



**PEPPSI Tipi Palladyum-*N*-Heterosiklik Karben
Komplekslerinin Sentezi ve Direkt C-H Bağı
Arlasyonundaki Katalitik Uygulamaları**

Program Kodu: 1002

Proje No: 119R003

Proje Yürütücüsü:

Dr. Murat KALOĞLU

Araştırmacı:

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

Günümüzde mevcut hammadde kaynaklarının sınırlı oluşu ve çevresel sebepler nedeniyle kimyasal süreçlerin çevreye verdiği zararın minimuma indirilmesi, atıkların azaltılması, enerji verimliliğinin artırılması ve atom ekonomisi sunan süreçlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Fakat, sürdürülebilir, çevreye karşı duyarlı ve ekonomik kimyasal süreçlerin geliştirilmesi, endüstriyel kimyanın en büyük zorluklarından biridir. Bu durum yeşil kimyanın tüm prensiplerine uygun çevreci süreçlere olan ilgiyi hızla arttırmaktadır. Katalizör kullanımı enerji açısından etkili bir yol olmakla birlikte, yan ürün oluşumunu en aza indirdiğinden dolayı aynı zamanda verimli bir yöntemdir. Bu nedenle katalitik tepkimeler, çevreye duyarlılık ve sınırlı kaynakların daha etkin kullanımı açısından oldukça önemlidir.

Son zamanlarda organometalik kimyada yapılan çalışmaların çoğu, katalizör dizaynı ve yeni katalitik sistemlerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmış durumdadır. Bunun bir sonucu olarak kataliz kimyası günümüzde önemli gelişmelere tanık olmaktadır. Bunun en önemli örneklerinden biri geçiş-metal katalizli çapraz-eşleşme tepkimeleridir. Bu tepkimeler günümüzde modern organik sentezin en önemli sentetik uygulamalarından biri haline gelmiştir. Geçiş-metal katalizli çapraz-eşleşme tepkimeleri bi(hetero)ariller gibi endüstriyel öneme sahip bileşiklerin sentezinde etkili ve pratik bir yöntem sunmaktadır. Bununla birlikte son zamanlarda, direkt C-H bağı arilasyonu yöntemi geleneksel geçiş-metal katalizli çapraz-eşleşme tepkimelerine kıyasla daha çevreci ve ekonomik olarak daha çekici bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle direkt C-H bağı arilasyonu yöntemi, bi(hetero)arillerin sentezinde geçiş-metal katalizli geleneksel çapraz-eşleşme tepkimelerine önemli bir alternatif sunmaktadır.

N-Heterosiklik karben (NHC) ligandları ve bu ligandların geçiş-metal kompleksleri, geçiş-metal katalizli geleneksel çapraz-eşleşme tepkimelerinde ve özellikle son yıllarda direkt C-H bağı arilasyonunda etkili katalizörler olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmaların çoğunda palladium komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı görülmektedir. PEPPSI tipi palladyum-NHC kompleksleri ise C-H bağı arilasyonu tepkimelerinde son yıllarda ilgi görmeye başlamıştır. Son zamanlarda C-H bağı arilasyonu alanında yapılan sınırlı sayıdaki çalışmaların büyük bir bölümünde, benzimidazol-2-iliden ve imidazol-2-iliden gibi doymamış halkalı NHC ligandlarının tercih edildiği görülmektedir. Bununla birlikte imidazolidin-2-iliden gibi doymuş halkalı NHC ligandlarının kullanıldığı çalışmaların sayısı yok denecek kadar azdır. Bu nedenle literatürdeki bu eksikliğin giderilmesi amacıyla bu çalışmada, imidazolidin-2-iliden gibi doymuş halkalı NHC ligandlarına sahip PEPPSI tipi palladyum-NHC kompleksleri sentezlenmiş ve bu



komplekslerin hetaroaromatik bileşiklerin aril halojenürler ile direkt C-H bağı arilasyonu tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri test edilmiştir.

Doymuş halkaya sahip karben öncülü olarak imidazolinyum tuzlarının ve bu tuzların PEPPSI tipi palladyum-karben komplekslerinin sentezini, karakterizasyonunu ve sentezlenen palladyum-NHC komplekslerinin, hetaroaromatik bileşiklerin (hetero)aril halojenürler ile direkt C-H bağı arilasyonu tepkimelerindeki katalitik aktivitelerinin araştırılmasını içeren bu çalışma, TÜBİTAK Kimya Biyoloji Araştırma Grubu tarafından 119R003 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Projenin yürütülmesi sırasında kataliz çalışmalarına verdiği desteklerden dolayı İnönü Üniversitesi Kataliz Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne teşekkür ederiz.

Projeye desteğinden dolayı TÜBİTAK'a ve Proje sırasında karşılaşılan mali ve bürokratik sorunlara kısa sürede çözüm üreten TÜBİTAK-Mühendislik Araştırma Destek Grubu üyelerine ve çalışanlarına yardımlarından ve katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Bi(hetero)aril Bileşikleri ve Önemi	3
2.2 Geçiş Metal-Katalizli C-C Bağ Oluşum Tepkimeleri	4
2.3 Direkt Arilasyon Tepkimeleri	5
2.4 Direkt Arilasyon Tepkimelerinin Çeşitleri	6
2.4.1 Eşleşme Reaktifi Olarak Aril (Pseudo)halojenürlerin Kullanıldığı Direkt Arilasyon Tepkimeleri	6
2.4.2 Eşleşme Reaktifi Olarak Organometalik Bileşiklerin Kullanıldığı Direkt Arilasyon Tepkimeleri	7
2.4.3 Eşleşme Reaktifi Olarak Başka Bir Aromatik Bileşiğin Kullanıldığı Direkt Arilasyon Tepkimeleri	7
2.5 Kataliz Kimyasında Etkili Ligandlar Olarak <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler	9
2.6 <i>N</i> -Heterosiklik Karben Ligandı İçeren Geçiş-Metal Kompleksleri	11
2.7 Metal-NHC Komplekslerinin Uygulama Alanları	12
2.8 Palladyum-NHC Kompleksleri ve Katalizdeki Önemi	13
2.9 PEPPSI Tipi Palladyum-NHC Komplekslerinin Direkt Arilasyon Tepkimelerinde Katalizör Olarak Kullanımı	15
3. GEREÇ VE YÖNTEM	21
3.1 <i>N</i> -(Alkil)etilendiamin Bileşiklerinin Sentezi	21
3.1.1 <i>N</i> -(4-Fenoksibütil)etilendiamin, 1a	21
3.1.2 <i>N</i> -(2-(2-Etoksifenoksi)etil)etilendiamin, 1b	22
3.2 1-(Alkil)imidazolin Bileşiklerinin Sentezi	22
3.2.1 1-(4-Fenoksibütil)imidazolin, 2a	22
3.2.2 1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)imidazolin, 2b	23
3.3 Karben Öncülleri Olarak 1,3-(Dialkil)imidazolinyum Tuzlarının Sentezi	23
3.3.1 1-(4-Fenoksibütil)-3-(4-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 3a	23
3.3.2 1-(4-Fenoksibütil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum bromür, 3b	24
3.3.3 1-(4-Fenoksibütil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolinyum bromür, 3c	24
3.3.4 1-(4-Fenoksibütil)-3-(4- <i>tert</i> -bütilbenzil)imidazolinyum bromür, 3d	24
3.3.5 1-(4-Fenoksibütil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolinyum bromür, 3e	25
3.3.6 1-(4-Fenoksibütil)-3-(4-izopropilbenzil)imidazolinyum bromür, 3f	25
3.3.7 1-(4-Fenoksibütil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinyum bromür, 3g	25

3.3.8	1-(4-Fenoksibütil)-3-(4-klorobenzil)imidazolinyum bromür, 3h	26
3.3.9	1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolinyum bromür, 3i	26
3.3.10	1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum bromür, 3j	26
3.3.11	1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinyum bromür, 3k	27
3.3.12	1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolinyum klorür, 3l	27
3.3.13	1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(4-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 3m	27
3.3.14	1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(4-klorobenzil)imidazolinyum bromür, 3n	28
3.3.15	1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(4-izopropilbenzil)imidazolinyum klorür, 3o	28
3.3.16	1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(4- <i>tert</i> -bütilbenzil)imidazolinyum bromür, 3p	28
3.4	İmidazolidin-2-iliden Temelli PEPPSI Tipi Palladyum-NHC Komplekslerinin Sentezi	29
3.4.1	Dibromo-[1-(4-fenoksibütil)-3-(4-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden](piridin) palladyum(II), 4a	29
3.4.2	Dibromo-[1-(4-fenoksibütil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 4b	29
3.4.3	Dibromo-[1-(4-fenoksibütil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolidin-2-iliden](piridin)palladyum(II), 4c	30
3.4.4	Dibromo-[1-(4-fenoksibütil)-3-(4- <i>tert</i> -bütilbenzil)imidazolidin-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 4d	30
3.4.5	Dibromo-[1-(4-fenoksibütil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 4e	30
3.4.6	Dibromo-[1-(4-fenoksibütil)-3-(4-izopropilbenzil)imidazolidin-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 4f	31
3.4.7	Dibromo-[1-(4-fenoksibütil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolidin-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 4g	31
3.4.8	Dibromo-[1-(4-fenoksibütil)-3-(4-klorobenzil)imidazolidin-2-iliden](piridin) palladyum(II), 4h	32
3.4.9	Dibromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden](piridin)palladyum(II), 4i	32
3.4.10	Dibromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden](piridin)palladyum(II), 4j	32
3.4.11	Dibromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolidin-2-iliden](piridin)palladyum(II), 4k	33
3.4.12	Dibromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolidin-2-iliden](piridin)palladyum(II), 4l	33
3.4.13	Dibromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(4-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 4m	34
3.4.14	Dibromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(4-klorobenzil)imidazolidin-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 4n	34
3.4.15	Dibromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(4-izopropilbenzil)imidazolidin-2-iliden](piridin)palladyum(II), 4o	35

3.4.16	Dibromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(4- <i>tert</i> -bütilbenzil)imidazolidin-2-iliden](piridin)palladyum(II), 4p	35
3.5	Sentezlenen Palladyum Komplekslerinin Direkt C-H Bağı Arilasyonu Tepkimelerinde Katalizör Olarak Kullanılması	36
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1	<i>N</i> -(Alkil)etilendiamin Bileşiklerine Ait Karakterizasyon Verileri	37
4.1.1	1a Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	37
4.1.2	1b Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	37
4.2	1-(Alkil)imidazolin Bileşiklerine Ait Karakterizasyon Verileri	38
4.2.1	2a Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	38
4.2.2	2b Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	39
4.3	1,3-(Dialkil)imidazolinium Tuzlarına Ait Karakterizasyon Verileri	39
4.3.1	3a Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	40
4.3.2	3b Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	40
4.3.3	3c Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	41
4.3.4	3d Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	41
4.3.5	3e Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	42
4.3.6	3f Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	42
4.3.7	3g Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	43
4.3.8	3h Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	43
4.3.9	3i Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	44
4.3.10	3j Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	44
4.3.11	3k Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	45
4.3.12	3l Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	45
4.3.13	3m Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	45
4.3.14	3n Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	46
4.3.15	3o Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	46
4.3.16	3p Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	47
4.4	PEPPSI Tipi Palladyum-NHC Komplekslerine Ait Karakterizasyon Verileri	47
4.4.1	4a Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	48
4.4.2	4b Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	49
4.4.3	4c Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	49
4.4.4	4d Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	50
4.4.5	4e Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	50
4.4.6	4f Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	51
4.4.7	4g Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	51
4.4.8	4h Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	52
4.4.9	4i Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	52
4.4.10	4j Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	52
4.4.11	4k Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	53



4.4.12	4l Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	53
4.4.13	4m Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	54
4.4.14	4n Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	54
4.4.15	4o Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	55
4.4.16	4p Bileşiğine ait karakterizasyon verileri	55
4.5	PEPPSI Tipi Palladyum-NHC Komplekslerinin Heteroaromatik Bileşiklerin Aril Halojenürlerle Direkt Arilasyonu Tepkimelerinde Katalizör Olarak Kullanılması	56
4.5.1	4a-4d Palladyum Komplekslerinin 3,5-Dimetilizoksazol'ün Aril Halojenürlerle Direkt Arilasyonunda Katalizör Olarak Kullanılması	58
4.5.2	4e-4h Palladyum Komplekslerinin 2-Asetilfuran ve 2-Asetiltiyofen'in Aril Halojenürlerle Direkt Arilasyonunda Katalizör Olarak Kullanılması	63
4.5.3	4i-4l Palladyum Komplekslerinin 4,5-Dimetiltiyazol ve 1-Metilmidazol'ün Aril Halojenürlerle Direkt Arilasyonunda Katalizör Olarak Kullanılması	67
4.5.4	4m-4p Palladyum Komplekslerinin 1-Metilpirol-2-karboksaldehit'in Aril Halojenürlerle Direkt Arilasyonunda Katalizör Olarak Kullanılması	73
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	77
6.	KAYNAKLAR	82



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1	Endüstriyel öneme sahip bazı bi(hetero)aril bileşikleri	3
Şekil 2	Geleneksel geçiş metal-katalizli C-C bağ oluşum tepkimeleri	4
Şekil 3	Yaygın bir şekilde kullanılan bazı geçiş metal-katalizli C-C bağ oluşum tepkimeleri.	4
Şekil 4	Geçiş metal-katalizli direkt arilasyon yöntemi	5
Şekil 5	Geleneksel yöntemler ve direkt arilasyon yönteminin karşılaştırılması	6
Şekil 6	Direkt arilasyon tepkimelerinin çeşitleri	6
Şekil 7	Aril (psedo)halojenürlerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimeleri	7
Şekil 8	Organometalik bileşiklerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimeleri	7
Şekil 9	İki aromatik bileşiğin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimeleri	8
Şekil 10	Aromatik bileşiklerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimelerindeki seçicilik problemi	8
Şekil 11	Yönlendirici grupların C-H bağının molekül içi rejioseçici ayrılmasındaki rolü	9
Şekil 12	Aril (psedo)halojenürlerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimelerine ait genel katalitik çevrim	9
Şekil 13	<i>N</i> -Heterosiklik karbenlerin genel yapısı	9
Şekil 14	Farklı halka büyüklüğüne sahip bazı NHC türleri	10
Şekil 15	Azot atomundaki elektron çiftinin π -bağı yoluyla karben karbonuna aktarılması	10
Şekil 16	Yaygın olarak kullanılan bazı <i>N</i> -heterosiklik karben türleri	11
Şekil 17	Metal-NHC komplekslerinin sentez yöntemleri	12
Şekil 18	Metal-NHC komplekslerinin uygulama alanları	13
Şekil 19	Direkt arilasyonda en yaygın kullanılan palladyum-NHC kompleks tipleri	14
Şekil 20	PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinde piridin ve NHC ligandlarının rolü	14
Şekil 21	Furan, tiyofen ve tiyazol türevlerinin PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli ilk direkt arilasyonu	15
Şekil 22	Alkinlerin imidazol-2-iliden ve imidazolidin-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu	15
Şekil 23	Heteroarenlerin imidazolidin-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu	16
Şekil 24	İmidazol türevlerinin sterik engelli imidazol-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu	16
Şekil 25	Tiyofen türevlerinin benzimidazol-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu	16
Şekil 26	<i>N</i> -Metilpirol-2-karboksaldehitin benzimidazol-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu	17
Şekil 27	Benzoksazollerin imidazol-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu	17
Şekil 28	(Benz)oksazollerin imidazol-2-iliden ve imidazolidin-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu	18

Şekil 29	Azollerin BIAN temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu	18
Şekil 30	Furan ve tiyofen türevlerinin benzimidazol-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu	18
Şekil 31	Bazı heteroaromatik bileşiklerin benzimidazol-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu	19
Şekil 32	Pirol türevlerinin bütlen benzimidazol-2-iliden temelli PEPPSI tipi bimetalik palladyum-NHC katalizli ilk direkt arilasyonu	19
Şekil 33	4a-4p Komplekslerinin direkt arilasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılması	36
Şekil 34	İzoksazol, furan, tiyofen, tiyazol, imidazol ve pirol türevlerinin sentezlenen palladyum katalizörleri varlığındaki direkt arilasyonu	57
Şekil 35	Sentezlenen <i>N</i> -alkiletilediamin ve 1-(alkil)imidazolin bileşikleri	77
Şekil 36	Sentezlenen imidazolinyum tuzları	77
Şekil 37	Sentezlenen PEPPSI tipi palladyum-NHC kompleksleri	78
Şekil 38	Palladyum (4a-4d) katalizli 3,5-dimetilizoksazol'ün aril bromürlerle direkt C4-arilasyonu	78
Şekil 39	Palladyum (4e-4h) katalizli 2-asetilfuran ve 2-asetiltiyofen'in aril halojenürlerle direkt C5-arilasyonu	79
Şekil 40	Palladyum (4i-4l) katalizli 4,5-dimetiltiyazol ve 1-metilimidazol'ün aril halojenürlerle direkt C2- veya C5-arilasyonu	79
Şekil 41	Palladyum (4m-4p) katalizli 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in aril halojenürlerle direkt C5-arilasyonu	80



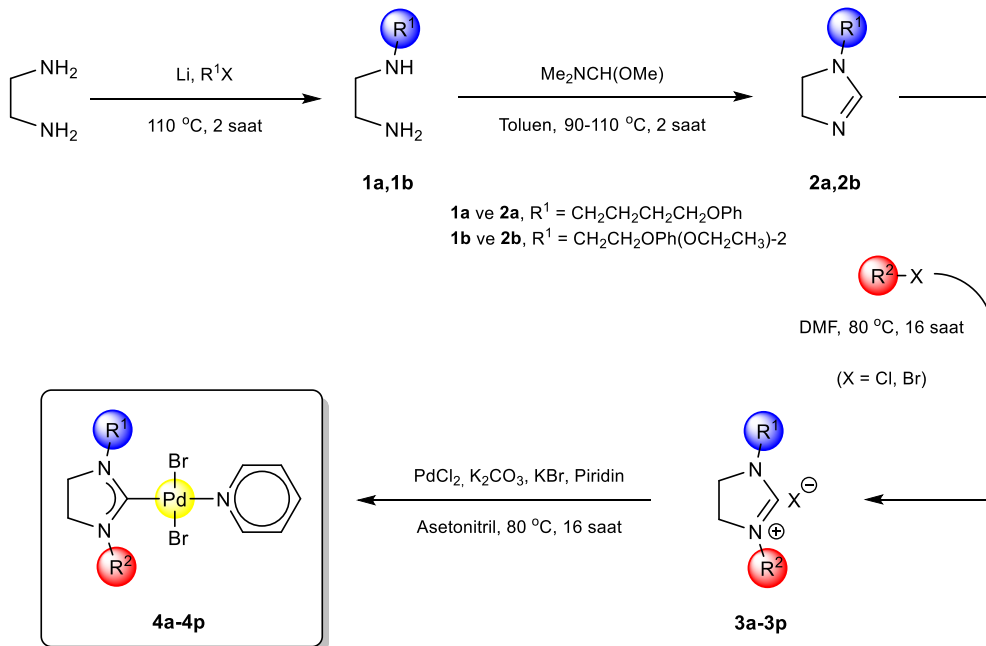
TABLolar DİZİNİ

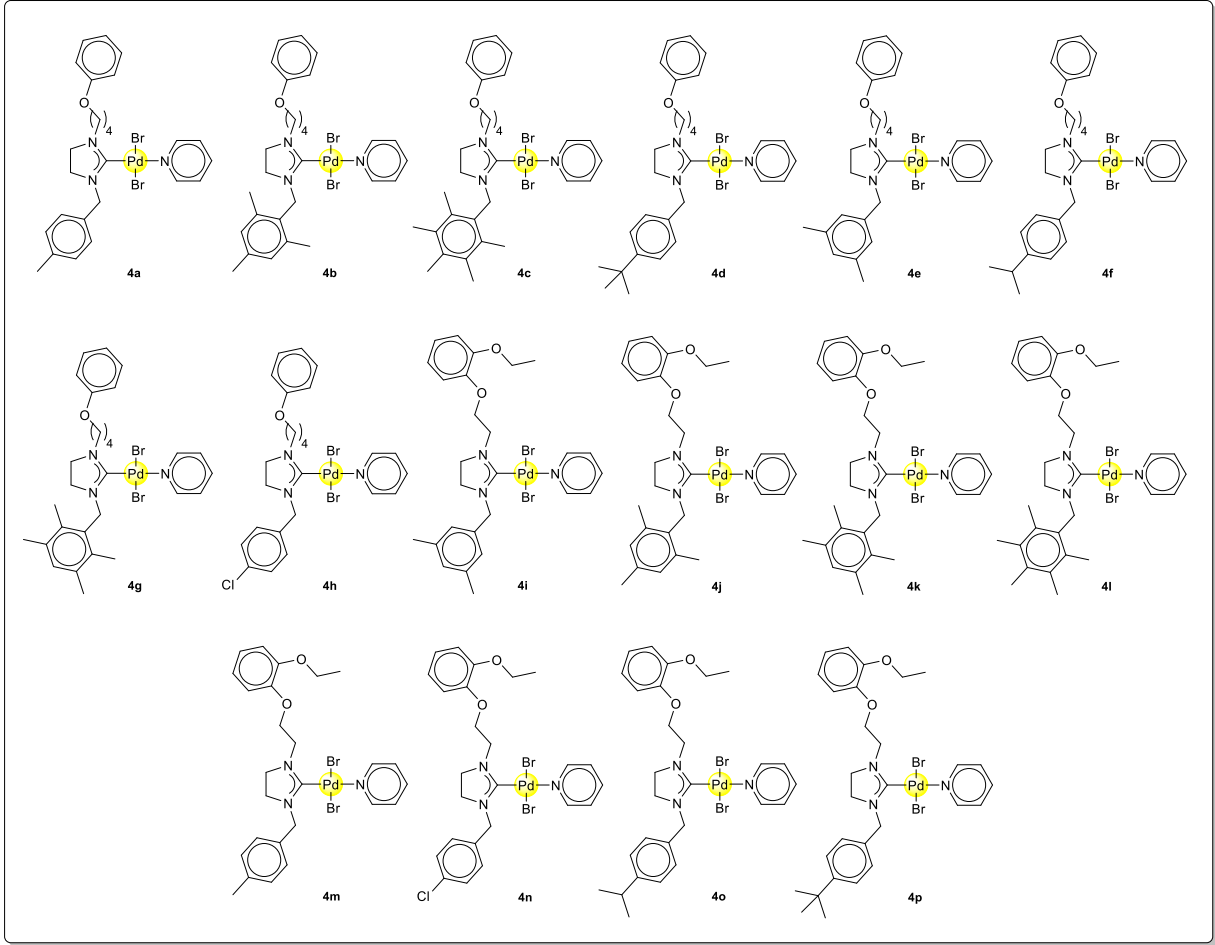
Tablo 1	3a-3p İmidazolinyum tuzlarına ait bazı spektroskopik ve fiziksel veriler	40
Tablo 2	4a-4p Komplekslerine ait bazı spektroskopik ve fiziksel veriler	48
Tablo 3	3,5-Dimetilizoksazol'ün 3-bromokinolin ile direkt C4-arilasyonunda optimum koşulların belirlenmesi	58
Tablo 4	3,5-Dimetilizoksazol'ün (hetero)aril bromürler ile direkt C4-arilasyonu	60
Tablo 5	2-Asetilfuran'ın 3-bromokinolin ile direkt C5-arilasyonunda optimum koşulların belirlenmesi	63
Tablo 6	2-Asetilfuran ve 2-asetiltiyofen'in (hetero)aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonu	65
Tablo 7	4,5-Dimetiltiyazol'ün 3-bromokinolin ile direkt C2-arilasyonunda optimum koşulların belirlenmesi	67
Tablo 8	4,5-Dimetiltiyazol'ün (hetero)aril halojenürler ile direkt C2-arilasyonu	69
Tablo 9	1-Metilimidazol'ün (hetero)aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonu	71
Tablo 10	1-Metilpirol-2-karboksaldehit'in 3-bromokinolin ile direkt C5-arilasyonunda optimum koşulların belirlenmesi	73
Tablo 11	1-Metilpirol-2-karboksaldehit'in (hetero)aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonu	75

N-Heterosiklik karben (NHC) ligandları ve bu ligandların geçiş metal kompleksleri, organometalik kimyada çeşitli uygulamaları nedeniyle yoğun bir ilgi görmektedir. Azot atomu üzerindeki sübstitüentlerin değiştirilmesi ile farklı sterik ve elektronik özelliklere sahip çeşitli NHC ligandlarını sentezlemek mümkündür. NHC ligandlarının bu değiştirilebilir özelliklerinin yanı sıra yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahip olmaları NHC'lere, çoğu katalitik sistemde benzerleri olan fosfinlere oranla büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bunun bir sonucu olarak NHC ligandı içeren geçiş-metal kompleksleri, çeşitli katalitik tepkimelerde etkin katalizörler olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

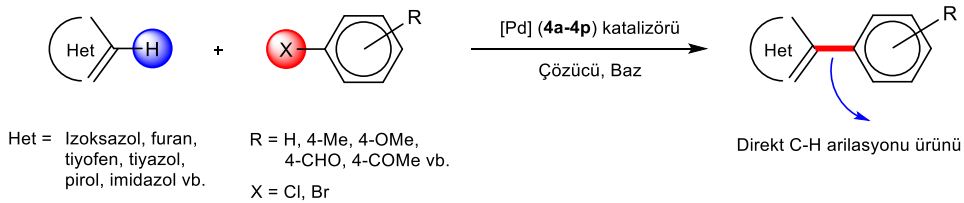
Bi(hetero)ariller endüstriyel öneme sahip bileşiklerdir. Bu nedenle bu bileşiklerin hazırlanması uzun zamandır organik sentez açısından önemli bir araştırma konusu olmuştur. Son zamanlarda, metal-katalizli direkt C-H bağı arilasyonu yöntemi organik sentezde oldukça büyük bir ilgi çekmektedir. Direkt C-H bağı arilasyonu, geleneksel çapraz-eşleşme tepkimelerinden daha çevreci ve ekonomik olarak daha çekici bir yöntem olduğundan, bu yaklaşım sentetik kimyagerler için oldukça caziptir.

Literatürde, PEPPSI tipi paladyum-NHC kompleksleri, direkt C-H bağı arilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmaların çoğunda doymamış benzimidazol-2-iliden ve imidazol-2-iliden NHC ligandları kullanılmıştır, ancak doymuş imidazolidin-2-iliden NHC ligandlarını kullanan çalışmaların sayısı sınırlıdır. Bu nedenle, bu çalışmada on altı yeni imidazolidin-2-iliden ligand öncülü ve bunların PEPPSI tipi on altı yeni paladyum-NHC kompleksi sentezlendi. Tüm bileşiklerin yapıları farklı spektroskopik ve analitik tekniklerle karakterize edildi.





Tüm imidazolidin-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri, çeşitli heteroaromatik bileşiklerin aril halojenürler ile direkt C-H bağı arilasyonu tepkimelerinde test edildi.



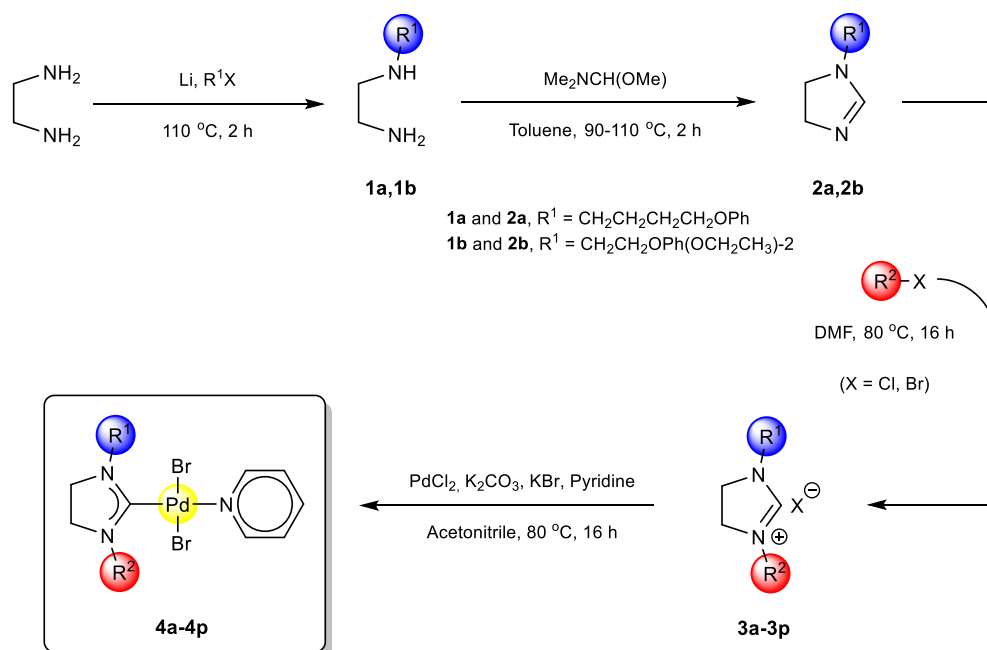
Direkt C-H bağı arilasyonu yöntemi, çeşitli bi(hetero)aril bileşiklerinin sentezi için ekonomik ve çevresel açıdan çekici bir prosedür sağladı. Ayrıca, yan ürün olarak sadece AcOH ve HX (X = Cl, Br) oluşturuldu, bu nedenle yan ürün oluşumu, Suzuki veya Stille reaksiyonları gibi çok aşamalı geleneksel geçiş-metal katalizli tepkimelere kıyasla en aza indirildi.

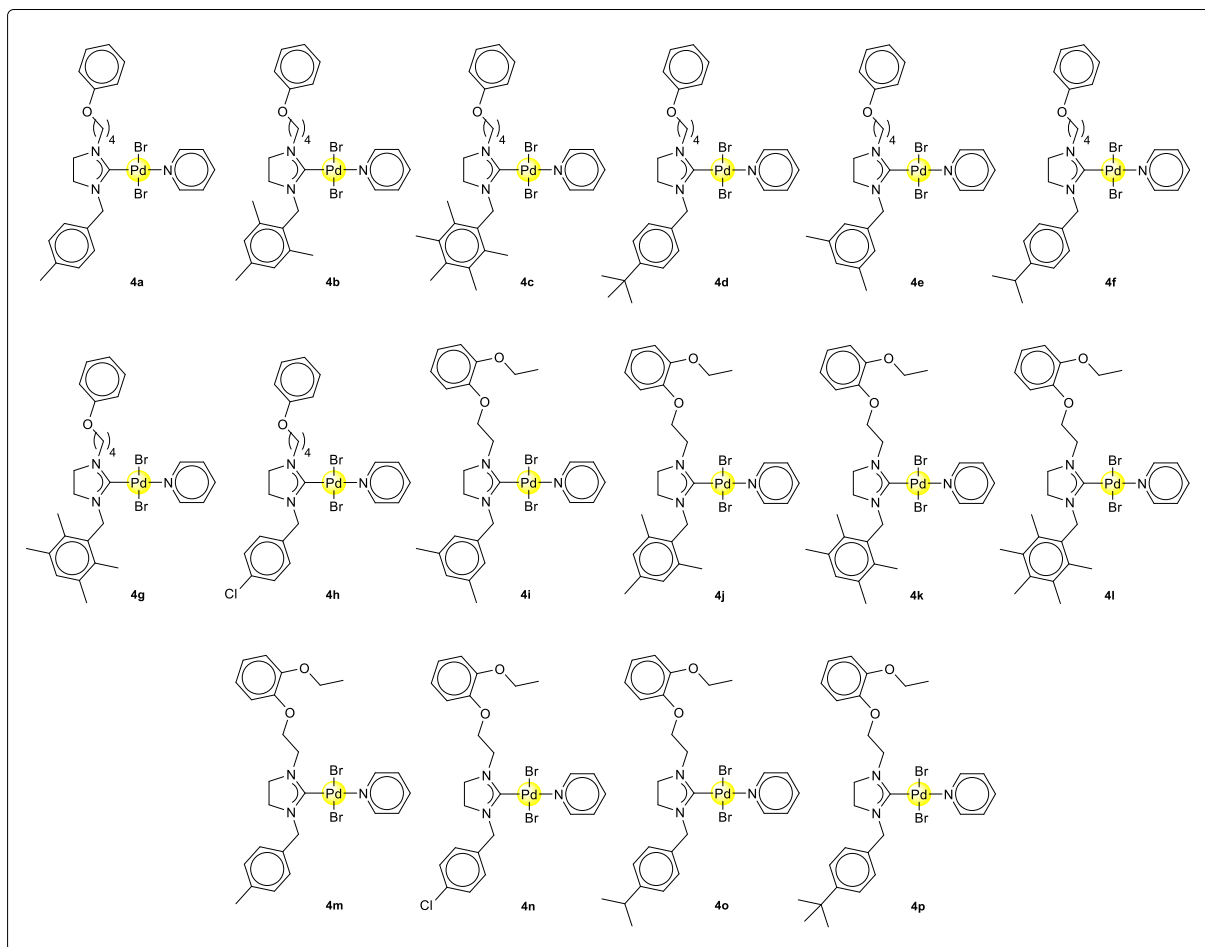
Anahtar Kelimeler: N-Heterosiklik karben, İmidazolidin-2-iliden, Paladyum, PEPPSI, Direkt C-H bağı arilasyonu, Heteroaromatik bileşikler.

N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and their transition-metal complexes have attracted increasing attention, due to their wide applications in organometallic chemistry. The ability to synthesize a variety of NHC ligands with differing steric and electronic properties is possible by changing the substituents on the nitrogen atoms of the NHCs. Tunable characteristics and enhanced chemical and thermal stability give NHC's an advantage over phosphines in many catalytic systems. As a result, the transition-metal complexes containing the NHC ligand appear to be used as active catalysts in various catalytic reactions.

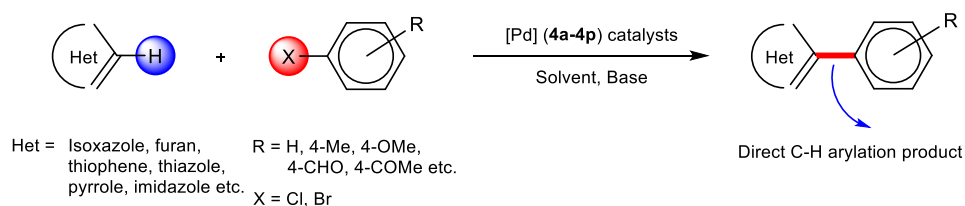
Bi(hetero)aryls are compounds of industrial importance. Therefore, the preparation of these compounds has long been an important research topic in terms of organic synthesis. Recently, metal-catalyzed direct C-H bond arylation is received considerable attention in organic synthesis. Because of the direct C-H bond arylation is environmentally and economically more attractive strategy than traditional cross-coupling reactions, this approach is highly alluring to synthetic chemists.

In literature, the PEPPSI-type palladium-NHC complexes have commonly been used in C-H bond arylation reactions. In most of the studies performed, unsaturated benzimidazol-2-ylidene and imidazol-2-ylidene NHC ligands have been used, but studies using saturated imidazolidin-2-ylidene NHC ligand are limited. Therefore, in this study, sixteen new imidazolidin-2-ylidene NHC ligand precursors and their PEPPSI-type sixteen new palladium-NHC complexes were synthesized. The structures of all compounds were characterized by different spectroscopic and analytical techniques.





The catalytic activities of all imidazolidin-2-ylidene based PEPPSI-type palladium-NHC complexes were tested in the direct C-H bond arylation reactions of the various heteroaromatic compounds with aryl halides.



The direct C-H bond arylation process provided an economically and environmentally attractive procedure for the synthesis of a variety of bi(hetero)aryl compounds. Also, only AcOH and HX (X = Cl, Br) were formed as by-products, thus the by-product formation was minimized compared to the multi-step traditional transition metal-catalyzed reactions such as Suzuki or Stille reactions.

Keywords: *N*-Heterocyclic carbene, Imidazolidin-2-ylidene, Palladium, PEPPSI, Direct C-H bond arylation, Heteroaromatic compounds.

Günümüzde çevre dostu kimyaya olan gereksinim ve atom ekonomisi sunan süreçlerin geliştirilmesi oldukça önem kazanmış durumdadır. Bununla birlikte, sentetik kimya alanı her geçen gün gelişmekte ve mevcut sentetik yöntemler neredeyse ticari önemi bulunan tüm bileşiklerin hazırlanması için etkili yöntemler sunmaktadır. Bu yöntemler arasında en etkili olanlardan biri de organik sentezde katalizör kullanımıdır. Katalizör kullanımı enerji açısından daha etkili bir süreci beraberinde getirmekle birlikte, yan ürün oluşumunu azalttığı için verimli bir dönüşüm de sağlamaktadır. Bunun bir sonucu olarak son zamanlarda, organometalik kimya alanında yapılan çalışmaların çoğu katalizör dizaynı ve yeni katalitik sistemlerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmış durumdadır.

Geçiş metal-katalizli çapraz-eşleşme tepkimeleri, modern organik sentezdeki en önemli uygulamalardan biridir. Günümüzde, geçiş metal-katalizli tepkimeler sayesinde her geçen gün daha fazla sayıda yeni bileşik kolay bir şekilde sentezlenmektedir. Suzuki, Stille, Negishi ve Kumada tepkimeleri gibi geleneksel geçiş metal-katalizli çapraz-eşleşme tepkimeleri uzun bir süredir metal-katalizli sentezde başarılı bir şekilde kullanılan yöntemlerdendir (de Meijere ve Diederich, 2004). Son zamanlarda geçiş metal-katalizli C-C bağ oluşumu tepkimelerine olan ilginin hızla artması, bu alanda gerçekleştirilen başarılı çalışmaları da beraberinde getirmiştir. Bunun bir sonucu olarak Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi ve Akira Suzuki, homojen geçiş metal-katalizli çapraz-eşleşme tepkimeleri alanında organik senteze yaptıkları önemli katkılardan dolayı 2010 yılı Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüşlerdir (The Nobel prize in Chemistry, 2010).

Suzuki, Stille, Negishi ve Kumada tepkimeleri gibi geleneksel geçiş metal-katalizli C-C çapraz-eşleşme tepkimelerde kullanılan reaktiflerin, beraberinde getirdiği birtakım ekonomik ve çevresel sorunlardan dolayı, son zamanlarda bu tepkimelere alternatif bazı yöntemlerin geliştirilmesi oldukça önem kazanmıştır (Li ve Gribble, 2000; Negishi, 2002; Johansson vd., 2012). Bu tepkimelere alternatif olarak geliştirilen en önemli yöntemlerden biri, aromatik bileşiklerdeki C-H bağlarının geçiş-metal katalizörleriyle aktivasyonu sonucu iki aromatik birimin eşleşmesini sağlayan **direkt C-H bağı arilasyonu** yöntemidir. Direkt C-H bağı arilasyonu (veya direkt arilasyon) yöntemi, geleneksel çapraz-eşleşme tepkimelerine oranla daha çevreci ve ekonomik olarak daha çekici bir yöntem sunmaktadır. Daha da önemlisi, bu yöntem, sadece yan ürün oluşumunu en aza indirmekle kalmayıp, organik sentezi daha kolay hale getirdiği için büyük bir avantaja da sahiptir (Ackermann vd., 2009).

Fosfin ligandları, organometalik kimyada ve özellikle kataliz alanında uzun zamandır başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Fakat fosfin ligandlarının sentezi ve uygulamalarındaki birtakım zorluklardan dolayı son zamanlarda *N*-heterosiklik karben (NHC) ligandları fosfin



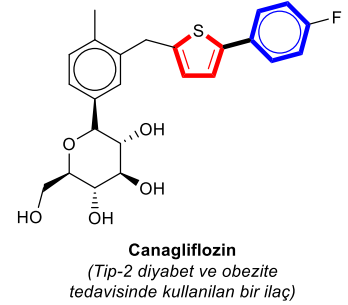
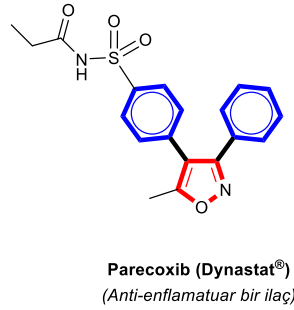
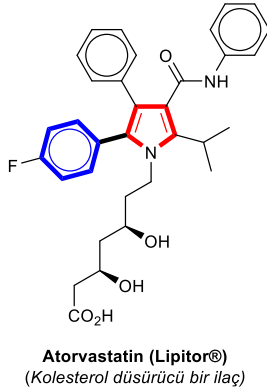
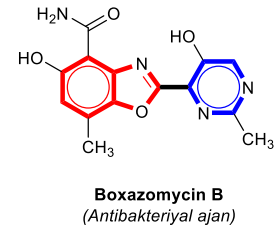
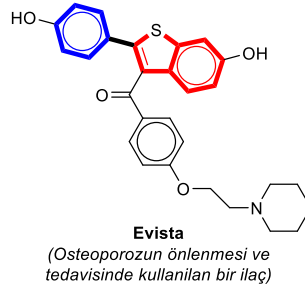
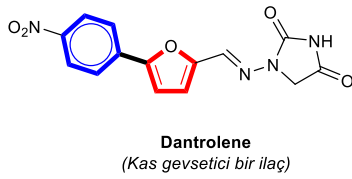
ligandlarına alternatif olarak kullanılmaktadır. NHC'lerin geçiş metalleri için ligant olarak kullanımı son yıllarda oldukça yaygın hale gelmiştir (Bourissou vd., 2000). Günümüzde, bu ligantları içeren geçiş-metal kompleksleri aktif katalizörler olarak organometalik kimya ve katalizde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu tür tepkimelerde Pd, Ru, Pt, Rh, Ni, Cu ve Fe metalleri içeren NHC katalizörleri kullanılmakla birlikte en yaygın kullanılan katalizörler palladyum-NHC katalizörleridir.

