ve Heck reaksiyonunda kullanımı

Shao ve ark. N-benzil pirolin kullanarak sentezledikleri kompleksin, Heck reaksiyonundaki aktivitesini belirlemek için çözücü olarak sadece su kullanmaları ve yüksek verimler ile kenetlenme ürünleri elde etmeleri çalışmayı farklı kılmıştır. Baz olarak kullandıkları tersiyer-butoksit anyonunun potasyum tuzunun reaksiyon koşullarında tersiyer bütanol ve KOH formlarına dönüştüğünü rapor etmişlerdir. Ortamda oluşan bütanolün reaksiyonu hızlandırıcı etki yarattığı, baz olarak KOH' in rol oynadığı anlaşılmıştır. Çalıştıkları kenetlenme reaksiyonlarında katalizör miktarı %1 'in altına inmemiştir (Shao ve ark. 2011).



Şekil 2.5.7. Sulu ortamda gerçekleştirilen Heck kenetlenmesi

İmidazol ve İmidazol Türevlerini İçeren katalitik Sistemler

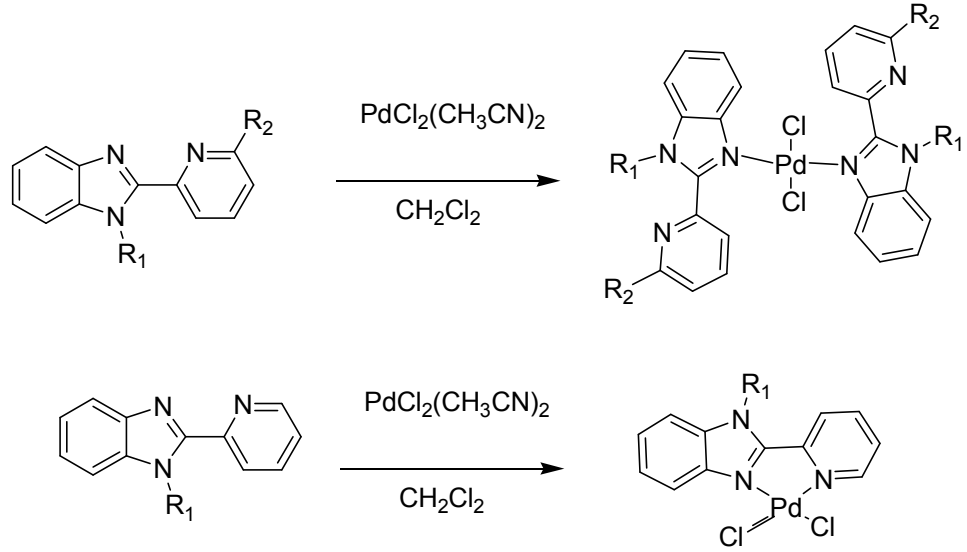
Uzun yıllar boyunca üzerinde çalışılmış ve hala çalışılan imidazol ve imidazol türevlerinin bir çok doğal bileşiğin yapısında bulunduğu bilinmektedir. Ayrıca geçiş metal komplekslerinde ligand olarak kullanılmışlardır (Navarro ve Lippert 2001).

İmidazol halkasının ligand olarak kullanıldığı Paladyum komplekslerinin sayısı çok değildir. Bu alanda yapılan çalışmaların genelinde imidazol türevleri kullanılmıştır, (ör; Benzimidazol, imidazolin, imidazolyum tuzları...).

Benzimidazol Ligandlı Kompleksler

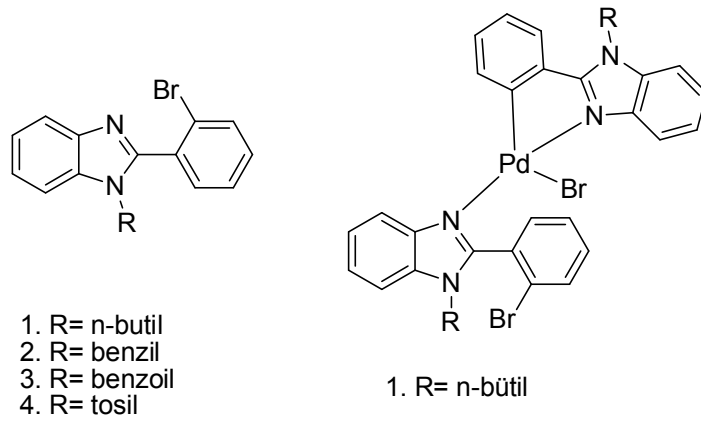
Xi ve ark. yapmış oldukları çalışmada benzimidazol ligandı kullanılmış ve kullanılan ligandın farklı süstitüentler içermesi durumunda farklı geometriye sahip komplekslerin oluşumu gözlenmiştir. Benzimidazol halkasının 2 konumundaki piridinin orto konumundaki süstitüent etkisi karşılık gelen kompleksin yapısının değişmesine neden olmuştur. Her iki kompleks türevinin de yapısı aydınlatıldıktan sonra katalitik aktiviteleri incelenmiş, benzimidazolün tek dişli ligand olarak bağlandığı komplekslerin

aktivitelerinin, çift dişli ligand olarak bağlı bulunduğu komplekslerin aktivitelerinden fazla olduğu rapor edilmiştir (Xi ve ark. 2007).



Şekil 2.5.8. Kompleks oluşumunda sübstitüent etkisi

2-Bromobenzoik asit ve 1,2-Fenilen diamin arasındaki Phillips kondenzasyonu ile sentezlenen benzimidazol ligandının N-alkillenmesi ile Reddy ve Krishna'nın tasarladıkları yeni bir ligand sentezi gerçekleştirilmiştir.



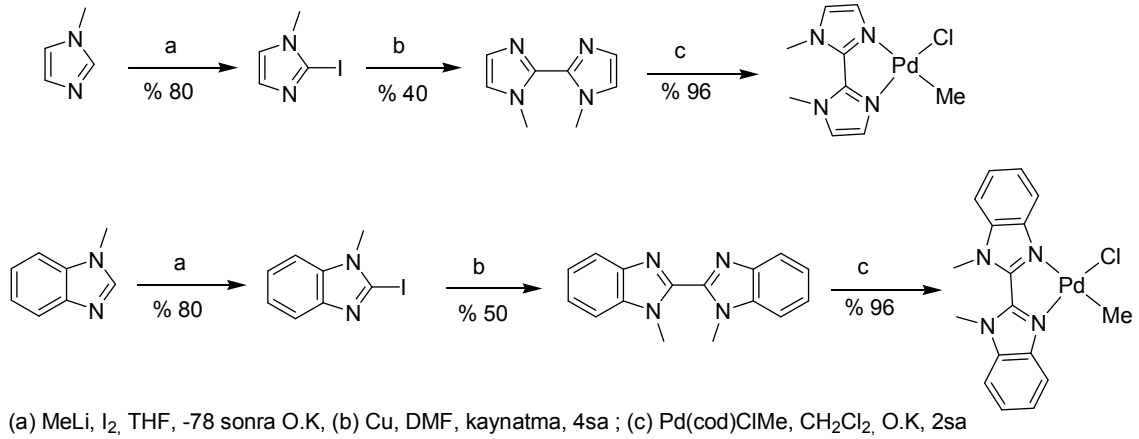
Şekil 2.5.9. Benzimidazol ligandı ve karşılık gelen Pd-katalizörü

Reddy ve Krishna N-sübstitüe benzimidazol ligandları sentezlemişler ve Pd(dba)₂ beraberinde metilakrilat ve brom benzen arasındaki Heck reaksiyonunda katalitik

aktivitelerini incelemişlerdir. NMP içerisinde trietilamin bazı eşliğinde insitu olarak gerçekleştirilen reaksiyonda düşük sıcaklıklarda % 0.2 mol katalizör kullanılarak %89 lara varan dönüşümler elde edilmiştir. Reaksiyon ortamında oluşturdukları katalizörü de izole edip karakterize etmişlerdir (Şekil 2.5.9, sağda) (Reddy ve Krishna 2005).

İmidazol ligandlı bis-Paladyum katalizörü

İyonik sıvı ortamda yapılan çalışmaların Heck tipi kenetlenme reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerin aktivitesini arttırdığı bilinmektedir. Ullman kenetlenmesiyle sentezlenen ligandların Pd(cod)ClMe ile reaksiyonu sonucu elde edilen bis-imidazol-Pd komplekslerinin Heck kenetlenme reaksiyonlarındaki aktiviteleri Alper ve Park tarafından araştırılmıştır.

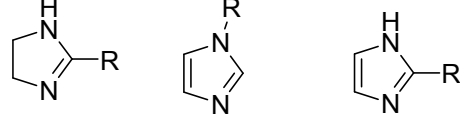


Şekil 2.5.10. Bis-imidazol ligandlarının ve komplekslerinin sentezi

Yapılan optimisasyon çalışmaları sonucunda Et₃N ve DIEA en etkili baz olarak belirlenmiş ve katalizörün geri kazanılıp tekrar tekrar kullanılması için bir seri denemeler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar akrilatın, iyodobenzen ile arilasyonunda her iki ligand ile oluşturulan katalitik sistemin (%1), kısa sürelerde yüksek dönüşümler ile %100' e yakın stereoseçicilikte kenetlenme ürünü verdiklerini göstermiştir. Ayrıca katalizörlerin geri kazanımları sonucu aynı model reaksiyonu aktivite kaybı olmadan 5 defa katalizleyebildiği de rapor edilmiştir. (Alper ve Park 2003).

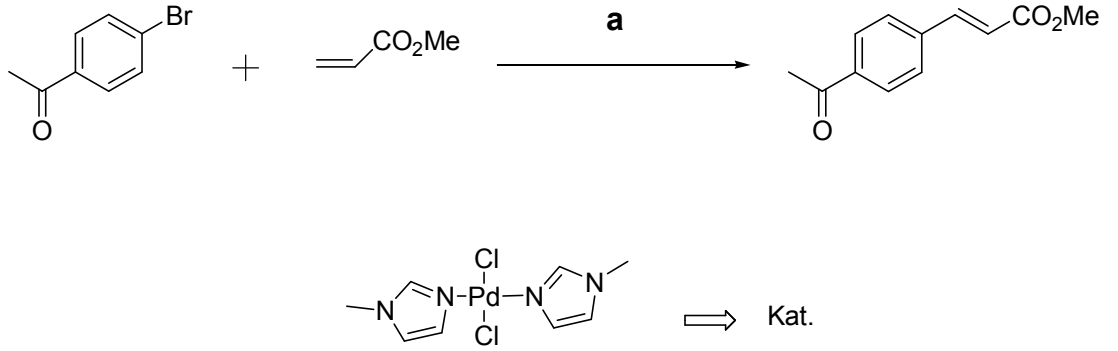
İmidazol ve İmidazolin Ligandlı Sistemler

Hayashi ve ark. bir seri imidazol ve imidazolin türevi ligand sentezi gerçekleştirmiş ve PdCl₂ ile kompleksleştirerek Heck reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini incelemiştir.



Şekil 2.5.11. İmidazolin ve imidazol ligandları

Metil akrilatın, 4-bromtoluen ile arilasyonunda (a = K₂CO₃ beraberinde, 120 °C' de DMF içinde %1 lik PdCl₂ kullanılarak reaksiyon ortamında oluşturulan katalizörün) 24 saat sonunda maksimum %79 dönüşüm sağladığı belirtilmiştir.

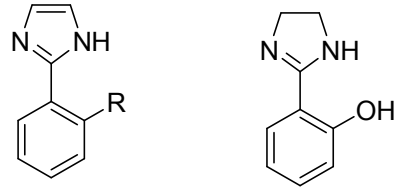


Şekil 2.5.12. Metil akrilatın arilasyonu

Yapılan çalışmalarda 4-bromasetofenon ile n-bütülaakrilat arasındaki kenetlenme reaksiyonu 1 saatte %100 dönüşüm ile sonuçlanmıştır. 4-kloro aril bileşiklerinin de aynı koşullarda azda olsa katalizlenebildiği gösterilmiştir. Reaksiyon ortamında oluşturulan kompleks izole edilerek karakterize edilmiştir. Yalnızca PdCl₂ kullanılarak aynı reaksiyon katalizlenmiş fakat %9 dönüşümden daha iyi sonuç alınamamıştır, buda imidazol ve imidazolin ligandlarının etkisini ortaya koymuştur, Jeffry prosesi koşullarında kullanılan katalizör ile yüksek TON' lara (7000) ulaşılmıştır (Hayashi ve ark. 2007).

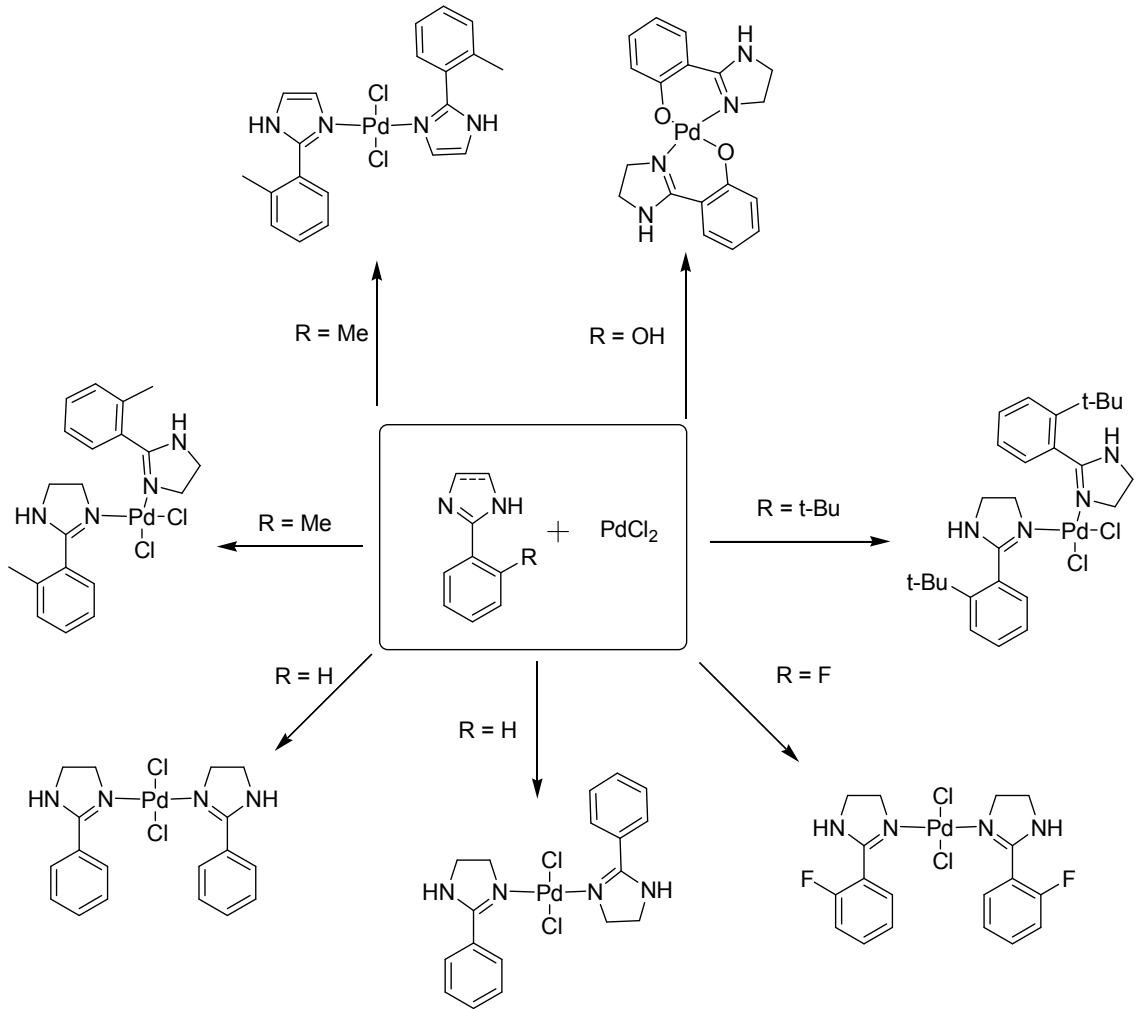
Hayashi ve ark. 2010 yılında yapmış oldukları başka bir çalışmada ise imidazol ve imidazolin halkasındaki süstitüent etkilerinin karşılık gelen paladyum

komplekslerindeki yapı ve geometri üzerindeki değişimleri incelenmiş, fakat katalitik aktiviteleri çalışmamıştır (Hayashi ve ark 2010).



1. R= H
2. R= F
3. R= Me
4. R= t-Bu

Şekil 2.5.13. Hayashi ve ark. kullandıkları imidazol ve imidazolin ligandları



Şekil 2.5.14. Hayashi ve ark. tarafından sentezlenen Pd-kompleksleri

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresi

Çalışmada sentezlenen bileşiklerin ^1H NMR, ^{13}C NMR ve bazı iki boyutlu NMR spektrumları Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Varian Mercury Plus 400 MHz NMR cihazında alınmıştır.

İnfrared Spektrometresi

Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Thermo-Nicolet 6700 FTIR cihazında alınmıştır.

Elementel Analiz Cihazı

Çalışmada sentezlenen bileşiklerin elementel analizleri Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde EuroEA 3000 CHNS cihazında gerçekleştirilmiştir.

X-ışını kırınımı Cihazı

Çalışmada sentezlenen bileşiklerin x-ışını kırınımı İstanbul Üniversitesi İleri araştırmalar laboratuvarında Mo-K α grafit monokromatörlü STOE IPDS II difraktometresiyle alınmıştır.

Erime Noktası Cihazı

Katı bileşiklerin erime noktaları Elektrotermal Digital erime noktası cihazı ile ölçülmüştür.

3.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

3.2.1. Analitik saflıktaki kimyasallar

Aldrich	11,583-5	Fenasil bromür
Across	198530010	Hidroksilamin sülfat
Merck	8.08315.1000	p-Toluidin (4-Metilanilin)
Aldrich	A8.825-5	p-Anisidin (4-Metoksianilin)
Sigma-Aldrich	132934	Anilin
Aldrich	10,090-0	4-Bromanilin
Aldrich	C22415	4-Kloranilin
Sigma-Aldrich	25.254-9	Formaldehid %37
Aldrich	68,312-4	Pd(OAc) ₂
Sigma-Aldrich	S497-2	Stiren
Sigma-Aldrich	135-7702	Brombenzen
Merck	8,01637	4-Bromtoluen
Aldrich	B5,650-1	4-Bromanisol
Aldrich	B5-740-0	4-Brombenzaldehyd
Aldrich	B5-720-6	3-Brombenzaldehyd
Sigma-Aldrich	23,492-3	Bütil akrilat
Aldrich	44,1902	Cs ₂ CO ₃
Sigma-Aldrich	22,358-0	Na ₂ CO ₃
Sigma-Aldrich	31,026-3	K ₂ CO ₃
Sigma-Aldrich	S6014	NaHCO ₃
Merck	1.06268	NaOAc
Merck	1034240100	DMSO-d ₆
Merck	103296	CDCl ₃
Merck	1.00983	Etanol
Merck	1009215000	Dietil eter

Merck	159542	Petrol eteri
Merck	8.222.65	Diklorometan
Merck	8.22275	N,N-Dimetilformamid
Merck	8.03235	N,N-Dimetilasetamid
Sigma-Aldrich	32863-4	N-Metil-2-Pirolidon

3.3. YÖNTEM (Başlıca Sentetik Aşamalar)

3.3.1. 1,4-diaril-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksiterin 1 sentezi

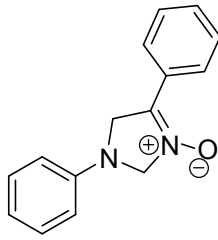
Genel Prosedür 1:

Anilin türevinin (40 mmol) etanol (80 mL) içindeki çözeltisine fenasil bromür oksim (20 mmol, 4.28 g) ilave edilerek karışım oda koşullarında 25 dk karıştırılır. Reaksiyon karışımına formaldehid (40 mmol, 3.2 mL, %37) ilave edilerek 3 saat daha karıştırıldıktan sonra çöken ürün vakumda süzülerek ayrılır ve etanolden kristallendirilir (Coşkun ve Asutay 1997, Coşkun ve Asutay 1999, Coşkun ve Çetin 2009).

Genel Prosedür 2:

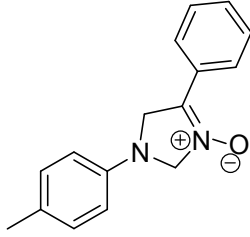
1. Prosedüre göre sentezlenemeyen **1f** ve **1g** bileşiklerinin sentezi için; Anilin türevinin (10 mmol) metanol (20 mL) içindeki çözeltisine Na₂CO₃ (5 mmol) ilave edildikten sonra fenasil bromür oksim (10 mmol) ilave edilerek geri soğutucu altında 25 dakika kaynatılır. Reaksiyon karışımına formaldehid (10 mmol, 0.8 mL, %37) ilave edilerek 6 saat daha sıcakta karıştırıldıktan sonra çöken ürün vakumda süzülür ve saf ürün ele geçer.

1,4-Difenil-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksit **1a**



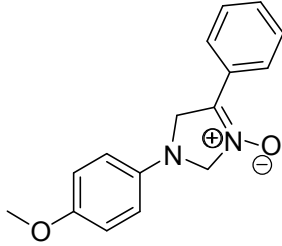
Verim 1.90 g, %40; Etanolden kristallendirilmiştir. Renksiz kristaller, En. 206-207.5 °C; Lit. (Coşkun ve Asutay 1997, 1999) En. 205-206 °C. IR (KBr) $\nu_{\text{C=N-O}}$ 1587; $\nu_{\text{C=N-O}}$ 1299 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 4.76 (2H, t, J = 4.0 Hz), 5.36 (2H, t, J = 4.0 Hz), 6.59 (2H, d, J = 8.0 Hz), 6.88 (1H, t, J = 7.6), 7.39 (2H, t, J = 8.0 Hz), 7.48-7.50 (3H, m), 8.31-8.34 (2H, m). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 52.8; 77.9; 111.5; 118.7; 126.8; 126.9; 128.8; 129.7; 131.1; 136.8; 144.0.

4-Fenil-1-p-tolil-2,5-dihidro-1H-imidazolin 3-oksit 1b



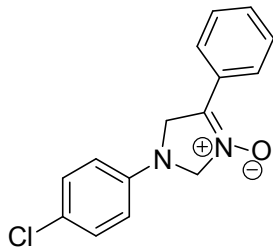
Verim 2.27 g, %45; Etanolden kristallendirilmiştir. Renksiz kristaller, En. 223-224 °C; Lit. (Coşkun ve Asutay 1997, 1999) En. 226-227 °C. IR (KBr) $\nu_{C=N-O}$ 1581; $\nu_{C=N-O}$ 1236 cm^{-1} ; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 2.28 (3H, s), 4.73 (2H, t, J = 4.0 Hz), 5.34 (2H, t, J = 4.0 Hz), 6.51 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.14 (2H, d, J = 6.4 Hz), 7.48-7.51 (3H, m), 8.31-8.33 (2H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 20.3; 53.1; 78.2; 111.6; 126.8; 127.0; 128.0; 128.7; 130.2; 131.0; 137.0; 142.0.

1-(4-Metoksifenil)-4-Fenil-2,5-dihidro-1H-imidazolin 3-oksit 1c



Verim 2.41 g, %45; Etanolden kristallendirilmiştir. Renksiz kristaller, En. 189-190 °C; Lit. (Coşkun ve Asutay 1997, 1999) En. 188-189 °C. IR (KBr) $\nu_{C=N-O}$ 1588; $\nu_{C=N-O}$ 1225 cm^{-1} ; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 3.77 (3H, s), 4.72 (2H, t, J = 4.0 Hz), 5.32 (2H, t, J = 4.0 Hz), 6.56 (2H, d, J = 8.8 Hz), 6.92 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.48-7.50 (3H, m), 8.30-8.33 (2H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 53.5; 55.7; 78.6; 11.7; 115.3; 126.7; 127.0; 128.7; 131.0; 137.0; 152.9.

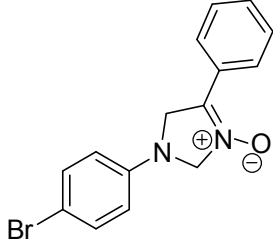
1-(4-Klorofenil)-4-Fenil-2,5-dihidro-1H-imidazolin 3-oksit 1d sentezi



Verim 0.54 g, %10; Etanolden kristallendirilmiştir. Renksiz kristaller, En. 231-232 °C; Lit. (Coşkun ve Çetin 2009) En. 230-232 °C. IR (KBr) $\nu_{C=N-O}$ 1595; $\nu_{C=N-O}$ 1235 cm^{-1} ; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 3.77 (3H, s), 4.78 (2H, t, J = 4.0 Hz), 5.36 (2H, t, J = 4.0 Hz), 6.53 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.29 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.50 (3H, t, J = 3.2 Hz), 8.30-8.33 (2H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$);

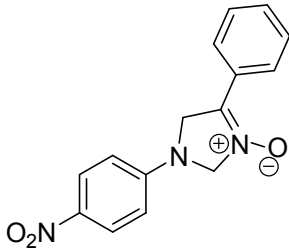
δ (ppm) 53.3; 77.8; 112.7; 123.9; 126.7; 126.8; 128.8; 129.6; 131.2; 136.7; 142.5.

1-(4-Bromofenil)-4-Fenil-2,5-dihidro-1H-imidazolin 3-oksit 1e sentezi



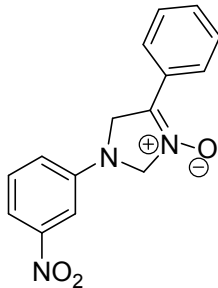
Verim 1.14 g, %16; Etanolden kristallendirilmiştir. Renksiz kristaller, En. 236-237 °C; Lit. (Coşkun ve Çetin 2009) En. 234-236 °C. IR (KBr) $\nu_{\text{C=N-O}}$ 1598; $\nu_{\text{C=N-O}}$ 1245 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 4.77 (2H, t, J = 4.0 Hz), 5.35 (2H, t, J = 4.0 Hz), 6.48 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.42 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.50 (3H, t, J = 3.2 Hz), 8.30-8.32 (2H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 52.9; 77.7; 111.0; 113.1; 126.7; 128.8; 128.1; 131.2; 132.5; 136.6; 142.9.

1-(4-Nitrofenil)-4-Fenil-2,5-dihidro-1H-imidazolin 3-oksit 1f sentezi



Verim 0.75 g, %53; Hardal renkli toz, En. 244-245 °C; IR (KBr) $\nu_{\text{C=N-O}}$ 1600; $\nu_{\text{C=N-O}}$ 1230 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) 4.99 (2H, t, J = 4.0 Hz), 5.48 (2H, t, J = 4.0 Hz), 6.83 (2H, d, J = 9.2 Hz), 7.52-7.53 (3H, m), 8.17 (2H, d, J = 9.2 Hz), 8.37 (2H, d, J = 8.0 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 53.1; 77.1; 90.8; 110.0; 111.8; 126.3; 126.9; 127.45; 129.0; 131.2; 138.0.

1-(3-Nitrofenil)-4-Fenil-2,5-dihidro-1H-imidazolin 3-oksit 1g sentezi



Verim 2.46 g, %87; Yeşil renkli toz, En. 225-227 °C; IR (KBr) $\nu_{\text{C=N-O}}$ 1619; $\nu_{\text{C=N-O}}$ 1230 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) 4.94 (2H, t, J = 4.0 Hz), 5.44 (2H, t, J = 4.0 Hz), 7.12 (2H, d, J = 7.6 Hz), 7.48-7.59 (5H, m), 8.41 (2H, dd, J = 9.6; 2.0 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 53.2; 77.6; 89.8; 106.1; 112.3; 118.8; 127.0; 127.6; 129.0; 130.9; 131.1; 145.7; 149.4.

