

T.C.

**MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

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

**PALLADYUM/FERROSENİL METİLİMİDAZOLİNYUM
KATALİTİK SİSTEMİNİN SUZUKİ-MİYAURA ÇAPRAZ
KENETLENME REAKSİYONUNDAKİ İN SİTU
UYGULAMALARI**

Mehmet GÜNALTAY

**Danışman
Prof. Dr. Funda DEMİRHAN**



MANİSA-2018

**Mehmet
GÜNALTA Y**

**PALLADYUM/FERROSENİL METİLİMİDAZOLİNYUM KATALİTİK SİSTEMİNİN
SUZUKİ-MİYAURA ÇAPRAZ KENETLENME REAKSİYONUNDAKİ İN SİTÜ
UYGULAMALARI**

2018

TEZ ONAYI

Mehmet GÜNALTAY tarafından hazırlanan "PALLADYUM/FERROSENİL METİLİMİDAZOLİNYUM KATALİTİK SİSTEMİNİN SUZUKİ-MİYAURA ÇAPRAZ KENETLENME REAKSİYONUNDAKİ İN SİTU UYGULAMALARI" adlı tez çalışması 25/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde 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 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.

Mehmet GÜNALTAY



İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

İÇİNDEKİLER.....	I
KISALTMA VE SEMBOLLER DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
TABLO DİZİNİ.....	IX
TEŞEKKÜR	XI
ÖZET	XII
ABSTRACT	XIII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	10
2.1. Ferrosenil imidazolyum tuzları	10
2.2. Ferrosenilimidazolyum tuzlarının bazı uygulama alanları	26
2.2.1. Biyolojik olarak.....	26
2.2.2. Anyon reseptörü olarak	31
2.2.3. Kataliz	33
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER	41
3.1. Materyal	41
3.1.1. Kullanılan Cihazlar	41
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar	41
3.2. Yöntem.....	41
3.2.1. <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetil)etilendiamin (FcNN) sentezi (1)	42
3.2.2. <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetil)etilendiamin sentezi (2).....	42
3.2.3. <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetil)imidazolyum klorür sentezi (3).....	43
3.2.4. <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetil)imidazolyum bromür sentezi (3).....	43
3.3. Suzuki-Miyaura Reaksiyonları.....	44

3.3.1. 4-bromoasetofenon ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	44
3.3.2. Bromobenzen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	45
3.3.3. 4-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	45
3.3.4. 3-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	46
3.3.5. 4-bromoanisol ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	47
3.3.6. 2-bromobenzonitril ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	47
3.3.7. 4- bromobenzaldehit ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	48
3.3.8. 2-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	49
3.3.9. 4-bromobenzotriflorür ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	49
3.3.10. 1-bromo-2,4-dimetil benzen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	50
3.3.11. 2-bromopiridin ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	50
3.4. Suzuki-Miyaura Reaksiyonlarının GC ile İncelenmesi.....	51
3.4.1. Aril halojenür ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki kenetlenme reaksiyonunun GC ile incelenmesi	51
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	53
4.1. Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	56
4.1.1. 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	57

4.1.2. Bromobenzen ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	64
4.1.3. 4-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	67
4.1.4. 3-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	68
4.1.5. 2-bromobenzonitril ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	70
4.1.6. 4-bromoanisol ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	72
4.1.7. 4-bromobenzaldehit ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	75
4.1.8. 2-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	78
4.1.9. 4-bromobenzotriflorür ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	79
4.1.10. 1-bromo-2,4-dimetil benzen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	80
4.1.11. 2-bromopiridin ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu	80
4.2. GC	82
4.2.1. 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki kenetlenme reaksiyonunun GC ile incelenmesi.....	82
4.2.2. Bromobenzen ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki kenetlenme reaksiyonunun GC ile incelenmesi	85
4.2.3. 4-Bromoanisol ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki kenetlenme reaksiyonunun GC ile incelenmesi.....	86
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	87
KAYNAKLAR.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	102

KISALTMA VE SEMBOLLER DİZİNİ

Ar-X	:Aril halojenür
Ba(OH)₂	:Baryum hidroksit
BzIm	:Benzimidazolyum
DMF	:Dimetil formamit
ee	:Enantiyoseçicilik
Eşd	:Eşdeğer
EtOH	:Etanol
Et₂O	:Dietil eter
Fc	:Ferrosen
FcCHO	:Ferrosenkarboksialdehit
FcNN	: <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin
FT-IR	:Fourier Transform Infrared
GC	:Gaz Kromatografisi
Im	:İmidazolyum
KO^tBu	:Potasyum tersiyer butoksit
Me	:Metil
MIC	: En düşük inhibisyon konsantrasyonu
mmol	:Milimol
NaO^tBu	:Sodyum tersiyer butoksit
NHC	: <i>N</i> - heterosiklik karben

NMR	:Nükleer Manyetik Rezonans
ORTEP	:Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
O.s	:Oda sıcaklığı
OTf	:Triflat
Ph	:Fenil
Ph₂SiH₂	:Difenilsilan
ppm	:Milyonda bir
Pd(OAc)₂	:Palladyum asetat
<i>i</i>-Pr	:İzopropil
<i>i</i>-PrOH	:İzopropil alkol
s	:Saat
THF	:Tetrahidrofur
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
TTC	:2,3,5-trifeniltetrazolyum klorit
(SMe₂)AuCl	:Klorodimetilsülfit altın(I)
X	:Halojen
X-Ray	:X-Işınları spektroskopisi
° C	:Santigrat derece

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA NO

Şekil 2.1. 1 Yaygın olarak kullanılan bazı imidazolyum tuzları	10
Şekil 2.1.2 Benzimidazol ve imidazol tuzlarının yapıları ve ORTEP diyagramları.....	11
Şekil 2.1.3 Metal karben komplekslerinin sentezi.....	12
Şekil 2.1.4 (4b) tuzunun ORTEP diyagramı.....	12
Şekil 2.1.5 (1a) ve (1b) Tuzların sentez yolu [31] ve (1b) ORTEP diyagramı	13
Şekil 2.1.6 Öncül olarak kullanılan ferrosenilimidazolyum tuzu	13
Şekil 2.1.7.Öncül ferrosenilimidazolyum tuzu kullanılarak sentezlenen Pd-karben ve Ru-karben kompleksleri	14
Şekil 2.1. 8 Öncül olarak kullanılan ferrosenil imidazolyum tuzları.....	14
Şekil 2.1.9 3 dişli PCP NHC Pd kompleksleri	15
Şekil 2.1.10 Sentezlenen ferrosenilimidazolin kompleksleri ve 2a ile 2b'ye ait ORTEP diyagramları.....	15
Şekil 2.1.11 Öncül olarak kullanılan ferrosenil imidazolyum tuzları.....	16
Şekil 2.1.12 Sentezi gerçekleştirilen Rh kompleksleri ve 1 numaralı kompleksin ORTEP diyagramı	16
Şekil 2.1.13 Sentezlenen fosfin içeren ferrosenilimidazolyum tuzları	17
Şekil 2.1.14 Ferrosenil imidazolium tuzu ile altın kompleksinin sentez yolu ve 4 numaralı kompleksin ORTEP diyagramı.....	17
Şekil 2.1.15 Sentezi gerçekleştirilen ferrosenilimidazolyum tuzları.....	18
Şekil 2.1.16 5a ve 6b tuzlarına ait ORTEP diyagramları	18
Şekil 2.1.17 Sentezlenen rodyum(I) kompleksleri	19
Şekil 2.1.18 Sentezlenen Rh kompleksi	19
Şekil 2.1.19 Ferrosenilalkilimidazolyum tuzlarının sentez yolu	20
Şekil 2.1.20 Nötral ve katyonik Pd(II) komplekslerinin sentezi	21
Şekil 2.1.21 2a-rac, 3a-rac ve 3b-rac komplekslerinin ORTEP diyagramları.....	21
Şekil 2.1.22 İmidazolyum tuzlarının sentez yolları	22
Şekil 2.1.23 İmidazolyum tuzlarının sentez yolu ve 4 ve 11 numaralı tuzların ORTEP diyagramları.....	22
Şekil 2.1. 24 Ferrosenil imidazolyum tuzlarının sentez yolları ve 3 numaralı tuzun ORTEP diyagramı	23

Şekil 2.1.25 İmidazolyum tuzlarının sentez yolu ve 1 ve 2 numaralı tuzların yapıları.....	23
Şekil 2.1.26 1 ve 2 numaralı tuzların ORTEP diyagramları.....	24
Şekil 2.1.27 Öncül olarak kullanılan fosfan-benzimidazolyum tuzları ve (S)-4b ve (S)-'nin ORTEP diyagramları	24
Şekil 2.1.28. Sentezi gerçekleştirilen ferrosenilimidazolyum tuzları	25
Şekil 2.2.1. Biyolojik aktivite gösteren bisferrosenilazolyum türevleri	28
Şekil 2.2.2 Öncül imidazolyum tuzu ve altın(I)karben kompleksi.....	28
Şekil 2.2.3. <i>N,N</i> -bis (ferrosenilmetil)imidazolyum tuzlarının yapıları.....	29
Şekil 2.2.4 3, 4, 6 numaralı tuzların antimikrobiyal verileri	30
Şekil 2.2.5. Sentezlenen anyon reseptörleri.....	31
Şekil 2.2.6. Sentezlenen ferrosen türevinin yapısı ve ORTEP diyagramı.....	32
Şekil 2.2.7. Sentezlenen reseptörlerin yapıları, 1b ve 3b bileşiklerinin ORTEP diyagramları	32
Şekil 2.2.8. Sentezlenen ferrosen bazlı bileşikler.....	33
Şekil 2.2.9. Ferrosenil imidazolyum tuzlarının yardımcı ligand olarak kullanıldığı bazı reaksiyon türleri.....	33
Şekil 2.2.10. Suzuki Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu genel denklemi	34
Şekil 2.2.11. Suzuki-Miyaura reaksiyonunun mekanizması	35
Şekil 2.2.12. Sentezlenen ferrosenilbenzimidazolyum tuzlarının yapıları	36
Şekil 2.2.13. Palladyum/imidazolyum tuz-fosfin katalizörlerinin sentez yolu.....	37
Şekil 3.2.1. (1) no'lu bileşiğin sentezi	42
Şekil 3.2.2. (2) no'lu bileşiğin sentezi	42
Şekil 3.2.3. (3) no'lu bileşiğin sentezi	43
Şekil 3.2.4. (4) no'lu bileşiğin sentezi	43
Şekil 4.1.1. (1) no'lu bileşiğin FT-IR spektrumu	54
Şekil 4.1.2. (2) no'lu bileşiğin FT-IR spektrumu	54
Şekil 4.1.3. (3) no'lu bileşiğin FT-IR spektrumu	55
Şekil 4.1.4. (4) no'lu bileşiğin FT-IR spektrumu	55
Şekil 4.1.5. Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu.....	56
Şekil 4.1.6. İzole edilen 4-asetilbifenil FT-IR spektrumu	63
Şekil 4.1.7. İzole edilen 4-asetilbifenil ¹ H NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.1.8. İzole edilen bifenilin FT-IR spektrumu.....	66
Şekil 4.1.9. İzole edilen bifenilin ¹ H NMR spektrumu	67
Şekil 4.1.10. İzole edilen bifenil 2-karbonitrile ait FT-IR spektrumu	71

Şekil 4.1.11. İzole edilen bifenil 2-karbonitrile ait ¹ H NMR spektrumu.....	72
Şekil 4.1.12. İzole edilen 4-metoksibifenile ait FT-IR spektrumu	74
Şekil 4.1.13. İzole edilen 4-metoksibifenilin ¹ H NMR spektrumu	75
Şekil 4.1.14. İzole edilen bifenil 4-karbaldehite ait FT-IR spektrumu.....	77
Şekil 4.1.15. İzole edilen bifenil 4-karbaldehite ait ¹ H NMR spektrumu	77



TABLO DİZİNİ

SAYFA NO

Tablo 2.1.1 Komplekslerde alkil zincir uzunluğu, süstitüentlerin büyüklüğü ve, karşıt iyonun erime noktasına etkisi	20
Tablo 2.2.1.1. <i>N</i> -ferrosenilmetil, <i>N</i> '-metil-2-aril/stirilbenzimidazolyum iyodür tuzlarının <i>P-falciparum</i> sıtma parazitlerine karşı IC50 değerleri	26
Tablo 2.2.1.2. <i>N</i> -ferrosenilmetil, <i>N</i> '-metil-2-aril/stirilbenzimidazolyum iyodür tuzlarının <i>Leishmaniainfantum</i> parazitlerine karşı IC50 değerleri	27
Tablo 2.2.1.3. HeLa, CoLo ve Jurcat Kanser Hücrelerinin IC50 değerleri.....	29
Tablo 2.2.1.4. <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Enterococcus faecalis</i> , <i>Escherichiacoli</i> , <i>Pseudomonasaeruginosa</i> , <i>Salmonellaenterica</i> 'ya karşı elde edilen antimikrobiyal veriler	31
Tablo 2.2.3 1. 1,3-bütadien ve metanolün telomerizasyonu.....	36
Tablo 2.2.3.2 Pd(OAc) ₂ /4c ile katalizlenen 4-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda baz etkisi	38
Tablo 2.2.3.3. 4-bromotoluenin fenilboronik asitle olan Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda ligand etkisi	38
Tablo 2.2.3.4. Arilhalojenürlerin Pd(OAc) ₂ /4c ile katalizlenen reaksiyonuna ait katalitik veriler.....	39
Tablo 2.2.3.5. Pd(OAc) ₂ /4c katalizör sisteminin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonundaki katalitik aktivitesi	Error! Bookmark not defined. 0
Tablo 4.1 Bileşiklerin önemli IR titreşim frekansları (cm ⁻¹).....	53
Tablo 4.1.1. Çözgen etkisi	57
Tablo 4.1.2. Süre Etkisi	58
Tablo 4.1.3. Sıcaklık etkisi	59
Tablo 4.1.4. Baz etkisi	60
Tablo 4.1.5. Yardımcı ligand etkisi	61
Tablo 4.1.6. Katalizör oranı etkisi	62
Tablo 4.1.7. Bromobenzen ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda 80 °C'deki veriler	65
Tablo 4.1.8. Bromobenzen ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda 110 °C'deki veriler	66

Tablo 4.1.9. 4-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda 80 °C ve 110 °C'deki veriler.....	68
Tablo 4.1.10. 3-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda 80 °C ve 110 °C deki veriler	69
Tablo 4.1.11. 2-bromobenzonitril ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda 80 °C'deki veriler	71
Tablo 4.1.12. 4-bromoanisol ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda 80 °C'deki veriler	73
Tablo 4.1.13. 4-bromoanisol ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda 110 °C'deki veriler	74
Tablo 4.1.14. 4-bromobenzaldehit ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonundaki verileri.....	76
Tablo 4.1.15. 2-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonuna ait veriler	79
Tablo 4.1.16. 4-bromobenzotriflorür ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonuna ait veriler	80
Tablo 4.1.17. 1-bromo-2,4-dimetil benzen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonuna ait veriler	81
Tablo 4.1.18. 2-bromopiridin ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonuna ait veriler	82
Tablo 4.2.1 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki kenetlenme reaksiyonunun GC ile incelenmesi sonucunda elde edilen veriler	84
4.2.2. Bromobenzen ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki kenetlenme reaksiyonunun GC ile incelenmesi.....	85
Tablo 4.2.3 4-bromoanisol ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki kenetlenme reaksiyonunun GC ile incelenmesi sonucunda elde edilen veriler	86
Tablo 5.1. Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonları sonucunda elde edilen veriler.....	890

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 Arř. Gör. Hülya AVCI ÖZBEK'e, yüksek lisans çalışmama “*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum 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 Arř. Gör. Dr. Pelin AKTAŐA'a, tez çalışmamı kapsayan sürecin, en zorlu aşamalarında benimle birlikte çabalayan ve bana sağladığı sonsuz moral ve motivasyon için kardeşim Deniz GÜNALTAY'a, çalışmamın en başından itibaren sabırla ve sevgiyle yanımda olan hayattaki en büyük şansım aileme, sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Mehmet GÜNALTAY
Manisa, 2018

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Palladyum/Ferrosenil metilimidazolinyum Katalitik Sisteminin-Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetlenme Reaksiyonundaki İn Situ Uygulamaları

Mehmet GÜNALTAY

Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Funda DEMİRHAN

“Palladyum/Ferrosenil metilimidazolinyum Katalitik Sisteminin Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetlenme Reaksiyonundaki İn Situ Uygulamaları” başlıklı tez çalışmasında ferrosen içeren imidazolinyum tuzlarının Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonlarında Pd(OAc)₂ varlığında yardımcı ligand olarak aktivitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada öncelikle daha önce grubumuz tarafından sentez ve yapı karakterizasyonu gerçekleştirilen *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür ve bromür tuzlarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Tuzların sentezi gerçekleştirildikten sonra Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonlarında optimum koşulların belirlenmesi için örnek reaksiyon seçilmiştir. Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonları için optimum koşullar 24 saat süreyle 80 °C’de K₂CO₃ varlığında, 1,4-dioksan çözücüsünde, katalizör olarak Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu kullanıldığında elde edilmiştir. Pd(OAc)₂ varlığında yardımcı ligand olarak kullanılan *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu, 4-bromoasetofenon ve fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu hariç seçilen diğer reaksiyonlarda yüksek bir katalitik aktivite göstermemiştir.

Anahtar Kelimeler: İmidazolinyum Tuzları, Kataliz, Suzuki-Miyaura

2018, 119 sayfa

ABSTRACT

M.Sc Thesis

In Situ Applications of the Palladium/Ferrocenyl methylimidazolium Catalytic System in the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction

Mehmet GÜNALTAY

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

Supervisor: Prof. Dr. Funda DEMİRHAN

In this thesis study entitled “In Situ Applications of the Palladium/Ferrocenyl methylimidazolium Catalytic System in the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction”, it was aimed to investigate the catalytic activities of imidazolium salts containing ferrocene as auxiliary ligand in the presence of Pd(OAc)₂ in Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions.

Firstly, synthesis of *N,N'*-bis(ferrocenylmethyl)imidazolium chloride and/or bromide salts was carried out by our group in which synthesis and structure characterization were performed. After the synthesis of the salts, sample reactions were chosen to determine the optimum conditions for both Suzuki-Miyaura and Heck reactions. The optimum conditions for the Suzuki-Miyaura coupling reactions were obtained in the presence of K₂CO₃ at 80 °C for 24 hours, in the 1,4-dioxane solvent, when Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrocenylmethyl)imidazolium chloride salt was used as catalyst.

The *N,N'*-bis(ferrocenylmethyl)imidazolium chloride salt used as auxiliary ligand in the presence of Pd(OAc)₂ and did not show a high catalytic activity in other selected reactions except Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction between 4-bromoacetophenone and phenylboronic acid.

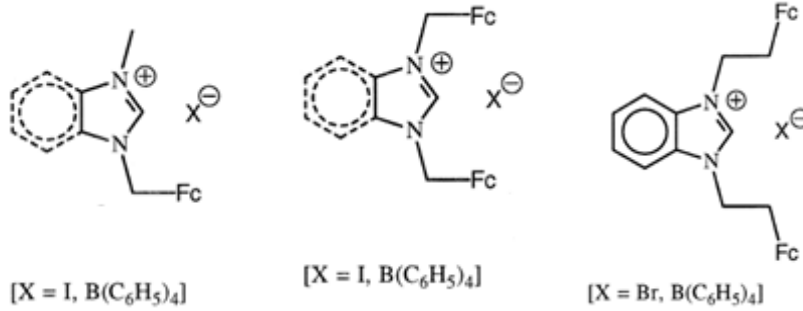
Keywords: Imidazolium Salts, Catalysis, Suzuki-Miyaura

2018, 119 pages

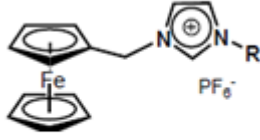
1. GİRİŞ

Son yıllarda imidazolyum tuzlarına olan ilgi, farmasotik kimya, kataliz ve malzeme bilimi alanlarındaki uygulamalarına bağlı olarak büyümeye devam etmektedir. Belirtilen alanlarda kullanılmak üzere farklı gruplara sahip, benzersiz özellikte imidazolyum tuzları sentezlenmiştir. Muhtemelen kolay hazırlanabilmelerinden dolayı organik bazlı imidazolyum tuzları literatürde oldukça yaygındır. Bunun yanında geçiş metalleri içeren imidazolyum, ferrosenilimidazolyum bileşikleri üzerine de çalışmalar yapılmaktadır.

Ferrosen içeren imidazolyum tuzları, ferrosenin bu tuzlara vermiş olduğu kimyasal kararlılık, elektronik ve sterik etkiden dolayı büyük öneme sahiptir. Bu tuzların sentezleri ile ilgili ilk çalışmalar Bildstein ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu tuzlardan bazılarının yapısı aşağıda verilmiştir. Ferrosenil alkil yan zinciri içeren imidazolyum ve benzimidazolyum tuzları; W(0), Pd(II), ve Hg (II) ile metal kompleksleri oluşturan N-[(ferrosenil) alkil](benz)imidazolin-2-iliden karbenlerinin (NHC; N-heterosiklik karben) hazırlanmasında öncül bileşik olarak kullanılmıştır [1].



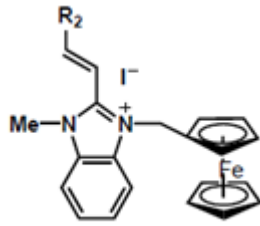
2000 yılında Thomas ve arkadaşları anyon alıcısı olarak davranabilen aşağıda yapısı verilen ferrosenilimidazolyum tuzlarının sentezini gerçekleştirmişler ve rapor etmişlerdir. Döngüsel voltametik çalışmalar, ferrosenilimidazolyum tuzlarının bazı anyonlara karşı seçici davrandığını ortaya koymuştur [2].



R=Me, Et, Pr, Bu, Fc-CH₂

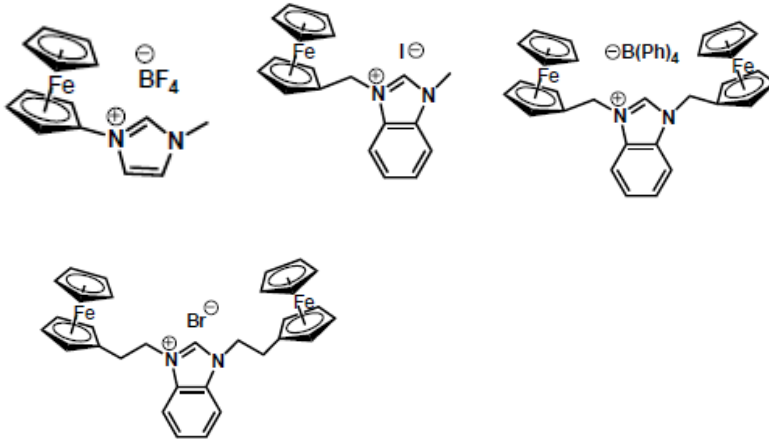
Fc= Ferrosenil

Howarth ve arkadaşları, aşağıda yapısı gösterilen ferrosenil süstitüentli imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının sentezlerini gerçekleştirmiş ve benzimidazolyum tuzlarının *P.falcricium* adlı sıtma parazetine ve *Leishmaniainfantum* parazitinin L1 türüne karşı yüksek aktivite gösterdiğini rapor etmişlerdir [3,4].



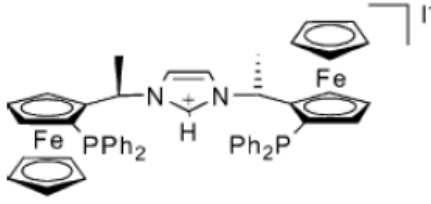
R=Fenil, p-MeOPh, p-MePh, tiyofen

Jackstell ve arkadaşları sentezledikleri aşağıda yapıları verilen ferrosenilbenzimidazolyum tuzlarının varlığında 1,3-bütadienin alkollerle başarılı bir şekilde telomerizasyon reaksiyonu verdiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca yüksek verim ve kimyasal seçilik gözlemlemişlerdir [5].



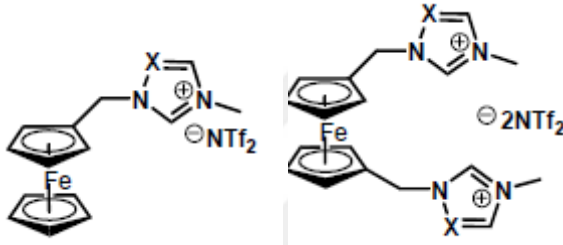
2004 yılında Gisching ve arkadaşları 1,3-bis[(*R*)-1-((*S*)-2-difenilfosfinoferrosenil)etil]-imidazolyum iyodür tuzunu sentezleyerek Pd-karben kompleksini elde etmiş ve bu kompleksi siyano olefinlerinin asimetrik

hidroaminleme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanarak sonuçları rapor etmişlerdir [6].

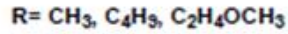
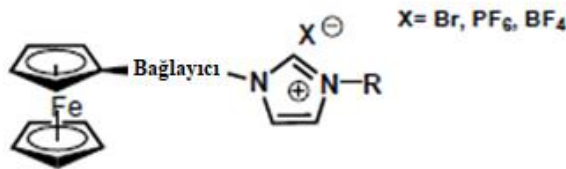


1,3-bis[(*R*)-1-((*S*)-2-difenilfosferosenil)etil]-imidazolyum iyodür

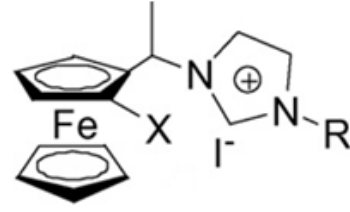
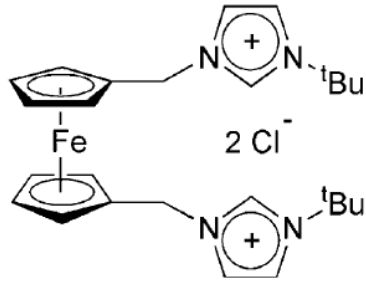
Yapıları aşağıda verilen (ferrosenilmetil)imidazolyum ve ferrosenilmetil)triazolyum iyonik sıvıları ilk kez Gao ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [7].



Daha sonra 2006'da Balasubramanian ve arkadaşları genel formülü altta verilen bir dizi elektro aktif ferrosenilimidazolyum iyonik sıvılarını sentezlediklerini rapor etmişlerdir [8].



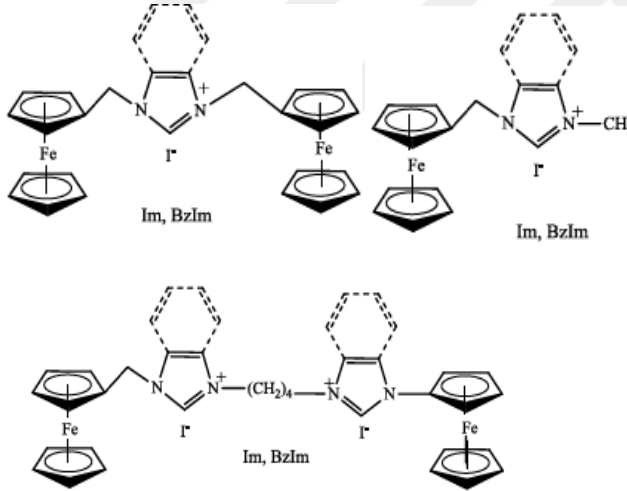
2005'te Karl Coleman ve arkadaşları ferrosenil gurubu içeren *N*-heterosiklik karben ligand öncülü olan 1,1-bis[(*tert*-bütilimidazolyum)-3metil]ferrosendiklorür tuzunu sentezleyip, yapı karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir [9]. Shi ve arkadaşları yapısı altta verilen X olarak PPh₂ grubunu ve farklı organik gruplar içeren ferrosenilimidazolyum tuzlarını sentezlemiş, 4-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonlarında yardımcı ligand olarak katalitik etkisini araştırmışlar ve yüksek verimle 4-metoksibifenil elde etmişlerdir [10].



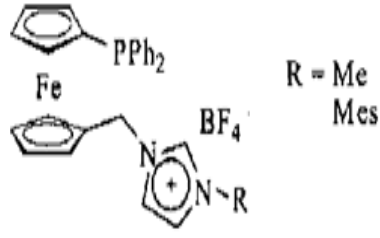
$X = \text{PPh}_2$, $R = t\text{-Bu}$, 1-Ad, 2,6-dimetilfenil

1,1-bis[(tert-butylimidazolium)-3-metil]ferrosendiklorür

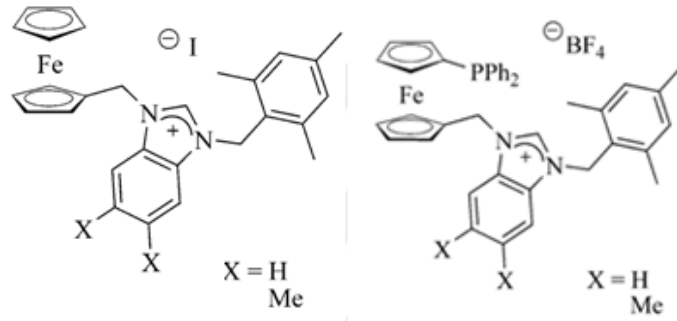
Dallas ve arkadaşları tarafından 2007 yılında aşağıda genel formülleri verilen bir seri ferrosenilimidazolyum (Im) ve benzimidazolyum (BzIm) tuzları sentezlenmiş ve bu tuzların antifungal ve antibakteriyel özelliklerini inceleyerek rapor etmişlerdir. Bunun yanında bu tuzların Heck reaksiyonunda yardımcı ligand olarak kullanarak yüksek aktivite gösterdiklerini belirlemişlerdir [11].



