

**T.C.  
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA BİLİM DALI  
ANORGANİK KİMYA ANABİLİM DALI**

**PALLADYUM/FERROSENİLMETİLİMİDAZOLİNYUM  
KATALİTİK SİSTEMİNİN MİZOROKİ-HECK REAKSİYONUNDAKİ  
İN SİTU UYGULAMALARI**

**Dilara MUSAOĞLU**

**Danışman  
Prof. Dr. Funda DEMİRHAN**



**MANİSA-2018**

**Dilara  
MUSAOĞLU**

**PALLADYUM/FERROSENİL METİLİMİD AZOLİNYUM KATALİTİK SİSTEMİNİN MİZOROKİ-  
HECK REAKSİYONUNDAKİ İN SİTU UYGULAMALARI**

**2018**

## TEZ ONAYI

**Dilara MUSAOĞLU** tarafından hazırlanan "**Palladyum/Ferrosenilmetilimidazolinyum Katalitik Sisteminin Mizoroki-Heck Reaksiyonundaki İn Situ Uygulamaları**"adlı tez çalışması 25/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman Prof. Dr. Funda DEMİRHAN**  
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

**Jüri Üyesi Prof. Dr. Funda DEMİRHAN**  
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

**Jüri Üyesi Prof. Dr. M.Emin GÜNAY**  
Adnan Menderes Üniversitesi

**Jüri Üyesi Doç. Dr. Şebnem E. SÖZERLİ**  
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Dilara MUSAOĞLU**



# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

İÇİNDEKİLER .....	I
KISALTMA VE SEMBOLLER DİZİNİ.....	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
TABLO DİZİNİ .....	VIII
TEŞEKKÜR.....	XI
ÖZET.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. İmidazolyum Tuzları.....	3
2.1.1. Ferrosen İmidazolyum Tuzları.....	5
2.2. Heck Reaksiyonları.....	14
2.3. (Benz)İmidazolyum Tuzları ve Heck Reaksiyonlarındaki Uygulamaları ...	17
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	54
3.1. Kullanılan Cihazlar .....	54
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	54
3.3. Yardımcı Ligand Sentezi .....	55
3.3.1. <i>N,N'</i> -Bis(ferrosenilmetil)imidazolyum klorür Sentezi (3).....	55
3.3.2. <i>N,N'</i> -Bis(ferrosenilmetil)imidazolyum bromür Sentezi (4).....	56
3.4. Mizoroki-Heck Reaksiyonları.....	57
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	58
4.1. Yardımcı Ligand Sentezine İlişkin Veriler .....	58
4.2. Yardımcı Ligantın, Pd(OAc) <sub>2</sub> Varlığında Mizoroki-Heck Reaksiyonu Denemeleri.....	61
4.2.1. Bromobenzen ile etil akrilatın Mizoroki-Heck reaksiyonu .....	69
4.2.2. 1-bromo-4-nitrobenzen/1-iyodo-4-nitrobenzen ile etil akrilatın Mizoroki-Heck reaksiyonu .....	70
4.2.3. 4-bromoanisol/4-iyodoanisol ile etil akrilatın Mizoroki-Heck reaksiyonu .....	73
4.2.4. 4-iyodotoluen ile etil akrilatın Mizoroki-Heck reaksiyonu .....	76
4.2.5. 4-iyodobenzoik asit ile etil akrilatın Mizoroki-Heck reaksiyonu .....	79
4.2.6. 4-bromoasetofenon ile etil akrilatın Mizoroki-Heck reaksiyonu.....	80
4.2.7. Bromobenzen ile stirenin Mizoroki-Heck reaksiyonu.....	81

4.2.8. 1-bromo-4-nitrobenzen/1-iyodo-4-nitrobenzen ile stirenin Mizoroki-Heck reaksiyonu.....	82
4.2.9. 4-bromoanisol/4-iyodoanisol ile stirenin Mizoroki-Heck reaksiyonu.....	85
4.2.10. 4-iyodotoluen ile stirenin Mizoroki-Heck reaksiyonu.....	86
4.2.11. 4-iyodobenzoik asit ile stirenin Mizoroki-Heck reaksiyonu.....	89
4.2.12. 4-bromoasetofenon ile stirenin Mizoroki-Heck reaksiyonu.....	90
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	93
KAYNAKLAR .....	107
ÖZGEÇMİŞ .....	112



## KISALTMA VE SEMBOLLER DİZİNİ

<b>BzIm</b>	: Benzimidazolyum
<b>bmim</b>	: butilmetilimidazolyum
<b>Boc<sub>2</sub>O</b>	: di-tert-butildikarbonat
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	: Diklorometan
<b>CO<sub>2</sub>Et</b>	: Etil akrilat
<b>DMF</b>	: Dimetil formamit
<b>DMAc</b>	: Dimetil asetemit
<b>DMA</b>	: Dimetil amit
<b>DMSO</b>	: Dimetil sülfoksit
<b>dba</b>	: dibenzilidenaseton
<b>Ekv</b>	: Ekvivalent
<b>eşd</b>	: eşdeğer
<b>EtOH</b>	: Etanol
<b>Et<sub>2</sub>O</b>	: Eter
<b>Et<sub>3</sub>N</b>	: Trietilamin
<b>Fc</b>	: Ferrosen
<b>FcCHO</b>	: Ferrosenkarboksialdehit
<b>FcNN</b>	: <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin
<b>FT-IR</b>	: Fourier Transform Infrared
<b>GC</b>	: Gaz Kromatografisi
<b>IL</b>	: İyonik sıvı
<b>Im</b>	: İmidazolyum
<b>KBr</b>	: Potasyum bromür
<b>KOBu<sup>t</sup></b>	: Potasyum tersiyer butoksit
<b>LiAlH<sub>4</sub></b>	: Lityum alüminyum hidrür
<b>mmol</b>	: milimol
<b>Net<sub>3</sub></b>	: trietilamin
<b>NHC</b>	: <i>N</i> -Heterosiklik karben
<b>NMR</b>	: Nükleer Manyetik Rezonans
<b>ORTEP</b>	: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
<b>OAc</b>	: Asetat

<b>Ph</b>	: Fenil
<b>Pd(OAc)<sub>2</sub></b>	: Palladyum asetat
<b>HPPPh<sub>2</sub></b>	: difenilfosfin
<b>s</b>	: Saat
<b>TBAB</b>	: Tetrabutil amonyum bromür
<b>TBAN</b>	: Tetrabutil amonyum nitrat
<b>THF</b>	: Tetrahidrofuran
<b>X</b>	: Halojen
<b>X-Ray</b>	: X-Işını





## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.1. Heck reaksiyonu ve ferrosenil benzimidazolyum ve imidazolyum tuzlarının yapısı [6] .....	2
Şekil 2.1.1. Biyolojik aktiviteye sahip imidazolyum ve pirolidinyum tuzları [9].....	3
Şekil 2.1.2. Doğal ürünlerden izole edilen imidazolyum tuzları [8].....	3
Şekil 2.1.3. Yaygın bazı oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar [9].....	4
Şekil 2.1.4. Fenil iyodürün etil akrilat ile Heck reaksiyonu [14].....	5
Şekil 2.1.5. Ferrosen bileşiklerinin yapısı .....	5
Şekil 2.1.6. İmidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının sentez yolları [16] .....	6
Şekil 2.1.7. W(0), Pd(II)ve Hg(II) ile metal komplekslerinin sentez şeması [16].....	7
Şekil 2.1.8. 1,3-bis(ferrosenilmetil)imidazolyum iyodür bileşiğinin kristal yapısı [16] .....	7
Şekil 2.1.9. a ve b tuzlarının ORTEP diyagramları [16].....	8
Şekil 2.1.10. Sentezlenen anyon reseptörleri [17].....	8
Şekil 2.1.11. bis[1,3(ferrosenilmetil)benzimidazolin-2-iliden]-diiodopalladyum(II) ve bis[1-ferrosenil-3-metil-benzimidazolin-2-iliden] tetra karbonil tungsten(0) bileşiklerinin kristal yapıları [18].....	9
Şekil 2.1.12. 1a ve 1b tuzların sentez yolu [19].....	9
Şekil 2.1.13. Sentezlenen 1b tuzunun ORTEP diyagramı [20].....	10
Şekil 2.1.14. 1,1-bis[(tert-bütilimidazolyum)-3metil]ferrosendiklorür(1) tuzunun ORTEP diyagramı [21] .....	10
Şekil 2.1.15. İki imidazolyum halkası içeren karbenin yapısı ve ORTEP diyagramı [22] .....	11
Şekil 2.1.16. 3a ve 3b bileşiklerinin ORTEP diyagramları [23].....	11
Şekil 2.1.17. Ferrosen grubu içeren metilimidazolyum tuzları [24].....	12
Şekil 2.1.18. <i>N,N</i> -bis (ferrosenilmetil)imidazolyum tuzlarının yapısı [7]. .....	12
Şekil 2.1.19. 1-9 nolu tuzların sentez yolları [25].....	13
Şekil 2.2.1. Heck reaksiyonun genel denklemi .....	15
Şekil 2.2.2. Heck reaksiyonunun mekanizması .....	16
Şekil 2.3.1. 1-etilendifenilfosfino-3-(mesitil)imidazol-2-iliden bileşiğinin sentez yolu [26].....	17

Şekil 2.3.2. Aril halojenürlerin n-bütülaakrilat ile Pd/tuz katalizli Heck reaksiyonu [26]	17
.....	17
Şekil 2.3.3. İmidazolyum tuzunun (A) yapısı [27]	19
Şekil 2.3.4. Tetrahidropirimidin tuzlarının sentez yolları [28]	21
Şekil 2.3.5. Benzimidazolyum tuzları [29]	23
Şekil 2.3.6. Benzimidazolyum ve imidazolyum tuzlarının yapısı [6]	25
Şekil 2.3.7. Bis(benzimidazolyum) tuzlarının yapısı [30]	27
Şekil 2.3.8. 1,3-dialkilimidazolyum tuzlarının (2a-2e) sentezi [31]	29
Şekil 2.3.9. Pirazin-köprülü diimidazolyum tuzlarının sentez yolu ve 3 ve 8 pirazin-köprülü diimidazolyum katyonlarının kristal yapıları [32]	31
Şekil 2.3.10. 1-bütüla-3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat ([bmim][PF <sub>6</sub> ]) iyonik sıvısının yapısı [33]	33
Şekil 2.3.11. Yardımcı katalizör olarak kullanılan imidazolyum tuzlarının molekül yapıları [34]	34
Şekil 2.3.12. (4a) ve (4b) bis-imidazolyum bileşiklerinin molekül yapıları [35]	35
Şekil 2.3.13. (4b) bileşiğinin X ışını kırınımı kristal yapısı [35]	35
Şekil 2.3.14. İmidazolyum tuzunun (2) yapısı	37
Şekil 2.3.15. İmidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının sentez yolları [37]	38
Şekil 2.3.16. Palladyum katalizli Mizoroki-Heck bağlanma reaksiyonlarında ligand olarak kullanılan imidazolyum tuzları [38]	40
Şekil 2.3.17. Kiral imidazolyum tuzlarının sentezi (1) [39]	42
Şekil 2.3.18. 1a-PF <sub>6</sub> imidazol tuzunun kristal yapısı [39]	42
Şekil 2.3.19. Heteroaril ikameli imidazolyum (1a-c), pirimidinyum (2a-c) ve diazepinyum (3a-c) tuzlarının sentezi [40]	44
Şekil 2.3.20. 1,3-pirimidinyum hekzaflorofosfat tuzu (2b) yapısal olarak tek kristalli yapısı [40]	44
Şekil 2.3.21. 1,3-dialkil-4-metilimidazolyum tuzları [41]	47
Şekil 2.3.22. Yüzey aktif NHC'lerin sentezi [42]	49
Şekil 2.3.23. 1-benzilimidazol (3a) ve 1-(9-antrasenilmetil)imidazol tuzları (3b) [43]	50
.....	50
Şekil 2.3.24. Amino amidler ve imidazolyum tuzlarının sentez yolu [44]	52
Şekil 2.3.25. Dikarbomil içeren imidazolyum klorür (5) sentezi [44]	52
Şekil 4.2.1. İyodobenzenin etil akrilat ve stiren ile Mizoroki-xHeck reaksiyonu	61
Şekil 4.2.2. İzole edilen etil sinamatın IR spektrumu	67

Şekil 4.2.3. İzole edilen etil sinamatın $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	68
Şekil 4.2.4. İzole edilen <i>trans</i> -1,2-difeniletilenin IR spektrumu .....	68
Şekil 4.2.5. İzole edilen <i>trans</i> -1,2-difeniletilenin $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	69
Şekil 4.2.6. İzole edilen 3-(4-nitrofenil)-2-propenoik asit etil esterinin IR spektrumu	72
Şekil 4.2.7. İzole edilen 3-(4-nitrofenil)-2-propenoik asit etil esterinin $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	73
Şekil 4.2.8. İzole edilen 3-(4-metoksifenil)-2-propenoik asit etil esterinin IR spektrumu .....	75
Şekil 4.2.9. İzole edilen 3-(4-metoksifenil)-2-propenoik asit etil esterinin $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	76
Şekil 4.2.10. İzole edilen etil(2E)-3-(4-metilfenil)-2-propenoatın IR spektrumu.....	78
Şekil 4.2.11. İzole edilen etil(2E)-3-(4-metilfenil)-2-propenoatın $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	79
Şekil 4.2.12. İzole edilen <i>trans</i> -4-nitro stilben IR spektrumu.....	84
Şekil 4.2.13. İzole edilen <i>trans</i> -4-nitro stilben $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	85
Şekil 4.2.14. İzole edilen 1-metil-4-[(E)-2-fenilvinil]benzen IR spektrumu .....	88
Şekil 4.2.15. İzole edilen 1-metil-4-[(E)-2-fenilvinil]benzen $^1\text{H}$ NMR spektrumu..	89
Şekil 4.2.16. İzole edilen 4-asetil <i>trans</i> stilben IR spektrumu.....	91
Şekil 4.2.17. İzole edilen 4-asetil <i>trans</i> stilben $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	92

## TABLO DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 2.3.1. Aril halojenürlerin n-bütillakrilat ile Pd/tuz katalizli Heck reaksiyonu verileri [26].....	18
Tablo 2.3.2. Tetra-n-bütillamonyum halojenür tuzlarının aktivitesinin gösterildiği Heck reaksiyonları izole verim verileri [27] .....	20
Tablo 2.3.3. Pd katalizli Heck reaksiyonları [28] .....	22
Tablo 2.3.4. Bis(benzimidazolyum) tuzları/Pd katalizli Heck reaksiyonları [29] .....	24
Tablo 2.3.5. 1-bromo-4-nitrobenzen ile etil akrilatın Heck reaksiyonu katalitik verileri [6].....	26
Tablo 2.3.6. Bis(benzimidazolyum) tuzlarının Heck reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri [30].....	28
Tablo 2.3.7. 2a-2e tuzlarının katalitik aktiviteleri [31] .....	30
Tablo 2.3.8. 4-bromobenzaldehit ile stiren'in palladyum katalizli Heck kenetlenme reaksiyonuna ilişkin katalitik veriler [32] .....	32
Tablo 2.3.9. 4-bromobenzaldehit ile butil akrilat'ın palladyum katalizli Heck kenetlenme reaksiyonuna ilişkin katalitik veriler [32].....	32
Tablo 2.3.10. İmidazol içeren iyonik sıvılar varlığında gerçekleştirilen Heck reaksiyonu [33].....	33
Tablo 2.3.11. İmidazolyum tuzlarının Heck reaksiyonlarındaki GC ölçüm sonuçları .....	34
Tablo 2.3.12. (4a) ve (4b) bis-imidazolyum tuzlarının Heck reaksiyonlarına etkisi [35] .....	36
Tablo 2.3.13. (2) tuzunun etil akrilat, <i>tert</i> -bütillakrilat, stiren, akrilamid ile Heck-Matsuda reaksiyonu [36].....	37
Tablo 2.3.14. (1a) tuzunun Heck reaksiyonuna katalitik etkisi [37].....	39
Tablo 2.3.15. İmidazol/benzimidazol tuzlarının Heck reaksiyonundaki katalitik etkisi [37] .....	39
Tablo 2.3.16. Pd katalizli Mizoroki-Heck reaksiyonları için optimize edilmiş reaksiyon koşulları [38].....	41
Tablo 2.3.17. İyodobenzen ve etil akrilat'ın Heck reaksiyonu üzerindeki ligand etkisi [39] .....	43

Tablo 2.3.18. Çeşitli aril bromürlerle stirenin Mizoroki-Heck bağlanma reaksiyonu [40] .....	46
Tablo 2.3.19. Aril bromürlerin stiren ile Heck birleşme reaksiyonu [41].....	48
Tablo 2.3.20. Yüzey aktif NHC'lerin Mizoroki-Heck reaksiyonuna katalitik etkisi [42] .....	49
Tablo 2.3.21. (3a) ve (3b) ligandlarının katalitik aktivitelerinin ölçüldüğü Heck reaksiyonu denemeleri [43].....	51
Tablo 2.3.22. (4a) ve (5) imidazolyum tuzlarının Matsuda-Heck reaksiyonundaki katalitik aktivitesi [44] .....	53
Tablo 4.1.1. (1) nolu bileşiğin IR spektrumu [7, 45–48] .....	58
Tablo 4.1.2. (2) nolu bileşiğin IR spektrumu [7, 45, 46] .....	59
Tablo 4.1.3. (3) nolu bileşiğin IR spektrumu [7] .....	59
Tablo 4.1.4. (4) nolu bileşiğin IR spektrumu [7] .....	60
Tablo 4.2.1. Mizoroki-Heck reaksiyonları için çözücü etkisi .....	62
Tablo 4.2.2. Mizoroki-Heck reaksiyonları için süre etkisi.....	63
Tablo 4.2.3. Mizoroki-Heck reaksiyonları için sıcaklık etkisi.....	64
Tablo 4.2.4. Mizoroki-Heck reaksiyonları için baz etkisi.....	65
Tablo 4.2.5. Mizoroki-Heck reaksiyonları için yardımcı ligand etkisi .....	66
Tablo 4.2.6. Bromobenzen ile etil akrilat arasındaki Mizoroki- Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler .....	70
Tablo 4.2.7. 1-bromo-4-nitrobenzen ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler.....	71
Tablo 4.2.8. 4-bromoanisol/4-iyodoanisol ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler.....	74
Tablo 4.2.9. 4-iyodotoluen ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler .....	77
Tablo 4.2.10. 4-iyodobenzoik asit ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler.....	80
Tablo 4.2.11. 4-bromoasetofenon ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler.....	81
Tablo 4.2.12. Bromobenzen ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler .....	82
Tablo 4.2.13. 1-bromo-4-nitro benzen ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler.....	83

Tablo 4.2.14. 4-bromoanisol/4-iyodoanisol ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler.....	86
Tablo 4.2.15. 4-iyodotoluen ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler .....	87
Tablo 4.2.16. 4-iyodobenzoik asit ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler .....	90
Tablo 4.2.17. 4-bromoasetofenon ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler .....	91
Tablo 5.1. Olefinin etil akrilat olduğu Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonları sonucunda elde edilen veriler.....	96
Tablo 5.2. Olefinin stiren olduğu Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonları sonucunda elde edilen veriler.....	101

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarımı gerçekleştirmemde bilgi ve deneyimleriyle bana her türlü desteği sağlayan, birlikte çalışmaktan her zaman onur duyduğum hocam Sayın Prof. Dr. Funda DEMİRHAN'a,

Çalışmalarım boyunca desteklerini benden esirgemeyen her zaman yanımda olduğunu hissettiren Sayın Arş. Gör. Hülya AVCI ÖZBEK'e,

Yüksek lisans çalışmama “*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolyum Klorür ve/veya Bromür Tuzlarının Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı 2015-168 No'lu münferit proje ile sağladıkları maddi destekten ötürü Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Yardım ve önerilerini hiç eksik etmeyen Sayın Arş. Gör. Dr. Pelin AKTAŐA'a ve Sayın Arş. Gör. Dr. Gözde MURAT SALTAN'a,

Tez çalışmamı kapsayan sürecin, en zorlu aşamalarında benimle birlikte çabalayan ve bana sağladıkları sonsuz moral ve motivasyon için kardeşim Leyla İpek MUSAOĞLU'na ve çok kıymetli arkadaşım Murat ACAR'a,

Çalışmamın en başından itibaren sabırla ve sevgiyle yanımda olan hayattaki en büyük şansım aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Dilara MUSAOĞLU

Manisa, 2018

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

### Palladyum/Ferrosenilmetilimidazolinyum Katalitik Sisteminin Mizoroki-Heck Reaksiyonundaki İn Situ Uygulamaları

Dilara MUSAOĞLU

Manisa Celal Bayar Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı/Anorganik

Danışman: Prof. Dr. Funda DEMİRHAN

Bu tez çalışmasında; *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür ve bromür tuzlarının Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonlarında Pd(OAc)<sub>2</sub> varlığında yardımcı ligand olarak katalitik aktivitesi incelenmiştir. Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonları için stiren ve etil akrilat olmak üzere iki farklı olefin ile çalışmalar yapılmıştır. Mizoroki-Heck katalitik çalışmaları için örnek reaksiyon iyodobenzen ile etil akrilat/stiren arasındaki reaksiyon seçilmiştir. Bu reaksiyon üzerinde baz, sıcaklık, süre, çözücü ve yardımcı ligand etkisi kavramları incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Örnek reaksiyonlar için optimum koşullar süre 4 saat, sıcaklık 140 °C, baz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, çözücü DMF, katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub> + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu, substrat/katalizör mol oranı 1/50 olarak belirlenmiştir. Diğer katalitik testler bu koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonlarından elde edilen % verimlerin yüksek olması; *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzunun bu reaksiyonlar için etkin bir yardımcı ligand olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Ferrosen, İmidazolinyum Tuzları, Kataliz, Heck

2018, 112 sayfa



## ABSTRACT

M. Sc. Thesis

### In Situ Applications of the Palladium / Ferrocenylmethylimidazolium Catalytic System in the Mizoroki-Heck Reaction

Dilara MUSAOĞLU

Manisa Celal Bayar University  
Graduate School of Applied and Natural Sciences  
Department of Chemistry/ Inorganic

Supervisor: Prof. Dr. Funda DEMİRHAN

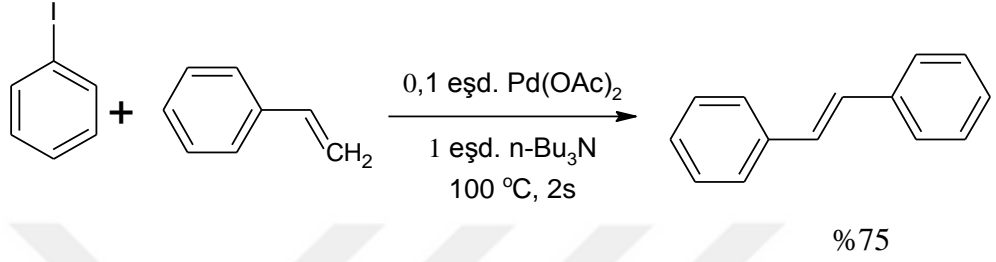
In this thesis study; *N,N'*-bis(ferrocenylmethyl)imidazolium chloride and bromide salts as auxiliary catalysts in the presence of Pd(OAc)<sub>2</sub> in Mizoroki-Heck coupling reactions have been investigated. Two different olefins, styrene and ethyl acrylate, have been studied for heck coupling reactions. The reaction between the sample reaction iodobenzene and the ethyl acrylate/styrene was chosen for Mizoroki-Heck catalytic studies. On this reaction, optimum conditions were determined by examining the concepts of base, temperature, time, solvent and catalyst effect. The optimum conditions for the sample reactions were determined to be 4 hours, temperature 140 °C, base K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, solvent DMF, catalyst Pd(OAc)<sub>2</sub> + *N,N'*-bis(ferrocenylmethyl) imidazolium chloride salt, substrate/catalyst molar ratio 1/50. Other catalytic tests were performed under these conditions. High yields obtained in Mizoroki-Heck coupling reactions; *N,N'*-bis(ferrocenylmethyl) imidazolium chloride salt is a effective catalyst for Mizoroki-Heck chelating reactions.

**Keywords: Ferrocene, Imidazolium Salts, Catalysis, Heck**

**2018, 112 pages**

## 1. GİRİŞ

1970'lerin başında, T. Mizoroki ve R.F. Heck birbirinden bağımsız olarak aril, benzil ve vinil halojenürlerin, bir amin bazı ve Pd(0) katalizörlüğünde, yüksek sıcaklıklarda olefinlerle aril, benzil ve stiril bağlı olefinler oluşturmak üzere reaksiyona girdiklerini keşfetmişlerdir [1–3].



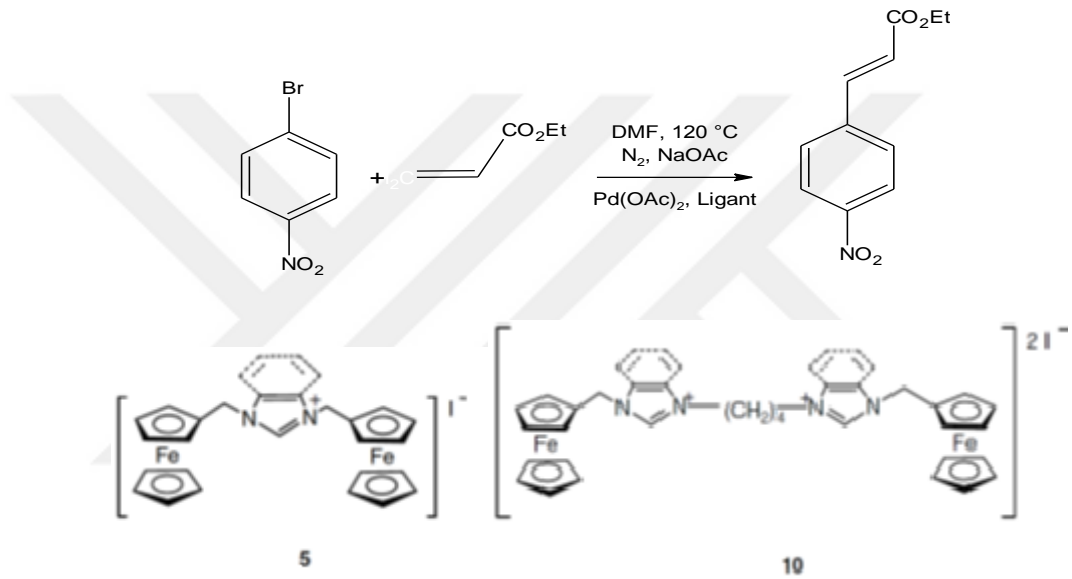
Günümüzde palladyum katalizli olefinlerin arillenmesi ve alkillenmesi Heck reaksiyonu olarak bilinmektedir. Heck reaksiyonu keşfedildiğinden beri organik sentezlerde en yaygın olarak kullanılan C-C bağ oluşturma araçlarından biri haline gelmiştir [4]. Son 25 yıldır özellikle sentetik kimya alanında yaygın olarak kullanılan Heck reaksiyonları polimer kimyasında, ilaç, boya ve elektronik sanayilerinde, hidrokarbonların, enantiyomerlerin ve aktif biyolojik bileşiklerin sentezinde uygulama alanı bulmuştur [5].

Eczacılık ve elektronik sanayisinde kullanılan moleküllerin Heck reaksiyonları ile ticari olarak üretimi için “kusursuz ve etkili” bir yöntem geliştiren üç bilim adamı Prof. Richard Heck, Prof. Ei-Ichi Negishi, Prof. Akira Suzuki Heck reaksiyonu üzerine yaptıkları çalışmalarından dolayı 2010 yılında Nobel ödülünü kazanmışlardır.

Literatürde Mizoroki-Heck reaksiyonlarında palladyum bileşiklerinin [(PdCl<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>, Pd(dba)<sub>2</sub>)] katalizör, (benz)imidazolyum tuzlarının yardımcı ligand olarak kullanıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bunlardan bir kısmı Bölüm 2.3.’ de verilmiştir. Bunun yanında ferrosenil imidazolyum tuzlarının Heck reaksiyonlarında palladyum varlığında yardımcı ligand olarak kullanıldığı çalışmalar literatürde sınırlı sayıdadır.

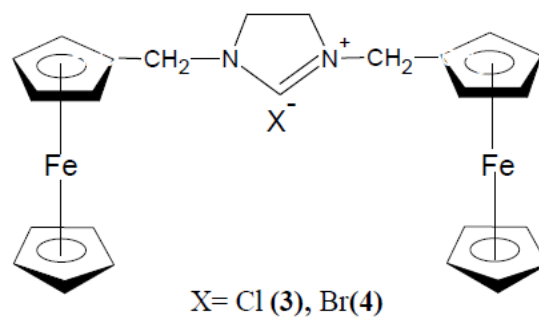
Dallas ve arkadaşları 2007’de çeşitli ferrosenil imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarını sentezini gerçekleştirmiş (Şekil 1.1.) ve antifungal ve antibakteriyel

özelliklerini incelemişlerdir. Yapısı aydınlatılmış olan tuzlardan **5** ve **10** tuzlarını (Şekil 1.1.) Heck reaksiyonunda yardımcı ligand olarak kullanarak tuzların katalitik aktivitelerini rapor etmişlerdir. Dallas ve arkadaşlarının ferrosenil imidazolyum/benzimidazolyum tuzlarını yardımcı ligand olarak kullandıkları 1-bromo-4-nitrobenzenin etil akrilat ile Pd(OAc)<sub>2</sub> varlığında ve 120 °C sıcaklıkta gerçekleştirdikleri Mizoroki-Heck reaksiyonu için, sadece Pd(OAc)<sub>2</sub> katalizör olarak kullanıldığı durumda verimin % 20; Pd(OAc)<sub>2</sub> yanında **5** ve **10** tuzlarının yardımcı ligand olarak kullanıldığında ise verimin oldukça artış göstererek sırasıyla, % 91 ve % 94'e ulaştığı rapor edilmiştir [6].



**Şekil 1.1.** Mizoroki-Heck reaksiyonu ve ferrosenil benzimidazolyum ve imidazolyum tuzlarının yapısı [6]

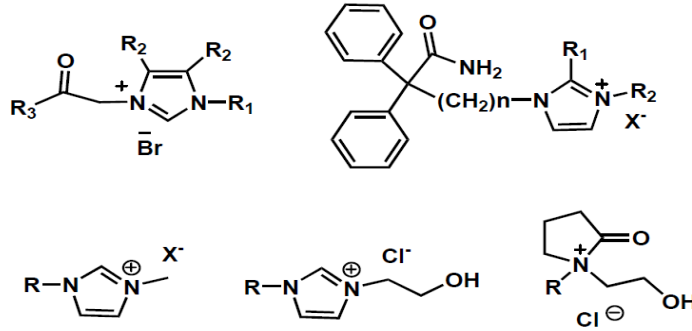
Bu tez çalışmasında aşağıda yapısı verilen, grubumuz tarafından sentezlenip yapısı aydınlatılan *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolyum klorür/bromür tuzlarının [7] Mizoroki-Heck reaksiyonundaki katalitik aktivitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.



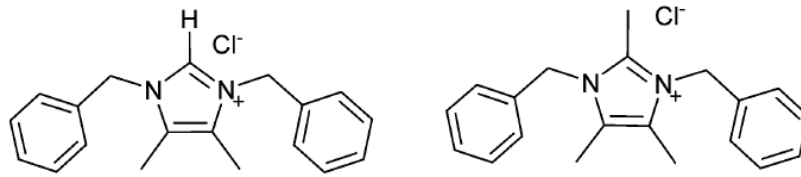
## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. İmidazolyum Tuzları

İmidazolyum tuzları heterosiklik iki azot atomunun alkilasyonu yoluyla imidazol halkalarından elde edilen türevlerdir. Bu tür imidazolyum tuzları doğal ürünler içinde bulunabilir ve insan vücudundaki birçok yapı ve fonksiyonda kritik rol oynar. İmidazol halkasının işlevselliği, ligand olarak metallere bağlanma yeteneği ve ilaçlar ve proteinler ile hidrojen bağları oluşturması ile açıklanabilir [8]. Biyolojik aktiviteye sahip imidazolyum ve pirolidinyum tuzlarına bazı örnekler Şekil 2.1.1.'de, doğal ürünlerden izole edilen imidazolyum tuzlarına bazı örnekler ise Şekil 2.1.2.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1.1. Biyolojik aktiviteye sahip imidazolyum ve pirolidinyum tuzları [9]



Şekil 2.1.2. Doğal ürünlerden izole edilen imidazolyum tuzları [8]

İmidazolyum tuzlarının yapı ve özellikleri incelendiğinde, katyonu veya karşı tarafına bağlı kısım değiştirildiği zaman özelliklerinin farklılaşması, imidazolyum tuzlarının kullanım amacımıza göre özelliklerini ayarlamamıza olanak sağlamaktadır. Bu nedenle imidazolyum tuzları tıpta, malzeme biliminde ve kimya alanında oldukça önemli bir ilgi görmüştür. İmidazolyum tuzları nanoparçaların eldesinde, katalitik

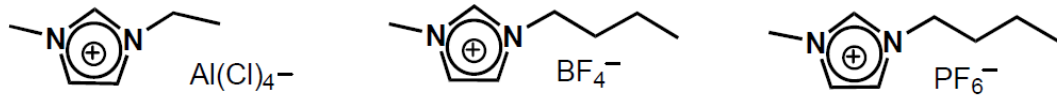
reaksiyonlarda ve çözeltilerden metal iyonlarının ayrılmasında kullanılmak amacıyla istenilen yapıda sentezlenebilmektedirler [10].

Aynı zamanda imidazolyum tuzları, *N*-heterosiklik karbenler (NHC'ler) veya bisimidazolidinlerin hazırlanması için öncül bileşikler olarak da kullanılabilir. NHC'ler metal kompleksleri için ligandlar olarak kullanılmıştır ve bu NHC-metal kompleksleri antimikrobiyal ve antitümör ajanlar olarak geliştirilmiştir.

İmidazolyum tuzları, düşük buhar basıncı ve yüksek kimyasal kararlılıkları nedeniyle elektrolitler veya yeşil çözücüler olarak kullanılabilen iyonik sıvı olarak iyi bilinmektedir [9].

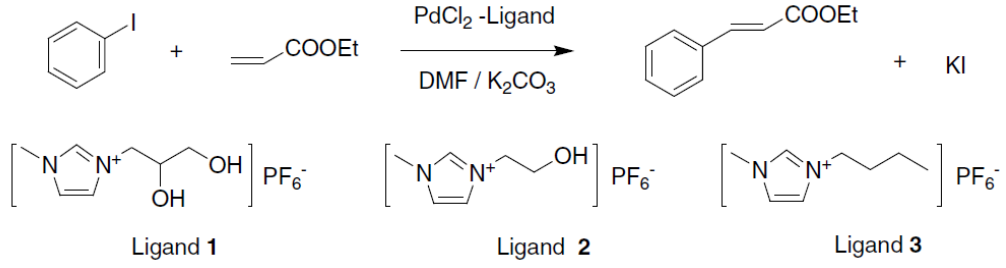
İyonik sıvılar toksisite ve çevresel etki (biyolojik birikim ve biyo-bozunabilirlik gibi) gibi biyolojik özelliklerinden dolayı, endüstriyel kimya alanında farklı proseslerde (ayırma-eksraksiyon, biyolojik süreçler) organik çözücü olarak kullanım alanı bulmaktadır [9].

Oda sıcaklığında iyonik sıvı olan imidazolyum tuzları organik kimya alanında ise güneş pillerinin eldesinde, nanoparçacık elektro sentezinde [11], elektron transfer sistemlerinde [12] ve boyaya duyarlı güneş pilleri [13] çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tip oda sıcaklığındaki iyonik sıvıların bazılarının yapısı Şekil 2.1.3.'de de verilmiştir.



Şekil 2.1.3. Yaygın olarak kullanılan bazı oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar [9]

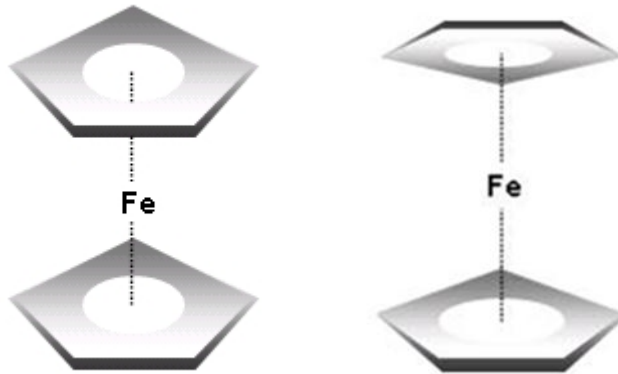
İmidazolyum tuzlarının bir başka kullanım alanı ise Mizoroki-Heck ve Suzuki-Miyuara çapraz bağlanma reaksiyonlarındaki katalitik uygulamalarıdır. Yapılan katalitik çalışmalarda imidazolyum tuzlarının yardımcı ligand olarak kullanıldığında elde edilen izole verimlerin oldukça yüksek olması bu tuzların katalizör olarak bu alanda önemli bir yeri olduğunu göstermektedir.



**Şekil 2.1.4.** Fenil iyodürün etil akrilat ile Heck reaksiyonu [14]

### 2.1.1. Ferrosen İmidazolyum Tuzları

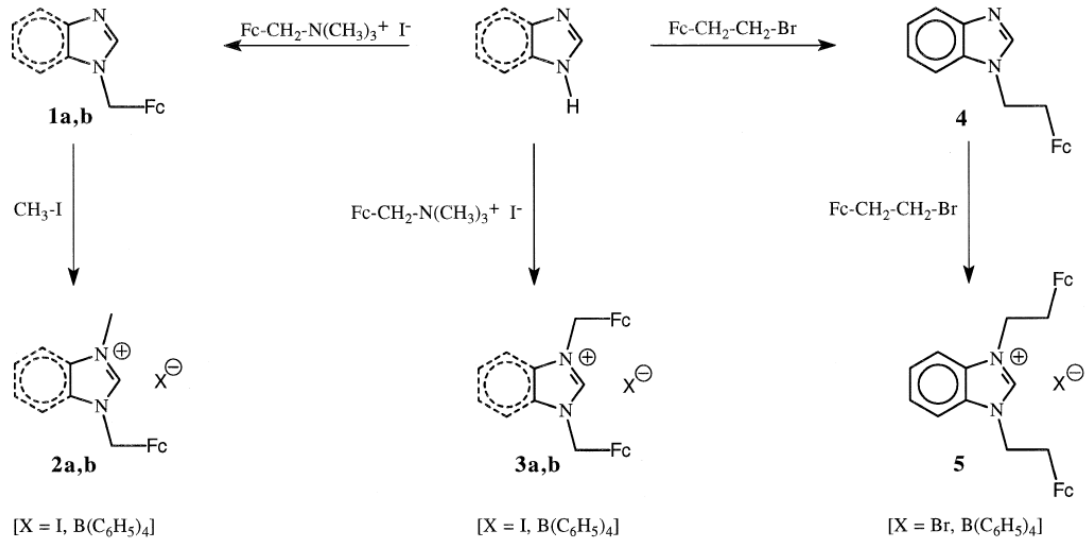
1951 yılında P. Pauson ve S. A. Miller, ferrosen adı verilen  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  formülündeki bileşiği sentezlemişlerdir. Ferrosen, sandviç kompleksleri denilen organometalik bileşiklerin ilk örneğidir. Bütün sandviç yapısındaki bileşiklerde aromatik halka bir geçiş metaline bağlanır. Bu bağlanmada metalin bütün karbon atomlarına uzaklığı yaklaşık aynıdır. Metal her iki halkadaki karbon atomu ile etkileşime girer ve böylece son derece kararlı bileşikler ortaya çıkar. Sandviç bileşiklerinin ilk örneği olan ferrosen bileşiklerinin yapısı Şekil 2.1.5.'de gösterilmektedir.