3.3.2. 1,4-Diaril-1H-imidazollerin 2 sentezi

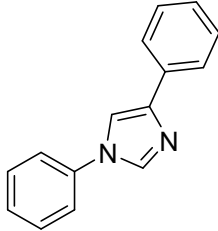
Genel Prosedür 1:

İmidazolin 3-oksit (1 mmol) DMSO (5 mL) içerisinde 80 °C' de çözülür. NaOH (4 mmol, 160 mg) reaksiyon karışımına ilave edilir ve sıcaklık kapatılır. Reaksiyon 30 dakika sonra durdurulur ve damla damla buz parçalarının üzerine dökülür. Çöken ürün süzülerek ayrılır ve ele geçen katı su ile (3 x 5mL) yıkanır. Et₂O/PE sisteminde kristallendirilir. Dönüşümler kantitatifdir.

Genel Prosedür 2:

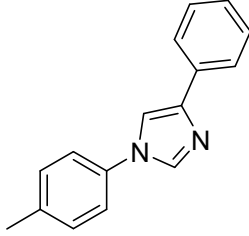
1. Prosedüre göre sentezlenemeyen **2g** bileşiği için; imidazolin 3-oksit (1 mmol) silika (0.5 g) ile dövülerek 160 °C' de çözücüsüz olarak 6 saat karıştırıldı. Katı karışımı CH₂Cl₂ ile vakumlanarak yıkandı. Çözücü düşük basınçta uçurulduktan sonra **2g** bileşiği saf olarak izole edildi.

1,4-Difenil-1H-imidazol 2a



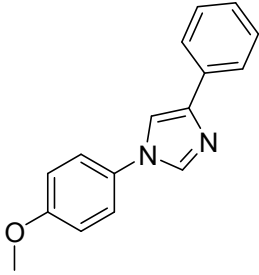
Verim 0.198 g, %90; Et₂O/PE sisteminde kristallendirilmiştir. Sarımtırak kristaller, En. 93-94 °C; Lit. (Coşkun 2001) En. 93-94 °C. IR (KBr) $\nu_{C=N}$ 1606; $\nu_{C=C}$ 1542 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.27 (1H, t, J = 7.6 Hz), 7.39-7.51 (7H, m), 7.56 (1H, s), 7.84 (2H, d, J = 7.6 Hz), 7.89 (1H, s). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 113.7; 121.3; 124.9; 127.1; 127.5; 128.6; 129.9; 133.7; 135.7; 137.2; 143.2. C₁₅H₁₂N₂ (220.27) için hesaplanan C, 81.79; H, 5.49; N, 12.72; Bulunan C, 81.65; H, 5.45; N, 12.65.

4-Fenil-1-p-tolil-1*H*-imidazol 2b



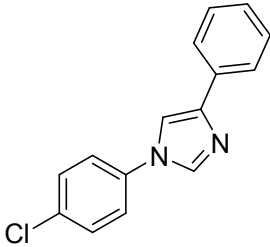
Verim 0.200 g, %85; Et₂O/PE sisteminde kristallendirilmiştir. Açık sarı kristaller, En. 132-133 °C; Lit. (Coşkun 2001) En. 131-133 °C. IR (KBr) $\nu_{C=N}$ 1602; $\nu_{C=C}$ 1552 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 2.40 (3H, s), 7.25-7.30 (5H, m), 7.40 (2H, t, J = 7.2 Hz), 7.53 (1H, d, J = 1.6 Hz), 7.83 (1H, d, J = 1.6 Hz), 7.85 (2H, t, J = 1.2 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 20.1; 113.9; 121.2; 124.9; 127.0; 127.6; 130.4; 133.8; 134.8; 135.7; 137.5; 143.0. C₁₆H₁₄N₂ (234.30) için hesaplanan C, 82.02; H, 6.02; N, 11.96; Bulunan C, 81.95; H, 6.03; N, 11.90.

1-(4-Metoksifenil)-4-fenil-1*H*-imidazol 2c



Verim 0.220 g, %90; Et₂O/PE sisteminde kristallendirilmiştir. Beyaz kristaller, En. 103-104°C; Lit. (Coşkun 2001) En. 102-103 °C. IR (KBr) $\nu_{C=N}$ 1604; $\nu_{C=C}$ 1551 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 3.85 (3H, s), 6.99 (2H, dd, J = 6.4, 2.0 Hz), 7.27 (1H, t, J = 7.2 Hz), 7.34-7.42 (4H, m), 7.48 (1H, d, J = 1.2 Hz), 7.79 (1H, d, J = 1.2 Hz), 7.82-7.84 (2H, m). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 55.6; 114.3; 114.9; 123.0; 124.9; 127.0; 128.6; 130.6; 133.9; 136.0; 142.8; 159.0. C₁₆H₁₄N₂O(250.30) için hesaplanan C, 76.78; H, 5.64; N, 11.19; Bulunan C, 76.70; H, 5.58; N, 11.10.

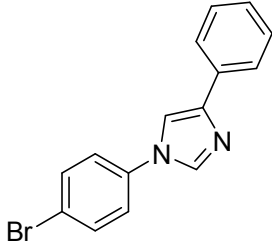
1-(4-Klorofenil)-4-fenil-1*H*-imidazol 2d



Verim 0.204 g, %80; Et₂O/PE sisteminde kristallendirilmiştir. Beyaz kristaller, En. 138-140 °C. IR (KBr) $\nu_{C=N}$ 1601; $\nu_{C=C}$ 1548 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.28 (1H, t, J = 7.6 Hz), 7.36-7.42 (4H,

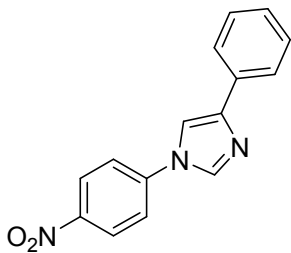
m), 7.46 (2H, dd, J = 6.8, 2.0 Hz), 7.52 (1H, d, J = 1.2 Hz), 7.82 (2H, d, J = 7.6 Hz), 7.86 (1H, d, J = 1.2 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃); δ(ppm) 113.6; 122.5; 124.9; 127.3; 127.7; 130.0; 133.2; 133.4; 135.6; 135.7; 143.5. C₁₅H₁₁ClN₂(254.71) için hesaplanan C, 70.73; H, 4.35; N, 11.00; Bulunan C, 70.65 H, 4.30; N, 11.03.

1-(4-Bromofenil)-4-fenil-1H-imidazol 2e



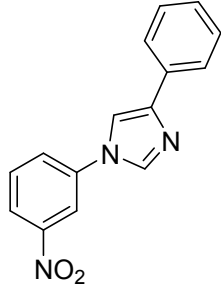
Verim 0.239 g, %80; Et₂O/PE sisteminde kristallendirilmiştir. Gri kristaller, En. 152-153°C. IR (KBr) ν_{C=N} 1594; ν_{C=C} 1554 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃); δ(ppm) 7.29-7.34 (3H, m), 7.41 (2H, t, J = 7.6 Hz), 7.53 (1H, s), 7.63 (2H, d, J = 8.0 Hz), 7.83 (2H, d, J = 8.0 Hz), 7.87 (1H, s). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃); δ(ppm) 113.5; 120.9; 122.7; 124.9; 127.3; 128.7; 133.0; 133.4; 135.5; 136.2; 143.5. C₁₅H₁₁BrN₂(299.17) için hesaplanan C, 60.22; H, 3.71; N, 9.36; Bulunan C, 60.15; H, 3.69; N, 9.30.

1-(4-Nitrofenil)-4-fenil-1H-imidazol 2f



Verim 0.142 g, %50; Turuncu renkli toz, En. 194-195°C. IR (KBr) ν_{C=N} 1597; ν_{C=C} 1558 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃); δ(ppm) 7.32 (1H, t, J = 7.2 Hz), 7.43 (2H, t, J = 7.6 Hz), 7.62-7.64 (3H, m), 7.84 (2H, d, J = 7.2 Hz), 8.02 (1H, d, J = 1.2 Hz), 8.41 (2H, d, J = 8.8 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃); δ(ppm) 112.7; 120.8; 125.1; 125.8; 127.7; 128.8; 132.9; 135.4; 141.8; 144.5; 146.2.

1-(3-Nitrofenil)-4-fenil-1H-imidazol 2g



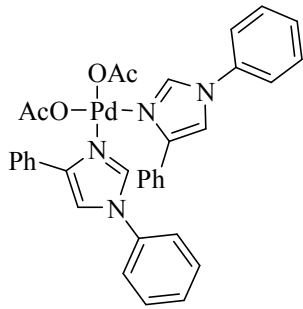
Verim 0.142 g, %50; Turuncu renkli toz, En. 143-145°C. IR (KBr) $\nu_{C=N}$ 1597; $\nu_{C=C}$ 1552 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.33 (1H, t, $J = 7.6$ Hz), 7.44 (2H, t, $J = 7.2$ Hz), 7.65 (1H, d, $J = 1.2$ Hz), 7.74 (1H, t, $J = 8.0$ Hz), 7.85-7.87 (3H, m), 8.17 (1H, s), 8.27 (1H, d, $J = 8.0$ Hz), 8.34 (1H, t, $J = 2.0$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 113.1; 115.9; 122.0; 125.1; 126.5; 126.7; 127.6; 128.7; 131.1; 132.9; 135.4; 138.0; 144.1.

3.3.3 *cis*-bis-1,4-Diaril-1H-imidazol-Pd(II) komplekslerinin 3 sentezi

Genel Prosedür:

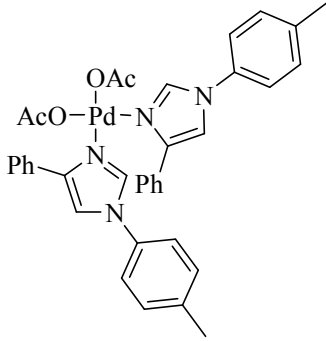
1H-İmidazollerin (0.5 mmol) CH_2Cl_2 (2.5 mL) içerisindeki çözeltisine $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.25 mmol, 0.057 g, %99) ilave edilerek 1gece oda koşullarında karıştırılır. Düşük sıcaklıkta (25-30 °C) çözücü uçurulur ve ele geçen ürün CH_2Cl_2 /Hegzan (1:2) sisteminde soğukta kristallendirilir. Verimler kantitatifdir.

Cis-bis-1,4-diaril-1H-imidazole-Pd(II)-diasetat 3a



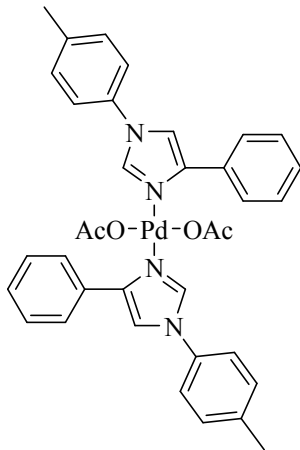
Verim 0.1496 g, %90; CH_2Cl_2 /Hegzan sisteminde kristallendirilmiştir. Turuncu kristaller, En. 100-101°C. IR (KBr) $\nu_{C=N}$ 1596; $\nu_{C=C}$ 1541 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.00 (6H, s), 6.90 (2H, d, $J = 2.0$ Hz), 7.01 - 7.05 (4H, m), 7.27 - 7.57 (10H, m), 7.81 (4H, d, $J = 2.0$ Hz), 8.43 (4H, dd, $J = 8.4, 1.4$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 23.1; 113.9; 121.2; 128.1; 128.4; 128.6; 129.8; 130.1; 131.0; 135.6; 139.1; 142.6; 179.0.

***Cis*-bis-1-(*p*-tolil)-4-fenil-1*H*-imidazole-Pd(II)-diasetat 3b**



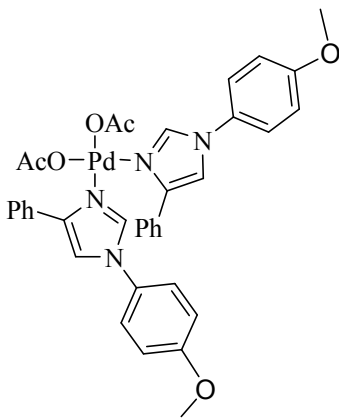
Verim 0.164 g, %95; CH₂Cl₂/Hegzan sisteminde kristallendirilmiştir. Açık sarı kristaller, En. 135-136.5 °C. IR (KBr) $\nu_{C=N}$ 1597; $\nu_{C=C}$ 1524 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.99 (6H, s), 2.40 (6H, s), 6.85 (2H, d, *J* = 1.6 Hz), 6.87 - 6.94 (4H, m), 7.22 (4H, d, *J* = 8.2 Hz), 7.24 - 7.31 (2H, m), 7.48 (4H, t, *J* = 7.8 Hz), 7.73 (2H, d, *J* = 2.0 Hz), 8.36 - 8.43 (4H, m). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 21.0; 25.1; 114.0; 121.0; 128.1; 128.3; 128.5; 130.3; 131.1; 133.2; 138.7; 139.0; 142.4; 178.9.

***Trans*-bis-1-(*p*-tolil)-4-fenil-1*H*-imidazole-Pd(II)-diasetat 3'b**



Verim 0.0936 g, %50; CH₂Cl₂/Hegzan sisteminde soğukta kristallendirilmiştir. Açık sarı kristaller, En. 136-137 °C. IR (KBr) $\nu_{C=N}$ 1598; $\nu_{C=C}$ 1520 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 2.03 (6H, s), 2.41 (6H, s), 7.30 (2H, d, *J* = 1.6 Hz), 7.27 - 7.35 (10H, m), 7.45 (2H, t, *J* = 8.0 Hz), 7.53 (4H, t, *J* = 8.0 Hz), 8.42 (4H, d, *J* = 8.0 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 21.0; 22.6; 115.2; 121.4; 127.8; 128.2; 128.5; 130.5; 131.4; 133.7; 138.5; 138.7; 142.6; 178.3.

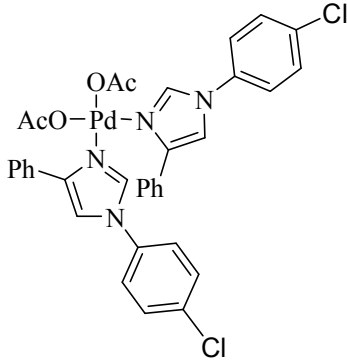
***Cis*-bis-1-(*p*-metoksifenil)-4-fenil-1*H*-imidazole-Pd(II)-diasetat 3c**



Verim 0.172 g, %95; H₂Cl₂/Hegzan sisteminde kristallendirilmiştir. Sarı kristaller, En. 128-129 °C. IR (KBr) $\nu_{C=N}$ 1597; $\nu_{C=C}$ 1519 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 2.00 (6H, s), 3.86 (6H, s), 6.80 (2H, d, *J* = 1.6 Hz), 6.89 - 6.94 (8H, m), 7.30 (2H, t, *J* = 8.0 Hz), 7.50 (4H, t, *J* = 8.0 Hz), 7.70 (2H, d, *J* = 1.6 Hz), 8.44 (4H, d, *J* = 5.2 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm)

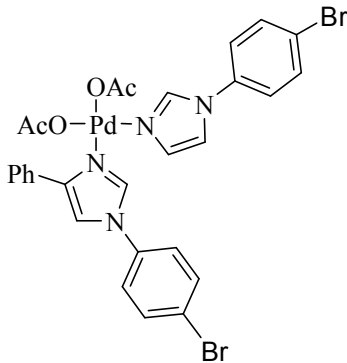
23.1; 55.6; 114.4; 114.7; 122.9; 128.1; 128.2; 128.5;
128.9; 131.2; 139.3; 142.3; 159.5; 178.7.

Cis-bis-1-(p-klorofenil)-4-fenil-1H-imidazole-Pd(II)-diasetat 3d



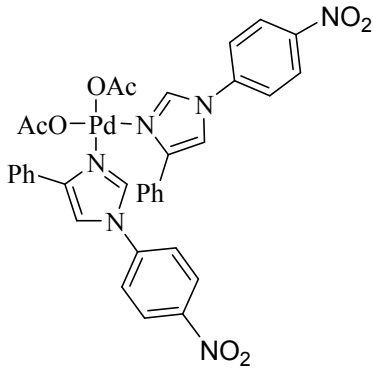
Verim 0.174 g, %95; CH₂Cl₂/Hegzan sisteminde kristallendirilmiştir. Beyaz kristaller, En. 139-140 °C. IR (KBr) $\nu_{C=N}$ 1588 $\nu_{C=C}$ 1512 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.99 (6H, s), 6.86 (2H, d, *J* = 1.6 Hz), 6.99 (4H, d, *J* = 9.2 Hz), 7.30 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 7.42 (4H, d, *J* = 9.2 Hz), 7.48 (4H, t, *J* = 7.6 Hz), 7.81 (2H, d, *J* = 1.6 Hz), 8.39 (4H, d, *J* = 7.2 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 23.0; 113.8; 122.3; 128.1; 128.5; 128.6; 130.0; 130.8; 134.0; 134.5; 139.2; 142.8; 179.0.

Cis-bis-1-(p-bromofenil)-4-fenil-1H-imidazole-Pd(II)-diasetat 3e



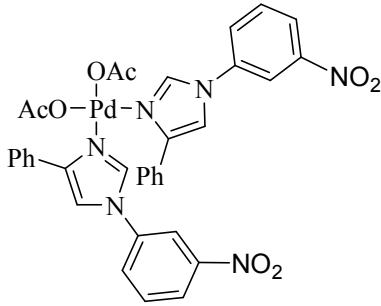
Verim 0.195 g, %95; CH₂Cl₂/Hegzan sisteminde kristallendirilmiştir. Beyaz kristaller, En. 186-187 °C. IR (KBr) $\nu_{C=N}$ 1594 $\nu_{C=C}$ 1512 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.99 (6H, s), 6.86 (2H, s), 6.92 (4H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.30 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 7.48 (4H, t, *J* = 7.2 Hz), 7.57(4H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.83 (2H, s), 8.39 (4H, d, *J* = 7.2). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 23.1; 113.7; 122.3; 122.6; 128.1; 128.5; 128.6; 130.8; 133.0; 134.5; 139.3; 142.8; 178.9

Cis-bis-1-(p-nitrofenil)-4-fenil-1H-imidazole-Pd(II)-diasetat 3f



Verim 0.178 g, %90; CH₂Cl₂/Hegzan sisteminde kristallendirilmiştir. Turuncu kristaller, En. 145-146 °C. IR (KBr) $\nu_{C=N}$ 1594 $\nu_{C=C}$ 1512 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.99 (6H, s), 6.95 (2H, d, *J* = 1.6 Hz), 7.18-7.25 (6H, m), 7.41 (4H, t, *J* = 8.0 Hz), 7.96 (2H, d, *J* = 1.6 Hz), 8.27 (4H, d, *J* = 8.8 Hz), 8.33 (4H, d, *J* = 7.2 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 22.9; 113.1; 120.8; 121.1; 125.6; 125.8; 128.2; 128.7; 128.8; 139.8; 143.5; 147.1; 179.3.

Cis-bis-1-(m-nitrofenil)-4-fenil-1H-imidazole-Pd(II)-diasetat 3g



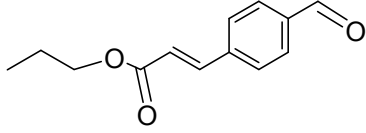
Verim 0.178 g, %90; CH₂Cl₂/Hegzan sisteminde kristallendirilmiştir. Turuncu kristaller, En. 142-144 °C. IR (KBr) $\nu_{C=N}$ 1595 $\nu_{C=C}$ 1510 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.98 (6H, s), 6.94 (2H, d, *J* = 0.6 Hz), 7.30-7.50 (8H, m), 7.84 (2H, d, *J* = 2.0 Hz), 7.91 (2H, d, *J* = 0.6 Hz), 8.21 (4H, d, *J* = 7.2 Hz), 8.38 (4H, d, *J* = 7.2 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 22.9; 113.7; 116.5; 123.3; 127.1; 128.2; 128.8; 128.9; 130.4; 131.0; 136.3; 139.7; 143.3; 148.7; 179.4.

3.3.4 Pd komplekslerinin 3 Heck kenetlenme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerinin belirlenmesi

Genel Prosedür 1:

4-Brombenzalhit (0.5 mmol) ve n-bütülaakrilat (0.75 mmol) karşılık gelen katalizör ve tablolarda belirtilen koşullarda ısıtılmıştır. İzolasyon prosedürü: reaksiyon karışımı damla damla buz parçalarının üzerine dökülür ve Et₂O ile ekstrakte edilir (3X5 mL), organik faz su ile yıkanır (3X5 mL), Et₂O/PE sisteminde kristallendirilir.

(E)-Bütül-4-(4-formilfenil)-büt-3-enoat 4

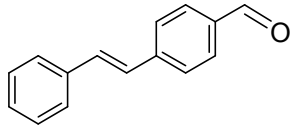


Verim 0.058 g, %50 Eterden kristallendirilmiştir. Turuncu kristaller, En. 38–39 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0.97 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 1.43–1.47 (2H, m), 1.68–1.74 (2H, m), 4.23 (2H, t, *J* = 6.4 Hz), 6.56 (1H, d, *J* = 16.0 Hz), 7.67–7.73(3H, m), 7.91 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 10.03 (1H, s).

Genel Prosedür 2:

4-Brombenzaldehyt (0.5 mmol) ve stiren (0.75 mmol) karşılık gelen katalizör ve tablolarda belirtilen koşullarda ısıtılmıştır. İzolasyon prosedürü: reaksiyon karışımı damla damla buz parçalarının üzerine dökülür ve çöken ürün süzülerek alınır. Ele geçen katı su ile yıkanır ve eterden kristallendirilir.

(E)-4-Strilbenzaldehyd 5

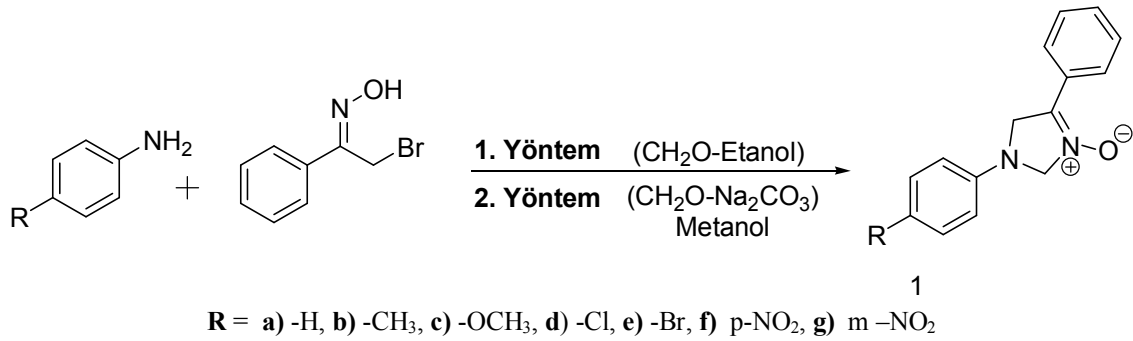


Verim 0.075 g, %70; Açık sarı renkli kristaller, En. 108-109 °C; Lit (Kim ve ark. 2010) En. 108-109 °C. IR (KBr) $\nu_{C=O}$ 1693 $\nu_{C=C}$ 1596 cm^{-1} ; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.15 (1H, d, *J* = 16.4 Hz), 7.25 (1H, d, *J* = 16.4 Hz), 7.32 (1H, t, *J* = 6.8 Hz), 7.40 (2H, t, *J* = 6.8 Hz), 7.56 (2H, t, *J* = 6.8 Hz), 7.67(2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.88 (2H, d, *J* = 8.4), 10.00 (1H, s). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 126.9; 127.3; 128.5; 128.8; 130.3; 132.2; 135.3; 136.5; 143.4; 191.7. C₁₅H₁₂O (208.26) için hesaplanan C, 86.51; H, 5.81; Bulunan C, 87.01; H, 5.80.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4. 1. 1,4-Diaril-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksitlerin 1 Sentezi

Anilin türevlerinin etanol içinde oda koşullarında önce fenasil bromür oksim, daha sonra da formaldehid ile reaksiyonu sonucu literatüre laboratuvarımız tarafından kazandırılmış olan prosedüre uygun şekilde (Coşkun ve Asutay 1997, 1999) bir seri imidazolin 3-oksit **1** sentezlenmiştir (Şekil 4.1.1). **1f-g** bileşiklerinin sentezi ise genel prosedüre uygun olarak gerçekleştirilememiştir. Fakat yeni geliştirilen bir yöntem ile **1f-g** bileşikleri elde edilmiştir. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonları spektroskopik yöntemler ve elementel analiz ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler literatürdeki veriler ile uyumludur (Coşkun ve Çetin 2009).



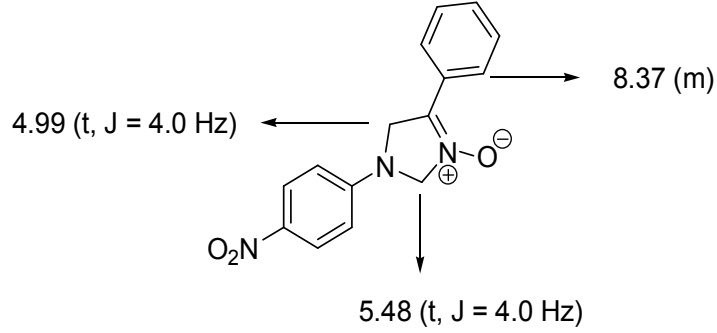
Şekil 4.1.1. İmidazolin 3-oksitlerin **1** sentezi

Çizelge 4.1.1. **1** Bileşiklerinin E.N ve karşılaştırmalı izolasyon verimleri

Sıra	R	E.N. (°C)	Verim % 1.yöntem	Verim % 2.yöntem	
1	1a	H	205-206	40	70
2	1b	Me	226-227	45	85
3	1c	MeO	188-189	45	85
4	1d	Cl	230-232	10	70
5	1e	Br	234-236	16	60
6	1f	4-NO ₂	244-245	---	53
7	1g	3-NO ₂	225-227	---	80

2.Yönteme göre yeni sentezlenen imidazolin 3-oksitlerin **3f-g** CDCl₃' de kaydedilen ¹H NMR spektrumlarında C2 ' ye bağlı protonlar 5.48 ppm civarında C5 'e bağlı protonlar da 4.99 ppm civarında triplet olarak pik vermektedirler. C4 'e bağlı fenil halkasının orto protonları 8.37 ppm civarında gözlenmektedir. ¹³C NMR spektrumunda C2 karbonunun

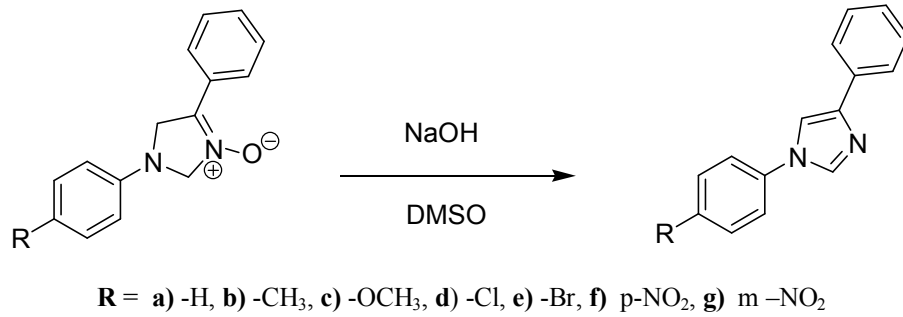
77.1 ppm, C5 karbonunun 53.1 ppm ve C4 karbonunun 126.3 ppm civarında rezonans olduğu görülmektedir. Bileşiklerin IR spektrumlarında $\nu_{\text{C=N-O}}$ gerilme frekansları 1600cm^{-1} , $\nu_{\text{C=N-O}}$ gerilme frekansları da 1230cm^{-1} civarındadır.