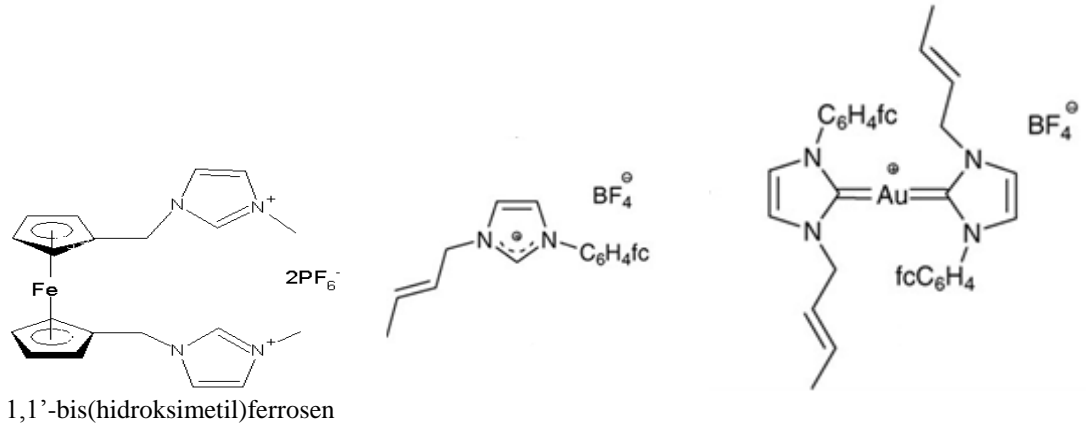
Labande ve arkadaşları fosfino (PPh_2) grubunu yapısı aşağıda verilen ferrosenil bağlı imidazolyum tuzlarını sentezleyip karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir [12].



Gülcemal ve arkadaşları benzimidazolyum grubu taşıyan ferrosenil fosfan ligand öncüllerini (2) sentezleyerek rapor etmişlerdir [13].

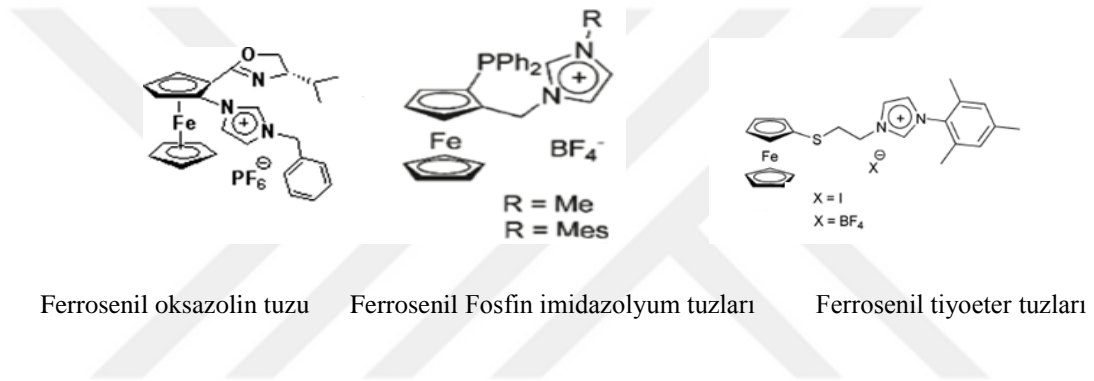


Niu ve arkadaşları iki imidazolyum halkası içeren 1,1'-bis(hidroksimetil)ferrosen türevini sentezleyip yapı karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir [14]. 2008 yılında Horvath ve arkadaşları yapısı aşağıda verilen ferrosenilimidazolyum tuzunu öncül bileşik olarak kullanıp altın kompleksini sentezleyerek bu kompleksin kanser hücrelerine karşı etkili olabileceklerini rapor etmişlerdir [15].

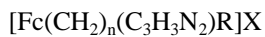
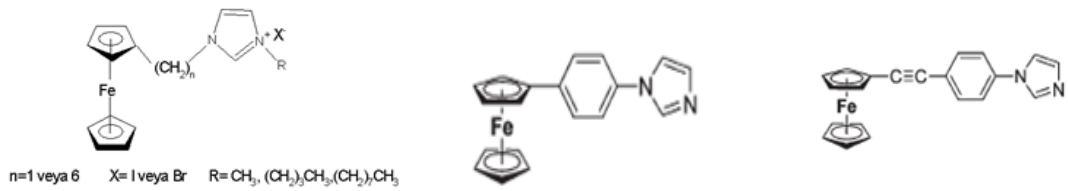


Kuang ve arkadaşları, yeni düzlemsel ferrosenil içeren NHC-oksazolin ligandını sentezleyip Rh kompleksini elde ederek asimetrik keton hidrosilasyonunda katalizör olarak kullanmış ve orta seviye katalitik aktivite ve enantiyoseçicilik gözlemlediklerini rapor etmişlerdir [16].

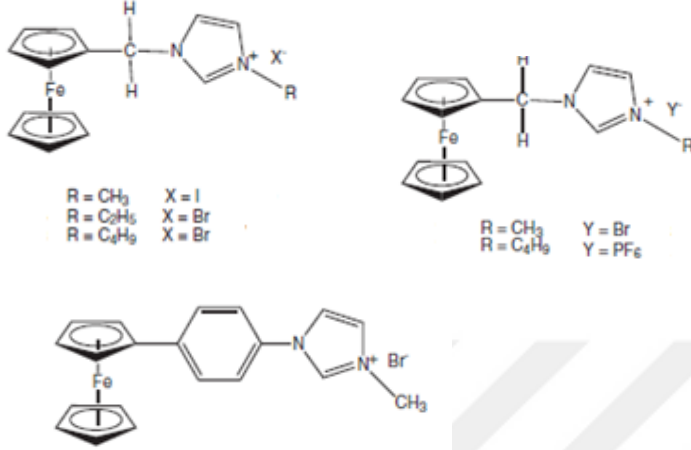
2010 yılında Debono ve arkadaşları yapıları altta verilen kiral ferrosenil fosfino imidazolyum tuzlarını kullanarak, hava ortamında kararlı nötral ve katyonik Pd komplekslerini sentezleyip asimetrik Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanmışlardır [17]. Labande ve arkadaşları, yeni ve redoks aktif NHC-tiyoeterferrosen içeren imidazolyum tuzlarını sentezleyip karakterizasyonu gerçekleştirmişlerdir [18].



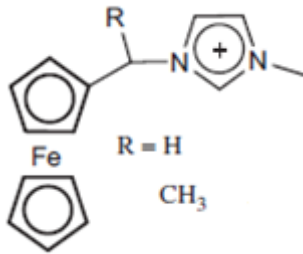
Nyamori ve arkadaşları ferrosenilalkilimidazolyum tuzlarının $[Fc(CH_2)_n(C_3H_3N_2)R]X^-(X=I, Br)$ sentezini gerçekleştirmişlerdir. Ürünlerin fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi esnasında alkil zinciri (n) uzunluğu, imidazolyum alkil sübstitüentinin (R) büyüklüğü; karşıt iyonun (X^-) elektronik yapısı gibi üç özellik ele alınmış ve R gruplarının büyüklüğünün erime noktalarında etkisinin diğer parametrelere oranla daha fazla olduğunu rapor etmişlerdir [19]. 2012 yılında Milde ve arkadaşları aşağıda yapıları verilen bir dizi ferrosen içeren imidazolyum tuzunun sentezini gerçekleştirmişler ve karakterize etmişlerdir [20].



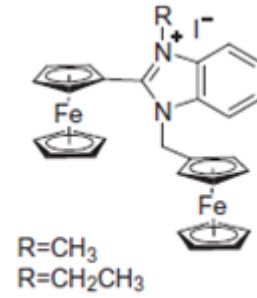
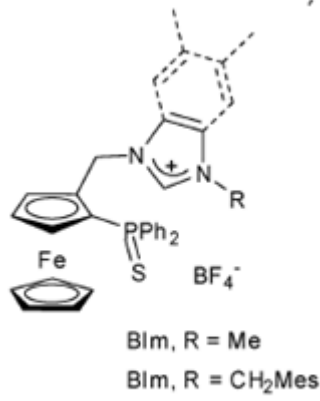
2013 yılında Ikhile ve arkadaşları aşağıda yapısı verilen sentezledikleri ferrosenilimidazolyum tuzlarını asetonun hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanmışlar sonuçları rapor etmişlerdir [21].



Kong ve arkadaşları aşağıda yapısı verilen bir dizi ferrosen bazlı metilimidazolyum reseptörleri sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır [22].

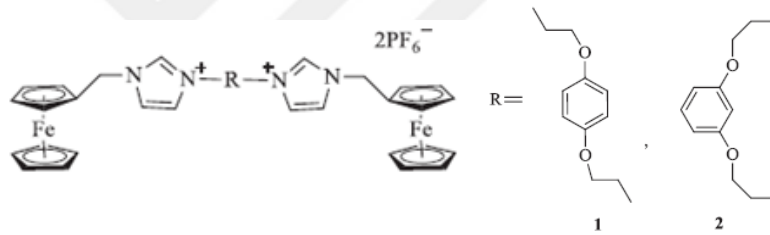


Loxq ve arkadaşları ferrosenilfosfan-(benz)imidazol-2-ilidin tuzlarını sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir [23]. Lai ve arkadaşları yapısı alta verilen benzimidazol köprülü çift çekirdekli ferrosenil türevlerini sentezleyerek rapor etmişlerdir [24].

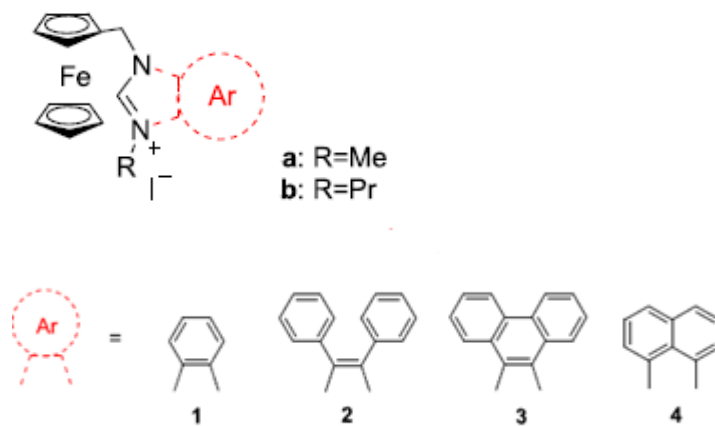


ferrosenilfosfan-(benz)imidazol-2-ilidin 1-Ferrosenil metil-2-ferrosenil-3-metilbenzimidazolyum

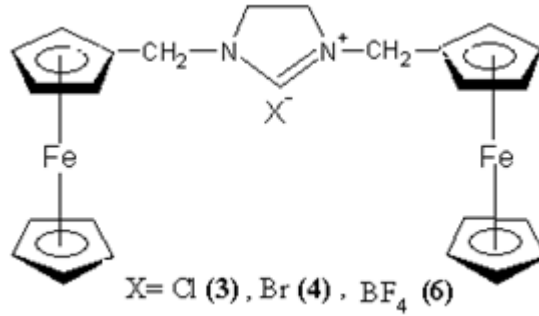
2014 yılında Zhuo ve arkadaşları anyon reseptörü olarak yeni asiklik ferrosen bazlı 1,4-bis(1-ferrosenilmetilimidazolyumiletoksi)-benzenhekzaflorofosfat ve 1,3-bis(1-ferrosenilmetilimidazolyumiletoksi)-benzenhekzaflorofosfatimidazolyum tuzlarını sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır [25].



Ndlovu ve arkadaşları sterik olarak engellenmiş genel formülleri aşağıda verilmiş olan bir dizi NHC tuzlarını sentezleyip bu tuzların antimikrobiyal özelliklerini incelemişler ve rapor etmişlerdir [26].



Özbek ve arkadaşları aşağıda yapısı verilen doymuş yapıdaki *N,N*-bis (ferrosenilmetil)imidazolinyum tuzlarının sentezini gerçekleştirip yapılarını aydınlatmış bu tuzların, elektrokimyasal ve antimikrobiyal özelliklerini inceleyerek sonuçları rapor etmişlerdir [27].



N,N-bis (ferrosenilmetil)imidazolinyum tuzları

Çalışmanın Amacı:

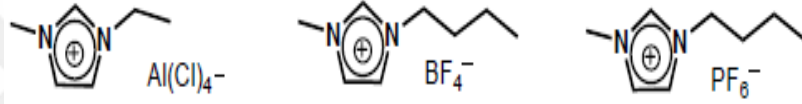
Ferrosenil imidazolinyum tuzlarının Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında yardımcı ligand olarak kullanılmalarına ilişkin literatürde sınırlı sayıda çalışma vardır [10, 23, 36]. Bu çalışmada, genel formülü yukarıda verilen, daha önce grubumuz tarafından sentezlenerek yapıları aydınlatılan *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum tuzlarının (bromür ve klorür tuzu) [27], Pd(OAc)₂ varlığında Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında yardımcı ligand olarak katalitik aktivitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ferrosenil imidazolyum tuzları

İmidazolyum tuzları, kataliz, farmasötik kimya ve malzeme bilimi gibi bir çok alanda kullanılmaları, bunun yanında katyon ve karşı anyonun değiştirilerek yeniden düzenlenebilir olmalarından dolayı bir hayli ilgi görmektedirler.

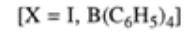
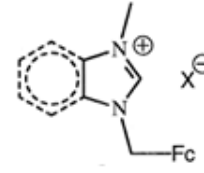
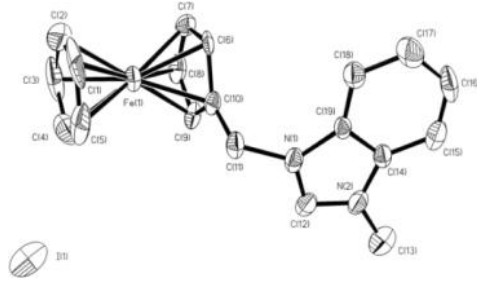
İmidazolyum tuzlarının oda sıcaklığı iyonik sıvıları (RTIL) sentez reaksiyonlarında kullanım alanı bulmuşlardır. İyonik sıvıların uçuculuklarının az, yüksek termal ve kimyasal kararlılıklarının olması bunların uçucu organik çözücülere nazaran yeşil kimyada daha çok tercih edilmelerine neden olmuştur [28]. İyonik sıvıların diğer bir avantajlı da bazı reaksiyonlarda hem çözücü hem de katalizör gibi davranabilmeleridir. Şekil 2.1.1.'de, yaygın kullanılan bazı imidazolyum tuzlarının yapıları verilmiştir.



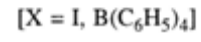
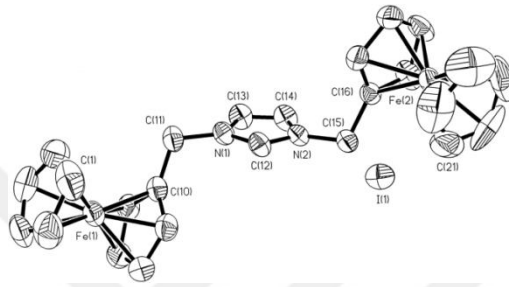
Şekil 2.1. 1 Yaygın olarak kullanılan bazı imidazolyum tuzları [44]

Düzenlenebilirliklerindeki esneklik, yapılacak işe, ayrılacak anyona göre farklı imidazolyum tuzlarının sentezlerini gerçekleştirmeyi de beraberinde getirmiştir. Ferrosen, bağlı olduğu tuza elektronik ve sterik etkileri sayesinde kimyasal kararlılık sağladığından ferrosenilimidazolyum tuzları da kayda değer bir ilgi görmüşlerdir [29].

Ferrosen içeren imidazolidin ve benzimidazolidin tuzlarından türeyen W(0), Pd(II), Hg(II) karben kompleksleri 1998 yılında ilk kez Bildstein ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Çalışmada benzimidazol ve imidazol tuzlarından bazılarının yapıları X ışını kırınımı ile aydınlatılmıştır. Yapı ve ORTEP diyagramları şekil 2.1.2'de verilmiştir [1].



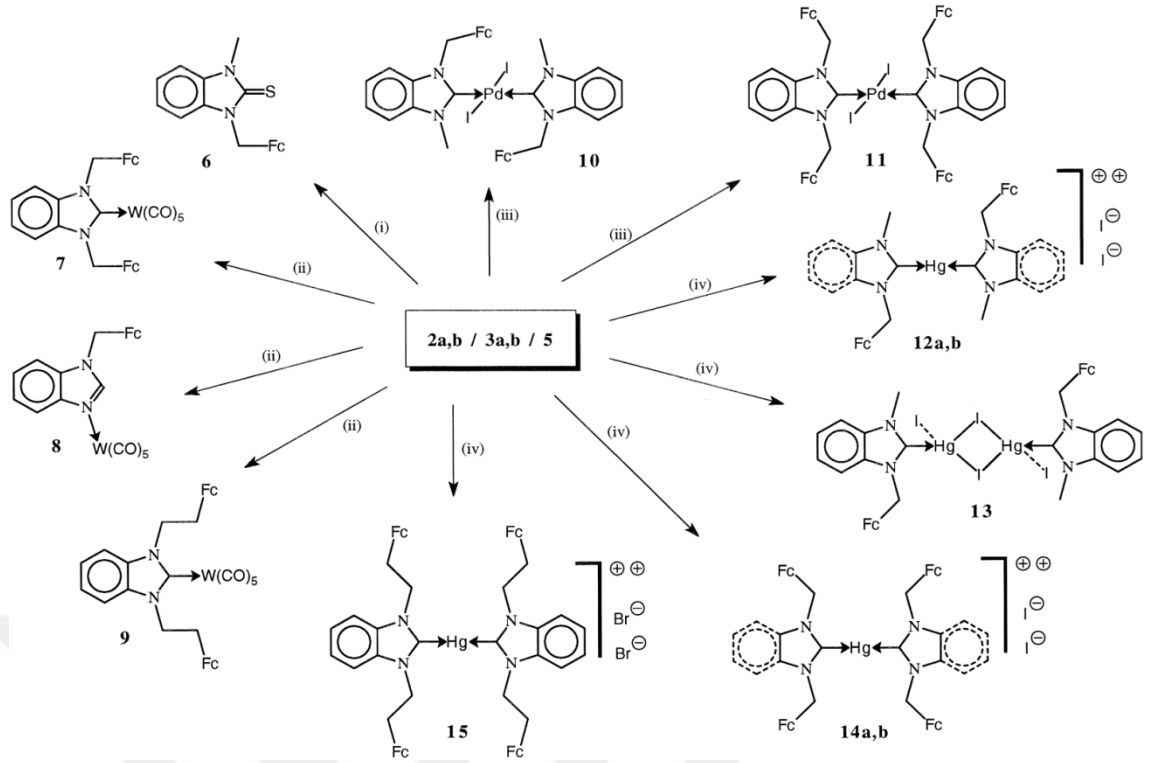
Benzimidazol tuzu



İmidazol tuzu

Şekil 2.1.2 Benzimidazol ve imidazol tuzlarının yapıları ve ORTEP diyagramları [1]

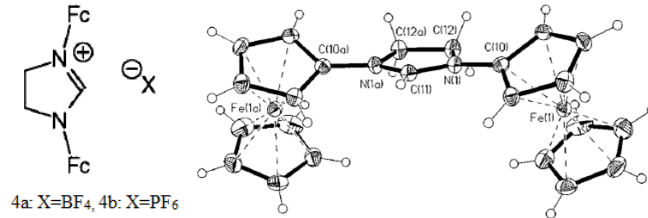
Ferrosen içeren imidazolidin ve benzimidazolidin tuzları kullanılarak elde edilen W(0), Pd(II), Hg(II) karben komplekslerinin sentez yolu şekil 2.1.3'te verilmiştir.



i= *n*-BuLi Sel, ii=BuLi, W(CO)₅.THF, iii= Pd(OAc)₂, (iv)=Hg(OAc)₂

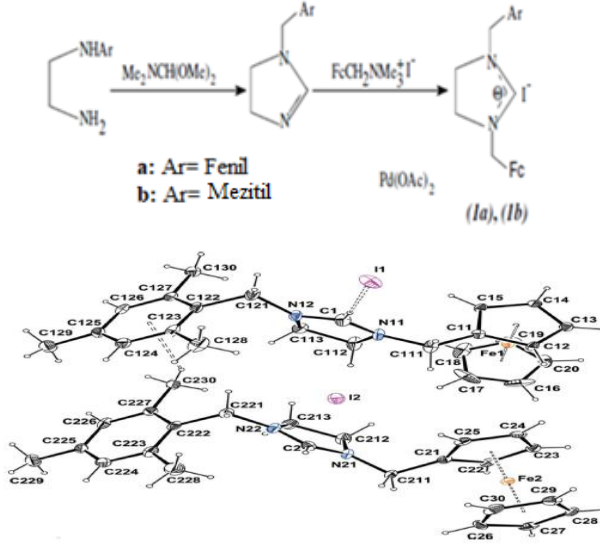
Şekil 2.1.3 Metal karben komplekslerinin sentezi [1]

1999 yılında Bildstein ve arkadaşları ferrosen içeren 1,3-diferrosenilimidazolyum hekzaflorofosfat (4b) ve 1,3-diferrosenilimidazolyum tetrafloroborat tuzlarını sentezlemişlerdir. Bu tuzlardan (4b)'nin ORTEP diyagramı Şekil 2.1.4'te verilmiştir [30].



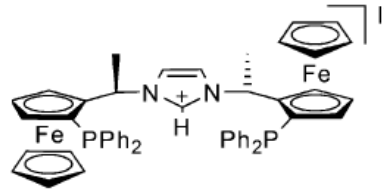
Şekil 2.1.4 (4b) tuzunun ORTEP diyagramı [30]

2003 yılında Demirhan ve arkadaşları tarafından ferrosenilimidazolyum tuzları 1-ferrosenilmetil-3-benzilimidazolidinyum iyodür'ün (1a) ve 1-ferrosenilmetil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-imidazolidinyum iyodür'ün (1b) sentezleri ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiş olup mezitilli tuzun (1b) yapısı X ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır. Sentez yolu ve ORTEP diyagramı şekil 2.1.5'te verilmiştir [31, 32].

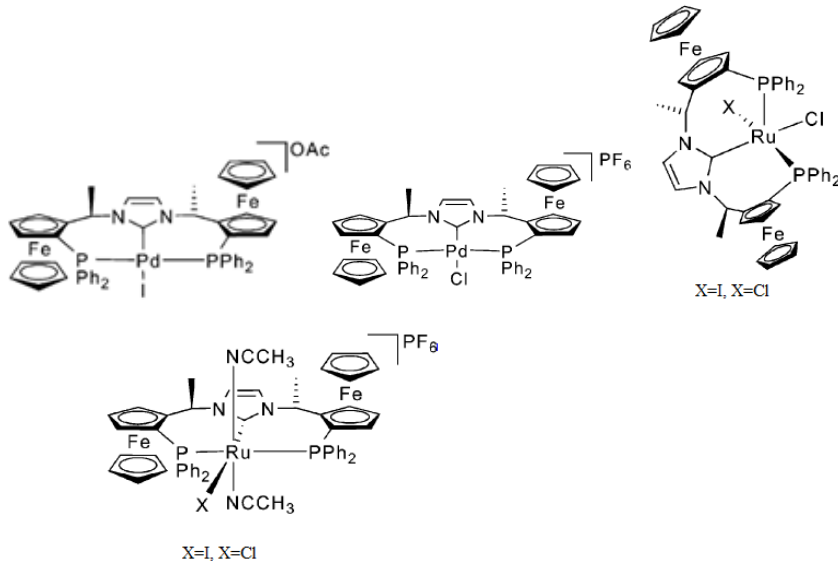


Şekil 2.1.5 (1a) ve (1b) tuzlarının sentez yolu [31] ve (1b) ORTEP diyagramı [32]

2004 yılında Gischig ve Togni aşağıda yapısı verilen, sentezini gerçekleştirdikleri ferrosenil imidazolyum tuzunu (1,3-Bis[(*R*)-1-((*S*)-2-difenilfosfinoferrosenil)etil]imidazolyum iyodür) (Bknz şekil 2.1.6) öncül olarak kullanıp Pd ve Ru komplekslerinin (Bknz şekil 2.1.7) sentez ve karakterizasyonunu rapor etmişlerdir [6].

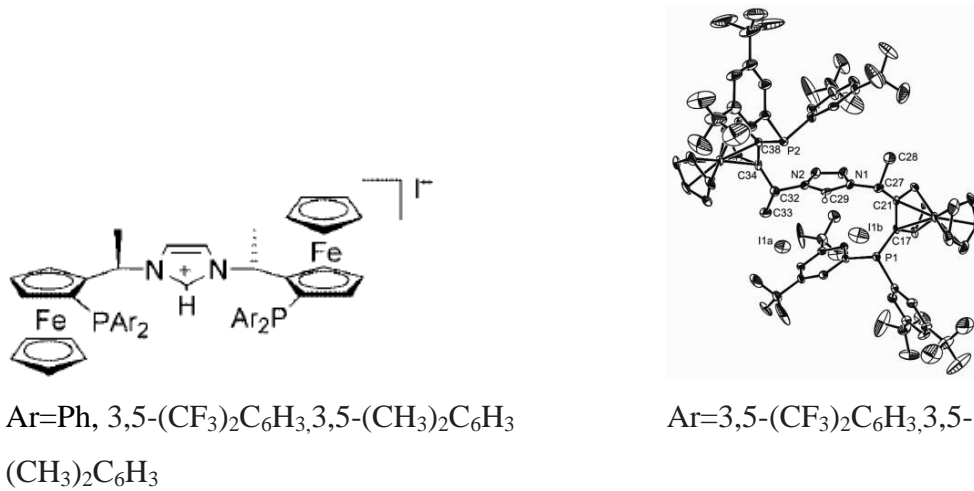


Şekil 2.1.6 Öncül olarak kullanılan ferrosenilimidazolyum tuzu [6]

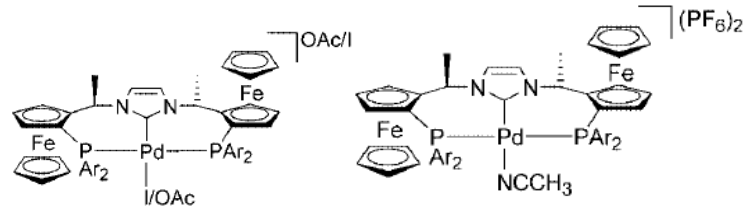


Şekil 2.1.7. Öncül ferrosenilimidazolyum tuzu kullanılarak sentezlenen Pd-karben ve Ru-karben kompleksleri [6]

2005 yılında Gischig ve Togni şekil 2.1.8’de yapısı verilen, ferrosenil imidazolyum tuzlarının sentezlerini gerçekleştirmiştir. Bu tuzları öncül olarak kullanarak Pd-karben komplekslerinin sentezini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmiş ve siyano olefinlerin asimetrik hidroaminasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Öncül olarak kullanılan tuzlar ve bunlardan $Ar=3,5-(CF_3)_2C_6H_3, 3,5-(CH_3)_2C_6H_3$ olduğu durumdaki ORTEP diyagramı şekil 2.1.8’de, bu tuzlardan hazırlanan Pd-karben kompleksleri Şekil 2.1.9’da verilmiştir [33].

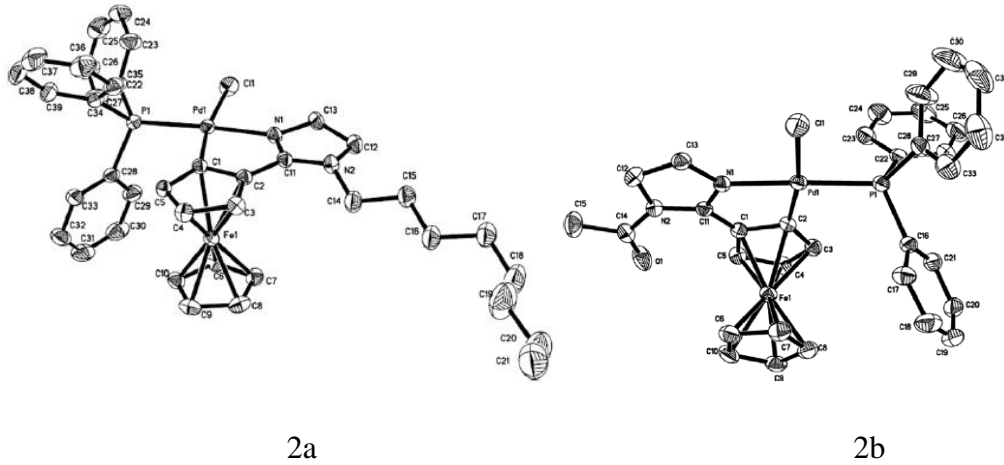
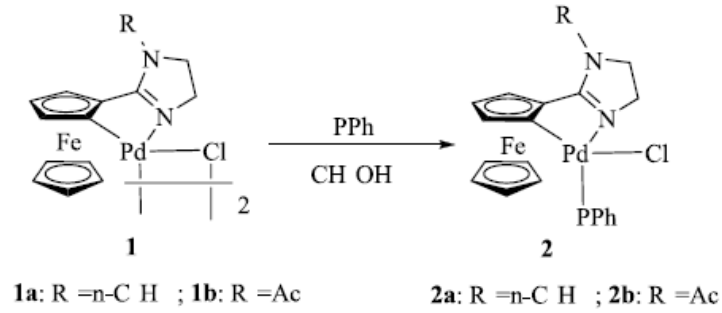


Şekil 2.1. 8 Öncül olarak kullanılan ferrosenil imidazolyum tuzları [33]



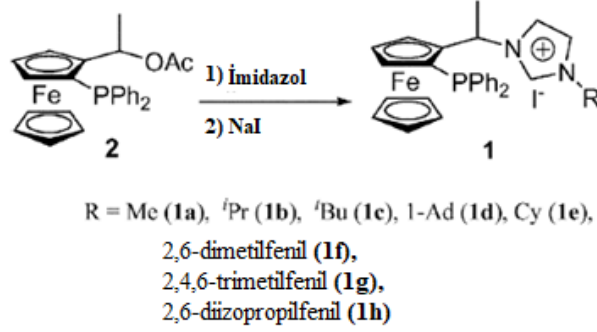
Şekil 2.1.9 3 dişli PCP NHC Pd kompleksleri [33]

2007 yılında Ma ve arkadaşları sentezleyip karakterize ettikleri, su ve hava ortamında kararlı ferrosenilimidazolin komplekslerinin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonlarında etkili katalizörler olduklarını rapor etmişlerdir. Bu komplekslerin yapıları ve ORTEP diyagramları şekil 2.1.10’da verilmiştir [34].