**Şekil 2.1.5.** Ferrosen bileşiklerinin yapısı

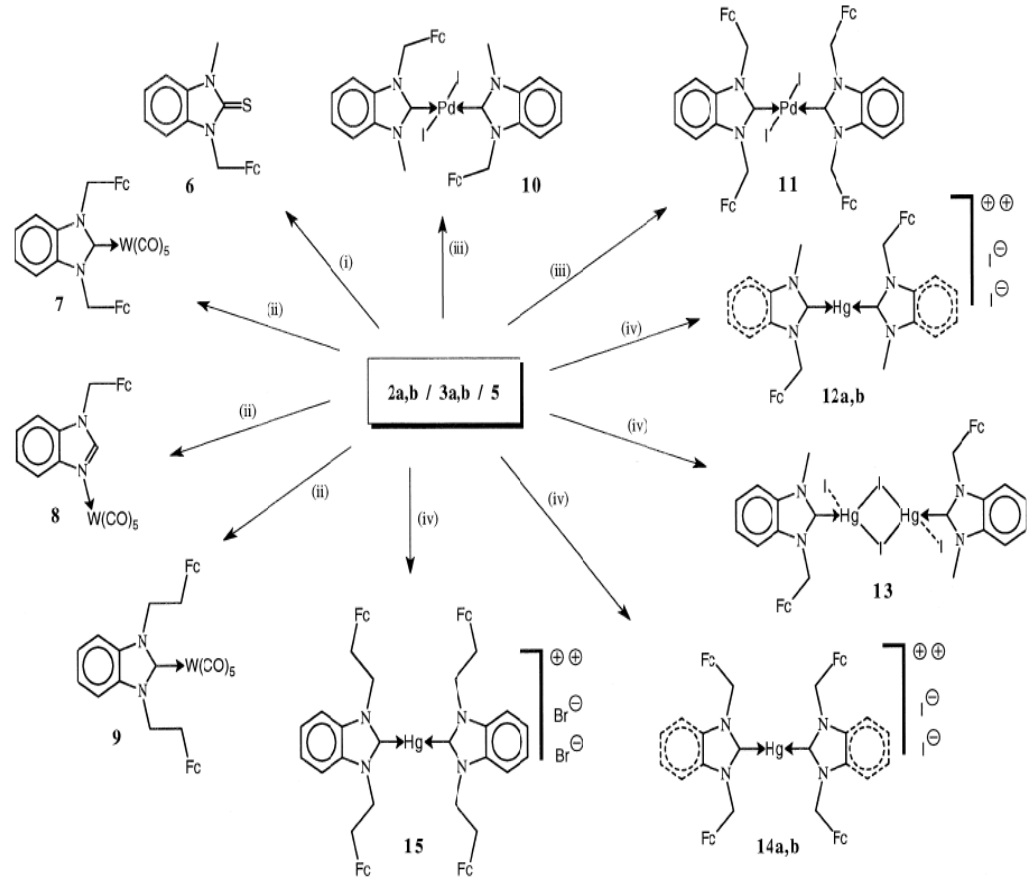
Ferrosen bileşiğinin son derece kararlı yapısı, elektronik ve sterik etkileri nedeniyle benzersiz özelliklere sahip imidazolyum tuzlarının elde edilmesinde önemli bir potansiyele sahiptir. İmidazolyum tuzlarının ilaç kimyası, kataliz reaksiyonları ve malzeme bilimi alanlarındaki yaygın uygulamaları ferrosen grubunun imidazolyum tuzlarına bağlanması ile iyice genişlemektedir [15].

1998 yılında Bildstein ve arkadaşları tarafından W(0), Pd(II) ve Hg(II) süsbtitüentleri ile bir takım imidazolyum ve benzimidazolyum tuzları ile metal karben kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen *N*-[(ferrosenil)alkil](benz)imidazolin-2-iliden karben türevlerinin tek kristal yapıları ve spektroskopik özellikleri de incelenmiştir [16]. Bildstein ve arkadaşlarının sentezlediği imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarına ilişkin sentez yolları Şekil 2.1.6.'da, sentezlenen bu tuzlar öncül bileşik olarak kullanıldığında oluşturulan W(0), Pd(II) ve Hg(II) ile metal komplekslerinin sentez şeması ise Şekil 2.1.7.'de gösterilmektedir.



(Fc: Ferrosenil, a: Benzimidazol, b: İmidazol)

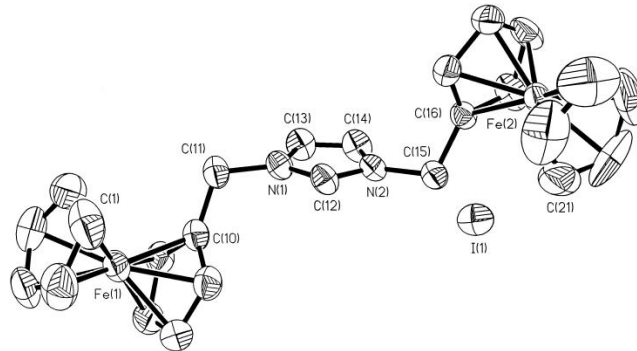
**Şekil 2.1.6.** İmidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının sentez yolları [16]



(Fc: Ferrosenil, a: Benzimidazol, b: İmidazol) i) n-BuLi; (ii)  $\text{t-BuLi}$ ,  $\text{W(CO)}_5 \cdot \text{THF}$ ; (iii)  $\text{Pd(OAc)}_2$ ; (iv)  $\text{Hg(OAc)}_2$ .

**Şekil 2.1.7.** W(0), Pd(II)ve Hg(II) ile metal komplekslerinin sentezi şeması [16]

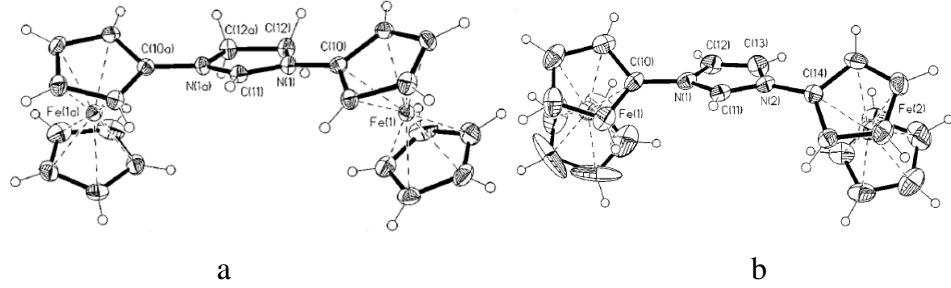
Şekil 2.1.8.' de molekül yapıları gösterilen bileşiklerden 3b bileşiğinin kristal yapısı aşağıda verilmektedir:



**Şekil 2.1.8.** 1,3-bis(ferrosenilmetil)imidazolyum iyodür bileşiğinin kristal yapısı [16]

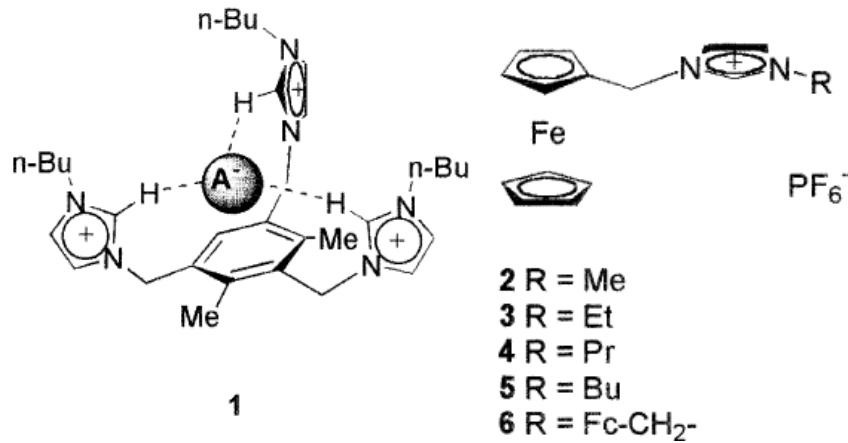


Bildstein ve arkadaşları 1999 yılında ferrosen içeren imidazolyum tuzları olan *N,N'*-diferrosenil imidazolyum bileşiklerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen tuzlardan 1,3-diferrosenilimidazolyum hekzaflorofosfat (a) ve 1,3-diferrosenilimidazolyum (b) bileşiklerinin ORTEP diyagramları Şekil 2.1.9.'de gösterilmektedir.



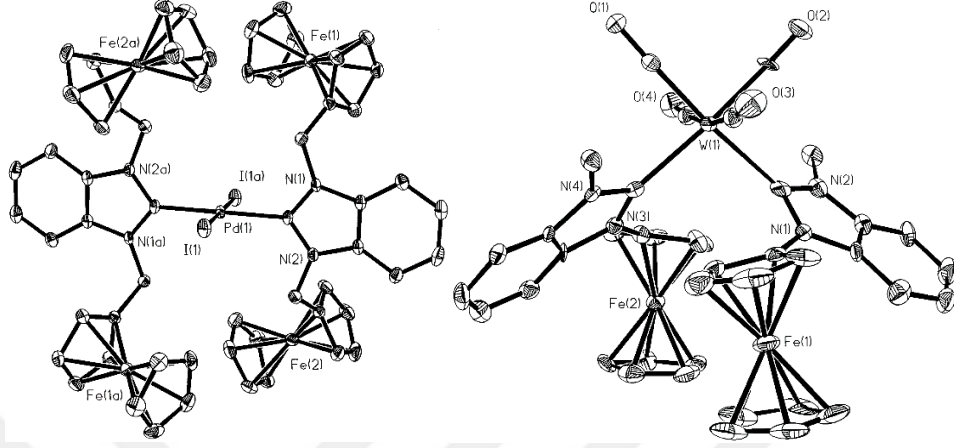
Şekil 2.1.9. a ve b tuzlarının ORTEP diyagramları [16]

2000 yılında Thomas ve arkadaşları reaksiyonlarda anyon reseptörü olarak davranabilen ferrosenilimidazolyum tuzları sentezlemişlerdir. Sentezledikleri ferrosenilimidazolyum tuzlarının döngüsel voltametri ölçümlerini incelediklerinde Şekil 2.1.10.'da gösterilen (1) bileşiğinin anyon reseptörü olarak davrandığında  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{HSO}_4^-$  anyonlarını hidrojen bağlarıyla güçlü bir şekilde bağladığını bu bileşiğin belirtilen anyonlara karşı seçici davrandıklarını rapor etmişlerdir. Şekil 2.1.10.'da gösterilen 2-6 numaralı bileşiklerin ise hem anyon reseptörü hem de Lewis asidi olarak davranabildiklerini belirtmişlerdir [17].



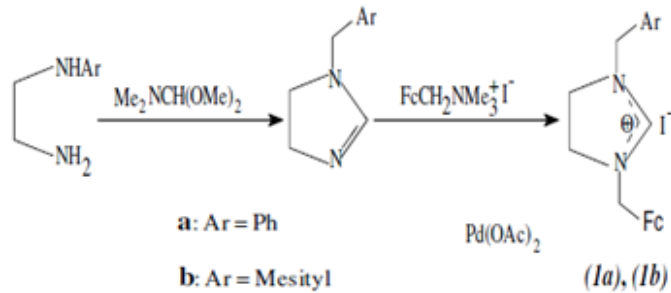
Şekil 2.1.10. Sentezlenen anyon reseptörleri [17]

Benno Bildstein 2001 yılındaki çalışmasında, daha önceki yıllarda yapılan ferrosen içeren karbenleri özetlemiştir. Bu çalışmada tek kristali elde edilen bazı bileşiklerin ORTEP diyagramları Şekil 2.1.11.'de verilmektedir [18].

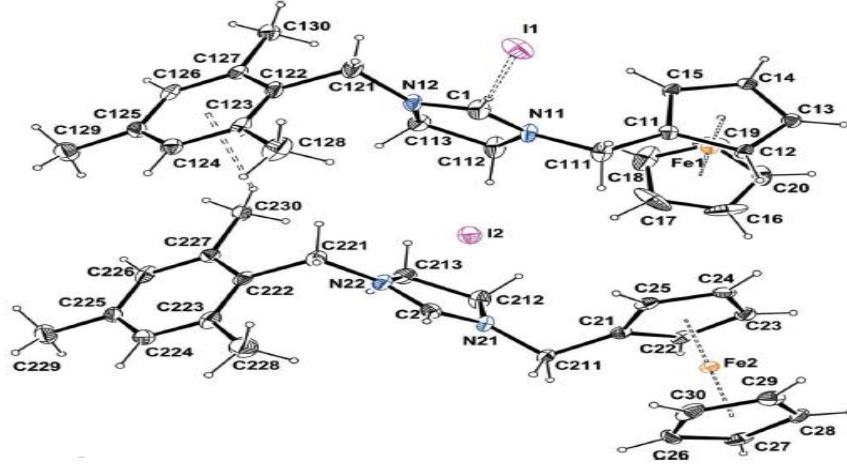


**Şekil 2.1.11.** bis[1,3(ferrosenilmetil)benzimidazolin-2-iliden] diiyodopalladyum(II) ve bis[1-ferrosenil-3-metil-benzimidazolin-2-iliden] tetrakarboniltungsten(0) bileşiklerinin kristal yapıları [18]

2003 yılında Demirhan ve ekibi 1-ferrosenilmetil-3-benzilimidazolyum iyodür (1a) ve 1-ferrosenilmetil-3-(2,4,6-trimetilbenzil) imidazolyum iyodür (1b) ferrosenil imidazolyum tuzlarının sentezini gerçekleştirmiş ve yapılarını aydınlatmışlardır. (1a) ve (1b) tuzlarına ilişkin sentez yolu Şekil 2.1.12.'de, ORTEP diyagramları ise Şekil 2.1.13.'te verilmiştir [19].

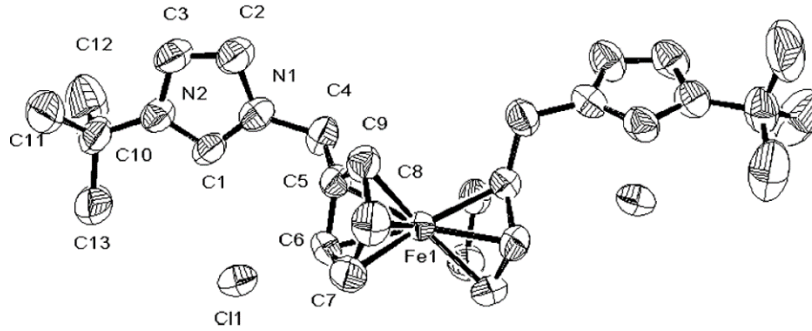


**Şekil 2.1.12.** 1a ve 1b tuzların sentez yolu [19]



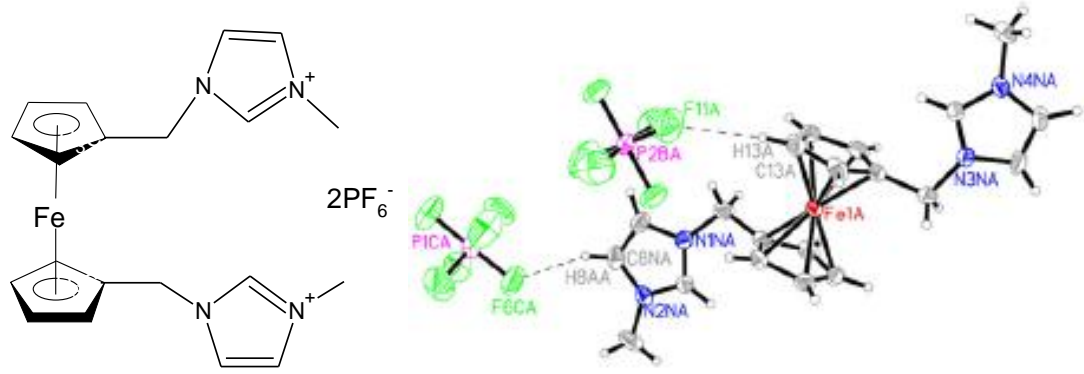
**Şekil 2.1.13.** Sentezlenen 1b tuzunun ORTEP diyagramı [20]

2005 yılında Karl Coleman ve ekibi ferrosen içeren 1,1-bis[(tert-bütylimidazolyum)-3-metil]ferrosen klorür (1) tuzunun sentezini gerçekleştirip yapısını aydınlatmışlardır. (1) bileşiğinin ORTEP diyagramı Şekil 2.1.14.'te verilmektedir. Sentezledikleri bu bileşiği *N*-Heterosiklik karben ligand sentezinin öncül bileşiği olarak kullandığını rapor etmişlerdir [21].



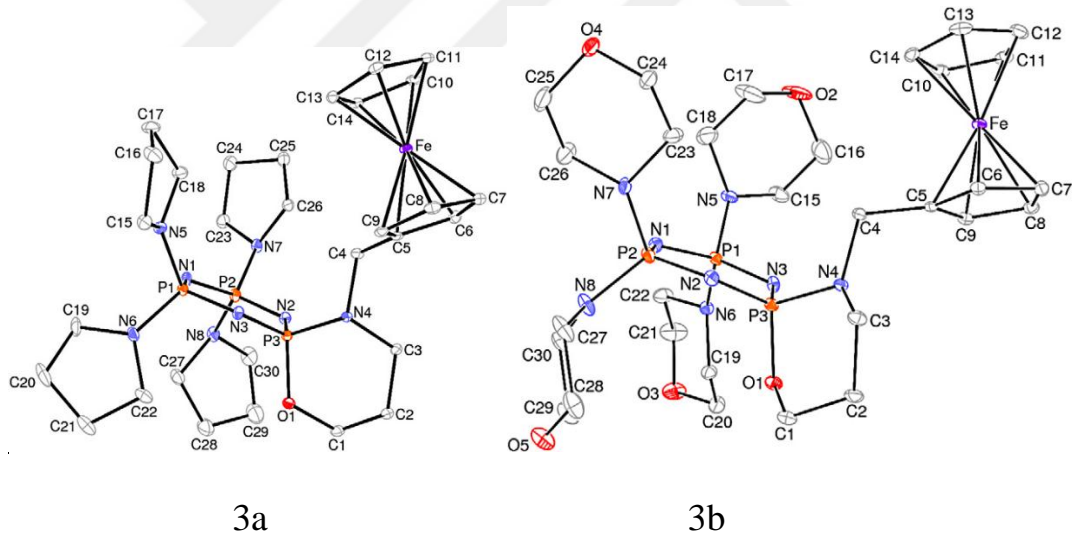
**Şekil 2.1.14.** 1,1-bis[(tert-bütylimidazolyum)-3metil]ferrosen klorür (1) tuzunun ORTEP diyagramı [21]

2008 yılında Niu ve ekibi iki imidazol halkası içeren ferrosen bileşiklerini sentezleyip yapı karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bileşiğe ait yapı ve ORTEP diyagramı Şekil 2.1.15.'te verilmektedir [22].



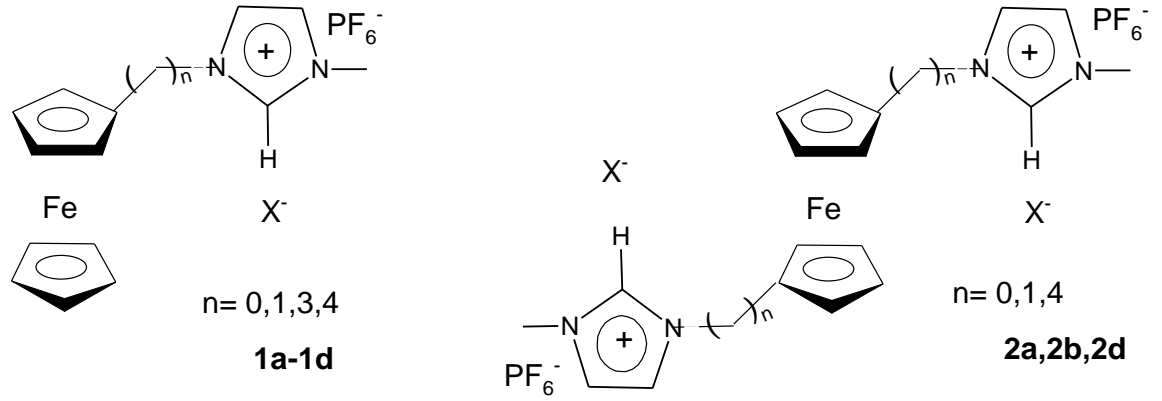
**Şekil 2.1.15.** İki imidazolyum halkası içeren karbenin yapısı ve ORTEP diyagramı [22]

2010 yılında İter ve ekibi, yeni spirosiklik monoferrosenilsiklotrifosfazen bileşikleri sentezlemişlerdir [23]. Sentezledikleri bileşiklerden 3a ve 3b'nin ORTEP diyagramları Şekil 2.1.16.'da gösterilmektedir.



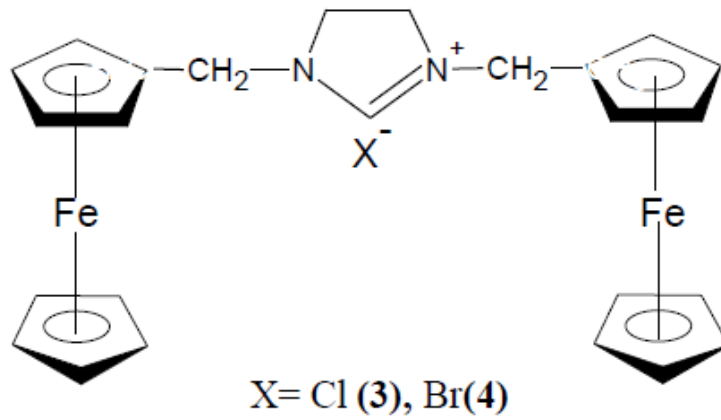
**Şekil 2.1.16.** 3a ve 3b bileşiklerinin ORTEP diyagramları [23].

2013'te Kong ve ekibinin yaptığı çalışmada ferrosen içeren metilimidazolyum tuzu türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri ile incelenmiştir [24]. Kong ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu ferrosen içeren metilimidazolyum tuzları Şekil 2.1.17.'de verilmektedir.



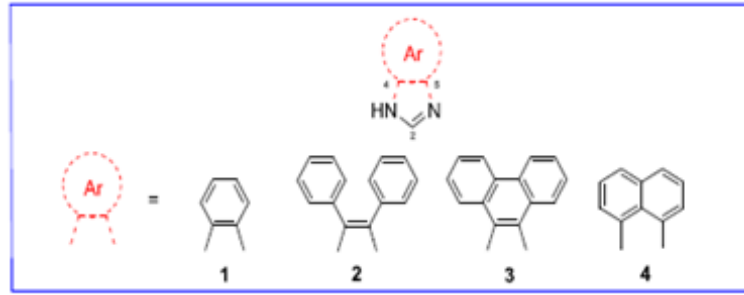
**Şekil 2.1.17.** Ferrosen içeren metilimidazolyum tuzları [24]

2014 yılında Özbek ve ekibi Şekil 2.1.18.'de yapısı verilen doymuş *N,N*-bis(ferrosenilmetil)imidazolyum tuzlarının sentezini gerçekleştirip karakterizasyonlarını yaptıkları bu tuzların elektrokimyasal ve antimikrobiyal özelliklerini inceleyerek sonuçları rapor etmişlerdir [7].



**Şekil 2.1.18.** *N,N*-bis (ferrosenilmetil)imidazolyum tuzlarının yapısı [7].

2017 yılında Ndolbu ve arkadaşları sterik olarak engellenmiş NHC tuzları sentezleyip bu tuzların antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir [25]. 1-9 nolu tuzların sentez yolu Şekil 2.1.19.'da verilmiştir.

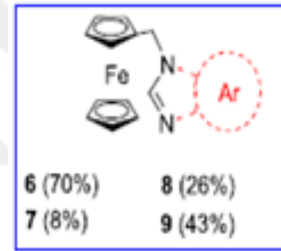
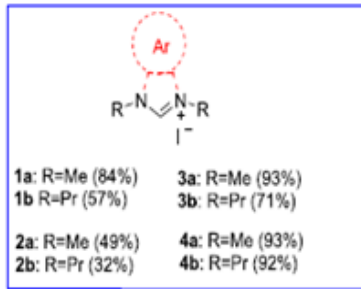


i. NaH (1 mol eşd.)  
DMF, N<sub>2</sub>, 1s

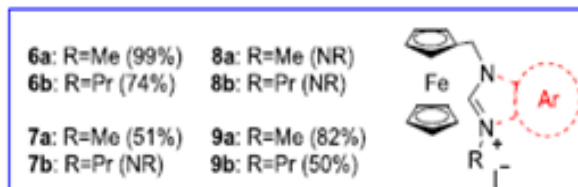
ii. R-I (3,5 eşd.)  
N<sub>2</sub>, reflux, 12s

i. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,5 eşd.)  
Asetonitril, N<sub>2</sub>, reflux, 1s

ii. 5 (1 mol eşd.)  
N<sub>2</sub>, reflux, 48s



i. R-I, N<sub>2</sub>, 50 °C, 24s  
ii. Et<sub>2</sub>O



Şekil 2.1.19. 1-9 nolu tuzların sentez yolları [25]

## 2.2. Heck Reaksiyonları

1970'lerin başında, T. Mizoroki ve R.F. Heck birbirinden bağımsız olarak aril, benzil ve vinil halojenürlerin, bir amin bazı ve Pd(0) katalizörlüğünde, yüksek sıcaklıklarda olefinlerle aril, benzil ve vinil bağlı olefinler oluşturmak üzere reaksiyona girdiklerini keşfetmişlerdir [1–3]. Günümüzde palladyum katalizli olefinlerin arillenmesi ve alkillenmesi Heck reaksiyonu olarak bilinmektedir. Heck reaksiyonu keşfedildiğinden beri organik sentezlerde en yaygın olarak kullanılan C-C bağ oluşturma araçlarından biri haline gelmiştir [4].

Reaksiyonun genel özellikleri şunlardır:

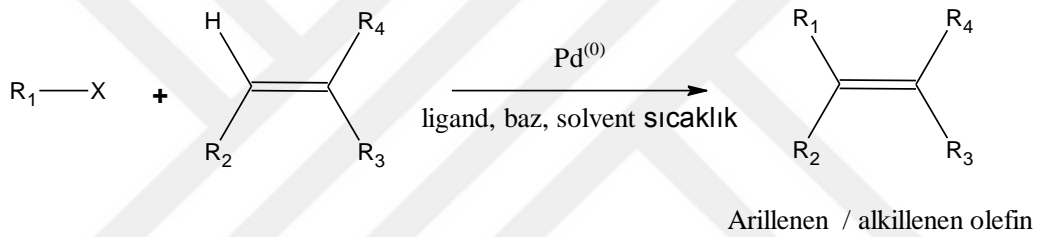
- ✓ Monosübstitüye olefinlerden disübstitüye olefinlerin hazırlanması için en iyi yöntemdir.
- ✓ Olefinlerin üzerindeki süstitüyelerin doğası reaksiyon sonucu üzerinde sınırlı derecede bir etkiye sahiptir. Elektron çekici veya elektron verici olabilir; ancak elektronca fakir olefinler yüksek verim verirler.
- ✓ Reaksiyon koşulları, olefin bileşeni üzerindeki çok çeşitli fonksiyonel grupları tolere eder: Esterler, eterler, karboksilik asitler, nitriller, fenoller, dienler, vs. hepsi kenetlenme için uygundur, fakat allilik alkoller yeniden düzenlenme eğilimindedir.
- ✓ Reaksiyon verimi, olefinin süstitüe derecesinden kuvvetli bir şekilde etkilenir ve genellikle daha fazla süstitüye olefin, daha yavaş bir Heck reaksiyonu verir.
- ✓ Asimetrik olefinler (örneğin terminal alkenler) ağırlıklı olarak en az süstitüe edilmiş olefinik karbonda süstitüsyona uğrarlar.
- ✓ X grubunun aril veya vinil bileşen üzerindeki yapısı çok önemlidir ve reaksiyon verimleri şu sırayla değişir:  $I > Br \sim OTf > Cl$
- ✓ R1 grubu çoğunlukla aril, heteroaril, alkenil, benzil ve nadiren alkildir (alkil grubunun  $\beta$ -konumunda hidrojen atomuna sahip olmaması şartıyla) ve bu gruplar elektron verici veya elektron çekici olabilirler.
- ✓ Reaksiyon, aktif palladyum katalizörü örneğin Pd(OAc)<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; tek veya çift dişli fosfin ligandları ve bir bazın varlığında gerçekleştirilir.
- ✓ Reaksiyon suya karşı hassas değildir ve çözücülerin kurutulmasına gerek yoktur.
- ✓ Heck reaksiyonu stereo seçicidir.

Heck reaksiyonunun bazı dezavantajları:

- ✓ Substratların  $\beta$ -karbonlarında hidrojen atomları yoktur, çünkü onların organopalladyum türevleri, olefin vermek üzere hızlı bir şekilde  $\beta$ -hidrit eliminasyonuna maruz kalmaktadırlar.
- ✓ Aril klorürler çok iyi substratlar değildir çünkü çok yavaş reaksiyon verirler.

Heck reaksiyonunda son yıllardaki değişiklikler:

- ✓ Asimetrik versiyonları
- ✓ İntramoleküler Heck reaksiyonunda quaterner stereo merkez üretimi
- ✓ Suda çözünen katalizörler kullanıldığında solvent olarak suyun tercih edilmesi
- ✓ Karbon katalizinde heterojen palladyum kullanımı



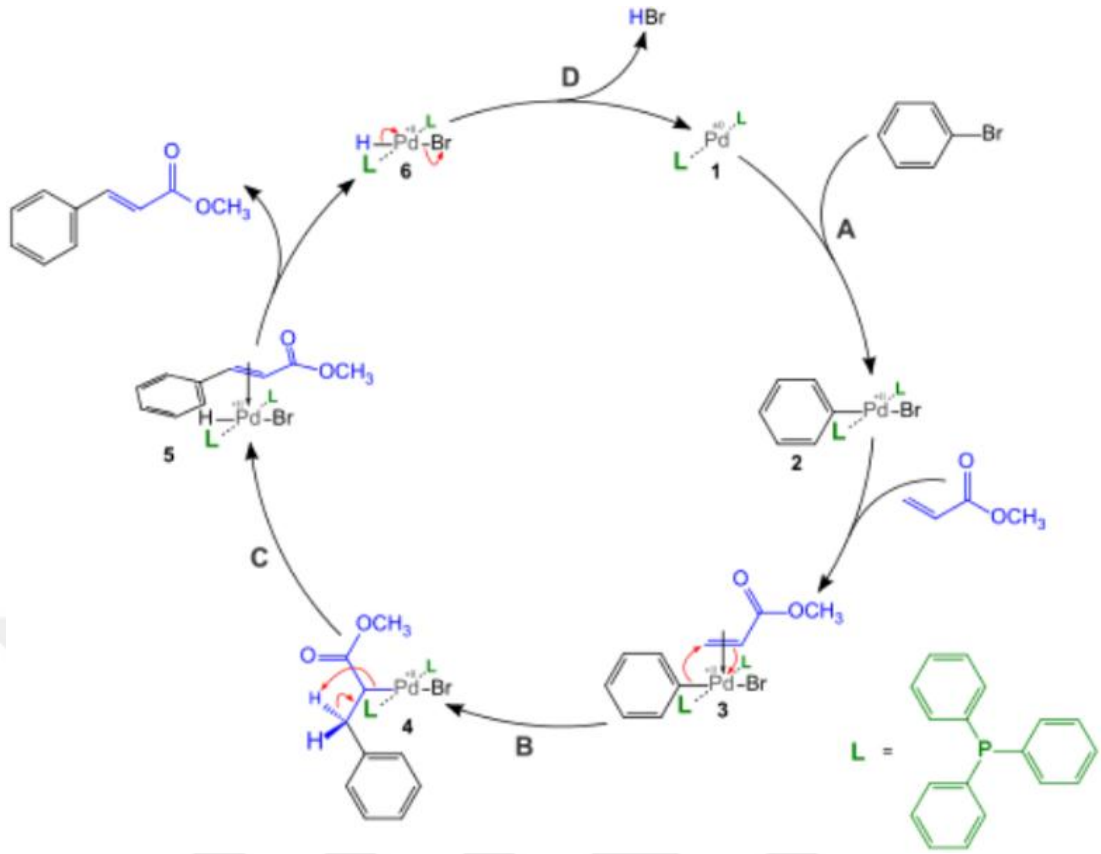
R<sub>1</sub> = aril, benzil, vinil (alkenil), alkil ( $\beta$  hidrojen yok); R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = alkil, aril, alkenil; X = Cl, Br, I, OTf, OTs, N<sub>2</sub><sup>+</sup>; ligand = trialkilfosfinler, triarilfosfinler, kiral fosfinler; baz = 2° ya da 3° amin, KOAc, NaOAc, NaHCO<sub>3</sub>

**Şekil 2.2.1.** Heck reaksiyonun genel denklemi

Heck reaksiyonunun mekanizması;

Heck reaksiyonu için önerilen genel bir mekanizma Şekil 2.2.2.'de verilmiştir. Bu mekanizma yolu, reaksiyon koşullarına göre değişmektedir. Görüldüğü gibi, mekanizma aktif Pd(0) katalizörünün üretilmesi ile başlamıştır. Hız belirleyici basamak, Pd(0) 'ın C-X bağına yükseltgen katılımıyla bağlanmasıdır [4].

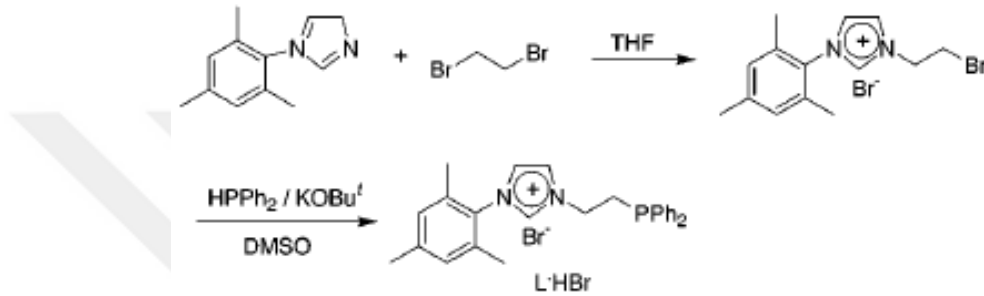




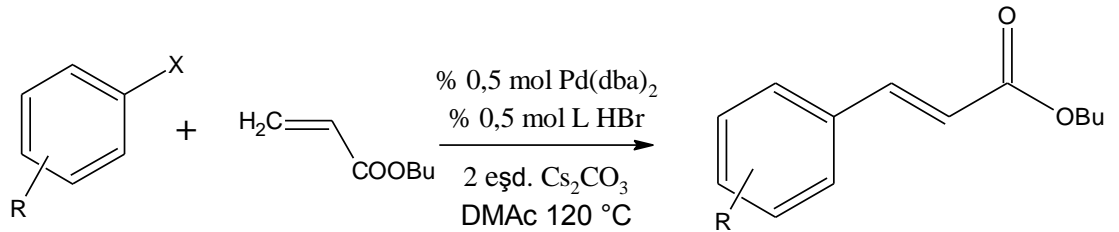
Şekil 2.2.2. Mizoroki-Heck reaksiyonunun mekanizması

### 2.3. (Benz)İmidazolyum Tuzları ve Heck Reaksiyonlarındaki Uygulamaları

Yang ve arkadaşları 2001 yılında Şekil 2.3.1’de verilen (1-etilendifenilfosfino-3-(mesitil)imidazol-2-iliden) (L·HBr) fosfin grubu içeren imidazolyum tuzunun sentezini gerçekleştirmişlerdir [26]. % 0,5 mol Pd(dba)<sub>2</sub> ve % 0,5 mol L·HBr tuzunun 2 eşdeğer Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında katalizlediği aril halojenürler ile *n*-butil akrilatın Heck reaksiyonunda (Şekil 2.3.2.) oldukça yüksek katalitik etki gösterdiği Tablo 2.3.1’deki veriler incelendiğinde görülmektedir [26].

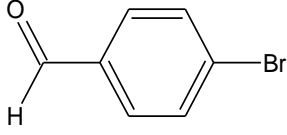
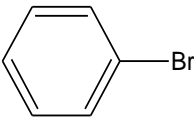
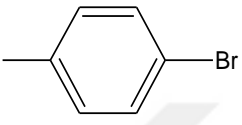
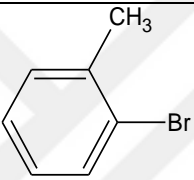
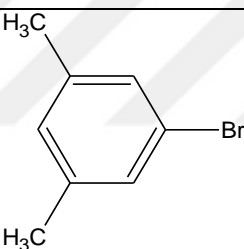
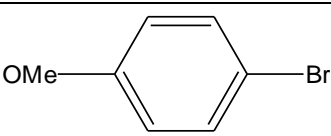
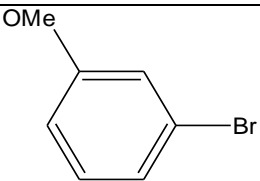
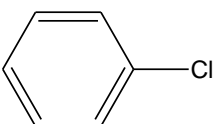


Şekil 2.3.1. 1-etilendifenilfosfino-3-(mesitil)imidazol-2-iliden bileşiğinin sentez yolu [26]



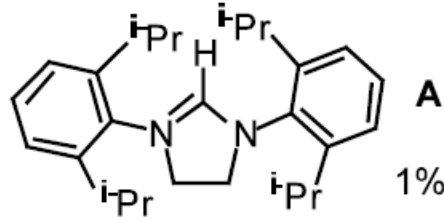
Şekil 2.3.2. Aril halojenürlerin *n*-bütülaakrilat ile Pd/tuz katalizli Heck reaksiyonu [26]

**Tablo 2.3.1.** Aril halojenürlerin n-bütillakrilat ile Pd/tuz katalizli Heck reaksiyonu verileri [26]

No	Aril halojenür	Süre (s)	Verim (%)
1		0,25	100 (93 <sup>a</sup> )
2		1	100
3		1,5	100 (92 <sup>a</sup> )
4		1	35
5		1	99
6		3	99 (94 <sup>a</sup> )
7		2	99
8		2	13

<sup>a</sup>İzole verim

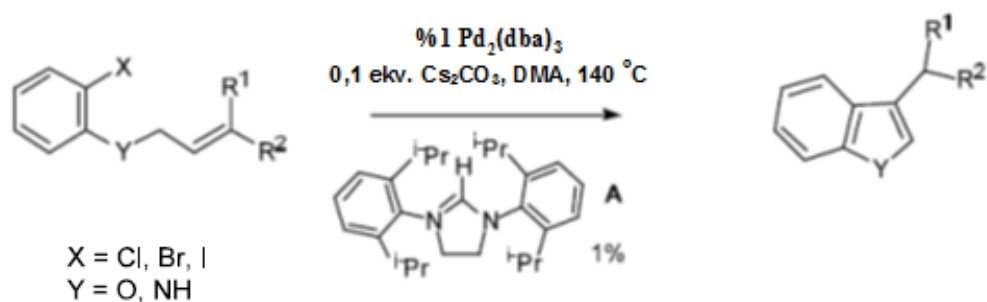
2002 yılında Caddick ve Kofie, palladyum/imidazolyum tuzlarını kullanarak aromatik aminlerin molekül içi Heck reaksiyonları üzerindeki gözlemlerini rapor etmişlerdir. Caddick ve Kofie, çalışmalarında öncelikle imidazolyum tuzlarının sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sentezledikleri imidazolyum tuzu **A** Şekil 2.3.3.'de gösterilmektedir.