Şekil 4.1.2. 1f bileşiğinin CDCl_3 içinde alınan karakteristik ^1H NMR değerleri

4.2. 1,4-Diaril-1H-imidazollerin 2 Sentezi

İmidazolin 3-oksitlerin 1 DMSO içinde NaOH ile dehidrasyonu sonucu kantitatif olarak imidazoller 2 sentezlenmiştir (Şekil 4.2.1).



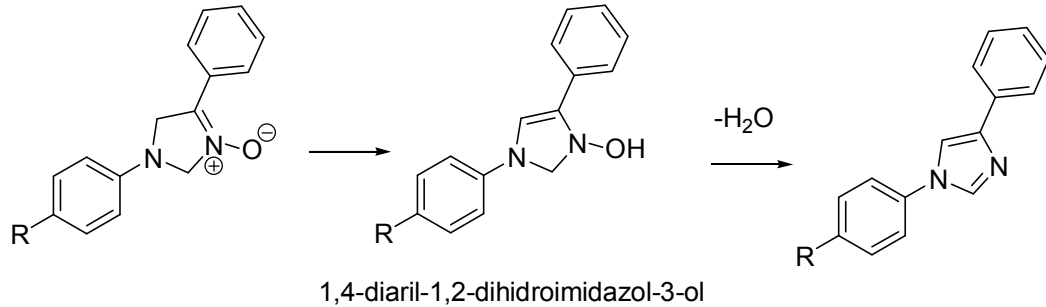
Şekil 4.2.1. 1H-imidazollerin 2 sentezi

Çizelge 4.2.1. İmidazollerin 2 E.N. ve izolasyon verimleri

Sıra	R	E.N. (°C)	Verim %	
1	2a	H	93-94	90
2	2b	Me	131-132	95
3	2c	MeO	102-103	93
4	2d	Cl	138-140	85
5	2e	Br	152-153	80
6	2f	4-NO ₂	194-195	60
7	2g	3-NO ₂	143-145	50

İmidazollerin 2 CDCl₃ ‘ de kaydedilen ¹H NMR spektrumunda C2’ ye bağlı protonun 7.83 ppm civarında, C5‘ e bağlı protonun 7.53 civarında dublet halinde, C4’ e bağlı fenilin orto protonlarının da 7.85 ppm civarında rezonans olduğu gözlenmiştir. İmidazolin 3-oksitlerin 1 dehidrasyonu sonucu halkanın aromatik özellik kazanması C2 ve C5’ e bağlı protonların rezonans değerlerini daha düşük alana kaydırmıştır.

İmidazolin 3-oksitlerin 1 bazik ortamda dehidrasyonu ara basamakta oluşan 1,4-diaril-1,2-dihidro-3-ol’ lerin su eliminasyonunu içermesi muhtemeldir (Şekil 4.2.2.).



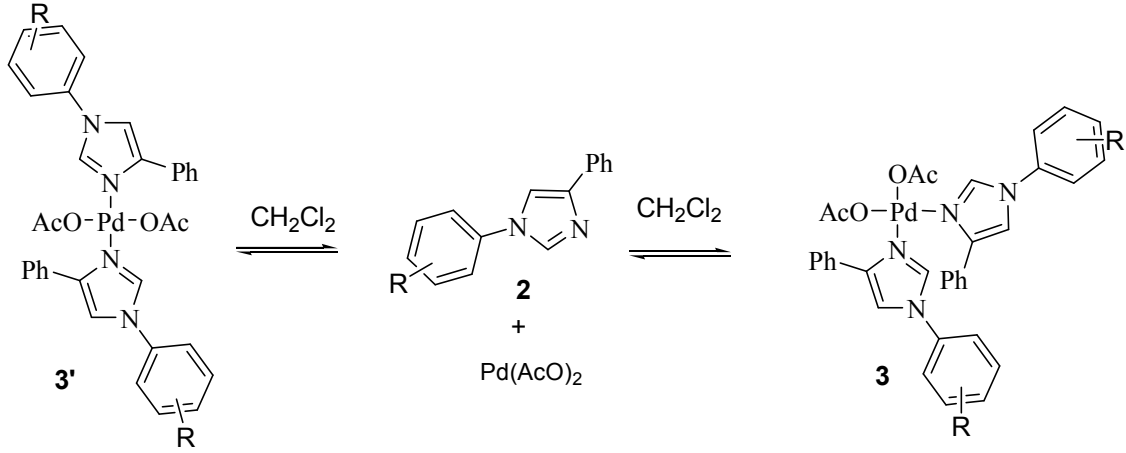
Şekil 4.2.2. İmidazol 2 oluşum mekanizması

4.3. 1,4-Diaril-1*H*-imidazol-Pd(II) Komplekslerinin 3 Sentezi

4.3.1. Cis-bis-1,4-diaril-1*H*-imidazol-Pd(II)-diasetat komplekslerinin 3 sentezi

Pd(OAc)₂ ‘ nin CH₂Cl₂ içerisinde 1*H*-imidazoler 2 ile oda koşullarında gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu 2-3 dakika gibi çok kısa sürelerde Pd-kompleksleri 3 kantitatif olarak sentezlenmiştir. Yapılan NMR ölçümleri sonrası cis ve trans izomerlerinin

oluştugu gözlenmiştir. Reaksiyon karışımını 1 gece oda koşullarında karıştırdıktan sonra kristallendirilerek %100 cis-Pd kompleksleri elde edilmiştir.



Şekil 4.3.1.1. Pd-komplekslerinin 3 denge reaksiyonu

Çizelge 4.3.1. 3 Bileşiklerinin E.N ve izolasyon verimleri

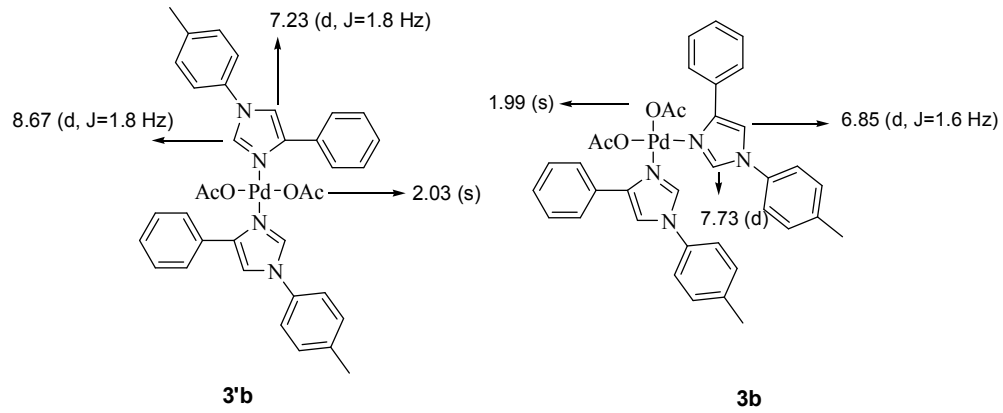
Sıra	R	E.N. (°C)	Verim %	
1	3a	H	100-101	90
2	3b	Me	135-136.5	95
3	3c	MeO	128-129	95
4	3d	Cl	139-140	95
5	3e	Br	186-187	95
6	3f	4-NO ₂	145-146	90
7	3g	3-NO ₂	142-144	90

3 bileşiklerinin CDCl₃' te kaydedilen ¹H NMR spektrumunda C2' ye bağlı proton 7.70 ppm civarında, C5' e bağlı protonun 6.80 ppm civarında dublet şeklinde, C4' e bağlı fenilin orto protonlarının da 8.44 ppm civarında rezonans olduğu gözlenmiştir. İmidazollerin 2 metal atomuna koordine olmaları sonucu C4' e bağlı fenilin orto protonları, metal atomundaki asetoksi gruplarının anizotropik etkisi ile daha düşük alanda rezonans olmuşlardır. İmidazol halkasının 3 konumundaki N atomu üzerinden metale koordine olması aromatik halkadaki elektron yoğunluğunu azaltmıştır. Halkadaki elektron yoğunluğunun azalması anizotropik etkinin azalmasına neden olmuştur, bu azalış C2 ve C5 protonlarının daha yüksek alanda rezonans olmalarına

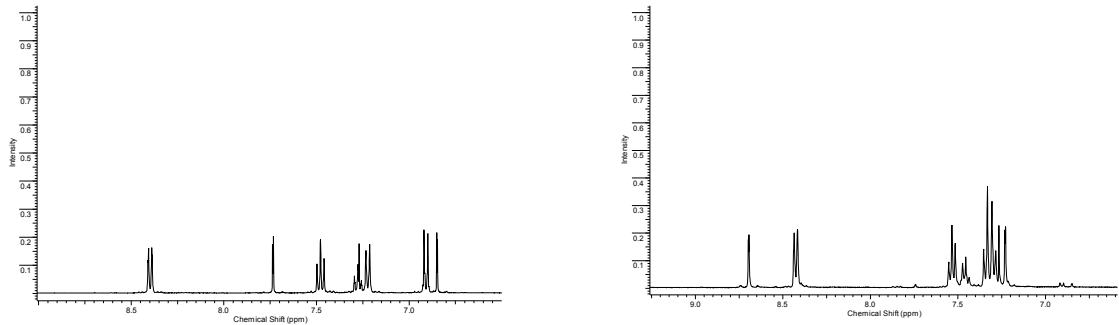
sebepl olmuştur. Asetoksi grubundaki metil protonlarında 1.99 ppm de rezonans oldukları gözlenmiştir. Ayrıca IR spektrumlarında da imidazol halkasındaki C=C ve C=N gerilme frekanslarının daha düşük frekanslara kayması imidazollerin 2 metale koordine olduğunu desteklemektedir.

4.3.2. Trans-bis-1-(p-tolil)-4-fenil-1*H*-imidazole-Pd(II)-diasetat **3'b** kompleksinin izolasyonu

2b bileşiğinin oda koşullarında Pd(OAc)₂ ile DCM içerisinde reaksiyonu 30 dk. sonra durdurulmuş ve diklorometan:hekzan (1:2) sisteminde soğukta kristallendirilerek **3'b** bileşiği elde edilmiştir. Daha sonraki sentezlerde kristallendirme aşamasında trans ürün ile aşılama yöntemiyle trans ürün **3'b** elde edilmiştir. CDCl₃' te kaydedilen ¹H NMR spektrumunda C2' ye bağlı protonun 8.67 ppm civarında, C5' e bağlı protonun ise 7.23 ppm civarında rezonans oldukları görülmüştür. Cis ürüne göre C2 protonlarının daha düşük alanda rezonans olmaları metale bağlı olan asetoksi gruplarının anizotropik etkisi ile açıklanmıştır. Asetoksi grubuna bağlı metil protonlarının da 2.03 ppm civarında rezonans oldukları görülmüştür.

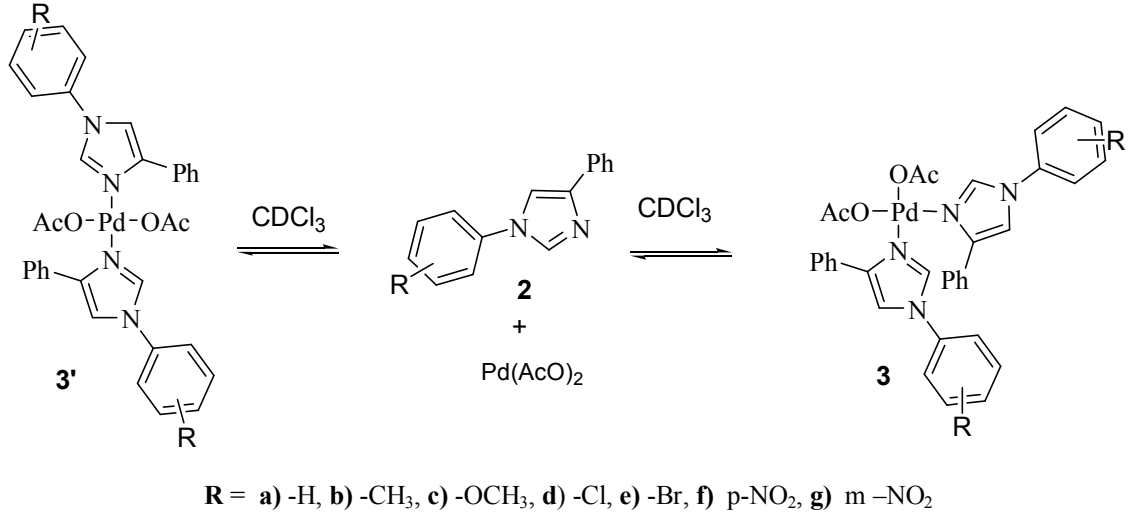


Şekil 4.3.2.1. **3'b** ve **3b** bileşiklerinin karakteristik ¹H NMR değerleri



Şekil 4.3.2.2. **3b** (solda) ve **3'b** (sağda) Komplekslerinin ¹H NMR spektrumları

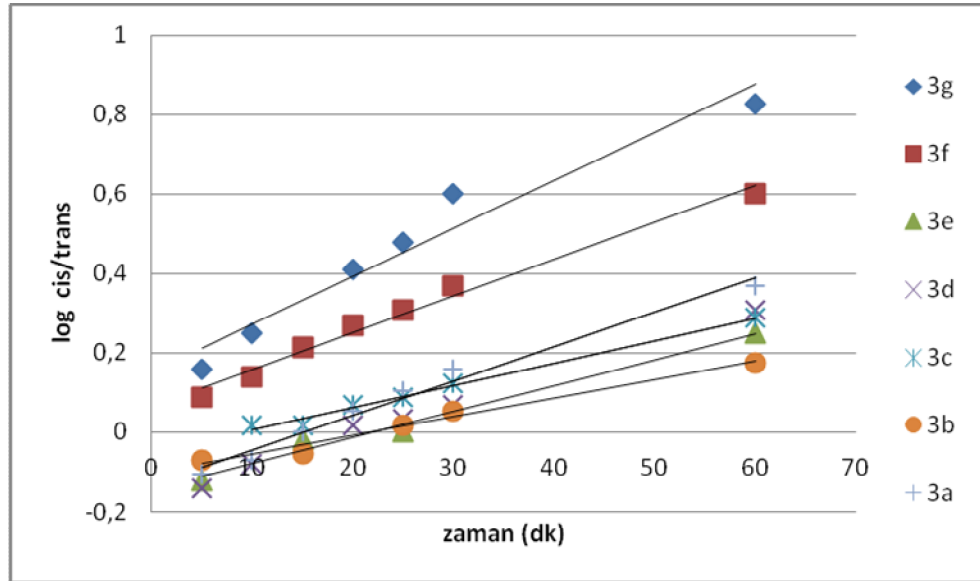
4.3.3. 3 Bileşiklerinin CDCl₃ ortamındaki cis:trans dengelerinin incelenmesi



Şekil 4.3.3.1. 3 Bileşiklerinin CDCl₃ içindeki cis:trans dengeleri

2 Bileşiklerinin belirtilen koşullarda Pd(OAc)₂ ile reaksiyonu sonucu çok hızlı şekilde 3 bileşikleri oluşmuştur. 3 bileşiklerinin oluşumu ¹H NMR ile takip edilmiş ve elde edilen veriler sonucu cis-trans ürünlerinin zamana bağlı olarak çözücü ortamında dönüşümleri gözlenmiştir. Bu dönüşümler planlanan bir seri deney ile incelenmiştir (Şekil 4.3.3.1.). Deneysel veriler sonucu 3a-g bileşiklerinin süstitüente bağımlı olarak cis:trans dengesinin zamana göre değiştiği ve bir süre sonra dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde hem elektron salıcı hem de elektron çekici grupların cis-komplekslerin oluşumunu favore ettiği görülmüş, ancak elektron çekici grupların varlığı, başlangıç oranlarının cis-kompleks oluşumu yönünde etki yaptığı ve çok daha kısa sürelerde dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir. 3 Bileşiklerinin cis:trans oranlarının logaritma değerlerinin zamana bağlı değişim grafikleri çizildiğinde elde edilen doğruların R² değerleri 0.99 civarındadır. Ayrıca elde edilen doğruların eğimleri incelendiğinde elektron çekici grupların daha büyük eğimlere sahip olduğu görülmüştür. Bu veriler de elektron çekici süstitüent taşıyan komplekslerin çözücü içinde oluşan dengeye daha kısa sürelerde ulaştığını doğrulamıştır (Şekil 4.3.3.2). Cis-trans dönüşümlerinin trans konumda bulunan ligandın metalden ayrılması, sonra ise cis konumda yeniden metale koordine olması şeklinde ilerlediği düşünülmüş ve elektron

çekici grupların daha kısa sürelerde dengeye ulaşmasının bu düşünceyi destekler nitelikte olduğu kabul edilmiştir.

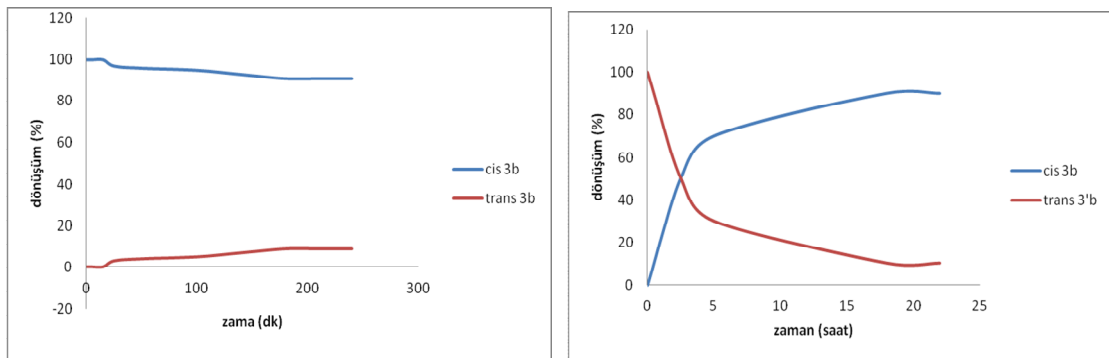


Şekil 4.3.3.2. 3 Bileşiklerinin sübtütüentlere göre cis:trans oranlarının zamana göre değişimi

Çizelge 4.3.3.1. 3 Bileşiklerine ait grafiklerin eğim ve R^2 değerleri

$y=mx+n$	3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g
m	0.0108	0.0056	0.0049	0.0074	0.0062	0.0112	0.017
n	-0.1655	-0.1219	-0.0332	-0.1528	-0.1372	0.0345	0.0726
R^2	0.99	0.98	0.98	0.99	0.99	0.99	0.98

Trans ve cis olarak izole edilen **3'b** ve **3b** bileşikleri içinde çözücü ortamında cis:trans dengesinin belirlenmesi için bir seri ölçüm yapılmıştır. (Şekil 4.3.3.3).

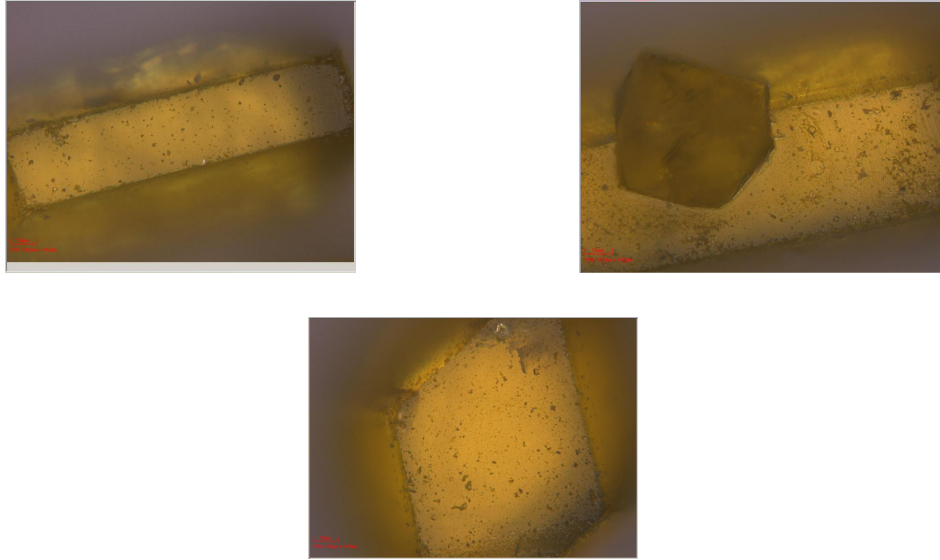


Şekil 4.3.3.3. İzole **3'b** (sağda) ve **3b** (solda) bileşiklerinin cis:trans dengesinin zamana göre değişim grafikleri

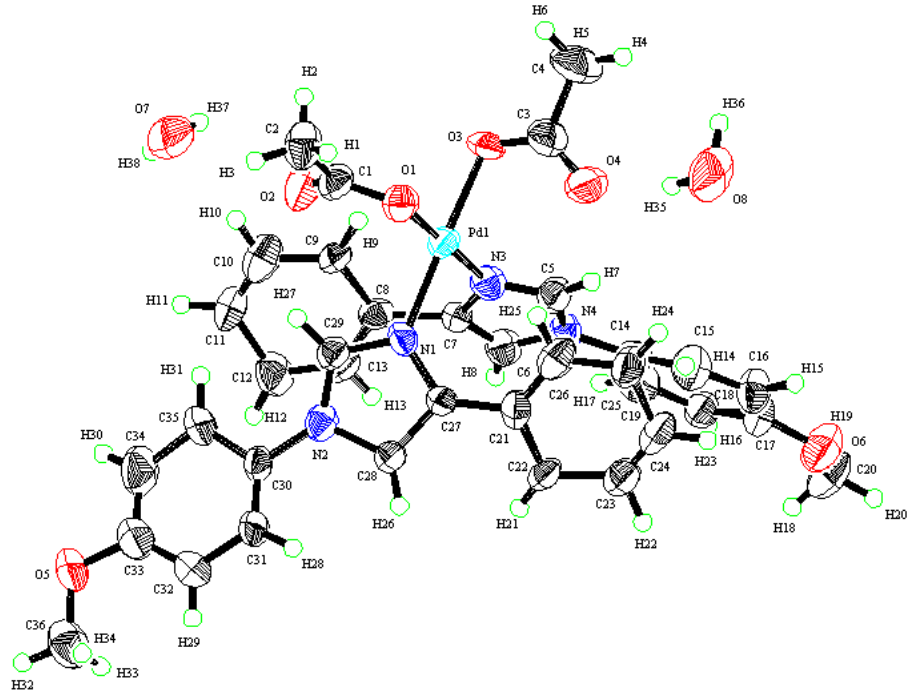
İzole olarak elde edilen **3'b** ve **3b** bileşiklerinin de reaksiyon ortamında meydana gelen dengeye ulaştığı belirlenmiştir. **3b** kompleksi ile 4 saat sonunda dengeye ulaşılrken, **3'b** kompleksi ile 18 saat sonra dengeye ulaşılmıştır.

4.4. X-Işını Kırınımı ile **3c** Bileşiğinin Yapı Analizi

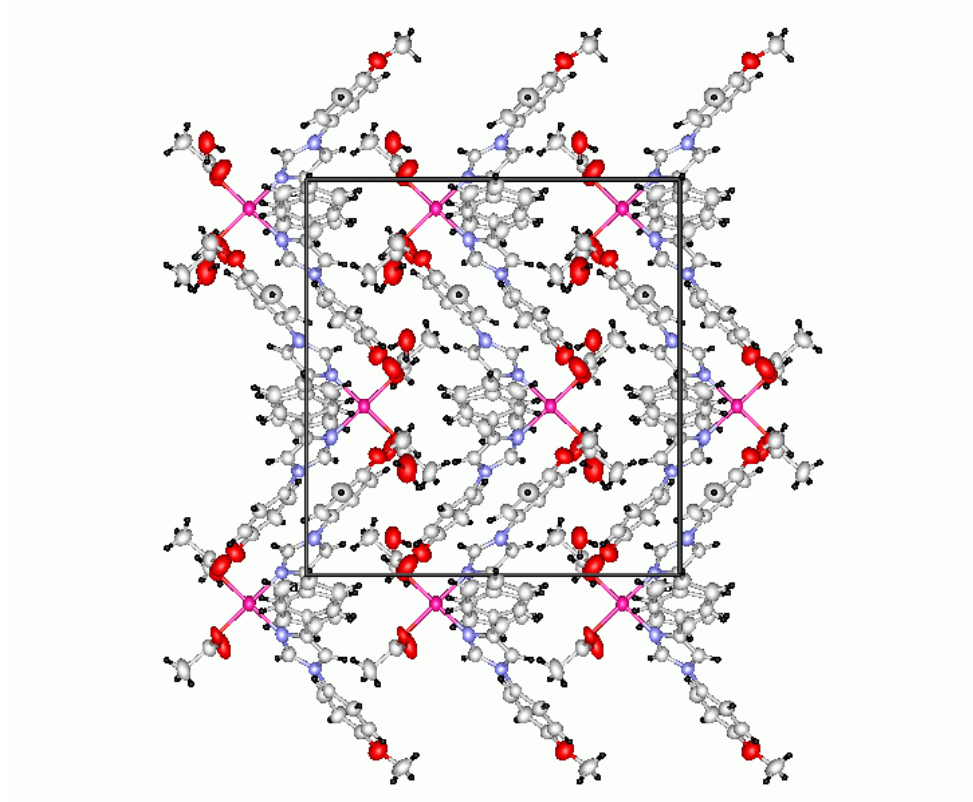
Sentezlenen komplekslerin kristallendirme çalışmaları sonucu **3c** bileşiğinin CH₂Cl₂/hekzan (1:2) sistemi içinde tek kristalleri elde edilmiştir. Açık sarı renkli olan kristallerin mikroskop altında fotoğrafı çekilmiştir (**Şekil 4.4.1**). **3c** bileşiğinin yapısının X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılması spektroskopik ve elementel analiz verilerini doğrulamaktadır. **3c** bileşiğinin ORTEP diyagramı **şekil 4.4.2'** de birim hücredeki istiflenmesi de **şekil 4.4.3'** de gösterilmiştir.