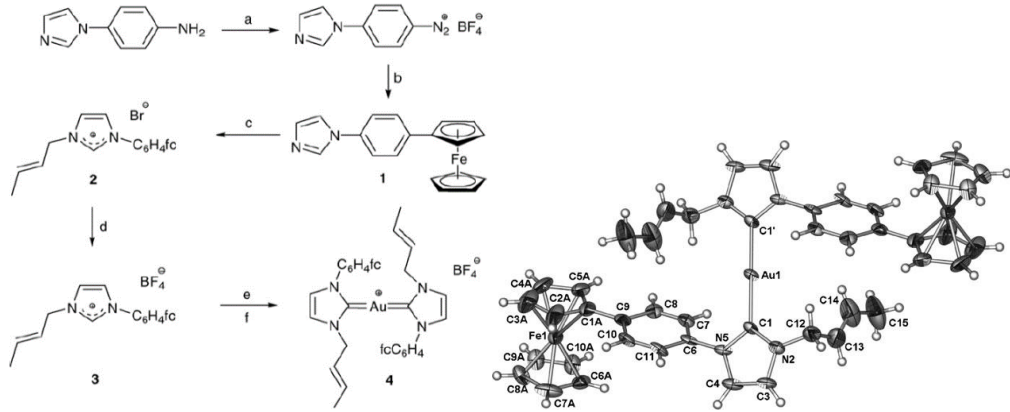
Şekil 2.1.10 Sentezlenen ferrosenilimidazolin kompleksleri ve 2a ile 2b’ye ait ORTEP diyagramları [31]

imidazolyum tuzlarının Hartwig–Buchwald aminasyon reaksiyonları için etkili ligandlar oldukları rapor edilmiştir [35].



Şekil 2.1.13 Sentezlenen fosfin içeren ferrosenylimidazolyum tuzları [35]

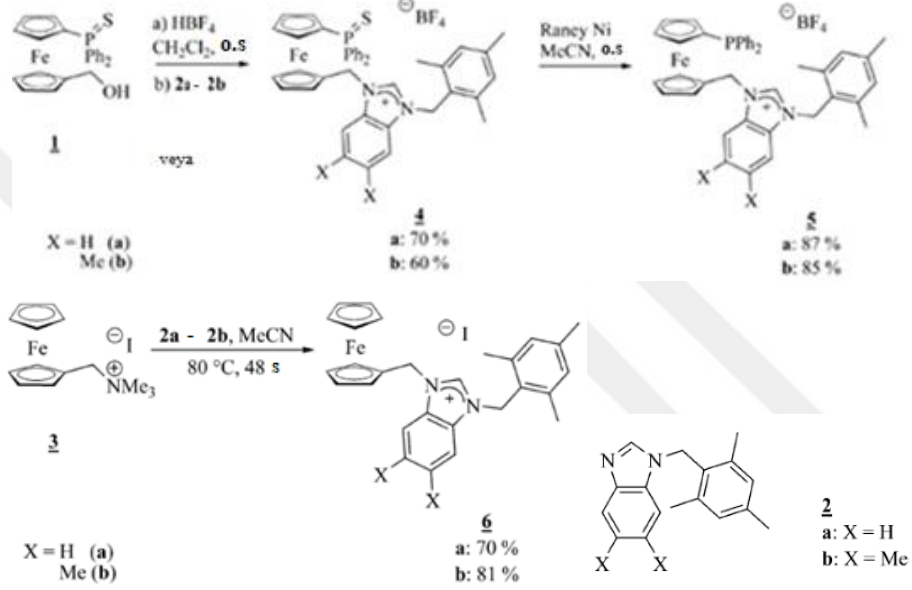
2008 yılında Horvath ve arkadaşları yapısı aşağıda verilen ferrosenil imidazolyum tuzunu öncül bileşik olarak kullanıp altın kompleksini sentezleyerek bu kompleksin kanser hücrelerine karşı etkili olabileceğini rapor etmişlerdir. Sentez yolu ve 4 numaralı kompleksin (Bis{1-[(E)-2-bütenil]-3-(4-ferrosenilfenil)-2H-imidazol-2-ilidin}altın(I) tetrafloroborat), ORTEP diyagramı Şekil 2.1.14'te verilmiştir [15].



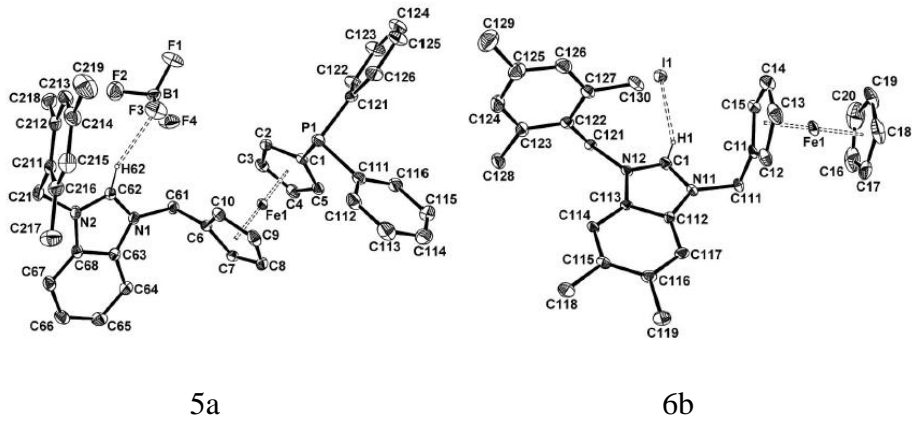
(a) NaNO_2 , HBF_4 ; (b) ferrosen; (c) 1-bromo-2-büten; (d) NH_4BF_4 ; (e) Ag_2O , $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$; (f) Me_2SAuCl .

Şekil 2.1.14 Ferrosenil imidazolyum tuzu ile altın kompleksinin sentez yolu ve (4) numaralı kompleksin ORTEP diyagramı [15]

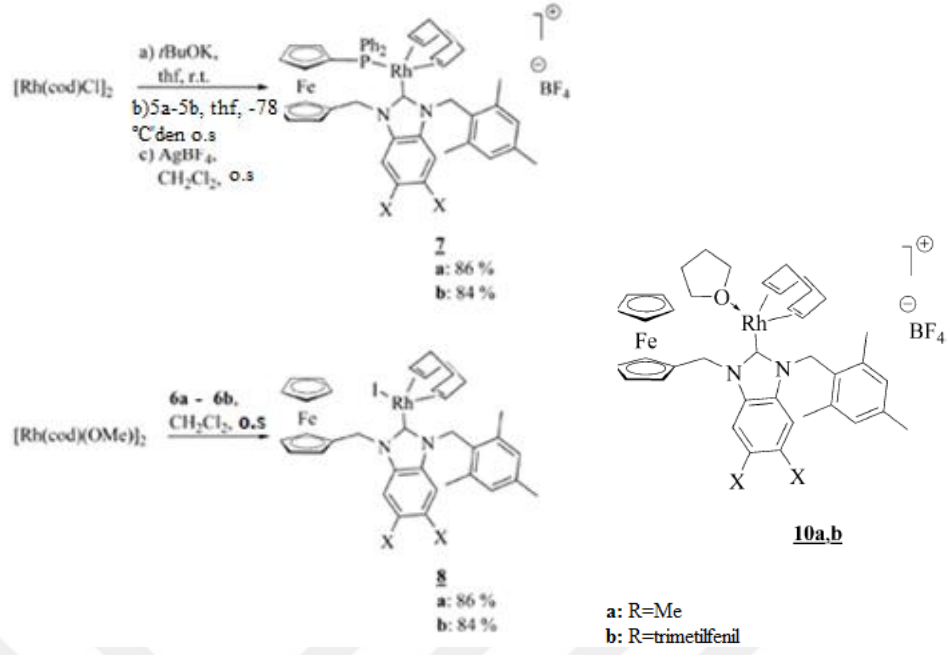
2009 yılında Gülcemal ve arkadaşları benzimidazolyum grubu taşıyan ferrosenilfosfan ligand öncüllerini ve buna uyan rodyum(I) komplekslerini sentezlemiş ve asetofenon türevlerinin hidrosilasyonunda katalizör olarak yüksek verimler elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Bu çalışma aynı zamanda benzimidazolyum birimi içeren ilk ferrosenilfosfan birimi olmuştur. Sentezlenen ferrosenil imidazolyum tuzları Şekil 2.1.15'te, (5a) ve (6b) tuzlarına ait ORTEP diyagramları Şekil 2.1.16'da, sentezlenen rodyum(I) kompleksleri şekil 2.1.17'de verilmiştir. En yüksek verim ve dönüşüm oranı (7b) Rh kompleksinde elde edilmiştir [13].



Şekil 2.1.15 Sentezi gerçekleştirilen ferrosenil imidazolyum tuzları [13]

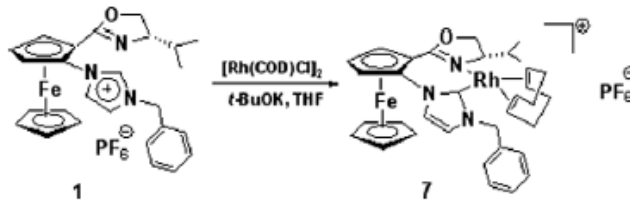


Şekil 2.1.16 (5a) ve (6b) tuzlarına ait ORTEP diyagramları [13]



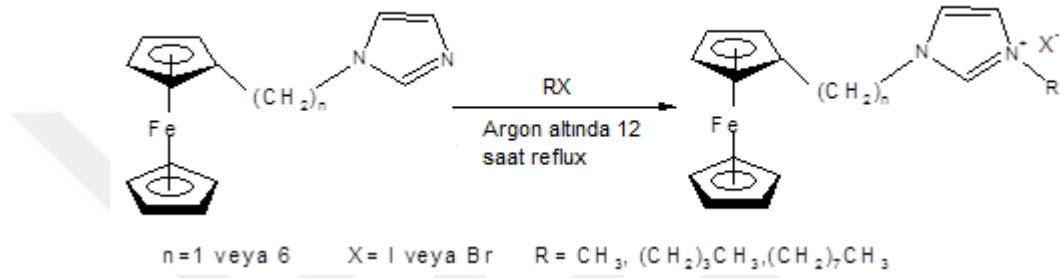
Şekil 2.1.17 Sentezlenen rodyum(I) kompleksleri [13]

2009 yılında Kuang ve arkadaşları tarafından ferrosen içeren yeni düzlemsel NHC-oksazolin ligandları öncül bileşik olarak kullanılarak sentezlenen Rh kompleksi şekil 2.1.18’de verilmiştir. Bu bileşik asimetrik keton hidrosilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Orta seviye katalitik aktivite ve enantiyoseçicilik gözlemlenmiştir. En yüksek verim %83 ile çözgenin THF, sıcaklığın $40^\circ C$, silanın Ph_2SiH_2 olduğu durumda elde edildiği rapor edilmiştir [16].



Şekil 2.1.18 Sentezlenen Rh kompleksi [16]

2010 yılında Nyamori ve arkadaşları ferrosenil alkilimidazolyum tuzlarının $[\text{Fc}(\text{CH}_2)_n(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{R}]\text{X}^-$ ($\text{X}=\text{I},\text{Br}$) sentezini gerçekleştirmişlerdir. Ürünlerin fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi esnasında alkil zinciri (n) uzunluğu, imidazolyum alkil sübstitüentinin (R) büyüklüğü; karşıt iyonun (X^-) elektronik yapısı gibi üç özellik ele alınmıştır ve R gruplarının büyüklüğünün erime noktalarında etkisinin diğer parametrelere oranla daha fazla olduğu görülmüştür. Tuzların sentez yolu şekil 2.1.19'da, fiziksel ve kimyasal özelliklerin incelendiği veriler tablo 2.1.1'de verilmiştir [19].



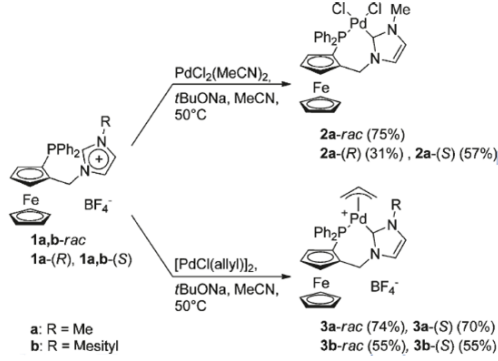
Şekil 2.1.19 Ferrosenil alkilimidazolyum tuzlarının sentez yolu [19]

Tablo 2.1.1 Komplekslerde alkil zincir uzunluğu, sübstitüentlerin büyüklüğü ve, karşıt iyonun erime noktasına etkisi

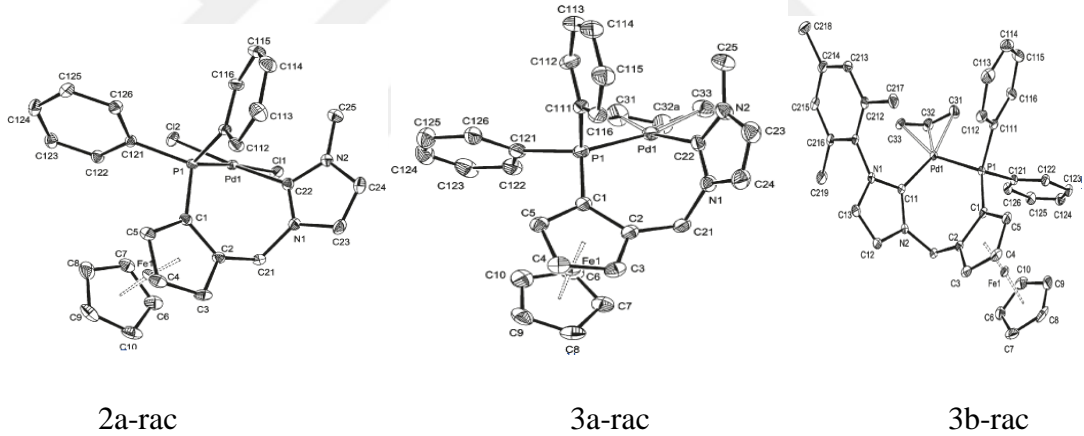
Bileşik	n	-R	X^-	Erime noktası(°C)
1	1	CH_3	I	130-135
2	6	CH_3	I	95
3	1	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Br	85
4	6	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Br	75
5	1	$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	Br	71
6	6	$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	Br	Yağ

2010 yılında Debono ve arkadaşları 1 numaralı ferrosenil imidazolyum tuzunu öncül olarak kullanmış ve kiral fosfin NHC ligandları taşıyan, hava ortamında kararlı nötral ve katyonik Pd kompleksleri sentezleyip asimetrik Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında kullanmışlardır. Ayrıca bu yapıların NMR ve X ışını çalışmalarını

gerçekleştirip rapor etmişlerdir. Nötral ve katyonik Pd(II) komplekslerinin sentezi şekil 2.1.20’de, 2a-rac, 3a-rac ve 3b-rac komplekslerinin ORTEP diyagramları şekil 2.1.21’de verilmiştir [17].

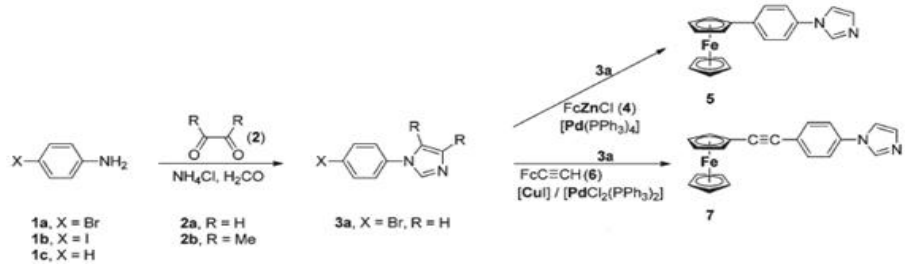


Şekil 2.1.20 Nötral ve katyonik Pd(II) komplekslerinin sentezi [17]



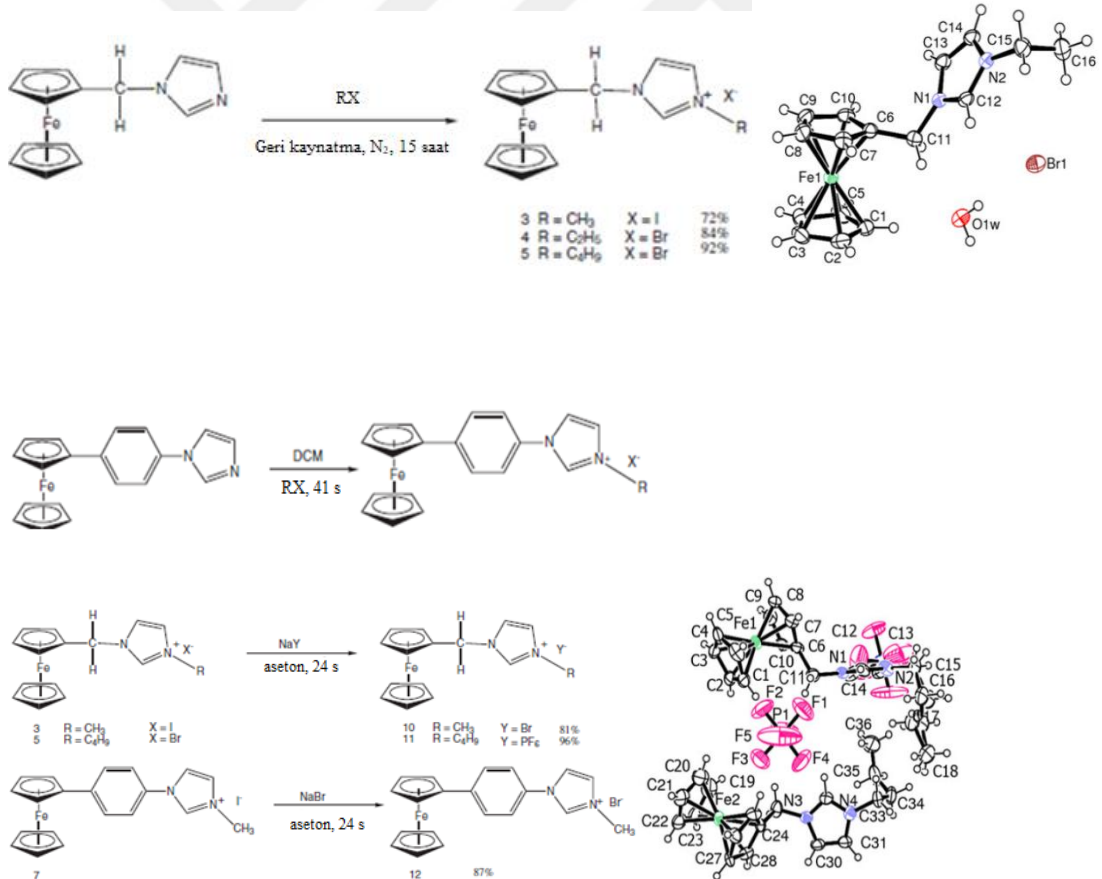
Şekil 2.1.21 2a-rac, 3a-rac ve 3b-rac komplekslerinin ORTEP diyagramları [17]

2012 yılında Milde ve arkadaşları bir dizi ferrosen içeren imidazolyum tuzunun sentezini gerçekleştirmişler ve karakterize etmişlerdir. Tuzların sentez yolları şekil 2.1.22’de verilmiştir [20].



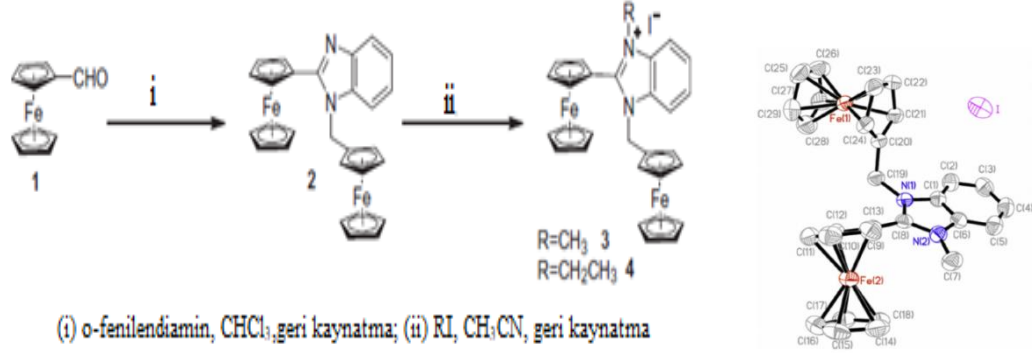
Şekil 2.1.22 İmidazolyum tuzlarının sentez yolları [20]

2013 yılında İkhile ve arkadaşları sentezledikleri ferrosenilimidazolyum tuzlarını asetofenonun hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanmışlar ve sonuçları rapor etmişlerdir. Tuzların sentez yolları ile 4 ve 11 numaralı tuzlara ait ORTEP diyagramları şekil 2.1.23'te verilmiştir [21].



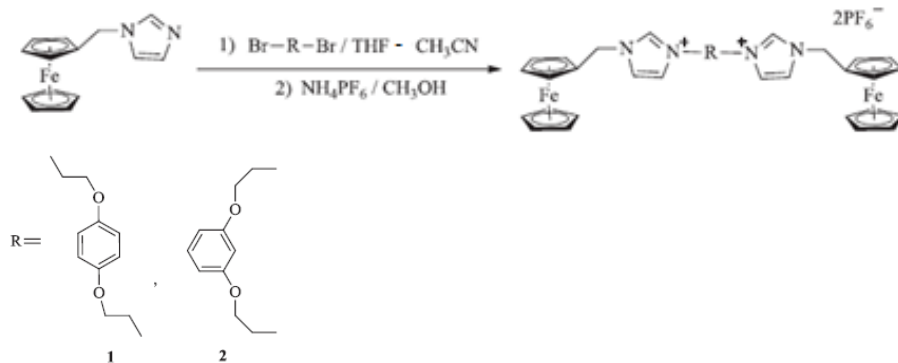
Şekil 2.1.23 İmidazolyum tuzlarının sentez yolu ve 4 ve 11 numaralı tuzların ORTEP diyagramları [21]

2014 yılında Lai ve arkadaşları benzimidazol köprülü çift çekirdekli ferrosenil türevleri sentezlemiş, kütle spektroskopisi, FT-IR, NMR ve elemental analizini yapmış ve bunlardan 3 numaralı tuzun yapısı X ışını kırınımı ile aydınlatmıştır. Sentez yolları ve 3 numaralı tuzun ORTEP diyagramı şekil 2.1.24'te verilmiştir [24].

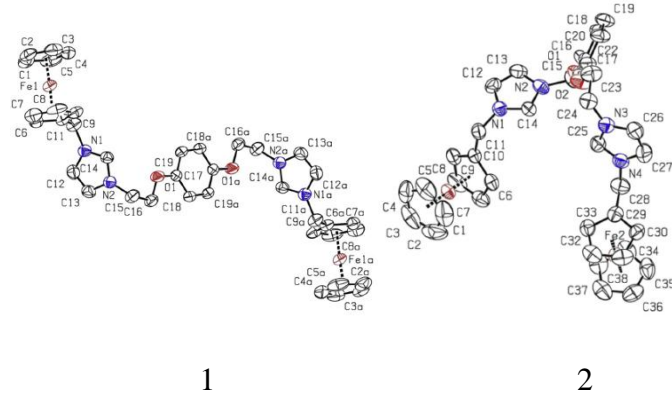


Şekil 2.1. 24 Ferrosenil imidazolium tuzlarının sentez yolları ve 3 numaralı tuzun ORTEP diyagramı [24]

2014 yılında Zhuo ve arkadaşları anyon reseptörü olarak yeni asiklik ferrosen bazlı 1,4-bis(1-ferrosenilmetilimidazoliumiletoksi)-benzen hekzaflorofosfat ve 1,3-bis(1-ferrosenilmetilimidazoliumiletoksi)-benzen hekzaflorofosfat imidazolium tuzlarını sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır. Ayrıca NMR, FT-IR, kütle spektroskopisi ve elemental analizini gerçekleştirmiş, 1 ve 2 numaralı tuzların yapısı X ışını kırınımı ile aydınlatılmıştır. Tuzların sentez yolu ve yapıları şekil 2.1.25'te, tuzların ORTEP diyagramları şekil 2.1.26'da verilmiştir [25].

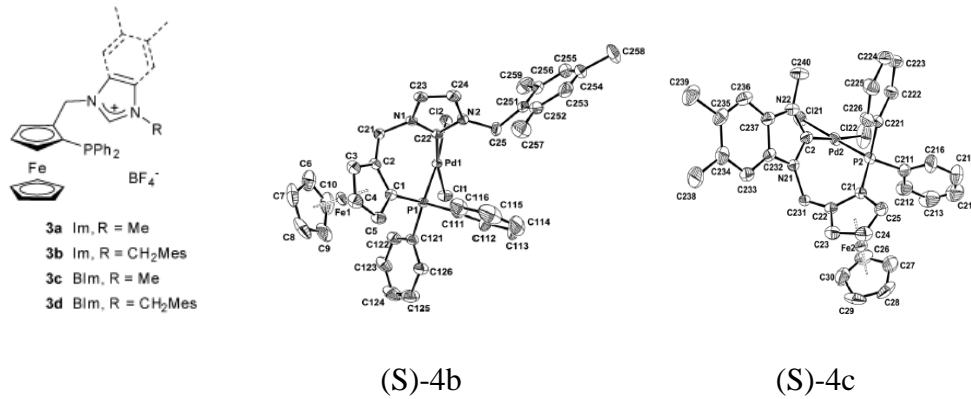


Şekil 2.1.25 İmidazolium tuzlarının sentez yolu ve 1 ve 2 numaralı tuzların yapıları [25]



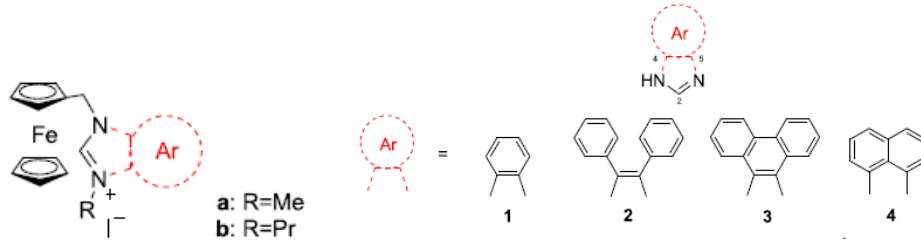
Şekil 2.1.26 1 ve 2 numaralı tuzların ORTEP diyagramları [25]

2014 yılında Loxq ve arkadaşları ferrosenilfosfan-(benz)imidazol-2-ilidin tuzlarının sentezini gerçekleştirmiş, yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemler kullanarak aydınlatmışlardır. Sentezlenen tuzlar naftil bromür ve naftilboronik asit arasındaki asimetrik Suzuki-Miyaura reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Çalışmada sterik etkinin artmasıyla ürün veriminin azaldığı ortaya konmuştur. Tuzların yapıları ve (S)-4b, (S)-4c'nin ORTEP diyagramları şekil 2.1.27'de verilmiştir [23].



Şekil 2.1.27 Öncül olarak kullanılan fosfan-benzimidazolyum tuzları ve (S)-4b ve (S)-'nin ORTEP diyagramları [23]

Ndlovu ve arkadaşları genel formülleri altta verilen sterik olarak engellenmiş NHC tuzlarını ve bunlara karşılık gelen asimetrik N-fonksiyonlu tuz olarak kullanılacak bir dizi bileşiği sentezlemiştir (Şekil 2.1.28). Elde edilen tuzların yapılarını aydınlatarak bu tuzların antimikrobiyal özelliklerini incelemişler ve rapor etmişlerdir [26].



6a (Ar=1, Me), **6b**(Ar=1, Me), **7a**(Ar=2, Me), **8a**(Ar=3, Me), **8b**(Ar=3, Pr),
9a(Ar=4, Me) , **9b**(Ar=4, Pr)

Şekil 2.1.28. Sentezi gerçekleştirilen ferrosenilimidazolium tuzları [26]

2.2. Ferrosenilimidazolyum tuzlarının bazı uygulama alanları

2.2.1. Biyolojik olarak

2001 yılında Howarth ve Hanlon yapıları aşağıda verilen sentezledikleri yeni *N*-ferrosenilmetil, *N'*-metil-2-aril (veya stiril) benzimidazolyum iyodür tuzlarının *P.falciparum* sıtma parazitlerine karşı yüksek aktivite gösterdiğini rapor etmişlerdir. Sıtma enfeksiyonuna karşı kan hücrelerinde görülür derece etkisi olan metilen mavisi katyonik bir boyadır. Howarth ve arkadaşları metilen mavisine alternatif bir sistem olarak düşündükleri benzimidazolyum tuzlarının sıtma parazitlerine karşı aktif olup olmadıklarını incelemişlerdir (Bknz. Tablo 2.2.1.1) [3].

Tablo 2.2.1.1. *N*-ferrosenilmetil, *N'*-metil-2-aril/stirilbenzimidazolyum iyodür tuzlarının *P.falciparum* sıtma parazitlerine karşı IC50 değerleri [3]

	R ¹	* IC50 μ M X	IC50 μ M Y
a		1.2	0.44
b		16.6	0.28
c		18.4	0.04
d		17.5	0.28
e		21.6	0.31
f		25.0	0.38
g		18.1	0.47
h		25.0	0.84
i		14.5	0.32

X= Benzimidazol türevi; Y= Benzimidazolyum türevi

Bileşik	R ²	IC50 μ M X	IC50 μ M Y
a	Me	18.0	0.08
b		32.0	0.12
c		32.0	0.08
d		2.0	0.09
e		22.0	0.13

*Tabloda verilen IC50 değeri; inhibe edici özelliği olduğu bilinen maddenin tam inhibisyonu sağlayacak konsantrasyonunun yarı değerini verir.

Howarth ve Hanlon benzer bir çalışmada bu kez aynı imidazolyum tuzlarının *Leishmaniainfantum* parazitinin L1 türüne karşı aktif olup olmadıklarını incelemişlerdir. *N*-ferrosenilmetil, *N'*-metil-2-aril benzimidazolyum iyodür tuzlarının da *Leishmaniainfantum* parazitinin L1 türüne karşı yüksek aktivite gösterdiğini rapor etmişlerdir [4].