**Şekil 2.3.3.** İmidazolyum tuzunun (A) yapısı [27]

Sentezledikleri tuzun ligand olarak kullanıldığı, aromatik amin reaktifleri değiştirilerek  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1,5 ekv.), DMA,  $\text{Pd}(\text{dba})_3$  (% 1) ve TBAB varlığında  $140\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ortamında Heck reaksiyonları gerçekleştirilerek elde edilen izole verimler incelendiğinde, tetra-n-bütilyum bromür varlığında imidazolyum tuzunun kullanılması aromatik klorürlerin reaktivitesini kolaylaştırdığını ve izole verimlerin oldukça artış gösterdiğini rapor etmişlerdir [27]. Tablo 2.3.2.'de tetra-n-bütilyum bromür yanında imidazolyum tuzlarının aktivitesinin gösterildiği Heck reaksiyonları izole verimleri belirtilmektedir.

**Tablo 2.3.2.** Tetra-n-bütillamonyum halojenür yanında imidazolyum tuzunun aktivitesinin gösterildiği Heck reaksiyonları izole verim verileri [27]

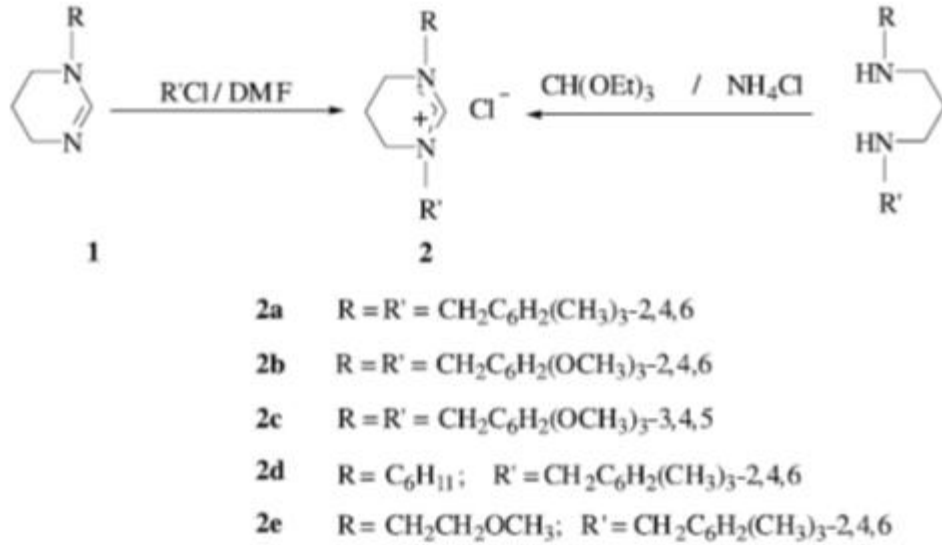


Sıra	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Y	Süre(s)	İlave edilen	İzole verim (%)
1	H	H	I	NH	0,5		81
2	H	H	Br	NH	1		77
3	H	H	Cl	NH	24		18
4	H	H	Cl	NH	24	TBAB	65
5	H	Me	I	NH	1		82
6	H	Me	Br	NH	2		71
7	H	Me	Cl	NH	24		21
8	H	Me	Cl	NH	24	TBAB	64
9	H	Ph	I	NH	2		78
10	H	Ph	Br	NH	5		70
11	H	Ph	Cl	NH	24		27
12	H	Ph	Cl	NH	24	TBAB	70
13	Me	Me	I	NH	2		76
14	Me	Me	Br	NH	24		56
15	Me	Me	Cl	NH	48		21
16	Me	Me	Cl	NH	48	TBAB	58
17	Me	Me	Cl	NH	48	TBAN	52

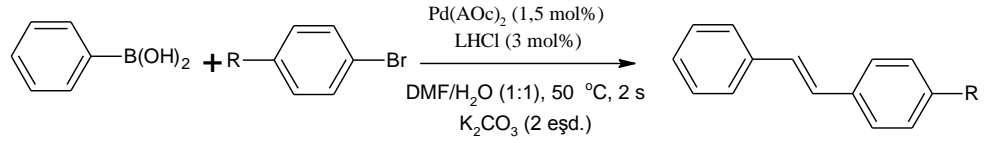
% 1 mmol katalizör, % 1 mmol ligand, 1,5 ekv. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMA, 140 °C.

Özdemir ve arkadaşları 2005 yılında, tetrahidropirimidin tuzlarını sentezlemişlerdir. Bu tuzları katalizör olarak kullanarak bir dizi palladyum katalizli Heck reaksiyonları gerçekleştirmişlerdir. Reaktif olarak aril bromürler ve olefin olarak stirenin kullanıldığı 2 mmol Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, % 1,5 mmol Pd(OAc)<sub>2</sub>, % 3,0 mmol **2**, H<sub>2</sub>O (3 mL)-DMF(3 mL) varlığında Heck reaksiyonu üzerinden oluşan ürünlerin izole verimlerini NMR ile rapor etmişlerdir. Özdemir ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, çeşitli doymuş NHC karben ürünleri arasında tetrahidropirimidinyum tuzlarının (2) aril halojenürlerin Heck çapraz kenetlenme reaksiyonlarında oldukça verimli katalitik sonuçlar verdiğini özellikle de 2c katalizör sisteminin aril bromürler üzerinde daha etkili katalitik özellikler sağladığını belirtmişlerdir [28].

Oluşan ürünlerin sentez yolu (Şekil 2.3.4.) ile gerçekleştirilen reaksiyonlara ilişkin tablo (Tablo 2.3.3.) aşağıda verilmektedir.



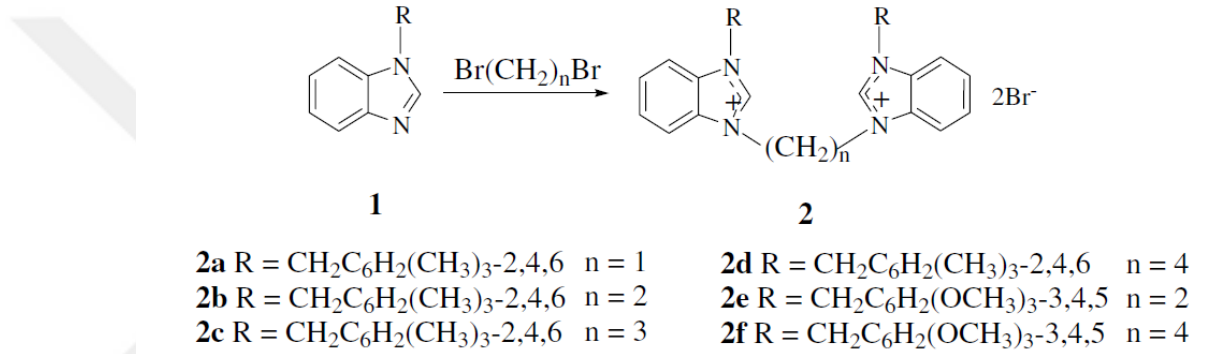
Şekil 2.3.4. Tetrahidropirimidin tuzlarının sentez yolları [28]

**Tablo 2.3.3.** Pd katalizli Heck reaksiyonları [28]

Satır	LHC1	R	Verim (%) <sup>a-c</sup>
1	2a	H	80
2	2b	H	88
3	2c	H	89
4	2d	H	85
5	2e	H	78
6	2a	OCH <sub>3</sub>	88
7	2b	OCH <sub>3</sub>	87
8	2c	OCH <sub>3</sub>	88
9	2d	OCH <sub>3</sub>	90
10	2e	OCH <sub>3</sub>	80
11	2a	CH <sub>3</sub>	84
12	2b	CH <sub>3</sub>	90
13	2c	CH <sub>3</sub>	92
14	2d	CH <sub>3</sub>	83
15	2e	CH <sub>3</sub>	80
16	2a	COCH <sub>3</sub>	90
17	2b	COCH <sub>3</sub>	88
18	2c	COCH <sub>3</sub>	92
19	2d	COCH <sub>3</sub>	85
20	2e	COCH <sub>3</sub>	84
21	2a	CHO	91
22	2b	CHO	94
23	2c	CHO	96
24	2d	CHO	87
25	2e	CHO	85

<sup>a</sup>reaksiyon koşulları: 1 mmol R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X-p, 1,5 mmol stiren, 2 mmol Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, %1,5 mol Pd(OAc)<sub>2</sub>, %3 mol 2, H<sub>2</sub>O(3mL)-DMF(3mL), <sup>b</sup>ürünlerin saflıkları NMR ile doğrulanmıştır. <sup>c</sup>50 °C, 5 saat.

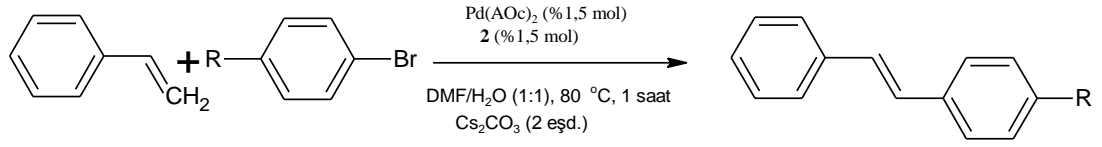
Özdemir ve arkadaşları 2006 yılında ise, NHC öncüleri olarak altı yeni, bis(benzimidazolyum) tuzlarını (2a-2f) sentezleyerek karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.3.5.). Bu tuzlar, palladyum asetat varlığında, sulu ortamlarda düşük sıcaklık altında aril klorürlerin ve bromürlerin çapraz bağlanması için aktif bir katalizör görevi üstlenmektedirler [29]. Sentezi gerçekleştirilen tuzlardan 2b ve 2e katalizörlerinin Heck reaksiyonundaki bağlanmasının aril bromürlerin aril klorürlere göre daha etkili olduğunu rapor etmişlerdir. bis(benzimidazolyum) tuzlarının yardımcı katalizör aktivitelerinin incelendiği Heck denemeleri Tablo 2.3.4.' de verilmektedir.



**Şekil 2.3.5.** Benzimidazolyum tuzları [29]

Özdemir ve arkadaşları sentezledikleri tetrahidropirimidin ve bis(benzimidazolyum)tuzlarının Heck çapraz kenetlenme reaksiyonlarında yardımcı ligand olarak kullanıldığında katalitik verimlerinin, izole edilmiş karben palladyum (II) bileşiklerinin katalizör olarak kullanıldığı katalitik verimlerinden daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir [28, 29].

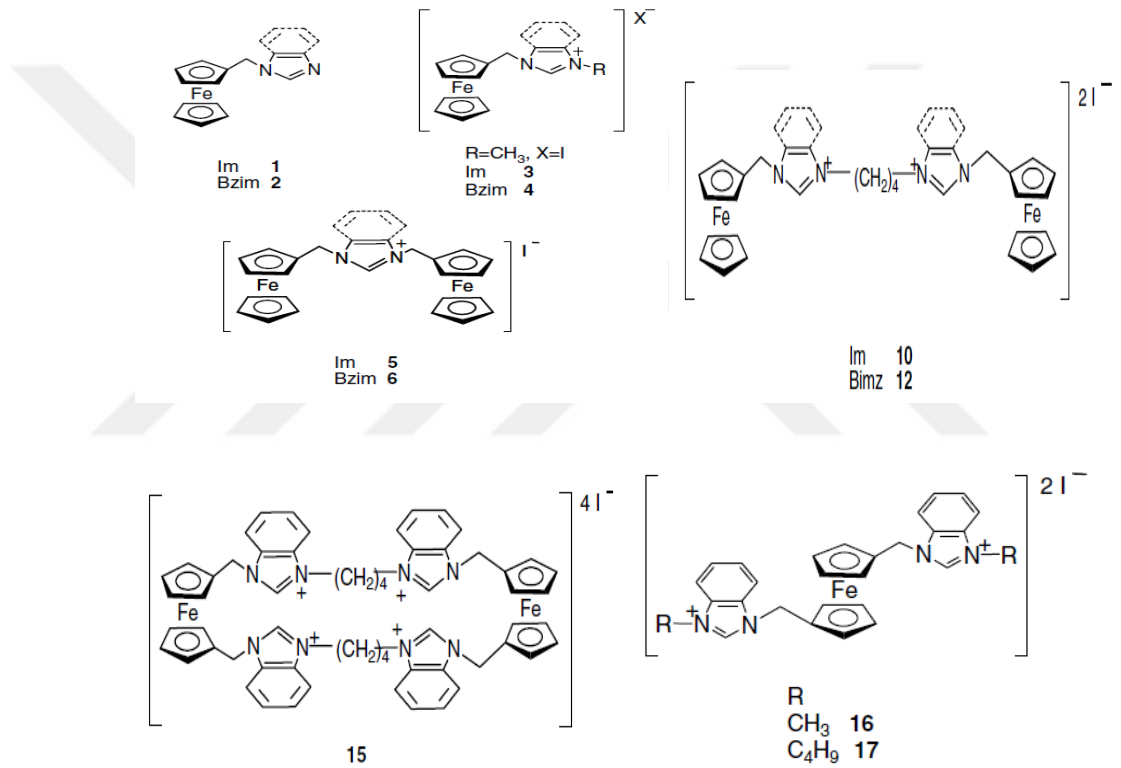


**Tablo 2.3.4.** Bis(benzimidazolyum) tuzları/Pd katalizli Heck reaksiyonları [29]

Sıra	R	2	Verim *(%)
1	COCH <sub>3</sub>	a	92
2	COCH <sub>3</sub>	b	97
3	COCH <sub>3</sub>	c	94
4	COCH <sub>3</sub>	d	94
5	COCH <sub>3</sub>	e	95
6	COCH <sub>3</sub>	f	92
7	CHO	a	93
8	CHO	b	90
9	CHO	c	95
10	CHO	d	93
11	CHO	e	95
12	CHO	f	92
13	H	a	87
14	H	b	90
15	H	c	89
16	H	d	85
17	H	e	91
18	H	f	87
19	OCH <sub>3</sub>	a	79
20	OCH <sub>3</sub>	b	87
21	OCH <sub>3</sub>	c	84
22	OCH <sub>3</sub>	d	86
23	OCH <sub>3</sub>	e	89
24	OCH <sub>3</sub>	f	82
25	CH <sub>3</sub>	a	83
26	CH <sub>3</sub>	b	88
27	CH <sub>3</sub>	c	80
28	CH <sub>3</sub>	d	85
29	CH <sub>3</sub>	e	91
30	CH <sub>3</sub>	f	77

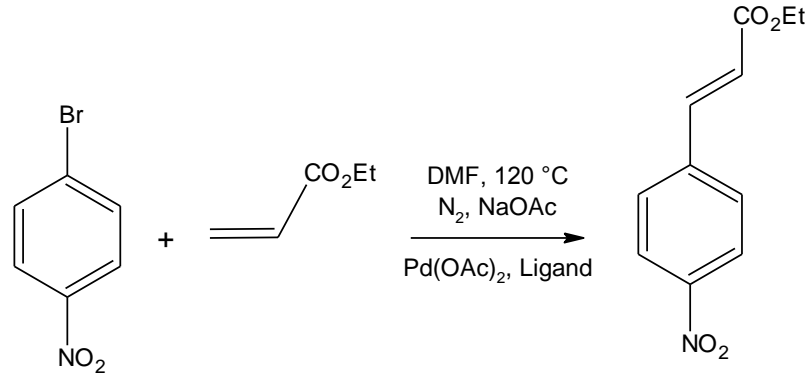
Reaksiyon koşulları: 1 mmol *R*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X-p, 1,5 mmol stiren, 2 mmol Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, %1,5 mmol Pd(OAc)<sub>2</sub>, %1,5 mmol 2, H<sub>2</sub>O (3mL)-DMF (3mL), 80 °C, 1 saat, \* GC verimleri

2007'de Dallas ve arkadaşları ferrosenil grubu içeren çeşitli imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarını sentezini gerçekleştirmiş (Şekil 2.3.6.) antifungal ve antibakteriyel özelliklerini incelemiştir. Yapısı aydınlatılmış olan bu tuzları Mizoroki-Heck reaksiyonunda yardımcı ligand olarak kullanarak tuzların katalitik aktivitelerini rapor etmişlerdir. Bu reaksiyonlar için sadece Pd(OAc)<sub>2</sub> katalizör olarak kullanıldığı durumda verimin % 20; Pd(OAc)<sub>2</sub> ve imidazolyum/benzimidazolyum tuzları yardımcı ligand olarak kullanıldığında ise verimin artış göstererek % 74-94 aralığına kadar ulaştığı rapor edilmiştir (Bknz. Tablo 2.3.5.) [6].



Şekil 2.3.6. Benzimidazolyum ve imidazolyum tuzlarının yapısı [6]

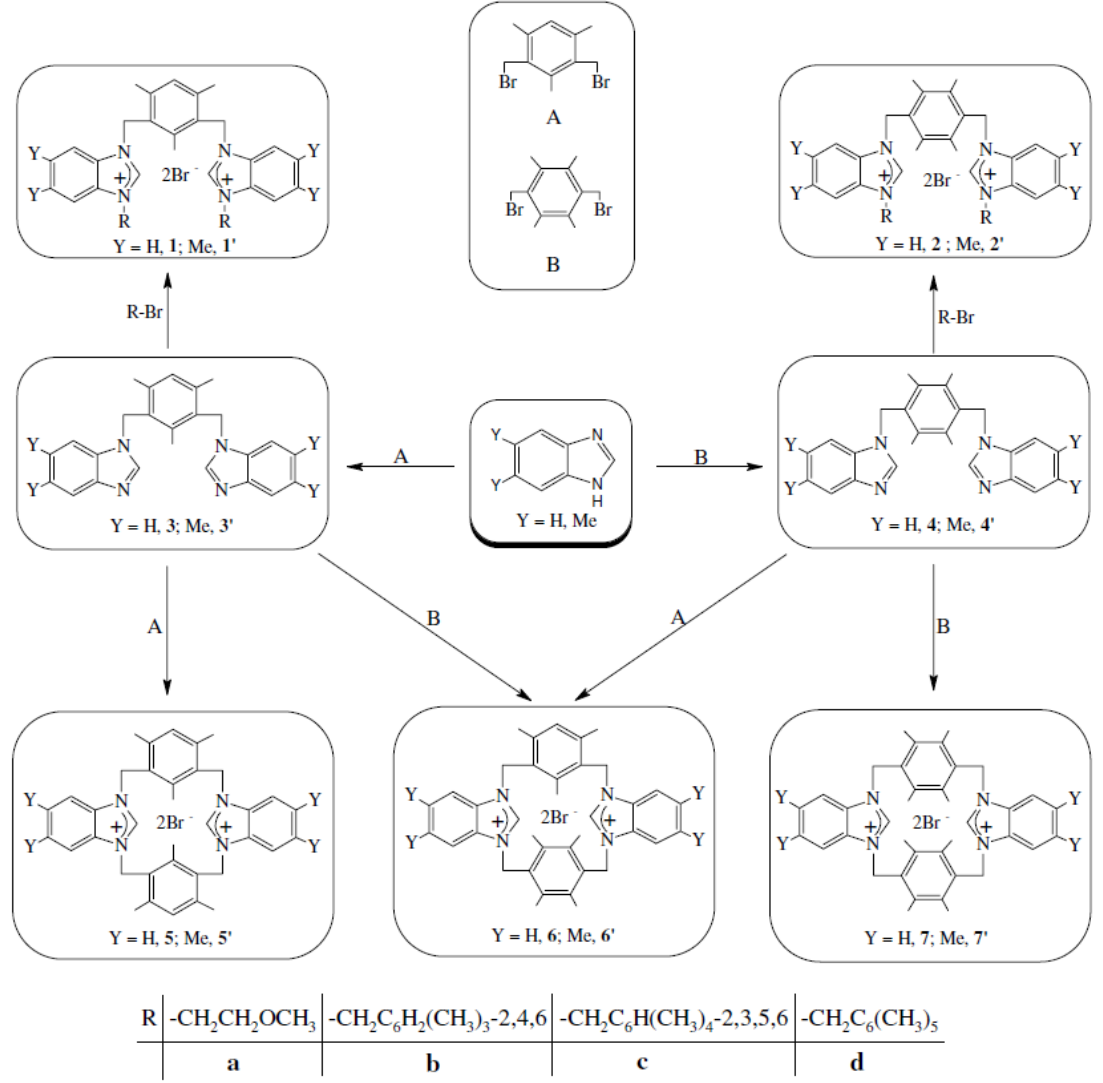
**Tablo 2.3.5.** 1-bromo-4-nitrobenzen ile etil akrilatın Mizoroki-Heck reaksiyonu katalitik verileri [6]



Bileşik	Verim(%)
3	74
4	89
5	91
10	94
12	85
15	36
16	78
17	91
Pd(OAc) <sub>2</sub>	<b>20</b>

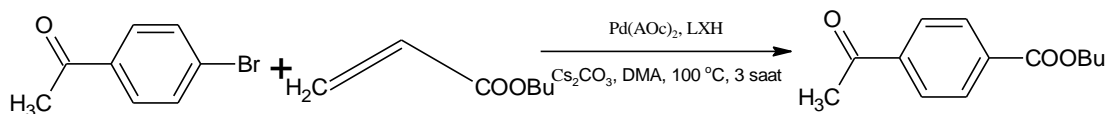
Türkmen ve arkadaşları 2008 yılında, NHC öncülleri olarak bis(benzimidazolyum) tuzlarının sentezini gerçekleştirmiş ve yapılarını aydınlatmışlardır. Bis(benzimidazolyum) tuzlarını katalizör olarak C-C bağı oluşturmak için Heck çapraz kenetlenme reaksiyonları üzerinde denemelerde bulunarak katalitik aktivite verimlerini kaydetmişlerdir. Sonuçlar incelendiğinde 4-bromoasetofenon reaktifinin stiren ve *n*-bütil akrilat olefinleri kullanılarak yapılan denemelerde *n*-bütil akrilatın katalitik aktivitesinin daha yüksek olduğu ve bunun yanında 1a ve 2a ligandlarının (Şekil 2.3.7.) yardımcı ligand olarak kullanıldığı Mizoroki-Heck çapraz kenetlenme reaksiyonlarında dönüşümün % 100 gerçekleştiği görülmektedir. Türkmen ve ekibi mono köprülü tuzları aldehitlerin arillenmesi için katalizör olarak test edilen Rh-NHC komplekslerine dönüştürmüşlerdir [30].

Sentezlenmiş olan tuzların genel katalitik aktivitelerini  $a > d > c > b$  olarak rapor etmişlerdir. Şekil 2.3.7.'de sentezlenen bis(benzimidazolyum)tuzları Tablo 2.3.6.'de ise tuzların katalitik aktivitesinin gösterildiği Heck reaksiyonları izole verimleri gösterilmektedir.



Şekil 2.3.7. Bis(benzimidazolyum)tuzlarının yapısı [30]

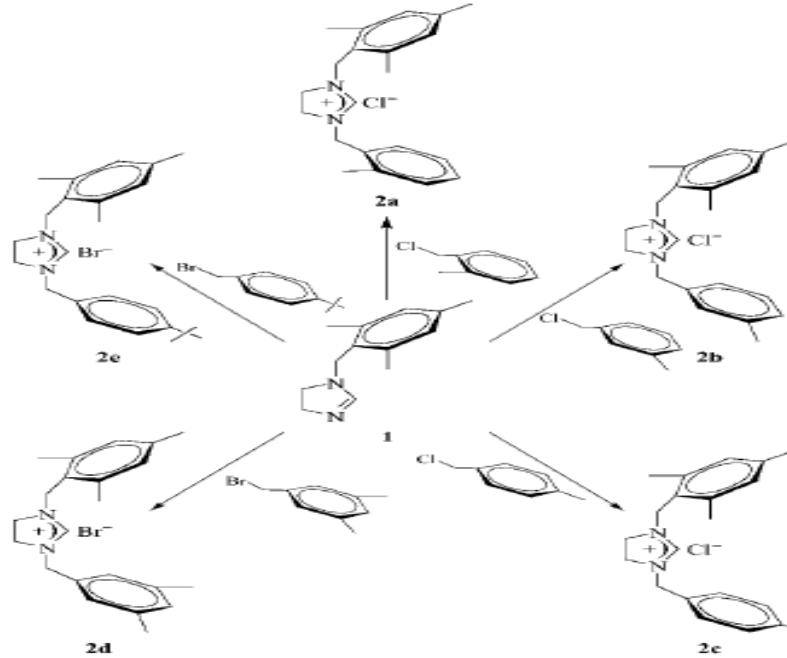
**Tablo 2.3.6.** Bis(benzimidazolyum)tuzlarının Heck reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri [30]



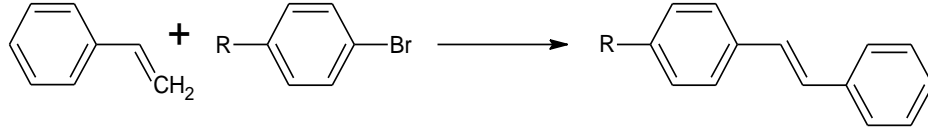
Sıra	LXH	Aril halojenür	Olefin	Verim(%)
1	1a	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	98
2	1b	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	90
3	1c	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	80
4	1d	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	94
5	2a	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	96
6	2b	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	88
7	2c	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	82
8	2d	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	91
9	1'a	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	100
10	1'b	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	92
11	1'c	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	88
12	1'd	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	96
13	2'a	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	100
14	2'b	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	91
15	2'c	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	83
16	2'd	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	92
17	5	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	70
18	7	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	67
19	5'	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	73
20	7'	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	67
21	6	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	75
22	6'	4-Bromoasetofenon	<i>n</i> -butilakrilat	83

LXH=benzimidazolyum tuzları, DMA=*N,N*-dimetilasetamit

Yaşar ve arkadaşları 2008 yılında N-heterosiklik karben öncülleri olarak kullanılan yeni, sterik olarak uyumlu 1,3-dialkilimidazolyum tuzlarını sentezlemiş ve karakterizasyonlarını yapmışlardır (Şekil 2.3.8.). Sentezi gerçekleştirilen bu tuzları, palladyum asetat yanında Heck reaksiyonları üzerinden bromürler ile çapraz bağlanması için aktif katalizörler olarak kullanmışlardır. 2a-2e tuzlarının katalitik aktivitelerine ilişkin veriler Tablo 2.3.7.'de gösterilmektedir. Tablo incelendiğinde, Pd(OAc)<sub>2</sub> (% 1 mol), **2** (% 2 mol) ve 2 eşdeğer K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün 80 °C' de DMF/H<sub>2</sub>O (1/1) kullanımı ile 5 saat içinde en iyi sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Başlangıçta, 4-bromoasetofenonun stiren ile reaksiyonları incelendiğinde, sadece palladyum ve sadece ligand katalizörlüğünde Heck reaksiyonlarının gerçekleşmediği fakat 2a-2e tuzlarının palladyum yanında katalizörlüğünde GC verimlerinin % 90'lara kadar ulaştığını gözlemlemişlerdir. Yaşar ve arkadaşları bu reaksiyon koşulları altında, elektron veren veya elektron çeken gruplar taşıyan çok çeşitli aril bromürlerin, stiren ile tepkimeye girerek, ürünlerin % 87-% 94 oranında optimum verimlerde ürün sentezi gerçekleştirdiklerini ve daha az anlamlı olsa da katalitik aktivitede artışların 4-bromoasetofenon yerine 4-bromobenzaldehit kullanıldığında artış gösterdiğini rapor etmişlerdir [31].



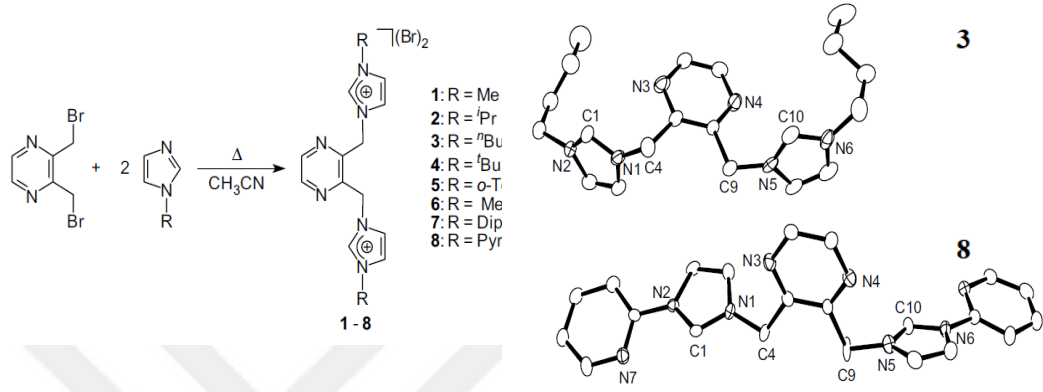
Şekil 2.3.8. 1,3-dialkilimidazolyum tuzlarının (2a-2e) sentezi [31]

**Tablo 2.3.7.** 2a-2e tuzlarının katalitik aktiviteleri [31]

Sıra	R	Tuzlar	Verim(%)
1	COCH <sub>3</sub>	2	0*
2	COCH <sub>3</sub>	–	0
3	COCH <sub>3</sub>	2a	80
4	COCH <sub>3</sub>	2b	82
5	COCH <sub>3</sub>	2c	86
6	COCH <sub>3</sub>	2d	90
7	COCH <sub>3</sub>	2e	85
8	CHO	2a	83
9	CHO	2b	79
10	CHO	2c	84
11	CHO	2d	88
12	CHO	2e	75
13	OHC <sub>3</sub>	2a	75
14	OHC <sub>3</sub>	2b	77
15	OHC <sub>3</sub>	2c	88
16	OHC <sub>3</sub>	2d	84
17	OHC <sub>3</sub>	2e	76
18	H	2a	81
19	H	2b	73
20	H	2c	85
21	H	2d	87
22	H	2e	84

**Reaksiyon koşulları:** *p*-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br 1,0 mmol, stiren 1,5 mmol, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 mmol, % 1mol Pd(OAc)<sub>2</sub>, % 2 mol **2**, H<sub>2</sub>O(3 mL)/DMF(3mL), 80 °C, 5 saat, \* Yalnızca Pd(OAc)<sub>2</sub> kullanılmıştır, ürün oluşumları GC ve NMR ile doğrulanmıştır.

2009 yılında Jahnke ve arkadaşları, imidazol türevlerinin 2,3-di(bromometil) pirazin ile reaksiyonu sonucu yeni pirazin-köprülü diimidazolyum tuzlarının (1-8) sentezini gerçekleştirmiş ve bu pirazin-köprülü diimidazolyum tuz bileşiklerin kristal yapısını X-ışını kırınım yöntemi ile aydınlatmışlardır. Pirazin-köprülü diimidazolyum tuzlarının (1-8) sentez yolu ve (3) ve (8) bileşiklerinin kristal yapıları Şekil 2.3.9.'da gösterilmektedir.

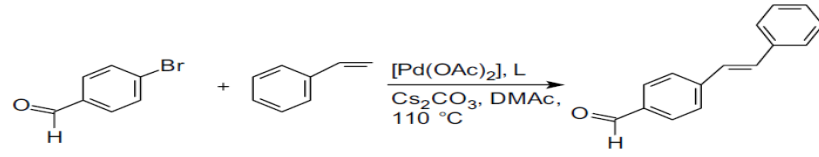


**Şekil 2.3.9.** Pirazin-köprülü diimidazolyum tuzlarının sentez yolu ve 3 ve 8 pirazin-köprülü diimidazolyum katyonlarının kristal yapıları [32]

Jahnke ve ekibi sentezledikleri imidazolyum tuzlarını, 4-bromobenzaldehiti kullanarak Pd(OAc)<sub>2</sub> varlığında, stiren ve bütül akrilatın Heck çapraz kenetlenme reaksiyonunda yardımcı ligand olarak kullanmışlardır. Oluşan ürünlerin *cis*- ve *trans*- dönüşüm verileri incelendiğinde *trans*- ürün oluşum yüzdesinin oldukça fazla olduğu görülmektedir. Jahnke ve arkadaşlarının stiren ve bütül akrilat ile yaptığı iki paralel çalışmada da ortak çıkarımın imidazolyum tuzları ve olefinlerin sterik etkilerinin *trans* ürün oluşumuna katkısı daha fazla olduğu yönünde rapor edilmiştir [32]. 4-bromobenzaldehitin stiren (Tablo 2.3.8) ve bütül akrilat (Tablo 2.3.9.) ile yaptığı palladyum katalizli Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonlarına ilişkin izole verimlerin gösterildiği Tablo 2.3.8 ve Tablo 2.3.9 aşağıda verilmektedir.



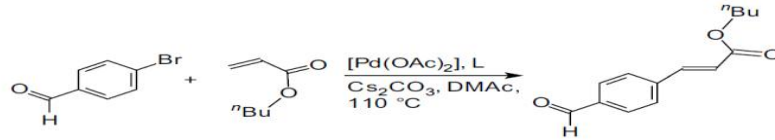
**Tablo 2.3.8.** 4-bromobenzaldehit ile stirenin palladyum katalizli Heck kenetlenme reaksiyonuna ilişkin katalitik veriler [32]



Sıra	Tuzlar	Süre (s)	Verim (%)		
			<i>cis</i>	<i>trans</i>	Toplam
1	<b>1</b>	20	13,5	83,0	96,6
2	<b>2</b>	20	12,7	87,3	100
3	<b>3</b>	20	15,8	83,3	99,1
4	<b>4</b>	20	5,1	94,9	100
5	<b>5</b>	20	12,7	87,3	100
6	<b>6</b>	20	14,4	85,7	100
7	<b>7</b>	20	5,9	94,1	100
8	<b>8</b>	20	11,7	88,3	100

**Reaksiyon koşulları:** 4-bromobenzaldehit 1,0 mmol, stiren 1,4 mmol, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 mmol, Pd(OAc)<sub>2</sub> %2 mol **1-8** % 1 mol, 5 mL DMAc, ürün oluşumları GC ve MS ile doğrulanmıştır.

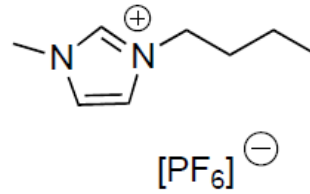
**Tablo 2.3.9.** 4-bromobenzaldehit ile *n*-butil akrilatın palladyum katalizli Heck kenetlenme reaksiyonuna ilişkin katalitik veriler [32]



Sıra	Tuzlar	Süre(s)	Verim (%)		
			<i>cis</i>	<i>trans</i>	Toplam
1	<b>1</b>	22	7,6	68,3	75,9
2	<b>2</b>	22	5,9	69,6	75,6
3	<b>3</b>	22	7,8	66,5	74,2
4	<b>4</b>	22	5,3	77,2	82,5
5	<b>5</b>	24	5,9	71,9	77,8
6	<b>6</b>	24	5,7	69,3	75,0
7	<b>7</b>	24	5,0	71,2	76,2
8	<b>8</b>	24	5,6	67,0	74,6

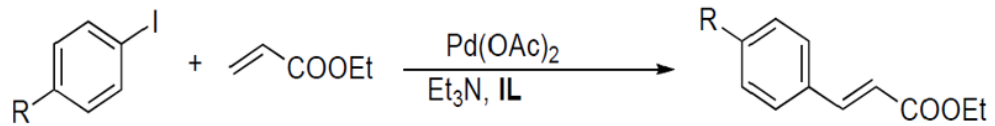
**Reaksiyon koşulları:** 4-bromobenzaldehit 1,0 mmol, *n*-butil akrilat, 1,4 mmol, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 mmol, Pd(OAc)<sub>2</sub> % 2 mol, **1-8** % 1 mol, 5 mL DMAc, ürün oluşumları GC ve MS ile doğrulanmıştır.

Bellina ve Chiappe 2010 yılında endüstriyel alanda kullanılan organik çözücülere alternatif olarak kullanılması öngörülen iyonik sıvıların yardımcı katalizörlüğünde Heck çapraz kenetlenme katalitik reaksiyonlarını incelemişlerdir. Bellina ve Chiappe öncelikle palladyum asetat varlığında bimim iyonik sıvıları ([bmim][PF<sub>6</sub>]) yardımcı ligand olarak kullanarak Heck reaksiyonu üzerinden katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (Şekil 2.3.10). Yapılan çalışmalar sonucunda IL'lerin yardımcı ligand olarak kullanıldığında etkili katalitik sonuçlar gözlemlendiği rapor edilmiştir [33].



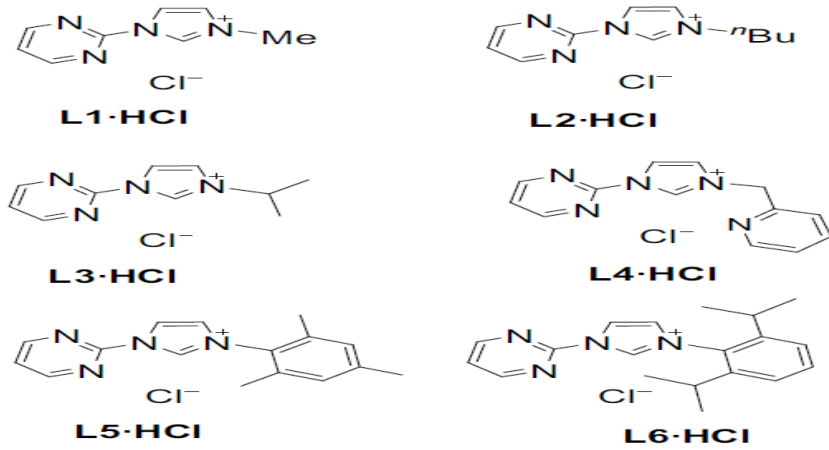
**Şekil 2.3.10.** 1-bütül-3-metil imidazolyum hekzaflorafosfat ([bmim][PF<sub>6</sub>]) iyonik sıvısının yapısı [33]

**Tablo 2.3.10.** İmidazol içeren iyonik sıvılar varlığında gerçekleştirilen Heck reaksiyonu [33]



Sıra	IL	İlave edilen	Sıcaklık (°C)	Süre (s)	Verim (%)
1	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	-	100	20	7
2	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	-	140	18	94
3	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	Ph <sub>3</sub> P	100	1	95-99

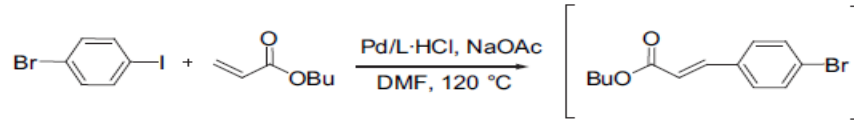
2010 yılında Zhang ve ekibinin yapmış olduğu bir çalışmada çeşitli imidazolyum tuz türevleri kullanılarak 4-bromoiyodobenzen ile butil akrilatın Heck reaksiyonundaki katalitik aktivitesi incelenmiştir [34]. Zhang ve arkadaşlarının yardımcı katalizör olarak kullandığı ligandlar Şekil 2.3.11.'de gösterilmektedir.



**Şekil 2.3.11.** Yardımcı ligand olarak kullanılan imidazolyum tuzlarının molekül yapıları [34]

İmidazolyum tuz türevlerinin palladyum varlığında imidazolyum tuzlarının katalitik etkisinin GC cihazı kullanılarak ölçüldüğü Heck çalışmalarına ilişkin veriler Tablo 2.3.11.'de verilmektedir. Tablo incelendiğinde Zhang ve arkadaşlarının kullanmış olduğu imidazolyum tuzlarının aktivitesinin 1,5 saatlik sürede yüksek verimlere ulaştığı görülmektedir.