Şekil 4.4.1. **3c** Bileşiğine ait kristallerin mikroskop altındaki görüntüleri (100 kat büyütülmüş)



Şekil 4.4.2. 3c bileşiğinin ORTEP diyagramı



Şekil 4.4.3. 3c bileşiğinin istiflenme şekli

X-ışını kırınımı yöntemiyle yapı ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır. İmidazollerin **2** metal atomuna 3 konumundaki N atomu üzerinden cis konumlanarak bağlandıkları ve molekülün cis-karedüzlem geometriyi benimsediği yapılan ölçümler sonucunda anlaşılmıştır. Kompleks yapısında asetat grupları ile hidrojen bağı yapan iki tane su molekülü olduğu görülmüştür. **3c** bileşiğine ilişkin kristalografik veriler **çizelge 4.4.1'** de verilmiştir. Ayrıca **3c** bileşiği için seçilmiş bazı geometrik parametreler **çizelge 4.4.2** ve **çizelge 4.4.3'** de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4.1. 3c Bileşiğine ait bazı kristalografik bilgiler

Kristalografik Veriler	3c
Kapalı formül	$C_{36}H_{38}N_4O_8Pd$
Molekül ağırlığı	761.12 g/mol
Kristal rengi ve şekli	sarı, prizma
Kristal boyutu	0.60 X 0.30 X 0.20 mm
Kristal sistemi	monoklinik
Kafes tipi	C-merkezli
Kafes parametreleri	$a = 11.9275(3) \text{ \AA}$ $b = 16.5119(3) \text{ \AA}$ $c = 17.8683(5) \text{ \AA}$ $\beta = 99.171(1)^\circ$ $V = 3474.1(2) \text{ \AA}^3$
Uzay grubu	Cc (#9)
Z değeri	4
Dhesaplanan	1.455 g/cm ³
F000	1568.00
μ (MoK α)	5.92 cm ⁻¹

Çizelge 4.4.2. 3c Bileşiği için hesaplanan bağ uzunlukları (Å)

atom	atom	uzaklık	atom	atom	Uzaklık
Pd(1)	O(1)	2.003(6)	Pd(1)	O(3)	2.036(6)
Pd(1)	N(1)	2.019(6)	Pd(1)	N(3)	2.024(7)
O(1)	C(1)	1.299(9)	O(2)	C(1)	1.23(1)
O(3)	C(3)	1.25(1)	O(4)	C(3)	1.23(1)
O(5)	C(33)	1.37(1)	O(5)	C(36)	1.44(1)
O(6)	C(17)	1.37(1)	O(6)	C(20)	1.41(1)
N(1)	C(27)	1.384(8)	N(1)	C(29)	1.355(9)
N(2)	C(28)	1.462(8)	N(2)	C(29)	1.33(1)
N(2)	C(30)	1.439(9)	N(3)	C(5)	1.28(1)
N(3)	C(7)	1.387(9)	N(4)	C(5)	1.36(1)
N(4)	C(6)	1.301(9)	N(4)	C(14)	1.436(9)
C(1)	C(2)	1.51(1)	C(3)	C(4)	1.52(2)
C(6)	C(7)	1.27(1)	C(7)	C(8)	1.529(8)
C(8)	C(9)	1.412(8)	C(8)	C(13)	1.359(9)
C(9)	C(10)	1.39(1)	C(10)	C(11)	1.32(1)
C(11)	C(12)	1.58(1)	C(12)	C(13)	1.31(1)
C(14)	C(15)	1.37(1)	C(14)	C(19)	1.49(1)
C(15)	C(16)	1.33(1)	C(16)	C(17)	1.39(1)
C(17)	C(18)	1.42(1)	C(18)	C(19)	1.35(1)
C(21)	C(22)	1.43(1)	C(21)	C(26)	1.37(1)
C(21)	C(27)	1.419(8)	C(22)	C(23)	1.50(1)
C(23)	C(24)	1.16(1)	C(24)	C(25)	1.46(1)
C(25)	C(26)	1.37(1)	C(27)	C(28)	1.441(9)
C(30)	C(31)	1.29(1)	C(30)	C(35)	1.412(9)
C(31)	C(32)	1.43(1)	C(32)	C(33)	1.33(2)
C(33)	C(34)	1.35(2)	C(34)	C(35)	1.46(1)

Çizelge 4.4.3. 3c Bileşiğinin hesaplanan bağ açıları (°)

atom	atom	atom	açı	atom	atom	atom	açı
O(1)	Pd(1)	O(3)	88.7(2)	O(1)	Pd(1)	N(1)	91.7(3)
O(1)	Pd(1)	N(3)	179.2(2)	O(3)	Pd(1)	N(1)	179.2(2)
O(3)	Pd(1)	N(3)	91.6(3)	N(1)	Pd(1)	N(3)	87.9(3)
C(1)	O(1)	Pd(1)	114.9(5)	C(3)	O(3)	Pd(1)	114.0(6)
C(33)	O(5)	C(36)	115.5(8)	C(17)	O(6)	C(20)	119.0(8)
C(27)	N(1)	C(29)	110.3(6)	C(27)	N(1)	Pd(1)	125.4(4)
C(29)	N(1)	Pd(1)	123.2(5)	C(28)	N(2)	C(29)	106.9(6)
C(28)	N(2)	C(30)	121.0(6)	C(29)	N(2)	C(30)	132.1(6)
C(5)	N(3)	C(7)	103.9(6)	C(5)	N(3)	Pd(1)	124.9(6)
C(7)	N(3)	Pd(1)	129.9(5)	C(5)	N(4)	C(6)	106.7(6)
C(5)	N(4)	C(14)	122.9(6)	C(6)	N(4)	C(14)	129.7(7)
C(2)	C(1)	O(1)	117.0(7)	C(2)	C(1)	O(2)	120.6(7)
O(1)	C(1)	O(2)	121.9(9)	C(4)	C(3)	O(3)	113(1)
C(4)	C(3)	O(4)	120(1)	O(3)	C(3)	O(4)	126.2(9)
N(3)	C(5)	N(4)	110.1(7)	C(7)	C(6)	N(4)	108.5(7)
C(8)	C(7)	N(3)	120.7(5)	C(8)	C(7)	C(6)	128.8(6)
N(3)	C(7)	C(6)	110.5(6)	C(9)	C(8)	C(13)	115.2(6)
C(9)	C(8)	C(7)	122.5(5)	C(13)	C(8)	C(7)	122.2(5)
C(10)	C(9)	C(8)	118.8(6)	C(11)	C(10)	C(9)	123.8(8)
C(12)	C(11)	C(10)	119.3(7)	C(13)	C(12)	C(11)	109.4(7)

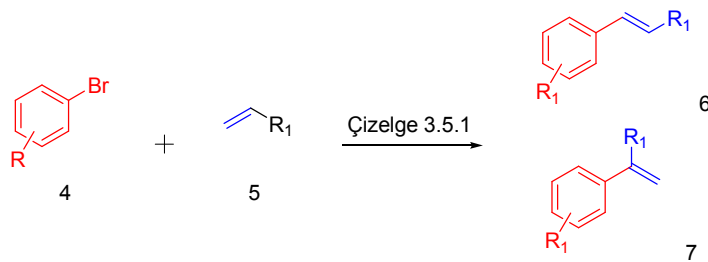
Çizelge 4.4.3. (devamı)

atom	atom	atom	açı	atom	atom	atom	açı
C(8)	C(13)	C(12)	133.1(7)	C(15)	C(14)	C(19)	116.2(7)
C(15)	C(14)	N(4)	127.1(7)	C(19)	C(14)	N(4)	116.0(6)
C(16)	C(15)	C(14)	124.7(8)	C(17)	C(16)	C(15)	118.8(7)
C(18)	C(17)	O(6)	122.4(9)	C(18)	C(17)	C(16)	120.1(8)
O(6)	C(17)	C(16)	117.5(8)	C(19)	C(18)	C(17)	120.6(9)
C(14)	C(19)	C(18)	118.7(8)	C(22)	C(21)	C(26)	122.3(6)
C(22)	C(21)	C(27)	116.8(6)	C(26)	C(21)	C(27)	120.9(7)
C(23)	C(22)	C(21)	109.3(6)	C(24)	C(23)	C(22)	128.4(8)
C(25)	C(24)	C(23)	121.9(8)	C(26)	C(25)	C(24)	115.4(7)
C(21)	C(26)	C(25)	122.1(7)	C(28)	C(27)	N(1)	105.7(5)
C(28)	C(27)	C(21)	125.4(6)	N(1)	C(27)	C(21)	128.9(6)
N(2)	C(28)	C(27)	105.8(5)	N(1)	C(29)	N(2)	111.0(6)
C(31)	C(30)	C(35)	123.2(6)	C(31)	C(30)	N(2)	122.2(5)
C(35)	C(30)	N(2)	114.4(6)	C(32)	C(31)	C(30)	121.1(6)
C(33)	C(32)	C(31)	119.5(9)	C(34)	C(33)	O(5)	114(1)
C(34)	C(33)	C(32)	119(1)	O(5)	C(33)	C(32)	126(1)
C(35)	C(34)	C(33)	122.8(8)	C(30)	C(35)	C(34)	112.6(8)

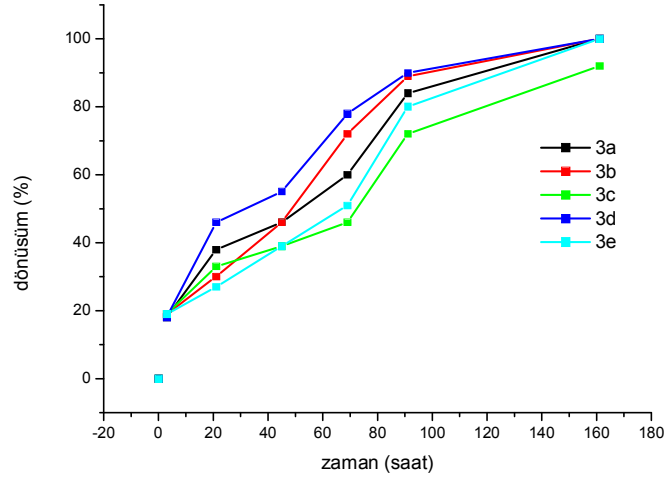
4.5. 1*H*-imidazol-Pd(II) Komplekslerinin 3 Heck Kenetlenme Reaksiyonundaki Katalitik Aktivitelerinin Belirlenmesi

4.5.1. Heck reaksiyonunda sübstitüent etkisi

3 Komplekslerinin N-aromatik halkasında bulunan sübstitüentlerin etkilerini görmek üzere planlanan bir seri deneyde (Çizelge 4.5.1.1, sıra 1-5) n-bütüilakrilat ve 4-brombenzaldehyd, ağzı kapalı tüplerde 120 °C’ de baz ve katalitik miktarda (%1) 3 bileşiği beraberinde ısıtılmıştır (Şekil 4.5.1.1). Sonuçlara bakıldığında induktif yoldan elektron çekici grupların katalizörün aktivitesini arttırdığı görülmüştür. 3d kompleksi en etkili katalizör olarak belirlenmiştir (Şekil 4.5.1.2).

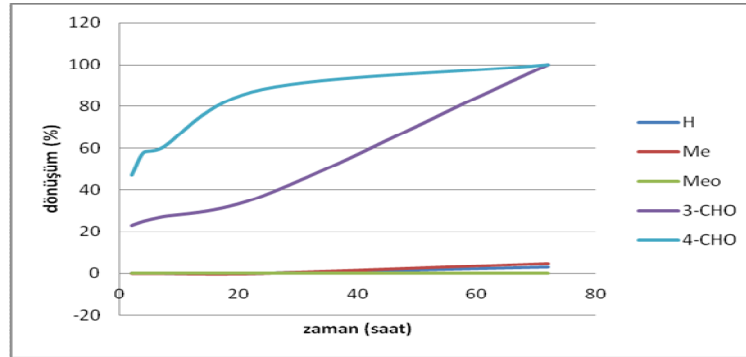


Şekil 4.5.1.1. 3 Bileşikleriyle katalizlenen Heck-Mizoroki reaksiyonu



Şekil 4.5.1.2. n-Bütül akrilat ve 4-brombenzaldehyd arasında gerçekleşen Heck reaksiyonunda öncü katalizörün belirlenmesi

Aril halkasındaki süstitüentlerin model Heck reaksiyonundaki etkileri de araştırılmıştır (**Çizelge 4.5.1.1**, sıra 16-20, **Şekil 4.5.1.3**). Sonuçlara göre akrilat arilasyonunda yalnızca aktif aril bileşiklerinin **3d** kompleksi katalizliğinde kenetlenme reaksiyonu verdikleri belirlenmiştir.

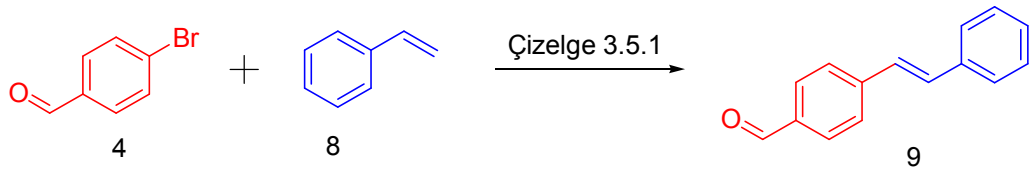


Şekil 4.5.1.3. Arilbromürün süstitüentinin Heck-Mizoroki reaksiyonundaki etkisi

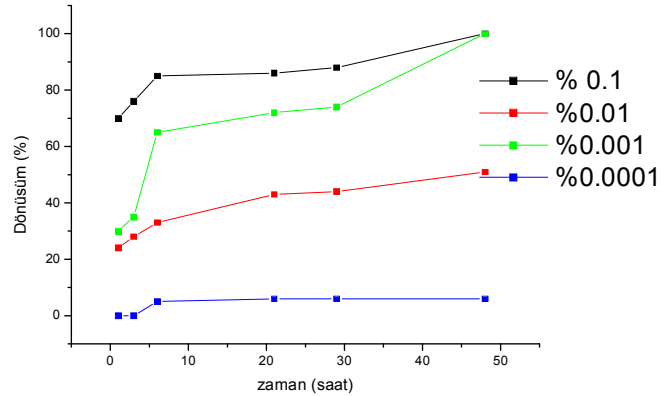
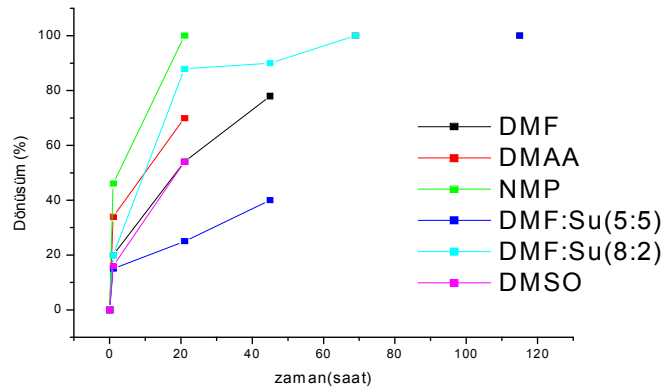
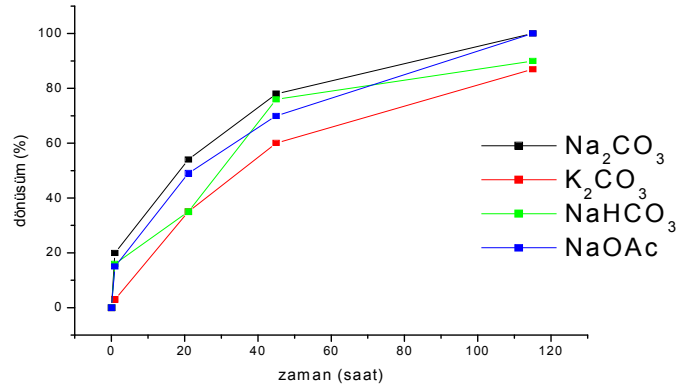
4.5.2 n-Bütülakrilat arilasyonunda **3b** ve **3d** kompleksleri beraberinde Heck reaksiyon koşullarının optimizasyonu

4-Brombenzaldehyd ve n-bütülakrilat arasındaki reaksiyonda bazın etkisini araştırmak üzere en etkili katalizör olarak belirlenmiş olan **3d** beraberinde DMF içinde 120 °C' de bir seri baz denenmiştir (**Çizelge 4.5.1.1**, sıra 6-10). Na₂CO₃ en yüksek dönüşümü ve seçiciliği sağlamıştır. Pd siyahı oluşumu tespit edilmemiştir. Bu nedenle çözücü etkisinin araştırıldığı sonraki deneylerde baz olarak Na₂CO₃ kullanılmıştır

(Çizelge 4.5.1.1, sıra 11-15). NMP en yüksek seçiciliği sağlayan ve Pd siyahı oluşumunu engelleyen en iyi çözücü olmuştur. Ayrıca DMF-Su karışım oranının reaksiyonun seçiciliği üzerinde etkili olduğu görülmüştür. DMF-Su oranı 8:2 olduğunda 6 bileşiğinin, 5:5 olduğunda ise 7 bileşiğinin ana ürün olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.5.1.1, sıra 13-14). Çözücü ve baz optimizasyonundan sonra model reaksiyon üzerinde %0.1, %0.01, %0.001, %0.0001 mol konsantrasyonunda **3d** beraberinde çalışılmıştır (Çizelge 3.5.1, sıra 35-38). Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 10^5 ' leri aşan TON' lara ulaşılabildiği görülmüştür. Yüksek diastereoseçicilik sağlanmıştır. Baz, çözücü ve katalizör optimizasyonları yapıldıktan sonra öncü katalizörün **3d** (%0.1) daha düşük sıcaklıklarda etkinliğinin ne şekilde değişeceğini belirlemek için yapılan deneyler sonucu 100 °C' de %70 dönüşümler elde edilmiştir (Çizelge 4.5.1.1, sıra 39-40). **3b** Bileşiği için de baz ve çözücü optimizasyonları yapılmış, en etkili baz olarak NaOAc, çözücü olarak DMF seçilmiştir (Çizelge 4.5.1.1, sıra 21-30). Komplekslerin reaksiyon ortamında oluşturulmasının (in situ olarak hazırlanmasının) katalitik aktivite üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 4-brombenzaldehyd ve stiren arasındaki Heck kenetlenme reaksiyonu model olarak seçilmiştir (Şekil 4.5.5). Elde edilen sonuçlara göre her iki katalizör formu ile de kısa sürelerde yüksek verimlerle stilben **9** sentezi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.5.1.1, sıra 31-34).



Şekil 4.5.2.1. Stiren ile 4-brombenzaldehyd arasındaki Heck reaksiyonu



Şekil 4.5.2.2. . n-Bütü akrilat arilasyonunda baz , çözücü ve Katalizör miktarının optimizasyonu

3b bileşiğinin %5 oranlarda kullanıldığı bazı biyolojik aktif hetero halkalı bileşiklerin fonksiyonelleştirilmeleri çalışmalarında da aktivite gösterdikleri belirlenmiştir.(Çetin 2010). **3** bileşiklerinin diğer kenetlenme reaksiyonlarında da benzer aktivite gösterebileceği düşünülmüş ve ilk olarak Suzuki reaksiyonunda denenerek oda koşullarında kısa sürelerde yüksek verimlere ulaşıldığı görülmüştür.

Çizelge 4.5.1.1. 3 Bileşikleri ile katalizlenen Heck reaksiyonunun optimizasyonları

Sıra	Kat ^a	R	R ¹	Baz	Çözücü	Reaksiyon süresi (s)	Verim (%) ^c
1	3a	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	69	60
2	3b	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	69	72
3	3c	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	69	46
4	3d	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	69	78
5	3e	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	69	51
6	3d	4-CHO	CO ₂ Bu	Cs ₂ CO ₃	DMF	21	---
7	3d	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	21	54
8	3d	4-CHO	CO ₂ Bu	K ₂ CO ₃	DMF	21	35
9	3d	4-CHO	CO ₂ Bu	NaHCO ₃ ^b	DMF	21	35
10	3d	4-CHO	CO ₂ Bu	NaOAc ^b	DMF	21	---
11	3d	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMAA	21	70
12	3d	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	NMP	21	100
13	3d	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF-H ₂ O (5:5)	21	25 ^e
14	3d	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF-H ₂ O (8:2)	21	88 ^f
15	3d	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMSO	21	16
16	3d	H	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	NMP	72	3
17	3d	Me	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	NMP	72	5
18	3d	MeO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	NMP	72	---
19	3d	3-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	NMP	72	100
20	3d	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	NMP	72	100
21	3b	4-CHO	CO ₂ Bu	Cs ₂ CO ₃	DMF	21	---
22	3b	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	21	50
23	3b	4-CHO	CO ₂ Bu	K ₂ CO ₃	DMF	21	17
24	3b	4-CHO	CO ₂ Bu	NaHCO ₃ ^b	DMF	21	24
25	3b	4-CHO	CO ₂ Bu	NaOAc	DMF	21	88
26	3b	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMAA	44	60
27	3b	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	NMP	21	100
28	3b	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF-	44	18
29	3b	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF-H ₂ O(9:1)	44	40
30	3b	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF-H ₂ O(8:2)	21	100
31	3b	4-CHO	Ph	Na ₂ CO ₃	NMP	6	97
32	3d	4-CHO	Ph	Na ₂ CO ₃	NMP	6	97
33	3b ^d	4-CHO	Ph	Na ₂ CO ₃	NMP	6	86
34	3d ^d	4-CHO	Ph	Na ₂ CO ₃	NMP	6	95
35	3d (0.1)	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	NMP	48	100
36	3d (0.01)	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	NMP	48	51
37	3d (0.001)	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	NMP	48	100
38	3d (0.0001)	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	NMP	48	5
39	3d (80° C)	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	NMP	116	20
40	3d (100° C)	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	NMP	116	70

^a Bütün reaksiyonlar 120 °C'de %1 mol katalizör ve 2 eşdeğer baz kullanarak yapılmıştır; ^b 4 eşdeğer; ^c 1H NMR ile takip edilmiştir; ^d Pd(OAc)₂ ve karşılık gelen 2 eşdeğer 1b, 1d imidazoller kullanılmıştır; ^e 90. saat sonunda %70 seçicilik ile 7 bileşiği ele geçmiştir; ^f 69. Saatte %100 6 bileşiği ele geçmiştir.

3 bileşiklerinin N-aromatik halkasında elektron çekici grupların varlığında katalizörün aktivitesinin artması Cl- süstitüentinden daha güçlü elektron çeken NO₂- gruplarının bulunduğu **3f** ve **3g** komplekslerinin daha etkin katalizörler olabileceğini düşündürmüştür. Bu doğrultuda aynı yöntemler ile sentezlenen **3f** ve **3g** bileşiklerinin benzer koşullarda katalitik etkinlikleri, diğer komplekslerle karşılaştırılmalı olarak incelenmiş ve öngörüldüğü gibi daha etkin katalizör oldukları belirlenmiştir (**Çizelge 4.5.1.2**, sıra 1-7). **3f** ve **3g** komplekslerinin kendi içindeki etkinliklerini belirleyebilmek için %0.1 oranında aynı reaksiyon koşullarında yapılan denemeler sonucu reaksiyonun ilk saatinde **3g** bileşiğinin biraz daha etkin olduğu fakat ilerleyen saatlerde bu etkinliğin ortadan kalktığı gözlenmiştir (**Çizelge 4.5.1.2**, sıra 8-11). **3f** ve **3g** komplekslerinin farklı olefinik sistemlerdeki etkinliğini araştırmak için 4-brom benzaldehid ve stiren arasındaki Heck reaksiyonu model olarak seçilmiş ve %0.1 oranında kullanılan katalizörler ile yüksek yerseçicilikle %100 dönüşümler sağlanmıştır.(**Çizelge 4.5.1.2**, sıra 12-13). Sentezlenen katalizörler arasında daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olan **3f** kompleksi, aktif olmayan 4-bromanisol kullanılarak yapılan kenetlenme reaksiyonunda etkili olmamıştır (**Çizelge 4.5.1.2**, sıra 14).

Çizelge 4.5.1.2. 3 bileşiklerinin etkinliklerinin karşılaştırılmaları, **3f** ve **3g** kompleksleri katalizliğinde yapılan Heck reaksiyonu koşulları

Sıra	Kat ^a	R	R ¹	Baz	Çözücü	Reaksiyon süresi (s)	Verim (%) ^c
1	3a	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	69	60
2	3b	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	69	72
3	3c	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	69	46
4	3d	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	69	78
5	3e	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	69	51
6	3f	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	18	100
7	3g	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	18	100
8	3f	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	1	31
9	3g	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	1	45
10	3f	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	22	77
11	3g	4-CHO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	22	76
12	3f	4-CHO	Ph	Na ₂ CO ₃	NMP	21	100
13	3g	4-CHO	Ph	Na ₂ CO ₃	NMP	21	100
14	3f	MeO	CO ₂ Bu	Na ₂ CO ₃	DMF	24	---

5. SONUÇ

- 1,4-Diaril-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksetlerin **1** ve 1,4-diaril-1*H*-imidazollerin **2** yüksek verimlerle elde edilmelerine olanak sağlayan yeni yöntemler geliştirilmiştir.
- Pd(OAc)₂ tuzları ve **2** bileşikleri ile oda koşullarında 1:2 oranında CH₂Cl₂ içinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucu çok hızlı ve kantitatif dönüşümlerle 1,4-Diaril-1*H*-imidazol-Pd(II) Kompleksleri **3** sentezlenmiştir.
- **3** Bileşiklerinin cis - trans dengeleri araştırılmış ve süstitüente bağlı olarak farklı hızlarda trans izomerlerin cis izomere dönüşükleri gözlenmiştir.
- Sentezlenen **1**, **2**, **3** bileşiklerinin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Ayrıca **3c** kompleksinin X-ışını kırınımı yöntemiyle yapısının aydınlatılması cis-izomer oluşumunu desteklemiştir.
- Sentezlenen paladyum komplekslerinin **3** model Heck reaksiyonunda (elektron çekici grup taşıyan aril halojenür ve olefinler arasındaki reaksiyon) yüksek TON'lu katalizörler oldukları gösterilmiştir.
- Katalizörlerin izole halde kullanılması ya da reaksiyon ortamında oluşturulması ile katalizlenen reaksiyonların verimlerinde farklılıklar gözlenmemiştir.
- Yapılan bazı ön denemeler sonucu sentezlenen katalizörlerin **3** farklı C-C kenetlenme reaksiyonlarında da etkili olabilecekleri görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Ban, Q., Zhang, J., Liang, T., Redshaw, C., Sun, W. H. 2012.** 2,6-Dibenzhydryl-N-(2-aryliminoacenaphthylenylidene)-4-chlorobenzenaminopalladium dichlorides: Synthesis, characterization, and use as catalysts in the Heck-reaction, *Journal of Organometallic Chem.*, 713: 151-156.
- Beletskaya, I. P., A. V. Cheprakov. 2000.** The Heck reaction as a sharpening Stone of Palladium catalysis. *Chem. Rev.* 100: 3009-3066.
- Biffis, A., Zecca, M., Basato, M. 2001.** Palladium metal catalysts in Heck C-C coupling reactions. *J. Mol. Cat. A.*, 173: 249-274.
- Chen, W., Xi, C., Wu, Y. 2007.** Highly active Pd(II) catalysts with pyridylbenzoimidazole ligands for the Heck reaction. *Journal of Organometallic Chem.*, 692: 4381-4388.
- CORBET, J. P., G. MIGNANI. 2006.** Selected patented Cross-coupling reaction Technologies. *Chem. Rev.* 106: 2651-2710
- Coşkun, N., Çetin, M. 2010.** Thermal rearrangements of tetrahydroimidazo[1,5-b]isoxazole-2,3-dicarboxylates. Synthesis of 3H-imidazol-1-ium ylides and their silver derivatives. *Tetrahedron*, 66(11): 2053-2060.
- Coşkun, N., Tat, F. T., Güven, Ö. Ö. 2001.** Synthesis of di- and cis triaryl-3a,4,5,6-tetrahydroimidazo[1,5-b] isoxazoles and their ring-opening reactions. *Tetrahedron*, 57: 3413-3417.
- Coşkun, N., Tat, F. T., Güven, Ö. Ö., Ülkü, D., Arıcı, N. 2000.** The first examples of di- and cis-triaryl-3a,4,5,6-tetrahydroimidazo[1,5-b]isoxazoles and their ring opening reactions. *Tetrahedron Lett.*, 41: 5407-5409.
- Crudden, C. M., D.P.Allen.2004.** Stability and reactivity of N-heterocyclic carbene complexes. *Coord. Chem. Rev.* 248: 2247-2273
- Çetin, M. 2010.** Yeni imidazolyum türü N-Heterosiklik karbenlerin sentezi ve Heck reaksiyonu ile bazı heterohalkalı bileşiklerin türevlendirilmelerindeki uygulamaları. *Doktora Tezi*, U.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa.
- Erdemir, S. 2007.** Schiff bazı ve polimerlerinin geçiş metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve oksidasyon katalizörü olarak etkilerinin incelenmesi. *Doktora Tezi*, ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- FARİNA, V. 2004.** High Turnover Palladium Catalysts in cross-coupling and Heck Chemistry: A critical Overv. *Synth. Catal.* 346: 1553-1582
- Frisch, A. C., M.Beller. 2005.** Catalysts for cross-coupling reactions with non-activated alkyl halides. *Angew. Int. Ed.* 44: 674-688

Gan, Z, Kawamura, K., Eda, K., Hayashi, M. 2010. Effect of ortho-substituents on the stereochemistry of 2-(o-substituted phenyl)-1H-imidazoline-palladium complexes. *Journal of Organometallic Chem.*, 695: 2022-2029.