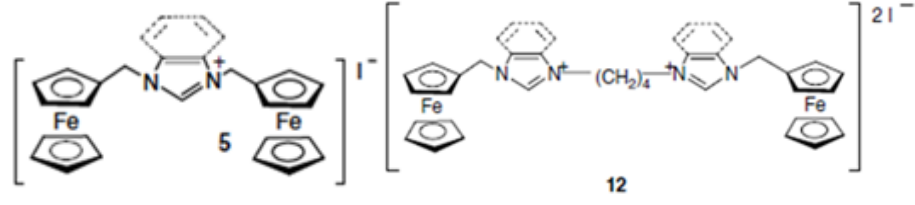
Tablo 2.2.1.2. *N*-ferrosenilmetil, *N'*-metil-2-aril/stirilbenzimidazolyum iyodür tuzlarının *Leishmaniainfantum* parazitlerine karşı IC₅₀ değerleri [4]

	R ¹	IC ₅₀ µM, benzimidazol		Bileşik	Bileşik		
		5 L1	6 L1 tuz				
a		—	> 12.50				
b		> 12.50	1.56				
c		> 12.50	6.50				
d		> 12.50	> 12.50				
e		> 12.50	6.00				
f		> 12.50	11.00				
g		> 12.50	2.20				
h		> 12.50	4.00				
i		—	1.56				
				R ²	IC ₅₀ mM, benzimidazol	IC ₅₀ mM, tuz	
				a	Me	25.00	14.00
				b		32.00	0.50
				c		32.00	0.50
				d		6.00	2.00
				e		15.00	1.00

Standartlar: Ampho-B < 6,25 µM, PX-6518 < 0,02 µM.

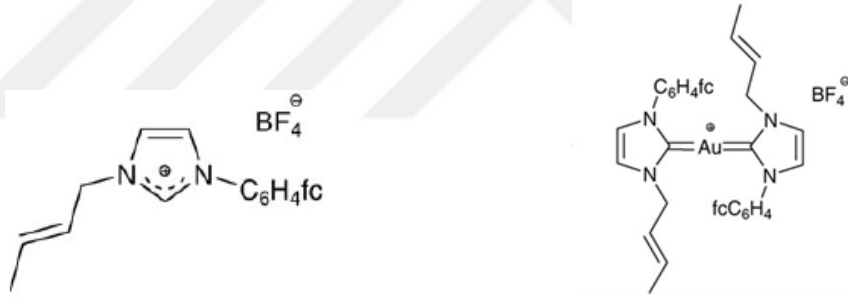
2007 yılında Dallas ve arkadaşları sentezledikleri ferrosenil azol/azolyum bileşiklerinin antibiyotik özelliklerini maya, *Candida albicans*, ve bir gram-negatif bakterisi, *Pseudomonas aeruginosa*'ya karşı incelemişlerdir. Bu bileşiklerden 5 ve 12 numaralı bileşikler 175 ve 84 µg/mL LD₅₀ değerleriyle anti fungal aktivite göstermişse de denemede kullanılan tüm bileşikler antibakteriyel ajanlar olarak zayıf kalmışlardır. Aktivite gösteren 5 ve 12 numaralı bileşiklerin ikisinin de

bisferrosenilazolyum türevleri olmasından hareketle iki ferrosen birimi varlığının biyoaktivite için gerekli olduğu sonucuna varmışlardır [11].



Şekil 2.2.1. Biyolojik aktivite gösteren bisferrosenilazolyum türevleri [11]

2008 yılında Horvath ve arkadaşları yapısı aşağıda verilen ferrosenilimidazolyum tuzunu öncül bileşik olarak kullanıp altın kompleksini sentezleyerek (Sentez yolu için bkz şekil 2.1.14) bu kompleksin kanser hücrelerine karşı etkili olabileceğini rapor etmişlerdir. Üzerinde çalışılan kanser hücrelerinin IC50 değerleri tablo 2.2.1.3'te verilmiştir.



Şekil 2.2.2 Öncül imidazolyum tuzu ve altın(I)karben kompleksi [15]

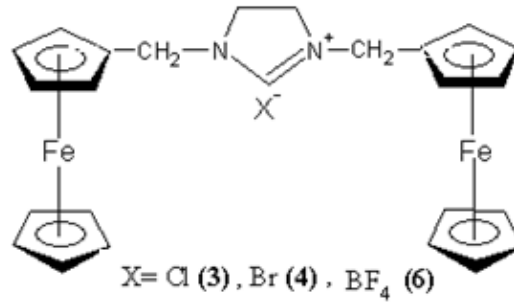
Altın(I) kompleksinin HeLa (rahim ağzı kanseri hücreleri), CoLo (kolon kanseri hücreleri), Jurkat (kan kanseri hücreleri), ve MCF 7 (meme kanseri hücreleri)'ye karşı etkinliği gözlenmiştir. Jurkat hücreleri en hassas hücreler olurken CoLo hücreleri de karben kompleksine karşı en az hassas olan hücreler olmuştur. Sitotoksitesite çalışmaları Altın(I) kompleksinin tümör spesifik olduğunu, Jurkat ve MCF 7 kanser hücrelerine karşı aktif olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca test edilen üç kanser hücresinden ikisinde düşük konsantrasyonlarda kanserli hücre inhibisyonu konusunda Cisplatin'e kıyasla daha başarılı olduğunu ortaya koymuştur [15].

Tablo 2.2.1.3. HeLa, CoLo ve Jurkat Kanser Hücrelerinin IC50 değerleri

Sitotoksitenin IC50 olarak ifadesi(μM) ^a			
	HeLa	CoLo	Jurkat
Au(I) kompleksi	0,572 \pm 0,027	1,007 \pm 0,081	0,253 \pm 0,031
Cisplatin	0,638	0,407 \pm 0,043	0,783 \pm 0,054

^a4'ün tümör özgülüğü = 6,976

2014 yılında Özbek ve arkadaşları bir dizi *N,N*-bis (ferrosenilmetil)imidazolinium tuzlarının sentezini ve antimikrobiyal analizlerini gerçekleştirip rapor etmişlerdir. Sentezlenen tuzunların yapısı şekil 2.2.3'te verilmiştir [27].

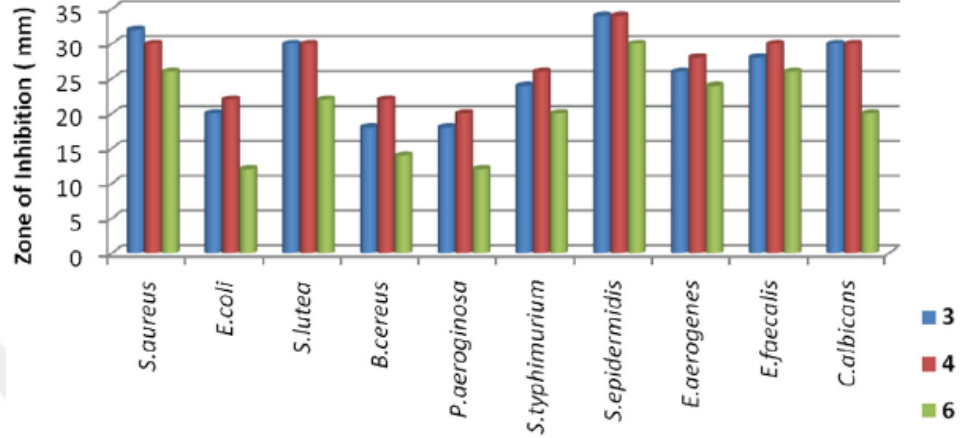


Şekil 2.2.3. *N,N*-bis (ferrosenilmetil)imidazolyum tuzlarının yapıları [27]

Bu bileşiklerin Gram-pozitif, Gram-negatif bakterisine karşı vitro antimikrobiyal özellikleri ve *Candida*'ya karşı antifungal aktivitesi incelenmiştir. Bileşiklerden 3, 4, 6'nın çok yüksek antimikrobiyal aktivite gösterdiğini ve MIC değerlerini 169-520 $\mu\text{g/mL}$ aralığında değiştiğini rapor etmişlerdir. Bileşikler test organizmalarına karşı birbirinden çok farklı aktiviteler göstermişlerdir. Bileşik 4, *S. aureus*, *E. coli*, *S. lutea*, *P. aureginosa* ve *C. albicans*'a karşı 30, 22, 30, 20 ve 30 mm inhibisyon bölgelerinde geniş spektrumlu antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Ayrıca bileşik 4 *S. epidermis*'e karşı en iyi MIC değeriyle (169 $\mu\text{g/mL}$) yüksek

aktivite göstermiştir. 3 numaralı bileşik için *E. coli* için en düşük MIC değeri (468 µg/mL) en yüksek MIC değeri 520 µg/mL ile alınmıştır. (Bknz. şekil 2.2.4)

Çalışma ferrosenilmetilimidazolinyum tuzlarının yüksek antimikrobiyal aktiviteleri sebebiyle önemli olduklarını ortaya koymuştur.



Şekil 2.2.4 3, 4, 6 numaralı tuzların antimikrobiyal verileri [27]

2017 yılında Ndlovu ve arkadaşları sterik olarak engellenmiş NHC tuzları sentezleyip bu tuzların antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir. 9b numaralı bileşik kullanıldığında ise yüksek antimikrobiyal aktiviteler elde edilmiştir. Bakterilere karşı elde edilen antimikrobiyal veriler tablo 2.2.1.4’te verilmiştir [26].

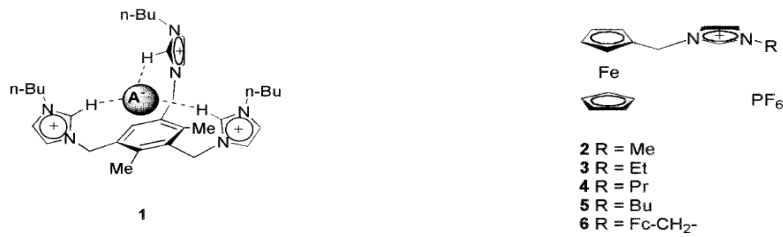
Tablo 2.2.1.4. *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella enterica*'ya karşı elde edilen antimikrobiyal veriler [26]

A.b	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Enterococcus faecalis</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Salmonella enterica</i>
6a	256	256	128	İnhibisyon yok	İnhibisyon yok	İnhibisyon yok
6b	128	128	64	İnhibisyon yok	İnhibisyon yok	İnhibisyon yok
7a	16	16	8	128	İnhibisyon yok	İnhibisyon yok
9a	128	32	16	İnhibisyon yok	İnhibisyon yok	İnhibisyon yok
9b	8	8	4	İnhibisyon yok	İnhibisyon yok	İnhibisyon yok
Meropenem	0,125	0,03	2	0,03	0,25	0,5

A.b : Antimikrobiyal bileşik

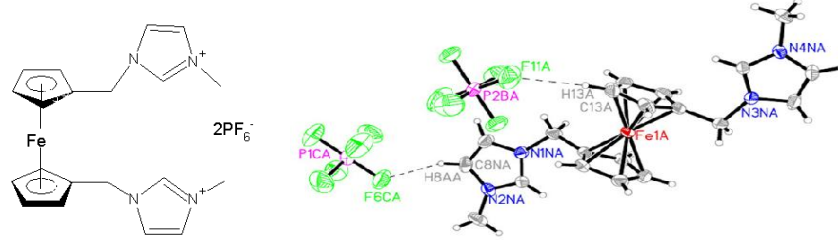
2.2.2. Anyon reseptörü olarak

2000 yılında Thomas ve arkadaşları ferrosenil imidazolyum tuzlarını yeni anyon reseptörleri olarak sentezlediler. Bu bileşiklerin kloroform içinde Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- ve $H_2SO_4^-$ anyonlarını sıkıca bağladığını rapor ettiler. Çalışmada, Lewis asidi gibi davranan, H bağlarının oluşturulmasında etkili olan anyon reseptörleri için hızlı ve kolay bir sentez yolu geliştirildiği rapor edilmiştir [2].



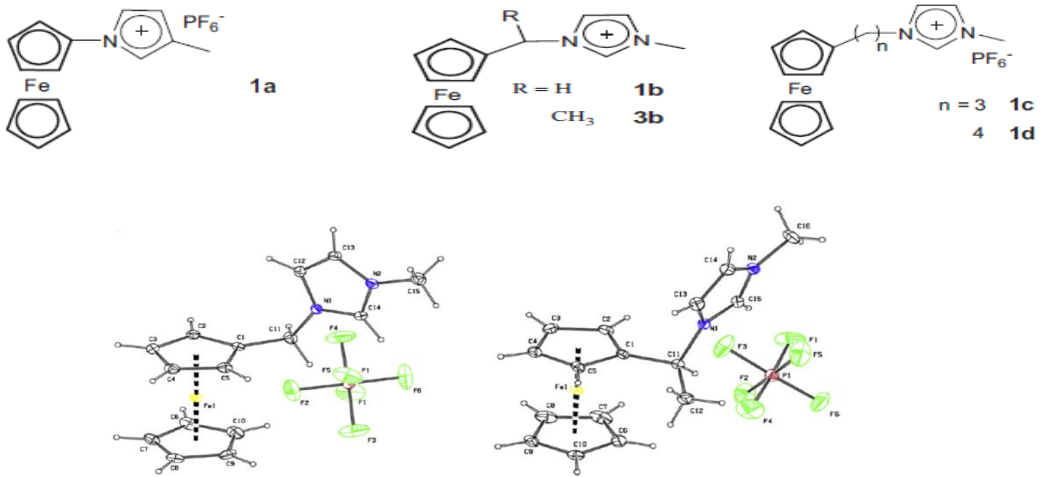
Şekil 2.2.5. Sentezlenen anyon reseptörleri [2]

2008 yılında Niu ve arkadaşları iki imidazolyum halkası içeren anyon reseptörü sentezleyip yapı karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yapı ve ORTEP diyagramı Şekil 2.2.6'da verilmiştir. Çalışmada sentezlenen anyon reseptörleri anodik yer değişiminin 200 mv'dan fazla olduğu durumda F^- için yüksek elektrokimyasal tepki vermişlerdir [14].



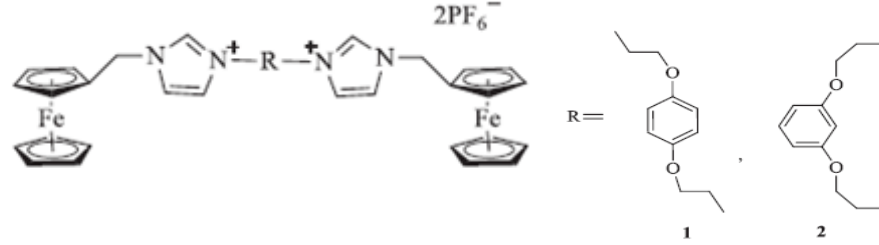
Şekil 2.2.6. Sentezlenen ferrosen türevinin yapısı ve ORTEP diyagramı [14]

2013 yılında Kong ve arkadaşları bir dizi ferrosen bazlı metilimidazolyum reseptörleri sentezlemiş olup 1b(sol) ve 3b'nin(sağ) X-ray yapıları aydınlatılmıştır. Reseptörlerin yapıları ve ORTEP diyagramları şekil 2.2.7'de verilmiştir [22].



Şekil 2.2.7. Sentezlenen reseptörlerin yapıları, 1b ve 3b bileşiklerinin ORTEP diyagramları [22]

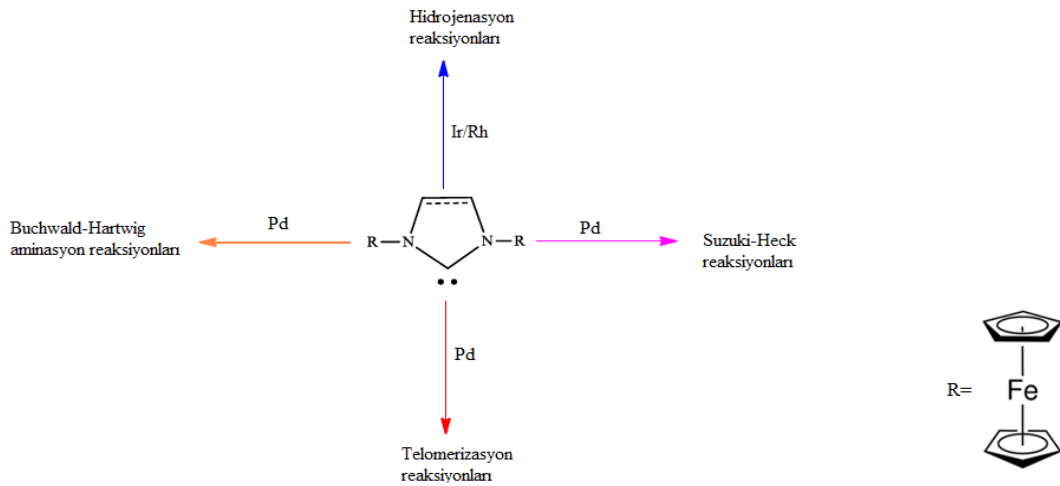
2014 yılında Zhuo ve arkadaşları anyon reseptörü olarak şekil 2.2.8’de yapıları verilen yeni asiklik ferrosen bazlı 1,4-bis(1-ferrosenilmetilimidazolyumiletoksi)-benzen hekzaflorofosfat ve 1,3-bis(1-ferrosenilmetilimidazolyumiletoksi)-benzen hekzafloro fosfatimidazolyum tuzlarını sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır (Bknz şekil 2.1.26) [25].



Şekil 2.2.8. Sentezlenen ferrosen bazlı bileşikler [25]

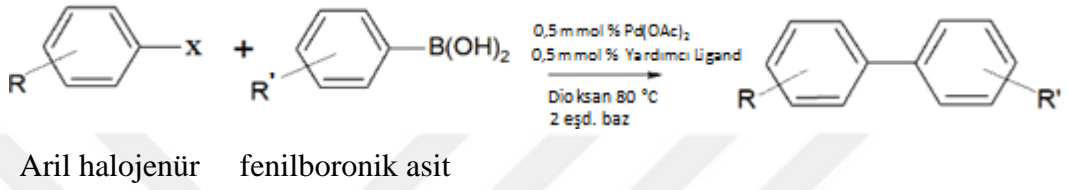
2.2.3. Kataliz

Ferrosenil imidazolyum tuzları yardımcı ligand olarak Pd varlığında C-C çapraz kenetlenme reaksiyonlarında (Suzuki-Miyaura, Heck) telomerizasyon, hidrojenasyon, Buchwald-Hartwig reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite göstermişlerdir [5, 10, 35, 11, 21].



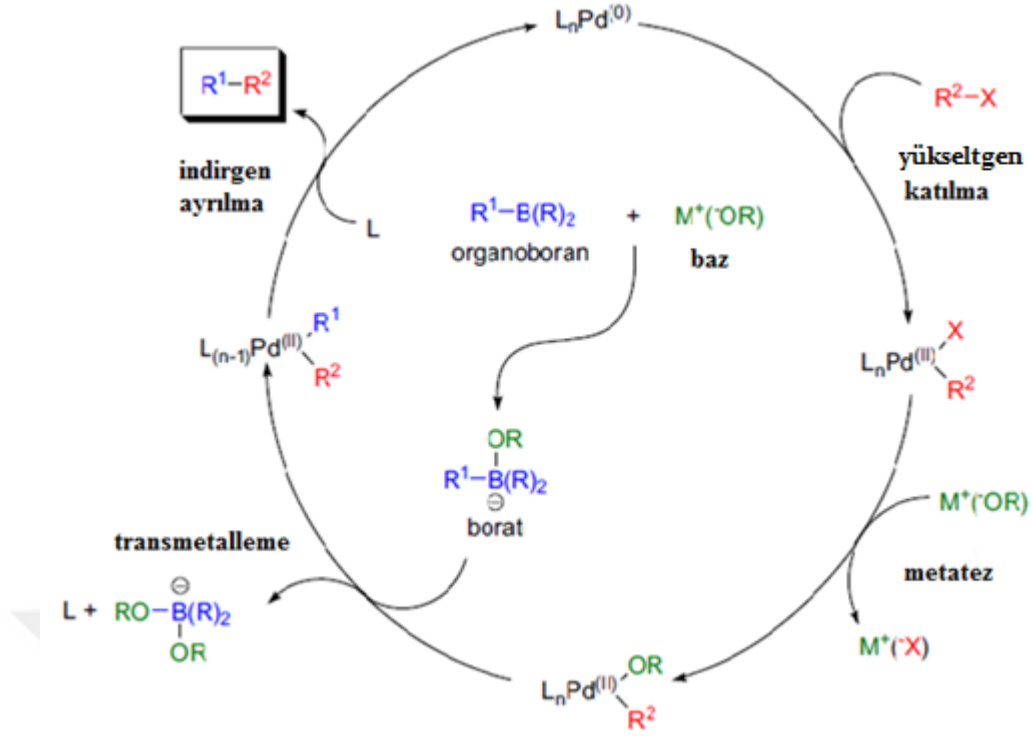
Şekil 2.2.9. Ferrosenil imidazolyum tuzlarının yardımcı ligand olarak kullanıldığı bazı reaksiyon türleri

Suzuki Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonları, genellikle Pd ve bir alkenil(vinil), aril, alkinil organoboran ve halojenür veya triflat ile yumuşak reaksiyon koşulları altında (Genel denklem Şekil 2.2.10'da verilmiştir) gerçekleşir. Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonları, daha düşük toksisite, oluşan yan ürünlerin daha rahat uzaklaştırılması, kullanılan kimyasalların kolay hazırlanabilir olması ve çözgen olarak su dahi kullanılabilir olması nedeniyle avantajlı ve kolaylık sağlayan bir reaksiyon türüdür. Suzuki Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonları 4 basamakta gerçekleşmektedir:



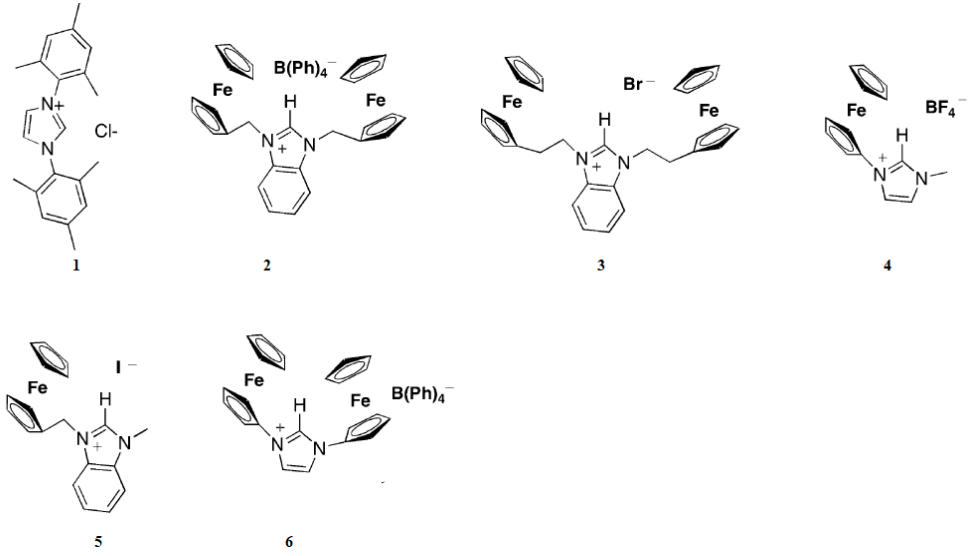
Şekil 2.2.10. Suzuki Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu genel denklemi

Suzuki çapraz kenetlenme tepkimesinin mekanizması (Şekil 2.2.11) diğer çapraz kenetlenme tepkimelerinin katalitik döngüsüne benzer ve dört belirgin basamaktan oluşur. Bunlar sırasıyla yükseltgen katılma, metatez, transmetalleme ve indirgen ayrılma basamaklarıdır. Yükseltgen katılma basamağında Pd⁽⁰⁾ türleri organik halojenür ile Pd^(II) oluşturacak şekilde yükseltgenir. Bu aynı zamanda reaksiyonun hız belirleyici basamağıdır. Sonra palladyuma bağlı anyon eklenen bazın anyonu ile değişir (metatez). Daha sonra Pd^(II) ile alkilborat kompleksi arasında transmetalleme gerçekleşir. Son olarak da C-C sigma bağının indirgen ayrılmasıyla yeniden Pd⁽⁰⁾ elde edilir. Transmetalleme basamağında kullanılan bazın kesin rolü ve etkisi belirsizliğini korumasına karşın, transmetallemenin baz vasıtasıyla elde edilen ve serbest boronik asitten daha elektrofilik olan dört koordinasyonlu borat anyonu ile kolaylaştığı düşünülmektedir [36].



Şekil 2.2.11. Suzuki-Miyaura reaksiyonunun mekanizması [37]

2002 yılında Jackstell ve arkadaşları sentezledikleri ferrosenilbenzimidazolyum tuzları (Bknz bölüm 1) varlığında 1,3-bütadienin alkollerle başarılı bir şekilde telomerizasyon reaksiyonu verdiğini rapor etmişlerdir. Denenen ligandlar arasında en iyi sonuçları 1,3-dimezitolimidazoyum klorür(1), 1,3-bis(ferrosenilmetil)benzimidazoyum tetrafenilborat(2) ve 1,3-bis(2-ferroseniletil)benzimidazoyum bromür (3) vermiştir. 1,3-bütadien ve metanolün reaksiyonu ile elde edilen lineer oktadienil eterlerde, daha önce kullanılmış Pd/trifenilfosfin ligandlarına kıyasla ciddi bir bölgesel seçicilik artışı gözlenmiştir. Ayrıca n-bütanol ve i-propanol kullanıldığında Pd-karben kompleksleriyle elde edilen telomerizasyon ürünlerinde standart Pd/trifenilfosfin katalizörleriyle elde edilenlere kıyasla ciddi bir artış gözlenmiştir [5].



Şekil 2.2.12. Sentezlenen ferrosenilbenzimidazolyum tuzlarının yapıları [5]

Tablo 2.2.3 1. 1,3-bütadien ve metanolün telomerizasyonu [5]

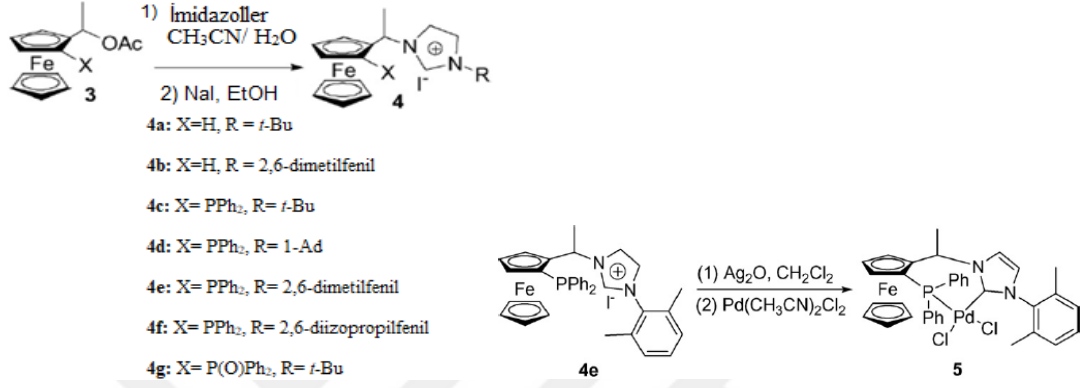
Sıra	Pd katalizörü	Pd(%mol)	L	Pd:L	Verim(%)	Kimyasal Seçicilik	1/b	TON
1	A	0,0003	1	1:2	95	98	35:1	95000
2	A	0,001	2	1:2	88	97	42:1	88000
3	A	0,001	3	1:2	82	97	36:1	82000
4	A	0,001	4	1:2	73	96	61:1	73000
5	A	0,001	5	1:2	8	75	99:1	8000
6	A	0,001	6	1:2	0	-	-	-

Genel Koşullar: 16 s, 90 °C, 1 mol% NaOH. A = Pd(dba)₂, MeOH:bütadien= 2:1

2006 yılında Shi ve arkadaşları yüksek etkili palladyum/imidazolyum tuz-fosfin katalizörlerini (bknz. şekil 2.2.13) sentezleyip aril bromürlerin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonlarında kullanmışlar ve yüksek verimler elde etmişlerdir.

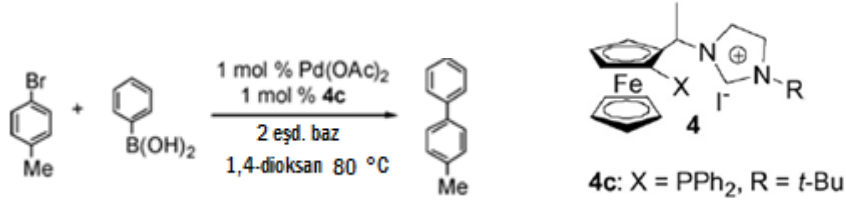
4 numaralı tuz ve 5 numaralı kompleksin katalitik verileri tablo 2.2.3.3 'te verilmiştir.

Bu yeni sistemin, aril bromürler ve fenilboronik asidin çapraz kenetlenme reaksiyonlarını etkili bir biçimde katalizlediği rapor edilmiştir [10].