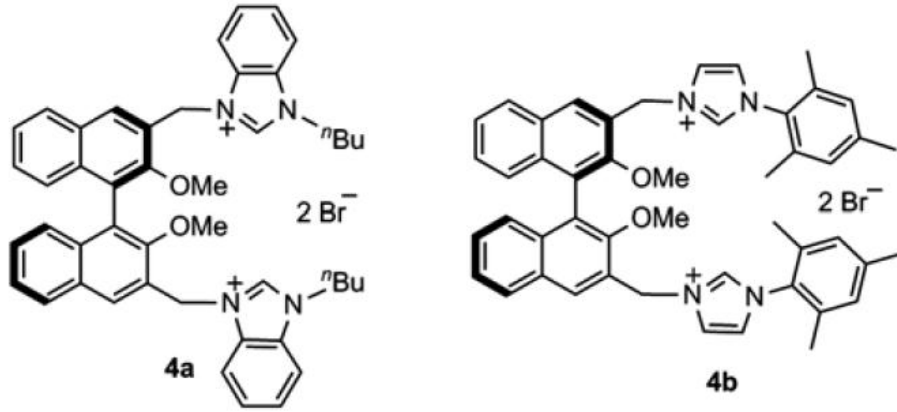
**Tablo 2.3.11.** İmidazolyum tuzlarının Heck reaksiyonlarındaki GC ölçüm sonuçları



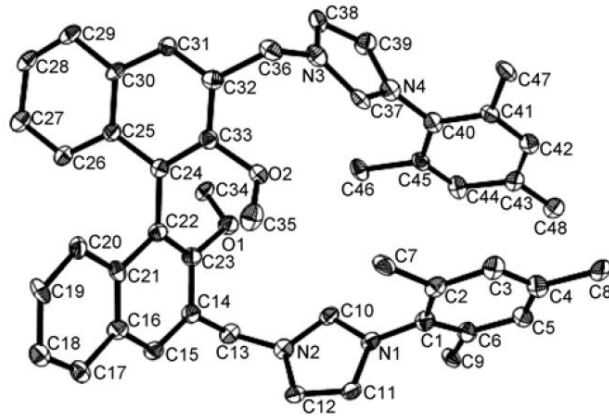
Sıra	Ligand	Pd/L	Süre(s)	Verim <sup>b</sup> (%)
1	L1	1/2	1,5	92/6
2	L2	1/2	1,5	92/6
3	L3	1/2	1,5	94/5
4	L4	1/2	1,5	92/6
5	L5	1/2	1,5	96/4
6	L5	1/2	1,5	95/5
7	L5	1/1	1,5	93/6
8	L6	1/2	1,5	93/6
9	L6	1/1	1,5	94/5

**Reaksiyon koşulları:** 4-bromoiyodobenzen 1,0 mmol, *n*-butil akrilat 1,05 mmol, Na<sub>2</sub>OAc 1,2 mmol, Pd(OAc)<sub>2</sub> % 1 mol, LHCl % 2 mol, 5 mL DMF, 120 °C, ürün oluşumları GC ile doğrulanmıştır.

Hui ve arkadaşları 2011 yılında, (*R*)-2,2'-dihidroksi 1,1'-binaftalenden *N*-heterosiklik karbenlerin (NHC'ler) öncüller olarak kullanılacak iki yeni bis-imidazolyum tuzları (4a, 4b) sentezlemiş ve karakteristik yapılarını aydınlatmışlardır. (4a) ve (4b) bileşiklerinin molekül yapıları Şekil 2.3.12.'de, (4b) kompleksinin kristal yapısı ise Şekil 2.3.13.'de verilmektedir.



Şekil 2.3.12. (4a) ve (4b) bis-imidazolyum bileşiklerinin molekül yapıları [35]

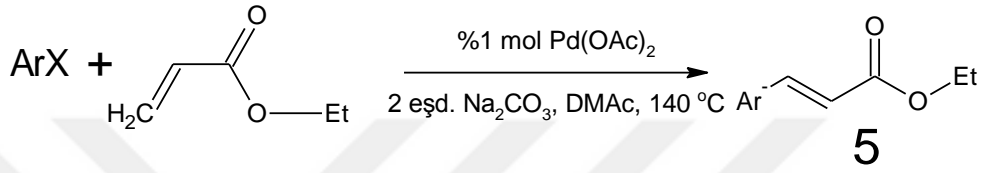


Şekil 2.3.13. (4b) bileşiğinin X-ışını kırınımı kristal yapısı [35]

Hui ve ekibi sentezledikleri bis-imidazolyum tuzları (4a) ve (4b) ligandlarının Heck reaksiyonu üzerindeki etkisini ölçmek için, etil akrilat varlığında çeşitli aril bromürler ile reaksiyon sonu izole verimlerini kaydetmişlerdir. Yapılan çalışmalarda (4a) bileşiğinin (4b) bileşiğine göre az bir farkla da olsa daha aktif olduğu gözlenmiştir. Ayrıca 4-bromoasetofenon reaktifinin kullanıldığı reaksiyonlarda, ligand kullanılmadan ve her iki ligand da kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda

izole verimin neredeyse değişmediği görülmüştür. 4-bromotoluen reaktifinin kullanıldığı reaksiyonlarda ise ligandsız gerçekleştirilen izole verimin % 15, her iki ligand kullanıldığında gerçekleşen izole verimlerin % 94 (a) ve % 91 (b) olduğu rapor edilmiştir [35]. Gerçekleştirilen Heck reaksiyonlarına ilişkin veriler Tablo 2.3.12.'de verilmektedir.

**Tablo 2.3.12.** (4a) ve (4b) bis-imidazolyum tuzlarının Mizoroki-Heck reaksiyonlarına etkisi [35]

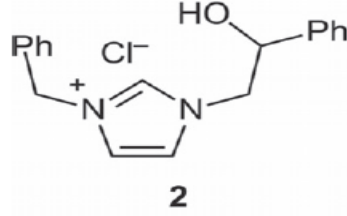


Sıra	ArX	Ligand	Ürün	Verim (%) <sup>b</sup>
1		<b>4a</b>	<b>5a</b>	93
2		<b>4b</b>	<b>5a</b>	91
3		-	<b>5a</b>	90
4		<b>4a</b>	<b>5b</b>	94
5		<b>4b</b>	<b>5b</b>	91
6		-	<b>5b</b>	15

**Reaksiyon koşulları:** 1 mmol arilbromür, 1,2 mmol etil akrilat, 2 mmol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,01 mmol Pd(OAc)<sub>2</sub>, 6 mL DMac, <sup>b</sup> İzole verim.

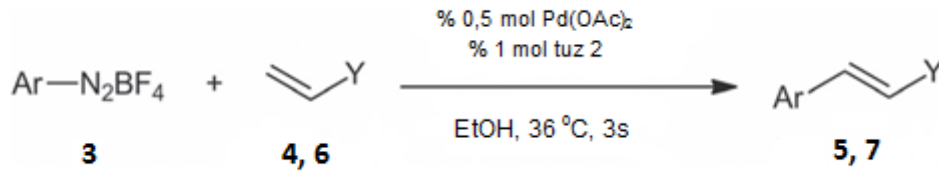
Penafiel ve arkadaşları 2012 yılında, Şekil 2.3.14.'de gösterilen imidazolyum tuzu (2) ve Pd(OAc)<sub>2</sub> katalizör sisteminde Heck-Matsuda reaksiyonları gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışma, etil akrilat, *tert*-bütil akrilat, stiren, akrilamit kullanılarak yapılmış ve GC verimleri kaydedilmiştir. Sonuçlar, en iyi katalitik sistemin Pd(OAc)<sub>2</sub> ve tuz (2)'nin 1/2 oranında birleşmesiyle oluştuğunu ortaya

koymuştur ve bu katalitik sistemin, bir baz kullanılmadan daha iyi sonuçlar verdiği rapor edilmiştir [36].



Şekil 2.3.14. İmidazolyum tuzunun (2) yapısı

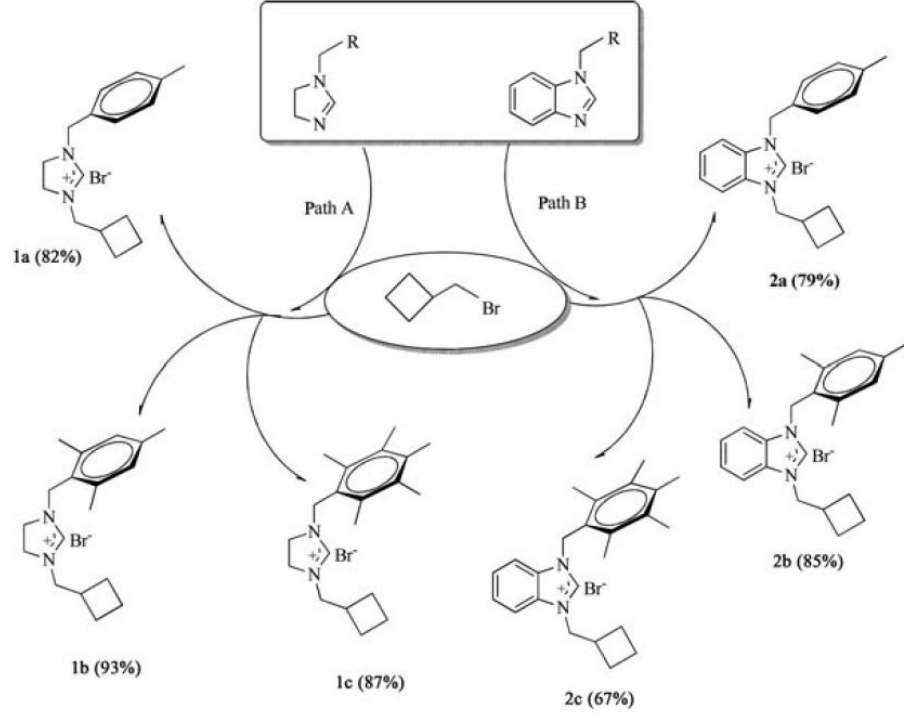
**Tablo 2.3.13.** (2) tuzunun etil akrilat, *tert*-bütil akrilat, stiren, akrilamit ile Heck-Matsuda reaksiyonu [36]



Sıra No	Ar	Y (bileşik)	Ürün	Verim [%] <sup>b</sup>
1	Ph	COOEt (4)	5a	98
2	4-(NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOEt (4)	5b	99
3	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOEt (4)	5c	92
4	3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOEt (4)	5d	98
5	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOEt (4)	5e	93
6	4-IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOEt (4)	5f	94
7	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOEt (4)	5g	91
8	4-(CN)-2-EtC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	COOEt (4)	5h	81
9	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	COOEt (4)	5i	64
10	Ph	COO <i>t</i> Bu (6)	7a	96
11	4-(NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COO <i>t</i> Bu (6)	7b	96
12	3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COO <i>t</i> Bu (6)	7c	92
13	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COO <i>t</i> Bu (6)	7d	90

<sup>[a]</sup> **Reaksiyon koşulları:** arendiazonyum (1 mmol), akrilat (2 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (% 0,5 mol), **2** (% 1 mol), EtOH (2 mL), 36 °C, 3 saat, <sup>[b]</sup> Ürünler etil asetat/hekzan çözgen sistemi kullanılarak kromotografi yöntemi ile saflaştırılmıştır.

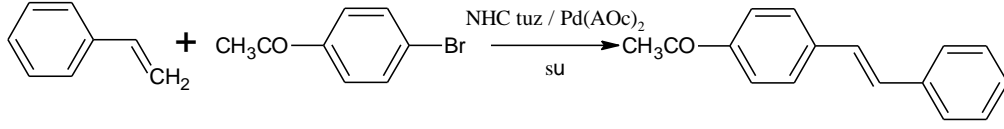
2013'de Demir ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Şekil 2.3.15.'de verilen (1a-1c) ve (2a-2c) imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarını NHC öncülleri olarak sentezlenmiştir [37].



**Koşullar:** 1-alkylimidazolin ya da 1-alkylbenzimidazol (5 mmol), bromometilsiklobütan (5 mmol) DMF (10 mL) 60 °C, 10 s.

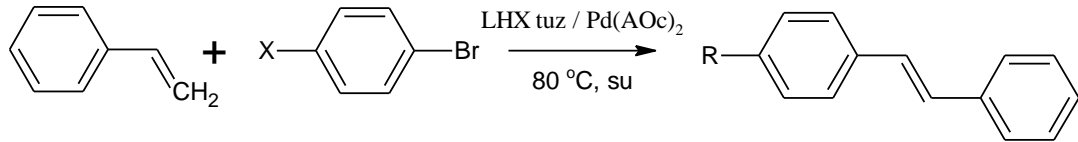
**Şekil 2.3.15.** İmidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının sentez yolları [37]

Demir ve arkadaşları 4-bromoasetofenon ve stiren arasında su içinde gerçekleştirilen Heck reaksiyonu ile elde edilen ürünlerin GC analizlerini yapmışlardır. Veriler incelendiğinde, yardımcı ligand olarak sentezlenen (1a) tuzu kullanıldığında en yüksek verimin % 95 olduğu, aynı şartlar altında tuz kullanılmadığında verimin % 10'a düştüğü gözlenmiştir (Tablo 2.3.14.). Aynı reaksiyon şartları altında Tablo 2.3.15.'de gösterilmiş olan aril bromürler üzerinde sentezlenen tüm tuzların katalitik etkileri araştırıldığında (1a) tuzunun 100 °C sıcaklıkta ve yarım saatlik reaksiyon süresinde oldukça yüksek verim elde edilmesi kataliz çalışmalarında büyük önem teşkil etmektedir.

**Tablo 2.3.14.** 1a tuzunun Heck reaksiyonuna katalitik etkisi [37]

Sıra	NHC Tuz	Baz	Sıcaklık(°C)	Süre (s)	Verim(%)
1	1a	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80	3	40
2	1a	KOBut	80	3	93
3	1a	KOH	80	3	95
4	1a	NaOH	80	3	87
5	1a	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80	3	35
6	1a	KOH	80	3	55
7	1a	KOH	80	1	75
8	-	KOH	80	15	10

**Reaksiyon koşulları:** 4-bromoasetofenon 1,0 mmol, stiren 1,5 mmol, KOH 2 mmol, Pd(OAc)<sub>2</sub> % 1 mmol, 1a % 2 mmol, 5 mL su, 120 °C, ürün oluşumları TLC ve GC ile doğrulanmıştır.

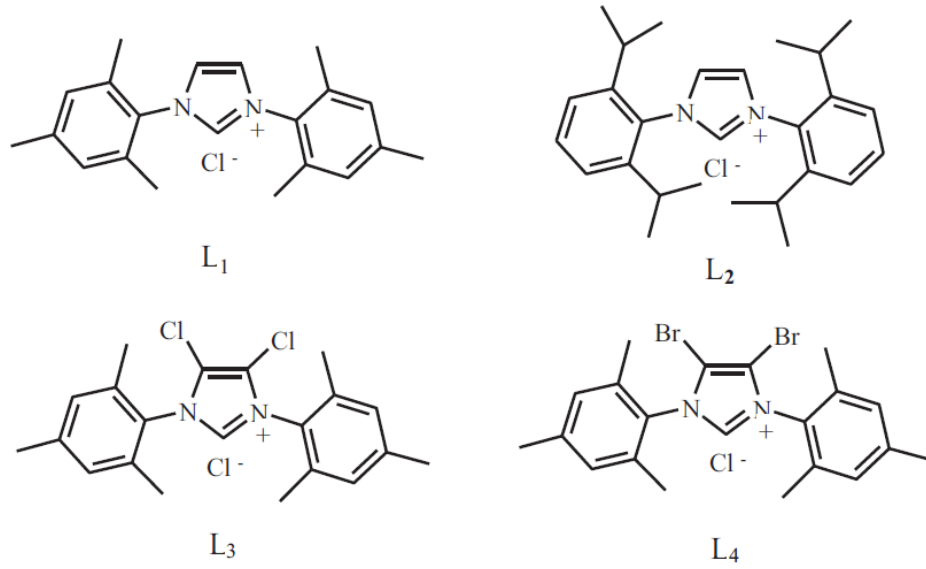
**Tablo 2.3.15.** İmidazol/benzimidazol tuzlarının Heck reaksiyonundaki katalitik etkisi [37]

R/X	1a	1b	1c	2a	2b	2c
COCH <sub>3</sub> /Br	95 (3s)	93 (3s)	92 (3s)	55 (3s)	47 (3s)	68(3s)
CHO/Br	92 (5s)	81 (5s)	89 (5s)	51 (5s)	37 (5s)	35 (5s)
OCH <sub>3</sub> /Br	85 (10s)	92 (10s) <sup>a</sup>	72 (10s) <sup>a</sup>	53 (10s) <sup>a</sup>	55 (10s) <sup>a</sup>	42 (10s) <sup>a</sup>
	95 (10s) <sup>a</sup>					
CH <sub>3</sub> /Br	63 (10 s)	84 (10s) <sup>a</sup>	89 (10s) <sup>a</sup>	83 (10s) <sup>a</sup>	81 (10s) <sup>a</sup>	51 (10s) <sup>a</sup>
	91 (10s) <sup>a</sup>					
NO <sub>2</sub> /Br	87 (2s)	83(2s)	81 (2s)	78 (2s)	76 (2s)	72 (2s)

**Reaksiyon koşulları:** aril halojenür 1,0 mmol, stiren 1,0 mmol, KOH 2,0 mmol, Pd(OAc)<sub>2</sub> % 1 mmol, LHX % 2 mmol, 5 mL DMF, 80 °C, <sup>a</sup>100 °C, <sup>b</sup>120 °C, ürün oluşumları GC ile doğrulanmıştır.



2013 yılında Amini ve arkadaşları Mizoroki-Heck reaksiyonlarda ligand olarak kullanacakları  $L_{(1-4)}$  imidazolyum tuzlarını sentezlemişlerdir. (Şekil 2.3.16.). Yapılan bu çalışmada, 1,0 mmol 4-asetilbromobenzen, 1,2 mmol *n*-bütil akrilat, % 0,5 mol Pd, % 1,0 mol tuz ( $L_{1-4}$ ) ve 3 mL çözücü kullanılarak 80°C sıcaklıkta Heck reaksiyonları gerçekleştirilerek tuzların aktiviteleri rapor edilmiştir (Tablo 2.3.16.). Tablo 2.3.16. incelendiğinde,  $L_2$  tuzu varlığında baz etkilerinde NaOAc kullanıldığında % 11,  $Et_3N$  kullanıldığında ise eser miktarda ürün oluşumunun gerçekleştiği görülmektedir. Çözücü etkilerine bakıldığında ise kullanılan tüm tuzlarda en yüksek verimin DMF varlığında, en düşük izole verimin ise % 21 oran ile  $H_2O$  varlığında elde edildiği görülmektedir [38].



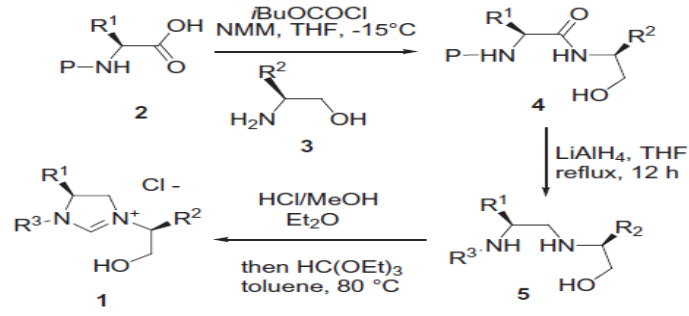
**Şekil 2.3.16.** Palladyum-katalizli Mizoroki-Heck bağlanma reaksiyonlarında ligand olarak kullanılan imidazolyum tuzları [38]

**Tablo 2.3.16.** Pd-katalizli Mizoroki-Heck reaksiyonları için optimize edilmiş reaksiyon koşulları [38]

Sıra	Ligand	Baz	Çözücü	Verim(%) <sup>b</sup>
1	L <sub>1</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	87
2	L <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	96
3	L <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	93
4	L <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	91
5	L <sub>2</sub>	NaOAc	DMF	11
6	L <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	51
7	L <sub>2</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	DMF	37
8	L <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	96
9	L <sub>2</sub>	Et <sub>3</sub> N	DMF	İz
10	L <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMAc	95
11	L <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/DMF	81
12	L <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	21
13	L <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<i>i</i> -PrOH	41
14	L <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluen	63
15	L <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Dioksan	69
16	L <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	79
17	L <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	85
18	L <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	71

<sup>a</sup>**Reaksiyon koşulları:** 4-asetil bromobenzen 1,2 mmol, *n*-butil akrilat 1,0 mmol, baz 2,0 mmol, Pd(OAc)<sub>2</sub> % 0,5 mol, L<sub>(1-4)</sub>% 1 mol, 5 mL çözgen, 80 °C, 2 saat,  
<sup>b</sup>İzole verim

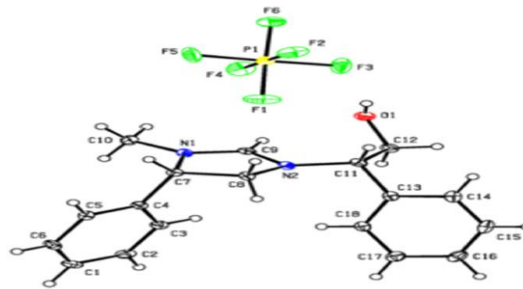
Faraji ve çalışma arkadaşları 2014 yılında, ucuz ve kolay elde edilebilen maddeler olan kiral aminoasitlerden yeni kiral bidentat hidroksialkil-imidazolyum tuzlarının (1) sentezini gerçekleştirmişlerdir. Kiral imidazolyum tuzlarının sentez yolu Şekil 2.3.17.'de gösterilmektedir.



Amino asit	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	1(verim %)
(S)-Cbz-fenil-Gly	Ph	Ph	Me	<b>1a</b> (78)
(S)-Cbz-fenil-Gly	Ph	<i>i</i> -Pr	Me	<b>1b</b> (69)
(S)-Cbz-fenil-Gly	Ph	<i>i</i> -Bu	Me	<b>1c</b> (67)
(S)-Cbz-fenil-Gly	Ph	Bn	Me	<b>1d</b> (73)
(S)-Cbz-Phe	Bn	Bn	Me	<b>1e</b> (90)
(S)-Cbz-Val	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Me	<b>1f</b> (86)
(S)-Cbz-Leu	<i>i</i> -Bu	<i>i</i> -Bu	Me	<b>1g</b> (85)
(S)-Cbz-Leu	<i>i</i> -Bu	Bn	Me	<b>1h</b> (92)
(S)-Bz-Leu	<i>i</i> -Bu	Bn	Bn	<b>1i</b> (75)
(S)-Bz-Leu	<i>i</i> -Bu	Ph	Bn	<b>1j</b> (70)
(S)-Bz-Leu	<i>i</i> -Bu	<i>i</i> -Bu	Bn	<b>1k</b> (89)
(S)-Bz-Leu	<i>i</i> -Bu	<i>i</i> -Pr	Bn	<b>1l</b> (86)

Şekil 2.3.17. Kiral imidazolium tuzlarının sentezi (1) [39]

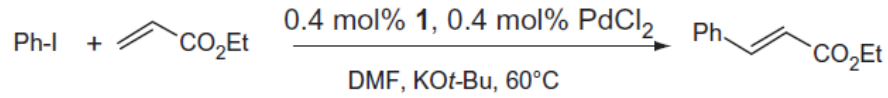
İmidazolium tuzlarından (**1a**)'nın hekzaflorofosfat tuzunun uygun X ışını yapısı elde edilmiştir. (**1a**)-PF<sub>6</sub>'nın kristal yapısı Şekil 2.3.18.'de gösterilmektedir. Faraji ve ekibi çalışmanın devamında palladyum (II) klorür varlığında imidazolium tuzlarının (1) deprotonasyonu ile karben sentezi gerçekleştirilerek bu karbenleri Mizoroki-Heck birleştirme reaksiyonunda ligand olarak test etmişlerdir.



Şekil 2.3.18. (**1a**)-PF<sub>6</sub> imidazol tuzunun kristal yapısı [39]

Sentezlenen **1** imidazol tuzları iyodobenzen ve etil akrilatın Mizoroki-Heck reaksiyonlarında katalitik aktivitesinin incelendiği çalışmalar yapılmış ve sonucunda düşük miktarda katalizör yüklemenin verim ve reaktivite açısından önemli sonuçlar verdiğini rapor etmişlerdir [39]. Bu çalışmalara ilişkin veriler Tablo 2.3.17.'de gösterilmektedir.

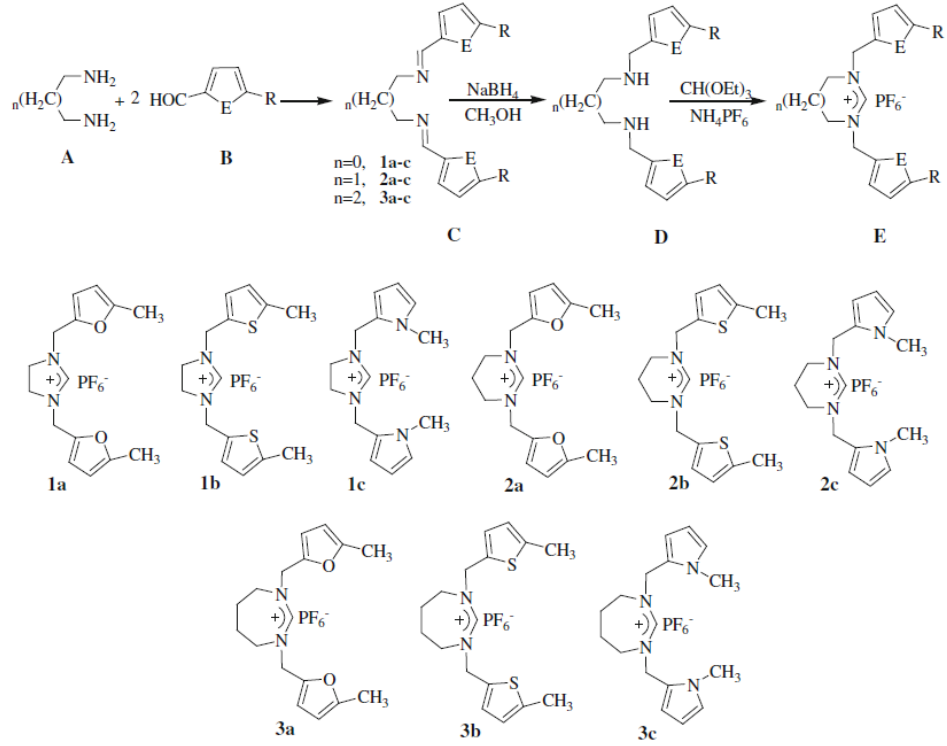
**Tablo 2.3.17.** İyodobenzen ve etil akrilatan Heck reaksiyonu üzerindeki ligand etkisi [39]



Sıra	Ligand	Süre (s)	Verim (%)
1	<b>1a</b>	45	95(80) <sup>a</sup>
2	<b>1b</b>	17	96
3	<b>1b</b>	45	73 <sup>b</sup>
4	<b>1c</b>	20	97
5	<b>1d</b>	35	96
6	<b>1e</b>	45	95
7	<b>1f</b>	13	95
8	<b>1g</b>	35	97(85) <sup>a</sup>
9	<b>1h</b>	45	95
10	<b>1i</b>	7	93
11	<b>1j</b>	7	93
12	<b>1k</b>	7	88
13	<b>1l</b>	7	85

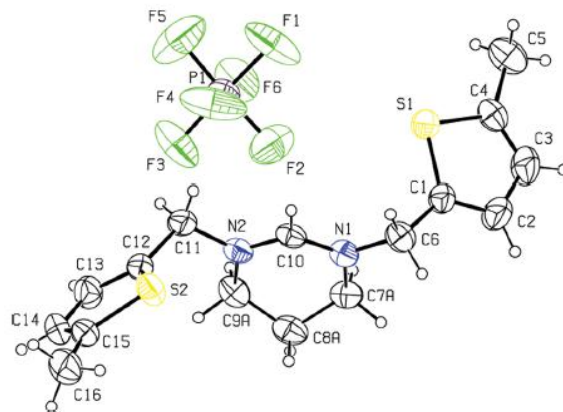
**Reaksiyon koşulları:** <sup>a</sup>Hekzaflorofosfat içeren imidazolyum tuzu kullanılmıştır, <sup>b</sup> Pd(OAc)<sub>2</sub> kullanılmıştır.

Gök ve ekibi 2014'de N-heterosiklik karben (NHC) öncülleri olarak dokuz yeni heteroaril ikameli imidazolyum (1a-1c), pirimidinyum (2a-2c) ve diazepinyum (3a-c) tuzlarını yüksek verimlerle sentezlemişlerdir. Sentezledikleri tüm ürünlerin yapılarını aydınlatmışlardır [40]. Gök ve ekibinin oluşturduğu tuzların yapıları ve sentez yolları Şekil 2.3.19.'da verilmektedir.



**Şekil 2.3.19.** Heteroaril imidazolyum (1a-1c), pirimidinyum (2a-2c) ve diazepinyum (3a-3c) tuzlarının sentezi [40]

Sentezlenmiş olan tuzlardan olan 1,3-pirimidinyum hekzaflorofosfat tuzu (2b)'nin tek kristal yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 2.3.20.).



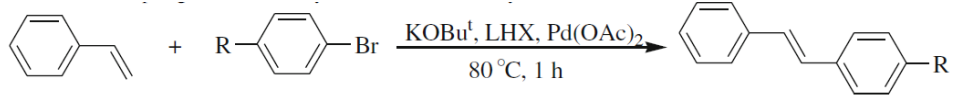
**Şekil 2.3.20.** 1,3-pirimidinyum hekzaflorofosfat tuzu (2b) yapısal olarak tek kristal yapısı [40]

Gök ve arkadaşları heterosiklik tuzlardan (1–3), Pd(OAc)<sub>2</sub>' den ve baz olarak KOBu<sup>t</sup>un varlığında *in situ* oluşan kompleksler, sulu ortamdaki Mizoroki-Heck birleştirme reaksiyonu için katalizörler olarak test edilmiş ve çok yüksek verimler elde edildiğini rapor etmişlerdir [40].

Aril bromürler ve stiren varlığında, düşük sıcaklık ve sulu ortamda Mizoroki-Heck reaksiyonu denemeleri yapılarak palladyum asetat yanında sentezlenen tuzların katalitik aktiviteleri kaydedilmiştir. Çalışmalar incelendiğinde sentezlenen ligandların Mizoroki-Heck reaksiyonu üzerindeki kataliz çalışmalarında oldukça yüksek verimler sağladığı rapor edilmiştir. Kataliz çalışmaları ile ilgili veriler Tablo 2.3.18.'de gösterilmektedir.



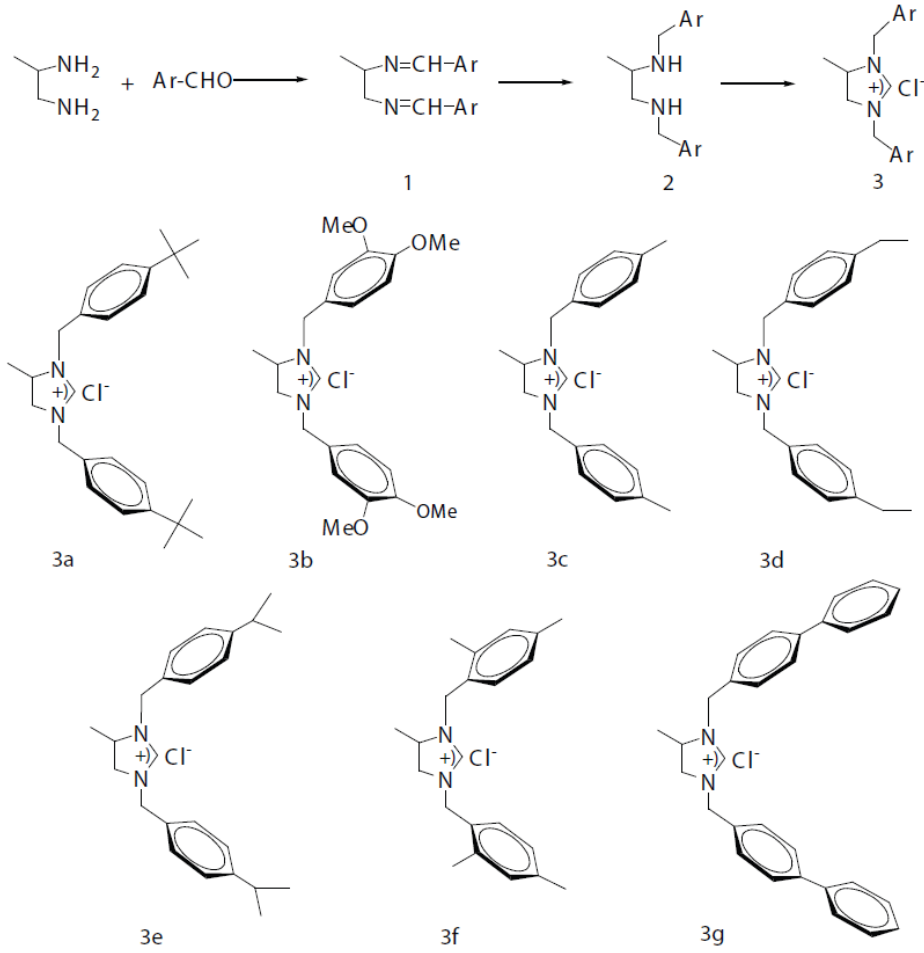
**Tablo 2.3.18.** Çeşitli aril bromürlerle stirenin Mizoroki-Heck bağlanma reaksiyonu  
[40]



Sıra	R	LHX	Verim (%) <sup>a,b,c</sup>
1	COCH <sub>3</sub>	1a	96
2	COCH <sub>3</sub>	1b	89
3	COCH <sub>3</sub>	1c	89
4	COCH <sub>3</sub>	2a	76
5	COCH <sub>3</sub>	2b	81
6	COCH <sub>3</sub>	2c	81
7	COCH <sub>3</sub>	3a	95
8	COCH <sub>3</sub>	3b	78
9	COCH <sub>3</sub>	3c	95
10	CHO	1a	99
11	CHO	1b	99
12	CHO	1c	96
13	CHO	2a	99
14	CHO	2b	95
15	CHO	2c	98
16	CHO	3a	99
17	CHO	3b	94
18	CHO	3c	98
19	OCH <sub>3</sub>	a	64
20	OCH <sub>3</sub>	b	73

<sup>a</sup>Reaksiyonkoşulları: aril bromür 1 mmol, stiren 1,5 mmol, KOBu<sup>t</sup> 2,0 mmol, Pd(OAc)<sub>2</sub>, % 1,0 mmol, 1-3 % 2 mmol, DMF(3mL)/ su(3mL) çözücü, 80 °C, 1 saat, <sup>b</sup>ürün oluşumları GC-NMR spektroskopisi ile doğrulanmıştır, <sup>c</sup>Verimler aril bromüre göre hesaplanmıştır.

Yiğit ve arkadaşları 2015 yılında yedi yeni 1,3-dialkil-4-metilimidazolyum klorür tuzlarını (3a-g), *N, N'*-alkil-1, 2-diaminopropan, trietil ortoformat ve amonyum klorit ile reaksiyona sokarak N-heterosiklik karbenlerin öncülleri olarak hazırlamış ve spektroskopik olarak karakterize etmişlerdir. 1,3-dialkil-4-metilimidazolyum tuzları Şekil 2.3.21.'de gösterilmektedir.

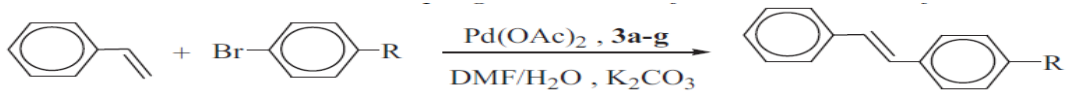


**Şekil 2.3.21.** 1,3-dialkil-4-metilimidazolyum tuzları [41]

İmidazolyum tuzları ve palladyum asetatın türetilmiş *in situ* hazırlanmış palladyum kompleksleri, aril bromürler ve stiren arasındaki Mizoroki-Heck birleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Yiğit ve ekibi uygun Heck ürünlerini iyi verimlerde elde ettiklerini rapor etmişlerdir (Tablo 2.3.19) [41].



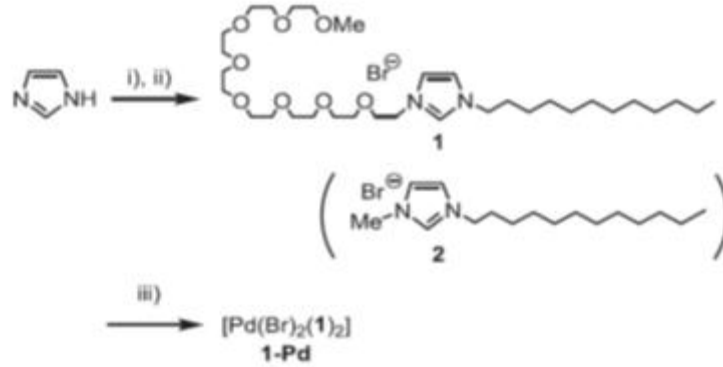
**Tablo 2.3.19.** Aril bromürlerin stiren ile Heck birleşme reaksiyonu [41]



Entry	Aryl bromide	Product	Catalyst	Yield <sup>a,b,c</sup> (%)
1			3a	98
2			3b	99
3			3c	94
4			3d	97
5			3e	96
6			3f	95
7			3g	93
8			3a	86
9			3b	88
10			3c	82
11			3d	85
12			3e	86
13			3f	83
14			3g	81
15			3a	90
16			3b	91
17			3c	85
18			3d	87
19			3e	89
20			3f	88
21			3g	86
22			3a	82
23			3b	84
24			3c	79
25			3d	78
26			3e	80
27			3f	76
28			3g	75
29			3a	94
30			3b	95
31			3c	89
32			3d	92
33			3e	93
34			3f	93
35			3g	91

<sup>a</sup>Reaksiyon koşulları: *R*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-*p*, 1,0 mmol, stiren 1,5 mmol, baz 2,0 mmol, Pd(OAc)<sub>2</sub> % 1,0 mol, **3a-g** % 2,0 mol, 5 mL çözücü, 110 °C, 12 saat, <sup>b</sup>izole ürün verimlerinin hepsi aril bromüre göre hesaplanmış ve NMR ile kontrol edilmiştir, <sup>c</sup>GC verimi.

2016 yılında Taira ve ekibinin yaptığı çalışmada öncelikle bir oktaetilen glikol monometil eter ve n-dodesil zincirine sahip bir yüzey aktif N-heterosiklik karben (NHC) ligandı sentezlenmiştir (Şekil 2.3.22.).

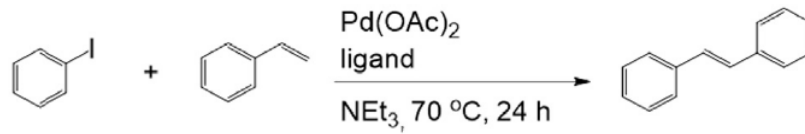


1,0 ekv. Bromododekan % 50 NaOH aq, ii) 1,0 ekv. Br(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>CH<sub>3</sub>, 100 °C, iii) 0,5 ekv. Pd(OAc)<sub>2</sub>.

Şekil 2.3.22. Yüzey aktif NHC'lerin sentezi [42]

Çalışmanın devamında, sentezlenen NHC ve Pd kompleksinin genel bir yüzey aktif madde olarak davrandığı ve iyodobenzen ve stiren gibi hidrofobik yağlı substratların, su içinde emülsifiye edildiği gözlenmiştir (Tablo 2.3.20.).