Gömleksiz, N. 2007. 1,10- Fenantrolinin imidazol türevleri ile bazı geçiş metal komplekslerinin sentezi ve incelenmesi. *Doktora Tezi*, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Elazığ.

Gürel, Z. 2001. Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki kullanışları. *Y.Lisans Tezi*, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Habib, N.S., Abdel-Hamid, S., el-Hawash M. 1989. Synthesis of benzimidazole derivatives as potential antimicrobial agents. *II Farmaco*, 44(12): 1225-1232.

Halász, B. D., Monsieurs, K., liás, O., Károlyházy, L., Tapolcsányi, P., Maes, B. U. W., Riedl, Z. Hajo's, G., Dommissé, R. A., Lemie`re, G. L. F., Košmrljč, J., Mátýus, P. 2004. Synthesis of 5H-pyridazino[4,5-b]indoles and their benzofurane analogues utilizing an intramolecular Heck-type reaction, *Tetrahedron*, 60: 2283–2291.

Hiyama, T., Hatanaka, Y. 1984. Palladium- Catalyzed cross-coupling reaction of organometalloids through activation with fluoride ion. *Pure&Appl. Chem.* 66(7): 1471-1478.

Huang, J., Nolon, 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: 9888-9890.

İkizler, A. 1984. Heterohalkalı bileşikler. KTÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Trabzon, 117-156.

Navarro. J. A.R., B. Lippert. 2001. Simple 1:1 and 1:2 complexes of metal ions with heterocycles as building blocks for discrete molecular as well as polymeric assemblies. *Coord. Chem. Rev.* 222: 219-250.

Luh, T., Leung, M., Wang, K. 2000. Transition Metal-Catalyzed Activation of Aliphatic C-X bonds in carbon-carbon bond formation. *Chem. Rev.*, 100: 3187-3204.

Lukevics, E. 1989. Synthesis and Anti-Tumour activity of trimethyl substituted benzimidazoles, *Latvian Institute of Organic Synthesis*. Arzkroukles, 21, Lu-1006

Luo, F. T., Lo, H. K. 2011. Short synthesis of bis-NHC-Pd catalyst derived from caffeine and its applications to Suzuki, Heck, and Sonogashira reactions in aqueous solution, *Journal of Organometallic Chem.*, 696: 1262-1265.

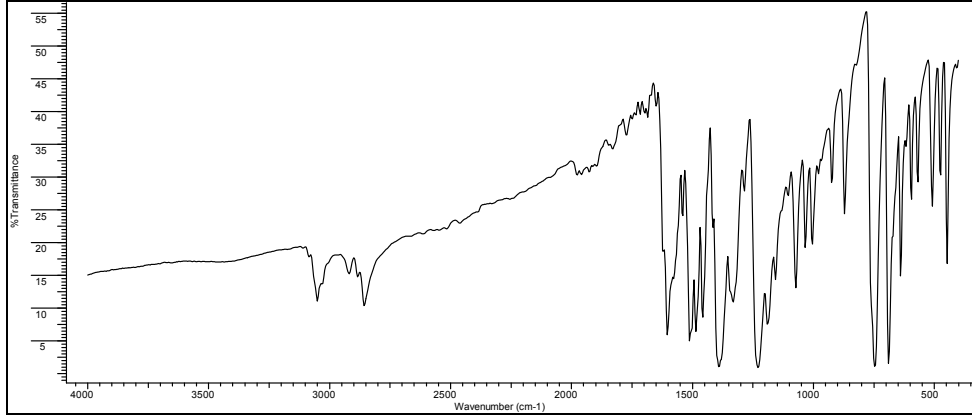
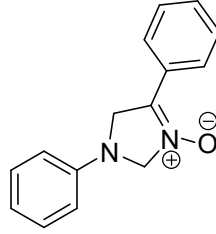
Milne, J., Buchwald, S. L. 2004. An extremely active catalyst for the Negishi cross-coupling reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 126: 13028-13032.

Miyauna, N., Suzuki, A. 1995. Palladium- Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev.* 95: 2457-2483.

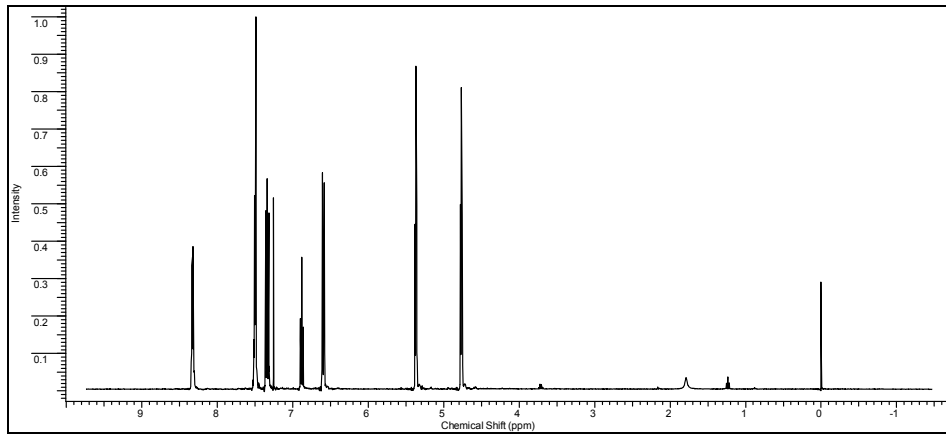
- Nadri, S. Joshaghani, M., Rafiee, E. 2009.** Biphenyl-based phosphine: A well-defined, air-stable, and efficient ligand for the Mizoroki-Heck reaction, *Applied Catalysis A: General*, 362:163-168.
- Nargues, S. H. 1989.** Synthesis of Benzimidazole Derivates as Potential Antimicrobial Agents, *II Farmaco*, 44, 12, 1225-1232.
- Nicolaou. K.C., P. G. Bulger, D. Sarlah. 2005.** Palladium-Catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44: 4442-4489.
- Ohff, M., Ohff, A., van der Boom, M. E., Milstein, D., 1997.** Highly Active Pd(II) PCP-Type Catalysts for the Heck Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 119: 11687-11688.
- Özkar, S., Tunali, M. K. 1993.** Anorganik Kimya Gazi Üniversitesi yayını, Ankara
- Park, S. B., Alper, H. 2003.** Highly Efficient, Recyclable Pd(II) Catalysts with Bisimidazole Ligands for the Heck Reaction in Ionic Liquids. *Organic Let.*, 5(18): 3209-3212.
- Petrucci, R.H., Harwood, W.S., Herring, F.G. 2002.** Genel Kimya 2 .Palme yayıncılık, 953 p., Ankara.
- Reddy, K. R., Krishna, G.G. 2005.** Palladium-imidazole derivatives as highly active catalysts for Heck reactions, *Tetrahedron Let.*, 46: 661-663.
- Shezad, N., Clifford, A. A., Rayner, C. M. 2001.** Suppression of double bond isomerisation in intramolecular Heck reactions using supercritical carbon dioxide, *Tetrahedron Let.*, 42: 323-325.
- Tang, Y. O., Chu, C. Y., Zhu, L., Qian, B., Shao, L. X. 2011.** N-Heterocyclic carbene-Pd(II) complex derived from proline for the Mizoroki-Heck reaction in water. *Tetrahedron*, 67: 9479-9483.
- Tsubomura, T., Chiba, M., Nagai, S., Ishihira, M., Matsumoto, K., Tsukuda, T. 2011.** Dinuclear macrocyclic palladium complexes having pincer coordinating groups and their catalytic properties in Mizoroki-Heck reactions, *Journal of Organometallic Chem.*, 696: 3657-3661.
- Uzunoğlu, Ş. 1989.** Synthesis and Activities of 5-substitued-2-(p-substituedphenyl)-1-dialkylaminomethyl benzimidazole derivatives. *II Farmaco*, 52(10): 619-623.
- Tang, Y. Q., C. Y. Chu., L. Zhu., B. Q., L.X. Shao. 2011.** N-Heterocyclic carbene-Pd(II) complex derived from proline for the Mizoroki-Heck reaction in water. *Tetrahedron*, 67: 9479-9483.
- Yin. L., J. Liebscher. 2007.** Carbon-Carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous Palladium catalysts. *Catal. Chem. Rev.* 107: 133-173.

Gan.Z., K. Kawamura., K. Eda., M. Hayashi. 2010. Effect of orto-substituents on the stereochemistry of 2-(o-süstituted phenyl)-1*H*-imidazoline-palladium complexes. J.Organomet. Chem. 695: 2022-2029.

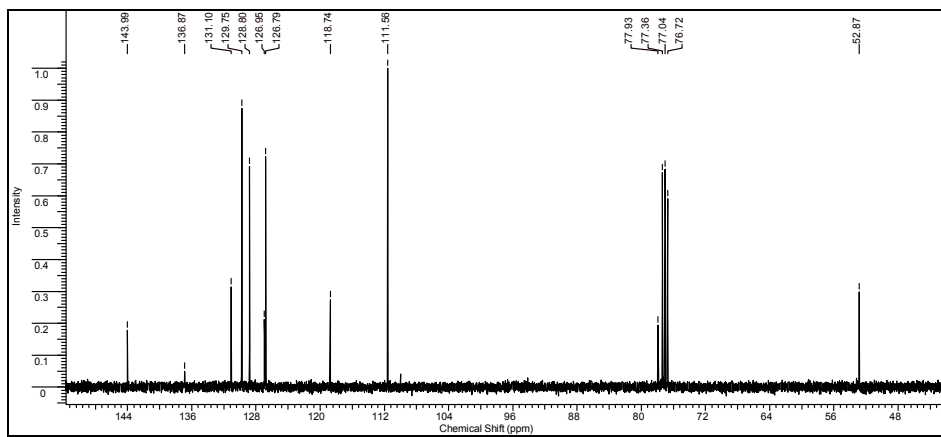
EK AÇIKLAMALAR
1, 2, 3 BİLEŞİKLERİNİN
FT-IR SPEKTRUMLARI
¹H NMR SPEKTRUMLARI
¹³C NMR SPEKTRUMLARI
CİS:TRANS ORANLARININ DEĞİŞİM GAFİKALERİ



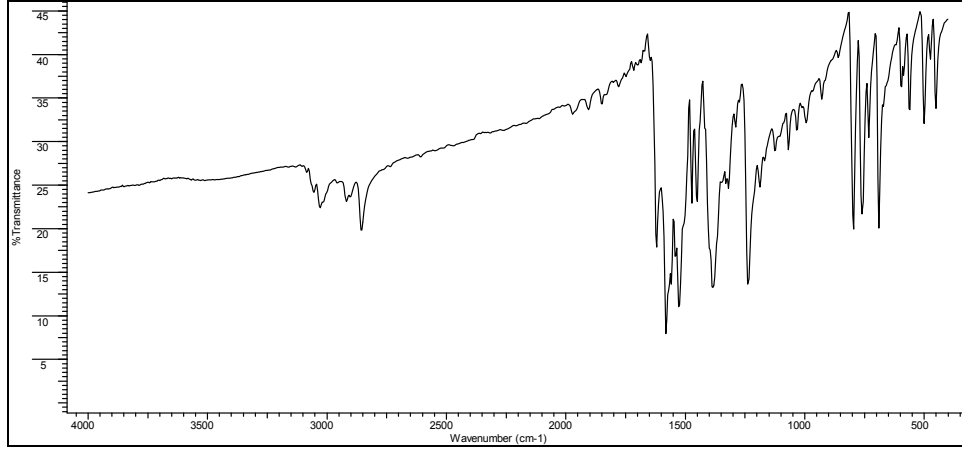
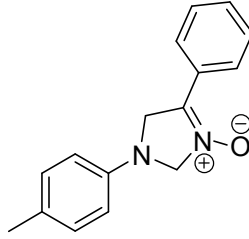
EK-1.1. 1a Bileşinin IR spektrumu



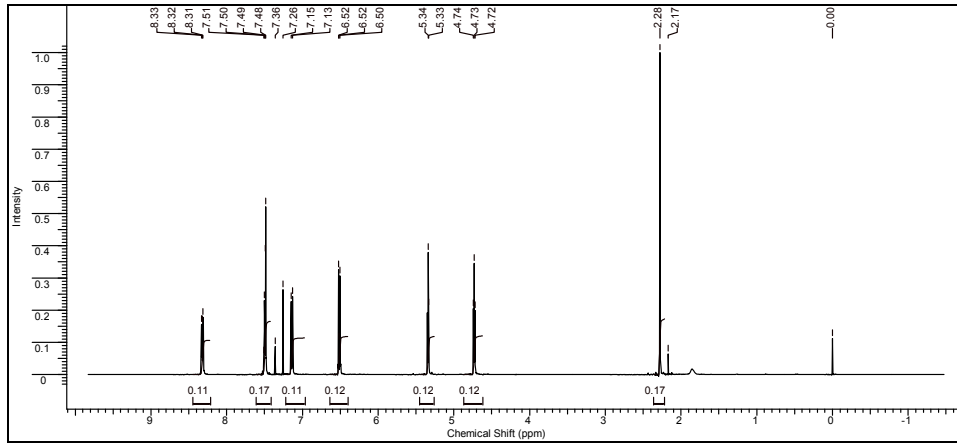
EK-1.2. 1a Bileşinin ¹H NMR spektrumu



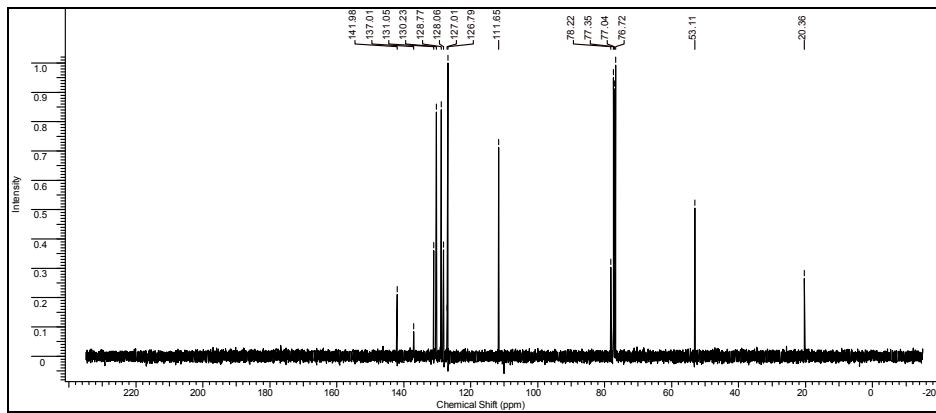
EK-1.3. 1a Bileşinin ¹³C NMR spektrumu



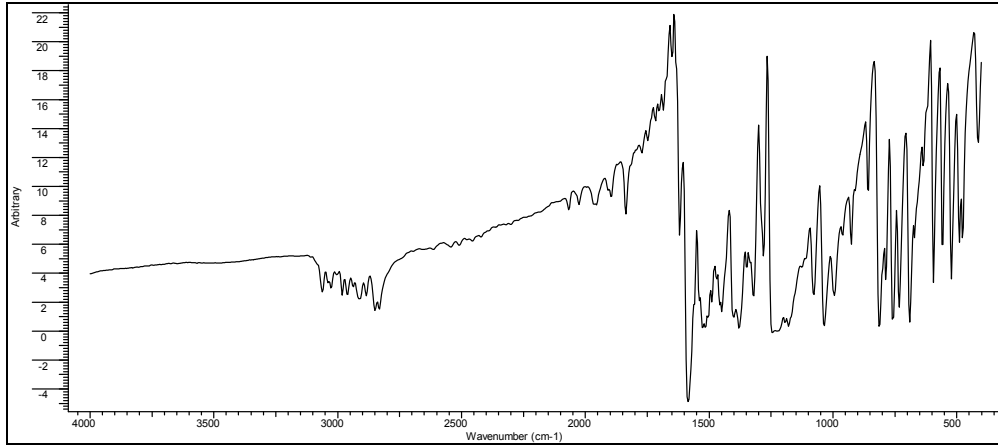
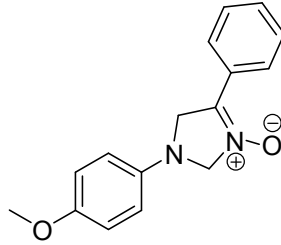
EK.1.4. 1b Bileşiminin IR spektrumu



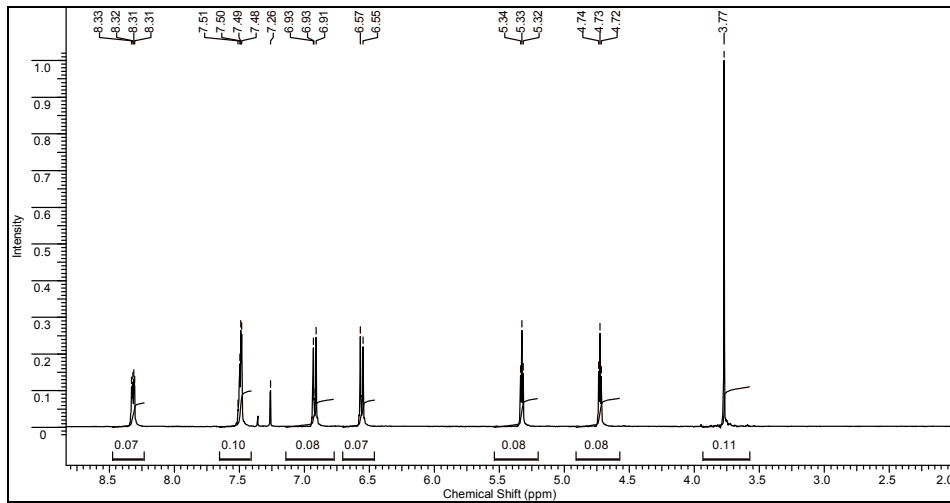
EK.1.5. 1b Bileşiminin ¹H NMR spektrumu



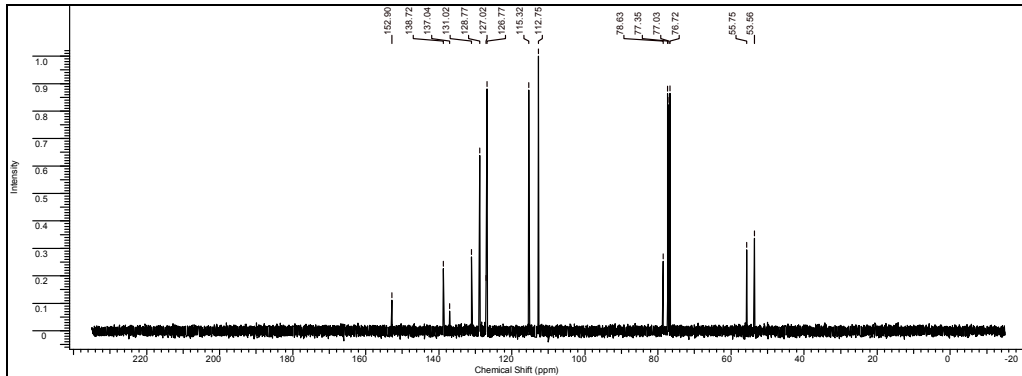
EK-1.6. 1b Bileşiminin ¹³C NMR spektrumu



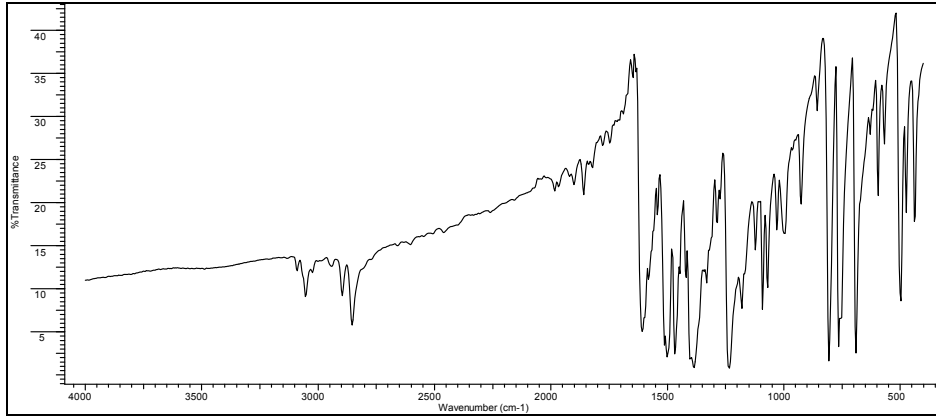
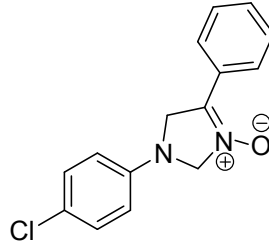
EK-1.7. 1c Bileşğinin IR spektrumu



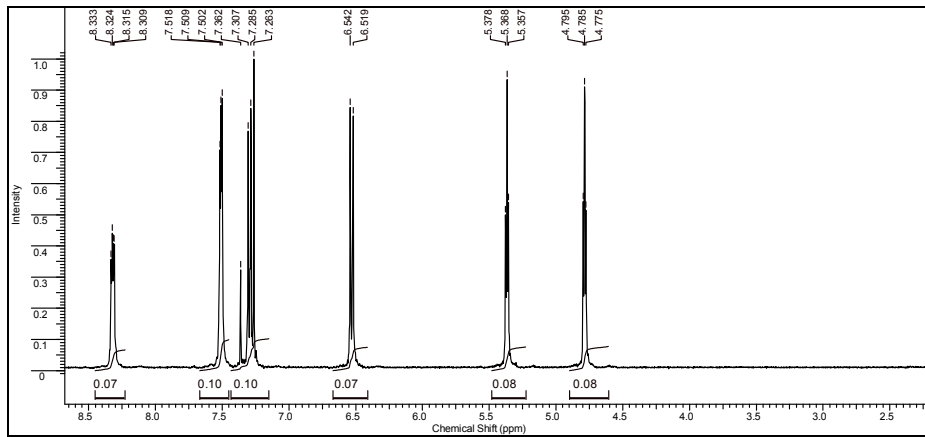
EK-1.8. 1c Bileşğinin ¹H NMR spektrumu



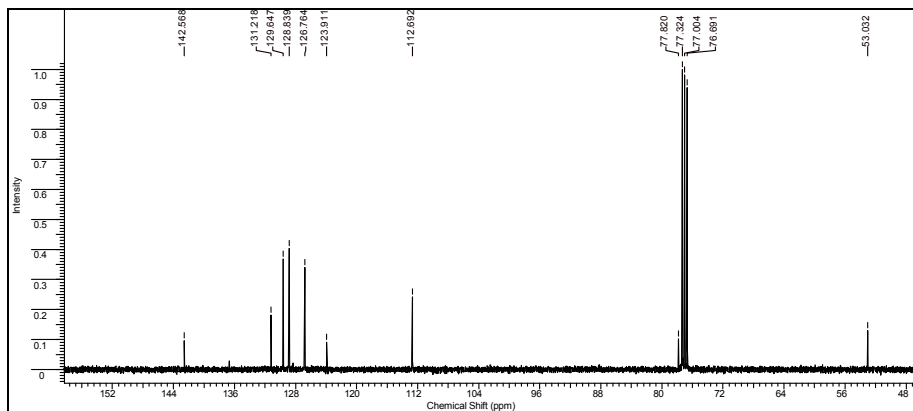
EK-1.9. 1c Bileşğinin ¹³C NMR spektrumu



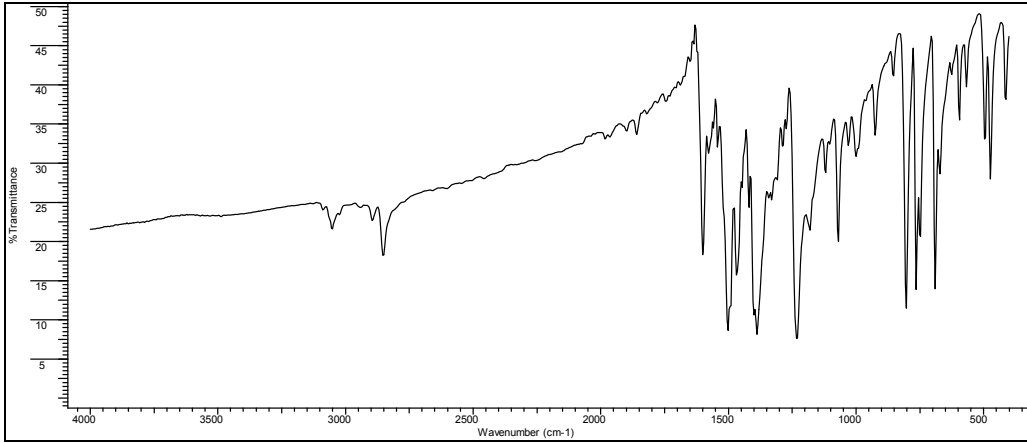
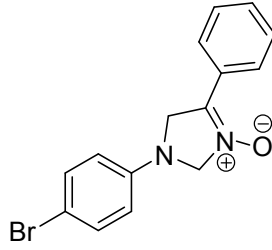
EK-1.10. 1d Bileşğinin IR spektrumu



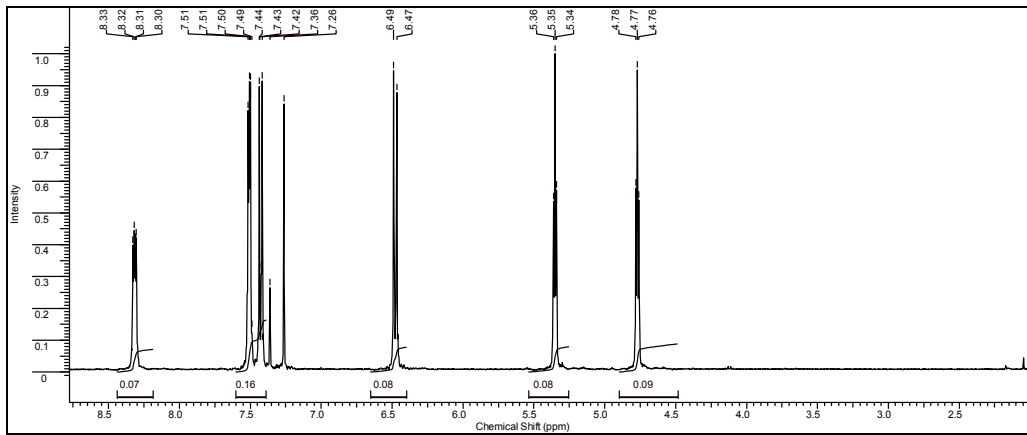
EK-1.11. 1d Bileşğinin ¹H NMR spektrumu



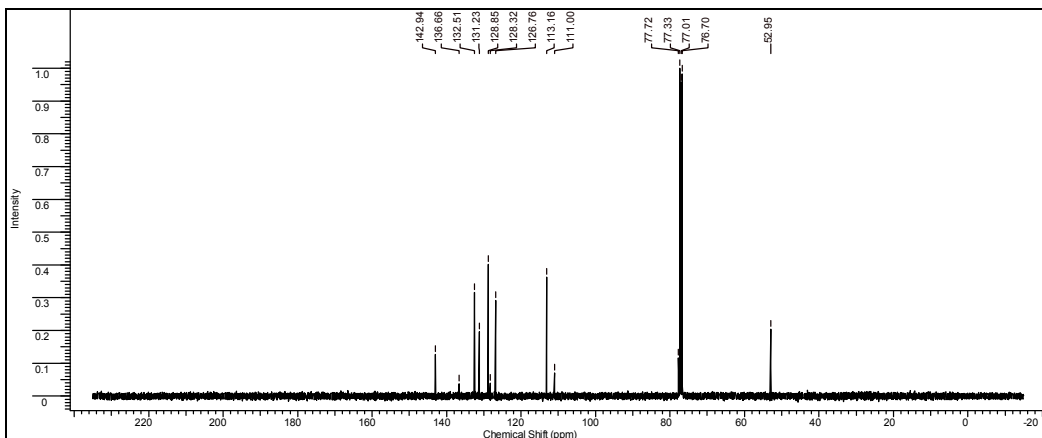
EK-1.12. 1d Bileşğinin ¹³C NMR spektrumu