PEPPSI tipi palladyum-NHC kompleksleri, palladyum-NHC komplekslerinin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Bu kompleksler C-H bağı arilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak yeni yeni kullanılmaya başlanmıştır, fakat literatür incelendiğinde yapılan çalışmaların sayısının sınırlı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte sınırlı sayıdaki bu çalışmalarda daha çok benzimidazol-2-iliden, imidazol-2-iliden ve triazol-2-iliden ligandları içeren PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinin kullanıldığı, **imidazolidin-2-iliden ligandı içeren PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinin kullanıldığı çalışmaların sayısının ise oldukça sınırlı olduğu anlaşılmaktadır** (Zhao vd., 2020). Bu nedenle, bu çalışmada imidazolidin-2-iliden ligandı olarak kullanılmak üzere on altı yeni NHC ligand öncülü ve bunların PEPPSI tipi on altı yeni palladyum-NHC kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen PEPPSI tipi palladyum-NHC kompleksleri izoksazol, furan, tiyofen, tiyazol, pirol ve imidazol gibi hetaroaromatik bileşiklerin (hetero)aril halojenürler ile direkt C-H bağı arilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Bi(hetero)aril Bileşikleri ve Önemi

Bi(hetero)aril bileşikleri fonksiyonel materyaller, biyolojik olarak aktif bileşikler, farmasötikler, zirai kimyasallar ve doğal bileşiklerde bulunan önemli yapıtaşlarıdır ve bu özellikleri nedeniyle bu tür bileşikler özellikle tıp, eczacılık ve malzeme bilimi gibi alanlarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Eicher vd., 2013). Şekil 1’de verilen bazı örneklerde de olduğu gibi, ticari öneme sahip çoğu bileşiğin yapısında bi(hetero)aril birimleri bulunmaktadır. Farklı alanlardaki kullanım potansiyelleri nedeniyle bi(hetero)aril bileşikleri endüstriyel açıdan önemli kimyasallardır.

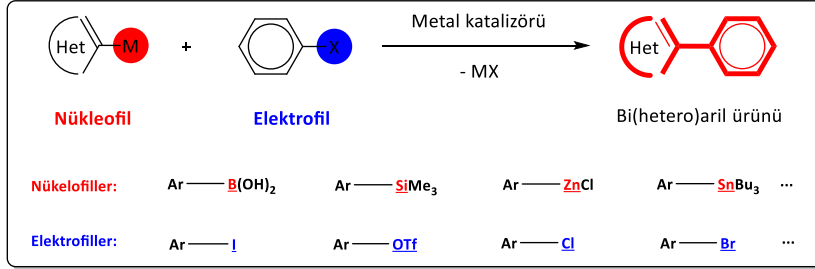


Şekil 1. Endüstriyel öneme sahip bazı bi(hetero)aril bileşikleri.

Endüstriyel önemi nedeniyle bu tür bileşiklerin hazırlanması uzun zamandır organik sentez açısından önemli bir araştırma konusudur. Fakat günümüzde sürdürülebilir, doğaya karşı duyarlı ve ekonomik açıdan cazip sentez yöntemlerinin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Buna paralel olarak son zamanlarda, sentetik kimya uygulamaları büyük bir hızla gelişmekte ve mevcut sentetik yöntemler neredeyse endüstriyel öneme sahip çoğu bileşiğin hazırlanmasında çeşitli imkânlar ve stratejiler sunmaktadır (Cepanec, 2004).

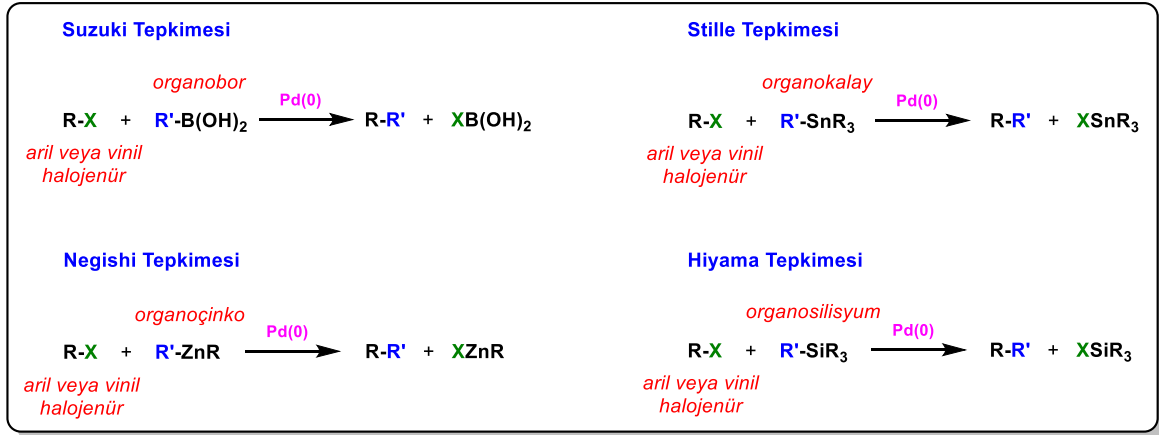
2.2 Geçiş Metal-Katalizli C-C Bağ Oluşum Tepkimeleri

Geçiş metal-katalizli C-C bağ oluşum tepkimeleri, bi(hetero)aril bileşiklerinin hazırlanması bakımından oldukça önemli uygulamalardan biridir (Şekil 2) (Labadie, 1994; Uchiyama vd., 1996; Yamanaka vd. 1981).



Şekil 2. Geleneksel geçiş metal-katalizli C-C bağ oluşum tepkimeleri.

Suzuki, Stille, Negishi ve Kumada tepkimeleri gibi geleneksel geçiş metal-katalizli çapraz-eşleşme tepkimeleri uzun bir süredir bi(hetero)arillerin sentezinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Şekil 3) (Hartwig, 2009; Beller ve Bolm, 2004). Bununla birlikte bu tür C-C bağ oluşum tepkimeleri organik sentezde en kullanışlı ve en güçlü uygulamalardan biri olarak halen geçerliliğini korumaktadır.



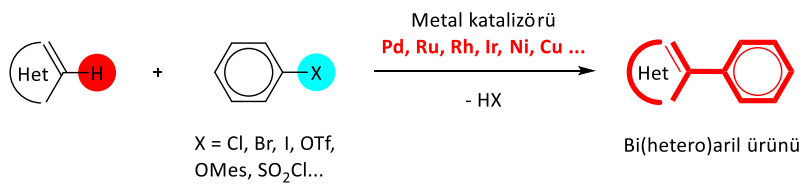
Şekil 3. Yaygın bir şekilde kullanılan bazı geçiş metal-katalizli C-C bağ oluşum tepkimeleri.

Fakat bu tür tepkimelerde kullanılan organometalik bileşikler, genellikle ticari olarak temin edilemeyen, ya da nispeten pahalı kimyasallardır. Bu tür bileşiklerin geleneksel çapraz-eşleşme tepkimeleri ile arenlerden hazırlanması da genellikle istenmeyen yan ürünlerin oluştuğu, çok basamaklı zorlu bir sentez süreci gerektirir. Bu açıdan düşünüldüğünde geleneksel çapraz-eşleşme tepkimelerinin bir takım dezavantajlara sahip olduğu söylenebilir. Geleneksel geçiş metal-katalizli C-C bağ oluşumu tepkimelerinin bazı dezavantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

- Bu tepkimeler B, Sn, Si, Mg, Zn gibi metalleri içeren organometalik başlangıç bileşikleri gerektirir. Bu tür bileşikler nispeten pahalı veya ticari olarak temin edilmesi zor bileşiklerdir.
 - Bu tepkimelerde, her iki eşleşme ortağı da önceden aktive edilmelidir, bu işlem aktifleştirici ajanların kullanımını ve daha sonra imha edilmesini gerektirdiğinden atık oluşumuna neden olmaktadır.
 - Bu tepkimelerde, tepkime sonunda toksik özelliğe sahip istenmeyen metalik yan ürünler oluşur.
 - Bu tepkimelerde substratların halojenür, silikon, kalay veya bor türevlerine ön-aktivasyonunun gerekliliği maliyetli ve düşük verimli bir işlemdir.
 - Bu tepkimelerde genellikle bölgesel seçiciliği kontrol etmek için çok bileşenli ve pahalı katalizör sistemlerinin yanı sıra yönlendirici grupların kullanımı da gereklidir.
- Geleneksel metal-katalizli çapraz-eşleşme tepkimelerinin yukarıda bahsedilen dezavantajlarından dolayı, bu tepkimelere alternatif, ekonomik ve uygulanabilirliği daha yüksek yöntemlere olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır.

2.3 Direkt Arilasyon Tepkimeleri

Son zamanlarda, geleneksel geçiş metal-katalizli tepkimelere bir alternatif olarak gelişen ve arenlerin C-H bağı aktivasyonu ile eşleşmelerine imkân veren direkt arilasyon yöntemi, geleneksel çapraz-eşleşme tepkimelerine kıyasla daha çevreci ve ekonomik olarak daha çekici bir yöntemdir. Daha da önemlisi, bu yöntem sadece yan ürün oluşumunu en aza indirmekle kalmayıp, organik sentezi daha kolay hale getirdiği için büyük bir avantaja da sahiptir (Şekil 4) (Alberico vd., 2007; Ackermann vd., 2009).



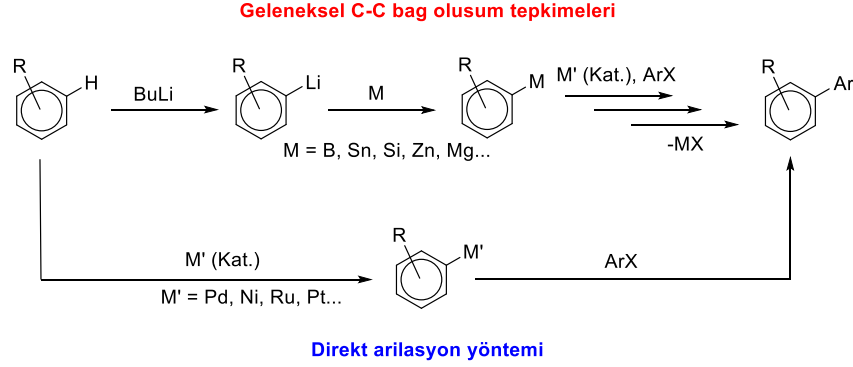
Şekil 4. Geçiş metal-katalizli direkt arilasyon yöntemi.

Direkt arilasyon tepkimelerinin, geleneksel geçiş metal-katalizli C-C bağı oluşumu tepkimelerine kıyasla bazı avantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

- Atom ekonomisi sunar.
- Yan ürün olarak açığa çıkan HX, MX den daha az toksittir.
- Tepkime basamak sayısı daha azdır.
- Aromatik substrat (Ar-H), organometalik substratlara (Ar-M) oranla daha kolay temin edilebilir ve daha ucuzdur.

- Tepkimeler genel olarak ekonomik açıdan daha caziptir.
- Yüksek verime ve daha yüksek substrat/katalizör oranına sahiptir (S/C ~ 1000 - 100000).

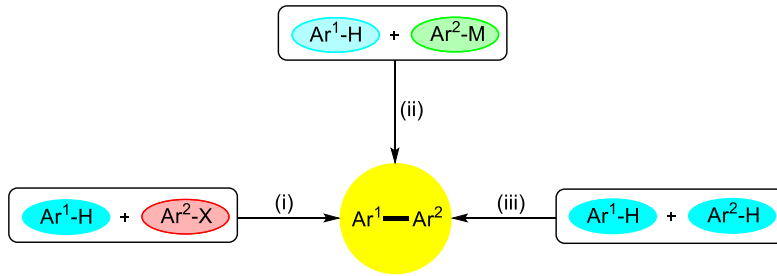
Şekil 5'de geleneksel geçiş metal-katalizli C-C bağ oluşumu tepkimeleri ve direkt arilasyon yöntemi birlikte karşılaştırılmıştır (Ackermann vd., 2009).



Şekil 5. Geleneksel yöntemler ve direkt arilasyon yönteminin karşılaştırılması.

2.4 Direkt Arilasyon Tepkimelerinin Çeşitleri

Direkt arilasyon tepkimeleri, eşleşme reaktiflerinin doğasına bağlı olarak: (i) eşleşme reaktifi olarak aril (psedo)halojenürlerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimeleri, (ii) eşleşme reaktifi olarak organometalik bileşiklerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimeleri ve (iii) eşleşme reaktifi olarak başka bir aromatik bileşiğin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimeleri olacak şekilde üç farklı sınıfa ayrılabilir (Şekil 6).



Şekil 6. Direkt arilasyon tepkimelerinin çeşitleri.

2.4.1 Eşleşme Reaktifi Olarak Aril (Pseudo)halojenürlerin Kullanıldığı Direkt Arilasyon Tepkimeleri

Aril (psedo)halojenürlerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimeleri uygulanabilirliği en kolay arilasyon tepkimeleridir ve geleneksel yöntemlere kıyasla çevre dostu olan ekonomik alternatifler sunmaktadır. Bu tepkimelerde kullanılan ucuz elektrofilik aril

(psedo)halojenürlerin, istenmeyen yan ürün oluşumu gibi dezavantajları da bulunmamaktadır. Bu nedenle bi(hetero)arillerin sentezi üzerindeki çalışmalarda en yaygın kullanılan yöntem durumundadır (Şekil 7) (Bellina ve Rossi, 2009; Roger vd., 2010; Hofmann ve Ackermann, 2013).

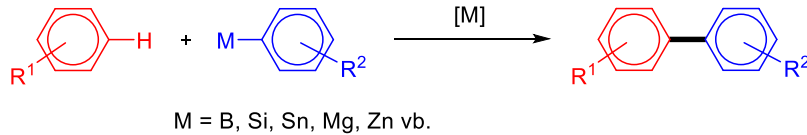


Şekil 7. Aril (psedo)halojenürlerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimeleri.

Aril (psedo)halojenürler arasında klorürler ve bromürler, düşük maliyetleri ve ticari olarak kolay temin edilebilir olmaları nedeniyle tartışmasız olarak en çok tercih edilen elektrofilik substratlardır. Aril tosilatlar ve mezilatlar da yaygın olarak kullanılan substratlar arasındadır. Bu substratlar ucuz reaktifler olan fenollerden veya ketonlardan kolayca elde edilebilen ve neme karşı inert ve son derece kararlı bileşiklerdir.

2.4.2 Eşleşme Reaktifi Olarak Organometalik Bileşiklerin Kullanıldığı Direkt Arilasyon Tepkimeleri

Bu tepkimelerde sitokiyometrik miktarda organometalik bileşik ve eşleşme reaktifi olarak (hetero)arenler kullanılabilir (Şekil 8) (Shi vd., 2007).



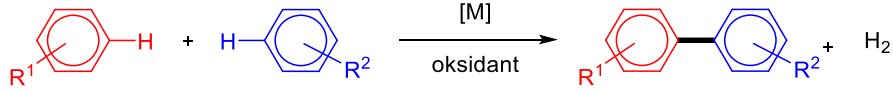
Şekil 8. Organometalik bileşiklerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimeleri.

Bu tür arilasyon tepkimeleri yükseltgen reaktiflerin varlığında gerçekleşir. Organometalik bileşiklerin kullanımı sitokiyometrik miktarda yan ürün oluşumu ile de ilişkili olduğu için dehidrojenatif arilasyon yöntemi daha cazip hale gelmektedir. İstenmeyen yan ürünlerin oluşumu, yükseltgen olarak moleküler oksijenin kullanıldığı tepkimelerde daha fazla görülmektedir. Ancak, bu durum moleküllerarası çapraz dehidrojenatif arilasyon tepkimelerinde rejioseçicilik üzerinde büyük bir engel teşkil etmektedir.

2.4.3 Eşleşme Reaktifi Olarak Başka Bir Aromatik Bileşiğin Kullanıldığı Direkt Arilasyon Tepkimeleri

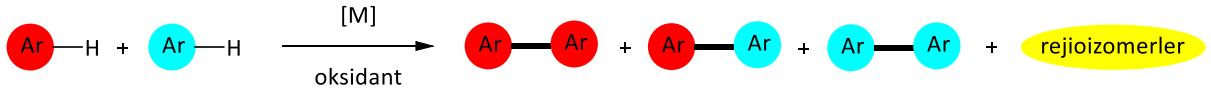
Yukarıda bahsedilen arilasyon çeşitleri yeşil, temiz ve verimli dönüşümlere yaklaşmak için cazip stratejiler sunmaktadır. Ancak, bahsedilen yöntemlerde birleştirme ortaklarından

birinin ya aril (psedo)halojenür ya da organometalik reaktif olması gerektiğinden, bi(hetero)aril bileşiklerini sentezlemek için en basit yöntemler sayılmazlar. Eşleşme reaktifleri olarak iki aromatik bileşiğin kendi aralarındaki arilasyonu genellikle iki C-H bağı arasında bir çapraz birleştirme tepkimesine karşılık gelmektedir. Atom ekonomisi açısından düşünüldüğünde bu yöntem C-C bağı oluşturma tepkimeleri arasında en ideal sentetik yöntemlerden birini temsil eder (Şekil 9) (Ackermann vd., 2009).



Şekil 9. İki aromatik bileşiğin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimeleri.

Basit bir şekilde düşünüldüğünde bu tepkime, ön işlevselleştirme gerektirmeyen iki basit arenin C-H bağı aktivasyonu sayesinde, yan ürün olarak sadece toksik olmayan hidrojen gazı (veya su) açığa çıkması ile sonuçlanır. Ancak, iki basit arenin direkt arilasyon yöntemiyle etkileştirilmesinde bazı problemler vardır. Ne yazık ki, tepkimeye giren birden fazla aromatik C-H bağı, istenen ürünün yanı sıra dimerler ve rejiyomerler gibi ürün karışımlarının oluşmasına da neden olmaktadır (Şekil 10).

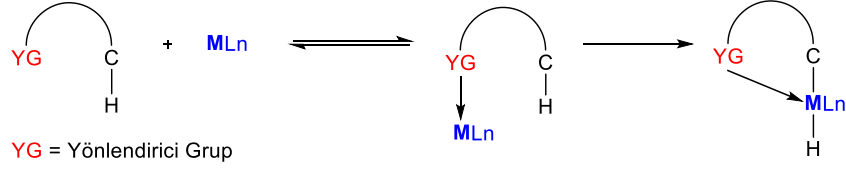


Şekil 10. Aromatik bileşiklerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimelerindeki seçicilik problemi.

Bu tür moleküllerarası arilasyon tepkimelerinde rejioseçiciliğe ulaşmak çok büyük bir sorundur. Ayrıca, oluşan ürünler arasından istenilen ürünün izolasyonu oldukça zahmetli ve maliyetli bir işlem süreci gerektirir. İki basit arenin kendi arasında etkileştirilmesi her ne kadar aril(psedo)halojenürlerin kullanımına kıyasla daha çevreci bir yöntem olsa da, kolay temin edilebilen ve ucuz aril (psedo)halojenürler kullanılması durumunda rejioseçiciliğe ulaşmak oldukça kolaydır. Bu durum iki aromatik bileşiğin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimelerinin en büyük dezavantajıdır.

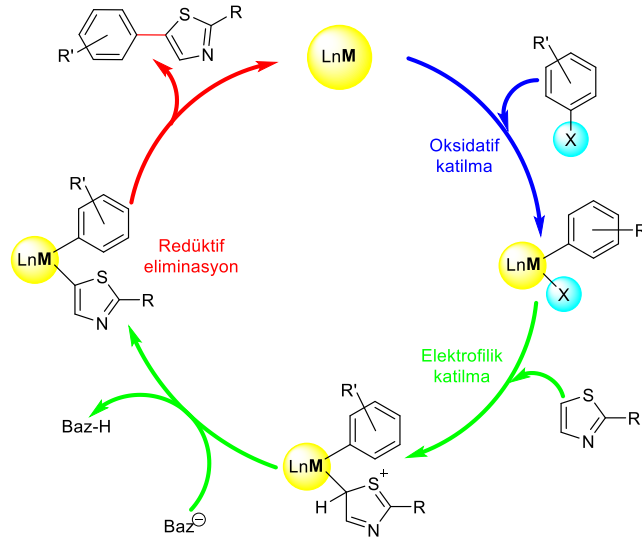
Eşleşme ortaklarından birinde yönlendirici fonksiyonel bir grubun bulunması rejioseçiciliği sağlamak için alternatif bir çözümdür. Lewis bazı özelliğine sahip yönlendirici bir grup (YG), C-H bağına molekül içi bölünmesini mümkün kılan bir geçiş-metal katalizörüne koordine olmaktadır. Bu tarz bir metalohalkalı yapı, molekül içi direkt arilasyonun oldukça yüksek bir rejioseçicilikte gerçekleşmesini mümkün kılar (Şekil 11). Bu nedenle, yönlendirici grupların kullanıldığı yöntemler her ne kadar sınırlı substrat çeşitliliği ve

ekonomik sorunlar nedeniyle cazip olmasa da bi(hetero)arillerin rejioseçici sentezi için etkili bir yöntem olarak düşünülebilir.



Şekil 11. Yönlendirici grupların C-H bağının molekül içi rejioseçici ayrılmasındaki rolü.

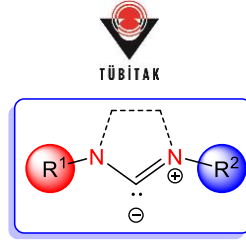
Uygulanabilirliği, ekonomik olarak cazip olması, basit ve kolay ulaşılabilen substratların kullanılması ve substrat çeşitliliği gibi açılardan değerlendirildiğinde, aril (psedo)halojenürlerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimelerinin en çok tercih edilen direkt arilasyon tepkimesi olduğu söylenebilir. Şekil 12’de aril (psedo)halojenürlerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimelerine ait genel katalitik çevrim verilmiştir. Katalitik çevrimde heteroaromatik bileşik olarak tiyazol esas alınmıştır.



Şekil 12. Aril (psedo)halojenürlerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimelerine ait genel katalitik çevrim.

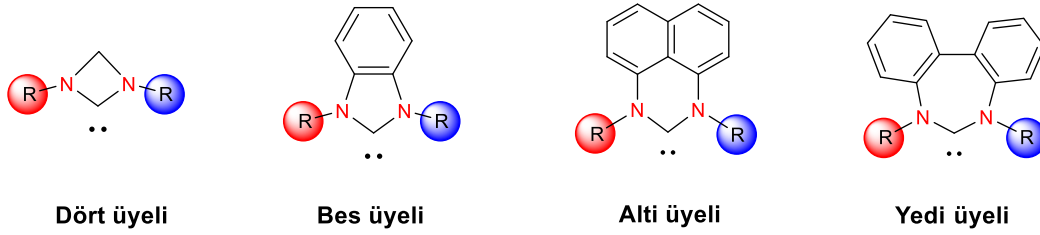
2.5. Kataliz Kimyasında Etkili Ligandlar Olarak *N*-Heterosiklik Karbenler

N-Heterosiklik karbenler (NHC), karben karbonunun azot atomuna komşu olduğu, halkalı yapıdaki kararlı nötral bileşiklerdir (Şekil 13). Arduengo’nun, NHC’ler üzerinde yaptığı çalışmalardan dolayı bu bileşikler “*Arduengo karbenler*” olarak da bilinir (Herrmann ve Köcher, 1997).



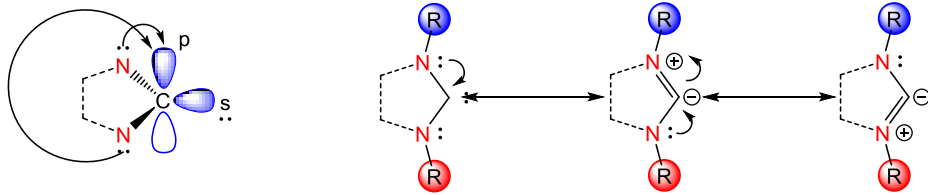
Şekil 13. N-Heterosiklik karbenlerin genel yapısı.

NHC'lerin halka büyüklüğü açısından dört, altı ve yedi üyeli pek çok türü olmasına rağmen en yaygın kullanılan NHC'ler beş üyeli olanlardır (Termaten vd. 2003). Şekil 14'de farklı halka büyüklüğüne sahip bazı NHC türleri verilmiştir.



Şekil 14. Farklı halka büyüklüğüne sahip bazı NHC türleri.

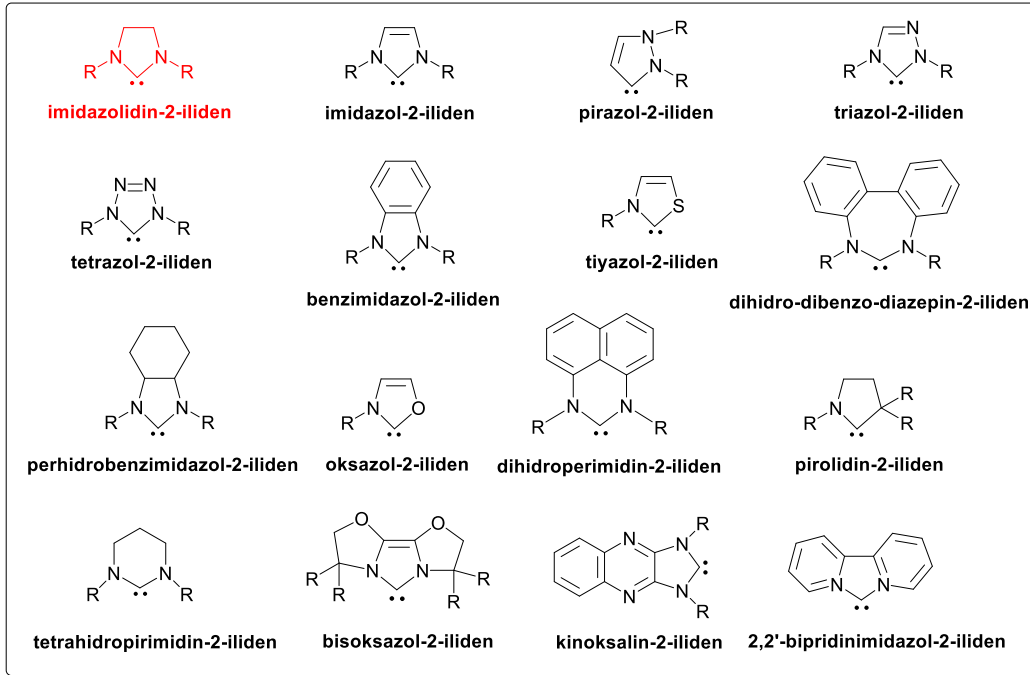
NHC'ler, azot atomuna bağlı süstitüentlerin değiştirilmesi ile sterik ve elektronik açıdan en uygun karbenin hazırlanmasına imkân verir (Nelson ve Nolan, 2013). NHC halkasındaki azot atomunun π -donör özelliği sayesinde azot üzerindeki ortaklanmamış elektronlar π -bağı yoluyla karben karbonunun boş p orbitaline sunulabilir (Şekil 15). Bu durum karben karbonunun elektronca zenginleşmesini sağlayarak karbenin kararlılığını artırır. Böylece NHC'ler, koordine olduğu metal ile güçlü bir etkileşime girerek metal merkezinden kolay kolay dissosiyasyon olmazlar (Hu vd., 2004).



Şekil 15. Azot atomundaki elektron çiftinin π -bağı yoluyla karben karbonuna aktarılması.

Azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronların π -bağı yoluyla karben karbonuna aktarılması N-C-N bağında bir elektron delokalizasyonu sağlar. Bu durum N-C-N bağlarının özdeş nitelikte ve izole bir C=N bağından daha zayıf, C-N tekli bağından ise daha kuvvetli olmasına neden olur. Metale koordine bir NHC ligandında ise karben karbonu üzerindeki elektronların bir kısmı metale aktarıldığından N-C-N bağları kısmen zayıflar. Bu durum infrared spektroskopisinde (FT-IR) CN bağı titreşiminin zayıflamasıyla kolaylıkla tespit edilebilir (Cavallo vd. 2005). NHC'lerin keşfinden bu güne kadar çok sayıda NHC çeşidi

bildirilmiştir (Herrmann ve Köcher, 1997). Sentezlenen önemli bazı NHC türleri şekil 16'da verilmiştir.



Şekil 16. Yaygın olarak kullanılan bazı *N*-heterosiklik karben türleri.

NHC'ler bir takım özellikleri bakımından fosfin ligandlarına benzemektedir ve özellikle organometalik kimya ve katalizde fosfin ligandlarına alternatif olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Huynh, 2017). Fosfinler, çeşitli katalitik sistemlerin tasarımında ve organik sentezde uzun zamandır önemli rol oynasa da, NHC'ler, metaller ile olan elektronik etkileşimleri ve bağ yapma özellikleri bakımından düşünüldüğünde benzerleri olan fosfin ligandlarına oranla bir takım üstünlüklere sahiptir. Yapılan teorik ve deneysel çalışmaların çoğu NHC'lerin en basit fosfinlerden bile daha fazla elektron verici olduğunu ortaya çıkarmıştır. Fosfinler havanın oksijenine ve oksitlenmeye karşı kararsızken, NHC'ler oksidasyona karşı daha dayanıklıdır. Katalitik tepkimelerde fosfin ligandının aşırısı kullanılmaktadır. Bu durum maliyet ve çevre kirliliği gibi sorunları beraberinde getirir. NHC ligandlarında ise katalitik miktarda NHC ligandının kullanılması ile yüksek verimde dönüşümler elde edilebilir. Ayrıca fosfin ligandları kötü kokulu ve tehlikeli bileşikler olduğundan kullanımları da bir takım güçlükler içerir (Crabtree, 2005).

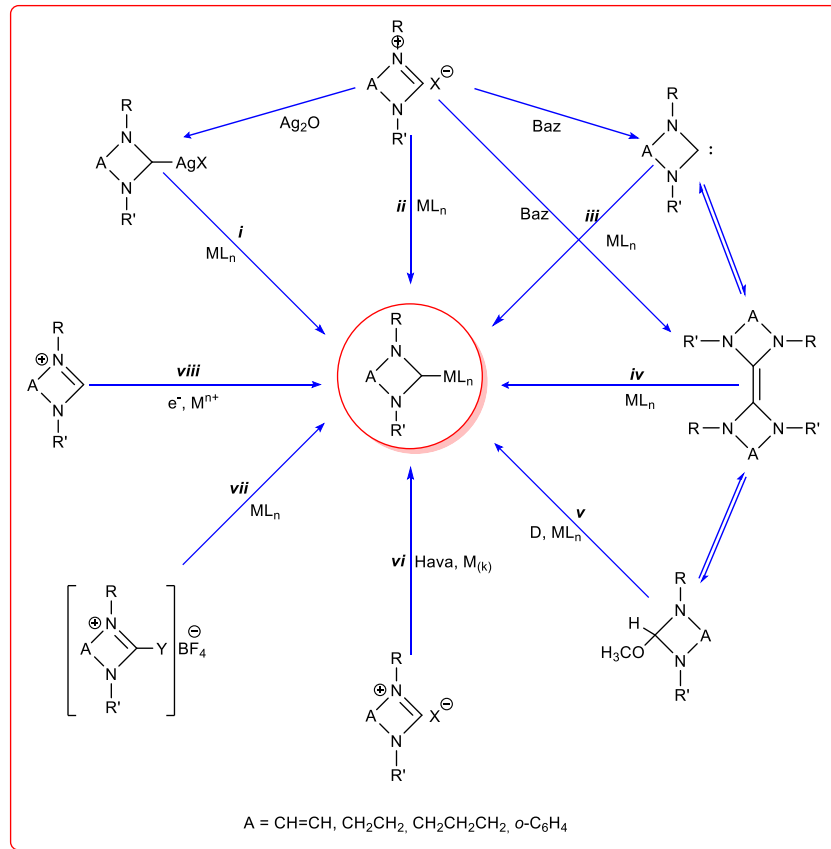
2.6. *N*-Heterosiklik Karben Ligandı İçeren Geçiş-Metal Kompleksleri

NHC'ler, hemen hemen bütün geçiş metalleriyle bağ yapabileme özelliğine sahiptir. NHC'ler güçlü σ -donör ve zayıf π -akseptör özellikleri sayesinde kararlı metal-NHC bağlarının oluşmasını sağlar. Ayrıca azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronlar π -bağı

yolu ile karben karbonuna iletilirken, metal atomu π -geri bağlanması ile metal-NHC bağının güçlenmesine katkıda bulunur. Kararlı metal-NHC bağları çok yüksek sıcaklığa ve hidrolize karşı dayanıklıdır (Nolan, 2014).

Metal-NHC komplekslerinin sentezinde yaygın olarak kullanılan bazı yöntemler aşağıda sıralanmış, ayrıca şekil 17'de gösterilmiştir. Bu yöntemler arasında en çok tercih edilen yöntem, azolyum tuzlarının deprotonasyonu ile metal-NHC bileşiklerinin sentezidir (Glorius, 2007).

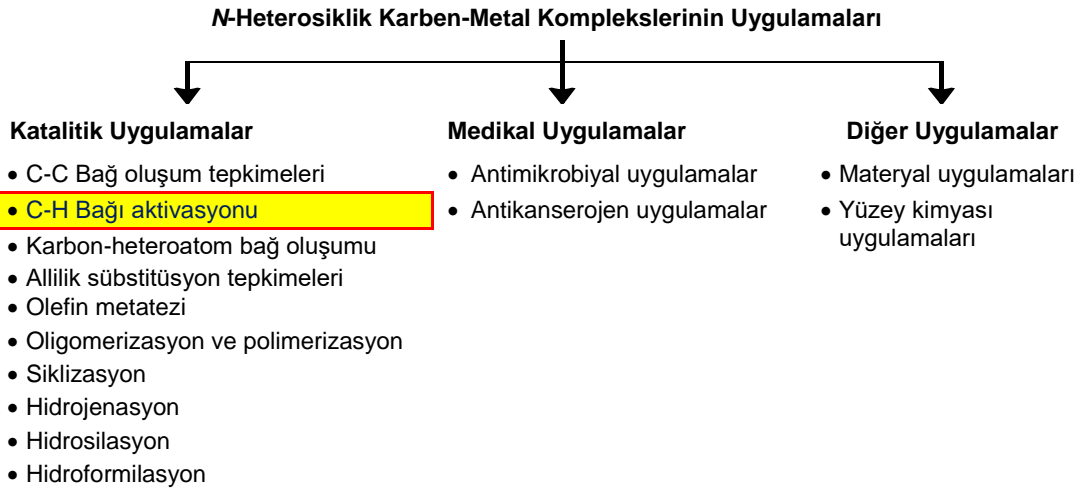
- i) Transmetalasyon
- ii) Azolyum tuzlarının deprotonasyonu
- iii) Serbest karbenlerin geçiş metal kompleksleri ile etkileştirilmesi
- iv) Entetraminlerdeki C=C bağına geçiş metalinin katılması (Lappert Yöntemi)
- v) Kloroform ya da alkol eliminasyonu ile serbest NHC'lerin oluşumu
- vi) İmidazolyum tuzlarının metal tozları ile etkileştirilmesi
- vii) İmidazolyum katyonunun C2-Y bağına oksidatif katılımı
- viii) Elektrokimyasal yöntemler



Şekil 17. Metal-NHC komplekslerinin sentez yöntemleri.

2.7 Metal-NHC Komplekslerinin Uygulama Alanları

NHC ligandı içeren geçiş-metal kompleksleri birçok farklı sahada uygulama alanı bulmaktadır. Metal-NHC kompleksleri genel olarak katalitik özellikleri bakımından ön plana çıkmaktadır. Organik sentezde NHC ligandı içeren geçiş-metal kompleksleri aktivitelerinden dolayı organometalik kimyada geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu bileşikler C-C bağ oluşum tepkimeleri, C-H bağı aktivasyonu, karbon-heteroatom bağ oluşum tepkimeleri, olefin metatezi, polimerizasyon, siklizasyon, hidrojenasyon, hidrosilasyon ve hidroformilasyon gibi birçok katalitik süreçte etkin katalizörler olarak kullanılmaktadır (Glorius, 2007). Bunun yanı sıra, son zamanlarda NHC komplekslerinin medikal uygulamalarda biyoaktif bileşikler olarak kullanımının da hızla arttığı görülmektedir (Ott, 2017). Ayrıca NHC ligandları ve bu ligandların geçiş-metal kompleksleri günümüzde, yüzey kimyası ve malzeme bilimi gibi gelişmekte olan konularda da uygulama alanı bulmaktadır (Hopkinson vd. 2014). Şekil 18'de Metal-NHC komplekslerinin bazı uygulama alanları verilmiştir.



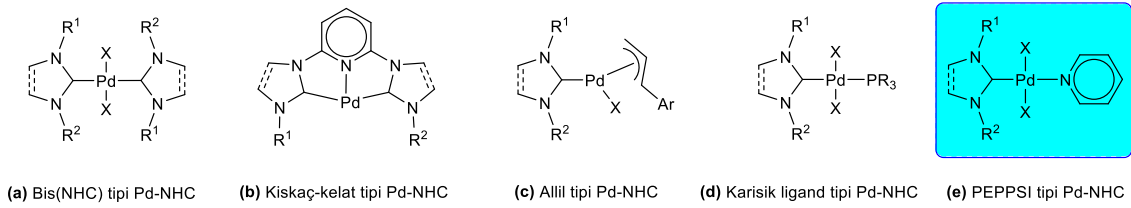
Şekil 18. Metal-NHC komplekslerinin uygulama alanları.

2.8 Palladyum-NHC Kompleksleri ve Katalizdeki Önemi

Günümüzde kataliz kimyası, modern organik sentezin en önemli uygulamalarından biri haline gelmiştir. Metal katalizli tepkimeler yoluyla bi(hetero)arenler gibi endüstriyel öneme sahip çoğu madde etkili ve kolay bir şekilde sentezlenebilir. NHC ligandı içeren geçiş metal kompleksleri, bi(hetero)arenlerin sentezinde kullanılan en etkili katalizörlerdendir. Bu tür tepkimelerde Pd, Ru, Pt, Rh, Ni, Cu ve Fe metalleri içeren NHC katalizörleri kullanılmakla birlikte en yaygın kullanılan katalizörler palladyum-NHC katalizörleridir (Li ve Gribble, 2000; Fortman ve Nolan, 2011). 1995'de Herrmann'ın palladyum-NHC komplekslerini çapraz-eleşme tepkimelerinde katalizör olarak ilk kullanımından beri (Herrmann vd., 1995), palladyum-NHC kompleksleri etkili katalizörler olarak organometalik kimya katalizde

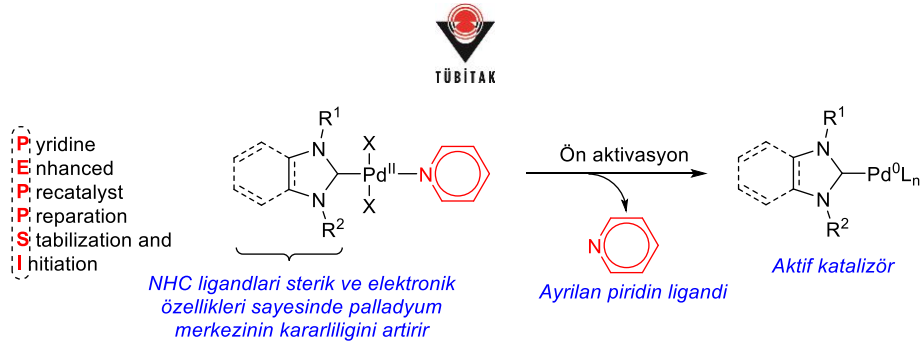
kullanılmaya devam etmektedir. Palladyum-NHC kompleksleri, doğası, kararlı yapısı, katalitik döngü boyunca sunduğu koordinasyon özellikleri ve elektronik yapısı bakımından diğer NHC komplekslerinden ayrılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı, palladyum-NHC komplekslerinin son zamanlarda direkt arilasyon tepkimelerinde etkili katalizörler olarak yoğun bir şekilde kullanıldığı görülmektedir (Bourissou vd., 2000; Hahn, 2006).