Tablo 2.3.20. Yüzey aktif NHC'lerin Mizoroki-Heck reaksiyonuna katalitik etkisi [42]

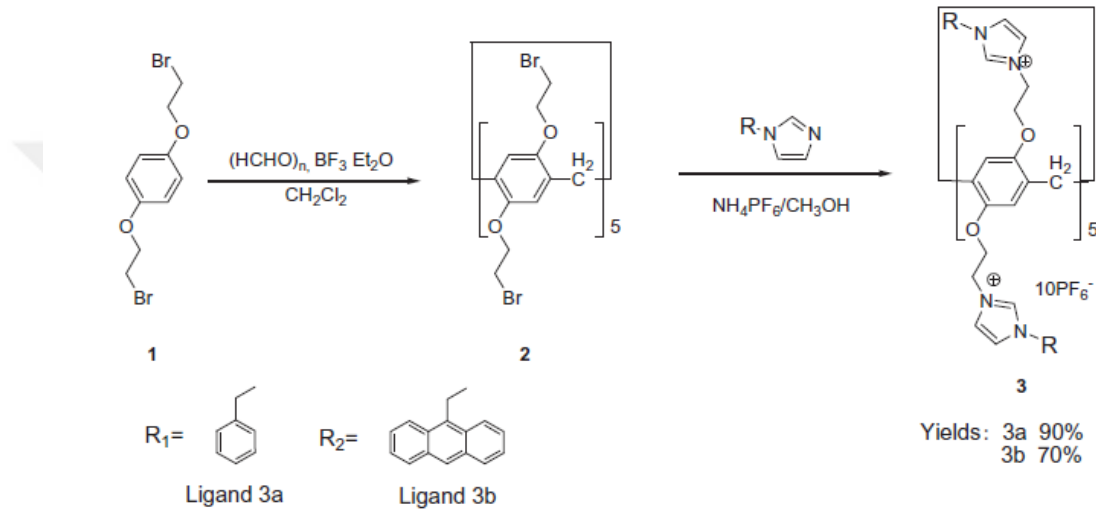


Sıra	Ligand	Çözgen <sup>b</sup>	Verim(%) <sup>d</sup>
1	1	DMF	95
2	1	Su	96
3	2	DMF	52
4	2	Su	15

**Reaksiyon koşulları:** <sup>a</sup>İyodobenzen 0,54 mmol, stiren 0,78 mmol, Net<sub>3</sub> 0,69 mmol, Pd(OAc)<sub>2</sub> 0,018 mmol, ligand 0,018 mol, 70 °C, 24 saat. <sup>b</sup>1 mL DMF/0,6 mL su, <sup>d</sup> İzole verim.

Tablo 2.3.20. incelendiğinde kataliz çalışmaları, heterojen koşullar altında Mizoroki-Heck reaksiyonunun hızlanmasıyla sonuçlandırıldığı, yüzey aktif NHC tarafından oluşturulan reaktif emülsiyon ara yüzünün, sulu Mizoroki-Heck reaksiyonu için etkili olduğunu göstermiştir [42].

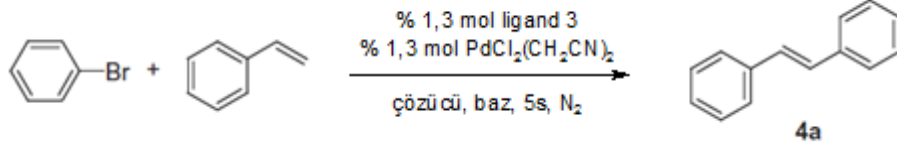
Xiao ve ekibi 2016 yılında, yeni iki adet aren içeren supramoleküler NHC ligandlarını sentezlemişlerdir. Senteze ilişkin veriler Şekil 2.3.23.'de gösterilmektedir.



**Şekil 2.3.23.** 1-benzilimidazol (3a) ve 1-(9-antrasenilmetil)imidazol tuzları (3b) [43]

Xiao ve arkadaşlarının sentezlediği ligandlar,  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  ile birlikte, stiren ve aril halojenür türevlerinin Mizoroki-Heck birleşme reaksiyonlarında katalizörler olarak kullanılmıştır. (3a) ve (3b) ligandlarının katalitik aktivitelerinin ölçüldüğü Heck reaksiyonu denemeleri Tablo 2.3.21.'de verilmektedir.

**Tablo 2.3.21.** (3a) ve (3b) ligandlarının katalitik aktivitelerinin ölçüldüğü Heck reaksiyonu denemeleri [43]



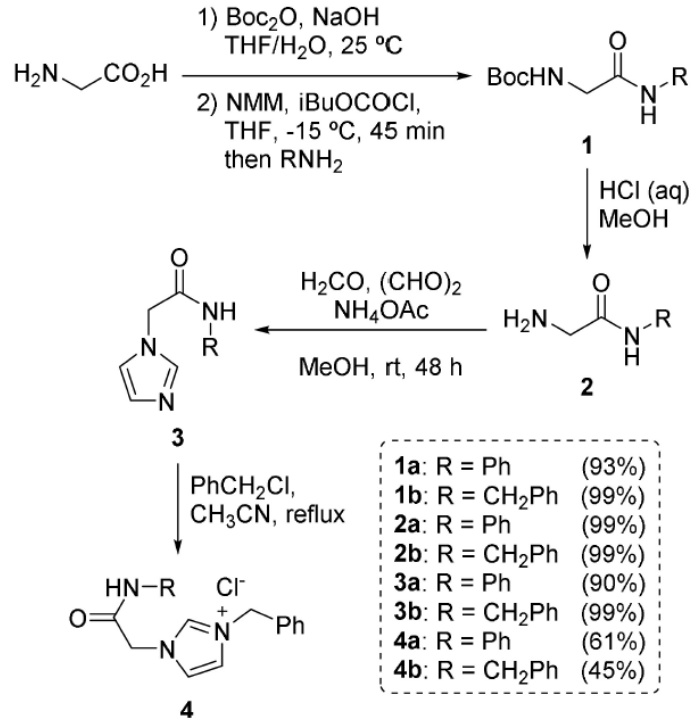
Sıra	R	Ligandlar	Verim <sup>b</sup> (%)
1	H	Ligand 3a	85
2	H	Ligand 3b	95
3	2-Me	Ligand 3a	72
4	2-Me	Ligand 3b	90
5	4-Me	Ligand 3a	80
6	4-Me	Ligand 3b	90
7	4-OMe	Ligand 3a	80
8	4-OMe	Ligand 3b	91
9	4-F	Ligand 3a	89
10	4-F	Ligand 3b	97

<sup>a</sup>Reaksiyon koşulları: bromobenzen 0,73 mmol, stiren 0,87 mmol, KOH 2,19 mmol, PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> % 1,3 mol, ligand **3a** % 2,0 mol, **3b** % 1,3mol, 160°C, 5 saat. <sup>b</sup>İzole verim.

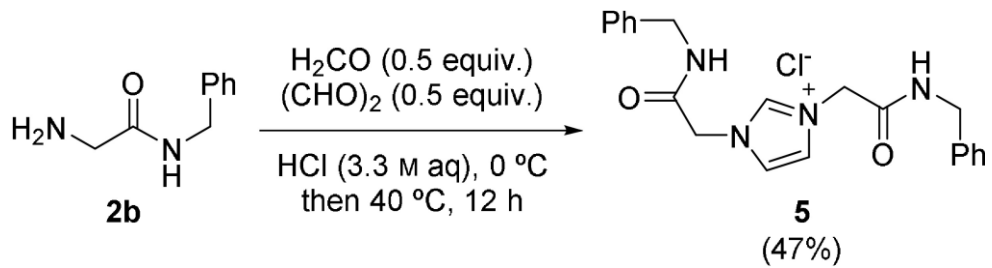
Xiao ve arkadaşlarının çalışmalarının sonucunda 1-(9-antrasenilmetil) imidazol tuzu (3b), ligandın sterik kütlesi nedeniyle 1-benzilimidazol tuzundan daha iyi katalitik aktivite sergilediğini rapor etmişlerdir [43].

2018 yılında Gisbert ve ekibi tarafından aminoasitlerden kolayca erişilebilen amino amidler, çok basit yöntemler uygulanarak hem monoamido hem de diamido işlevselleştirilmiş imidazolyum tuzlarının hazırlanmasında kullanılmıştır. Amino amidler ve imidazolyum tuzları ile dikarbomil içeren imidazolyum klorür tuzunun sentez yolu Şekil 2.3.24. ve Şekil 2.3.25'de gösterilmektedir. Gisbert ve arkadaşları yardımcı ligand olarak kullanacakları imidazolyum tuzlarını sentezledikten sonra ligandların katalitik aktivite denemelerini yapmışlardır. Çok düşük sıcaklıkta THF içinde ve palladyum asetat yanında denenen Matsuda-Heck reaksiyonlarına göre (4a)

ve (5) tuzunun GC verileri kıyaslandığında, her iki tuzunda katalitik aktivitesinin palladyum/tuz oranının 1/1 olduğu oranda en yüksek olduğu ve bu oranlar baz alındığında (4a) tuzunun daha katalitik bir ligand olduğu rapor edilmiştir. Çalışmada ayrıca yardımcı ligand olmadan sadece Pd(OAc)<sub>2</sub> varlığında da % 11 ve % 48 oranlarında ürün oluşumu gerçekleştiği kaydedilmiştir [44].

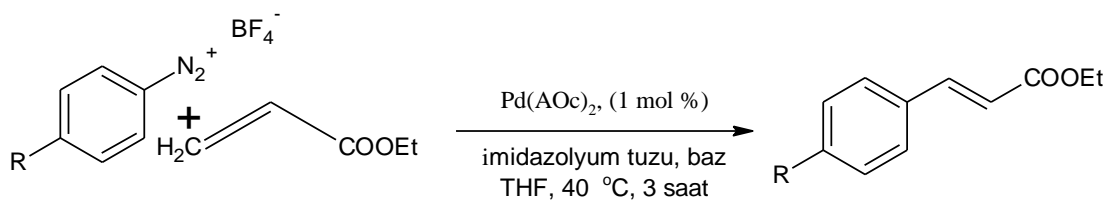


Şekil 2.3.24. Amino amidler ve imidazolyum tuzlarının sentez yolu [44]



Şekil 2.3.25. Dikarbonyl içeren imidazolyum klorür (5) sentezi [44]

**Tablo 2.3.22.** (4a) ve (5) imidazolyum tuzlarının Matsuda-Heck reaksiyonundaki katalitik aktivitesi [44]



Tuz	Pd/tuz	NaOAc (ekv.)	Verim (%)		
			12(R=H)	13 (R=OMe)	14(R=COMe)
-	1/0	0	48	11	48
<b>4a</b>	1/1	0	89	36	>99
		1	4	<1	16
	1/2	0	30	1	90
		1	7	6	2
<b>5</b>	1/1	0	78	22	69
		1	4	0	2
	1/2	0	38	16	26
		1	56	10	2

### 3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

#### 3.1. Kullanılan Cihazlar

<b>IR</b>	: PERKIN ELMER LR 64912C
<b>NMR</b>	: VARIAN ASW-400
<b>Erime Noktası</b>	: ELECTRO THERMAL

#### 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada sentez ve kataliz reaksiyonları için kullanılan kimyasal maddeler:

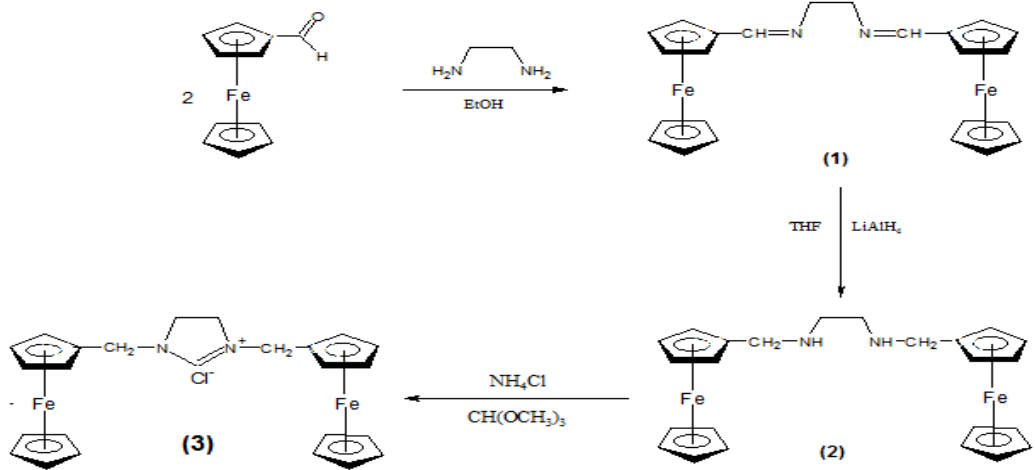
- Çözücüler: Etanol, dikloro metan, petrol eteri, tetrahidrofuran, trimetilortoformat, dietil eter, etilendiamin, dimetilformamit, su, etil asetat ve pentan olup Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
  - Lityum alüminyum hidrür ( $\text{LiAlH}_4$ ), Amonyum klorür ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), Amonyum bromür ( $\text{NH}_4\text{Br}$ ), Potasyum bromür ( $\text{KBr}$ ), Tetrabutil amonyum klorür (TBAB), Palladyum(II) asetat ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
  - Silikajel Merk firması tarafından temin edilmiştir.
- Mizoroki-Heck reaksiyonlarındaki kataliz çalışmalarında kullanılan kimyasallar;
- 4-bromoasetofenon, iyodobenzen, bromobenzen, 1-bromo-4-nitrobenzen, 4-bromoanisol, 4-iyodoanisol, 4-iyodobenzoik asit, 4-iyodotoluen ve 1-iyodo-4-nitrobenzen Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

### 3.3. Yardımcı Ligand Sentezi

Bu çalışma kapsamında yardımcı ligand olarak kullanılan *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür ve *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum bromür tuzları litaretüre göre sentezlenmiştir [7]. Bu tuzların sentezini gerçekleştirmek için uygulanan yöntem aşağıda verilmiştir.

Mizoroki-Heck katalitik reaksiyonlarında optimum koşullar belirlendikten sonra sentezlenen tuzlardan *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür (3) yardımcı ligand olarak kullanılmıştır.

#### 3.3.1. *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum Klorür Sentezi (3)



Ferrosenkarboksialdehit (1,00 g, 4,65 mmol) 20 mL mutlak etanolde çözüldü. Karışımın üzerine (1,00 g, 9,43 mmol) susuz  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve (0,125 mL, 0,3 mmol) etilendiamin damla damla eklendi. Karışım argon altında  $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat reflüks edildi. Karışımı  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'tan ayırmak için 2 defa süzme işlemi yapıldı. Çözelti vakum altında kurutuldu. Turuncu renkte elde edilen çökelek  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /petrol eterinde saflaştırıldı. Elde edilen katı madde vakum altında kurutuldu [7, 45–48]. (0,74 g; verim: % 70; e.n.:  $145\text{ }^\circ\text{C}$ ; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2830, 1702, 1638, 1408, 1104, 818, 512.)

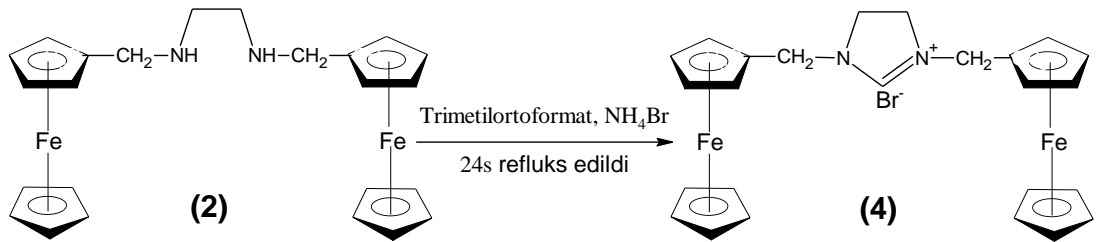


*N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin(1) (0,4 g, 0.88 mmol) 14 mL THF içinde çözülerek üzerine LiAlH<sub>4</sub> (0,033 g, 1,77 mmol) eklendi. 85°C'de 2 saat argon altında reflüks edildi. 2 mL metanol damla damla eklendi. 2 defa süzme işlemi yapıldı. Çözelti vakum altında kurutulduktan sonra sarı renkli ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hekzan'da saflaştırıldı. Sarı renkte elde edilen katı madde süzüldü ve vakum altında kurutuldu [46]. (0,24 g; verim % 60; Erime Noktası:105 °C; FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3421, 2834, 1638, 1225, 1104, 1025, 813, 482.)

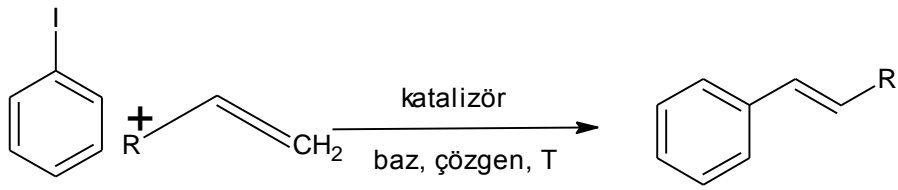
*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)etilendiamin(2) (0,2 g; 0,40 mmol)10 mL trimetilortoformat içinde çözülerek üzerine NH<sub>4</sub>Cl (0,02 g; 0,40 mmol) eklendi. 24 saat 106 °C'de argon altında geri kaynatıldı. Çözelti vakum altında uçurulup eter ile yıkandı. Koyu renkli madde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/eter karışımında saflaştırıldı. Açık kahverenkli madde elde edildi [7]. (0,01g; verim % 50; e.n.:185°C; FT-IR (KBr,cm<sup>-1</sup>): 2867, 2360, 1645, 1505, 1472, 1458, 1401, 1385, 1324,1283, 1235, 1211, 1173, 1193, 1104, 1039, 1026, 999, 845, 824, 806, 485, 476.)

### 3.3.2. *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum Bromür Sentezi (4)

*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)etilendiamin (2) (0,1 g; 0.20 mmol) 7 mL trimetilortoformat içinde çözülerek üzerine NH<sub>4</sub>Br (0,01 g; 0,10 mmol) eklendi. 24 saat 106 °C'de argon altında geri kaynatıldı. Çözelti vakum altında uçurulup eter ile yıkandı. Koyu renkli madde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/eter karışımında saflaştırıldı. Açık kahverenkli madde elde edildi [7]. (0,09 g; verim % 80; e.n.:205 °C; FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3090, 2929, 1627, 1509, 1464, 1443, 1396, 1373, 1356, 1321, 1286, 1234, 1192, 1164, 1091, 1104, 1039, 1026, 998, 922, 883, 809, 756, 739.)



### 3.4. Mizoroki-Heck Reaksiyonları



R: COOEt, Ph

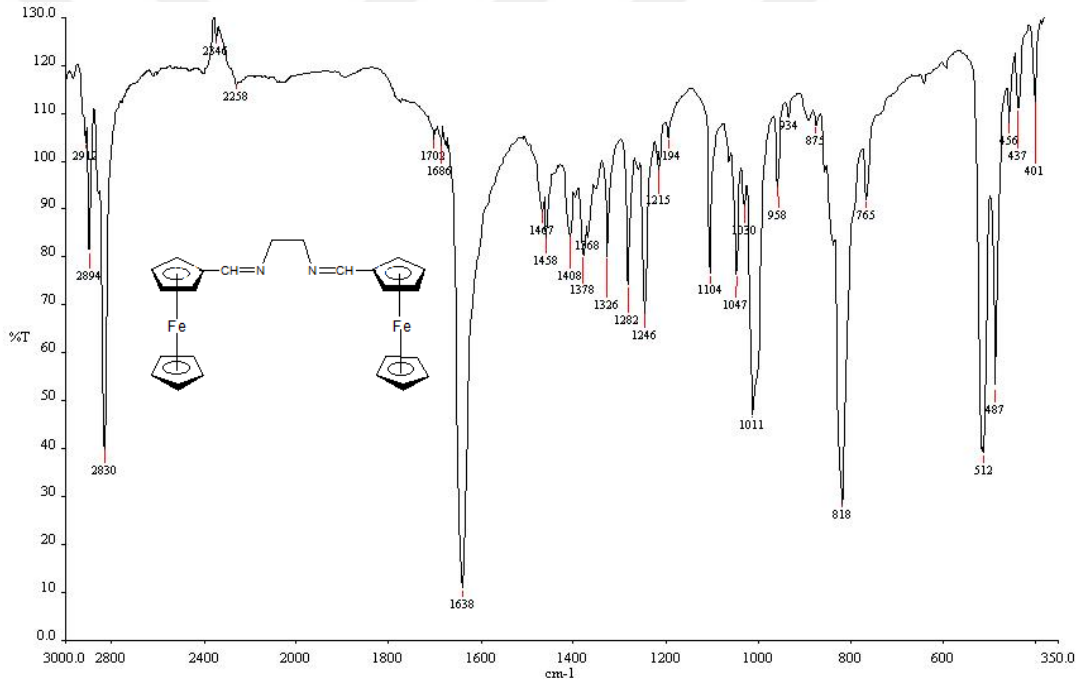
Sentezlenen yardımcı ligand ile iki farklı olefin olarak seçilen etil akrilat veya stiren varlığında farklı aril halojenürlerin (*iyodobenzen*, *bromobenzen*, *4-bromoanisol*, *4-iyodoanisol*, *1-bromo-4-nitrobenzen*, *1-iyodo-4-nitrobenzen*, *4-iyodotoluen*, *4-iyodobenzoik asit* ve *4-bromoasetofenon*) Mizoroki-Heck reaksiyonunda katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Reaksiyonda substrat/katalizör 1/50 oranında, olefin 1,5 mmol ve aril halojenür ise 1,0 mmol olacak şekilde kullanılmıştır. Optimum koşullar belirlendikten sonra potasyum karbonat ile ortam bazik hale getirilmiş ve çözücü olarak DMF kullanılmıştır. Reaksiyon 140 °C’ de ve 4 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin FT-IR’ leri ve <sup>1</sup>H NMR’ ları alınmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Yardımcı Ligand Sentezine İlişkin Veriler

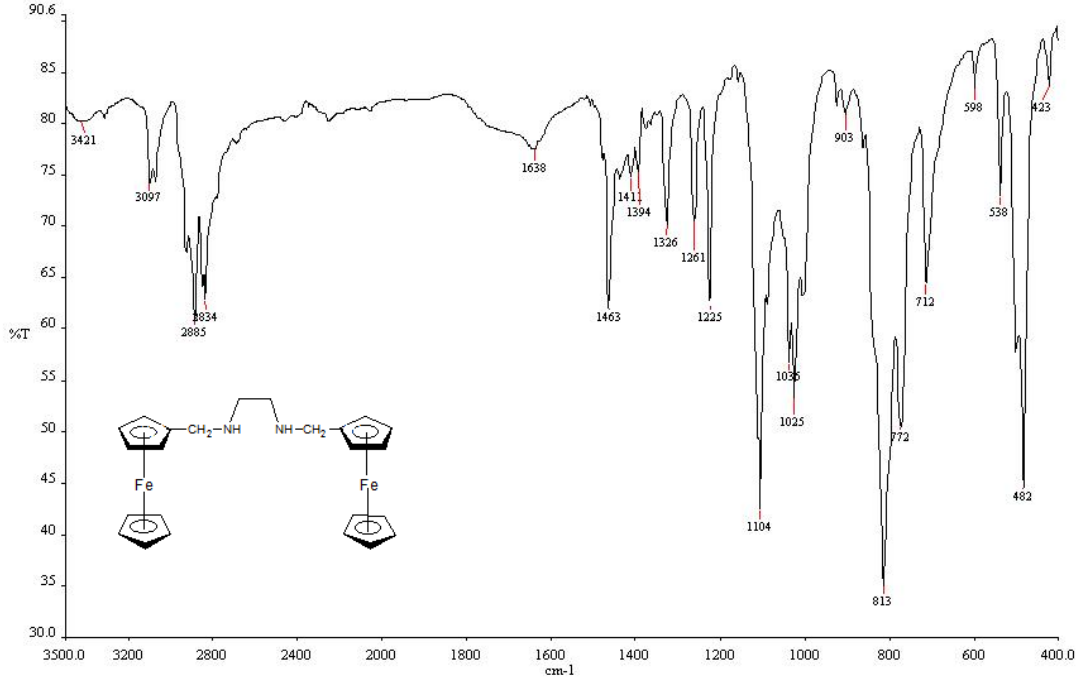
Bu çalışmada yardımcı ligand olarak kullanılan *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür ve *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum bromür tuzları literatüre göre sentezlenmiştir [7].

*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür bileşiğinin IR spektrumu KBr pelleti hazırlanarak alınmıştır. (1) nolu bileşiğin siklopentadienil halkasına ait  $\nu_{(C-H)}$  ve  $\nu_{(C-C)}$  gerilme titreşimine ilişkin bantlar 2830 ve 1104  $\text{cm}^{-1}$ 'de; karakteristik  $\nu_{(C=N)}$  gerilme titreşim frekansı 1638  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir (Şekil 4.1.1.). (1) nolu bileşiğe ilişkin FT-IR verileri literatürdeki verilerle uyum sağlamaktadır [7, 45–48].



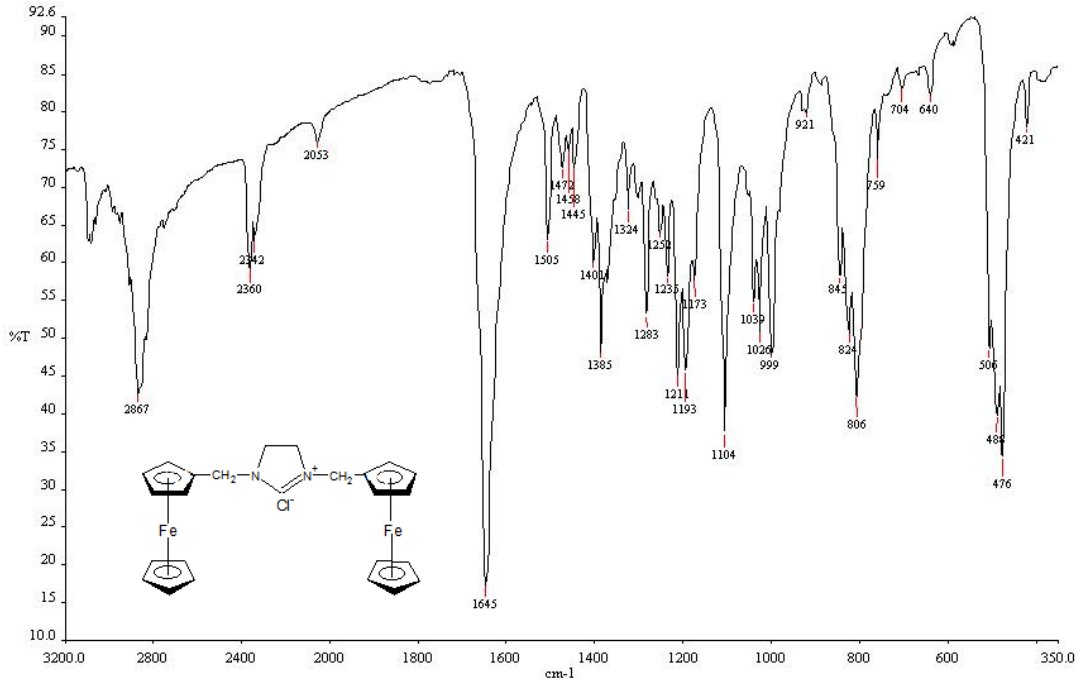
**Tablo 4.1.1.** (1) nolu bileşiğin IR spektrumu [7, 45–48]

(2) nolu bileşiğin siklopentadienil halkasına ait  $\nu_{(C-H)}$  ve  $\nu_{(C-C)}$  gerilme titreşimine ilişkin bantlar 2834 ve 1104  $\text{cm}^{-1}$ 'de; karakteristik  $\nu_{(N-H)}$  gerilme titreşim frekansı 1638 ve 3421  $\text{cm}^{-1}$ 'dedir (Şekil 4.1.2.). (1) nolu bileşiğe ait karakteristik 1638  $\text{cm}^{-1}$ 'deki  $\nu_{(C=N)}$  gerilme titreşim frekansının kaybolduğu görülmektedir. (1) nolu bileşiğe ilişkin FT-IR verileri literatürdeki veriler ile uyum sağlamaktadır [7, 45, 46].



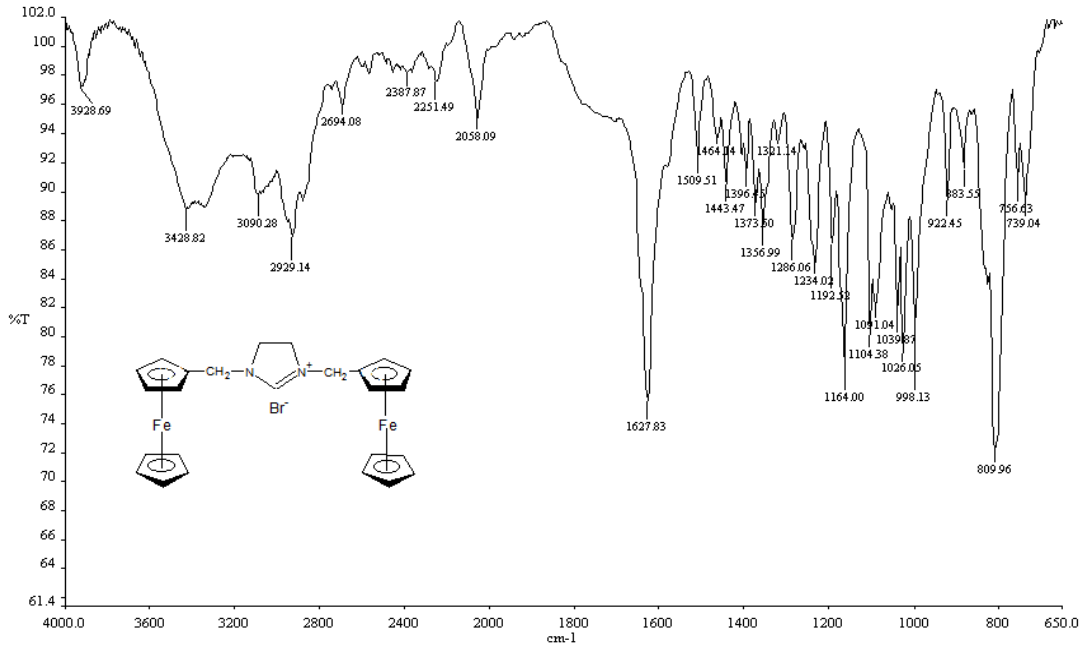
**Tablo 4.1.2.** (2) nolu bileşiğin ilişkin IR spektrumu [7, 45, 46]

(3) nolu bileşiğin belirgin IR pikleri ise,  $1645\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ ,  $2867\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\nu_{(\text{C}-\text{H})}$  ve  $1104\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\nu_{(\text{C}-\text{C})}$  gerilme titreşim frekanslarını vermektedir (Şekil 4.1.3.). Erime noktası ise  $185\text{ }^{\circ}\text{C}$  olarak kaydedilmiştir. (3) nolu bileşiğe ilişkin FT-IR verileri literatürdeki veriler ile uyum sağlamaktadır [7].



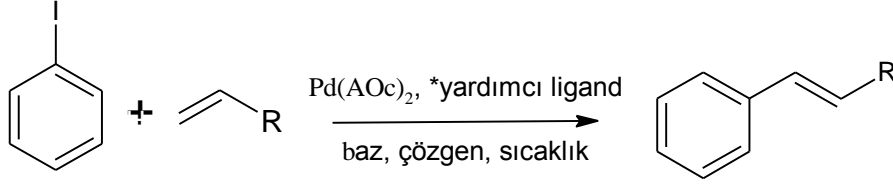
**Tablo 4.1.3.** (3) nolu bileşiğin IR spektrumu [7]

(4) nolu bileşiğin belirgin IR pikleri ise,  $1627\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ ,  $2929\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\nu_{(\text{C}-\text{H})}$  ve  $1104\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\nu_{(\text{C}-\text{C})}$  gerilme titreşim frekanslarını vermektedir (Şekil 4.1.4.). Erime noktası ise  $205\text{ }^{\circ}\text{C}$  olarak kaydedilmiştir. (4) nolu bileşiğe ilişkin FT-IR verileri literatürdeki veriler ile uyum sağlamaktadır [7].



**Tablo 4.1.4.** (4) nolu bileşiğin IR spektrumu [7]

## 4.2. Yardımcı Ligantın, Pd(OAc)<sub>2</sub> Varlığında Mizoroki-Heck Reaksiyonu Denemeleri



R: COOEt, Ph

\**N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür/bromür

**Şekil 4.2.1.** İyodobenzenin etil akrilat ve stiren ile Mizoroki-Heck reaksiyonu

### Genel prosedür:

1 mmol aril halojenür üzerine 2 mL DMF eklenerek 20 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. 2 mmol baz ve 1,5 mmol etil akrilat/stiren eklenerek 15 dakika karıştırıldı. 1 mmol tetrabutilamonyum bromür (TBAB), 0,02 mmol Pd(OAc)<sub>2</sub> ve 0,02 mmol *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu 10 dakika daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon 140 °C'de 4 saat karıştırıldı. Çözelti soğutulup etil asetat ile yıkama yapılarak süzüldü. Saflaştırma işlemleri yapıldı.

Yardımcı ligantların katalitik aktivitesinin ölçüldüğü Mizoroki-Heck reaksiyonlarında öncelikle optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşulların belirlenmesinde iyodobenzen ile etil akrilat / stiren olefinlerinin kullanıldığı iki adet örnek reaksiyon seçilmiştir. Her iki reaksiyonda da farklı reaksiyon süresi (2s, 4s, 24s), farklı baz (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOAc, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), farklı çözügen (DMF, H<sub>2</sub>O, DMF/H<sub>2</sub>O (1/1)), farklı yardımcı ligand (*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür (3) ve *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum bromür (4) tuzları) ve farklı sıcaklık (oda sıcaklığı, 80 °C, 140 °C) sistemleri denenmiştir. Ayrıca reaksiyonlardaki katalizör oranı için literatür bilgileri ışığında aril halojenürün molü ile yardımcı ligantın molü arasındaki oran (substrat molü/*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür molü) 1/50 olarak kabul edilmiş ve tüm reaksiyonlar bu katalizör oranı ile incelenmiştir [31, 34, 49, 50].

Reaksiyon sonunda TLC (İnce Tabaka Kromatografisi) ile ürün oluşumu tesbit edilmiş. Kolon kromatografisi ile ürünler saflaştırılmıştır. Ürünlerin yapı tayini FT-IR ve <sup>1</sup>H NMR ile gerçekleştirilmiştir. Tüm veriler değerlendirildiğinde, iyodobenzenin hem etil akrilat hem de stiren ile olan denemelerinde *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür (3) bileşiğinin yardımcı ligand olarak katalizör etkisinde, 140 °C' de, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında ve DMF çözücüsünde en yüksek izole verimin gerçekleştiği görülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda denenecek olan diğer aril halojenürlerin katalitik reaksiyonları bu koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyonun optimum koşulların belirlenmesi için öncelikle çözücü etkisi incelenmiştir. Tablo 4.2.1.'deki veriler incelendiğinde çözücü değiştirildiğinde en yüksek izole verime DMF kullanıldığında ulaşılmıştır. Bu nedenle çözücü olarak tüm reaksiyonlarda DMF kullanılmıştır.

**Tablo 4.2.1.** Mizoroki-Heck reaksiyonları için çözücü etkisi

Arihalojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Çözücü	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim* (%)
<sup>b</sup> İyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	DMF	4	140	84
<sup>b</sup> İyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	DMF/ H <sub>2</sub> O	4	100	79
<sup>b</sup> İyodobenzen	Etil akrilat	0,0 2mmol (1/50)	H <sub>2</sub> O	4	80	65
<sup>b</sup> İyodobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	DMF	4	140	58
<sup>b</sup> İyodobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	DMF/ H <sub>2</sub> O	4	100	34
<sup>b</sup> İyodobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	H <sub>2</sub> O	4	80	30

*Reaksiyon koşulları:* Baz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, <sup>b</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>+*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarla ortalama alınarak hesaplanmıştır.

Reaksiyonun optimum koşullarının belirlenmesi için süre etkisi incelendiğinde 2, 4, ve 24 saatlik süreler baz alınmıştır. Her iki olefinde 2 ve 24 saatlik sürelerde elde

edilen ürün verimleri 4 saat süre elde edilen verimlerden oldukça düşük olduğu Tablo 4.2.2.'deki değerler incelendiğinde görülmektedir. 4 saatlik sürelerde elde izole verimlerin 2 ve 24 saate göre yüksek olması nedeniyle optimum süre 4 saat olarak belirlenmiştir.

**Tablo 4.2.2.** Mizoroki-Heck reaksiyonları için süre etkisi

Arilhalojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Çözücü	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim * (%)
<sup>a</sup> İyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	DMF	24	140	85
<sup>b</sup> İyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	DMF	24	140	98
<sup>a</sup> İyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	DMF	4	140	61
<sup>b</sup> İyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	DMF	4	140	84
<sup>a</sup> İyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	DMF	2	140	45
<sup>b</sup> İyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	DMF	2	140	61
<sup>a</sup> İyodobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	DMF	24	140	22
<sup>b</sup> İyodobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	DMF	24	140	67
<sup>a</sup> İyodobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	DMF	4	140	29
<sup>b</sup> İyodobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	DMF	4	140	58
<sup>a</sup> İyodobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	DMF	2	140	18
<sup>b</sup> İyodobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	DMF	2	140	43

*Reaksiyon koşulları:* Baz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, <sup>a</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>, <sup>b</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarlar ortalama alınarak hesaplanmıştır.



Optimum koşulların belirlenmesi için sıcaklık etkisi (oda sıcaklığı, 80 ve 140 °C) incelenmiştir. Tablo 4.2.3.'teki veriler incelendiğinde; hem oda sıcaklığındaki hem de 80 °C' deki % verimlerin 140 °C'deki % verimlere göre oldukça düşük olduğu görülmektedir. Oda sıcaklığında ve 80 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonun veriminin 140 °C' dekine göre düşük olmasından dolayı optimum sıcaklık olarak 140°C olarak belirlenmiş ve reaksiyonlar bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 4.2.3.** Mizoroki-Heck reaksiyonları için sıcaklık etkisi

Arilhalojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Çözücü	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim* (%)
<sup>b</sup> İyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol(1/50)	DMF	4	140	84
<sup>b</sup> İyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol(1/50)	DMF	4	80	58
<sup>b</sup> İyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol(1/50)	DMF	4	Oda sıcaklığı	15
<sup>b</sup> İyodobenzen	Stiren	0,02 mmol(1/50)	DMF	4	140	58
<sup>b</sup> İyodobenzen	Stiren	0,02 mmol(1/50)	DMF	4	80	34
<sup>b</sup> İyodobenzen	Stiren	0,02 mmol(1/50)	DMF	4	Oda sıcaklığı	Eser miktarda

*Reaksiyon koşulları:* Baz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, <sup>a</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>, <sup>b</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarlar ortalama alınarak hesaplanmıştır.

Mizoroki-Heck reaksiyonları için uygun bazı belirlemek için çeşitli bazlar (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa) kullanılarak iyodobenzen ile etil akrilat/stiren arasındaki reaksiyon incelenmiştir. Olefinin etil akrilat olduğu reaksiyon için % 84 verimle; olefinin stiren olduğu reaksiyon için % 58 verimle K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'in en etkili baz olduğu Tablo 4.2.4.'teki veriler incelendiğinde görülmektedir. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanıldığında elde edilen izole verimlerin diğer bazların izole verimlerine oranla yüksek olması nedeniyle etil akrilat ve stirenin diğer aril halojenürlerle (4-bromoasetofenon, bromobenzen, iyodobenzen, 4-bromoanisol, 1-bromo-4-nitrobenzen, 1-iyodo-4-nitrobenzen, 4-iyodoanisol, 4-iyodobenzoik asit, 4-iyodotoluen) olan reaksiyonlarında K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> baz olarak kullanılmıştır.