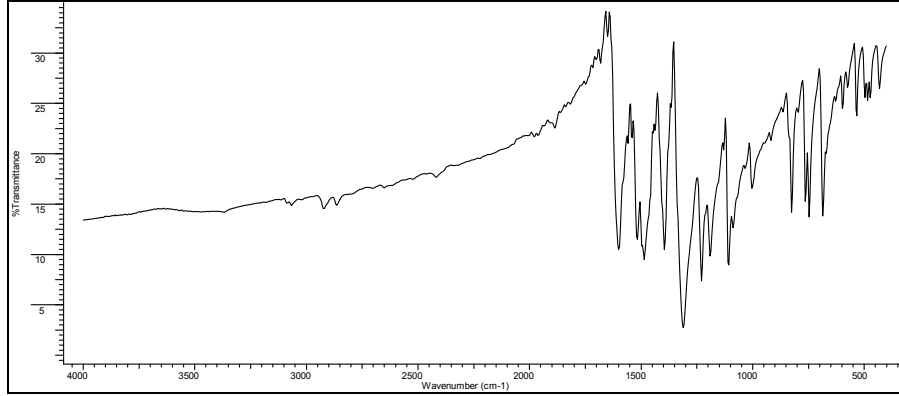
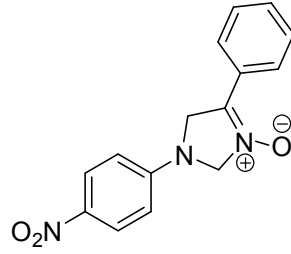
EK 1.13. 1e Bileşiğinin IR spektrumu



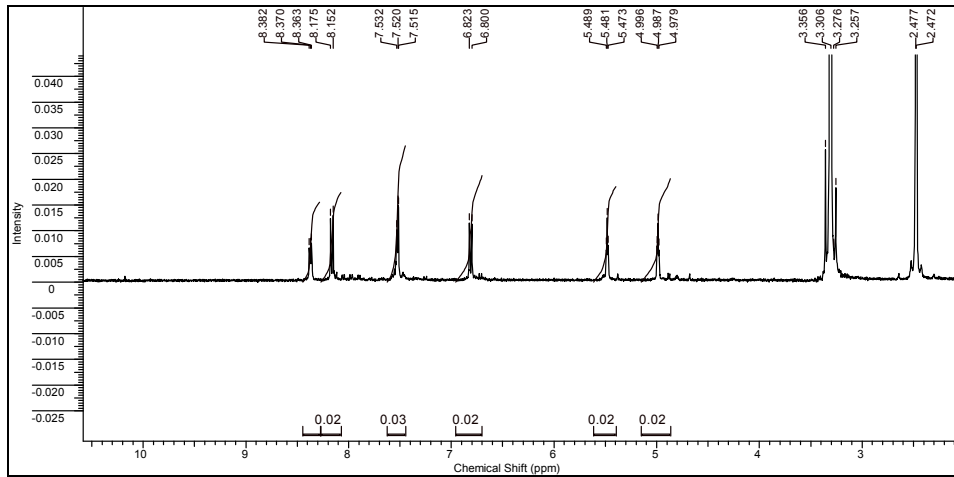
EK.1.14. 1e Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



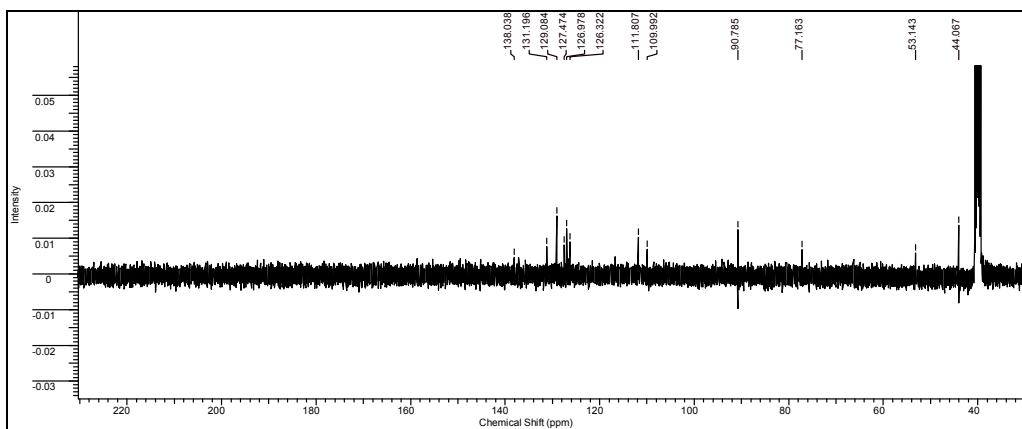
EK-1.15. 1e Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



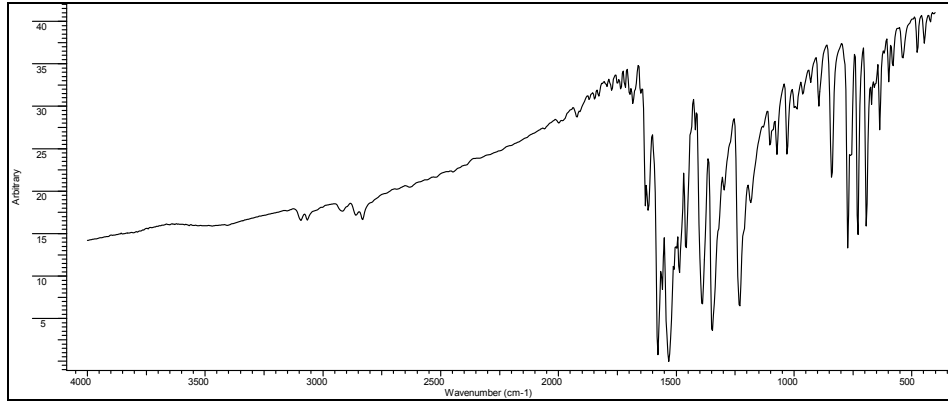
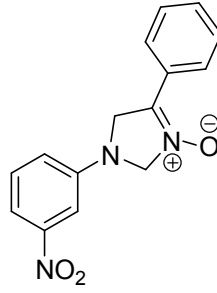
EK-1.16. 1f Bileşiğinin IR spektrumu



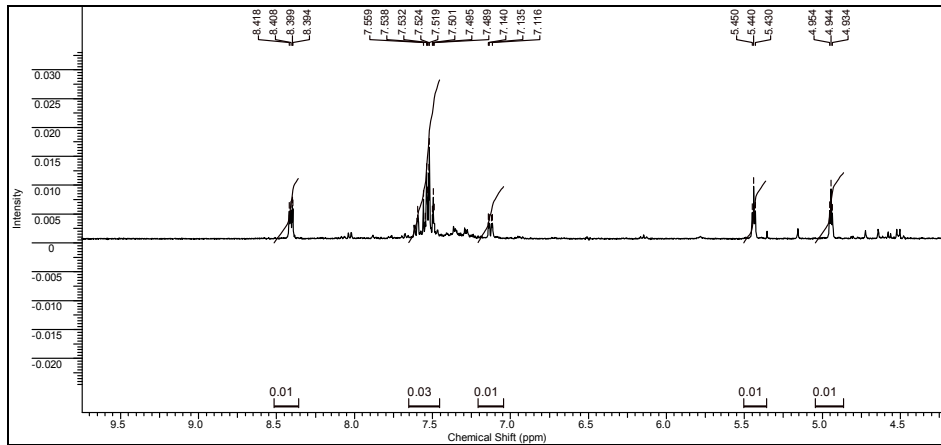
EK-1.17. 1f Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



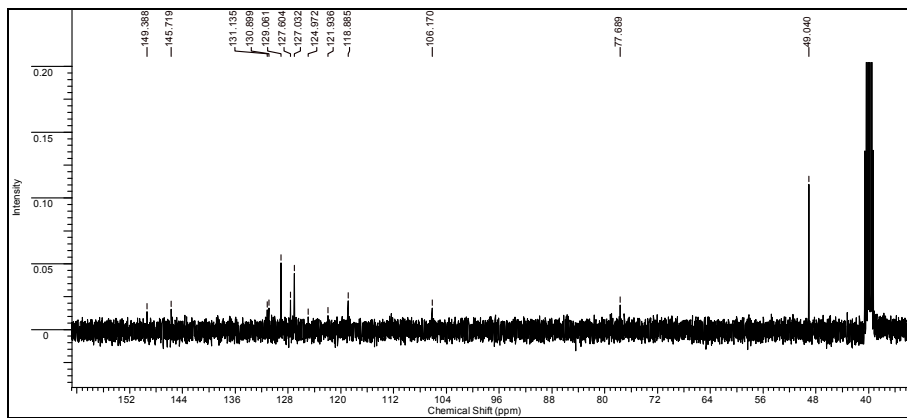
EK-1.18. 1f Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



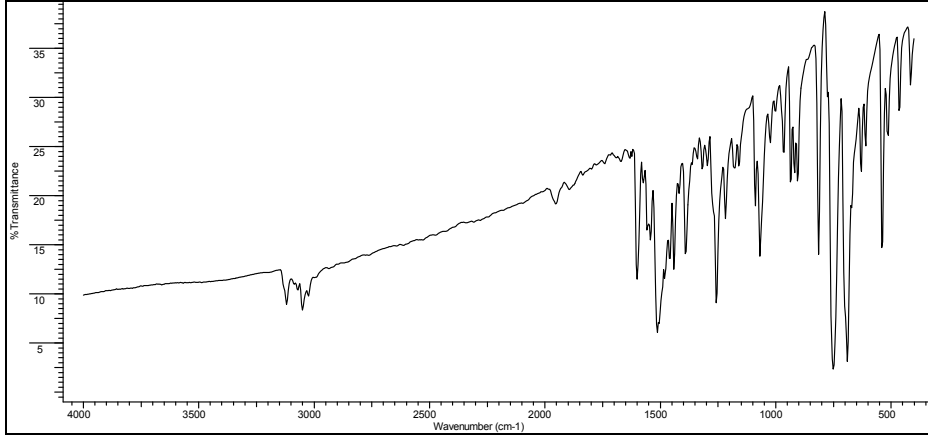
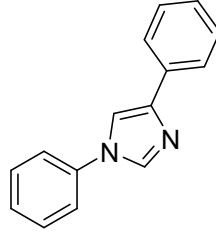
EK-1.19. 1g Bileşiginin IR spektrumu



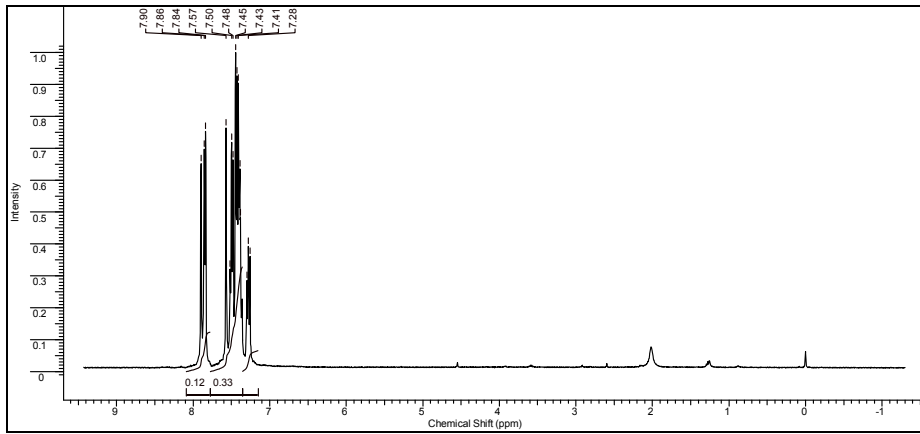
EK-1.20. 1g Bileşiginin ¹H NMR spektrumu



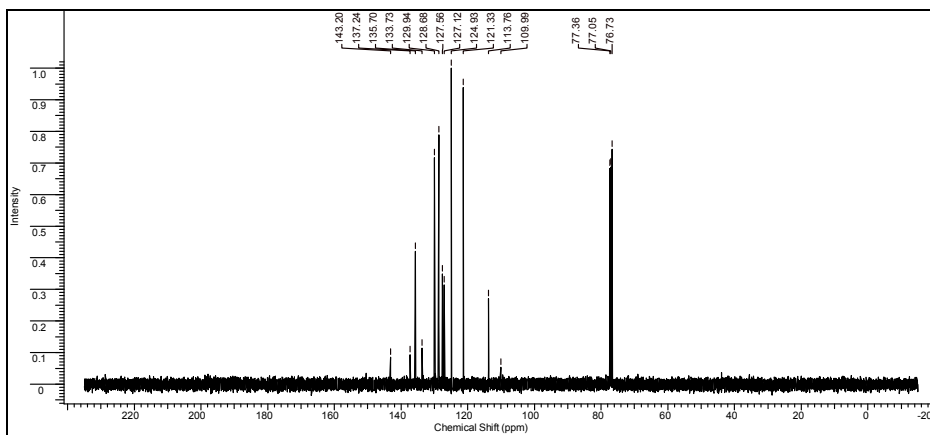
EK-1.21. 1g Bileşiginin ¹³C NMR spektrumu



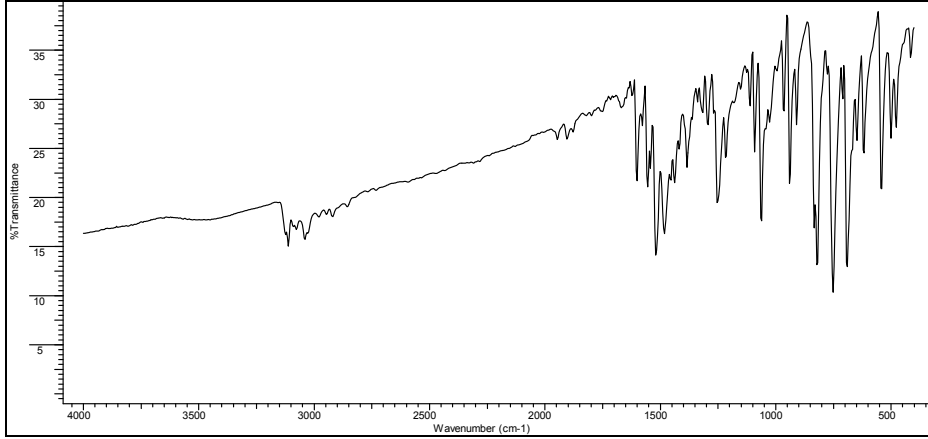
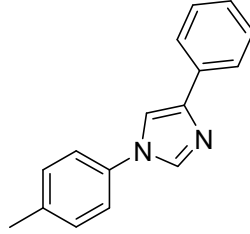
EK-1.22. 2a Bileşğinin IR spektrumu



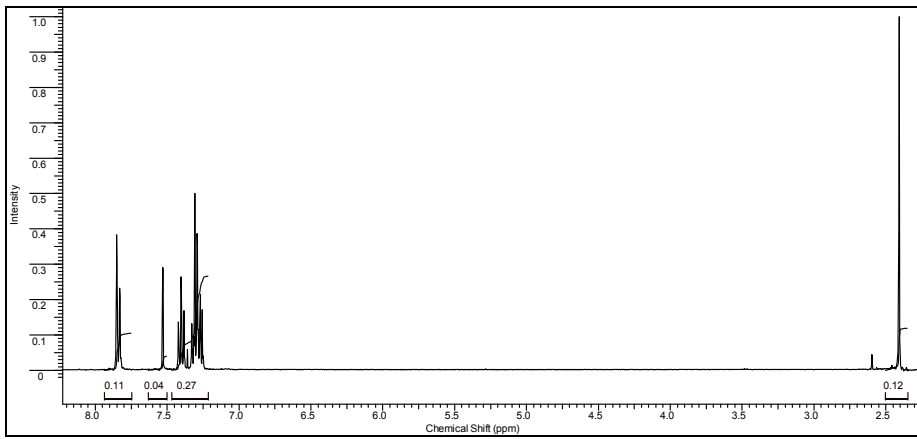
EK-1.23. 2a Bileşğinin ¹H NMR spektrumu



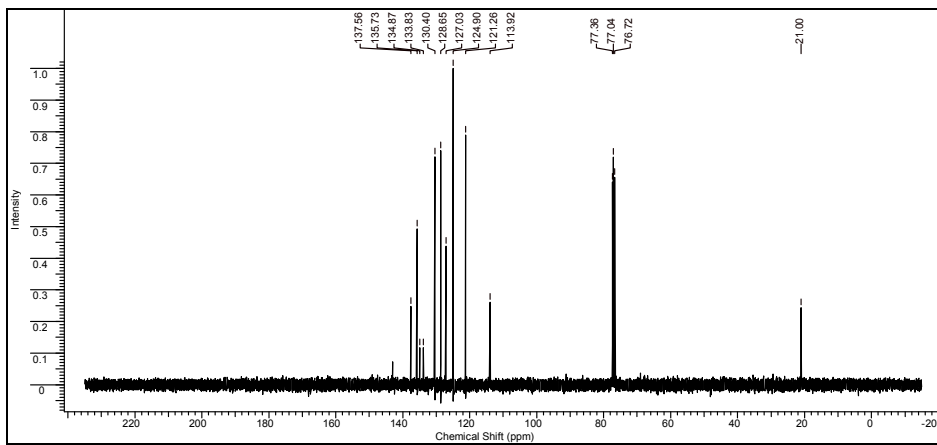
EK-1.24. 2a Bileşğinin ¹³C NMR spektrumu



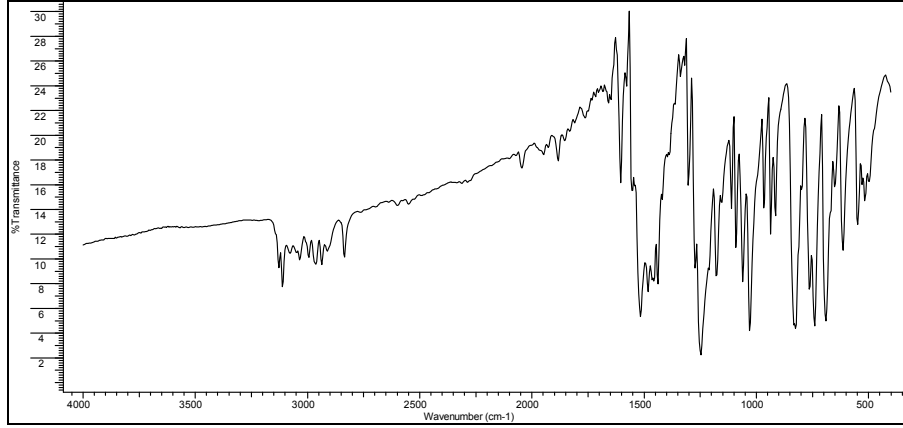
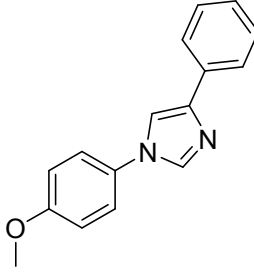
EK-1.25. 2b Bileşğinin IR spektrumu



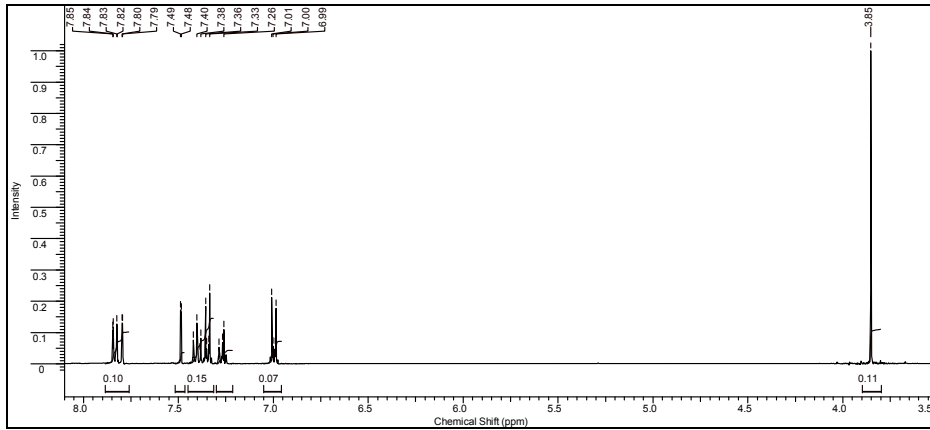
EK-1.26. 2b Bileşğinin ¹H NMR spektrumu



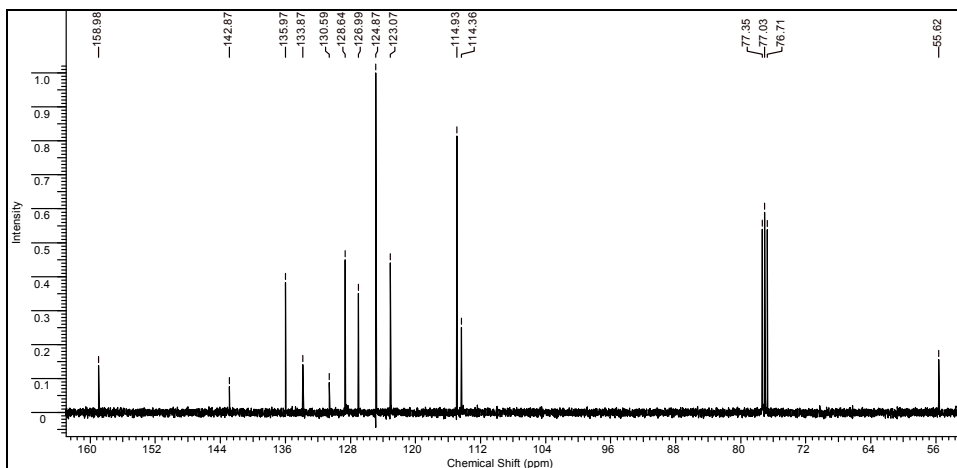
EK-1.27. 2b Bileşğinin ¹³C NMR spektrumu



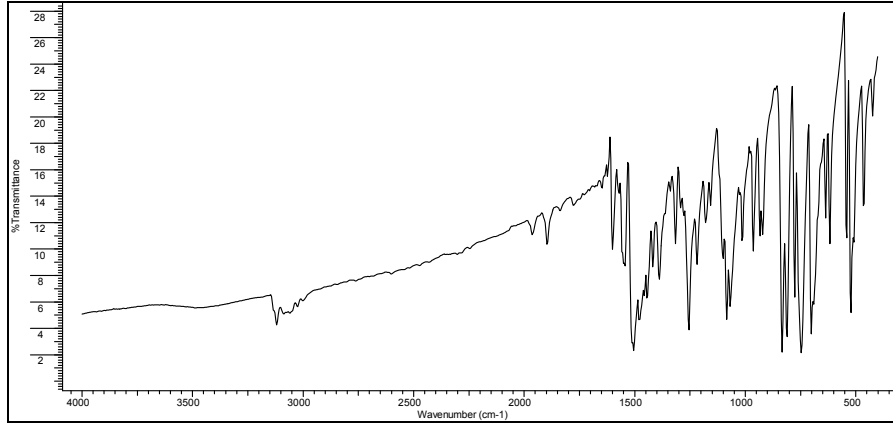
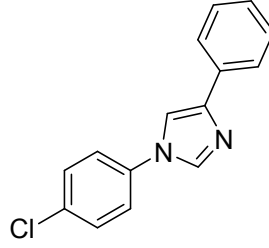
EK-1.28. 2c Bileşğinin IR spektrumu



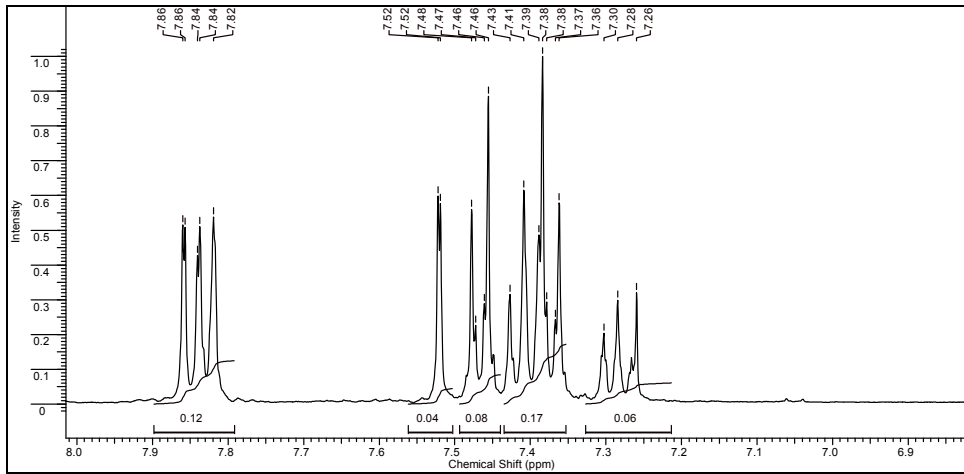
EK-1.29. 2c Bileşğinin ¹H NMR spektrumu



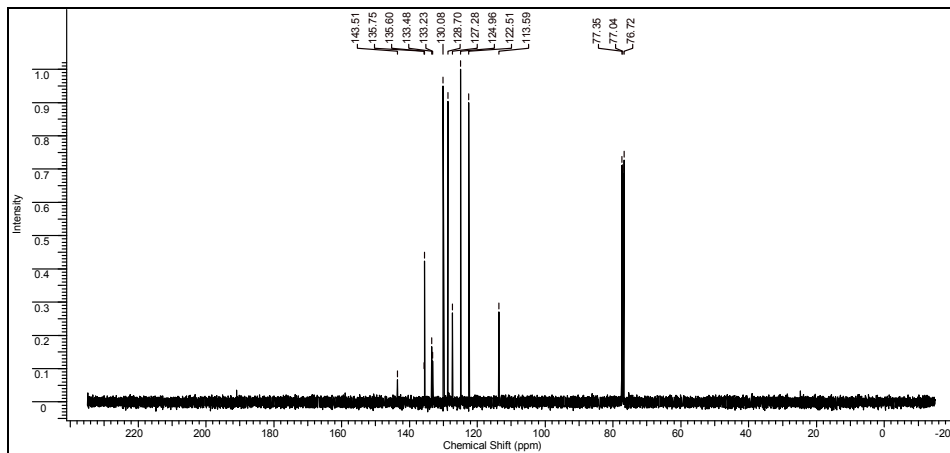
EK-1.30. 2c Bileşğinin ¹³C NMR spektrumu