Palladyum-katalizli direkt arilasyon tepkimelerinde en çok tercih edilen palladyum-NHC kompleks tipleri, bis(NHC) tipi Pd-NHC (Şekil 19, a), kısaç-kelat tipi Pd-NHC (Şekil 19, b), allil tipi Pd-NHC (Şekil 19, c), karışık ligand tipi Pd-NHC (Şekil 19 d) ve PEPPSI tipi Pd-NHC (Şekil 19, e) kompleksleridir (Fortman ve Nolan, 2011).



Şekil 19. Direkt arilasyonda en yaygın kullanılan palladyum-NHC kompleks tipleri.

2006 yılında ilk olarak Christopher J. O'Brien ve arkadaşları tarafından keşfedilen PEPPSI tipi palladium-NHC kompleksleri, en az bir piridin halkasının palladyum metaline azot atomu üzerinden koordine olduğu kararlı ve sentezi kolay bileşiklerdir (O'Brien vd., 2006). Burada "PEPPSI = Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation", kelimelerinin "piridin ile güçlendirilmiş öncü katalizör hazırlanması, stabilizasyonu ve başlatılması" anlamında kullanılan bir kısaltmadır. PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinde palladyuma koordine piridin ligandı havaya ve neme karşı kompleksin kararlılığını arttırdığı gibi, katalitik döngü boyunca kompleksin ön aktivasyonunun gerçekleşmesinde metal merkezinden kolaylıkla ayrılarak metal üzerinde koordinasyon boşluğu oluşmasına ve böylece katalizörün aktifleşmesine de yardımcı olur (Lei vd., 2017). NHC ligandları ise güçlü σ -donör özellikleri sayesinde katalitik döngü boyunca substratın palladyuma oksidatif katılımını kolaylaştırır. Aynı zamanda NHC ligandı üzerindeki sübstitüentler (R^1 , R^2) sterik özellikleri sayesinde palladyum merkezini kararlı hale getirmekle birlikte, redüktif eliminasyon basamağının kolaylaşmasına da sağlar (Şekil 20). Bu gibi özelliklerinden dolayı PEPPSI tipi palladyum-NHC kompleksleri kataliz kimyasında etkili katalizörler olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Shi vd., 2017; Lei vd., 2017; Shia ve Szostak, 2017; Li vd., 2018).

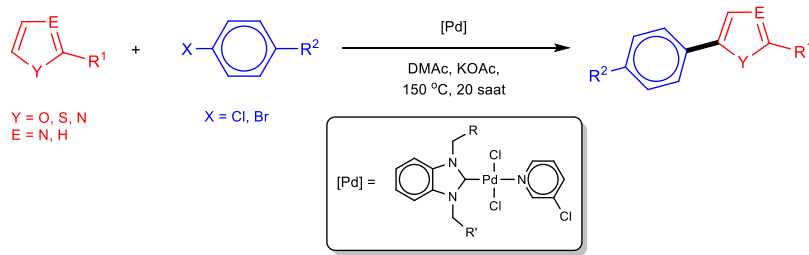


Şekil 20. PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinde piridin ve NHC ligandlarının rolü.

2.9 PEPPSI Tipi Palladyum-NHC Komplekslerinin Direkt Arilasyon Tepkimelerinde Katalizör Olarak Kullanımı

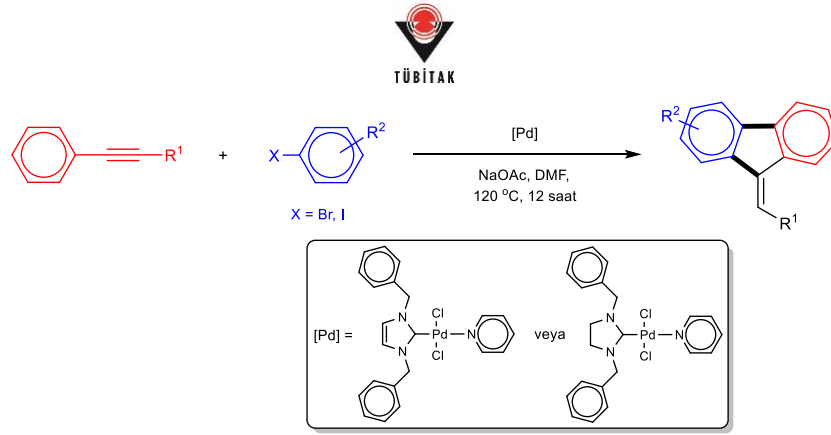
PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinin 2006 yılından beri özellikle geleneksel çapraz-eşleşme tepkimelerinde kendini kanıtlamış katalizörler olarak kullanıldığı bilinmektedir. Son zamanlarda, bu komplekslerin direkt arilasyon tepkimelerinde de etkili katalizörler olarak kullanılmaya başlandığı görülmektedir (McGlacken ve Bateman, 2009).

PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinin heteroarenlerin direkt arilasyonundaki ilk örneklerinden biri 2010 yılında Özdemir ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Özdemir vd., 2010). Bu öncü çalışmada, 3-kloropridin bazlı PEPPSI tipi palladyum-NHC kompleksleri kullanılarak furan, tiyofen, tiyazol gibi heteroaromatik bileşiklerin direkt C5-arilasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada azot atomu üzerinde α -naftil ve sübstitüye benzil gibi hacimli gruplar içeren benzimidazol-2-iliden ligandları kullanılmış ve katalitik çalışmalar sonucunda yüksek verimde eşleşme ürünleri elde edilmiştir (Şekil 21).



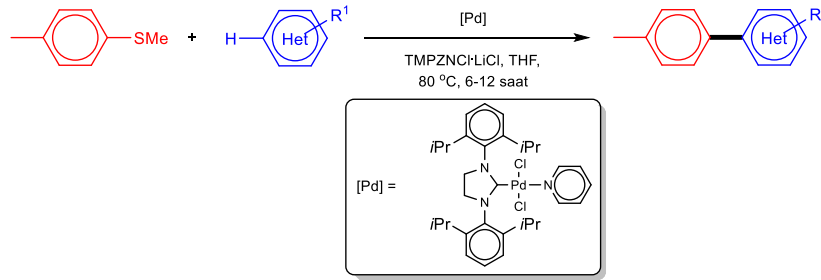
Şekil 21. Furan, tiyofen ve tiyazol türevlerinin PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli ilk direkt arilasyonu.

2010 yılında, Chan ve arkadaşları imidazol-2-iliden ve imidazolidin-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerini alkinlerin direkt C-H bağı arilasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır (Şekil 22) (Chan vd., 2010).



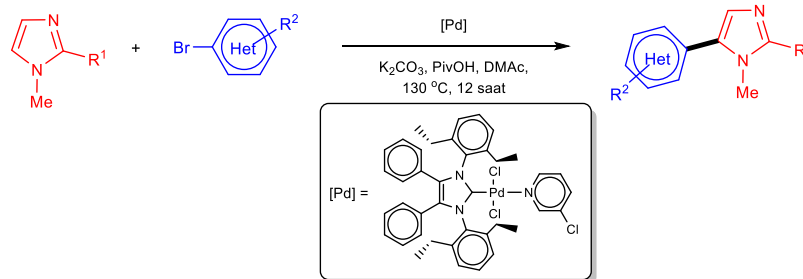
Şekil 22. Alkinlerin imidazol-2-iliden ve imidazolidin-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu.

Otsuka ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada, heteroarenerin aril sülfidler ile arilasyonunda imidazolidin-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerini kullanmışlardır (Şekil 23) (Otsuka vd., 2015).



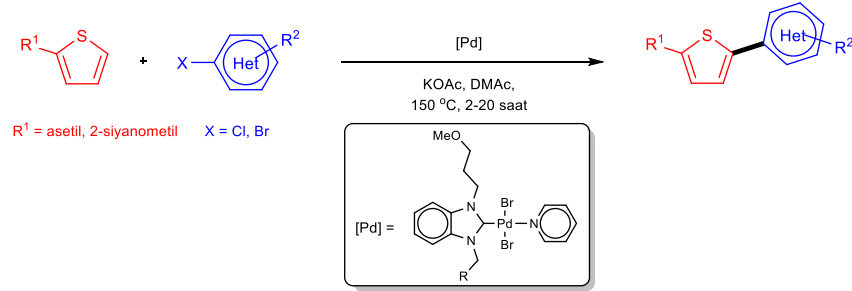
Şekil 23. Heteroarenerin imidazolidin-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu.

He ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmada sterik engelli imidazol-2-iliden ligandlarına sahip PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerini, imidazol türevlerinin direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır (Şekil 24) (He vd., 2016).



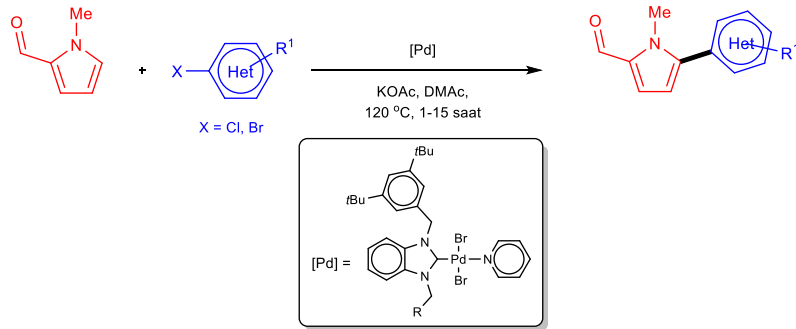
Şekil 24. İmidazol türevlerinin sterik engelli imidazol-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu.

2017 yılında Kaloğlu ve arkadaşları, 2-sübstitüye tiyofen türevlerinin direkt C5-arilasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada benzimidazol-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC kompleksleri katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 25) (Kaloğlu vd., 2017).



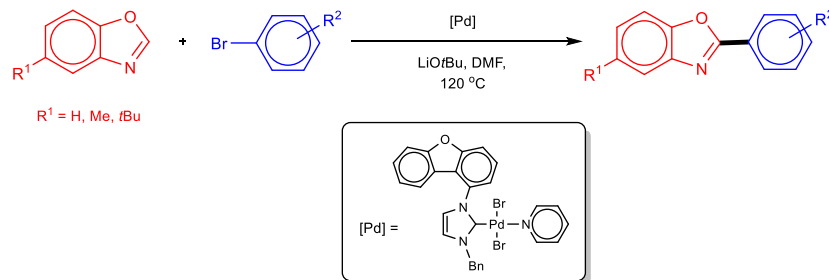
Şekil 25. Tiyofen türevlerinin benzimidazol-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu.

2018 yılında yapılan benzer bir çalışmada ise Kaloğlu ve arkadaşları, 2-sübstitüye *N*-metilpirolün direkt C5-arilasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada azot atomu üzerinde 3,5-di-*tert*-bütilbenzil grubu içeren ve sterik özellikleri bakımından ön plana çıkan benzimidazol-2-iliden ligandına sahip NHC ligandları tercih edilmiştir (Şekil 26) (Kaloğlu vd., 2018).



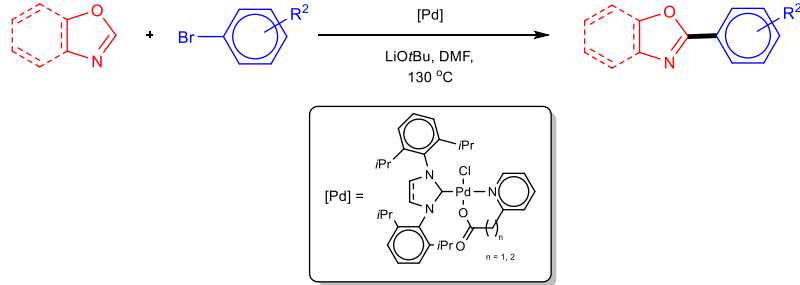
Şekil 26. *N*-Metilpirol-2-karboksaldehitin benzimidazol-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu.

2018 yılında Gandhi ve arkadaşları, sentezledikleri imidazol-2-iliden temelli *N*-4-dibenzofuril fonksiyonize PEPPSI tipi palladium-NHC kompleksini benzoksazollerin direkt C2-arilasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır (Şekil 27) (Karthik ve Gandhi, 2018).



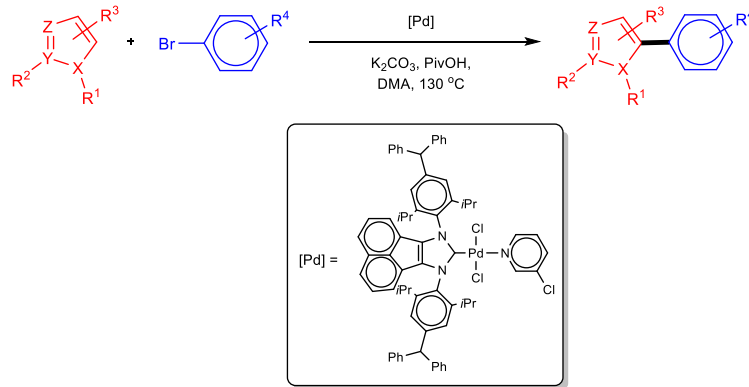
Şekil 27. Benzoksazollerin imidazol-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu.

2018 yılında Chen ve Yang, imidazol-2-iliden ve imidazolidin-2-iliden ligandlarına sahip, 2-(piridil)alkil karboksilat fonksiyonize PEPPSI tipi palladium-NHC kompleksini benzoksazollerin ve oksazollerin aril bromürler ile direkt C2-arilasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır (Şekil 28) (Chen ve Yang, 2018).



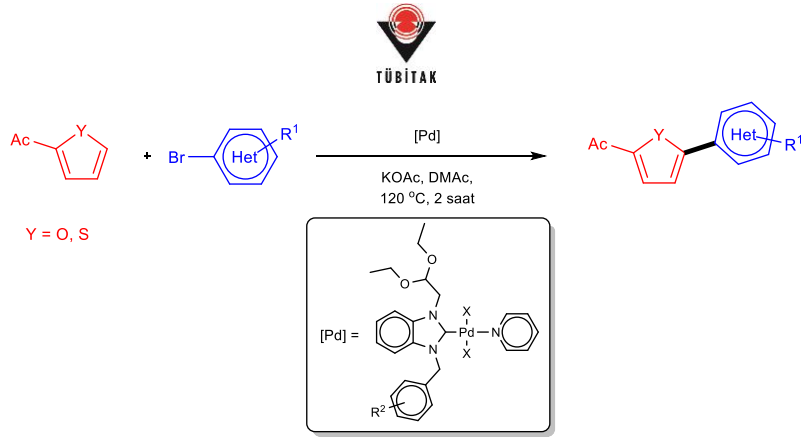
Şekil 28. (Benz)oksazollerin imidazol-2-iliden ve imidazolidin-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu.

Hu ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları çalışmada hacimli BIAN (bis(imino)asenaftalen) ligandı içeren PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerini, azol türevlerinin aril bromürler ile direkt arilasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır (Şekil 29) (Hu vd., 2018).



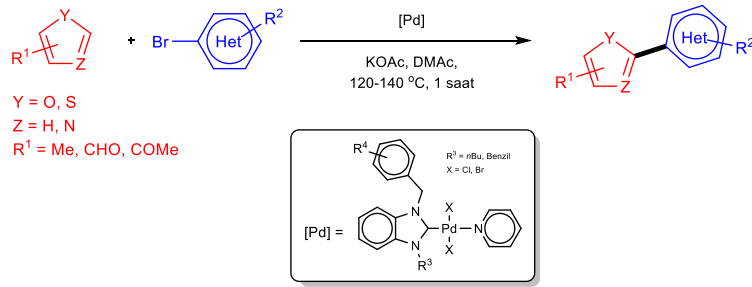
Şekil 29. Azollerin BIAN temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu.

2020 yılında Kaloğlu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, 2-asetilfuran ve 2-asetiltiyofenin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada benzimidazol-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC kompleksleri katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 30) (Kaloğlu vd., 2020).



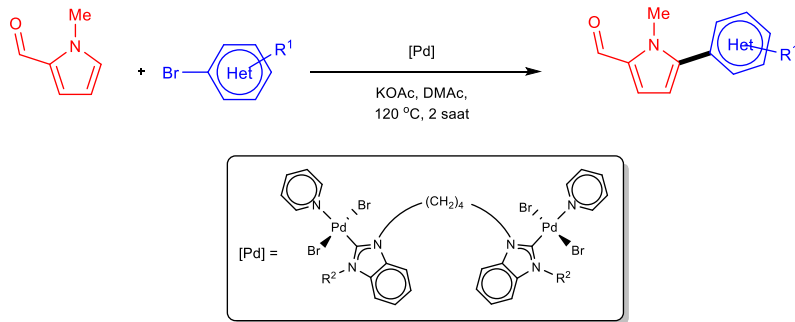
Şekil 30. Furan ve tiyofen türevlerinin benzimidazol-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu.

2020 yılında Kaloğlu ve arkadaşları, benzimidazol-2-iliden ligandına sahip PEPPSI tipi palladyum-NHC kompleksleri katalizörlüğünde tiyofen, furan ve tiyazol gibi heteroaromatik bileşiklerin aril bromürler ile direkt arilasyonunu gerçekleştirmiştir (Şekil 31) (Kaloğlu vd., 2020)



Şekil 31. Bazı heteroaromatik bileşiklerin benzimidazol-2-iliden temelli PEPPSI tipi palladyum-NHC katalizli direkt arilasyonu.

Aynı çalışma grubu yakın bir zaman önce bütülen köprülü PEPPSI tipi bimetalik palladyum-NHC komplekslerini sentezlemiş ve bu komplekslerin furan ve pirol türevlerinin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Yapılan bu çalışma, furan ve pirol türevlerinin köprülü PEPPSI tipi bimetalik palladyum-NHC komplekslerinin direkt arilasyonundaki ilk örneğidir (Şekil 32) (Kaloğlu vd., 2020).



Şekil 32. Pirol türevlerinin bütülen benzimidazol-2-iliden temelli PEPPSI tipi bimetalik palladyum-NHC katalizli ilk direkt arilasyonu.



PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinin kataliz kimyasında ve özellikle geleneksel C-C çapraz-eşleşme tepkimelerinde katalizör olarak yoğun bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. Fakat, literatürde şimdiye kadar gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde bu tip komplekslerin **direkt C-H bağı arilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak sınırlı sayıda çalışıldığı görülmektedir**. Bununla birlikte PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı sınırlı sayıdaki direkt C-H bağı arilasyonu tepkimelerinde, daha çok doymamış halkalı imidazol-2-iliden ve benzimidazol-2-iliden ligandı içeren PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinin kullanıldığı, doymuş halkaya sahip **imidazolidin-2-iliden ligandı içeren PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinin kullanıldığı çalışmaların sayısının ise oldukça az olduğu görülmektedir**. Bu nedenle, bu çalışmada on altı yeni imidazolidin-2-iliden ligand öncülü ve bunların imidazolidin-2-iliden temelli PEPPSI tipi on altı yeni palladyum-NHC kompleksi sentezlenmiş ve sentezlenen tüm bileşiklerin karakterizasyonları başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. İmidazolidin-2-iliden ligandı içeren PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı direkt arilasyon tepkimelerinin sayısının sınırlı olması nedeniyle, literatürdeki bu eksikliği gidermek amacıyla sentezlenen tüm palladyum-NHC kompleksleri, izoksazol, furan, tiyofen, tiyazol, pirol ve imidazol gibi heteroaromatik bileşiklerin aril halojenürler ile direkt C-H bağı arilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmış ve etkili sonuçlar elde edilmiştir. Böylelikle bu çalışma, sentezlenen bileşikler açısından organik ve organometalik kimyaya katkı sağladığı gibi, palladyum-NHC komplekslerinin C-H bağı arilasyonunda katalizör olarak kullanılması nedeniyle kataliz kimyasına da katkı sağlamaktadır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

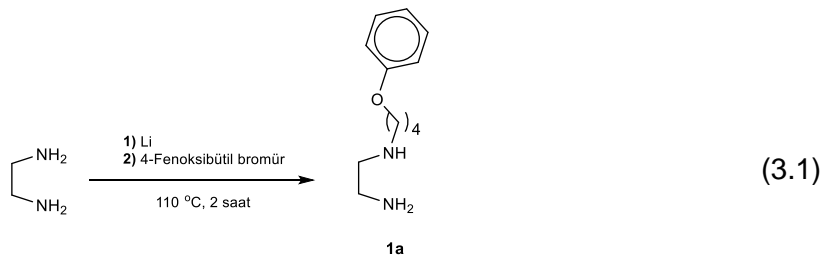
Sentezlenen bileşikler havanın nemine ve oksijene karşı hassas olduğundan, sentez aşamaları inert atmosfer ortamında gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen tepkimelerde Schlenk tekniği kullanıldı. Schlenkler kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak nem ve oksijen uzaklaştırıldı ve daha sonra argon gazıyla dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatüre uygun olarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı (Perrin vd., 1980).

N-Heterosiklik karben ligand öncüllerinin ve PEPPSI tipi palladyum komplekslerinin sentezinde kullanılan reaktifler, direkt C-H bağı arilasyonunda kullanılan heteroaromatik bileşikler, sübstitüye aril bromürlerin ve aril klorürlerin bir bölümü ve bazı çözücüler ticari olarak temin edilirken, bazıları laboratuvarımızda mevcut bulunan kimyasallardan kullanıldı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler: 4-fenoksibütil bromür, 4-metilbenzil klorür, 3,5-dimetilbenzil bromür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 3,5-dimetilbenzil bromür, 4-klorobenzil klorür, 4-izopropilbenzil klorür, 4-(*tert*-bütilbenzil bromür, 1-metilpirol-2-karboksaldehit, 2-furaldehit, 3,5-dimetilizoksazol, diklorometan, (DCM), dietil eter (Et₂O), *n*-pentan, *N,N*-dimetilasetamid (DMA), döteryumlu kloroform (CDCl₃), potasyum asetat (KOAc) vb. kimyasallardır. Bu kimyasallar Sigma-Aldrich, TCI ve Merck gibi firmalarından temin edildi.

¹H NMR ve ¹³C NMR ölçümleri, İnönü Üniversitesi Kataliz Araştırma ve Uygulama Merkezinde, Bruker Ascend™ 400 Avance III HD marka NMR spektroskopisi cihazında alındı. NMR ölçümleri 5 mm'lik yüksek kaliteli NMR tüpleri içerisinde, çözücü olarak CDCl₃, iç standart olarak TMS kullanılarak gerçekleştirildi. FT-IR ölçümleri, Perkin Elmer Spektrum 100 spektrometresinde ATR ünitesi üzerinde 450-4000 cm⁻¹ aralığında alındı. Erime noktaları, Elektrotermal-9200 erime noktası tayin cihazı ile belirlendi. Gaz kromatografisi analizleri, Shimadzu marka GC 2025 model gaz kromatografisi cihazında GC-FID sensör yardımıyla ve kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0,25 mm, kolon dolgu büyüklüğü 0,25 µm ve sıcaklık aralığı 50 °C'den 300 °C'ye kadar olan RX-5ms tipi kolon ile yapıldı.

3.1 *N*-(Alkil)etilendiamin Bileşiklerinin Sentezi

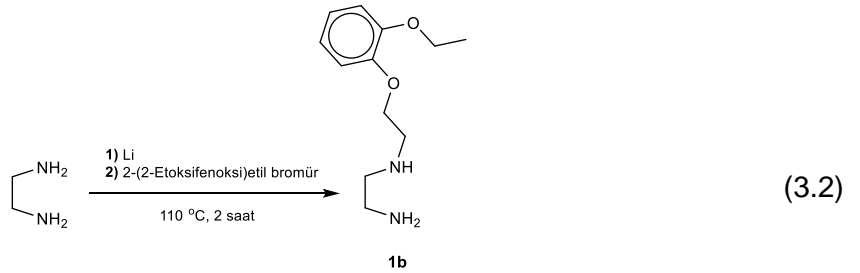
3.1.1 *N*-(4-Fenoksibütil)etilendiamin, 1a



Havası ve nemi vakumda ısıtılarak alınan 100 mL'lik iki boyunlu bir balona, eşitlik 3.1'de gösterildiği gibi kuru etilendiamin (30 mL) ilave edildi. Etilendiamin kum banyosu

yardımıyla yaklaşık 110 °C'ye kadar ısıtıldıktan sonra lityum metali (0,35 g; 50,0 mmol) kısımlar halinde eklendi. Yaklaşık bir saat karıştırılan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve çözeltiliye 4-fenoksibütil bromür (11,5 g; 50,2 mmol) ve kuru toluen (30 mL) eklenerek kum banyosunda 110 °C'de bir saat daha karıştırıldı. Kum banyosundan çıkarılan balon oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve çözelti atık lityum bromür tuzundan arındırılmak üzere süzgeç kağıdı üzerinden süzüldü. Çözücüler vakumda uzaklaştırıldı ve kalan yağimsı ham ürün vakum altında damıtılarak saflaştırıldı. K.N. = 110-115 °C (~50 mmHg basınç altında), verim: % 75,0 (7,880 g).

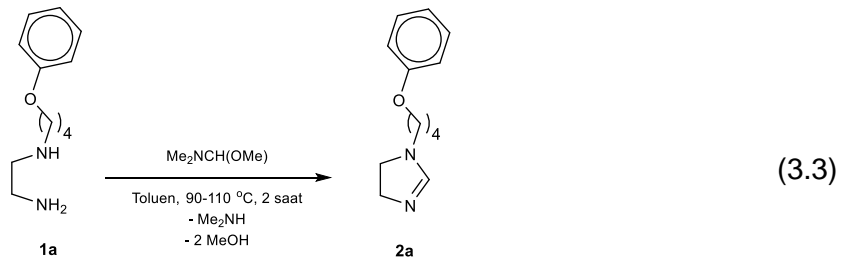
3.1.2 *N*-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)etilendiamin, 1b



Havası ve nemi vakumda ısıtılarak alınan 100 mL'lik iki boyunlu bir balona, eşitlik 3.2'de gösterildiği gibi kuru etilendiamin (30 mL) ilave edildi. Etilendiamin kum banyosu yardımıyla yaklaşık 110 °C'ye kadar ısıtıldıktan sonra lityum metali (0,286 g; 40,8 mmol) kısımlar halinde eklendi. Yaklaşık bir saat karıştırılan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve çözeltiliye 2-(2-etoksifenoksi)etil bromür (10,0 g; 40,8 mmol) ve kuru toluen (30 mL) eklenerek kum banyosunda 110 °C'de bir saat daha karıştırıldı. Kum banyosundan çıkarılan balon oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve çözelti atık lityum bromür tuzundan arındırılmak üzere süzgeç kağıdı üzerinden süzüldü. Çözücüler vakumda uzaklaştırıldı ve kalan yağimsı ham ürün vakum altında damıtılarak saflaştırıldı. K.N. = 80-85 °C (~50 mmHg basınç altında), verim: % 84,9 (7,760 g).

3.2 1-(Alkil)imidazolin Bileşiklerinin Sentezi

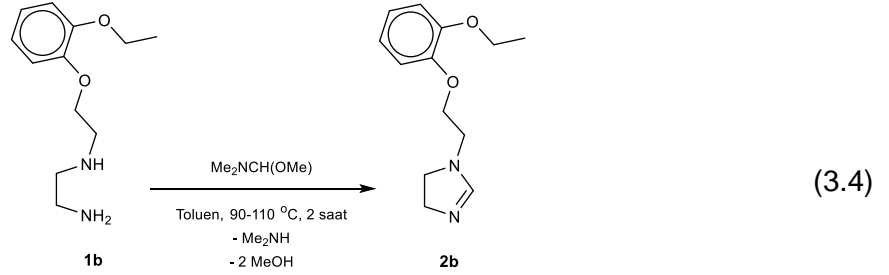
3.2.1 1-(4-Fenoksibütil)imidazolin, 2a



Eşitlik 3.3'de gösterildiği gibi, 1a bileşiği (7,88 g; 37,8 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (4,96 g; 41,6 mmol) 25 mL'lik bir balona eklendi ve 1 saat 90 °C'de, 1 saat 110 °C'de karıştırılarak metil alkol ve dimetilaminin ayrılması gözlemlendi. Tepkime sonunda asetal'in

fazlası vakum altında uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı ham ürün vakum altında damıtılarak saflaştırıldı. K.N. = 125-130 °C (~50 mmHg basınç altında), verim: % 90,5 (7,480 g).

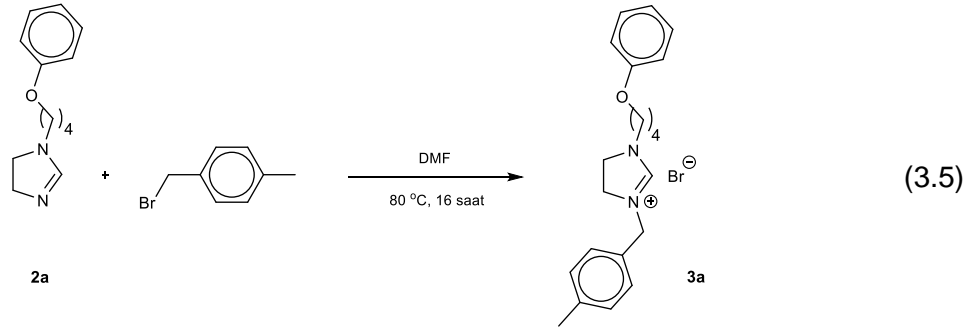
3.2.2 1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)imidazolin, 2b



Eşitlik 3.4'de gösterildiği gibi, **1b** bileşiği (7,76 g; 34,6 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (3,35 g; 38,0 mmol) 25 mL'lik bir balona eklendi ve 1 saat 90 °C'de, 1 saat 110 °C'de karıştırılarak metil alkol ve dimetilaminin ayrılması gözlemlendi. Tepkime sonunda asetal'in fazlası vakum altında uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı ham ürün vakum altında damıtılarak saflaştırıldı. K.N. = 100-105 °C (~50 mmHg basınç altında), verim: % 95,7 (7,733 g).

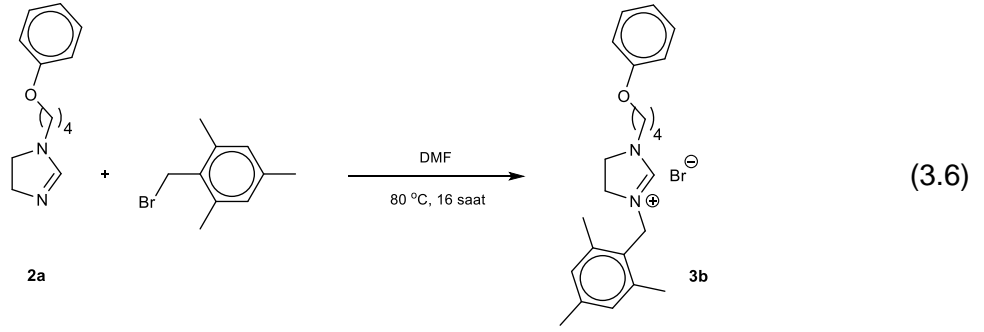
3.3 Karben Öncülleri Olarak 1,3-(Dialkil)imidazolinyum Tuzlarının Sentezi

3.3.1 1-(4-Fenoksibütil)-3-(4-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 3a



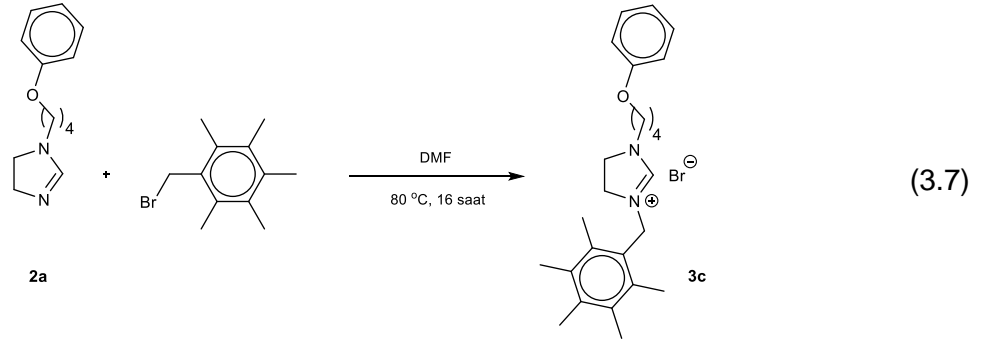
Eşitlik 3.5'de gösterildiği gibi, **2a** bileşiği (1,091 g; 5,0 mmol) argon gazı altında kuru DMF'de (5 mL) çözüldü ve üzerine 4-metilbenzil bromür (0,93 g; 5,0 mmol) ilave edildi. Çözelti 80 °C'de 16 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözeltiye dietil eter (15 mL) eklenerek oluşan tuz çöktürüldü. Çöken tuz filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra (3×10 mL) vakumda kurutuldu. Ham ürün EtOH/Et₂O karışımında (1:5, *h/h*) kristallendirilerek saflaştırıldı. E.n. = 111-112 °C, verim: % 79,9 (1,613 g).

3.3.2 1-(4-Fenoksibütil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum bromür, 3b



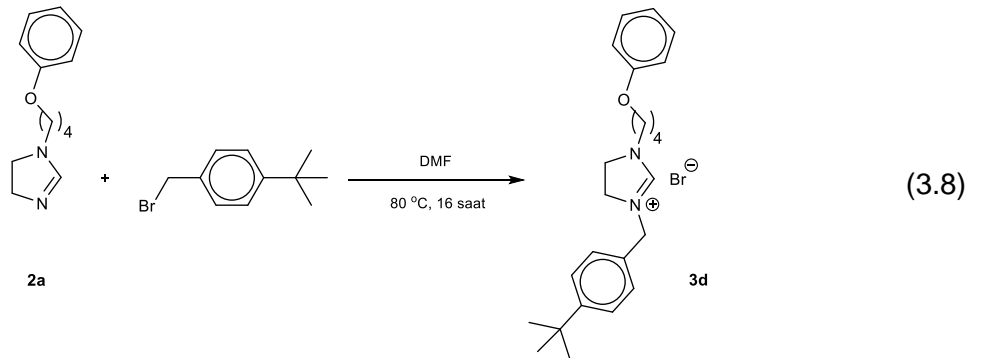
Eşitlik 3.6'da gösterildiği gibi **3b** bileşiği, **2a** bileşiği (1,091 g; 5,0 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil bromürün (1,07 g; 5,0 mmol) etkileşiminden **3a** tuzunun hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 116-117 °C, verim: % 70,9 (1,531 g).

3.3.3 1-(4-Fenoksibütil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolinyum bromür, 3c



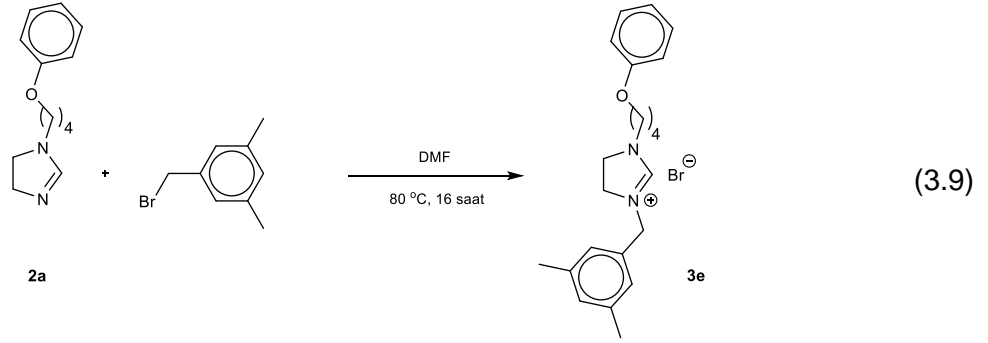
Eşitlik 3.7'de gösterildiği gibi **3c** bileşiği, **2a** bileşiği (1,091 g; 5,0 mmol) ve 2,3,4,5,6-pentametilbenzil bromürün (1,21 g; 5,0 mmol) etkileşiminden **3a** tuzunun hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 157-158 °C, verim: % 77,9 (1,791 g).

3.3.4 1-(4-Fenoksibütil)-3-(4-tert-bütilbenzil)imidazolinyum bromür, 3d



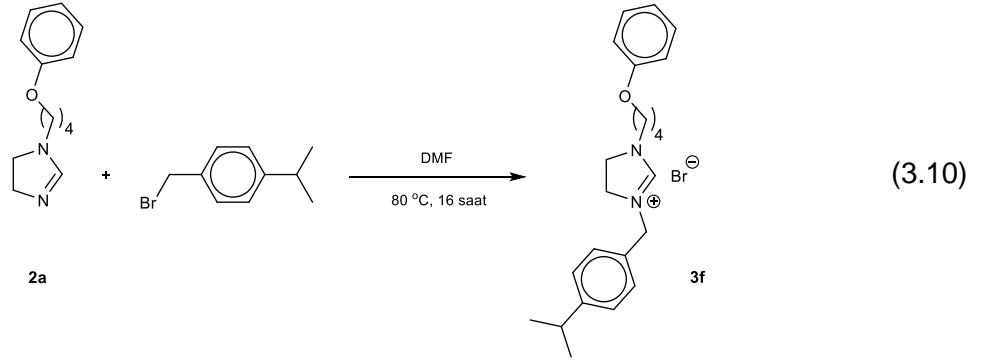
Eşitlik 3.8'de gösterildiği gibi **3d** bileşiği, **2a** bileşiği (1,091 g; 5,0 mmol) ve 4-*tert*-bütilbenzil bromürün (1,14 g; 5,0 mmol) etkileşiminden **3a** tuzunun hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 100-101 °C, verim: % 66,9 (1,492 g).

3.3.5 1-(4-Fenoksibütil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolinyum bromür, 3e



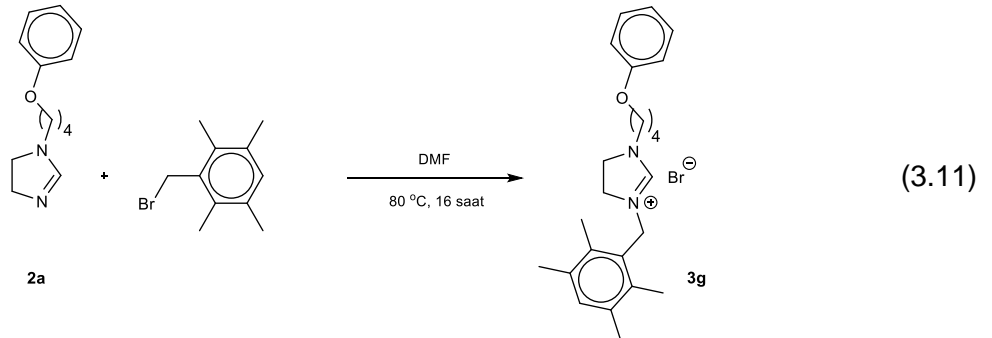
Eşitlik 3.9'da gösterildiği gibi **3e** bileşiği, **2a** bileşiği (1,091 g; 5,0 mmol) ve 3,5-dimetilbenzil bromürün (1,00 g; 5,0 mmol) etkileşiminden **3a** tuzunun hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 79-80 °C, verim: % 80,3 (1,675 g).

3.3.6 1-(4-Fenoksibütil)-3-(4-izopropilbenzil)imidazolinyum bromür, 3f



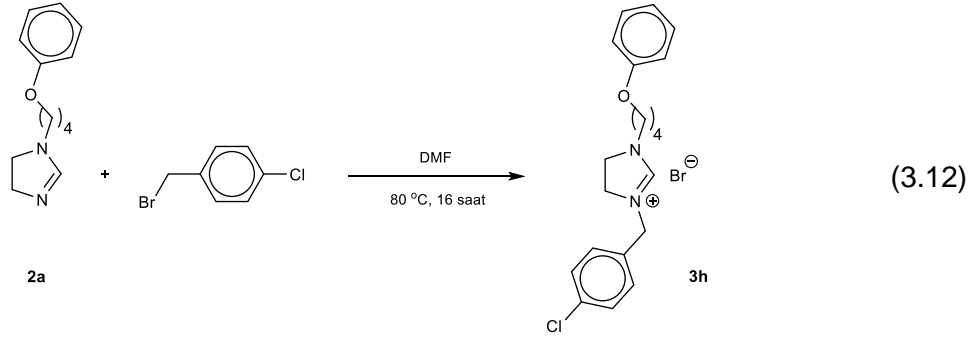
Eşitlik 3.10'da gösterildiği gibi **3f** bileşiği, **2a** bileşiği (1,091 g; 5,0 mmol) ve 4-izopropilbenzil bromürün (1,07 g; 5,0 mmol) etkileşiminden **3a** tuzunun hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 89-90 °C, verim: % 72,4 (1,561 g).