**Tablo 4.2.4.** Mizoroki-Heck reaksiyonları için baz etkisi

Arilhalojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Baz	Süre (s)	Sıcaklık ( °C)	Verim* (%)
<sup>b</sup> Iyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	84
<sup>b</sup> Iyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	83
<sup>b</sup> Iyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	NaOAc	4	140	82
<sup>b</sup> Iyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	73
<sup>b</sup> Iyodobenzen	Stiren	0,02mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	58
<sup>b</sup> Iyodobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	39
<sup>b</sup> Iyodobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	NaOAc	4	140	36
<sup>b</sup> Iyodobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	34

*Reaksiyon koşulları:* Çözücü DMF, <sup>b</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>+*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarlar ortalama alınarak hesaplanmıştır.

İyodobenzen ile etil akrilat/stiren arasındaki reaksiyon üzerinde *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür ve bromür tuzlarının yardımcı ligand olarak etkileri incelenmiştir. Tablo 4.2.5.'teki verilere göre yardımcı ligand kullanılmadan sadece Pd(OAc)<sub>2</sub> katalizörü varlığında olefinin etil akrilat olduğu reaksiyon için % 63 verimle; olefinin stiren olduğu reaksiyon için % 29 verimle ürünler elde edilmiştir. Bu verimleri arttırabilmek için reaksiyon ortamlarına yardımcı ligand olarak *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür veya bromür tuzları eklenmiştir. Olefin etil akrilat iken *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu kullanıldığında ortalama izole verim % 84; *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum bromür tuzu kullanıldığında ise ortalama izole verim % 58 olarak elde edilmiştir. Olefinin stiren olduğu reaksiyonda *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu kullanıldığında ortalama izole verim % 58; *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum bromür tuzu kullanıldığında ise ortalama izole verim % 48 olarak elde edilmiştir. Bu veriler doğrultusunda *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu kullanıldığında bromür tuzuna göre daha yüksek izole verimler elde edildiği için Mizoroki-Heck kenetlenme

reaksiyonlarında yardımcı ligand olarak *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinium klorür tuzu kullanılarak % verimler hesaplanmıştır.

**Tablo 4.2.5.** Mizoroki-Heck reaksiyonları için yardımcı ligand etkisi

Arilhalojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Çözücü	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim* (%)
<sup>a</sup> İyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol(1/50)	DMF	4	140	63
<sup>b</sup> İyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol(1/50)	DMF	4	140	84
<sup>c</sup> İyodobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol(1/50)	DMF	4	140	58
<sup>a</sup> İyodobenzen	Stiren	0,02 mmol(1/50)	DMF	4	140	29
<sup>b</sup> İyodobenzen	Stiren	0,02 mmol(1/50)	DMF	4	140	58
<sup>c</sup> İyodobenzen	Stiren	0,02 mmol(1/50)	DMF	4	140	48

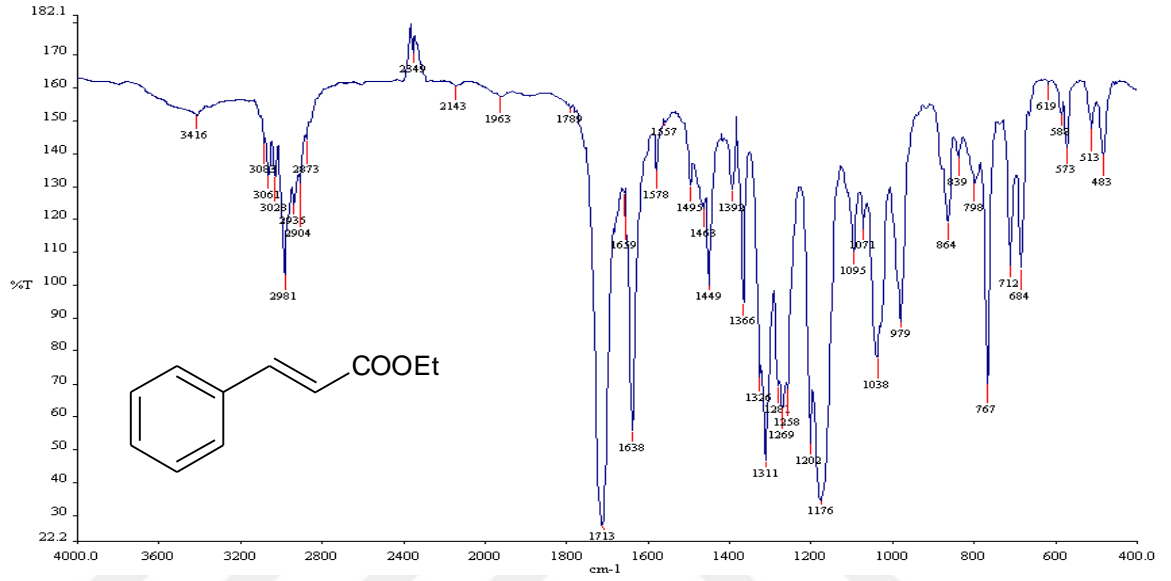
*Reaksiyon koşulları:* Baz  $K_2CO_3$ , <sup>a</sup>Katalizör  $Pd(OAc)_2$ , <sup>b</sup>Katalizör  $Pd(OAc)_2 + N,N'$ -bis(ferrosenilmetil)imidazolinium klorür, <sup>c</sup>Katalizör  $Pd(OAc)_2 + N,N'$ -bis(ferrosenilmetil)imidazolinium bromür, \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarlarla ortalama alınarak hesaplanmıştır.

Örnek reaksiyonlar için optimum koşullar süre 4 saat, sıcaklık 140°C, baz  $K_2CO_3$  çözücü DMF, katalizör  $Pd(OAc)_2 + N,N'$ -bis(ferrosenilmetil)imidazolinium klorür tuzu, aril halojenür/ katalizör mol oranı 1/50 olarak belirlenmiştir. Diğer katalitik testler bu koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

Optimum koşullar belirlendikten sonra iyodobenzen ile etil akrilat arasında katalizör kullanmadan gerçekleştirilen Mizoroki-Heck reaksiyonunda, TLC yardımı ile eser miktarda ürün olduğu gözlenmiş ürün izole edilememiştir. Katalizörsüz gerçekleştirilen Mizoroki-Heck reaksiyonunun kendiliğinden yürüyen bir reaksiyon olduğu tespit edilmiştir.

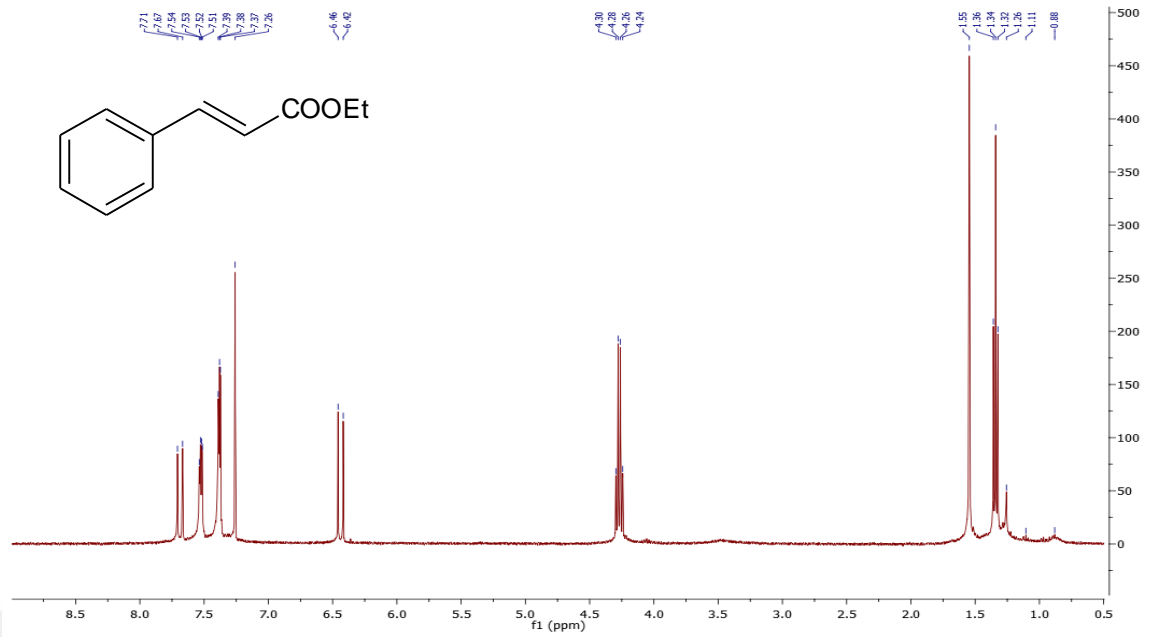
İzole edilen etil sinamata ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4.2.2.'de verilmiştir. FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3416, 2981, 2935, 2904, 1713, 1638, 1495, 1468, 1449, 1366, 1326, 1311, 1269, 1258, 1207, 1176, 1095, 1072, 1038, 979, 864, 839, 798, 767, 712, 684, 582, 573, 513, 483 [49].

Literatürde 1700-1750  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen pikler aromatik esterlere ilişkin (C=O) gerilme titreşime aittir. İzole edilen etil(2E)-3-(4-metilfenil)-2-propenoatta 1713  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen aromatik esterdeki karakteristik pik (C=O) gerilme titreşimine ait olduğu rapor edilmiştir. İzole edilen etil sinamatın FT-IR spektrumundaki (Bknz şekil 4.2.2.) değerler ile literatürde yer alan değerler birbiri ile uyum içindedir [49].



Şekil 4.2.2. İzole edilen etilsinamatın IR spektrumu

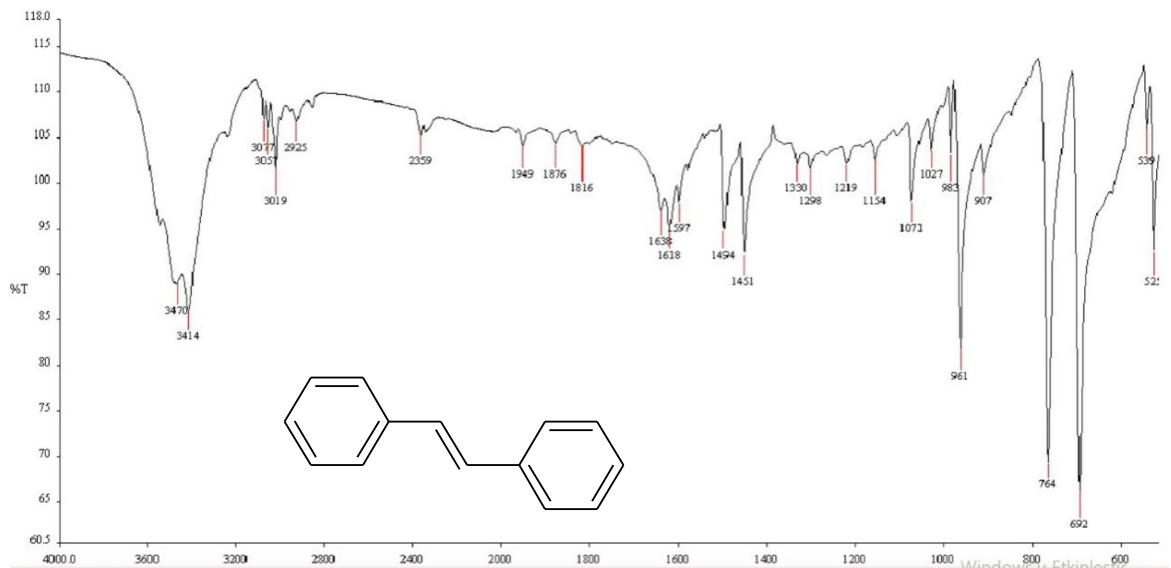
İzole edilen etilsinamatın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu da Şekil 4.2.3'de görülmektedir.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7,67 (d, 1H, ArCH=), 7,51-7,52 (m, 2H, Ar-H), 7,39-7,37 (m, 2H, Ar-H), 6,44 (d, 1H, EtOCCH=), 4,27 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1,34 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) [49].



Şekil 4.2.3. İzole edilen etil sinnamatın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

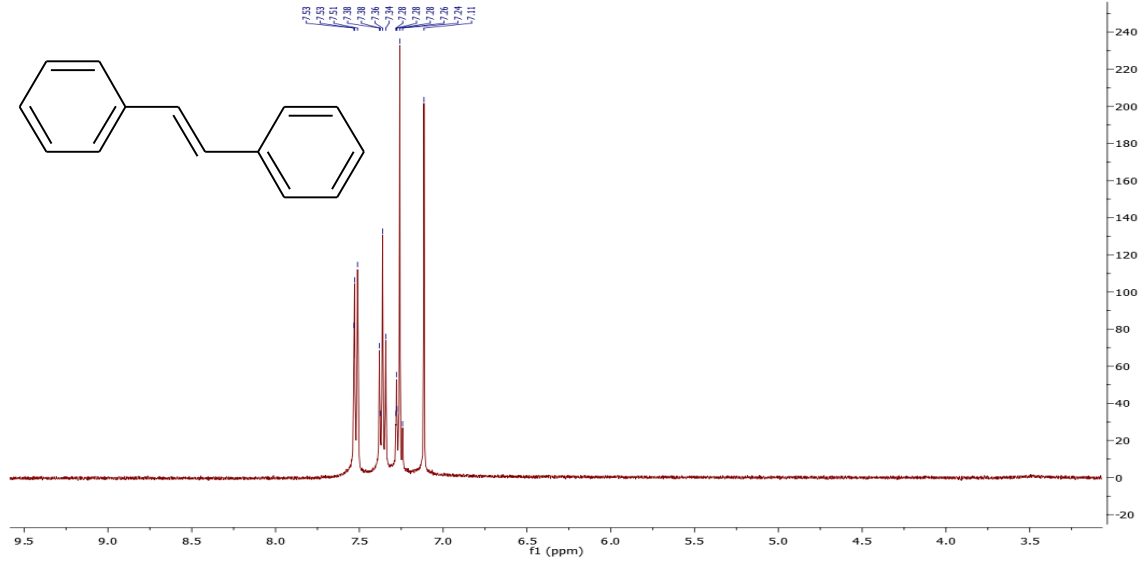
Ürüne ilişkin FT-IR ve  $^1\text{H}$  NMR spektrum verileri beklenen ürünün yapısını desteklemektedir.

İyodobenzen ile stiren arasındaki reaksiyon sonucunda izole edilen *trans*-1,2-difeniletilenin erime noktası  $120\text{ }^\circ\text{C}$  bulunmuştur. Literatürde bu ürünün erime noktası  $120\text{-}122\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında verilmiştir [34]. Ürüne ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4.2.4.'te verilmiştir FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3437, 3414, 3057, 3019, 2359, 1876, 1836, 1826, 1638, 1618, 1597, 1494, 1451, 1330, 1298, 1289, 1154, 10726, 1027, 961, 764, 692, 529, 522 [49].



Şekil 4.2.4. İzole edilen *trans*-1,2-difeniletilenin IR spektrumu

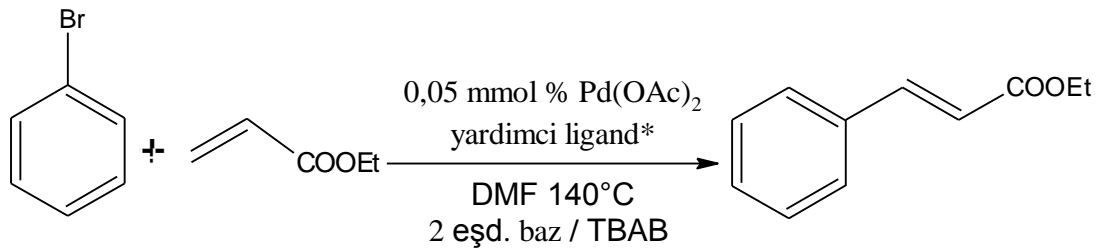
İzole edilen *trans*-1,2-difeniletilenin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu da (Bknz şekil 4.2.5.) beklenen şekildedir [49].  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,53-7,51$  (m, 4H), 7,38-7,34 (m, 4H), 7,34-7,26 (m, 2H), 7,13 (s, 2H).



Şekil 4.2.5. İzole edilen *trans*-1,2-difeniletilenin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Ürüne ilişkin FT-IR ve  $^1\text{H}$  NMR spektrum verileri beklenen ürünün yapısını desteklemektedir.

#### 4.2.1. Bromobenzen ile etil akrilatın Mizoroki-Heck reaksiyonu



Bromobenzen

Etil akrilat

Etil Sinamat

\**N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür

Tablo 4.2.6.'daki verilere göre bromobenzen ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonunda katalizör  $\text{Pd(OAc)}_2$  olduğu durumda % 59 verim, katalizörün  $\text{Pd(OAc)}_2 + N,N'$ -bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür olduğu

durumda ise % 74' lük bir verim elde edilmiştir. Reaksiyon ortamında yardımcı ligantın % 15' lik bir verim artışı sağladığı tespit edilmiştir.

**Tablo 4.2.6.** Bromobenzen ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler

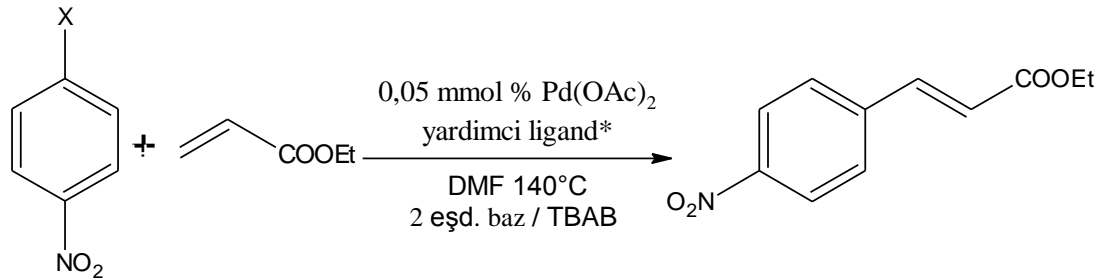
Arilhalojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Baz	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim * (%)
<sup>a</sup> Bromobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	59
<sup>b</sup> Bromobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	74

*Reaksiyon koşulları:* Çözücü DMF. <sup>a</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>, <sup>b</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür. \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarlarla ortalama alınarak hesaplanmıştır.

Bromobenzen ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda izole edilen etil sinamatın FT-IR ve <sup>1</sup>H NMR spektrumu Şekil 4.2.2-3'de (Bknz. Bölüm 4.2.) yer almaktadır [49].

#### 4.2.2. 1-bromo-4-nitrobenzen/1-iyodo-4-nitrobenzen ile etil akrilatın

##### Mizoroki-Heck reaksiyonu



X: I,Br

Etil akrilat

3-(4-nitrofenil)-2-propenoik asit etil ester

\*N,N'-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür

Tablo 4.2.7'deki verilere göre 1-bromo-4-nitrobenzen ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonunda katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub> olduğu durumda % 60 verim, katalizörün Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür olduğu durumda ise % 71'lük bir verim elde edilmiştir. Reaksiyon ortamında yardımcı

ligantın % 11’lik bir verim artışı sağladığı tespit edilmiştir. 1-iyodo-4-nitrobenzen ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonunda ise katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub> olduğu durumda % 28 verim, katalizörün Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür olduğu durumda ise % 82’lik bir verim elde edilmiştir. Reaksiyon ortamında yardımcı ligantın oldukça yüksek bir değerde % 54’lük bir verim artışı sağladığı tespit edilmiştir.

**Tablo 4.2.7.** 1-bromo-4-nitrobenzen ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler

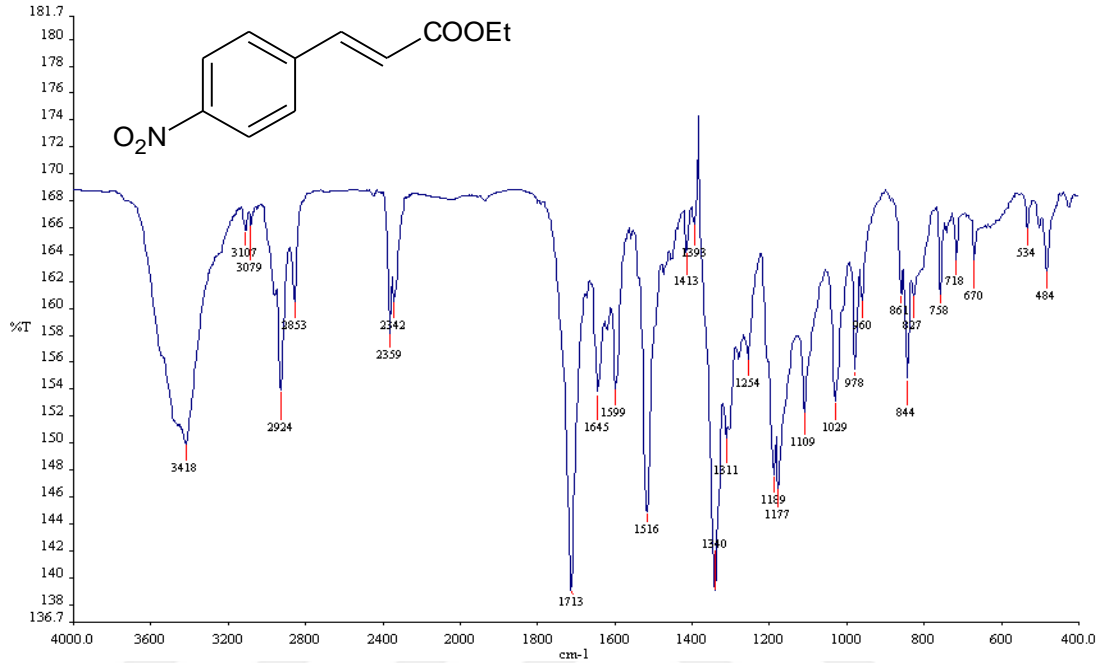
Aril halojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Baz	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim * (%)
<sup>a</sup> 1-bromo-4-nitrobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	60
<sup>b</sup> 1-bromo-4-nitrobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	71
<sup>a</sup> 1-iyodo-4-nitrobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	28
<sup>b</sup> 1-iyodo-4-nitrobenzen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	82

*Reaksiyon koşulları:* Çözücü DMF, <sup>a</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>, <sup>b</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarlarla ortalama alınarak hesaplanmıştır.

1-bromo-4-nitrobenzen/1-iyodo-4-nitrobenzen ile etil akrilat arasındaki reaksiyon sonucunda izole edilen 3-(4-nitrofenil)-2-propenoik asit etilesterin erime noktası 135 °C bulunmuştur. Literatürdeki bu ürünün erime noktası 133-135 °C aralığında verilmiştir. İzole edilen 3-(4-nitrofenil)-2-propenoik asit etilesterin FT-IR spektrumu Şekil 4.2.6.’da verilmektedir. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3418, 3107, 3079, 2924, 2853, 2359, 2342, 1713, 1638, 1645, 1599, 1516, 1340, 1311, 1254, 1189, 1177, 1109, 1029, 978, 960, 844, 827, 758, 718, 670, 534, 484 [49].

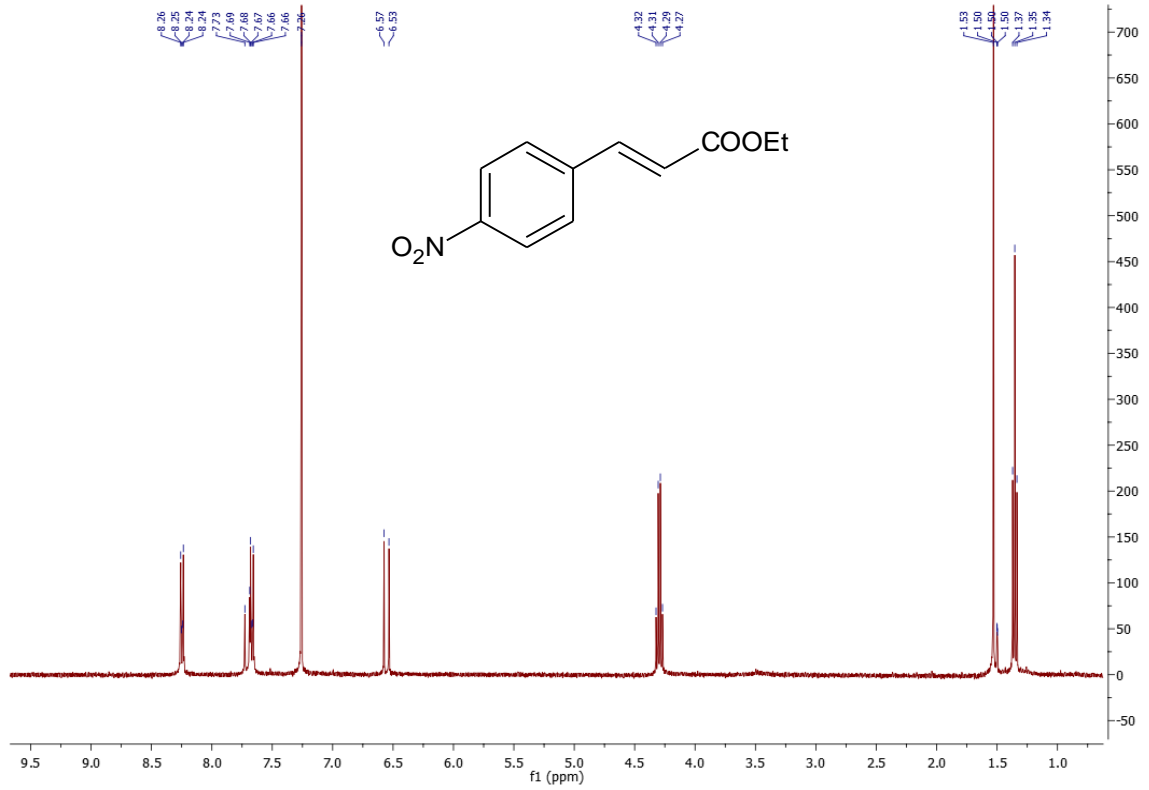


Literatürde 1700-1750  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen pikler aromatik esterlere ilişkin (C=O) gerilme titreşime aittir. İzole edilen 3-(4-nitrofenil)-2-propenoik asit etilesterde 1713  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen aromatik esterdeki karakteristik pik (C=O) gerilme titreşimine ait olduğu rapor edilmiştir.



**Şekil 4.2.6.** İzole edilen 3-(4-nitrofenil)-2-propenoik asit etil esterinin IR spektrumu

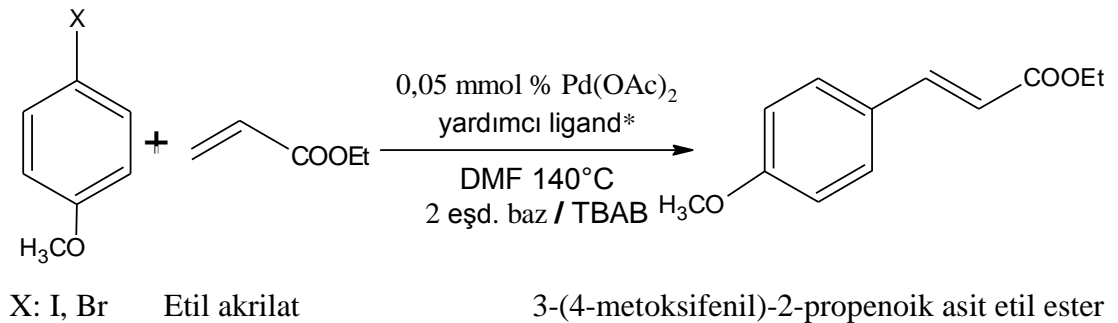
İzole edilen 3-(4-nitrofenil)-2-propenoik asit etilesterinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu da (Bknz şekil 4.2.7.) beklendiği gibidir [49].  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8,26-8,24 (m, 2H), 7,73-7,67 (m, 3H), 6,57 (d, 1H), 4,32-4,27 (m, 2H), 1,37- 1,34 (m, 3H).



**Şekil 4.2.7.** İzole edilen 3-(4-nitrofenil)-2-propenoik asit etil esterin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

Ürüne ilişkin FT-IR ve <sup>1</sup>H NMR spektrum verileri beklenen ürünün yapısını desteklemektedir.

#### 4.2.3. 4-bromoanisol/4-iyodoanisol ile etil akrilatın Mizoroki-Heck reaksiyonu



\*N,N'-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür

Tablo 4.2.8.'deki verilere göre 4-bromoanisol ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonunda katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub> olduğu durumda % 62 verim, katalizörün Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür olduğu durumda ise % 76'lık bir verim elde edilmiştir. Reaksiyon ortamında yardımcı ligantın % 14'lük bir verim artışı sağladığı tespit edilmiştir. 4-iyodoanisol ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonunda ise katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub> olduğu durumda % 59 verim, katalizörün Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür olduğu durumda ise % 77' lik bir verim elde edilmiştir. Reaksiyon ortamında yardımcı ligantın % 18' lik bir verim artışı sağladığı tespit edilmiştir.

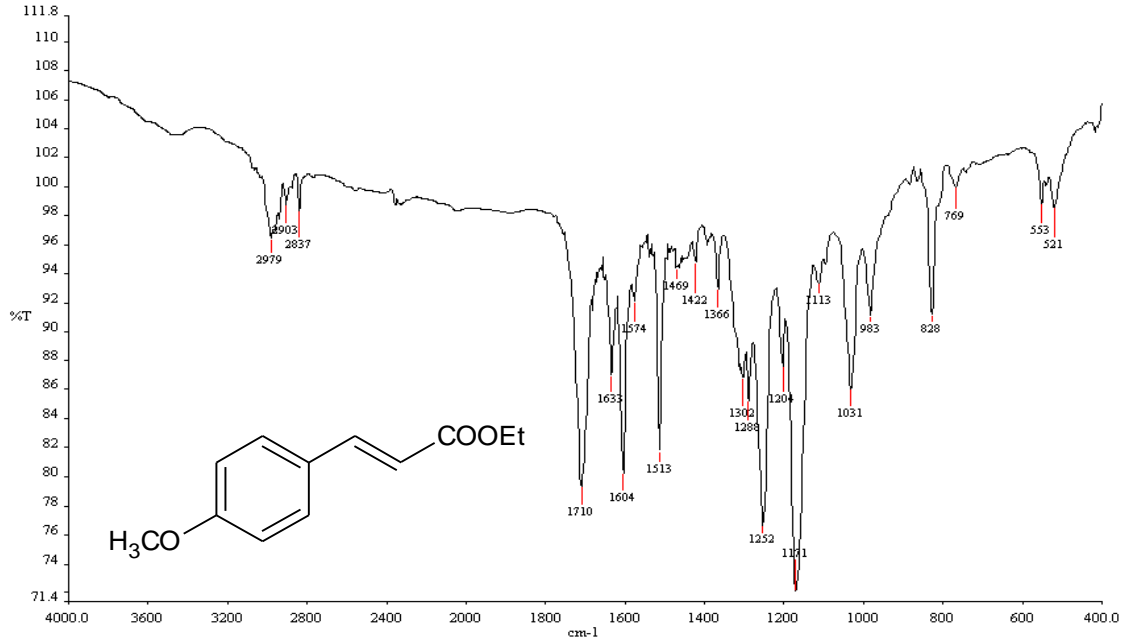
**Tablo 4.2.8.** 4-bromoanisol/4-iyodoanisol ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler

Aril halojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Baz	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim * (%)
<sup>a</sup> 4-bromoanisol	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	62
<sup>b</sup> 4-bromoanisol	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	76
<sup>a</sup> 4-iyodoanisol	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	59
<sup>b</sup> 4-iyodoanisol	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	77

Reaksiyon koşulları: Çözücü DMF, <sup>a</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>, <sup>b</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarlar ortalama alınarak hesaplanmıştır.

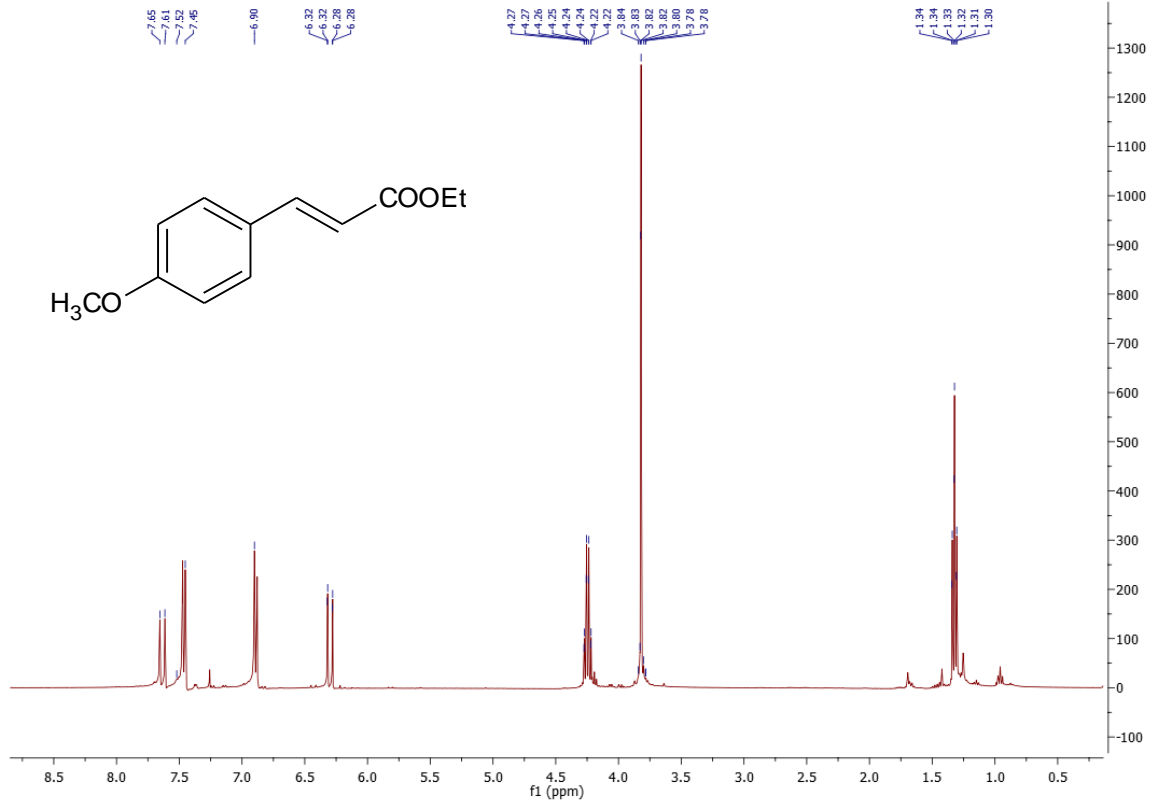
İzole edilen 3-(4-metoksifenil)-2-propenoik asit etilesterin FT-IR spektrumu Şekil 4.2.8.'de verilmektedir. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2979, 2903, 2837, 1710, 1633, 1604, 1574, 1513, 1469, 1422, 1366, 1302, 1288, 1252, 1204, 1171, 1113, 1031, 983, 828, 769, 533, 521 [49].

Literatürde 1700-1750  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen pikler aromatik esterlere ilişkin (C=O) gerilme titreşime aittir. İzole edilen 3-(4-metoksifenil)-2-propenoik asit etilesterde 1710  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen aromatik esterdeki karakteristik pik (C=O) gerilme titreşimine ait olduğu rapor edilmiştir.



**Şekil 4.2.8.** İzole edilen 3-(4-metoksifenil)-2-propenoik asit etil esterinin IR spektrumu

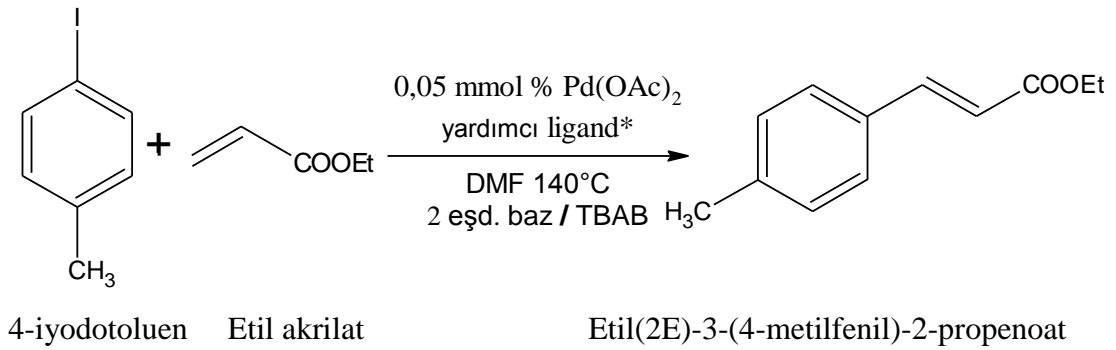
İzole edilen 3-(4-metoksifenil)-2-propenoik asit etilesterinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu da (Bknz şekil 4.2.9.) beklenen şekildedir [49].  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,65 (d, 1H), 7,52-7,45 (m, 2H), 6,91-6,89 (m, 2H), 6,28 (d, 1H), 4,27-4,24 (m, 2H), 3,83 (s, 3H), 1,34-1,31 (m, 3H).



**Şekil 4.2.9.** İzole edilen 3-(4-metoksifenil)-2-propenoik asit etil esterin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Ürüne ilişkin FT-IR ve  $^1\text{H}$  NMR spektrum verileri beklenen ürünün yapısını desteklemektedir.

#### 4.2.4. 4-iyodotoluen ile etil akrilatın Mizoroki-Heck reaksiyonu



\**N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolyum klorür

Tablo 4.2.9'daki verilere göre 4-iyodotoluen ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonunda katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub> olduğu durumda % 55 verim, katalizörün Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür olduğu durumda ise % 78'lik bir verim elde edilmiştir. Reaksiyon ortamında yardımcı ligantın % 23' lük bir verim artışı sağladığı tespit edilmiştir.

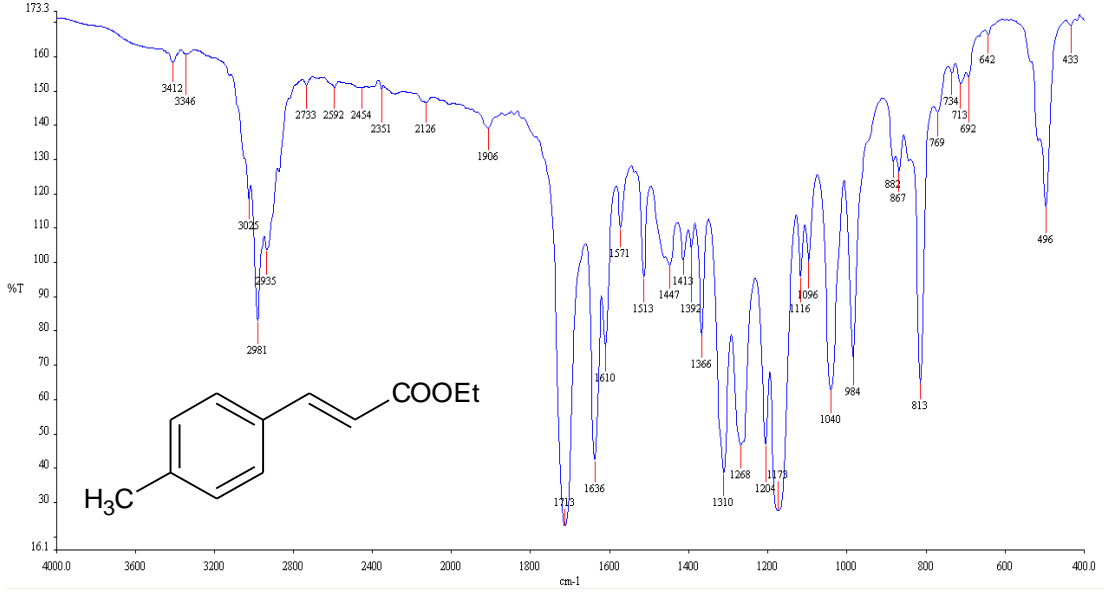
**Tablo 4.2.9.** 4-iyodotoluen ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler

Aril halojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Baz	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim * (%)
<sup>a</sup> 4-iyodotoluen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	55
<sup>b</sup> 4-iyodotoluen	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	78

Reaksiyon koşulları: Çözücü DMF, <sup>a</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>, <sup>b</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarlar ortalama alınarak hesaplanmıştır.