Şekil 2.2.13. Palladyum/imidazolyum tuz-fosfin katalizörlerinin sentez yolu [10]

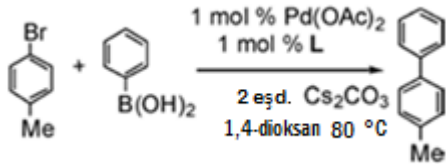
Tablo 2.2.3.2 Pd(OAc)₂/4c ile katalizlenen 4-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda baz etkisi [10]



Sıra	Baz	Süre (saat)	Dönüşüm (%)	Verim (%)
1	Cs ₂ CO ₃	1	>99	97
2	K ₂ CO ₃	2	>99	96
3	NaOH	3	98	93
4	NaOBu ^t	2	98	95
5	Li ₂ CO ₃	20	<2	-

Reaksiyon Koşulları: 1 mmol 4-bromotoluen, 1,5 mmol fenilboronik asit, 2 mmol baz, 1mol% Pd(OAc)₂, 1 mol% ligand, 2 mL 1,4-dioksan, 80°C

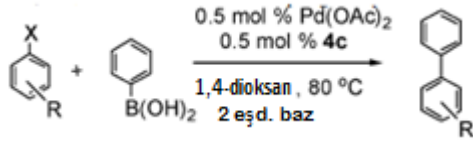
Tablo 2.2.3.3. 4-bromotoluenin fenilboronik asitle olan Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda ligand etkisi [10]



Sıra	Katalizör	Süre (saat)	Dönüşüm (%)	Verim(%)
1	4a	6	62	/
2	4b	6	72	/
3	4c	1	>99	96
4	4d	1,5	>99	94
5	4e	1,5	>99	97
6	4f	3	90	85
7	4g	6	56	/
8	5	1	>99	95

Reaksiyon Koşulları: 1 mmol 4-bromotoluen, 1,5 mmol fenilboronik asit, 2 mmol Cs₂CO₃, 1 mol Pd(OAc)₂, 1 mol ligand, 2 mL 1,4-dioksan, 80°C

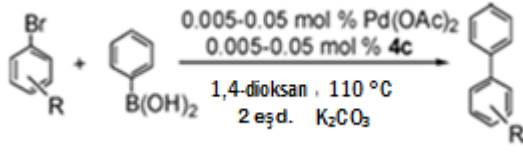
Tablo 2.2.3.4. Arilhalojenürlerin Pd(OAc)₂ /4c ile katalizlenen reaksiyonuna ait katalitik veriler [10]



Sıra	ArilHalojenür	Süre(saat)	Dönüşüm(%)	Verim(%)
1	Bromobenzen(6a)	2	>99	94
2	4-bromotoluen(6b)	2	>99	96
3	3-bromotoluen(6c)	2	>99	93
4	2-bromotoluen(6d)	6	>99	95
5	4-bromobenzotriflorür(6e)	2	>99	93
6	4-bromoasetofenon(6f)	2	>99	97
7	4-bromo-m-ksilen(6g)	2	90	85
8	2-bromobenzonitril(6h)	2	>99	95
9	4-bromoanisol(6i)	2	>99	94
10	2-bromopiridin(6j)	12	92	85

Reaksiyon Koşulları: 1 mmol arilhalojenür, 1,5 mmol fenilboronik asit, 2 mmol K₂CO₃, % 0,5mol Pd(OAc)₂, % 0,5 mol 4c ligandı, 2 mL 1,4-dioksan, 80 °C

Tablo 2.2.3.5. Pd(OAc)₂/4c katalizör sisteminin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonundaki katalitik aktivitesi [10]



Sıra	ArilHalojenür	Pd (mol%)	Süre(saat)	Dönüşüm(%)	Verim(%)	TON
1	Bromobenzen	0,005	24	>99	99	20000
2	Bromobenzen	0,005	2	>99	99	20000
3	4-bromotoluen	0,005	24	>99	99	20000
4	3-bromotoluen	0,005	24	>99	99	20000
5	2-bromotoluen	0,025	16	>99	99	4000
6	4-bromo-m-ksilen	0,025	16	>99	99	4000
7	4-bromoanisol	0,05	24	92	90	1840
8	2-bromopridin	0,025	24	99	98	3960

Reaksiyon Koşulları; aril bromür (1 ekv.), fenilboronik asit (1,5 ekv.), K₂CO₃ (2 ekv.), Pd(OAc)₂ (0,005 mmol), 4c ligandı (0,005 mmol), 1,4-dioksan/aril bromür (2mL/mmol), 110 °C

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

IR : PERKIN ELMER LR 64912C

NMR : VARIAN ASW-400

Erime Noktası : ELECTRO THERMAL

GC : AGILENT 7980 A

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

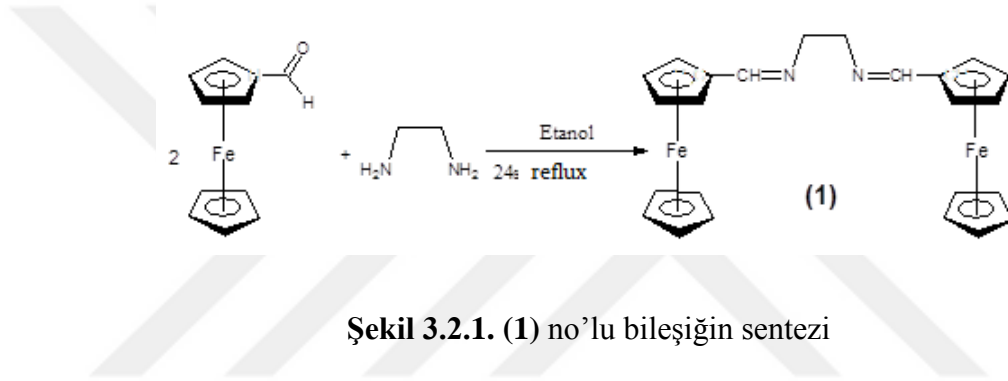
n-hekzan, tetrahidrofuran, kloroform, etilendiamin, amonyum bromür, silikajel: Merck; dietileter, trimetilortoformat, potasyum bromür, etanol, diklormetan, metanol, aseton, 1,4-dioksan, ferrosenkarboksialdehit, Palladyum(II) asetat, bromobenzen, 4-bromotoluen, 3-bromotoluen, 2-bromotoluen, 2-bromopiridin, 1-bromo-2,4-dimetil benzen, 4-bromobenzotriflorür, 4-bromoasetofenon, 4-bromo-mksilen, 2-bromobenzonitril, 4-bromoanisol, 2-bromopridin, 4-bromobenzaldehit, sezyum karbonat, potasyum karbonat, sodyum asetat, lityum karbonat, fenilboronik asit, amonyum klorür: Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

Yardımcı ligand olarak kullanılan *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür ve *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum bromür tuzları literatüre göre sentezlenmiştir [27]. Reaksiyonların tamamı Argon atmosferinde ve Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözenler çeşitli kurutucularda bekletilerek hazırlanmıştır.

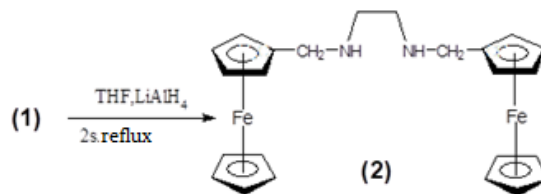
3.2.1. *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin (FcNN) sentezi (1)

Ferrosenkarboksialdehit (1,00 g; 4,65 mmol) 20 mL mutlak etanolde çözüldü. Karışımın üzerine (1,00 g; 9,43 mmol) susuz Na₂CO₃ ve (0,125 mL; 0,3mmol) etilendiamin damla damla eklendi. Argon altında 90 °C'de 24 saat reflux edildi. Karışımı Na₂CO₃'tan ayırmak için 2 defa süzme işlemi yapıldı. Çözelti vakum altında kurutuldu. Turuncu renkte elde edilen çökelek CH₂Cl₂/petrol eterinde saflaştırıldı. Elde edilen katı madde vakum altında kurutuldu [28–31]. (verim: %70) (e.n: 145 °C) IR (KBr pelet, cm⁻¹) $\nu_{(C=N)}$: 1638 cm⁻¹, $\nu_{(C-H)}$: 2829 cm⁻¹, $\nu_{(C-C)}$:1104 cm⁻¹



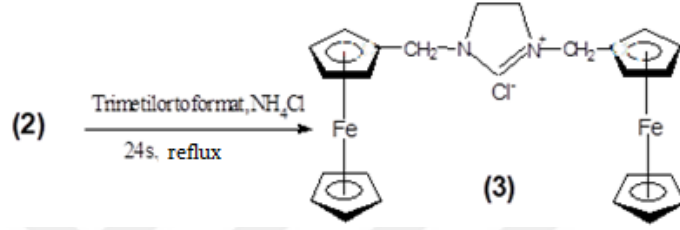
3.2.2. *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)etilendiamin sentezi (2)

N,N'-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin (1) (0,4 g; 0,88 mmol) 14 mL THF içinde çözümlenerek üzerine LiAlH₄ (0,033 g; 1,77 mmol) eklendi. 85 °C'de 2 saat argon altında reflux edildi. 2 mL metanol damla damla eklendi. 2 defa süzme işlemi yapıldı. Çözelti vakum altında kurutulduktan sonra sarı renkli ürün CH₂Cl₂/Hekzan'da saflaştırıldı. Sarı renkte elde edilen katı madde süzüldü ve vakum altında kurutuldu. (verim: %60) (e.n: 105 °C) FT-IR(KBr pelet,) $\nu_{(N-H)}$: 1638 cm⁻¹, 3413cm⁻¹, $\nu_{(C-H)}$: 2834cm⁻¹, $\nu_{(C-C)}$: 1104cm⁻¹.



3.2.3. *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür sentezi (3)

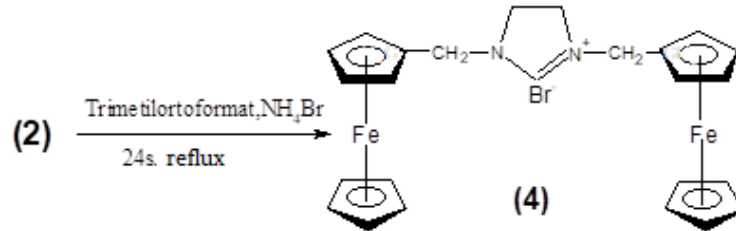
N,N'-bis(ferrosenilmetil)etilendiamin (2) (0,2 g; 0,40 mmol) 10 mL trimetilortoformat içinde çözülerek üzerine NH₄Cl (0,02 g; 0,40 mmol) eklendi. 24 saat 106 °C'de argon altında geri kaynatıldı. Çözelti vakum altında uçurulup eter ile yıkandı. Koyu renkli madde CH₂Cl₂/eter karışımında saflaştırıldı. Açık kahverengi madde elde edildi [24]. (verim: %50) (e.n: 185 °C): FT-IR (KBr pelet,) $\nu_{(C=N)}$: 1637 cm⁻¹



Şekil 3.2.3. (3) no'lu bileşiğin sentezi

3.2.4. *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum bromür sentezi (3)

N,N'-bis(ferrosenilmetil)etilendiamin (2) (0,1 g; 0,20 mmol) 7 mL trimetilortoformat içinde çözülerek üzerine NH₄Br (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 CH₂Cl₂/eter karışımında saflaştırıldı. Açık kahverenkli madde elde edildi [24]. (verim %80) (Erime Noktası:205 °C) FT-IR (KBr pelet, cm⁻¹) $\nu_{(C=N)}$: 1638cm⁻¹

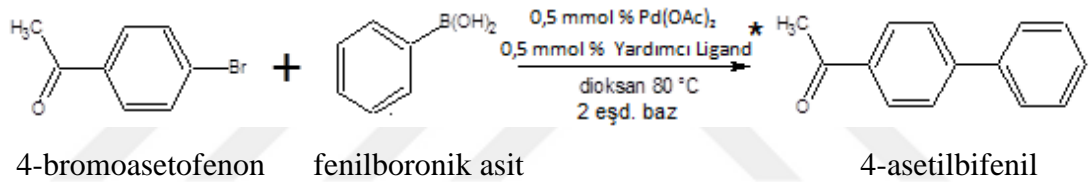


Şekil 3.2.4. (4) no'lu bileşiğin sentezi

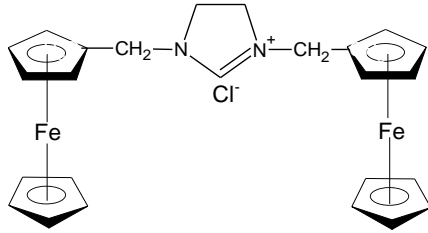
3.3. Suzuki-Miyaura Reaksiyonları

Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonlarında yardımcı ligand olarak *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu (**3**) kullanılmıştır. Sadece 4-asetilbifenil için *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu ve *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum bromür (**4**) tuzu kullanılmıştır. Reaksiyonların bir kısmı Argon atmosferinde Schlenk tekniği kullanılarak bir kısmı ise açık havada gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda yardımcı ligand olarak kullanılan *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum bileşikleri literatürde verilen yönteme göre hazırlanmıştır [27]. Çözgenler çeşitli kurutucular üzerinde bekletilerek kullanılmıştır. Reaksiyonlar belirli saat aralıklarında ince tabaka kromatografisi(TLC) ile kontrol edilmiştir. Ürünlerin saflaştırılmasında kristallendirme ve kolon kromatografisi kullanılmıştır.

3.3.1. 4-bromoasetofenon ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu

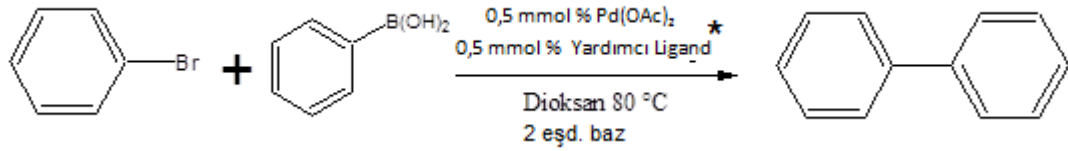


* *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür



0,005 mmol *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu, 0,005 mmol Pd(OAc)₂ ve 2 mmol baz (K₂CO₃, Cs₂CO₃) üzerine 1 mL 1,4-dioksan eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı. 1 mmol 4-bromoasetofenon, 1,5 mmol fenilboronik asit ve 1 mL 1,4-dioksan eklenerek 80 °C (110 °C)'lik yağ banyosunda karıştırıldı. Belli saat aralıklarında TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edildi. 24 saat sonunda çözelti soğutulup üzerine eter eklenerek silikajelden süzülerek birkaç kez eterle yıkandı [16]. Eter uçurularak, ürün kurutuldu, eter-hekzan sisteminde kristallendirildi.

3.3.2. Bromobenzen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



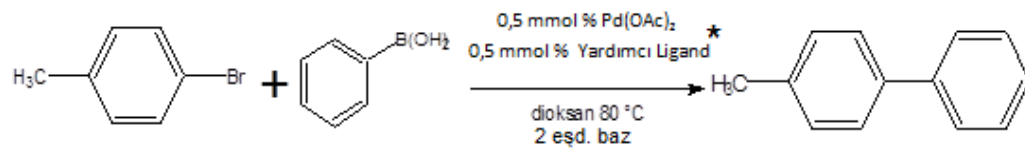
Bromobenzen fenilboronik asit

Bifenil

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

0,005 mmol *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorü tuzu 0,005 mmol Pd(OAc)₂ ve 2 mmol baz (K₂CO₃, Cs₂CO₃) üzerine 1 mL 1,4-dioksan eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı. 1 mmol Bromobenzen, 1,5 mmol fenilboronik asit ve 1 mL 1,4-dioksan eklenerek 80 °C (110 °C)'lik yağ banyosunda karıştırıldı. Belli saat aralıklarında TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edildi. 24 saat sonunda çözelti soğutulup üzerine eter eklenerek silikajelden süzülerek birkaç kez eterle yıkandı. Eter uçurularak, ürün kurutuldu.

3.3.3. 4-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



4-bromotoluen

fenilboronik asit

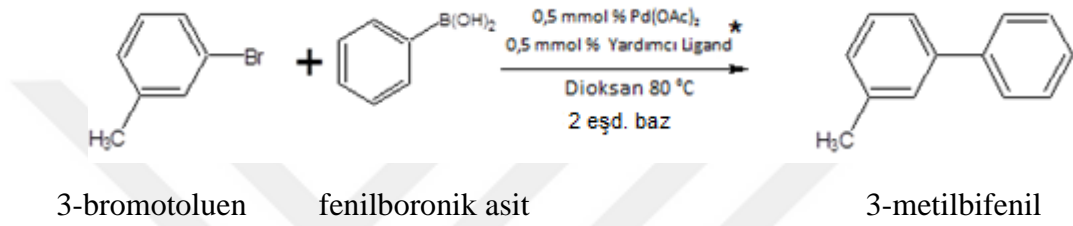
4-metil bifenil

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

0,005 mmol *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu, 0,005 mmol Pd(OAc)₂ ve 2 mmol baz (K₂CO₃, Cs₂CO₃) üzerine 1 mL 1,4-dioksan eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı. 2 mmol 4-bromotoluen, 3 mmol fenilboronik asit ve 2 mL 1,4-dioksan eklenerek 80 °C (110 °C)'lik yağ banyosunda karıştırıldı. Belli

saat aralıklarında TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edildi. 24 saat sonunda çözelti soğutulup üzerine eter eklenerek silikajelden süzülerek birkaç kez eterle yıkandı. Eter uçurularak ürün kurutuldu ve ürün hekzanda kolon yapılarak alındı, hekzan uçurulup ürün kurutuldu.

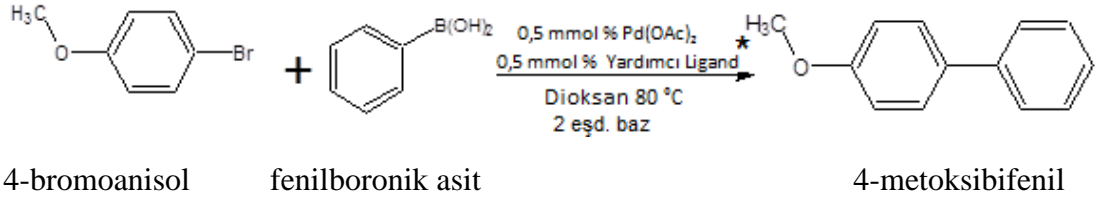
3.3.4. 3-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



* *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinium klorür

0,005 mmol *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinium klorür tuzu, 0,005 mmol Pd(OAc)₂ ve 2 mmol K₂CO₃ üzerine 1 mL 1,4-dioksan eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı. 1 mmol 3-bromotoluen, 1,5 mmol fenilboronik asit ve 1 mL 1,4-dioksan eklenerek 80 °C (110 °C)'lik yağ banyosunda karıştırıldı. Belli saat aralıklarında TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edildi. 24 saat sonunda çözelti soğutulup üzerine eter eklenerek silikajelden süzülerek birkaç kez eterle yıkandı Eter uçurularak, ürün kurutuldu, ürün CH₂Cl₂'da çözülüp hekzanda kolon yapılarak alındı ve hekzan uçurularak kurutuldu.

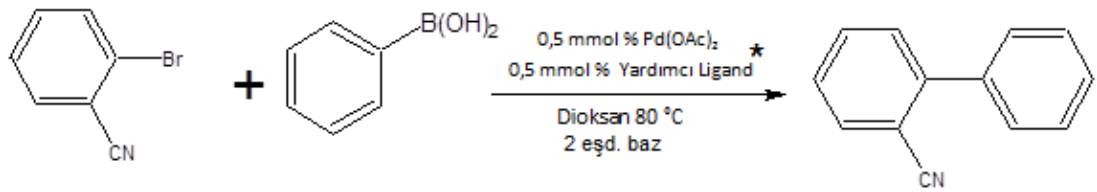
3.3.5. 4-bromoanisol ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



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

0,005 mmol *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu, 0,005 mmol Pd(OAc)₂ ve 2 mmol K₂CO₃ üzerine 1 mL 1,4-dioksan eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı. 1 mmol 3-bromoanisol, 1,5 mmol fenilboronik asit ve 1 mL 1,4-dioksan eklenerek 80 °C (110 °C)'lik yağ banyosunda karıştırıldı. Belli saat aralıklarında TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edildi. 24 saat sonunda çözelti soğutulup üzerine eter eklenerek silikajelden süzülerek birkaç kez eterle yıkandı. Eter uçurularak, ürün kurutuldu. Ürün, CH₂Cl₂'da çözülerek hekzan ile kolon yapılarak alındı ve daha sonra hekzan uçurulup ürün kurutuldu.

3.3.6. 2-bromobenzonitril ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu

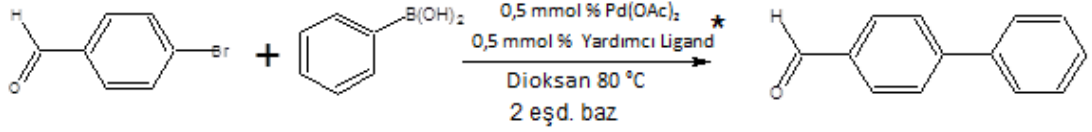


* *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür

0,005 mmol *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu, 0,005 mmol Pd(OAc)₂ ve 2 mmol K₂CO₃ üzerine 1 mL 1,4-dioksan eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı. 1 mmol 2-bromobenzonitril, 1,5 mmol fenilboronik asit ve 1

mL 1,4-dioksan eklenerek 80 °C'lik yağ banyosunda karıştırıldı. Belli saat aralıklarında TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edildi. 24 saat sonunda çözelti soğutulup üzerine eter eklenerek silikajelden süzülerek birkaç kez eterle yıkandı. Eter uçurularak, ürün kurutuldu, ürün CH₂Cl₂'da çözülüp hekzanda kolon yapılarak alındı ve hekzan uçurularak kurutuldu.

3.3.7. 4- bromobenzaldehit ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



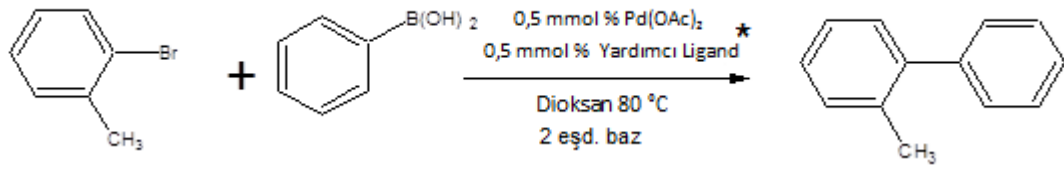
4-bromobenzaldehit fenilboronik asit

Bifenil 4-karbaldehit

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

0,005 mmol *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu, 0,005 mmol Pd(OAc)₂ ve 2 mmol K₂CO₃ üzerine 1 mL 1,4-dioksan eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı. 1 mmol 4-bromobenzaldehit, 1,5 mmol fenilboronik asit ve 1 mL 1,4-dioksan eklenerek 80 °C'lik yağ banyosunda karıştırıldı. Belli saat aralıklarında TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edildi. 24 saat sonunda çözelti soğutulup üzerine eter eklenerek silikajelden süzülerek birkaç kez eterle yıkandı. Eter uçurularak, ürün kurutuldu, ürün hekzan/metanol sisteminde kristallendirildi ve kurutuldu.

3.3.8. 2-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



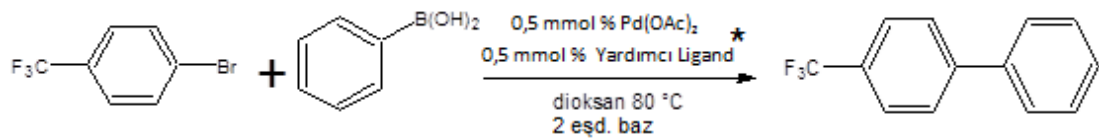
2-bromotoluen fenilboronik asit

2-metil bifenil

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

0,005 mmol *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu, 0,005 mmol Pd(OAc)₂ ve 2 mmol K₂CO₃ üzerine 2 mL 1,4-dioksan eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı. 1 mmol 2-bromotoluen, 1,5 mmol fenilboronik asit ve 2 mL 1,4-dioksan eklenerek 80 °C (110 °C)'lik yağ banyosunda karıştırıldı. Belli saat aralıklarında TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edildi. 24 saat sonunda çözelti soğutulup üzerine eter eklenerek silikajelden süzülerek birkaç kez eterle yıkandı. Eter uçurularak ürün kurutuldu.

3.3.9. 4-bromobenzotriflorür ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



4-bromobenzotriflorür fenilboronik asit

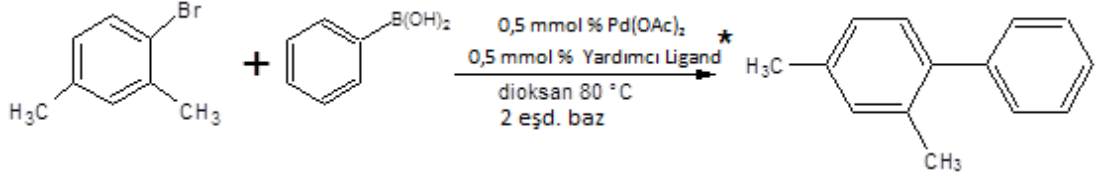
4-fluorometilbifenil

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

0,005 mmol *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu, 0,005 mmol Pd(OAc)₂ ve 2 mmol K₂CO₃ üzerine 2 mL 1,4-dioksan eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı. 1 mmol 4-bromobenzotriflorür, 1,5 mmol fenilboronik asit ve 2 mL 1,4-dioksan eklenerek 80 °C'lik yağ banyosunda karıştırıldı. Belli saat

aralıklarında TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edildi. 24 saat sonunda çözelti soğutulup üzerine eter eklenerek silikajelden süzülerek birkaç kez eterle yıkandı. Eter uçurularak ürün kurutuldu.

3.3.10. 1-bromo-2,4-dimetil benzen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



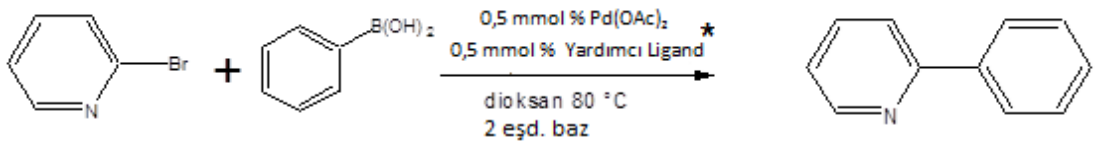
1-bromo-2,4-dimetil benzen fenilboronik asit

2,4-dimetil bifenil

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

0,005 mmol *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu, 0,005 mmol Pd(OAc)₂ ve 2 mmol K₂CO₃ üzerine 2 mL 1,4-dioksan eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı. 1 mmol 1-bromo-2,4-dimetil benzen, 1,5 mmol fenilboronik asit ve 2 mL 1,4-dioksan eklenerek 80 °C'lik yağ banyosunda karıştırıldı. Belli saat aralıklarında TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edildi. 24 saat sonunda çözelti soğutulup üzerine eter eklenerek silikajelden süzülerek birkaç kez eterle yıkandı. Eter uçurularak ürün kurutuldu.

3.3.11. 2-bromopiridin ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



2-bromopiridin fenilboronik asit

2-fenil piridin

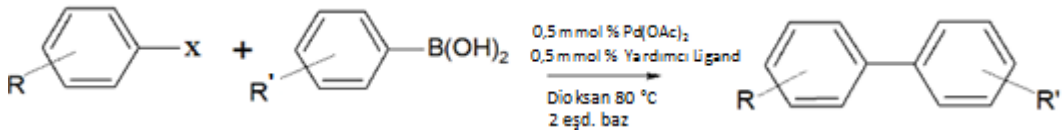
* *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür

0,005 mmol *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu, 0,005 mmol Pd(OAc)₂ ve 2 mmol K₂CO₃ üzerine 2 mL 1,4-dioksan eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı. 1 mmol 2-bromo piridin, 1,5 mmol fenilboronik asit ve 2 mL 1,4-dioksan eklenerek 80 °C'lik yağ banyosunda karıştırıldı. Belli saat aralıklarında TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edildi. 24 saat sonunda çözelti soğutulup üzerine eter eklenerek silikajelden süzülerek birkaç kez eterle yıkandı. Eter uçurularak ürün kurutuldu.

3.4. Suzuki-Miyaura Reaksiyonlarının GC ile İncelenmesi

Fenilboronik asit ve bazı aril halojenürler (aril halojenür; 4-bromoasetofenon, Bromobenzen, 4-bromoanisol) arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonlarına ilişkin verim tayini ve % dönüşümleri gaz kromatografisi (GC) kullanılarak analiz edilmiştir.

3.4.1. Aril halojenür ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki kenetlenme reaksiyonunun GC ile incelenmesi

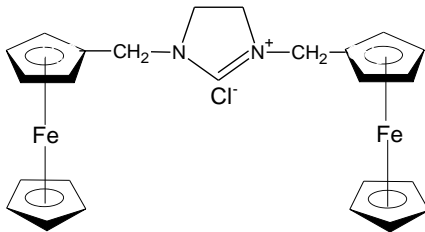


Fenilboronik asit

R= 4-bromoasetofenon, Bromobenzen, 4-bromoanisol

R= COCH₃, H, OCH₃

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



0,005 mmol *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu, 0,005 mmol Pd(OAc)₂ ve 2 mmol baz (K₂CO₃, Cs₂CO₃) üzerine 2 mL 1,4-dioksan eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı. 1 mmol aril halojenür, 1,5 mmol fenilboronik asit ve 2 mL 1,4-dioksan eklenerek 80 °C'lik yağ banyosunda 24 saat karıştırıldı. 24 saat sonunda reaksiyon soğutulularak üzerine 0,229 mL dodekan (iç standart eklendi). Reaksiyon ortamından 0,2 mL numune alınıp 5 mL 1,4-dioksanla yıkanarak ölçüm için numune hazırlandı.



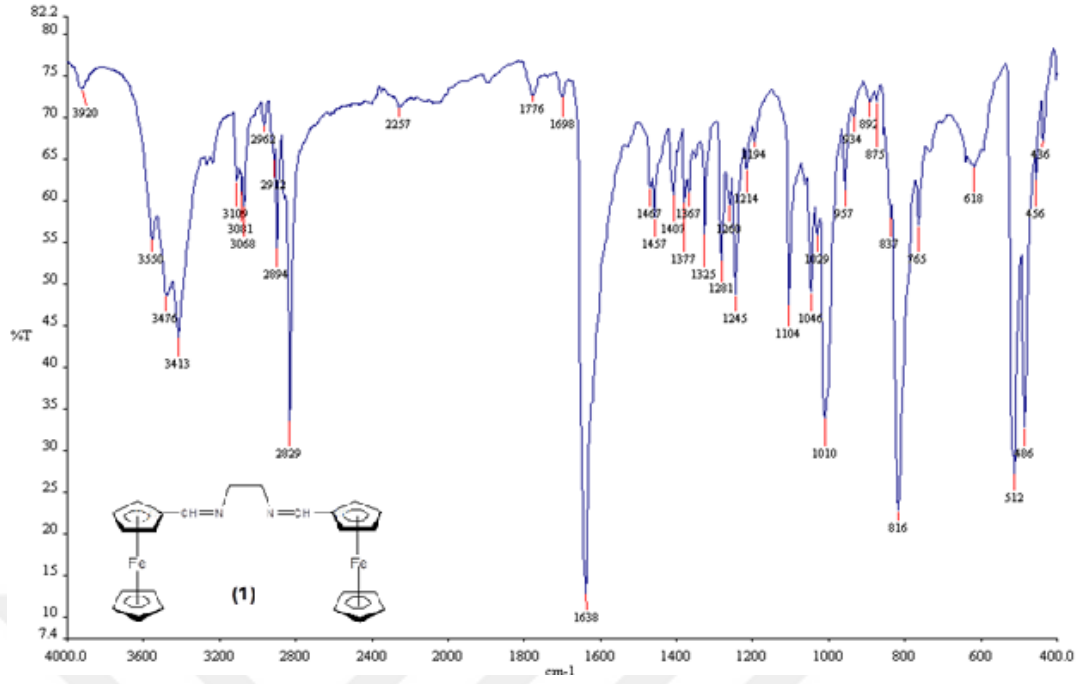
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Öncelikle etanol içinde ferrosenkarboksialdehit ve etilendiaminin kondenzasyonu ile *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)etilendiamin(1)'in sentezi gerçekleştirilerek bu bileşik THF içinde LiAlH_4 ile indirgenip *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)etilendiamin(2) elde edilmiştir. Elde edilen *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)etilendiamin(2) bileşiğinin amonyum klorür ve trimetilortoformat içindeki reaksiyonu sonucu *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür(3), amonyum bromür ve trimetilortoformat içindeki reaksiyonu sonucu ise *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum bromür(4) tuzları elde edilmiştir.