3.3.7 1-(4-Fenoksibütil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinyum bromür, 3g



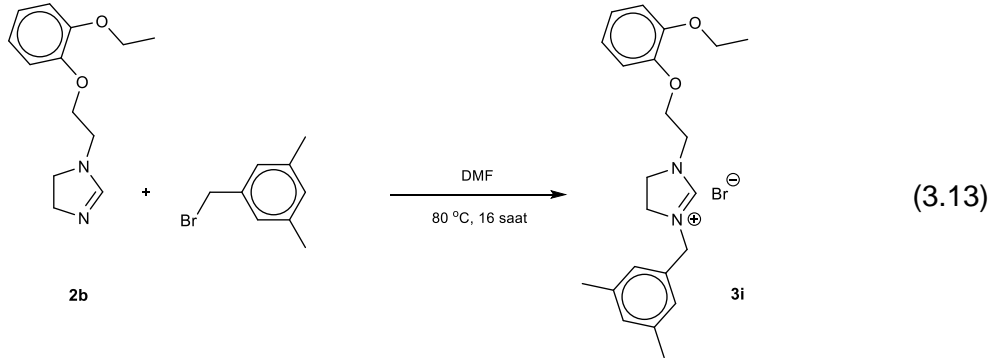
Eşitlik 3.11'de gösterildiği gibi **3g** bileşiği, **2a** bileşiği (1,091 g; 5,0 mmol) ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil bromürün (1,14 g; 5,0 mmol) etkileşiminden **3a** tuzunun hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 134-135 °C, verim: % 68,8 (1,532 g).

3.3.8 1-(4-Fenoksibütil)-3-(4-klorobenzil)imidazolinyum bromür, 3h



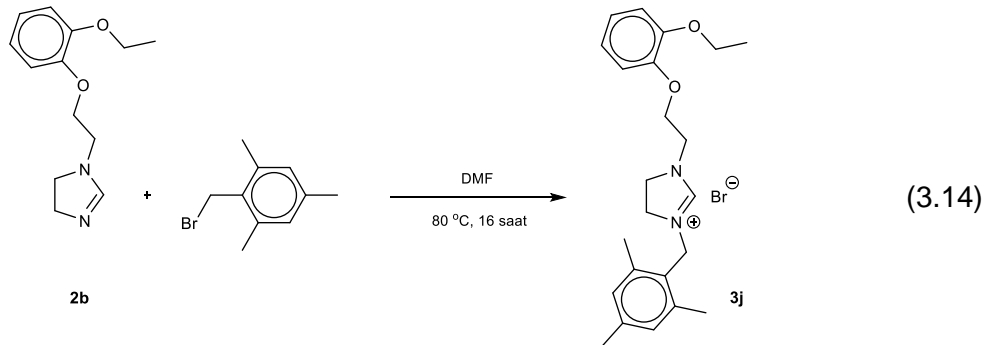
Eşitlik 3.12’de gösterildiği gibi **3h** bileşiği, **2a** bileşiği (1,091 g; 5,0 mmol) ve 4-klorobenzil bromürün (1,03 g; 5,0 mmol) etkileşiminden **3a** tuzunun hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 79-80 °C, verim: % 77,5 (1,642 g).

3.3.9 1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolinyum bromür, 3i



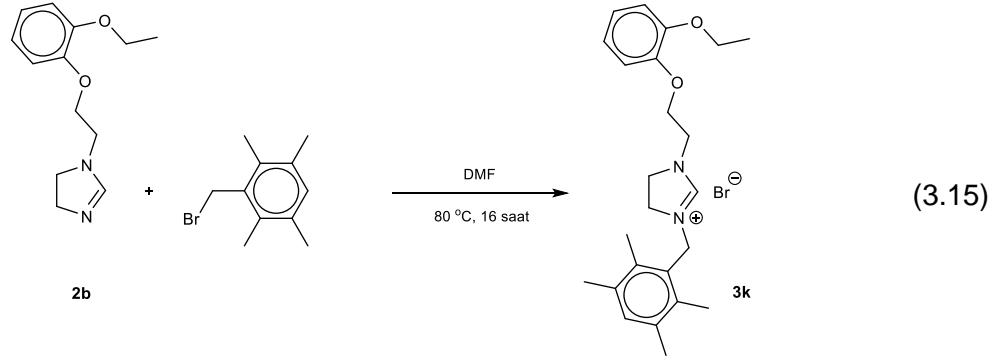
Eşitlik 3.13’de gösterildiği gibi **3i** bileşiği, **2b** bileşiği (1,171 g; 5,0 mmol) ve 3,5-dimetilbenzil bromürün (1,00 g; 5,0 mmol) etkileşiminden **3a** tuzunun hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 119-120 °C, verim: % 80,3 (1,740 g).

3.3.10 1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum bromür, 3j



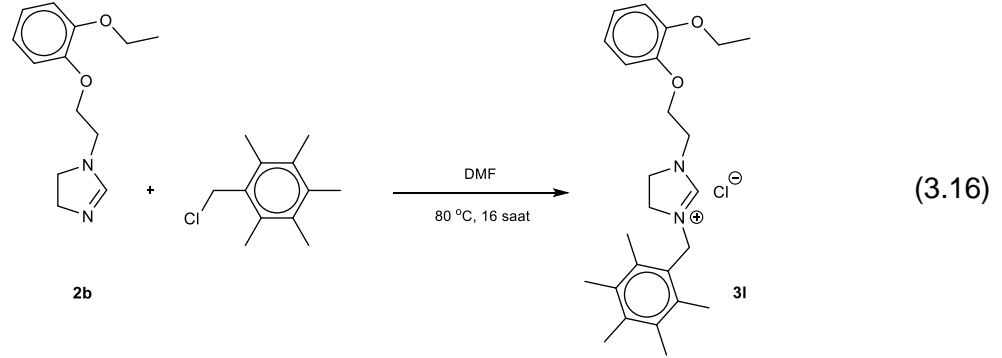
Eşitlik 3.14’de gösterildiği gibi **3j** bileşiği, **2b** bileşiği (1,171 g; 5,0 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil bromürün (1,07 g; 5,0 mmol) etkileşiminden **3a** tuzunun hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 100-101 °C, verim: % 71,5 (1,599 g).

3.3.11 1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinyum bromür, 3k



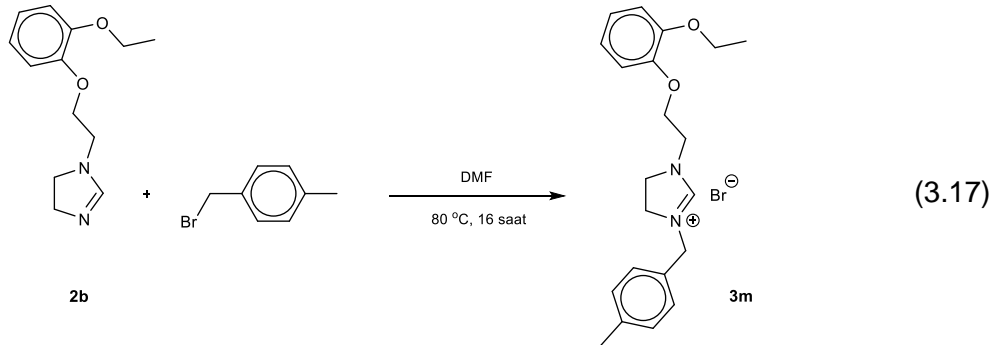
Eşitlik 3.15'de gösterildiği gibi **3k** bileşiği, **2b** bileşiği (1,171 g; 5,0 mmol) ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil bromürün (1,14 g; 5,0 mmol) etkileşiminden **3a** tuzunun hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 128-129 °C, verim: % 76,9 (1,774 g).

3.3.12 1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolinyum klorür, 3l



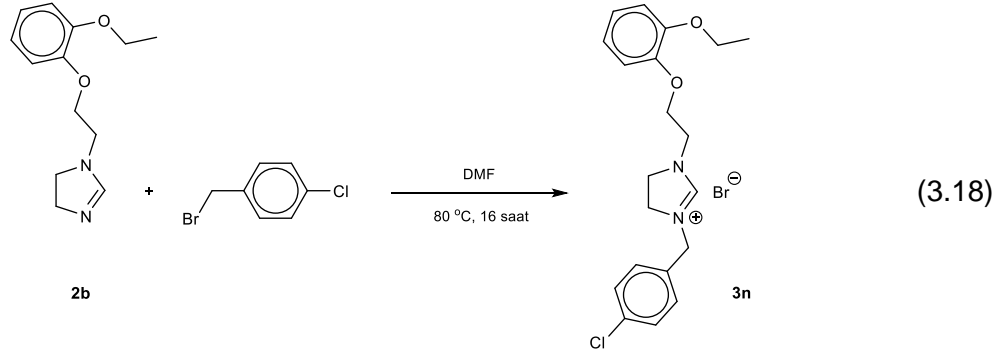
Eşitlik 3.16'da gösterildiği gibi **3l** bileşiği, **2b** bileşiği (1,171 g; 5,0 mmol) ve 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorürün (0,98 g; 5,0 mmol) etkileşiminden **3a** tuzunun hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 176-177 °C, verim: % 83,2 (1,793 g).

3.3.13 1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(4-metilbenzil)imidazolinyum bromür, 3m



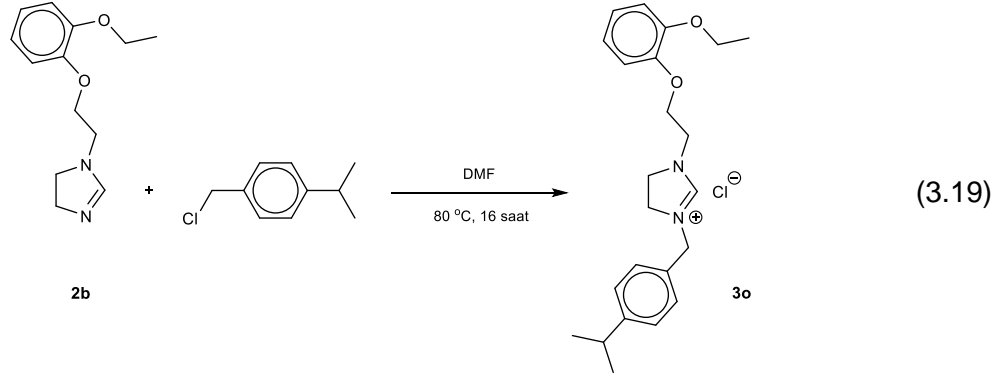
Eşitlik 3.17'de gösterildiği gibi **3m** bileşiği, **2b** bileşiği (1,171 g; 5,0 mmol) ve 4-metilbenzil bromürün (0,93 g; 5,0 mmol) etkileşiminden **3a** tuzunun hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 99-100 °C, verim: % 67,4 (1,413 g).

3.3.14 1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(4-klorobenzil)imidazolinyum bromür, 3n



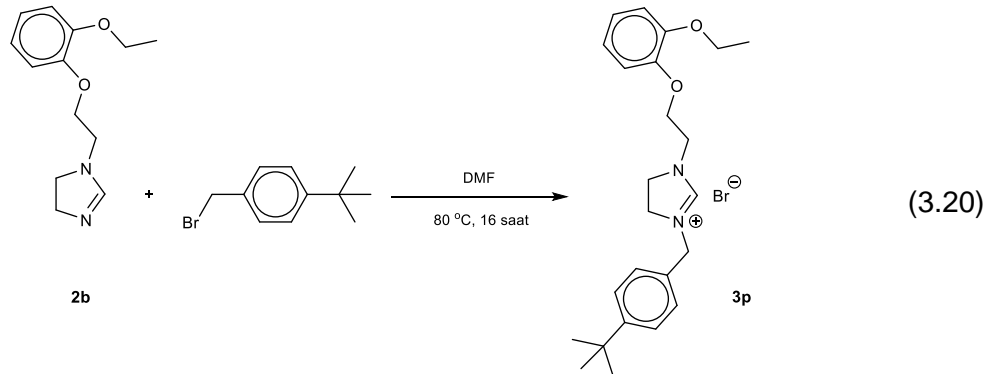
Eşitlik 3.18'de gösterildiği gibi **3n** bileşiği, **2b** bileşiği (1,171 g; 5,0 mmol) ve 4-klorobenzil bromürün (1,03 g; 5,0 mmol) etkileşiminden **3a** tuzunun hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 110-111 °C, verim: % 67,4 (1,482 g).

3.3.15 1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(4-izopropilbenzil)imidazolinyum klorür, 3o



Eşitlik 3.19'da gösterildiği gibi **3o** bileşiği, **2b** bileşiği (1,171 g; 5,0 mmol) ve 4-izopropilbenzil klorürün (0,84 g; 5,0 mmol) etkileşiminden **3a** tuzunun hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 103-104 °C, verim: % 74,7 (1,502 g).

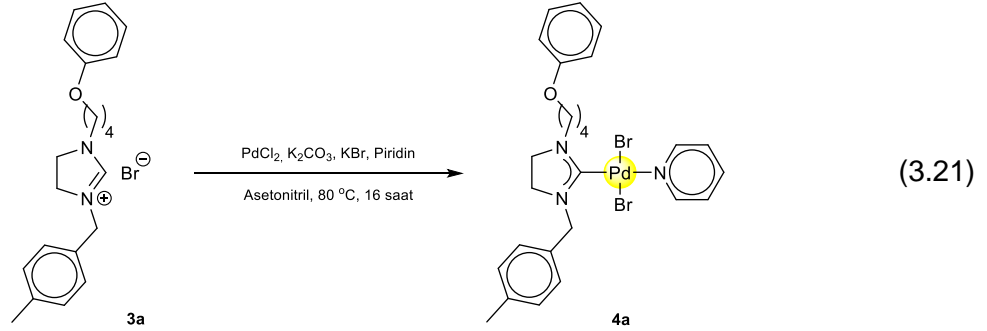
3.3.16 1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(4-tert-bütilbenzil)imidazolinyum bromür, 3p



Eşitlik 3.20'de gösterildiği gibi **3p** bileşiği, **2b** bileşiği (1,171 g; 5,0 mmol) ve 4-tert-bütilbenzil bromürün (1,14 g; 5,0 mmol) etkileşiminden **3a** tuzunun hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 96-97 °C, verim: % 75,9 (1,751 g).

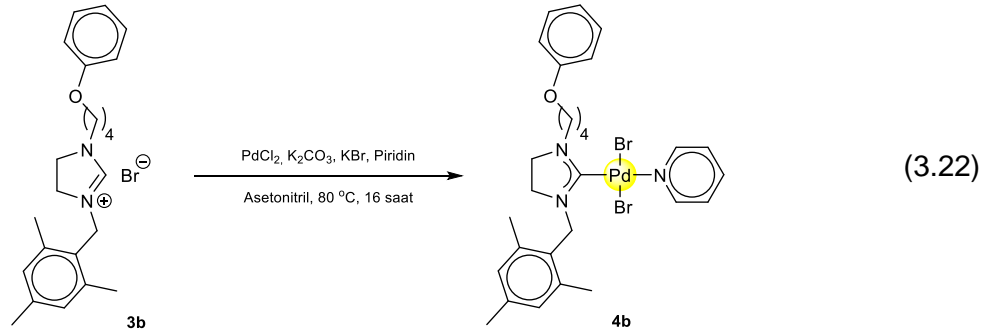
3.4 İmidazolidin-2-iliden Temelli PEPPSI Tipi Palladyum-NHC Komplekslerinin Sentezi

3.4.1 Dibromo-[1-(4-fenoksibütil)-3-(4-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden](piridin) palladyum(II), 4a



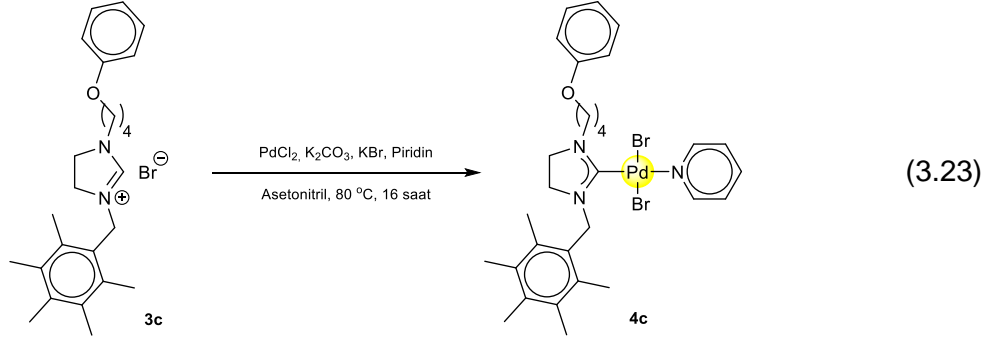
Eşitlik 3.21’de gösterildiği gibi argon gazı altında, **3a** karben öncülü (0,40 g; 1,0 mmol), PdCl₂ (0,177 g; 1,0 mmol), K₂CO₃ (0,691 g; 5,0 mmol), KBr (0,190 g; 10,0 mmol), piridin (0,119 g; 1,5 mmol) bir Schlenke eklendi. Bu karışıma çözücü olarak asetonitril (10 mL) ilave edildi ve 80 °C’de 16 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda tüm çözücü vakumda uzaklaştırıldı ve katı kısım *n*-pentan ile (2×5 mL) yıkandı. Schlenke CH₂Cl₂ (5 mL) eklenerek çözünen kısım, tepkimeye girmemiş karben öncülü, PdCl₂ veya piridin safsızlıklarından arındırmak için, Celite ve silika jel (70-230 gözenekli) karışımından süzüldü. Sarı renkli ham ürün CH₂Cl₂/*n*-pentan karışımında (1:5, *h/h*) kristallendirildi. E.n. = 117-118 °C, verim: % 43,8 (0,293 g).

3.4.2 Dibromo-[1-(4-fenoksibütil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden](piridin) palladyum(II), 4b



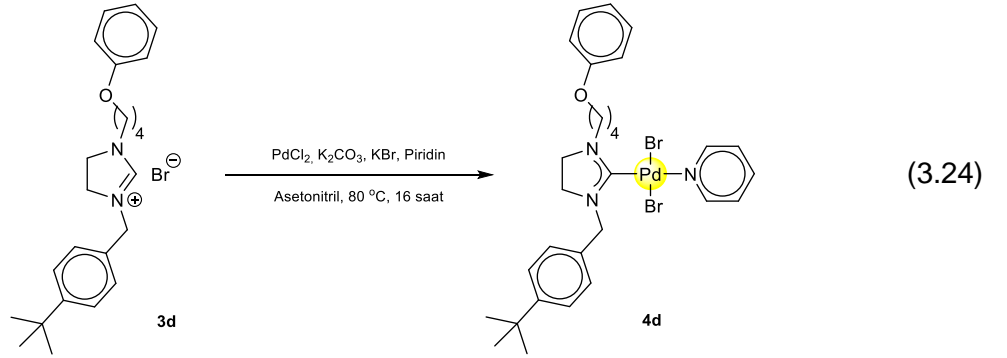
Eşitlik 3.22’de gösterildiği gibi **4b** bileşiği, **3b** karben öncülü (0,43 g; 1,0 mmol) ve PdCl₂’nin (0,177 g; 1,0 mmol) etkileşiminden **4a** kompleksinin hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 147-148 °C, verim: % 60,9 (0,425 g).

3.4.3 Dibromo-[1-(4-fenoksibütil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolidin-2-iliden](piridin)palladyum(II), 4c



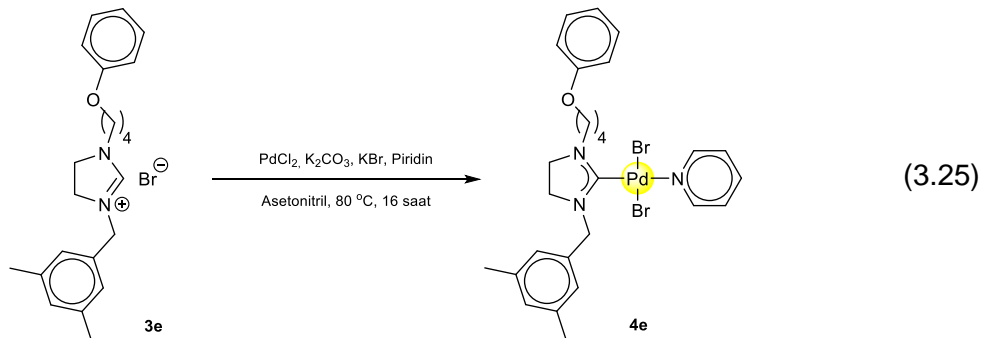
Eşitlik 3.23'de gösterildiği gibi **4c** bileşiği, **3c** karben öncülü (0,46 g; 1,0 mmol) ve PdCl₂'nin (0,177 g; 1,0 mmol) etkileşiminden **4a** kompleksinin hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 266-267 °C, verim: % 63,9 (0,463 g).

3.4.4 Dibromo-[1-(4-fenoksibütil)-3-(4-tert-bütilbenzil)imidazolidin-2-iliden](piridin)palladyum(II), 4d



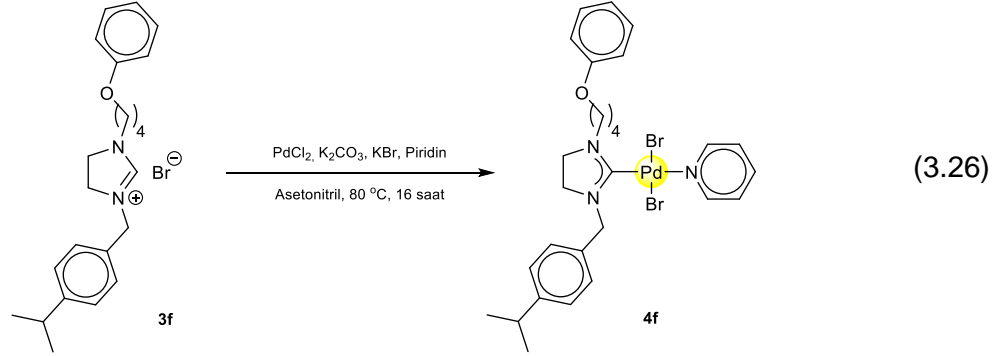
Eşitlik 3.24'de gösterildiği gibi **4d** bileşiği, **3d** karben öncülü (0,45 g; 1,0 mmol) ve PdCl₂'nin (0,177 g; 1,0 mmol) etkileşiminden **4a** kompleksinin hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 116-117 °C, verim: % 56,9 (0,404 g).

3.4.5 Dibromo-[1-(4-fenoksibütil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden](piridin)palladyum(II), 4e



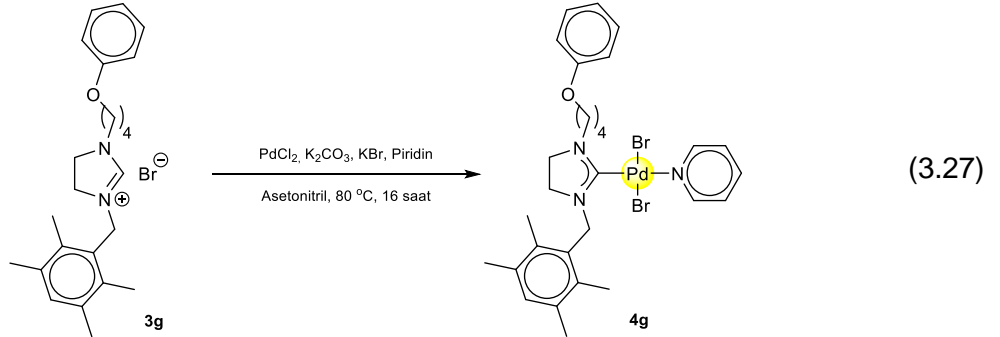
Eşitlik 3.25'de gösterildiği gibi **4e** bileşiği, **3e** karben öncülü (0,42 g; 1,0 mmol) ve PdCl₂'nin (0,177 g; 1,0 mmol) etkileşiminden **4a** kompleksinin hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 124-125 °C, verim: % 45,8 (0,312 g).

3.4.6 Dibromo-[1-(4-fenoksibütil)-3-(4-izopropilbenzil)imidazolidin-2-iliden](piridin) palladyum(II), 4f



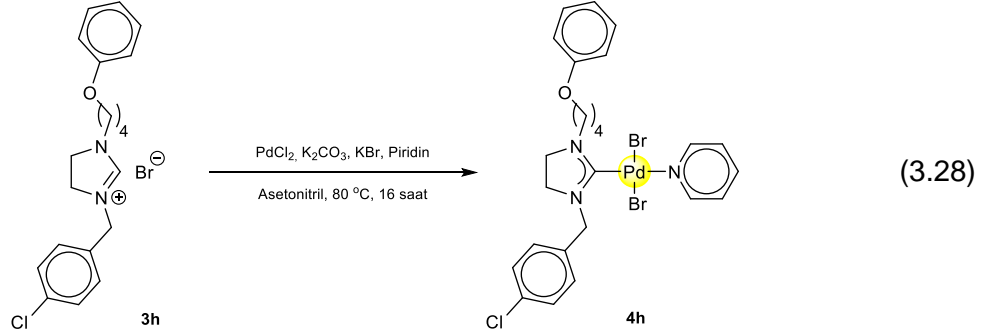
Eşitlik 3.26'da gösterildiği gibi **4f** bileşiği, **3f** karben öncülü (0,43 g; 1,0 mmol) ve PdCl₂'nin (0,177 g; 1,0 mmol) etkileşiminden **4a** kompleksinin hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 69-70 °C, verim: % 41,6 (0,289 g).

3.4.7 Dibromo-[1-(4-fenoksibütil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolidin-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 4g



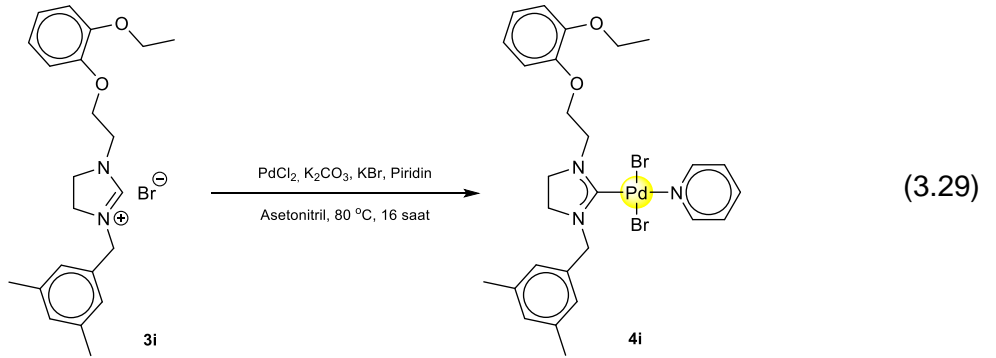
Eşitlik 3.27'de gösterildiği gibi **4g** bileşiği, **3g** karben öncülü (0,45 g; 1,0 mmol) ve PdCl₂'nin (0,177 g; 1,0 mmol) etkileşiminden **4a** kompleksinin hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 192-193 °C, verim: % 34,9 (0,247 g).

3.4.8 Dibromo-[1-(4-fenoksibütil)-3-(4-klorobenzil)imidazolidin-2-iliden](piridin) palladyum(II), 4h



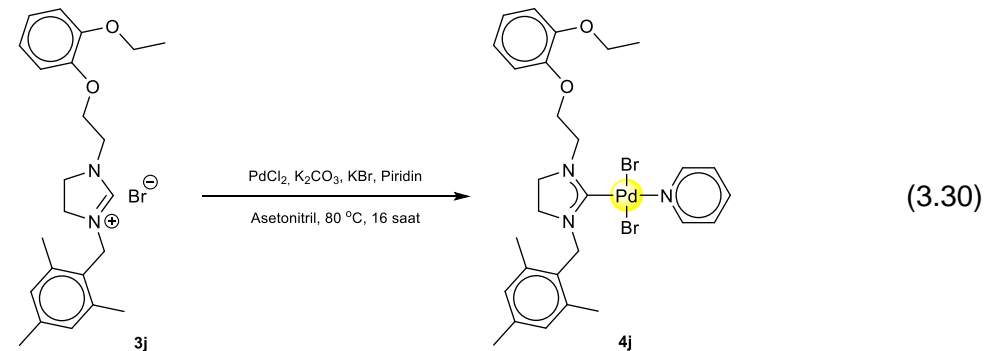
Eşitlik 3.28’de gösterildiği gibi **4h** bileşiği, **3h** karben öncülü (0,42 g; 1,0 mmol) ve PdCl₂’nin (0,177 g; 1,0 mmol) etkileşiminden **4a** kompleksinin hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 120-121 °C, verim: % 50,2 (0,345 g).

3.4.9 Dibromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 4i



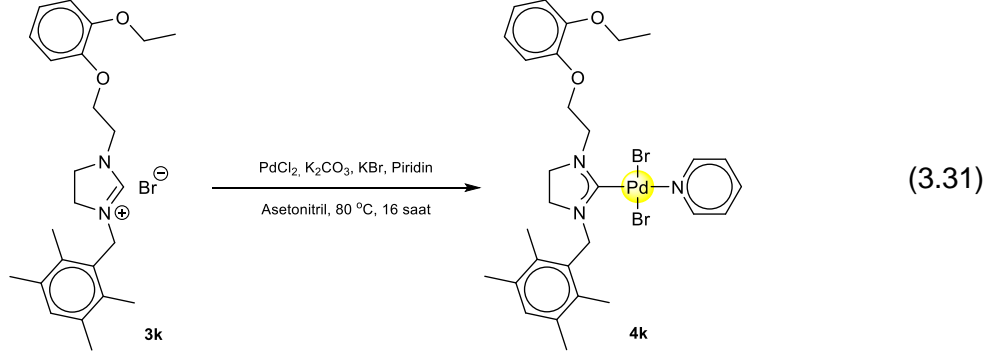
Eşitlik 3.29’da gösterildiği gibi **4i** bileşiği, **3i** karben öncülü (0,43 g; 1,0 mmol) ve PdCl₂’nin (0,177 g; 1,0 mmol) etkileşiminden **4a** kompleksinin hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 96-97 °C, verim: % 56,2 (0,392 g).

3.4.10 Dibromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 4j



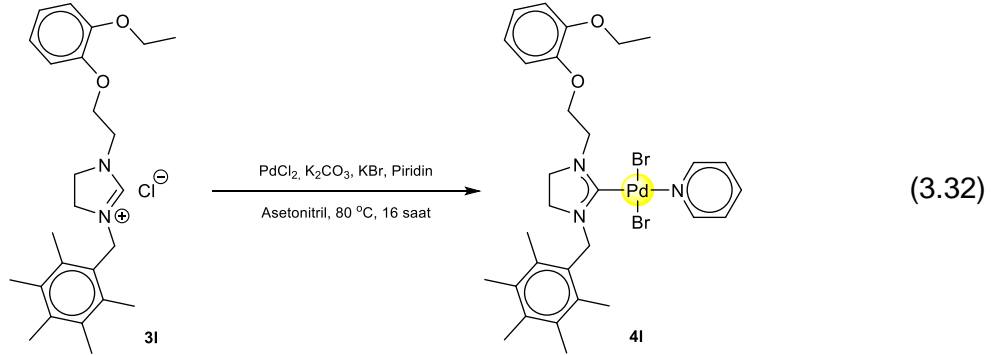
Eşitlik 3.30'da gösterildiği gibi **4j** bileşiği, **3j** karben öncülü (0,45 g; 1,0 mmol) ve PdCl₂'nin (0,177 g; 1,0 mmol) etkileşiminden **4a** kompleksinin hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 166-167 °C, verim: % 42,8 (0,304 g).

3.4.11 Dibromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolidin-2-iliden] (piridin)palladyum(II), **4k**



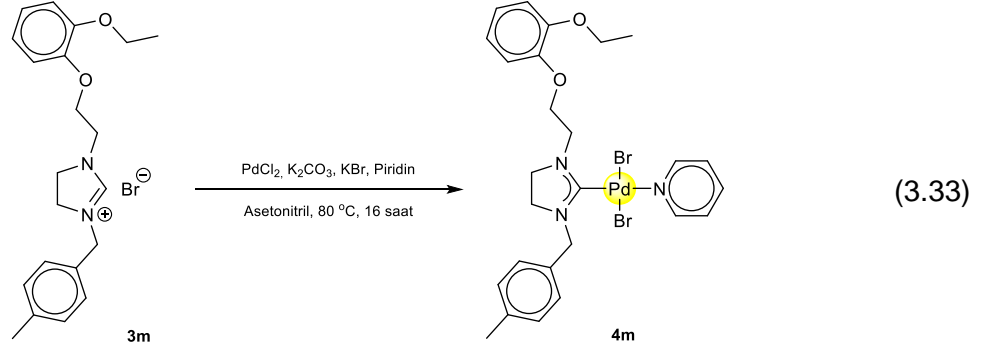
Eşitlik 3.31'de gösterildiği gibi **4k** bileşiği, **3k** karben öncülü (0,46 g; 1,0 mmol) ve PdCl₂'nin (0,177 g; 1,0 mmol) etkileşiminden **4a** kompleksinin hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 208-209 °C, verim: % 50,2 (0,364 g).

3.4.12 Dibromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolidin-2-iliden] (piridin)palladyum(II), **4l**



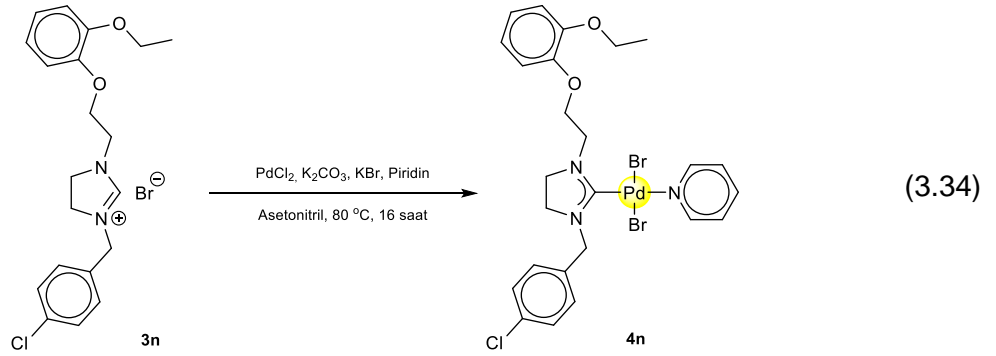
Eşitlik 3.32'de gösterildiği gibi **4l** bileşiği, **3l** karben öncülü (0,43 g; 1,0 mmol) ve PdCl₂'nin (0,177 g; 1,0 mmol) etkileşiminden **4a** kompleksinin hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 224-225 °C, verim: % 60,5 (0,447 g).

3.4.13 Dibromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(4-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 4m



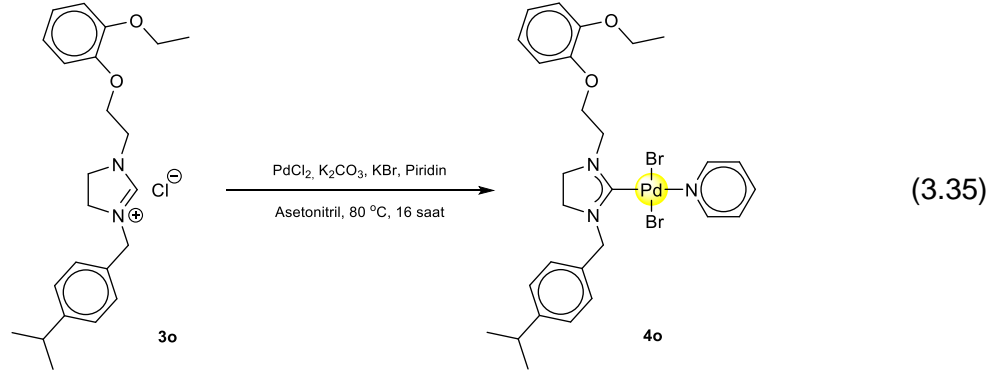
Eşitlik 3.33’de gösterildiği gibi **4m** bileşiği, **3m** karben öncülü (0,42 g; 1,0 mmol) ve PdCl₂’nin (0,177 g; 1,0 mmol) etkileşiminden **4a** kompleksinin hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 87-88 °C, verim: % 43,2 (0,295 g).

3.4.14 Dibromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(4-klorobenzil)imidazolidin-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 4n



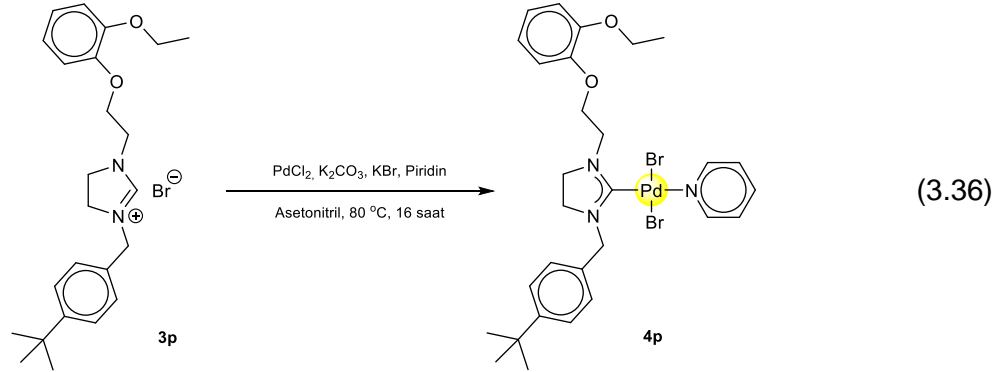
Eşitlik 3.34’de gösterildiği gibi **4n** bileşiği, **3n** karben öncülü (0,44 g; 1,0 mmol) ve PdCl₂’nin (0,177 g; 1,0 mmol) etkileşiminden **4a** kompleksinin hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 149-150 °C, verim: % 43,6 (0,307 g).

3.4.15 Dibromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(4-izopropilbenzil)imidazolidin-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 4o



Eşitlik 3.35'de gösterildiği gibi **4o** bileşiği, **3o** karben öncülü (0,40 g; 1,0 mmol) ve PdCl₂'nin (0,177 g; 1,0 mmol) etkileşiminden **4a** kompleksinin hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 111-112 °C, verim: % 50,3 (0,358 g).

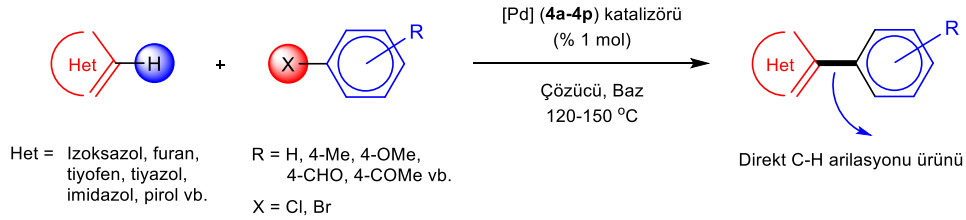
3.4.16 Dibromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(4-*tert*-bütilbenzil)imidazolidin-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 4p



Eşitlik 3.36'da gösterildiği gibi **4p** bileşiği, **3p** karben öncülü (0,46 g; 1,0 mmol) ve PdCl₂'nin (0,177 g; 1,0 mmol) etkileşiminden **4a** kompleksinin hazırlanmasına benzer şekilde sentezlendi. E.n. = 150-151 °C, verim: % 38,5 (0,279 g).

3.5 Sentezlenen Palladyum Komplekslerinin Direkt C-H Bağı Arilasyonu Tepkimelerinde Katalizör Olarak Kullanılması

Sentezlenen **4a-4p** palladyum kompleksleri izoksazol, furan, tiyofen, tiyazol, imidazol ve pirol türevleri gibi çeşitli heteroaromatik bileşiklerin aril halojenürlerle olan direkt C-H bağı arilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanıldı (Şekil 33). Gerçekleştirilen tüm katalitik çalışmalarda Schlenk tekniği kullanıldı ve tepkimeler argon atmosferinde gerçekleştirildi. Tepkimelerde başlangıç olarak baz, çözücü, sıcaklık, zaman, katalizör miktarı gibi tepkime verimine etki edebilecek farklı parametreler değiştirilerek en uygun tepkime koşulları belirlendi. Her tepkime kendi içinde belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilerek yüksek verim elde edilmeye çalışıldı. Tepkimelerde aril halojenür sınırlayıcı bileşik olarak kullanıldı ve palladyum katalizörü miktarı, aril halojenür miktarının % 1 molüne denk gelecek şekilde hesaplanarak kullanıldı.



Şekil 33. **4a-4p** Komplekslerinin direkt arilasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılması.