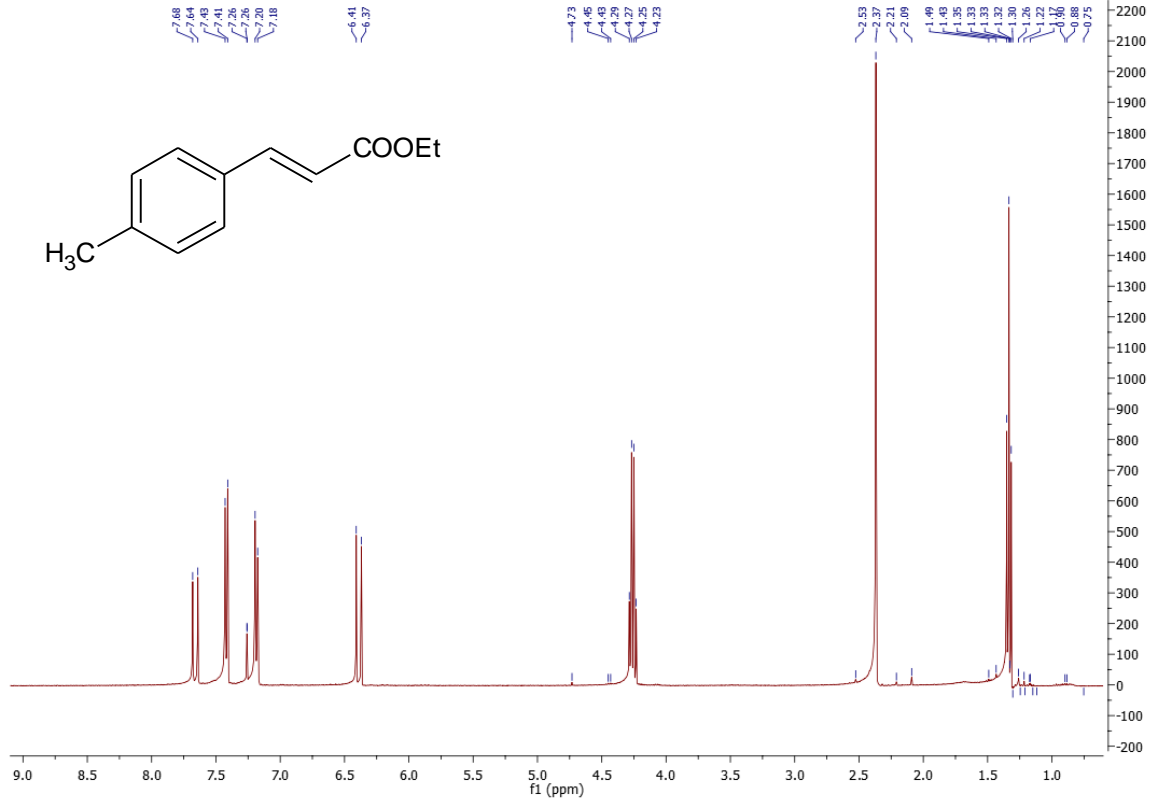
İzole edilen etil(2E)-3-(4-metilfenil)-2-propenoatın FT-IR spektrumu Şekil 4.2.10.'da verilmektedir. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3025, 2981, 2935,1906, 1723,1636, 1630, 1572, 1447, 1413, 1382, 1366, 1309, 1268, 1224, 1179,1116, 1096, 1040, 984, 882, 847, 813, 769, 692, 642, 496, 433 [50].

Literatürde 1700-1750 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen pikler aromatik esterlere ilişkin (C=O) gerilme titreşime aittir. İzole edilen etil(2E)-3-(4-metilfenil)-2-propenoatta 1723 cm<sup>-1</sup>' de gözlenen aromatik esterdeki karakteristik pik (C=O) gerilme titreşimine ait olduğu rapor edilmiştir.



**Şekil 4.2.10.** İzole edilen etil(2E)-3-(4-metilfenil)-2-propenoatın IR spektrumu

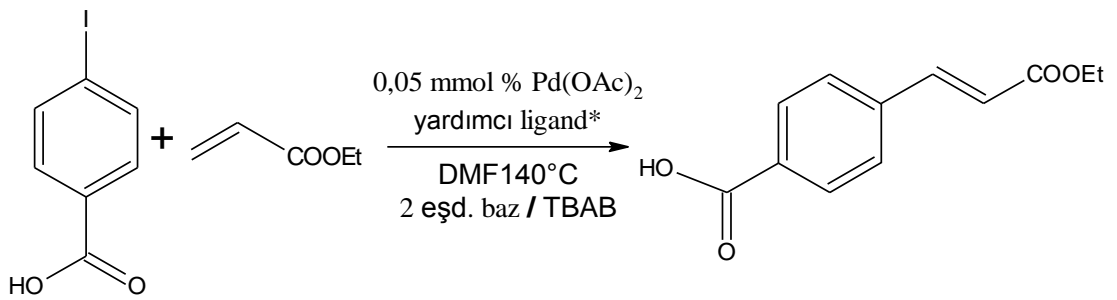
İzole edilen Etil(2E)-3-(4-metilfenil)-2-propenoatın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu da (Bknz şekil 4.2.11.) beklenen şekildedir [50].  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,68-7,64$  (d, 1H), 7,43-7,41 (m, 2H), 7,20-7,18 (m, 2H), 6,41 (d, 1H), 4,27-4,23 (m, 2H), 2,53 (s, 3H), 1,35-1,31 (m, 3H).



Şekil 4.2.11. İzole edilen etil(2E)-3-(4-metilfenil)-2-propenoatın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Ürüne ilişkin FT-IR ve  $^1\text{H}$  NMR spektrum verileri beklenen ürünün yapısını desteklemektedir.

#### 4.2.5. 4-iyodobenzoik asit ile etil akrilatın Mizoroki-Heck reaksiyonu



4-iyodo  
benzoik asit

Etil akrilat

4-[(E)-3-etoksi-3-oksoprop-1-en-1-il]benzoik asit

\* *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür

Tablo 4.2.10'daki verilere göre 4-iyodobenzoik asit ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonunda eser miktarda ürün ince tabaka



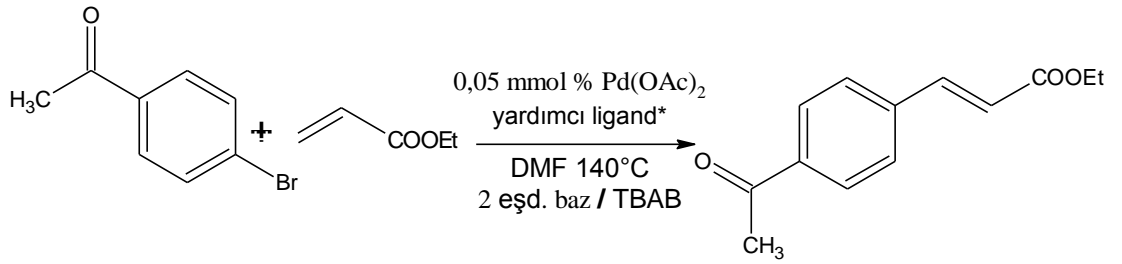
kromatografisi (TLC) yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Ürün izole edilememiştir.

**Tablo 4.2.10.** 4-iyodobenzoik asit ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler

Aril halojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Baz	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim * (%)
<sup>a</sup> 4-iyodo benzoik asit	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	Eser Miktarda
<sup>b</sup> 4-iyodo benzoik asit	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	Eser Miktarda

Reaksiyon koşulları: Çözücü DMF, <sup>a</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>, <sup>b</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarlar ortalama alınarak hesaplanmıştır.

#### 4.2.6. 4-bromoasetofenon ile etil akrilatın Mizoroki-Heck reaksiyonu



4-bromoasetofenon    Etil akrilat                      Etil(E)-3-(4-asetilfenil)propenoik-2- enoat

\*N,N'-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür

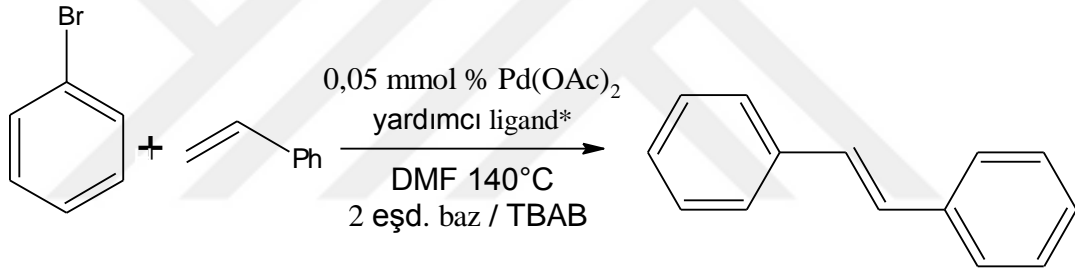
Tablo 4.2.11.'deki verilere göre 4-bromoasetofenon ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonunda eser miktarda ürün ince tabaka kromatografisi (TLC) yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Ürün izole edilememiştir.

**Tablo 4.2.11.** 4-bromoasetofenon ile etil akrilat arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler

Aril halojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Baz	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim * (%)
<sup>a</sup> 4-bromo asetofenon	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	Eser Miktarda
<sup>b</sup> 4-bromo asetofenon	Etil akrilat	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	Eser Miktarda

Reaksiyon koşulları: Çözücü DMF, <sup>a</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>, <sup>b</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>+*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarlar ortalama alınarak hesaplanmıştır.

#### 4.2.7. Bromobenzen ile stirenin Mizoroki-Heck reaksiyonu



Bromobenzen Stiren

*trans*-1,2-difeniletilen

\* *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür

Tablo 4.2.12'deki verilere göre bromobenzen ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonunda katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub> olduğu durumda %23 verim, katalizörün Pd(OAc)<sub>2</sub>+*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür olduğu durumda ise % 36'lık bir verim elde edilmiştir. Reaksiyon ortamında yardımcı ligantın % 13'lük bir verim artışı sağladığı tespit edilmiştir.

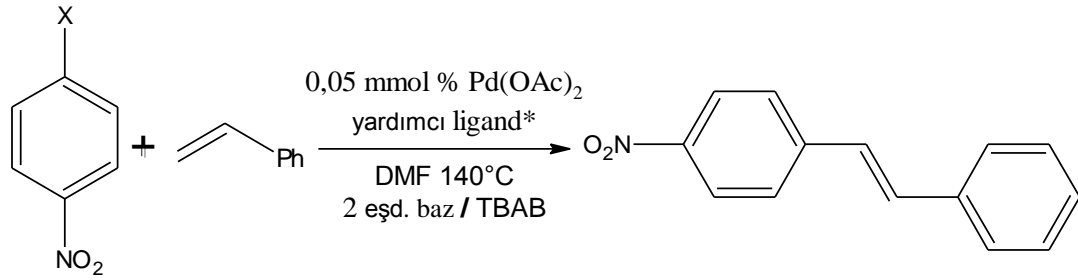
**Tablo 4.2.12.** Bromobenzen ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler

Arilhalojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Baz	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim* (%)
<sup>a</sup> Bromobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	23
<sup>b</sup> Bromobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	36

Reaksiyon koşulları: Çözücü DMF, <sup>a</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>, <sup>b</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>+*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarlar ortalama alınarak hesaplanmıştır.

Bromobenzen ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda izole edilen *trans*-1,2-difeniletilenin FT-IR spektrumu ve <sup>1</sup>H NMR spektrumu Şekil 4.2.2.-3.'de (Bknz. Bölüm 4.2.) verilmektedir [49].

#### 4.2.8. 1-bromo-4-nitrobenzen/1-iyodo-4-nitrobenzen ile stirenin Mizoroki-Heck reaksiyonu



X:I,Br

Stiren

*trans*-4-nitro stilben

\**N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür

Tablo 4.2.13.'teki verilere göre 1-bromo-4-nitrobenzen ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonunda katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub> olduğu durumda % 16 verim, katalizörün Pd(OAc)<sub>2</sub>+*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür olduğu durumda ise % 66'lık bir verim elde edilmiştir. Reaksiyon ortamında yardımcı

ligantın oldukça yüksek bir değerde % 50' lik bir verim artışı sağladığı tespit edilmiştir.

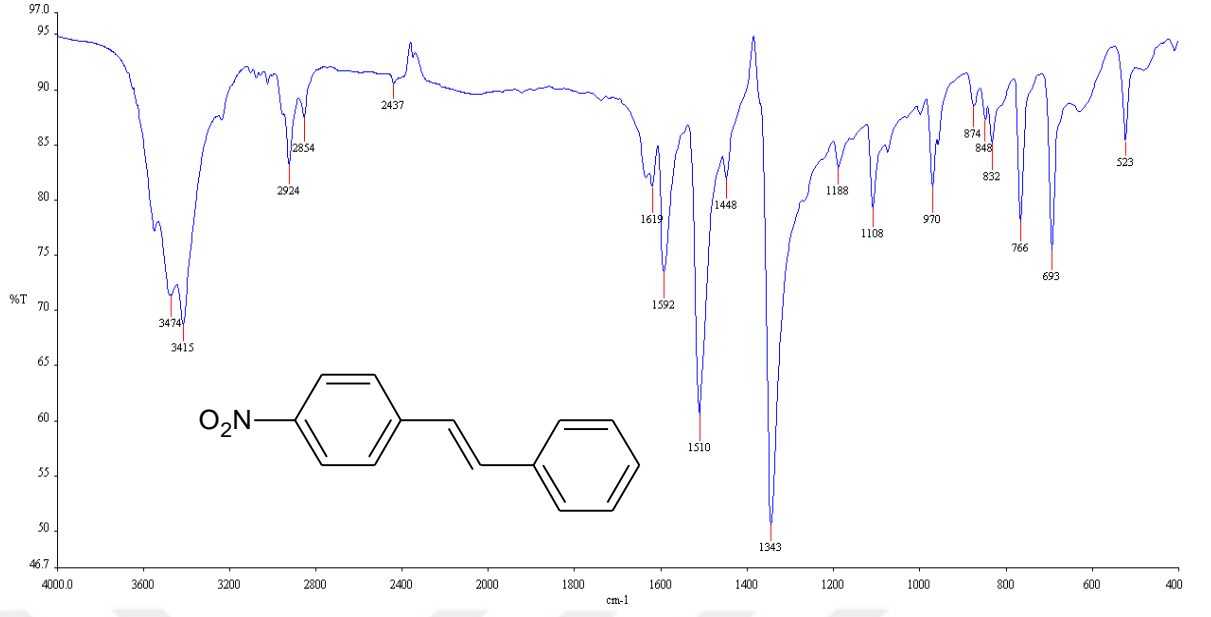
1-iyodo-4-nitro benzen ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonunda ise katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub> olduğu durumda % 21 verim, katalizörün Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür olduğu durumda ise % 73'lük bir verim elde edilmiştir. Reaksiyon ortamında yardımcı ligantın % 54'lük bir verim artışı sağladığı tespit edilmiştir.

**Tablo 4.2.13.** 1-bromo-4-nitro benzen ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler

Aril halojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Baz	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim *(%)
<sup>a</sup> 1-bromo-4-nitrobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	16
<sup>b</sup> 1-bromo-4-nitrobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	66
<sup>a</sup> 1-iyodo-4-nitrobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	21
<sup>b</sup> 1-iyodo-4-nitrobenzen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	73

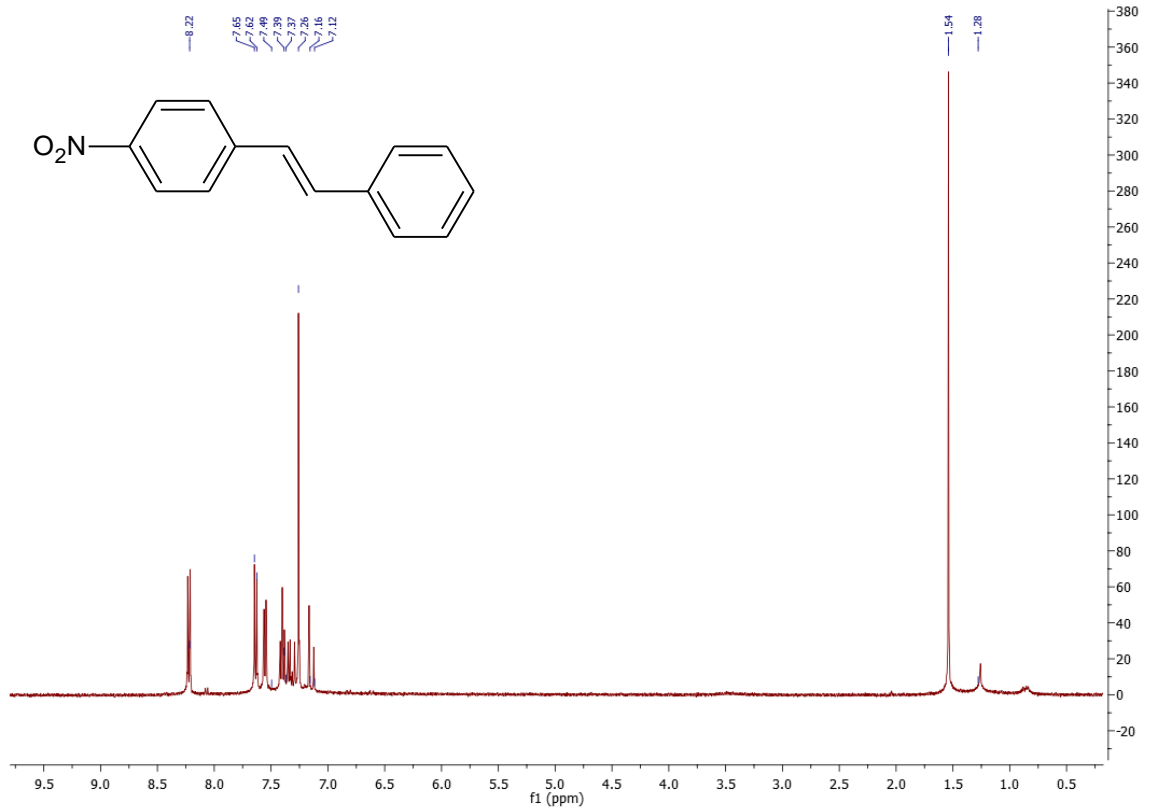
Reaksiyon koşulları: Çözücü DMF, <sup>a</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>, <sup>b</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarlarla ortalama alınarak hesaplanmıştır.

1-bromo-4-nitrobenzen/1-iyodo-4-nitrobenzen ile stiren arasındaki reaksiyon sonucunda izole edilen *trans*-4-nitro stilbenin erime noktası 154 °C bulunmuştur. Literatürdeki bu ürünün erime noktası 157 °C verilmiştir. İzole edilen *trans*-4-nitro stilbene ait FT-IR spektrumu Şekil 4.2.12.'de verilmektedir. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3474, 3415, 2924, 2854, 1616, 1592, 1510, 1343, 1188, 970, 960, 854, 848, 832, 706, 693, 523 [52].



**Şekil 4.2.12.** İzole edilen *trans*-4-nitro stilben IR spektrumu

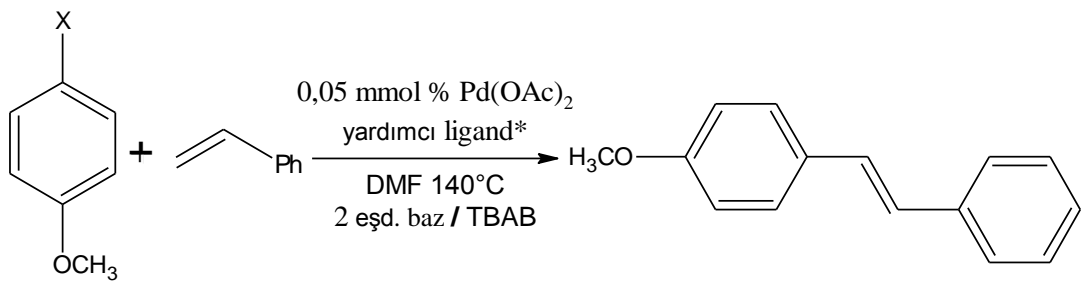
İzole edilen *trans*-4-nitro stilbenin <sup>1</sup>H NMR spektrumu da (Bknz şekil 4.2.13.) beklenen şekildedir [53]. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,23 (d, 2H), 7,65 (d, 2H), 7,54 (d, 2H), 7,39 (t, 2H), 7,33 (d, 1H), 7,24 (s, H) [53].



Şekil 4.2.13. İzole edilen *trans*-4-nitro stilben  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Ürüne ilişkin FT-IR ve  $^1\text{H}$  NMR spektrum verileri beklenen ürünün yapısını desteklemektedir.

#### 4.2.9. 4-bromoanisol/4-iyodoanisol ile stirenin Mizoroki-Heck reaksiyonu



X:I,Br

Stiren

1-metoksi-4-(2-feniletıl)benzen

\**N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür

Tablo 4.2.14'teki verilere göre 4-bromoanisol/4-iyodoanisol ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonunda eser miktarda ürün ince tabaka

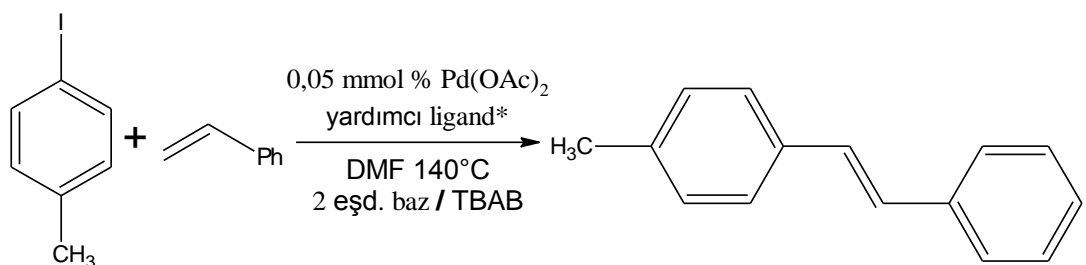
kromatografisi (TLC) yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Ürün izole edilememiştir.

**Tablo 4.2.14.** 4-bromoanisol/4-iyodoanisol ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler

Aril halojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Baz	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim * (%)
<sup>a</sup> 4-bromoanisol	Stiren	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	Eser miktarda
<sup>b</sup> 4-bromoanisol	Stiren	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	Eser miktarda
<sup>a</sup> 4-iyodoanisol	Stiren	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	Eser miktarda
<sup>b</sup> 4-iyodoanisol	Stiren	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	Eser miktarda

Reaksiyon koşulları: Çözücü DMF, <sup>a</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>, <sup>b</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarlar ortalama alınarak hesaplanmıştır.

#### 4.2.10. 4-iyodotoluen ile stirenin Mizoroki-Heck reaksiyonu



4-iyodotoluen      Stiren

1-metil-4-[(E)-2-fenilvinil]benzen

\*N,N'-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür

Tablo 4.2.15.'teki verilere göre 4-iyodotoluen ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonunda katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub> olduğu durumda % 9 verim, katalizörün Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür olduğu durumda ise % 69' luk bir verim elde edilmiştir. Reaksiyon ortamında yardımcı ligantın oldukça yüksek bir değerinde % 60' lık bir verim artışı sağladığı tespit edilmiştir.

**Tablo 4.2.15.** 4-iyodotoluen ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler

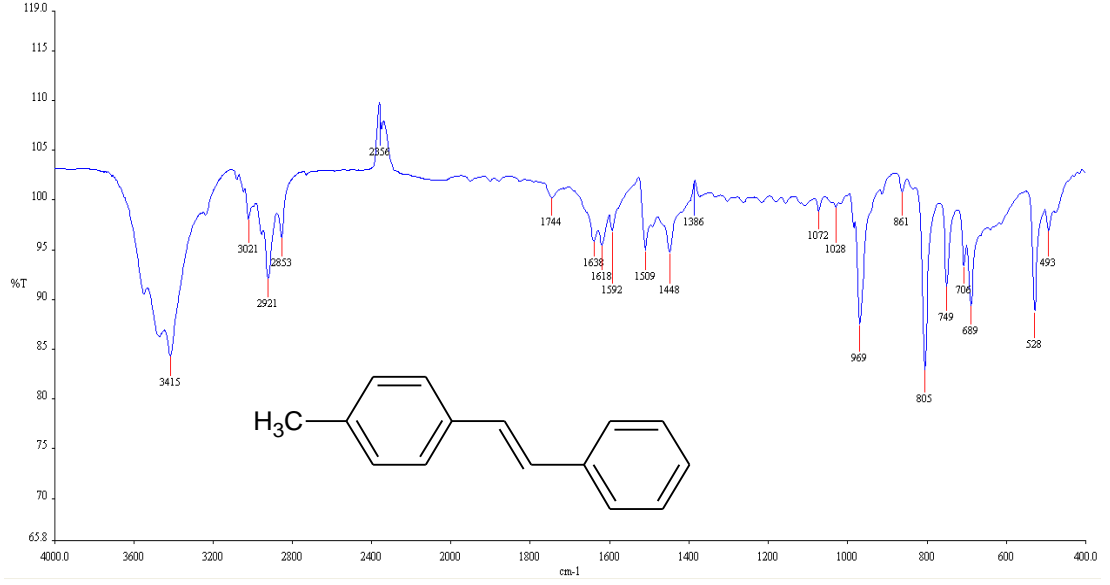
Aril halojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Baz	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim * (%)
<sup>a</sup> 4-iyodotoluen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	9
<sup>b</sup> 4-iyodotoluen	Stiren	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	69

*Reaksiyon koşulları:* Çözücü DMF, <sup>a</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>, <sup>b</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarlar ortalama alınarak hesaplanmıştır.

4-iyodotoluen ile stiren arasındaki reaksiyon sonucunda izole edilen 1-metil-4-[(E)-2-fenilvinil]benzenin erime noktası 120 °C bulunmuştur. Literatürdeki bu ürünün erime noktası 119-122 °C aralığında verilmiştir [49].

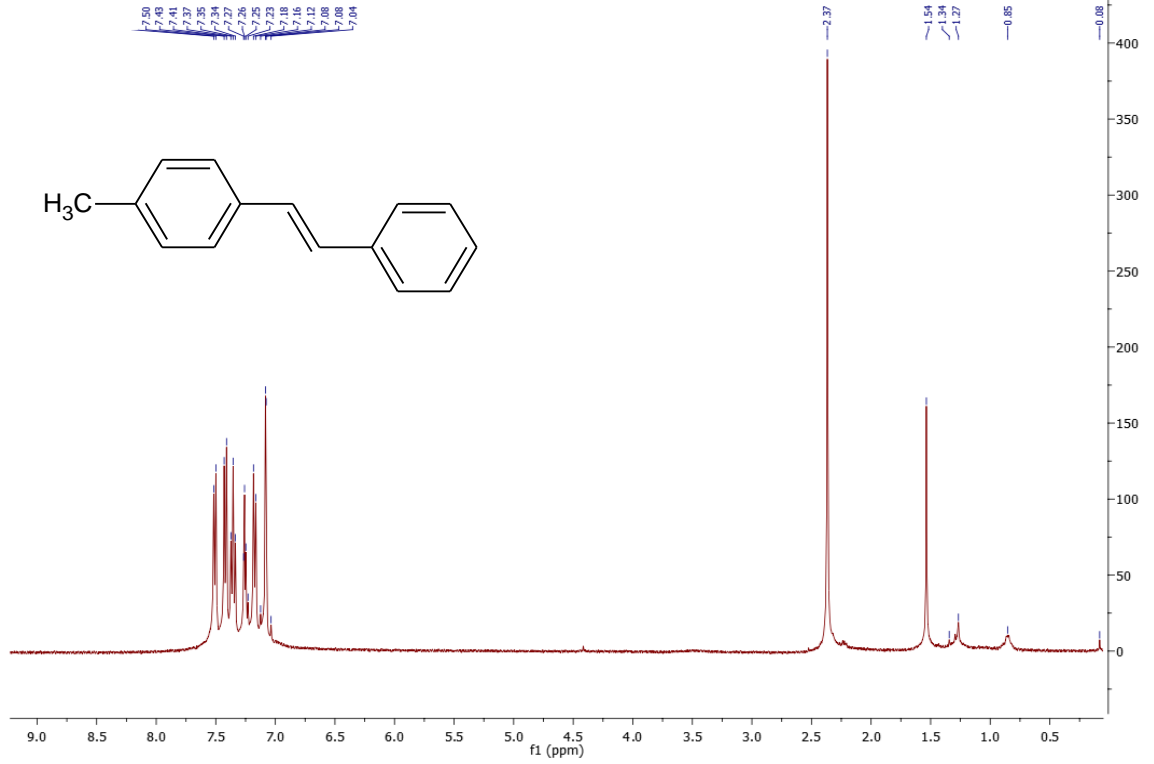
İzole edilen 1-metil-4-[(E)-2-fenilvinil]benzene ait FT-IR spektrumu Şekil 4.2.14.'de verilmektedir. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3415, 3021, 2921, 2853, 1638, 1616, 1592, 1509, 1448, 1386, 1072, 1028, 969, 862, 805, 749, 706, 689, 528, 493. [49].





**Şekil 4.2.14.** İzole edilen 1-metil-4-[(E)-2-fenilvinil]benzenin IR spektrumu

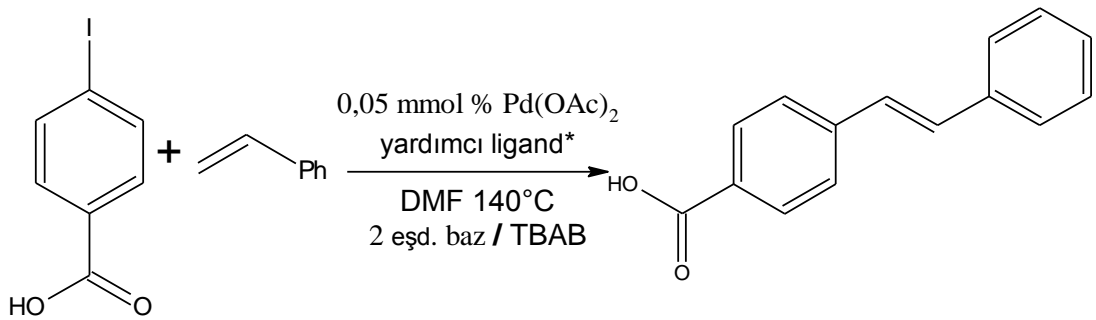
İzole edilen 1-metil-4-[(E)-2-fenilvinil]benzenin <sup>1</sup>H NMR spektrumu da (Bknz şekil 4.2.15.) beklenen şekildedir [49]. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,50 (d, 2H), 7,41 (d, 2H), 7,37-7,33 (m, 2H), 7,26-7,24 (m, 1H), 7,16 (d, 2H), 7,08-7,07 (m, 2H), 2,37 (s, 3H).



Şekil 4.2.15. İzole edilen 1-metil-4-[(E)-2-fenilvinil]benzenin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Ürüne ilişkin FT-IR ve  $^1\text{H}$  NMR spektrum verileri beklenen ürünün yapısını desteklemektedir.

#### 4.2.11. 4-iyodobenzoik asit ile stirenin Mizoroki-Heck reaksiyonu



4-iyodobenzoik asit    Stiren    4-[(E)-2-fenilvinil]benzoik asid etenil asit

\**N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolyum klorür

Tablo 4.2.16'daki verilere göre 4-iyodobenzoik asit ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonunda eser miktarda ürün ince tabaka

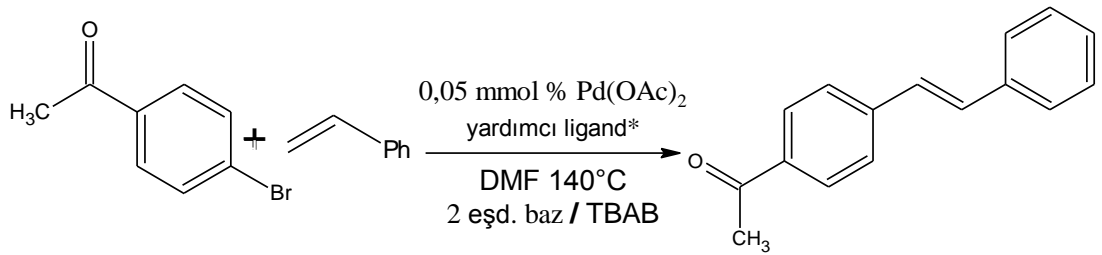
kromatografisi (TLC) yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Ürün izole edilememiştir.

**Tablo 4.2.16.** 4-iyodobenzoik asit ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler

Aril halojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Baz	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim * (%)
<sup>a</sup> 4-iyodobenzoik asit	Stiren	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	Eser miktarda
<sup>b</sup> 4-iyodobenzoik asit	Stiren	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	Eser miktarda

*Reaksiyon koşulları:* Çözücü DMF, <sup>a</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>, <sup>b</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarlar ortalama alınarak hesaplanmıştır.

#### 4.2.12. 4-bromoasetofenon ile stirenin Mizoroki-Heck reaksiyonu



4-bromoasetofenon      Stiren

4-asetil trans stilben

\*N,N'-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür

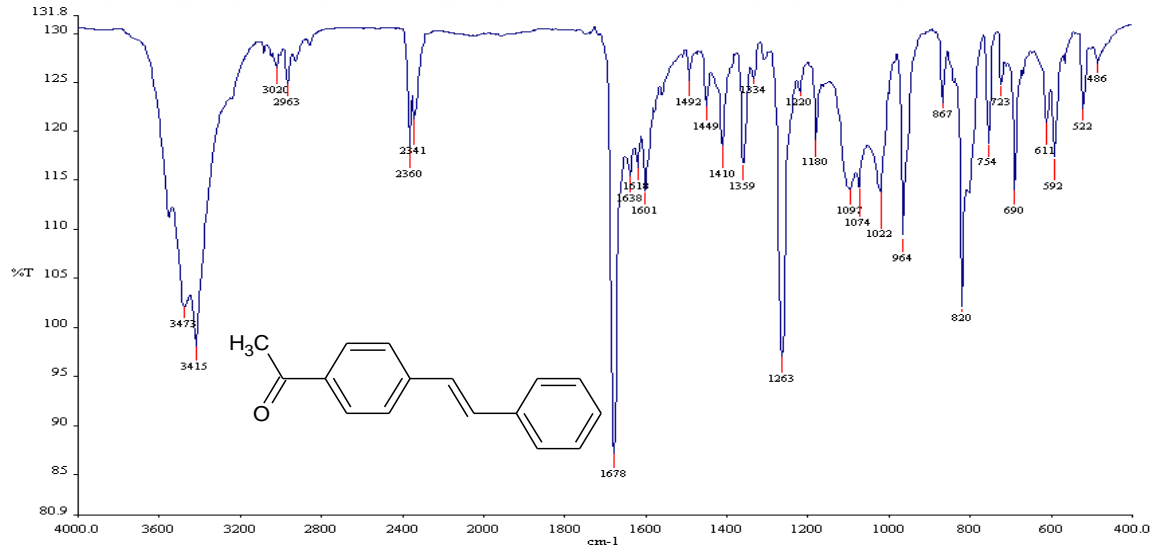
Tablo 4.2.12.1.'deki verilere göre 4-bromoasetofenon ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonunda katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub> olduğu durumda % 62 verim, katalizörün Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür olduğu durumda ise % 84'lük bir verim elde edilmiştir. Reaksiyon ortamında yardımcı ligantın değerinde % 12'lik bir verim artışı sağladığı tespit edilmiştir.

**Tablo 4.2.17.** 4-bromoasetofenon ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler

Aril halojenür	Olefin	Substrat/ Katalizör oranı	Baz	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Verim * (%)
<sup>a</sup> 4-bromo asetofenon	Stiren	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	62
<sup>b</sup> 4-bromo asetofenon	Stiren	0,02 mmol (1/50)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	140	84

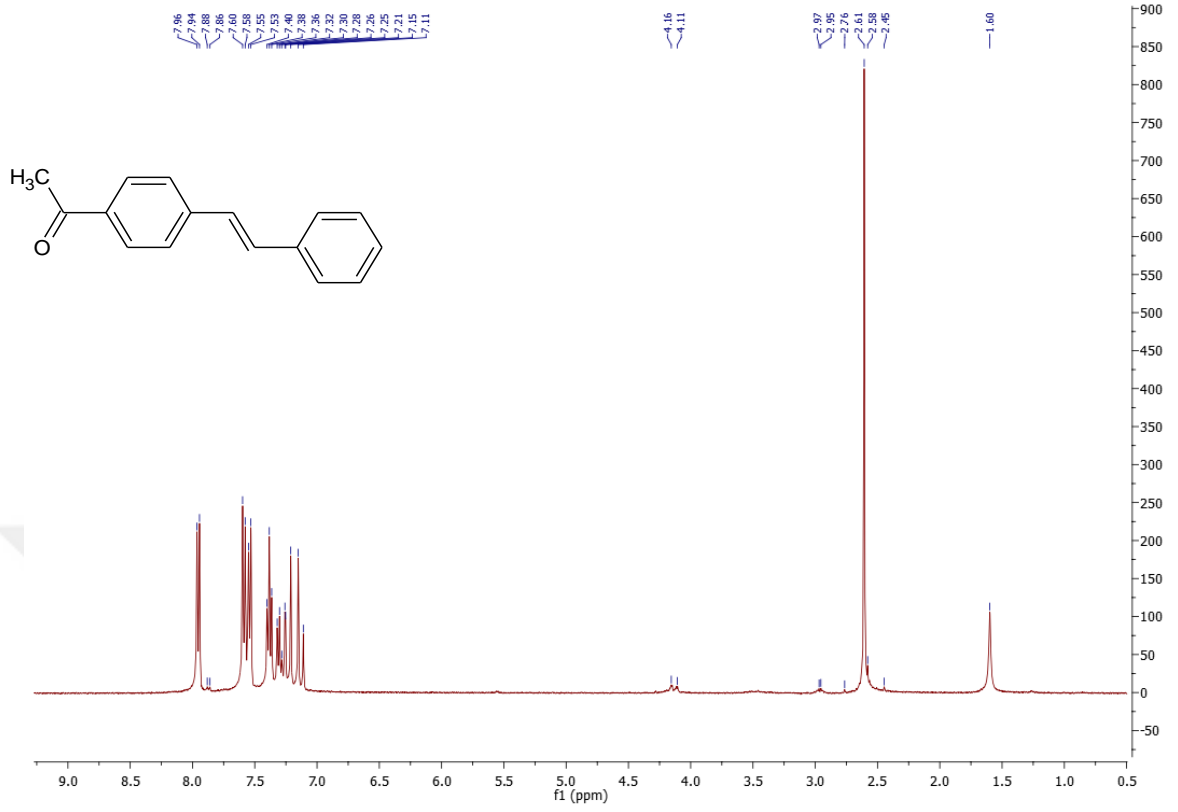
Reaksiyon koşulları: Çözücü DMF, <sup>a</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>, <sup>b</sup>Katalizör Pd(OAc)<sub>2</sub>+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür \*Reaksiyonların % izole verimleri aril halojenüre göre, 2 kez tekrarlar ortalama alınarak hesaplanmıştır.