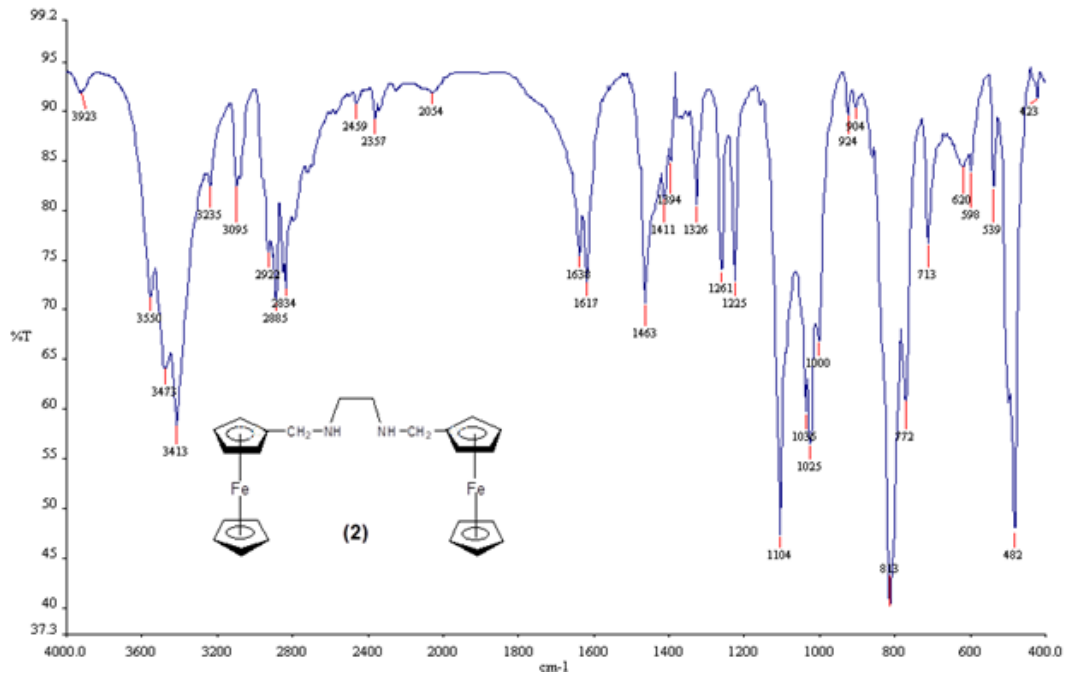
Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin FT-IR spektrumları (Bknz Şekil 4.1.1(1), 4.1.2(2), 4.1.3(3), 4.1.4(4)) KBr pellet hazırlanarak alınmıştır. Bileşiklere ait önemli titreşimler çizelgede verilmiştir. Bu değerler literatürdeki IR değerleri ile uyum içindedir. (Neuse ve ark, 1988; Zhang ve ark, 2001; Özbek ve ark, 2014).

Tablo 4.1 Bileşiklerin önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

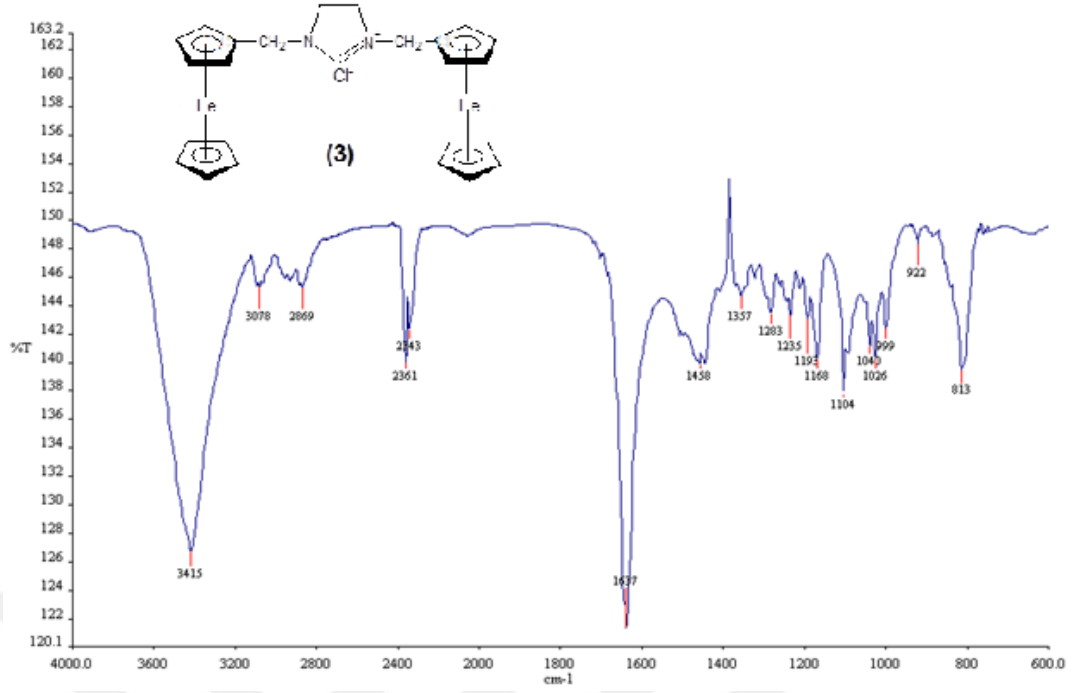
Bileşik No	$\nu_{(\text{C}=\text{N})} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{(\text{C}-\text{H})} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{(\text{C}-\text{C})} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{(\text{N}-\text{H})} \text{ cm}^{-1}$
1	1638	2829	1104	-
2		2834	1104	1638, 3413
3	1637	2869	1104	
4	1638	2928	1104	



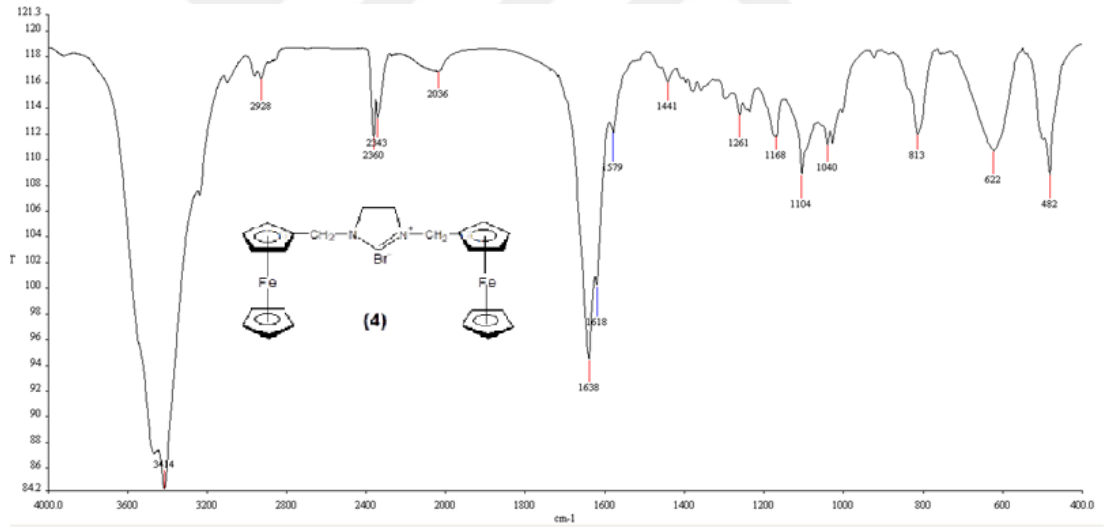
Şekil 4.1.1. (1) no'lu bileşiğin FT-IR spektrumu



Şekil 4.1.2. (2) no'lu bileşiğin FT-IR spektrumu

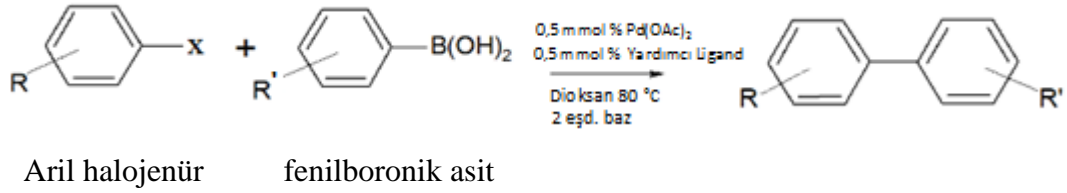


Şekil 4.1.3. (3) no'lu bileşiğin FT-IR spektrumu



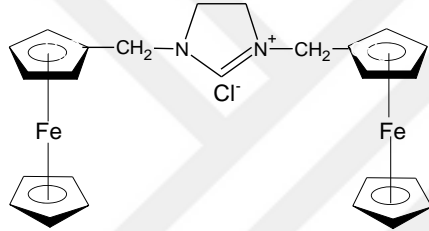
Şekil 4.1.4. (4) no'lu bileşiğin FT-IR spektrumu

4.1. Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



(Aril Halojenür: 4-bromoasetofenon, bromobenzen, 4-bromotoluen, 3-bromotoluen, 2-bromotoluen, 4-bromoanisol, 2-bromobenzonitril, 4-bromobenzaldehit, 4-bromobenzotriflorür, 2-bromopiridin, 1-bromo-2,4-dimetil benzen)

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

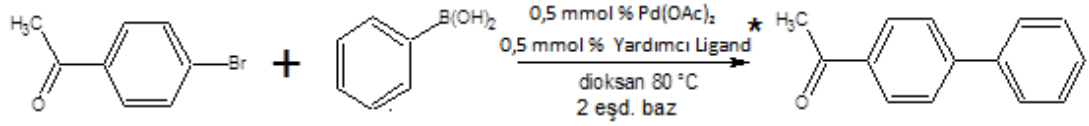


Şekil 4.1.5. Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu

Örnek reaksiyon olarak seçilen fenilboronik asit ve 4-bromoasetofenonun Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda *N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür veya bromür tuzları kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir.

Örnek reaksiyon olarak 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asit reaksiyonu seçilerek, Pd(OAc)₂ varlığında, yardımcı ligandın katalitik etkinliğini belirleyebilmek için optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşulların belirlenmesinde daha önceki bazı çalışmalar da [10, 23, 36] dikkate alınarak farklı farklı çözügen (1,4-dioksan, DMF/su, toluen) (Tablo 4.1.1), farklı süre (2s, 4s, 6s, 8s, 24s) (Tablo 4.1.2), farklı sıcaklık (25 °C, 80 °C, 110 °C) (Tablo 4.1.3), farklı baz (K₂CO₃, Cs₂CO₃, Na₂CO₃, NaOH, Li₂CO₃, CH₃COONa) (Tablo 4.1.4), farklı yardımcı ligand (*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür veya bromür) (Tablo 4.1.5), farklı katalizör oranı (1/100, 1/200 aril halojenür/ katalizör) (Tablo 4.1.6) parametreleri denenmiştir.

4.1.1. 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



4-bromoasetofenon fenilboronik asit

4-asetilbifenil

**N,N'*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinium klorür

Optimum koşulların belirlenmesi adına çözügen etkisi incelenmiştir. Tablo 4.1.1'deki sonuçlara göre farklı çözücüler denenmiş olup en yüksek ortalama izole verim 1,4-dioksan çözücüsüyle elde edilmiştir. Bu sebeple denemelerde çözücü olarak 1,4-dioksan tercih edilmiştir.

Tablo 4.1.1. Çözügen etkisi

Mol Oranı (4- bromoasetofenon/ Fenilboronik asit)	Substrat/ katalizör Oranı	Süre (saat)	Baz	Sıcaklık (°C)	Çözücü	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmo 1 (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	1,4-dioksan	50
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmo 1 (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	Toluen	40
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmo 1 (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	DMF/H ₂ O(1:1)	36

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinium klorür, çözücü 1,4-dioksan, izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

Reaksiyonun optimum koşulların belirlenmesi için süre etkisi incelenmiş, 2, 4, 6, 8 ve 24 saatlik süreler baz alınmıştır. Tablo 4.1.2'deki sonuçlara göre 2, 4, 6, 8 saatlik denemelerde eser miktarda ürün oluşumu gözlemlendiğinden, denemeler 24 saat baz alınarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.1.2. Süre Etkisi

Mol Oranı (4-bromoasetofenon/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	İzole verim* (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	2	K ₂ CO ₃	80	Eser Miktarda
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	4	K ₂ CO ₃	80	Eser Miktarda
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	6	K ₂ CO ₃	80	Eser Miktarda
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	8	K ₂ CO ₃	80	Eser Miktarda
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	50

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

^bKatalizör Pd(OAc)₂ +N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür,
çözücü 1,4-dioksan, izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

Reaksiyonun optimum koşullarının belirlenmesi için sıcaklık etkisi incelenmiştir. Tablo 4.1.3'teki veriler incelendiğinde 25 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonda ürün izole edilememiş, 80 ve 110 °C'deki % izole verimlerin ise birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle reaksiyonlar daha düşük sıcaklık olan 80 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.1.3. Sıcaklık etkisi

Mol Oranı (4- bromoasetofenon/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (saat)	Baz	Sıcaklık (°C)	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	25	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	25	-
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	Eser miktarda
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	50
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	12
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	54
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	8
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	48
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	110	6
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	110	45

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

^bKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'* bis(ferrosenilmetil)imidazolinium klorür,
çözücü 1,4-dioksan, izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonları için uygun bazı belirlemek adına çeşitli bazlar (K₂CO₃, Cs₂CO₃, NaOH, Na₂CO₃, Li₂CO₃, CH₃COONa) kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.1.4.'teki veriler incelendiğinde en etkili bazların ortalama %50 izole verimle K₂CO₃ ve ortalama %54 izole verimle Cs₂CO₃ olduğu görülmektedir. K₂CO₃ ve Cs₂CO₃ kullanıldığında elde edilen izole verimlerin diğer bazların izole verimlerine oranla yüksek olması nedeniyle fenilboronik asitin aril halojenürlerle (bromobenzen, 4-bromotoluen, 3-bromotoluen, 4-bromobenzotriflorit, 4-bromoasetofenon, 1-bromo-2,4-dimetil benzen, 2-bromobenzonitril, 4-bromoanisol, 2-bromopridin, 4-klorobenzotriflorür, 4-kloroastofenon, 2-klorobenzonitril) olan reaksiyonlarında K₂CO₃ ve Cs₂CO₃ kullanılarak % izole verimleri belirlenmiştir.

Tablo 4.1.4. Baz etkisi

Mol Oranı (4- bromoasetofenon/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	50
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	NaOH	80	43
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Na ₂ CO ₃	80	Eser Miktarda
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Li ₂ CO ₃	80	-
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	CH ₃ COONa	80	Eser miktarda
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	54

Reaksiyon Koşulları;^aKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, çözücü 1,4-dioksan, izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

4-asetilbifenil örnek reaksiyonu üzerinde *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür ve bromür tuzlarının yardımcı ligand olarak etkileri incelenmiştir.

Tablo 4.1.5'teki verilere göre katalizör olarak sadece Pd(OAc)₂, baz olarak K₂CO₃ kullanıldığında eser miktarda, Cs₂CO₃ kullanıldığında ise ortalama %12 izole verimle 4-asetilbifenil elde edilmiştir.

Baz K₂CO₃ iken *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu kullanıldığında ortalama izole verim %50; *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum bromür tuzu kullanıldığında ise ortalama izole verim %38 olarak elde edilmiştir.

Baz Cs₂CO₃ iken *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu kullanıldığında ortalama izole verim %54; *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum bromür tuzu kullanıldığında ise ortalama izole verim %43 olarak elde edilmiştir.

Yardımcı ligand olarak *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzunun kullanılması durumunda daha yüksek izole verim değerlerine ulaşıldığı için Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonlarında bu tuz kullanılmıştır.

Tablo 4.1.5. Yardımcı ligand etkisi

Mol Oranı (4- bromoasetofenon/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	Eser miktarında
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	50
^c 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	38
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	12
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	54
^c 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	43

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

^bKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür

^cKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum bromür
çözücü 1,4-dioksan, , izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

Optimum koşulların belirlenmesi adına substrat/katalizör (aril halojenür/ katalizör) mol oranları 1/100 ve 1/200 olarak alınarak izole verimler hesaplanmıştır. Her iki mol oranında da elde edilen ortalama izole verimlerin birbirine çok yakın değerler olması nedeniyle (Tablo 4.1.6) reaksiyonlarda daha az substrat/katalizör mol oranının (1/200) kullanılması tercih edilmiştir.

Tablo 4.1.6. Katalizör oranı etkisi

Mol Oranı (4- bromoasetofenon/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/100)	24	K ₂ CO ₃	80	Eser miktar
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/100)	24	K ₂ CO ₃	80	51
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	Eser miktar
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	50

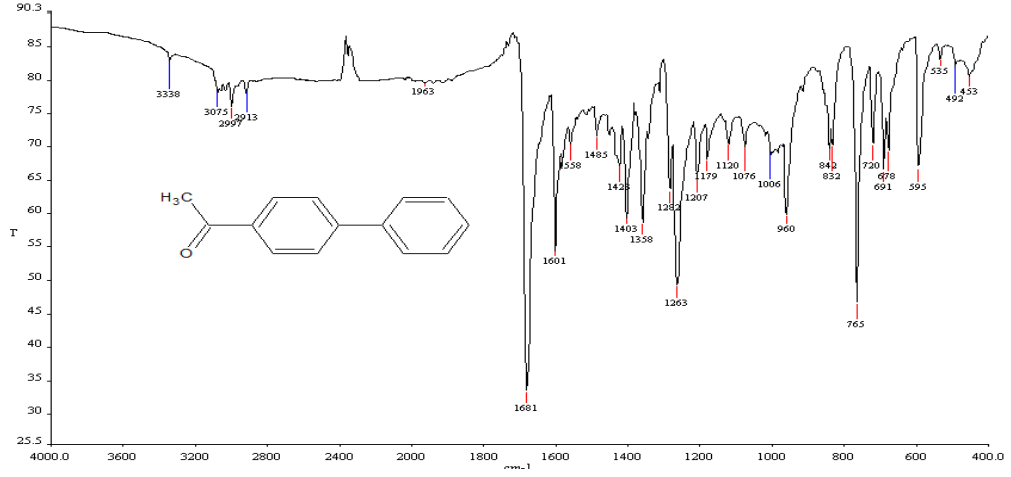
Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

^bKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür,
çözücü 1,4-dioksan, izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

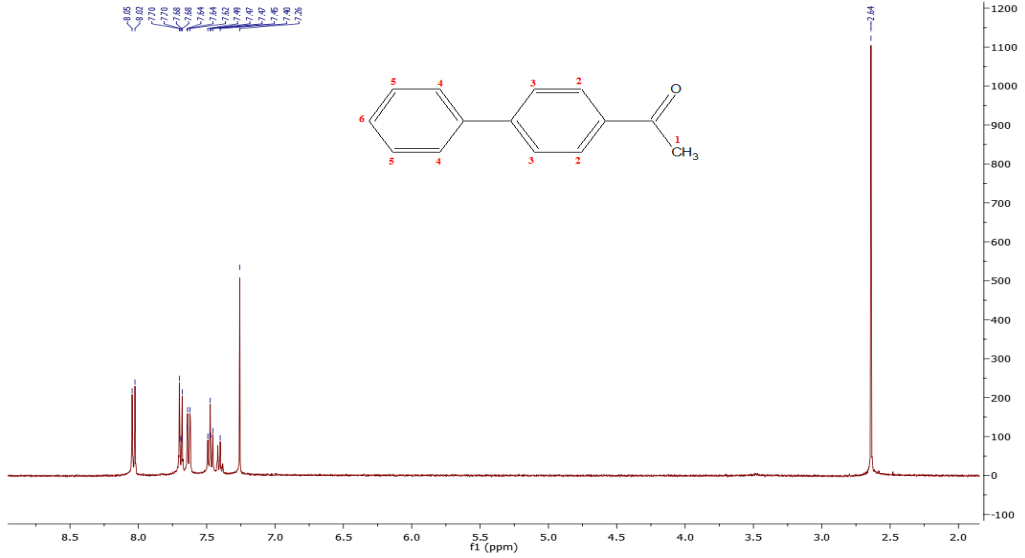
Optimum koşulları belirlemek için örnek reaksiyon 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asit arasındaki reaksiyon seçilmiştir. Tablo 4.1.1'de görüldüğü gibi, 24 saat süreyle 80 °C'de, K₂CO₃ varlığında, 1,4-dioksan çözücüsünde, yardımcı ligand olarak Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu kullanıldığında, aril halojenür/katalizör mol oranının 1/200 olması durumunda izole verim %50 çıkmıştır. En iyi sonuçlar bu koşullarda elde edildiğinden diğer katalitik testler bu koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Diğer katalitik testlerde izole verimlerin optimum koşullarda düşük çıkmasından dolayı baz (Cs₂CO₃) ve sıcaklık (110 °C) değiştirilerek izole verimlerin yükseltilmesi amaçlanmıştır.

4-bromoasetofenon ile fenilboronik asit arasında reaksiyonu sonucunda izole edilen 4-asetilbifenilin erime noktası 118 °C bulunmuştur. Ticari olarak satılan bu ürünün erime noktası 116-118 °C aralığında verilmiştir [39]. Ürüne ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4.1.6'da verilmiştir. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2997, 2913, 1681, 1601, 1558, 1425, 1403, 1358, 1363, 1207, 1120, 1076, 1006, 960, 842, 832, 765, 720, 691, 670, 595, 535, 492, 453.



Şekil 4.1.6. İzole edilen 4-asetilbifenil FT-IR spektrumu

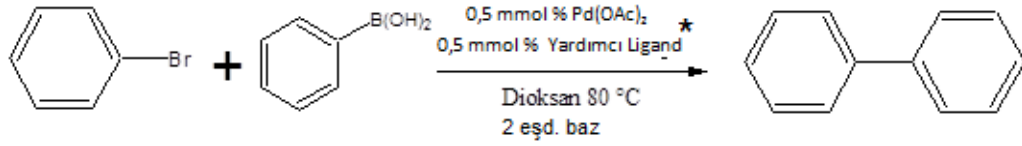
İzole edilen 4-asetilbifenilin ^1H NMR spektrumu Şekil 4.1.7’de verilmiştir. Spektrumunda gözlemlenen değerler literatürle uyum içerisindedir [38]. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8,05-8,02 (2H, Ar-H), 7,70-7,68 (2H, Ar-H), 7,64-7,62 (2H, Ar-H), 7,48 (2H, Ar-H), 7,40 (1H, Ar-H), 2.64 (3H, O=CH₃).



Şekil 4.1.7. İzole edilen 4-asetilbifenil ^1H NMR spektrumu

Ürüne ilişkin FT-IR ve ^1H NMR spektrum verileri beklenen ürünün oluşumunu desteklemektedir.

4.1.2. Bromobenzen ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



Bromobenzen fenilboronik asit

Bifenil

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

Tablo 4.1.7'deki verilere göre; katalizör olarak sadece Pd(OAc)₂ kullanıldığı, sıcaklığın 80 °C olduğu durumda, baz olarak K₂CO₃ kullanılmasıyla %4, Cs₂CO₃ kullanılmasıyla da ortalama izole verim %7 olarak bulunmuştur. Bazın değiştirilmesinin izole verim üzerinde her hangi bir etkisinin bulunmadığı sonucuna varılmıştır.

Yardımcı ligandın da reaksiyonda yer aldığı, sıcaklığın 80 °C olduğu durumda baz olarak K₂CO₃ kullanılmasıyla ortalama izole verim %13, baz olarak Cs₂CO₃ kullanılmasıyla ortalama izole verim %6 olarak bulunmuştur. K₂CO₃'ün baz olarak kullanılması durumunda izole verimi %7 kadar arttırdığı gözlenmiştir.

Tablo 4.1.7. Bromobenzen ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda 80 °C'deki veriler

Mol Oranı (bromobenzen/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	4
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	13
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	7
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	6

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂, ^bKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N*'bis (ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür çözücü 1,4-dioksan, izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

Tablo 4.1.8'deki verilere göre katalizör olarak sadece Pd(OAc)₂ kullanıldığı, sıcaklığın 110°C olduğu durumda, baz olarak K₂CO₃ kullanıldığında ortalama izole verim %7 olarak bulunurken baz olarak Cs₂CO₃ kullanıldığı durumda izole verim %10 olarak kaydedilmiştir. Cs₂CO₃'ün baz olarak kullanılması durumunda izole verimi % 3 kadar arttırdığı gözlenmiştir.

Yardımcı ligandın da reaksiyonda yer aldığı, 110°C sıcaklıkta, baz olarak K₂CO₃ kullanıldığı durumda ortalama izole verim %14 olarak bulunmuş, aynı şartlarda baz olarak Cs₂CO₃ kullanılmasıyla ortalama izole verim %11 olarak bulunmuştur. K₂CO₃'ün baz olarak kullanılması durumunda izole verimi yaklaşık %3 kadar arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.1.8. Bromobenzen ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda 110 °C'deki veriler

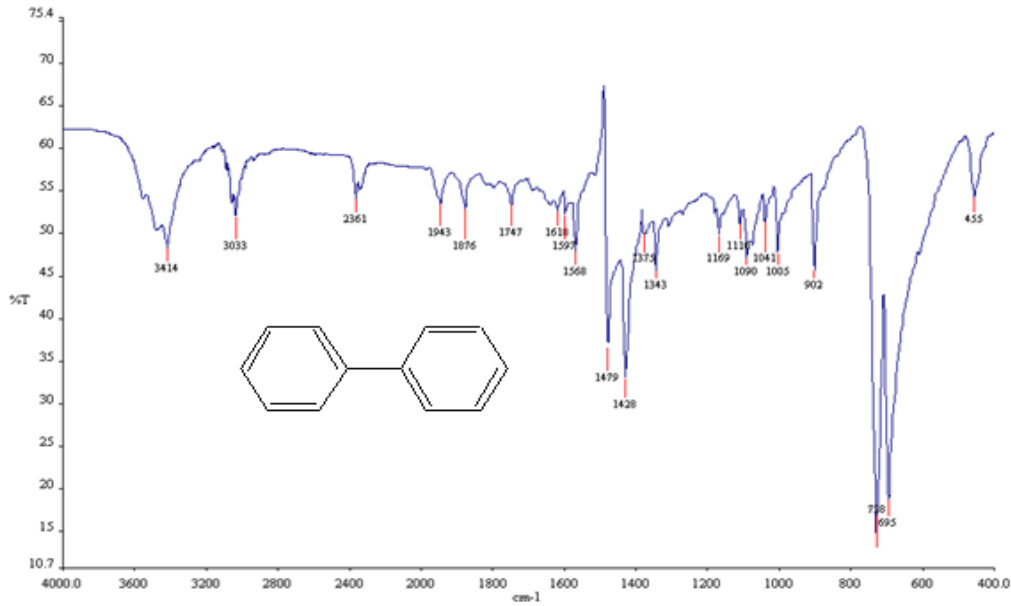
Mol Oranı (bromobenzen/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	7
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	14
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	110	10
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	110	11

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

^bKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinium klorür
çözücü olarak 1,4-dioksan, izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

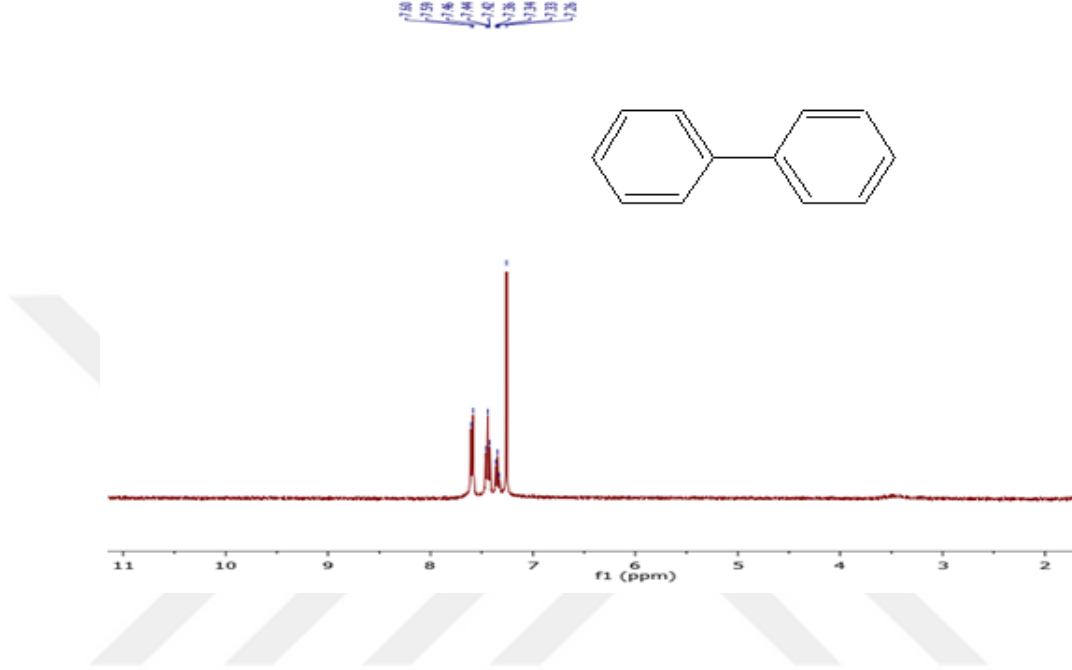
*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

Bromobenzen ile fenilboronik asit arasındaki reaksiyon sonucunda izole edilen bifenilin erime noktası 68 °C bulunmuştur. Ticari olarak satılan bu ürünün erime noktası 68-70 °C aralığında verilmiştir [40]. Ürüne ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4.1.8'de verilmiştir. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3414, 3033, 1943, 1876, 1747, 1618, 1597, 1568, 1479, 1428, 1375, 1343, 1169, 1120, 1090, 1041, 1005, 902, 768, 695, 455.