Tüm katalitik tepkimeler 120-150 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Tepkime sonunda oda sıcaklığına kadar soğutulan tepkime karışımı havaya açık atmosferde baz ve diğer partiküllerden arındırmak için pamuk üzerinden süzüldü. Süzülen karışıma eşit hacimde CH_2Cl_2 eklenerek seyreltilen karışım ağız kapaklı küçük GC vial tüplerine alınarak GC cihazında analiz edildi. Tepkime verimi, GC analizinde elde edilen verilerden yararlanarak, tepkime sonunda tepkimeye girmeden ortamda kalan aril halojenür miktarı baz alınarak hesaplandı. Katalitik tepkimeler sonucu elde edilen ürünlerin yapısal karakterizasyonu ^1H NMR verilerinden yararlanarak gerçekleştirildi.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Proje kapsamında sentezlenen tüm imidazolinyum tuzlarının ve PEPPSI tipi palladyum komplekslerinin karakterizasyonu ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR spektroskopisi ve elemental analiz ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Bileşiklere ait tüm karakterizasyon verileri aşağıda verilmiştir. Elde edilen spektroskopik veriler literatürde var olan benzer yapıdaki bileşiklerin spektroskopik verileri ile uyum içerisindedir (Chan vd., 2010; Otsuka vd., 2015; Chen ve Yang, 2018). Bileşiklere ait ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumları ekli bir dosya halinde ayrı olarak sunulmuştur.

4.1 *N*-(Alkil)etilendiamin Bileşiklerine Ait Karakterizasyon Verileri

1a ve **1b** Bileşikleri yüksek verimlerde renksiz viskoz sıvılar olarak elde edilmiştir. Bu bileşikler hemen hemen tüm organik çözücülerde çözünebilmektedir. Bu bileşiklere ait FT-IR spektrumlarında 1032 ve 1038 cm^{-1} ve 1241 ve 1248 cm^{-1} 'de gözlenen keskin sinyaller C-N bağ titreşimlerinden, 3290 ve 3296 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan titreşim bandı ise N-H bağı titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bileşiklerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri incelendiğinde, yapıya ait beklenen tüm sinyallerin doğru bir şekilde gözlemlendiği görülmektedir. Ayrıca bulunan element analizi verileri beklenen yapılar ile uyum içerisindedir. **1a** ve **1b** bileşiklerine ait spektroskopik ve fiziksel veriler aşağıda verilmiştir.

4.1.1 **1a** Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 75.0 (7.880 g) (renksiz jel); k.n: 110-115 °C (~50 mmHg basınç altında); FT-IR ($\nu_{\text{C-N}}$): 1032 ve 1241 cm^{-1} ; ($\nu_{\text{N-H}}$): 3290 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.54-1.60 (m, 3H, etilendiamin); 1.58 (p, $J = 6.7$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 1.74 (p, $J = 6.7$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 2.57-2.61 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2.71 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 3.88 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 6.79-6.85 ve 7.16-7.20 (m, 5H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 26.79 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 27.12 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 41.76 ve 49.52 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 52.47 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 67.60 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 114.48, 120.53, 129.41 ve 159.01 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$). Elemental analiz $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ için hesaplanan (%): C 69.19, H 9.68, N 13.45; bulunan (%): C 69.56, H 9.37, N 13.86.

4.1.2 **1b** Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 84.9 (7.760 g) (renksiz jel); k.n: 80-85 °C (~50 mmHg basınç altında); FT-IR ($\nu_{\text{C-N}}$): 1038 ve 1248 cm^{-1} ; ($\nu_{\text{N-H}}$): 3296 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.34 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 1.40 (s, 3H, etilendiamin); 2.64-2.68 ve 2.72-2.75 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2.93 (t, $J = 5.3$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$);

3.98 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 4.02 (t, $J = 5.3$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 6.77-6.85 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 14.93 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 41.85 ve 48.64 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 52.41 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 64.40 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 69.13 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 113.66, 114.86, 120.98, 121.64, 148.69 ve 149.20 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$). Elemental analiz $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ için hesaplanan (%): C 64.26, H 8.99, N 12.49; bulunan (%): C 64.94, H 8.62, N 12.75.

4.2 1-(Alkil)imidazolin Bileşiklerine Ait Karakterizasyon Verileri

2a ve **2b** Bileşikleri yüksek verimlerde açık sarı renkli viskozitesi yüksek sıvılar olarak elde edilmiştir. Bu bileşikler hemen hemen tüm organik çözücülerde çözünebilmektedir. Bu bileşiklere ait FT-IR spektrumları incelendiğinde 1022 ve 1039 cm^{-1} ve 1240 ve 1250 cm^{-1} 'de gözlenen keskin sinyaller imidazolidin halkasındaki C-N bağ titreşimlerinden, 1598-1603 cm^{-1} 'deki keskin sinyaller ise C=N bağ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bileşiklerde N-H bağı olmadığından 3200-3300 cm^{-1} aralığında gözlenen yayvan N-H bandı titreşimi bu bileşiklerde gözlenmemektedir. ^1H NMR'da **2a** ve **2b** bileşikleri için karakteristik NCHN proton sinyalleri sırasıyla 6.87 ve 6.89 ppm'de gözlenmiştir. ^{13}C NMR'da ise karakteristik NCHN karbon sinyalleri sırasıyla 158.86 ve 157.85 ppm'de gözlenmiştir. ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri incelendiğinde, yapıya ait geri kalan tüm sinyallerin doğru bir şekilde gözlemlendiği görülmektedir. Ayrıca bulunan element analizi verileri beklenen yapılar ile uyum içerisinde. **2a** ve **2b** bileşiklerine ait spektroskopik ve fiziksel veriler aşağıda verilmiştir.

4.2.1 2a Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 90.5 (7.480 g) (açık sarı jel); k.n: 125-130 °C (~50 mmHg basınç altında); FT-IR ($\nu_{\text{C-N}}$): 1022 ve 1240 cm^{-1} ; ($\nu_{\text{C=N}}$): 1598 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.71-1.79 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 1.81-1.87 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 3.19 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 3.24 (t, $J = 9.9$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.84 (td, $J = 9.9, 1.6$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.01 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 6.87 (s, 1H, NCHN); 6.90-6.98 ve 7.28-7.32 (m, 5H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 25.43 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 26.54 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 47.40 ve 48.39 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.74 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 67.22 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 114.45, 120.74, 129.49 ve 157.78 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 158.86 (NCHN). Elemental analiz $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ için hesaplanan (%): C 71.53, H 8.31, N 12.83; bulunan (%): C 71.51, H 8.41, N 12.77.

4.2.2 2b Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 95.7 (7.733 g) (açık sarı jel); k.n: 100-105 °C (~50 mmHg basınç altında); FT-IR (ν_{C-N}): 1039 ve 1250 cm^{-1} ; ($\nu_{C=N}$): 1603 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.36 (t, J = 7.0 Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 3.29 (t, J = 9.8 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.44 (t, J = 5.2 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 3.73 (td, J = 9.8, 1.6 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.97 (q, J = 7.0 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 4.02 (t, J = 5.2 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 6.79-6.87 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 6.89 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 14.94 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 46.95 ve 49.22 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 55.12 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 64.32 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 67.80 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 113.90, 114.46, 120.85, 121.95, 148.24 ve 149.20 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 157.85 (NCHN). Elemental analiz $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2$ için hesaplanan (%): C 66.93, H 7.35, N 12.01; bulunan (%): C 67.28, H 7.78, N 12.21.

4.3 1,3-(Dialkil)imidazolinyum Tuzlarına Ait Karakterizasyon Verileri

3a-3p İmidazolinyum tuzları yüksek verimlerde, açık havada kararlı beyaz-bej renkli katılar olarak elde edilmiştir. Bu bileşikler CH_2Cl_2 , CHCl_3 , EtOAc, CH_3CN gibi polaritesi çok yüksek olmayan çözücülerde ve EtOH, DMF DMSO, su gibi polar çözücülerde çözünebilirken. Et_2O , pentan, hekzan gibi apolar çözücülerde çözünmemektedir. Bu bileşiklere ait FT-IR spektrumları incelendiğinde 1032-1050 cm^{-1} ve 1237-1257 cm^{-1} aralığında gözlenen keskin sinyaller imidazolinyum tuzlarının C-N bağ titreşimlerinden, 1639-1665 cm^{-1} aralığında gözlenen keskin sinyaller ise azot atomları arasında kalan ve elektron delokalizasyonuna sahip özdeş C-N bağlarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. ^1H NMR'da **3a-3p** bileşikleri için karakteristik asidik NCHN proton sinyalleri sırasıyla 9.19-10.23 ppm aralığında gözlenmiştir. ^{13}C NMR'da ise karakteristik NCHN karbon sinyalleri 157.16-159.24 ppm aralığında gözlenmiştir. ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri incelendiğinde, yapıya ait geri kalan tüm sinyallerin doğru bir şekilde gözlemlendiği görülmektedir. Ayrıca bulunan element analizi verileri beklenen yapılar ile uyum içerisindedir.

Sentezlenen **3a-3p** imidazolinyum tuzlarına ait bazı spektroskopik ve fiziksel veriler Tablo 1'de özetlenmiştir. **3a-3p** İmidazolinyum tuzlarına ait ayrıntılı spektroskopik ve fiziksel veriler ise devamında verilmiştir.

Tablo 1. 3a-3p İmidazolinium tuzlarına ait bazı spektroskopik ve fiziksel veriler.

Bileşik	Kapalı Formülü	Verim (%)	e.n. (°C)	FT-IR $\nu_{C(2)-N}$ (cm^{-1})	C(2)-H 1H NMR (ppm)	C(2) ^{13}C NMR (ppm)
3a	$C_{21}H_{27}BrN_2O$	79.9	111-112	1650	9.96	157.90
3b	$C_{23}H_{31}BrN_2O$	70.9	116-117	1651	9.57	157.71
3c	$C_{25}H_{35}BrN_2O$	77.9	157-158	1653	9.19	157.16
3d	$C_{24}H_{33}BrN_2O$	66.9	100-101	1662	10.01	158.17
3e	$C_{22}H_{29}BrN_2O$	80.3	79-80	1655	9.91	157.94
3f	$C_{23}H_{31}BrN_2O$	72.4	89-90	1661	10.00	158.13
3g	$C_{24}H_{33}BrN_2O$	68.8	134-135	1650	9.36	157.47
3h	$C_{20}H_{24}BrClN_2O$	77.5	79-90	1665	9.99	158.37
3i	$C_{22}H_{29}BrN_2O_2$	80.3	119-120	1639	10.00	158.74
3j	$C_{23}H_{31}BrN_2O_2$	71.5	100-101	1647	9.64	158.39
3k	$C_{24}H_{33}BrN_2O_2$	76.9	128-129	1645	9.39	158.08
3l	$C_{25}H_{35}ClN_2O_2$	83.2	176-177	1644	9.78	158.71
3m	$C_{21}H_{27}BrN_2O_2$	67.4	99-100	1644	10.03	158.85
3n	$C_{20}H_{24}BrClN_2O_2$	67.4	110-111	1644	10.00	159.14
3o	$C_{23}H_{31}ClN_2O_2$	74.7	103-104	1644	10.23	159.24
3p	$C_{24}H_{33}BrN_2O_2$	75.9	96-97	1645	9.95	158.76

4.3.1 3a Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 79.9 (1.613 g) (beyaz katı); e.n: 111-112 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1036 ve 1254 cm^{-1} ; ($\nu_{C(2)-N}$): 1650 cm^{-1} . 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.78-1.83 (m, 2H, $NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$); 1.85-1.90 (m, 2H, $NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$); 2.30 (s, 3H, $NCH_2C_6H_4(CH_3)-4$); 3.68 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$); 3.75-3.80 ve 3.91-3.93 (m, 4H, NCH_2CH_2N); 3.96 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$); 4.77 (s, 2H, $NCH_2C_6H_4(CH_3)-4$); 6.83 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$); 6.90 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, $NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$); 7.13 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$); 7.22 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $NCH_2C_6H_4(CH_3)-4$); 7.26 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $NCH_2C_6H_4(CH_3)-4$); 9.96 (s, 1H, $NCHN$). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 21.19 ($NCH_2C_6H_4(CH_3)-4$); 24.17 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$); 26.09 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$); 47.67 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$); 48.16 ve 48.46 (NCH_2CH_2N); 51.79 ($NCH_2C_6H_4(CH_3)-4$); 66.76 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$); 114.41, 120.78, 128.88, 129.44, 129.49, 129.86, 138.95 ve 158.58 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ ve $CH_2C_6H_4(CH_3)-4$); 157.90 ($NCHN$). Elemental analiz $C_{21}H_{27}BrN_2O$ için hesaplanan (%): C 62.53, H 6.75, N 6.95; bulunan (%): C 62.74, H 6.85, N 7.04.

4.3.2 3b Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 70.9 (1.531 g) (beyaz katı); e.n: 116-117 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1043 ve 1250 cm^{-1} ; ($\nu_{C(2)-N}$): 1651 cm^{-1} . 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.85-1.94 (m, 4H, $NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ ve $NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$); 2.27 ve 2.36 (s, 9H, $NCH_2C_6H_2(CH_3)_3$)-

2,4,6); 3.75 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 3.79-3.81 ve 3.96-3.98 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.02 (t, $J = 5.6$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 4.86 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6); 6.86 (dd, $J = 8.7, 0.9$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 6.89 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6); 6.95 (dt, $J = 10.6, 4.1$ Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 7.26 (dd, $J = 7.0, 1.6$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 9.57 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 20.25 ve 20.98 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6); 24.23 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 26.03 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 46.32 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 47.84 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6); 48.26 ve 48.32 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 66.84 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 114.41, 120.87, 125.34, 129.54, 129.86, 137.89, 139.12 ve 158.55 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6); 157.71 (NCHN). Elemental analiz $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{BrN}_2\text{O}$ için hesaplanan (%): C 64.03, H 7.24, N 6.49; bulunan (%): C 64.42, H 7.87, N 6.67.

4.3.3 3c Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 77.9 (1.791 g) (beyaz katı); e.n: 157-158 °C; FT-IR ($\nu_{\text{C-N}}$): 1032 ve 1253 cm^{-1} ; ($\nu_{\text{C(2)-N}}$): 1653 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.84-1.93 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 2.21, 2.24 ve 2.31 (s, 12H, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6); 3.74 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 3.87-3.91 ve 3.98-4.02 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.03 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 4.90 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6); 6.83 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 6.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 7.26 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 9.19 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 16.92, 17.14 ve 17.21 ($\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6); 24.30 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 25.95 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 47.43 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 48.27 ve 48.28 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 48.42 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 66.94 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 114.34, 120.87, 125.48, 129.53, 133.38, 133.63, 136.62 ve 158.52 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6); 157.16 (NCHN). Elemental analiz $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{BrN}_2\text{O}$ için hesaplanan (%): C 65.35, H 7.68, N 6.10; bulunan (%): C 65.49, H 7.81, N 6.22.

4.3.4 3d Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 66.9 (1.492 g) (beyaz katı); e.n: 100-101 °C; FT-IR ($\nu_{\text{C-N}}$): 1034 ve 1237 cm^{-1} ; ($\nu_{\text{C(2)-N}}$): 1662 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.30 (s, 9H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4); 1.85-1.89 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 1.91-1.94 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 3.75 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 3.78-3.82 ve 3.92-3.97 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.01 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 4.81 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4); 6.87 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 6.93 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 7.25 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 7.33 (d, $J =$

8.3 Hz, 2H, (C(CH₃)₃)-4); 7.39 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, NCH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4); 10.01 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 24.20 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 26.12 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 31.25 (NCH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4); 34.67 (NCH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4); 47.70 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 48.25 ve 48.36 (NCH₂CH₂N); 51.87 (NCH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4); 66.78 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 114.43, 120.82, 126.18, 128.67, 129.41, 129.53, 152.18 ve 158.59 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅ ve NCH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4); 158.17 (NCHN). Elemental analiz C₂₄H₃₃BrN₂O için hesaplanan (%): C 64.71, H 7.47, N 6.29; bulunan (%): C 64.86, H 7.56, N 6.35.

4.3.5 3e Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 80.3 (1.675 g) (beyaz katı); e.n: 79-80 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1038 ve 1243 cm⁻¹; ($\nu_{C(2)-N}$): 1655 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.82-1.86 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 1.87-1.92 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 2.29 (s, 6H, NCH₂C₆H₃(CH₃)₂-3,5); 3.72 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 3.76-3.81 ve 3.95-3.97 (m, 4H, NCH₂CH₂N); 3.98 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 4.72 (s, 2H, NCH₂C₆H₃(CH₃)₂-3,5); 6.84 (s, 1H, NCH₂C₆H₃(CH₃)₂-3,5); 6.85-6.87 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 6.92 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 6.95 ve 6.96 (s, 2H, NCH₂C₆H₃(CH₃)₂-3,5); 7.23-7.26 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 9.91 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 21.22 (NCH₂C₆H₃(CH₃)₂-3,5); 24.22 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 26.10 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 47.76 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 48.20 ve 48.43 (NCH₂CH₂N); 52.16 (NCH₂C₆H₃(CH₃)₂-3,5); 66.78 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 114.40, 120.83, 129.51 ve 158.58 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 126.53, 130.71, 132.21 ve 138.95 (NCH₂C₆H₃(CH₃)₂-3,5); 157.94 (NCHN). Elemental analiz C₂₂H₂₉BrN₂O için hesaplanan (%): C 63.31, H 7.00, N 6.71; bulunan (%): C 63.94, H 6.80, N 7.13.

4.3.6 3f Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 72.4 (1.561 g) (beyaz katı); e.n: 89-90 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1035 ve 1237 cm⁻¹; ($\nu_{C(2)-N}$): 1661 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.22 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, NCH₂C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4); 1.83-1.89 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 1.90-1.94 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 2.89 (hept, $J = 6.9$ Hz, 1H, NCH₂C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4); 3.74 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 3.77-3.82 ve 3.92-3.97 (m, 4H, NCH₂CH₂N); 4.00 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 4.81 (s, 2H, NCH₂C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4); 6.87 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 6.93 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 7.22 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, NCH₂C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4); 7.26 (dd, $J = 8.4, 7.5$ Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 7.32 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, NCH₂C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4); 10.00 (s, 1H, NCHN). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 23.88 (NCH₂C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4);

24.20 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 26.11 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 33.85 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 47.68 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 48.24 ve 48.37 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 51.94 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 66.77 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 114.42, 120.83, 129.53 ve 158.59 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 127.31, 128.95, 129.77 ve 149.91 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 158.13 (NCHN). Elemental analiz $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{BrN}_2\text{O}$ için hesaplanan (%): C 64.03, H 7.24, N 6.49; bulunan (%): C 64.22, H 7.40, N 6.89.

4.3.7 3g Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 68.8 (1.532 g) (beyaz katı); e.n: 134-135 °C; FT-IR ($\nu_{\text{C-N}}$): 1037 and 1257 cm^{-1} ; ($\nu_{\text{C(2)-N}}$): 1650 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.84-1.89 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 1.90-1.95 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 2.24 ve 2.28 (s, 12H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 3.76 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 3.82-3.87 ve 3.96-4.00 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.02 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 4.92 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 6.84 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 6.95 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 7.02 (s, 1H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 7.26-7.29 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 9.36 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 16.13 ve 20.54 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 24.28 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 25.98 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 46.96 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 48.12 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 48.30 ve 48.32 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 66.87 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 114.35, 120.90, 129.55 ve 158.53 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 128.10, 132.94, 133.87 ve 134.83 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 157.47 (NCHN). Elemental analiz $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{BrN}_2\text{O}$ için hesaplanan (%): C 64.71, H 7.47, N 6.29; bulunan (%): C 64.89, H 7.53, N 6.70.

4.3.8 3h Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 77.5 (1.642 g) (beyaz katı); e.n: 79-80 °C; FT-IR ($\nu_{\text{C-N}}$): 1038 ve 1241 cm^{-1} ; ($\nu_{\text{C(2)-N}}$): 1665 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.83-1.86 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 1.91-1.94 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 3.71 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 3.77-3.82 ve 3.92-3.97 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.00 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 4.88 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4); 6.87 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 6.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 7.27 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 7.34 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4); 7.41 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4); 9.99 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 24.18 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 26.15 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 47.73 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 48.39 ve 48.46 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 51.41 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4); 66.77 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 114.42, 120.89, 129.55 ve 158.55 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 129.43, 130.45, 131.15 ve 136.06 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4); 158.37 (NCHN). Elemental analiz

$C_{20}H_{24}BrClN_2O$ için hesaplanan (%): C 56.69, H 5.71, N 6.61; bulunan (%): C 56.84, H 5.68, N 6.93.

4.3.9 3i Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 80.3 (1.740 g) (beyaz katı); e.n: 119-120 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1036 ve 1245 cm^{-1} ; ($\nu_{C(2)-N}$): 1639 cm^{-1} . 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.34 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 2.28 (s, 6H, $NCH_2C_6H_3(CH_3)_{2-3,5}$); 3.80 (t, $J = 11.4$ Hz, 2H, NCH_2CH_2N); 3.99 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 4.16 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 4.26 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 4.27 (t, $J = 10.6$ Hz, 2H, NCH_2CH_2N); 4.72 (s, 2H, $NCH_2C_6H_3(CH_3)_{2-3,5}$); 6.84-6.94 (m, 4H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 6.96 (s, 3H, $NCH_2C_6H_3(CH_3)_{2-3,5}$); 10.00 (s, 1H, $NCHN$). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.03 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 21.19 ($NCH_2C_6H_3(CH_3)_{2-3,5}$); 47.93 ve 47.97 (NCH_2CH_2N); 50.31 ($NCH_2C_6H_3(CH_3)_{2-3,5}$); 52.42 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 63.96 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 67.71 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 113.00, 114.76, 121.04, 122.56, 147.26 ve 148.83 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 126.51, 130.74, 132.10 ve 139.00 ($NCH_2C_6H_3(CH_3)_{2-3,5}$); 158.74 ($NCHN$). Elemental analiz $C_{22}H_{29}BrN_2O_2$ için hesaplanan (%): C 60.97, H 6.74, N 6.46; bulunan (%): C 60.05, H 6.73, N 6.49.

4.3.10 3j Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 71.5 (1.599 g) (beyaz katı); e.n: 100-101 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1042 ve 1255 cm^{-1} ; ($\nu_{C(2)-N}$): 1647 cm^{-1} . 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.34 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 2.27 ve 2.34 (s, 9H, $NCH_2C_6H_2(CH_3)_{3-2,4,6}$); 3.78 (t, $J = 11.4$ Hz, 2H, NCH_2CH_2N); 4.01 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 4.16 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 4.27 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 4.29 (t, $J = 10.6$ Hz, 2H, NCH_2CH_2N); 4.85 (s, 2H, $NCH_2C_6H_2(CH_3)_{3-2,4,6}$); 6.85-6.99 (m, 4H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 6.88 (s, 2H, $NCH_2C_6H_2(CH_3)_{3-2,4,6}$); 9.64 (s, 1H, $NCHN$). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 14.99 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 20.17 ve 20.98 ($NCH_2C_6H_2(CH_3)_{3-2,4,6}$); 46.40 ($NCH_2C_6H_2(CH_3)_{3-2,4,6}$); 47.91 ve 48.04 (NCH_2CH_2N); 50.17 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 63.87 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 67.65 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 112.88, 114.90, 121.03, 122.62, 147.15 ve 148.83 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 125.18, 129.86, 137.87 ve 139.18 ($NCH_2C_6H_2(CH_3)_{3-2,4,6}$); 158.39 ($NCHN$). Elemental analiz $C_{23}H_{31}BrN_2O_2$ için hesaplanan (%): C 61.74, H 6.98, N 6.26; bulunan (%): C 61.59, H 7.17, N 6.60.

4.3.11 3k Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 76.9 (1.774 g) (beyaz katı); e.n: 128-129 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1042 ve 1251 cm^{-1} ; ($\nu_{C(2)-N}$): 1645 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.32 (t, J = 6.9 Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 2.21 ve 2.24 (s, 12H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 3.83 (t, J = 11.3 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.98 (q, J = 6.9 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 4.14 (t, J = 4.4 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 4.26 (t, J = 4.7 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 4.30 (t, J = 10.1 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.89 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 6.84-6.97 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 6.99 (s, 1H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 9.39 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 14.99 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 16.07 ve 20.53 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 47.01 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 48.08 ve 48.27 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 50.19 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 63.93 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 67.62 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 112.98, 115.14, 121.05, 122.69, 147.19 ve 148.91 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 128.01, 132.92, 133.86 ve 134.81 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 158.08 (NCHN). Elemental analiz $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{BrN}_2\text{O}_2$ için hesaplanan (%): C 62.47, H 7.21, N 6.07; bulunan (%): C 62.54, H 7.29, N 6.37.

4.3.12 3l Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 83.2 (1.793 g) (beyaz katı); e.n: 176-177 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1046 ve 1252 cm^{-1} ; ($\nu_{C(2)-N}$): 1644 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.25 (t, J = 7.0 Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 2.12, 2.16 ve 2.21 (s, 15H, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 3.71 (t, J = 11.4 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.91 (q, J = 7.0 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 4.10 (t, J = 3.9 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 4.18 (t, J = 4.7 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 4.21 (t, J = 10.3 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.85 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 6.77-6.83 ve 6.86-6.90 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 9.78 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 14.94 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 16.87, 16.95 ve 17.17 ($\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 47.34 ($\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 47.96 ve 47.99 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 50.10 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 63.90 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 67.97 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 112.98, 114.97, 121.04, 122.59, 147.26 ve 148.88 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 125.40, 133.33, 133.57 ve 136.55 ($\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 158.71 (NCHN). Elemental analiz $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}_2$ için hesaplanan (%): C 69.67, H 8.19, N 6.50; bulunan (%): C 69.57, H 8.26, N 6.67.

4.3.13 3m Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 67.4 (1.413 g) (beyaz katı); e.n: 99-100 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1040 ve 1254 cm^{-1} ; ($\nu_{C(2)-N}$): 1644 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.36 (t, J = 7.0 Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 2.35 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 3.79 (t, J = 11.5 Hz, 2H,

NCH_2CH_2N); 4.02 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 4.17 (t, $J = 4.4$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 4.27 (t, $J = 10.6$ Hz, 2H, NCH_2CH_2N); 4.29 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 4.79 (s, 2H, $NCH_2C_6H_4(CH_3)-4$); 6.86-7.00 (m, 4H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 7.19 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, $NCH_2C_6H_4(CH_3)-4$); 7.28 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $NCH_2C_6H_4(CH_3)-4$); 10.03 (s, 1H, $NCHN$). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.02 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 21.18 ($NCH_2C_6H_4(CH_3)-4$); 47.82 ve 48.05 (NCH_2CH_2N); 50.31 ($NCH_2C_6H_4(CH_3)-4$); 52.23 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 63.96 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 67.82 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 113.02, 114.79, 121.08, 122.58, 147.26 ve 148.84 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 128.84, 129.23, 129.95 ve 139.12 (arom. Cs of $NCH_2C_6H_4(CH_3)-4$); 158.85 ($NCHN$). Elemental analiz $C_{21}H_{27}BrN_2O_2$ için hesaplanan (%): C 60.15, H 6.49, N 6.68; bulunan (%): C 60.25, H 6.67, N 6.92.

4.3.14 3n Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 67.4 (1.482 g) (beyaz katı); e.n: 110-111 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1040 ve 1255 cm^{-1} ; ($\nu_{C(2)-N}$): 1644 cm^{-1} . 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.35 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 3.81 (t, $J = 11.3$ Hz, 2H, NCH_2CH_2N); 4.01 (q, $J = 6.9$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 4.13 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 4.26 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 4.28 (t, $J = 11.8$ Hz, 2H, NCH_2CH_2N); 4.88 (s, 2H, $NCH_2C_6H_4(Cl)-4$); 6.85-6.99 (m, 4H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 7.34 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, $NCH_2C_6H_4(Cl)-4$); 7.41 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, $NCH_2C_6H_4(Cl)-4$); 10.00 (s, 1H, $NCHN$). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.05 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 47.96 ve 48.15 (NCH_2CH_2N); 50.31 ($NCH_2C_6H_4(Cl)-4$); 51.64 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 63.97 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 67.61 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 113.02, 114.83, 121.06, 122.63, 147.21 ve 148.84 ($NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 129.45, 130.42, 131.02 ve 135.11 ($NCH_2C_6H_4(Cl)-4$); 159.14 ($NCHN$). Elemental analiz $C_{20}H_{24}BrClN_2O_2$ için hesaplanan (%): C 54.62, H 5.50, N 6.37; bulunan (%): C 54.74, H 5.44, N 6.67.

4.3.15 3o Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 74.7 (1.502 g) (beyaz katı); e.n: 103-104 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1040 ve 1251 cm^{-1} ; ($\nu_{C(2)-N}$): 1644 cm^{-1} . 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.14 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $NCH_2C_6H_4(CH(CH_3)_2)-4$); 1.26 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 2.81 (hept, $J = 6.9$ Hz, 1H, $NCH_2C_6H_4(CH(CH_3)_2)-4$); 3.73 (t, $J = 12.0$ Hz, 2H, NCH_2CH_2N); 3.92 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 4.09 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 4.17 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 4.18 (t, $J = 11.6$ Hz, 2H, NCH_2CH_2N); 4.72 (s, 2H, $NCH_2C_6H_4(CH(CH_3)_2)-4$); 6.77-6.89 (m, 4H, $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)-2$); 7.13 ve 7.23 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, $NCH_2C_6H_4(CH(CH_3)_2)-4$);

10.23 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 14.96 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 23.82 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 33.78 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 47.72 ve 47.86 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 50.15 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 51.99 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 63.90 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 67.87 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 112.97, 114.73, 120.95, 122.48, 147.26 ve 148.81 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 127.24, 128.84, 129.74 ve 149.84 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 159.24 (NCHN). Elemental analiz $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_2$ için hesaplanan (%): C 68.56, H 7.75, N 6.95; bulunan (%): C 68.74, H 8.13, N 7.08.

4.3.16 3p Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 75.9 (1.751 g) (beyaz katı); e.n: 96-97 °C; FT-IR ($\nu_{\text{C-N}}$): 1050 ve 1254 cm^{-1} ; ($\nu_{\text{C(2)-N}}$): 1645 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.26 (s, 9H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4); 1.31 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 3.80 (t, $J = 12.1$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.97 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 4.13 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 4.23 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 4.25 (t, $J = 12.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.77 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4); 6.82-6.94 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 7.30 ve 7.35 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4); 9.95 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.02 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 31.21 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4); 34.63 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4); 47.93 ve 47.98 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 50.26 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4); 52.00 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 63.96 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 67.67 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 113.03, 114.86, 121.02, 122.54, 147.27 ve 148.85 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 126.16, 128.63, 129.30 ve 152.18 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4); 158.70 (NCHN). Elemental analiz $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{BrN}_2\text{O}_2$ için hesaplanan (%): C 62.47, H 7.21, N 6.07; bulunan (%): C 62.59, H 7.22, N 6.24.

4.4 PEPPSI Tipi Palladyum-NHC Komplekslerine Ait Karakterizasyon Verileri

4a-4p Palladyum kompleksleri düşük verimlerde, açık havada kararlı sarı renkli katılar olarak elde edilmiştir. Bu bileşikler CH_2Cl_2 , CHCl_3 EtOAc gibi polaritesi çok yüksek olmayan çözücülerde iyi çözünürken, su gibi polar çözücülerde ve Et_2O , pentan, heksan gibi apolar çözücülerde çözünmemektedir. Bu bileşiklere ait FT-IR spektrumları incelendiğinde 1039-1071 cm^{-1} ve 1234-1256 cm^{-1} aralığında gözlenen keskin sinyaller imidazolidin-2-iliden ligandının C-N bağ titreşimlerinden, 1591-1604 cm^{-1} aralığında gözlenen keskin sinyaller ise azot atomları arasında kalan ve elektron delokalizasyonuna sahip özdeş $\text{C}_{(\text{karben})}$ -N bağlarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. ^1H NMR'da **4a-4p** kompleksleri için karakteristik asidik NCHN proton sinyalleri ligandın deprotonasyonu me paladyuma koordine olmasından sonra gözlenmemiştir. ^{13}C NMR'da ise karakteristik $\text{C}_{(\text{karben})}$ sinyalleri **4a-4p** kompleksleri için

sırasıyla 180.79, 181.56, 180.17, 180.75, 180.70, 180.77, 181.40, 181.37, 180.92, 181.70, 181.57, 181.39, 180.89, 181.51, 180.88 ve 180.86 ppm'de gözlenmiştir. ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri incelendiğinde, komplekslere ait geri kalan tüm sinyallerin doğru bir şekilde gözlemlendiği görülmektedir. Ayrıca bulunan element analizi verileri beklenen yapılar ile uyum içersindedir.

Sentezlenen **4a-4p** palladyum komplekslerine ait bazı önemli spektroskopik ve fiziksel veriler Tablo 2'de özetlenmiştir. **4a-4p** Komplekslerine ait ayrıntılı spektroskopik ve fiziksel veriler ise devamında verilmiştir.

Tablo 2. 4a-4p Komplekslerine ait bazı spektroskopik ve fiziksel veriler.

Kompleks	Kapalı Formülü	Verim (%)	e.n. (°C)	FT-IR $\nu_{\text{C(2)-N}}$ (cm^{-1})	C(2)-H ^1H NMR (ppm)	C(2)-karben ^{13}C NMR (ppm)
4a	$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{N}_3\text{OPd}$	43.8	117-118	1602	—	180.79
4b	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_3\text{OPd}$	60.9	147-148	1601	—	181.56
4c	$\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{Br}_2\text{N}_3\text{OPd}$	63.9	266-267	1601	—	180.17
4d	$\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{N}_3\text{OPd}$	56.9	116-117	1600	—	180.75
4e	$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{N}_3\text{OPd}$	45.8	124-125	1602	—	180.70
4f	$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{Br}_2\text{N}_3\text{OPd}$	41.6	69-70	1600	—	180.77
4g	$\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{N}_3\text{OPd}$	34.9	192-193	1600	—	181.40
4h	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{ClN}_3\text{OPd}$	50.2	120-121	1597	—	181.37
4i	$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$	56.2	96-97	1604	—	180.92
4j	$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$	42.8	166-167	1602	—	181.70
4k	$\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$	50.2	208-209	1602	—	181.57
4l	$\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$	60.5	224-225	1593	—	181.39
4m	$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$	43.2	87-88	1592	—	180.89
4n	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{ClN}_3\text{O}_2\text{Pd}$	43.6	149-150	1594	—	181.51
4o	$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$	50.3	111-112	1592	—	180.88
4p	$\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$	38.5	150-151	1591	—	180.86

4.4.1 4a Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 43.8 (0.293 g) (sarı katı); e.n: 117-118 °C; FT-IR ($\nu_{\text{C-N}}$): 1071 ve 1234 cm^{-1} ; ($\nu_{\text{C(2)-N}}$): 1602 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.89-1.94 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 1.96-2.01 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 2.27 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 3.32-3.37 ve 3.55-3.60 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.03 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 4.13 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 5.23 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 6.83-6.87 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 7.10 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 7.16-7.22 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 7.38 (ddd, $J = 7.9, 5.2, 1.4$ Hz, 2H, piridin); 7.65 (tt, $J = 7.4, 1.5$ Hz, 1H, piridin); 8.88 (dd, $J = 6.3, 1.4$ Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 21.22 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4); 24.30 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 26.50 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 47.58 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 48.42 ve 50.34 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.71 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4);

67.28 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 114.58, 120.60, 128.85, 129.42, 129.45, 132.18 ve 158.99 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅ ve CH₂C₆H₄(CH₃)-4); 124.49, 137.79 ve 152.44 (piridin); 180.79 (Pd-C_{karben}). Elemental analiz C₂₆H₃₁Br₂N₃OPd için hesaplanan (%): C 46.76, H 4.68, N 6.29; bulunan (%): C 47.00, H 4.75, N 6.58.

4.4.2 4b Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 60.9 (0.425 g) (sarı katı); e.n: 147-148 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1068 ve 1239 cm⁻¹; (ν_{C(2)-N}): 1601 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.87-1.99 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅ ve NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 2.20 ve 2.34 (s, 9H, NCH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6); 3.07-3.12 ve 3.45-3.50 (m, 4H, NCH₂CH₂N); 4.03 (t, J = 5.8 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 4.13 (t, J = 7.2 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 5.22 (s, 2H, NCH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6); 6.80-6.85 (m, 5H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅ ve NCH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6); 7.16-7.24 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅ ve piridin); 7.66 (tt, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H, piridin); 8.91 (dd, J = 6.5, 1.5 Hz, 2H, piridin). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 20.82 ve 20.99 (NCH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6); 24.39 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 26.50 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 47.69 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 47.93 ve 48.87 (NCH₂CH₂N); 50.61 (NCH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6); 67.28 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 114.57, 120.99, 128.24, 129.20, 129.44, 137.90, 138.48 ve 158.99 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅ ve CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6); 124.49, 137.77 ve 152.46 (piridin); 181.56 (Pd-C_{karben}). Elemental analiz C₂₈H₃₆Br₂N₃OPd için hesaplanan (%): C 48.26, H 5.21, N 6.03; bulunan (%): C 48.45, H 5.38, N 6.14.

4.4.3 4c Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 63.9 (0.463 g) (sarı katı); e.n: 266-267 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1050 ve 1247 cm⁻¹; (ν_{C(2)-N}): 1601 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.89-1.98 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅ ve NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 2.16, 2.18 ve 2.30 (s, 15H, NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 3.08-3.13 ve 3.44-3.49 (m, 4H, NCH₂CH₂N); 4.03 (t, J = 5.7 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 4.13 (t, J = 7.1 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 5.32 (s, 2H, NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 6.83-6.87 (m, 3H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 7.17-7.24 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅ ve piridin); 7.66 (tt, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H, piridin); 8.92 (dd, J = 6.4, 1.4 Hz, 2H, piridin). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ (ppm) = 16.81, 16.06 ve 16.47 (NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 23.36 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 25.48 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 46.79 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 48.63 (NCH₂CH₂N); 49.54 (NCH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 66.25 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅); 113.53, 119.53, 127.41, 128.39, 131.81, 133.08, 134.26 ve 157.96 (NCH₂CH₂CH₂CH₂OC₆H₅ ve CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6); 123.44, 136.70 ve 151.43 (piridin); 180.17 (Pd-C_{karben}). Elemental analiz C₃₀H₃₉Br₂N₃OPd için hesaplanan (%): C 49.78, H 5.43, N 5.80; bulunan (%): C 49.99, H 5.55, N 5.95.

4.4.4 4d Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 56.9 (0.404 g) (sarı katı); e.n: 116-117 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1055 ve 1240 cm^{-1} ; ($\nu_{C(2)-N}$): 1600 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.34 (s, 9H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$); 1.98-2.09 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 3.43-3.49 ve 3.64-3.71 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.13 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 4.23 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 5.33 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$); 6.93-6.96 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 7.25-7.32 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ ve piridin); 7.41 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$); 7.52 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$); 7.73 (tt, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 1H, piridin); 8.96 (dd, $J = 6.5, 1.5$ Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 24.28 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 26.50 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 31.37 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$); 34.59 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$); 47.66 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 48.43 ve 50.33 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.59 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$); 67.27 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 114.58, 120.59, 125.64, 128.55, 129.44, 132.19, 150.99 ve 158.98 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$); 124.48, 137.77 ve 152.42 (piridin); 180.75 ($\text{Pd-C}_{\text{karben}}$). Elemental analiz $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{N}_3\text{OPd}$ için hesaplanan (%): C 49.07, H 5.25, N 5.92; bulunan (%): C 49.28, H 5.34, N 6.03.

4.4.5 4e Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 45.8 (0.312 g) (sarı katı); e.n: 124-125 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1071 and 1251 cm^{-1} ; ($\nu_{C(2)-N}$): 1602 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.87-1.94 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 1.96-2.02 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 2.25 (s, 6H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$); 3.34-3.40 ve 3.56-3.61 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.03 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 4.14 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 5.17 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$); 6.84 (s, 1H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$); 6.86 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 7.11 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$); 7.17-7.19 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 7.21 (ddd, $J = 7.9, 5.2, 1.4$ Hz, 2H, piridin); 7.64 (tt, $J = 7.4, 1.5$ Hz, 1H, piridin); 8.87 (dd, $J = 6.3, 1.4$ Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 21.30 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$); 24.32 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 26.51 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 47.72 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 48.41 ve 50.34 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.90 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$); 67.26 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 114.56, 120.60, 129.45 ve 158.98 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 126.67, 129.70, 135.10 ve 137.79 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$); 124.49, 138.31 ve 152.45 (piridin); 180.70 ($\text{Pd-C}_{\text{karben}}$). Elemental analiz $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{N}_3\text{OPd}$ için hesaplanan (%): C 47.56, H 4.88, N 6.16; bulunan (%): C 47.59, H 4.81, N 6.13.