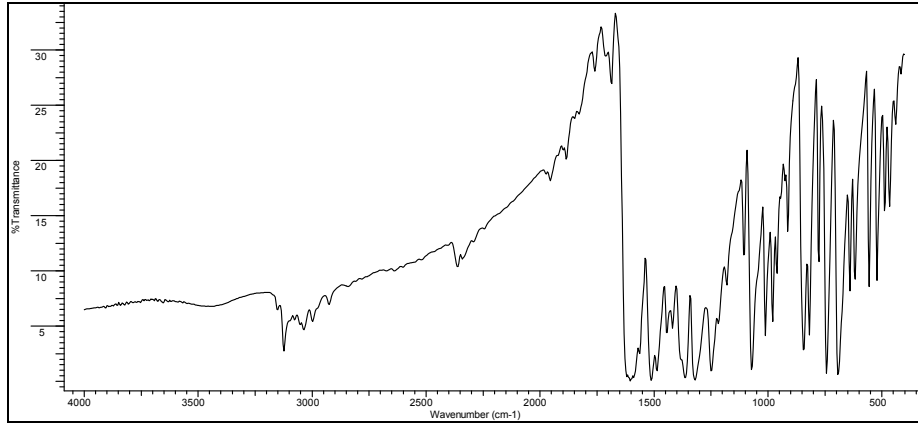
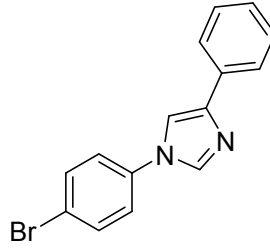
EK-1.31. 2d Bileşığının IR spektrumu



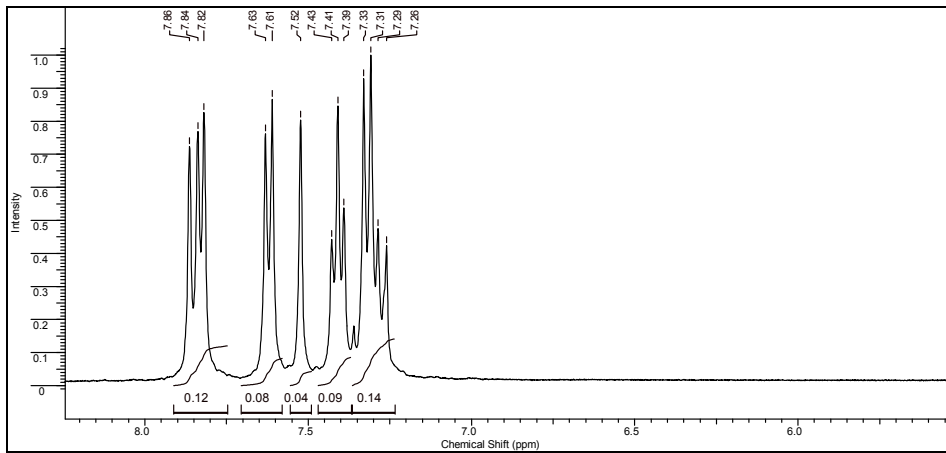
EK-1.32. 2d Bileşığının ¹H NMR spektrumu



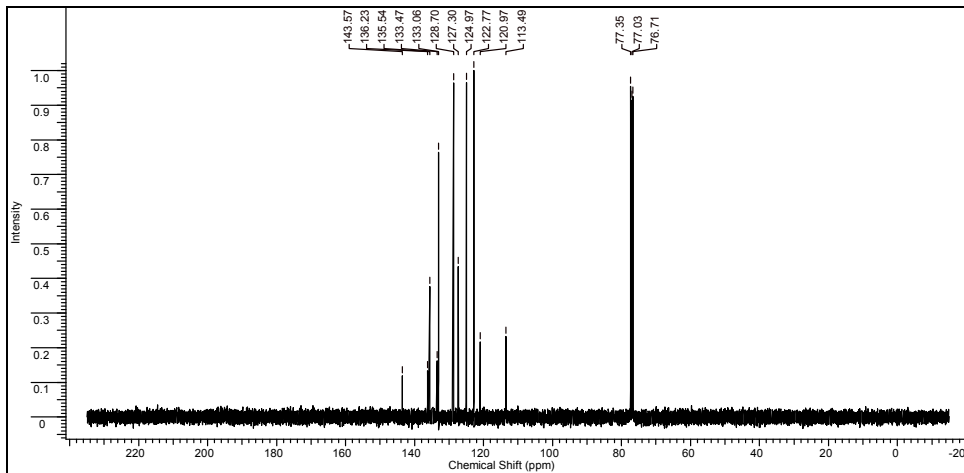
EK-1.33. 2d Bileşığının ¹³C NMR spektrumu



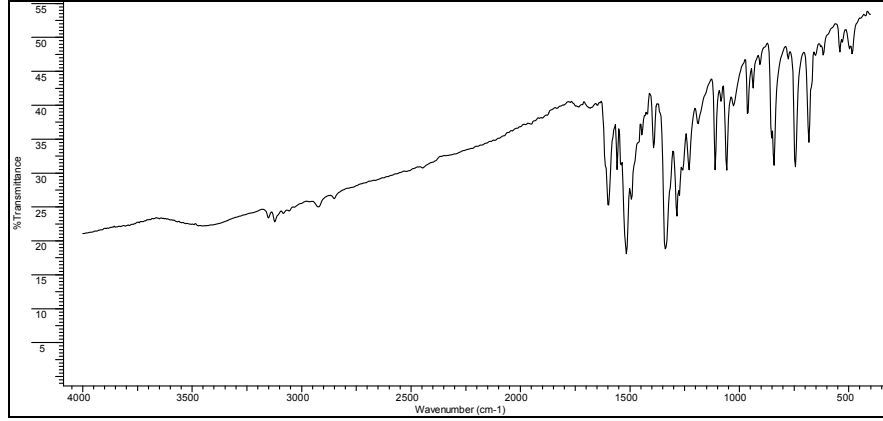
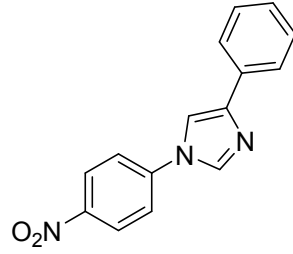
EK-1.34. 2e Bileşğinin IR spektrumu



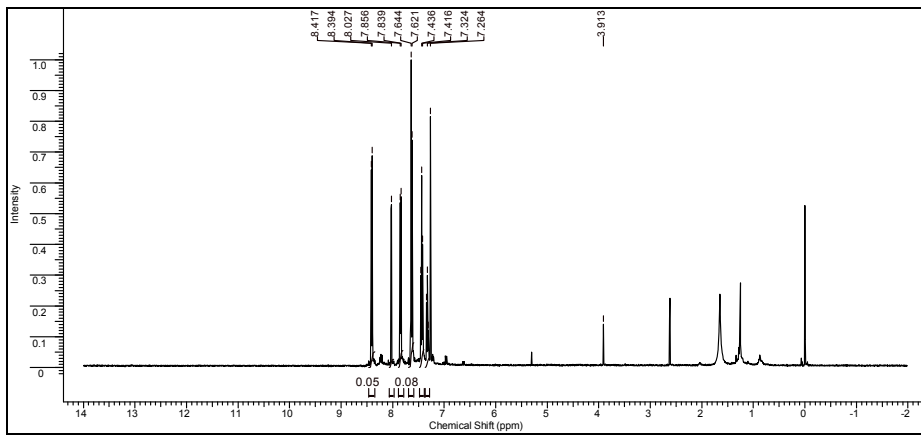
EK-1.35. 2e Bileşğinin ¹H NMR spektrumu



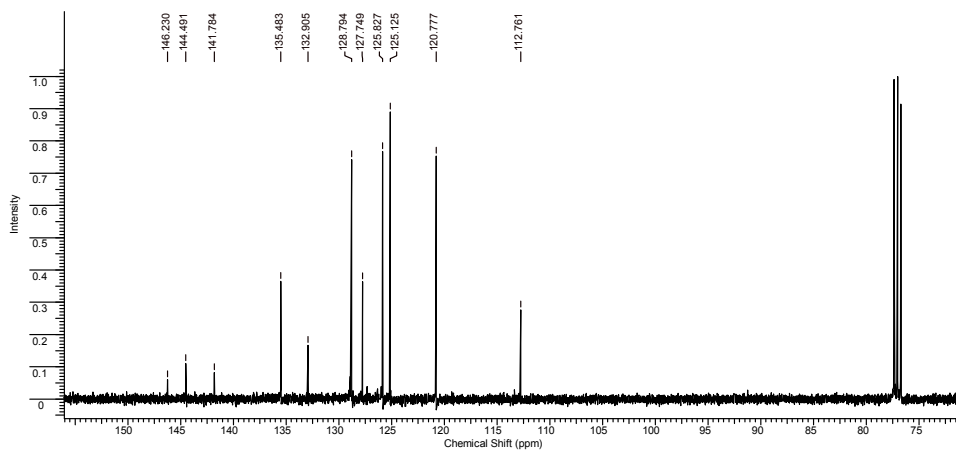
EK-1.36. 2e Bileşğinin ¹³C NMR spektrumu



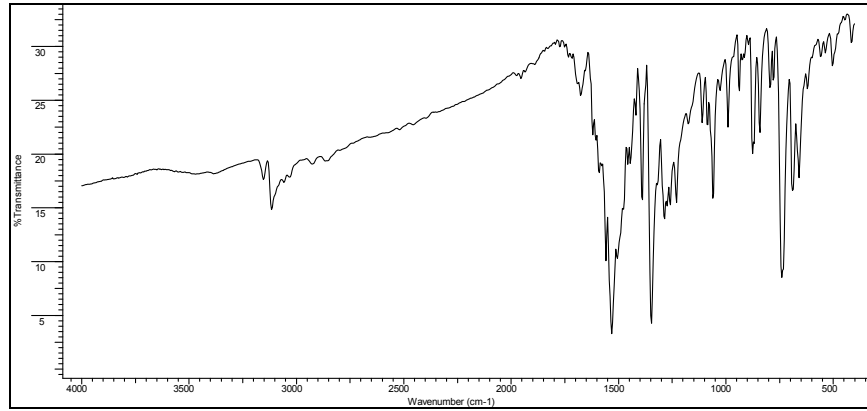
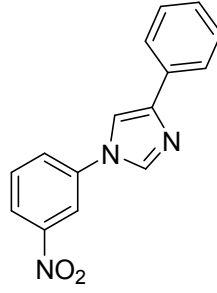
EK-1.37. 2f Bileşiğinin IR spektrumu



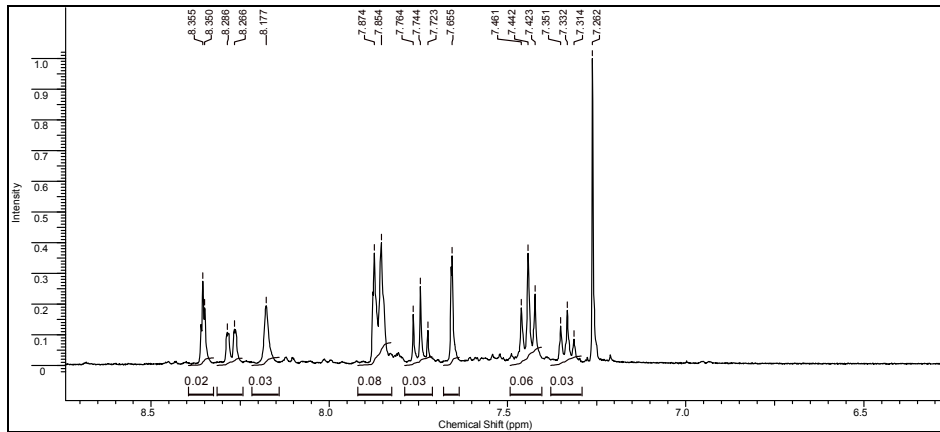
EK-1.38. 2f Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



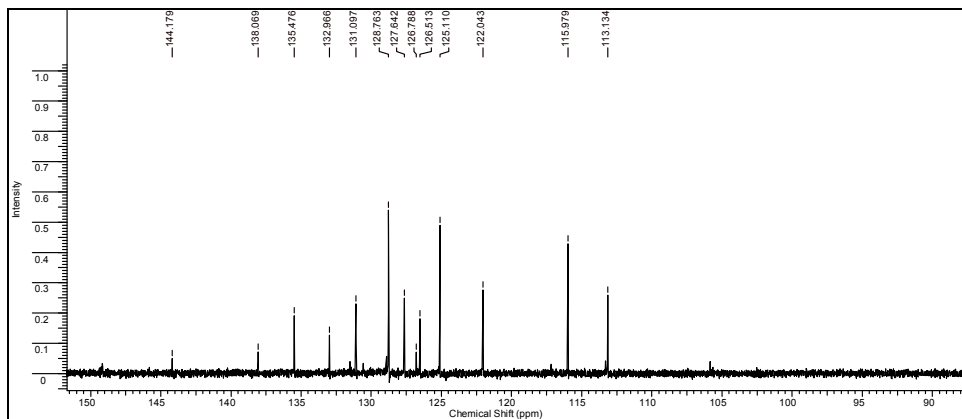
EK-1.39. 2f Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



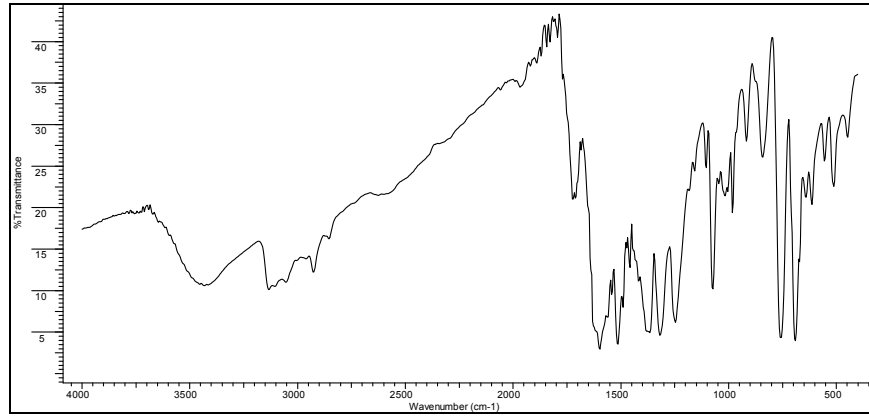
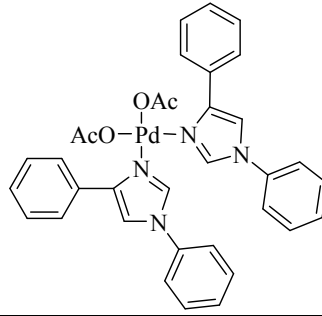
EK-1.40. 2g Bileşinin IR spektrumu



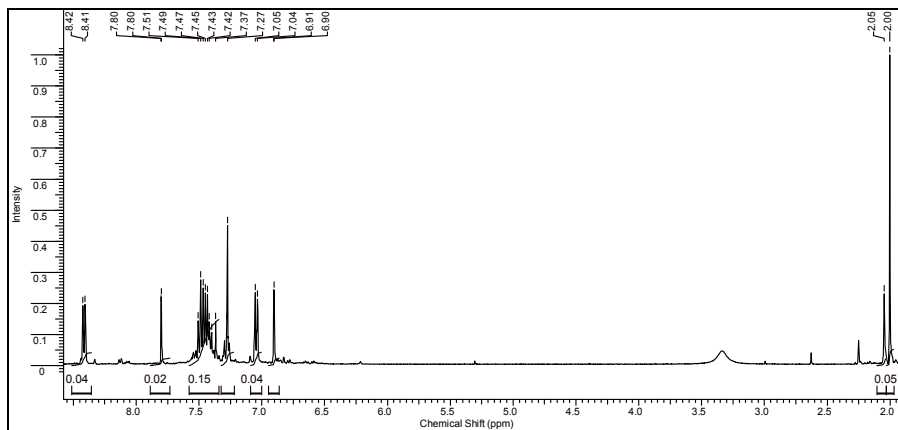
EK-1.41. 1g Bileşinin ¹H NMR spektrumu



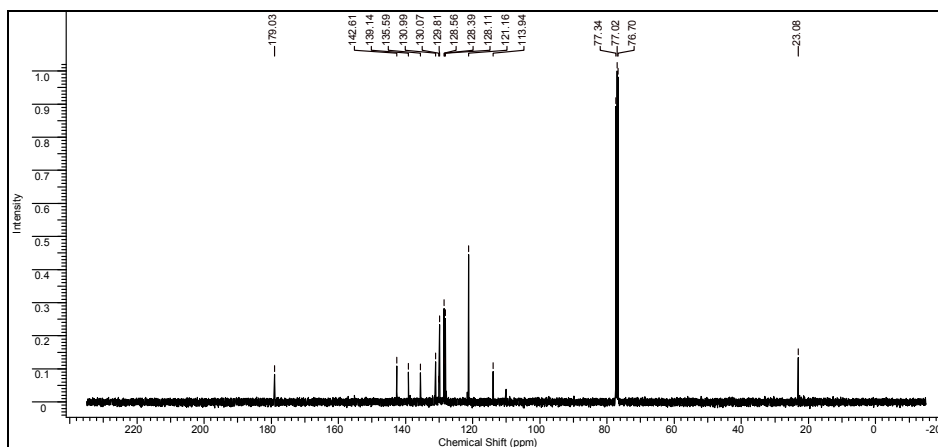
EK-1.42. 1g Bileşinin ¹³C NMR spektrumu



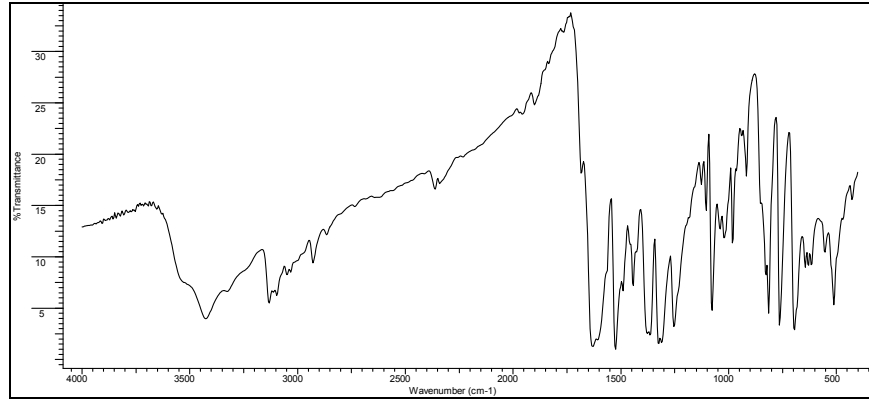
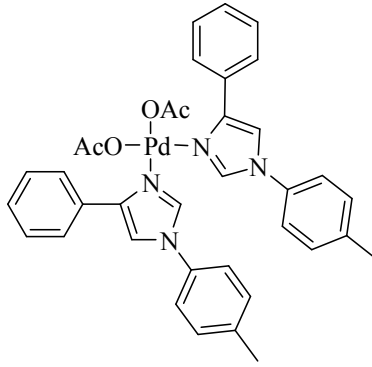
EK-1.43. 3a Bileşğinin IR spektrumu



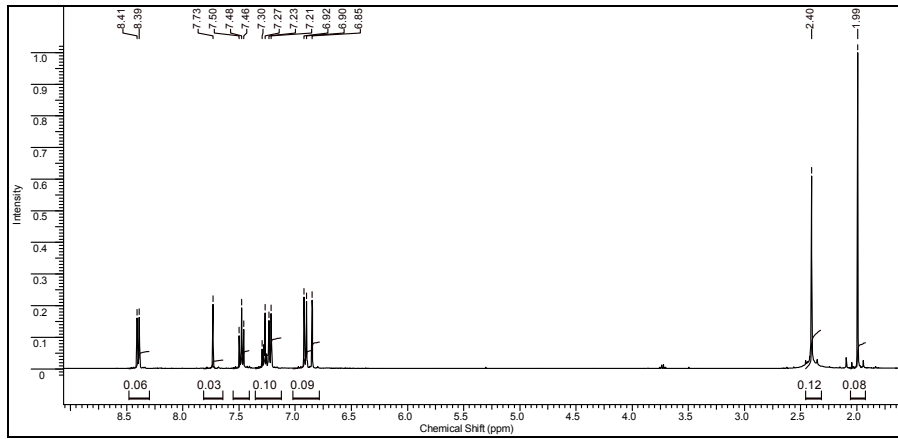
EK-1.44. 3a Bileşğinin ¹H NMR spektrumu



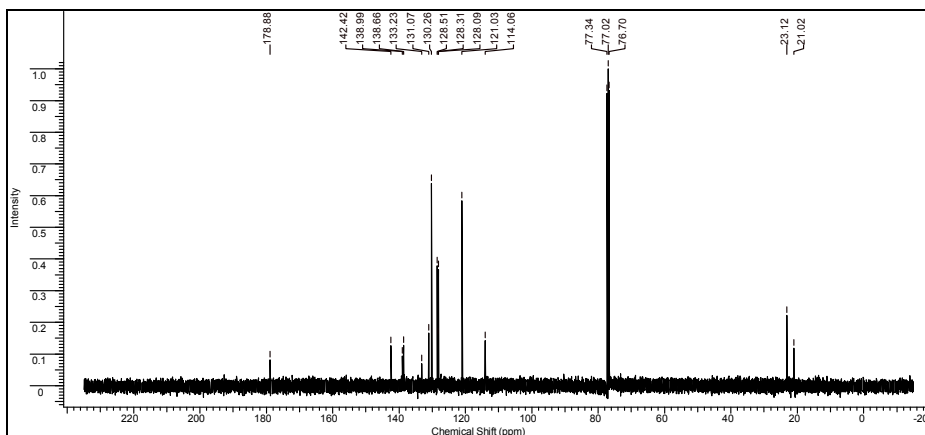
EK-1.45. 3a Bileşğinin ¹³C NMR spektrumu



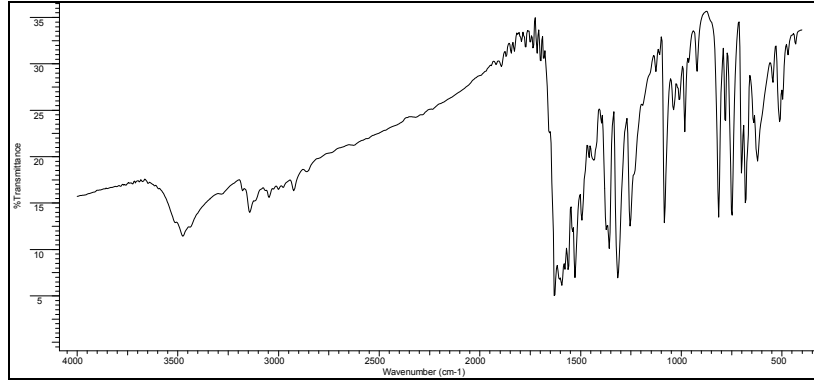
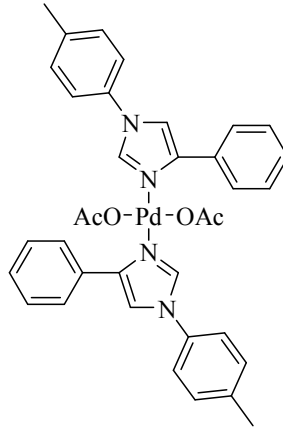
EK-1.46. 3b Bileşğinin IR spektrumu



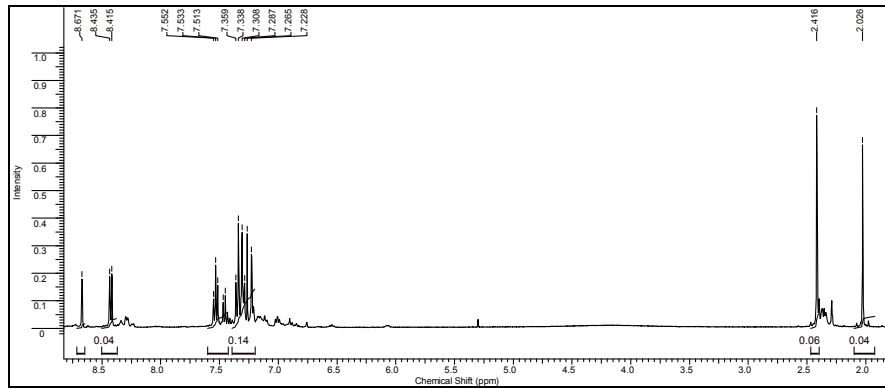
EK-1.47. 3b Bileşğinin ¹H NMR spektrumu



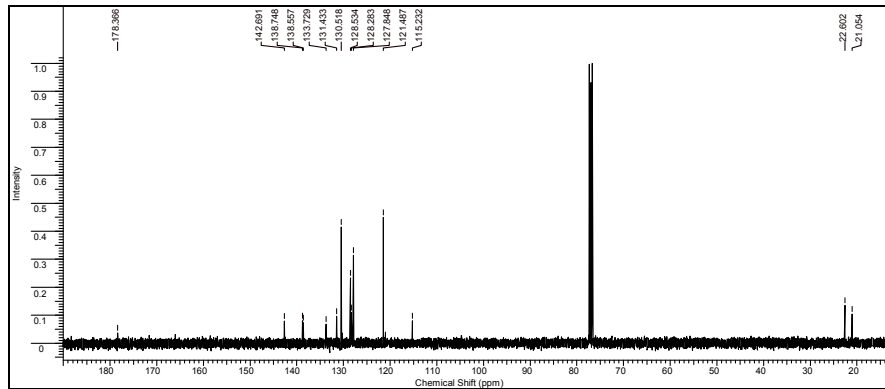
EK-1.48. 3b Bileşğinin ¹³C NMR spektrumu



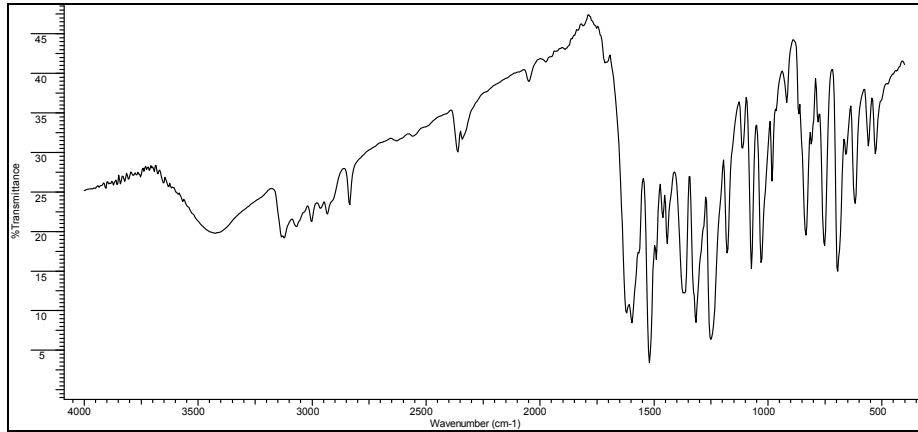
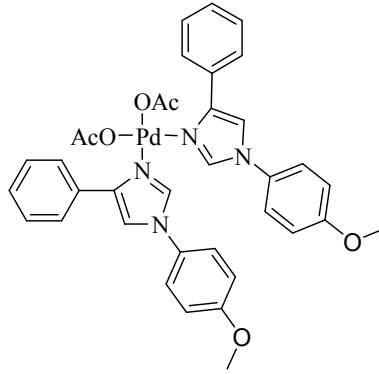
EK-1.49. 3'b Bileşğinin IR spektrumu