İzole edilen 4-asetil trans stilbene ait FT-IR spektrumu Şekil 4.2.16.'da verilmektedir. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):3473, 3415, 3026, 2963, 2360, 2341, 1678, 1638, 1618, 1601, 1492, 1449, 1410, 1359, 1263, 1224, 1180, 1097, 1074, 1022, 964, 867, 820, 754, 723, 690, 611, 592, 522, 406 [51].



**Şekil 4.2.16.** İzole edilen 4-asetil trans stilbene ait IR spektrumu

İzole edilen 4-asetil trans stilbenin <sup>1</sup>H NMR spektrumu da (Bknz şekil 4.2.17.) beklenen şekildedir [51]. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,96 (d, 2H), 7,55 (d, 2H), 7,53 (d, 2H), 7,33 (t, 2H), 7,25-7,21 (m, 1H), 7,15 (d, 1H), 7,11 (d, 1H), 2,61 (s, 3H).



**Şekil 4.2.17.** İzole edilen 4-asetil trans stilbene ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu

Ürüne ilişkin FT-IR ve <sup>1</sup>H NMR spektrum verileri beklenen ürünün yapısını desteklemektedir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür/bromür tuzlarının katalitik aktiviteleri Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonlarında aril halojenür türevleri (*4-bromoasetofenon*, *bromobenzen*, *iyodobenzen*, *4-bromoanisol*, *1-bromo-4-nitrobenzen*, *1-iyodo-4-nitrobenzen*, *4-iyodoanisol*, *4-iyodobenzoik asit*, *4-iyodo toluen*) ile etil akrilat veya stiren varlığında test edilmiştir.

Örnek reaksiyonlar için optimum koşullar süre 4 saat, sıcaklık 140 °C, baz  $K_2CO_3$ , çözücü DMF, katalizör  $Pd(OAc)_2$  + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu, substrat/katalizör mol oranı 1/50 olarak belirlenmiştir. Diğer katalitik testler bu koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

Optimum koşullar belirlendikten sonra iyodobenzen ile etil akrilat arasında katalizör kullanmadan gerçekleştirilen Mizoroki-Heck reaksiyonunda, TLC yardımı ile eser miktarda ürün olduğu gözlenmiş ürün izole edilememiştir. Katalizörsüz gerçekleştirilen Mizoroki-Heck reaksiyonunun kendiliğinden yürüyen bir reaksiyon olduğu tespit edilmiştir.

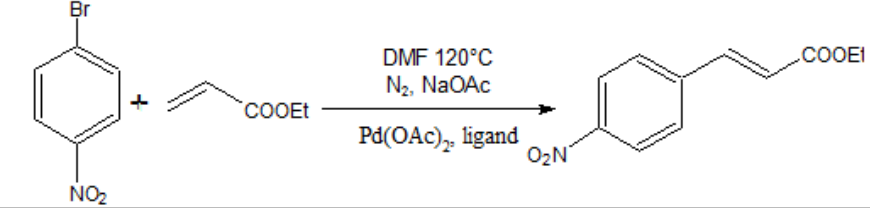
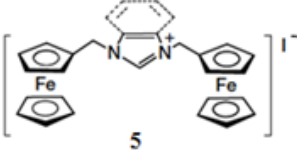
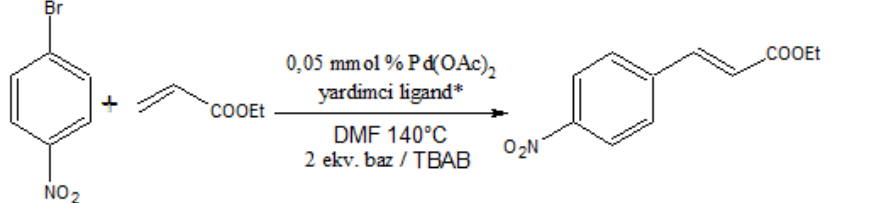
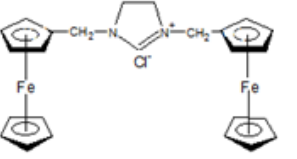
İzole edilen ürünlerin yapılarının aydınlatılması FT-IR ve  $^1H$  NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilen aril halojenür (*4-bromoasetofenon*, *iyodobenzen*, *bromobenzen*, *1-bromo-4-nitrobenzen*, *4-bromoanisol*, *4-iyodoanisol*, *4-iyodobenzoik asit* ve *4-iyodotoluen*, *1-iyodo-4-nitrobenzen*) ve olefin (etil akrilat, stiren) arasındaki Mizoroki-Heck reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlere ilişkin izole verimler Tablo 5.1. ve Tablo 5.2.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. ve Tablo 5.2.'deki sonuçlar incelendiğinde sadece  $Pd(OAc)_2$ 'ın katalizör olarak kullanılması durumunda izole edilecek ürün oluşumunun gerçekleştiği fakat *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür/bromür tuzunun yardımcı ligand olarak kullanılması durumunda ürün izole verimlerinin % 60-84 aralığına kadar artış göstererek yüksek verimle ürün eldesine olanak sağladığı

gözelemlenmiştir. Ferrosenil içeren imidazolyum tuzlarının yardımcı ligand olarak kullanıldığı Mizoroki-Heck çalışmaları araştırıldığında Dallas ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada Pd(OAc)<sub>2</sub> katalizör olarak kullanıldığı durumda verimin % 20; Pd(OAc)<sub>2</sub> ve ferrosenil içeren imidazolyum/benzimidazolyum tuzları yardımcı ligand olarak kullanıldığında ise verimin % 74-94 aralığına kadar ulaştığı rapor edilmiştir [6].

Benzer iki çalışma kıyaslandığında Dallas ve arkadaşları ferrosen içeren doymamış imidazolyum tuzlarını yardımcı ligand olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada ise ferrosen bağlı doymuş imidazolyum halkası içeren tuzlar yardımcı ligand olarak kullanılmıştır. Her iki çalışmada kullanılan tuzların katalitik aktivitesi karşılaştırıldığında, çalışmamızda izole verimlerin beklendiği doğrultuda daha düşük gerçekleştiği görülmektedir.

Reaksiyon Denklemi		
Yardımcı Ligand Etkisi		%91
Reaksiyon Denklemi		
Yardımcı Ligand Etkisi		%71

Etil akrilat ile iyodobenzen arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilen en yüksek ürüne ilişkin izole verim % 98 (Tablo 5.1./Sıra No:12); stiren ve 4-bromoasetofenon arasındaki Mizoroki-Heck kenetlenme reaksiyonu sonucunda ürüne ilişkin elde edilen en yüksek verim % 84'tür (Tablo 5.2/Sıra No:30).

Çalışmada kullanılan her iki olefin için de örnek deneme sonuçları incelendiğinde,

Olefinin etil akrilat, aril halojenürün iyodobenzen, katalizörün Pd(OAc)<sub>2</sub> olduğu durumda (Tablo 5.1./Sıra No:1) izole ürün verimi % 63, katalizörün Pd(OAc)<sub>2</sub>+*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür olduğu durumda (Tablo 5.1./Sıra No:6) ise % 84' lük bir verimle izole ürün elde edildiği gözlenmiştir. Bu durumda yardımcı ligand olarak kullanılan *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzunun ürün verimini % 63' ten % 84'e yükselttiği açıktır.

Olefinin stiren, aril halojenürün iyodobenzen, katalizörün Pd(OAc)<sub>2</sub> olduğu durumda (Tablo 5.2./Sıra No:1) izole ürün verimi % 29, katalizörün Pd(OAc)<sub>2</sub>+*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür olduğu durumda ( Tablo 5.2./Sıra No:6) ise % 58' lik bir verimle izole ürün elde edildiği gözlenmiştir. Bu durumda da yardımcı ligand olarak kullanılan *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzunun ürün verimini % 29'dan % 58'e yükselttiği belirlenmiştir.

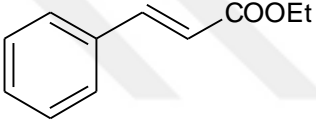
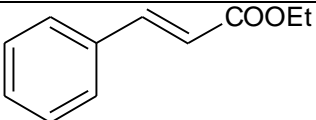
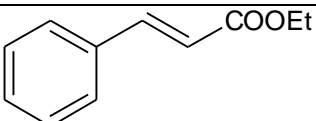
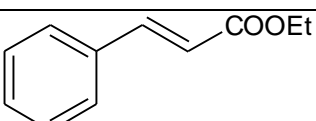
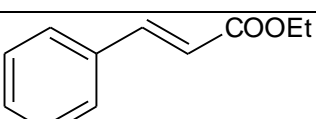
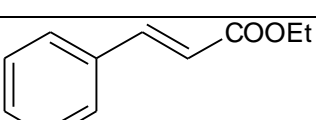
Olefinin stiren olması halinde yardımcı ligantın ürün izole verimi üzerine etkisinin, olefinin etil akrilat olması haline göre % 8'lik bir artış sağladığı gözlenmiştir.

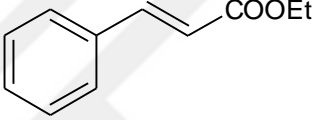
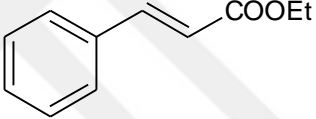
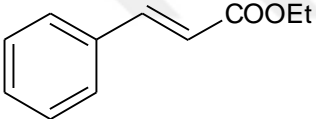
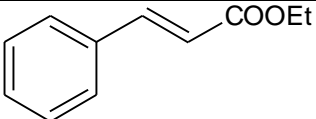
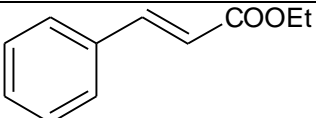
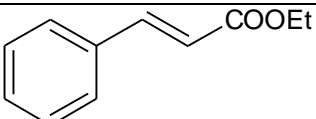
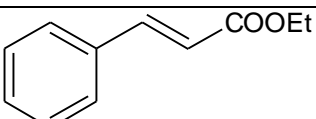
Bu çalışmada olefinin (stiren/etil akrilat) ve *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu katalizörlüğünde gerçekleşen bazı Mizoroki-Heck reaksiyonlarında (Tablo 5.1./Sıra No:12-16, 18-20, 22-24. Ve Tablo 5.2./Sıra No:2-16, 18-20.), iyodo türevli arillerin, bromo türevli arillerden daha yüksek izole verimlere ulaştığı gözlenmiştir.

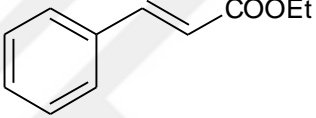
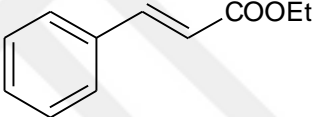
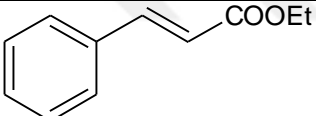
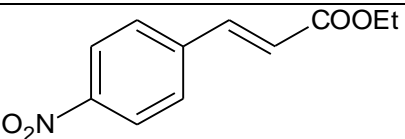
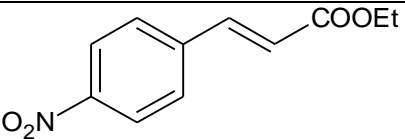
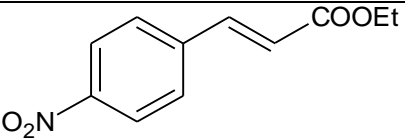
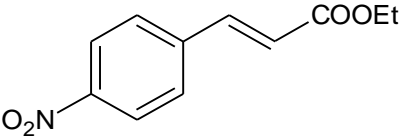
Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzunun Mizoroki-Heck reaksiyonları için etkin bir yardımcı ligand olabileceği sonucuna varılmıştır [6, 49].

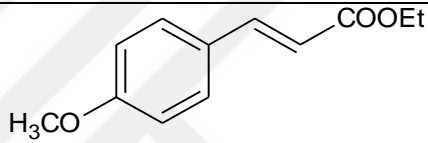
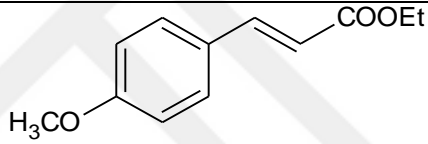
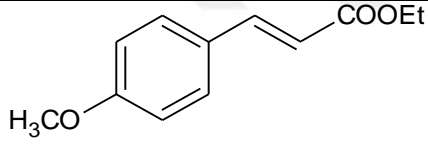
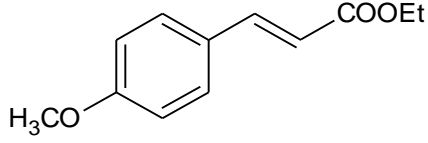
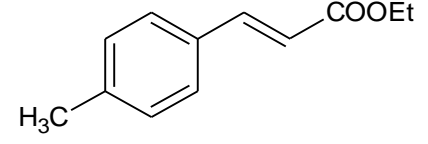
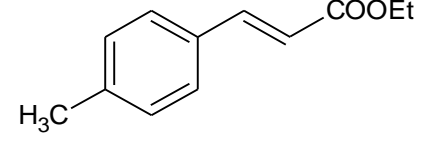
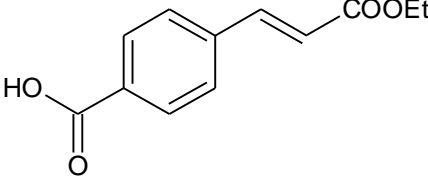


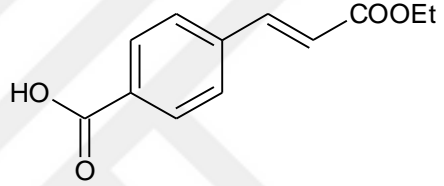
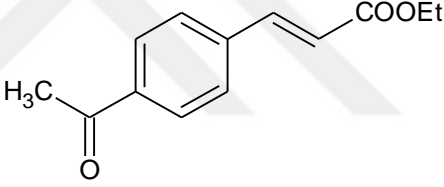
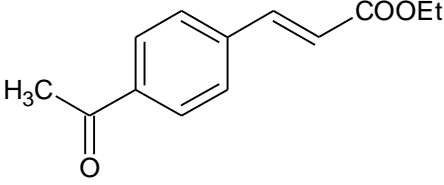
**Tablo 5.1.** Olefinin etil akrilat olduğu Heck kenetlenme reaksiyonları sonucunda elde edilen veriler

SIRA NO	ARIL HALOJENÜR	OLEFİN	ÜRÜN	BAZ	ÇÖZÜCÜ	SICAKLIK (°C)	SÜRE (s)	İZOLE VERİM* (%)
1**	İyodobenzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	63
2	İyodobenzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	84
3	İyodobenzen	Etil akrilat		Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	83
4	İyodobenzen	Etil akrilat		NaOAc	DMF	140	4	82
5	İyodobenzen	Etil akrilat		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	73
6***	İyodobenzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	58

7	İyodobenzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF/H <sub>2</sub> O (1:1)	100	4	79
8	İyodobenzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	80	4	65
9	İyodobenzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	80	4	58
10	İyodobenzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	Oda sıcaklığı	4	15
11**	İyodobenzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	24	85
12	İyodobenzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	24	98
13**	İyodobenzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	2	45

14	İyodobenzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	2	61
15**	Bromobenzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	59
16	Bromobenzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	74
17**	1-bromo-4-nitro benzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	60
18	1-bromo-4-nitro benzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	71
19**	1-iyodo-4-nitro benzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	28
20	1-iyodo-4-nitro benzen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	82

21**	4-bromoanisol	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	62
22	4-bromoanisol	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	76
23**	4-iyodoanisol	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	59
24	4-iyodoanisol	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	77
25**	4-iyodotoluen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	55
26	4-iyodotoluen	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	78
27**	4-iyodobenzoikasit	Etil akrilat		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	Eser miktarda

28	4-iyodobenzoikasit	Etil akrilat		$K_2CO_3$	DMF	140	4	Eser miktarda
29**	4-bromoasetofenon	Etil akrilat		$K_2CO_3$	DMF	140	4	Eser miktarda
30	4-bromoasetofenon	Etil akrilat		$K_2CO_3$	DMF	140	4	Eser miktarda

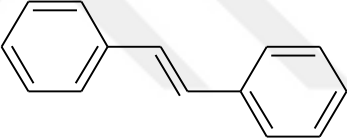
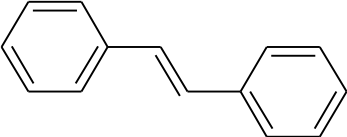
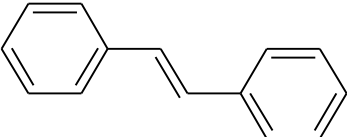
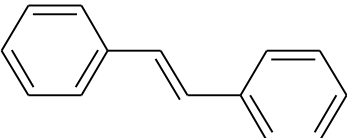
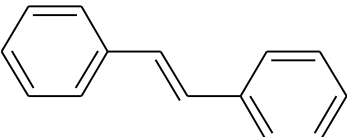
**Reaksiyon Koşulları:** 0,05 mmol  $Pd(OAc)_2$  ve 0,02 mmol *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolyum klorür, 1 mmol aril halojenür, 1,5 mmol olefin, 2 mL çözücü (DMF), sıcaklık (140 °C) 2 mmol baz ( $K_2CO_3$ ).

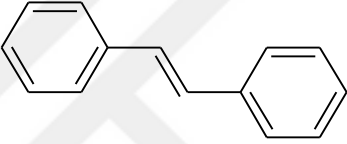
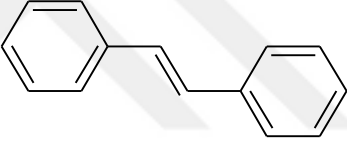
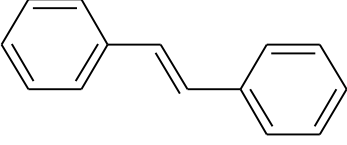
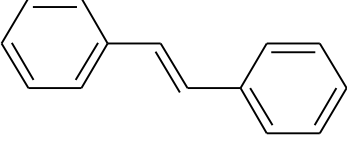
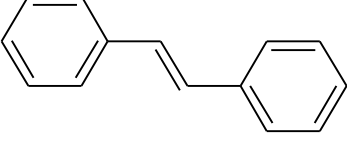
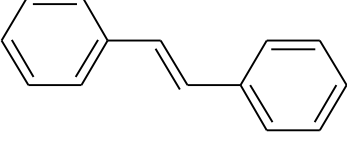
\*Reaksiyonların % verimleri 2 kez tekrarlar ortalama alınarak aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

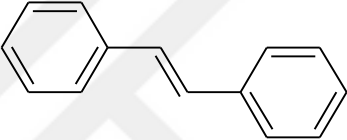
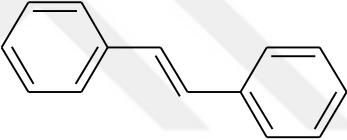
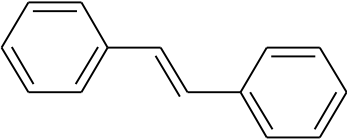
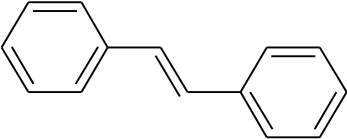
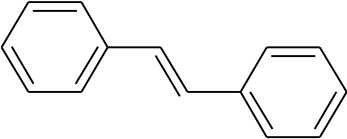
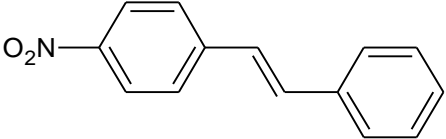
\*\*Katalizör olarak sadece  $Pd(OAc)_2$  kullanılmıştır.

\*\*\*Katalizör olarak  $Pd(OAc)_2$  + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolyum klorür kullanılmıştır.

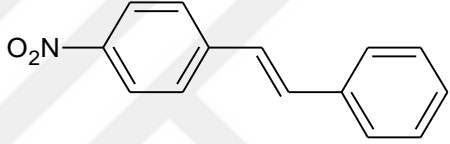
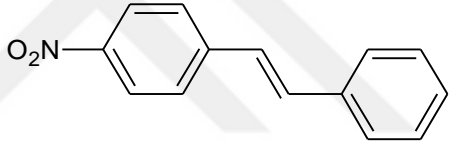
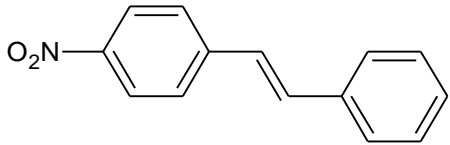
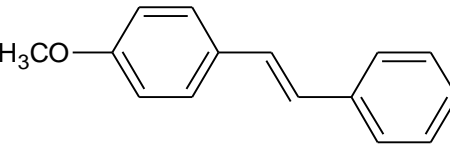
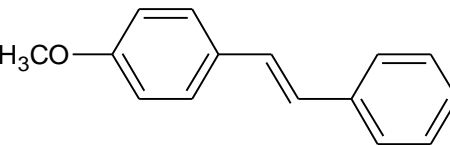
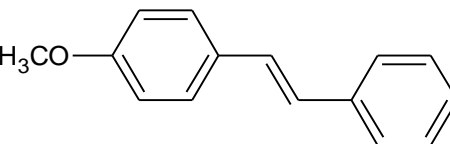
**Tablo 5.2.** Olefinin stiren olduğu Heck kenetlenme reaksiyonları sonucunda elde edilen veriler

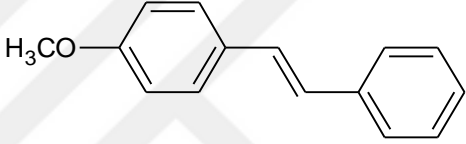
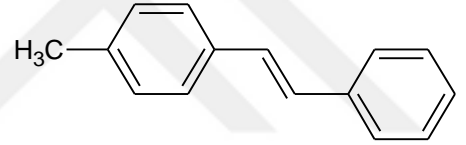
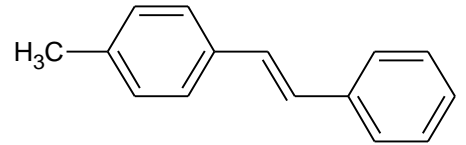
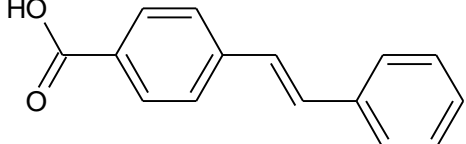
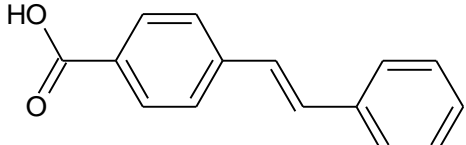
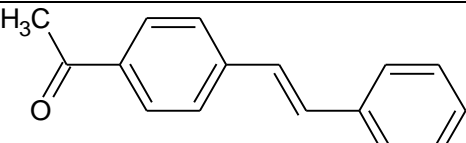
SIRA NO	ARIL HALOJENÜR	OLEFİN	ÜRÜN	BAZ	ÇÖZÜCÜ	SICAKLIK (°C)	SÜRE (s)	İZOLE VERİM* (%)
1**	İyodobenzen	Stiren		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	29
2	İyodobenzen	Stiren		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	58
3	İyodobenzen	Stiren		Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	39
4	İyodobenzen	Stiren		NaOAc	DMF	140	4	36
5	İyodobenzen	Stiren		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	34

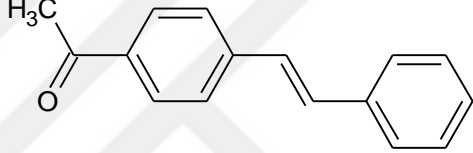
6***	İyodobenzen	Stiren		$K_2CO_3$	DMF	140	4	48
7	İyodobenzen	Stiren		$K_2CO_3$	DMF/H <sub>2</sub> O (1:1)	100	4	34
8	İyodobenzen	Stiren		$K_2CO_3$	H <sub>2</sub> O	80	4	30
9	İyodobenzen	Stiren		$K_2CO_3$	DMF	80	4	34
10	İyodobenzen	Stiren		$K_2CO_3$	DMF	Oda sıcaklığı	4	Eser miktarda
11**	İyodobenzen	Stiren		$K_2CO_3$	DMF	140	24	22

12	İyodobenzen	Stiren		$K_2CO_3$	DMF	140	24	67
13**	İyodobenzen	Stiren		$K_2CO_3$	DMF	140	2	18
14	İyodobenzen	Stiren		$K_2CO_3$	DMF	140	2	43
15**	Bromobenzen	Stiren		$K_2CO_3$	DMF	140	4	23
16	Bromobenzen	Stiren		$K_2CO_3$	DMF	140	4	36
17**	1-bromo-4-nitrobenzen	Stiren		$K_2CO_3$	DMF	140	4	16



18	1-bromo-4-nitro benzen	Stiren		$K_2CO_3$	DMF	140	4	66
19**	1-iyodo-4-nitro benzen	Stiren		$K_2CO_3$	DMF	140	4	21
20	1-iyodo-4-nitro benzen	Stiren		$K_2CO_3$	DMF	140	4	73
21**	4-bromoanisol	Stiren		$K_2CO_3$	DMF	140	4	Eser miklarda
22	4-bromoanisol	Stiren		$K_2CO_3$	DMF	140	4	Eser miklarda
23**	4-iyodoanisol	Stiren		$K_2CO_3$	DMF	140	4	Eser miklarda

24	4-iyodoanisol	Stiren		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	Eser miktarda
25**	4-iyodotoluen	Stiren		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	9
26	4-iyodotoluen	Stiren		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	69
27**	4-iyodobenzoikasit	Stiren		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	Eser Miktarda
28	4-iyodobenzoikasit	Stiren		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	Eser Miktarda
29**	4-bromoasetofenon	Stiren		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	62

30	4-bromoasetofenon	Stiren		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	140	4	84
----	-------------------	--------	--	--------------------------------	-----	-----	---	----

**Reaksiyon Koşulları:** 0,05 mmol Pd(OAc)<sub>2</sub> ve 0,02 mmol *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolyum klorür, 1 mmol aril halojenür, 1,5 mmol olefin, 2 mL çözücü (DMF), sıcaklık (140 °C) 2 mmol baz (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

\*Reaksiyonların % verimleri 2 kez tekrarlar ortalaması alınarak aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

\*\*Katalizör olarak sadece Pd(OAc)<sub>2</sub> kullanılmıştır.

\*\*\*Katalizör olarak Pd(OAc)<sub>2</sub> + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolyum klorür kullanılmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Heck, R.F., Arylation, Methylation, and Carboxyalkylation of Olefins by Group VIII Metal Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*. 1968, 90(20), 5518–5526.
- [2] Mizoroki, T., Mori, K., Ozaki, A. Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium. *Short Communications*. 1971, 44, 581–581
- [3] Heck, K.F., Nolley, J.P. Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl, Benzyl, and Styryl Halides. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1972, 37, (14), 2320–2322.
- [4] Kürti, László., Czakó, B. *Strategic Application of Named Reactions in Organic Synthesis*. Ed: Jeremy Hayhurts, Elsevier, 2005, 196-198s.
- [5] Beletskaya, I.P., Cheprakov, A. V. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis. *American Chemical Society*. 2000, 100, 3009–3066
- [6] Dallas, A., Kuhtz, H., Farrell, A., Quilty, B., Nolan, K. Versatile reagents: ferrocenyl azolium compounds as auxiliary ligands for the Heck reaction and potential antifungal agents. *Tetrahedron Letters*. 2007, 48, 1017–1021
- [7] Özbek, H.A., Aktaş, P.S., Daran, J.C., Oskay, M., Demirhan, F., Çetinkaya, B. Synthesis, structure, electrochemical and antimicrobial properties of N,N'-bis(ferrocenylmethyl)imidazolium salts. *Inorganica Chimica Acta*. 2014, 423, 435–442.
- [8] Zhang, L., Jiang, Z., Dong, C. Palladium-catalyzed highly regioselective Mizoroki-heck arylation of allylamines with aryl chlorides' *ChemCatChem*. 2014, 6, (1), 311–318.
- [9] Onyancha D.O. *Synthesis, Characterization and Reactions of Novel Ferrocenylimidazoles as Donor Ligands*. Nelson Mandela Metropolitan University, Fen BilimLeri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Port Elizabeth, 2010, 227 s (Doktora Tezi)
- [10] Lee, S. Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications. *Chemistry Communications* 2006, (10), 1049s.
- [11] Gorlov, M., Kloo, L. Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Dalton Transactions*. 2008, (20), 2655s.
- [12] Stracke, M.P., Migliorini, M. V., Lissner, E., Schrekker, H.S., Dupont, J., Gonçalves, R.S. Imidazolium ionic liquids as electrolytes for manganese dioxide free Leclanché batteries. *Applied Energy*. 2009, 86, (9), 1512–1516.
- [13] Zafer, C., Ocakoglu, K., Ozsoy, C., Icli, S. Dicationic bis-imidazolium molten salts for

- efficient dye sensitized solar cells: Synthesis and photovoltaic properties. *Electrochimical Acta*. 2009, 54, (24), 5709–5714.
- [14] Cai, Y., Lu, Y., Liu, Y., He, M., Wan, Q. Efficient Heck reactions catalyzed by a palladium/diol-imidazolium salt in aerial atmosphere. *Catalysis Communications*. 2008, 9, (6), 1209–1213.
- [15] Bildstein, B., Malaun, M., Kopacka, H., Ongania, K.H., Wurst, K. N-Heterocyclic carbenes with N-ferrocenyl-N'-methyl-substitution: Synthesis, reactivity, structure and electrochemistry. *Journal Organometallic Chemistry*, 1999, 572, (2), 177–187.
- [16] Bildstein, B., Malaun, M., Kopacka, H., Ongania, K.H., Wurst, K. Imidazoline-2-ylidene metal complexes with pendant ferrocenyl substituents. *Journal Organometallic Chemistry*. 1998, 552, (1–2), 45–61.
- [17] Thomas, J.-L., Howarth, J., Hanlon, K., McGuirk, D. Ferrocenyl imidazolium salts as a new class of anion receptors with C–H···X– hydrogen bonding. *Tetrahedron Letters*. 2000, 41, (3), 413–416.
- [18] Bildstein, B. Carbenes with ferrocenyl substituents. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2001, 617–618, 28–38.
- [19] Demirhan, F., Yıldırım, Ö., Çetinkaya B. N -Heterocyclic carbene complexes of palladium ( II ) and rhodium ( I ) with pendant ferrocenylmethyl groups : synthesis and electrochemistry. *Transition Metal Chemistry*. 2003, (II), 558–562.
- [20] Daran, J.C., Demirhan, F., Yıldırım, Ö., Çetinkaya, B. 1-Ferrocenylmethyl-3-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-1H-imidazolidin-3-ium iodide and trans-bis-(3-benzyl-1-ferrocenylmethyl-1H-imidazolidin-2-yl-idene) diiodidopalladium(II). *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*., 2012, 68, (2), 48-52.
- [21] Coleman, K.S., Turberville, S., Pascu, S.I., Green, M.L.H. Synthesis of a new bidentate ferrocenyl N-heterocyclic carbene ligand precursor and the palladium (II) complex trans-[PdCl<sub>2</sub>(C<sup>fc</sup>C)], where (C<sup>fc</sup>C) = 1,1'-di-tert-butyl-3,3'-(1,1'-dimethyleneferrocenyl)-diimidazol-2-ylidene. *Journal Organometallic Chemistry*. 2005, 690, (3), 653–658.
- [22] Niu, H.T., Yin, Z., Su, D. Ferrocene-based imidazolium receptors for anions'. *Tetrahedron*. 2008, 64, (27), 6300–6306.
- [23] Ilter, E.E., Asmafiliz, N., Kili, Z. Phosphorus-nitrogen compounds: Part 19. Syntheses, structural and electrochemical investigations, biological activities, and DNA interactions of new spirocyclic monoferrocenylcyclotriphosphazenes. *Polyhedron*. 2010, 29, (15), 2933–2944.
- [24] Kong, D., Weng, T., He, W. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of ferrocenylimidazolium. *Journal Organometallic Chemistry*. 2013, 727, 19–27
- [25] Ndlovu, S.N.P., Ibrahim, H., Bala, M.D. Sterically Hindered N-Heterocyclic Salts Utilized as Antimicrobial Agents. *Journal Heterocyclic Chemistry*. 2017, 54, (6),

3646–3655.

- [26] Yang, C., Lee, H.M., Nolan, S.P. Highly Efficient Heck Reactions of Aryl Bromides with n-Butyl Acrylate Mediated by a Palladium/Phosphine-Imidazolium Salt System. *Organic Letters*. 2001, 3, (10), 1511–1514.
- [27] Caddick, S., Kofie, W. Observations on the intramolecular Heck reactions of aromatic chlorides using palladium/imidazolium salts. *Tetrahedron Letters*, 2002, 43, (51), 9347–9350.
- [28] Özdemir, I., Demir, S., Çetinkaya, B. Use of tetrahydropyrimidinium salts for highly efficient palladium-catalyzed cross-coupling reactions of aryl bromides and chlorides. *Tetrahedron*. 2005, 61, (41), 9791–9798.
- [29] Demir, S., Özdemir, I., Çetinkaya, B. Use of bis(benzimidazolium)-palladium system as a convenient catalyst for Heck and Suzuki coupling reactions of aryl bromides and chlorides. *Applications Organometallic Chemistry*. 2006, 20, (4), 254–259.
- [30] Türkmen, H., Denizalti, S., Özdemir, I., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B. Synthesis and use of mono- or bisxylyl linked bis(benzimidazolium)bromides as carbene precursors for C-C bond formation reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2008, 693, (3), 425–434.
- [31] Yaşar, S., Özdemir, I., Çetinkaya, B. Heck and Suzuki Reactions of Aryl Halides Catalyzed by 1,3-Dialkylimidazolium/Palladium. *Chinese Journal Catalysis*. 2008, 29, (2), 185–190.
- [32] Jahnke, M.C., Hussain, M., Hupka, F., *et al* Synthesis of pyrazine-bridged diimidazolium salts and their application in palladium catalyzed Heck-type coupling reactions. *Tetrahedron*. 2009, 65, (4), 909–913.
- [33] Bellina, F., Chiappe, C. The heck reaction in ionic liquids: Progress and challenges. *Molecules*. 2010, 15, (4), 2211–2245.
- [34] Zhang, X., Xie, W., Chen, W. Palladium/Imidazolium salt as a versatile catalyst for sequential coupling reactions of aryl dihalides to unsymmetrically substituted arenes. *Tetrahedron*. 2010, 66, (6), 1188–1195.
- [35] Wu, H., Jin, C., Huang, G., Wang, L., Jiang, J., Wang, L. Binaphthyl-bridged bis-imidazolium salts as N-heterocyclic carbene ligand precursors in the palladium-catalyzed Heck reaction. *Science China Chemistry*. 2011, 54, (6), 951–956.
- [36] Peñafiel, I., Pastor, I.M., Yus, M. Heck-Matsuda reactions catalyzed by a hydroxyalkyl-functionalized NHC and palladium acetate. *European Journal Organometallic Chemistry*. 2012, (16), 3151–3156.
- [37] Demir, S., Zengin, R., Özdemir, İ., Potential N-Heterocyclic Carbene Precursors in the Palladium-Catalyzed Heck Reaction. *Heteroatom Chemistry*. 2013. 24(1), 77–83.

- [38] Amini, M., Bagherzadeh, M., Rostamnia, S. Efficient imidazolium salts for palladium-catalyzed Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions. *Chinese Chemistry Letters*. 2013, 24, (5), 433–436.
- [39] Faraji, L., Jadidi, K., Notash, B. Synthesis of novel chiral bidentate hydroxyalkyl-N-heterocyclic carbene ligands and their application in palladium-catalyzed Mizoroki-Heck couplings and asymmetric addition of diethylzinc to benzaldehyde. *Tetrahedron Letters*. 2014, 55, (2), 346–350.
- [40] Gök, Y., Akkoç, S., Akkurt, M., Tahir, M.N. Imidazole, pyrimidine and diazepine containing heteroaryl-substituted heterocyclic salts as efficient ligand precursors for Mizoroki-Heck coupling reaction: Synthesis, structural characterization and catalytic activities. *Journal of the Iranian Chemistry Society*. 2014, 11, (6), 1767–1774.
- [41] Yiğit, M., Bayam, G., Yiğit, B., Özdemir, I. The synthesis of 1,3-dialkyl-4-methylimidazolium salts and their application in palladium catalyzed Heck coupling reactions. *Turkish Journal Chemistry*. 2015, 39, (2), 281–289.
- [42] Taira, T., Yanagimoto, T., Sakai, K., Sakai, H., Endo, A., Imura, T. Synthesis of surface-active N-heterocyclic carbene ligand and its Pd-catalyzed aqueous Mizoroki-Heck reaction. *Tetrahedron*. 2016, 72, (27–28), 4117–4122.
- [43] Xiao, X.D., Bai, Y.L., Liu, J.Q., Wang, J.W. Synthesis of novel pillar[5]arene-based N-heterocyclic carbene ligands for Pd-catalysed Heck reactions. *Tetrahedron Letters*. 2016, 57, (30), 3385–3388.
- [44] Gisbert, P., Trillo, P., Pastor, I.M. Comparative Study of Catalytic Systems Formed by Palladium and Acyl-Substituted Imidazolium Salts. *Chemistry Select*. 2018, 3, (3), 887–893.
- [45] Agents, A., Neuse, E.W., Meirim, M.G., Blom, N.F. Metallocene-Containing Platinum Complexes as Potential cis -Dichlorobis (1-ferrocenylethylamine) platinum (I D). *Organometallics*. 1988, (3), 2562–2565.
- [46] Benito, A., Cano, J., Soto, J.J. Ferrocene-Containing Chelating Ligands . 1 . Solution Study , Synthesis , Crystal Structure , and Electronic Properties of Bis{(N,N'-Ethylenebis ((ferrocenylmethyl) amine)}copper ( II ) Nitrate. *Inorganic Chemistry*. 1993, (32), 1197-1203.
- [47] Zhang, H., Lei, J., Chen, Y., Lin, L., Wu, Q., Zhang, H. Syntheses and Characterization of the N , N H - Bis(Ferrocenylmethylene)-Ethylenediamine Schiff Base and Its Transition Metal Complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*. 2001, 31, (6), 1053–1062.
- [48] Koçak, F.S., Kavakli, C., Akyol, C., Önal, A.M., Özkar, S. Synthesis and electrochemistry of Group 6 tetracarbonyl (N,N'-bis(ferrocenylmethylene)ethylenediamine)metal(0) complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2006, 691, (23), 5030–5037.
- [49] Ren, G., Cui, X., Yang, E., Yang, F., Wu, Y. Study on the Heck reaction promoted by

- carbene adduct of cyclopalladated ferrocenylimine and the related reaction mechanism. *Tetrahedron*. 2010, 66, (23), 4022–4028.
- [50] Casalnuovo, A.L., Calabrese, J.C. Palladium-Catalyzed Alkylations in Aqueous Media. *Journal American Chemistry Society*. 1990, 112, (11), 4324–4330.
- [51] Srinivas, K., Srinivas, P., Prathima, P.S., Balaswamy, K., Sridhar, B., Rao, M.M. Thiopseudourea ligated palladium complexes: Synthesis, characterization and application as catalysts for Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Heck and Hiyama reactions. *Catalysis Science & Technology*. 2012, 2, (6), 1180–1187.
- [52] [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)
- [53] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.555071.html>





## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Dilara MUSAOĞLU  
Doğum Yeri ve Yılı : İzmir, 1992  
Medeni Hali : Bekar  
Yabancı Dili : İngilizce  
E-posta : dilaramusaoglu@gmail.com

### Eğitim Durumu

Lise : Süleyman Demirel Lisesi, 2006-2010.  
Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2010-2015.  
Yüksek Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Anorganik Kimya Bölümü,  
2016-2018.

### Mesleki Deneyim

### Yayınları