4.4.6 4f Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 41.6 (0.289 g) (sarı katı); e.n: 69-70 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1069 ve 1238 cm^{-1} ; ($\nu_{C(2)-N}$): 1600 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.27 (d, J = 6.8 Hz, 6H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 2.02-2.04 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 2.05-2.08 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 2.93 (hept, J = 6.8 Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 3.46 ve 3.68 (t, J = 9.8 Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.13 (t, J = 5.3 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 4.24 (t, J = 6.8 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 5.34 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 6.94-6.96 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 7.25-7.30 (m, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 7.51 (ddd, J = 7.6, 5.0, 1.3 Hz, 2H, piridin); 7.74 (tt, J = 7.3, 1.4 Hz, 1H, piridin); 8.97 (dd, J = 6.5, 1.5 Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 24.03 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 24.30 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 26.51 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 33.88 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 47.65 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 48.43 ve 50.34 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.70 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 67.28 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 114.58, 120.60, 129.45 ve 158.99 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 126.80, 128.85, 132.56 ve 148.76 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 124.49, 137.78 ve 152.44 (piridin); 180.77 (Pd- C_{karben}). Elemental analiz $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{Br}_2\text{N}_3\text{OPd}$ için hesaplanan (%): C 48.33, H 5.07, N 6.04; bulunan (%): C 48.00, H 5.01, N 6.06.

4.4.7 4g Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 34.9 (0.247 g) (sarı katı); e.n: 192-193 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1071 ve 1250 cm^{-1} ; ($\nu_{C(2)-N}$): 1600 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.89-1.94 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 1.96-1.99 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 2.17 ve 2.26 (s, 12H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 3.08 ve 3.47 (t, J = 9.2 Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.03 (t, J = 5.7 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 4.13 (t, J = 7.1 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 5.30 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 6.83-6.87 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 6.90 (s, 1H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 7.16-7.19 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 7.23 (ddd, J = 7.5, 5.0, 1.3 Hz, 2H, piridin); 7.66 (tt, J = 7.8, 1.6 Hz, 1H, piridin); 8.91 (dd, J = 6.6, 1.5 Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 16.54 ve 20.53 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 24.38 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 26.50 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 47.79 ve 47.87 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 49.30 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 50.59 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 67.28 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 114.56, 120.57, 129.43 ve 158.98 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 131.05, 131.84, 134.03 ve 134.52 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6); 124.49, 137.76 ve 152.44 (piridin); 181.40 (Pd- C_{karben}). Elemental analiz $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{N}_3\text{OPd}$ için hesaplanan (%): C 49.07, H 5.25, N 5.92; bulunan (%): C 48.42, H 5.32, N 5.87.

4.4.8 4h Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 50.2 (0.345 g) (sarı katı); e.n: 120-121 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1071 ve 1235 cm^{-1} ; ($\nu_{C(2)-N}$): 1597 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 2.00-2.05 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 3.39-3.47 ve 3.66-3.70 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.12 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 4.22 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 5.31 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-4$); 6.91-6.95 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 7.24-7.37 (m, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-4$); 7.54 (ddd, $J = 7.6, 5.1, 1.4$ Hz, 2H, piridin); 7.74 (tt, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1H, piridin); 8.94 (dd, $J = 6.5, 1.5$ Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 24.27 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 26.48 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 47.61 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 48.51 ve 50.36 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.27 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-4$); 67.22 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 114.55, 120.63, 129.45 ve 158.94 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$); 128.95, 130.25, 133.80 ve 133.95 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-4$); 124.53, 137.86 ve 152.41 (piridin); 181.37 ($\text{Pd-C}_{\text{karben}}$). Elemental analiz $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{ClN}_3\text{OPd}$ için hesaplanan (%): C 43.63, H 4.10, N 6.11; bulunan (%): C 43.27, H 4.16, N 6.12.

4.4.9 4i Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 56.2 (0.392 g) (sarı katı); e.n: 96-97 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1041 and 1253 cm^{-1} ; ($\nu_{C(2)-N}$): 1604 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.31 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 2.25 (s, 6H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$); 3.38 (dd, $J = 10.5, 8.7$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 3.95 (dd, $J = 10.7, 8.7$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 3.97 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 4.49 (dt, $J = 20.2, 4.7$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 5.18 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$); 6.78-6.83 ve 6.91-6.93 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 6.87 (s, 1H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$); 7.12 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$); 7.24 (ddd, $J = 7.8, 5.1, 1.4$ Hz, 2H, piridin); 7.66 (tt, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H, piridin); 8.94 (dd, $J = 6.5, 1.5$ Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.00 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 21.28 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$); 48.17 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$); 50.05 ve 50.83 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.84 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 64.10 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 68.83 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 113.06, 113.78, 121.01, 121.54, 148.14 ve 148.72 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 126.68, 129.70, 135.03 ve 137.85 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-3,5$); 124.49, 138.31 ve 152.51 (piridin); 180.92 ($\text{Pd-C}_{\text{karben}}$). Elemental analiz $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$ için hesaplanan (%): C 46.47, H 4.77, N 6.02; bulunan (%): C 46.06, H 4.83, N 5.91.

4.4.10 4j Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 42.8 (0.304 g) (sarı katı); e.n: 166-167 °C; FT-IR (ν_{C-N}): 1045 ve 1252 cm^{-1} ; ($\nu_{C(2)-N}$): 1602 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.29 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H,

$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 2.20 ve 2.35 (s, 9H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$); 3.13 (dd, $J = 10.9, 9.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 3.85 (dd, $J = 10.9, 9.1$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 3.95 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 4.47 (dt, $J = 25.7, 4.9$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 5.22 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$); 6.77-6.84 ve 6.90-6.92 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 6.81 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$); 7.26 (ddd, $J = 7.6, 5.0, 1.4$ Hz, 2H, piridin); 7.68 (tt, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H, piridin); 8.96 (dd, $J = 6.5, 1.5$ Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.01 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 20.80 and 21.00 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$); 48.15 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$); 48.74 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 50.28 and 50.32 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 64.07 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 68.94 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 113.00, 113.66, 120.99, 121.49, 148.13 ve 148.67 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 128.20, 129.20, 137.87 ve 137.92 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$); 124.52, 138.51 ve 152.50 (piridin); 181.70 ($\text{Pd-C}_{\text{karben}}$). Elemental analiz $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$ için hesaplanan (%): C 47.25, H 4.96, N 5.90; bulunan (%): C 47.18, H 4.94, N 5.97.

4.4.11 4k Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 50.2 (0.364 g) (sarı katı); e.n: 208-209 °C; FT-IR ($\nu_{\text{C-N}}$): 1047 and 1250 cm^{-1} ; ($\nu_{\text{C(2)-N}}$): 1602 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.29 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 2.17 ve 2.26 (s, 12H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 3.12 (dd, $J = 11.0, 9.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 3.85 (dd, $J = 11.0, 9.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 3.94 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 4.48 (dt, $J = 26.5, 4.9$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 5.31 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 6.77-6.84 ve 6.91-6.93 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 6.90 (s, 1H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 7.26 (ddd, $J = 7.6, 5.1, 1.4$ Hz, 2H, piridin); 7.68 (tt, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H, piridin); 8.96 (dd, $J = 6.5, 1.6$ Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.01 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 16.56 and 20.55 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 48.26 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 49.19 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 50.26 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 64.07 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 68.93 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 113.00, 113.64, 121.00, 121.47, 148.14 ve 148.66 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 131.03, 131.86, 134.05 ve 134.57 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$); 124.53, 137.87 ve 152.50 (piridin); 181.57 ($\text{Pd-C}_{\text{karben}}$). Elemental analiz $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$ için hesaplanan (%): C 47.99, H 5.14, N 5.79; bulunan (%): C 48.02, H 5.42, N 5.78.

4.4.12 4I Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 60.5 (0.447 g) (sarı katı); e.n: 224-225 °C; FT-IR ($\nu_{\text{C-N}}$): 1045 ve 1250 cm^{-1} ; ($\nu_{\text{C(2)-N}}$): 1593 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.39 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-2$); 2.26, 2.28 ve 2.41 (s, 15H, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$); 3.23

(dd, $J = 10.5, 8.7$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 3.94 (dd, $J = 9.4, 8.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 4.05 (q, $J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 4.55 ve 4.61 (t, $J = 4.9$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 5.42 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-2,3,4,5,6}$); 6.87-6.95 ve 7.01-7.03 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 7.36 (ddd, $J = 7.6, 5.1, 1.4$ Hz, 2H, piridin); 7.78 (tt, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H, piridin); 9.07 (dd, $J = 6.5, 1.5$ Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.02 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 16.86, 17.12 ve 17.52 ($\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-2,3,4,5,6}$); 48.29 ($\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-2,3,4,5,6}$); 49.57 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 50.22 ve 50.27 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 64.09 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 68.95 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 113.04, 113.68, 121.01, 121.48, 148.17 ve 148.68 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 128.42, 132.86, 134.15 ve 136.32 ($\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-2,3,4,5,6}$); 124.52, 137.86 ve 152.51 (piridin); 181.39 (Pd- C_{karben}). Elemental analiz $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$ için hesaplanan (%): C 48.70, H 5.31, N 5.68; bulunan (%): C 48.78, H 5.33, N 5.70.

4.4.13 4m Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 43.2 (0.295 g) (sarı katı); e.n: 87-88 °C; FT-IR ($\nu_{\text{C-N}}$): 1040 ve 1251 cm^{-1} ; ($\nu_{\text{C(2)-N}}$): 1592 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.37 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 2.34 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$); 3.45 (dd, $J = 11.2, 9.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 4.03 (dd, $J = 11.1, 9.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 4.04 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 4.55 (dt, $J = 26.5, 4.7$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 5.31 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$); 6.85-6.92 ve 6.98-7.00 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 7.17 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$); 7.32 (ddd, $J = 7.8, 5.1, 1.4$ Hz, 2H, piridin); 7.45 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$); 7.74 (tt, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1H, piridin); 9.00 (dd, $J = 6.4, 1.5$ Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 14.98 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 21.19 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$); 48.00 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$); 50.01 ve 50.83 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.61 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 64.04 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 68.77 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 112.96, 113.69, 120.96, 121.50, 148.08 ve 148.67 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 128.83, 129.40, 132.08 ve 137.79 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$); 124.49, 137.84 ve 152.48 (piridin); 180.89 (Pd- C_{karben}). Elemental analiz $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$ için hesaplanan (%): C 45.67, H 4.57, N 6.15; bulunan (%): C 45.62, H 4.67, N 6.16.

4.4.14 4n Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 43.6 (0.307 g) (sarı katı); e.n: 149-150 °C; FT-IR ($\nu_{\text{C-N}}$): 1045 ve 1243 cm^{-1} ; ($\nu_{\text{C(2)-N}}$): 1594 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.38 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 3.45 (dd, $J = 10.4, 9.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 4.03 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-2}$); 4.07

(dd, $J = 11.1, 9.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 4.56 (dt, $J = 21.1, 4.7$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 5.32 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4); 6.85-6.92 ve 6.97-7.00 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 7.33 (ddd, $J = 7.8, 5.1, 1.4$ Hz, 2H, piridin); 7.34 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4); 7.52 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4); 7.74 (tt, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1H, piridin); 8.99 (dd, $J = 6.4, 1.5$ Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 14.98 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 48.03 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4); 50.03 ve 50.97 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.19 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 64.02 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 68.72 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 112.94, 113.68, 120.95, 121.57, 148.01 ve 148.66 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 128.93, 130.23, 133.71 ve 133.96 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$ -4); 124.53, 137.92 ve 152.45 (piridin); 181.51 (Pd- C_{karben}). Elemental analiz $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{ClN}_3\text{O}_2\text{Pd}$ için hesaplanan (%): C 42.64, H 4.01, N 5.97; bulunan (%): C 42.78, H 4.04, N 6.09.

4.4.15 4o Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 50.3 (0.358 g) (sarı katı); e.n: 111-112 °C; FT-IR ($\nu_{\text{C-N}}$): 1039 ve 1255 cm^{-1} ; ($\nu_{\text{C(2)-N}}$): 1592 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.17 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 1.30 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 2.83 (hept, $J = 6.9, 1\text{H}$, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 3.39 (dd, $J = 11.2, 8.9$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 3.94 (dd, $J = 10.7, 8.6$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 3.95 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 4.48 (dt, $J = 9.1, 4.8$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 5.24 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 6.78-6.84 ve 6.90-6.93 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 7.15 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 7.25 (ddd, $J = 7.8, 5.0, 1.5$ Hz, 2H, piridin); 7.41 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 7.66 (tt, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H, piridin); 8.92 (dd, $J = 6.5, 1.5$ Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.01 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 24.02 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 33.88 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 48.09 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 50.02 ve 50.87 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.62 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 64.08 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 68.79 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 113.00, 113.71, 120.99, 121.52, 148.11 ve 148.69 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 126.80, 128.83, 132.49 ve 148.78 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4); 124.51, 137.88 ve 152.49 (piridin); 180.88 (Pd- C_{karben}). Elemental analiz $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$ için hesaplanan (%): C 47.25, H 4.96, N 5.90; bulunan (%): C 47.22, H 5.13, N 5.99.

4.4.16 4p Bileşiğine ait karakterizasyon verileri

Verim % 38.5 (0.279 g) (sarı katı); e.n: 150-151 °C; FT-IR ($\nu_{\text{C-N}}$): 1041 ve 1256 cm^{-1} ; ($\nu_{\text{C(2)-N}}$): 1591 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 1.24 (s, 9H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4); 1.30 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 3.40 (dd, $J = 11.2, 9.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 3.96 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 3.97 (dd, $J = 10.9, 9.1$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -

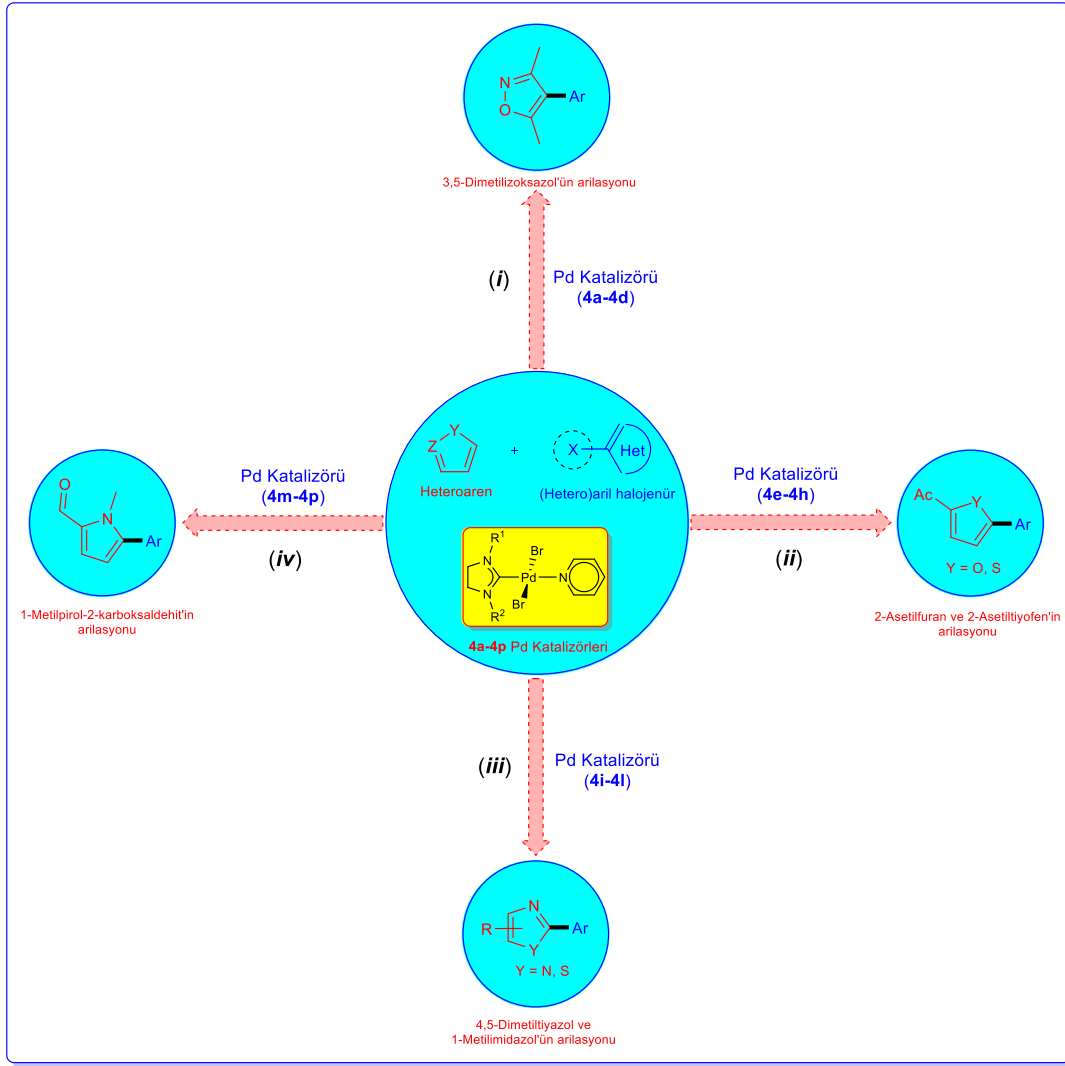
2); 4.49 (dt, $J = 9.4, 4.7$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 5.25 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4); 6.78-6.86 ve 6.91-6.93 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 7.24 (ddd, $J = 7.5, 5.1, 1.3$ Hz, 2H, piridin); 7.32 ve 7.43 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4); 7.67 (tt, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H, piridin); 8.93 (dd, $J = 6.5, 1.5$ Hz, 2H, piridin). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ (ppm) = 15.00 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 31.37 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4); 34.60 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4); 48.11 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4); 50.02 ve 50.87 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.52 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 64.07 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 68.80 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 112.98, 113.68, 120.99, 121.51, 148.11 ve 148.68 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ -2); 125.66, 128.57, 132.13 ve 151.02 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -4); 124.51, 137.87 ve 152.49 (piridin); 180.86 ($\text{Pd-C}_{\text{karben}}$). Elemental analiz $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$ için hesaplanan (%): C 47.99, H 5.14, N 5.79; bulunan (%): C 47.72, H 5.14, N 5.84.

4.5 PEPPSI Tipi Palladyum-NHC Komplekslerinin Heteroaromatik Bileşiklerin Aril Halojenürlerle Direkt Arilasyonu Tepkimelerinde Katalizör Olarak Kullanılması

Proje kapsamında sentezlenen PEPPSI tipi palladyum-NHC kompleksleri, izoksazol, tiyazol, imidazol, furan, tiyofen ve pirol türevleri gibi endüstriyel öneme sahip heteroaromatik bileşiklerin aril halojenürler ile direkt C-H bağı arilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanıldı. Sentezlenen palladyum komplekslerinin sayısı fazla olduğundan, bu kompleksler dört kısımda değerlendirilmiş ve mümkün olduğunca fazla sayıda heteroaromatik bileşiğin direkt arilasyonunda katalizör olarak kullanılması hedeflenmiştir (Şekil 34).

Gerçekleştirilen katalitik çalışmalar dört ana başlıkta özetlenebilir:

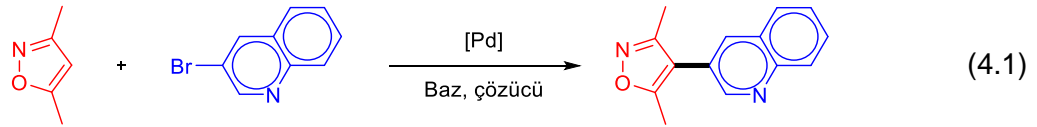
- i) **4a-4d** Palladyum komplekslerinin 3,5-dimetilizoksazol'ün aril bromürlerle direkt arilasyonunda katalizör olarak kullanılması
- ii) **4e-4h** Palladyum komplekslerinin 2-asetilfuran ve 2-asetiltiyofen'in aril halojenürlerle direkt arilasyonunda katalizör olarak kullanılması
- iii) **4i-4l** Palladyum komplekslerinin 4,5-dimetiltiyazol ve 1-metilimidazol'ün aril halojenürlerle direkt arilasyonunda katalizör olarak kullanılması
- iv) **4m-4p** Palladyum komplekslerinin 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in aril halojenürlerle direkt arilasyonunda katalizör olarak kullanılması.



Şekil 34. İzoksazol, furan, tiyofen, tiyazol, imidazol ve pirol türevlerinin sentezlenen palladyum katalizörleri varlığındaki direkt arilasyonu.

4.5.1 4a-4d Palladyum Komplekslerinin 3,5-Dimetilizoksazol'ün Aril Halojenürlerle Direkt Arilasyonunda Katalizör Olarak Kullanılması

4a-4d Palladyum kompleksleri, 3,5-dimetilizoksazol'ün aril halojenürler ile direkt C4-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Tepkimedeki optimum koşulları belirlemek amacıyla 3-bromokinolin referans aril halojenür olarak seçilmiş ve Eşitlik 4.1'de gösterilen tepkimenin verimi üzerinde katalizör miktarı, baz, çözücü, sıcaklık ve zaman gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Eşleşme ürününün yapısal karakterizasyonu ¹H NMR spektrometrisi ile yapılmış, tepkime verimleri 3-bromokinolin miktarı esas alınarak GC spektroskopisi yardımı ile belirlenmiştir. Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarına ait seçilmiş sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir.



Tablo 3. 3,5-Dimetilizoksazol'ün 3-bromokinolin ile direkt C4-arilasyonunda optimum koşulların belirlenmesi.^a

Deney No	[Pd] (mol-%)	Baz	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Verim (%) ^b
1	—	KOAc	DMA	150	4	—
2	Pd(OAc) ₂ (1)	KOAc	DMA	150	4	82
3	PdCl ₂ (1)	KOAc	DMA	150	4	90
4	4a (1)	KOAc	DMA	150	4	95
5	4b (1)	KOAc	DMA	150	4	97
6	4c (1)	KOAc	DMA	150	4	99
7	4d (1)	KOAc	DMA	150	4	95
8	PdCl ₂ (1)	KOAc	DMA	150	4	72 ^c
9	4c (1)	NaOAc	DMA	150	4	75
10	4c (1)	<i>t</i> BuOK	DMA	150	4	26
11	4c (1)	CS ₂ CO ₃	DMA	150	4	53
12	4c (1)	KOAc	NMP	150	4	87
13	4c (1)	KOAc	DEC	150	4	54
14	4c (1)	KOAc	DMA/DEC (1:1)	150	4	78
15	4c (1)	KOAc	DMA/su (1:1)	150	4	64
16	4c (1)	KOAc	DMA	120	4	99
17	4c (1)	KOAc	DMA	90	4	80
18	4c (1)	KOAc	DMA	120	3	99
19	4c (1)	KOAc	DMA	120	2	99
20	4c (1)	KOAc	DMA	120	1	98
21	4c (1)	KOAc	DMA	120	30 dk.	98
22	4c (1)	KOAc	DMA	120	15 dk.	66
23	4c (0.5)	KOAc	DMA	120	30 dk.	60

^a Tepkime koşulları: 3,5-dimetilizoksazol (2 ekiv.), 3-bromokinolin (1 ekiv.), baz (2 ekiv.), çözücü (2 mL).

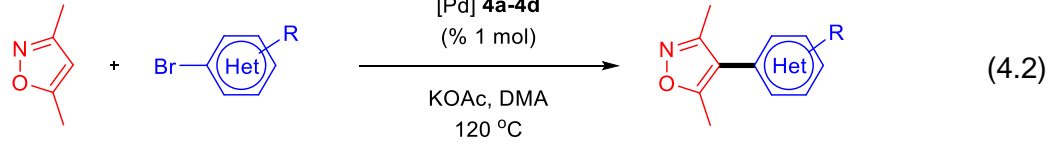
^b Tepkime verimi, 3-bromokinolin miktarı esas alınarak GC spektroskopisi yardımı ile belirlenmiştir.

^c **3c** İmidadolinyum tuzu ve PdCl₂'nin *in situ* koşullarda etkileştirilmesiyle elde edilen katalizör sistemi kullanılmıştır.

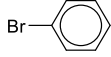
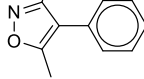
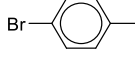
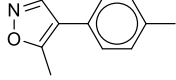
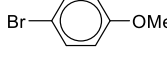
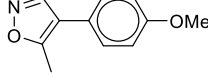
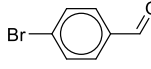
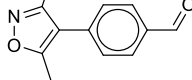
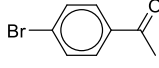
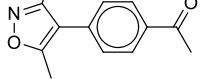
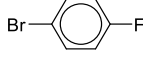
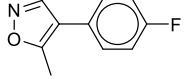

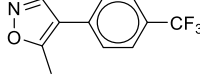
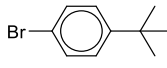
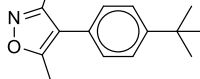
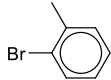
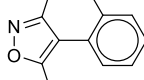
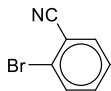
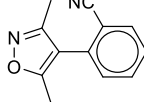
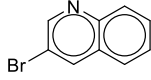
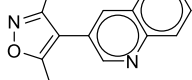

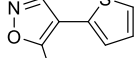
Katalizörün tepkime üzerindeki etkisini incelemek için 150 °C sıcaklıkta ve 4 saatte Pd-katalizörü olmadan gerçekleştirilen denemede hiç ürün oluşmadığı gözlenmiştir (Tablo 3, deney no: 1). Bu durum, tepkimenin Pd katalizörü olmadan gerçekleşmedinin kanıtıdır. Aynı koşullar altında katalizör olarak % 1 mol Pd(OAc)₂ veya PdCl₂ kullanıldığında, sırasıyla % 82 ve % 90 verim gözlenmiştir (Tablo 3, deney no: 2 ve 3). **4a-4d** Katalizörleri arasında en aktif katalizörü belirlemek için tepkime % 1 mol **4a-4d** katalizör yüklemesi varlığında gerçekleştirilmiştir (Tablo 3, deney no: 4-7). Bu dört katalizör varlığında % 95-99 arasında

değişen verimler gözlenmiştir. Bu ön denemelerin sonucunda en aktif katalizörün % 99 verimle **4c** kompleksi olduğu gözlenmiştir (Tablo 3, deney no: 6). **4c** Kompleksinin ligandı olan **3c** imidazolinyum tuzu ve PdCl₂'nin *in situ* koşullarda etkileştirilmesiyle elde edilen katalizör sistemi kullanıldığında % 72 verim gözlenmiştir (Tablo 3, deney no: 8). Daha sonra bazın tepkime verimi üzerindeki etkisini incelemek için, sadece % 1 mol **4c** katalizörü varlığında NaOAc, *t*BuOK ve Cs₂CO₃ gibi çeşitli bazlar kullanılmıştır. Baz olarak NaOAc kullanıldığında verim % 75'e düştüğü gözlenmiştir (Tablo 3, deney no: 9). *t*BuOK veya Cs₂CO₃ bazlarının varlığında sırasıyla % 26 ve % 53 verim elde edilmiştir (Tablo 3, deney no: 10 ve 11). Bu nedenle baz olarak KOAc kullanılmasına karar verilmiştir. Çözücü olarak direkt arilasyon tepkimelerinde yaygın olarak kullanılan *N*-metil-2-pirolidonun (NMP) tepkime üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Çözücü olarak NMP kullanıldığında, % 87 verim gözlenmiştir (Tablo 3, deney no: 12). Son zamanlarda direkt arilasyon tepkimelerinde "*Yeşil Çözücüler*" olarak kabul edilen dietil karbonat (DEC) ve su da çözücü olarak kullanılmıştır. Çözücü olarak DEC kullanıldığında sadece % 54 verim gözlenirken (Tablo 3, deney no: 13), çözünürlük problemleri nedeniyle su yalnız başına kullanılmamıştır. Çözücü karışımı olarak DMA/DEC (1:1) veya DMA/su (1:1) kullanıldığında, sırasıyla % 78 ve % 64 verim gözlenmiştir (Tablo 3, deney no: 14 ve 15). Bu nedenle, DMA'nın test edilen diğer çözücüler arasında bu tepkime için en iyi çözücü olduğu bulunmuştur (Tablo 3, deney no: 6). Daha sonra yapılan denemelerde sıcaklığının verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tepkime sıcaklığı, **4c** katalizörü varlığında 150 °C'den 120 °C'ye düşürüldüğünde, verim üzerinde gözle görülür bir etki de gözlenmemiştir (Tablo 3, deney no: 16). Fakat tepkime sıcaklığı 120 °C'den 90 °C'ye düşürüldüğünde, verimin % 80'e düştüğü gözlenmiştir (Tablo 3, deney no: 17). Bu nedenle tepkime için en ideal sıcaklığın 120 °C olduğuna karar verilmiştir. Tepkime süreleri 120 °C'de düzenli olarak 4 saatten 1 saate kadar düşürüldüğünde, verim üzerinde belirgin düşüş gözlenmemiştir (Tablo 3, deney no: 18-20). Tepkime süresi 1 saatten 30 dakikaya düşürüldüğünde bile, 3-bromokinolin varlığında yüksek verimle eşleşme ürünü elde edilmiştir (Tablo 3, deney no: 21). Bununla birlikte, tepkime süresi 30 dakikadan 15 dakikaya düşürüldüğünde, verimin % 66'ya düştüğü görülmüştür (Tablo 3, deney no: 22). Katalizör yüklemesi 30 dakika boyunca 120 °C'de % 1 mol'den % 0.5 mol'e düşürüldüğünde, verimin önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir (Tablo 3, deney no: 23).

Bu ön denemelerden sonra, 3,5-dimetilzoksazol'ün aril halojenürler ile direkt C4-arilasyonu için optimum koşulların nasıl olması gerektiğine dair bilgilere ulaşılmıştır. Tablo 3'den elde edilen bilgiler ışığında, Eşitlik 4.2'de de gösterildiği gibi **4a-4d** katalizörleri varlığında çeşitli (hetero)aril bromürlerin kullanılmasıyla tepkimenin kapsamı genişletilmiş ve ayrıca sınırlamaları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4'de verilmiştir.



Tablo 4. 3,5-Dimetilizoksazol'ün (hetero)aril bromürler ile direkt C4-arilasyonu.^a

Deney No	Aril Bromür	[Pd]	Eşleşme Ürünü	Zaman (saat)	Verim (%) ^{b,c}
1		4a		1	68
2		4b		1	74
3		4c		1	84 (56)
4		4d		1	65
5		4a		2	57
6		4b		2	70
7		4c		2	88 (13)
8		4d		2	66
9		4a		4	70
10		4b		4	75
11		4c		4	87 (<5)
12		4d		4	68
13		4a		1	76
14		4b		1	88
15		4c		1	96 (57)
16		4d		1	64
17		4a		1	71
18		4b		1	80
19		4c		1	94 (47)
20		4d		1	69
21		4a		1	72
22		4b		1	75
23		4c		1	88 (39)
24		4d		1	73
25		4a		1	84
26		4b		1	81
27		4c		1	94 (55)
28		4d		1	77
29		4a		8	70
30		4b		8	71
31		4c		8	82 (<5)
32		4d		8	57
33		4a		8	36
34		4b		8	57
35		4c		8	74 (<5)
36		4d		8	65
37		4a		2	65
38		4b		2	82
39		4c		2	88 (28)
40		4d		2	75
41		4a		0.5	70
42		4b		0.5	81
43		4c		0.5	98
44		4d		0.5	77
45		4a		1	63
46		4b		1	68
47		4c		1	87 (46)
48		4d		1	59

^a Tepkime koşulları: [Pd] **4a-4d** (0.01 ekv., % 1 mol), 3,5-dimetilizoksazol (2 ekv.), aril bromür (1 ekv.), KOAc (2 ekv.), DMA (2 mL), 120 °C.

^b Tepkime verimi, aril bromür miktarı esas alınarak GC spektroskopisi yardımı ile belirlenmiştir.

^c 30 dakikada gerçekleştirilen tepkimelere ait verimler parantez içerisinde verilmiştir.

Eşitlik 4.2’de verilen tepkimede 3,5-dimetilizoksazol’ün çeşitli (hetero)aril bromürlerle direkt C4-arilasyonu gerçekleştirilmiş ve C4 konumundan arillenmiş 3,5-dimetilizoksazol türevleri yüksek verimlerde elde edilmiştir. Ön denemelerde her ne kadar 30 dakikada 3-bromokinolin ile yüksek verimle eşleşme ürünü elde edilmiş olsa da (Tablo 3, deney no: 21), aynı sürede *para*-sübstitüye fenil bromürler, *orto*-sübstitüye fenil bromürler ve heteroaril bromürler ile daha düşük verimler elde edilmiştir. Bu nedenle Tablo 4’de, kullanılan aril bromürlerin en yüksek verimlerinin gözlendiği optimum tepkime süreleri gösterilmiştir.

3,5-Dimetilizoksazol bromobenzen ile etkileştirildiğinde, eşleşme ürünü 3,5-dimetil-4-fenilizoksazol % 65-84 arasında değişen verimlerle elde edilmiştir (Tablo 4, deney no: 1-4). *para*-Sübstitüye fenil bromürler genel olarak bu tür tepkimelerde sterik bir engel oluşturmayan reaktiflerdir. Bir *para*-sübstitüye fenil bromür olan 4-bromotoluen, **4c** katalizörü varlığında, 2 saatlik tepkime sonucu % 88 verimle 3,5-dimetil-4-(*p*-tolil)izoksazol bileşiğini oluşturmuştur, ancak aynı katalizörle 30 dakika boyunca % 13 verim elde edilebilmiştir (Tablo 4, deney no: 7). Elektronca zengin bir aril bromür olan 4-bromoanisol kullanıldığında ise % 68-87 arasında değişen verimlerle 3,5-dimetil-4-(4-metoksifenil)izoksazol sentezlenmiştir (Tablo 4, deney no: 9-12). Bu tepkime **4c** katalizörü varlığında ve 30 dakika boyunca % 5’ten daha az verimle gerçekleşmiştir (Tablo 4, deney no: 11). 3,5-Dimetilizoksazol’ün 4-bromobenzaldehit ile tepkimesi, 1 saat boyunca **4c** katalizörü varlığında % 96 verimle 4-(3,5-dimetilizoksazol-4-il)benzaldehit bileşiğini oluşturmuştur. Fakat tepkimede 30 dakika sonunda daha düşük verim gözlenmiştir (Tablo 4, deney no: 15). 4-Bromoasetofenon kullanıldığında, **4c** katalizörü varlığında yüksek verimde 4-(3,5-dimetilizoksazol-4-il)asetofenon bileşiği elde edilmiştir (Tablo 4, deney no: 19). 1-Bromo-4-florobenzen kullanıldığında ise 3,5-dimetil-4-(4-florofenil) izoksazol bileşiği % 72-88 arasında değişen verimlerle elde edilmiştir (Tablo 4, deney no: 21-24). 3,5-Dimetilizoksazol’ün 4-bromobenzotriflorür ile tepkimesi, **4a** ve **4c** katalizörleri varlığında % 84 ve % 94 verimle gerçekleşmiştir (Tablo 4, deney no: 25 ve 27). 1-Bromo-4-*tert*-butilbenzen kullanıldığında, **4a-4d** katalizörleri varlığında % 57-82 arasında değişen verimlerle 3,5-dimetil-4-(4-*tert*-butilfenil)izoksazol bileşiği elde edilmiştir. Bu tepkime **4a-4d** katalizörleri arasında en aktif katalizör olan **4c** katalizörü varlığında bile ancak 8 saatlik bir tepkimenin sonunda verimli bir şekilde gerçekleşebilmiştir (Tablo 4, deney no: 31).

Fenil bromürlerin *orto*- konumundaki sübstitüentler genellikle sterik ve/veya koordinasyon özellikleri sebebiyle katalitik tepkilerin verimleri üzerinde önemli derecede sınırlayıcı bir etkiye sahiptir. 3,5-Dimetilizoksazol’ün 2-bromotoluen ile tepkimesi, **4c** katalizörü varlığında % 74 verimle 3,5-dimetil-4-(*o*-tolil)izoksazol bileşiğini vermiştir, ancak bu verimin elde edilebilmesi için 8 saat gibi uzun bir süreye ihtiyaç duyuldu. Aynı tepkime, 30 dakika içinde % 5’ten daha az bir verimle gerçekleşmiştir (Tablo 4, deney no: 35). 2-Bromobenzonitril kullanıldığında ise, 2 saat gibi daha düşük bir sürede **4b** ve **4c** katalizörleri



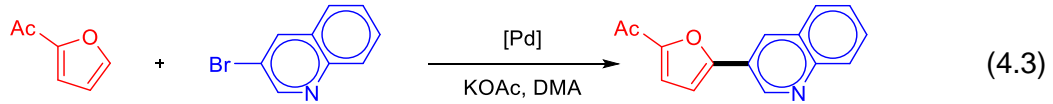
varlığında 2-(3,5-dimetilizoksazol-4-il)benzonitril bileşiği % 82 ve % 88 verimlerle elde edilmiştir (Tablo 4, deney no: 38 ve 39).

Tepkimede son olarak 3-bromokinolin ve 2-bromotiyofen gibi heteroaril bromürler denenmiştir Kinolin türevleri, elektron eksikliği olan heterosiklik bileşiklerdir. Bu nedenle, bu tip bileşiklerin reaktivitesi, 4-bromoasetofenon veya 1-bromo-4-florobenzen gibi elektron eksikliği olan aril bromürlere oldukça benzerdir. Beklenildiği gibi, 3-bromokinolin kullanıldığında, 3-(3,5-dimetilizoksazol-4-il)kinolin bileşiği, 30 dakika sonunda sadece % 1 mol **4a-4d** katalizörleri varlığında çok yüksek verimlerle elde edilmiştir (Tablo 4, deney no: 41-44). 2-Bromotiyofen kullanıldığında ise, 3,5-dimetil-4-(tiyofen-2-il)izoksazol, **4c** katalizörü varlığında 1 saatin sonunda % 87 verimle elde edilmiştir. Ancak, tepkime süresi 30 dakikaya düşürüldüğünde, verim % 46'ya düşmüştür (Tablo 4, deney no: 47).

4a-4c Palladyum komplekslerinde karben ligandı üzerinde bulunan benzil sübstitüentlerindeki metil gruplarının sayısı arttıkça katalizör aktivitesinin de arttığı görülmektedir. Bu nedenle, **4c** katalizörünün aktivitesi üzerinde muhtemelen sterik faktörler görev yapmaktadır.

4.5.2 4e-4h Palladyum Komplekslerinin 2-Asetilfuran ve 2-Asetiltiyofen'in Aril Halojenürlerle Direkt Arilasyonunda Katalizör Olarak Kullanılması

4e-4h Palladyum kompleksleri, 2-asetilfuran ve 2-asetiltiyofen'in aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Palladyum katalizli direkt arilasyon tepkimelerinde çözücü olarak DMA'nın, baz olarak KOAc'ın kullanılması sonucu başarılı sonuçlar elde edildiği literatürdeki mevcut çalışmalarda mevcuttur. Bu durum gerçekleştirilen bu çalışmada, Tablo 3'de ayrıntılı olarak verilen çözücü ve bazın tepkime üzerindeki etkisinin araştırıldığı optimizasyon çalışmalarında DMA/KOAc kombinasyonun test edilen koşullar altında en uygun çözücü/baz kombinasyonu olduğu göstermiştir. Bu nedenle **4e-4h** katalizörlüğünde, 2-asetilfuran'ın ve 2-asetiltiyofen'in aril halojenürlerle direkt arilasyonunun gerçekleştirildiği bu çalışmada, çözücü olarak DMA ve baz olarak KOAc kullanılmasına karar verilmiştir. Tepkimedeki optimum koşulları belirlemek amacıyla 2-asetilfuran referans heteroaromatik bileşik olarak, 3-bromokinolin ise referans aril halojenür olarak seçilmiş ve Eşitlik 4.3'de gösterilen tepkime gerçekleştirmiştir. Tepkimenin verimi üzerinde katalizör miktarı, sıcaklık ve zaman gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Eşleşme ürününün yapısal karakterizasyonu ¹H NMR spektrometrisi ile yapılmış, tepkime verimleri 3-bromokinolin miktarı esas alınarak GC spektroskopisi yardımı ile belirlenmiştir. Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarına ait seçilmiş sonuçlar Tablo 5'de verilmiştir.



Tablo 5. 2-Asetilfuran'ın 3-bromokinolin ile direkt C5-arilasyonunda optimum koşulların belirlenmesi.^a

Deney No	[Pd] (mol-%)	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Verim (%) ^b
1	—	150	4	—
2	4e (1)	150	4	94
3	4f (1)	150	4	91
4	4g (1)	150	4	97
5	4h (1)	150	4	90
6	PdCl ₂ (1)	150	4	78 ^c
7	4g (1)	120	4	95
8	4g (1)	90	4	67
9	4g (1)	120	3	95
10	4g (1)	120	2	92
11	4g (1)	120	1	72
12	4g (0.5)	120	2	55

^a Tepkime koşulları: 2-asetilfuran (2 ekiv.), 3-bromokinolin (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL).

^b Tepkime verimi, 3-bromokinolin miktarı esas alınarak GC spektroskopisi yardımı ile belirlenmiştir.