Şekil 4.1.8. İzole edilen bifenilin FT-IR spektrumu

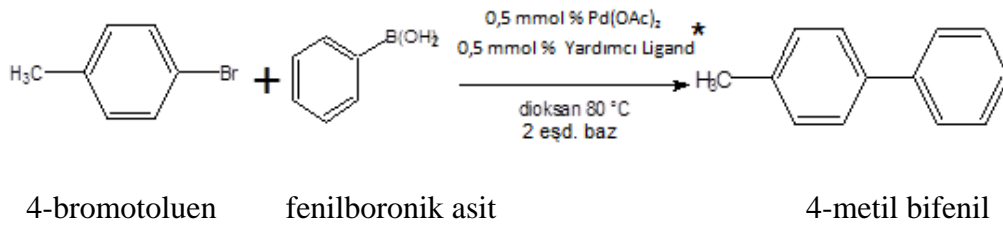
İzole edilen bifenilin ^1H NMR spektrumu Şekil 4.1.9'da verilmiştir. Spektrumunda gözlemlenen değerler literatürle uyum içerisindedir [38]. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7,60 (4H, Ar-H), 7,48 (4H, Ar-H), 7,34 (2H, Ar-H) (Şekil 4.1.9).



Şekil 4.1.9. İzole edilen bifenilin ^1H NMR spektrumu

Ürüne ilişkin FT-IR ve ^1H NMR spektrum verileri beklenen ürünün oluşumunu desteklemektedir.

4.1.3. 4-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



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

Tablo 4.1.9'daki verilere göre; katalizör olarak sadece Pd(OAc)₂ veya Pd(OAc)₂ + yardımcı ligand kullanıldığı, sıcaklık 80 °C ve 110 °C olduğunda ve baz olarak K₂CO₃ veya Cs₂CO₃ kullanıldığında ürün izole edilememiştir.

Tablo 4.1.9. 4-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda 80 °C ve 110 °C'deki veriler

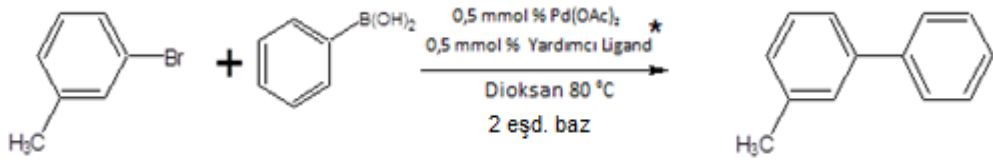
Mol Oranı (4-bromotoluen/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80,	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	-
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	-
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	-
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	110	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	110	-

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

^bKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, çözücü olarak 1,4-dioksan izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

4.1.4. 3-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



3-bromotoluen

fenilboronik asit

3-metil bifenil

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

Tablo 4.1.10'daki verilere göre; katalizör olarak sadece Pd(OAc)₂ veya Pd(OAc)₂ + yardımcı ligand kullanıldığı, sıcaklık 80 °C ve 110 °C olduğunda ve baz olarak K₂CO₃ veya Cs₂CO₃ kullanıldığında ürün izole edilememiştir.

Tablo 4.1.10. 3-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda 80 °C ve 110 °C deki veriler

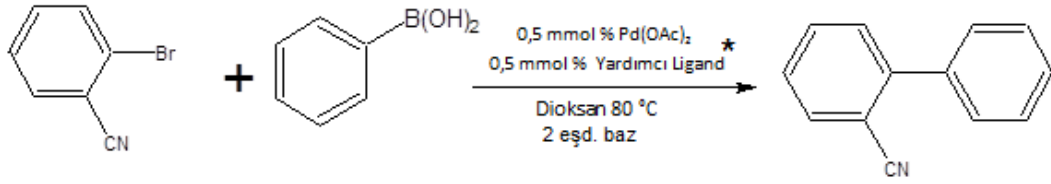
Mol Oranı (3-bromotoluen/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	-
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	-

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

^bKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür
çözücü 1,4-dioksan, izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

4.1.5. 2-bromobenzonitril ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



2-bromobenzonitril fenilboronik asit

Bifenil 2-karbonitril

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

Tablo 4.1.11'deki verilere göre; katalizör olarak sadece Pd(OAc)₂ kullanıldığı, sıcaklığın 80°C olduğu durumda baz olarak hem K₂CO₃ hem Cs₂CO₃ kullanıldığında ürün izole edilememiştir.

Yardımcı ligandın da reaksiyonda yer aldığı, sıcaklığın 80 °C olduğu, baz olarak K₂CO₃ kullanıldığı durumda ortalama izole verim %57 olarak bulunmuş, aynı şartlarda baz olarak Cs₂CO₃ kullanılmasıyla ortalama izole verim yaklaşık %58 olarak bulunmuştur. Bu durumda bazın değiştirilmesinin izole verimi etkilemediği görülmüştür.

Yardımcı ligandın da reaksiyonda yer aldığı, sıcaklığın 110 °C'de olduğu, baz olarak K₂CO₃ kullanıldığı durumda izole verim %55 olarak bulunmuştur. 80°C'de K₂CO₃ ve Cs₂CO₃ kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde izole verimler neredeyse aynı olduğu için 110°C'de sadece K₂CO₃ denenmiştir.

Tablo 4.1.11. 2-bromobenzonitril ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda 80 °C'deki veriler

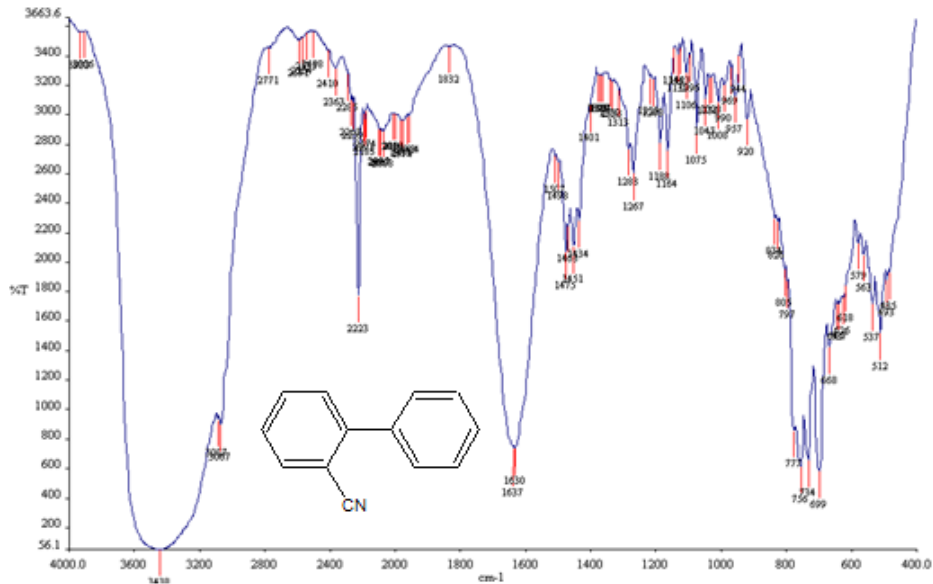
Mol Oranı (2- bromobenzonitril/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	57
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	58
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	55

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

^bKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür
çözücü 1,4-dioksan, izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

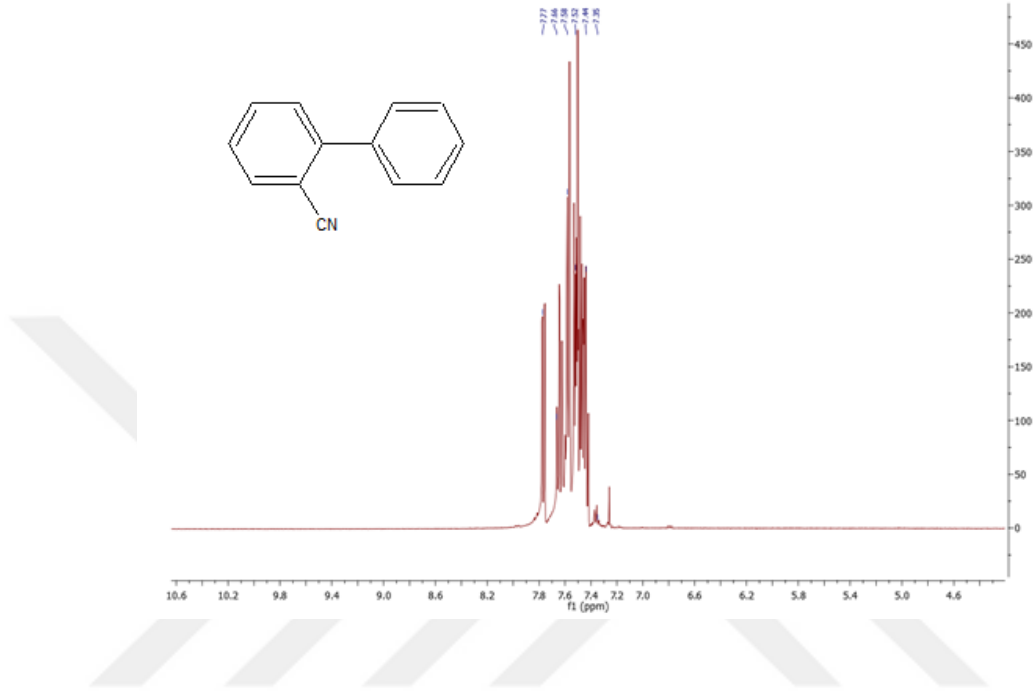
*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

Ürüne ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4.1.10'da verilmiştir. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3438, 2223, 1637, 1630, 1522, 1488, 1475,1451, 1434, 1313, 1288, 1267, 1164, 1108, 1106, 1075, 1008, 920, 833, 805, 772, 756, 734, 699, 579, 563, 537, 512, 435.



Şekil 4.1.10. İzole edilen bifenil 2-karbonitrile ait FT-IR spektrumu

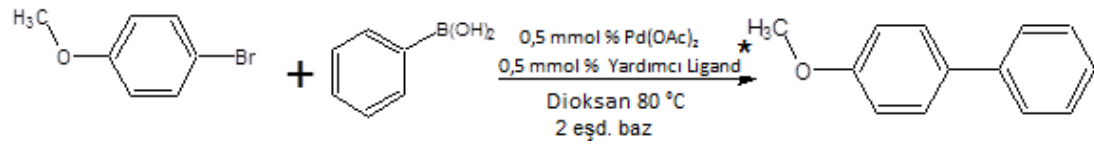
İzole edilen bifenil 2-karbonitrilin ^1H NMR spektrumu şekil 4.1.11’de verilmiştir. Spektrumunda gözlemlenen değerler literatürle uyum içerisindedir [38]. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7,75 (2H, Ar-H), 7,66 (1H, Ar-H), 7,58 (2H, Ar-H), 7,52 (3H, Ar-H), 7,44 (2H, Ar-H) (Şekil 4.1.11).



Şekil 4.1.11. İzole edilen bifenil 2-karbonitrile ait ^1H NMR spektrumu

Ürüne ilişkin FT-IR ve ^1H NMR spektrum verileri beklenen ürünün oluşumunu desteklemektedir.

4.1.6. 4-bromoanisol ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



4-bromoanisol

fenilboronik asit

4-metoksibifenil

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

Tablo 4.1.12'deki verilere göre; katalizör olarak sadece Pd(OAc)₂ kullanıldığı, sıcaklığın 80 °C olduğu durumda baz olarak K₂CO₃ kullanıldığında ürün elde edilemezken, Cs₂CO₃ kullanıldığında %9 ile ürün elde edilmiştir. Cs₂CO₃ kullanılması izole verimi %9 artırmıştır.

Yardımcı ligandın da reaksiyonda yer aldığı, sıcaklığın 80°C'de olduğu, baz olarak K₂CO₃ kullanıldığı durumda ortalama izole verim %8 olarak bulunmuştur.

Yardımcı ligandın da reaksiyonda yer aldığı, sıcaklığın 80°C'de olduğu, baz olarak Cs₂CO₃ kullanıldığı ortalama izole verim yaklaşık %26 olarak bulunmuştur. Baz olarak Cs₂CO₃'ın kullanılması izole verimi %18 kadar artırmıştır.

Tablo 4.1.12. 4-bromoanisol ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda 80 °C'deki veriler

Mol Oranı (4-bromoanisol/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	8
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	9
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	26

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

^bKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'* bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür
çözücü 1,4-dioksan, izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

*Her deneme iki kez tekrar edilerek ortalama sonuç verilmiştir.

Tablo 4.1.13'teki verilere göre; katalizör olarak sadece Pd(OAc)₂ kullanıldığı, sıcaklığın 110 °C'de olduğu, baz olarak K₂CO₃ kullanıldığı durumda ortalama izole verim %9 olarak bulunurken, aynı şartlarda yardımcı ligandın da reaksiyonda yer almasıyla ortalama %16 izole verim bulunmuştur.

Tablo 4.1.13. 4-bromoanisol ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda 110 °C'deki veriler

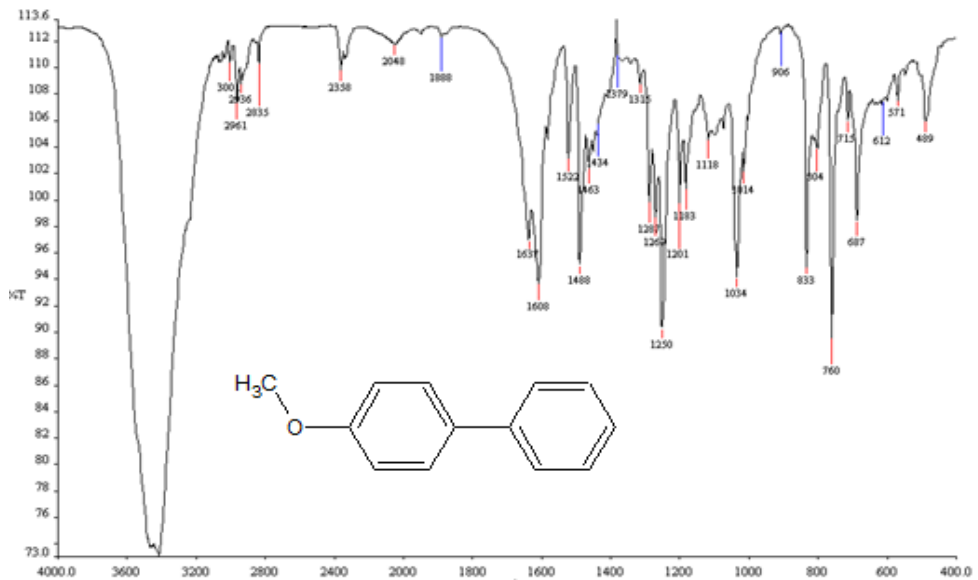
Mol Oranı (4-bromoanisol/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	9
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	16

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

^bKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür
çözücü 1,4-dioksan, izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

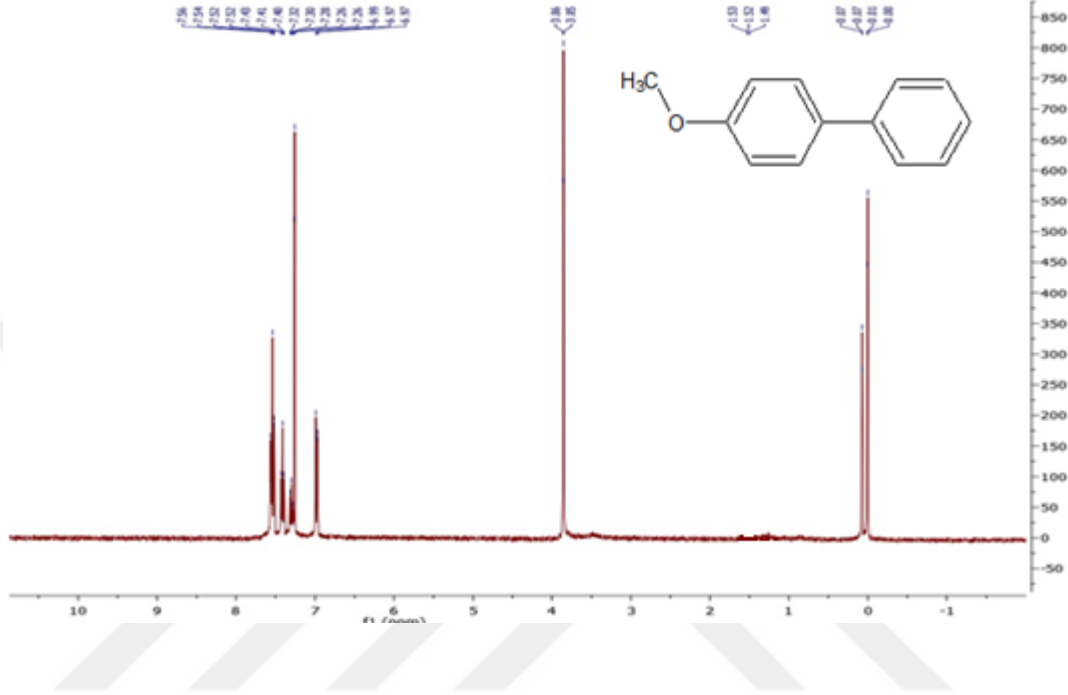
*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

4-bromoanisol ile fenilboronik asit arasında reaksiyonu sonucunda izole edilen 4-
metoksibifenilin erime noktası 88 °C bulunmuştur. Ticari olarak satılan bu ürünün
erime noktası 86-90 °C aralığında verilmiştir [42]. Ürüne ilişkin FT-IR spektrumu
Şekil 4.1.12'de verilmiştir. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3001, 2961, 2936, 2835,1888, 1637,
1608, 1522, 1488, 146, 1434, 1379, 1287, 1269, 1250, 1201, 1103, 1100, 1034, 1014,
833, 804, 760, 687, 571, 489.



Şekil 4.1.12. İzole edilen 4-metoksibifenile ait FT-IR spektrumu

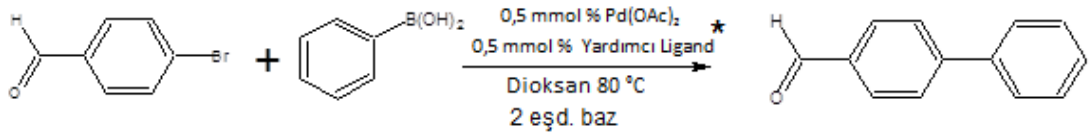
İzole edilen 4-metoksibifenilin ¹H NMR spektrumu şekil 4.1.13'te verilmiştir. Spektrumunda gözlemlenen değerler literatürle uyum içerisindedir [38]. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,56-7,54 (4H, Ar-H), 7,43 (2H, Ar-H), 7,32 (1H, Ar-H), 7,00 (2H, Ar-H), 3,87 (3H, OCH₃).



Şekil 4.1.13. İzole edilen 4-metoksibifenilin ¹H NMR spektrumu

Ürüne ilişkin FT-IR ve ¹H NMR spektrum verileri beklenen ürünün oluşumunu desteklemektedir.

4.1.7. 4-bromobenzaldehit ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



4-bromobenzaldehit fenilboronik asit

Bifenil 4-karbaldehit

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

Tablo 4.1.14'teki verilere göre; katalizör olarak sadece Pd(OAc)₂ kullanıldığı, sıcaklığın 80°C olduğu durumda baz olarak K₂CO₃ ve Cs₂CO₃ kullanıldığında ürün elde edilememiştir.

Yardımcı ligandın da reaksiyonda yer aldığı, sıcaklığın 80 °C olduğu, baz olarak K₂CO₃ kullanıldığı durumda ortalama izole verim %46 olarak bulunmuş, aynı şartlarda Cs₂CO₃ kullanıldığında ise ortalama izole verim %45 olarak bulunmuştur. Bu şartlar için bazın değiştirilmesinin izole verimde bir değişiklik sağlamadığı görülmüştür.

Yardımcı ligandın da reaksiyonda yer aldığı, sıcaklığın 110 °C olduğu, baz olarak K₂CO₃ kullanıldığı durumda ortalama izole verim %40 olarak bulunmuş, aynı şartlarda Cs₂CO₃ kullanıldığında ise ortalama izole verim %37 olarak bulunmuştur. Bu şartlar için bazın değiştirilmesinin izole verimde ciddi bir değişiklik sağlamadığı görülmüştür.

Tablo 4.1.14. 4-bromobenzaldehit ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonundaki verileri

Mol Oranı (4- bromobenzaldehit/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	46
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	45
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	40
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	110	37

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

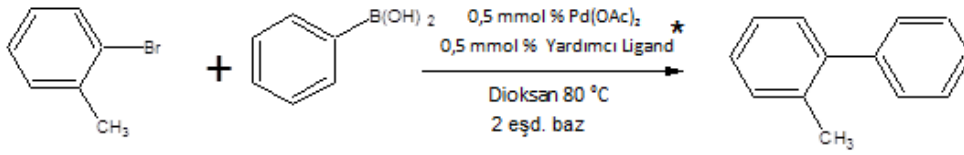
^bKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür, çözücü 1,4-dioksan, izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

^{*}Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

4-bromobenzaldehit ile fenilboronik asit arasında reaksiyonu sonucunda izole edilen bifenil 4-karbaldehitin erime noktası 52 °C bulunmuştur. Ticari olarak satılan bu ürünün erime noktası 57-59 °C aralığında verilmiştir [43]. Ürüne ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4.1.9'de verilmiştir. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3555, 3413, 3028, 2924,

Ürüne ilişkin FT-IR ve ¹H NMR spektrum verileri beklenen ürünün oluşumunu desteklemektedir.

4.1.8. 2-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



2-bromotoluen fenilboronik asit

2-metil bifenil

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

Tablo 4.1.15'teki verilere göre; yardımcı ligand + Pd(OAc)₂ kullanılarak ve katalizör olarak sadece Pd(OAc)₂ kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda K₂CO₃ ve Cs₂CO₃, 80 °C ve 110 °C'de kullanılmış fakat ürün elde edilememiştir.

Tablo 4.1.15. 2-bromotoluen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonuna ait veriler

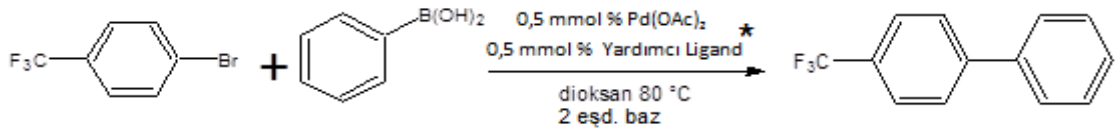
Mol Oranı (2-bromotoluen/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	110	-

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

^bKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür
çözücü 1,4-dioksan, izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

4.1.9. 4-bromobenzotriflorür ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



4-bromobenzotriflorür fenilboronik asit

4-fluorometilbifenil

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

Tablo 4.1.16'daki verilere göre; yardımcı ligand + Pd(OAc)₂ kullanılarak ve katalizör olarak sadece Pd(OAc)₂ kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda K₂CO₃ ve Cs₂CO₃, 80 °C ve 110 °C'de kullanılmış fakat ürün elde edilememiştir.

Tablo 4.1.16. 4-bromobenzotriflorür ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonuna ait veriler

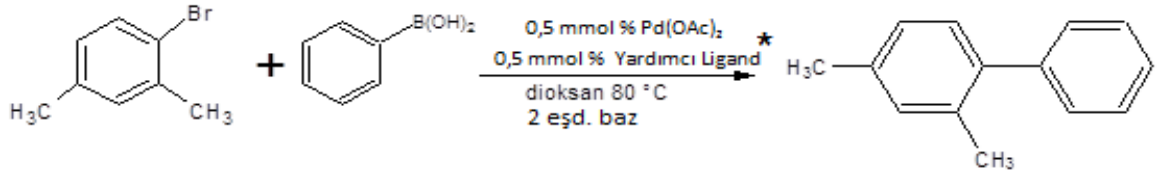
Mol Oranı (4- bromobenzotriflorür/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	-
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	110	-

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

^bKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür,
çözücü 1,4-dioksan, izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

4.1.10. 1-bromo-2,4-dimetil benzen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



1-bromo-2,4-dimetil benzen fenilboronik asit

2,4-dimetil bifenil

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

Tablo 4.1.17'deki verilere göre; yardımcı ligand + Pd(OAc)₂ kullanılarak ve katalizör olarak sadece Pd(OAc)₂ kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda K₂CO₃ ve Cs₂CO₃, 80 °C ve 110 °C'de kullanılmış fakat ürün elde edilememiştir.

Tablo 4.1.17. 1-bromo-2,4-dimetil benzen ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonuna ait veriler

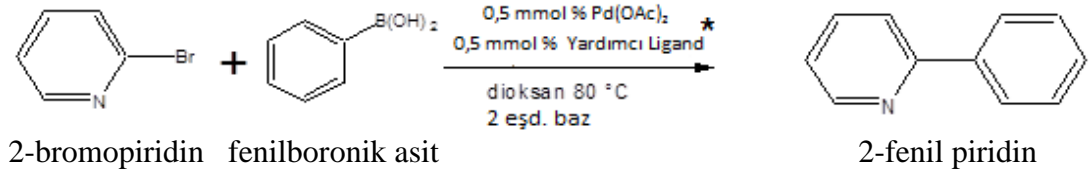
Mol Oranı (1-bromo-2,4- dimetil benzen/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	-
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	110	-

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

^bKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür
çözücü 1,4-dioksan, izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

4.1.11. 2-bromopiridin ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu



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

Tablo 4.1.18'deki verilere göre; yardımcı ligand + Pd(OAc)₂ kullanılarak ve katalizör olarak sadece Pd(OAc)₂ kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda K₂CO₃ ve Cs₂CO₃, 80 °C ve 110 °C'de kullanılmış fakat ürün elde edilememiştir.

Tablo 4.1.18. 2-bromopiridin ve fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonuna ait veriler

Mol Oranı (2-bromo piridin/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	*İzole verim (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	-
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	-
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	110	-

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

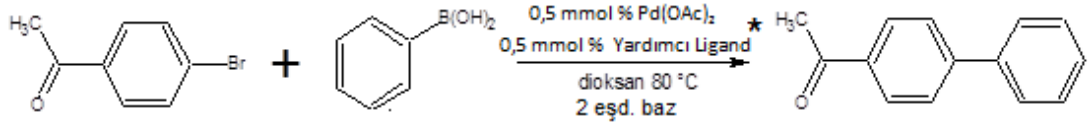
^bKatalizör Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür,
çözücü 1,4-dioksan, izole verimler aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

4.2. GC

Bazı Suzuki-Miyaura reaksiyonlarının (aril halojenür; 4-bromoasetofenon, bromobenzen, 4-bromoanisol) verim tayini ve % dönüşümleri gaz kromatografisi (GC) kullanılarak analiz edilmiştir. GC çalışmaları için genel prosedür (Bknz. Materyal Yöntem 3.4.1.) verilmiştir.

4.2.1. 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunun GC ile incelenmesi



4-bromoasetofenon fenilboronik asit

4-asetilbifenil

Tablo 4.2.1'de yer alan 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki kenetlenme reaksiyonunda kullanılan farklı bazların % GC verim ve % GC dönüşüm

verileri incelendiğinde en etkili bazların K_2CO_3 ve Cs_2CO_3 olduğu görülmektedir. Tablo 4.1.1’de (Bknz. Bölüm 4.1.) yer alan izole verimler K_2CO_3 için %50 ve Cs_2CO_3 için %54’tür. Tablo 4.2.1’de incelenen bir diğer parametre $Pd(OAc)_2$ varlığında *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür ve bromür tuzlarının katalitik aktivite olarak hangisinin daha etkin bir sonuç vereceğidir. *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu kullanıldığında daha yüksek verim elde edilmiştir.



Tablo 4.2.2’de yer alan bromobenzen ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunun GC verileri incelendiğinde katalizör olarak sadece Pd(OAc)₂ kullanıldığında elde edilen değerlerde, Pd(OAc)₂ + tuz kullanıldığında da ciddi bir artış olmamıştır.

Tablo 4.2.2. Bromobenzen ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunun GC ile incelenmesi sonucunda elde edilen veriler

Mol Oranı (bromobenzen/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	GC verim* (%)	GC Dönüşüm (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	5	11
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	17	32
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	35	61
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	35	61
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	7	13
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	110	15	30
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	110	30	51
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	110	30	54

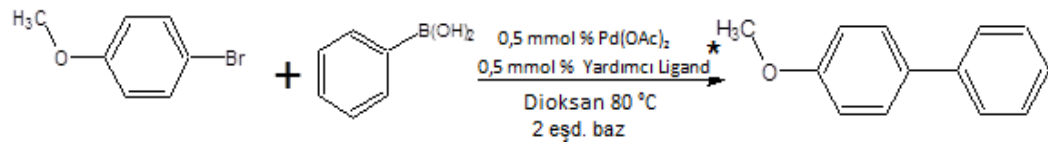
Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

^bKatalizör Pd(OAc)₂+N,N'-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür

GC verimleri aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

4.2.3. 4-Bromoanisol ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunun GC ile incelenmesi



4-bromoanisol

fenilboronik asit

4-metoksibifenil

Tablo 4.2.3’te yer alan 4-bromoanisol ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunun GC verileri incelendiğinde katalizör

olarak sadece Pd(OAc)₂ kullanıldığında elde edilen verimler düşüktür. Pd(OAc)₂+ tuz kullanıldığında da % GC verimlerde ciddi oranda bir artış olmamıştır.