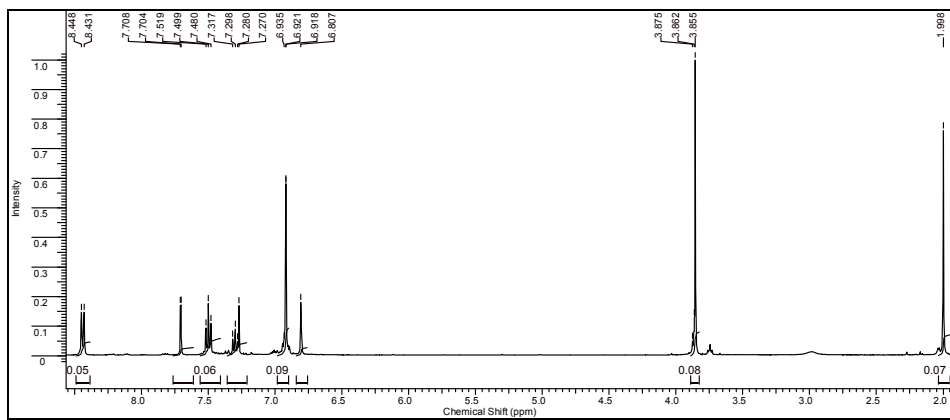
EK- 1.50. 3'b Bileşğinin ¹H NMR spektrumu



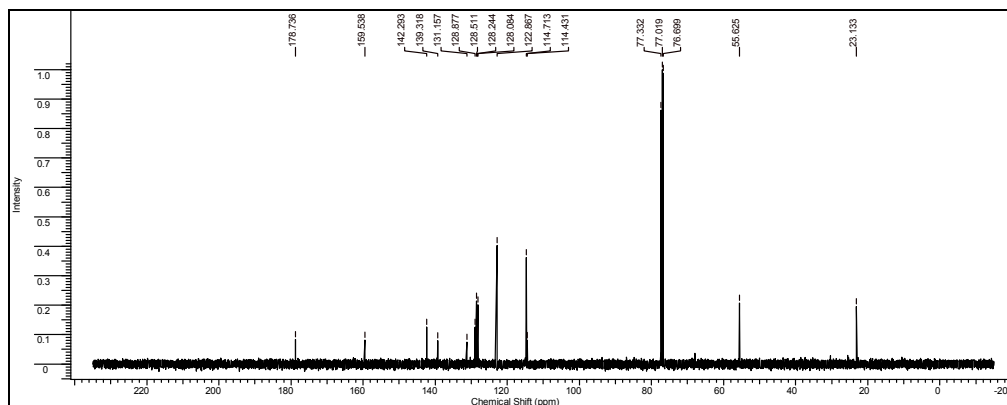
EK-1.51. 3'b Bileşğinin ¹³C NMR spektrumu



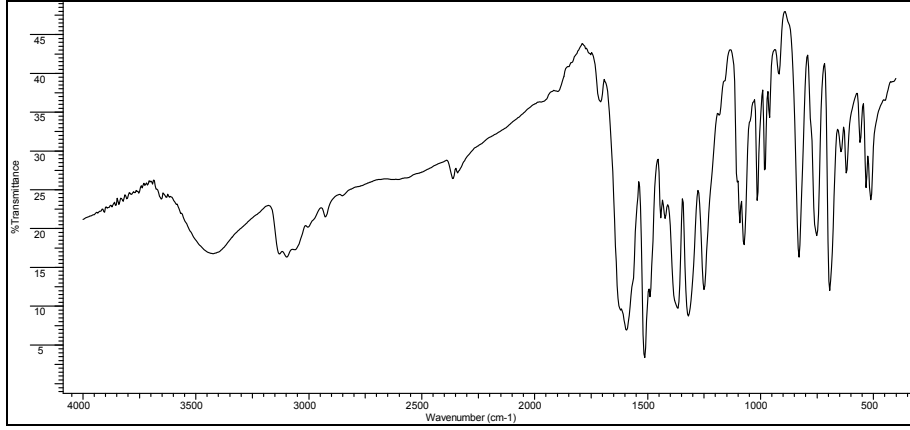
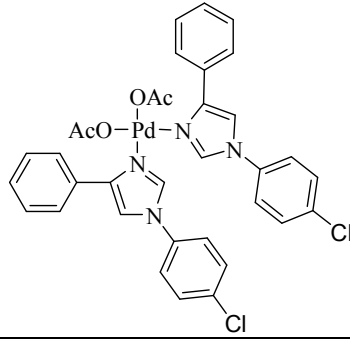
EK-1.52. 3c Bileşğinin IR spektrumu



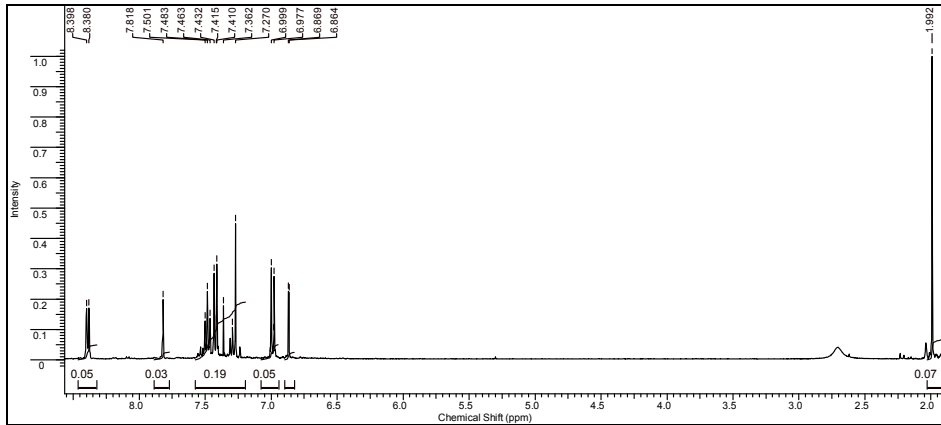
EK-1.53. 3c Bileşğinin ¹H NMR spektrumu



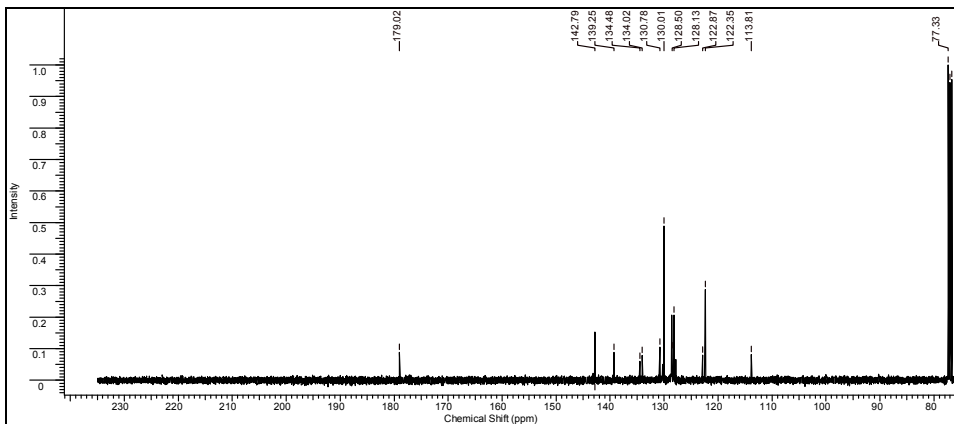
EK-1.53. 3c Bileşğinin ¹³C NMR spektrumu



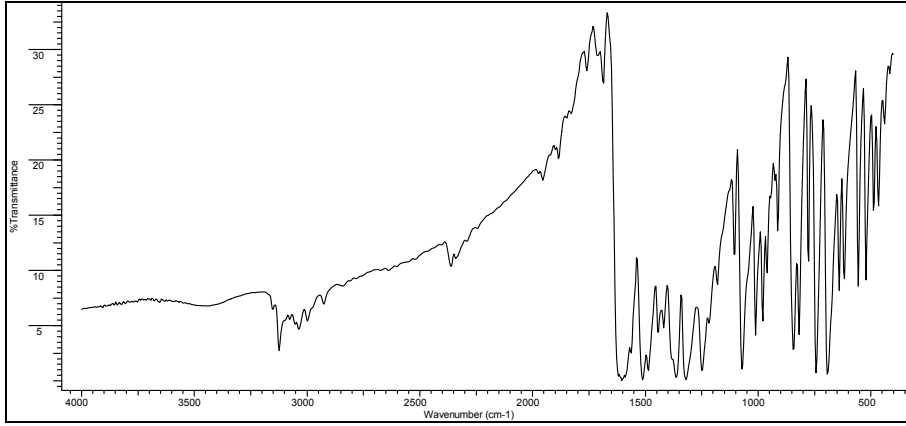
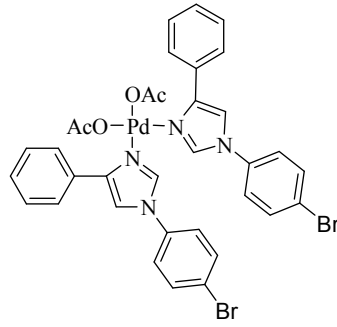
EK-1.55. 3d Bileşğinin IR spektrumu



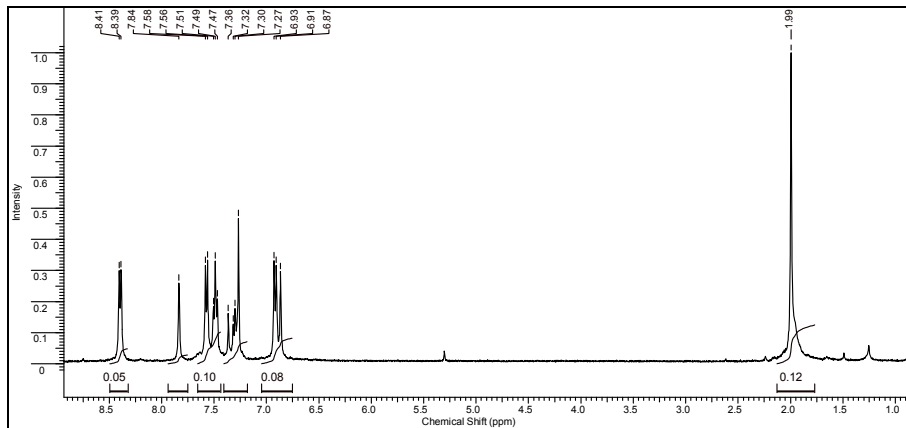
EK-1.56. 3d Bileşğinin ¹H NMR spektrumu



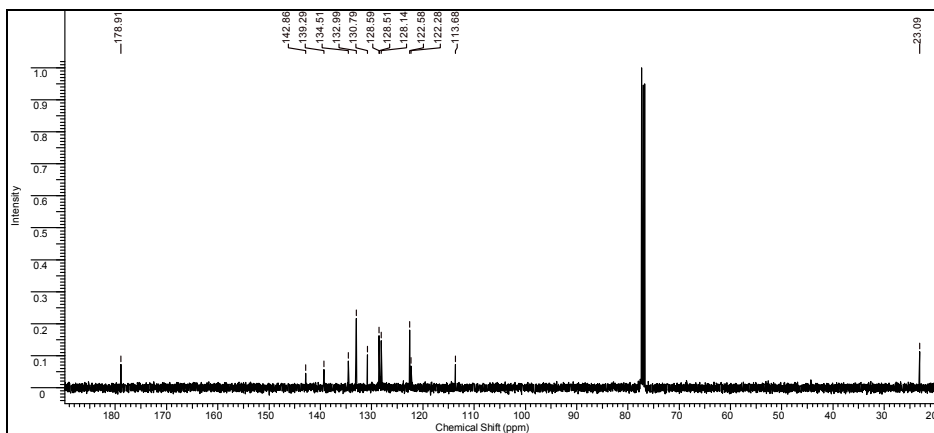
EK-1.57. 3d Bileşğinin ¹³C NMR spektrumu



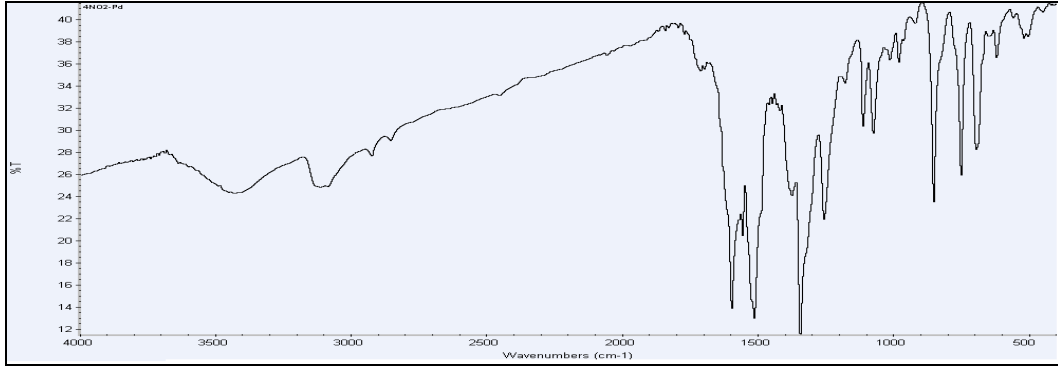
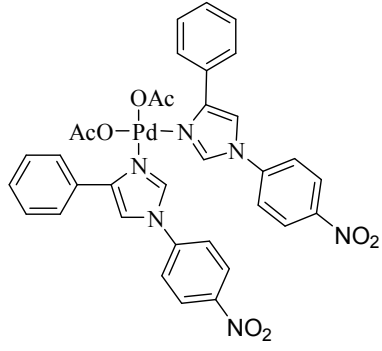
EK-1.58. 3e Bileşiğinin IR spektrumu



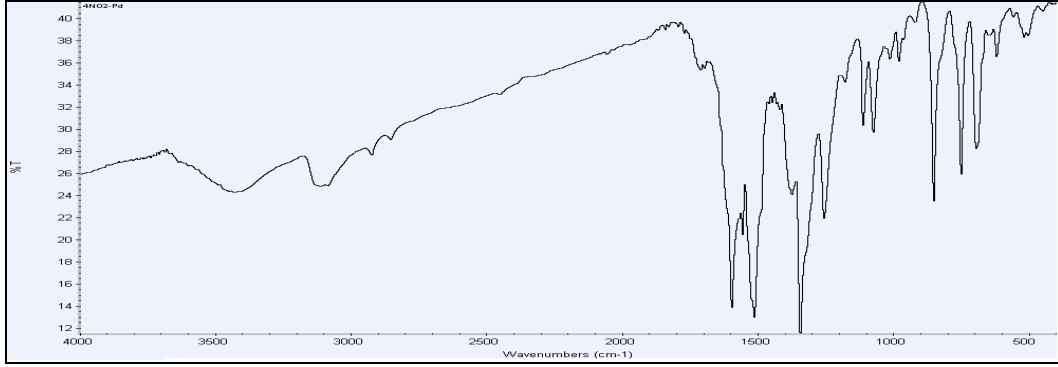
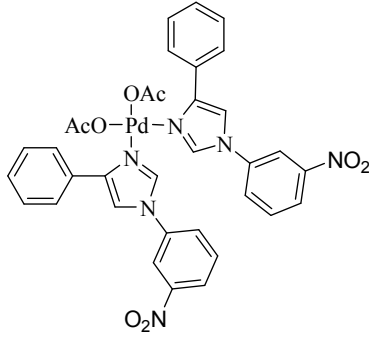
EK-1.59. 3e Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



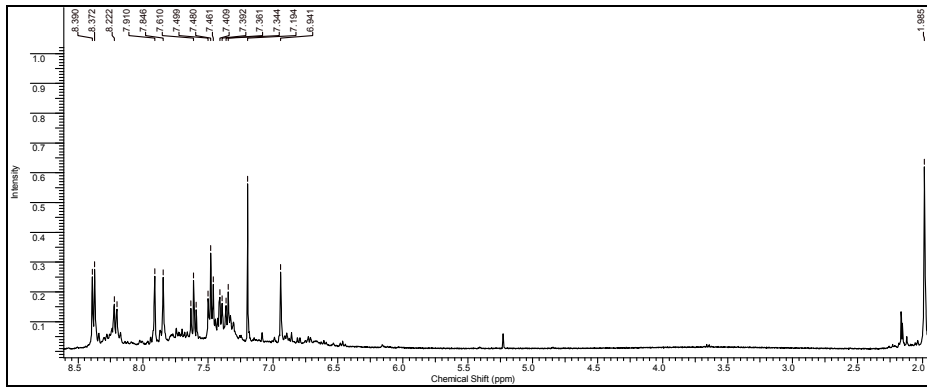
EK-1.60. 3e Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



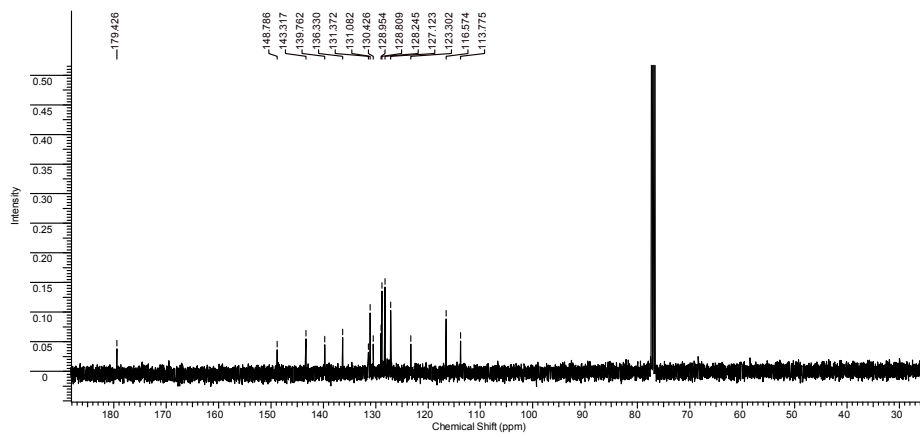
EK-61. 3f Bileşğinin IR spektrumu



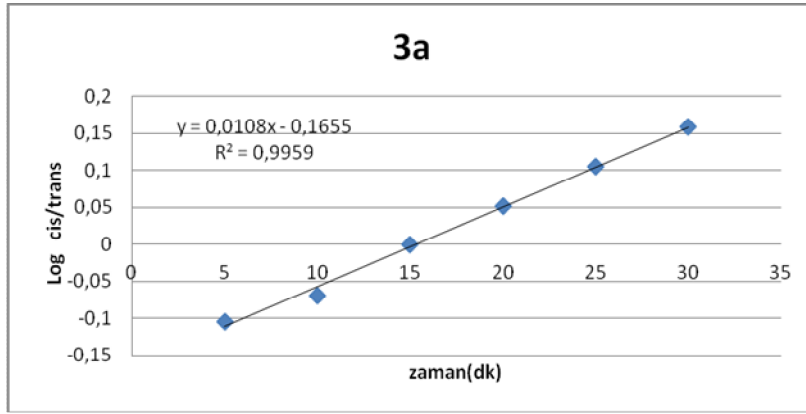
EK-64. 3g Bileşğinin IR spektrumu



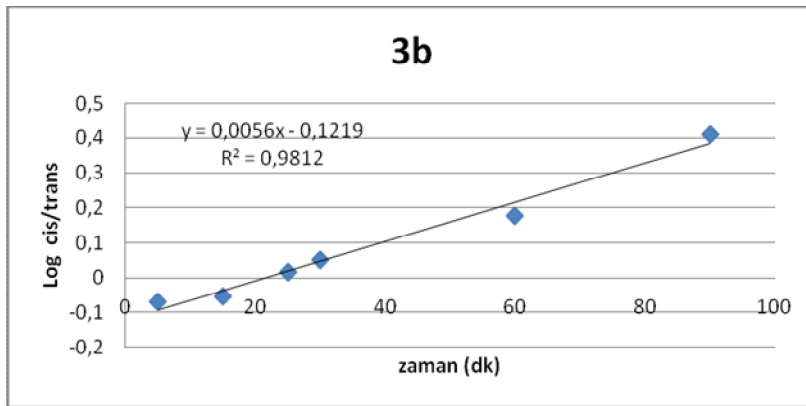
EK-1.65. 3g Bileşğinin ¹H NMR spektrumu



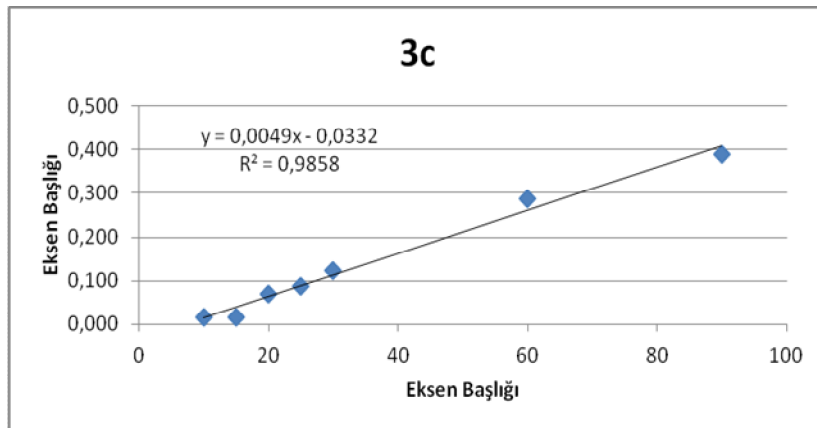
EK-1.66. 3g Bileşğinin ¹³C NMR spektrumu



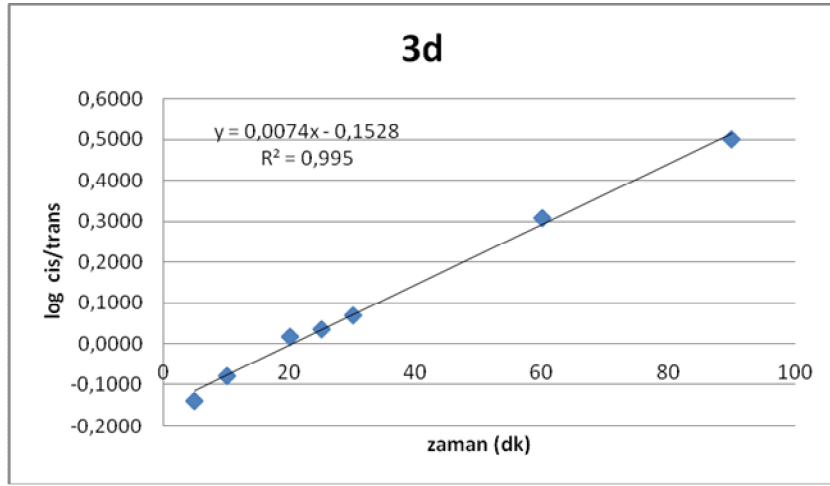
EK-1.67. 3a Bileşğinin cis-trans dengesi



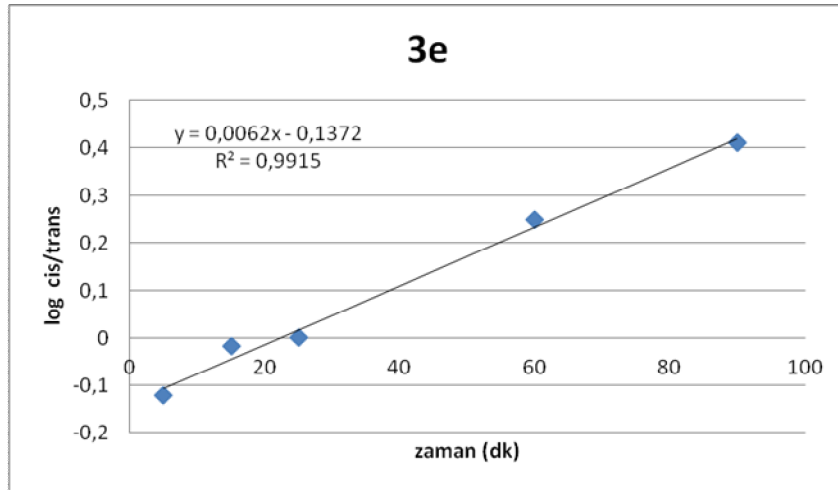
EK-1.68. 3b Bileşğinin cis-trans dengesi



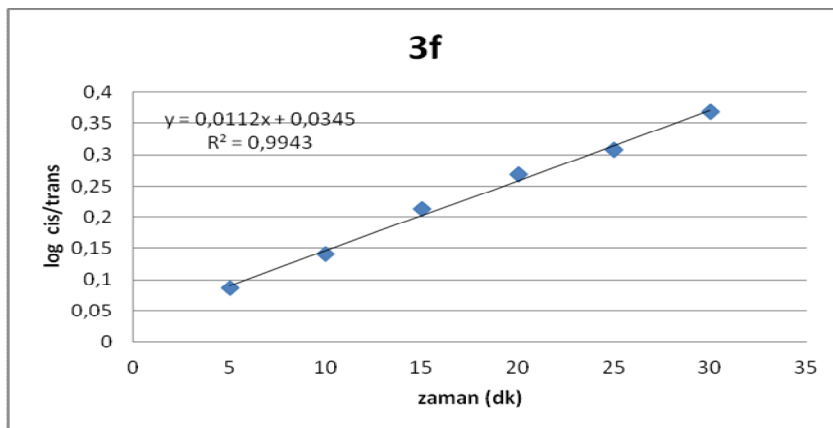
EK-1.69. 3c Bileşğinin cis-trans dengesi



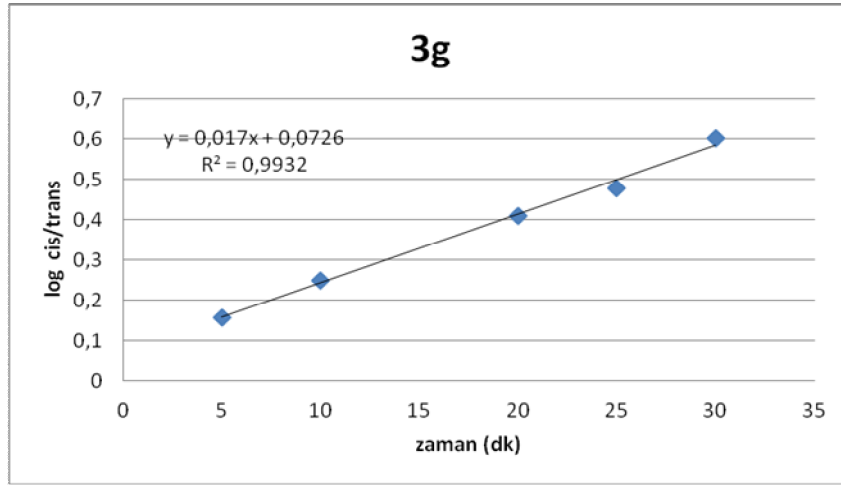
EK-1.70. 3d Bileşğinin cis-trans dengesi



EK-1.71. 3e Bileşğinin cis-trans dengesi



EK-1.72. 3f Bileşğinin cis-trans dengesi



EK-1.73. 3g Bileşğinin cis-trans dengesi

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : GÖKHAN KAPLAN
Doğum Yeri ve Tarihi : İZMİR 19.09.1985
Yabancı Dili : İNGİLİZCE

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : İZMİR ANADOLU LİSESİ 1999-2003

Lisans : ULUDAĞ ÜNİ. 2003-2009

Yüksek Lisans :

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl :

İletişim (e-posta) : gkhnkpln85@hotmail.com

Yayınları