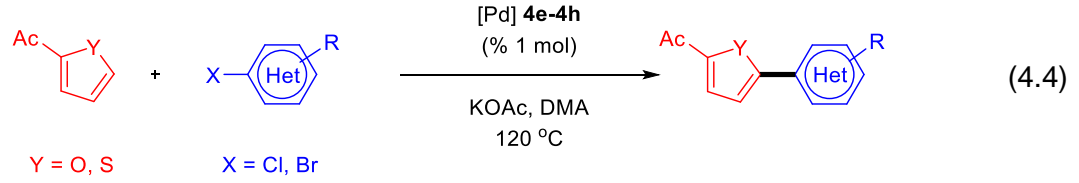
^c **3g** İmidazolinyum tuzu ve PdCl₂'nin *in situ* koşullarda etkileştirilmesiyle elde edilen katalizör sistemi kullanılmıştır.

Palladyum katalizörünün tepkime üzerindeki etkisini incelemek için 150 °C sıcaklıkta, Pd-katalizörü olmadan 4 saat süreyle gerçekleştirilen ön denemede hiç ürün oluşmadığı GC sonuçları yardımıyla belirlenmiştir (Tablo 5, deney no: 1). Daha sonra tepkimede kullanılan

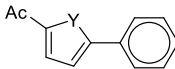

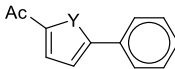
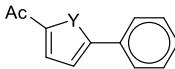
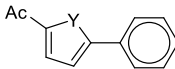
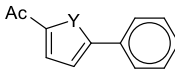

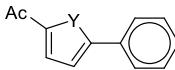
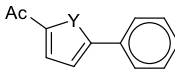
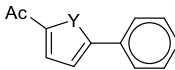
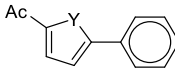
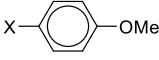
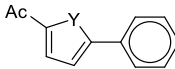
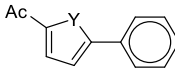
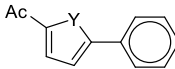
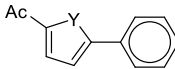
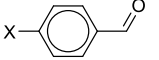
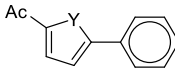
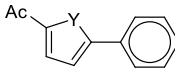
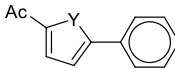
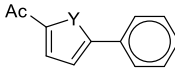
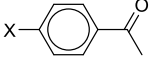
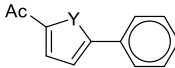
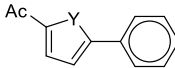
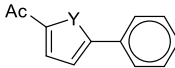
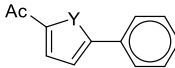
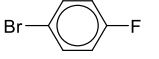
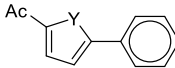
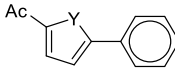
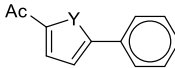
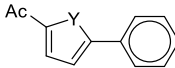
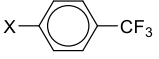
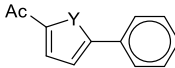
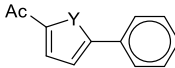
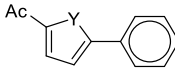
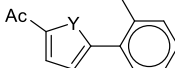
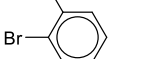
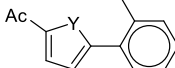
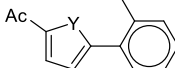
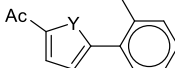
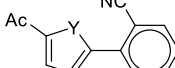
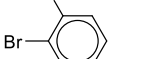
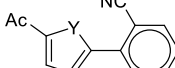
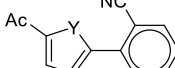
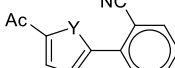
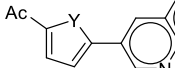
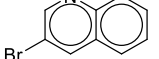
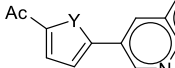
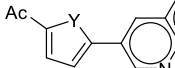
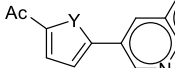
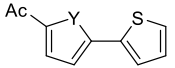
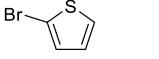
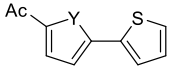
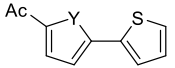
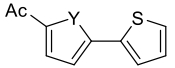
4e-4h katalizörleri arasında en aktif katalizörü belirlemek için yapılan bir dizi denemede, tepkime % 1 mol **4e-4h** katalizör yüklemesi varlığında gerçekleştirilmiştir (Tablo 5, deney no: 2-5). Bu katalizörler varlığında % 90-97 arasında değişen verimler elde edilmiştir. Bu ön denemelerin sonucunda gerçekleştirilen tepkime için en aktif katalizörün % 97 verimle **4g** katalizörü olduğuna karar verilmiştir (Tablo 5, deney no: 4). **4g** Kompleksinin ligandı olan **3g** imidazolinyum tuzu ve PdCl₂'nin *in situ* koşullarda etkileştirilmesiyle elde edilen katalizör sistemi kullanıldığında, tepkime % 78 verimle gerçekleşmiştir (Tablo 5, deney no: 6).

Daha sonra yapılan denemelerde sıcaklığının verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tepkime sıcaklığı, **4g** katalizörü varlığında 150 °C'den 120 °C'ye düşürüldüğünde, verim % 95'e düşmüştür (Tablo 5, deney no: 7). Fakat verimdeki bu düşüş kabul edilebilir sınırlar içerisinde. Tepkime sıcaklığı 120 °C'den 90 °C'ye düşürüldüğünde ise, verimin % 67'ye kadar düştüğü gözlenmiştir (Tablo 5, deney no: 8). Bu durum tepkimenin 90 °C'de pek de verimli gerçekleşmediğini göstermektedir. Bu nedenle 3,5-dimetilizoksazol'ün direkt arilasyonunda da olduğu gibi, tepkime için en ideal sıcaklığın 120 °C olduğuna karar verilmiştir. 120 °C'de gerçekleştirilen bir dizi denemede, tepkime süreleri düzenli olarak 4 saatten 1 saate kadar düşürülmüştür. Tepkime süresi 4 saatten 3 saate düşürüldüğünde, verim üzerinde belirgin bir farklılık gözlenmemiştir (Tablo 5, deney no: 9). Tepkime süresi 3 saatten 2 saate düşürüldüğünde bile, 3-bromokinolin varlığında % 92 verimle eşleşme ürünü elde edilmiştir (Tablo 5, deney no: 10). Bununla birlikte, tepkime süresi 2 saatten 1 saate düşürüldüğünde, verimin % 72'ye düştüğü gözlenmiştir (Tablo 5, deney no: 11). 120 °C sıcaklık ve 2 saat süreyle gerçekleştirilen tepkimede katalizör yüklemesi % 1 mol'den % 0.5 mol'e düşürüldüğünde, verimin önemli ölçüde azaldığı ve % 55'e düştüğü gözlenmiştir (Tablo 5, deney no: 12).

2-Asetilfuran'ın 3-bromokinolin ile direkt C5-arilasyonunda optimum koşulların belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bu ön denemelerden sonra tepkime için optimum koşulların % 1 mol katalizör yüklemesi, 120 °C sıcaklık ve 2 saat tepkime süresi olmasına karar verilmiştir. Tablo 5'den elde edilen veriler doğrultusunda, **4e-4h** katalizörleri varlığında 2-asetilfuran ve 2-asetiltiyofen bileşiklerinin, çeşitli (hetero)aril bromürler ve bazı aril klorürler ile direkt arilasyonu gerçekleştirilmiştir (Eşitlik 4.4). Ön denemelerde 1 saatte 3-bromokinolin ile yüksek verimle eşleşme ürünü elde edilmiş olsa da (Tablo 5, deney no: 10), yapılan bu çalışmalarda aynı sürede özellikle *orto*-süstitüye fenil bromürler ve heteroaril bromürler ile daha düşük verimler elde edildiğinden tepkime süreleri daha uzun tutulmuştur. Ayrıca, aril bromürlere oranla daha zorlayıcı substratlar olan aril klorürlerin de bazı tepkimelerde kullanılmasıyla, kullanılan substrat çeşitliliği artırılmıştır. Böylece tepkimenin kapsamı daha da genişletilmiş ve sınırlamaları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 6'da verilmiştir.



Tablo 6. 2-Asetilfuran ve 2-asetiltiyofen'in (hetero)aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonu.^a

Deney No	Aril Halojenür (X = Cl, Br)	[Pd]	Eşleşme Ürünü	Zaman (saat)	Verim (%) ^{b,c}	
					Y = O	Y = S
1		4e		2	82	84
2		4f		2	71	79
3		4g		2	90 (66)	88 (57)
4		4h		2	65	71
5		4e		2	85	80
6		4f		2	76	71
7		4g		2	88 (70)	91 (73)
8		4h		2	60	75
9		4e		4	75	71
10		4f		4	58	55
11		4g		4	90 (55)	87 (61)
12		4h		4	74	60
13		4e		2	95 (82)	88
14		4f		2	81	75
15		4g		2	93	96 (87)
16		4h		2	76	79
17		4e		2	94	86
18		4f		2	88	80
19		4g		2	97 (84)	97 (83)
20		4h		2	78	79
21		4e		2	86	78
22		4f		2	81	69
23		4g		2	91	88
24		4h		2	73	76
25		4e		2	80	84
26		4f		2	62	80
27		4g		2	89 (75)	92 (81)
28		4h		2	70	67
29		4e		8	77	71
30		4f		8	58	52
31		4g		8	84	74
32		4h		8	45	39
33		4e		4	78	85
34		4f		4	64	62
35		4g		4	83	91
36		4h		4	55	67
37		4e		2	88	83
38		4f		2	81	70
39		4g		2	92	86
40		4h		2	83	67
41		4e		4	77	63
42		4f		4	61	60
43		4g		4	80	77
44		4h		4	48	49

^a Tepkime koşulları: [Pd] **4e-4h** (0.01 ekiv., % 1 mol), 2-asetil(furan-tiyofen) (2 ekiv.), aril halojenür (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL), 120 °C.

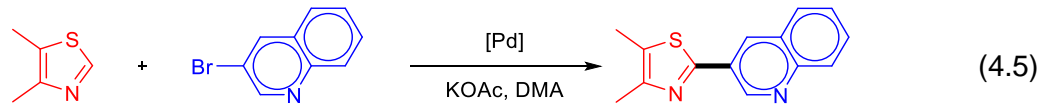
^b Tepkime verimi, aril halojenür miktarı esas alınarak GC spektroskopisi yardımı ile belirlenmiştir.

^c 18 Saat tepkime süresince aril klorürlerin kullanıldığı tepkimelere ait verimler parantez içerisinde gösterilmiştir.

Tablo 6'da görüldüğü gibi, bromobenzen ve 2-asetilfuran etkileştirildiğinde, **4e-4h** katalizörleri varlığında % 65-90 arasında değişen verimler elde edilirken, bromobenzen ve 2-asetiltiyofen etkileştirildiğinde, % 71-88 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Tablo 6, deney no: 1-4). Her iki tepkimede de en aktif katalizör olan **4g** katalizörü varlığında klorobenzen kullanıldığında ise 18 saatlik tepkimeye rağmen yüksek verimler elde edilememiştir (Tablo 6, deney no: 3). 4-Bromotoluen ve 2-asetilfuran ile **4g** katalizörü varlığında, 2 saatlik tepkime sonucu % 88 verim elde edilirken 4-bromotoluen ve 2-asetiltiyofen ile % 91 verim elde edilmiştir. Aynı heteroaromatik bileşikler klorotoluen ile 18 saat etkileştirildiğinde sırasıyla % 70 ve % 73 verim elde edilebilmiştir (Tablo 6, deney no: 7). 4-Bromoanisol kullanıldığında tepkime süresi 4 saate çıkarılmış ve 2-asetilfuran ile % 58-90 arasında değişen verimlerle, 2-asetiltiyofen ile % 55-87 arasında değişen verimlerle eşleşme ürünleri elde edilmiştir (Tablo 6, deney no: 9-12). 4-Kloroanisol kullanıldığında **4g** katalizörü varlığında yine düşük verimler elde edilmiştir (Tablo 6, deney no: 11). 2-Asetilfuran'ın 4-bromobenzaldehit ile tepkimesi, 2 saat boyunca **4e** katalizörü varlığında % 95 verimle gerçekleşmiştir (Tablo 6, deney no: 13). 2-Asetiltiyofen kullanıldığında ise **4g** katalizörü varlığında % 96 verim gözlenmiştir (Tablo 6, deney no: 15). Diğer klorlu substratlara benzer şekilde, 4-klorobenzaldehit kullanıldığında uzun tepkime süresine rağmen düşük verimler gözlenmiştir. 4-Bromoasetofenon kullanıldığında, her iki heteroaromatik bileşik için yüksek verimlerde eşleşme ürünleri elde edilmiştir (Tablo 6, deney no: 17-20). 4-Kloroasetofenon kullanıldığında ise, **4g** katalizörü varlığında ve 18 saatlik tepkime sonucunda her iki heteroaromatik bileşik için % 80'in üzerinde verimler gözlenmiştir (Tablo 6, deney no: 19). 1-Bromo-4-florobenzen ve 2-asetilfuran etkileştirildiğinde % 73-91 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Tablo 6, deney no: 21-24). Bromo-4-florobenzen ve 2-asetiltiyofen ile **4g** katalizörü varlığında etkileştirildiğinde % 88 verim elde edilmiştir (Tablo 6, deney no: 23). 2-Asetilfuran'ın 4-bromobenzotriflorür ile tepkimesi, **4g** katalizörü varlığında % 89 verimle gerçekleşmiştir. 2-Asetiltiyofen kullanıldığında ise verim % 92'dir. Aynı tepkimede 4-klorobenzotriflorür kullanıldığında, verimin % 81'i geçmediği görülmektedir (Tablo 6, deney no: 27). 2-Asetilfuran, *orto*-substitüye bir aril bromür olan 2-bromotoluen ile etkileştirildiğinde, **4c** katalizörü varlığında % 84 verim elde edilmiştir Aynı tepkimede 2-asetiltiyofen kullanıldığında ise, verim % 74'e düşmektedir (Tablo 6, deney no: 31). 2-Bromobenzonitril varlığında 2-asetilfuran ile % 55-83, 2-asetiltiyofen ile % 62-91 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Tablo 6, deney no: 33-36). Tepkimede son olarak 3-bromokinolin ve 2-bromotiyofen gibi heteroaril bromürler denenmiştir. 3-Bromokinolin kullanıldığında, **4e-4h** katalizörleri varlığında hem 2-asetilfuran için, hem de 2-asetiltiyofen için yüksek verimler elde edilmiştir (Tablo 6, deney no: 37-40). 2-Bromotiyofen kullanıldığında ise, **4g** katalizörü varlığında 2-asetilfuran için 4 saatin sonunda % 80 verim elde edilirken, 2-asetiltiyofen için % 77 verim elde edilmiştir (Tablo 6, deney no: 43).

4.5.3 4i-4l Palladyum Komplekslerinin 4,5-Dimetiltiyazol ve 1-Metilimidazol'ün Aril Halojenürlerle Direkt Arilasyonunda Katalizör Olarak Kullanılması

4i-4l Palladyum kompleksleri, 4,5-dimetiltiyazol ve 1-metilimidazol gibi azol bileşiklerinin aril halojenürler ile direkt arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Gerçekleştirilen palladyum katalizli direkt arilasyon tepkimelerinde DMA/DMAc kombinasyonu ile etkili sonuçlar elde edildiğinden, bu çalışmada da çözücü olarak DMA ve baz olarak KOAc kullanılmıştır. Tepkime için en ideal koşulları belirlemek amacıyla 4,5-dimetiltiyazol bileşiği referans azol türevi olarak, 3-bromokinolin ise referans aril halojenür olarak seçilmiştir. Eşitlik 4.5'de gösterilen tepkimeye göre birtakım ön denemeler yapılmış ve tepkime üzerinde katalizör miktarının, sıcaklık değişiminin ve zamanın etkisi araştırılmıştır. Eşleşme ürününün yapısal karakterizasyonu ¹H NMR spektrometrisi ile yapılmış, tepkime verimleri 3-bromokinolin miktarı esas alınarak GC spektroskopisi ile belirlenmiştir. Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarına ait seçilmiş sonuçlar Tablo 7'de verilmiştir.



Tablo 7. 4,5-Dimetiltiyazol'ün 3-bromokinolin ile direkt C2-arilasyonunda optimum koşulların belirlenmesi.^a

Deney No	[Pd] (mol-%)	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Verim (%) ^b
1	—	150	4	—
2	4i (1)	150	4	86
3	4j (1)	150	4	91
4	4k (1)	150	4	96
5	4l (1)	150	4	98
6	PdCl ₂ (1)	150	4	83 ^c
7	4l (1)	120	4	94
8	4l (1)	90	4	77
9	4l (1)	120	3	97
10	4l (1)	120	2	95
11	4l (1)	120	1	92
12	4l (1)	120	0.5	66
13	4l (0.5)	120	1	71
14	4l (1)	120	1	14 ^d
15	4l (1)	120	2	35 ^d
16	4l (1)	120	4	57 ^d
17	4l (1)	120	8	82 ^d

^a Tepkime koşulları: 4,5-dimetiltiyazol (2 ekiv.), 3-bromokinolin (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL).

^b Tepkime verimi, 3-bromokinolin miktarı esas alınarak GC spektroskopisi yardımı ile belirlenmiştir.

^c 3l İmidazolinyum tuzu ve PdCl₂'nin *in situ* koşullarda etkileştirilmesiyle elde edilen katalizör sistemi kullanılmıştır.

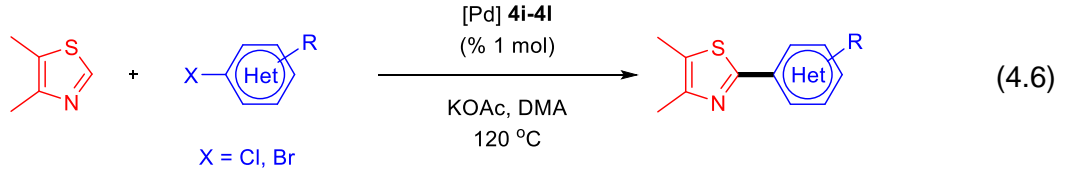
^d Azol bileşiği olarak 1-metilimidazol kullanılmıştır.

Palladyum katalizörünün tepkime üzerindeki etkisini incelemek için 150 °C sıcaklıkta, Pd-katalizörü olmadan 4 saat süreyle gerçekleştirilen ön denemede hiç ürün oluşmadığı GC sonuçları yardımıyla belirlenmiştir (Tablo 7, deney no: 1). Daha sonra **4i-4l** katalizörleri arasında en aktif katalizörü belirlemek için yapılan testlerde, tepkime % 1 mol **4i-4l** katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir (Tablo 7, deney no: 2-5). Bu katalizörler varlığında % 86-98

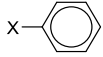
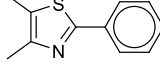
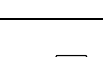
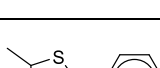
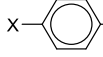
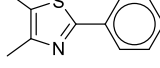
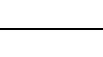
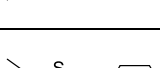
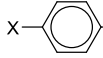
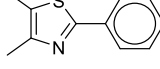
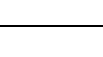
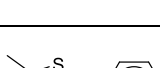
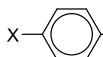
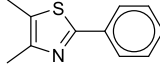
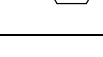
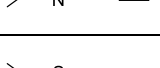
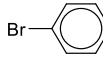
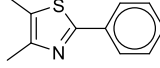
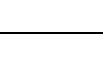
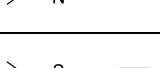
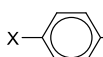
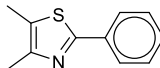
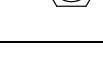
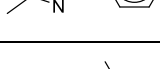
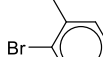
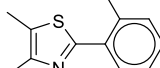

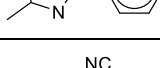
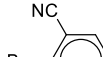
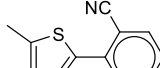
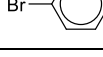
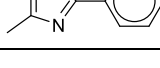
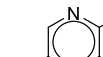
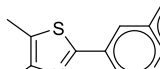
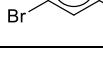
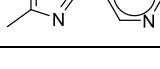
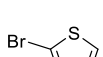
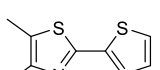
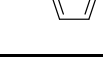
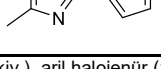
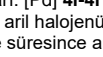
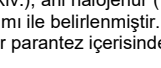
















arasında değişen verimler elde edilmiştir. Bu testlerin sonucunda en aktif katalizörün % 98 verime sahip **4I** katalizörü olduğu tespit edilmiştir (Tablo 7, deney no: 5). **4I** Katalizörünün ligandı olan **3I** imidazolinyum tuzu ve PdCl₂'nin *in situ* koşullarda etkileştirilmesiyle elde edilen katalizör sistemi kullanıldığında ise, tepkime % 83 verimle gerçekleşmiştir (Tablo 7, deney no: 6). Böylece PEPPSI tipi izole kompleksin daha aktif olduğu görülmüştür.

Bu sonuçların ardından sıcaklığının verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tepkime sıcaklığı 150 °C'den 120 °C'ye düşürüldüğünde, verim % 94'e düşmüştür (Tablo 7, deney no: 7). Fakat verimdeki bu düşüş kabul edilebilir sınırlar içerisindedir. Tepkime sıcaklığı 120 °C'den 90 °C'ye düşürüldüğünde ise, verimin % 77'ye kadar düştüğü gözlenmiştir (Tablo 7, deney no: 8). Bu durum tepkimenin 90 °C'de istenilen şekilde gerçekleşmediğini göstermektedir. Bu nedenle, tepkime için en ideal sıcaklığın 120 °C olduğuna karar verilmiştir. 120 °C'de gerçekleştirilen bir dizi denemede, tepkime süreleri düzenli olarak 4 saatten 1 saate kadar düşürülmüştür. Tepkime süresi 4 saatten 3 saate düşürüldüğünde, verim üzerinde belirgin bir farklılık gözlenmemiştir (Tablo 7, deney no: 9). Tepkime süresi 3 saatten 1 saate kadar düşürüldüğünde ise, % 95'in üzerinde bir verimle eşleşme ürünü elde edilmiştir (Tablo 7, deney no: 10 ve 11). Bununla birlikte, tepkime süresi 1 saatten 30 dakikaya düşürüldüğünde, verimin % 66'ya düştüğü gözlenmiştir (Tablo 7, deney no: 12). 120 °C sıcaklık ve 1 saat süreyle gerçekleştirilen tepkimede katalizör yüklemesi % 1 mol'den % 0.5 mol'e düşürüldüğünde, verimin % 71'e düştüğü gözlenmiştir (Tablo 7, deney no: 13). 4,5-Dimetiltiyazol'un 3-bromokinolin ile direkt C2-arilasyonunda optimum koşulların belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bu ön denemelerden sonra tepkime için optimum koşulların % 1 mol katalizör yüklemesi, 120 °C sıcaklık ve 1 saat tepkime süresi olmasına karar verilmiştir. Direkt arilasyon tepkimelerinde, 1-metilimidazol bileşiğinin 4,5-dimetiltiyazol'e oranla arılama için daha zorlu koşullar gerektirdiği bilinmektedir. Bu durum yapılan deneylerde de gözlenmiştir. 1-Metilimidazol'un direkt arilasyonunda 120 °C sıcaklık ve 1 saat tepkime süresi uygulandığında, yalnızca % 14 verim gözlenmiştir (Tablo 7, deney no: 14). Tepkime süresi düzenli olarak 1 saatten 4 saate kadar arttırılmasına rağmen verim üzerinde büyük bir artış gözlenmemiştir (Tablo 7, deney no: 15 ve 16). Tepkime süresi 8 saate çıkarıldığında bile en fazla % 82 verim elde edilebilmiştir (Tablo 7, deney no: 17).

Tablo 7'den elde edilen veriler doğrultusunda, **4i-4I** katalizörleri varlığında 4,5-dimetiltiyazol'un ve 1-metilimidazol'un çeşitli (hetero)aril halojenürler ile direkt arilasyonu gerçekleştirilmiştir. Eşitlik 4.6'da 4,5-dimetiltiyazol'un (hetero)aril halojenürler ile direkt C2-arilasyonuna ait genel tepkime gösterilmiştir. Bu tepkimelerden elde edilen sonuçlar ise Tablo 8'de verilmiştir.



Tablo 8. 4,5-Dimetiltiyazol'ün (hetero)aril halojenürler ile direkt C2-arilasyonu.^a

Deney No	Aril Halojenür	[Pd]	Eşleşme Ürünü	Zaman (saat)	Verim (%) ^{b,c}
1		4i		1	68
2		4j		1	70
3		4k		1	68
4		4l		1	78 (56)
5		4i		2	58
6		4j		2	65
7		4k		2	67
8		4l		2	76 (45)
9		4i		1	76
10		4j		1	84
11		4k		1	81
12		4l		1	94 (88)
13		4i		1	81
14		4j		1	74
15		4k		1	86
16		4l		1	90 (79)
17		4i		1	45
18		4j		1	71
19		4k		1	68
20		4l		1	83
21		4i		1	50
22		4j		1	61
23		4k		1	74
24		4l		1	77 (56)
25		4i		4	33
26		4j		4	40
27		4k		4	64
28		4l		4	66
29		4i		4	57
30		4j		4	48
31		4k		4	74
32		4l		4	70
33		4i		1	75
34		4j		1	85
35		4k		1	88
36		4l		1	92
37		4i		2	37
38		4j		2	48
39		4k		2	67
40		4l		2	69

^a Tepkime koşulları: [Pd] **4i-4l** (0.01 ekiv., % 1 mol), 4,5-dimetiltiyazol'ün (2 ekiv.), aril halojenür (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL), 120 °C.

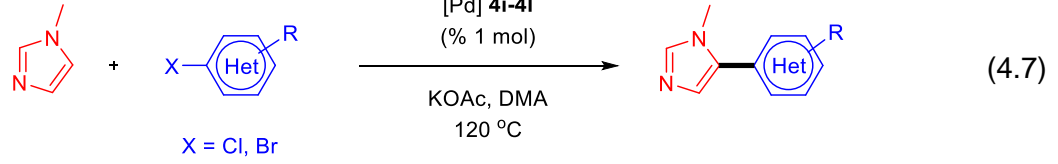
^b Tepkime verimi, aril halojenür miktarı esas alınarak GC spektroskopisi yardımı ile belirlenmiştir.

^c 18 Saat tepkime süresince aril klorürlerin kullanıldığı tepkimelere ait verimler parantez içerisinde gösterilmiştir.


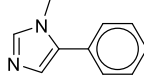
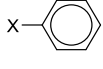
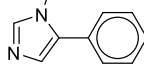
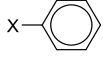
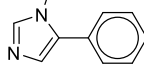
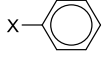
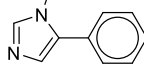
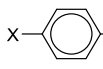
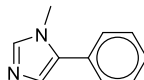
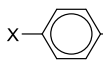
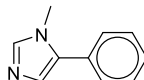
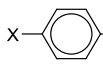
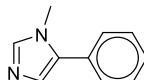
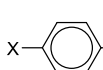
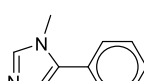
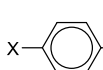
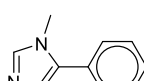
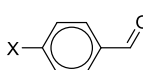
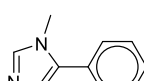
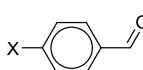
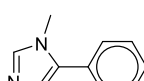
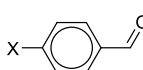
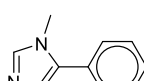
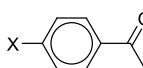
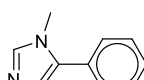
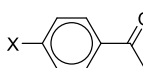
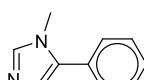
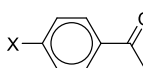
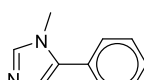
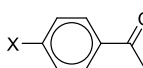
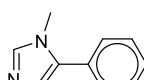
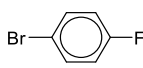
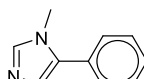
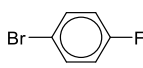
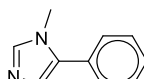
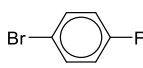
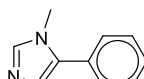
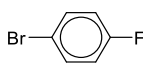
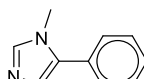
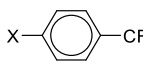
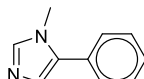
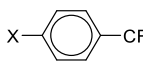
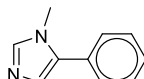
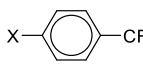
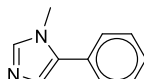
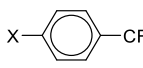
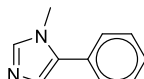
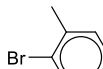
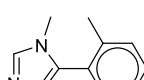
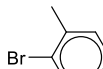
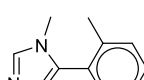
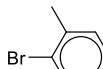
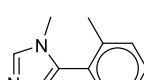
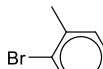
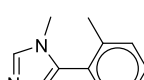
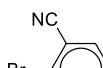
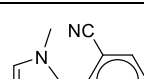
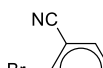
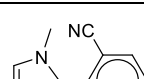
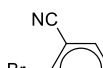
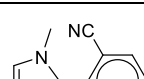
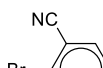
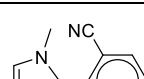
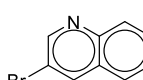
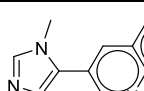
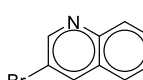
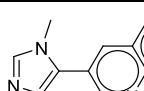
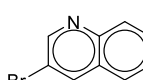
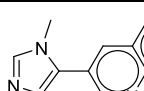
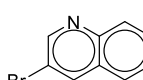
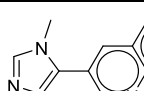
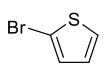
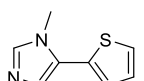
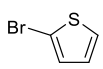
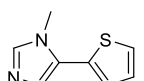
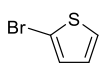
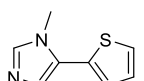
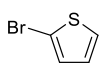
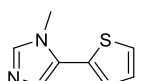
Tablo 8’de görüldüğü gibi aril halojenür olarak bromobenzen kullanıldığında, 1 saatin sonunda % 68-78 arasında değişen verimler elde edilirken (Tablo 8, deney no: 1-4), **4I** katalizörü varlığında 4,5-dimetiltiyazol, klorobenzen ile 18 saat etkileştirildiğinde % 56 verim elde edilmiştir (Tablo 8, deney no: 4). 4-Bromotoluen ve 4,5-dimetiltiyazol’ün 2 saatlik tepkimesi sonucu % 58-76 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Tablo 8, deney no: 5-8). Aynı tepkime klorotoluen ile **4I** katalizörü varlığında tekrarlandığında % 45 verim elde edilebilmiştir (Tablo 8, deney no: 8). 4,5-Dimetiltiyazol’ün 4-bromobenzaldehit ile tepkimesi, 1 saat boyunca **4I** katalizörü varlığında % 94 verimle gerçekleşmiştir (Tablo 8, deney no: 12). 4-Klorobenzaldehit kullanıldığında ise 18 saat sonunda % 88 verim gözlenmiştir (Tablo 8, deney no: 12). 4-Bromoasetofenon kullanıldığında, % 74-90 arasında değişen yüksek verimlerde eşleşme ürünleri elde edilmiştir (Tablo 8, deney no: 13-16). 4-Kloroasetofenon kullanıldığında ise, **4I** katalizörü varlığında ve 18 saatlik tepkime sonucunda % 79 verim gözlenmiştir (Tablo 8, deney no: 16). 1-Bromo-4-florobenzen ve 4,5-dimetiltiyazol etkileştirildiğinde % 45-83 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Tablo 8, deney no: 17-20). 4-Bromobenzotriflorür kullanıldığında, tepkime **4I** katalizörü varlığında ve 1 saatte % 77 verimle gerçekleşirken, 4-klorobenzotriflorür kullanıldığında, verimin % 56’yı geçmediği görülmektedir (Tablo 8, deney no: 24). 4,5-Dimetiltiyazol, 2-bromotoluen ile etkileştirildiğinde, **4I** katalizörü varlığında % 66 verim elde edilmiştir (Tablo 8, deney no: 28). 2-Bromobenzonitril varlığında % 48-74 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Tablo 8, deney no: 29-32). Tepkimede 3-bromokinolin kullanıldığında, **4i-4I** katalizörleri varlığında yüksek verimler elde edilmiştir (Tablo 8, deney no: 33-36). 2-Bromotiyofen kullanıldığında ise, **4I** katalizörü varlığında 2 saatin sonunda % 69 verim elde edilmiştir (Tablo 8, deney no: 40).

Tablo 7’de verilen sonuçlar incelendiğinde, ön denemelerde 4,5-dimetiltiyazol için 1 saatte 3-bromokinolin ile yüksek verimle eşleşme ürünü elde edilmiş olsa da (Tablo 7, deney no: 11), 1-metilimidazol için aynı tepkime süresinde yüksek verim elde edilememiştir (Tablo 7, deney no: 14). 1-Metilimidazol için ancak 8 saat gibi uzun bir tepkime süresinde yüksek sayılabilecek verimlere ulaşılabilmıştır (Tablo 7, deney no: 17). Bu nedenle 1-metilimidazol bileşiği için daha uzun tepkime süreleri uygulanmıştır. Ayrıca, 1-metilimidazol ile birlikte aril bromürlere oranla daha zorlayıcı substratlar olan aril klorürlerin de bazı tepkimelerde kullanılmasıyla, kullanılan substrat çeşitliliği arttırılmıştır. Böylece tepkimenin kapsamı daha da genişletilmiş ve sınırlamaları incelenmiştir.

Eşitlik 4.7’de 1-metilimidazol’ün (hetero)aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonuna ait genel tepkime gösterilmiştir. Bu tepkimelerden elde edilen sonuçlar ise Tablo 9’da verilmiştir.



Tablo 9. 1-Metilimidazol'ün (hetero)aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonu.^a

Deney No	Aril Halojenür	[Pd]	Eşleşme Ürünü	Zaman (saat)	Verim (%) ^{b,c}
1		4i		8	56
2		4j		8	64
3		4k		8	54
4		4l		8	68 (21)
5		4i		8	47
6		4j		8	70
7		4k		8	58
8		4l		8	76 (26)
9		4i		8	76
10		4j		8	68
11		4k		8	79
12		4l		8	88 (50)
13		4i		8	58
14		4j		8	57
15		4k		8	81
16		4l		8	90 (53)
17		4i		8	45
18		4j		8	71
19		4k		8	57
20		4l		8	75
21		4i		8	64
22		4j		8	51
23		4k		8	84
24		4l		8	88 (49)
25		4i		12	30
26		4j		12	37
27		4k		12	54
28		4l		12	45
29		4i		12	45
30		4j		12	52
31		4k		12	58
32		4l		12	65
33		4i		8	67
34		4j		8	51
35		4k		8	68
36		4l		8	82
37		4i		8	33
38		4j		8	58
39		4k		8	47
40		4l		8	72

^a Tepkime koşulları: [Pd] 4i-4l (0.01 ekiv., % 1 mol), 1-metilimidazol'ün (2 ekiv.), aril halojenür (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL), 120 °C.

^b Tepkime verimi, aril halojenür miktarı esas alınarak GC spektroskopisi yardımı ile belirlenmiştir.

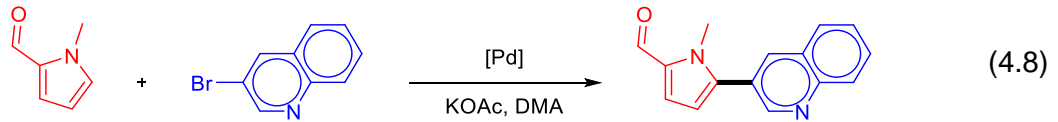
^c 24 Saat tepkime süresince aril klorürlerin kullanıldığı tepkimelere ait verimler parantez içerisinde gösterilmiştir.

Eşitlik 4.7’de verilen tepkimede 1-metilimidazol’ün çeşitli (hetero)aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonu gerçekleştirilmiş ve eşleşme ürünleri ancak uzun tepkime süreleri sonucunda yüksek sayılabilecek verimlerde elde edilmiştir. Tablo 9 incelendiğinde, bromobenzen ile 1-metilimidazol’ün etkileştirilmesi sonucu 8 saatin sonunda % 54-68 arasında değişen verimlerle eşleşme ürünü elde edilmiştir (Tablo 9, deney no: 1-4). Klorobenzen kullanıldığında ise, **4I** katalizörü varlığında ve 24 saatin sonunda ancak % 21 elde edilebilmiştir (Tablo 9, deney no: 4). Bir *para*-süstitüye fenil bromür olan 4-bromotoluen, **4I** katalizörü varlığında, 8 saatlik tepkime sonucu % 76 verimle eşleşme ürünü oluşturmuştur, ancak aynı katalizör varlığında 4-klorotoluen kullanıldığında 24 saatin sonunda % 26 verim elde edilebilmiştir (Tablo 9, deney no: 8). 1-Metilimidazol’ün 4-bromobenzaldehit ile tepkimesi, 8 saat boyunca ve **4I** katalizörü varlığında % 88 verimle gerçekleşmiştir. Fakat tepkimede 4-klorobenzaldehit kullanıldığında 24 saatin sonunda % 50 verim gözlenmiştir (Tablo 9, deney no: 12). Aril halojenür olarak 4-bromoasetofenon kullanıldığında, % 57-90 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Tablo 9, deney no: 13-16). 4-Kloroasetofenon kullanıldığında ise aynı tepkime **4I** katalizörü varlığında % 53 verimle gerçekleşmiştir (Tablo 9, deney no: 16). 1-Bromo-4-florobenzen kullanıldığında eşleşme ürünü % 45-75 arasında değişen verimlerle elde edilmiştir (Tablo 9, deney no: 17-20). 1-Metilimidazol’ün 4-bromobenzotriflorür ile tepkimesi, **4I** katalizörü varlığında 8 saatin sonunda % 88 verimle gerçekleşirken, aynı tepkimede 4-klorobenzotriflorür kullanıldığında 24 saatin sonunda % 49 verim elde edilmiştir (Tablo 9, deney no: 24).

1-Metilimidazol’ün sterik olarak engelli 2-bromotoluen ile tepkimesi, **4k** katalizörü varlığında ve 12 saatin sonunda % 54 verimle gerçekleşmiştir (Tablo 9, deney no: 27). 2-Bromobenzonitril kullanıldığında ise, **4I** katalizörü varlığında ve 12 saatin sonunda % 65 verim elde edilmiştir (Tablo 9, deney no: 32). Tepkimede heteroarilbromür türevi olarak 3-bromokinolin kullanıldığında, % 1 mol **4i-4I** katalizörleri varlığında ve 8 saatin sonunda % 51-82 arasında değişen verimlerle elde edilmiştir (Tablo 9, deney no: 33-36). Tepkimede son olarak 2-bromotiyofen kullanıldığında, **4I** katalizörü varlığında ve 8 saatin sonunda % 72 verim elde edilmiştir (Tablo 9, deney no: 40).

4.5.4 4m-4p Palladyum Komplekslerinin 1-Metilpirol-2-karboksaldehit'in Aril Halojenürlerle Direkt Arilasyonunda Katalizör Olarak Kullanılması

4m-4p Palladyum komplekslerinin 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada, daha önce yapılan çalışmalarda da olduğu gibi çözücü olarak DMA ve baz olarak KOAc kullanılmıştır. Tepkime için gerekli optimum koşulları belirlemek amacıyla 3-bromokinolin referans aril halojenür olarak seçilmiştir. Eşitlik 4.8'de gösterilen 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in 3-bromokinolin ile direkt C5-arilasyonuna ait referans tepkimeye göre birtakım ön denemeler yapılmış ve tepkime üzerinde katalizör miktarının, sıcaklık değişiminin ve zamanın etkisi araştırılmıştır. Eşleşme ürününün yapısal analizi ¹H NMR spektrometrisi ile belirlenmiş, tepkime verimleri 3-bromokinolin miktarı esas alınarak GC spektroskopisi yardımıyla belirlenmiştir. Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarına ait seçilmiş sonuçlar Tablo 10'da verilmiştir.



Tablo 10. 1-Metilpirol-2-karboksaldehit'in 3-bromokinolin ile direkt C5-arilasyonunda optimum koşulların belirlenmesi.^a

Deney No	[Pd] (mol-%)	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Verim (%) ^b
1	—	150	4	—
2	4m (1)	150	4	84
3	4n (1)	150	4	80
4	4o (1)	150	4	87
5	4p (1)	150	4	94
6	PdCl ₂ (1)	150	4	77 ^c
7	4p (1)	120	4	94
8	4p (1)	90	4	65
9	4p (1)	120	3	94
10	4p (1)	120	2	92
11	4p (1)	120	1	92
12	4p (1)	120	0.5	50
13	4p (0.5)	120	1	64

^a Tepkime koşulları: 1-metilpirol-2-karboksaldehit (2 ekiv.), 3-bromokinolin (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL).

^b Tepkime verimi, 3-bromokinolin miktarı esas alınarak GC spektroskopisi yardımı ile belirlenmiştir.