Tablo 4.2.3 4-bromoanisol ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki- Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunun GC ile incelenmesi sonucunda elde edilen veriler

Mol Oranı (4- bromoanisol/ Fenilboronik asit)	Substrat/katalizör Oranı	Süre (s)	Baz	Sıcaklık (°C)	GC verim* (%)	GC Dönüşüm (%)
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	2	5
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	K ₂ CO ₃	80	9	20
^a 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	7	16
^b 1 mmol /1,5 mmol	0,005mmol (1/200)	24	Cs ₂ CO ₃	80	26	46

Reaksiyon Koşulları; ^aKatalizör Pd(OAc)₂,

^bKatalizör Pd(OAc)₂+*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür
GC verimleri aril halojenüre göre hesaplanmıştır.

*Her deneme iki kez tekrar edilerek, ortalama sonuç verilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada öncelikle *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür ve *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum bromür tuzları literatüre göre sentezlenmiştir [27]. Elde edilen tuzların katalitik aktiviteleri ilk olarak Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında fenilboronik asit ile aril halojenür türevlerinin (4-bromoasetofenon, bromobenzen, 4-bromotoluen, 3-bromotoluen, 2-bromotoluen, 4-bromoanisol, 2-bromobenzonitril, 4-bromobenzaldehit, 4-bromobenzotriflorür, 2-bromopiridin, 1-bromo-2,4-dimetil benzen) varlığında test edilmiştir.

Sentezlenen tuzların Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonlarında yardımcı ligand olarak kullanılması ve katalitik aktivitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, 4-bromoasetofenon ve fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu örnek reaksiyon olarak seçilmiştir. Daha sonra bu reaksiyon için optimum koşulların belirlenmesi adına daha önceki bazı çalışmalar da [10, 23, 36] dikkate alınarak çeşitli parametreler farklı çözen (dioksan, DMF/H₂O, toluen) (Tablo 4.1.1), farklı süre (2s, 4s, 6s, 8s, 24s) (Tablo 4.1.2), farklı sıcaklık (25 °C, 80 °C, 110 °C) (Tablo 4.1.3), farklı baz (K₂CO₃, Cs₂CO₃, Na₂CO₃, NaOH, Li₂CO₃, CH₃COONa) (Tablo 4.1.4), farklı yardımcı ligand (*N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür ve bromür) (Tablo 4.1.5), farklı katalizör oranı (aril halojenür/katalizör 1/100, 1/200) (Tablo 4.1.6) parametreleri göz önüne alınmıştır. 24 saat süreyle 80 °C'de, K₂CO₃ varlığında, 1,4-dioksan çözücüsünde, katalizör olarak Pd(OAc)₂ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu kullanıldığında, aril halojenür/katalizör mol oranının 1/200 olması ile optimum şartların sağlandığı belirlenmiştir. Ancak katalitik testlerde izole verimlerin optimum koşullarda beklenenden düşük çıkması nedeniyle izole verimleri artırabilme olasılığı göz önüne alınarak baz (Cs₂CO₃) ve sıcaklık (110 °C) değiştirilerek denemeler gerçekleştirilmiştir.

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

Farklı aril halojenürler (4-bromoasetofenon, bromobenzen, 4-bromotoluen, 3-bromotoluen, 2-bromotoluen, 4-bromoanisol, 2-bromobenzonitril, 4-bromobenzaldehit, 4-bromobenzotriflorür, 2-bromopiridin, 1-bromo-2,4-dimetil benzen) ile fenilboronik asit arasında katalizör olarak Pd(OAc)₂ ve Pd(OAc)₂ + yardımcı ligand kullanılarak gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonlarında elde edilen izole verimler ve bazı aril halojenürler (4-bromoasetofenon, bromobenzen, 4-bromoanisol) ile fenilboronik asit arasında gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonlarında elde edilen ürüne ait GC verimleri (sıra no: 1-8, 16, 17, 21-30, 33, 34) tablo 5.1’de verilmiştir. Tablo 5.1’deki verilere göre; GC analizi ile verimleri belirlenen reaksiyonlara ilişkin % verimlerle, aynı reaksiyonların izole verimleri karşılaştırıldığında ürünlere ilişkin GC verimlerinin daha yüksek olduğu tablo 5.1’de (sıra no: 1-8, 16, 17, 21-30, 33, 34) görülebilir. Bu farklılık deneysel hatalardan kaynaklanabilir. Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında en yüksek izole ürün verimleri; 4-bromoasetofenon ve fenilboronik asit reaksiyonunda %50 ve %54 (Tablo 5.1 sıra no: 3, 8) olarak ve 2-bromobenzonitril ve fenilboronik asit arasındaki reaksiyonundada %55, %57, %58 (Tablo 5.1 sıra no: 36, 37, 39) olarak elde edilmiştir.

Tablo 5.1’deki verilere göre; Suzuki-Miyaura reaksiyonlarındaki en yüksek GC ürün verimleri 4-bromoasetofenon ve fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda %66 ve %75 (Tablo 5.1 sıra no: 3, 8) olarak elde edilmiştir.

Tablo 5.1’deki verilere göre Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonlarında kullanılan *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinium klorür ve *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinium bromür tuzlarının izole ve GC verim değerleri birbirine yakın olmalarına rağmen *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinium klorür tuzu az da olsa daha iyi bir katalitik performans sunmuştur.

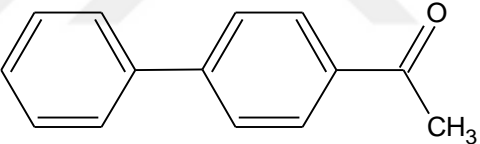
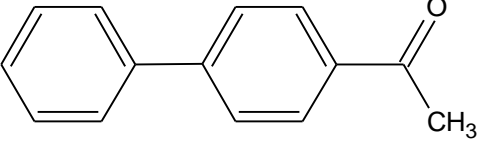
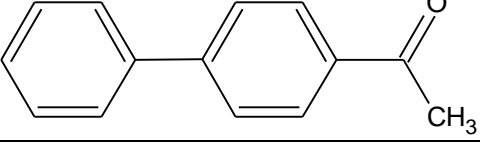
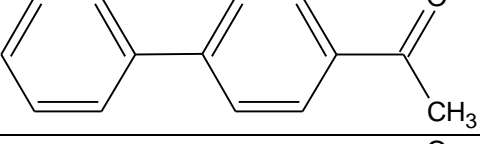
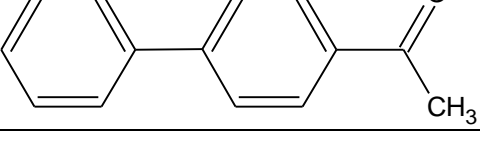
Sonuç olarak Pd(OAc)₂ varlığında, yardımcı ligand olarak kullanılan *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinium klorür tuzu 4-bromoasetofenon ve fenilboronik

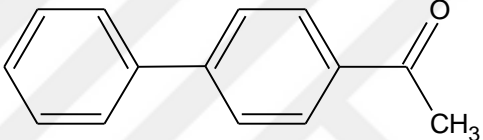
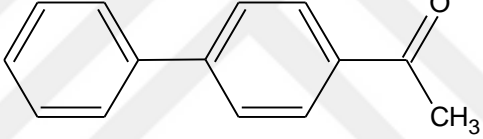
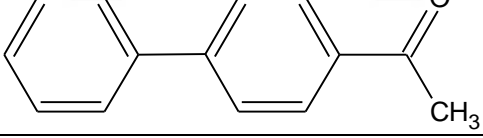
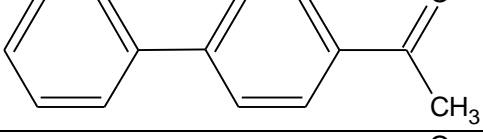
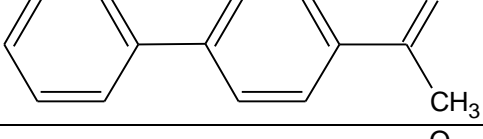
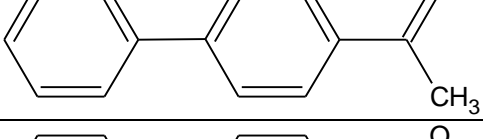
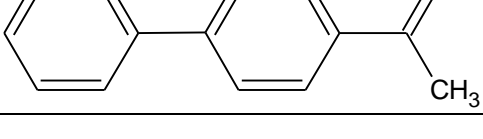
asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu hariç seçilen diğer reaksiyonlarda yüksek bir katalitik aktivite gösterememiştir.

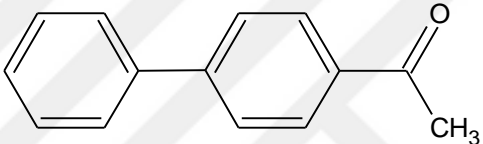
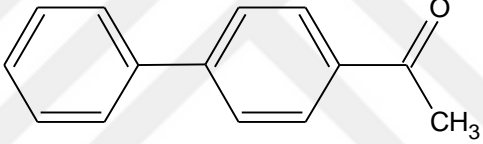
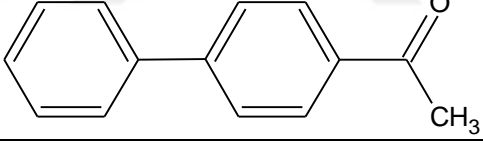
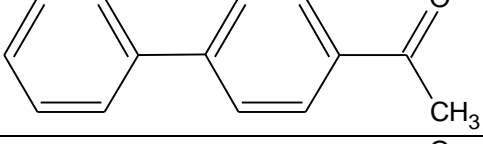
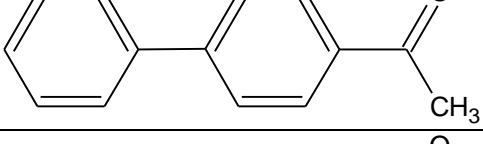
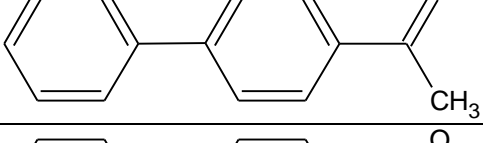
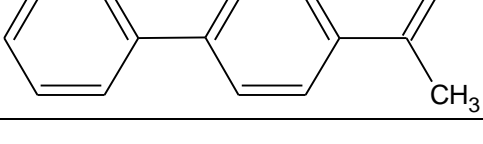
Literatürde elde edilen değerlerle kıyaslandığında *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzunun Suzuki-Miyaura reaksiyonları için çok etkin bir yardımcı ligand olmadığı sonucuna varılmıştır [10].

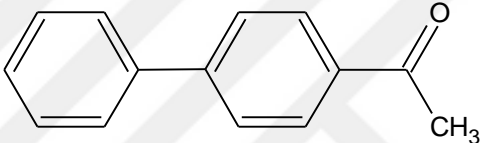
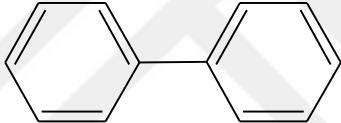
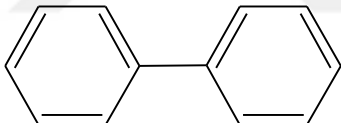
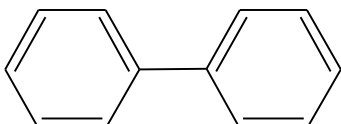
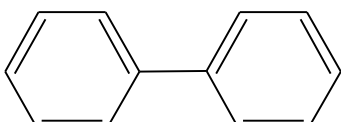
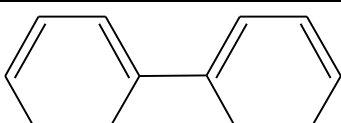
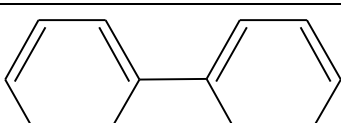
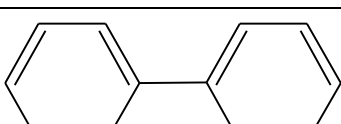


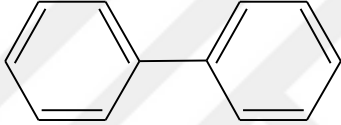
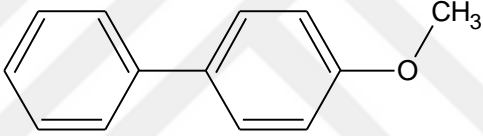
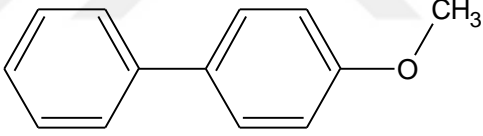
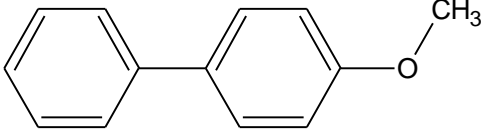
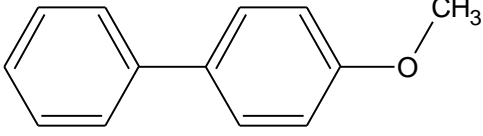
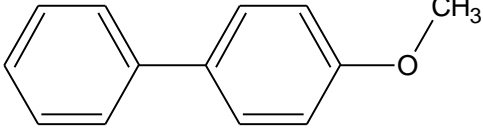
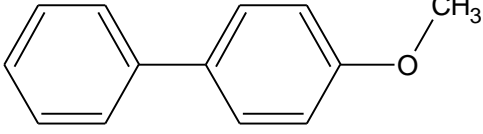
Tablo 5.1. Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonları sonucunda elde edilen veriler

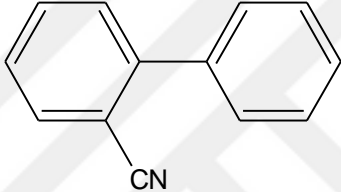
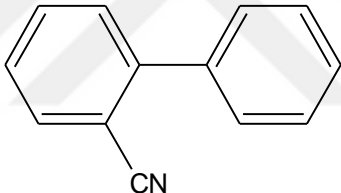
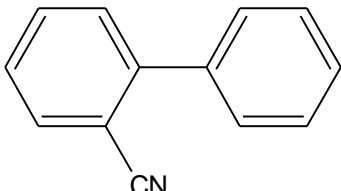
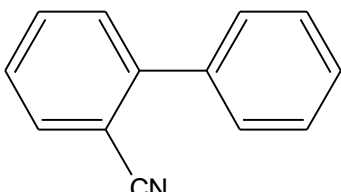
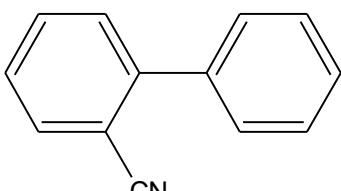
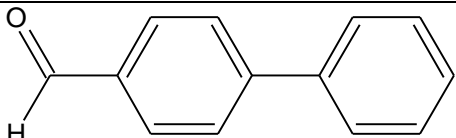
SIRA NO	ARİL HALOJENÜR	ÜRÜN	BAZ	ÇÖZÜCÜ	SICAKLIK (°C)	SÜRE (s)	İZOLE VERİM* (%)	GC VERİM* (%)
1**	4-Bromoasetofenon		K ₂ CO ₃	1,4-dioksan	80	24	Eser Miktarda	46
2**	4-Bromoasetofenon		Cs ₂ CO ₃	1,4-dioksan	80	24	12	66
3	4-Bromoasetofenon		K ₂ CO ₃	1,4-dioksan	80	24	50	66
4	4-Bromoasetofenon		NaOH	1,4-dioksan	80	24	43	50
5	4-Bromoasetofenon		Na ₂ CO ₃	1,4-dioksan	80	24	Eser Miktarda	41

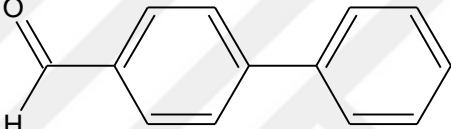
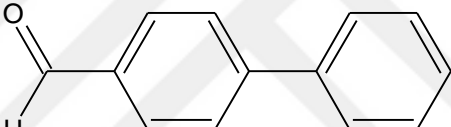
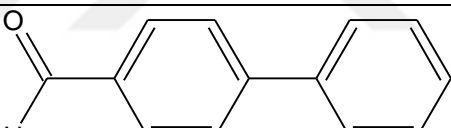
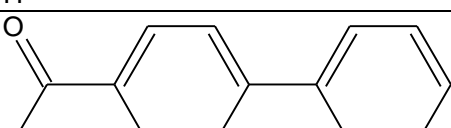
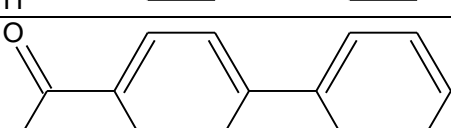
6	4-Bromoasetofenon		Li_2CO_3	1,4-dioksan	80	24	-	8
7	4-Bromoasetofenon		CH_3COONa	1,4-dioksan	80	24	Eser Miktarda	22
8	4-Bromoasetofenon		Cs_2CO_3	1,4-dioksan	80	24	54	75
9	4-Bromoasetofenon		K_2CO_3	Toluen	80	24	40	
10	4-Bromoasetofenon		K_2CO_3	DMF/H ₂ O (1:1)	80	24	36	
11	4-Bromoasetofenon		K_2CO_3	1,4-dioksan	Oda sıcaklığı	24	-	
12**	4-Bromoasetofenon		K_2CO_3	1,4-dioksan	110	24	8	

13	4- Bromoasetofenon		K_2CO_3	1,4- dioksan	110	24	48	
14**	4- Bromoasetofenon		Cs_2CO_3	1,4- dioksan	110	24	6	
15	4- Bromoasetofenon		Cs_2CO_3	1,4- dioksan	110	24	45	
16***	4- Bromoasetofenon		K_2CO_3	1,4- dioksan	80	24	39	55
17***	4- Bromoasetofenon		Cs_2CO_3	1,4- dioksan	80	24	43	67
18	4- Bromoasetofenon		K_2CO_3	1,4- dioksan	80	4	Eser Miktarda	
19	4- Bromoasetofenon		K_2CO_3	1,4- dioksan	80	6	Eser Miktarda	

20	4-Bromoasetofenon		K_2CO_3	1,4-dioksan	80	8	-	
21**	Bromobenzen		K_2CO_3	1,4-dioksan	80	24	4	5
22	Bromobenzen		K_2CO_3	1,4-dioksan	80	24	13	17
23**	Bromobenzen		K_2CO_3	1,4-dioksan	110	24	7	7
24	Bromobenzen		K_2CO_3	1,4-dioksan	110	24	14	15
25**	Bromobenzen		Cs_2CO_3	1,4-dioksan	80	24	7	35
26	Bromobenzen		Cs_2CO_3	1,4-dioksan	80	24	6	35
27**	Bromobenzen		Cs_2CO_3	1,4-dioksan	110	24	10	30

28	Bromobenzen		Cs_2CO_3	1,4-dioksan	110	24	11	30
29**	4-bromoanisol		K_2CO_3	1,4-dioksan	80	24	-	2
30	4-bromoanisol		K_2CO_3	1,4-dioksan	80	24	8	9
31**	4-bromoanisol		K_2CO_3	1,4-dioksan	110	24	9	
32	4-bromoanisol		K_2CO_3	1,4-dioksan	110	24	16	
33**	4-bromoanisol		Cs_2CO_3	1,4-dioksan	80	24	9	7
34	4-bromoanisol		Cs_2CO_3	1,4-dioksan	80	24	26	26

35**	2-bromobenzonitril		K_2CO_3	1,4-dioksan	80	24	-	
36	2-bromobenzonitril		K_2CO_3	1,4-dioksan	80	24	57	
37	2-bromobenzonitril		K_2CO_3	1,4-dioksan	110	24	55	
38**	2-bromobenzonitril		Cs_2CO_3	1,4-dioksan	80	24	-	
39	2-bromobenzonitril		Cs_2CO_3	1,4-dioksan	80	24	58	
40**	4-bromobenzaldehit		K_2CO_3	1,4-dioksan	80	24	-	

41	4- bromobenzaldehit		K_2CO_3	1,4- dioksan	80	24	46	
42**	4- bromobenzaldehit		Cs_2CO_3	1,4- dioksan	80	24	-	
43	4- bromobenzaldehit		Cs_2CO_3	1,4- dioksan	80	24	45	
44	4- bromobenzaldehit		K_2CO_3	1,4- dioksan	110	24	40	
45	4- bromobenzaldehit		Cs_2CO_3	1,4- dioksan	110	24	37	

Reaksiyon Koşulları: 0,005 mmol $Pd(OAc)_2$ + 0,005 mmol *N,N'*Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum klorür tuzu, 1 mmol aril halojenür, 1.5 mmol fenilboronik asit, 4 mL çözücü (1,4-dioksan), sıcaklık (80 °C veya 110 °C) 2 mmol baz (K_2CO_3 veya Cs_2CO_3).

*Reaksiyonların % verimleri 2 kez tekrarlar ortalama alınarak hesaplanmıştır.

Katalizör olarak sadece $Pd(OAc)_2$ kullanılmıştır, *Katalizör olarak $Pd(OAc)_2$ + *N,N'*-bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum bromür kullanılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Bildstein B., Malaun M., Kopacka H., Ongania K., Wurst K. Imidazoline-2-ylidene metal complexes with pendant ferrocenyl substituents. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1998, 552, 45–61
- [2] Howarth J., Thomas J-L., Hanlon K., McGuirk D. 1,3-Di(Ferrocenylmethyl)Imidazolium and 1-Ferrocenylmethyl-3-Alkylimidazolium Salts: A High Yield and Facile Synthesis. *Synthetic Communications*. 2000, 30(10), 1865-1878.
- [3] Howarth J., Hanlon K. Novel N-ferrocenylmethyl, N'-methyl-2-substituted benzimidazolium iodide salts with in vitro activity against the *P. falciparum* malarial parasite strain NF54. *Tetrahedron Letters*. 2001, 42, 751–754
- [4] Howarth J., Hanlon K. N-Ferrocenylmethyl, N'-Methyl-2-substituted Benzimidazolium Iodide Salts with In Vitro Activity Against the *Leishmania infantum* Parasite Strain L1. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2003, 13, 2017–2020
- [5] Jackstell R., Frisch A., Beller M., Röttger D., Malaun M., Bildstein B. Efficient telomerization of 1,3-butadiene with alcohols in the presence of in situ generated palladium(0)carbene complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2002, 185, 105-112
- [6] Gischig S., Togni A. Synthesis and Coordination Chemistry of a New Chiral Tridentate PCP N-Heterocyclic Carbene Ligand Based on a Ferrocene Backbone. *Organometallics*. 2004, 23, 2479-2487
- [7] Gao Y., Twamley B., Shreeve J.M. The First (Ferrocenylmethyl)imidazolium and (Ferrocenylmethyl)triazolium Room Temperature Ionic Liquids. *Inorganic Chemistry*. 2004, 43, 3406-3412
- [8] Balasubramanian R., Wang W., Murray R.W. Redox Ionic Liquid Phases: Ferrocenated Imidazoliums. *Journal of the American Chemical Society*. 2006, 128, 9994-9995
- [9] 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 $\text{trans-[PdCl}_2(\text{C}^{\wedge}\text{fc}^{\wedge}\text{C})]$, where $(\text{C}^{\wedge}\text{fc}^{\wedge}\text{C}) = 1,1'$ -di-tert-butyl-3,3'-(1,1'-

dimethyleneferrocenyl)-diimidazol-2-ylidene. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2005, 690, 653–658

[10] Shi J-C., Yang P-Y., Tong Q., Wu Y., Peng Y. Highly efficient and stable palladium/imidazolium salt-phosphine catalysts for Suzuki–Miyaura cross-coupling of aryl bromides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006, 259, 7-10

[11] Dallas, A., Kultz, 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

[12] Labande A., Daran J-C., Manoury E., Poli R. New (1-Phosphanlyferrocen-1' - and -2-yl)methyl-Linked Diaminocarbene Ligands: Synthesis and Rhodium(I) Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2007, 1205–1209

[13] Gülcemal S., Labande A., Daran J-C., Çetinkaya B., Poli R. Rhodium(I) Complexes of New Ferrocenyl Benzimidazol-2-ylidene Ligands: The Importance of the Chelating Effect for Ketone Hydrosilylation Catalysis. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2009, 1806–1815

[14] Niu H-T., Yin Z., Su D., Niu D., Ao Y., He J., Cheng J-P. Ferrocene-based imidazolium receptors for anions. *Tetrahedron*. 2008, 64, 6300–6306

[15] Horvath U.E.I., Bentivoglio G., Hummel M., Schottenberger H., Wurst K., Nell M.J., Rensburg C.E.J., Cronje S., Raubenheimer H-G. A cytotoxic bis(carbene)gold(I) complex of ferrocenyl complexes: synthesis and structural characterization. *New Journal of Chemistry*. 2008, 32, 533–539

[16] Kuang Y., Sun X., Chen H., Liu P., Jiang R. A novel planar chiral N-heterocyclic carbene-oxazoline ligand for the asymmetric hydrosilylation of ketones. *Catalysis Communications*. 2009, 10, 1493–1496

[17] Debono N., Labande A., Manoury E., Daran J-C., Poli R. Palladium Complexes of Planar Chiral Ferrocenyl Phosphine-NHC Ligands: New Catalysts for the Asymmetric Suzuki-Miyaura Reaction. *Organometallics*. 2010, 29, 1879–1882

[18] Labande A., Daran J-C., Long N-J., White A.J.P., Poli R. Rhodium(III) and ruthenium(II) complexes of redox-active, chelating N-heterocyclic carbene/thioether ligands. *New Journal of Chemistry*. 2011, 35, 2162–2168

[19] Nyamori V.O., Gumede M., Bala M.D. Synthesis, characterisation and properties of ferrocenylalkylimidazolium salts. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2010, 695, 1126-1132

- [20] Milde B., Schaarschmidt D., Ruffer T., Lang H. Phosphino imidazoles and imidazolium salts for Suzuki C-C coupling reactions. *Dalton Transactions*. 2012, 41, 5377
- [21] Ikhile M.I., Bala M.D., Nyamori V.O., Ngila J.G. Application of ferrocenylimidazolium salts as catalysts for the transfer hydrogenation of ketones. *Applied Organometallic Chemistry*. 2013, 27, 98–108
- [22] Kong D., Weng T, He W., Liu B , Jin S., Hao X., Liu S. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of ferrocenylimidazolium. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2013, 727, 19-27
- [23] Loqx P., Debono N., Gülcemal S., Daran J-C., Manoury E., Poli R., Çetinkaya B., Labande A. Palladium(II) complexes with planar chiral ferrocenyl phosphane–(benz)imidazol-2-ylidene Ligands. *New Journal of Chemistry*. 2014, 38, 338-347
- [24] Lai Z-M., Ye H-M., Wana Q., Xie L.L., Bai S., Yuan Y-F. Synthesis, crystal structure and properties of benzimidazole-bridged dinuclear ferrocenyl derivatives. *Journal of Molecular Structure*. 2014, 1059, 33-39
- [25] Zhuo J-B., Zhang C-Y., Lin C-X., Bai S., Xie L.L., Yuan Y-F. Acyclic ferrocene-based imidazolium salts as multi-site anion receptors. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2014, 763-764, 34-43
- [26] Ndlovu S.N.P., Ibrahim H., Bala M.D. Sterically Hindered N-Heterocyclic Salts Utilized as Antimicrobial Agents. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. DOI 10.1002/jhet.2992
- [27] Avcı Özbek H., Sözen Aktaş P., 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
- [28] Lancaster M., *Green Chemistry: An Introductory Text*. Royal Chemical Society, Cambridge, UK, 2002, 310 s
- [29] Lukasser J., Angleitner H., Schottenberger H., Kopacka H., Schweiger M., Bildstein B., Ongania K-H., Wurst K. Stable and Crystalline Allylium and Allenylium Salts with Ferrocenyl Substituents. *Organometallics*. 1995, 14, 5566-5578
- [30] Bildstein B., Malaun M., Kopacka H., Wurst K., Mitterböck M., Ongania K-H., Opromolla G., Zanello P. *N,N'* -Diferrocenyl-*N*-heterocyclic Carbenes and Their Derivatives. *Organometallics*. 1999, 18, 4325-4336

- [31] 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, 28, 558-562
- [32] Daran J-C., Demirhan F., Yıldırım Ö., Çetinkaya B. 1-Ferrocenylmethyl-3-(2,4,6-trimethylbenzyl)-1H-imidazolidin-3-ium iodide and trans -bis(3-benzyl-1-ferrocenylmethyl-1H-imidazolidin-2-ylidene). *Acta Crystallographica Section C*. 2012, C68, 48-52
- [33] Gischig S., Togni A. PdII Complexes of Tridentate PCP *N*-Heterocyclic Carbene Ligands: Structural Aspects and Application in Asymmetric Hydroamination of Cyano Olefins. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2005, 4745-4754
- [34] Ma J., Cui X., Gao L., Wu Y. Ferrocenylimidazoline palladacycles: Syntheses, crystal structures and applications as catalysts for Suzuki cross coupling reaction in water. *Inorganic Chemistry Communications*. 2007, 10, 762-766
- [35] Shi J-c., Yang P., Tonga Q., Jiaa L. Palladium-catalyzed aminations of aryl halides with phosphine-functionalized imidazolium ligands. *Dalton Transactions*. 2008, 938-945
- [36] Chemler S.R., Trauner D., Danishefsky S.J. The *B*-Alkyl Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction: Development, Mechanistic Study, and Applications in Natural Product Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*. 2001, 40, 4544-4568
- [37] László K., Czakó B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. Academic Press, California, USA, 2005, 864 s
- [38] http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- [39] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/122726?lang=en®ion=TR>
- [40] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/b34656?lang=en®ion=TR>
- [41] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/p36606?lang=en®ion=TR>
- [42] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/374776?lang=en®ion=TR>
- [43] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/b34680?lang=en®ion=TR>

- [44] Onyancha D.O., Synthesis, Characterization and Reactions of Novel Ferrocenylimidazoles as Donor Ligands. Nelson Mandela Metropolitan University, Kimya Anabilim Dalı, Port Elizabeth, 2010, 227 s (Doktora Tezi)
- [45] Skoog D.A., Holler F.J., Crouch S.R. Enstrümantal Analiz İlkeleri (Esmâ Kılıç, Çev.) Bilim Yayınları, 2013, 940 s



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet GÜNALTAY

Doğum Yeri ve Yılı : Gölarmara, 1992

Medeni Hali : Bekâr

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : mehmetgunaltay1@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Gölarmara Lisesi, 2005-2009

Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2010-2015

Yüksek Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2015-2018