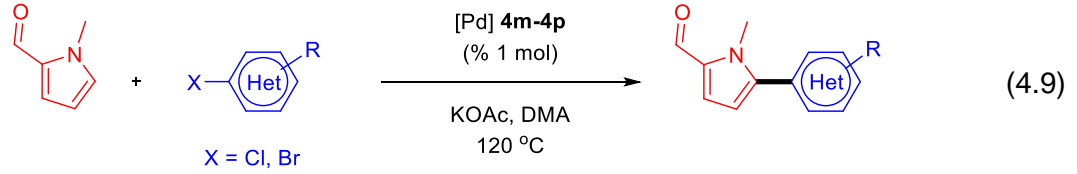
^c **3p** İmidazolinyum tuzu ve PdCl₂'nin *in situ* koşullarda etkileştirilmesiyle elde edilen katalizör sistemi kullanılmıştır.

Katalizörünün tepkime üzerindeki etkisini incelemek için 150 °C sıcaklıkta, Pd-katalizörü olmadan 4 saat süreyle gerçekleştirilen ön denemede hiç ürün oluşmadığı tespit edilmiştir (Tablo 10, deney no: 1). Tepkimede kullanılan **4m-4p** katalizörleri arasında en aktif katalizörü belirlemek için yapılan bir dizi denemede, tepkime % 1 mol **4m-4p** katalizör yüklemesi varlığında gerçekleştirilmiştir (Tablo 10, deney no: 2-5). Bu katalizörler varlığında % 80-94 arasında değişen verimler elde edilmiştir. Bu testlerin sonucunda en aktif katalizörün % 94 verimle **4p** katalizörü olduğu gözlenmiştir (Tablo 10, deney no: 5). Tepkimede, **4p** kompleksinin ligandı olan **3p** imidazolinyum tuzu ve PdCl₂'nin *in situ*

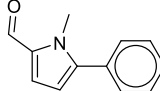
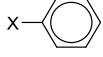
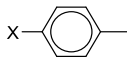
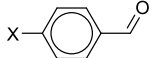
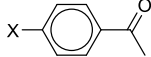
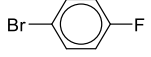
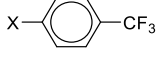
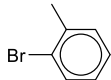
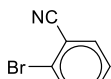
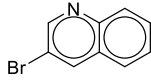
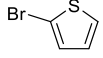
koşullarda etkileştirilmesiyle elde edilen katalizör sistemi kullanıldığında, % 78 verim elde edilmiştir (Tablo 10, deney no: 6).

Daha sonra yapılan denemelerde sıcaklığının verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tepkime sıcaklığı, **4p** katalizörü varlığında 150 °C'den 120 °C'ye düşürüldüğünde, 4 saatin sonunda % 94 verim elde edilmiştir (Tablo 10, deney no: 7). Verimdeki bu düşüş kabul edilebilir sınırlar içerisinde. Tepkime sıcaklığı 120 °C'den 90 °C'ye düşürüldüğünde ise, verimin % 65'e kadar düştüğü gözlenmiştir (Tablo 10, deney no: 8). Bu durum tepkime sıcaklığı için 90 °C'nin pek de yeterli olmadığını göstermektedir. Bu nedenle 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in direkt arilasyonu için optimum sıcaklığın 120 °C olması gerektiğine karar verilmiştir. 120 °C'de gerçekleştirilen daha sonraki denemelerde, tepkime süreleri düzenli olarak 4 saatten 1 saate kadar düşürülmüştür. Tepkime süresi 4 saatten 3 saate düşürüldüğünde, verim üzerinde belirgin bir azalma gözlenmemiştir (Tablo 10, deney no: 9). Tepkime süresi 3 saatten 1 saate kadar düşürüldüğünde bile, 3-bromokinolin varlığında % 92 verimle eşleşme ürünü elde edilmiştir (Tablo 10, deney no: 10 ve 11). Bununla birlikte, tepkime süresi 2 saatten 30 dakikaya düşürüldüğünde, verimin % 50'ye düştüğü gözlenmiştir (Tablo 10, deney no: 12). 120 °C sıcaklık ve 1 saat süreyle gerçekleştirilen tepkimede katalizör yüklemesi % 1 mol'den % 0.5 mol'e düşürüldüğünde, verimin yine azaldığı ve % 64'e düştüğü gözlenmiştir (Tablo 10, deney no: 13). Tablo 10'da verilen bilgiler doğrultusunda 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in (hetero)aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonu için optimum koşulların deney no: 11'deki gibi, 1 mol katalizör yüklemesi, 120 °C ve 1 saat olmasına karar verilmiştir.

Eşitlik 4.9'da 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in çeşitli (hetero)aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonuna ait genel tepkime gösterilmiştir. Gerçekleştirilen katalitik çalışmaların hepsinde aril bromürler kullanılmıştır. Bazı deneyler için aril klorürlerin de kullanılmasıyla substrat çeşitliliği arttırılmıştır. Böylece tepkimenin kapsamı daha da genişletilmiş ve sınırlamaları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 11'de verilmiştir.



Tablo 11. 1-Metilpirol-2-karboksaldehit'in (hetero)aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonu.^a

Deney No	Aril Halojenür (X = Cl, Br)	[Pd]	Eşleşme Ürünü	Zaman (saat)	Verim (%) ^{b,c}
1		4m		1	72
2		4n		1	56
3		4o		1	86
4		4p		1	86 (75)
5		4m		2	76
6		4n		2	64
7		4o		2	83
8		4p		2	90 (63)
9		4m		1	67
10		4n		1	51
11		4o		1	69
12		4p		1	83 (87)
13		4m		1	81
14		4n		1	76
15		4o		1	72
16		4p		1	91 (84)
17		4m		1	52
18		4n		1	75
19		4o		1	68
20		4p		1	83
21		4m		1	49
22		4n		1	67
23		4o		1	65
24		4p		1	77 (52)
25		4m		4	46
26		4n		4	34
27		4o		4	64
28		4p		4	70
29		4m		4	55
30		4n		4	70
31		4o		4	81
32		4p		4	82
33		4m		1	77
34		4n		1	74
35		4o		1	80
36		4p		1	92
37		4m		2	43
38		4n		2	58
39		4o		2	67
40		4p		2	72

^a Tepkime koşulları: [Pd] **4m-4p** (0.01 ekiv., % 1 mol), 1-metilpirol-2-karboksaldehit (2 ekiv.), aril halojenür (1 ekiv.), KOAc (2 ekiv.), DMA (2 mL), 120 °C.

^b Tepkime verimi, aril halojenür miktarı esas alınarak GC spektroskopisi yardımı ile belirlenmiştir.

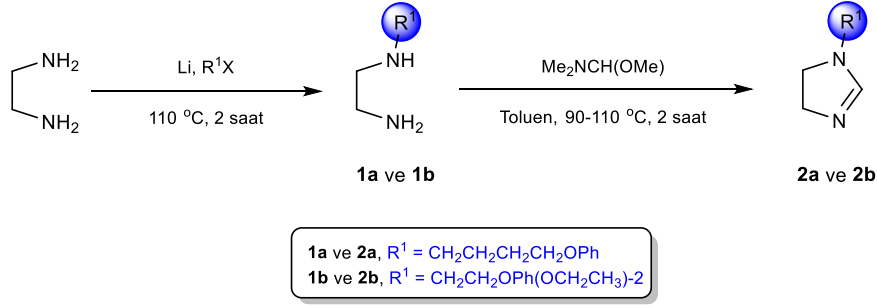
^c 15 Saat tepkime süresince aril klorürlerin kullanıldığı tepkimelere ait verimler parantez içerisinde gösterilmiştir.

Tablo 11 incelendiğinde, aril halojenür olarak bromobenzen kullanıldığında, 1 saatin sonunda % 56-86 arasında değişen verimler elde edilirken (Tablo 11, deney no: 1-4), **4p** katalizörü varlığında klorobenzen ile 15 saatin sonunda % 75 verim elde edilmiştir (Tablo 11, deney no: 4). 1-Metilpirol-2-karboksaldehit'in 4-bromotoluen ile 2 saatlik tepkimesi sonucu % 64-90 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Tablo 11, deney no: 5-8). Aynı tepkime klorotoluen ile **4p** katalizörü varlığında tekrarlandığında 15 saatin sonunda % 63 verim elde edilebilmiştir (Tablo 11, deney no: 8). 1-Metilpirol-2-karboksaldehit'in 4-bromobenzaldehit ile tepkimesi, 1 saat boyunca **4p** katalizörü varlığında % 83 verimle gerçekleşmiştir (Tablo 11, deney no: 12). Aynı tepkimede 4-klorobenzaldehit kullanıldığında ise, 15 saat sonunda % 87 verim gözlenmiştir (Tablo 11, deney no: 12). Aril halojenür türevi olarak 4-bromoasetofenon kullanıldığında, **4m-4p** katalizörleri için 1 saatin sonunda % 72-91 arasında değişen yüksek verimlerde eşleşme ürünleri elde edilmiştir (Tablo 11, deney no: 13-16). Tepkimede 4-kloroasetofenon kullanıldığında ise, **4p** katalizörü varlığında ve 15 saat süre sonunda % 84 verim gözlenmiştir (Tablo 11, deney no: 16). 1-Metilpirol-2-karboksaldehit ve 1-bromo-4-florobenzen etkileştirildiğinde **4m-4p** katalizörleri için 1 saatin sonunda % 52-83 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Tablo 11, deney no: 17-20). Aril bromür türevi olarak 4-Bromobenzotriflorür kullanıldığında, tepkime **4p** katalizörü varlığında ve 1 saatte % 77 verimle gerçekleşirken, aynı tepkimede aril klorür türevi olarak 4-klorobenzotriflorür kullanıldığında % 52 verim elde edilmiştir (Tablo 11, deney no: 24). 1-Metilpirol-2-karboksaldehit'in 2-bromotoluen ile etkileştirilmesi sonucu, **4p** katalizörü varlığında ve 4 saatin sonunda % 70 verim elde edilebilmiştir (Tablo 11, deney no: 28). 2-Bromobenzonitril kullanıldığında ise, **4m-4p** katalizörleri varlığında ve 4 saatin sonunda % 55-82 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Tablo 11, deney no: 29-32). Heteroaril bromür türevi olarak 3-bromokinolin kullanıldığında, **4m-4p** katalizörleri varlığında ve 1 saatin sonunda yüksek sayılabilecek verimler elde edilmiştir (Tablo 11, deney no: 33-36). 1-Metilpirol-2-karboksaldehit ve 2-bromotiyofen etkileştirildiğinde ise, **4p** katalizörü varlığında ve 2 saatin sonunda ancak % 72 verim gözlenebilmiştir (Tablo 11, deney no: 40).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

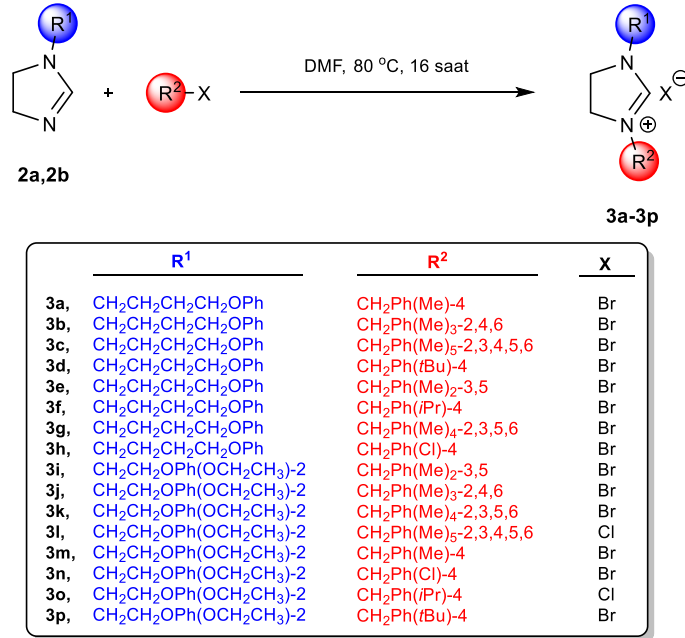
Proje kapsamında:

(i) İki yeni *N*-alkiletilendiamin (**1a** ve **1b**) ve iki yeni 1-(alkil)imidazolin (**2a** ve **2b**) bileşikleri sentezlenmiş ve yapıları farklı spektroskopik ve analitik tekniklerle karakterize edilmiştir (Şekil 35).



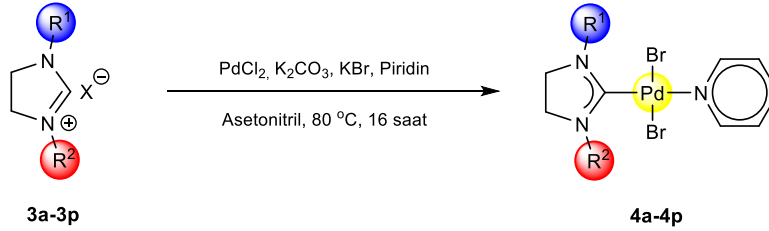
Şekil 35. Sentezlenen *N*-alkiletilendiamin ve 1-(alkil)imidazolin bileşikleri.

(ii) İmidazolidin-2-iliden ligand öncülü olarak kullanılmak üzere on altı yeni imidazolinyum tuzu (**3a-3p**) sentezlenmiş ve yapıları farklı spektroskopik ve analitik tekniklerle karakterize edilmiştir (Şekil 36).



Şekil 36. Sentezlenen imidazolinyum tuzları.

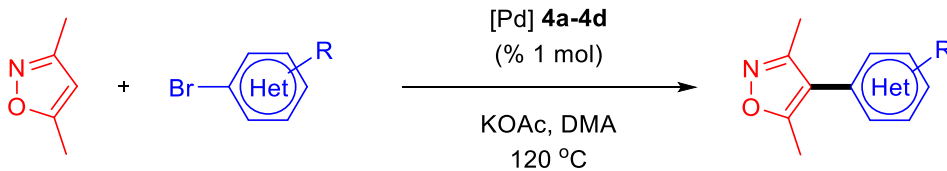
(iii) İmidazolidin-2-iliden ligandı içeren PEPPSI tipi on altı yeni palladyum-NHC kompleksi (**4a-4p**) sentezlenmiş ve yapıları farklı spektroskopik ve analitik tekniklerle karakterize edilmiştir (Şekil 37).



	R ¹	R ²
4a,	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OPh	CH ₂ Ph(Me)-4
4b,	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OPh	CH ₂ Ph(Me) ₃ -2,4,6
4c,	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OPh	CH ₂ Ph(Me) ₅ -2,3,4,5,6
4d,	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OPh	CH ₂ Ph(<i>t</i> Bu)-4
4e,	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OPh	CH ₂ Ph(Me) ₂ -3,5
4f,	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OPh	CH ₂ Ph(<i>i</i> Pr)-4
4g,	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OPh	CH ₂ Ph(Me) ₄ -2,3,5,6
4h,	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OPh	CH ₂ Ph(Cl)-4
4i,	CH ₂ CH ₂ OPh(OCH ₂ CH ₃)-2	CH ₂ Ph(Me) ₂ -3,5
4j,	CH ₂ CH ₂ OPh(OCH ₂ CH ₃)-2	CH ₂ Ph(Me) ₃ -2,4,6
4k,	CH ₂ CH ₂ OPh(OCH ₂ CH ₃)-2	CH ₂ Ph(Me) ₄ -2,3,5,6
4l,	CH ₂ CH ₂ OPh(OCH ₂ CH ₃)-2	CH ₂ Ph(Me) ₅ -2,3,4,5,6
4m,	CH ₂ CH ₂ OPh(OCH ₂ CH ₃)-2	CH ₂ Ph(Me)-4
4n,	CH ₂ CH ₂ OPh(OCH ₂ CH ₃)-2	CH ₂ Ph(Cl)-4
4o,	CH ₂ CH ₂ OPh(OCH ₂ CH ₃)-2	CH ₂ Ph(<i>i</i> Pr)-4
4p,	CH ₂ CH ₂ OPh(OCH ₂ CH ₃)-2	CH ₂ Ph(<i>t</i> Bu)-4

Şekil 37. Sentezlenen PEPPSI tipi palladyum-NHC kompleksleri.

(iv) Sentezlenen **4a-4d** palladyum kompleksleri, 3,5-dimetilizoksazol'ün aril bromürlerle direkt C4-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 38).

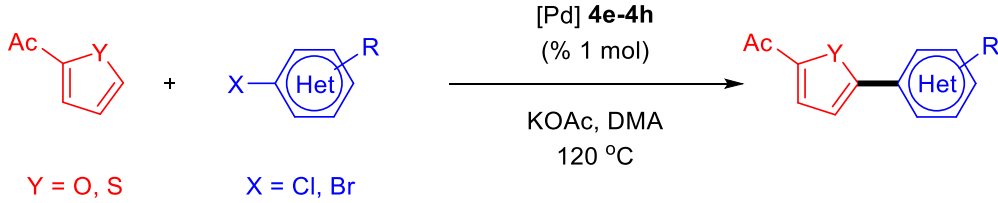


Şekil 38. Palladyum (**4a-4d**) katalizli 3,5-dimetilizoksazol'ün aril bromürlerle direkt C4-arilasyonu.

Tepkimeler % 1 mol katalizör yüklemesi varlığında ve 120 °C'de gerçekleştirilmiştir. Aril halojenür kaynağı olarak *para*-sübstüye, *orto*-sübstüye fenil bromürler ve heteroaril bromürler kullanılmıştır. **4a-4e** Katalizörleri varlığında, 30 dakika ile 8 saat arasında değişen tepkime sürelerinde % 5-98 arasında değişen verimler elde edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda genel olarak en iyi sonuçlara **4c** katalizörü varlığında ulaşılmıştır. Aril halojenür kaynağı olarak 3-bromokinolin kullanıldığında, 30 dakika gibi kısa bir sürede % 70-98 arasında değişen verimler elde edilmiştir. 1-Bromo-4-*tert*-bütilbenzen ve 2-bromotoluen gibi

sterik olarak hacimli aril bromürler kullanıldığında tepkime süresinin uzatılması gerektiği anlaşılmıştır.

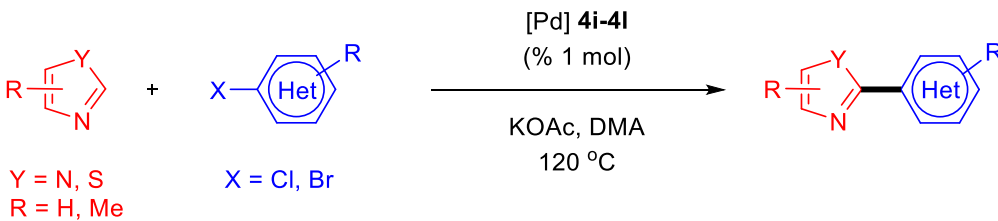
(v) Sentezlenen **4e-4h** palladyum kompleksleri, 2-asetilfuran ve 2-asetiltiyofen'in aril halojenürlerle direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 39).



Şekil 39. Palladyum (**4e-4h**) katalizli 2-asetilfuran ve 2-asetiltiyofen'in aril halojenürlerle direkt C5-arilasyonu.

Tepkimeler % 1 mol katalizör yüklemesi varlığında ve 120 °C'de gerçekleştirilmiştir. Aril halojenür kaynağı olarak *para*-süstitüye, *orto*-süstitüye fenil bromürler ve heteroaril bromürlerin yanı sıra, bazı tepkimelerde fenil klorür türevleri de kullanılmıştır. **4e-4h** Katalizörleri varlığında, aril bromürler için 2 saat ile 8 saat arasında değişen tepkime sürelerinde % 39-97 arasında değişen verimler gözlenirken, aril klorürler için 18 saat tepkime süresi sonunda % 57-87 arasında değişen verimler gözlenmiştir. Tepkimelerde 2-asetilfuran ve 2-asetiltiyofen için aynı koşullarda birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda genel olarak en iyi sonuçlara **4g** katalizörü varlığında ulaşılmıştır. 2-Bromotoluen, 2-bromobenzonitril, 4-bromoanisol ve 2-bromotiyofen gibi sterik olarak hacimli veya tepkimeye karşı isteksiz aril bromürler varlığında uzun tepkime sürelerine ihtiyaç duyulmuştur.

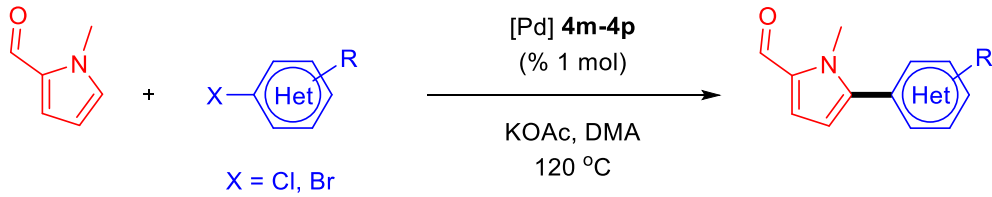
(vi) Sentezlenen **4i-4l** palladyum kompleksleri, 4,5-dimetiltiyazol ve 1-metilimidazol'ün aril halojenürlerle direkt C2- veya C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 40).



Şekil 40. Palladyum (**4i-4l**) katalizli 4,5-dimetiltiyazol ve 1-metilimidazol'ün aril halojenürlerle direkt C2- veya C5-arilasyonu.

Tepkimeler % 1 mol katalizör yüklemesi varlığında ve 120 °C'de gerçekleştirilmiştir. Aril halojenür kaynağı olarak *para*-süstitüye, *orto*-süstitüye fenil bromürler ve heteroaril bromürlerin yanı sıra, bazı tepkimelerde fenil klorür türevleri de kullanılmıştır. Tepkimelerde 4,5-dimetiltiyazol ve 1-metilimidazol için aynı koşullarda çok farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bu nedenle 1-metilimidazol için daha zorlayıcı koşullarda tepkimeler gerçekleştirilmiştir. 4,5-Dimetiltiyazol için, **4i-4I** katalizörleri varlığında aril bromürler için 1 saat ile 4 saat arasında değişen tepkime sürelerinde % 33-94 arasında değişen verimler gözlenirken, aril klorürler için 18 saat tepkime süresi sonunda % 45-88 arasında değişen verimler gözlenmiştir. Bununla birlikte 1-metilimidazol kullanıldığında daha uzun tepkime sürelerine ihtiyaç duyulmuştur. 1-Metilimidazol için, **4i-4I** katalizörleri varlığında, aril bromürler için 8 saat ile 12 saat arasında değişen tepkime sürelerinde % 30-90 arasında değişen verimler gözlenirken, aril klorürler için 24 saat gibi uzun bir tepkime süresi sonunda % 21-53 arasında değişen verimler gözlenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda genel olarak en iyi sonuçlara **4I** katalizörü varlığında ulaşılmıştır. 2-Bromotoluen ve 2-bromobenzonitril gibi sterik olarak hacimli aril bromürler varlığında daha uzun tepkime sürelerine ihtiyaç duyulmuştur.

(vii) Sentezlenen **4m-4p** palladyum kompleksleri, 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in aril halojenürlerle direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 41).



Şekil 41. Palladyum (**4m-4p**) katalizli 1-metilpirol-2-karboksaldehit'in aril halojenürlerle direkt C5-arilasyonu.

Tepkimeler % 1 mol katalizör yüklemesi varlığında ve 120 °C'de gerçekleştirilmiştir. Aril halojenür kaynağı olarak *para*-süstitüye, *orto*-süstitüye fenil bromürler ve heteroaril bromürler kullanılmıştır. **4m-4p** Katalizörleri varlığında, 1 saat ile 4 saat arasında değişen tepkime sürelerinde % 34-92 arasında değişen verimler gözlenirken, aril klorürler için 15 saat tepkime süresi sonunda % 52-87 arasında değişen verimler gözlenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda genel olarak en iyi sonuçlara **4p** katalizörü varlığında ulaşılmıştır. 2-Bromotoluen ve 2-bromobenzonitril gibi sterik olarak hacimli aril bromürler varlığında daha uzun tepkime sürelerine ihtiyaç duyulmuştur.

Sonuç olarak bu çalışma ile literatürde sınırlı sayıda olan, imidazolidin-2-iliden ligandı içeren PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı direkt arilasyon tepkimelerine yeni çalışmalar eklenmiş ve literatürdeki bu eksikliğin giderilmesi hususunda literatüre katkı sağlanmıştır. Ayrıca bu çalışma, sentezlenen bileşikler açısından organik ve organometalik kimyaya katkı sağladığı gibi, palladyum-NHC komplekslerinin C-H bağı arilasyonunda katalizör olarak kullanılması nedeniyle kataliz kimyasına da katkı sağlamaktadır. Bu ve buna benzer çalışmalar ile daha ileri Ar-Ge projelerinin gerçekleştirilebilmesi için ileriye dönük yeni fikirlerin oluşacağı açıktır. Aynı zamanda, gerçekleştirilen bu çalışmanın tıp, eczacılık ve malzeme bilimi gibi farklı alanlarda ihtiyaç duyulan bileşiklerin sentezi ve uygulamaları konusunda yenilik getireceğini de düşünmekteyiz.

Bu kapsamda, gerçekleştirilen çalışmadan elde edilen sonuçlar doğrultusunda ileride yapılabilecek çalışmalar için bazı öneriler şu şekilde sıralanabilir:

- Sentezlenen PEPPSI tipi palladyum komplekslerinin, direkt C-H bağı arilasyonu tepkimelerinden farklı olarak diğer C-C bağ oluşum tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenebilir.
- İmidazolidin-2-iliden karben öncülleri ile PEPPSI tipi palladyum komplekslerinden başka, farklı tipteki palladyum kompleksleri sentezlenip katalitik özellikleri incelenebilir ve PEPPSI tipi komplekslerin katalitik aktiviteleriyle karşılaştırılabilir.
- Sentezlenen imidazolidin-2-iliden karben öncülleri ile palladyum metalinden farklı olarak nikel, rutenyum, rodyum, iridyum, platin gibi kataliz alanında yaygın olarak kullanılan diğer geçiş metallerinin yeni metal-NHC kompleksleri sentezlenerek bu komplekslerin farklı katalitik uygulamalardaki aktiviteleri incelenebilir.
- Sentezlenen imidazolidin-2-iliden karben öncülleri ile biyolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan gümüş ve altın gibi geçiş metallerinden hazırlanabilecek metal-NHC komplekslerinin çeşitli medikal uygulamalardaki biyolojik özellikleri araştırılabilir.

Bu proje kapsamında yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarının SCI/SCI-Expanded kapsamındaki saygın uluslararası hakemli dergilerde yayınlanması planlanmaktadır. Bu bağlamda “*The direct C4-arylation of 3,5-dimethylisoxazole with aryl bromides catalyzed by imidazolidin-2-ylidene based palladium-PEPPSI complexes*” başlıklı bir adet çalışmamız SCI kapsamındaki *Inorganica Chimica Acta* dergisinde yayınlanmıştır (*Inorganica Chimica Acta* 504 (2020) 119454). Proje kapsamında gerçekleştirilen diğer katalitik çalışmaların bilimsel makalelere dönüştürülmesi için gerekli işlemler devam etmektedir.



6. KAYNAKLAR

Ackermann, L., Vicente, R., Kapdi, A. R. 2009. "Transition-Metal-Catalyzed Direct Arylation of (Hetero)Arenes by C-H Bond Cleavage", *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (52), 9792-9826.

Alberico, D., Scott, M. E., Lautens, M. 2007. "Aryl-Aryl Bond Formation by Transition-Metal-Catalyzed Direct Arylation", *Chemical Reviews*, 107, 174-238.

Beller, M., Bolm, C. 2004. *Transition Metals for Organic Synthesis: Building Blocks and Fine Chemicals*. Weinheim: Wiley-VCH.

Bellina, F., Rossi, R. 2009. "Transition Metal-Catalyzed Direct Arylation of Substrates with Activated sp^3 -Hybridized C-H Bonds and Some of Their Synthetic Equivalents with Aryl Halides and Pseudohalides", *Chemical Reviews*, 110, 1082-1146.

Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P., Bertrand, G. 2000. "Stable Carbenes", *Chemical Reviews*, 100(1), 39-92.

Cavallo, L., Correa, A., Costabile, C., Jacobsen, H. 2005. "Steric and electronic effects in the bonding of *N*-heterocyclic ligands to transition metals", *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 5407-5413.

Cepanec, I. 2004. *Synthesis of Biaryls*. London: Elsevier Ltd.

Chan, K.-T., Tsai, Y.-H., Lin, W.-S., Wu, J.-R., Chen, S.-J., Liao, F.-X., Hu, C.-H., Lee, H. M. 2010. "Palladium Complexes with Carbene and Phosphine Ligands: Synthesis, Structural Characterization, and Direct Arylation Reactions between Aryl Halides and Alkynes", *Organometallics*, 29, 463-472.

Chen, W., Yang, J. 2018. "Synthesis of *N*-Heterocyclic Carbene-PdCl-[(2-Pyridyl) Alkyl Carboxylate] Complexes and Their Catalytic Activities towards Arylation of (Benzo) Oxazoles with Aryl Bromides", *Journal of Organometallic Chemistry*, 872, 24-30.

Crabtree, R. H. 2005. "NHC ligands versus cyclopentadienyls and phosphines as spectator ligands in organometallic catalysis", *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 5451-5457.

de Meijere, A., Diederich, F. 2004. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*. (2. Baskı), Weinheim: Wiley-VCH.



TÜBİTAK

Eicher, T., Hauptmann, S., Speicher, A. 2013. *The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications* (3. Basım). Weinheim: Wiley-VCH.

Fortman, G. C., Nolan, S. P. 2011. "*N*-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands and Palladium in Homogeneous Cross-Coupling Catalysis: A Perfect Union", *Chemical Society Reviews*, 40, 5151-5169.

Glorius, F. 2007. *N*-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis. Heidelberg: Springer.

Hahn, F. E. 2006. "Heterocyclic Carbenes", *Angewandte Chemie International Edition*, 45(9), 1348-1352.

Hartwig, J. F. 2009. *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis* (1. Basım). Sausalito: University Science Books.

He, X.-X., Li, Y., Ma, B. B., Ke, Z., Liu, F. S. 2016. "Sterically Encumbered Tetraarylimidazolium Carbene Pd-PEPPSI Complexes: Highly Efficient Direct Arylation of Imidazoles with Aryl Bromides under Aerobic Conditions", *Organometallics*, 35, 2655-2663.

Herrmann, W. A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C., Artus, G. R. 1995. "Metal Complexes of *N*-Heterocyclic Carbenes a New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis", *Angewandte Chemie International Edition England*, 34(21), 2371-2374.

Herrmann, W. A., Köcher, C. 1997. "*N*-Heterocyclic Carbenes", *Angewandte Chemie International Edition England*, 36, 2162-2187.

Hofmann, N., Ackermann, L. 2013. "Meta-Selective C-H bond alkylation with secondary alkyl halides", *Journal of American Chemical Society*, 135, 5877-5884.

Hopkinson, M. N., Richter, C., Schedler, M., Glorius, F. 2014. "The an overview of *N*-heterocyclic carbenes", *Nature*, 510, 485-496.

Hu, L. Q., Deng, R. L., Li, Y. F., Zeng, C. J., Shen, D. S., Liu, F. S. 2018. "Developing Bis(imino)Acenaphthene-Supported *N*-Heterocyclic Carbene Palladium Precatalysts for Direct Arylation of Azoles", *Organometallics*, 37, 214-226.

Hu, X., Castro-Rodriguez, I., Meyer, K. 2004. "Dioxygen Activation by a Low-Valent Cobalt Complex Employing a Flexible Tripodal *N*-Heterocyclic Carbene Ligand", *Journal of American Chemical Society*, 126, 13464-13473.



TÜBİTAK

Huynh, H. V. 2017. *The Organometallic Chemistry of N-Heterocyclic Carbenes*, Hoboken: John Wiley & Sons.

Johansson Seechurn, C. C. C., Kitching, M. O., Colacot, T. J., Snieckus, V. 2012. "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize", *Angewandte Chemie International Edition*, 51(21), 5062-5085.

Kaloğlu, M., Demir Düşünceli, S., Özdemir, İ. 2020. "The first used butylene linked bis(*N*-heterocyclic carbene)-palladium-PEPPSI complexes in the direct arylation of furan and pyrrole", *Journal of Organometallic Chemistry*, 915, 121236.

Kaloğlu, M., Gürbüz, N., Yıldırım, İ., Özdemir, N., Özdemir, İ. 2020. "Well-Defined PEPPSI-Themed Palladium-NHC Complexes: Synthesis, and Catalytic Application in the Direct Arylation of Heteroarenes", *Applied Organometallic Chemistry*, 34(2), e5387.

Kaloğlu, M., Kaloğlu, N., Yıldırım, İ., Özdemir, N., Özdemir, İ. 2020. "Palladium-Carbene Catalyzed Direct Arylation of Five-Membered Heteroaromatics", *Journal of Molecular Structure*, 1206, 127668.

Kaloğlu, M., Özdemir, İ., Dorcet, V., Bruneau, C., Doucet, H. 2017. "Palladium-NHC-PEPPSI complexes: synthesis, characterization and catalytic activity in the direct C5-arylation of 2-substituted thiophene derivatives with aryl halides", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 10, 1382-1391.

Kaloğlu, N., Kaloğlu, M., Tahir, M. N., Arıcı, C., Bruneau, C., Doucet, H., Dixneuf, P. H., Çetinkaya, B., Özdemir, İ. 2018. "Synthesis of *N*-Heterocyclic carbene-palladium-PEPPSI complexes and their catalytic activity in the direct C-H bond activation" *Journal of Organometallic Chemistry*, 867, 404-412.

Karthik, S., Gandhi, T. 2018. "Dibenzofuran and Dibenzothiophene Based Palladium(II)/NHC Catalysts - Synthesis and Applications in C-C Bond Formation", *New Journal of Chemistry*, 42, 15811-15819.

Labadie, S. S. 1994. "3-Aryl-2, 4-pentanediones from 3,5-Dimethyl-4-iodoisoxazoles: An Application of a Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction", *Synthetic Communications*, 24, 709-719.



TÜBİTAK

Lei, P., Meng, G., Ling, Y., An, J., Szostak, M. 2017. "Pd-PEPPSI: Pd-NHC precatalyst for Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions of amides", *Journal of Organic Chemistry*, 82, 6638-6646.

Li, G., Shi, S., Lei, P., Szostak, M. 2018. "Pd-PEPPSI: Water-Assisted Suzuki-Miyaura Cross-Coupling of Aryl Esters at Room Temperature using a Practical Palladium-NHC (NHC = *N*-Heterocyclic Carbene) Precatalyst", *Advanced Synthesis and Catalysis*, 360, 1538-1543.

Li, J. J., Gribble, G. W., 2000. *Palladium in Heterocyclic Chemistry*. Amsterdam: Pergamon.

McGlacken, G. P., Bateman, L. M. 2009. "Recent advances in aryl-aryl bond formation by direct arylation", *Chemical Society Reviews*, 38, 2447-2464.

Negishi, E. 2002. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*. New York: Wiley-Interscience.

Nelson, D. J., Nolan, S. P. 2013. "Quantifying and Understanding the Electronic Properties of *N*-Heterocyclic Carbenes", *Chemical Society Reviews*, 42, 6723-6753.

Nolan, S. P. 2014. **N*-Heterocyclic Carbenes: Effective Tools for Organometallic Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH.

O'Brien, C. J., Kantchev, E. A. B., Valente, C., Hadei, N., Chass, G. A., Lough, A., Hopkinson, A. C., Organ, M. G. 2006. "Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd-NHC (NHC = *N*-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki-Miyaura Reaction", *Chemistry A European Journal*, 12, 4743-4748.

Otsuka, S., Yorimitsu, H., Osuka, A. 2015. "Palladium-Catalyzed Zinc-Amide-Mediated C-H Arylation of Fluoroarenes and Heteroarenes with Aryl Sulfides", *Chemistry A European Journal*, 21, 14703-14707.

Ott, I. 2017. "Medicinal Chemistry of Metal *N*-Heterocyclic Carbene (NHC) Complexes", in "Inorganic and Organometallic Transition Metal Complexes with Biological Molecules and Living Cells", Kam, K., Lo, W. (Eds.), Elsevier, Academic Press, pages: 147-179.

Özdemir, İ., Gök, Y., Özeroğlu, Ö., Kaloğlu, M., Doucet, H., Bruneau, C. 2010. "*N*-Heterocyclic Carbene: Useful Ligands for the Palladium-Catalysed Direct C5 Arylation of



TÜBİTAK

Heteroaromatics with Aryl Bromides or Electron-Deficient Aryl Chlorides”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 12, 1798-1805.

Perrin, D. D., Armarego, W. F. F., Perrin D. R. 1980. “Purification of laboratory chemicals”, Pergamon Press Ltd, (İkinci baskı).

Roger, J., Gottumukkala, A. L., Doucet, H. 2010. “Palladium-Catalyzed C3 or C4 Direct Arylation of Heteroaromatic Compounds with Aryl Halides by C-H Bond Activation”, *ChemCatChem*, 2, 20-40.

Shi, S., Lei, P., Szostak, M. 2017. “Pd-PEPPSI: A General Pd-NHC Precatalyst for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling of Esters by C-O Cleavage”, *Organometallics*, 36, 3784-3789.

Shi, Z. J., Li, B. J., Wan, X. B., Cheng, J., Fang, Z., Cao, B., Qin, C. M., Wang, Y. 2007. “Suzuki-Miyaura Coupling Reaction by Pd^{II}-Catalyzed Aromatic C-H Bond Activation Directed by an *N*-Alkyl Acetamino Group”, *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 5554-5558.

Shia, S., Szostak, M. 2017. “Pd-PEPPSI: a general Pd-NHC precatalyst for Buchwald-Hartwig cross-coupling of esters and amides (transamidation) under the same reaction conditions”, *Chemical Communications*, 53, 10584-10587.

Termaten, A. T., Schakel, M., Ehlers, A. W., Lutz, M., Spek, A. L., Lammertsma, K. 2003. “*N*-Heterocyclic Carbene Functionalized Iridium Phosphinidene Complex[Cp*(NHC)Ir=PMes*]: Comparison of Phosphinidene, Imido, and Carbene Complexes”, *Chemistry A European Journal*, 9, 3577-3582.

The Nobel prize in Chemistry 2010. Heck, R. F., Negishi, E., Suzuki, A.

<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/>

Son erişim tarihi: 5 Haziran 2020.

Uchiyama, D., Yabe, M., Kameyama, H., Sakamoto, T., Kondo, Y., Yamanaka, H. 1996. “Synthesis and reactions of 4-tributylstannyl-3-methylisoxazole”, *Heterocycles*, 43, 1301-1304.

Yamanaka, H., Shiraiwa, M., Yamamoto, E., Sakamoto, T. 1981. “Cross-coupling Reactions of Haloisoxazoles with Olefins and Acetylenes”, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 29, 3543-3547.



Zhao, Q., Meng, G., Nolan, S. P., Szostak, M. 2020. "N-Heterocyclic Carbene Complexes in C-H Activation Reactions", *Chemical Reviews*, 120, 1981-2048.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	MURAT KALOĞLU
Proje No:	119R003
Proje Başlığı:	Peepsi Tipi Palladyum-N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi Ve Direkt C-H Bağlı Arilasyonundaki Katalitik Uygulamaları
Proje Türü:	1002 - Hızlı Destek
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	İSMAİL ÖZDEMİR
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İNÖNÜ Ü. FEN-EDEBİYAT F. KİMYA B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/04/2019 - 15/04/2020
Onaylanan Bütçe:	45000.0
Harcanan Bütçe:	43394.82
Öz:	PEPPSI-tipi palladyum-N-heterosiklik karben (NHC) kompleksleri son zamanlarda C-H bağı arilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak yoğun bir ilgi görmektedir. Yapılan çalışmaların çoğunda, benzimidazol-2-iliden ve imidazol-2-iliden ligandı içeren palladyum-NHC kompleksleri kullanılmıştır, ancak imidazolidin-2-iliden ligandı içeren palladyum-NHC komplekslerinin kullanıldığı çalışmaların sayısı oldukça sınırlıdır. Bu nedenle, bu çalışmada imidazolidin-2-iliden ligand öncülü olarak on altı yeni imidazolinyum tuzu ve bunların on altı yeni PEPPSI tipi palladyum-NHC kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm yeni bileşiklerin karakterizasyonu uygun spektroskopik ve analitik yöntemlerle yapılmıştır. Daha sonra sentezlenen palladyum komplekslerinin, izoksazol, furan, tiyofen, tiyazol, imidazol ve pirol gibi heteroaromatik bileşiklerin aril halojenürlerle direkt C-H bağı arilasyonu tepkimelerindeki katalitik aktivitesi incelenmiştir.
Anahtar Kelimeler:	N-Heterosiklik karben, İmidazolidin-2-iliden, Palladyum, PEPPSI, Direkt arilasyon, Heteroarenler
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır