YENİ N-HETEROSİKLİK-KARBEN-Pd-PEPPSI KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLERİ VE BAZI KENETLENME REAKSİYONLARINDAKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Samet CAN

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ N-HETEROSİKLİK KARBEN-Pd-PEPPSI KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLERİ VE BAZI KENETLENME REAKSİYONLARINDAKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Samet CAN
0000-0003-0760-1899

Dr. Öğr. Üyesi Meliha ÇETİN KORUKÇU
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2022
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ N-HETEROSİKLİK KARBEN-Pd-PEPPSI KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLERİ VE BAZI KENETLENME REAKSİYONLARINDAKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Samet CAN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Meliha ÇETİN KORUKÇU

1,4-Diaril-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksitlerin **1** DMSO içerisinde bazla dehidratasyonu 1,4-diaril-1*H*-imidazolleri **2** vermektedir. **2** Bileşiklerinin benzil bromürle reaksiyonu sonucu simetrik olmayan yapıdaki NHC öncüleri olan imidazolyum tuzları **3** hazırlanmıştır. İmidazolyum tuzlarının **3** $Pd(OAc)_2$ ile piridin ve KBr varlığında asetonitril içerisindeki reaksiyonları sonucu havada kararlı yeni bir seri NHC-Pd-PEPPSI türü kompleks **4a-g** sentezlenmiştir. Ana iskelet yapısının 4-konumunda bir fenil grubu taşıyan, simetrik olmayan NHC ligandı içeren yeni kompleksler **4**, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR spektroskopisi ve HRMS analizleri ile karakterize edilmiştir. Komplekslerin molekül ve kristal yapısı tek kristal X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenmiştir. X-ışını verileri molekül yapısının paladyum (II) merkezi çevresinde hafif bozulmuş kare düzlemsel geometriyi benimsediğini göstermektedir. Mutlak yapının inversiyon merkezli ikiz kristal şeklinde olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen yeni NHC-Pd-PEPPSI komplekslerinin Heck-Mizoroki ve Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonlarındaki katalitik etkinlikleri araştırılmıştır. Baz olarak NaOAc ve katalizör miktarı %0.5 mol kullanıldığında, DMF içerisinde, çeşitli aril/heteroaril bromürler ile stirenler arasındaki Heck-Mizoroki reaksiyonlarının izolasyon verimleri, yeni katalizörlerin katalitik etkinliklerinin oldukça iyi olduğunu göstermiştir. Reaksiyonların sulu ortamda (DMF-H_2O) bile yüksek verimlerde gerçekleştikleri gözlenmiştir. Benzer şekilde, düşük katalizör miktarı (%0.1) ve baz olarak K_2CO_3 varlığında, DMF-H_2O içerisinde çeşitli aril/heteroaril halojenürler ile fenil boronik asitler arasındaki Suzuki-Miyaura reaksiyonu da çok iyi verimlerle gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: N-Heterosiklik karben, N-Heterosiklik karben-Pd-PEPPSI kompleksleri, Heck-Mizoroki kenetlenme reaksiyonu, Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu

2022, ix + 183 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS OF NEW N-HETEROCYCLIC CARBENE-Pd-PEPPSI COMPLEXES AND INVESTIGATION OF THEIR CATALYTIC EFFICIENCIES IN SOME COUPLING REACTIONS

Samet CAN

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

Supervisor: Dr. Meliha ÇETİN KORUKÇU

1,4-Diaryl-1*H*-imidazoles prepared from the dehydration of 1,4-diaryl-2,5-dihydro-1*H*-imidazolin 3-oxides were treated with benzyl bromide to prepare the corresponding imidazolium bromides. The reaction of imidazolium salts with $Pd(OAc)_2$ in the presence of KBr and pyridine in acetonitrile gave a new series of air-stable NHC-Pd-PEPPSI type complexes (**4a-g**). The new complexes bearing unsymmetrical NHC ligand, with a phenyl group in the backbone, were characterized by means of ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR spectroscopy and HRMS analysis. The molecular and crystal structure of the complexes were determined by single-crystal X-ray diffraction method. X-ray studies show that the molecular structure adopts slightly distorted square planar geometry around the palladium (II) center. The absolute structure was refined as an *inversion twin*. The new NHC-Pd-PEPPSI complexes were screened for their catalytic activity in the Heck-Mizoroki and Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions. The high yields of the Heck-Mizoroki reactions between the various aryl/hetaryl bromides and styrenes in DMF in the presence of NaOAc as a base with low catalys loadings (%0.5) manifested that the new catalysts are highly efficient. The reactions also occur in aqueous media (DMF-H_2O) in high yields. Similarly, the Suzuki-Miyaura reaction between various aryl/hetaryl bromides and phenylboronic acids came off in excellent yields in DMF-H_2O in the presence of K_2CO_3 as a base with low catalys loadings (%0.1) at room temperature.

Key words: N-Heterocyclic carbene, N-Heterocyclic carbene-Pd-PEPPSI complexes, Heck-Mizoroki coupling reaction, Suzuki-Miyaura coupling reaction

2022, ix + 183 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez danışmanlığımı üstlenen, değerli zamanını bana ayıran ve her konuda destek olan, bilgi ve deneyimlerini bana en iyi şekilde aktaran, ilk yüksek lisans öğrencisi olmaktan her zaman gurur ve onur duyacağım çok değerli hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Meliha ÇETİN KORUKÇU' ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Bursa Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümünün değerli öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Hem lisans hem yüksek lisans eğitim sürecinde tüm sıkıntılarımı ve sevinçlerimi paylaştığım, sürecin her anını benimle yaşayan anlayışlı ve sabırlı aileme özellikle de anneme tüm içten ve benliğimle teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarıma FYL-2021-400 nolu "Yeni N-Heterosiklik-Karben-Pd-PEPPSI Komplekslerinin Sentezleri Ve Bazı Kenetlenme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin Araştırılması" projesi ile deneylerin devam ettirilmesi ve tamamlanması konusunda maddi destek sağlayan Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.
Ayrıca TÜBİTAK-BİDEB başkanlığına vermiş oldukları burstan dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tez kapsamında sentezlenen kompleksin Tek Kristal X-ışını Kırınım Analizini gerçekleştiren Sinop Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Uygulama ve Araştırma Merkezine ve Doç. Dr. Onur ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunarım. Senztezlenen bileşiklerin NMR analizlerini gerçekleştiren Mersin Üniversitesi, İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi akademik personele, RTE Üniversitesi MERLAB akademik personele ve Balıkesir Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi akademik personele ayrıca ODTÜ Merkezi Laboratuvarında HRMS analizlerini gerçekleştiren akademik personele teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca manevi desteklerini sürekli üzerimde hissettiğim, güler yüzleri ve pozitif yaklaşımları ile beni motive eden değerli arkadaşlarım Mustafa GÖKER ve Nevra YÜCEL'e teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte sevgi ve desteklerini esirgemeyen dostlarıma, arkadaşlarıma ve hayatıma anlam katan herkese teşekkürlerimi sunarım.

Samet CAN
01/07/2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vi
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
ÇİZELGELER DİZİNİ ix
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 3
2.1. Karbenler 3
2.2. Metal – Karben Kompleksleri 4
2.3. N-Heterosiklik Karbenler (NHC' ler) 5
2.4. N-Heterosiklik Karben Öncülerinin Sentezi 8
2.4.1. İmidazolyum tuzlarının sentezi 8
2.5. N-Hetrosiklik Karben (NHC) Kompleksleri ve Özellikleri 10
2.6. NHC-Metal Komplekslerinin Sentezi 12
2.7. Pd-PEPPSI (NHC-Pd(II)-Piridin Tipi) Kompleksleri 13
2.8. NHC-Pd-PEPPSI Komplekslerinin Sentezi 15
2.9. NHC-Pd-PEPPSI Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları 19
2.9.1. Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu 22
2.9.2. Heck-Mizoroki kenetlenme reaksiyonu 27
2.9.3. Buchwald-Hartwig kenetlenme reaksiyonu 30
2.10. Katalitik Uygulamalarda Optimizasyonun Önemi 34
3. MATERYAL ve YÖNTEM 35
3.1. MATERYAL 35
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar 35
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar 36
3.2. YÖNTEM (Başlıca Sentetik Aşamalar) 38
3.2.1. 1,4-Diaril-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksitlerin 1 Sentezi 38
3.2.2. 1,4-Diaril-1*H*-imidazollerin 2 Sentezi 41
3.2.3. 1*H*-imidazol-3-ium bromür tuzlarının 3 Sentezi 44
3.2.4. NHC-Pd(II)-PEPPSI Komplekslerin Sentezi 4 48
3.2.5. Pd-PEPPSI komplekslerinin 4 Heck-Mizoroki kenetlenme reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerinin belirlenmesi ve 5 bileşiklerinin sentezi 52
3.2.6. Pd-PEPPSI komplekslerinin 4 Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerinin belirlenmesi ve 6 bileşiklerinin sentezi 60
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 66
4.1. 3-Benzil-1-aril-4-fenil-1*H*-imidazol-3-ium bromür 3 Tuzlarının Sentezi 66
4.2. NHC-Pd(II)-PEPPSI Komplekslerinin 4 Sentezi 66
4.3. Tek kristal X-Işını Kırınım Analizi ile Pd-PEPPSI Kompleksinin 4b Yapı Analizi 68
4.4. NHC-Pd-PEPPSI Komplekslerinin 4 Heck-Mizoroki Kenetlenme Reaksiyonundaki Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi ve 5 Bileşiklerinin Sentezi 71
4.5. NHC-Pd-PEPPSI Komplekslerinin 4 Suzuki-Miyaura Kenetlenme Reaksiyonundaki Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi ve 6 Bileşiklerinin Sentezi 76
4.6. NHC-Pd-PEPPSI Kompleksi 4b'nin Buchwald-Hartwig Kenetlenme Reaksiyonundaki Katalitik Etkinliğinin Araştırılması 82
5. SONUÇ 83

KAYNAKLAR 85
EKLER 97
EK 1.1e-g Bileşiklerinin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve HRMS Spektrumları 98
EK 2.2e-g Bileşiklerinin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve HRMS Spektrumları 104
EK 3.3 Bileşiklerinin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve HRMS Spektrumları 110
EK 4.4 Bileşiklerinin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve HRMS Spektrumları 125
EK 5.5 Bileşiklerinin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve 5l ile 5o Bileşiğinin HRMS Spektrumları 141
EK 6.6 Bileşiklerinin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR Spektrumları 158
EK 7.4b Bileşiğinin Tek Kristal X-ışını Parametreleri 173
ÖZGEÇMİŞ 183

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
α	Alfa
Å	Angström
β	Beta
ν	Frekans, dalga sayısı (cm^{-1})
δ	Delta, kimyasal kayma değeri
π	Pi
°C	Santigrat
σ	Sigma
Δ	Termal koşullar
%	Yüzde

Kısaltmalar	Açıklama
Ar	Aril
MeCN	Asetonitril
DME	1,2-Dimetoksietan
Et_2O	Dietil eter
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamit
DMA	Dimetilasetamit
DMAD	Dimetilasetilendikarboksilat
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMSO-d_6	Döteryum dimetilsülfoksit
$CDCl_3$	Döteryum kloroform
En.	Erime noktası
R	Fonksiyonel grup
İTK	İnce tabaka kromatografisi
i-PrOH	İzopropil alkol
Kat.	Katalizör
kn.	Kaynama noktası
FT-IR	Kızılötesi Spektroskopisi
M-	Metal
Me	Metil
NHC	N-Heterosiklik Karben
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
Pd	Paladyum
PE	Petrol eteri
Py	Piridin
KO^tBu	Potasyum tersiyer bütoksit
PEPPSI	pyridine-enhanced pre-catalyst preparation, stabilisation and initiation: piridin-destekli, öncü-katalizör hazırlama, kararlılık ve başlatma
NaOAc	Sodyum asetat
TBAB	Tetrabütilamonyum bromür
HRMS	Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.1.	a) En basit karben metilen, b) Singlet ve Triplet Karben Tipleri	3
Şekil 2.2.1.	Metal-karben kompleksleri a) Fischer karben, b) Schrock karben kompleksi ……...	4
Şekil 2.3.1.	N-Heterosiklik karbenler (NHC) genel yapısı.....	5
Şekil 2.3.2.	Wanzlick tarafından sentezlenen ilk NHC-metal kompleksi	6
Şekil 2.3.3.	Öfele tarafından sentezlenen ilk NHC-metal kompleksi.....	6
Şekil 2.3.4.	İlk kararlı N-heterosiklik karbenin sentezi (Arduengo karbeni).....	7
Şekil 2.3.5.	En çok kullanılan beşli halka yapısındaki NHC yapıları.....	7
Şekil 2.4.1.1.	Simetrik yapıdaki N,N'-dialkil imidazolyum tuzları.....	8
Şekil 2.4.1.2.	Simetrik olmayan yapıdaki N,N'-dialkil imidazolyum tuzları	8
Şekil 2.4.1.3.	Simetrik olmayan dihidroimidazolyum tuzları.....	9
Şekil 2.4.1.4.	Simetrik dihidroimidazolyum tuzları.....	9
Şekil 2.4.1.5.	İmidazollerden N-alkilasyon yoluyla imidazolyum sentezi	10
Şekil 2.4.1.6.	Ylid yapısındaki NHC karben öncülerinin sentezi	10
Şekil 2.5.1.	N-Heterosiklik karben (NHC) komplekslerinin yapısal özellikleri.	11
Şekil 2.6.1.	NHC-metal komplekslerinin genel sentez yöntemleri.....	12
Şekil 2.7.1.	Pd-PEPPSI-Ipent kompleksi ve özellikleri.....	14
Şekil 2.8.1.	Birinci nesil NHC-Pd-PEPPSI komplekslerinin sentezi.....	15
Şekil 2.8.2.	Hacimli ikinci nesil Pd-NHC kompleksleri.....	16
Şekil 2.8.3.	$Pd(OAc)_2$ tuzu kullanılarak NHC-Pd-PEPPSI sentezi	16
Şekil 2.8.4.	Piridin-Pd-piridin kompleksinden NHC-Pd-PEPPSI kompleksinin sentezi ……..	16
Şekil 2.8.5.	Pirimidinyum tuzunun kuvvetli bazla deprotonasyonu	17
Şekil 2.8.6.	Literatürde yer alan bazı NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri	18
Şekil 2.9.1.	NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri ile katalizlenebilen kenetlenme reaksiyonlarının genel gösterimi	20
Şekil 2.9.2.	NHC-Pd-PEPPSI komplekslerinin katalitik çevrimi ve uygulamaları……	22
Şekil 2.9.1.1.	Suzuki-Miyaura C-C kenetlenme reaksiyonunun genel gösterimi..	23
Şekil 2.9.1.2.	NHC-Pd katalizli Suzuki C-C bağ oluşum reaksiyonu.....	23
Şekil 2.9.1.3.	Laboratuvarımızda sentezlenen NHC-Pd kompleksleriyle katalizlenen Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu.....	24
Şekil 2.9.1.4.	Literatürde yer alan simetrik olmayan NHC ligandlı Pd-PEPPSI kompleksiyle katalizlenen Suzuki kenetlenme reaksiyonu	24
Şekil 2.9.1.5.	Literatürde yer alan Pd-PEPPSI kompleksleriyle katalizlenen Suzuki kenetlenme reaksiyonları.....	25
Şekil 2.9.1.6.	Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonuna ait katalitik döngü	26
Şekil 2.9.2.1.	Heck-Mizoroki kenetlenme reaksiyonunun genel gösterimi.....	27
Şekil 2.9.2.2.	Simetrik olmayan NHC-Pd-PEPPSI katalizli Heck reaksiyonu.....	27
Şekil 2.9.2.3.	Literatürde yer alan simetrik olmayan NHC-Pd-PEPPSI katalizli Heck reaksiyonu örnekleri.....	28
Şekil 2.9.2.4.	Simetrik yapıdaki NHC-Pd-PEPPSI kompleksiyle katalizlenen Heck reaksiyonları.....	29
Şekil 2.9.2.5.	Heck-Mizoroki reaksiyonuna ait katalitik döngü mekanizması	30
Şekil 2.9.3.1.	Buchwald Hartwig reaksiyonu genel gösterimi.....	30

Şekil 2.9.3.2. Literatürde yer alan bazı Pd-NHC katalizli Buchwald-Hartwig reaksiyonları….. 31
Şekil 2.9.3.3. Literatürde yer alan NHC-Pd-PEPPSI katalizli Buchwald reaksiyonları……. 32
Şekil 2.9.3.4. Buchwald-Hartwig reaksiyonuna ait katalitik döngü 33
Şekil 4.2.1. Yeni N-heterosiklik karben-Pd-piridin (NHC-Pd-PEPPSI) komplekslerinin Sentezi 4a-g. 67
Şekil 4.3.1. 4b' nin molekül yapısı…..... 69
Şekil 4.4.1. Yeni NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri ile katalize edilen 4-bromobenzaldehit ve stiren arasındaki Heck-Mizoroki kenetlenme reaksiyonu…… 71
Şekil 4.5.1. Yeni NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri ile katalizlenen 4-bromobenzaldehit ve fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu 76
Şekil 4.6.1. 3-bromopiridin ile morfolin arasında 4b katalizörüyle gerçekleştirilen Buchwald-Hartwig reaksiyonu ön deneme çalışması…….. 82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.3.1. 4b kompleksine ait bazı kristalografik bilgiler 70
Çizelge 4.4.1. Yeni NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri ile katalizlenen 4-bromobenzaldehit ve stiren arasındaki Heck-Mizoroki reaksiyonunun optimizasyonu 72
Çizelge 4.4.2. Aril/heteroaril bromürler ve stiren arasındaki Heck-Mizoroki kenetlenme reaksiyonunun substrat kapsamı 74
Çizelge 4.4.3. Çeşitli aril/heteroaril bromürler ve sübstitüe edilmiş stirenler arasındaki Heck-Mizoroki kenetlenme reaksiyonunun substrat kapsamı 75
Çizelge 4.5.1. Yeni NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri ile katalizlenen 4-bromobenzaldehit ve fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura reaksiyonunun optimizasyonu 78
Çizelge 4.5.2. Aril/heteroaril bromürler ve fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonunun substrat kapsamı 79
Çizelge 4.5.3. Aril/heteroaril bromürler ve sübstitüe fenilboronik asitler arasındaki Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonunun substrat kapsamı 80

1. GİRİŞ

Dünyada nüfusun artışı ile birlikte insanların gereksinimlerini karşılayabilmek için daha fazla üretim ve üretimde verimliğe ihtiyaç duyulmaktadır. Artan nüfus ham madde kaynaklarının azalmasına ve küresel ısınma gibi çevresel bazı sorunlara yol açmıştır. Bu doğrultuda üretimin daha yüksek verimlilikte çevre bilinciyle yapılması amaçlanmaktadır. Son yüzyılda daha hızlı, kolay, çevreye zarar vermeyecek ve daha az enerji kullanımı gerektiren üretim prosesleri geliştirilmektedir. Kimya açısından üretim ele alındığında sentezde kullanılacak kimyasalların toksik olmaması, atıkların uygun koşullarda biriktirilmesi ya da geri dönüştürülebilir olması, bileşiklerin sentezi sırasında kullanılan yöntemlerin çevre dostu olması ve daha az kimyasal kullanımıyla bile daha yüksek verimlerde bileşiklerin elde edilmeleri istenmektedir.

Organik kimyada C-C ve C-N kenetlenme reaksiyonları ilaç, boya, deterjan, polimer malzeme gibi endüstriyel üretimlerde, medikal uygulamalarda ve birçok ticari ürün sentezinde kullanılan en önemli reaksiyon türlerindendir. Bu önemli reaksiyonlar daha iyi bir çevre ve daha az enerji kullanımı amaçları doğrultusunda katalizör sistemleriyle gerçekleştirilirler. Katalizörler üretimde verimlilik ve tasarruf sağlarlar. Endüstriyel çalışmaların vazgeçilmezleridir. Klasik organik sentez yöntemlerine göre daha temiz bir reaksiyon ortamı sağlarlar ve reaksiyonları daha kısa sürede daha etkili bir şekilde gerçekleştirirler. Bu amaçlara uygun olarak N-heterosiklik karben (NHC)-metal katalizörleri özellikle çeşitli çapraz-kenetlenme ve C-H aktivasyonu reaskiyonları başta olmak üzere pek çok reaksiyonda kullanılabilen en önemli katalizör grupları arasındadır. NHC-metal kompleksleri çok az miktarlarda kullanılarak bile temiz, hızlı, kolay ve yüksek verimlilikte dönüşümler gerçekleştirebilen ve neredeyse yan ürüne izin vermeyen oldukça seçici katalizör sistemleridir. Ayrıca son yıllarda geliştirilen ve NHC ligandına ikincil ligand olarak piridinin bağlandığı NHC-Pd-PEPPSI katalizör sistemleri bu alandaki gelişmeleri çok daha ileriye taşıyarak kimyacıların ilgisini çekmeyi başarmıştır. Endüstriyel çalışmalarda kenetlenme reaksiyonları çok fazla kullanılmaktadır ve bu reaksiyonları gerçekleştirmek için yeni katalizör sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tür çalışmalarda zaman tasarrufu sağlayan, hızlı ve kolay sentezlenebilen, ucuza mal edilebilen ve çok az miktarlarıyla bile yüksek katalitik aktivite gösterebilen katalizörlerin kullanılması hedeflenmektedir. Bunların yanı sıra, çalışma ortamı ve çevre hassasiyeti için kullanılan katalizörlerin toksik olmamaları, havanın neminden ve ışıktan

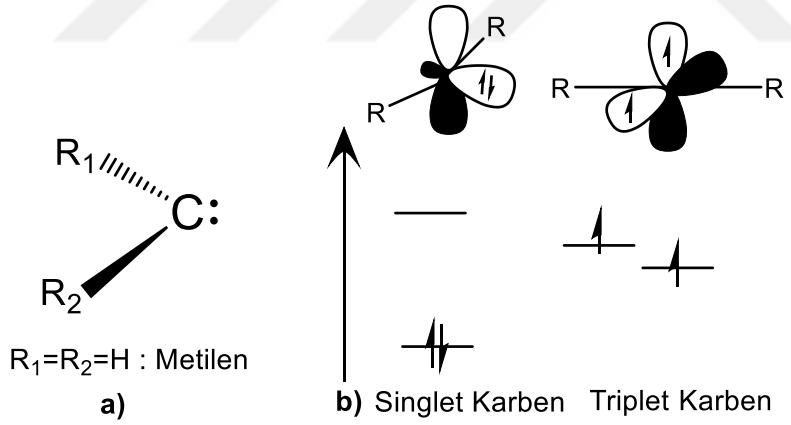
etkilenmemeleri, uzun süre saklanabilir olmaları, reaksiyon ortamında yalnızca hedef ürünü oluşturarak, yan ürünlerin oluşmasına fırsat vermemeleri de istenen diğer önemli parametrelerdendir.
Tüm bu aranan özellikler düşünüldüğünde, NHC-Pd(II)-PEPPSI kompleksleri bu alandaki bazı eksikliklerin giderilmesi yönünde literatüre kazandırılmış en önemli katalizör sistemlerinden olmuşlardır.

Tezin amacına uygun deneysel kapsam; ilk aşamada bilinen ve yeni bazı imidazolin 3-oksitlerden yola çıkarak önce karşılık gelen 1,4-diarilimidazollerin, devamında N-heterosiklik karben öncüsü olan yeni imidazolyum tuzlarının ve yeni bir seri NHC-Pd-PEPPSI kompleksinin sentezlenmesi, ikinci aşamada ise bu komplekslerin Heck-Mizoroki ve Suzuki-Miyaura reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerinin araştırılması olarak belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Karbenler

Karbenler, üzerinde eşleşmemiş elektron çifti bulunduran ve toplam altı değerlik elektronuna sahip nötral karbon bileşikleridir. Üzerinde bulundurduğu elektron çifti ve oktedini tamamlamamış olmasından dolayı karbenler, yüksek enerjili olup hemen reaksiyona girmek isterler. Bu sebeple oldukça reaktif ve kararsızdırlar. Karbenlere verilebilecek en basit örnek metilen (**:**CH_2) dir (Şekil 2.1.1.a.) (Hahn & Jahnke, 2008).
Karbenin merkez karbonuna bağlı olan grupların özelliklerine göre elektronik yapısı farklı iki tip karben oluşabilmektedir. Merkez karbona elektronegatif gruplar bağlı olması durumunda, bu grupların σ bağı yoluyla elektron çekmelerinden dolayı karben karbonu daha elektrofiliktir ve singlet yapıda olur. Açısal geometriye sahiptir, sp^2 hibritleşmesi yapar ve eşleşmemiş elektronlar σ orbitalinde ters spinli olarak yer alırlar. Bu tip karbenlere *singlet karben* adı verilir. Singlet haldeki karbenler, ters spinli eşleşmemiş elektron çifti sayesinde nükleofil olarak davranabilirken aynı zamanda yapısındaki boş orbitallere elektron çifti alarak elektrofil olarak da davranabilirler (Şekil 2.1.1.b).



Şekil 2.1.1. a) En basit karben metilen, b) Singlet ve Triplet Karben Tipleri

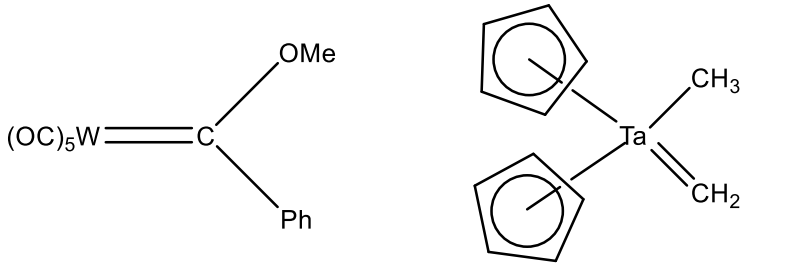
Eğer merkez karbona elektron verici gruplar bağlı ise bu gruplar karben karbonu üzerindeki elektron yoğunluğunu arttırır ve σ ile p_π orbitalleri arasındaki enerjiyi düşürür böylelikle karben karbonu nükleofilik özellik kazanır ve triplet yapıda olur. Doğrusal geometriye sahiptir. Karben karbonu sp hibritleşmesi yaparken eşleşmemiş elektronlar iki farklı orbitalde tek spin halinde paralel olarak yerleşmiştir. Bu tip karbenlere *triplet karben* adı verilir (Şekil 2.1.1.b.) (Didier vd., 2005).

Karben karbonuna O, N, S gibi heteroatom içeren gruplar bağlı ise karben singlet haldedir, aril veya alkil grupları bağlı ise karben triplet haldedir. Serbest haldeki bu karben tiplerinin farklı olmalarının sebebi karben karbonuna bağlı atomların sterik etkisi ve elektronik özellikleriyle ilgilidir.

2.2. Metal – Karben Kompleksleri

Karbenler bir geçiş metaline eşleşmemiş elektronları üzerinden çift bağ ile bağlanarak metal-karben komplekslerini (alkiliden komplekslerini) oluştururlar. Serbest karbenlerde olduğu gibi metal-karben kompleksleri de iki türdür ve bu çeşitliliği karben karbonuna bağlı gruplar sağlamaktadır. Metal-karben kompleksleri genel olarak $L_nM=C(R_1)(R_2)$ şeklinde gösterilir. M; Geçiş metali, L_n; karben dışındaki ligandlar, =C; karben karbonu ve onun metalle oluşturduğu çift bağ, R_1 ve R_2 karbene bağlı grupları (sübstitüentleri) göstermektedir. Burada karbene bağlı R_1 ve R_2 sübstitüentlerinden herhangi biri heteroatom olduğunda oluşan komplekse Fischer karben kompleksi denir (Şekil 2.2.1). Bu kararlı metal-karben kompleksi ilk kez 1964 yılında Fischer tarafından sentezlenmiştir (Fischer & Maasböl, 1964). Fischer karben kompleksleri bağlı oldukları elektronegatif heteroatomları sayesinde singlet yapıda bulunurlar ve elektrofiliktirler.

Karbene bağlı R_1 ve R_2 sübstitüentlerinin H veya alkil olması durumunda oluşan komplekse Schrock karben kompleksi denir (Şekil 2.2.1). Fischer' in kompleks sentezinden on yıl sonra bu tür metal-karben kompleksleri ilk kez Schrock tarafından sentezlenmiştir (Schrock, 1974). Schrock karben kompleksleri, triplet yapıda bulunur ve nükleofiliktirler.

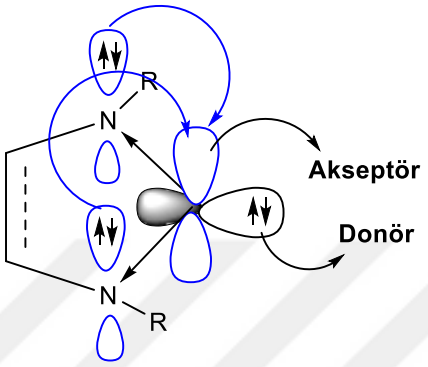


a) Fischer karben kompleksi b) Shrock karben kompleksi

Şekil 2.2.1. Metal-karben kompleksleri a) Fischer karben, b) Schrock karben kompleksi

2.3. N-Heterosiklik Karbenler (NHC' ler)

N-Heterosiklik karbenler (NHC), halka yapısındaki karben karbonuna en az bir azot atomunun bağlanmasıyla oluşan ve karbenlerin singlet karakterde olduğu heterosiklik nötral bileşikler olarak tanımlanmaktadırlar. Genel halka yapısı N-C-N şeklindedir (Şekil 2.3.1).



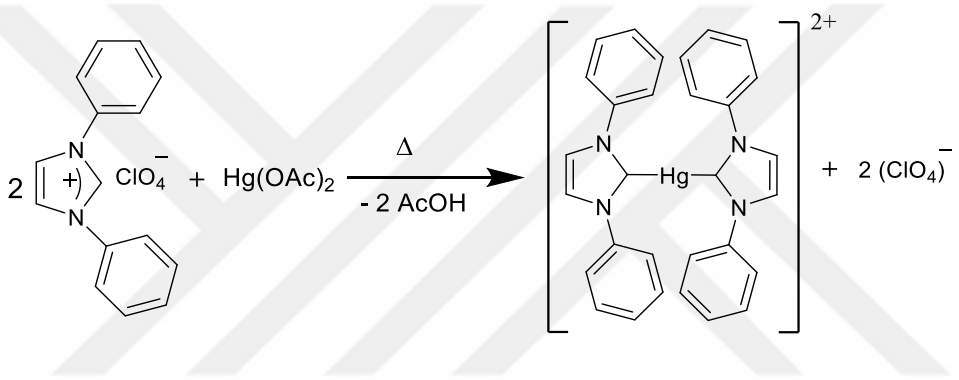
Şekil 2.3.1. N-Heterosiklik karbenler (NHC) genel yapısı

NHC' lerde, karben karbonu halkadaki azot heteroatomuna sigma bağı ile bağlıdır sp^2 hibritleşmesi yapmaktadır. Ayrıca azot atomu üzerinde eşleşmemiş elektronlar bulundurmasından dolayı π-donör özelliktedir ve karben karbonunun boş p orbitaline elektron sunarak karbenin elektron zenginliğini arttırıcı etkide bulunur. Bu nedenle karben yapısı oldukça kararlıdır ve NHC ligandları metaller ile güçlü bir etkileşime girerek kompleks oluşturduklarında metal merkezinden kolay kolay ayrılmazlar. Bu durum katalitik uygulamalarda, NHC-metal komplekslerinin yükseltgen katılma basamağındaki etkinliklerini arttırır (Kascatan-Nebioglu vd., 2007).

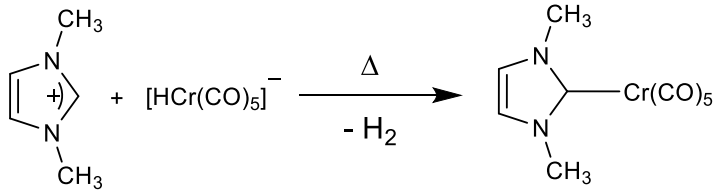
NHC' ler fosfin ligandları ile çok sık karşılaştırılmaktadırlar. NHC'lerin katalitik sistemlerdeki etkisinin keşfine kadar fosfin ligandları önemli ölçüde kullanılmışlardır ancak bazı dezavantajları vardır. NHC' ler en iyi fosfinlerden bile daha çok elektron vericidir. Fosfinler havanın nemine, oksijene ve ısıya karşı kararsızdırlar. NHC' ler ise yüksek sıcaklıklara kadar bozunmadan kalabilmekte ve havanın neminden ve oksijeninden etkilenmemektedirler. Ayrıca fosfinler kötü kokulu ve son derece toksik maddelerdir. Katalitik döngü için fosfin ligandlarının aşırısı kullanılmak zorundayken, NHC' lerde çok az miktarlarda bile yüksek dönüşüm sağlanabilmektedir. Böylelikle NHC' ler fosfinlere göre daha çevre dostu özelliklere sahiptir. NHC' ler, birçok metalle

yükseltgenme basamaklarına bağlı olmaksızın kompleks oluşturabilmeleri, azot atomuna bağlı sübstitüentlerin değiştirilebilmesi ve katalitik etkilerinin arttırılabilir olması gibi avantajları sayesinde literatürde çok fazla araştırma alanı bularak yıllardan beri fosfinlere alternatif olarak kullanılmaktadırlar (Herrmann, 2010; Marion vd., 2007).

NHC' ler ilk kez 1960 yılında Wanzlick tarafından sentezlenmiştir (Wanzlick & Schikora, 1961). Wanzlick o yıllarda serbest karbenleri izole edemediği için bu tezini kanıtlayamamıştır. 1968 yılında Wanzlick **(Şekil 2.3.2.)** ve Öfele **(Şekil 2.3.3.)** birbirinden bağımsız olarak ilk metal NHC komplekslerini sentezlemişlerdir (Öfele, 1968; Wanzlick & Schönherr, 1968).

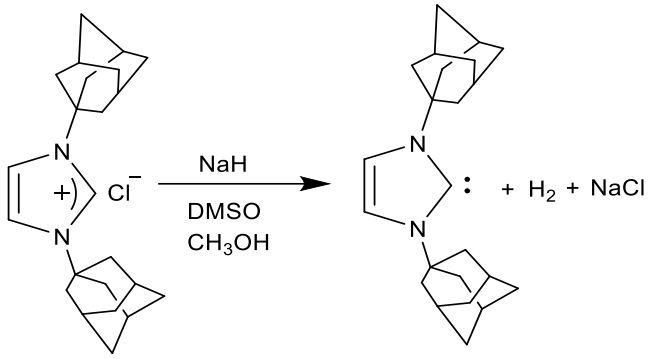


Şekil 2.3.2. Wanzlick tarafından sentezlenen ilk NHC-metal kompleksi



Şekil 2.3.3. Öfele tarafından sentezlenen ilk NHC-metal kompleksi

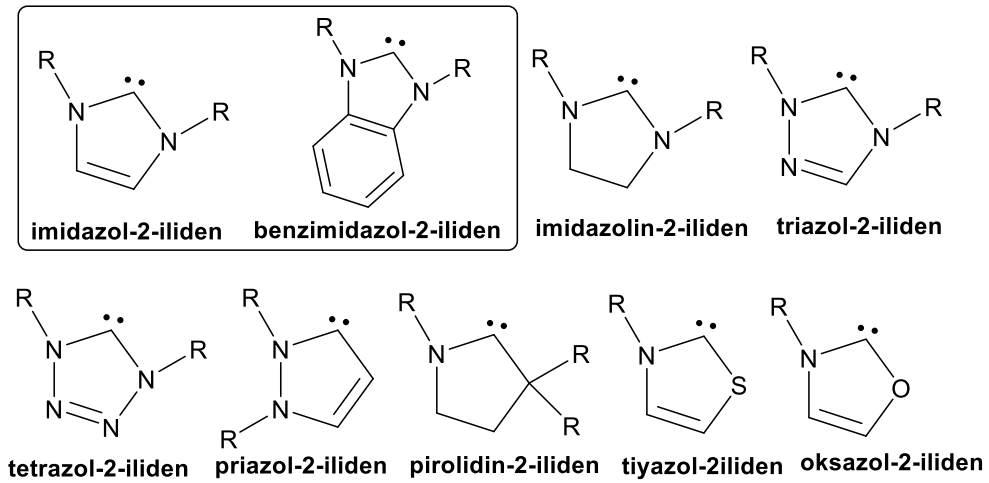
Arduengo, 1991 yılında ilk kararlı serbest NHC' leri sentezlemeyi başarmıştır. Sterik ve elektronik açıdan karbendeki kararlılığın sağlanmasında etkili olan hacimli adamantil gruplarının azot üzerinden sübstitüe olduğu imidazolyum tuzunun, güçlü bir baz ile deprotonasyonundan kararlı ve simetrik bir NHC'yi izole etmeyi başarmıştır (Şekil 2.3.4). (Arduengo vd., 1991).



Şekil 2.3.4. İlk kararlı N-heterosiklik karbenin sentezi (Arduengo karbeni)

Arduengo daha sonraları yaptığı çalışmalarda bu tür bileşiklere N-Heterosiklik karben (NHC) adını vermiştir. Bu tür karbenler "Arduengo karbeni" olarakta bilinmektedir (Arduengo vd., 1992, 1995).

N-Heterosiklik karbenler halka yapılarına göre dörtlü, beşli, altılı ya da daha çok üyeli halka yapısında olabilirler. Bunlar içerisinde en çok imidazol ve benzimidazol gibi beşli halka yapısında olan türevleri kullanılmıştır. İmidazol ve benzimidazolün yanı sıra diğer bazı halka yapıları **Şekil 2.3.5'te** gösterilmiştir. NHC 'lerde bir azot dışında S, O vb. heteroatomlar da bulunabilmektedir.



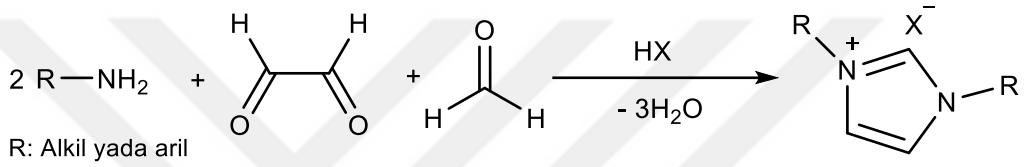
Şekil 2.3.5. En çok kullanılan beşli halka yapısındaki NHC yapıları

2.4. N-Heterosiklik Karben Öncülerinin Sentezi

En çok kullanılan imidazol-2-iliden gibi beşli halka yapısındaki N-Heterosiklik karben öncüleri, geleneksel olarak sentezlenebilen imidazollerin ya da ticari olarak satılan imidazollerin, imidazolyum tuzlarına dönüştürülmeleri ile elde edilebilirler.

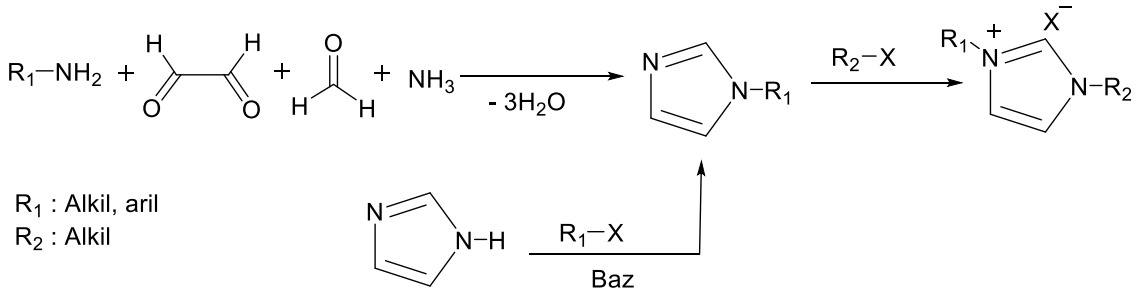
2.4.1. İmidazolyum tuzlarının sentezi

İmidazolyum tuzları, kuvvetli asit eşliğinde amin (veya anilin) glioksal ve formaldehitden elde edilebilirler (Şekil 2.4.1.1) (Arduengo vd., 1999; Dorta vd., 2005). Bu yaklaşım ile sadece simetrik N,N'-diaril veya N,N'-dialkil imidazolyum tuzları sentezlenebilmektedir.



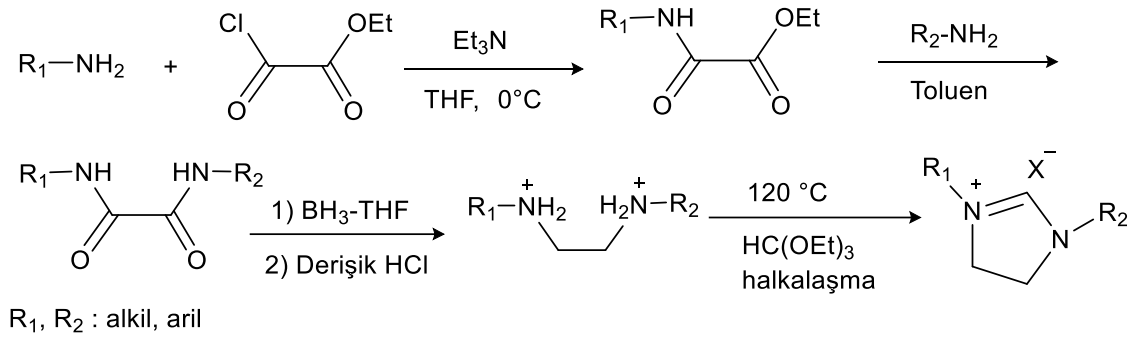
Şekil 2.4.1.1. Simetrik yapıdaki N,N'-dialkil imidazolyum tuzları

Simetrik olmayan imidazolyum tuzları ise N-aril veya N-alkil imidazollerin alkilasyonu/arilasyonu ile elde edilebilirler. Bu yöntem, NHC öncülerinin çeşitlendirilmesinde kullanılmaktadır (Şekil 2.4.1.2) (Coleman vd., 2005; Herrmann, Gooßen, vd., 1997).



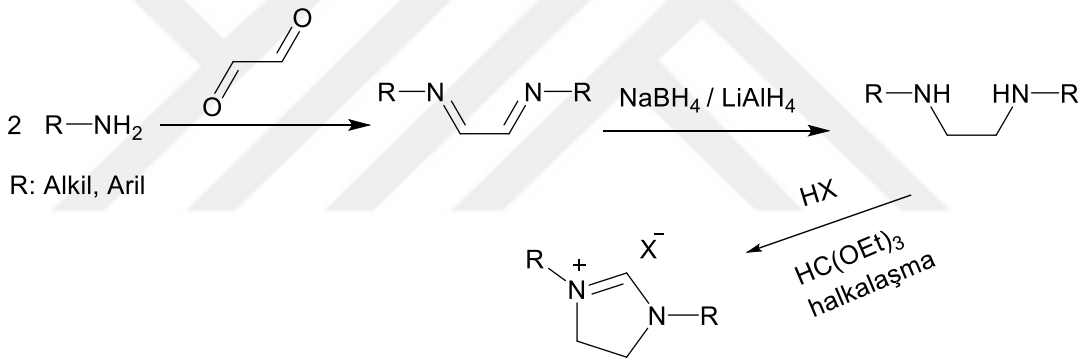
Şekil 2.4.1.2. Simetrik olmayan yapıdaki N,N'-dialkil imidazolyum tuzları

Doymuş sistemler olan dihidroimidazolyum tuzları, simetrik olmayan yapıların hazırlanması için uygundur. İki azot atomuna bağlı aril sübstitüentler değiştirilerek NHC öncüsünün çevresi çeşitlendirilebilir (Şekil 2.4.1.3) (O'Brien vd., 2005; Waltman & Robert H., 2004).



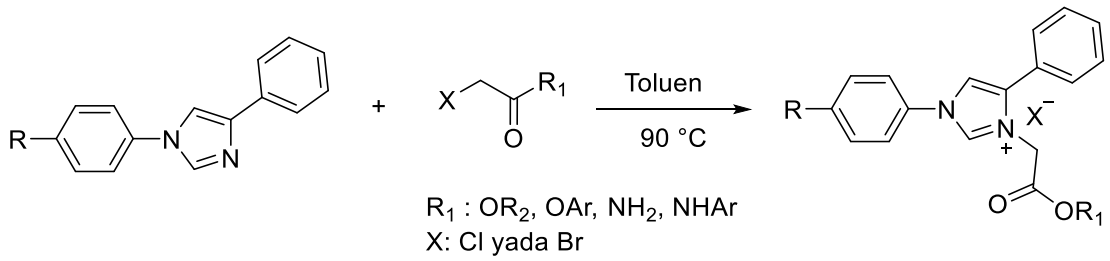
Şekil 2.4.1.3. Simetrik olmayan dihidroimidazolyum tuzları

Diimin bileşikleri kullanıldığı durumlarda ise simetrik dihidroimidazolyum tuzları oluşmaktadır. Arilamin ile glioksalın kondenzasyonu ile oluşturulan diimin, trietil ortoformamit ile simetrik dihidroimidazolyum tuzlarını vermektedir (Şekil 2.4.1.4) (Benhamou vd., 2011).



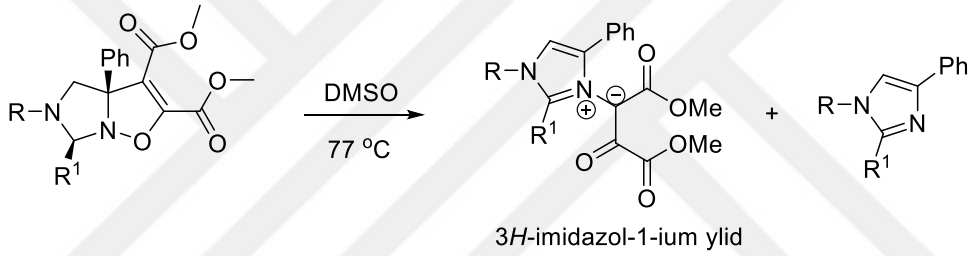
Şekil 2.4.1.4. Simetrik dihidroimidazolyum tuzları

Genel bir yöntem olarak imidazollerden N-alkilasyon yoluyla imidazolyum tuzları sentezlenebilmektedir. Daha önceden oluşturulmuş imidazol ve α-haloester / α-haloamit toluen içerisinde ısıtılarak N-alkilasyon yoluyla simetrik olmayan imidazolyum tuzları sentezlenmiştir (Şekil 2.4.1.5) (Korukçu & Coşkun, 2017). Bu yöntemde N-sübstitüe bağlanacak alkil grubunun seçilebilmesi NHC öncüsünün çeşitlendirilmesine imkan vermektedir.



Şekil 2.4.1.5. İmidazollerden N-alkilasyon yoluyla imidazolyum sentezi

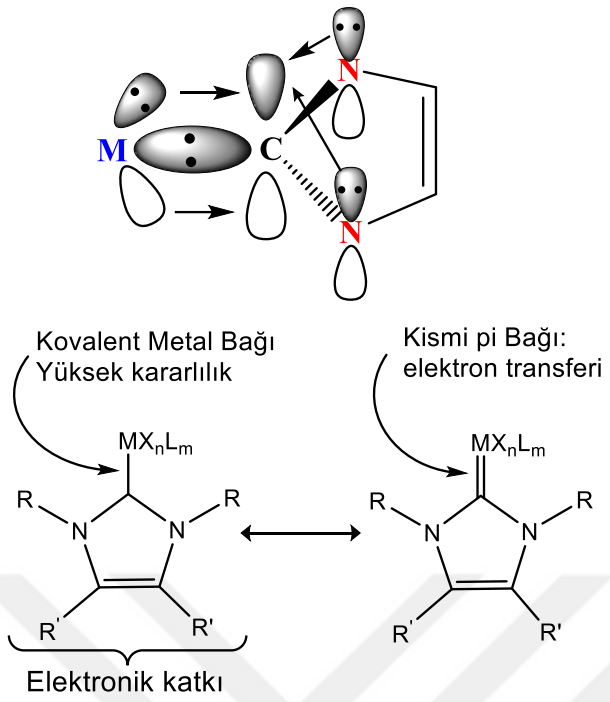
İmidazolin 3-oksitlerin DMAD ile halka katılma ürünleri olan izoksazolinler termal koşullarda 3*H*-imidazol-1-ium ylidlere ve imidazollere çevrilirler (**Şekil 2.4.1.6).** Oluşan ylid yapıları, N-heterosiklik karben-enolat (NHCE) ligand öncüleri olarak C-2 den metallenerek gümüş komplekslerine dönüştürülmüşlerdir (Coşkun & Çetin, 2010).



Şekil 2.4.1.6. Ylid yapısındaki NHC karben öncülerinin sentezi

2.5. N-Hetrosiklik Karben (NHC) Kompleksleri ve Özellikleri

N-Heterosiklik karben komplekslerinde, metal ile NHC ligandı arasındaki kararlı bağın oluşması N-Heterosiklik karbenin üzerinde bulundurduğu iki elektronunu metal merkezine vermesiyle sağlanır. NHC ile metal arasında sigma bağı oluşur. Bu sırada NHC' nin azot atomları eşleşmemiş elektronlarını π-bağı yoluyla karben karbonuna verirler ve π-geri bağlanmasıyla NHC-metal bağı güçlenmiş olur. NHC' ler bu güçlü σ-verici ve zayıf π-alıcı özellikleri sayesinde periyodik çizelgedeki çoğu metalle kompleks oluşturabilirler. Şekil 2.5.1'de NHC kompleksinin yapısal özellikleri gösterilmektedir (Herrmann & Köcher, 1997; Kühl, 2010).

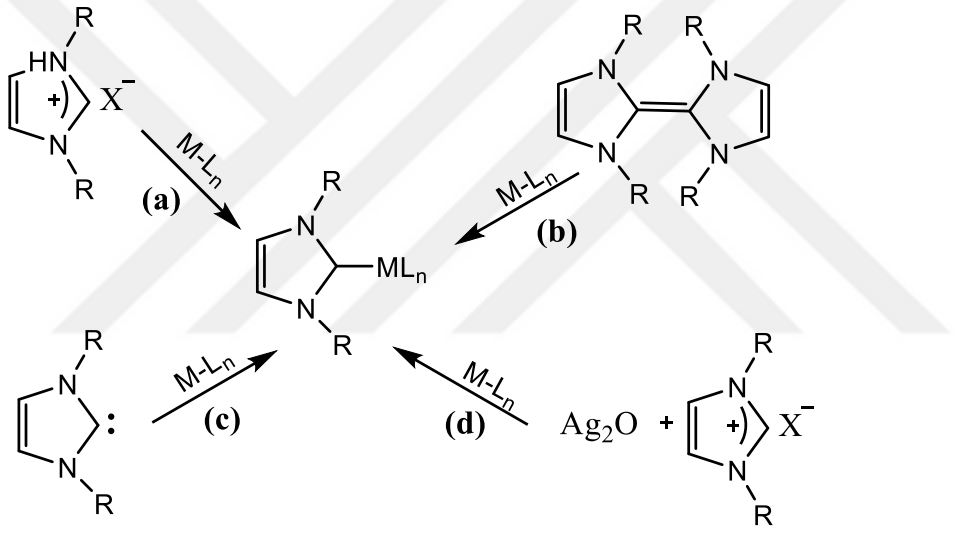


Şekil 2.5.1. N-Heterosiklik karben (NHC) komplekslerinin yapısal özellikleri

NHC deki azot atomlarına bağlı sübstitüentler değiştirilebilirler. Bu sübstitüentlerin değiştirilmesi kompleksin sterik ve elektronik özelliklerinde farklılıklar yarattığı için NHC ligandları katalitik uygulamalarda etkinlik açısından çok cazip hale gelirler. Bu çeşitliliğin sağlanabilmesi açısından son zamanlarda kimyacıların bu alandaki çalışmaları artmıştır. Gerek NHC-metal kompleksindeki azota bağlı sübstitüentlerin değiştirilebilmesi gerek farklı geçiş metallerinin kullanılabilmesi ve tüm bunların katalitik aktivitelerde önemli farklılıklar oluşturması NHC-metal komplekslerinin literatür denizini genişletmektedir.

2.6. NHC-Metal Komplekslerinin Sentezi

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, NHC-metal komplekslerinin genel olarak dört farklı yöntemle sentezlendikleri görülmektedir. NHC öncüsü olan imidazolyum tuzlarının uygun geçiş metal tuzları ile reaksiyonundan **(a)** (Fürstner vd., 2003; I. Özdemir vd., 2004), elektronca zengin olefinlerin bölünmesinden **(b)** (Cardin vd., 1971; Lappert, 1988), serbest karbenlerin metal öncüleri ile reaksiyonundan **(c)** (Herrmann vd., 1996; Herrmann, Goossen, vd., 1997; Yasar vd., 2011) ve Ag-NHC komplekslerinin transmetalasyon **(d)** yönteminden NHC-metal kompleksleri sentezlenmektedir (Wang & Lin, 1998). Şekil 2.6.1'de bahsedilen bu dört yöntem genel mekanizma üzerinden gösterilmiştir.



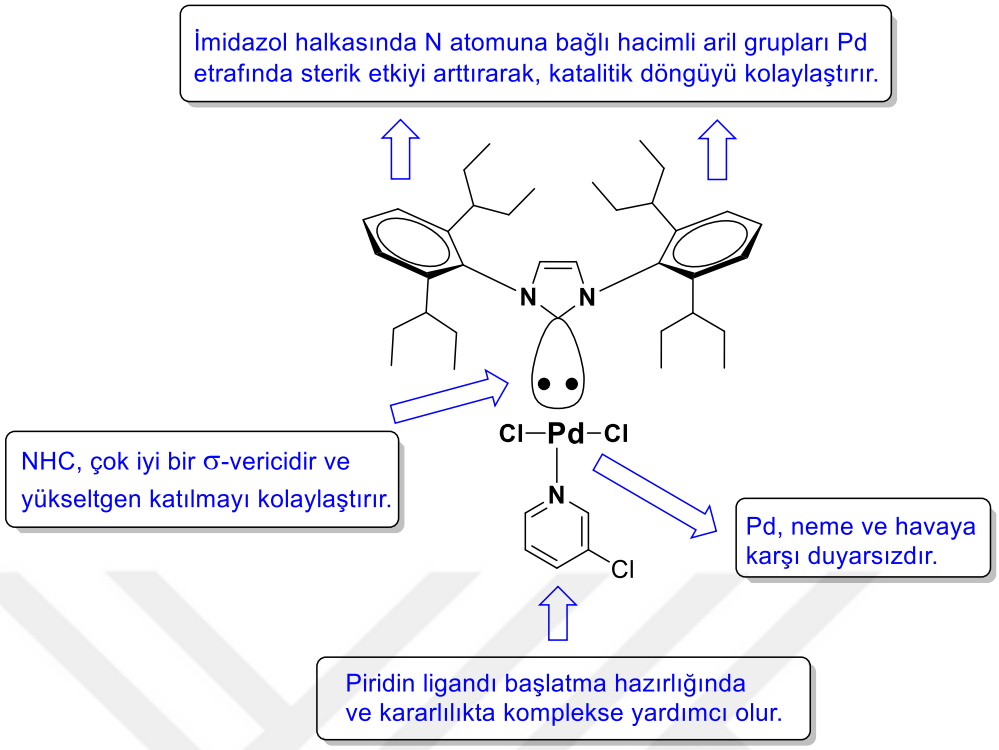
Şekil 2.6.1. NHC-metal komplekslerinin genel sentez yöntemleri

NHC' lerin özellikle Pd ile oluşturdukları kompleksler oldukça yaygındır. Paladyum (Pd), periyodik cetvelde 5.periyot VIII B grubunda yer alan platine benzeyen en önemli geçiş metallerinden birisidir. 1803 yılında William Hyde Wollaston tarafından keşfedilmiştir. En bilinen özelliği beyaz altın elde edilmesinde kullanılan parlak bir metal olmasıdır. Hidrojen depolama ve saflaştırmada, fotoğraf baskılamada, elektronik endüstrisinde, dişçilikte ve daha pek çok endüstride kullanım alanına sahiptir. Bunların yanı sıra paladyum metalinin, NHC ligandlarıyla yaptığı kararlı komplekslerinin katalizör olarak kullanılması ile yeni bir uygulama alanının önü açılmıştır. NHC komplekslerinde metal olarak paladyumun tercih edilmesinin sebeplerinden biri, paladyum metalinin (0) ve (2+)

gibi iki yükseltgenme basamağına sahip olması ve bu basamaklar arasındaki enerji farkının düşük olmasıdır. Bu sayede tek elektron transferine izin verilmez, yan ürün oluşumu sınırlıdır. İki elektron transferi kolay ve geri dönüşümlü olarak gerçekleşir. Bunların yanında paladyum metalinin temini kolay ve daha ucuz olmakla birlikte, neme ve havaya karşı daha duyarsızdır. Az miktarda kullanılabilmesi, heterojen ve sulu ortamlarda bile reaksiyonu daha kolay katalizlemesi, termal kararlılığının yüksek olması gibi avantajları da vardır (Díez-González vd., 2009).

2.7. Pd-PEPPSI (NHC-Pd(II)-Piridin Tipi) Kompleksleri

1960'lı yıllardan itibaren nükleofilik karbenler kullanılarak çok sayıda doymuş ve doymamış kararlı NHC kompleksleri hazırlanmış ve bunların C-C, C-N, C-O gibi kenetlenme reaksiyonlarında katalizör olarak aktiviteleri ortaya konmuştur. Son yıllarda ise yeni bir yaklaşımla NHC-metal komplekslerinde metal merkezine, NHC ligandına ilave olarak ikinci bir ligand bağlanmaktadır. Bu ligandın bağlanması kompleksi daha kararlı, etkin ve seçici yapmaktadır. İki ligandlı bu türden sistemler, bilinen N-heterosiklik karbenlerden daha kararlı ve birçok organik tepkimelerde daha iyi katalitik etki gösteren NHC-Pd(II)-piridin diğer adıyla Pd-PEPPSI (pyridine-enhanced pre-catalyst preparation, stabilisation and initiation: *piridin-destekli, öncü-katalizör hazırlama, kararlılık ve başlatma*) kompleksleri olarak (Şekil 2.7.1) ilk kez 2006 yılında Organ ve arkadaşları tarafından literatüre kazandırılmışlardır (Organ, O'Brien, vd., 2006).



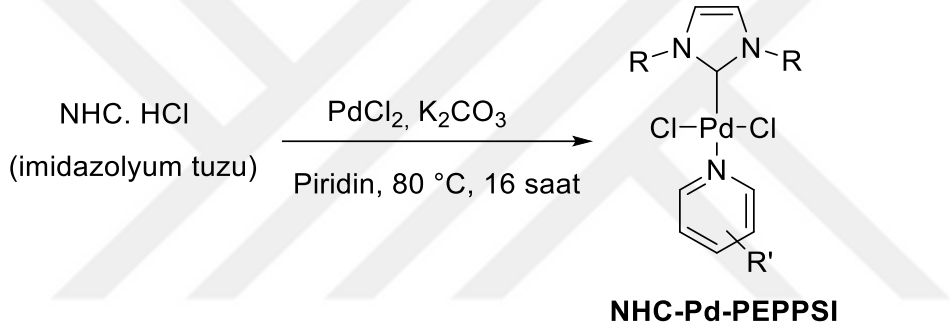
Şekil 2.7.1. Pd-PEPPSI-Ipent kompleksi ve özellikleri

NHC–Pd(II) kompleksleri karşılık gelen NHC–Pd(0) komplekslerine kıyasla daha kararlıdırlar ve sentetik olarak daha kolay hazırlanabilirler. Ancak NHC–Pd(II) komplekslerinin çapraz-kenetlenme reaksiyonlarındaki mekanistik döngüye dahil olabilmeleri için önce bir aktivasyon basamağı ile NHC–Pd(0) komplekslerine dönüşmeleri gerekmektedir. Dolayısıyla katalizörde mevcut olan ligandların bu başlangıçtaki indirgenme aşamasını kolaylaştırmak üzere kolay ayrılabilir olmaları istenir. Diğer yandan tekrar bağlanma hızlarının da çok yüksek olmayıp katalizörün aktif kısmını pasifleştirmemesi gerekir. NHC-Pd(II) komplekslerinde piridin türü ikinci ligandların bağlı olması durumunda bu başlangıç basamağının çok fazla hızlandığı belirlenmiştir. Bu tip katalizörlerin pek çok C-C bağ-oluşumu reaksiyonunda (Suzuki, Heck, Negishi, Stille, Kumada) ve bazı C-heteroatom çapraz-kenetlenme reaksiyonlarında oldukça etkin oldukları rapor edilmiştir (Organ, O'Brien, vd., 2006). Piridin türü bu ikinci ligandlar komplekslerde 'atılır' ligand olarak yer alırlar ve komplekslerin etkinliğini arttırmakla kalmayıp komplekslerin kolay izole edilebilmelerine, kararlı ve uzun süre laboratuvar koşullarında saklanabilir olmalarına da olanak sağlarlar (Organ, Chass, vd., 2008; Valente vd., 2012).

2.8. NHC-Pd-PEPPSI Komplekslerinin Sentezi

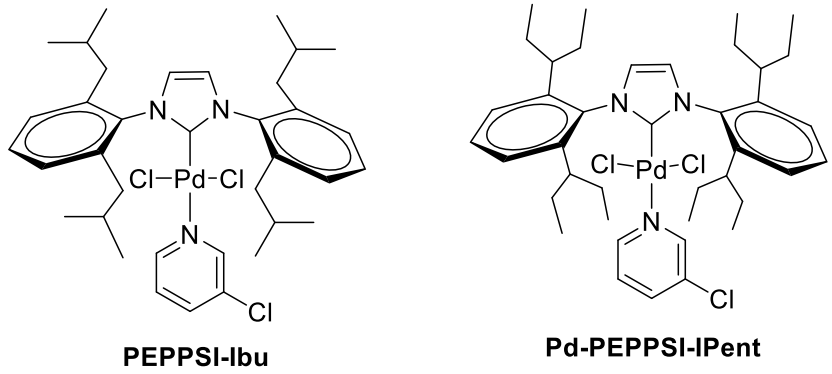
NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri genel olarak paladyum kaynağı ile birlikte imidazolyum tuzlarının in situ deprotanasyonundan sentezlenmektedir.

NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri en genel şekliyle imidazolyum tuzlarının, paladyum(II) klorür ve potasyum karbonat beraberinde piridin içerisinde ısıtılmalarıyla elde edilirler. Bu yöntemde kuvvetli baz yerine zayıf baz kullanıldığı ve çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmadığı belirtilmiştir. Elde edilen kompleksler "*Birinci Nesil Pd-NHC*" kompleksleri olarak nitelendirilmiştir (Şekil 2.8.1) (Organ, O'Brien, vd., 2006). Bu yöntem iki ligandlı Pd-NHC komplekslerinde kullanılmaya devam edilmiştir (Çalimsiz & Organ, 2011).



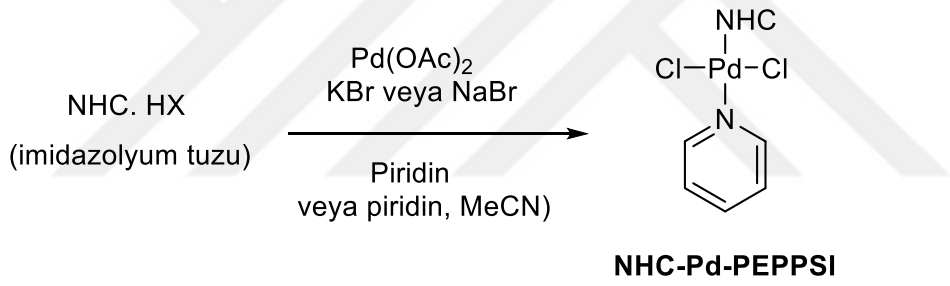
Şekil 2.8.1. Birinci nesil NHC-Pd-PEPPSI komplekslerinin sentezi

NHC'lerin halkadaki azot atomlarına bağlı grupların daha hacimli olması durumunda katalitik aktivitenin daha da arttığı yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Hacimli gruplar içeren PEPPSI-Ibu ve Pd-PEPPSI-Ipent gibi kompleksler, "*İkinci Nesil Pd-NHC*" kompleksleri olarak nitelendirilmiştir (Şekil 2.8.2) (Organ vd., 2009; Organ, Avola, vd., 2006).



Şekil 2.8.2. Hacimli ikinci nesil Pd-NHC kompleksleri

Bir diğer yaklaşım imidazolyum tuzlarının paladyum(II)asetat, KBr veya NaBr beraberinde doğrudan piridin içerisinde ya da piridin ile birlikte asetonitril içerisinde ısıtılmalarına dayanmaktadır (Şekil 2.8.3) (Gacal vd., 2018; Gök vd., 2020; Türkmen & Kani, 2013).



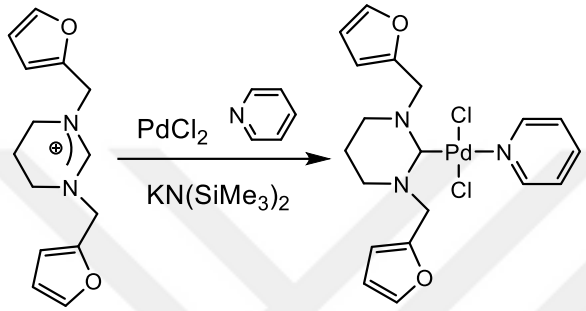
Şekil 2.8.3. $Pd(OAc)_2$ tuzu kullanılarak NHC-Pd-PEPPSI sentezi

Bir başka yöntemde ise paladyum klorür ile piridin oda sıcaklığında metanol içerisinde karıştırılarak önce piridin-Pd-piridin kompleksi oluşturulur, sonrasında bu kompleks imidazolyum tuzu ve potasyum karbonat ile aseton içerisinde ısıtılarak NHC-Pd-PEPPSI kompleksi sentezlenir (Şekil 2.8.4) (Guillet vd., 2020).



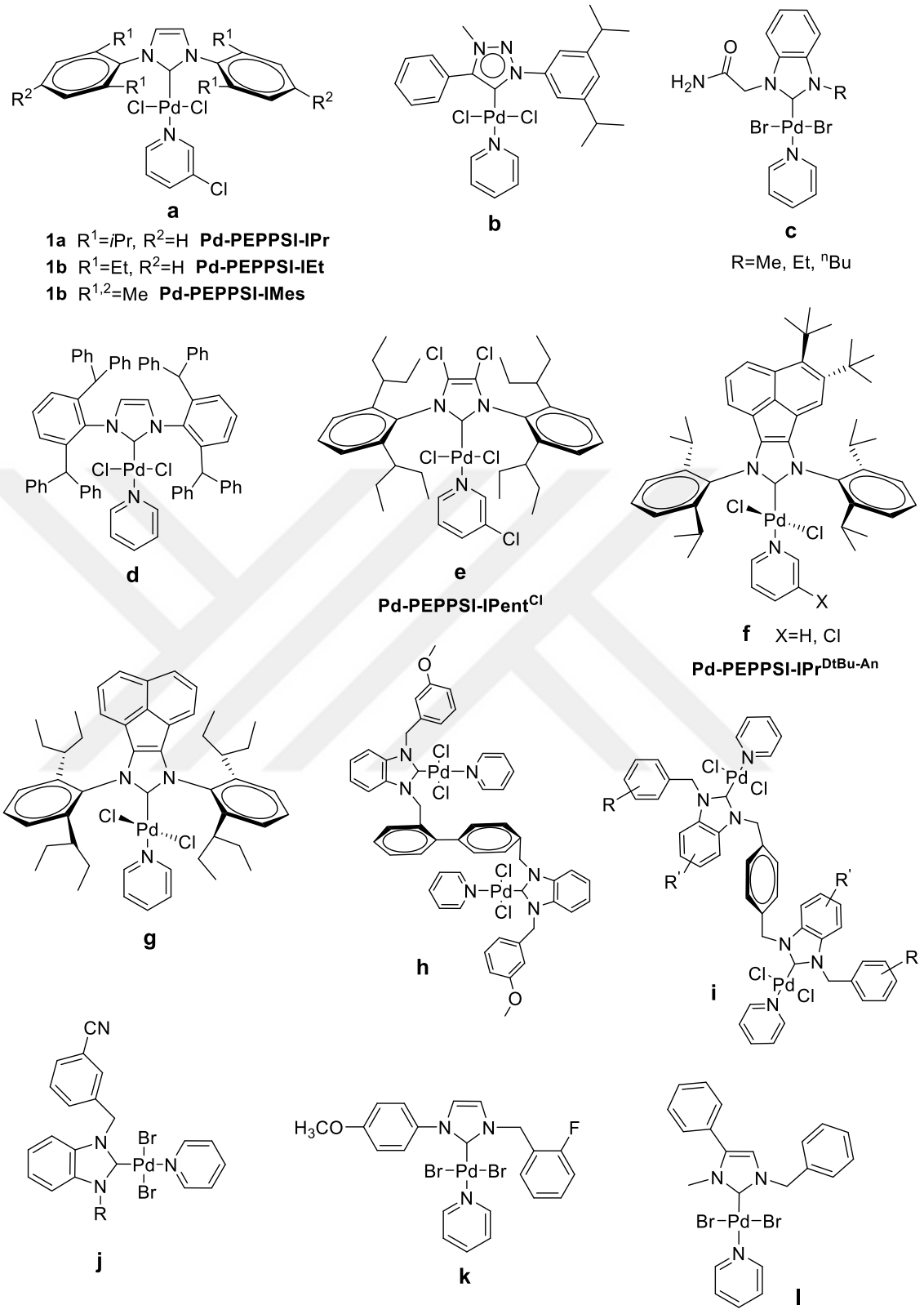
Şekil 2.8.4. Piridin-Pd-piridin kompleksinden NHC-Pd-PEPPSI kompleksinin sentezi

İmidazol ve benzimidazol gibi beş üyeli aromatik halka yapısında ki NHC öncülerinin deprotonasyonuyla Pd-NHC kompleksleri sentezlenirken K_2CO_3 gibi zayıf bazlar kullanılmaktadır. Pirimidinyum gibi altı üyeli yada daha geniş halka yapısındaki, doymuş ve aromatik olmayan NHC öncülerinin deprotonasyonuyla Pd-NHC komplekslerinin sentezlenmeleri sırasında daha kuvvetli bir baz kullanılması gerektiği Kumar ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Şekil 2.8.5) (A. Kumar vd., 2013). Bu durum altı ya da daha fazla üyeli halka yapısında ki formların daha bazik olmasıyla açıklanmaktadır.



Şekil 2.8.5. Pirimidinyum tuzunun kuvvetli bazla deprotonasyonu

2006 yılında Organ ve arkadaşları ile başlayan süreçten günümüze kadar Pd-PEPPSI kompleksleri (**a**) ve bunların katalitik aktivitelerinin incelenmesi ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Şekil 2.8.6'da literatüre kazandırılmış bazı NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri görülmektedir.



Şekil 2.8.6. Literatürde yer alan bazı NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri

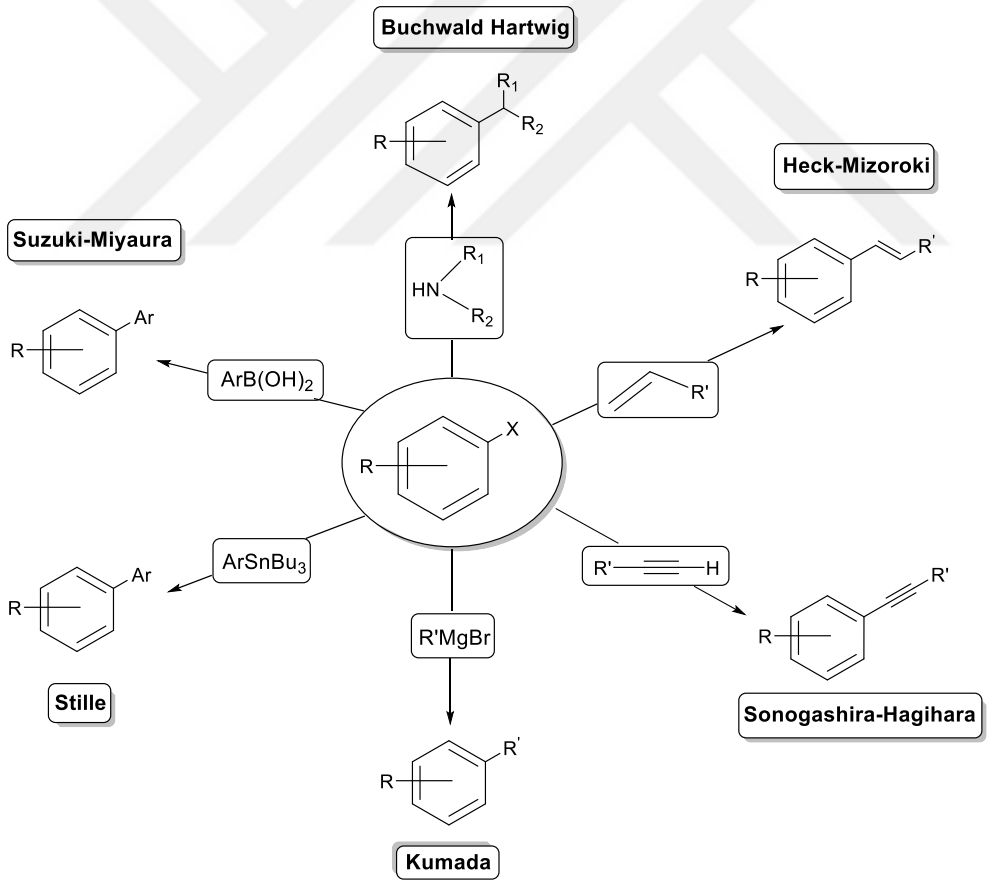
Crudden ve arkadaşları 2012'de 1,2,3-triazol-5-iliden mezoiyonik karben PEPPSI kompleksini **(b)** sentezleyerek Heck reaksiyonundaki katalitik etkisini araştırmışlardır (Crudden vd., 2012). Lin ve arkadaşları 2013'de **(c)** kompleksin sentezini ve Heck reaksiyonundaki katalitik aktivitesini rapor etmişlerdir (Lin vd., 2013). Lu ve arkadaşları 2014'te **(d)** kompleksi sentezleyerek, Heck reaksiyonundaki etkinliğini incelemişlerdir (Lu vd., 2014). 2015 yılında Organ ve arkadaşları **(e)** katalizörün sentezini rapor ederek, hem altı- hem de beş-üyeli (hetero)aril halojenürlerle birincil aminlerin seçici monoarillenmesinde oldukça etkin olduğunu belirtmişlerdir (Organ vd., 2015). Organ ve arkadaşları 2010 yılında **(e)** katalizörün Negishi kenetlenme reaksiyonunda oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olduğunu rapor etmişlerdir (Organ vd., 2010). Szostak ve arkadaşları 2017'de **(e)** katalizörün amid C-N bağ aktivasyonunda Pd/fosfin katalizörlerine oranla çok daha üstün performans gösterdiğini rapor etmiştir (Szostak vd., 2017). Liu ve arkadaşları 2016'da **(f)** katalizörün oksijenli ortamda çok düşük miktarlarda kullanımıyla (hetero)aril klorürlerin arilboronik asitlerle Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonunda oldukça etkin olduğunu rapor etmişlerdir (Liu vd., 2016). 2018 yılında Liu ve ark. sterik engelli pek çok (hetero)aril klorürlerle elektronik ve sterik gruplar içeren çeşitli alifatik ve aromatik aminlerin aminasyonunda oldukça etkin olan **(g)** kataliözünün sentezini rapor etmişlerdir (Liu vd., 2018). Özdemir ve arkadaşları 2019'da fenilen ve bifenilen köprülü Pd-PEPPSI komplekslerinin **(h, i)** sentezini ve farklı C-C kenetlenme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini rapor etmişlerdir (İ. Özdemir vd., 2019b, 2019a). Gök ve arkadaşları 2019'da 3-siyanobenzil-substitüe (NHC)$PdBr_2$(piridin) komplekslerinin **(j)** sentezini ve (hetero)arenlerin aril bromürlerle olan C-H arilasyonundaki katalitik etkilerini rapor etmişlerdir (Gök vd., 2020). Das ve arkadaşları 2020 de **(k)** nolu kompleksin sentezini ve Heck reaksiyonundaki katalitik aktivitesini yayınlamışlardır (Das vd., 2020). Ibrahim ve arkadaşları **(l)** kompleksinin sentezini ve çeşitli ariller ile çeşitli arilalkinlerin birleştirildiği Sonagashira kenetlenme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini bildirmişlerdir (Ibrahim vd., 2018) (Şekil 2.8.6).

2.9. NHC-Pd-PEPPSI Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları

Katalizörler, bir reaksiyonu başlatan ya da çok yavaş yürüyen bir reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonu hızlandıran maddelerdir. Ayrıca katalizörün kendisi teoride tükenmeden kalır ve bir reaksiyonun hızını artırdığıyla kalmaz hedef ürünün daha

saf olarak elde edilmesini sağlar. Üretimde verimlilik, tasarruf ve yüksek seçicilik sağlaması gibi önemli avantajları vardır. Endüstriyel sanayide ve akademik çalışmalarda bu amaçla katalizörler çok fazla kullanılmaktadır (Gürel, 2001).

Organometalik kimyada C-C ve C-N kenetlenme reaksiyonları polimer malzeme, optik cihazlar, organik sentez ve ticari ürün sentezinde ve akademik alanda kullanılan önemli reaksiyon türleridir. Özellikle endüstride kullanılan C-C, C-N bağına sahip maddelerin çok fazla olması bu tür kenetlenme reaksiyonlarını çok daha önemli hale getirmektedir. NHC-metal kompleksleri, C-C kenetlenme reaksiyonları (Suzuki-Miyaura, Heck-Mizoroki, Sonogashira, Stille, Kumada gibi), C-N kenetlenme reaksiyonları (Buchwald-Hartwig), C-H aktivasyonu gibi birçok reaksiyonda etkili katalizör olarak kullanılmaktadır. Bahsedilen bu reaksiyonların bazılarının genel gösterimi Şekil 2.9.1'de verilmiştir (Díez-González vd., 2009; Normand & Cavell, 2008).

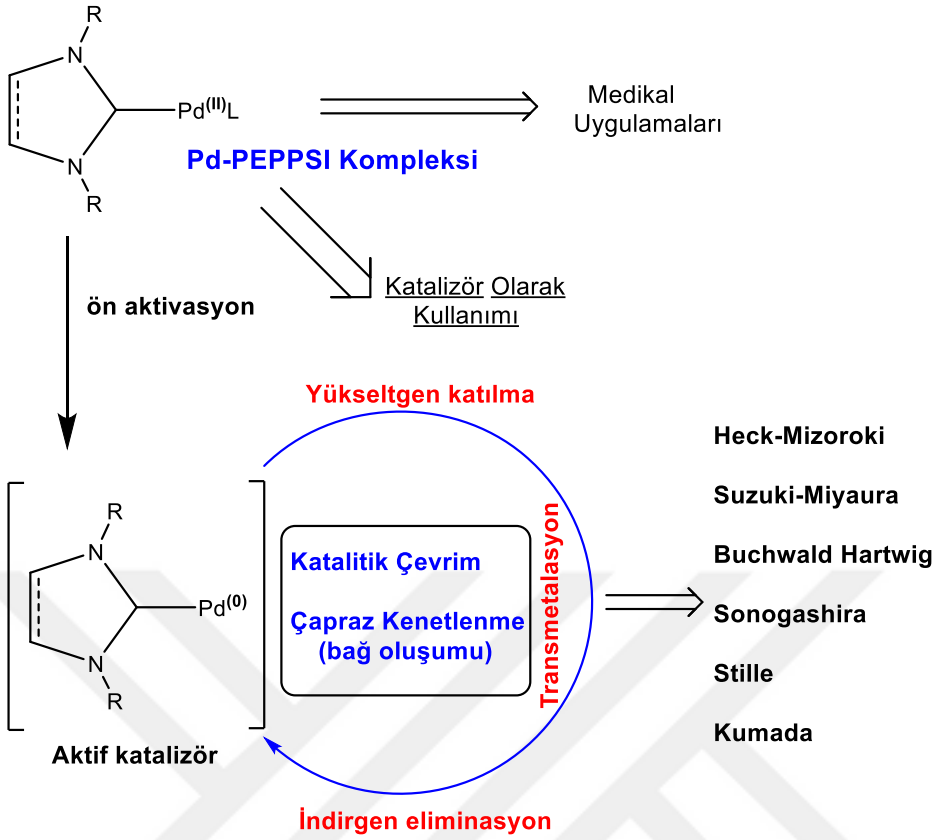


Şekil 2.9.1. NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri ile katalizlenebilen kenetlenme reaksiyonlarının genel gösterimi

Yapılan çalışmalar neticesinde NHC' lerin geçiş metalleriyle yaptıkları komplekslerin yüksek katalitik etki gösterdikleri tespit edilmiştir. NHC' ler geçiş metalleriyle güçlü σ-verici ve zayıf π-alıcı bağı oluşturduğundan metal merkezinden kolay kolay ayrılmazlar ve bu elektronik özellikleri katalitik etkinliği kolaylaştırmaktadır. NHC komplekslerinin çevresindeki ligandlara bağlı N-sübstitüe gruplarının değiştirilebilir olması ve bu grupların sterik özellikleri katalitik etkinliğin ayarlanmasına olanak tanımaktadır. Yani NHC halkasına bağlı grupların elektronik özellikleri katalitik aktiviteyi değiştirmektedir. NHC-metal komplekslerinde metal – karben bağı yüksek sıcaklık gerektiren katalitik ortamlarda bile bozunmadan kalabilmektedir.

Piridin gibi ikincil bir ligandın bağlı olduğu NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri daha yüksek katalitik aktivite göstermektedir. Bunun sebebi de NHC-Pd(II) durumundaki kompleks NHC-Pd(0) durumuna aktive edilince, koordinasyon bağı yapmış olan ikincil ligand metalden kolayca ayrıldığında tekrar NHC-Pd(0) durumundaki komplekse koordine olma isteğinin fazla olmamasıdır. NHC-Pd-PEPPSI komplekslerinde katalitik çevrim; kompleksin aktive olup NHC-Pd(0) durumuna geldiği ön-aktivasyon basamağını, yükseltgen katılma ve transmetalasyon ile substratların komplekse dahil olduğu basamakları ve son olarak indirgen eliminasyon ile ilgili kenetlenme ürününün kompleksten ayrıldığı basamağı içermektedir (Şekil 2.9.2) (Organ, Avola, vd., 2006).

NHC-metal komplekslerinin bu müthiş katalitik aktiviteleri dışında medikal uygulamalarda da kullanım alanı bulunmaktadır. NHC-metal komplekslerinin kanser veya bulaşıcı hastalıkların tedavisinde metal bazlı ilaçlar geliştirmek için kullanılabileceği gösterilmiştir. En fazla gümüş ve altın kompleksleri biyolojik olarak değerlendirilmiştir ancak platin gibi diğer geçiş metallerinin komplekslerinin de umut verici biyolojik özellikler gösterdiği bildirilmiştir (Oehninger vd., 2013). Bunun yanında NHC-Pd-PEPPSI komplekslerinin medikal alanda kullanımlarına yönelik çok sınırlı sayıda çalışma mevcuttur.

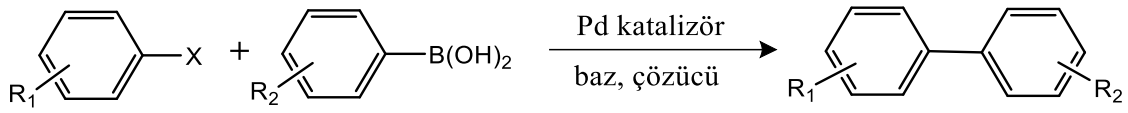


Şekil 2.9.2. NHC-Pd-PEPPSI komplekslerinin katalitik çevrimi ve uygulamaları

Akkoç ve arkadaşları sentezledikleri simetrik olmayan NHC-Pd-PEPPSI komplekslerinin insan kolon kanseri ve meme kanserine karşı sitotoksik aktivitelerini araştırmışlardır (Akkoç vd., 2016, 2017). Aktaş ve arkadaşları sentezledikleri simetrik olmayan NHC-Pd-PEPPSI komplekslerinin alzheimer ve diyabet hastalığına karşı enzim inhibisyonunu araştırmışlardır. Komplekslerin gözlenen seçici inhibisyonları bu hastalıkların tedavisinde kullanılabilecek potansiyel ajanlar olabileceklerini ortaya koymuştur (Aktaş vd., 2019).

2.9.1. Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu

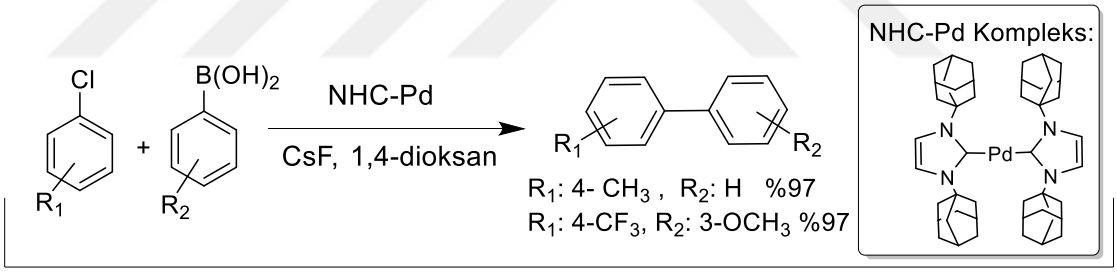
Suzuki-Miyaura reaksiyonu, organoboronik asit türevleri ile aril halojenürler arasında bir baz varlığında Pd kataliziyle gerçekleştirilen, bifenilleri vermek üzere iki fenil halkasının birbirine bağlanmasıyla sonuçlanan C-C bağ oluşum reaksiyonu olarak bilinmektedir (Şekil 2.9.1.1).



Şekil 2.9.1.1. Suzuki-Miyaura C-C kenetlenme reaksiyonunun genel gösterimi

Suzuki-Miyaura reaksiyonları, belirli avantajları olması sebebiyle C-C bağ oluşum reaksiyonları arasında en çok kullanılan reaksiyonlardır. Reaktif olarak kullanılan boronik asit ve türevlerinin toksik olmaması ve reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılabilmesi, ticari olarak kolay bulunması, havaya ve neme karşı kararlı olması gibi avantajları vardır. Ayrıca Pd-katalizli bu reaksiyonlarda çözücü sınırlandırılması biraz daha düşüktür. Çevre dostu su veya alkol gibi çözücülerle de çalışılabilmektedir.

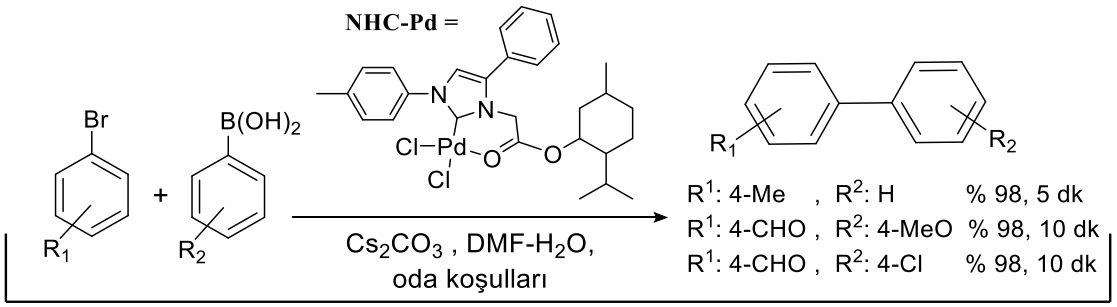
Suzuki-Miyaura reaksiyonu ilk kez 1981 yılında adını da aldığı Suzuki ve Miyaura isimli araştırmacılar tarafından paladyum-fosfin katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir (Miyaura vd., 1981). Suzuki reaksiyonlarında NHC-Pd katalizörlerinin kullanıldığı ilk uygulamaları Hermann ve arkadaşları 2002 yılında rapor etmişlerdir (Şekil 2.9.1.2) (Herrmann vd., 2002).



Hermann vd., 2002

Şekil 2.9.1.2. NHC-Pd katalizli Suzuki C-C bağ oluşum reaksiyonu

Kendi çalışma laboratuvarımızda sentezlenmiş olan *N*-alkoksikarbonil / karbamoilmetil sübstitüe 1*H*-imidazol-2-yliden-Pd (II) komplekslerinin (Korukçu & Coşkun, 2017) sezyum karbonat beraberinde ve DMF-su ortamında Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonlarındaki katalitik etkinliğinin oda sıcaklığında 5-10 dakika gibi çok kısa sürelerde bile çok yüksek olduğu rapor edilmiştir. (Şekil 2.9.1.3) (Korukçu, 2021).

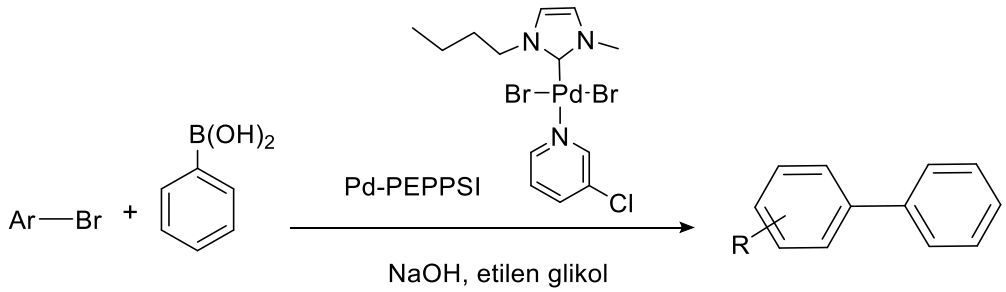


Korukcu, 2021

Şekil 2.9.1.3. Laboratuvarımızda sentezlenen NHC-Pd kompleksleriyle katalizlenen Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu

Literatürdeki yeni nesil NHC-Pd-PEPPSI katalizli Suzuki kenetlenme reaksiyonlarına bakıldığında, birçok farklı sübstitüe grupların bağlanmasıyla oluşturulan komplekslerin yüksek katalitik dönüşüm sağladıkları görülmektedir.

Osinska ve arkadaşları imidazol esaslı her iki tarafında da alifatik gruplar içeren ve simetrik olmayan NHC ligandı içeren Pd-PEPPSI komplekslerini sentezleyerek Suzuki kenetlenme reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite gösterdiklerini bildirmişlerdir. Ayrıca bu komplekslerle birlikte, ikincil ligand durumundaki piridin yerine sübstitüe piridinler kullanarak elde ettikleri kompleksleri katalitik etkinlik açısından karşılaştırmışlardır (Şekil 2.9.1.4) (Osińska vd., 2016).

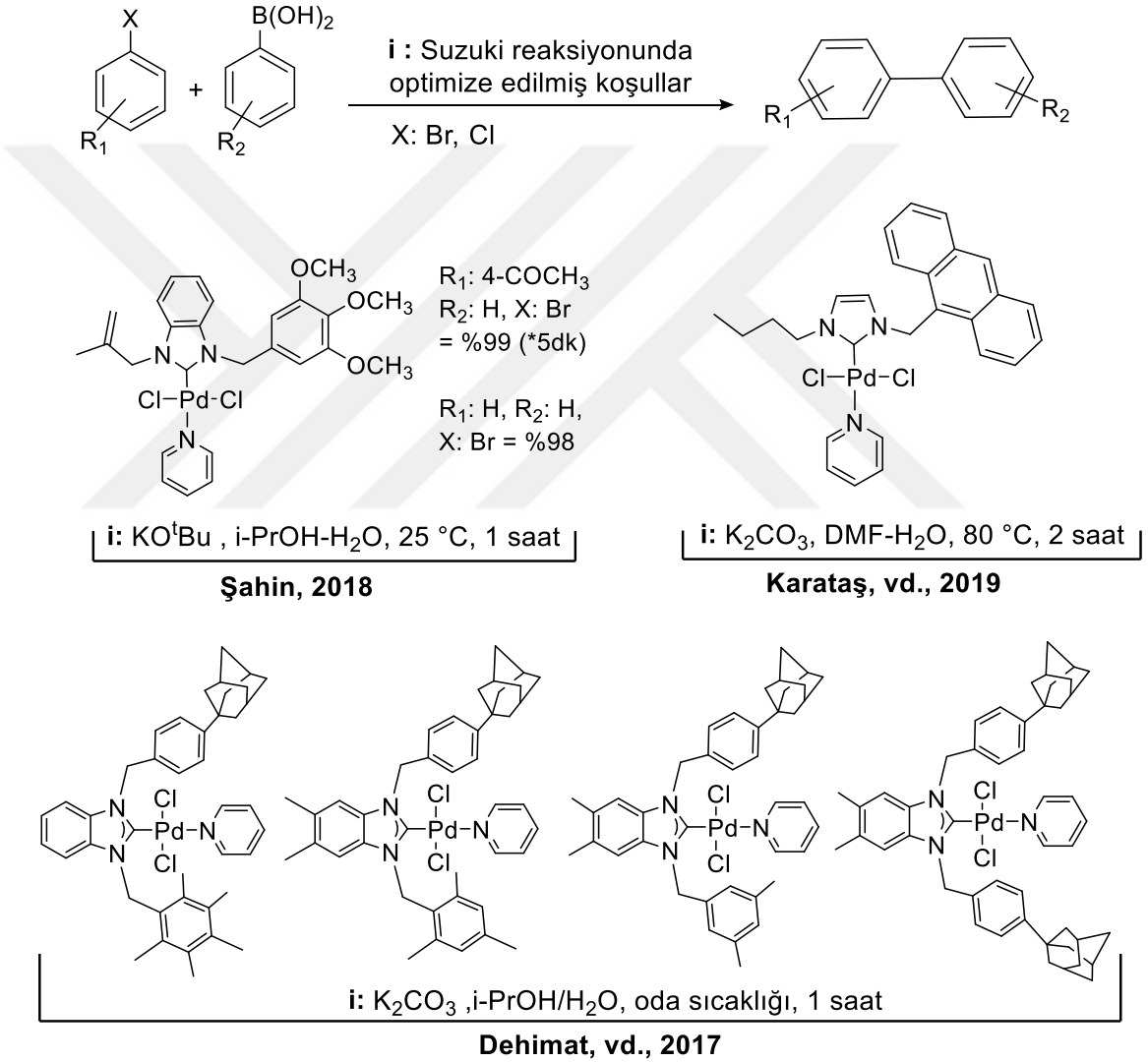


Osinska, vd., 2016

Şekil 2.9.1.4. Literatürde yer alan simetrik olmayan NHC ligandlı Pd-PEPPSI kompleksiyle katalizlenen Suzuki kenetlenme reaksiyonu

Şahin N., sentezlediği benzimidazol esaslı simetrik olmayan Pd-PEPPSI kompleksinin aril bromürler ile fenil boronik asit arasında gerçekleşen Suzuki reaksiyonunda yüksek

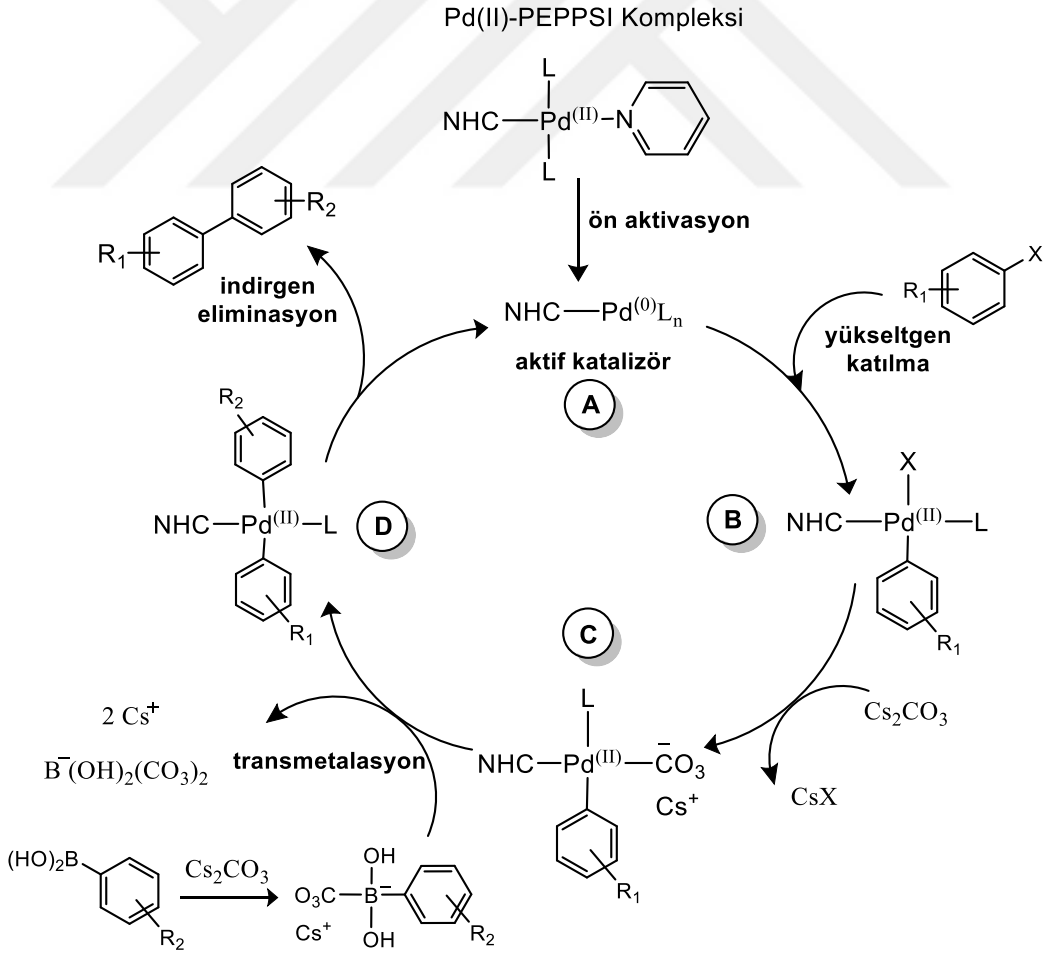
katalitik aktivite gösterdiğini rapor etmiştir (Şahin, 2018). Karataş ve arkadaşları imidazol esaslı alifatik grup içeren ve simetrik olmayan Pd-PEPPSI kompleksini sentezleyerek, Suzuki kenetlenme reaksiyonlarında çok kısa sürede yüksek dönüşümler sağladıklarını rapor etmişlerdir (Karataş vd., 2020). Dehimat ve arkadaşları adamantil grupları içeren hem simetrik hem simetrik olmayan Pd-PEPPSI komplekslerini sentezleyerek, Suzuki kenetlenme reaksiyonunda yüksek katalitik aktivitesi olduklarını bildirmişlerdir (Şekil 2.9.1.5) (Dehimat vd., 2017).



Şekil 2.9.1.5. Literatürde yer alan Pd-PEPPSI kompleksleriyle katalizlenen Suzuki kenetlenme reaksiyonları

Suzuki-Miyaura reaksiyonu için literatürde önerilen katalitik döngü Şekil 2.9.1.6' da gösterilmektedir. Katalitik döngü ön aktivasyon, yükseltgen katılma, transmetalasyon ve

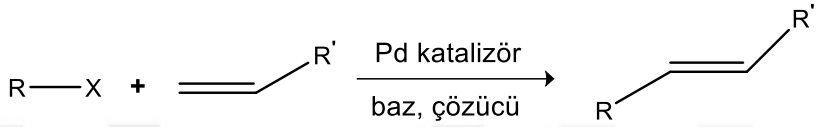
indirgen eliminasyon adımlarıyla gerçekleşmektedir. İlk olarak Pd(II)-PEPPSI tipindeki kompleksten ikincil ligand durumunda ki piridin, reaksiyon ortamında iken kolayca ayrılır ve kompleks Pd(0) durumuna aktifleşmiş olur. Sonrasında aktif Pd(0) durumundaki komplekse A, yükseltgen katılma ile aril halojenür bağlanır ve organopaladyum kompleksi B'yi oluşturur. Bir sonraki adımda organopaladyum kompleksi B ile bazın etkileşmesi sonucu organopaladyum kompleksi C oluşur. Hemen ardından döngüye aril boronik asitin dahil olmasıyla birlikte transmetalasyon adımı gerçekleşir. Bu adımda aril boronik asit üzerindeki aril ile baza ait anyonlar yer değiştirir ve ikinci bir aril, komplekse bağlanarak organopaladyum kompleksi D oluşur. Son olarak indirgen eliminasyon gerçekleşir ve istenen bifenil ürünlerini vermek üzere C-C bağı oluşmuş olur. Aynı zamanda, başlangıç durumunda ki Pd(0) kompleksinin A yeniden oluşmasıyla katalitik döngünün tamamlandığı varsayılmaktadır (Şekil 2.9.1.6) (Len vd., 2017; Organ, Chass, vd., 2008).



Şekil 2.9.1.6. Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonuna ait katalitik döngü

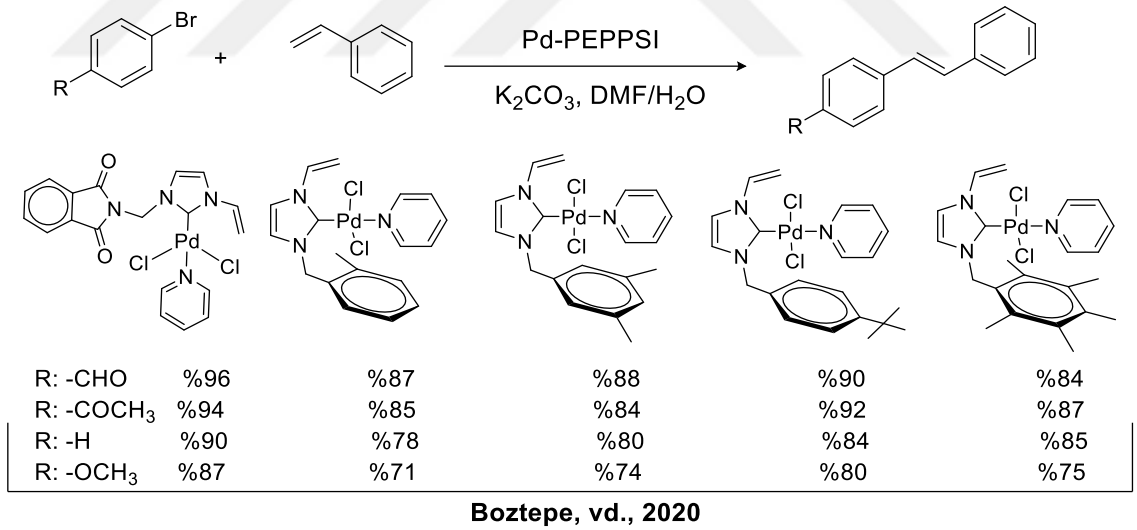
2.9.2. Heck-Mizoroki kenetlenme reaksiyonu

Heck-Mizoroki reaksiyonları, stiren gibi çift bağ içeren olefinli bileşikler ile aril halojenürler arasında bir baz varlığında Pd kataliziyle gerçekleştirilen ve sonunda doymamış sübstitüe alkenleri veren C=C bağ oluşum reaksiyonlarıdır. (Şekil 2.9.2.1). Pd-katalizli Heck-Mizoroki reaksiyonlarının ilk uygulamaları 1971' li yılların başında Heck ve Mizoroki tarafından birbirinden bağımsız şekilde yapılmıştır ve sonraki yıllarda Heck tarafından geliştirilmiştir (Heck & Nolley, 1972; Mizoroki vd., 1971).



Şekil 2.9.2.1. Heck-Mizoroki kenetlenme reaksiyonunun genel gösterimi

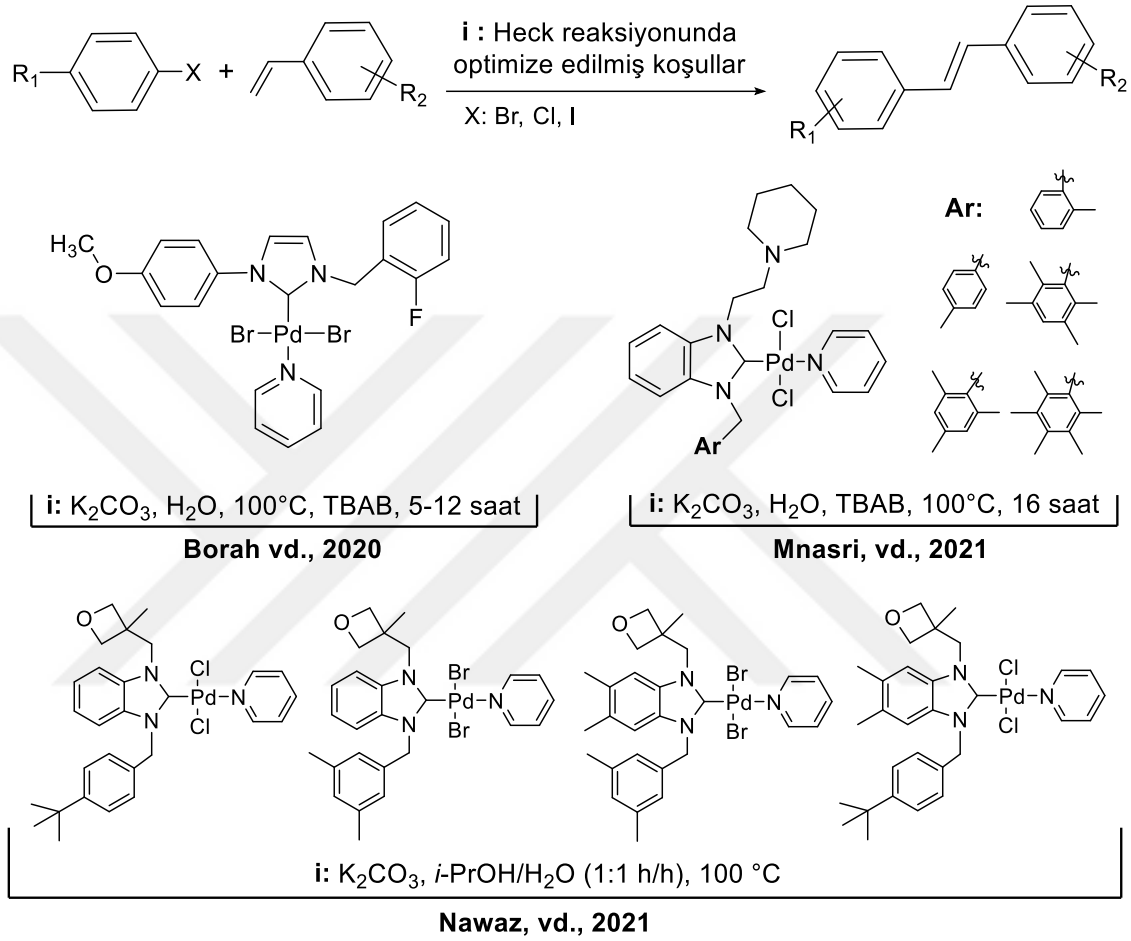
Boztepe ve arkadaşları bir seri simetrik olmayan NHC-Pd-PEPPSI kompleksi sentezleyerek stiren ile farklı aril bromürler arasındaki Heck reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini araştırmışlardır (Şekil 2.9.2.2) (Boztepe vd., 2020).



Şekil 2.9.2.2. Simetrik olmayan NHC-Pd-PEPPSI katalizli Heck reaksiyonu

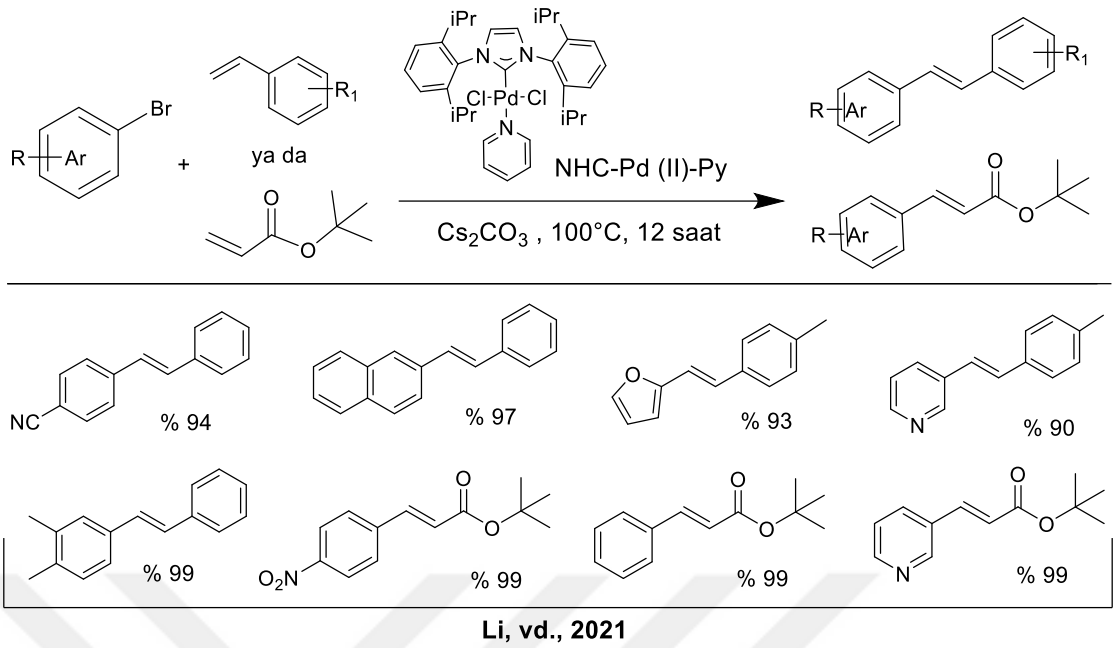
Borah ve arkadaşları simetrik olmayan bir seri Pd-PEPPSI kompleksi sentezleyerek Heck reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Aril bromür/iyodürler ile stiren arasında sulu ortamda gerçekleştirdikleri reaksiyonlar sonucu komplekslerin iyi katalitik aktiviteye sahip olduklarını rapor etmişlerdir (Borah vd., 2020). Mnasri ve arkadaşları simetrik olmayan beş farklı Pd-PEPPSI kompleksini sentezlemişler ve komplekslerin

Heck reaksiyondaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (Mnasri vd., 2021). Nawaz ve arkadaşları dört farklı simetrik olmayan Pd-PEPPSI kompleksini sentezleyerek, bu komplekslerin Heck reaksiyonunda homojen katalizde iyi birer katalizör olduklarını bildirmişlerdir (Nawaz vd., 2021) (Şekil 2.9.2.3).



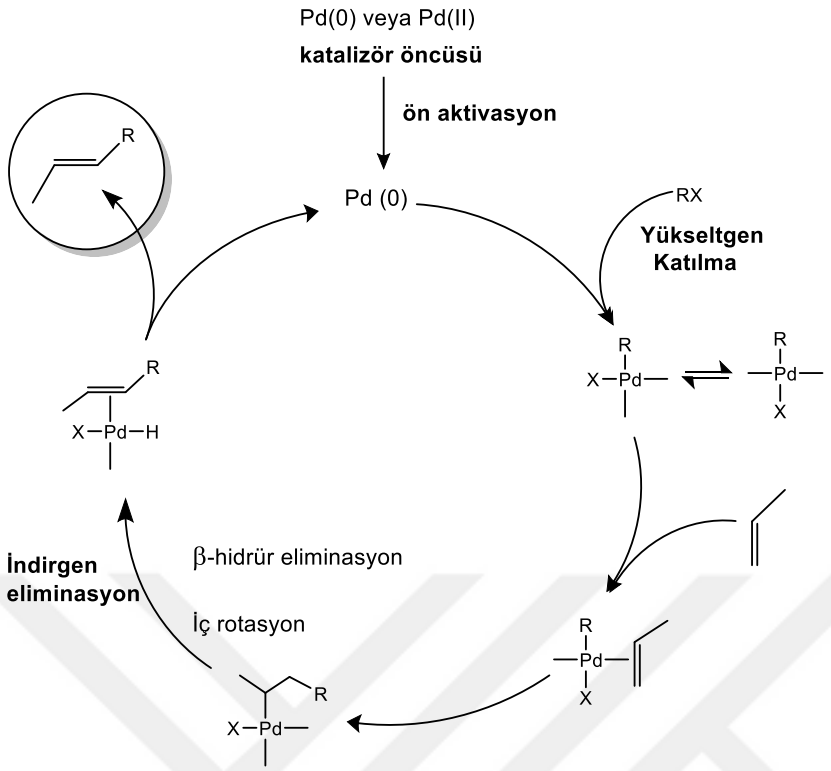
Şekil 2.9.2.3. Literatürde yer alan simetrik olmayan NHC-Pd-PEPPSI katalizli Heck reaksiyonu örnekleri

Li ve arkadaşları bir seri simetrik Pd-PEPPSI tipindeki NHC-Pd(II)-Py kompleksini sentezleyerek Heck reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini araştırmışlardır. Elektron çekici ya da elektron verici çeşitli aril / heteroaril bromürlerin, çeşitli stiren yada bütil akrilat gibi olefinlerle reaksiyonlarının yüksek verimlerle gerçekleştiklerini rapor etmişlerdir (Şekil 2.9.2.4) (Li vd., 2021).



Şekil 2.9.2.4. Simetrik yapıdaki NHC-Pd-PEPPSI kompleksiyle katalizlenen Heck reaksiyonları

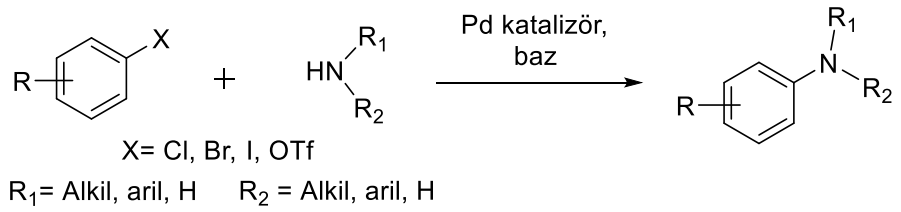
Heck-Mizoroki reaksiyonunun literatürde önerilen mekanizması Şekil 2.9.2.5' te gösterilmiştir. PEPPSI-Pd(II) durumundaki kompleks, reaksiyon ortamında Pd(0) durumuna aktifleştirilir. Daha sonra Pd(0) bileşiği aril halojenür bağına yükseltgen katılma ile dahil olur. Ardından alkenin de katılmasıyla birlikte bir π-kompleksi oluşur. Sonrasında alken, paladyum-karbon bağına sin-katılma ile yerleşir. Bir sonraki adımda gerginlik sonucu dönme hareketi ile iç rotasyon ve β-hidrür eliminasyonu gerçekleşir. Pd ile alken arasındaki π-kompleksi bozulur. Böylece Pd bileşiğinin indirgen eliminasyonuyla Pd geri kazanılırken, aril halojenür ile alken arasındaki kenetlenme ürünü de oluşmuş olur (Şekil 2.9.2.5) (Beletskaya & Cheprakov, 2000; Mnasri vd., 2021).



Şekil 2.9.2.5. Heck-Mizoroki reaksiyonuna ait katalitik döngü mekanizması

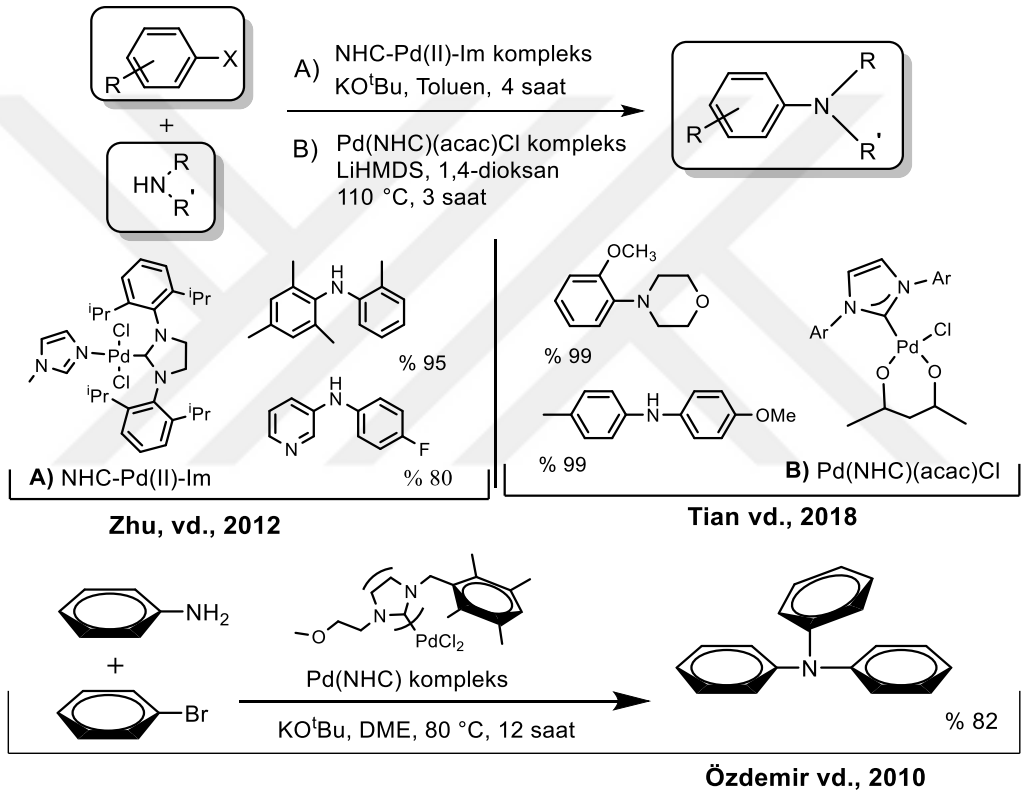
2.9.3. Buchwald-Hartwig kenetlenme reaksiyonu

Buchwald-Hartwig reaksiyonları, ismini de adından aldığı Stephan L. Buchwald ve John F. Hartwig çalışma grubunun 1994'te ayrı ayrı yaptığı çalışmalar doğrultusunda aril halojenürlerin Pd-katalizörü ve baz varlığında birincil amin ya da ikincil aminlerle karbon-azot bağı oluşturdukları (çapraz kenetlenme) aminasyon reaksiyonları olarak bilinmektedir (Şekil 2.9.3.1) (Buchwald vd., 1995; Guram & Buchwald, 1994; Hartwig vd., 1994). Aslında Pd-katalizli C-N kenetlenme reaksiyonları daha önce, 1983 yılında Migita çalışma grubu tarafından bildirilmiş olsa da yapılan yeni iyileştirmeler ve katalitik döngünün açıklanmasıyla bu reaksiyonlar Buchwald ve Hartwig'e atfedilmiştir (Migita vd., 1983).



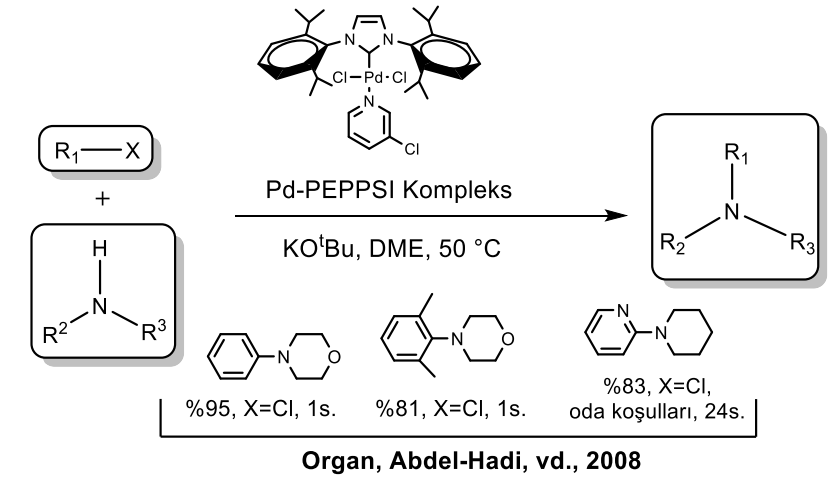
Şekil 2.9.3.1. Buchwald Hartwig reaksiyonu genel gösterimi

Zhu ve arkadaşları NHC-Pd(II)-Im kompleksinin (Şekil 2.9.3.2. A), Tian ve arkadaşları Pd(NHC)(acac)Cl kompleksinin (Şekil 2.9.3.2. B), sterik engelli grupların bağlı olduğu birincil, ikincil veya alkil aminler ve çeşitli aril klorürler arasındaki kenetlenme reaksiyonlarında yüksek verimler sağladıklarını bildirmişlerdir (Tian vd., 2018; Zhu vd., 2012). Özdemir ve arkadaşları aril aminlere karşılık bromobenzenin aşırısını kullanarak, biri aminden ikisi bromobenzenden gelen üç fenil halkasının bağlandığı Pd-NHC katalizli trifenil C-N çapraz kenetlenme ürünlerini rapor etmişlerdir (I. Özdemir vd., 2010) (Şekil 2.9.3.2).

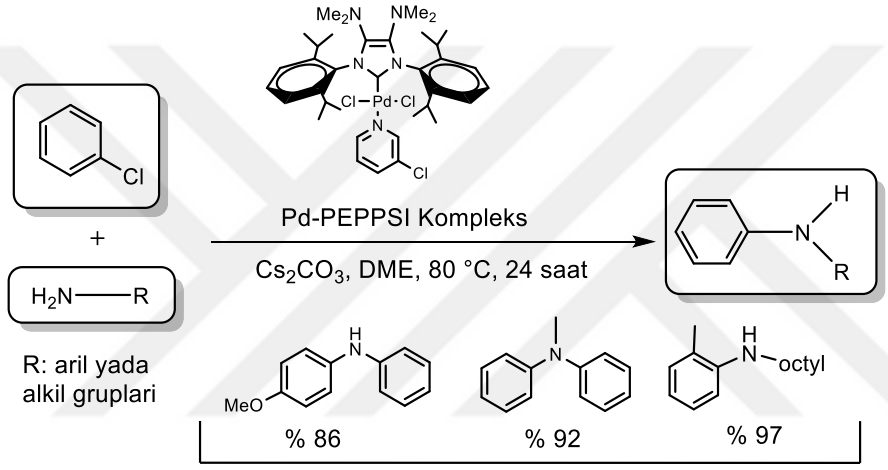


Şekil 2.9.3.2. Literatürde yer alan bazı Pd-NHC katalizli Buchwald-Hartwig reaksiyonları

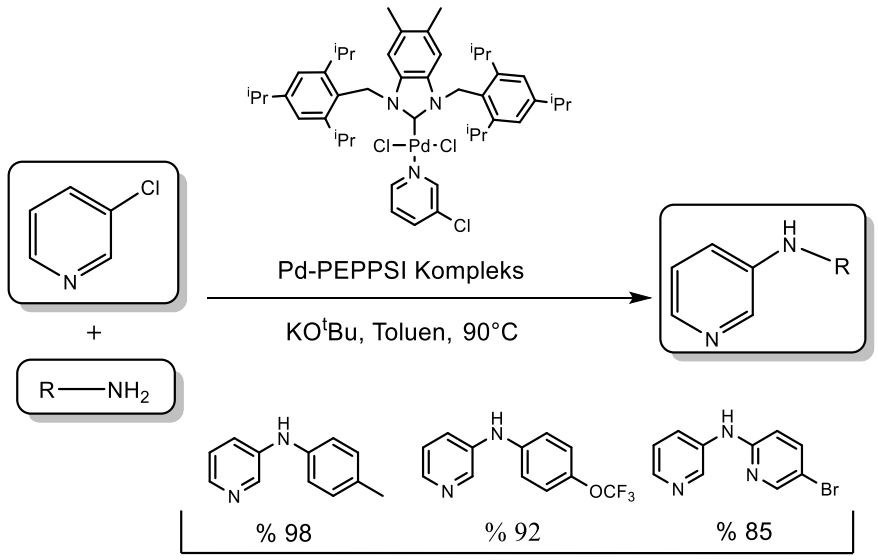
Son zamanlarda Buchwald-Hartwig reaksiyonlarında yeni nesil NHC-Pd-PEPPSI komplekslerinin katalitik etkinliklerinin araştırıldığı çalışmalar yapılmıştır. Buchwald-Hartwig reaksiyonunda hem elektronca eksik hem de elektronca zengin aril / heteroaril halojenürlerin, sterik olarak engellenmiş birincil, ikincil aril ya da alkil aminlerle oldukça iyi katalitik dönüşümler verdikleri rapor edilmiştir (Şekil 2.9.3.3) (Organ, Abdel-Hadi, vd., 2008; Reddy vd., 2020; Zhang vd., 2015).



Organ, Abdel-Hadi, vd., 2008



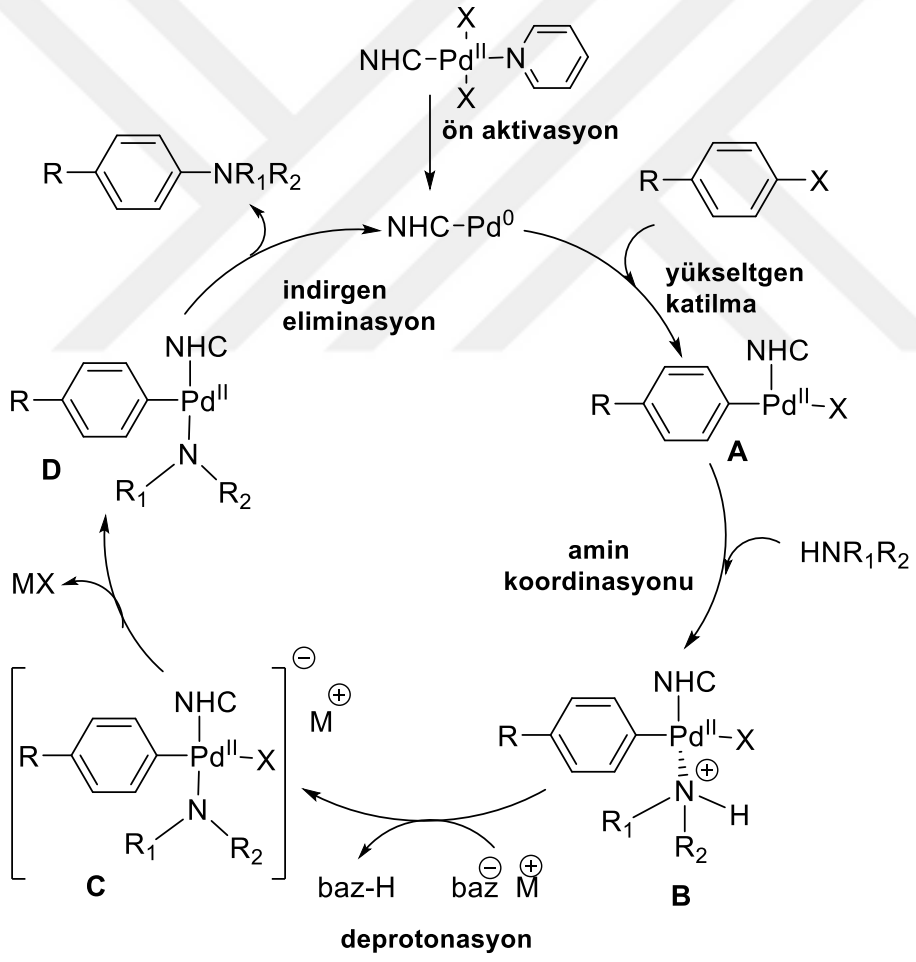
Zhang, vd., 2015



Reddy, vd., 2020

Şekil 2.9.3.3. Literatürde yer alan NHC-Pd-PEPPSI katalizli Buchwald reaksiyonları

Buchwald-Hartwig reaksiyonunun literatürde önerilen genel katalitik döngüsü Şekil 2.9.3.4'te gösterilmektedir. Pd(II)-PEPPSI kompleksi, reaksiyon ortamında ikincil ligand durumunda ki piridinin kolayca ayrılmasıyla aktifleştirilir. İlk adımda Pd(0) kompleksine, doymamış Pd(II)' yi yani A' yı vermek üzere yükseltgen katılma ile aril halojenür bağlanır. İkinci adımda, amin grubunun koordinasyonu ile B' yi vermek üzere Pd(II) tetra koordine yapı oluşur. Üçüncü adımda, amin grubundaki hidrojenin baz ile deprotonasyonu sonucu C ile gösterilen anyonik amido kompleksi oluşur. Daha sonra halojenin ayrılması ile D ile gösterilen yapının oluşması sağlanır. Son adımda da indirgen eliminasyonla paladyum geri kazanılırken istenen kenetlenme ürünü de oluşmuş olur (Şekil 2.9.3.4) (Buchwald vd., 1995; Hoi vd., 2011; Zhang vd., 2015).



Şekil 2.9.3.4. Buchwald-Hartwig reaksiyonuna ait katalitik döngü

2.10. Katalitik Uygulamalarda Optimizasyonun Önemi

Suzuki-Miyaura, Heck-Mizoroki ve Buchwald-Hartwig gibi kenetlenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılacak Pd-kompleksine bağlı olarak; baz, çözücü ve sıcaklık gibi parametrelerin optimize edilmesi gerekmektedir. Her kenetlenme reaksiyonunda bu parametreler kompleksin aktivitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Genel itibariyle Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında oda sıcaklığında bile yüksek katalitik aktivite sağlanırken, Buchwald-Hartwig reaksiyonlarında 50-80°C gibi sıcaklıklarda, Heck-Mizoroki reaksiyonlarında ise 120-140°C gibi sıcaklıklarda daha yüksek katalitik aktivite sağlandığı görülmektedir. Buchwald-Hartwig reaksiyonlarında bazı durumlarda normal çözücülerde dönüşüm sağlanamazken kuru çözücü kullanılması durumunda yüksek oranda dönüşümler sağlandığı görülmektedir. Bu parametreler katalizör olarak kullanılacak kompleksin özellikleriyle de ilgilidir. Örneğin Pd-kompleksi suya duyarsız ise sulu çözücülerde bile katalitik aktivite gösterebilmektedir ve bu da önemli bir avantaj sağlamaktadır. Yine farklı bazların kullanılması bu reaksiyonlarda farklı verimlilikte dönüşümler sağlayabilmektedir. Tüm bu sebeplerle çalışılan kompleksin ve reaksiyonun özelliklerine göre baz, çözücü ve sıcaklık optimizasyonu yapma gerekliliği vardır ve en iyi optimize koşulun belirlenmesi gerekmektedir. Ek olarak reaksiyon ortamının da ayrı bir önemi vardır. Buchwald-Hartwig reaksiyonların da bazı durumlarda azot gibi inert bir ortamda çalışıldığında katalitik aktivite sağlanırken, Heck-Mizoroki ve Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında katalitik dönüşüm için hava ortamında çalışmak yeterli olmaktadır.

Belirlenmiş en iyi optimize koşullarda tüm bu Suzuki-Miyaura, Heck-Mizoroki ve Buchwald-Hartwig reaksiyonları ilaç, boya, biyoaktif maddeler, doğal ürünler, dayanıklı kimyasal malzemeler gibi birçok materyalin sentezinde çok fazla kullanılmaktadır. Bu reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayan iyi katalitik aktiviteye sahip NHC-paladyum komplekslerinin sentezi de oldukça önemli hale gelmiştir (Organ, Chass, vd., 2008).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresi

Çalışmada sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları Balıkesir Üniversitesi (BÜBTAM) Agilent Technologies 400 MHz NMR, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi (MERLAB) Agilent 400/54 (400 MHz) NMR ve Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan BRUKER ULTRASHIELD PLUS BIOSPIN GmbH NMR-AVANCE III 400 MHz NaNoBay spektrometrelerinde kaydedilmiştir.

İnfrared Spektrometresi (FT-IR)

Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları Uludağ Üniversitesi Fen–Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde PerkinElmar Spectrum 100 FTIR cihazında alınmıştır.

Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi (HRMS)

Çalışmada sentezlenen bileşiklerin yüksek çözünürlüklü kütle spektrometre (HRMS) analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi merkezi laboratuvarında (MERLAB) bulunan pozitif modda (ES+) 50 – 1000 Da aralığında (tam kütle analizi) Waters SYNAPT G1 MS cihazında kaydedilmiştir.

Tek Kristal X-Işınları Difraktometresi (XRD)

Çalışmada sentezlenen 4b kompleksin X-ışını tek kristal analizi Sinop Üniversitesi Bilimsel Ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama Ve Araştırma Merkezinde bulunan Bruker / D8 QUEST cihazında gerçekleştirilmiştir.

Erime Noktası Cihazı

Katı bileşiklerin erime noktaları laboratuvarımızda bulunan Elektrotermal Digital erime noktası cihazı ile belirlenmiştir.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Aldrich	11,583-5	Fenasil bromür
Across	198530010	Hidroksilamin sülfat
Merck	8.08315.1000	p-Toluidin (4-Metilanilin)
Aldrich	A8.825-5	p-Anisidin (4-Metoksianilin)
Sigma-Aldrich	132934	Anilin
Aldrich	18,531-0	4-Nitroanilin
Aldrich	374733	2,6-Diizopropilanilin
Aldrich	132179	2,4,6-Trimetilanilin
E.Merck AG DARMSTADT	T62143 - 6248	2-Naftilamin
Sigma-Aldrich	25.254-9	Formaldehit %37
Fluka	-	Benzil bromür
Aldrich	68,312-4	$Pd(OAc)_2$
Sigma-Aldrich	S497-2	Stiren
Fluka	69200	4-Metilstiren
Aldrich	14,100–3	4-Metoksistiren
Fluka	26360	4-Klorstiren
Aldrich	N–26601	3-Nitrostiren
Sigma-Aldrich	135-7702	Brombenzen
Aldrich	10,138-9	Klorbenzen
Merck	8,01637	4-Bromtoluen
Aldrich	B5,650-1	4-Bromanisol
Aldrich	B5-740-0	4-Brombenzaldehit
Merck	802453	4-Klorbenzaldehit
Aldrich	B80208	3-Bromopiridin
Sigma-Aldrich	106224	3-Bromotiyofen
BLDpharm	BD36559	1-Bromonaftalin
BLDpharm	BD11486	4-Bromoizokinolin
BLDpharm	BD7216	3-Bromoizokinolin
Fluka	78181	Fenil boronik asit
Aldrich	393614	m-Tolil boronik asit
fluorochem	003422	4-Metoksi fenil boronik asit
Aldrich	B75956	4-Bromo fenil boronik asit
Aldrich	417548	4-Kloro fenil boronik asit
Fluka	60098	KO^tBu
Aldrich	44,1902	Cs_2CO_3
Sigma-Aldrich	22,358-0	Na_2CO_3
Sigma-Aldrich	31,026-3	K_2CO_3
Sigma-Aldrich	S6014	$NaHCO_3$
Merck	1.06268	NaOAc
Aldrich	223441	NaH

Merck	1.06482	NaOH
ZAG Kimya	1310-58-3	KOH
Merck	B361907 343	KBr
Merck	1.09728.0100	Piridin
Merck	1.00983	Etanol
Merck	8.22283	Metanol
Sigma-Aldrich	19516	2-Propanol
Merck	1009215000	Dietil eter
Merck	159542	Petrol eteri
Merck	1.00864	Etil Asetat
Merck	1.083.232.500	Toluen
Merck	8.222.65	Kloroform
Merck	8.22271	Diklorometan
Merck	1.15500.250	Asetonitril
Merck	1.081.142.500	THF
Merck	1.031.152.500	1,4-Dioksan
Merck	1.07177	n-Pentan
Merck	1.043.912.500	Hekzan
Sigma-Aldrich	276855	DMSO
Merck	8.22275	N,N-Dimetilformamid
Merck	8.03235	N,N-Dimetilasetamid
Merck	1.06643	Sodyum sülfat

3.2. YÖNTEM (Başlıca Sentetik Aşamalar)

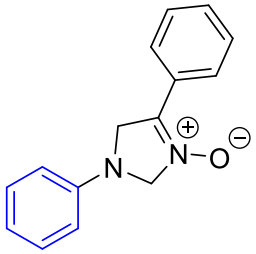
3.2.1. 1,4-Diaril-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksitlerin 1 Sentezi

Genel Prosedür

Anilin türevinin (5 mmol) metanol (10 mL) içindeki çözeltisine sırasıyla Na_2CO_3 (2.5 mmol) ve fenasil bromür oksim (5 mmol) ilave edilir ve karışım oda sıcaklığında 25 dakika karıştırılır. Daha sonra reaksiyon karışımına formaldehit (5 mmol, yaklaşık 0.5 mL, %37) ilave edilir ve 1 saat daha karıştırılır. **1d** bileşiği**,** 6 saat geri soğutucu altında ısıtılır. 1 saat buzdolabında bekletildikten sonra çöken ürünler süzülür, soğuk su ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir. **1a-d**'nin yapısı, literatürden orjinal bileşiklerin fiziksel ve spektral özellikleri ile karşılaştırılarak kanıtlanmıştır. Bileşiklerin erime noktaları ve NMR verileri literatürde yer alanlarla uyum içindedir (Kaplan, 2012).

1e-f bileşiklerinin reaksiyonu 65°C'de (formaldehit ilavesinden sonra 24 saatte) gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım kloroform ile ekstrakte edilir ve ürünler, yıkama çözücüsü olarak etil asetat/petrol eteri (kn. 40-60°C) kullanılarak kolon kromatografisiyle izole edilir, dietil ederden kristallendirilir. **1g** bileşiği formaldehit ilavesinden sonra 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. 1 saat buzdolabında bekletildikten sonra çöken ürün süzülür, heksan ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir. Yeni sentezlenmiş olan **1e-g** bileşikleri, spektral ve analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

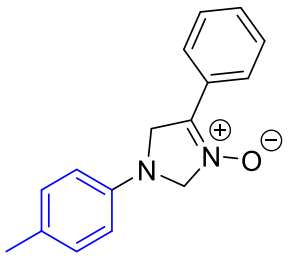
1,4-Difenil-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksit 1a



1a

Verim %40 (0.477 g); Beyaz renkli kristal; En. 204-205 °C; Lit. En. 206-207.5 °C (Coskun & Asutay, 1997; Coşkun & Çetin, 2009).

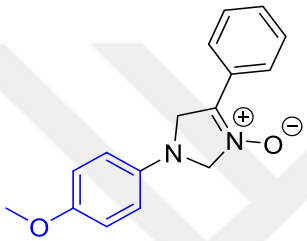
4-Fenil-1-(p-tolil)-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksit 1b



1b

Verim %43 (0.542 g); Beyaz renkli kristal; En. 223-224 °C; Lit. En. 223-224 °C (Coskun & Asutay, 1997; Coşkun & Çetin, 2009).

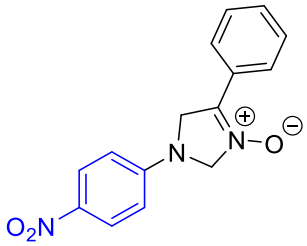
1-(4-Metoksifenil)-4-fenil-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksit 1c



1c

Verim %42 (0.568 g); Beyaz renkli kristal; En. 188-190 °C; Lit. En. 189-190 °C (Coskun & Asutay, 1997; Coşkun & Çetin, 2009).

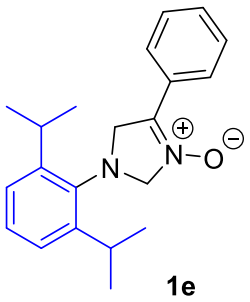
1-(4-Nitrofenil)-4-fenil-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksit 1d



1d

Verim %50 (0.708 g); Hardal renkli kristal; En. 246-247 °C; Lit. En. 244-245 °C (Kaplan, 2012).

1-(2,6-Diizopropilfenil)-4-fenil-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksit 1e



1e

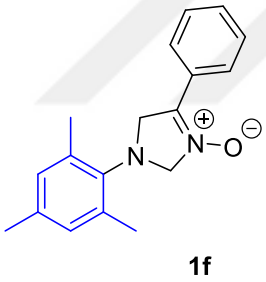
Verim %35 (0.564 g); Beyaz renkli kristal; En. 169-170 °C.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.29 (dd, *J* = 6.7, 3.0 Hz, 2H), 7.51 – 7.47 (m, 3H), 7.30 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.18 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 5.31 (t, *J* = 5.2 Hz, 2H), 4.76 (t, *J* = 5.2 Hz, 2H), 3.23 (p, *J* = 6.9 Hz, 2H), 1.24 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 149.9, 138.2, 137.9, 130.9, 129.2, 128.8, 128.3, 127.4, 126.8, 124.7, 83.4, 59.4, 28.4, 24.5.

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{21}H_{27}N_2O]^+$ m/z = 323.2123 *Bulunan* 323.2133.

1-Mesitil-4-fenil-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksit 1f



1f

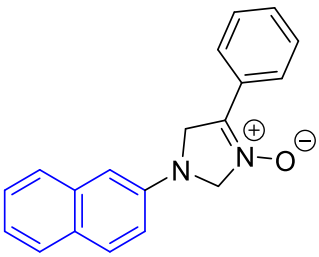
Verim %45 (0.631 g); Açık sarı renkli kristal; En. 134-136°C.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.34 – 8.21 (m, 2H), 7.54 – 7.41 (m, 3H), 6.94 – 6.84 (m, 2H), 5.27 (t, *J* = 4.8 Hz, 2H), 4.73 (t, *J* = 4.8 Hz, 2H), 2.28 (s, 9H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 139.5, 138.1, 137.0, 137.96, 130.8, 129.9, 128.1, 127.3, 126.8, 81.9, 57.7, 20.8, 18.3.

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{18}H_{21}N_2O]^+$ m/z = 281.1654 *Bulunan* 281.1661.

1-(Naftalen-2-il)-4-fenil-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksit 1g



1g

Verim %30 (0.432 g); Sarı renkli kristal; En. 216-217 °C.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.38 (dd, J = 6.8, 2.9 Hz, 2H), 7.92 (s, 3H), 7.57 – 7.50 (m, 7H), 5.53 (t, J = 4.1 Hz, 2H), 4.95 (t, J = 4.2 Hz, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 143.3, 136.2, 134.7, 133.7, 133.6, 132.5, 130.4, 128.9, 128.1, 128.0, 127.7, 127.5, 126.8, 125.2, 120.2, 119.2, 114.2.

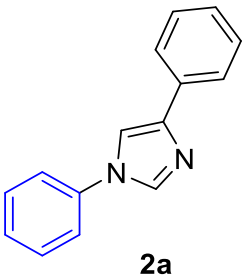
HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{19}H_{17}N_2O]^+$ m/z = 289.1341 *Bulunan* 289.1341.

3.2.2. 1,4-Diaril-1*H*-imidazollerin 2 Sentezi

Genel Prosedür:

İmidazoller **2**, laboratuvarımızda daha önce geliştirilmiş olan bir yönteme göre sentezlenmiştir (Kaplan, 2012). İmidazolin 3-oksit **1a-g** (1 mmol), 90 °C' de DMSO (8.5 mL) içerisinde çözülür. Daha sonra NaOH (5 mmol, 200 mg) ilave edilir ve ısıtıcı kapatılır. 30 dakika karıştırıldıktan sonra karışım yavaş yavaş buz parçalarının (8-9 g) üzerine dökülür. Çöken ürün süzülür, soğuk su ile yıkanır ve vakum altında kurutulur. İmidazoller **2**, petrol eteri/dietil eter çözücü sisteminde kristallendirilir. **2a-f**'nin yapısı, literatürde yer alan bileşiklerin fiziksel ve spektral özellikleri ile karşılaştırılarak kanıtlanmıştır. Bileşiklerin erime noktaları ve NMR verileri uyum içindedir. Yeni hazırlanan **2g** bileşiği, spektral ve analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

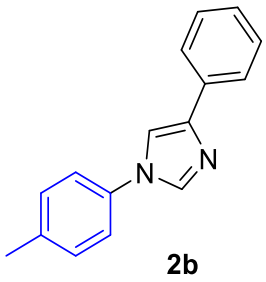
1,4-Difenil-1*H*-imidazol 2a



2a

Verim %85 (0.186 g); Beyaz renkli kristal; En. 92-93 ºC; Lit. En. 93-94 ºC (Coşkun, 2001; Coşkun & Çetin, 2010).

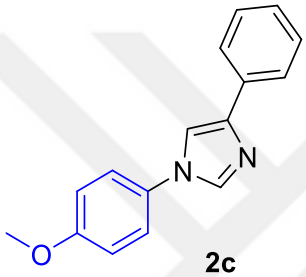
4-Fenil-1-(p-tolil)-1*H*-imidazol 2b



2b

Verim %97 (0.227 g); Beyaz renkli kristal; En. 131-133 ºC; Lit. En. 132-133 ºC (Coşkun, 2001; Coşkun & Çetin, 2010).

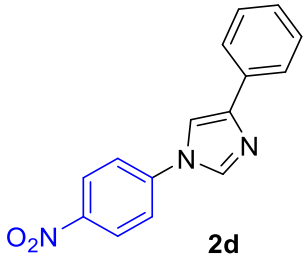
1-(4-Metoksifenil)-4-fenil-1*H*-imidazol 2c



2c

Verim %89 (0.222 g); Beyaz renkli kristal; En. 101-102 ºC; Lit. En. 103-104 ºC (Coşkun, 2001; Coşkun & Çetin, 2010).

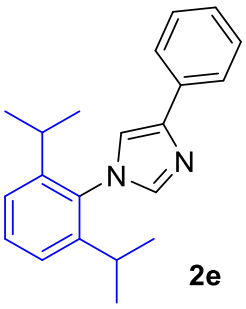
1-(4-Nitrofenil)-4-fenil-1*H*-imidazol 2d



2d

Verim %78 (0.207 g); Hardal renkli kristal; En. 193-194 ºC; Lit. En. 194-195 ºC (Kaplan, 2012).

1-(2,6-Diizopropilfenil)-4-fenil-1*H*-imidazol 2e



2e

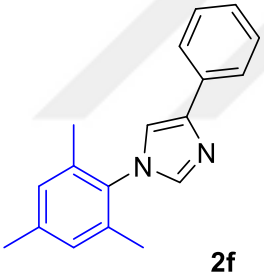
Verim %81 (0.247 g); Beyaz renkli kristal; En. 206-207 °C.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.94 – 7.88 (m, 2H), 7.71 (br s, 1H), 7.52 – 7.41 (m, 3H), 7.34 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.29 (d, *J* = 7.8 Hz, 3H), 2.50 (h, *J* = 6.9 Hz, 2H), 1.16 (dd, *J* = 6.9, 2.3 Hz, 12H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 146.5, 142.1, 138.8, 133.9, 132.73, 130.0, 128.7, 127.0, 124.8, 123.8, 117.2, 28.2, 24.6, 24.4.

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{21}H_{25}N_2]^+$ m/z = 305.2018 *Bulunan* 305.2027 (Pooi vd., 2014).

1-Mesitil-4-fenil-1*H*-imidazol 2f



2f

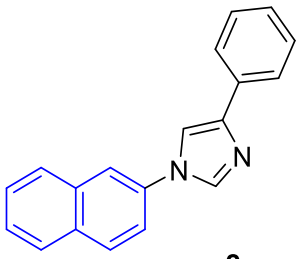
Verim %83 (0.218 g); Açık sarı renkli kristal; En. 83-84 °C.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.84 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.51 – 7.45 (m, 1H), 7.40 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.26-7.24 (m, 1H), 7.22 – 7.16 (m, 1H), 6.99 (s, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.06 (s, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 142.3, 139.0, 137.8, 135.4, 134.0, 133.3, 129.0, 128.7, 126.9, 124.8, 115.8, 21.0, 17.4.

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{18}H_{19}N_2]^+$ m/z = 263.1548 *Bulunan* 263.1548 (Pooi vd., 2014).

1-(Naftalen-2-il)-4-fenil-1*H*-imidazol 2g



2g

Verim %84 (0.227 g); Beyaz renkli kristal; En. 148-149 ^{o}C.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.25 (s, 1H), 8.03 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.92 (d, *J* = 5.4 Hz, 5H), 7.72 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 7.64 – 7.58 (m, 3H), 7.46 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 135.9, 134.6, 133.6, 133.5, 132.3, 132.3, 130.3, 128.8, 128.0, 127.9, 127.5, 127.3, 126.7, 125.1, 120.1, 119.0, 114.0.

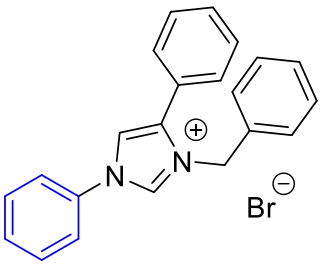
HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{19}H_{15}N_2]^+$ m/z = 271.1235 *Bulunan* 271.1244.

3.2.3. 1*H*-imidazol-3-ium bromür tuzlarının 3 Sentezi

Genel Prosedür:

İmidazolyum tuzları **3**, literatürde yer alan prosedüre göre sentezlenmiştir (Valdés vd., 2015). İmidazol **2a-g** (1 mmol), toluen içerisinde çözülür, NaH (32 mg, 1.3 mmol) ilave edilir ve karışım 100 °C de 1 saat boyunca geri soğutucu altında ıstılır. Bir saatin sonunda benzil bromür (%98 0.3 mL, 3 mmol) ilave edilir ve reaksiyon karışımı 3-5 gün boyunca karıştırılır. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi ile yapılır. Reaksiyon tamamlandığında karışım buzdolabında bekletilir ve çöken ürün süzülür. Sırasıyla toluen ve dietil eter ile yıkanan ham ürün vakum altında kurutulur ve ilave saflaştırma yapılmadan bir sonraki aşamada kullanılır.

3-Benzil-1,4-difenil-1*H*-imidazol-3-ium bromür 3a



3a

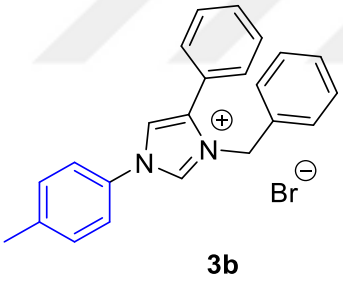
Verim %85 (0.330 g); Beyaz toz; En. 170-171 °C. IR ν_{CN} : 1548 cm^{-1}.

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 10.20 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 8.59 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.93 – 7.86 (m, 2H), 7.74 – 7.65 (m, 2H), 7.62 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.54 – 7.40 (m, 4H), 7.30 – 7.22 (m, 3H), 7.18 – 7.07 (m, 2H), 5.58 (s, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 136.9, 135.2, 135.2, 134.4, 130.8, 130.7, 130.4, 129.9, 129.5, 129.2, 128.9, 128.1, 125.6, 122.2, 120.2, 51.2.

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{22}H_{19}N_2]^+$ m/z = 311.1548 *Bulunan* 311.1559.

3-Benzil-4-fenil-1-(p-tolil)-1*H*-imidazol-3-ium bromür 3b



3b

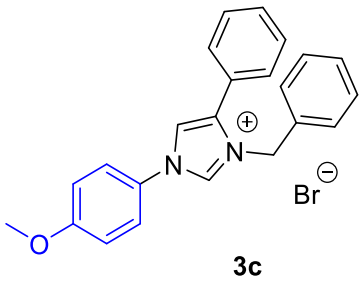
Verim %95 (0.387 g); Beyaz toz; En. 224-225 °C. IR ν_{CN} : 1547 cm^{-1}.

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 10.03 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 8.53 (dd, *J* = 2.0, 0.7 Hz, 1H), 7.75 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.55 – 7.41 (m, 7H), 7.29 – 7.24 (m, 3H), 7.11 (dd, *J* = 6.7, 2.9 Hz, 2H), 5.51 (s, 2H), 2.39 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 140.5, 136.9, 135.4, 134.7, 133.1, 131.3, 131.1, 130.1, 129.8, 129.5, 129.1, 128.3, 125.8, 122.3, 120.5, 51.4, 21.3.

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{23}H_{22}N_2]^+$ m/z = 325.1705 *Bulunan* 325.1692.

3-Benzil-1-(4-metoksifenil)-4-fenil-1*H*-imidazol-3-ium bromür 3c



3c

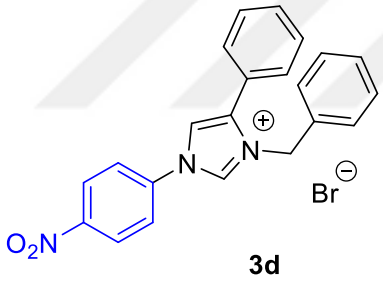
Verim %97 (0.406 g); Beyaz toz; En. 214-215 °C. IR ν $_{CN}$: 1547 cm^{-1}.

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 10.00 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 7.79 (d, *J* = 8.3 Hz, 3H), 7.48 (s, 5H), 7.34 – 7.16 (m, 4H), 7.11 (t, *J* = 4.3 Hz, 2H), 5.53 (s, 2H), 3.83 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 160.8, 136.7, 135.2, 134.6, 131.0, 130.0, 129.7, 129.4, 129.0, 128.2, 125.8, 124.1, 120.7, 115.8, 110.0, 56.4, 51.3.

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{23}H_{22}N_2O]^+$ m/z = 341.1654 *Bulunan* 341.1654.

3-Benzil-1-(4-nitrofenil)-4-fenil-1*H*-imidazol-3-ium bromür 3d



3d

Verim %78 (0.342 g); Açık sarı toz; En. 249-250 °C. IR ν $_{CN}$: 1554 cm^{-1}.

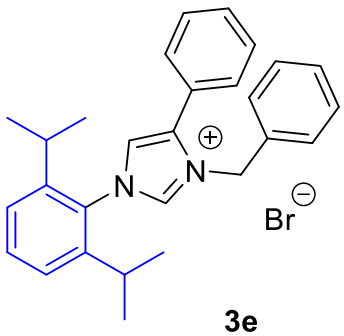
^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 10.29 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 8.72 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 8.57 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 8.17 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.63 – 7.39 (m, 5H), 7.28 (dt, *J* = 4.5, 1.6 Hz, 3H), 7.16 (dd, *J* = 6.8, 3.0 Hz, 2H), 5.59 (s, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 148.1, 139.7, 137.8, 135.4, 134.1, 131.0, 129.8, 129.6, 129.1, 128.9, 128.2, 126.1, 125.3, 123.4, 120.1, 51.4.

$C_{22}H_{18}BrN_3O$ (436,31)

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{22}H_{18}N_3O]^+$ m/z = 356.1406 *Bulunan* 356.1399.

3-Benzil-1-(2,6-diizopropilfenil)-4-fenil-1*H*-imidazol-3-ium bromür 3e



3e

Verim %73 (0.345 g); Beyaz renkli toz; En. 231-232 °C.

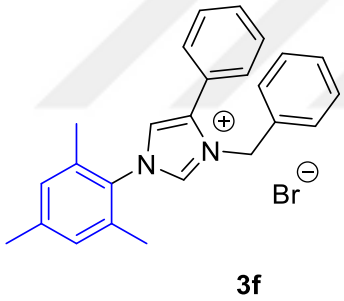
IR ν $_{CN}$: 1542 cm^{-1}.

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 9.80 (s, 1H), 8.34 (s, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.54 (s, 4H), 7.46 (d, *J* = 7.8 Hz, 3H), 7.31 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H), 7.08 – 6.98 (m, 2H), 5.57 (s, 2H), 2.43 – 2.36 (m, 2H), 1.16 (t, *J* = 6.6 Hz, 12H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 145.7, 139.5, 135.8, 134.9, 132.3, 131.2, 131.1, 130.2, 129.8, 129.6, 129.3, 127.9, 125.4, 125.1, 123.9, 51.4, 28.8, 24.6, 24.3.

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{28}H_{31}N_2]^+$ m/z = 395.2487 *Bulunan* 395.2487.

3-Benzil-1-mesitil-4-fenil-1*H*-imidazol-3-ium bromür 3f



3f

Verim %61 (0.266 g); Beyaz renkli toz; En. 196-197 °C.

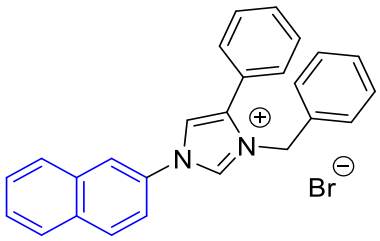
IR ν $_{CN}$: 1543 cm^{-1}.

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 9.69 (s, 1H), 8.16 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.52 (q, *J* = 5.5, 4.9 Hz, 5H), 7.30 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H), 7.17 (s, 2H), 7.11 – 6.99 (m, 2H), 5.58 (s, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.13 (s, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 140.8, 139.0, 135.3, 134.7, 134.6, 131.6, 130.8, 129.99, 129.8, 129.5, 129.4, 128.9, 127.7, 125.5, 122.7, 51.1, 21.1, 17.5.

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{25}H_{25}N_2]^+$ m/z = 353.2018 *Bulunan* 353.2033.

3-Benzil-1-(naftalen-2-il)-4-fenil-1*H*-imidazol-3-ium bromür 3g



3g

Verim %84 (0.368 g); Beyaz toz; En. 248-249 °C. IR ν_{CN} : 1544 cm^{-1}.

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 10.25 (s, 1H), 8.71 (s, 1H), 8.50 (s, 1H), 8.26 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.04 (dt, *J* = 27.0, 8.1 Hz, 3H), 7.68 (br s, 2H), 7.52 (br s, 5H), 7.52(br s, 5H), 5.59 (s, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 137.3, 135.5, 134.6, 133.4, 133.3, 132.8, 131.1, 131.0, 130.1, 129.8, 129.4, 129.1, 128.9, 128.7, 128.7, 128.4, 128.3, 125.8, 120.9, 120.5, 120.2, 51.5.

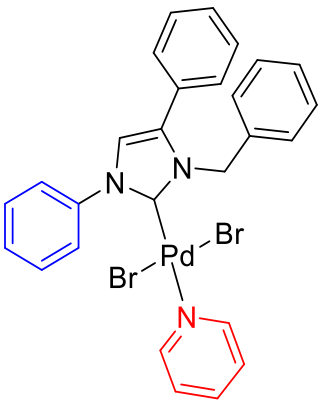
HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{26}H_{21}N_2]^+$ m/z = 361.1705 *Bulunan* 361.1708.

3.2.4. NHC-Pd(II)-PEPPSI Komplekslerin Sentezi 4

Genel Prosedür

Yeni NHC-Pd(II)-PEPPSI kompleksleri **4**, literatürde yer alan prosedürlere uygun olarak sentezlenmiştir (Türkmen & Kani, 2013). İmidazolyum tuzu **3a-g** (0.25 mmol), $Pd(OAc)_2$ (0.25 mmol, 572 mg, %98), KBr (0.25 mmol, 297 mg) ve piridin (0.25 mmol, 0.02 mL, %99.8), susuz asetonitril (5 mL) içinde 65°C' de 24 saat karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü vakum altında uçurulur ve geriye kalan ham katı, diklorometan ile çözülerek celite üzerinden süzülür. Çözücü buharlaştırılır ve ürün diklorometan/heksan (1:2) çözücü sisteminde kristallendirilir.

NHC-Pd(II)-PEPPSI kompleksi 4a



4a

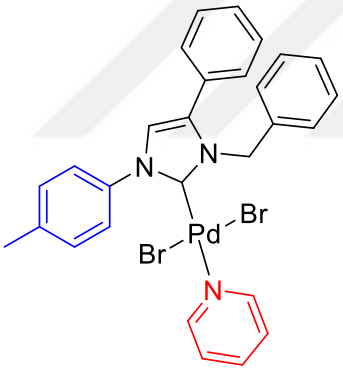
Verim %87 (0.142 g); Sarı renkli kristal; En. 173-174 °C. IR ν $_{CN}$: 1446 cm^{-1}.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.77 (dt, *J* = 4.9, 1.6 Hz, 2H), 8.20 – 8.13 (m, 2H), 7.70 – 7.64 (m, 1H), 7.64 – 7.57 (m, 2H), 7.54 – 7.48 (m, 1H), 7.37 – 7.27 (m, 5H), 7.25 – 7.11 (m, 8H), 5.94 (s, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 152.5, 150.7, 139.9, 137.6, 136.8, 135.8, 129.7, 129.4, 129.2, 128.8, 128.5, 128.4, 128.3, 127.6, 127.6, 126.1, 124.4, 121.6, 53.4.

HRMS(ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{27}H_{23}Br_2N_3Pd]^+$ m/z = 654.9268 *Bulunan* 654.9286.

NHC-Pd(II)-PEPPSI kompleksi 4b



4b

Verim %94 (0.158 g); Sarı renkli kristal; En. 214-215 °C. IR ν $_{CN}$: 1444 cm^{-1}.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.80 – 8.76 (m, 2H), 8.02 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.71 – 7.64 (m, 1H), 7.40 – 7.29 (m, 7H), 7.24 – 7.13 (m, 8H), 5.92 (s, 2H), 2.46 (s, 3H).

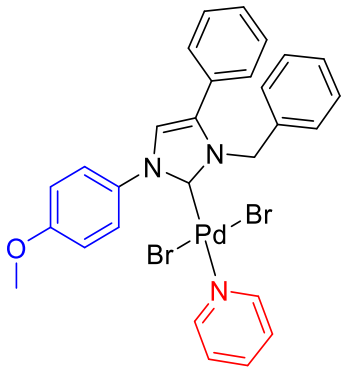
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 152.5, 150.3, 138.7, 137.7, 137.4, 136.6, 135.9, 129.8, 129.7, 129.4, 128.5, 128.4, 128.4, 128.3, 127.6, 125.8, 124.4, 121.7, 53.4, 21.4.

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 8.81 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 8.67 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 8.18 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.46 (d, *J* = 7.8 Hz, 3H), 7.31 (s, 5H), 7.26 (d, *J* = 3.8 Hz, 3H), 7.17 – 7.09 (m, 3H), 6.06 (s, 2H), 2.42 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 154.4, 152.5, 139.7, 139.1, 138.3, 137.5, 136.2, 136.0, 130.0, 129.5, 129.3, 129.0, 128.4, 128.2, 127.8, 126.0, 125.5, 125.2, 53.2, 21.2.

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{28}H_{26}Br_2N_3Pd]^+$ m/z = 669.9508 *Bulunan* 669.9521.

NHC-Pd(II)-PEPPSI kompleksi 4c



4c

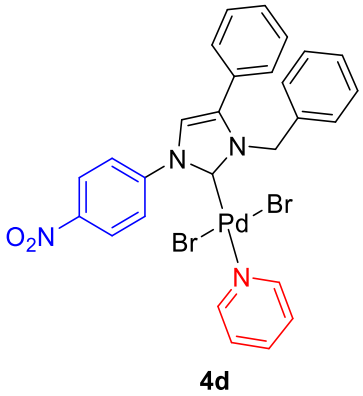
Verim %89 (0.153 g); Sarı renkli kristal; En. 209-210 °C. IR ν $_{CN}$: 1446 cm^{-1}.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.78 (dt, *J* = 6.3, 1.3 Hz, 2H), 8.07 – 7.96 (m, 2H), 7.67 (ddd, *J* = 9.0, 7.0, 1.3 Hz, 1H), 7.39 – 7.26 (m, 5H), 7.25 – 7.18 (m, 5H), 7.16 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.13 – 7.06 (m, 3H), 5.91 (s, 2H), 3.89 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 159.6, 152.5, 150.4, 137.6, 136.5, 135.9, 132.9, 129.7, 129.3, 128.5, 128.4, 128.3, 127.6, 127.6, 127.4, 124.4, 121.9, 114.2, 55.5, 53.3.

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{28}H_{26}BrN_3OPd]^+$ m/z = 606.0194 *Bulunan* 606.0214.

NHC-Pd(II)-PEPPSI kompleksi 4d



4d

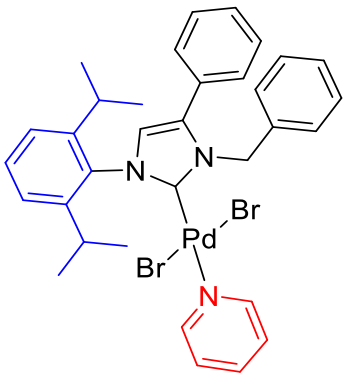
Verim %88 (0.155 g); Sarı renkli kristal; En. 226-227 °C. IR ν $_{CN}$: 1448 cm^{-1}.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.93 – 8.85 (m, 1H), 8.80 – 8.73 (m, 2H), 8.53 – 8.38 (m, 4H), 7.76 – 7.66 (m, 1H), 7.39 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.32 (q, *J* = 9.0, 8.3 Hz, 6H), 7.24 – 7.17 (m, 5H), 5.93 (s, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 154.3, 152.8, 152.5, 147.5, 144.9, 138.4, 137.9, 137.7, 135.4, 129.8, 129.7, 128.7, 128.4, 128.4, 127.9, 126.9, 126.8, 125.0, 124.8, 124.6, 120.9, 53.6.

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{27}H_{22}Br_2N_4O_2Pd]^+$ m/z = 699.9224 *Bulunan* 699.9136.

NHC-Pd(II)-PEPPSI kompleksi 4e



4e

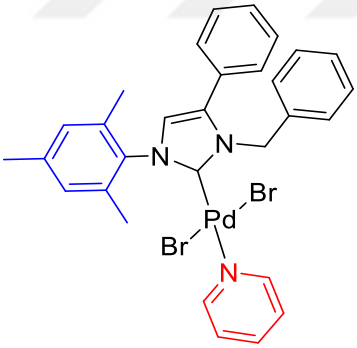
Verim %86 (0.160 g); Sarı renkli kristal; En. 198-200 °C. IR ν $_{CN}$: 1446 cm^{-1}.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.71 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 7.56 (dt, *J* = 43.5, 7.7 Hz, 3H), 7.36 (d, *J* = 7.6 Hz, 3H), 7.28 (q, *J* = 6.7, 5.6 Hz, 4H), 7.19 (dt, *J* = 19.0, 6.9 Hz, 6H), 6.95 (s, 1H), 6.11 (s, 2H), 3.20 (p, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.51 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H), 1.11 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 152.5, 147.0, 137.4, 136.3, 135.4, 134.7, 130.3, 129.7, 129.3, 128.5, 128.3, 128.1, 127.7, 127.4, 125.0, 124.8, 124.2, 124.1, 54.1, 28.8, 26.6, 23.5.

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{33}H_{35}Br_2N_3]^+$ m/z = 739.0207 *Bulunan* 739.0226.

NHC-Pd(II)-PEPPSI kompleks 4f



4f

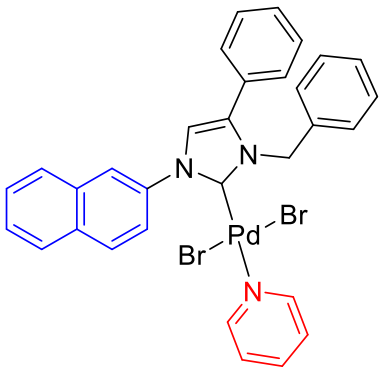
Verim %82 (0.143 g); Sarı renkli kristal; En. 218-219 °C. IR ν $_{CN}$: 1448 cm^{-1}.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.92 – 8.85 (m, 2H), 8.74 – 8.67 (m, 2H), 7.81 – 7.71 (m, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.34 (dt, *J* = 6.2, 1.2 Hz, 2H), 7.29 (ddt, *J* = 6.9, 4.8, 2.5 Hz, 3H), 7.21 – 7.15 (m, 4H), 7.07 – 7.01 (m, 2H), 6.87 (s, 1H), 6.05 (s, 2H), 2.43 (s, 6H), 2.38 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 154.3, 152.6, 139.1, 138.4, 137.5, 136.3, 136.2, 135.0, 129.7, 129.3, 129.2, 128.5, 128.3, 128.0, 127.8, 127.5, 125.0, 124.2, 53.8, 21.2, 20.1.

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{30}H_{29}Br_2N_3Pd]^+$ m/z = 696.9737 *Bulunan* 696.9756.

NHC-Pd(II)-PEPPSI kompleks 4g



4g

Verim %89 (0.157 g); Sarı renkli kristal, En. 244-245 ^{o}C. IR ν $_{CN}$: 1454 cm^{-1}.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.74 (dt, *J* = 5.0, 1.6 Hz, 2H), 8.62 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 8.37 (dd, *J* = 8.7, 2.2 Hz, 1H), 8.08 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.04 – 7.93 (m, 2H), 7.68 – 7.62 (m, 1H), 7.58 (dd, *J* = 6.2, 3.2 Hz, 2H), 7.38 – 7.27 (m, 6H), 7.24 – 7.18 (m, 7H), 5.97 (s, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 152.5, 151.1, 137.7, 137.3, 136.9, 135.9, 133.3, 133.1, 129.8, 129.5, 129.3, 128.6, 128.5, 128.4, 128.1, 127.7, 127.6, 127.1, 126.9, 124.7, 124.5, 124.1, 121.9, 53.5.

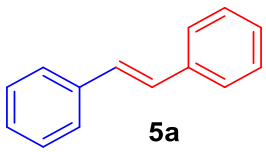
HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{31}H_{25}Br_2N_3Pd]^+$ m/z = 704.9424 *Bulunan* 704.9443.

3.2.5. Pd-PEPPSI komplekslerinin 4 Heck-Mizoroki kenetlenme reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerinin belirlenmesi ve 5 bileşiklerinin sentezi

Genel Prosedür

Aril/Heteroaril bromür (0.50 mmol), stiren (0.75 mmol), katalizör **4b** (%0.5 mol - %1 mol) ve baz (4 eşdeğer) 120 °C'de 72 saat (**5d** ve **5h** için 24 saat) ağzı kapaklı şişede DMF (1.6 mL) içerisinde karıştırılır. Ürün oluşumu İTK ile takip edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımının üzerine küçük buz parçaları (yaklaşık 3g) dökülür ve çöken ürün vakumda süzüler. Ele geçen katı, sırasıyla su ve hekzan ile yıkanır. Et_2O/PE sisteminde kristallendirilir. **5o bileşiği** için, buz ilavesinden sonra reaksiyon karışımı kloroform (3x5 mL) ile ekstrakte edilir, organik faz su ve doygun tuz çözeltisi ile yıkanır (1x5 mL), susuz Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra kloroform uçurulur. Ele geçen ham katı kolon kromatografisi ile saflaştırılır ve Et_2O/PE sisteminde kristallendirilir (Çetin, 2010; Coşkun & Korukçu, 2017).

(E)-1,2-Difenileten 5a

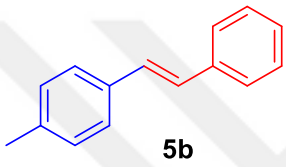


Verim %68 (0.061 g); En. 121-122 °C; Lit. En. 122-123 °C (Coşkun & Korukçu, 2017).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.53 (dd, *J* = 8.2, 1.3 Hz, 4H), 7.40 – 7.33 (m, 4H), 7.26 (s, 2H), 7.12 (s, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 137.3, 128.7, 128.7, 127.6, 126.5.

(E)-1-Metil-4-stirilbenzen 5b

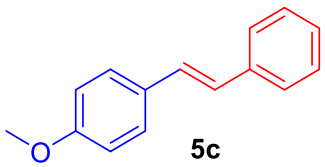


Verim %60 (0.059 g); En. 117-119 °C; Lit. En. 117-119 °C (Coşkun & Korukçu, 2017).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)) δ 7.50 (dd, *J* = 8.3, 1.3 Hz, 2H), 7.42 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.35 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.25 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H), 7.19 – 7.15 (m, 2H), 7.08 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 2.36 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 137.5, 137.5, 134.5, 129.4, 128.7, 128.6, 127.7, 127.4, 126.4, 126.4, 21.3.

(E)-1-Metoksi-4-stirilbenzen 5c

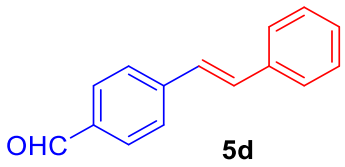


Verim %79 (0.083 g); En. 128-130 °C; Lit. En. 129-130 °C (Coşkun & Korukçu, 2017).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.52 – 7.42 (m, 4H), 7.34 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.24 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.07 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 6.92 – 6.88 (m, 2H), 3.83 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 159.3, 137.6, 130.1, 128.7, 128.2, 127.7, 127.2, 126.6, 126.3, 114.1, 55.3.

(E)-4-Stirilbenzaldehit 5d



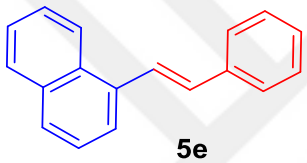
5d

Verim %96 (0.100 g); En. 107-109 °C; Lit. En. 108-109 °C, (Coşkun & Korukçu, 2017).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.00 (s, 1H), 7.88 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.69 – 7.64 (m, 2H), 7.56 (ddd, *J* = 8.2, 1.3, 0.6 Hz, 2H), 7.40 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.35 – 7.28 (m, 2H), 7.15 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 191.7, 143.4, 136.5, 135.3, 132.2, 130.3, 128.8, 128.5, 127.3, 126.9.

(E)-1-Stirilnaftalin 5e



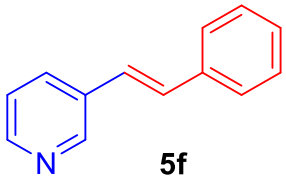
5e

Verim %98 (0.112 g); En. 69-71 °C; Lit. En. 70-71 °C (Ren vd., 2010).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.22 – 8.16 (m, 1H), 7.89 – 7.81 (m, 2H), 7.80 – 7.75 (m, 1H), 7.72 (dt, *J* = 7.2, 1.0 Hz, 1H), 7.60 – 7.55 (m, 2H), 7.54 – 7.42 (m, 3H), 7.37 (dd, *J* = 8.4, 6.9 Hz, 2H), 7.24 (d, *J* = 23.6 Hz, 1H), 7.12 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 137.7, 135.1, 133.8, 131.8, 131.5, 128.8, 128.6, 128.1, 127.8, 126.7, 126.1, 125.9, 125.9, 125.7, 123.8, 123.7.

(E)-3-Stirilpiridin 5f



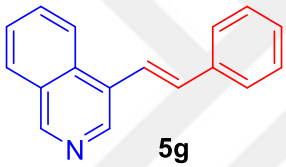
5f

Verim %80 (0.072 g); En. 79-82 °C; Lit. En. 81-83 °C (Alacid & Nájera, 2009).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.70 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.46 (dd, *J* = 4.8, 1.6 Hz, 1H), 7.80 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.53 – 7.47 (m, 2H), 7.35 (dd, *J* = 8.4, 6.7 Hz, 2H), 7.30 – 7.24 (m, 2H), 7.14 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H), 7.04 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 148.6, 136.7, 133.0, 132.7, 132.7, 130.9, 128.8, 128.2, 126.7, 125.0, 123.5.

(E)-4-Stirilizokinolin 5g



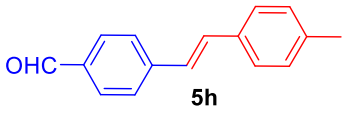
5g

Verim %99 (0.114 g); En. 70-73°C; Lit. En. 73-74°C (Dawood & El-Deftar, 2010).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.19 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.21 – 8.15 (m, 1H), 8.01 (dt, *J* = 8.1, 0.9 Hz, 1H), 7.76 – 7.59 (m, 5H), 7.43 (dd, *J* = 8.4, 6.8 Hz, 2H), 7.37 – 7.31 (m, 1H), 7.23 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 151.9, 140.6, 137.2, 133.8, 133.3, 130.5, 128.8, 128.8, 128.7, 128.2, 128.2, 127.2, 126.9, 123.0, 122.5.

(E)-4-(4-Metilstiril)benzaldehit 5h



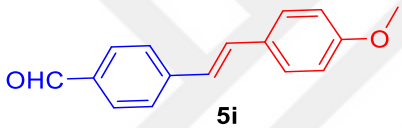
5h

Verim %99 (0.110 g); En. 179-181 °C; Lit. En. 183-184 °C (Coşkun & Korukçu, 2017).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.99 (s, 1H), 7.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.23 – 7.17 (m, 3H), 7.10 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 2.38 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 191.6, 143.7, 138.6, 135.1, 133.8, 132.2, 130.2, 129.6, 126.8, 126.8, 126.3, 21.3.

(E)-4-(4-Metoksistiril)benzaldehit 5i



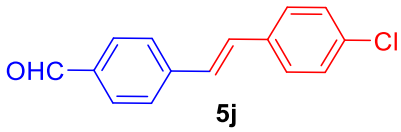
5i

Verim %99 (0.118 g); En. 143-145°C; Lit. En. 144-146 °C (Coşkun & Korukçu, 2017).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.98 (s, 1H), 7.85 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.62 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.52 – 7.48 (m, 2H), 7.22 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 7.01 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 6.92 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 191.6, 160.0, 143.8, 135.0, 131.8, 130.3, 129.3, 128.2, 126.6, 125.2, 114.3, 55.4.

(E)-4-(4-Klorostiril)benzaldehit 5j



5j

Verim %99 (0.120 g); En. 139-141°C, Lit. En. 139-140 °C (Coşkun & Korukçu, 2017).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.00 (s, 1H), 7.90 – 7.84 (m, 2H), 7.64 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.50 – 7.44 (m, 2H), 7.35 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.21 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 191.6, 143.0, 135.5, 135.0, 134.2, 130.8, 130.3, 129.0, 128.0, 127.9, 126.9.

(E)-4-(3-Nitrostiril)benzaldehit 5k



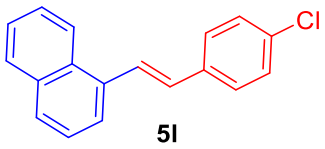
5k

Verim %99 (0.125 g); En. 178-180 °C; Lit. En. 179-180 °C (Coşkun & Korukçu, 2017).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.02 (s, 1H), 8.41 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.19 – 8.13 (m, 1H), 7.94 – 7.88 (m, 2H), 7.83 (dt, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.72 – 7.67 (m, 2H), 7.57 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.28 (s, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 191.5, 142.2, 138.3, 136.0, 132.6, 130.4, 130.3, 129.8, 129.4, 127.3, 122.8, 121.2.

(E)-1-(4-Klorostiril)naftalin 5l



5l

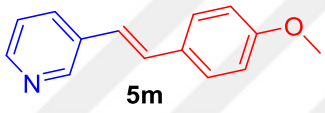
Verim %99 (0.131 g); En. 92-95 °C; Lit. En. 95-96 °C (Listvan vd., 1981).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.22 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 7.92 – 7.81 (m, 3H), 7.75 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 7.60 – 7.48 (m, 5H), 7.41 – 7.35 (m, 2H), 7.11 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 136.2, 134.7, 133.8, 133.4, 131.4, 130.5, 128.9, 128.7, 128.3, 127.9, 126.5, 126.2, 125.9, 125.7, 123.7, 123.7.

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{18}H_{14}Cl]^+$ m/z = 265.0779 *Bulunan* 265.0784.

(E)-3-(4-Metoksistiril)piridin 5m



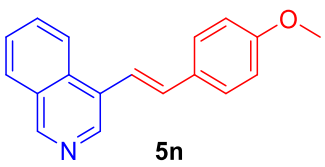
5m

Verim %89 (0.094 g); En. 96-98 °C; Lit. En. 98-99 °C (Gordillo vd., 2007).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.70 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.46 (dd, *J* = 4.8, 1.6 Hz, 1H), 7.80 (dt, *J* = 8.0, 2.0 Hz, 1H), 7.51 – 7.41 (m, 2H), 7.30 – 7.22 (m, 1H), 7.11 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H), 6.97 – 6.89 (m, 3H), 3.84 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 159.8, 148.4, 148.2, 133.4, 132.4, 130.4, 129.5, 128.0, 123.5, 122.8, 114.3, 55.4.

(E)-4-(4-Metoksistiril)izokinolin 5n



5n

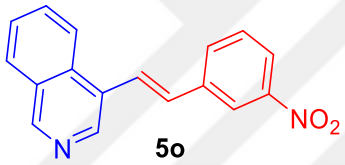
Verim %96 (0.125 g); En. 82-83 °C.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.16 (s, 1H), 8.74 (s, 1H), 8.20 – 8.13 (m, 1H), 7.99 (dt, *J* = 8.2, 1.0 Hz, 1H), 7.74 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.65 – 7.52 (m, 4H), 7.16 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 6.99 – 6.91 (m, 2H), 3.86 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 159.8, 151.5, 140.3, 133.8, 132.7, 130.3, 130.2, 130.0, 128.9, 128.2, 128.1, 127.1, 123.0, 120.3, 114.3, 55.4.

HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{18}H_{16}NO]^+$ m/z = 262.1226 *Bulunan.*

(E)-4-(3-Nitrostiril)izokinolin 5o



5o

Verim %40 (0.056 g) (%1 mol katalizör kullanıldığında verim %75 (0.104 g)); En. 151-153°C.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.21 (s, 1H), 8.76 (s, 1H), 8.46 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.16 (dd, *J* = 8.3, 2.6 Hz, 2H), 8.02 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.89 – 7.77 (m, 3H), 7.69 – 7.63 (m, 1H), 7.57 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 151.7, 147.9, 139.8, 137.8, 132.7, 131.7, 129.8, 129.6, 128.8, 127.3, 127.2, 126.7, 126.5, 124.8, 121.7, 121.6, 120.1.

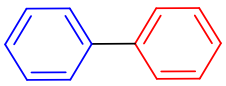
HRMS (ESI-TOF-MS) *Hesaplanan* $[C_{17}H_{13}N_2O_2]^+$ m/z = 277.0977 *Bulunan* 277.0977.

3.2.6. Pd-PEPPSI komplekslerinin 4 Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerinin belirlenmesi ve 6 bileşiklerinin sentezi

Genel Prosedür:

Aril/heteroaril bromür (0.5 mmol), fenil boronik asit (0.75 mmol), katalizör **4b** (%0.1 mol - %1 mol) ve K_2CO_3 (1 mmol) DMF/H_2O (1:1 (v/v), 1.6 mL) içerisinde oda sıcaklığında ağzı kapalı şişede karıştırılır. Ürün oluşumu İTK ile takip edilir. (*Reaksiyon süreleri*: **6a-d** ve **6h-k** için 15 dakika, **6e** ve **6g** için 48 saat, **6l** için 2.5 saat. **6f, 6m** ve **6n** için 80 ^oC de sırasıyla 1, 1 ve 3 saat). Reaksiyon tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı üzerine küçük buz parçaları (yaklaşık 3g) dökülür ve çöken ürün vakumda süzülür. Ele geçen katı su ile yıkanır ve eterden kristallendirilir. **6e-f** bileşikleri için buz ilavesinden sonra reaksiyon karışımı kloroform (3x5 mL) ile ekstrakte edilir, organik faz su ve doygun tuz çözeltisi ile yıkanır (1x5 mL), susuz Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra kloroform uçurulur. Ele geçen kalıntı hekzan ile yıkanır ve eterden kristallendirilir. **6m** ve **6o** bileşiği için ekstraksiyon prosedürü uygulanır ve ele geçen katı karışım kolon kromatografisi ile saflaştırılır ve eterden kristallendirilir (Coşkun & Korukçu, 2017; Korukçu, 2021).

1,1'-Bifenil 6a



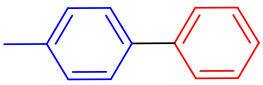
6a

Verim %95 (0.073 g); En. 68-69 °C; Lit. En. 68-69 °C (Coşkun & Korukçu, 2017).

^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.64 – 7.56 (m, 4H), 7.48 – 7.41 (m, 4H), 7.39 – 7.32 (m, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 141.2, 128.8, 127.3, 127.2.

4-Metil-1,1'-bifenil 6b



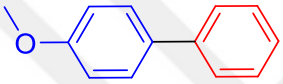
6b

Verim %83 (0.070 g); En. 47-48 °C; Lit. En. 41-42 °C (Coşkun & Korukçu, 2017).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.59 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.51 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.44 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.34 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.26 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 141.2, 138.3, 137.0, 129.5, 128.8, 128.7, 127.3, 127.2, 127.0, 127.0, 21.1.

4-Metoksi-1,1'-bifenil 6c



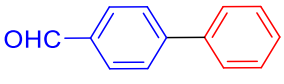
6c

Verim %99 (0.091 g); En. 86-87 °C; Lit. En. 86-87 °C (Coşkun & Korukçu, 2017).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.59 – 7.50 (m, 4H), 7.42 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.35 – 7.28 (m, 1H), 7.02 – 6.95 (m, 2H), 3.86 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 159.1, 140.8, 133.8, 128.7, 128.2, 126.7, 126.7, 114.2, 55.3.

[1,1'-Bifenil]-4-karbaldehit 6d



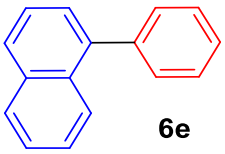
6d

Verim %99 (0.090 g); En. 59-60 °C; Lit. En. 60-61 °C (Coşkun & Korukçu, 2017).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.06 (s, 1H), 7.99 – 7.92 (m, 2H), 7.79 – 7.72 (m, 2H), 7.64 (dd, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 2H), 7.49 (dd, *J* = 8.3, 6.5 Hz, 2H), 7.45 – 7.39 (m, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 192.0, 147.2, 139.7, 135.2, 130.3, 129.0, 128.5, 127.7, 127.4.

1-Fenilnaftalin 6e



6e

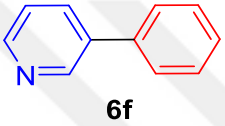
Verim %78 (0.080 g); Renksiz yağımsı ürün.

Lit. En. 43 °C (Penso vd., 2003).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.90 (dt, *J* = 8.6, 1.5 Hz, 2H), 7.88 – 7.83 (m, 1H), 7.57 – 7.38 (m, 9H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 140.8, 140.3, 133.8, 131.7, 130.1, 128.3, 128.3, 127.6, 127.2, 126.9, 126.1, 126.0, 125.8, 125.4.

3-Fenilpiridin 6f



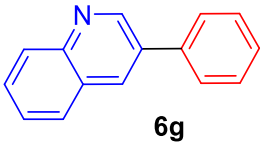
6f

Verim %48 (0.037 g); (%1 mol katalizör kullanıldığında verim %49 (0.038 g)); Renksiz yağımsı ürün (Gong vd., 2005).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.88 (dd, *J* = 2.3, 0.9 Hz, 1H), 8.63 (dd, *J* = 4.9, 1.6 Hz, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.61 – 7.56 (m, 2H), 7.51 – 7.46 (m, 2H), 7.43 – 7.38 (m, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 148.0, 147.9, 137.7, 136.9, 134.7, 129.1, 128.2, 127.2, 123.7.

3-Fenilkinolin 6g



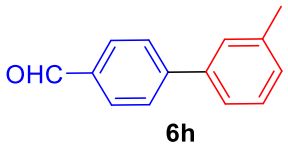
6g

Verim (0.053 g) %52; (%1 mol katalizör kullanıldığında verim %60 (0.062 g)); Yağımsı ürün; Lit. En. 51-53 °C (Terashima vd., 1985).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.22 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.33 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 8.22 – 8.17 (m, 1H), 7.89 (dd, *J* = 8.2, 1.5 Hz, 1H), 7.76 – 7.71 (m, 3H), 7.59 – 7.50 (m, 3H), 7.46 – 7.44 (m, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 149.8, 147.1, 137.8, 133.9, 133.5, 129.8, 129.5, 129.2, 129.1, 128.2, 128.0, 127.5, 127.1. (Hogan & O'Shea, 2006).

3'-Metil-[1,1'-bifenil]-4-karbaldehit 6h



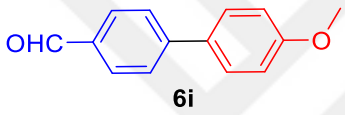
6h

Verim %99 (0.097 g); En. 57-60 °C; Lit. En. 57-58 °C (Coşkun & Korukçu, 2017).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.06 (s, 1H), 8.00 – 7.90 (m, 2H), 7.75 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.47 – 7.42 (m, 2H), 7.41 – 7.35 (m, 1H), 7.27 – 7.22 (m, 1H), 2.45 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 192.0, 147.4, 139.7, 138.7, 135.1, 130.2, 129.2, 128.9, 128.1, 127.7, 124.5, 21.5.

4'-Metoksi-[1,1'-bifenil]-4-karbaldehit 6i



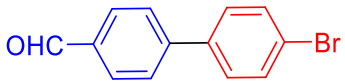
6i

Verim %99 (0.105 g); En. 101-103 °C; Lit. En. 103-104 °C (Coşkun & Korukçu, 2017).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.03 (s, 1H), 7.95 – 7.89 (m, 2H), 7.74 – 7.68 (m, 2H), 7.63 – 7.56 (m, 2H), 7.04 – 6.97 (m, 2H), 3.87 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 191.9, 160.1, 146.8, 134.6, 132.0, 130.3, 128.5, 127.1, 114.5, 55.4.

4'-Bromo-[1,1'-bifenil]-4-karbaldehit 6j



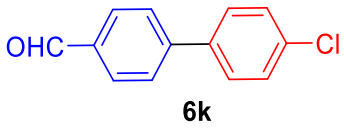
6j

Verim %99 (0.129 g); En. 132-136 °C; Lit. En. 135-140 °C (Simoni vd., 2005).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.06 (s, 1H), 7.95 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.72 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.65 – 7.57 (m, 2H), 7.50 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 191.7, 145.9, 138.7, 135.5, 132.2, 130.4, 128.9, 127.5, 123.0.

4'-Kloro-[1,1'-bifenil]-4-karbaldehit 6k



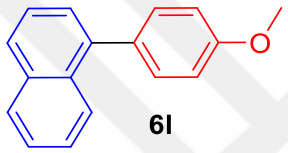
6k

Verim %99 (0.107 g); En. 114-115 °C; Lit. En. 113-115 °C (Coşkun & Korukçu, 2017).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.06 (s, 1H), 7.99 – 7.91 (m, 2H), 7.72 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.57 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 191.8, 145.9, 138.1, 135.4, 134.7, 130.4, 129.2, 128.6, 127.5.

1-(4-Metoksifenil)naftalen 6l



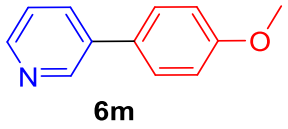
6l

Verim %92 (0.108 g); En. 112-115 °C; Lit. En. 114-115 °C (Ackermann vd., 2011).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.95 – 7.87 (m, 2H), 7.83 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.53 – 7.39 (m, 6H), 7.08 – 6.98 (m, 2H), 3.89 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 159.0, 140.0, 133.9, 133.2, 131.9, 131.1, 128.3, 127.3, 126.9, 126.1, 125.9, 125.7, 125.4, 113.8, 55.4.

3-(4-Metoksifenil)piridin 6m



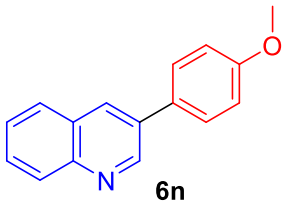
6m

Verim %75 (0.069 g); En. 60-61 °C; Lit. En. 61-62 °C (Ackermann vd., 2011).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.82 (dd, *J* = 2.4, 0.9 Hz, 1H), 8.55 (dd, *J* = 4.8, 1.6 Hz, 1H), 7.83 (dd, *J* = 7.9, 0.8 Hz, 1H), 7.55 – 7.48 (m, 2H), 7.35 (dd, *J* = 4.8, 0.9 Hz, 1H), 7.05 – 6.97 (m, 2H), 3.86 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 159.9, 147.9, 147.7, 136.4, 134.0, 130.2, 128.2, 123.5, 114.6, 55.4.

3-(4-Metoksifenil)kinolin 6n



6n

Verim %92 (0.108 g); En. 75-78 °C; Lit. En. 79-82 °C (M. R. Kumar vd., 2010).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.16 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.24 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.77 – 7.59 (m, 4H), 7.09 – 7.03 (m, 2H), 3.88 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 159.9, 149.9, 147.1, 133.5, 132.3, 129.3, 129.1, 128.5, 127.9, 126.9, 114.7, 114.2, 55.4.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

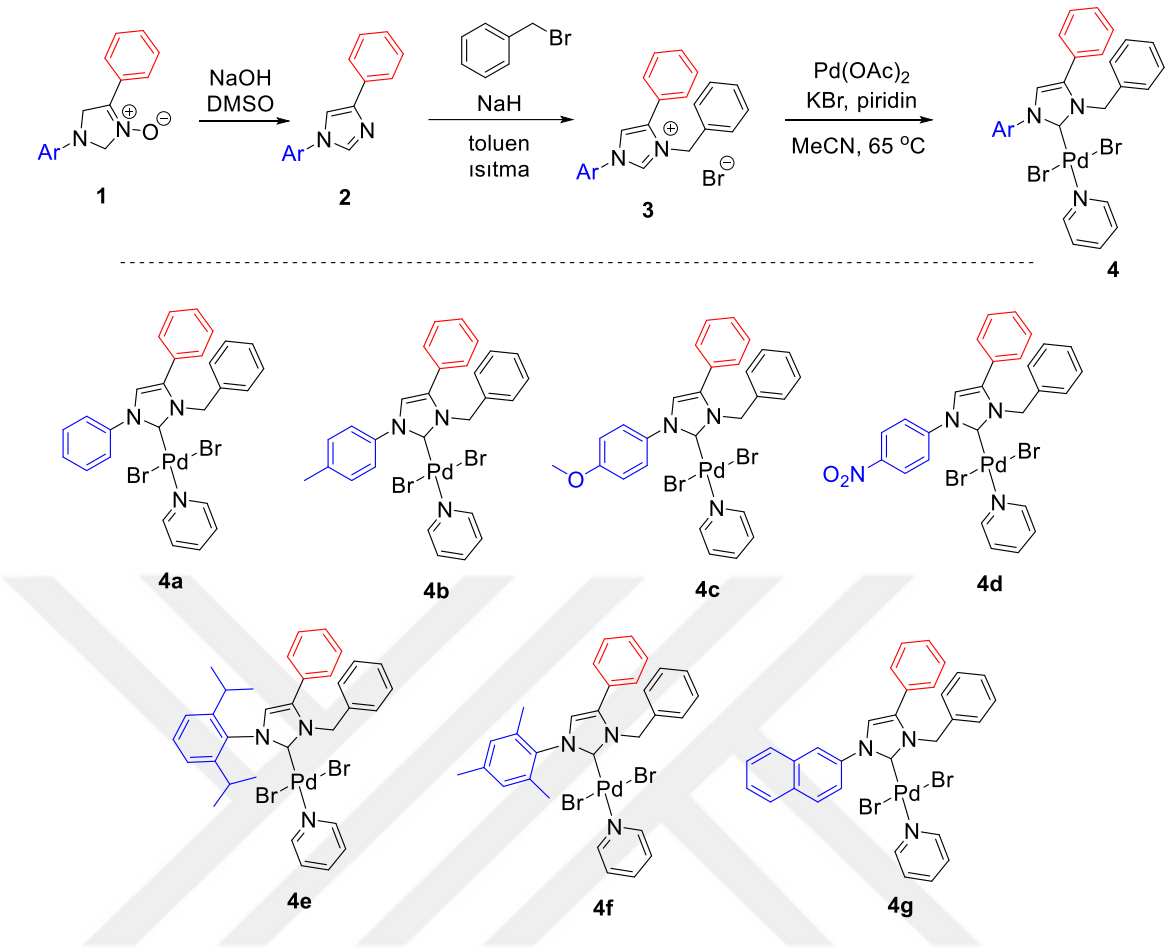
4.1. 3-Benzil-1-aril-4-fenil-1*H*-imidazol-3-ium bromür 3 Tuzlarının Sentezi

1,4-Diaril-2,5-dihidro-1*H*-imidazol 3-oksitlerin **1** (Coskun & Asutay, 1997; Coşkun & Çetin, 2009) ve 1,4-diaril-1*H*-imidazollerin **2** sentezleri laboratuvarımızda geliştirilen prosedürlere göre gerçekleştirilmiştir (Kaplan, 2012). Bilinen bazı örneklerin yanı sıra üç yeni 1,4-diaril-2,5-dihidro-1*H*-imidazol 3-oksit **1e-g** ve bir yeni 1,4-diaril-1*H*-imidazol **2g** sentezlenmiş ve yapıları karakterize edilmiştir.

3-Benzil-1-aril-4-fenil-1*H*-imidazol-3-ium bromürler **3**, karşılık gelen 1,4-diaril-1*H*-imidazollerin **2** NaH varlığında benzil bromür ile geri soğutucu altında toluen içerisinde ısıtılmaları sonucunda (Valdés vd., 2015) yüksek verimlerle elde edilmişlerdir (%61 -97) **(Şekil 4.2.1).** Saf katılar, reaksiyon ortamından izole edildikleri şekliyle herhangi bir başka saflaştırma işlemi yapılmadan bir sonraki aşamada kullanılmışlardır. İmidazolyum tuzlarının **3** DMSO-d_6' da kaydedilen ^{1}H NMR spektrumlarında, azolyum tuzlarının oluşumunu gösteren karakteristik NCHN protonu düşük alanda 10.00 ppm civarında singlet olarak ve benzilik protonlar 5.51-5.59 ppm' de singlet olarak çıkmaktadır. NCHN karbonu δ 137-139 ppm aralığında ve benzilik karbon δ 51.1-51.3 ppm aralığında gözlenmiştir. İmidazolyum bromürlerin FT-IR spektrumları, tipik olarak 1542–1554 cm^{-1} arasında görünen bir karakteristik (CN) çift bağ bandı içermektedir. HRMS spektrumları da, 3-benzil-sübstitüentli imidazolyum iyonunun varlığını göstererek yapıyı doğrular niteliktedir.

4.2. NHC-Pd(II)-PEPPSI Komplekslerinin 4 Sentezi

Yeni N-heterosiklik karben-Pd-PEPPSI kompleksleri **4** Şekil 4.2.1'de gösterildiği gibi öncüleri olan imidazolyum tuzlarının **3** $Pd(OAc)_2$, piridin ve KBr ile asetonitril içindeki reaksiyonlarından elde edilmiştir **(Şekil 4.2.1)** (Türkmen & Kani, 2013).



Şekil 4.2.1. Yeni N-heterosiklik karben-Pd-piridin (NHC-Pd-PEPPSI) komplekslerinin Sentezi 4a-g.

Tüm kompleksler **4** çok yüksek verimlerle (%82-94) izole edilerek yapıları ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve tek kristal X-ışını kırınım analizi ile aydınlatılmıştır. HRMS spektrumları, beklenen tüm parçalanma ürünlerini göstererek yapıyı destekler niteliktedir.

Sentezlenen NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri, katı veya çözelti halinde hava ve neme karşı kararlıdırlar. Bu nedenle laboratuvar koşullarında uzun süre saklanabilirler. DMF, DMSO, etil asetat gibi polar çözücülerde ve DCM, $CHCl_3$ gibi halojenli çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptirler.

Komplekslerin **4** ^{1}H NMR spekturumlarında imidazolyum protonunun (NCHN) kaybolması Pd-C_{karben} bağının oluştuğuna işaret etmektedir ve 8.80 ppm civarındaki pik piridinin orto konumlarındaki protonların rezonanslarını göstermektedir. Ayrıca ^{13}C NMR spektrumlarında 150 ppm civarındaki pik, Pd merkezine bağlı C_{karben} rezonansını ve 152 ppm civarındaki pik, piridinin azota komşu karbonunu göstermektedir. Değerler

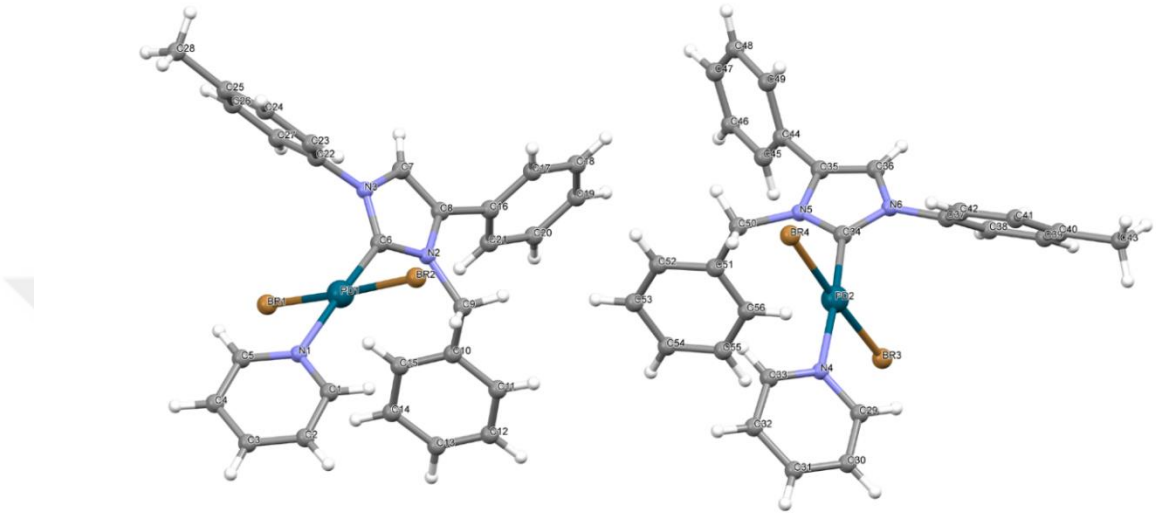
literatürde yer alan mono-NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri ile uyum içerisindedir (Boztepe vd., 2020; Brenner vd., 2011; Lin vd., 2013; Ray vd., 2008; Şahin vd., 2013; Wang & Lin, 1998).

Komplekslerin **4** benzilik protonlarına ait singletler daha düşük alanda δ 5.91-6.11 ppm aralığında ve benzilik karbonları δ 53.4-54.1 ppm aralığında gözlenmektedir. IR spektrumlarında imidazolyum tuzlarının (CN) titreşimleri 1542-1554 cm^{-1} iken koordine olmuş karbenlerde bu titreşim 1444-1448 cm^{-1}'e kaymıştır. Komplekslerin IR spektrumlarında 1444-1448 cm^{-1} aralığında gözlenen CN titreşimlerindeki bu kayma komplekslerin oluşumunu desteklemektedir.

4.3. Tek kristal X-Işını Kırınım Analizi ile Pd-PEPPSI Kompleksinin 4b Yapı Analizi

X-ışını kırınım analizi, kompleks **4b**'nin CH_2Cl_2 içindeki konsantre çözeltisine pentanın yavaş difüzyonuyla elde edilen tek kristalin üzerinde yapılmıştır ve kompleksin molekül yapısının **Şekil 4.3.1'de** görüldüğü gibi inversiyon merkezli ikiz kristal olduğu belirlenmiştir. Veri toplama, 296 K 'de grafit-monokromatik Mo-Kα radyasyonu ile donatılmış bir D8-QUEST difraktometre ile gerçekleştirilmiştir. Yapı, SHELXS-2013 (Sheldrick, 2008) kullanılarak doğrudan yöntemlerle çözümlenmiş ve SHELXL-2013 (Sheldrick, 2015) kullanılarak F^2 'de tam matris en küçük kareler yöntemleriyle arıtılmıştır. H atomları farklı konumlardan yerleştirilmiş ve daha sonra 0.93-0.97 Å C-H mesafelerinde bir bindirme modeli uygulanarak arıtılmışlardır. Veri toplama analizinde Bruker APEX2 (APEX2, Bruker AXS Inc. Madison Wisconsin USA 2013) uygulanmıştır. Moleküler grafikler ve yazılım olarak sırasıyla MERCURY programları (Macrae vd., 2008) ve WinGX (Farrugia, 2012) kullanılmıştır. Bileşik **4b**, $Pna2_1$ uzay grubu ile ortorombik kristaller oluşturmuş ve inversiyon merkezli ikiz kristal yapısını benimsemiştir. Karben ligandının piridine trans olarak konumlandığı çok hafif bozulmuş bir kare düzlem geometri ortaya çıkmıştır. İki bromido ligandı NHC ligandının düzlemine diktir. C_{karben}-Pd-N ve Br1(1)-Pd-Br(2) açıları 180°'ye yakındır (sırasıyla 176.3° ve 176.27°) ve bu da doğrusal Br-Pd-Br dizilimini doğrulamaktadır. C_{karben}-Pd-Br (1) açıları, C_{karben}-Pd-Br(2) açıları, N-Pd-Br(1) açıları ve N-Pd-Br(2) açıları da 90°'ye yakındır. Pd(1)−C(6) ve Pd(1)−N(1) bağ uzunlukları sırasıyla 1.942 (12) ve 2.126 (9) Å 'dur. Pd-

Br bağ uzunlukları Br1—Pd1 2.4248 (15) ve Br2—Pd1 2.4354 (15) Å 'dur. Bu bağ uzunluklarının ve bağ açılarının tümü, literatürde rapor edilen NHC-Pd-PEPPSI komplekslerinin bağ uzunlukları ve bağ açılarıyla uyumludur (M. Kaloğlu vd., 2017; N. Kaloğlu vd., 2018; Lin vd., 2013; Liu vd., 2016; Şahin vd., 2019) .



Şekil 4.3.1. 4b' nin molekül yapısı

Seçilen bazı açılar(°) ve bağ mesafeleri (Å): Br1—Pd1—Br2 176.27 (5), C6—Pd1—N1 176.3 (4), C6—Pd1—Br2 89.4 (3), N1—Pd1—Br1 91.3 (3); N1—Pd1 2.126 (9), C6—Pd1 1.942 (12), Br1—Pd1 2.4248 (15), Br2—Pd1 2.4354 (15).

4b kristal yapısına ait bazı kristalografik bilgiler **Çizelge 4.3.1'de** verilmiştir.

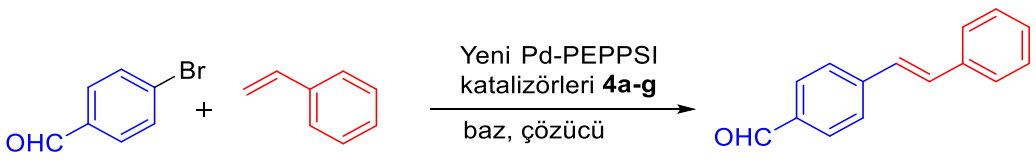
Çizelge 4.3.1. 4b kompleksine ait bazı kristalografik bilgiler

Kristalografik bilgiler	**4b**
Kapalı formül	$C_{28}H_{25}Br_2N_3Pd$
Molekül ağırlığı	669.73
Kristal sistem, Uzay grubu	Ortorombik, $Pna2_1$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	14.5490 (13), 10.4563 (10), 35.310 (3)
V (Å^3)	5371.6 (9)
Z değeri	8
Işıma tipi	Mo-Kα
μ (mm^{-1})	3.69
Kristal boyutu (mm)	0.09 x 0.04 x 0.03
Veri Toplama	
Difraktometre	Bruker *APEX3* CCD
Soğurma düzeltmesi	-
Ölçülen, bağımsız ve gözlemlenen [$1>2\sigma(1)$] yansıma sayısı	90315, 13241, 8512
R_{int}	0.084
(sin θ/λ)max (Å^{-1})	0.668
Arıtım	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, w$R(F^2)$, S	0.057, 0.100, 1.08
Işıma sayısı	13241
Parametre sayısı	616
Alıkonma sayısı	1
H-atom değerlendirme şekli	H-atomları için sınırlandırılmış arıtımlar uygulanmıştır $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 16.9669P]$ burada $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (c Å^{-3})	0.95, –1.21
Mutlak yapı	İnversiyon merkezli ikiz kristal olarak belirlenmiştir
Mutlak yapı parametresi	0.481 (14)

Bilgisayar programları: *APEX3* (Bruker, 2013), SAINT(Bruker, 2013), Bruker *SAINT*, *SHELXS2013* (Sheldrick, 2008), *SHELXL2013* (Sheldrick, 2015), *Mercury* (Macrae, 2008), *WinGX* (Farrugia, 2012).

4.4. NHC-Pd-PEPPSI Komplekslerinin 4 Heck-Mizoroki Kenetlenme Reaksiyonundaki Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi ve 5 Bileşiklerinin Sentezi

Yeni sentezlenen komplekslerin katalitik etkinliklerini belirlemek üzere 4-bromobenzaldehit ve stiren arasındaki reaksiyon model olarak seçilerek ve %1 mol kompleks **4** kullanılarak 120 °C'de optimizasyon çalışmaları yapılmıştır **(Şekil 4.4.1)**.



Şekil 4.4.1. Yeni NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri ile katalize edilen 4-bromobenzaldehit ve stiren arasındaki Heck-Mizoroki kenetlenme reaksiyonu

Başlangıçta öncü- katalizörü seçmek üzere reaksiyonlar farklı katalizörlerle, baz olarak NaOAc kullanılarak, DMF-H_2O (1:1, v/v) çözücü sistemi içinde yürütülmüştür **(Çizelge 4.4.1, sıra 1-7)**. Reaksiyonların izolasyon verimlerine bakıldığında, N-fenil halkasında elektron-salıcı grup taşıyan komplekslerin ve N-naftil substitüe kompleksin, N-fenil halkasında elektron-çekici nitro grubu taşıyan komplekse kıyasla daha yüksek katalitik etkinliğe sahip oldukları görülmüştür. **4b** ve **4g** katalizörleri aynı oranda (%87) dönüşüm sağlamıştır ve bu yüzden hazırlaması daha kolay olduğu için **4b** kompleksi öncü katalizör olarak seçilmiş, baz ve çözücü için optimum koşulları belirleme denemeleri **4b** katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DMF-H_2O (1:1, v/v) çözücü sisteminde %1 mol **4b** ile 120 °C' de Cs_2CO_3, K_2CO_3, KOH ve KO^{t}Bu gibi farklı bazların kullanılması ile elde edilen izolasyon verimleri NaOAc ile olana kıyasla oldukça düşük olmuştur **(Çizelge 4.4.1, sıra 8-11)**. Bu nedenle baz olarak NaOAc ile çalışılmaya devam edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığını optimize etmek ve sıcaklığın etkisini görebilmek için 120 °C'nin altında yürütülen deneyler, sıcaklık düşüşünün verimler üzerinde olumsuz bir etkiye sebep olduğunu ortaya koymuştur **(Çizelge 4.4.1, sıra 12-13)**. Sıcaklık düşüşüyle birlikte reaksiyon verimleri de önemli ölçüde düşmüştür. Dolayısıyla 120 °C de çalışılmaya devam edilmiştir. En iyi çözücüyü belirlemek için baz olarak NaOAc kullanılarak %1 mol **4b** beraberinde 120 °C' de DMF, H_2O, toluen, toluen-H_2O, 1,4-dioksan, *i*-PrOH ve *i*-PrOH-H_2O (1:1, v/v) gibi yedi farklı çözücüde çalışılmıştır **(Çizelge 4.4.1, sıra 14-20)**. DMF içinde kantitatif dönüşüm (%98 izolasyon verimi) sağlanmıştır. Ayrıca DMF-H_2O

çözücü sisteminde ve H_2O içinde elde edilen yüksek izolasyon verimleri (sırasıyla %87 ve %77) komplekslerin sulu koşullarda kararlı ve etkili olduklarını açıkça ortaya koymuştur. Örneklendirme kapsamında heteroaril bromürler ile yapılacak olan reaksiyonlar göz önünde bulundurularak ve en iyi dönüşüm DMF ile sağlandığı için çözücü olarak DMF ile devam edilmesine karar verilmiştir.

Çizelge 4.4.1. Yeni NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri ile katalizlenen 4-bromobenzaldehit ve stiren arasındaki Heck-Mizoroki reaksiyonunun optimizasyonu

Sıra	Kat.	Kat. mol %	Baz[1]	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Reaks. Süresi (s)	Verim[2] (%)
1	a	1	NaOAc	DMF-H_2O	120	20	80
2	b	1	NaOAc	DMF-H_2O	120	20	87
3	c	1	NaOAc	DMF-H_2O	120	20	84
4	d	1	NaOAc	DMF-H_2O	120	20	73
5	e	1	NaOAc	DMF-H_2O	120	20	84
6	f	1	NaOAc	DMF-H_2O	120	20	86
7	g	1	NaOAc	DMF-H_2O	120	20	87
8	b	1	Cs_2CO_3	DMF-H_2O	120	20	26
9	b	1	K_2CO_3	DMF-H_2O	120	20	43
10	b	1	KOH	DMF-H_2O	120	20	12
11	b	1	KO^{t}Bu	DMF-H_2O	120	20	21
12	b	1	NaOAc	DMF-H_2O	100	66	56
13	b	1	NaOAc	DMF-H_2O	80	66	15
14	b	1	NaOAc	DMF	120	20	98
15	b	1	NaOAc	H_2O	120	20	77
16	b	1	NaOAc	Toluen	100	20	11
17	b	1	NaOAc	Toluen- H_2O	100	20	39
18	b	1	NaOAc	1,4-Dioksan	100	20	14
19	b	1	NaOAc	*i*-PrOH	80	20	9
20	b	1	NaOAc	*i*-PrOH-H_2O	80	20	24
21	**b**	**0.5**	**NaOAc**	**DMF**	**120**	**20**	**96**
22	b	0.1	NaOAc	DMF	120	44	76
23	b	0.01	NaOAc	DMF	120	72	21
24	b	0.001	NaOAc	DMF	120	72	0[3]

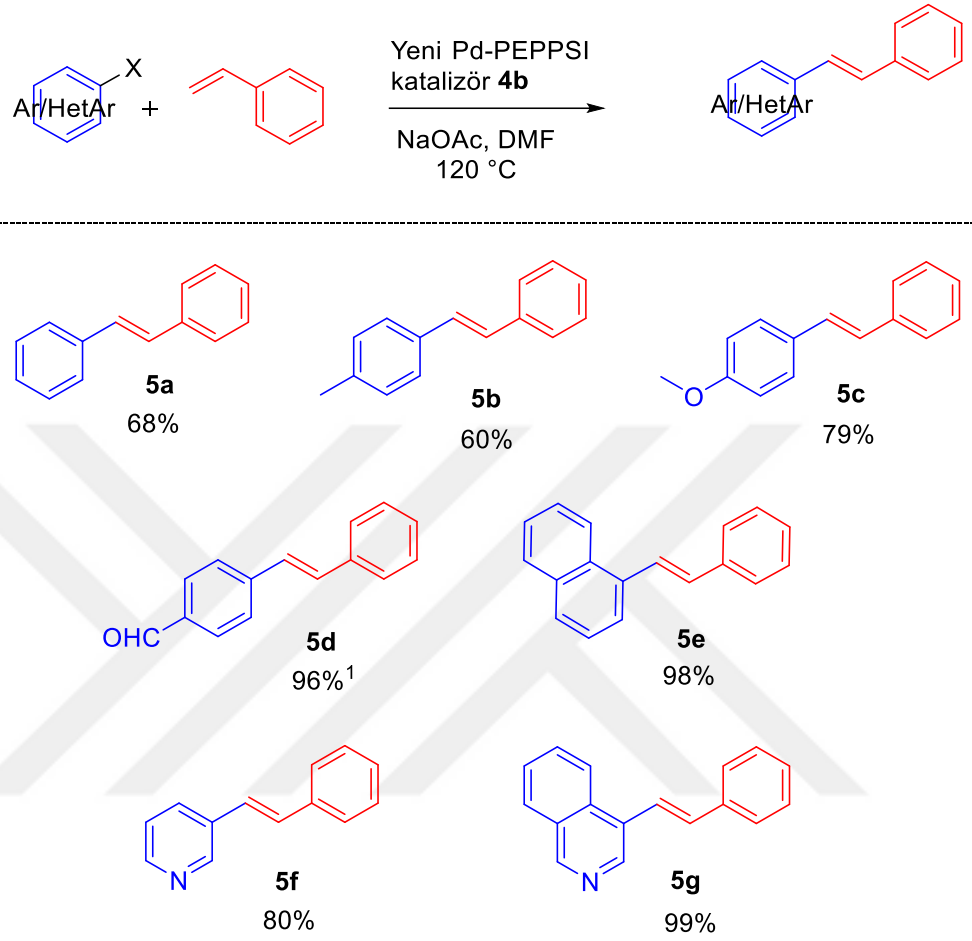
Reaktif ve koşullar: 4-Bromobenzaldehit (0.50 mmol), stiren (0.75 mmol), katalizör ve baz, çizelgede verilen koşullarda ağzı kapaklı şişelerde DMF/H_2O (1:1 (v/v), 1.6 mL) içinde karıştırılır. [1]Cs_2CO_3 ve K_2CO_3 2 eşdeğeri, NaOAc, KOH ve KO^{t}Bu 4 eşdeğeri kullanıldı. [2]İzolasyon verimleri. [3]Dönüşüm yok.

Son olarak **4b** katalizörünün optimum miktarını belirlemek üzere bazı çalışmalar yapılmıştır. Farklı katalizör miktarları ile (%0.5, %0.1, %0.01, %0.001 mol) yürütülen

reaksiyonlarda %0.5 mol katalizör ile %96 dönüşüm sağlanmıştır. Bu sonuç deneysel hatalar göz önünde bulundurulduğunda, %1 mol ile sağlanan dönüşümle nerdeyse aynı olmuştur. **(Çizelge 4.4.1, sıra 21-24)**. Sonuç olarak %0.5 mol katalizör miktarının yeterli olacağı düşünülerek örneklendirme çalışmalarına geçilmiştir.

Belirlenmiş olan optimum koşullarda çeşitli aril ve heteroaril bromürler ile stiren arasındaki kenetlenme reaksiyonları yüksek verimlerde (%68-99) gerçekleştirilmiştir **(Çizelge 4.4.2).** Aril bromürler arasında en yüksek verim 4-bromobenzaldehit ve 1-bromonaftalen **(Çizelge 4.4.2, 5d ve 5e)** bileşiklerinde elde edilmiştir. Heteroaril bromürlerde ise en iyi verimlere 4-bromoizokinolin (%99) ile ve 3-bromopiridin (%80) ile ulaşılmıştır **(Çizelge 4.4.2, 5g ve 5f).** Aril/heteroaril klorürler ile yapılan çalışmalarda herhangi bir dönüşüm sağlanamamıştır.

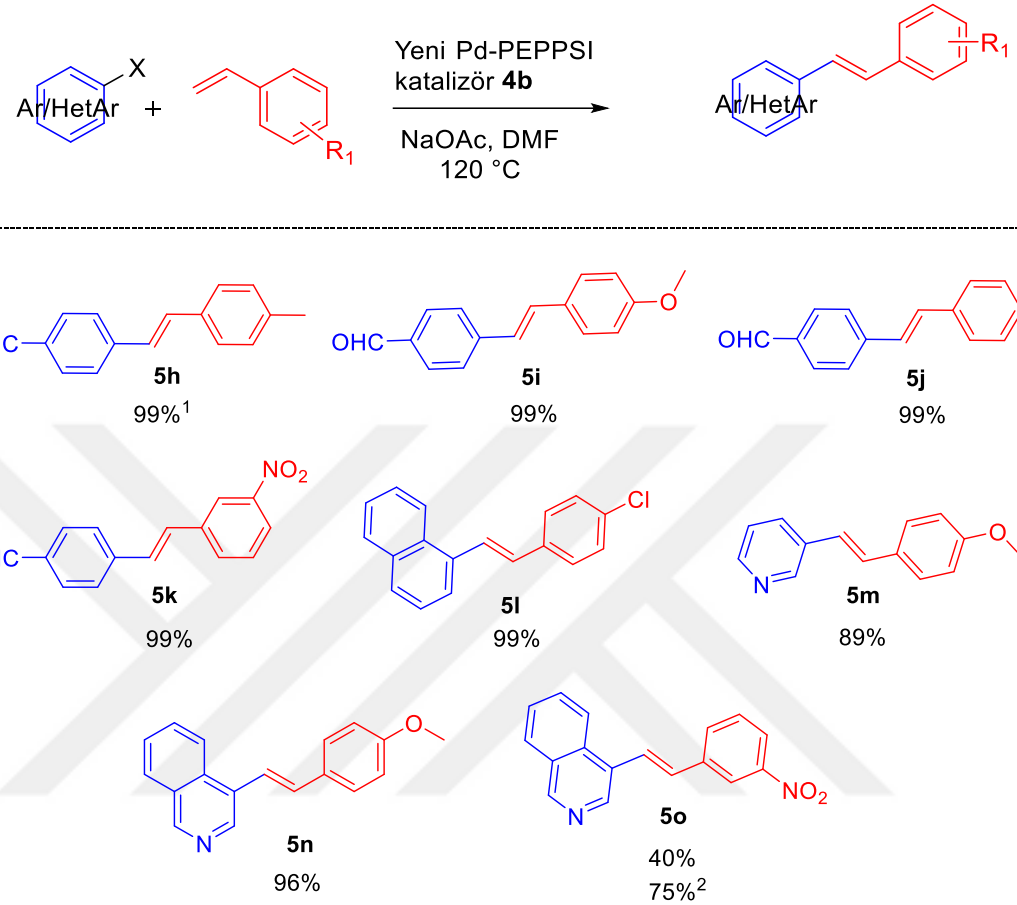
Çizelge 4.4.2. Aril/heteroaril bromürler ve stiren arasındaki Heck-Mizoroki kenetlenme reaksiyonunun substrat kapsamı



Reaktifler ve koşullar: Aril/Heteroaril bromür (0.50 mmol), stiren (0.75 mmol), katalizör **4b** (%0.5 mol) ve NaOAc (4 eşdeğer; 2 mmol) ağzı kapaklı şişelerde DMF (1.6 mL) içinde 120 °C'de 72 saat karıştırılır. Tabloda izolasyon verimleri görülmektedir. [1]24 saat sonundaki izolasyon verimi.

Aril/heteroaril bromürler ile sübstitüe stirenlerin kullanılması kenetlenme reaksiyonları üzerinde dönüşüm verimlerini arttırarak olumlu bir etkiye neden olmuştur **(Çizelge 4.4.3).** 4-Bromobenzaldehitin sübstitüe stirenlerle reaksiyonu kantitatif dönüşümlerle sonuçlanmıştır. 4-Klorostiren ile 1-bromonaftalinin kenetlenme ürünü %99 verimle elde edilmiştir. Elektron salıcı grup içeren sübstitüe stirenler elektron çekici sübstitüe stirenlerle karşılaştırıldığında elektron salıcı sübstitüe stirenlerle oluşturulmuş kenetlenme ürünlerinin daha yüksek verimlerde elde edildiği görülmektedir **(Çizelge 4.4.3, 5n ve 5o).**

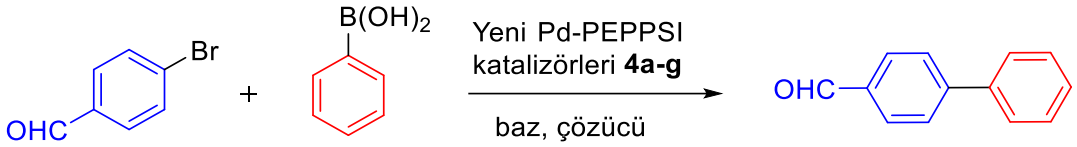
Çizelge 4.4.3. Çeşitli aril/heteroaril bromürler ve sübstitüe edilmiş stirenler arasındaki Heck-Mizoroki kenetlenme reaksiyonunun substrat kapsamı



Reaktifler ve koşullar: Aril/Heteroaril bromür (0.50 mmol), stiren (0.75 mmol), katalizör (%0.5 mol) ve NaOAc (4 eşdeğer; 2 mmol), kapalı şişelerde DMF (1.6 mL) içinde 120°C'de 72 saat karıştırılır. Tabloda izolasyon verimleri verilmiştir. [1]24 saat sonundaki izolasyon verimi. [2]%1 mol katalizör ile elde edilen izolasyon verimi.

4.5. NHC-Pd-PEPPSI Komplekslerinin 4 Suzuki-Miyaura Kenetlenme Reaksiyonundaki Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi ve 6 Bileşiklerinin Sentezi

Optimizasyon çalışmaları, **4a-g** kompleks serisindeki en iyi katalizörü belirlemek üzere oda sıcaklığında baz olarak Cs_2CO_3 kullanılarak, DMF-H_2O içerisinde 4-bromobenzaldehit ve fenil boronik asitin, %1 mol katalizör ile olan model reaksiyonu seçilerek başlatılmıştır **(Şekil 4.5.1).**



Şekil 4.5.1. Yeni NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri ile katalizlenen 4-bromobenzaldehit ve fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu

Yedi yeni kompleksin karşılaştırıldığı seride, tüm reaksiyonlar 15 dakika gibi çok kısa bir sürede tamamlanmıştır. Ürünün su-buz karışımı içinde çöktürülmesiyle elde edilen izolasyon verimleri katalizörlerin etkinliğini açıkça ortaya koymuştur. 4-Metilfenil sübstitüentli **4b** kompleksi ve 2,4,6-trimetilfenil sübstitüentli **4f** kompleksi ile en yüksek (%98), 4-nitrofenil sübstitüentli **4d** katalizörü ile en düşük (%84) izolasyon verimleri sağlanmıştır **(Çizelge 4.5.1, sıra 1-7). 4b** Katalizörünün **4f** katalizörüne kıyasla daha kolay sentezlenebilir olması sebebiyle optimizasyon çalışmalarının devamında kullanmak üzere, öncü katalizör olarak **4b** seçilmiştir. Baz seçimini yapmak üzere K_2CO_3, Na_2CO_3, NaOAc ve $NaHCO_3$ gibi dört farklı baz ile çalışılmıştır. Cs_2CO_3 ve K_2CO_3 ile yürütülen deneylerde İTK ile yapılan takiplerde reaksiyon karışımlarının benzer oldukları tespit edilmiştir. İzolasyon verimleri de sırasıyla %98 ve %96 olmuştur **(Çizelge 4.5.1, sıra 2 ve 8).** Tüm bazlar %90'dan fazla dönüşüm sağlamıştır **(Çizelge 4.5.1, sıra 2, ve 8-11).** K_2CO_3 bazının Cs_2CO_3 bazına göre daha düşük maliyetli olması ve laboratuvarlarda daha fazla bulunabilirliği sebebiyle en iyi baz olarak K_2CO_3 seçilmiştir. Çözücü optimizasyon çalışmalarında DMF-H_2O çözücü sistemi dışında H_2O, DMF, 1,4-dioksan, DMA, *i*-PrOH ve *i*-PrOH-H_2O (1:1, v/v) olmak üzere altı farklı çözücü kullanılmıştır. Bu denemelerde reaksiyonun tamamlanma süresi ve izolasyon verimleri birbirinden oldukça farklı sonuçlar vermiştir. **(Çizelge 4.5.1, sıra 12-17).** Çözücü H_2O olduğunda reaksiyon 1.5 saatte %83 verimle tamamlanırken, DMF kullanıldığında

reaksiyon 44 saatte %93 verimle tamamlanmıştır **(Çizelge 4.5.1, sıra 12-13).** 1,4-Dioksan ve DMA kullanılan reaksiyonlar 72 saatte sırasıyla %22 ve %33 izolasyon verimleriyle en kötü sonuçları vermiştir **(Çizelge 4.5.1, sıra 14-15).** *i*-PrOH ve *i*-PrOH-H_2O (1:1, v/v) içerisinde yürütülen reaksiyonlar sırasıyla 3 saatte %97 ve 1 saatte %98 verimle sonuçlanmıştır **(Çizelge 4.5.1, sıra 16-17).** En yüksek dönüşümlerin sağlandığı aynı zamanda katalizörün sulu koşullarda çok iyi çalışabilir olduğunu kanıtlayan *i*-PrOH-H_2O (1:1, v/v) ve DMF-H_2O (1:1, v/v) çözücü sistemleri arasında verim açısından pek fark bulunmamasına rağmen (sırasıyla %98-%96), reaksiyonun 15 dakika gibi çok daha kısa sürede tamamlanmasını sağlayan DMF-H_2O çözücü sistemi optimum çözücü olarak seçilmiştir **(Çizelge 4.5.1, sıra 8 ve 17).** Son olarak optimum katalizör miktarını belirlemek üzere reaksiyonlar %0.5, %0.1, %0.01 ve %0.001 mol katalizör miktarları ile gerçekleştirilmiştir **(Çizelge 4.5.1, sıra 18-21).** %0.5 ve %0.1 katalizör miktarları sırasıyla %96 ve %95 izolasyon verimleriyle benzer sonuçları vermişlerdir. Bu sonuçlar %1 mol katalizör (%96) **(Çizelge 4.5.1, sıra 8)** ile elde edilen verime çok yakındır. Tüm bu çalışmalardan sonra izolasyon verimleri, katalizör miktarları ve reaksiyon süreleri dikkate alınarak baz olarak K_2CO_3, çözücü olarak DMF-H_2O (1:1, v/v) çözücü sistemi ve katalizör miktarı olarak %0.1 mol katalizör **4b** kullanımının uygun olduğuna karar verilerek Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonları bu koşullarda gerçekleştirilmiştir.

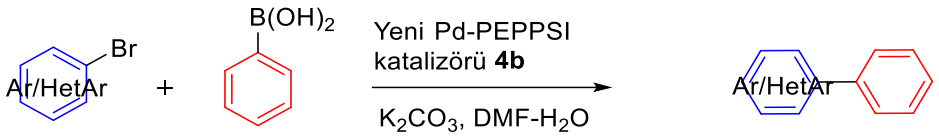
Çizelge 4.5.1. Yeni NHC-Pd-PEPPSI kompleksleri ile katalizlenen 4-bromobenzaldehit ve fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura reaksiyonunun optimizasyonu

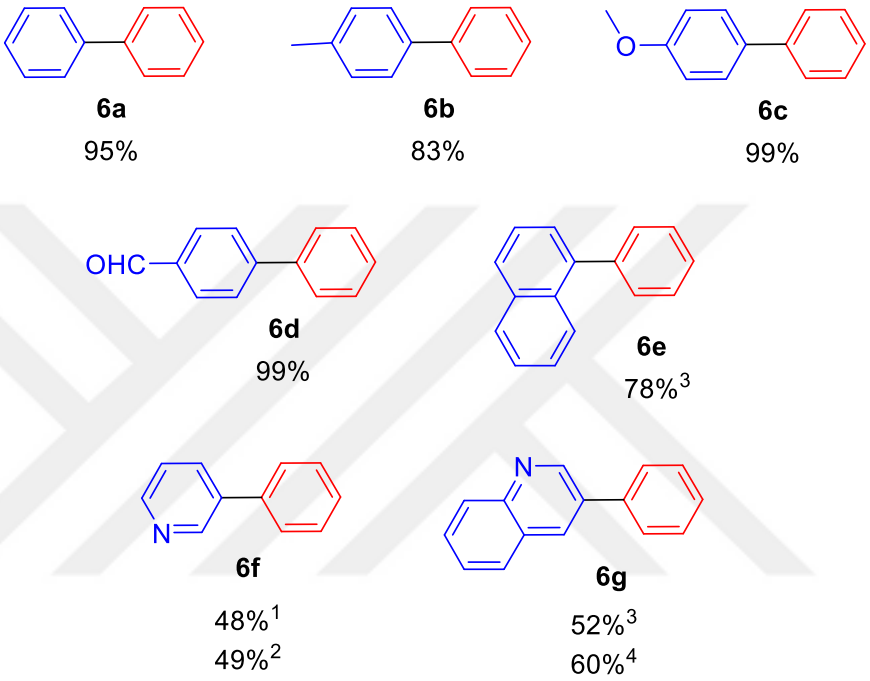
Sıra	Kat.	Kat. mol %	Baz[1]	Çözücü	Reaksiyon süresi	Verim[2] (%)
1	a	1	Cs_2CO_3	DMF-H_2O	15 dk	95
2	b	1	Cs_2CO_3	DMF-H_2O	15 dk	98
3	c	1	Cs_2CO_3	DMF-H_2O	15 dk	97
4	d	1	Cs_2CO_3	DMF-H_2O	15 dk	84
5	e	1	Cs_2CO_3	DMF-H_2O	15 dk	90
6	f	1	Cs_2CO_3	DMF-H_2O	15 dk	98
7	g	1	Cs_2CO_3	DMF-H_2O	15 dk	94
8	b	1	K_2CO_3	DMF-H_2O	15 dk	96
9	b	1	Na_2CO_3	DMF-H_2O	15 dk	92
10	b	1	NaOAc	DMF-H_2O	24 sa	90
11	b	1	$NaHCO_3$	DMF-H_2O	4 sa	94
12	b	1	K_2CO_3	H_2O	1.5 sa	83
13	b	1	K_2CO_3	DMF	44 sa	93
14	b	1	K_2CO_3	1,4-Dioksan	72 sa	22
15	b	1	K_2CO_3	DMA	72 sa	33
16	b	1	K_2CO_3	*i*-PrOH	3 sa	97
17	b	1	K_2CO_3	*i*-PrOH- H_2O	1 sa	98
18	b	0.5	K_2CO_3	DMF-H_2O	15 dk	96
19	**b**	**0.1**	**K_2CO_3**	**DMF-H_2O**	**15 dk**	**95**
20	b	0.01	K_2CO_3	DMF-H_2O	3 sa	95
21	b	0.001	K_2CO_3	DMF-H_2O	72 sa	0[3]

Reaktif ve koşullar: 4-Bromobenzaldehit (0.20 mmol), fenilboronik asit (0.30 mmol), katalizör ve baz, kapalı şişelerde DMF/H_2O (1:1 (v/v), 0,6 mL) içinde oda sıcaklığında karıştırılır. [1]Cs_2CO_3, K_2CO_3 ve Na_2CO_3 2 eşdeğeri, NaOAc ve $NaHCO_3$ 4 eşdeğeri kullanıldı. [2]İzolasyon verimleri. [3]Dönüşüm yok.

Optimize edilmiş koşullarda oda sıcaklığında (bazı durumlarda sıcaklık 80°C'ye çıkarılarak) ve %0.1 mol NHC-Pd-PEPPSI kompleksi **4b** katalizörlüğünde çeşitli aril ve heteroaril bromürler ile fenil boronik asit arasındaki kenetlenme reaksiyonları yüksek verimlerle (%48-99) sonuçlanmıştır **(Çizelge 4.5.2)**.

Çizelge 4.5.2. Aril/heteroaril bromürler ve fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonunun substrat kapsamı



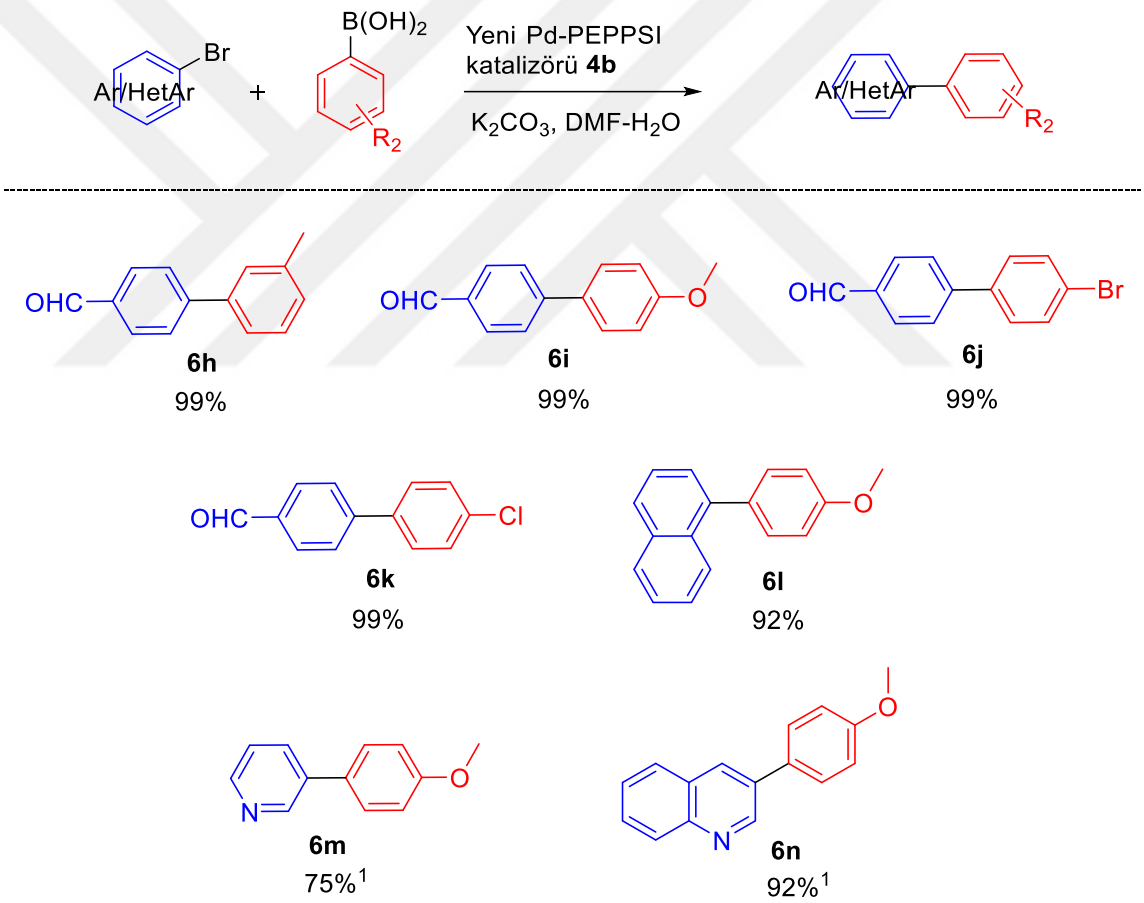


Reaktif ve koşullar: Aril/heteroaril bromür (0.50 mmol), fenilboronik asit (0.75 mmol), katalizör **4b** (%0.1mol) ve K_2CO_3 (2 eşdeğer; 1 mmol), DMF/H_2O (1:1 (v/v) 1.6 mL) içinde ağzı kapaklı şişelerde oda sıcaklığında (**6a-d** için 15 dakika, **6e** ve **6g** için 48 saat) karıştırılır. Tabloda izolasyon verimleri yer almaktadır. [1]Reaksiyon 1 saat 80 °C' de gerçekleştirilmiştir. [2]%1 mol katalizör ile 1 saat 80°C 'de gerçekleştirilen reaksiyonun izolasyon verimi. [3]48 saat sonunda oda sıcaklığında %0.1 mol katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyonun izolasyon verimi. [4]48 saat sonunda oda sıcaklığında %1 mol katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyonun izolasyon verimi.

Reaksiyonların çoğu oda sıcaklığında 15 dakikada tamamlanmıştır. Heteroaril bromürlerin reaksiyonlarının oda sıcaklığında çok yavaş ilerlediği İTK takibi ile tespit edilmiştir. Bu sebeple 3-bromokinolin ve 3-bromopiridin için reaksiyon sıcaklığı 80°C'ye çıkarılarak reaksiyonların sırasıyla 1 ve 3 saat gibi çok daha kısa sürelerde tamamlanmaları sağlanmıştır.

Aril bromürler arasında en yüksek verim 4-bromoanisol, 4-bromobenzaldehit (%99) ve bromobenzen (%95) **(Çizelge 4.5.2, 6c, 6d, 6a)** kullanılması durumunda elde edilmiştir. Heteroaril bromürler arasında ise en iyi verim 3-bromokinolin (%60) ile sağlanmıştır **(Çizelge 4.5.2, 6g)**. 4-Klorobenzaldehit ve fenilboronik asit ile DMF-H_2O içinde K_2CO_3 ve %0.1 mol **4b** katalizörü beraberinde 80°C'de gerçekleştirilen kenetlenme reaksiyonu %25 izolasyon verimiyle sonuçlanmıştır. TBAB ilavesi, sıcaklık artışı ve katalizör miktarının artışı gibi diğer bazı girişimler de sonuçu önemli ölçüde değiştirmemiştir.

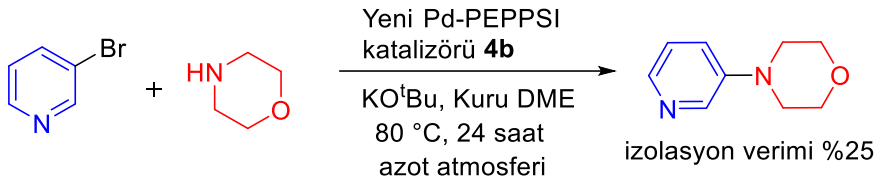
Çizelge 4.5.3. Aril/heteroaril bromürler ve sübstitüe fenilboronik asitler arasındaki Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonunun substrat kapsamı



Reaktif ve koşullar: Aril/heteroaril bromür (0.50 mmol), fenilboronik asit (0.75 mmol), katalizör **4b** (%0.1mol) ve K_2CO_3 (2 eşdeğer; 1 mmol), DMF/H_2O (1:1 (v/v) 1.6 mL) ağzı kapaklı şişelerde oda sıcaklığında karıştırılır. (**6h-k** için 15 dakika, **6l** için 2.5 saat). Tabloda izolasyon verimleri görülmektedir. [1]Reaksiyonlar 80 °C'de gerçekleştirilmiştir (**6m** için 1 saat, **6n** için 3 saat).

Kenetlenme ürünlerinin substrat kapsamını genişletmek ve araştırmak için sübstitüe fenil boronik asitler kullanılmıştır. Sübstitüe fenil boronik asitler, aril/heteroaril bromürlerle kenetlenme reaksiyonlarının verimlerini arttıracak şekilde olumlu bir etkiye neden olmuştur **(Çizelge 4.5.3).** Benzer reaksiyon koşullarında sentezlenen **6e** ve **6l** örnekleri karşılaştırıldığında, fenilboronik asit yerine 4-metoksifenilboronik asitin kullanılmasıyla verimin %78'den %92'ye çıktığı görülmektedir. Benzer durum **6f** ve **6m** örnekleri için de geçerlidir. Fenilboronik asit yerine 4-metoksifenilboronik asit kullanılması durumunda verim %48'den %75'e yükselmiştir. 4-bromobenzaldehitin sübstitüe fenil boronik asitlerle reaksiyonu kantitatif dönüşümlerle sonuçlanmıştır **(Çizelge 4.5.3, 6h-k).**

4.6. NHC-Pd-PEPPSI Kompleksi 4b'nin Buchwald-Hartwig Kenetlenme Reaksiyonundaki Katalitik Etkinliğinin Araştırılması



Şekil 4.6.1. 3-bromopiridin ile morfolin arasında 4b katalizörüyle gerçekleştirilen Buchwald-Hartwig reaksiyonu ön deneme çalışması

Sentezlenmiş olan yeni katalizörlerin Heck ve Suzuki reaksiyonlarında yüksek katalitik aktiviteye sahip oldukları belirlendikten sonra C-N bağ kenetlenme reaksiyonu olan Buchwald-Hartwig reaksiyonunda da etkin olup olmayacakları merak uyandırmıştır. Model olarak 3-bromopiridin ve morfolin arasındaki reaksiyon seçilerek %2 mol oranında **4b** katalizörü ve KO^{t}Bu kullanılarak susuz DME içerisinde azot atmosferinde gerçekleştirilen ön denemelerde **(Şekil 4.6.1)** en yüksek %25 izolasyon verimi elde edilmiştir. Kenetlenme ürününün oluştuğu NMR verileriyle teyit edilmiştir. Optimum koşullar sağlandığında (çözücü, baz, katalizör miktarı, sıcaklık) ve farklı aril halojenürler ile aminler eşleştirildiğinde çok daha iyi sonuçlar alınması beklenebilir.

5. SONUÇ

- Kendi laboratuvarımızda geliştirilen ve literatüre kazandırılmış olan bir yöntem uygulanarak bir seri 1,4-diaril-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksit **1** sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunların dört tanesi bilinen örnekler olup, ***üç tanesi yeni*** sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır.
- 1,4-Diaril-2,5-dihidro-1*H*-imidazolin 3-oksitlerin **1** bazik koşullarda DMSO içindeki dehidrasyonuyla 1,4-diaril-1*H*-imidazoller **2** elde edilmiştir. İmidazol serisinin altı örneği **2a-f** bilinen örneklerdir, diğer ***bir örnek* 2g** yeni sentezlenerek yapısı aydınlatılmıştır.
- 1,4-Diaril-1*H*-imidazoller **2** toluen içerisinde NaH beraberinde benzil bromürle muamele edilerek bir seri, simetrik olmayan ve imidazolium iskeletinde 4-konumunda fenil halkası taşıyan NHC öncüsü 3-benzil-1-aril-4-fenil-1*H*-imidazol-3-ium bromürlere **3** dönüştürülmüşlerdir. Elde edilen ***yedi yeni ürünün*** yapıları spektral ve analitik yöntemlerle aydınlatılmıştır.
- 3-Benzil-1-aril-4-fenil-1*H*-imidazol-3-ium bromürlerin **3** asetonitril içerisinde $Pd(OAc)_2$, KBr ve piridin ile reaksiyonları sonucu yüksek verimlerle simetrik olmayan NHC içeren NHC-Pd-PEPPSI **4** bileşikleri elde edilmiştir.
- Sentezlenen yeni ürünlerin karakterizasyonları ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, IR ve HRMS sonuçlarıyla yapılmıştır. Ayrıca **4b** kompleksinin molekül yapısı tek kristal X-ışını yöntemiyle de ortaya konmuştur.
- Sentezlenen yeni NHC-Pd-PEPPSI komplekslerin **4** C-C bağ-kenetlenme reaksiyonları olan Heck-Mizoroki ve Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında katalizör olarak aktiviteleri araştırılmış ve her iki reaksiyonda da optimize edilen koşullarda oldukça yüksek dönüşümler sağladıkları ortaya konmuştur.
- **4b** kompleksi, 3-bromopiridin ve morfolin arasındaki Buchwald-Hartwig reaksiyonunda test edilerek, ön denemelerde optimize edilmeyen koşullarda %25 dönüşüm sağladığı tespit edilmiştir. Optimum koşullar belirlendiğinde çok daha iyi sonuçlar alınması beklenebilir.

Sonuç olarak bu yüksek lisans tezi kapsamında, çok yüksek verimlerle simetrik olmayan NHC içeren Pd-PEPPSI türü yeni bir seri kompleks sentezi gerçekleştirilmiş, yapısal aydınlatmaları yapılmış ve bu yeni komplekslerin Heck-Mizoroki ve Suzuki-Miyaura

reaksiyonlarında yüksek katalitik etkinliklere sahip oldukları ortaya konmuştur. Yeni kompleksler, simetrik olmayan NHC taşıyan kompleksler olarak, literatürde mevcut olan komplekslere yeni bir alternatif olabilecek niteliktedirler.

Hedef bileşikler ve reaksiyonlardaki uygulamalar etrafında yirmiden fazla yeni bileşik sentezlenerek yapıları analitik ve spektral verilerle aydınlatılmıştır. Sentezlenmiş olan yeni komplekslerin diğer bazı kenetlenme reaksiyonlarında, Buchwald-Hartwig reaksiyonunda ve C-H aktivasyonu reaksiyonlarında da yüksek katalitik aktivite gösterme potansiyelleri olduğu düşünülerek uygulama çalışmaları zenginleştirilebilir.

KAYNAKLAR

Ackermann, L., Kapdi, A. R., Fenner, S., Kornhaab, C., & Schulzke, C. (2011). Well-defined air-stable palladium HASPO complexes for efficient Kumada-Corriu cross-couplings of (Hetero)aryl or alkenyl tosylates. *Chemistry - A European Journal*, *17*(10), 2965–2971. https://doi.org/10.1002/chem.201002386

Akkoç, S., Kayser, V., İlhan, İ. Ö., Hibbs, D. E., Gök, Y., Williams, P. A., Hawkins, B., & Lai, F. (2017). New compounds based on a benzimidazole nucleus: synthesis, characterization and cytotoxic activity against breast and colon cancer cell lines. *Journal of Organometallic Chemistry*, *839*, 98–107. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.03.037

Akkoç, S., Özer İlhan, İ., Gök, Y., Upadhyay, P. J., & Kayser, V. (2016). In vitro cytotoxic activities of new silver and PEPPSI palladium N-heterocyclic carbene complexes derived from benzimidazolium salts. *Inorganica Chimica Acta*, *449*, 75–81. https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.05.001

Aktaş, A., Barut Celepci, D., Kaya, R., Taslimi, P., Gök, Y., Aygün, M., & Gülçin, İ. (2019). Novel morpholine liganded Pd-based N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, characterization, crystal structure, antidiabetic and anticholinergic properties. *Polyhedron*, *159*, 345–354. https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.11.048

Alacid, E., & Nájera, C. (2009). General reaction conditions for the palladium-catalyzed vinylation of aryl chlorides with potassium alkenyltrifluoroborates. *Journal of Organic Chemistry*, *74*(21), 8191–8195. https://doi.org/10.1021/jo901681s

Arduengo, A. J., Dias, H. V. R., Harlow, R. L., & Kline, M. (1992). Electronic Stabilization of Nucleophilic Carbenes. *Journal of the American Chemical Society*, *114*(14), 5530–5534. https://doi.org/10.1021/ja00040a007

Arduengo, A. J., Goerlich, J. R., & Marshall, W. J. (1995). *A Stable Diaminocarbenet*. *1*, 11027–11028.

Arduengo, A. J., Harlow, R. L., & Kline, M. (1991). A Stable Crystalline Carbene. *Journal of the American Chemical Society*, *113*(1), 361–363. https://doi.org/10.1021/ja00001a054

Arduengo, A. J., Krafczyk, R., Schmutzler, R., Craig, H. A., Goerlich, J. R., Marshall, W. J., & Unverzagt, M. (1999). Imidazolylidenes, imidazolinylidenes and imidazolidines. *Tetrahedron*, *55*(51), 14523–14534. https://doi.org/10.1016/S0040-4020(99)00927-8

Beletskaya, I. P., & Cheprakov, A. V. (2000). Heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis. *Chemical Reviews*, *100*(8), 3009–3066. https://doi.org/10.1021/cr9903048

Benhamou, L., Chardon, E., Lavigne, G., Bellemin-Laponnaz, S., & César, V. (2011). Synthetic routes to N-heterocyclic carbene precursors. *Chemical Reviews*, *111*(4), 2705–2733. https://doi.org/10.1021/cr100328e

Borah, D., Saha, B., Sarma, B., & Das, P. (2020). A new PEPPSI type N-heterocyclic carbene palladium(II) complex and its efficiency as a catalyst for Mizoroki-Heck cross-coupling reactions in water. *Journal of Chemical Sciences*, *132*(1). https://doi.org/10.1007/s12039-020-1754-y

Boztepe, C., Künkül, A., & Gürbüz, N. (2020). Hydrogel supported vinylimidazole based PEPPSI-Pd-NHC catalysts: The catalytic activities in Heck and Suzuki-Miyaura coupling reactions. *Journal of Molecular Structure*, *1209*. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127948

Brenner, E., Matt, D., Henrion, M., Teci, M., & Toupet, L. (2011). Calix[4]arenes with one and two N-linked imidazolium units as precursors of N-heterocyclic carbene complexes. Coordination chemistry and use in Suzuki-Miyaura cross-coupling. *Dalton Transactions*, *40*(38), 9889–9898. https://doi.org/10.1039/c1dt10838g

Buchwald, S. L., Guram, A. S., & Rennels, R. A. (1995). A Simple Catalytic Method for the Conversion of Aryl Bromides to Arylamines. *Angewandte Chemie International Edition in English*, *34*(12), 1348–1350. https://doi.org/10.1002/anie.199513481

Cardin, D. J., Cetinkaya, B., Lappert, M. F., Manojlović-Muir, L., & Muir, K. W. (1971). An electron-rich olefin as a source of co-ordinated carbene; Synthesis of trans-PtCl2C(NPhCH2)2PEt3. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, *8*, 400–401. https://doi.org/10.1039/C29710000400

Coleman, K. S., Turberville, S., Pascu, S. I., & Green, M. L. H. (2005). Synthesis of a new bidentate ferrocenyl N-heterocyclic carbene ligand precursor and the palladium (II) complex trans-[PdCl2(C^fc^C)], where (C^fc^C) = 1,1′-di-tert-butyl-3,3′-(1,1′-dimethyleneferrocenyl)-diimidazol-2-ylidene. *Journal of Organometallic Chemistry*, *690*(3), 653–658. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.10.019

Coşkun, N. (2001). Secondary Amine Mediated Ring-Opening of Tetrahydroimidazo[1,5-b][1,2,4]oxadiazol-2(1H)-ones. *Turk J Chem*, *25*(3), 267–272.

Coskun, N., & Asutay, O. (1997). A Novel Synthesis of 1, 4-Diaryl-and 1, 2, 4-Triaryl-Δ 3-Imidazoline 3-Oxides. *Chim. Acta Turc*, *25*, 69–72. https://scholar.google.com/scholar?cluster=6689615332103134515&hl=en&oi=scholarr

Coşkun, N., & Çetin, M. (2009). Rearrangements of tetrahydroimidazo[1,5-b]isoxazole-2,3-dicarboxylates to pyrrolo[1,2-e]imidazol-6-ols, precursors of 2,5-dihydro-1H-pyrrole derivatives. *Tetrahedron*, *65*(3), 648–658. https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.11.019

Coşkun, N., & Çetin, M. (2010). Thermal rearrangements of tetrahydroimidazo[1,5-b]isoxazole-2,3-dicarboxylates. Synthesis of 3H-imidazol-1-ium ylides and their silver derivatives. *Tetrahedron*, *66*(11), 2053–2060. https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.01.037

Coşkun, N., & Korukçu, M. Ç. (2017). *TR201515663A2 - SYNTHESIS OF METAL HETEROCYCLIC CARBENE ENOLATES CATALYSTING CLUTCHING REACTIONS - Google Patents*. https://patents.google.com/patent/TR201515663A2/en#patentCitations

Crudden, C. M., Keske, E. C., Zenkina, O. V., & Wang, R. (2012). Synthesis and structure of palladium 1,2,3-triazol-5-ylidene mesoionic carbene PEPPSI complexes and their catalytic applications in the mizoroki-heck reaction. *Organometallics*, *31*(17), 6215–6221. https://doi.org/10.1021/om3005228

Çalimsiz, S., & Organ, M. G. (2011). Negishi cross-coupling of secondary alkylzinc halides with aryl/heteroaryl halides using Pd–PEPPSI–IPent. *Chemical Communications*, *47*(18), 5181–5183. https://doi.org/10.1039/c0cc04835f

Çetin, M. (2010). *Yeni imidazolyum türü N-Heterosiklik karbenlerin sentezi ve Heck reaksiyonu ile bazı heterohalkalı bileşiklerin türevlendirilmelerindeki uygulamaları. Doktara Tezi, U.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa*.

Das, P., Borah, D., Saha, B., & Sarma, B. (2020). A new PEPPSI type N-heterocyclic carbene palladium(II) complex and its efficiency as a catalyst for Mizoroki-Heck cross-coupling reactions in water. *Journal of Chemical Sciences*, *132*(1), 1–10. https://doi.org/10.1007/s12039-020-1754-y

Dawood, K. M., & El-Deftar, M. M. (2010). Microwave-assisted C-C cross-coupling reactions of aryl and heteroaryl halides in water. *Arkivoc*, *2010*(9), 319–330. https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0011.930

Dehimat, Z. I., Paşahan, A., Tebbani, D., Yaşar, S., & Özdemir, İ. (2017). Synthesis of sterically hindered N-benzyladamantyl substituted benzimidazol-2-ylidene palladium complexes and investigation of their catalytic activity in aqueous medium. *Tetrahedron*, *73*(40), 5940–5945. https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.08.037

Didier, B., Olivier, G., François P., G., Guillemin, J. C., & Guy, B. (2005). Stable Carbenes. *Journal of Organometallic Chemistry*, *690*(23), 5237–5254. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.04.027

Díez-González, S., Marion, N., & Nolan, S. P. (2009). N-heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis. *Chemical Reviews*, *109*(8), 3612–3676. https://doi.org/10.1021/cr900074m

Dorta, R., Scott, N. M., Costabile, C., Cavallo, L., Hoff, C. D., & Nolan, S. P. (2005). Steric and electronic properties of N-heterocyclic carbenes (NHC): A detailed study on their interaction with Ni(CO)4. *Journal of the American Chemical Society*, *127*(8), 2485–2495. https://doi.org/10.1021/ja0438821

Farrugia, L. J. (2012). WinGX and ORTEP for Windows: An update. *Journal of Applied Crystallography*, *45*(4), 849–854. https://doi.org/10.1107/S0021889812029111

Fischer, E. O., & Maasböl, A. (1964). Zur Frage eines Wolfram-Carbonyl-Carben-Komplexes. *Angewandte Chemie*, *76*(14), 645–645. https://doi.org/10.1002/ange.19640761405

Fürstner, A., Seidel, G., Kremzow, D., & Lehmann, C. W. (2003). Preparation of metal-imidazolidin-2-ylidene complexes by oxidative addition. *Organometallics*, *22*(5), 907–909. https://doi.org/10.1021/om021022s

Gacal, E., Denizaltı, S., Kınal, A., Gökçe, A. G., & Türkmen, H. (2018). Sterically hindered N-aryl/benzyl substituted piperidoimidazolin-2-ylidene palladium complexes and their catalytic activities. *Tetrahedron*, *74*(47), 6829–6838. https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.10.003

Gong, J., Liu, G., Du, C., Zhu, Y., & Wu, Y. (2005). Efficient Suzuki coupling of aryl chlorides catalyzed by tricyclohexylphosphine adducts of cyclopalladated ferrocenylimines. *Journal of Organometallic Chemistry*, *690*(17), 3963–3969. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.05.038

Gordillo, Á., De Jesús, E., & López-Mardomingo, C. (2007). Consecutive palladium-catalyzed Hiyama-Heck reactions in aqueous media under ligand-free conditions. *Chemical Communications*, *39*, 4056–4058. https://doi.org/10.1039/b707583a

Gök, Y., Türker, F., Bereket, İ., Barut Celepci, D., & Aktaş, A. (2020). New Pd-PEPPSI complexes bearing meta-cyanobenzyl-Substituted NHC: Synthesis, characterization, crystal structure and catalytic activity in direct C–H arylation of (Hetero)arenes with aryl bromides. *Journal of Molecular Structure*, *1205*. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127608

Guillet, S. G., Voloshkin, V. A., Saab, M., Beliš, M., Van Hecke, K., Nahra, F., & Nolan, S. P. (2020). Understanding existing and designing novel synthetic routes to Pd-PEPPSI-NHC and Pd-PEPPSI-PR3pre-catalysts. *Chemical Communications*, *56*(44), 5953–5956. https://doi.org/10.1039/d0cc02262d

Guram, A. S., & Buchwald, S. L. (1994). Palladium-Catalyzed Aromatic Animations with in Situ Generated Aminostannanes. *Journal of the American Chemical Society*, *116*(17), 7901–7902. https://doi.org/10.1021/ja00096a059

Gürel, Z. (2001). *Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki kullanışları*. (YTU) Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Hahn, F. E., & Jahnke, M. C. (2008). Heterocyclic carbenes: Synthesis and coordination chemistry. *Angewandte Chemie - International Edition*, *47*(17), 3122–3172. https://doi.org/10.1002/anie.200703883

Hartwig, J. F., Paul, F., & Patt, J. (1994). Palladium-Catalyzed Formation of Carbon-Nitrogen Bonds. Reaction Intermediates and Catalyst Improvements in the Hetero Cross-Coupling of Aryl Halides and Tin Amides. *Journal of the American Chemical Society*, *116*(13), 5969–5970. https://doi.org/10.1021/ja00092a058

Heck, K. F., & Nolley, J. P. (1972). Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl, Benzyl, and Styryl Halides. *Journal of Organic Chemistry*, *37*(14), 2320–2322. https://doi.org/10.1021/jo00979a024

Herrmann, W. A. (2010). ChemInform Abstract: N-Heterocyclic Carbenes. Part 31. N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. *ChemInform*, *33*(32), no-no. https://doi.org/10.1002/chin.200232255

Herrmann, W. A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C., & Artus, G. R. J. (1996). N-heterocyclic carbenes[+]: Generation under mild conditions and formation of group 8-10 transition metal complexes relevant to catalysis. *Chemistry - A European Journal*, *2*(7), 772–780. https://doi.org/10.1002/chem.19960020708

Herrmann, W. A., Goossen, L. J., Artus, G. R. J., & Köcher, C. (1997). Metal Complexes of Chiral Imidazolin-2-ylidene Ligands. *Organometallics*, *16*(11), 2472–2477. https://doi.org/10.1021/om960784i

Herrmann, W. A., Gooßen, L. J., & Spiegler, M. (1997). Functionalized imidazoline-2-ylidene complexes of rhodium and palladium. *Journal of Organometallic Chemistry*, *547*(2), 357–366. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(97)00434-8

Herrmann, W. A., Gstöttmayr, C. W. K., Böhm, V. P. W., Herdtweck, E., & Grosche, M. (2002). A defined N-heterocyclic carbene complex for the palladium-catalyzed Suzuki cross-coupling of aryl chlorides at ambient temperatures. *Angewandte Chemie - International Edition*, *41*(8), 1363–1365. https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020415)41:8<1363::AID-ANIE1363>3.0.CO;2-G

Herrmann, W. A., & Köcher, C. (1997). N-Heterocyclic Carbenes**. *Angew Chem.*, *36*, 2162–2187. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.199721621

Hogan, A. M. L., & O'Shea, D. F. (2006). Regioselective carbolithiation of o-amino-(E)-stilbenes: Cascade route to the quinoline scaffold. *Organic Letters*, *8*(17), 3769–3772. https://doi.org/10.1021/ol061348n

Hoi, K. H., Çalimsiz, S., Froese, R. D. J., Hopkinson, A. C., & Organ, M. G. (2011). Amination with Pd-NHC complexes: Rate and computational studies on the effects of the oxidative addition partner. *Chemistry - A European Journal*, *17*(11), 3086–3090. https://doi.org/10.1002/chem.201002988

Ibrahim, M., Malik, I., Mansour, W., Sharif, M., Fettouhi, M., & El Ali, B. (2018). Novel (N-heterocyclic carbene)Pd(pyridine)Br2 complexes for carbonylative Sonogashira coupling reactions: Catalytic efficiency and scope for arylalkynes, alkylalkynes and dialkynes. *Applied Organometallic Chemistry*, *32*(4), 1–11. https://doi.org/10.1002/aoc.4280

Kaloğlu, M., Özdemir, İ., Dorcet, V., Bruneau, C., & Doucet, H. (2017). PEPPSI-Type Palladium-NHC Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in the Direct C5-Arylation of 2-Substituted Thiophene Derivatives with Aryl Halides. *European Journal of Inorganic Chemistry*, *2017*(10), 1382–1391. https://doi.org/10.1002/EJIC.201601452

Kaloğlu, N., Kaloğlu, M., Tahir, M. N., Arıcı, C., Bruneau, C., Doucet, H., Dixneuf, P. H., Çetinkaya, B., & Özdemir, İ. (2018). Synthesis of N-heterocyclic carbene-palladium-PEPPSI complexes and their catalytic activity in the direct C-H bond activation. *Journal of Organometallic Chemistry*, *867*, 404–412. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.10.019

Kaplan, G. (2012). *BİS-İMİDAZOL-Pd(II)-ASETAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE HECK REAKSİYONUNDAKİ UYGULAMALARI*. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa.

Karataş, M. O., Özdemir, N., Alıcı, B., & Özdemir, İ. (2020). N-heterocyclic carbene palladium complexes with different N-coordinated ligands: Comparison of their catalytic activities in Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck reactions. *Polyhedron*, *176*. https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114271

Kascatan-Nebioglu, A., Panzner, M. J., Tessier, C. A., Cannon, C. L., & Youngs, W. J. (2007). N-Heterocyclic carbene-silver complexes: A new class of antibiotics. *Coordination Chemistry Reviews*, *251*(5–6), 884–895. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.08.019

Korukçu, M. Ç. (2021). N-Alkoxycarbonyl / carbamoylmethyl substituted 1H-imidazol-2-yliden- Pd (II) complexes as highly efficient catalysts for Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. *Cumhuriyet Science Journal*, *42*(1), 30–37. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.17776/csj.808828

Korukçu, M. Ç., & Coşkun, N. (2017). Synthesis and catalytic activities of 1-alkoxycarbonyl- and 1-carbamoylmethyl-5-phenyl-3-aryl-3H-imidazol-1-yliden-Pd(II) complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, *832*(Ii), 47–56. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.01.010

Kumar, A., Katari, M., & Ghosh, P. (2013). Understanding the lability of a trans bound pyridine ligand in a saturated six-membered N-heterocyclic carbene based (NHC)PdCl2(pyridine) type complex: A case study. *Polyhedron*, *52*, 524–529. https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.08.038

Kumar, M. R., Park, K., & Lee, S. (2010). Synthesis of amido-N-imidazolium salts and their applications as ligands in suzuki-miyaura reactions: Coupling of hetero- aromatic halides and the synthesis of milrinone and irbesartan. *Advanced Synthesis and Catalysis*, *352*(18), 3255–3266. https://doi.org/10.1002/adsc.201000592

Kühl, O. (2010). *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*. John Wiley & Sons. https://www.wiley.com/en-us/Functionalised+N+Heterocyclic+Carbene+Complexes+-p-9780470712153

Lappert, M. F. (1988). The coordination chemistry of electron-rich alkenes (enetetramines). *Journal of Organometallic Chemistry*, *358*(1–3), 185–213. https://doi.org/10.1016/0022-328X(88)87079-7

Len, C., Bruniaux, S., Delbecq, F., & Parmar, V. S. (2017). Palladium-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling in continuous flow. *Catalysts*, *7*(5), 1–23. https://doi.org/10.3390/catal7050146

Li, D., Tian, Q., Wang, X., Wang, Q., Wang, Y., Liao, S., Xu, P., Huang, X., & Yuan, J. (2021). N-Heterocyclic carbene palladium (II)-pyridine (NHC-Pd (II)-Py) complex catalyzed heck reactions. *Synthetic Communications*, *51*(13), 2041–2052. https://doi.org/10.1080/00397911.2021.1919711

Lin, Y. C., Hsueh, H. H., Kanne, S., Chang, L. K., Liu, F. C., Lin, I. J. B., Lee, G. H., & Peng, S. M. (2013). Efficient PEPPSI-themed palladium N-heterocyclic carbene precatalysts for the mizoroki-heck reaction. *Organometallics*, *32*(14), 3859–3869. https://doi.org/10.1021/om4003297

Listvan, V. N., Gonchar, G. V., Rudenko, E. S., Onishchenko, T. A., & Stasyuk, A. P. (1981). *Synthesis of diarylethylenes with condensed rings by the Wittig reaction*. 1981.

Liu, F. S., He, X. X., Li, Y., Ma, B. B., & Ke, Z. (2016). Sterically Encumbered Tetraarylimidazolium Carbene Pd-PEPPSI Complexes: Highly Efficient Direct Arylation of Imidazoles with Aryl Bromides under Aerobic Conditions. *Organometallics*, *35*(16), 2655–2663. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00391

Liu, F. S., Huang, F. D., Xu, C., Lu, D. D., Shen, D. S., & Li, T. (2018). Pd-PEPPSI-IPentAn Promoted Deactivated Amination of Aryl Chlorides with Amines under Aerobic Conditions. *Journal of Organic Chemistry*, *83*(16), 9144–9155. https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b01205

Lu, H., Wang, L., Yang, F., Wu, R., & Shen, W. (2014). Cross-coupling reactions catalyzed by an N-heterocyclic carbene-Pd(ii) complex under aerobic and CuI-free conditions. *RSC Advances*, *4*(57), 30447–30452. https://doi.org/10.1039/c4ra02480j

Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., Van De Streek, J., & Wood, P. A. (2008). Mercury CSD 2.0 - New features for the visualization and investigation of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, *41*(2), 466–470. https://doi.org/10.1107/S0021889807067908

Marion, N., Díez-González, S., & Nolan, S. P. (2007). N-heterocyclic carbenes as organocatalysts. *Angewandte Chemie - International Edition*, *46*(17), 2988–3000. https://doi.org/10.1002/anie.200603380

Migita, T., Kosugi, M., & Kameyama, M. (1983). Palladium-Catalyzed Aromatic Amination of Aryl Bromides with N,N-Diethylamino-Tributyltin. *Chemistry Letters*, *12*(6), 927–928.

Miyaura, N., Yanagi, T., & Suzuki, a. (1981). Synthetic Communications : An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry The Palladium-Catalyzed Cross- Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases. *Synth. Commun.*, *11*(7), 513–519.

Mizoroki, T., Mori, K., & Ozaki, A. (1971). Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium. Içinde *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (C. 44, Sayı 2, ss. 581–581). https://doi.org/10.1246/bcsj.44.581

Mnasri, A., Al-Ayed, A. S., Özdemir, İ., Gürbüz, N., & Naceur, H. (2021). A new PEPPSI type N-heterocyclic carbene palladium(II) complexes and its efficiency as a catalyst for Mizoroki-Heck cross-coupling reactions in water : Synthesis, Characterization and their antimicrobial and Cytotoxic activities. *Journal of Molecular Structure*, *1234*. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130204

Nawaz, Z., Gürbüz, N., Zafar, M. N., Özdemir, N., Habib, U., Jan, K., & Özdemir, I. (2021). Synthesis of new Pd(NHC)-PEPPSI type complexes as catalysts toward C-C cross-coupling reactions. *Journal of Molecular Structure*, *1243*, 130883. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130883

Normand, A. T., & Cavell, K. J. (2008). Donor-functionalised N-heterocyclic carbene complexes of group 9 and 10 metals in catalysis: Trends and directions. *European Journal of Inorganic Chemistry*, *18*, 2781–2800. https://doi.org/10.1002/ejic.200800323

O'Brien, C. J., Kantchev, E. A. B., Chass, G. A., Hadei, N., Hopkinson, A. C., Organ, M. G., Setiadi, D. H., Tang, T. H., & Fang, D. C. (2005). Towards the rational design of palladium-N-heterocyclic carbene catalysts by a combined experimental and computational approach. *Tetrahedron*, *61*(41), 9723–9735. https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.07.101

Oehninger, L., Rubbiani, R., & Ott, I. (2013). N-Heterocyclic carbene metal complexes in medicinal chemistry. *Dalton Transactions*, *42*(10), 3269–3284. https://doi.org/10.1039/c2dt32617e

Organ, M. G., Abdel-Hadi, M., Avola, S., Dubovyk, I., Hadei, N., Kantchev, E. A. B., O'Brien, C. J., Sayah, M., & Valente, C. (2008). Pd-catalyzed aryl amination mediated by well defined, N-heterocyclic carbene (NHC)-Pd precatalysts, PEPPSI. *Chemistry - A European Journal*, *14*(8), 2443–2452. https://doi.org/10.1002/chem.200701621

Organ, M. G., Avola, S., Dubovyk, I., Hadei, N., Kantchev, E. A. B., O'Brien, C. J., & Valente, G. (2006). A user-friendly, all-purpose Pd-NHC (NHC = N-heterocyclic carbene) precatalyst for the Negishi reaction: A step towards a universal cross-coupling catalyst. *Chemistry - A European Journal*, *12*(18), 4749–4755. https://doi.org/10.1002/chem.200600206

Organ, M. G., Çalimsiz, S., Sayah, M., Hoi, K. H., & Lough, A. J. (2009). Pd-PEPPSI-IPent: An Active, Sterically Demanding Cross-Coupling Catalystand its application in the synthesis of tetra-ortho-substituted biaryls. *Angewandte Chemie - International Edition*, *48*(13), 2383–2387. https://doi.org/10.1002/anie.200805661

Organ, M. G., Çalimsiz, S., Sayah, M., Mallik, D., & Organ, M. G. (2010). Pd-PEPPSI-IPent: Low-temperature negishi cross-coupling for the preparation of highly functionalized, tetra-ortho-substituted biaryls. *Angewandte Chemie - International Edition*, *49*(11), 2014–2017. https://doi.org/10.1002/anie.200906811

Organ, M. G., Chass, G. A., Fang, D. C., Hopkinson, A. C., & Valente, C. (2008). Pd-NHC (PEPPSI) complexes: Synthetic utility and computational studies into their reactivity. *Synthesis*, *17*, 2776–2797. https://doi.org/10.1055/s-2008-1067225

Organ, M. G., O'Brien, C. J., Kantchev, E. A. B., Valente, C., Hadei, N., Chass, G. A., Lough, A., & Hopkinson, A. C. (2006). Easily prepared air- and moisture-stable Pd-NHC (NHC = N-heterocyclic carbene) complexes: A reliable, user-friendly, highly active palladium precatalyst for the Suzuki-Miyaura reaction. *Chemistry - A European Journal*, *12*(18), 4743–4748. https://doi.org/10.1002/chem.200600251

Organ, M. G., Sharif, S., Rucker, R. P., Chandrasoma, N., Mitchell, D., Rodriguez, M. J., & Froese, R. D. J. (2015). Selective Monoarylation of Primary Amines Using the Pd-PEPPSI-IPentCl Precatalyst. *Angewandte Chemie - International Edition*, *54*(33), 9507–9511. https://doi.org/10.1002/anie.201502822

Osińska, M., Gniewek, A., & Trzeciak, A. M. (2016). Suzuki-Miyaura and Hiyama coupling catalyzed by PEPPSI-type complexes with non-bulky NHC ligand. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *418–419*, 9–18. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.03.022

Öfele, K. (1968). 1,3-Dimethyl-4-imidazolinyliden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex. *Journal of Organometallic Chemistry*, *12*(3), P42–P43. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)88691-X

Özdemir, I., Demir, S., Gök, Y., Çetinkaya, E., & Çetinkaya, B. (2004). Synthesis of novel palladium-carbene complexes as efficient catalysts for amination of aryl chlorides in ionic liquid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *222*(1–2), 97–102. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.07.024

Özdemir, I., Demir, S., Şahin, O., Büyükgüngör, O., & Çetinkaya, B. (2010). Palladium N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, characterization and catalytic properties in amination. *Journal of Organometallic Chemistry*, *695*(10–11), 1555–1560. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.03.013

Özdemir, İ., İmik, F., & Yaşar, S. (2019a). Synthesis and investigation of catalytic activity of phenylene – And biphenylene bridged bimetallic Palladium-PEPPSI complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, *896*, 162–167. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.06.019

Özdemir, İ., İmik, F., & Yaşar, S. (2019b). Synthesis of bridged palladium-PEPPSI complexes and catalytic studies in C–C cross-coupling reactions. *Inorganica Chimica Acta*, *495*(May). https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.118969

Penso, M., Albanese, D., Landini, D., & Lupi, V. (2003). Biaryl formation: Palladium catalyzed cross-coupling reactions between hypervalent silicon reagents and aryl halides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *204–205*, 177–185. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00297-8

Pooi, B., Lee, J., Choi, K., Hirao, H., & Hong, S. H. (2014). Tandem insertion-cyclization reaction of isocyanides in the synthesis of 1,4-diaryl-1H-imidazoles: Presence of N-arylformimidate intermediate. *Journal of Organic Chemistry*, *79*(19), 9231–9245. https://doi.org/10.1021/jo501652w

Ray, L., Barman, S., Shaikh, M. M., & Ghosh, P. (2008). Highly convenient amine-free sonogashira coupling in air in a polar mixed aqueous medium by trans- and cis-[(NHC)2PdX2] (X = Cl, Br) complexes of N/O-functionalized N-heterocyclic carbenes. *Chemistry - A European Journal*, *14*(22), 6646–6655. https://doi.org/10.1002/chem.200800301

Reddy, M. V. K., Anusha, G., & Reddy, P. V. G. (2020). Sterically enriched bulky 1,3-bis(: N, N ′-aralkyl)benzimidazolium based Pd-PEPPSI complexes for Buchwald-Hartwig amination reactions. *New Journal of Chemistry*, *44*(27), 11694–11703. https://doi.org/10.1039/d0nj01294g

Ren, G., Cui, X., Yang, E., Yang, F., & Wu, Y. (2010). Study on the Heck reaction promoted by carbene adduct of cyclopalladated ferrocenylimine and the related reaction mechanism. *Tetrahedron*, *66*(23), 4022–4028. https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.04.040

Schrock, R. R. (1974). An “alkylcarbene” complex of tantalum by intramolecular α-hydrogen abstraction [28]. *Journal of the American Chemical Society*, *96*(21), 6796–6797. https://doi.org/10.1021/ja00828a061

Sheldrick, G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, *64*(1), 112–122. https://doi.org/10.1107/S0108767307043930

Sheldrick, G. M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, *71*(Md), 3–8. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218

Simoni, D., Giannini, G., Roberti, M., Rondanin, R., Baruchello, R., Rossi, M., Grisolia, G., Invidiata, F. P., Aiello, S., Marino, S., Cavallini, S., Siniscalchi, A., Gebbia, N., Crosta, L., Grimaudo, S., Abbadessa, V., Di Cristina, A., & Tolomeo, M. (2005). Studies on the apoptotic activity of natural and synthetic retinoids: Discovery of a new class of synthetic terphenyls that potently support cell growth and inhibit apoptosis in neuronal and HL-60 cells. *Journal of Medicinal Chemistry*, *48*(13), 4293–4299. https://doi.org/10.1021/jm049080y

Szostak, M., Lei, P., Meng, G., Ling, Y., An, J., & Szostak, M. (2017). Pd-PEPPSI: Pd-NHC Precatalyst for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions of Amides. *Journal of Organic Chemistry*, *82*(13), 6638–6646. https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b00749

Şahin, N. (2018). Dikloro [1-(2-metil-2-propenil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil) benzimidazol-2-iliden] piridin paladyum(II) Kompleksinin Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu, Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimelerindeki Katalitik Aktivitesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *22*(Özel), 105. https://doi.org/10.19113/sdufbed.19673

Şahin, N., Sémeril, D., Brenner, E., Matt, D., Özdemir, I., Kaya, C., & Toupet, L. (2013). Resorcinarene-Functionalised Imidazolium Salts as Ligand Precursors for Palladium-Catalysed Suzuki-Miyaura Cross-Couplings. *ChemCatChem*, *5*(5), 1116–1125. https://doi.org/10.1002/cctc.201200716

Şahin, N., Serdaroğlu, G., Düşünceli, S. D., Tahir, M. N., Arıcı, C., & Özdemir, İ. (2019). Direct arylation of heteroarenes by PEPPSI-type palladium–NHC complexes and representative quantum chemical calculations for the compound which the structure was determined by X-ray crystallography. *Journal of Coordination Chemistry*, *72*(19–21), 3258–3284. https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1692202

Terashima, M., Ishikura, M., & Oda, I. (1985). A Simple and Regioselective Preparation of 2- or 3-Substituted Quinoline Derivatives via Dialkylquinolylboranes. *Heterocycles*, *23*(9), 2375. https://doi.org/10.3987/r-1985-09-2375

Tian, X., Lin, J., Zou, S., Lv, J., Huang, Q., Zhu, J., Huang, S., & Wang, Q. (2018). [Pd(IPr*R)(acac)Cl]: Efficient bulky Pd-NHC catalyst for Buchwald-Hartwig C-N cross-coupling reaction. *Journal of Organometallic Chemistry*, *861*, 125–130. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.02.035

Türkmen, H., & Kani, I. (2013). Synthesis, characterization, and reactivity of palladium(II) complexes containing piperidoimidazolin-2-ylidene. *Applied Organometallic Chemistry*, *27*(8), 489–493. https://doi.org/10.1002/aoc.3015

Valdés, H., Poyatos, M., Ujaque, G., & Peris, E. (2015). Experimental and theoretical approaches to the influence of the addition of pyrene to a series of Pd and Ni NHC-based complexes: Catalytic consequences. *Chemistry - A European Journal*, *21*(4), 1578–1588. https://doi.org/10.1002/chem.201404618

Valente, C., Çalimsiz, S., Hoi, K. H., Mallik, D., Sayah, M., & Organ, M. G. (2012). The development of bulky palladium NHC complexes for the most-challenging cross-coupling reactions. *Angewandte Chemie - International Edition*, *51*(14), 3314–3332. https://doi.org/10.1002/anie.201106131

Waltman, W., & Robert H., G. (2004). A New Class of Chelating N-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Complexes with Palladium. *Journal of Organometallic Chemistry*, *23*, 3105–3107. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.01.028

Wang, H. M. J., & Lin, I. J. B. (1998). Facile synthesis of silver(I)-carbene complexes. Useful carbene transfer agents. *Organometallics*, *17*(5), 972–975. https://doi.org/10.1021/om9709704

Wanzlick, H. -W, & Schikora, E. (1961). Ein nucleophiles Carben. *Chemische Berichte*, *94*(9), 2389–2393. https://doi.org/10.1002/cber.19610940905

Wanzlick, H. -W, & Schönherr, H. -J. (1968). Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. *Angewandte Chemie International Edition in English*, *7*(2), 141–142. https://doi.org/10.1002/anie.196801412

Yasar, S., Cavell, K. J., Ward, B. D., & Kariuki, B. (2011). Novel quasi-scorpionate ligand structures based on a bis-N-heterocyclic carbene chelate core: Synthesis, complexation and catalysis. *Applied Organometallic Chemistry*, *25*(5), 374–382. https://doi.org/10.1002/aoc.1773

Zhang, Y., César, V., & Lavigne, G. (2015). Efficient and versatile buchwald-hartwig amination of (hetero)aryl chlorides using the Pd-PEPPSI-IPr(NMe2)2 precatalyst in the presence of carbonate base. *European Journal of Organic Chemistry*, *2015*(9), 2042–2050. https://doi.org/10.1002/ejoc.201500030

Zhu, L., Ye, Y. M., & Shao, L. X. (2012). Well-defined NHC-Pd(II)-Im (NHC=N-heterocyclic carbene; Im=1-methylimidazole) complex catalyzed C-N coupling of primary amines with aryl chlorides. *Tetrahedron*, *68*(10), 2414–2420. https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.01.008

EKLER

EK 1 **1e-g** Bileşiklerinin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve HRMS Spektrumları

EK 2 **2e-g** Bileşiklerinin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve HRMS Spektrumları

EK 3 **3** Bileşiklerinin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, HRMS ve FT-IR Spektrumları

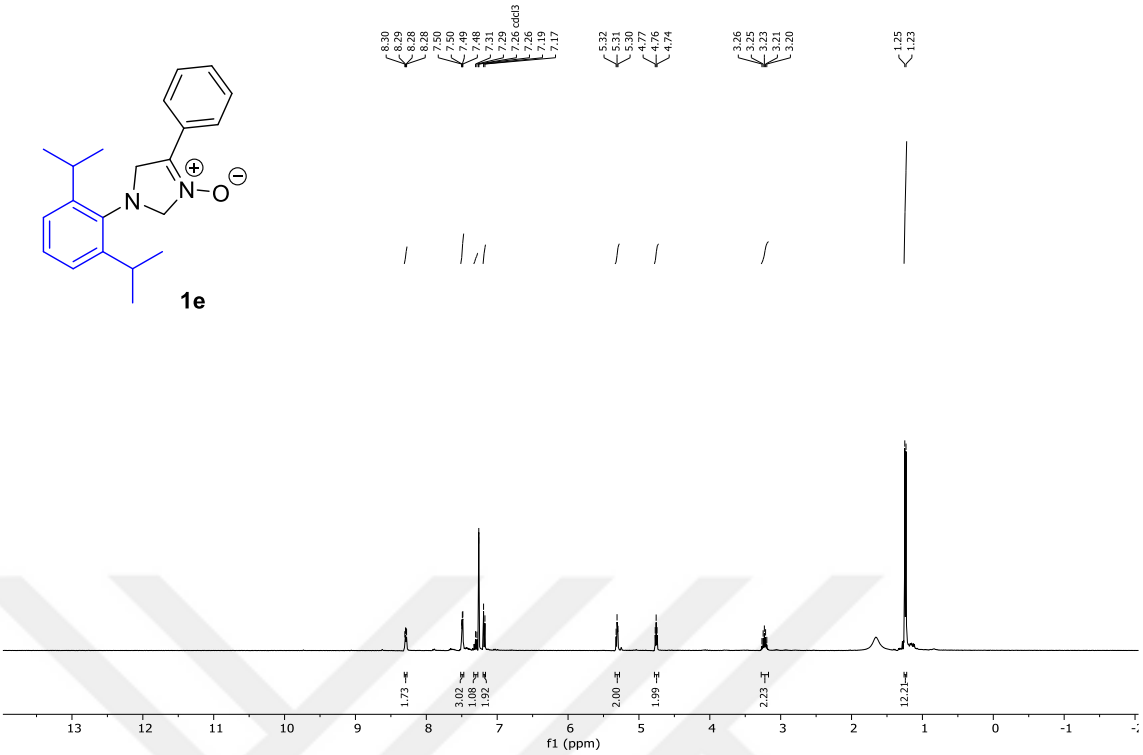
EK 4 **4** Bileşiklerinin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, HRMS ve FT-IR Spektrumları

EK 5 **5** Bileşiklerinin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve **5l** ile **5o** Bileşiğinin HRMS Spektrumları

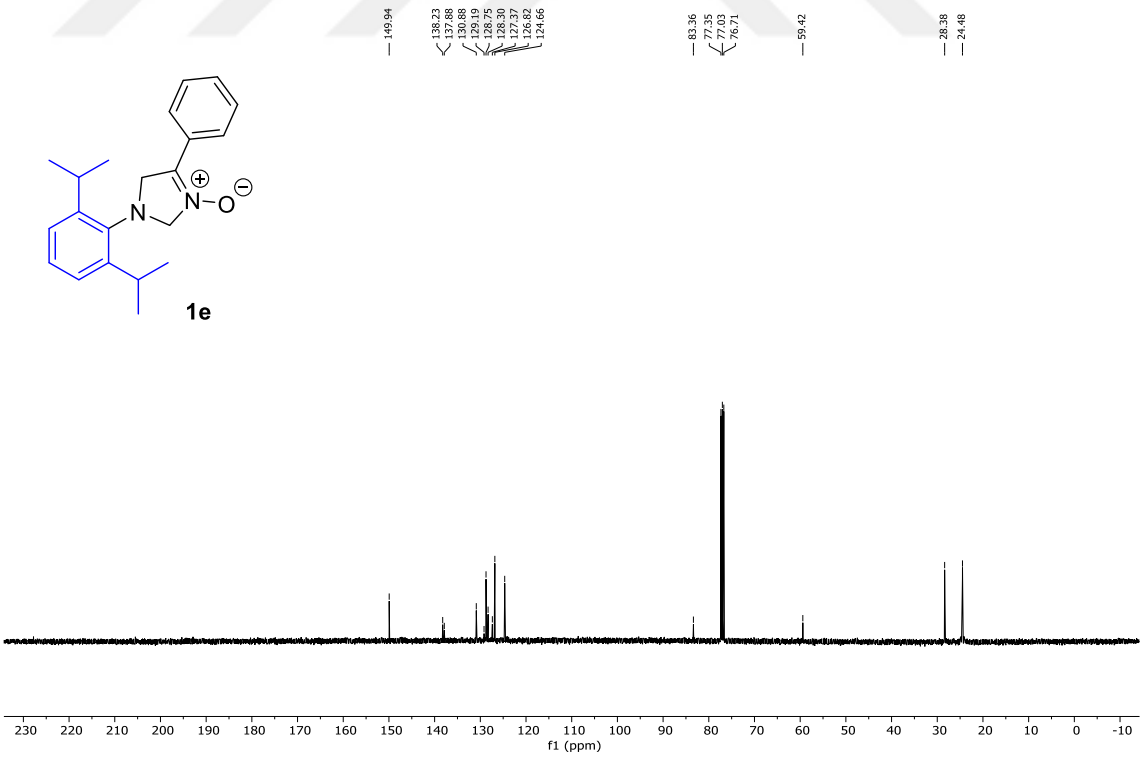
EK 6 **6** Bileşiklerinin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR Spektrumları

EK 7 **4b** Bileşiğinin Tek kristal X-ışını Kırınım Parametreleri

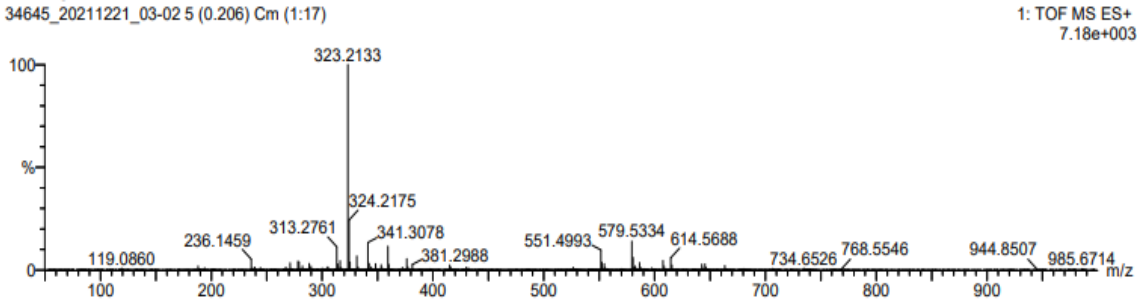
EK 1. 1e-g Bileşiklerinin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve HRMS Spektrumları



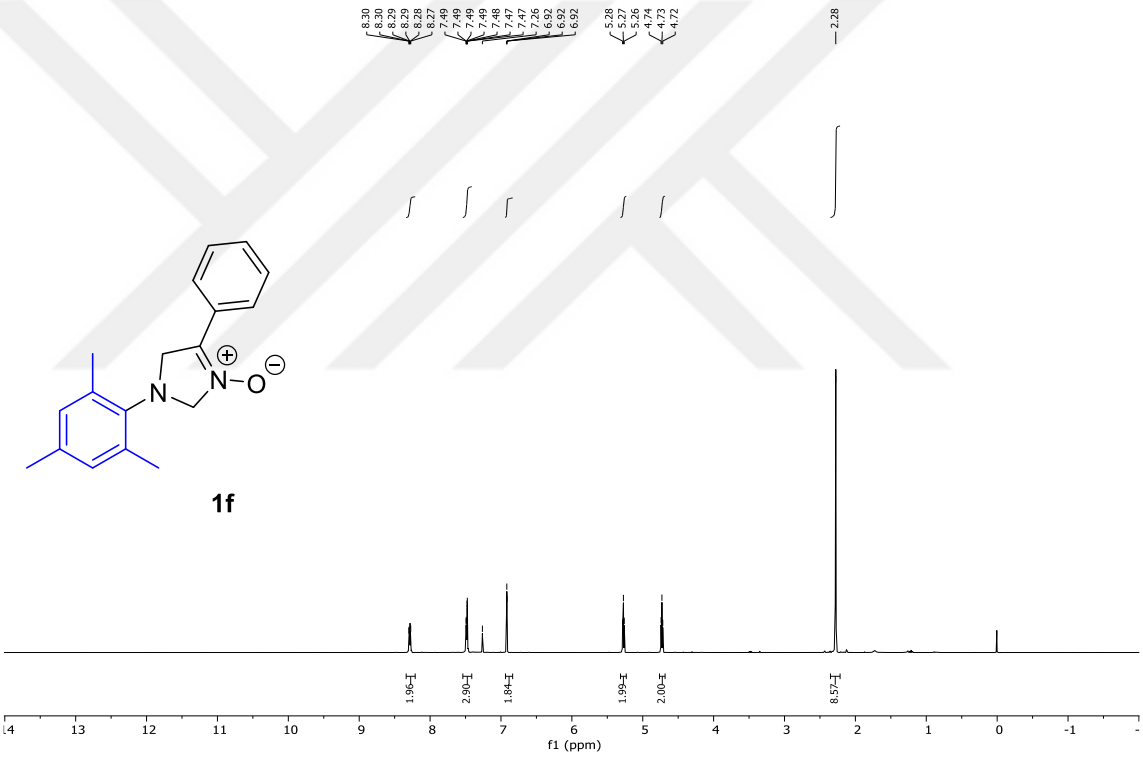
EK-1.1. 1e Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



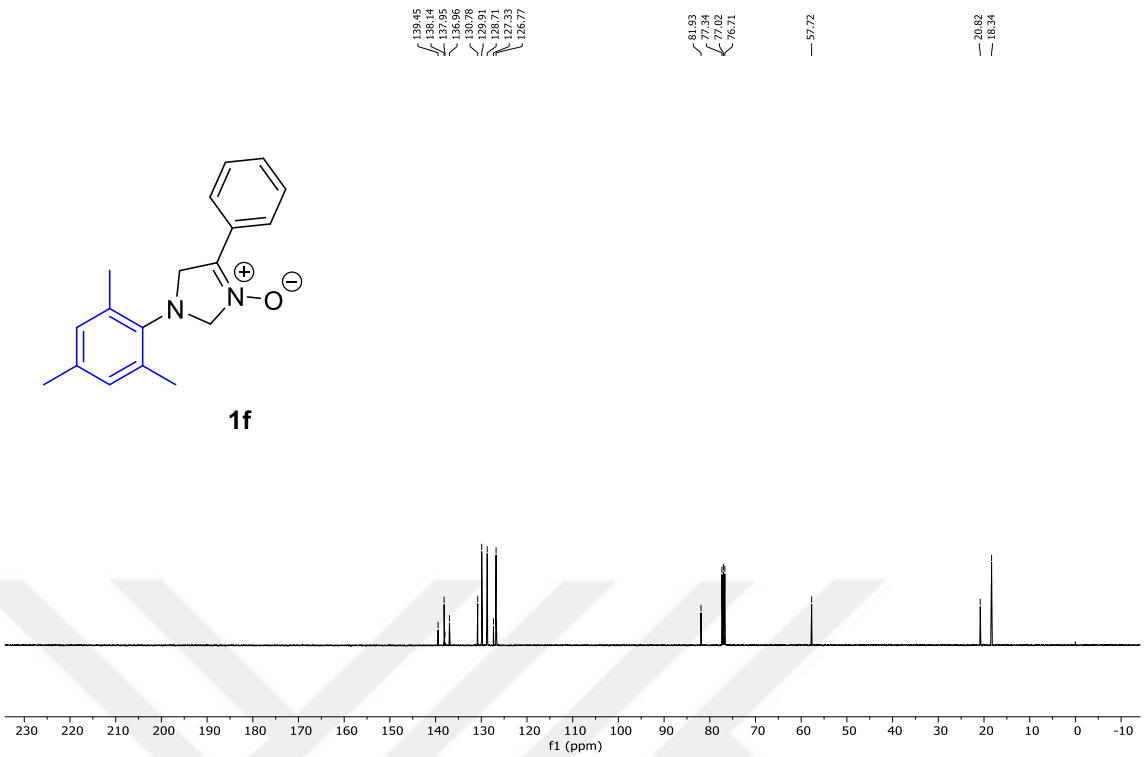
EK-1.2. 1e Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



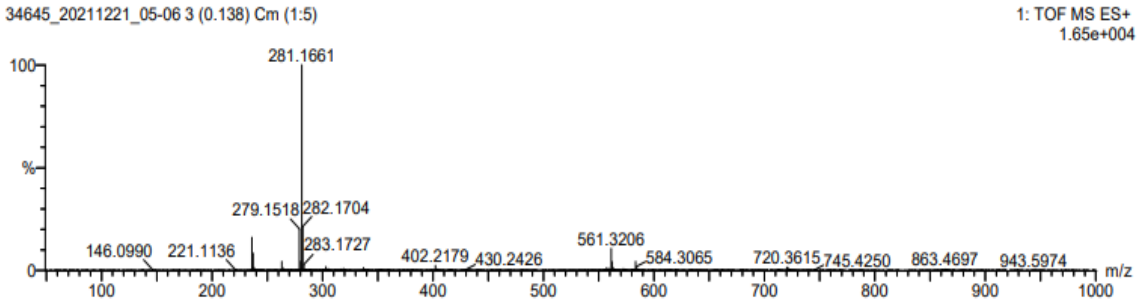
EK-1.3. 1e Bileşiğinin HRMS Spektrumu



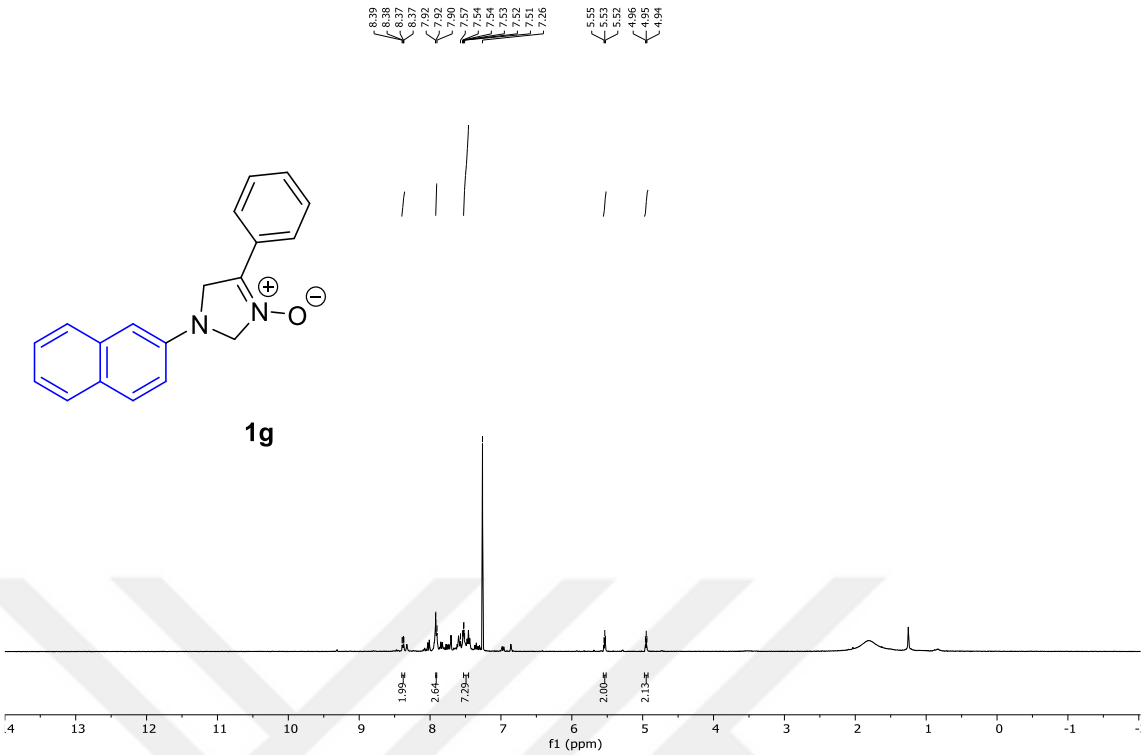
EK-1.4. 1f Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



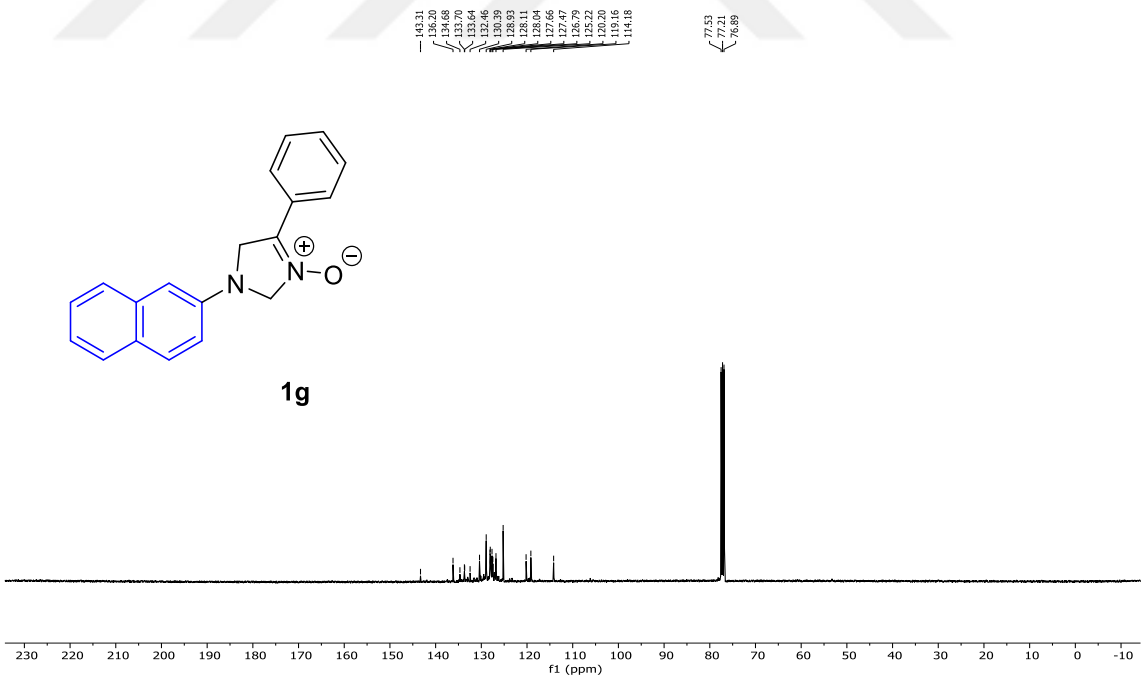
EK-1.5. 1f Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



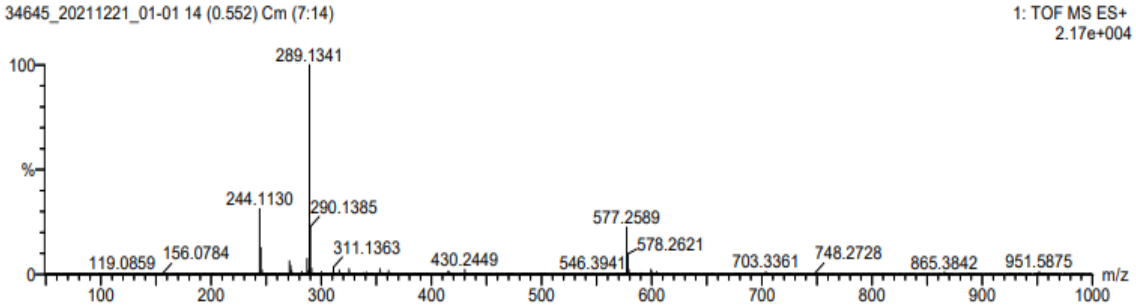
EK-1.6. 1f Bileşiğinin HRMS Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



EK-1.7. 1g Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)

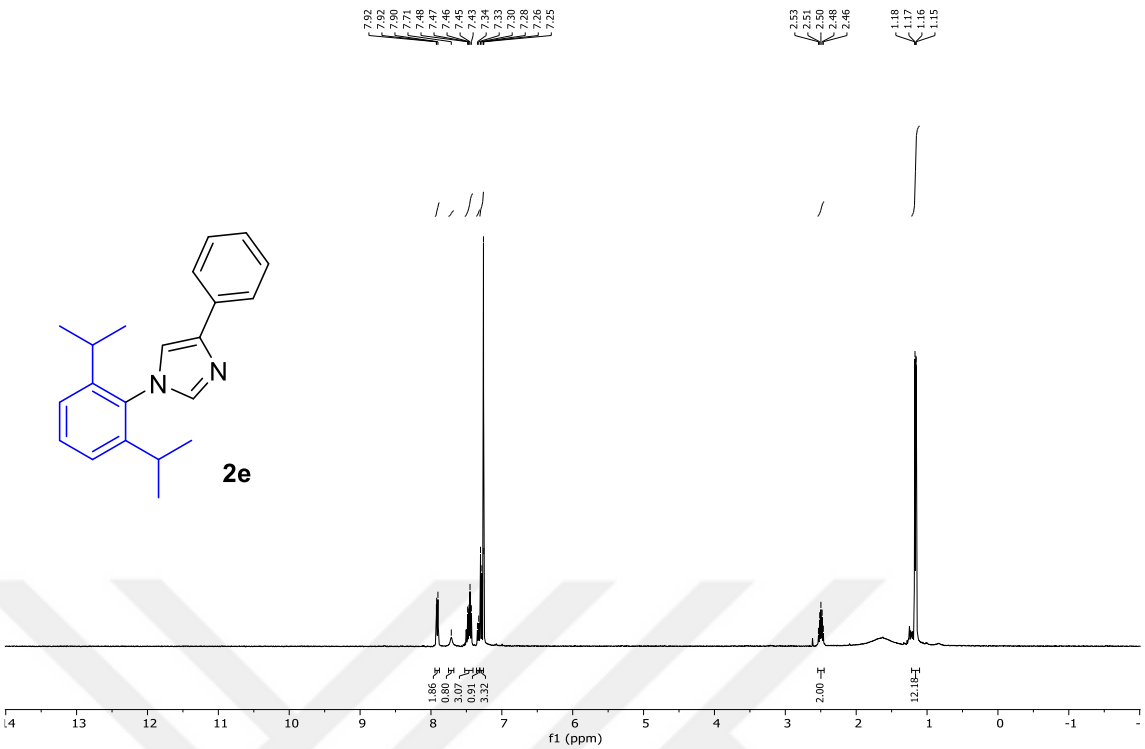


EK-1.8. 1g Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)

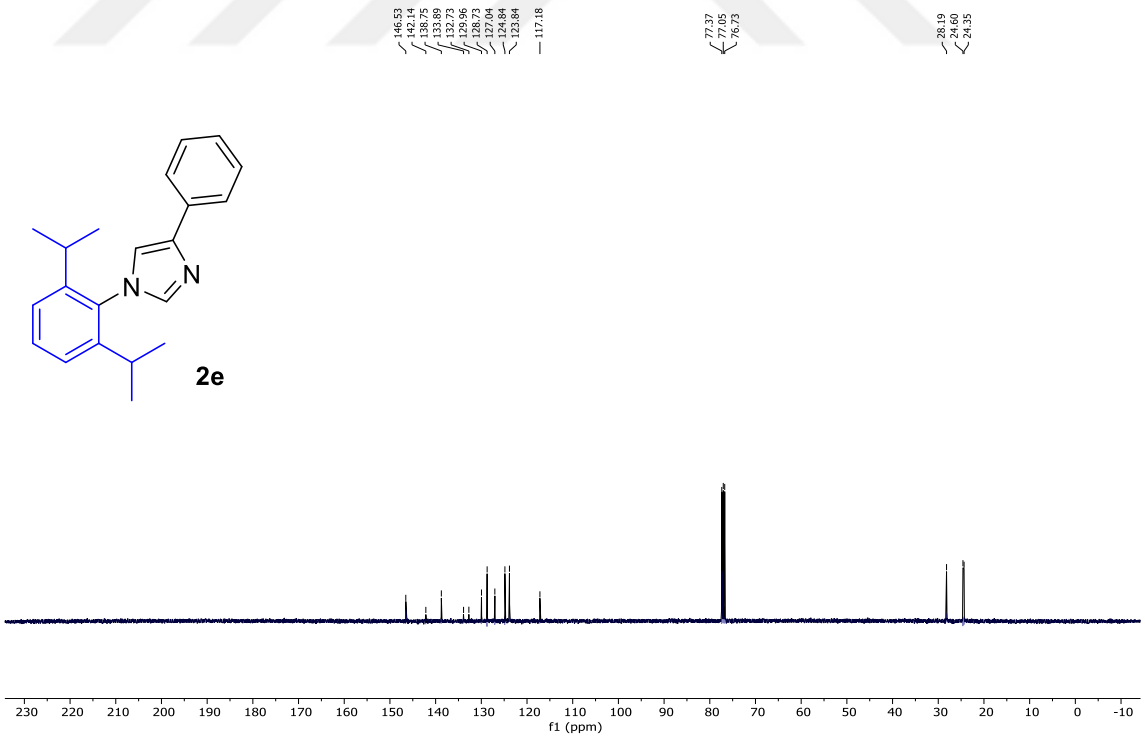


EK-1.8. 1g Bileşiğinin HRMS Spektrumu

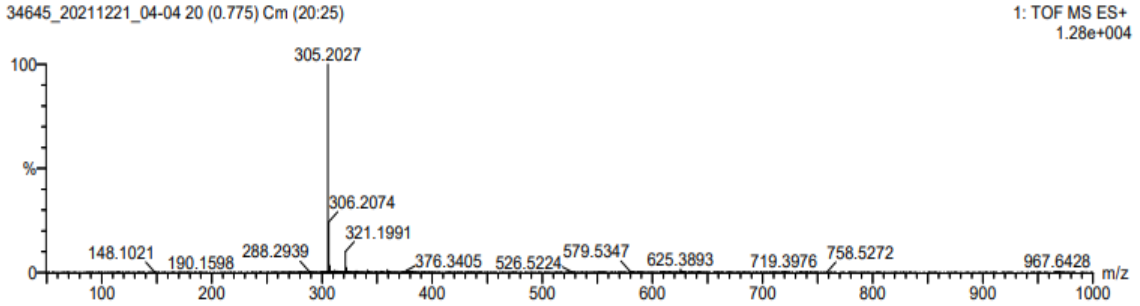
EK 2. 2e-g Bileşiklerinin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve HRMS Spektrumları



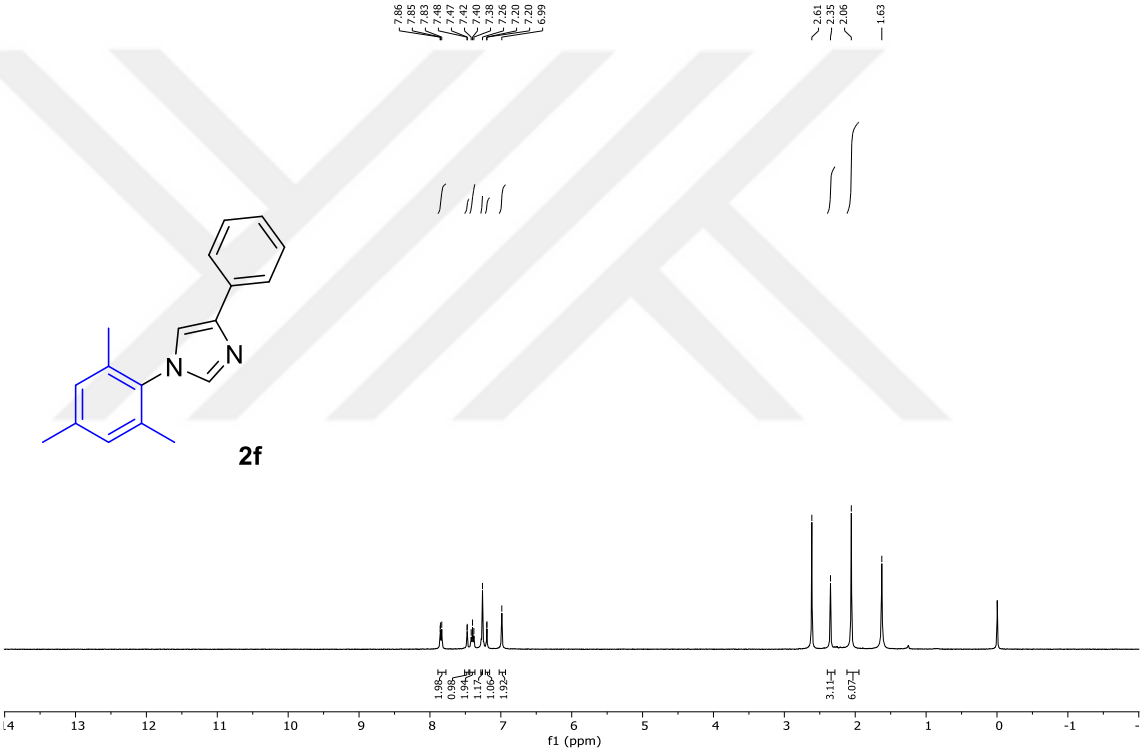
EK-2.1. 2e Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



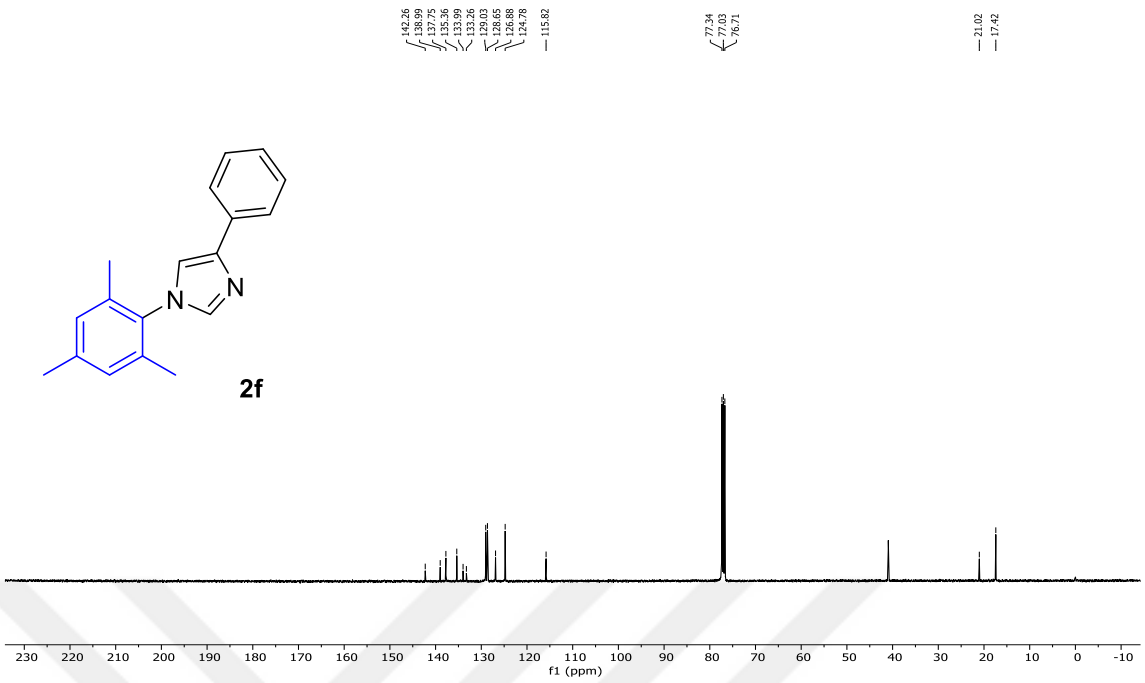
EK-2.2. 2e Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



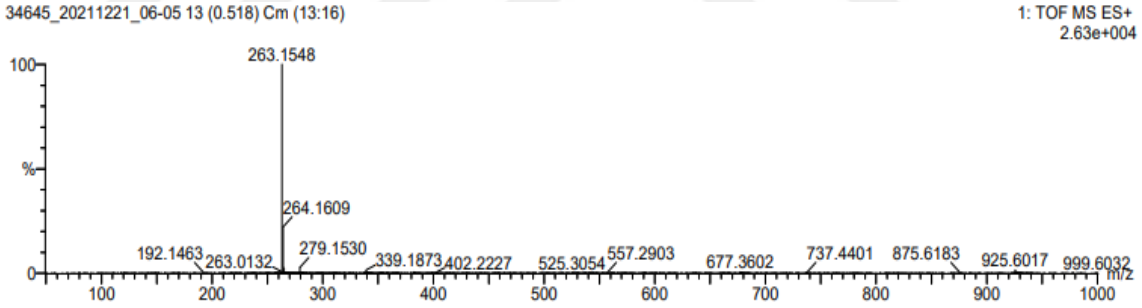
EK-2.3. 2e Bileşiğinin HRMS Spektrumu



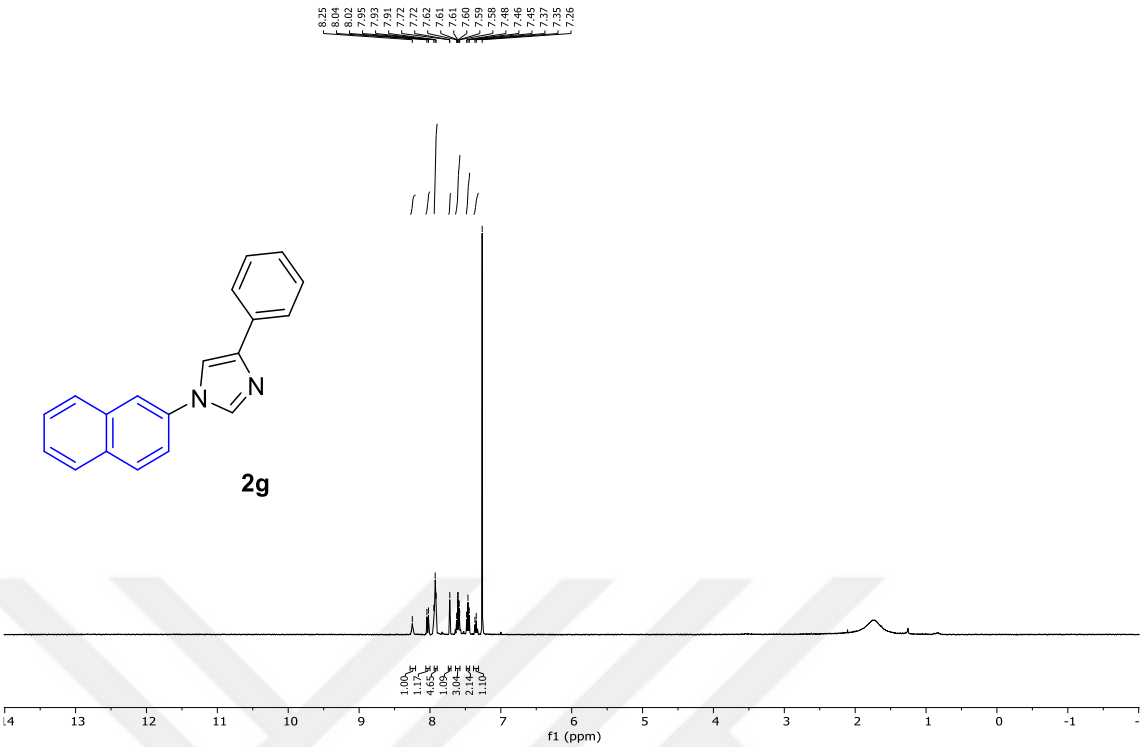
EK-2.4. 2f Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



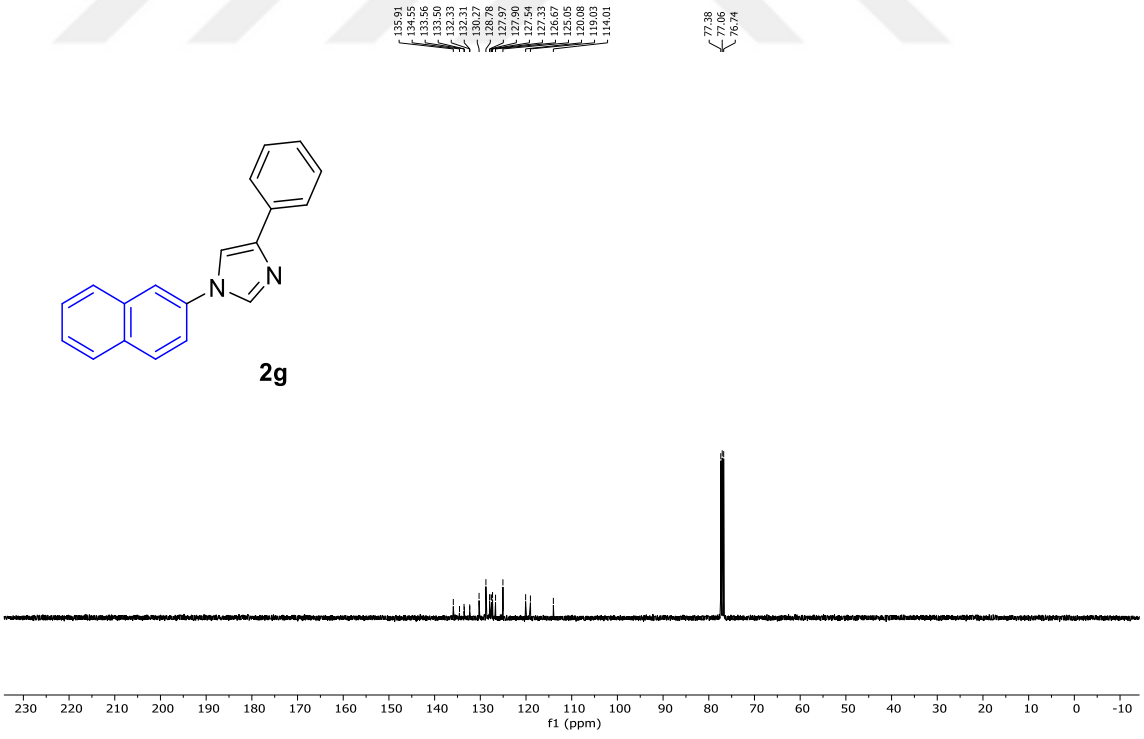
EK-2.5. 2f Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



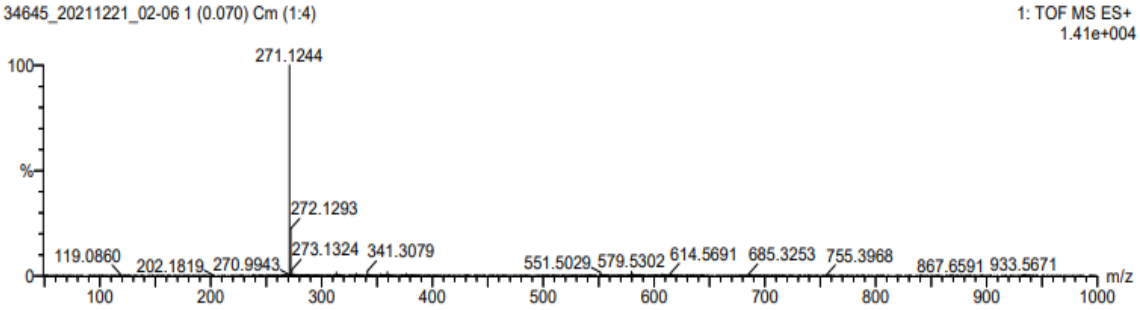
EK-2.6. 2f Bileşiğinin HRMS Spektrumu



EK-2.7. 2g Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)

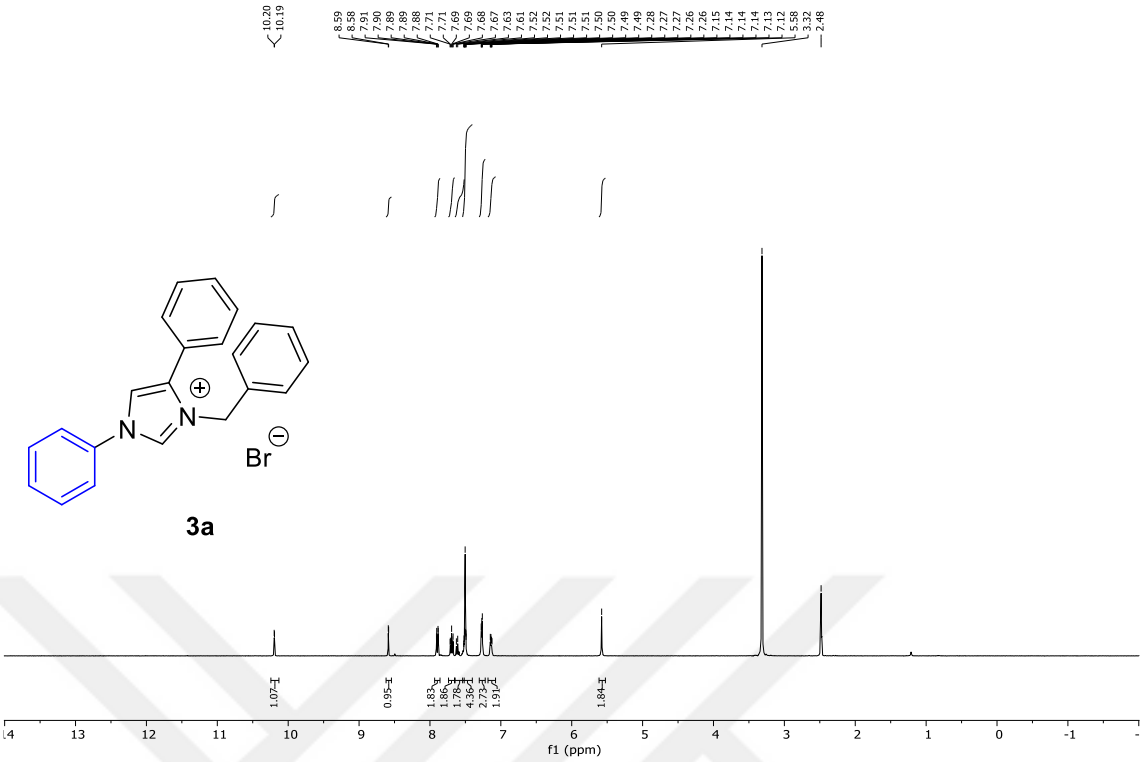


EK-2.8. 2g Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)

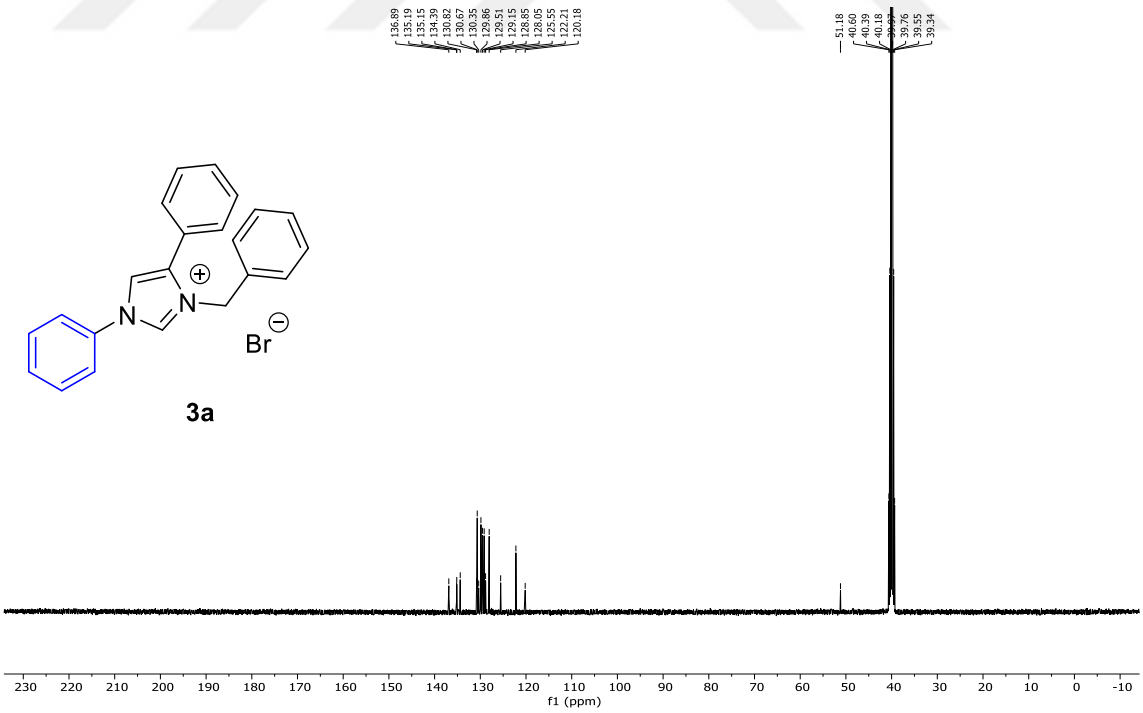


EK-2.9. 2g Bileşiğinin HRMS Spektrumu

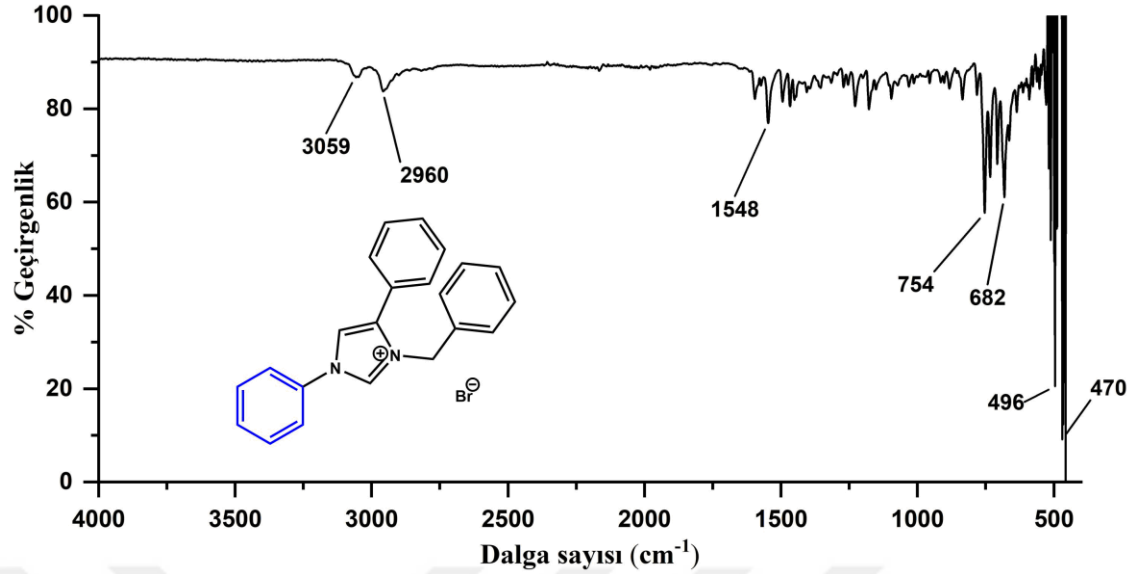
EK 3. 3 Bileşiklerinin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve HRMS Spektrumları



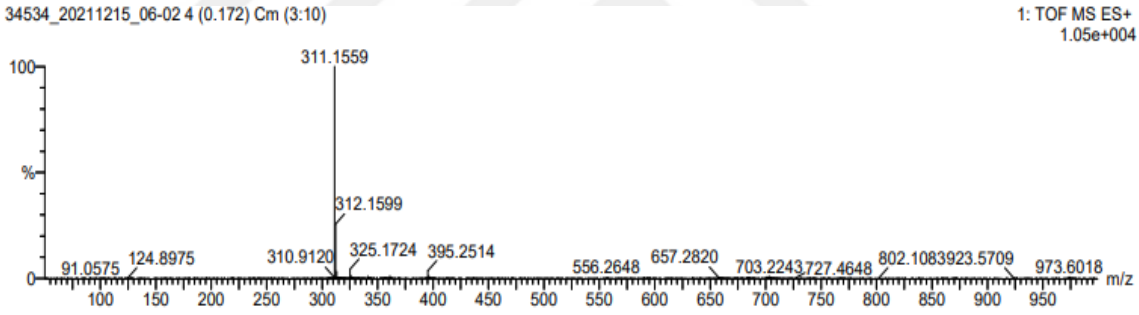
EK-3.1. 3a Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6)



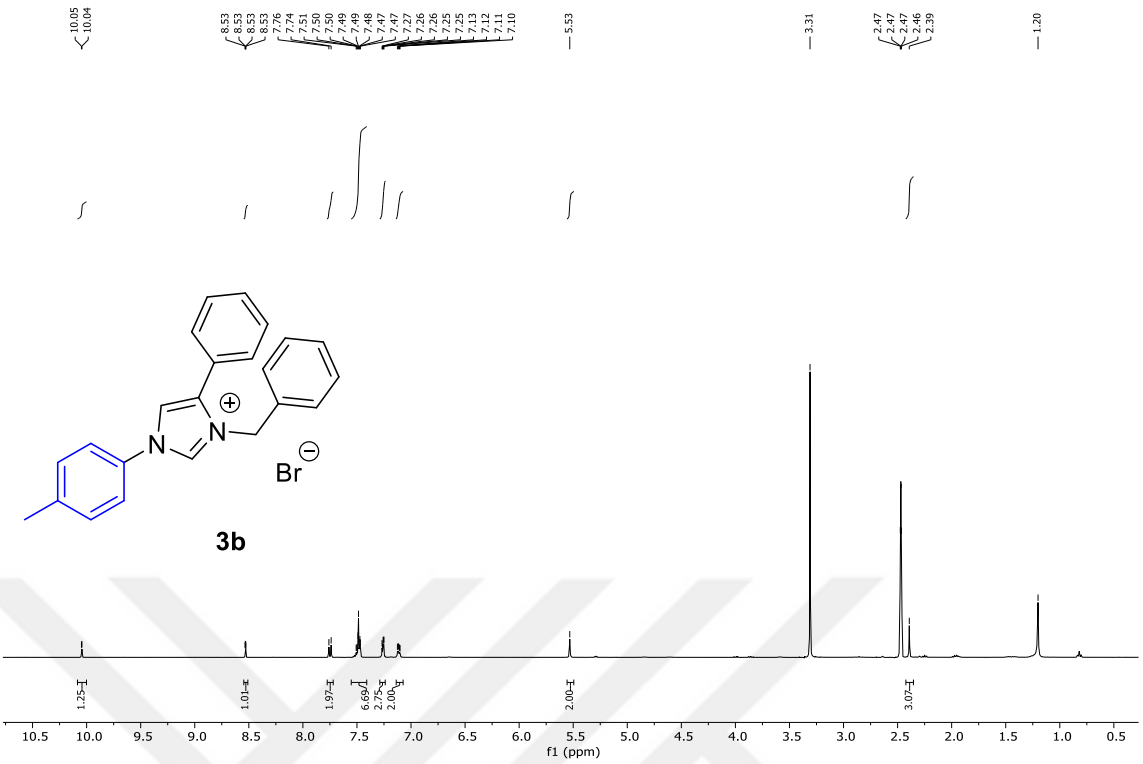
EK-3.2. 3a Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu



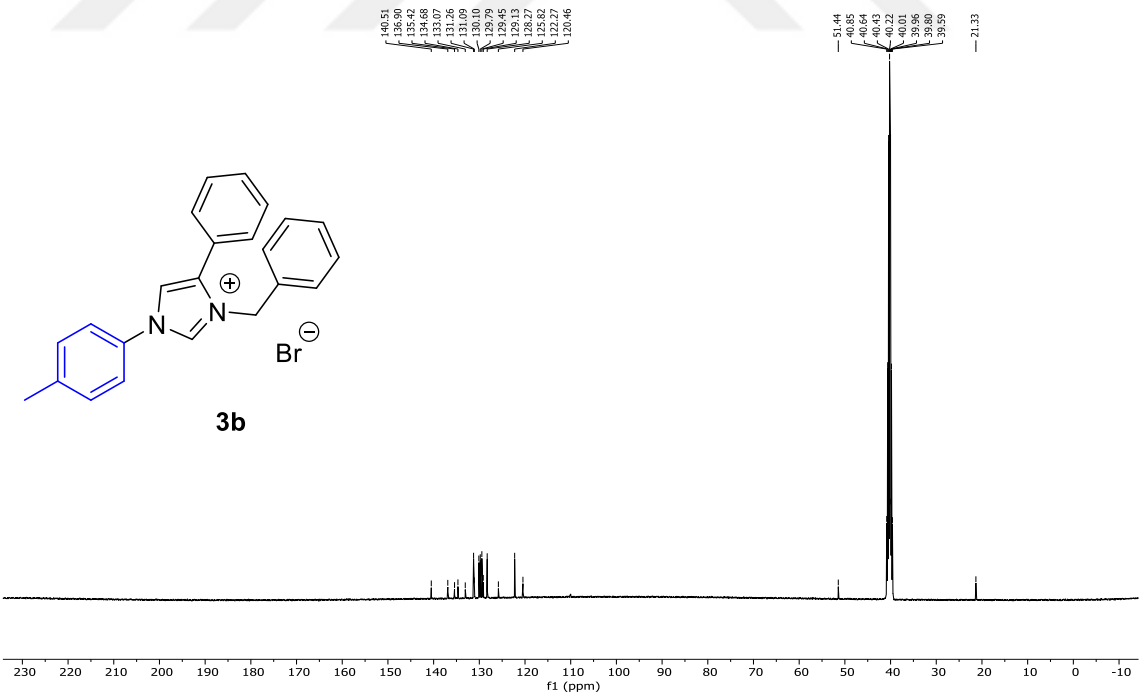
EK-3.3. 3a Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



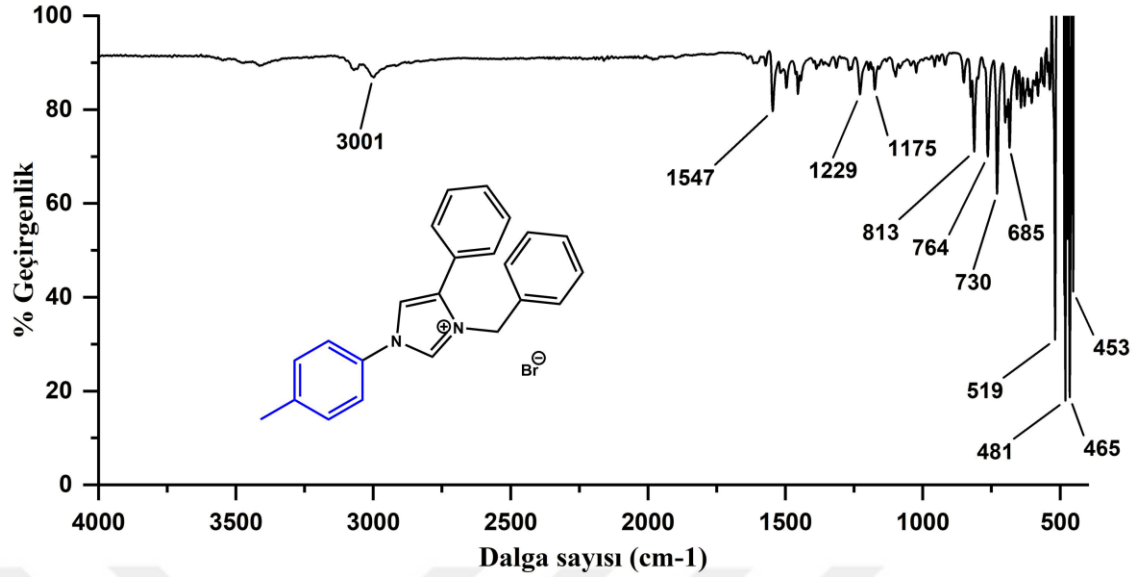
EK-3.4. 3a Bileşiğinin HRMS Spektrumu



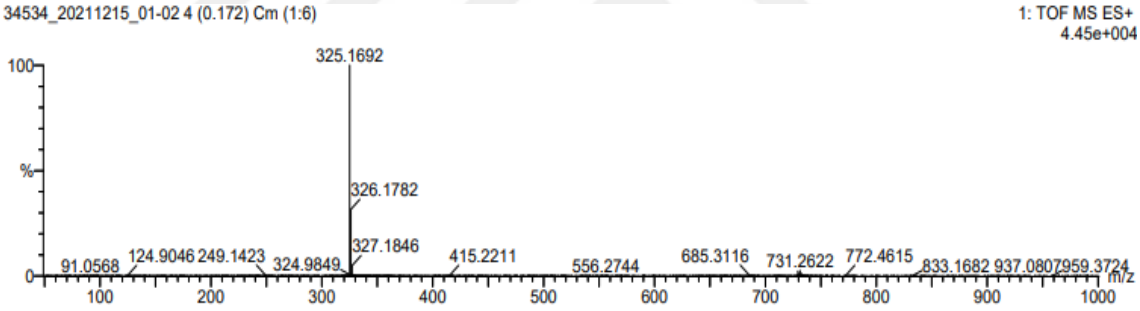
EK-3.5. 3b Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6)



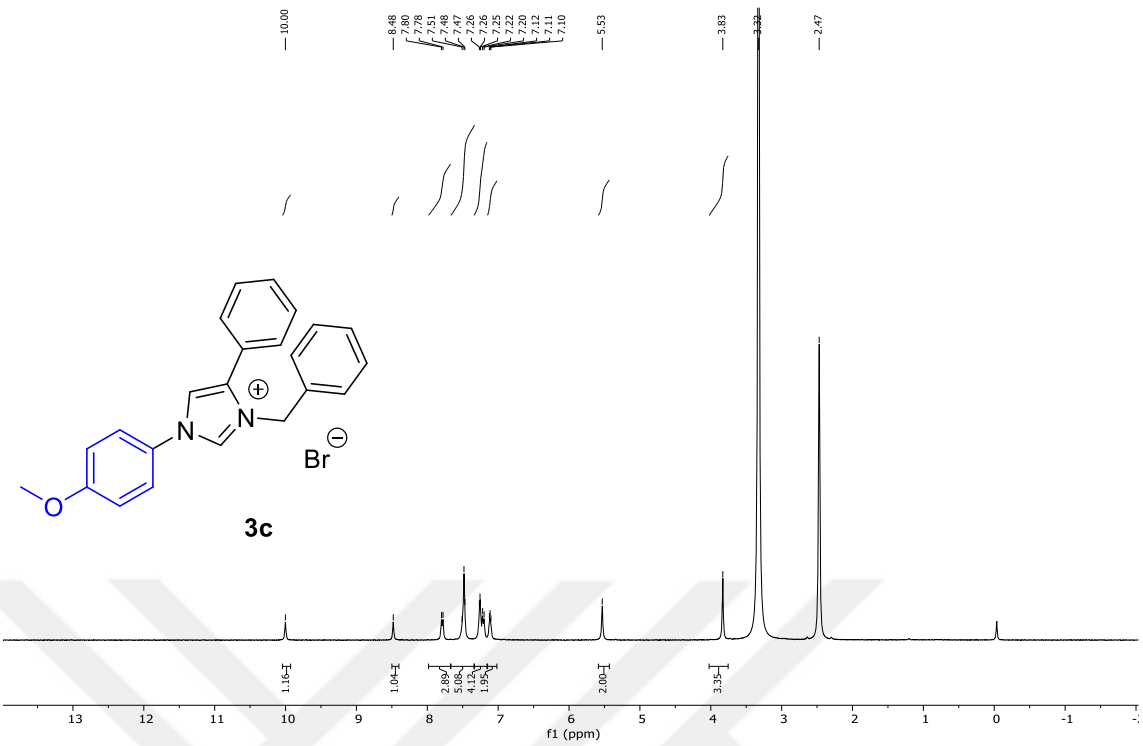
EK-3.6. 3b Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, DMSO-d_6)



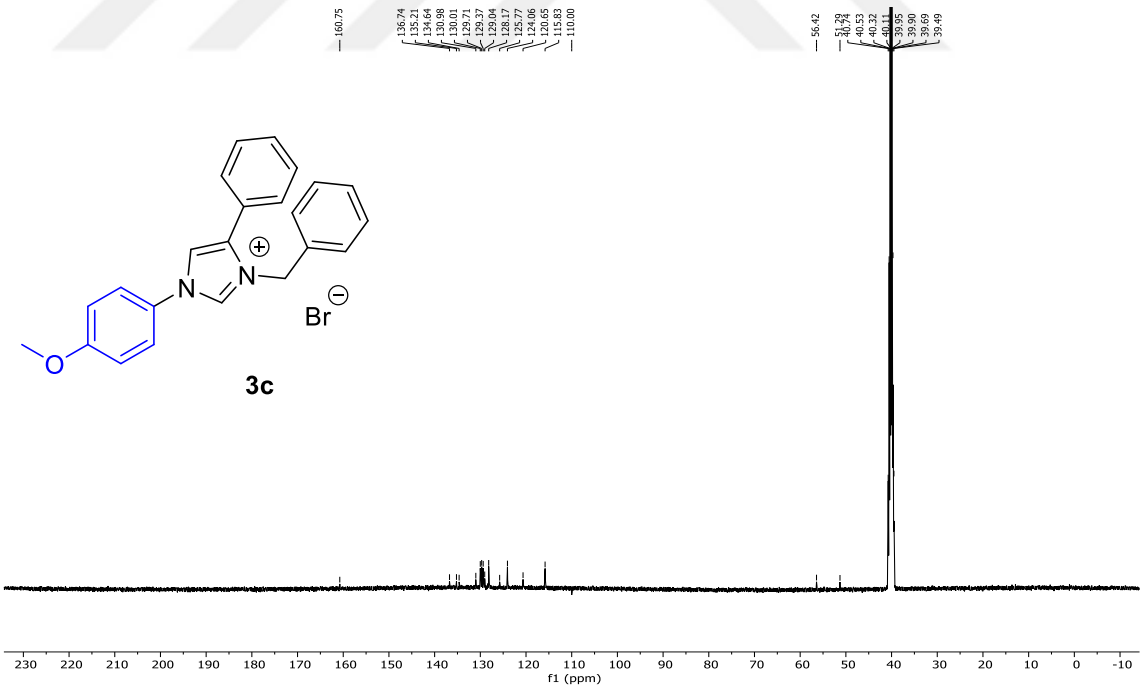
EK-3.7. 3b Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



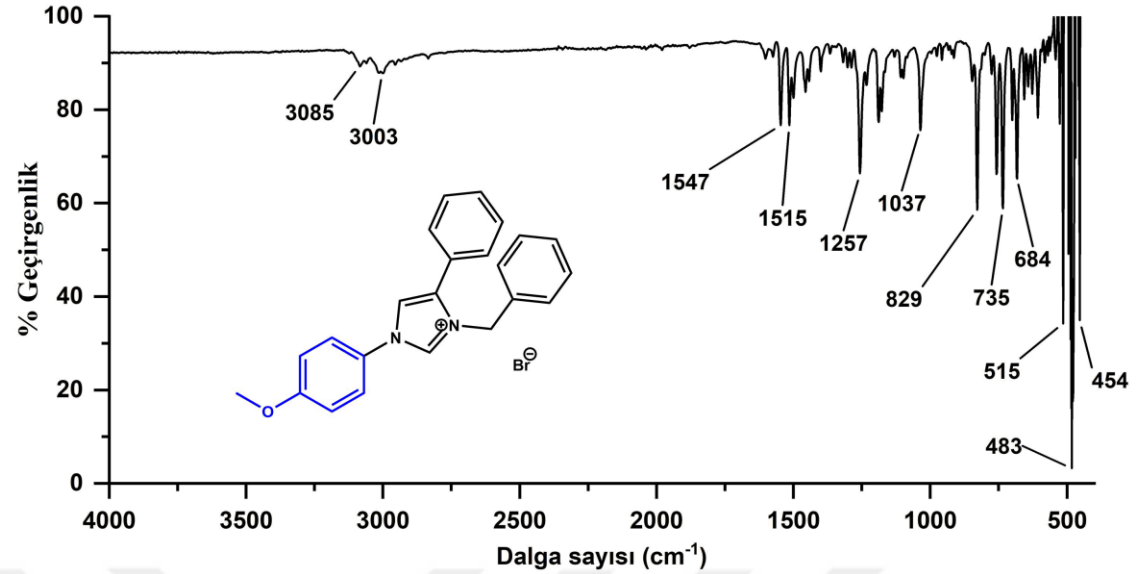
EK-3.8. 3b Bileşiğinin HRMS Spektrumu



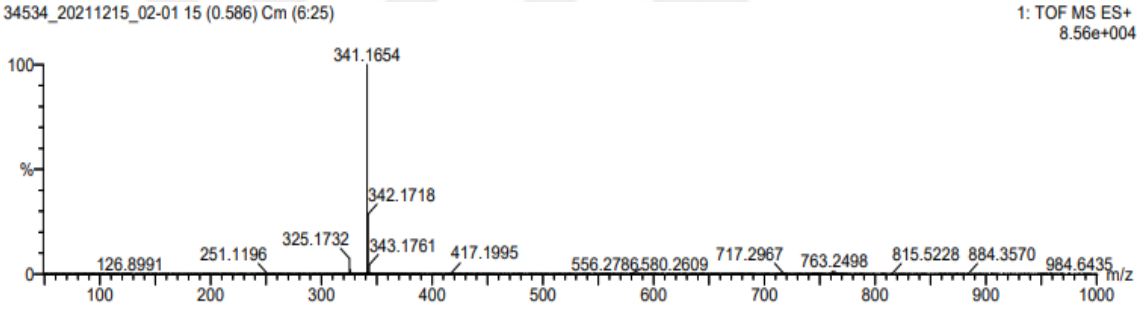
EK-3.9. 3c Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6)



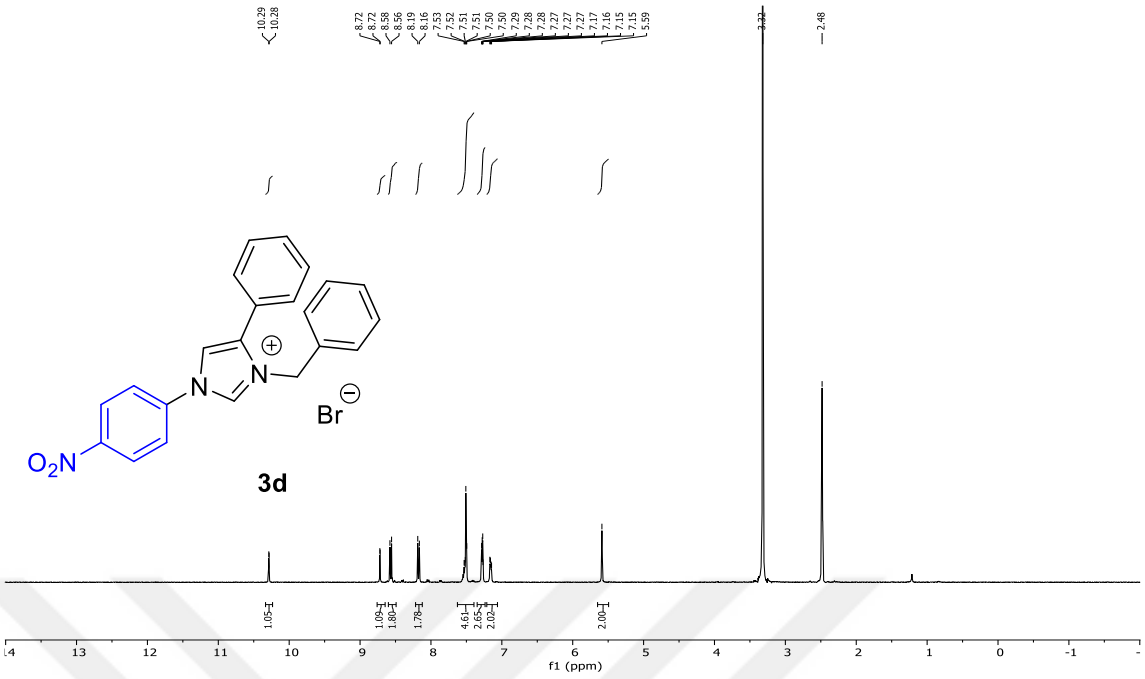
EK-3.10. 3c Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, DMSO-d_6)



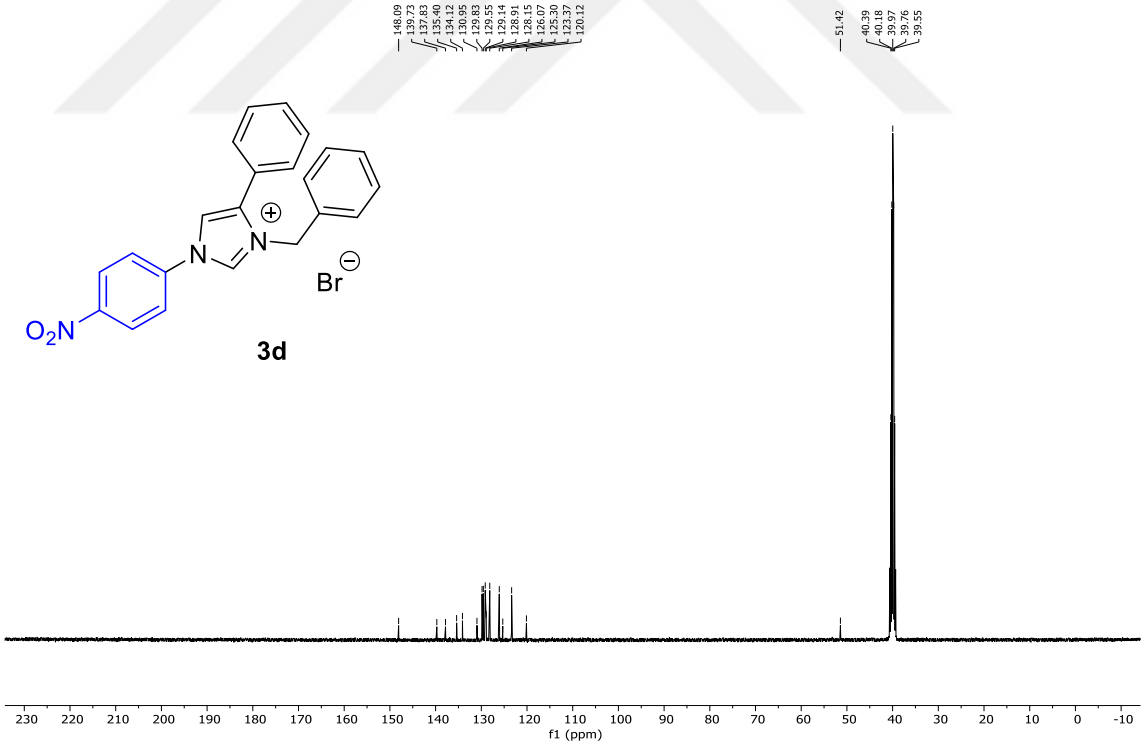
EK-3.11. 3c Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



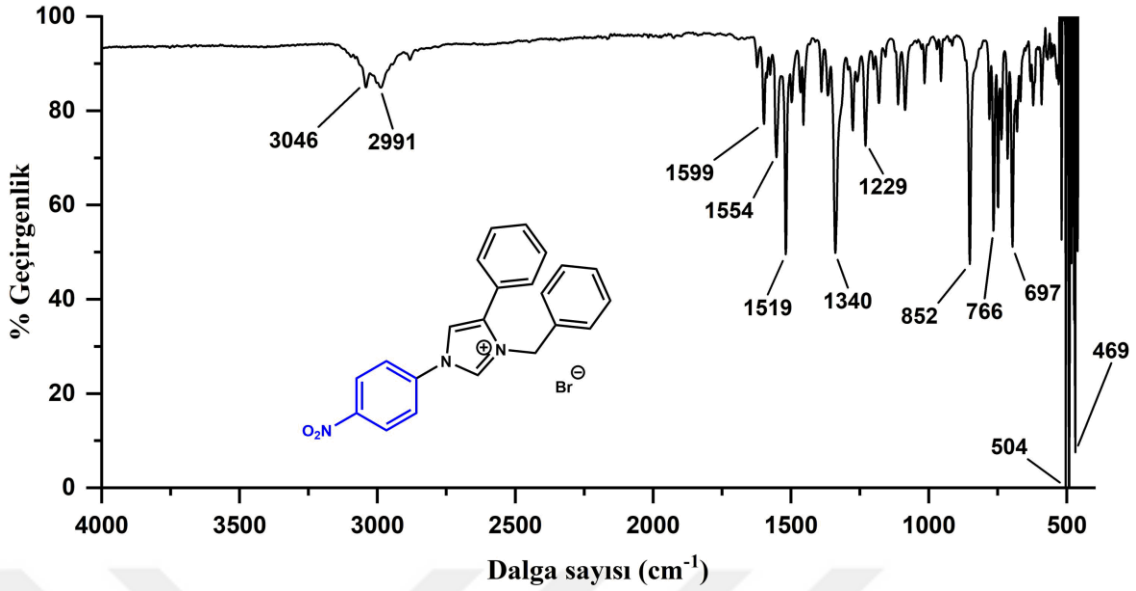
EK-3.12. 3c Bileşiğinin HRMS Spektrumu



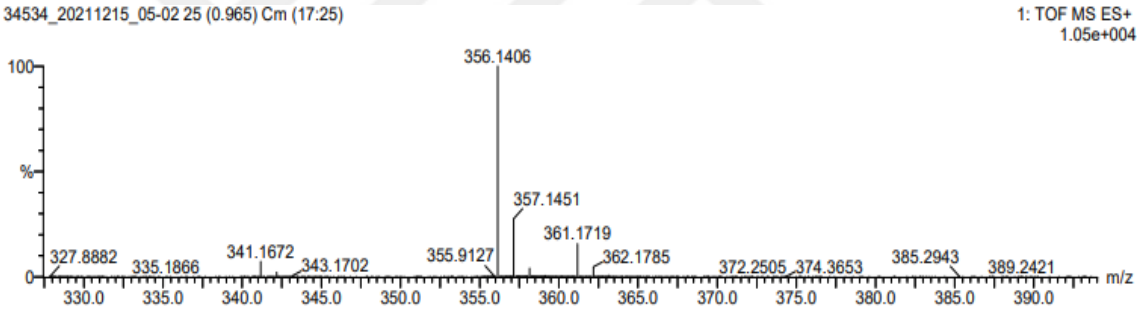
EK-3.13. 3d Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6)



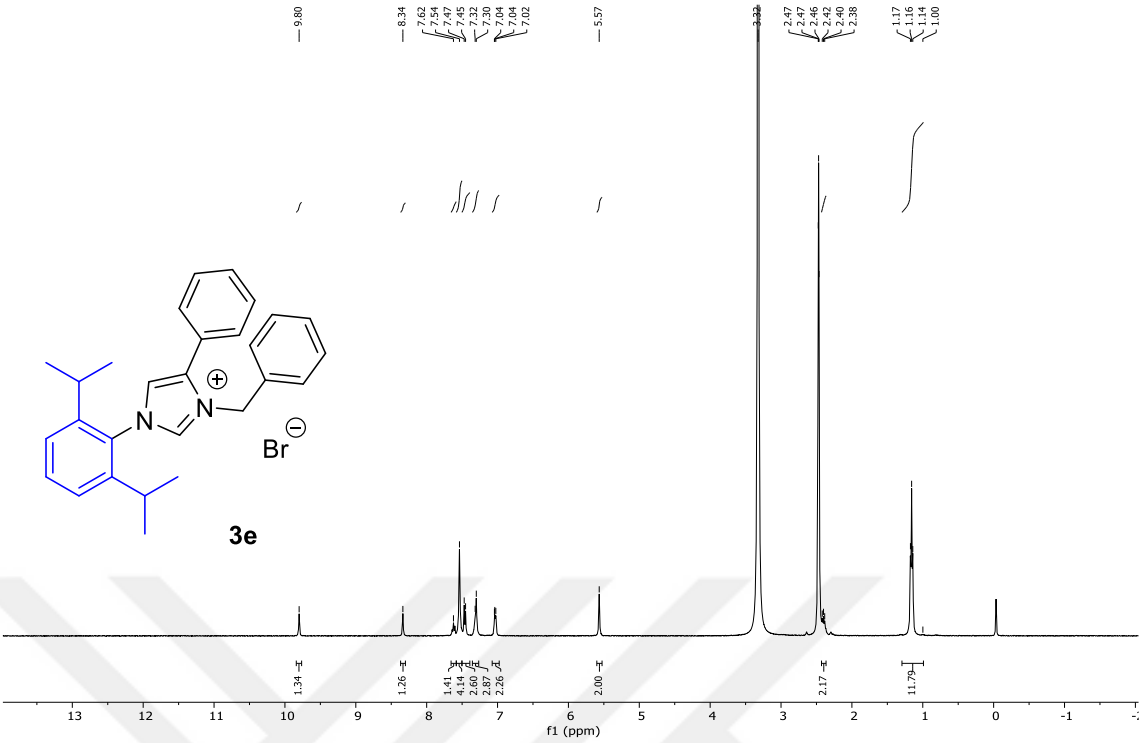
EK-3.14. 3d Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, DMSO-d_6)



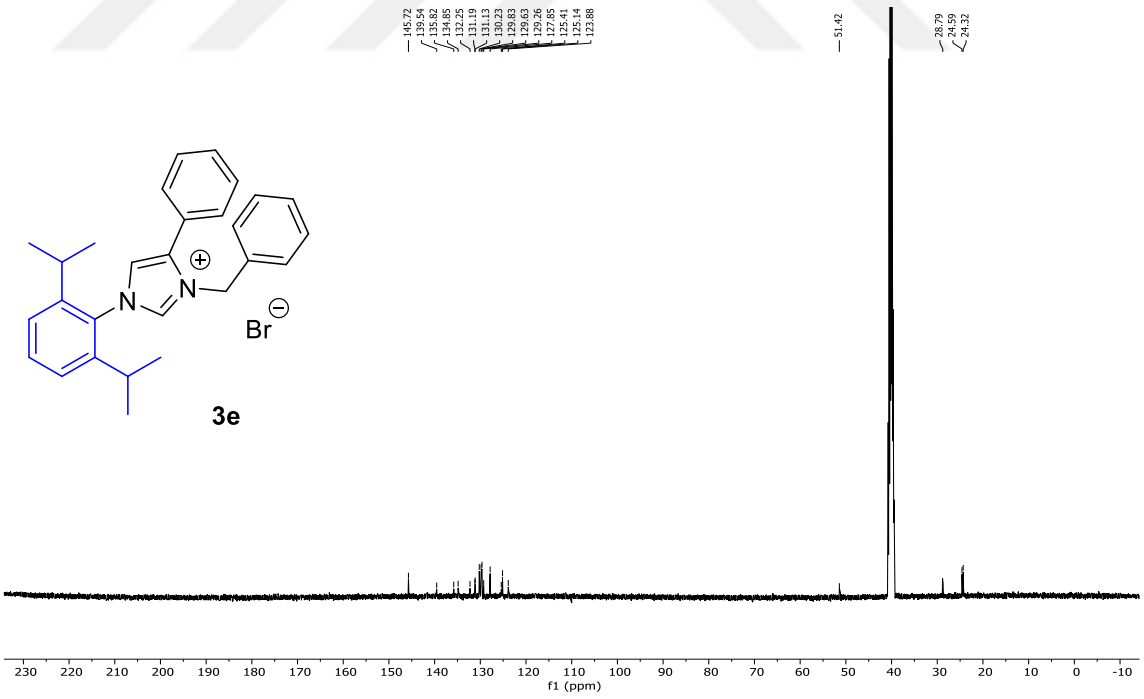
EK-3.15. 3d Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



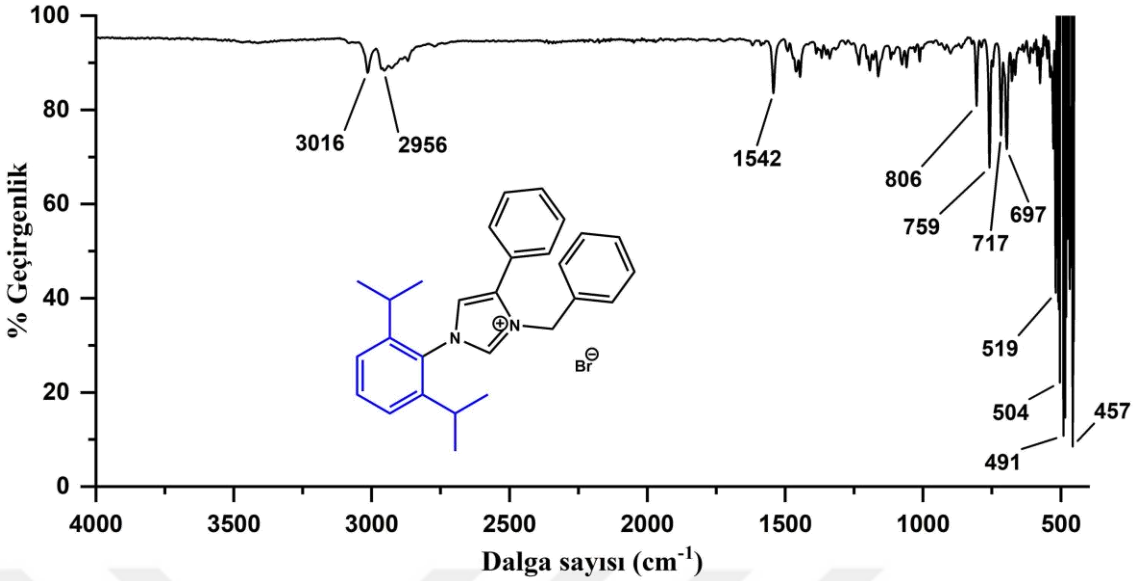
EK-3.16. 3d Bileşiğinin HRMS Spektrumu



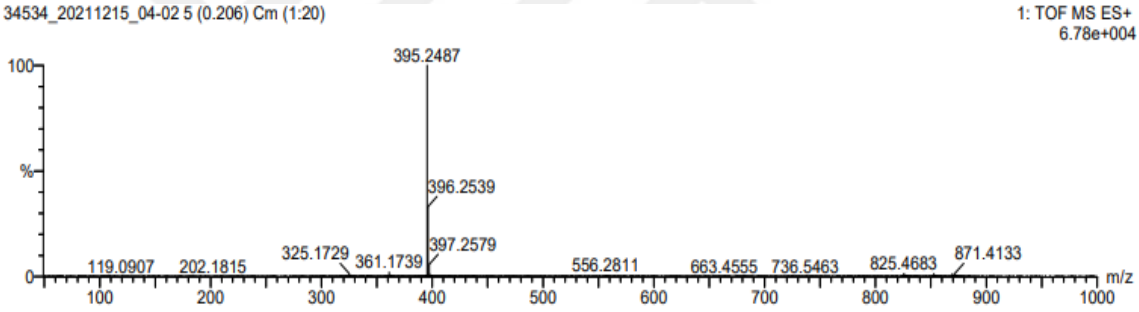
EK-3.17. 3e Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6)



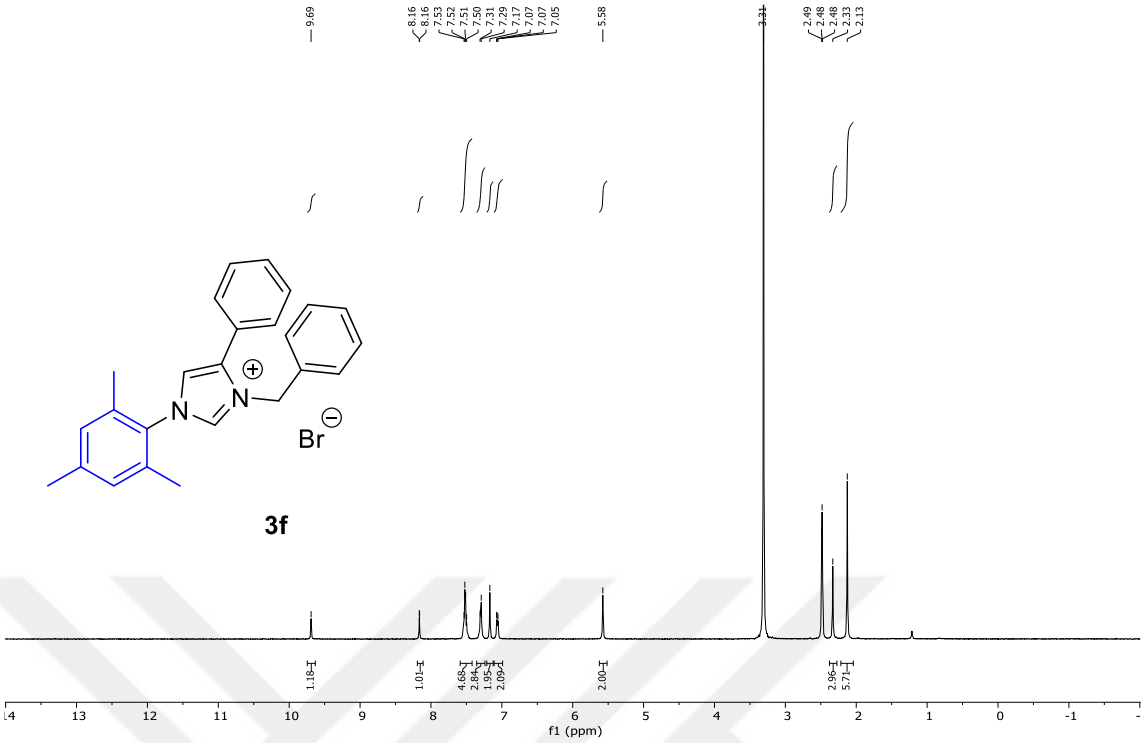
EK-3.18. 3e Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, DMSO-d_6)



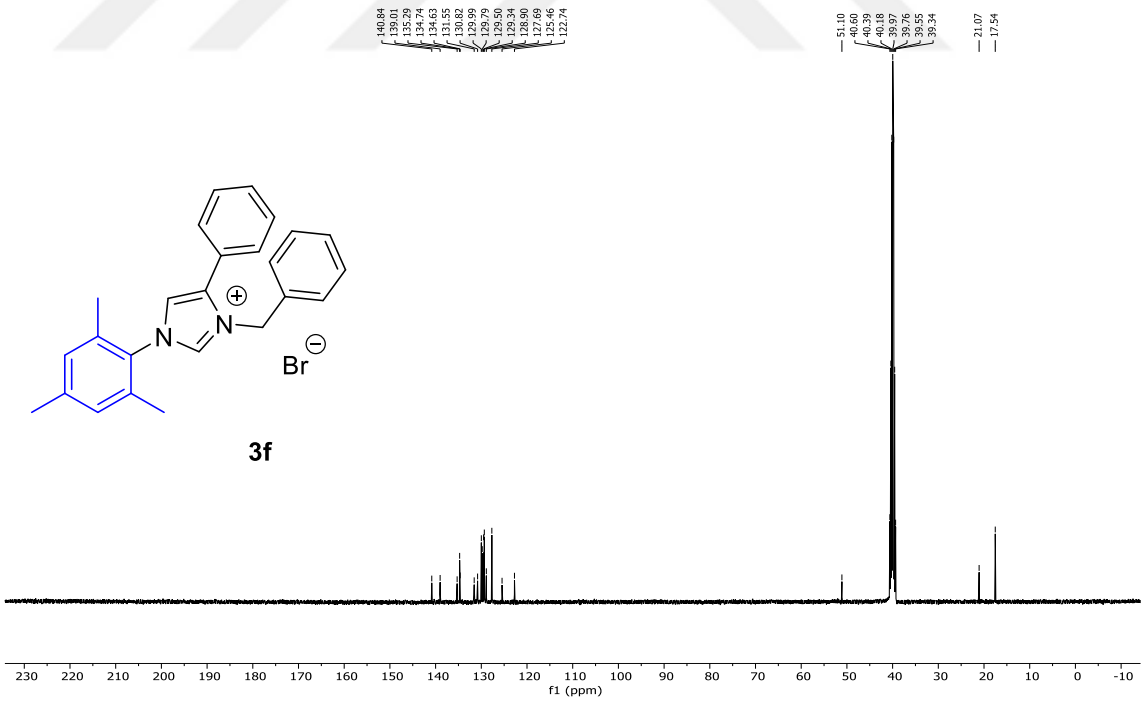
EK-3.19. 3e Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



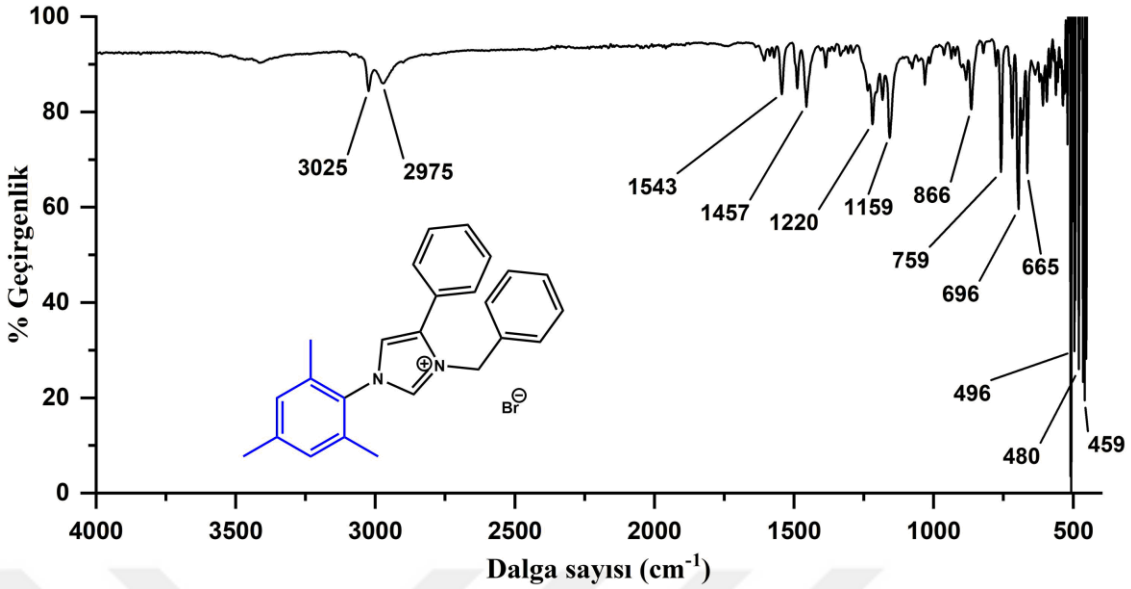
EK-3.20. 3e Bileşiğinin HRMS Spektrumu



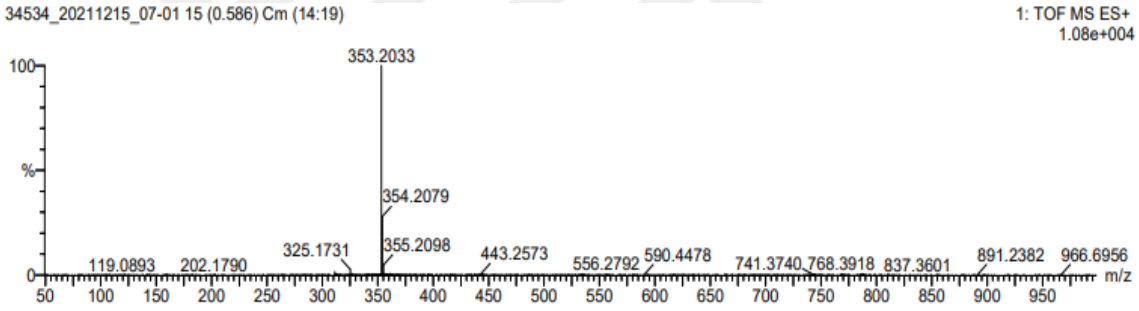
EK-3.21. 3f Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6)



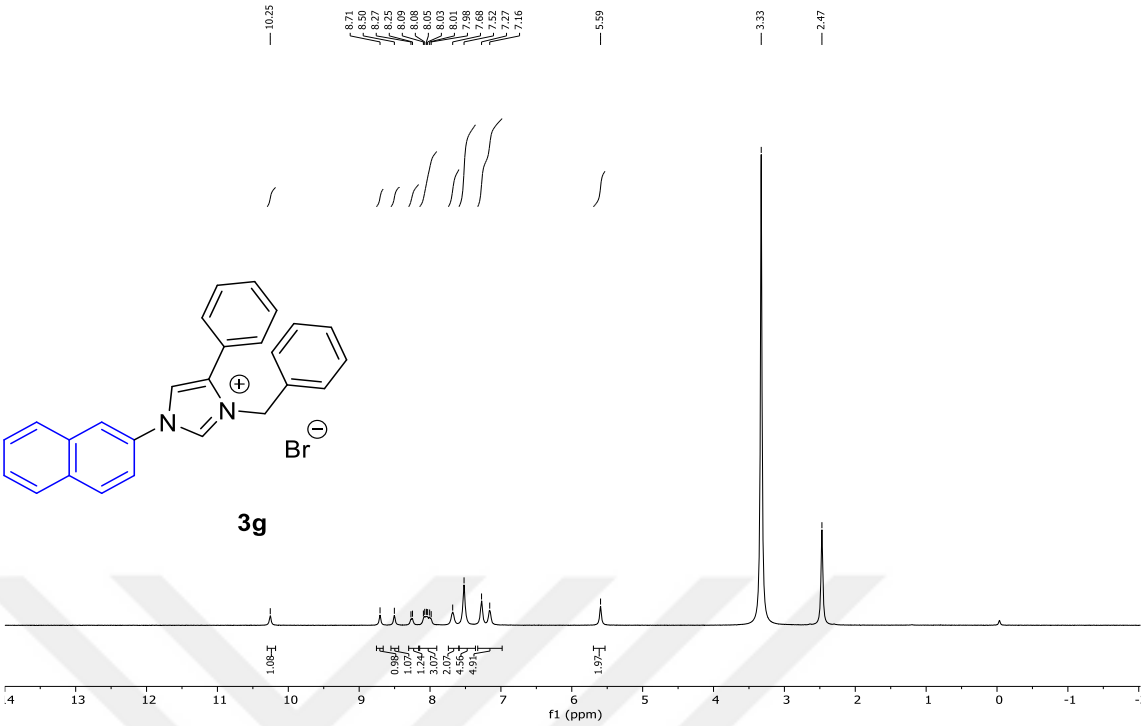
EK-3.22. 3f Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, DMSO-d_6)



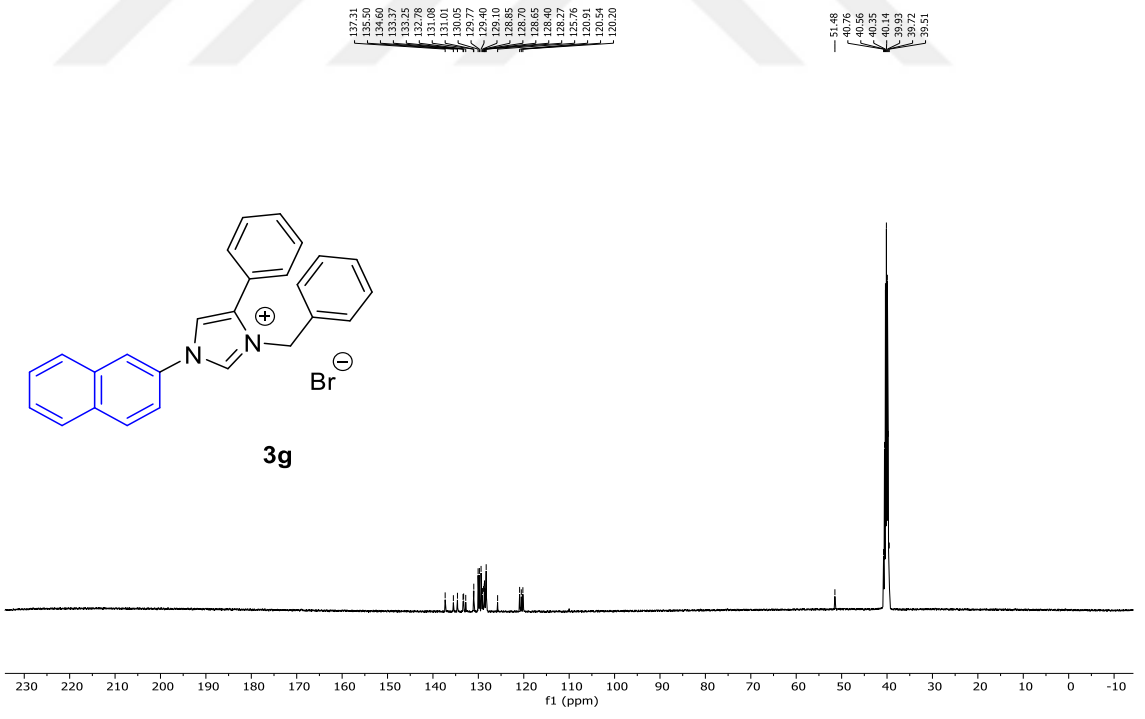
EK-3.23. 3f Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



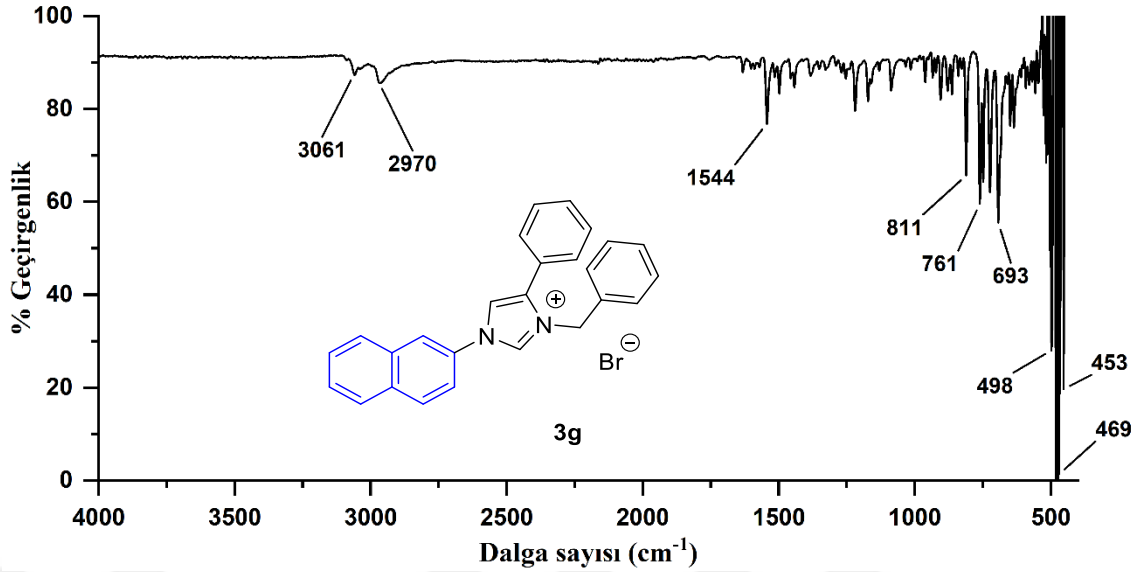
EK-3.24. 3f Bileşiğinin HRMS Spektrumu



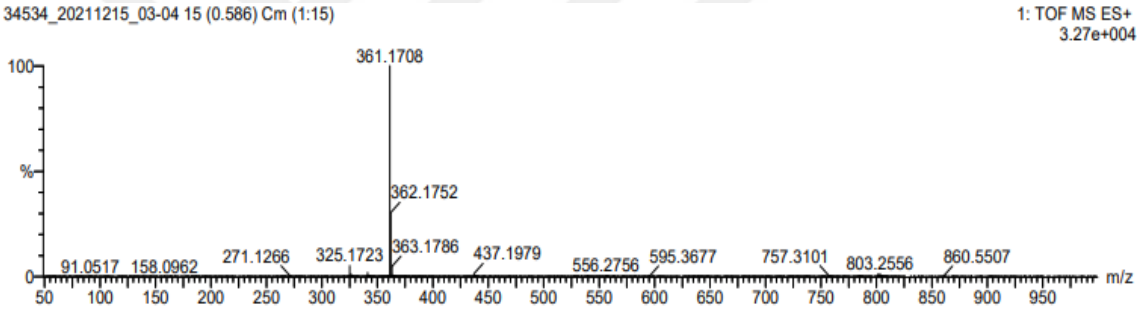
EK-3.25. 3g Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6)



EK-3.26. 3g Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, DMSO-d_6)

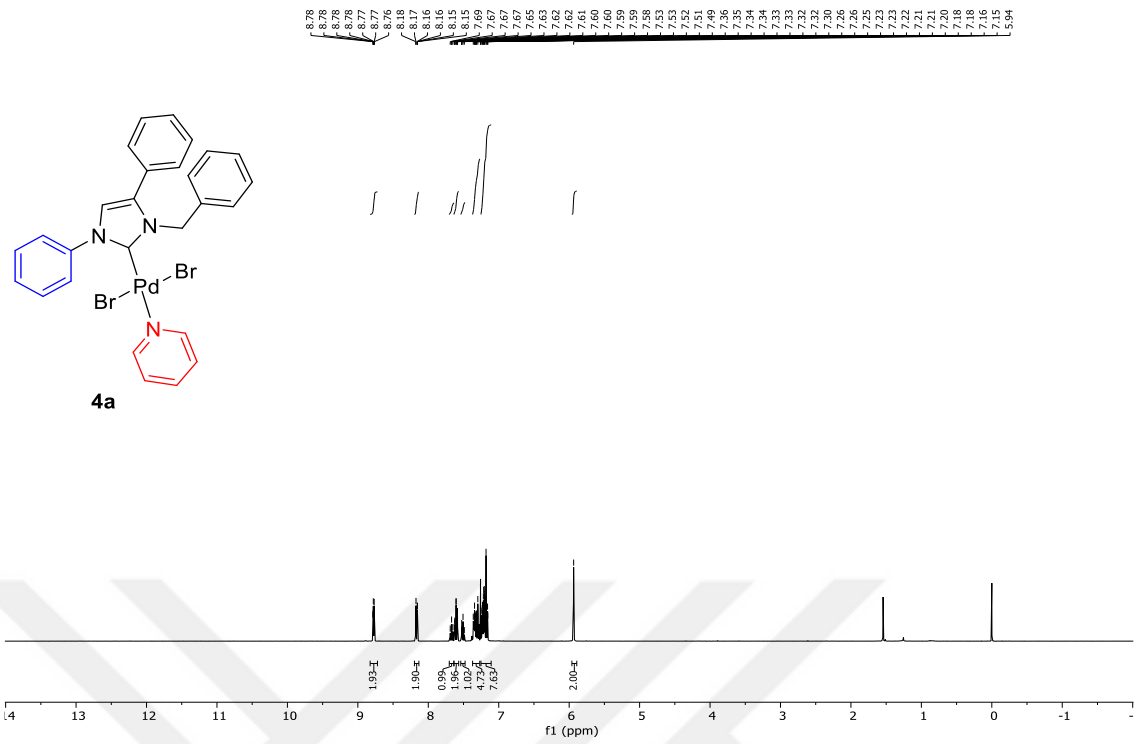


EK-3.27. 3g Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

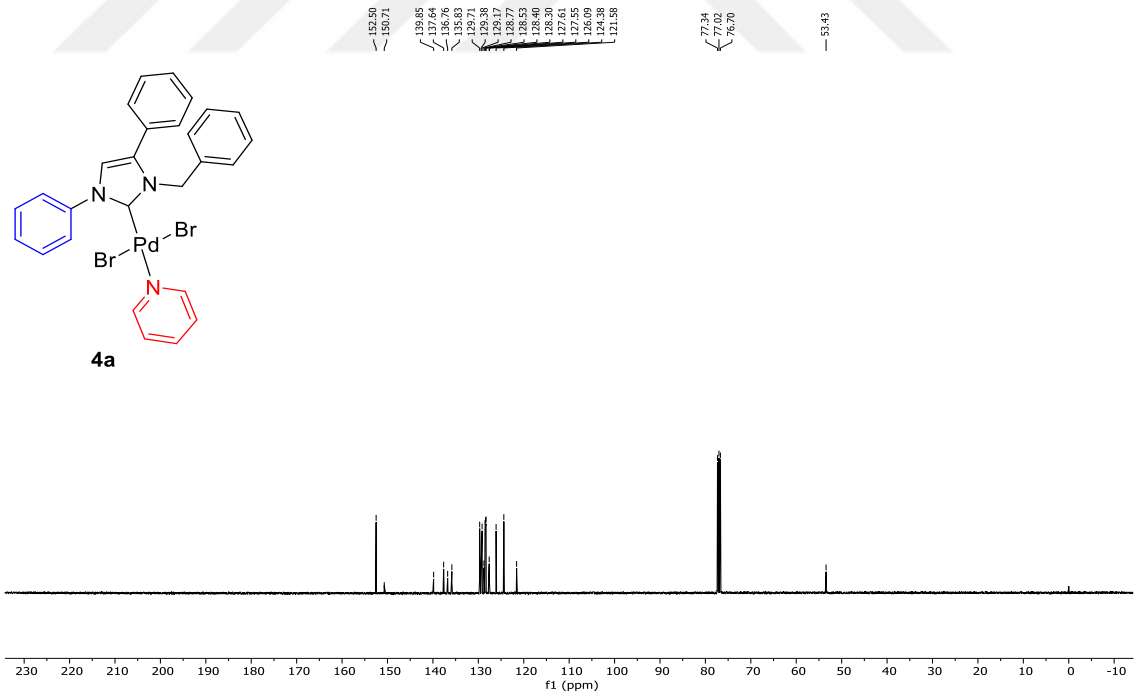


EK-3.28. 3g Bileşiğinin HRMS Spektrumu

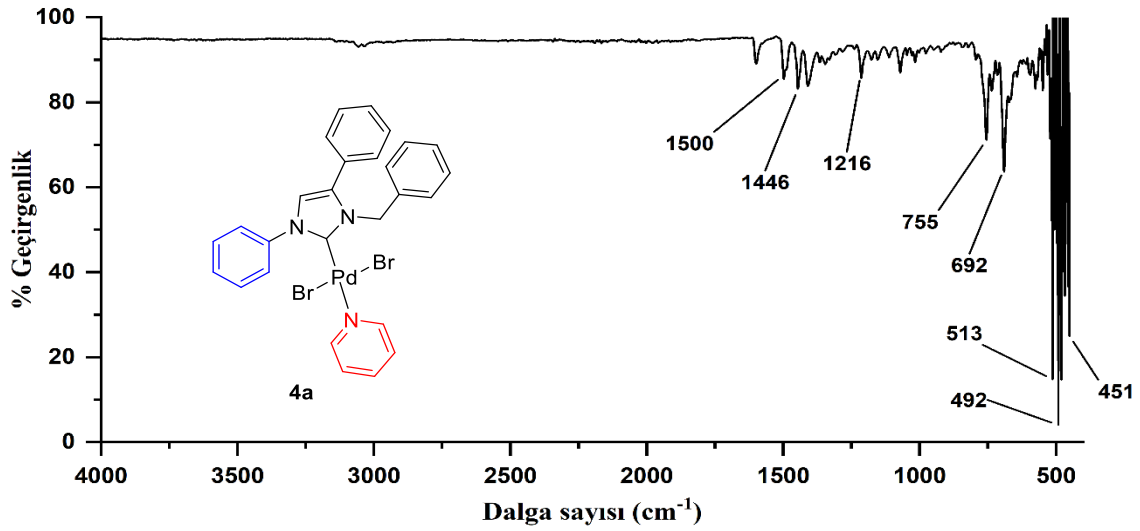
EK 4. 4 Bileşiklerinin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve HRMS Spektrumları



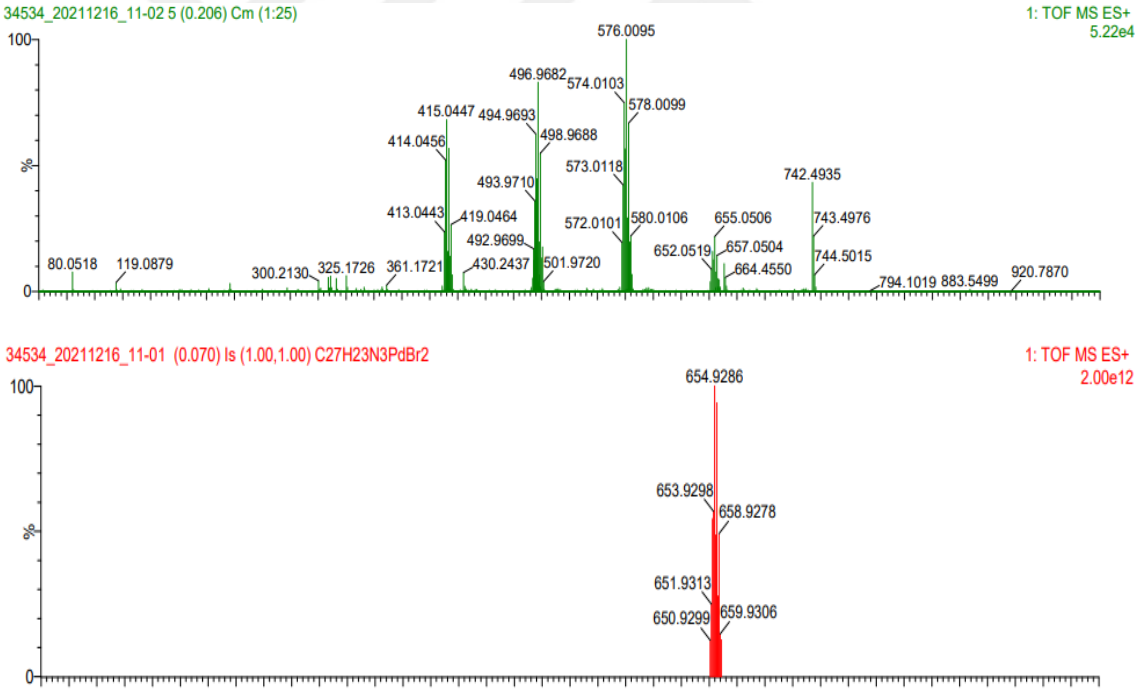
EK-4.1. 4a Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



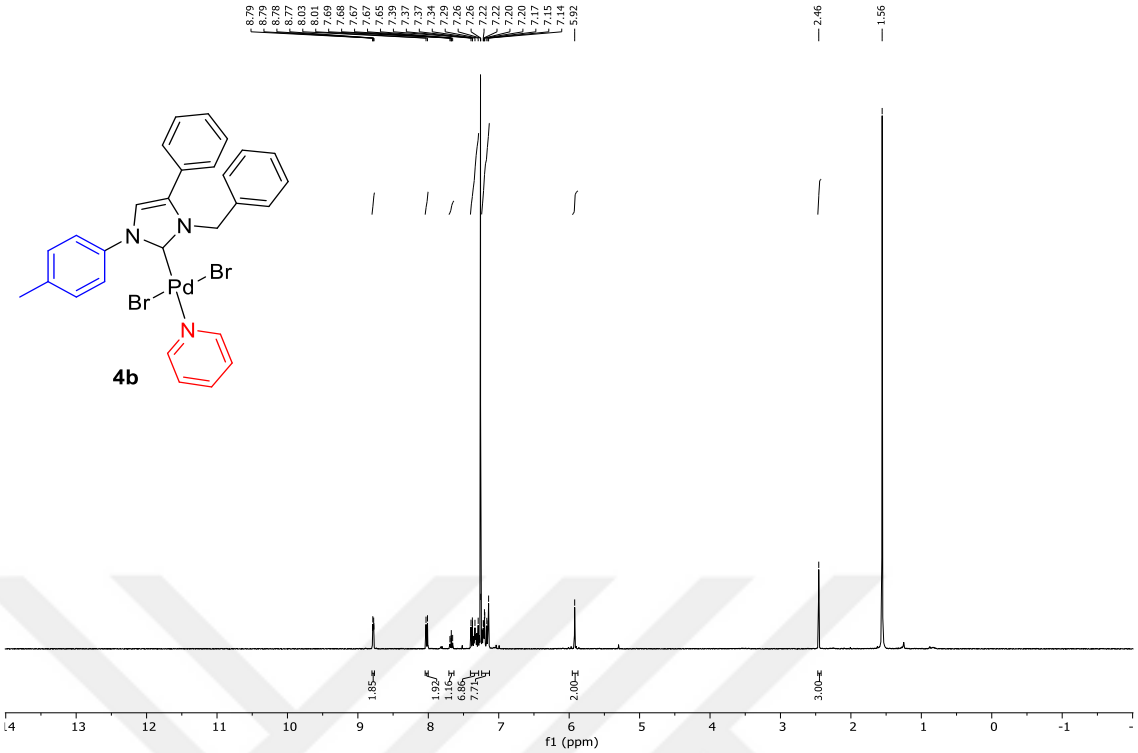
EK-4.2. 4a Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



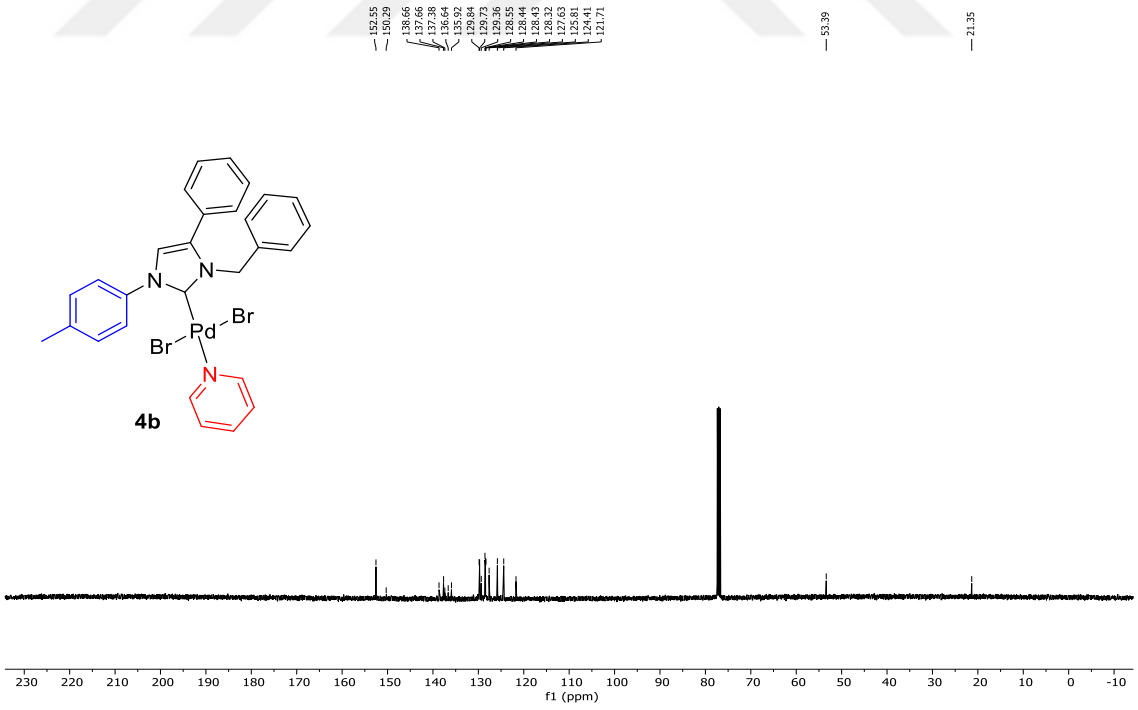
EK-4.3. 4a Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



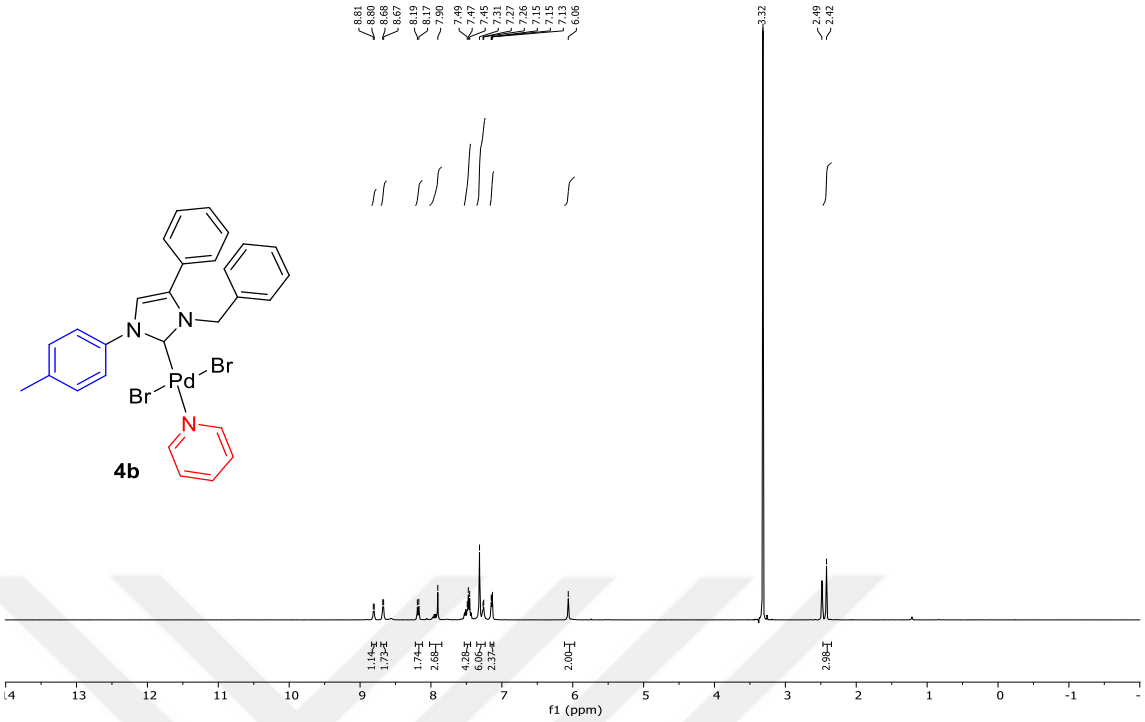
EK-4.4. 4a Bileşiğinin HRMS Spektrumu



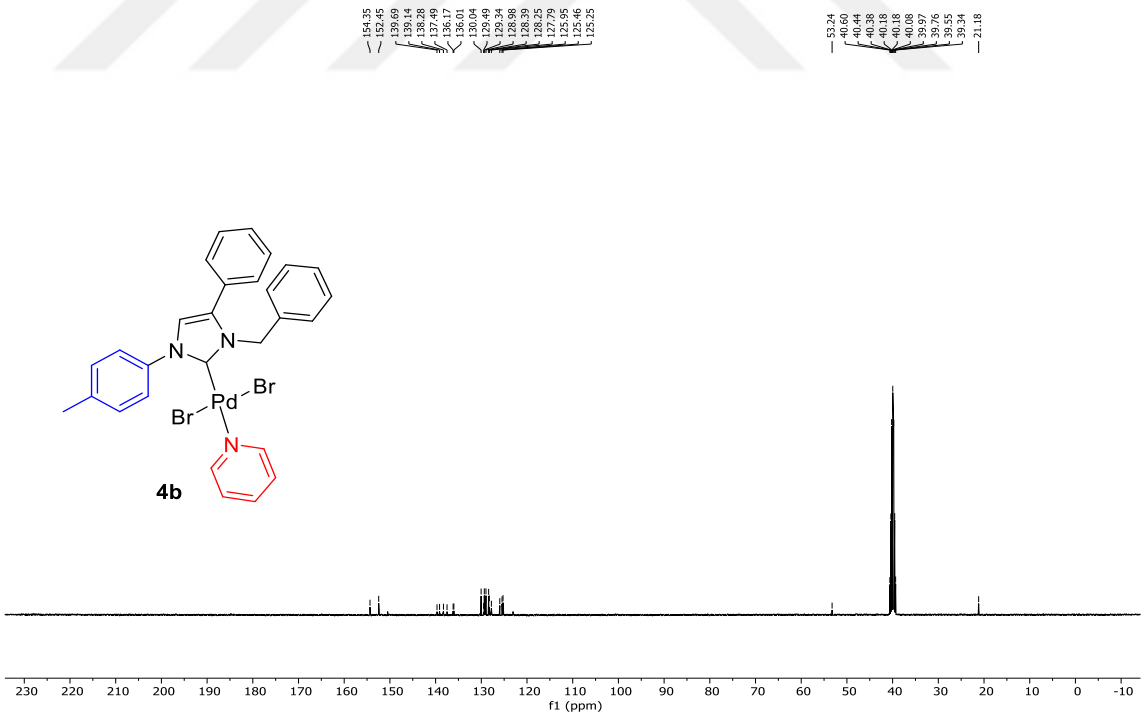
EK-4.5. 4b Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



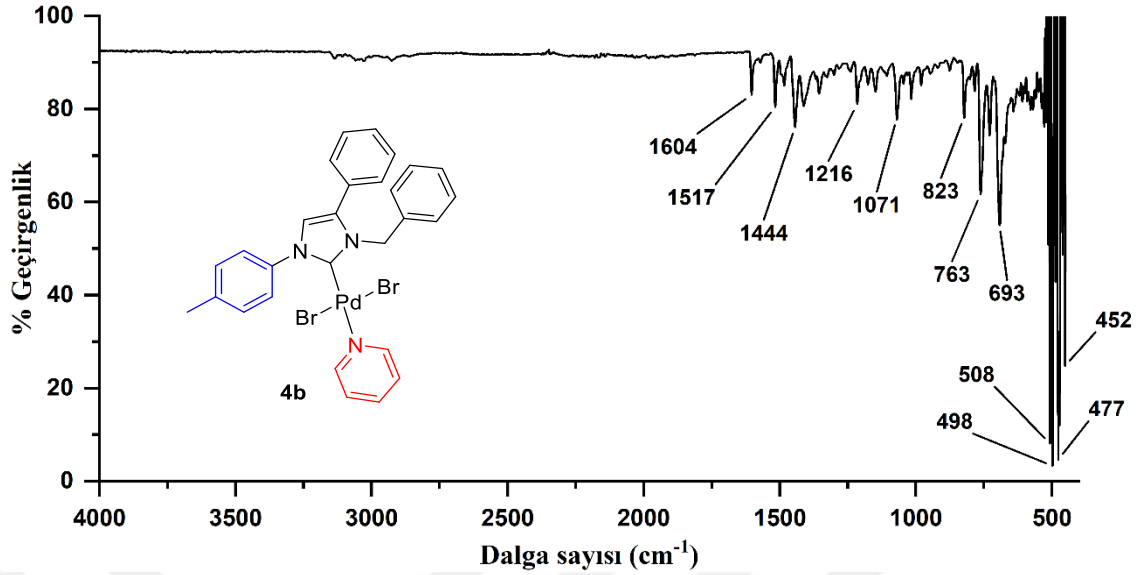
EK-4.6. 4b Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



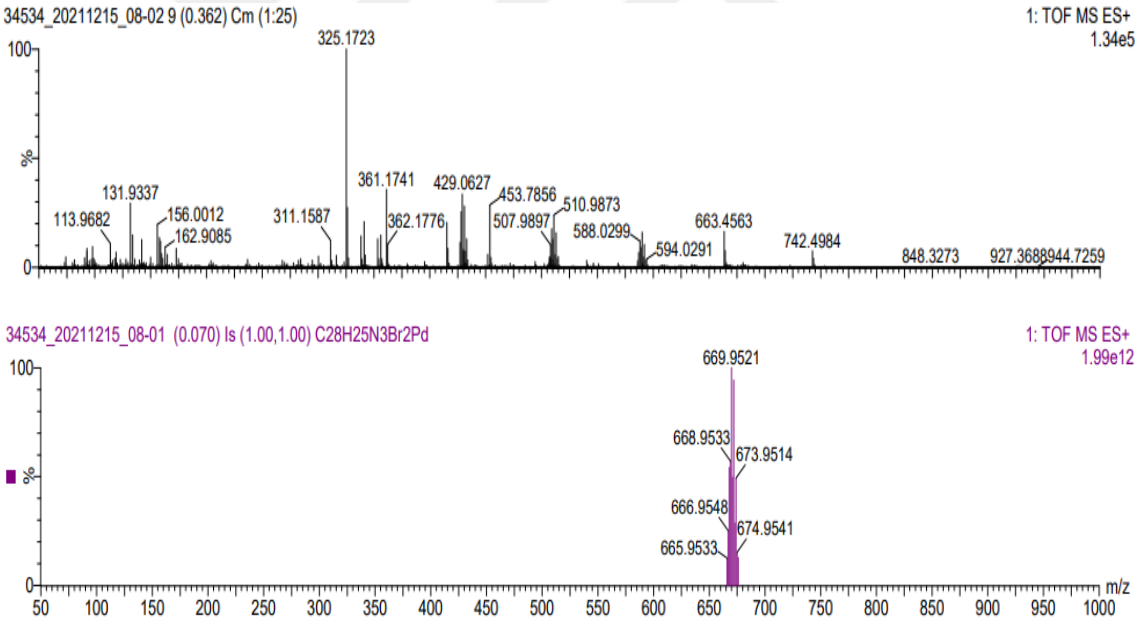
EK-4.7. 4b Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6)



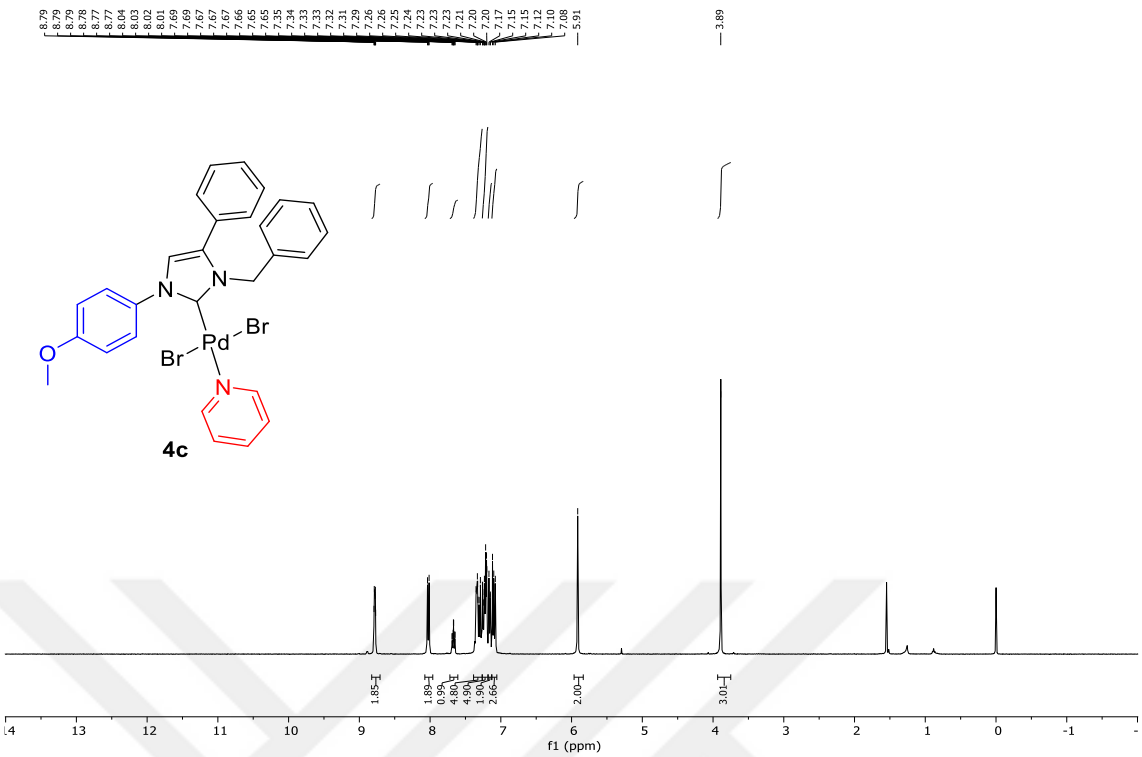
EK-4.8. 4b Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, DMSO-d_6)



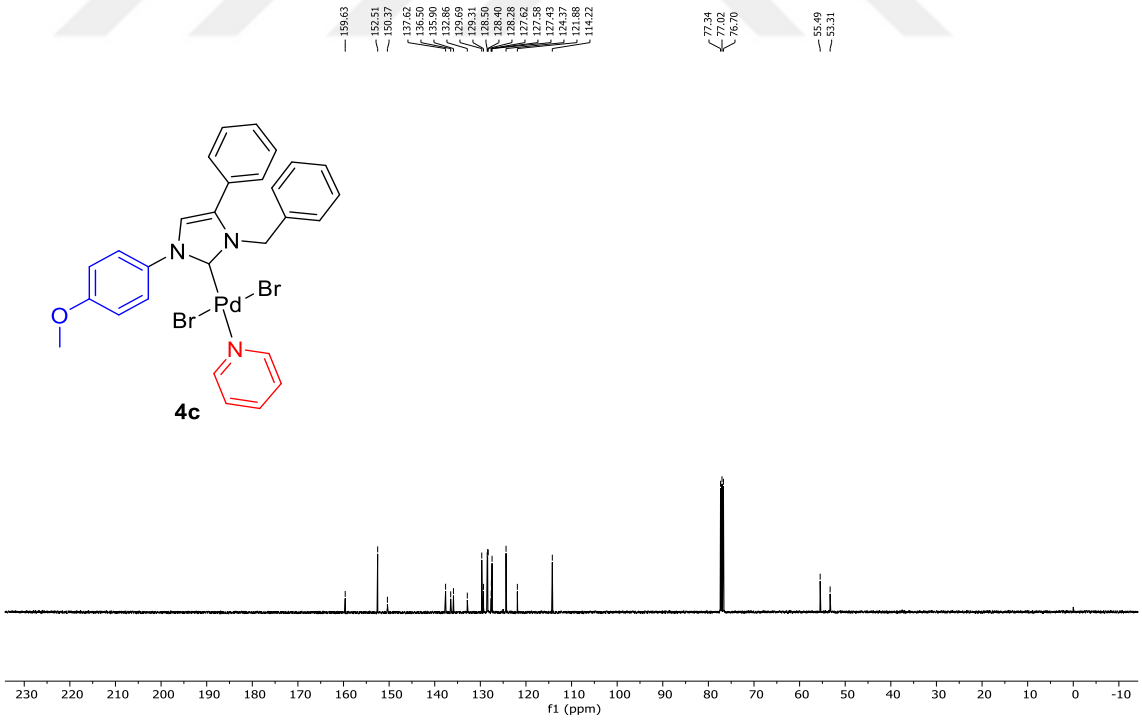
EK-4.9. 4b Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



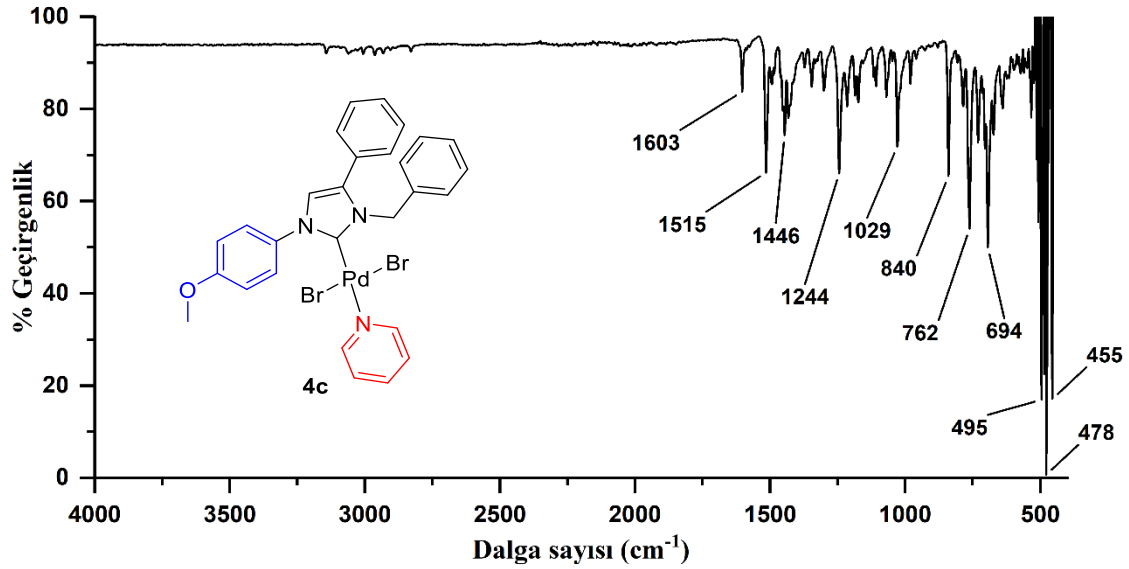
EK-4.10. 4b Bileşiğinin HRMS Spektrumu



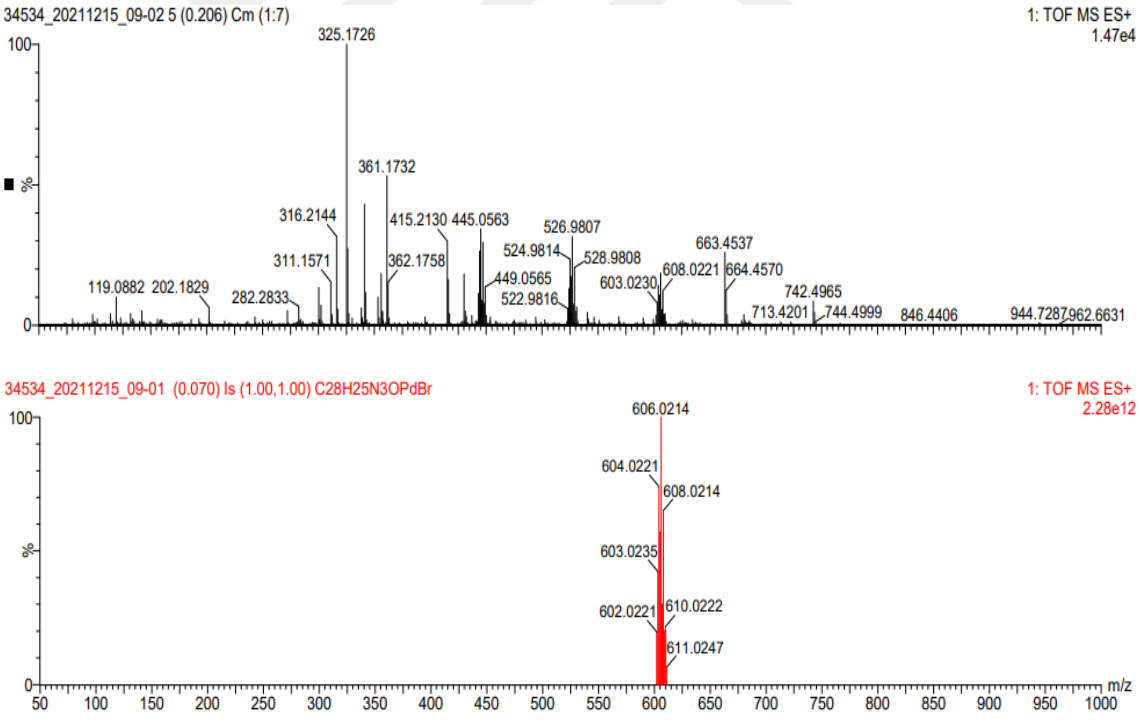
EK-4.11. 4c Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



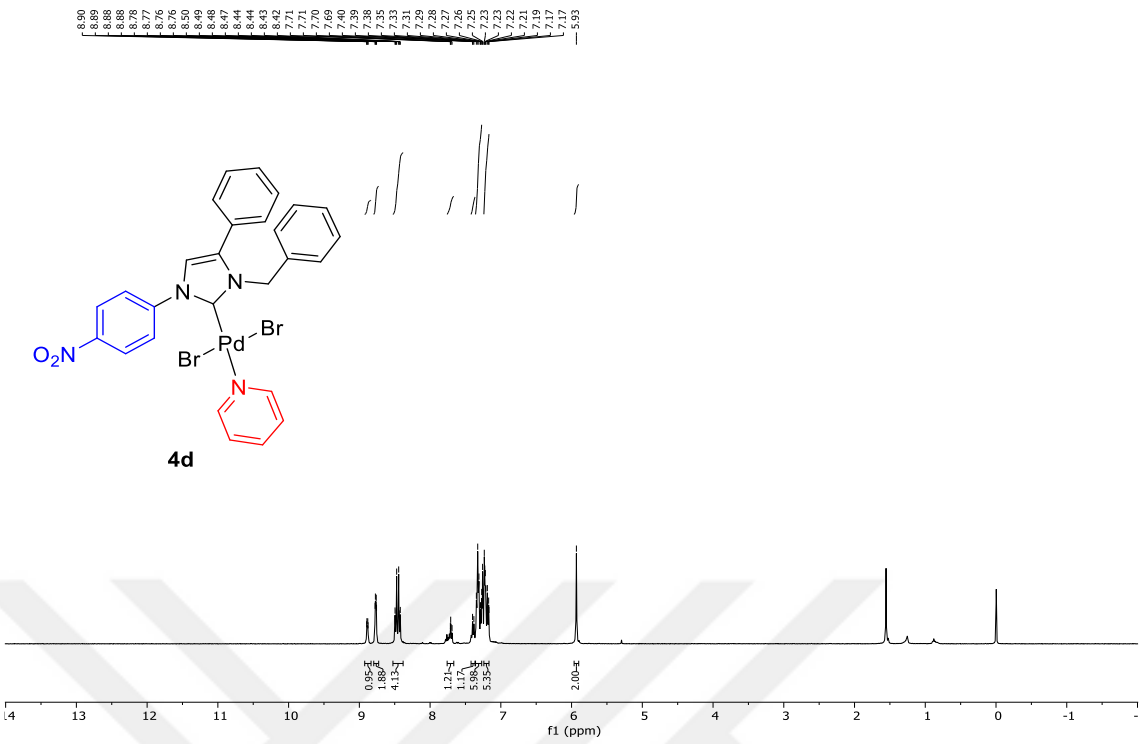
EK-4.12. 4c Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



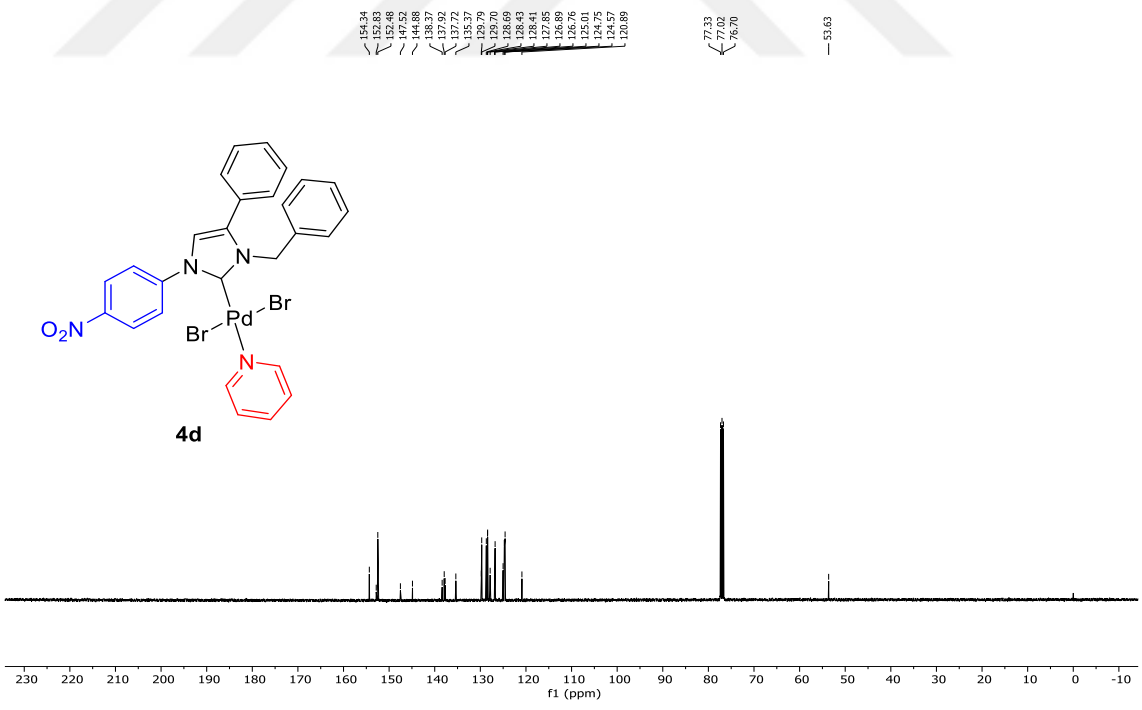
EK-4.13. 4c Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



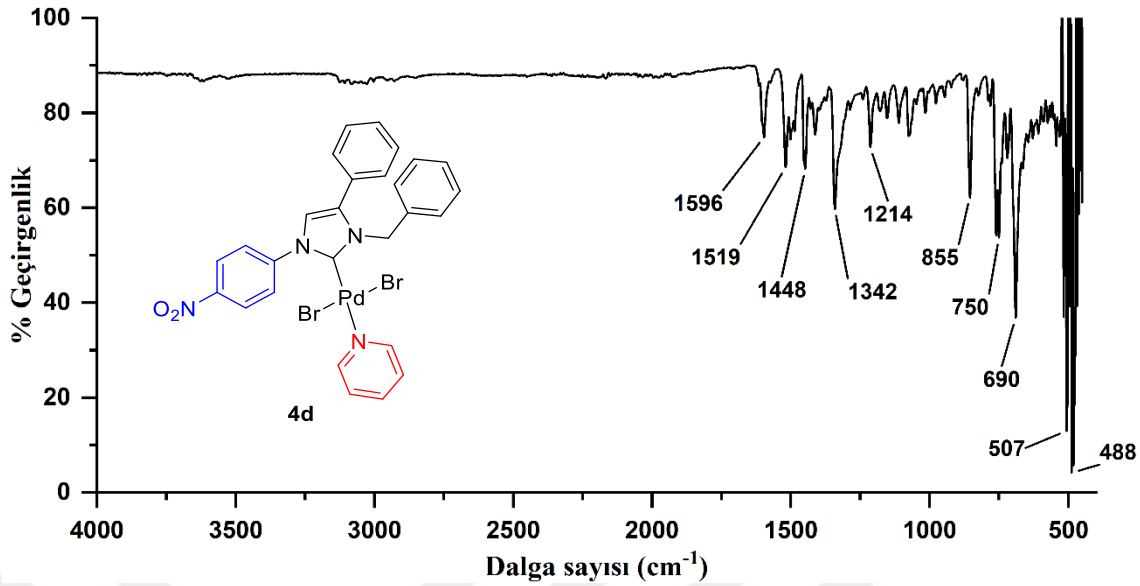
EK-4.14. 4c Bileşiğinin HRMS Spektrumu



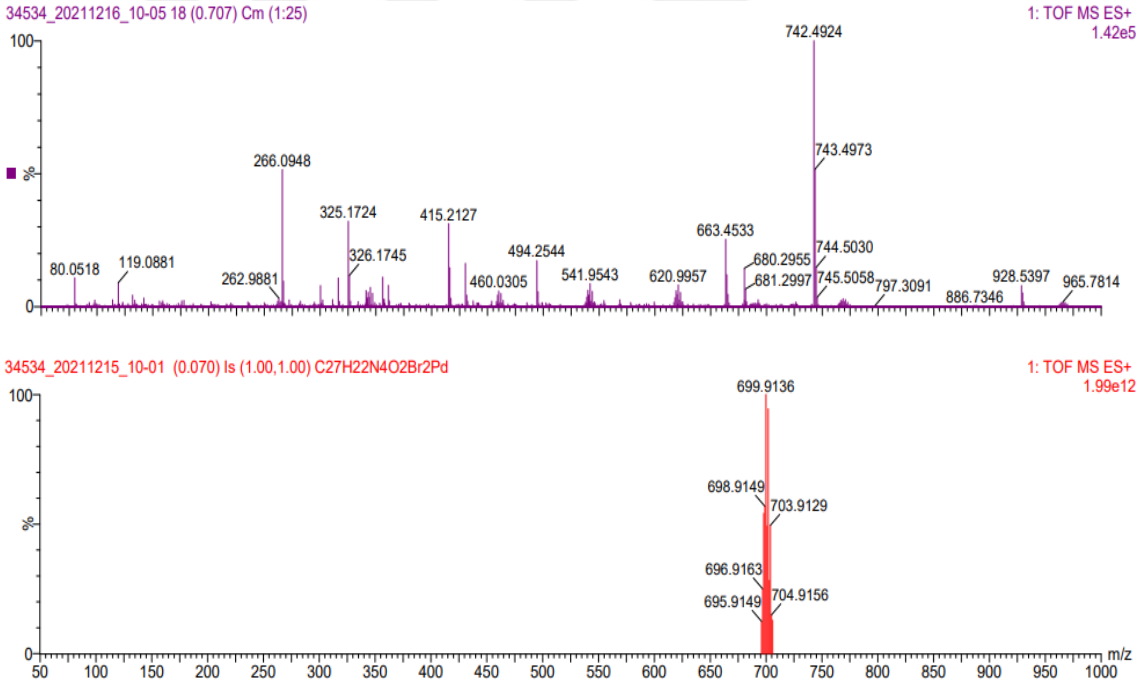
EK-4.15. 4d Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



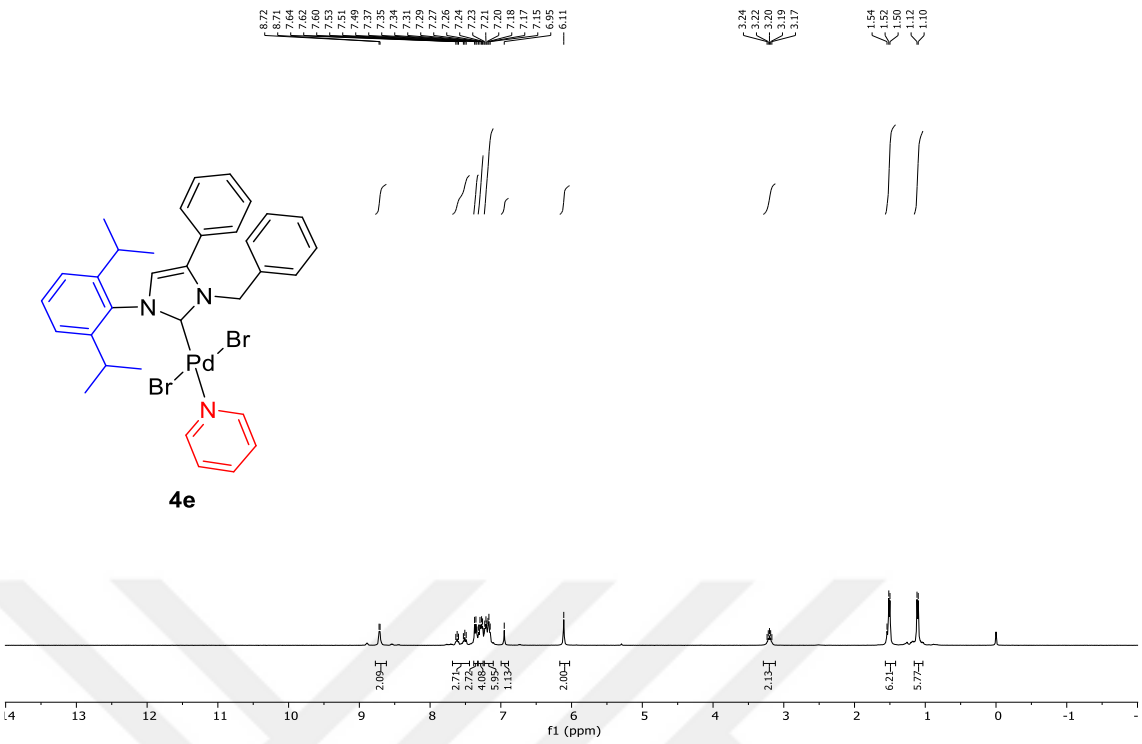
EK-4.16. 4d Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



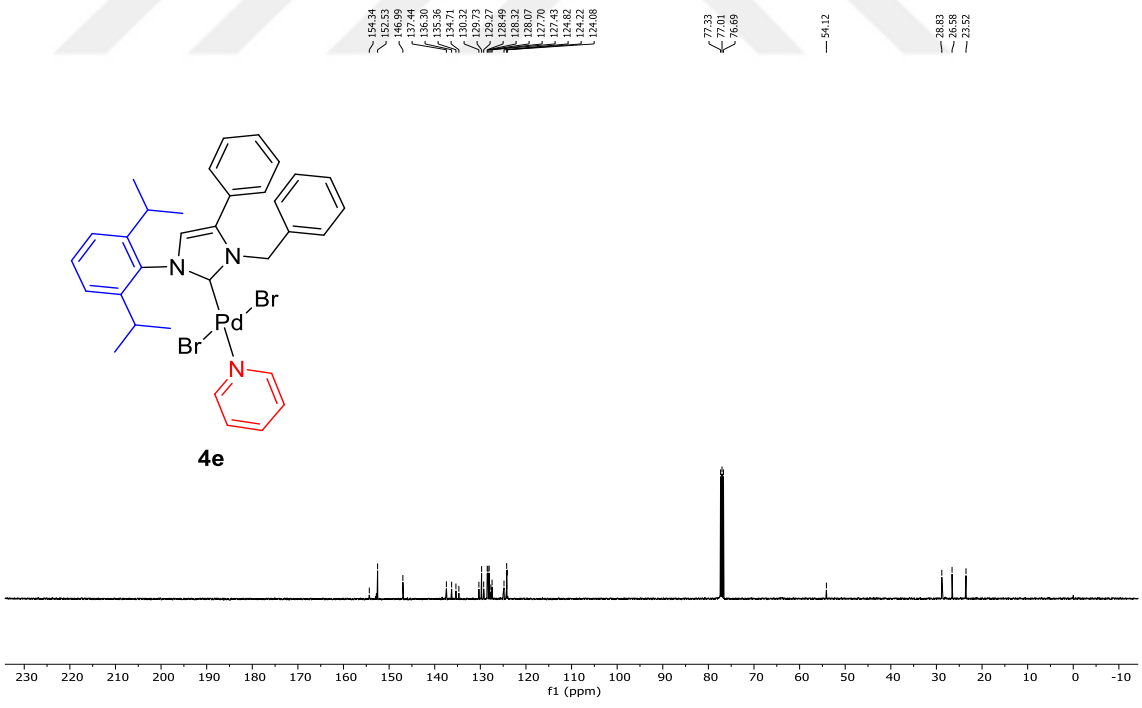
EK-4.17. 4d Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



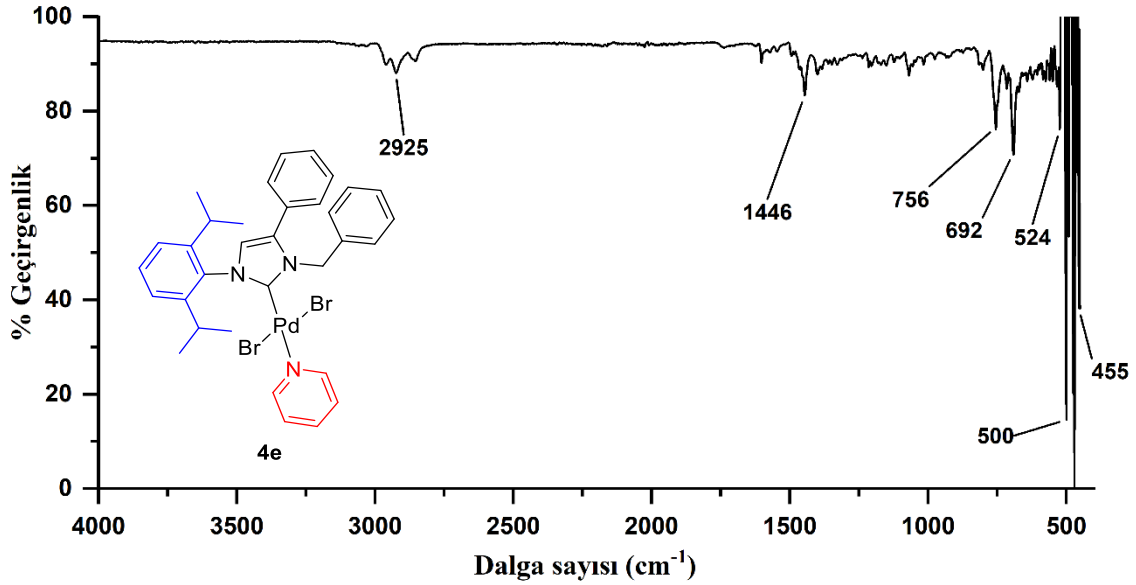
EK-4.18. 4d Bileşiğinin HRMS Spektrumu



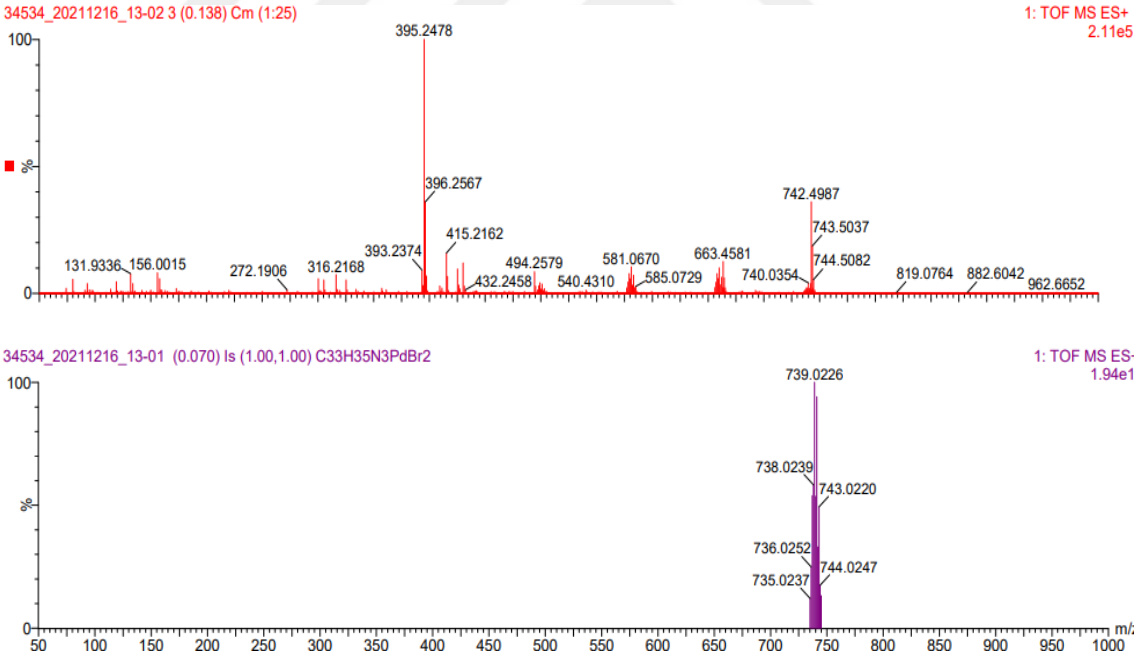
EK-4.19. 4e Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



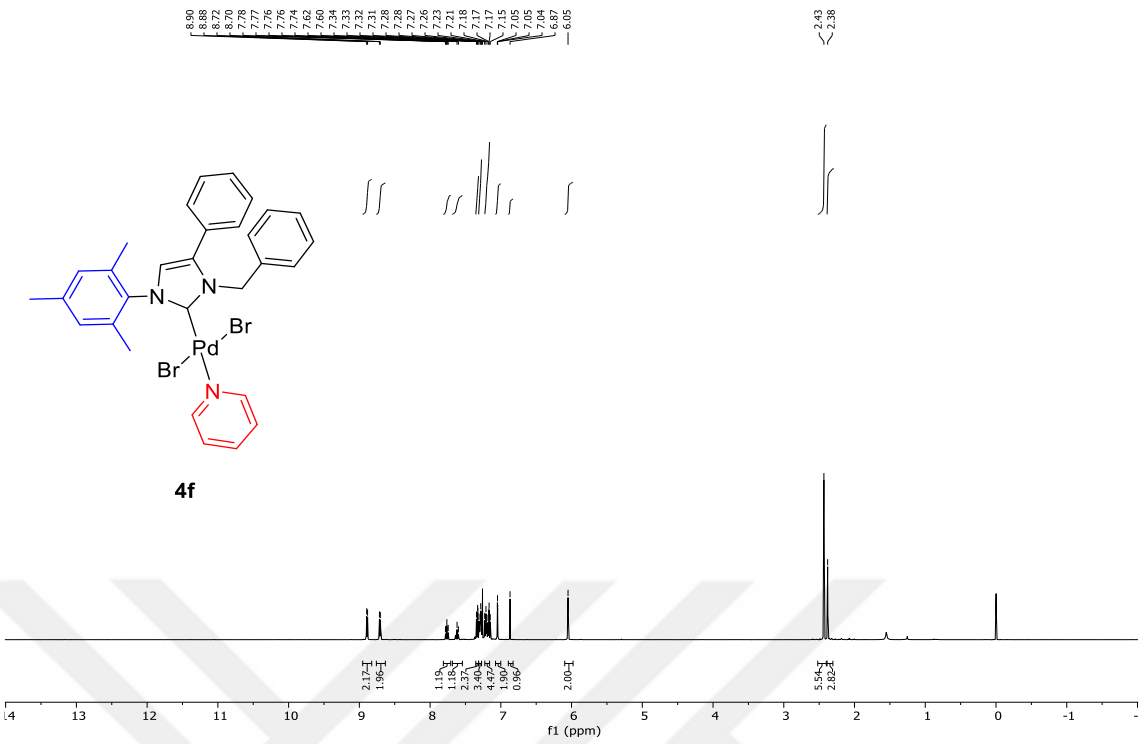
EK-4.20. 4e Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



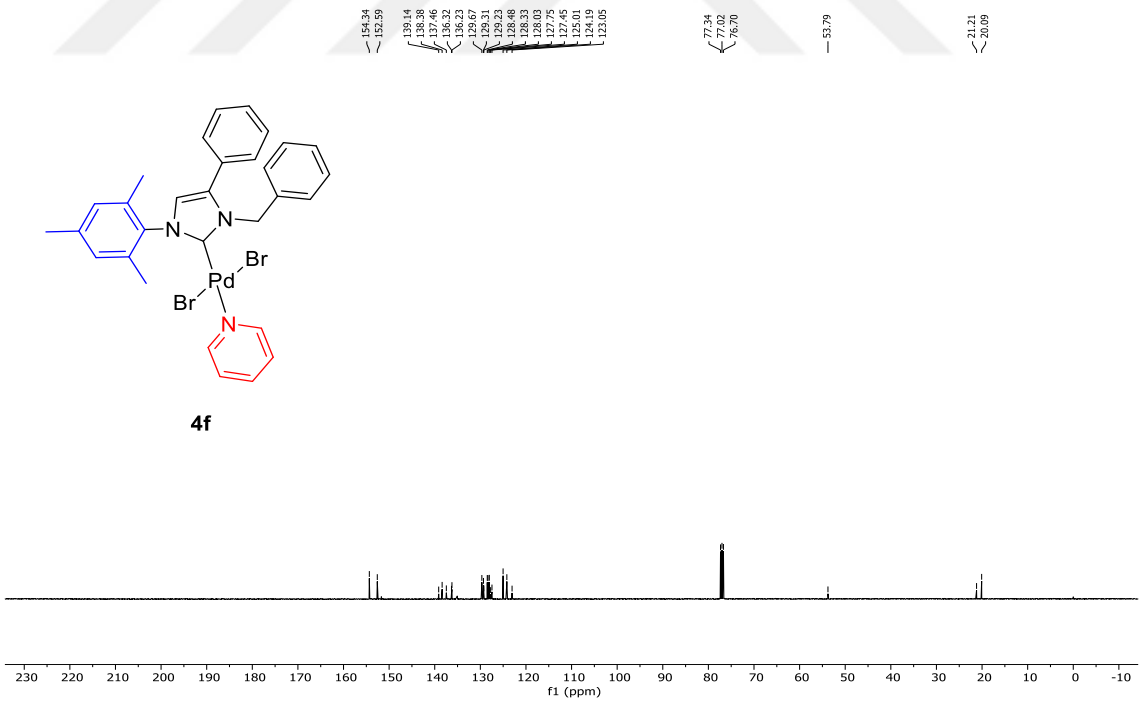
EK-4.21. 4e Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



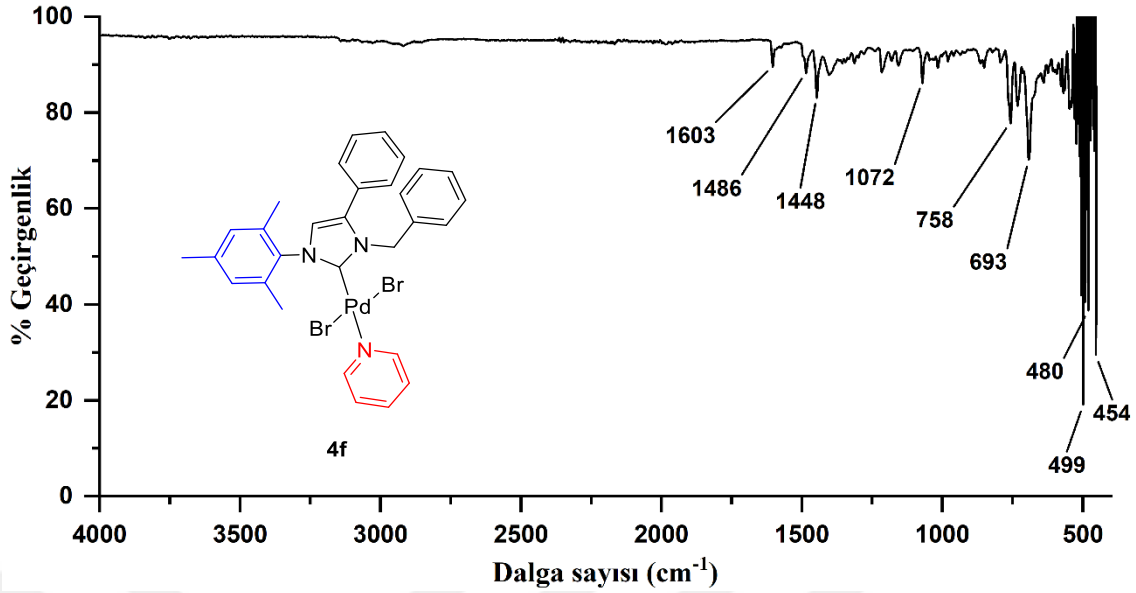
EK-4.22. 4e Bileşiğinin HRMS Spektrumu



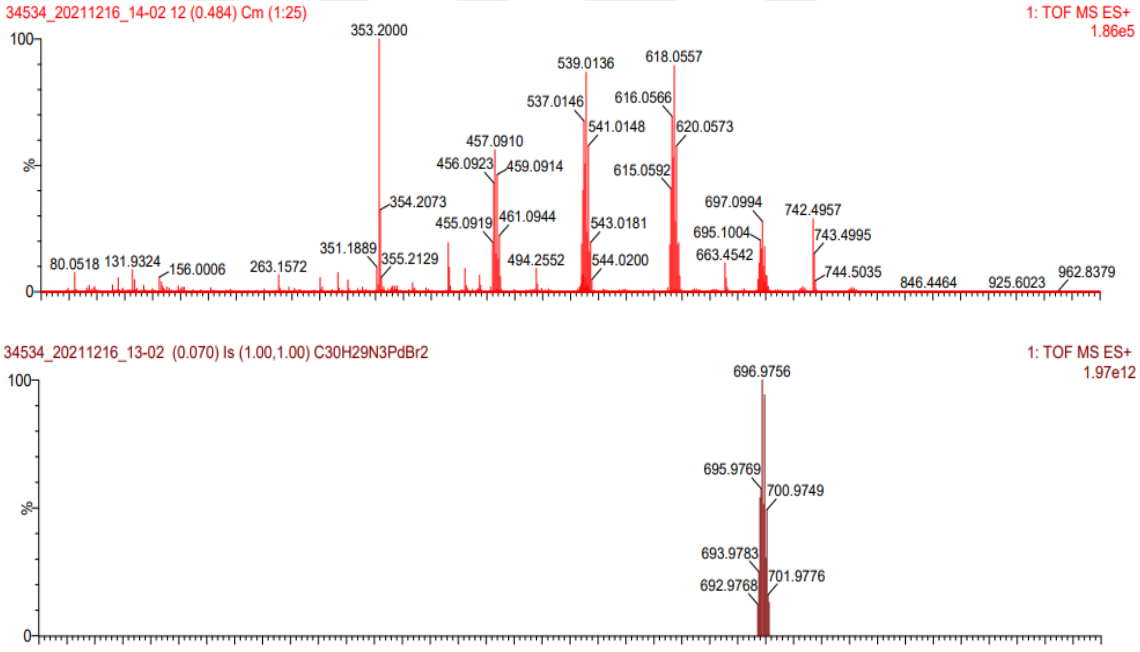
EK-4.23. 4f Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



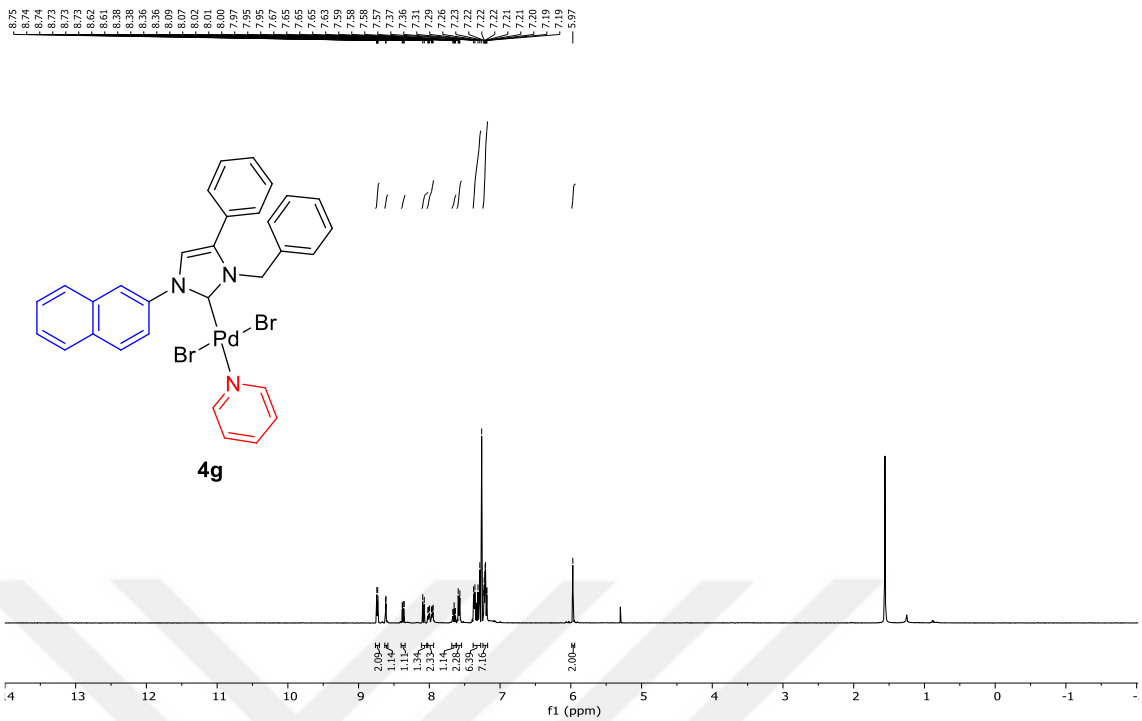
EK-4.24. 4f Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



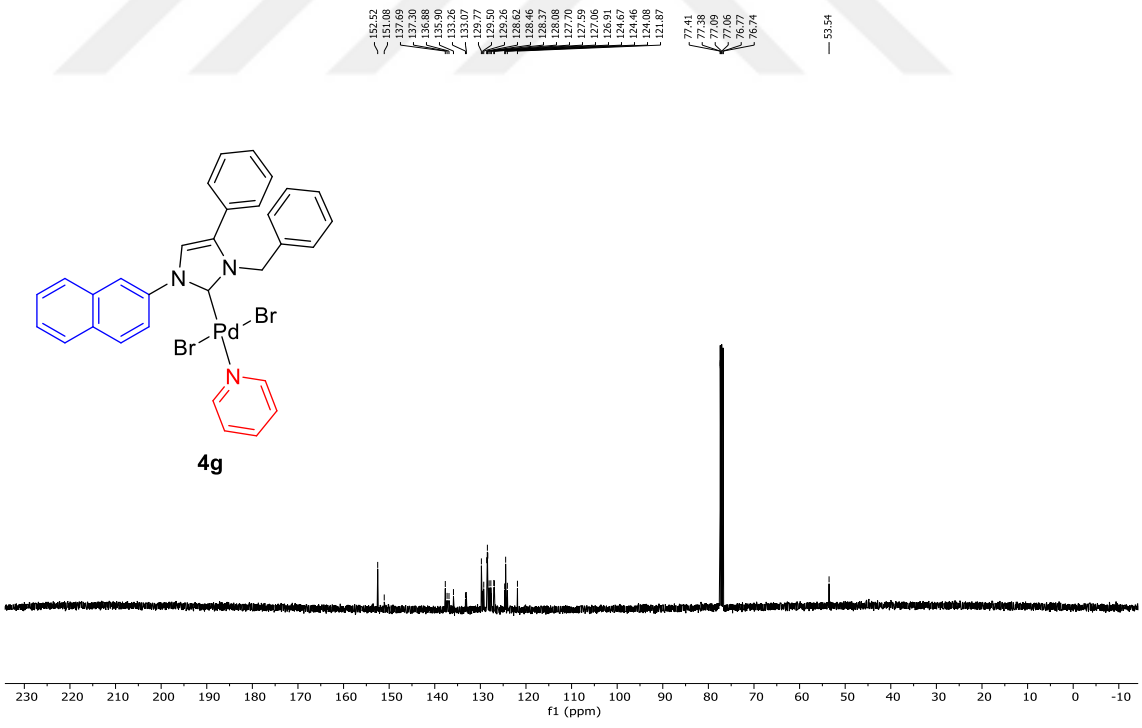
EK-4.25. 4f Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



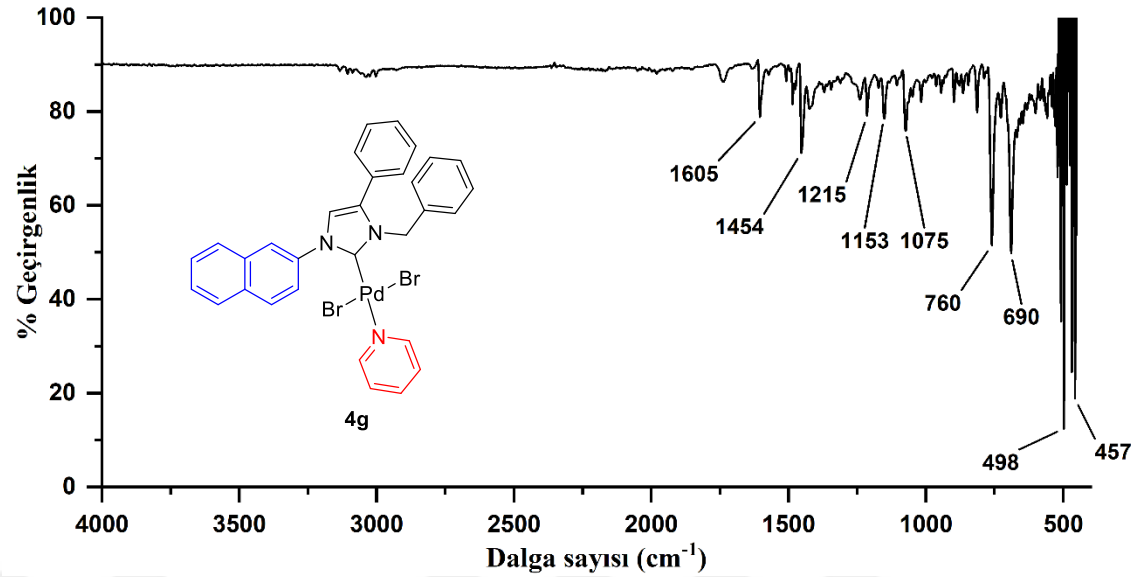
EK-4.26. 4f Bileşiğinin HRMS Spektrumu



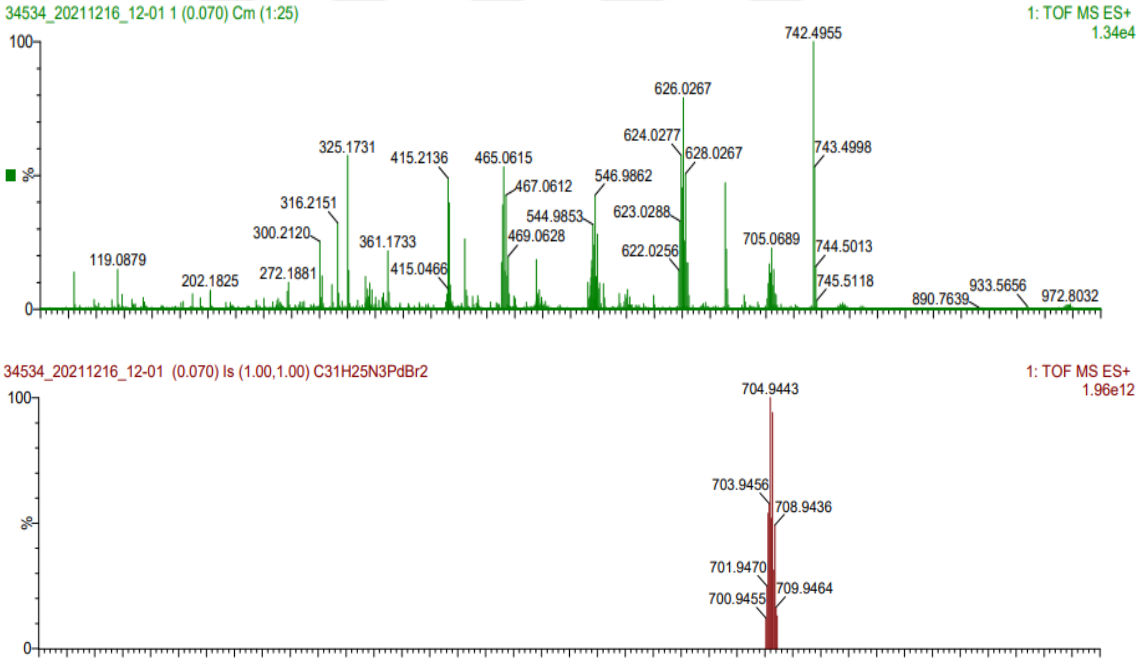
EK-4.27. 4g Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



EK-4.28. 4g Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)

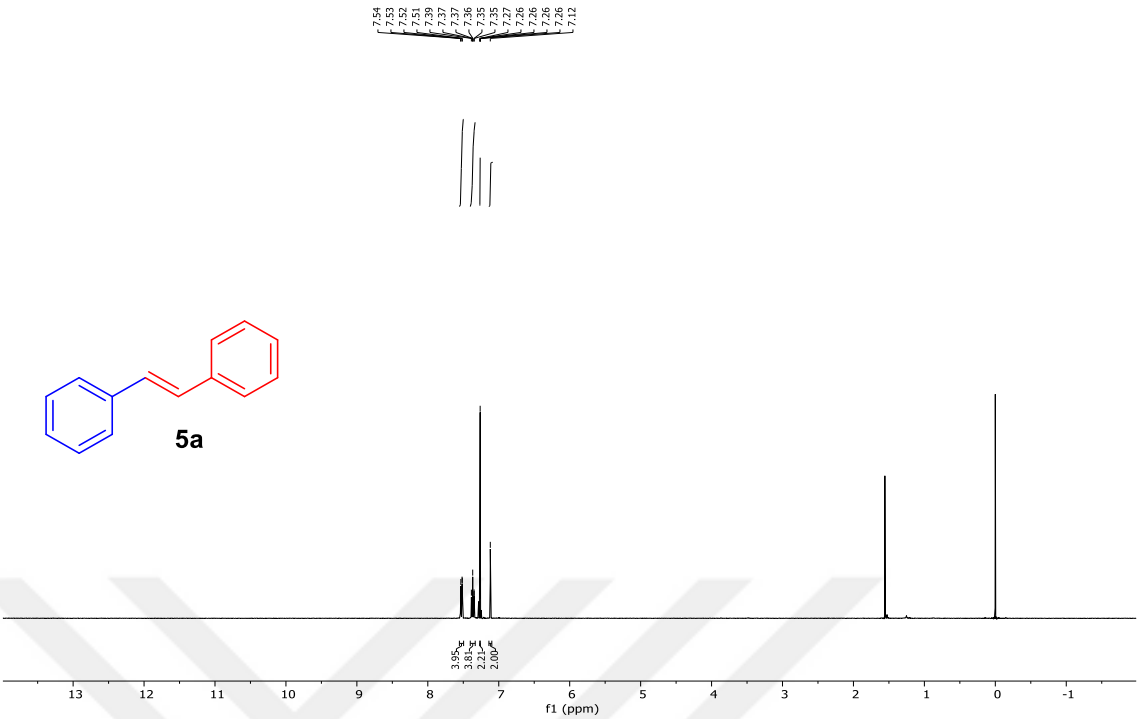


EK-4.29. 4g Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

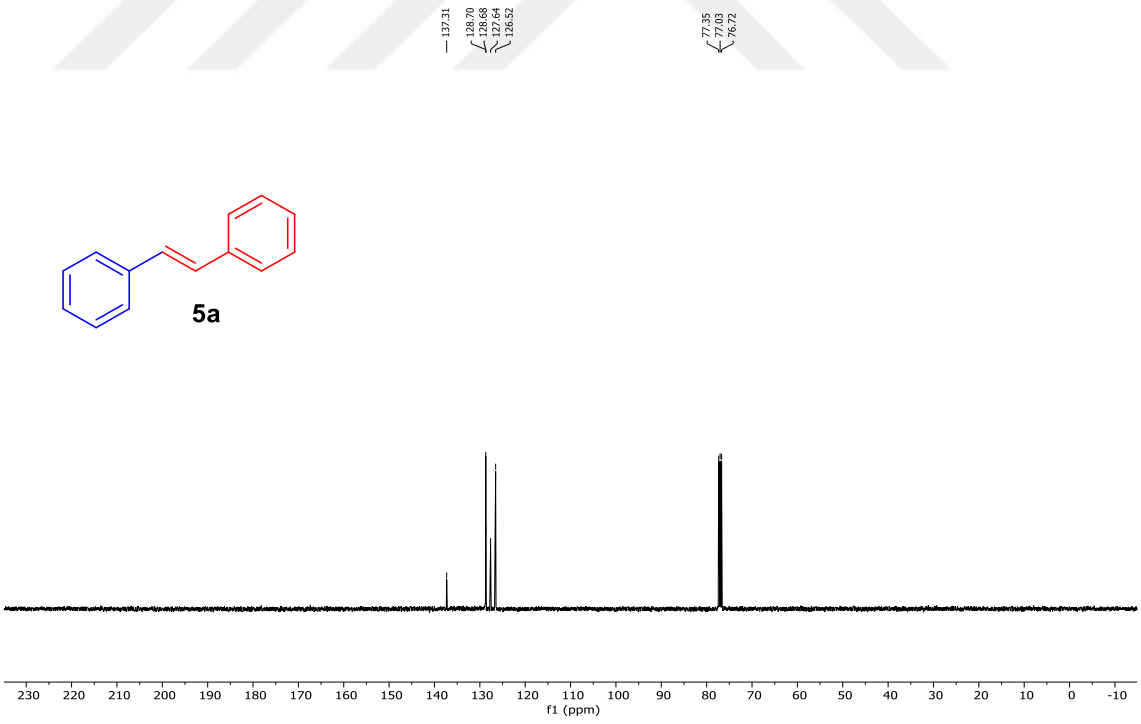


EK-4.30. 4g Bileşiğinin HRMS Spektrumu

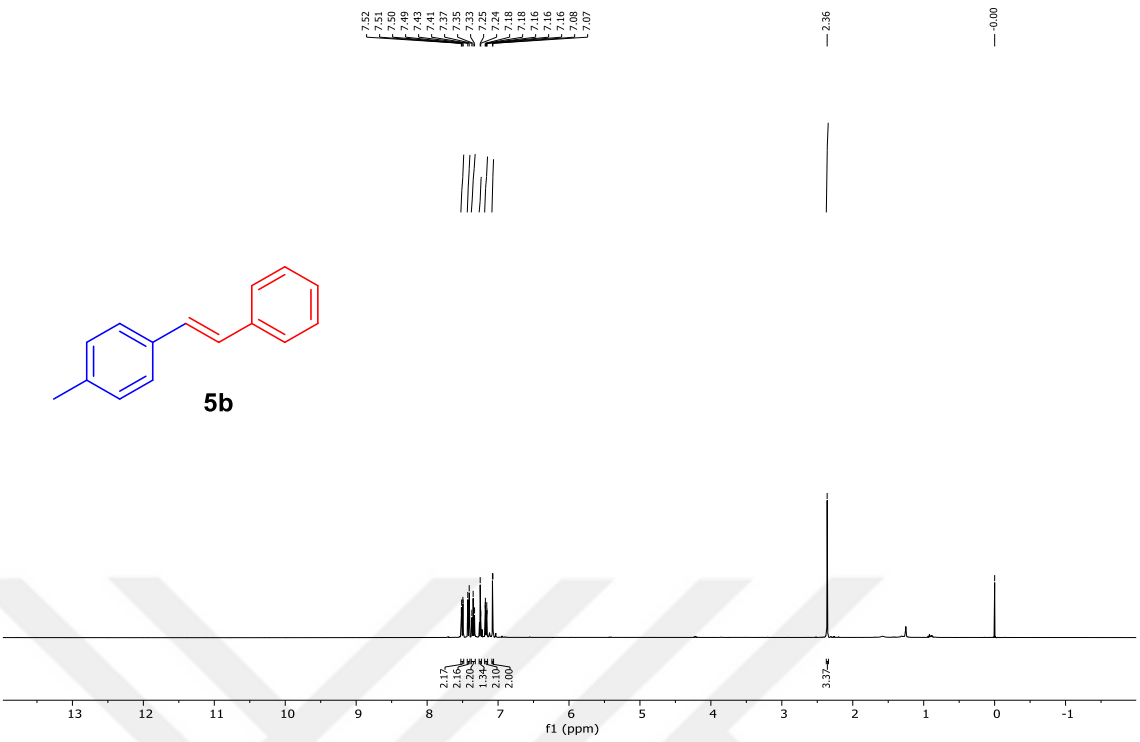
EK 5. 5 Bileşiklerinin ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve 5l ile 5o Bileşiğinin HRMS Spektrumları



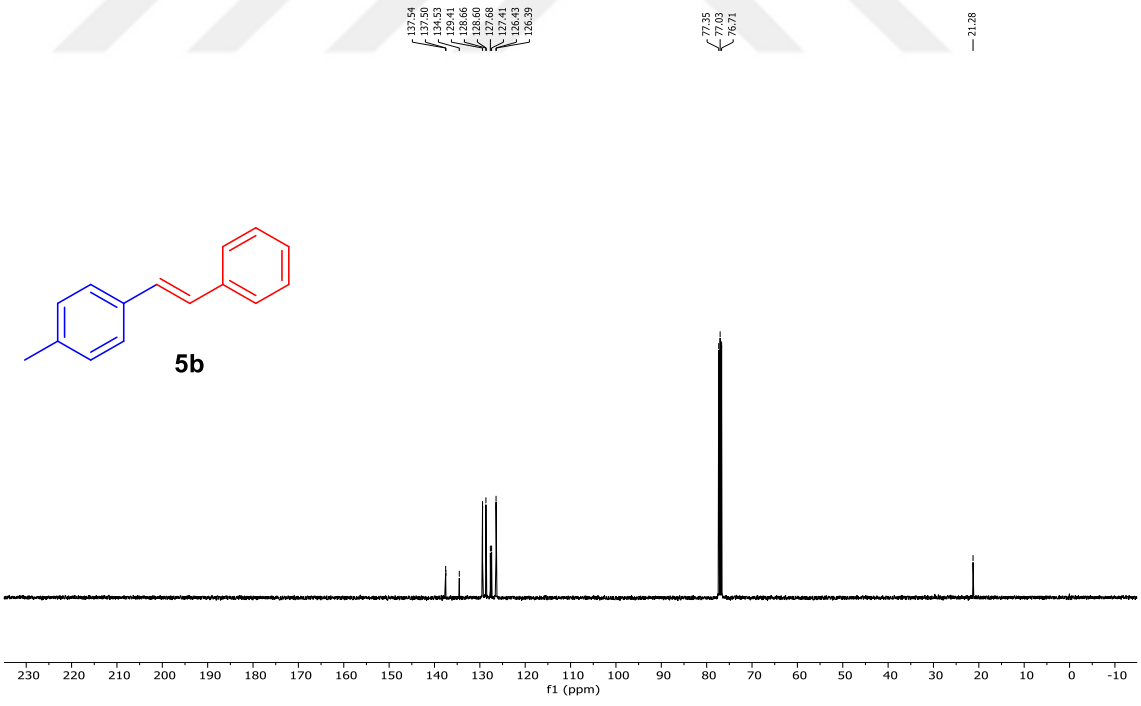
EK-5.1. 5a Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



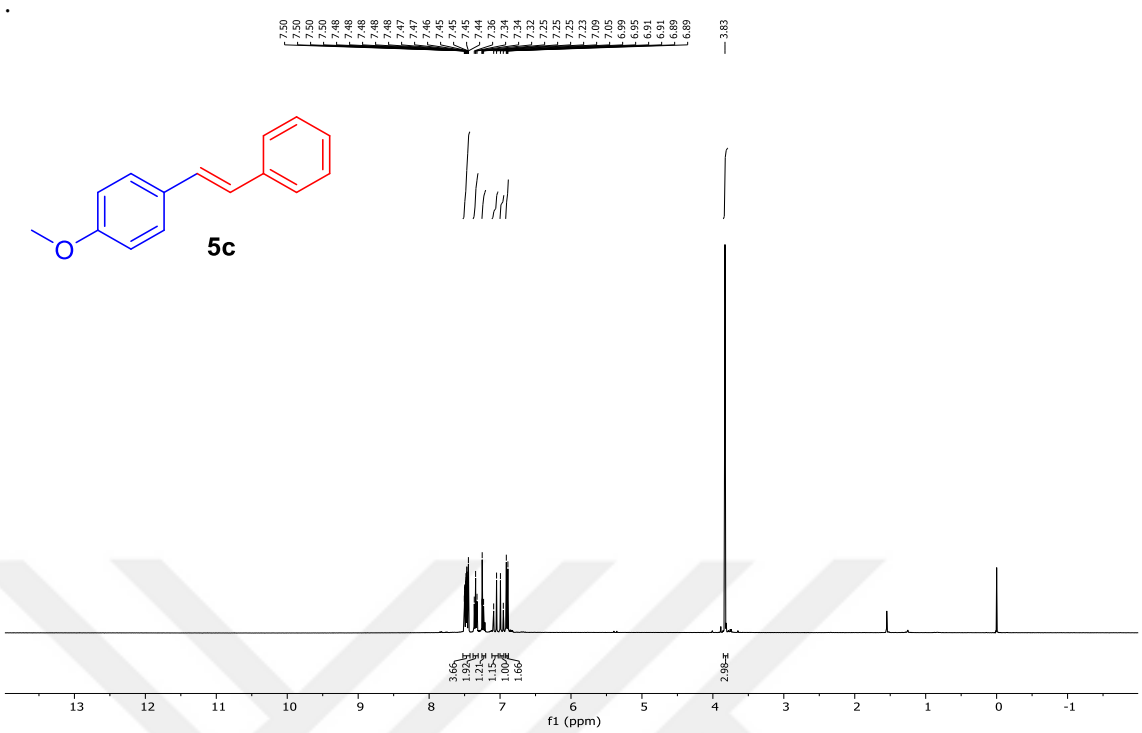
EK-5.2. 5a Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



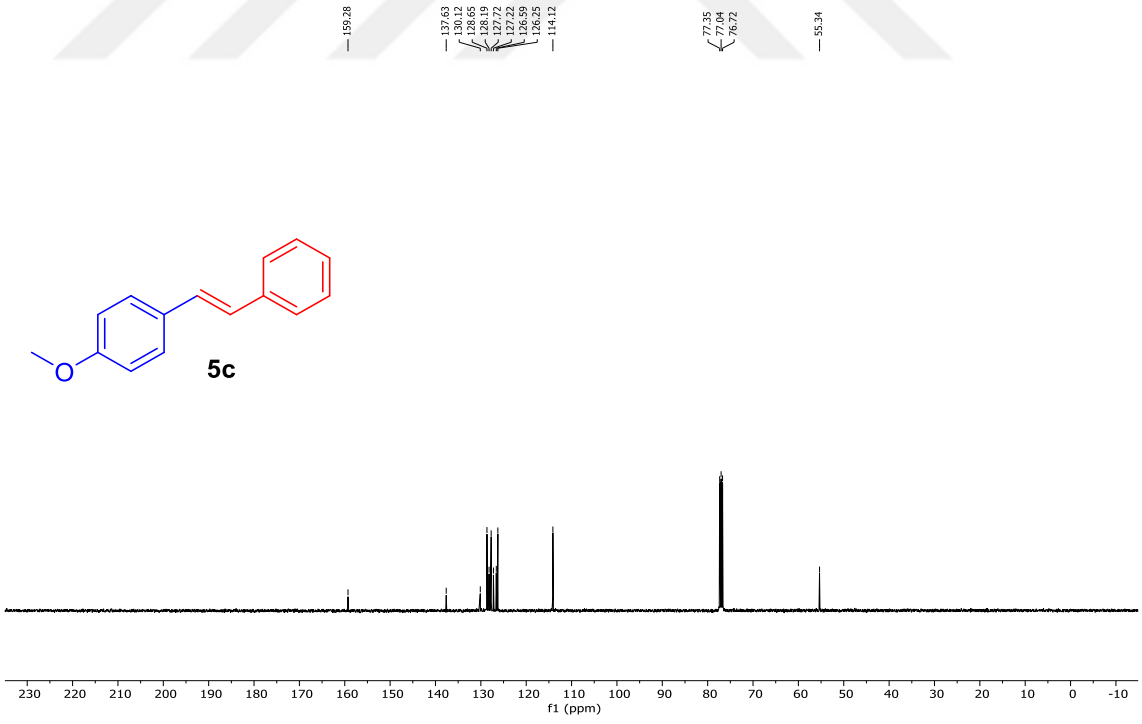
EK-5.3. 5b Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



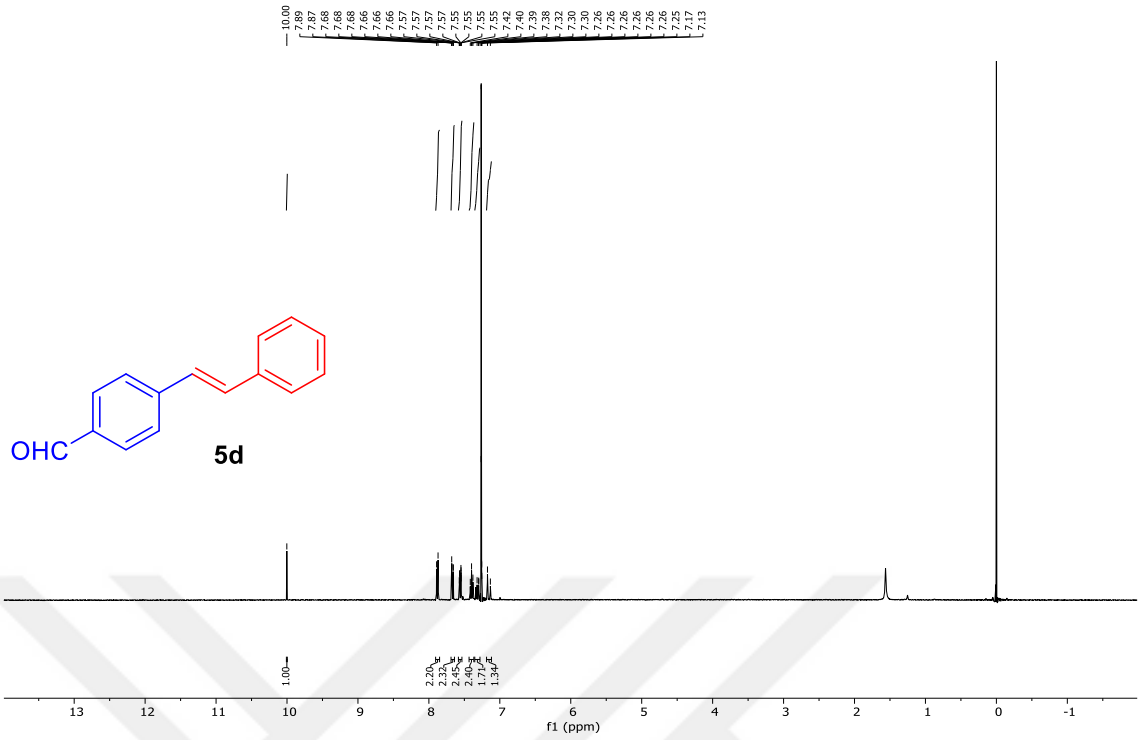
EK-5.4. 5b Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



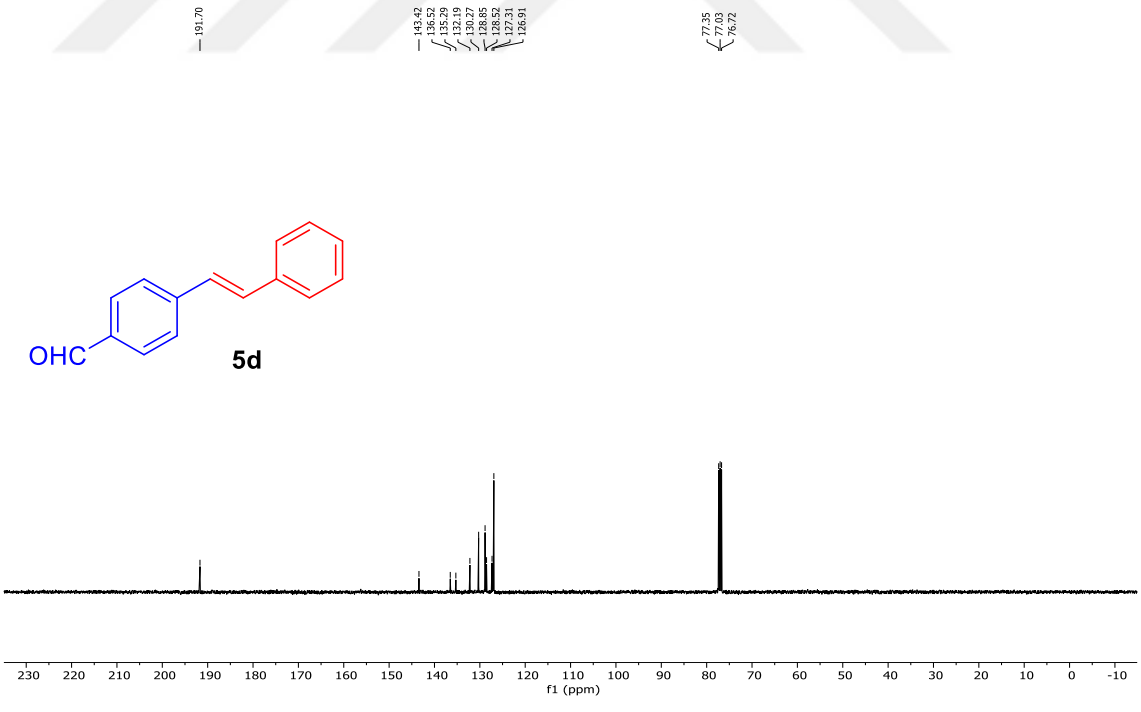
EK-5.5. 5c Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



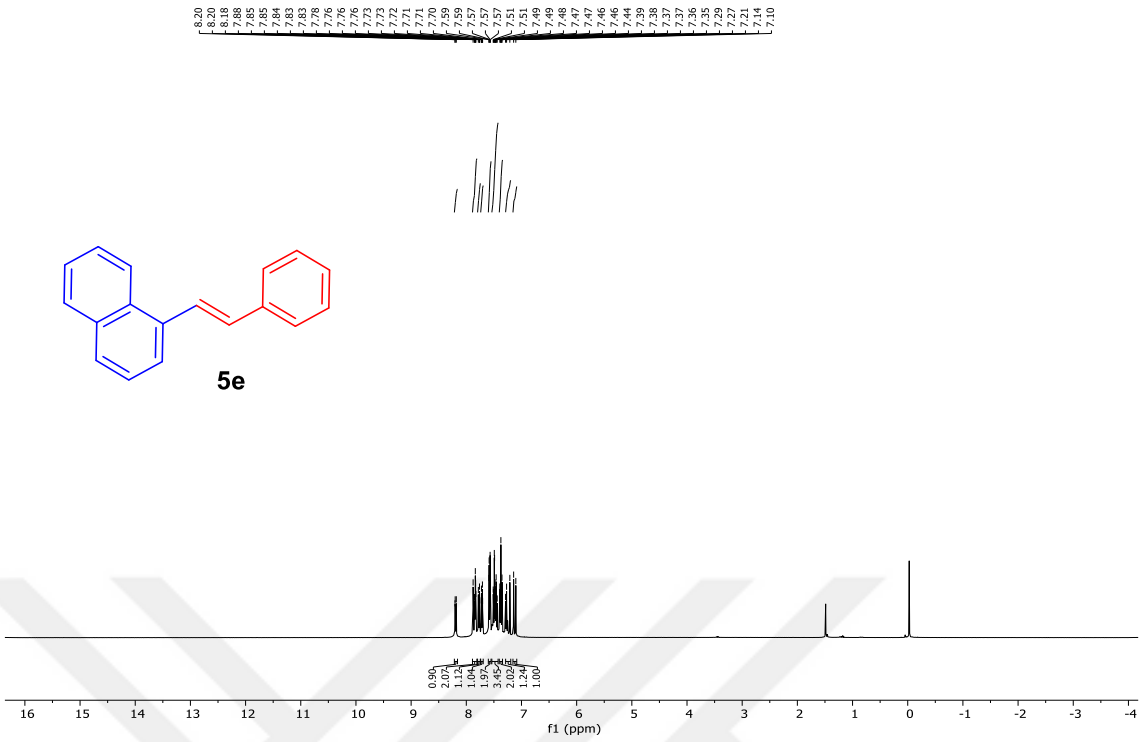
EK-5.6. 5c Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



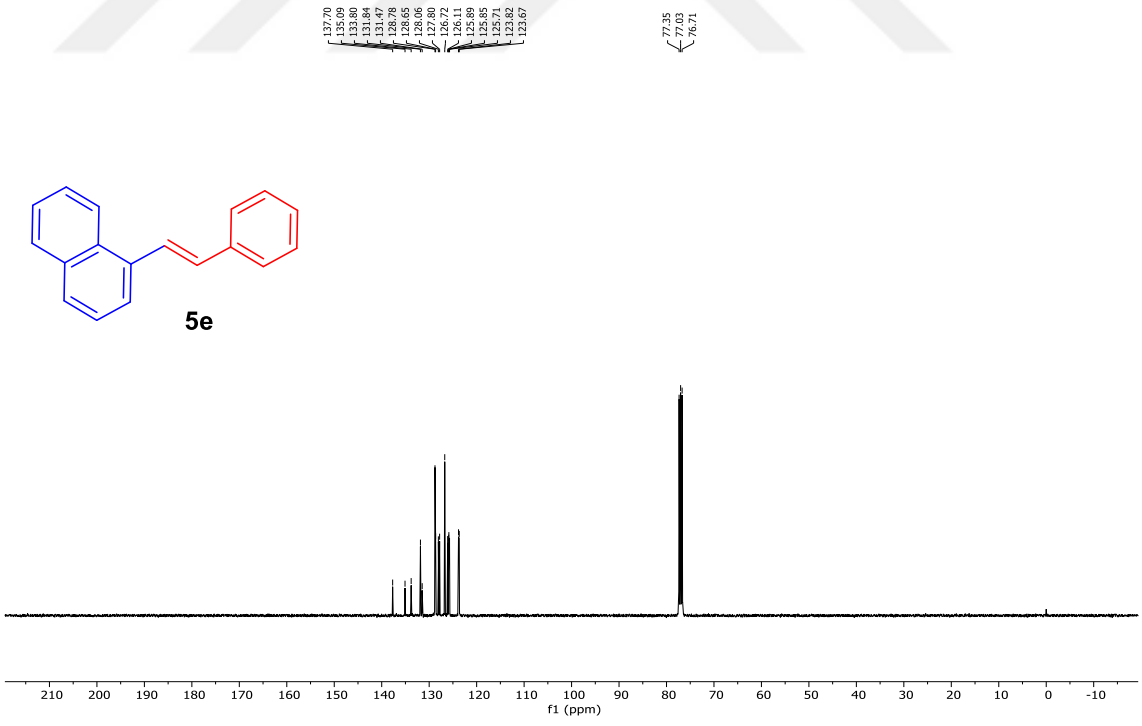
EK-5.7. 5d Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



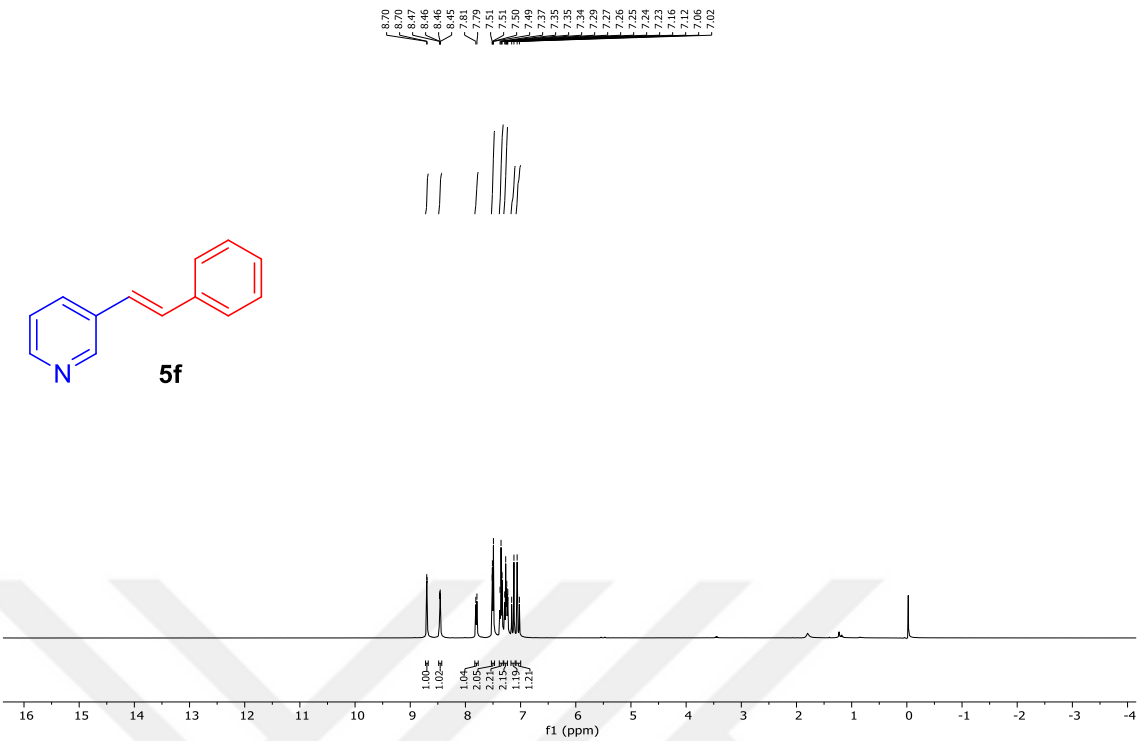
EK-5.8. 5d Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



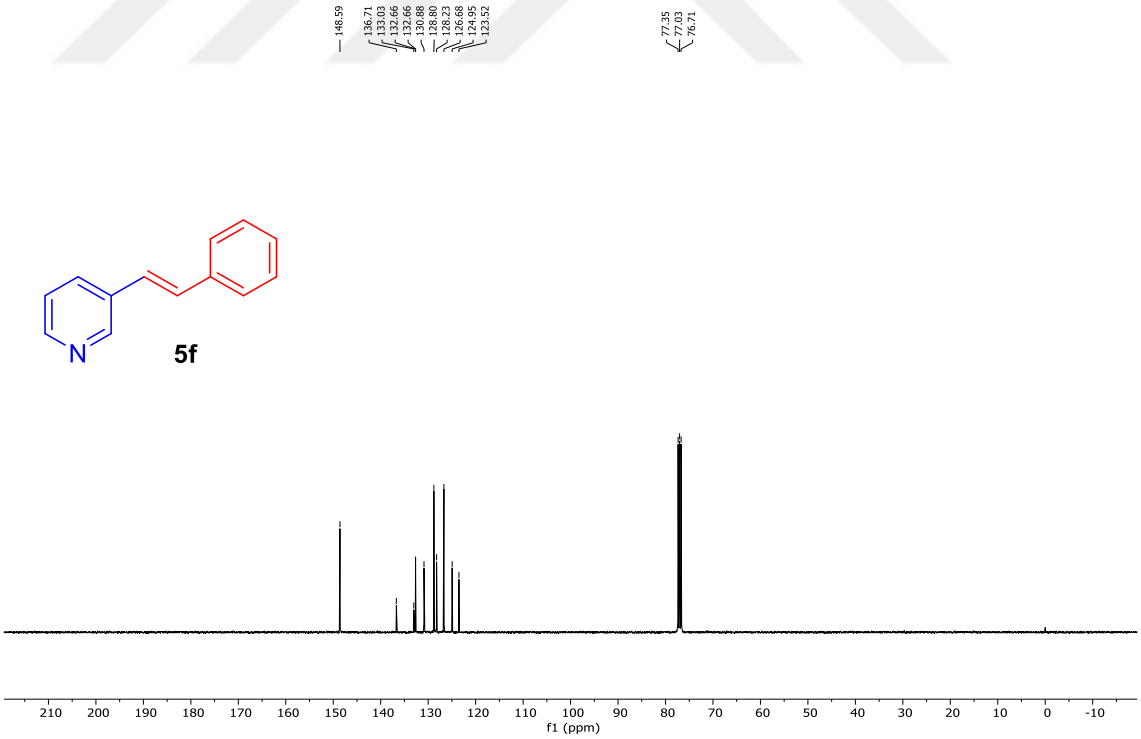
EK-5.9. 5e Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



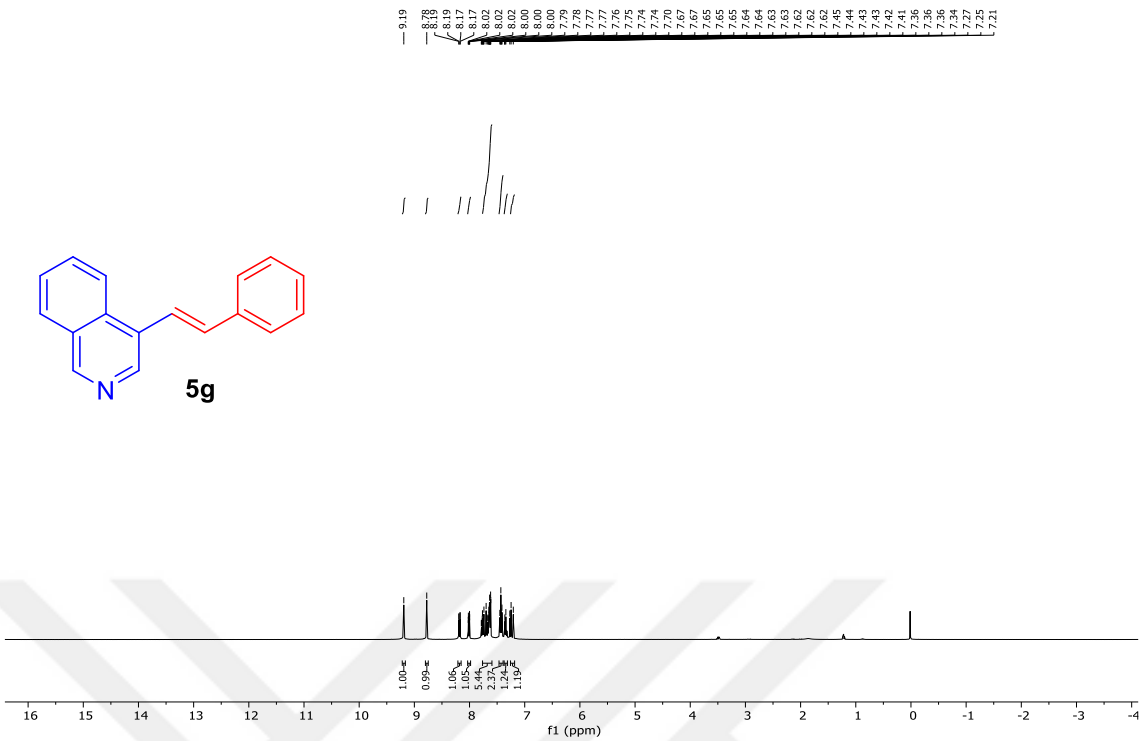
EK-5.10. 5e Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



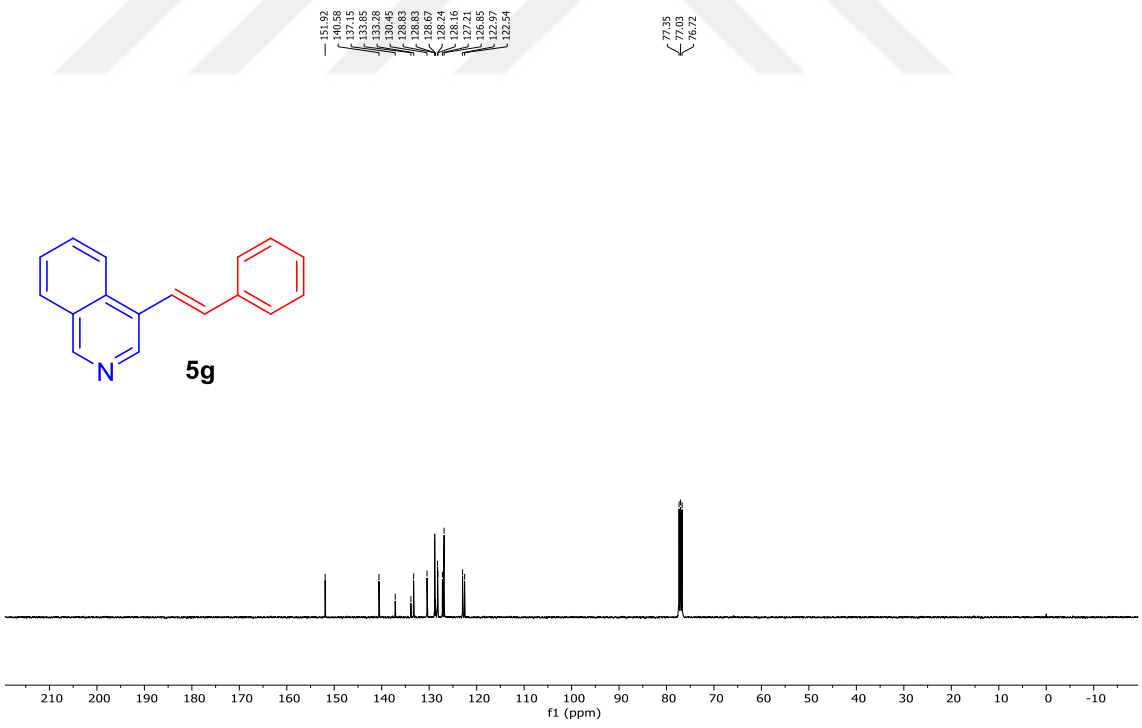
EK-5.11. 5f Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



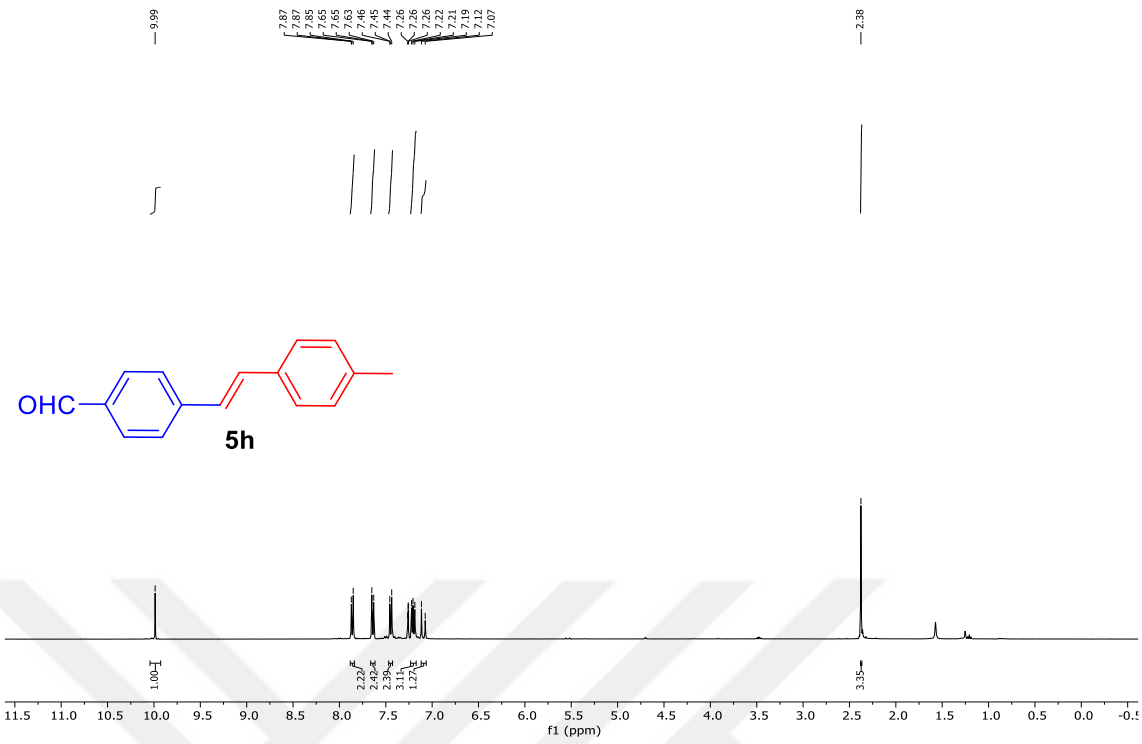
EK-5.12. 5f Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



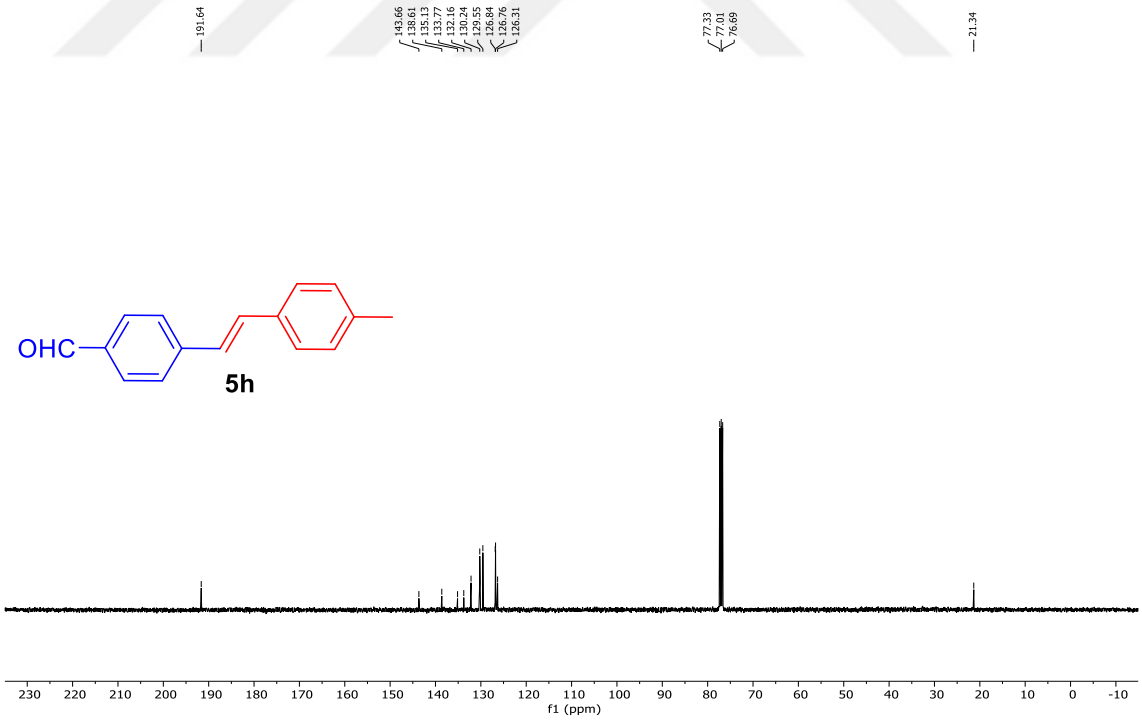
EK-5.13. 5g Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



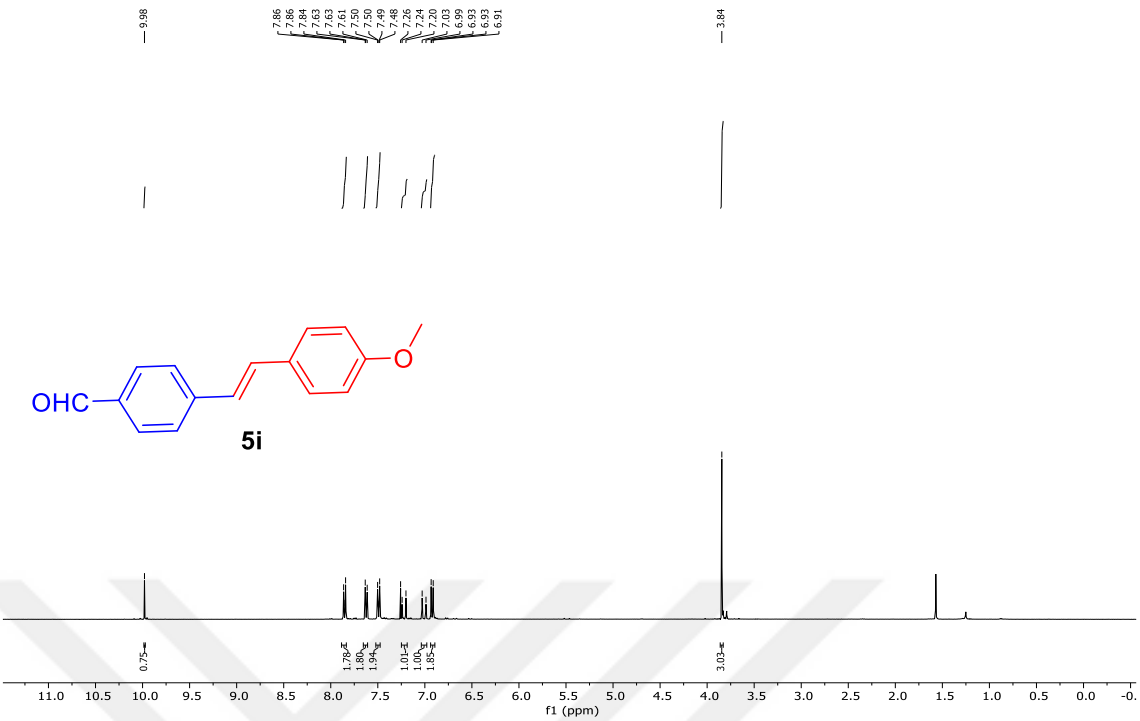
EK-5.14. 5g Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



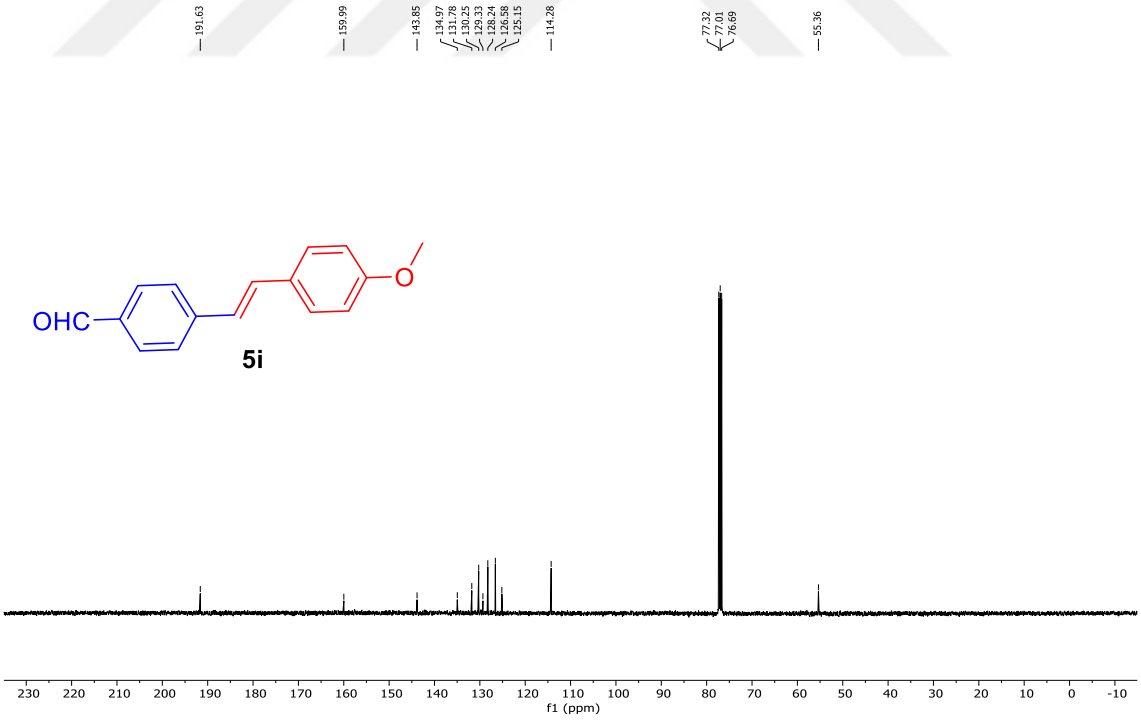
EK-5.15. 5h Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



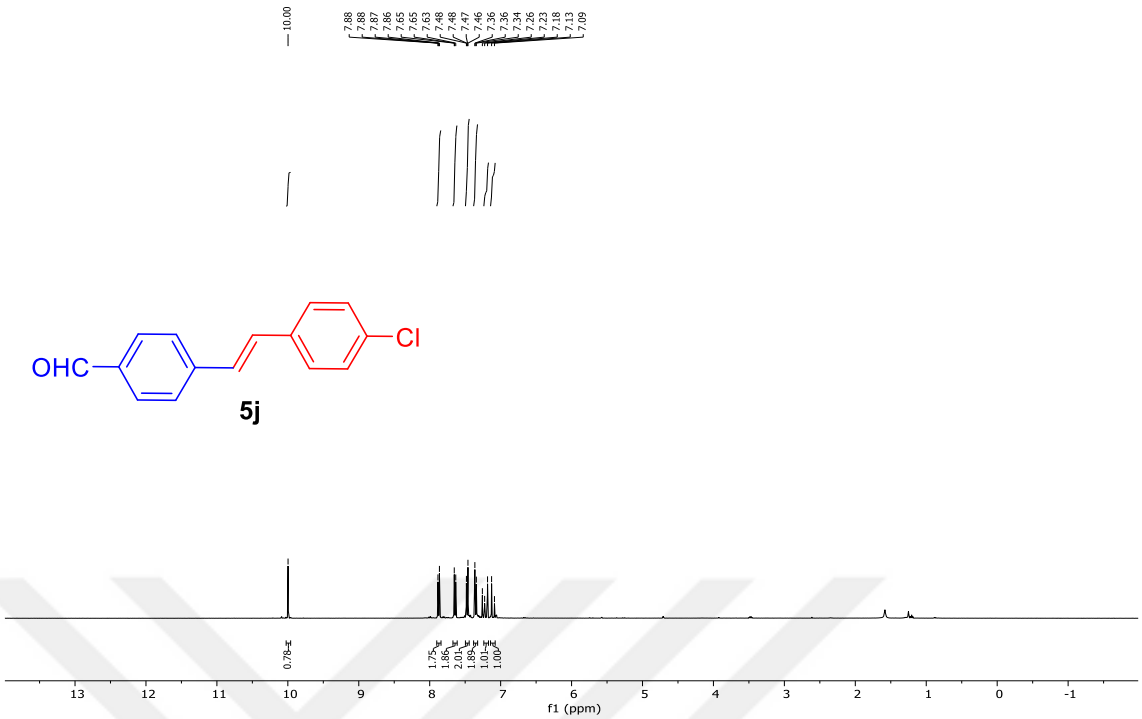
EK-5.16. 5h Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



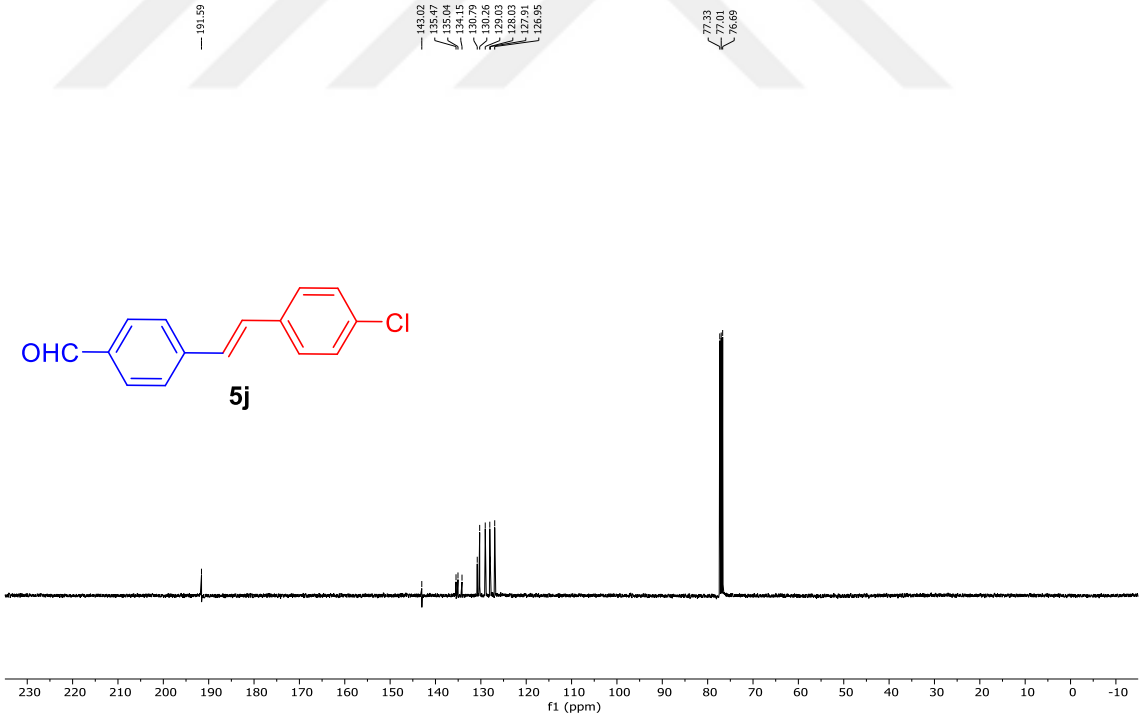
EK-5.17. 5i Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



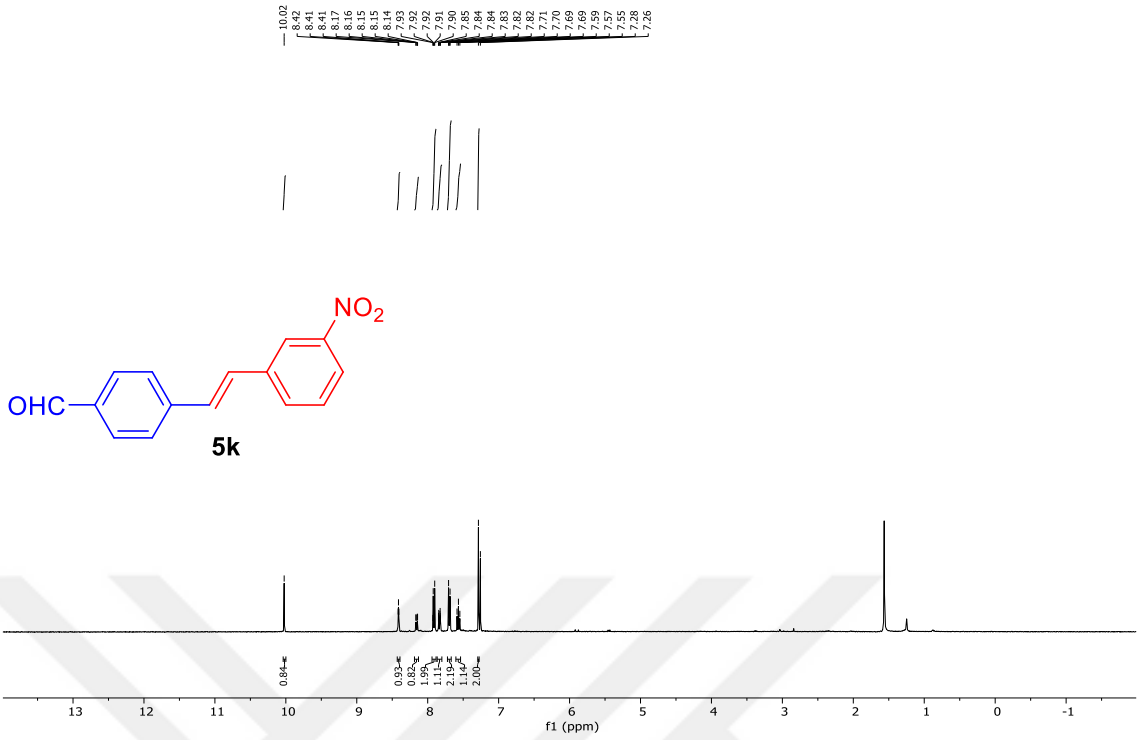
EK-5.18. 5i Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



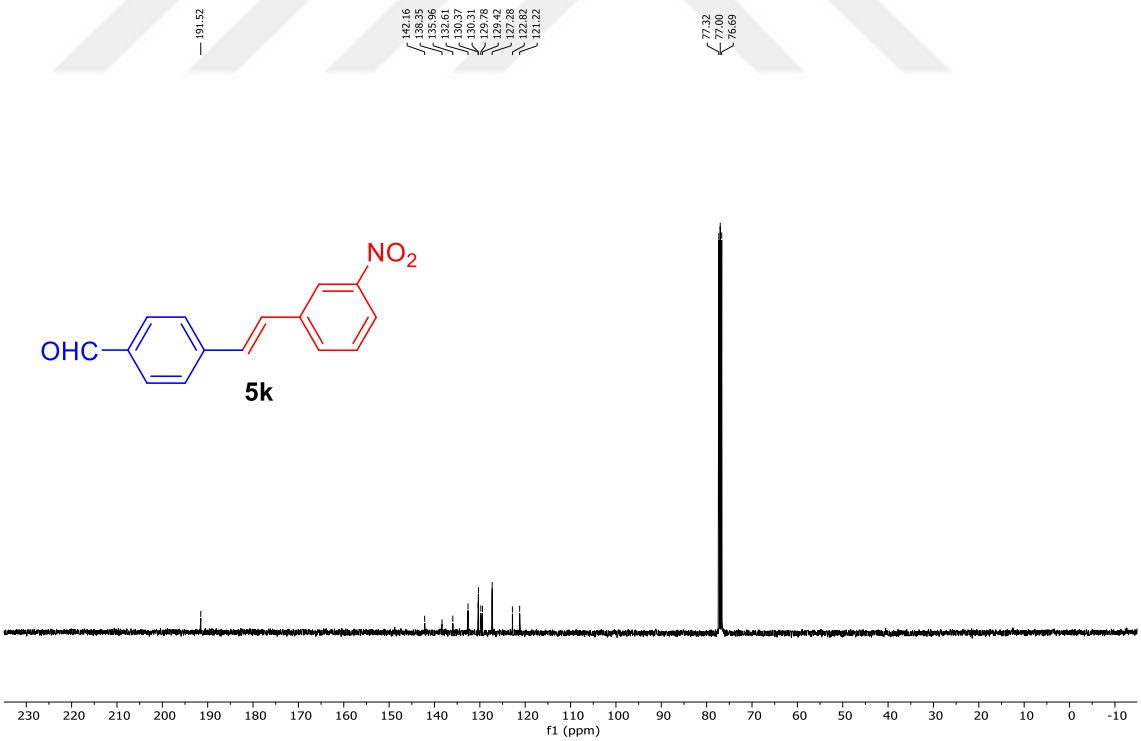
EK-5.19. 5j Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



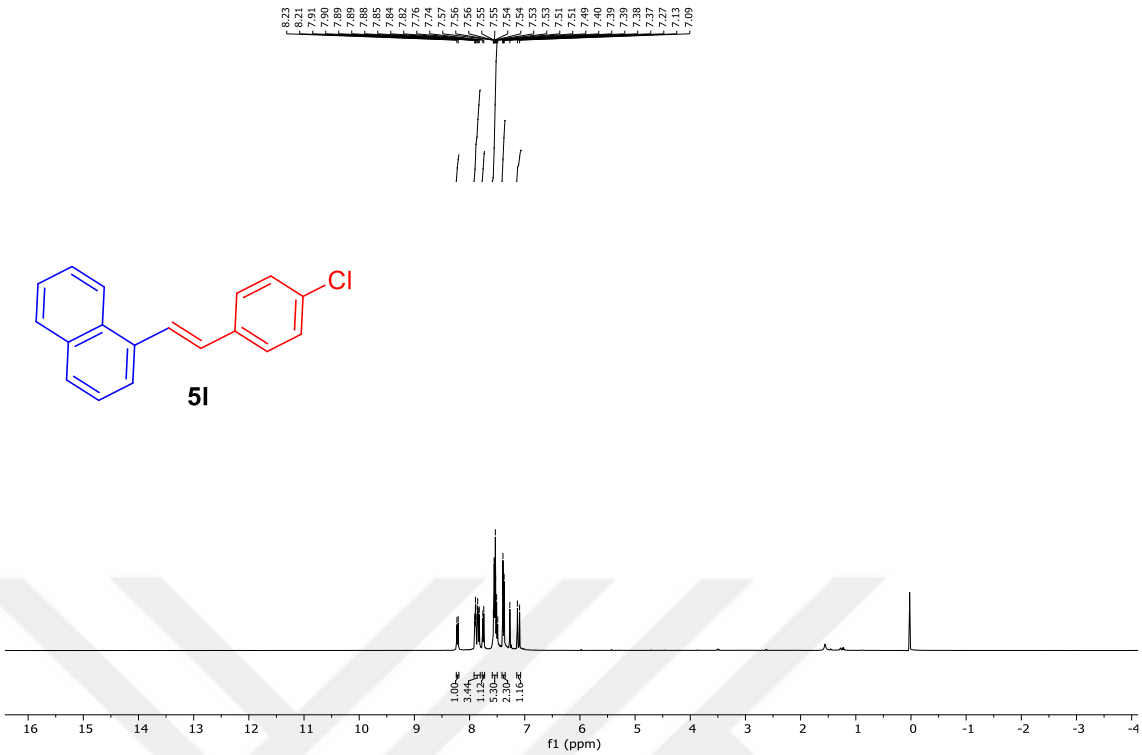
EK-5.20. 5j Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



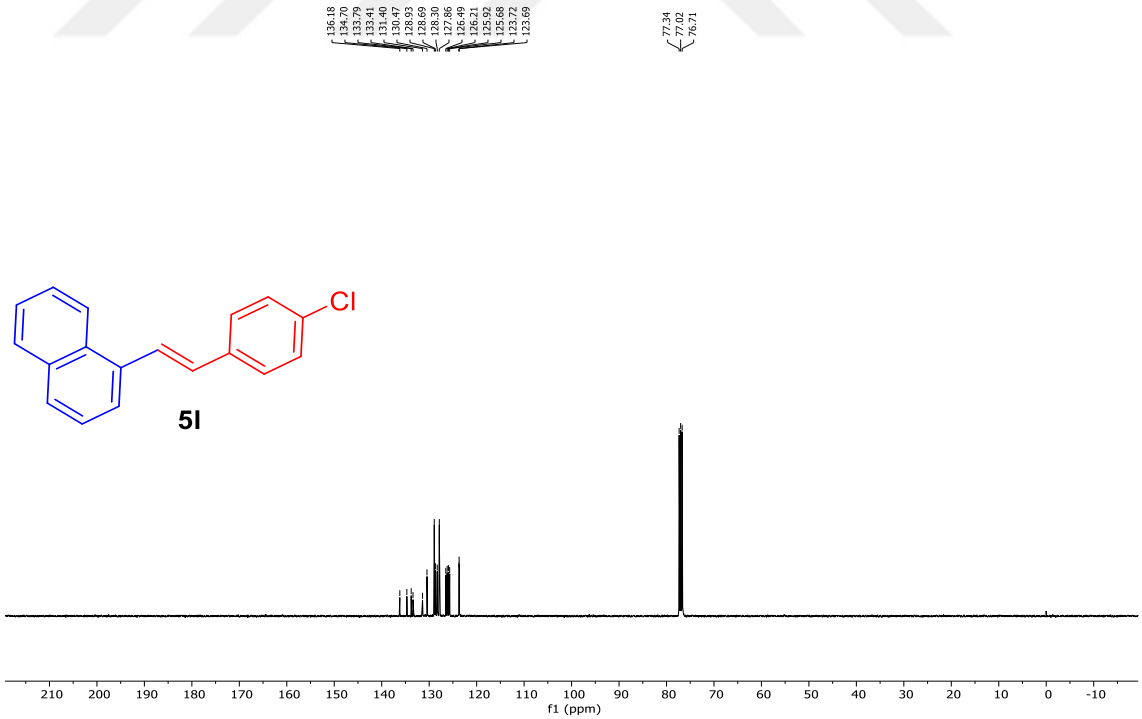
EK-5.21. 5k Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



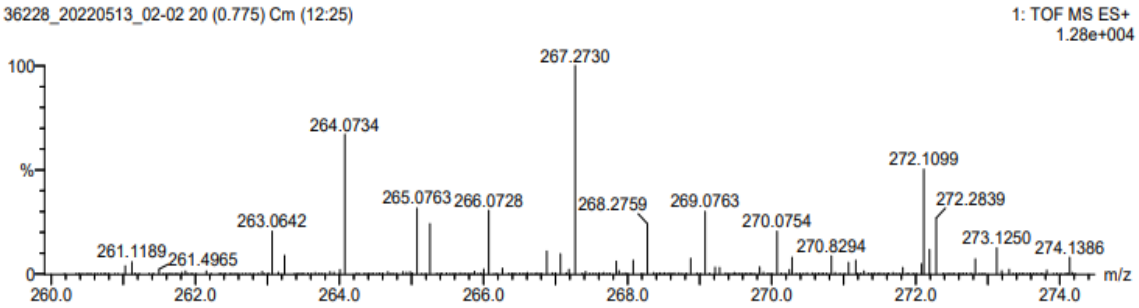
EK-5.22. 5k Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



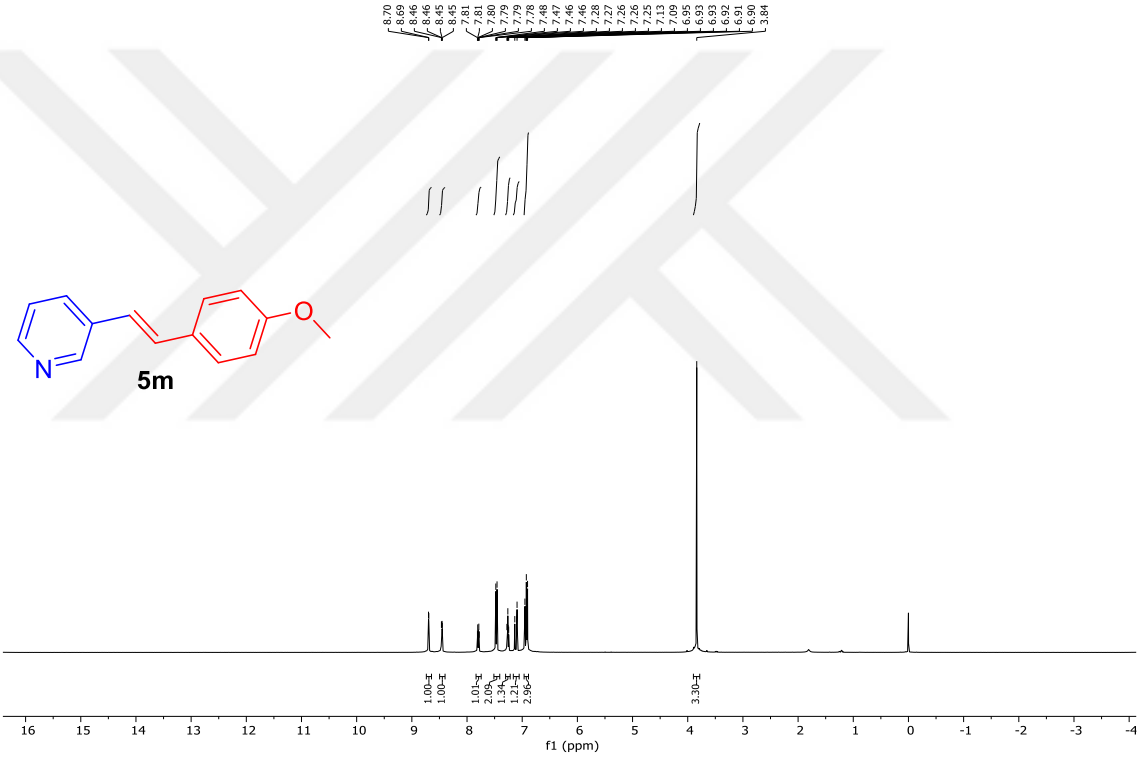
EK-5.23. 5l Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



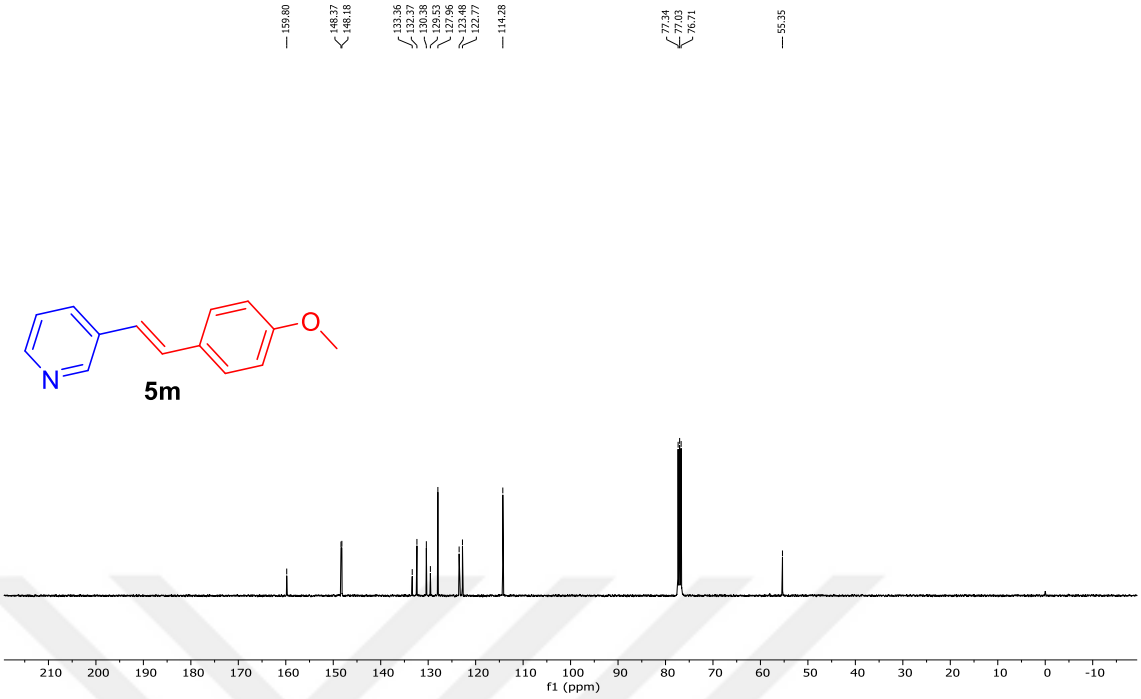
EK-5.24. 5l Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



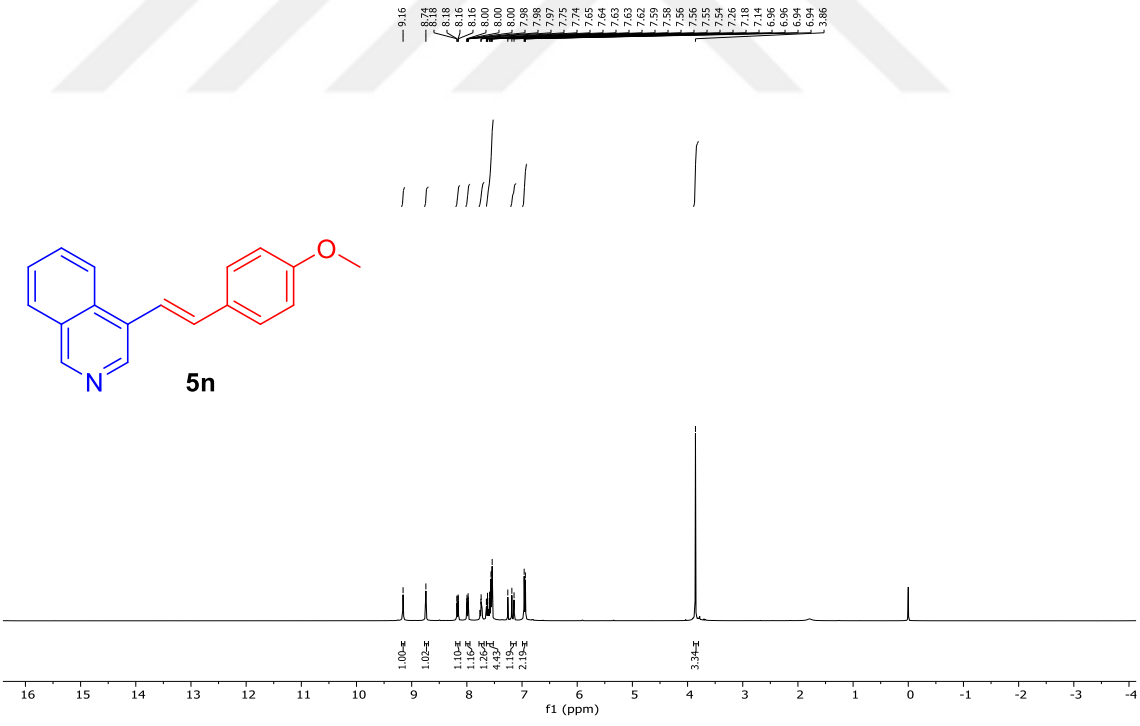
EK-5.25. 5l Bileşiğinin HRMS Spektrumu



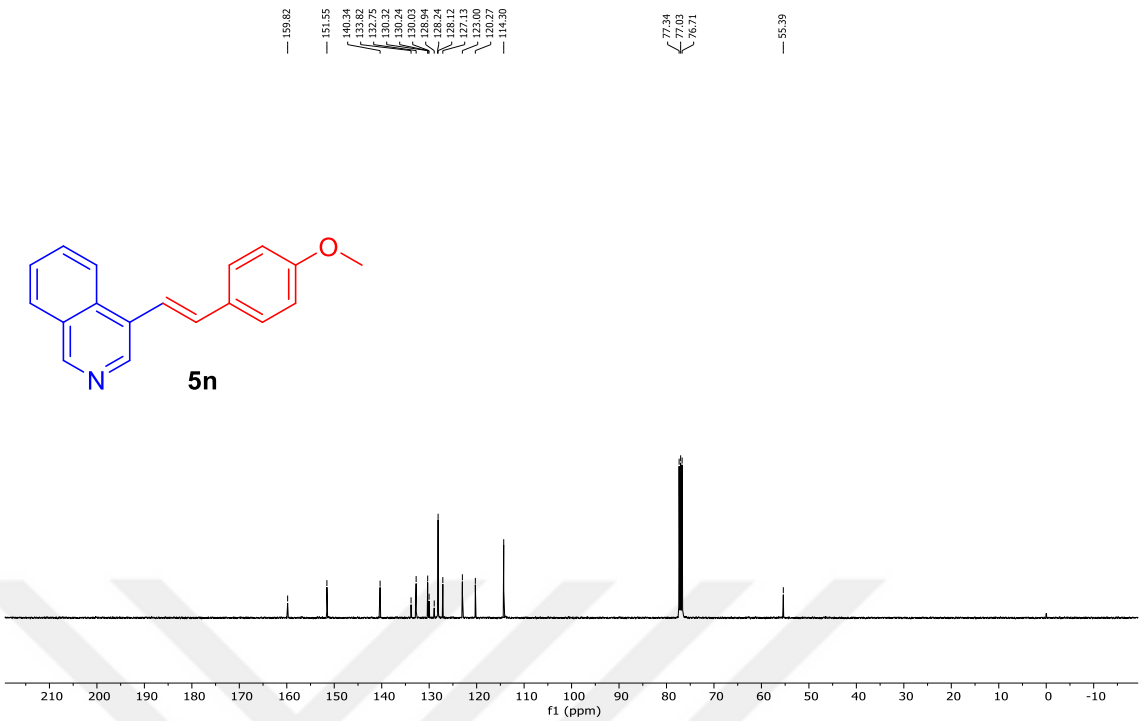
EK-5.26. 5m Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



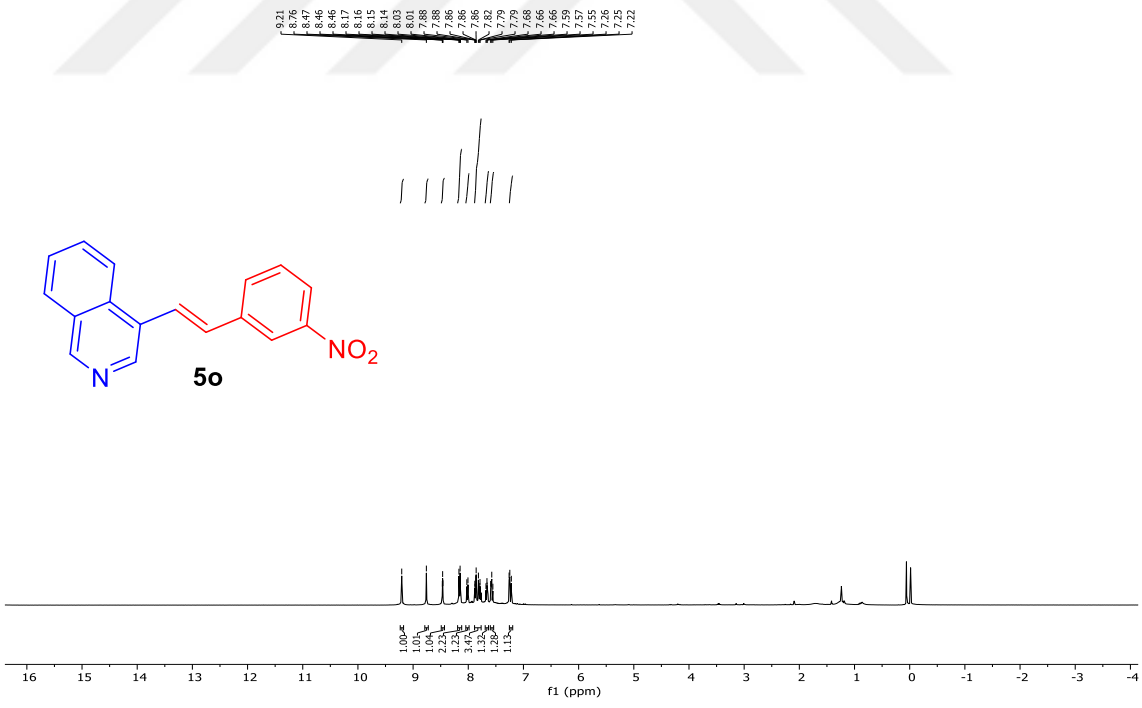
EK-5.27. 5m Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



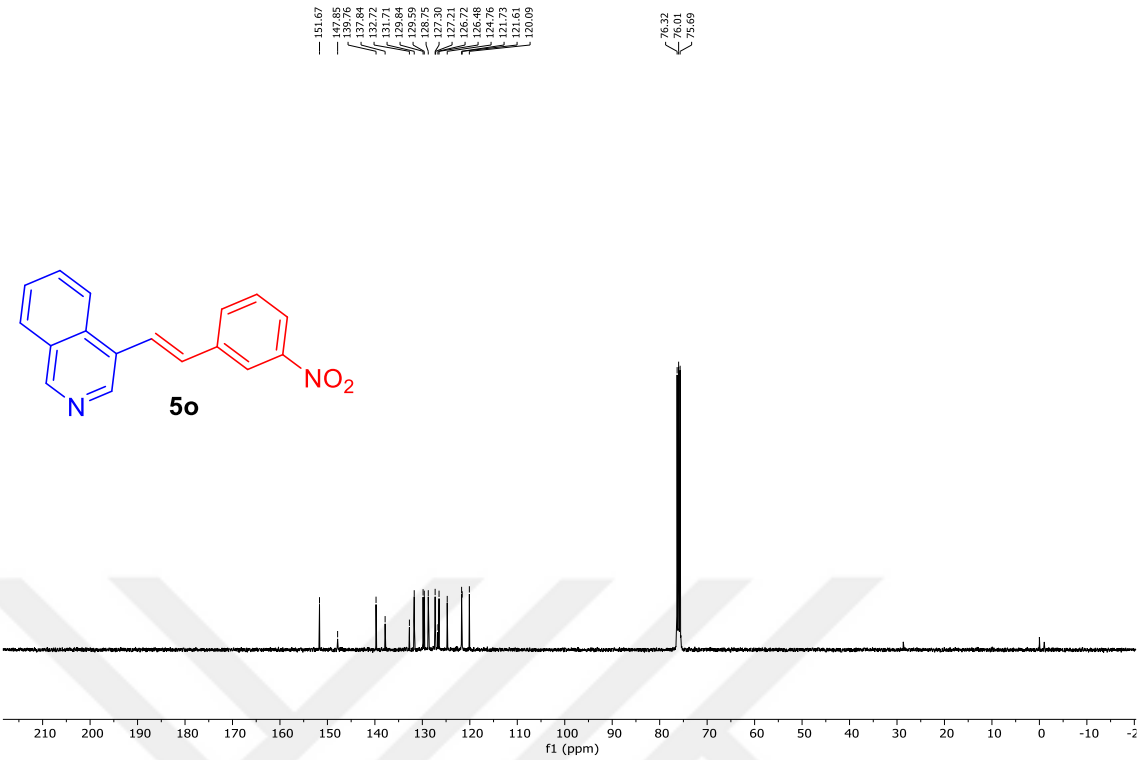
EK-5.28. 5n Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



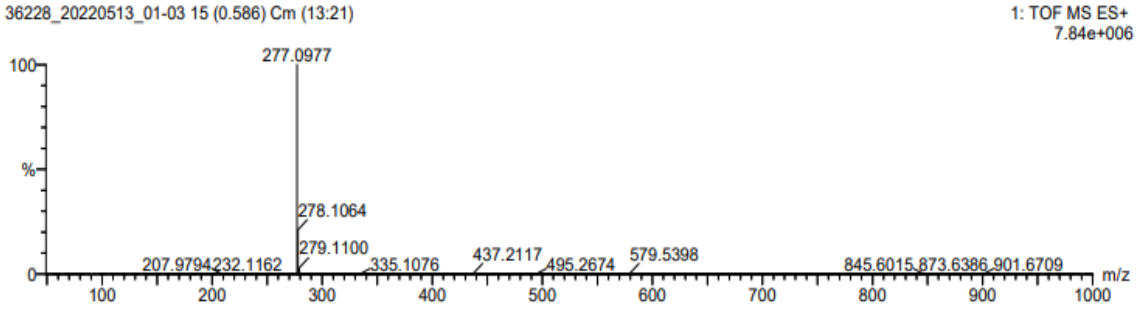
EK-5.29. 5n Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



EK-5.30. 5o Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)

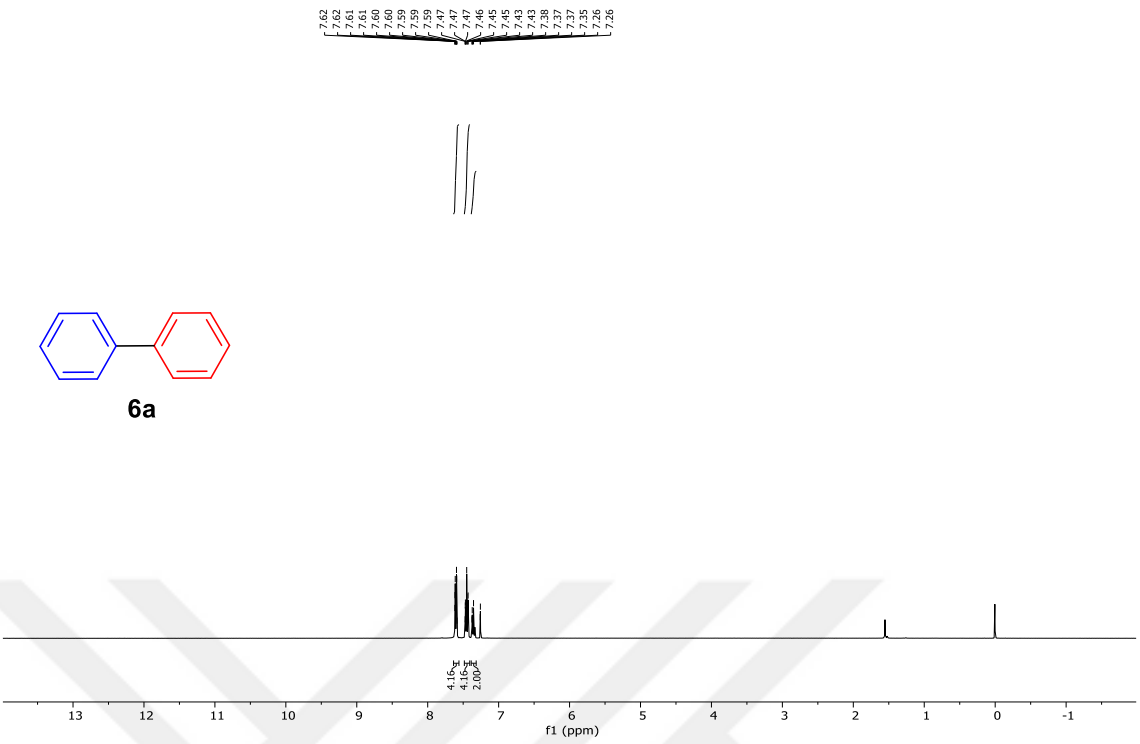


EK-5.31. 5o Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)

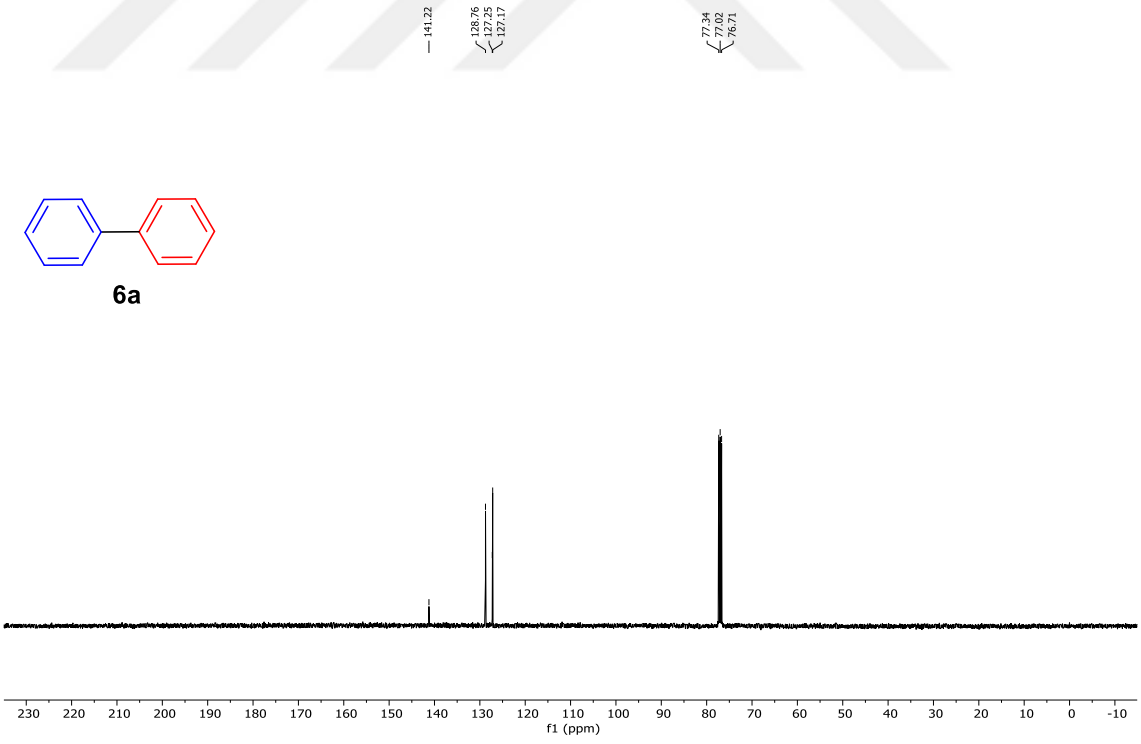


EK-5.32. 5o Bileşiğinin HRMS Spektrumu

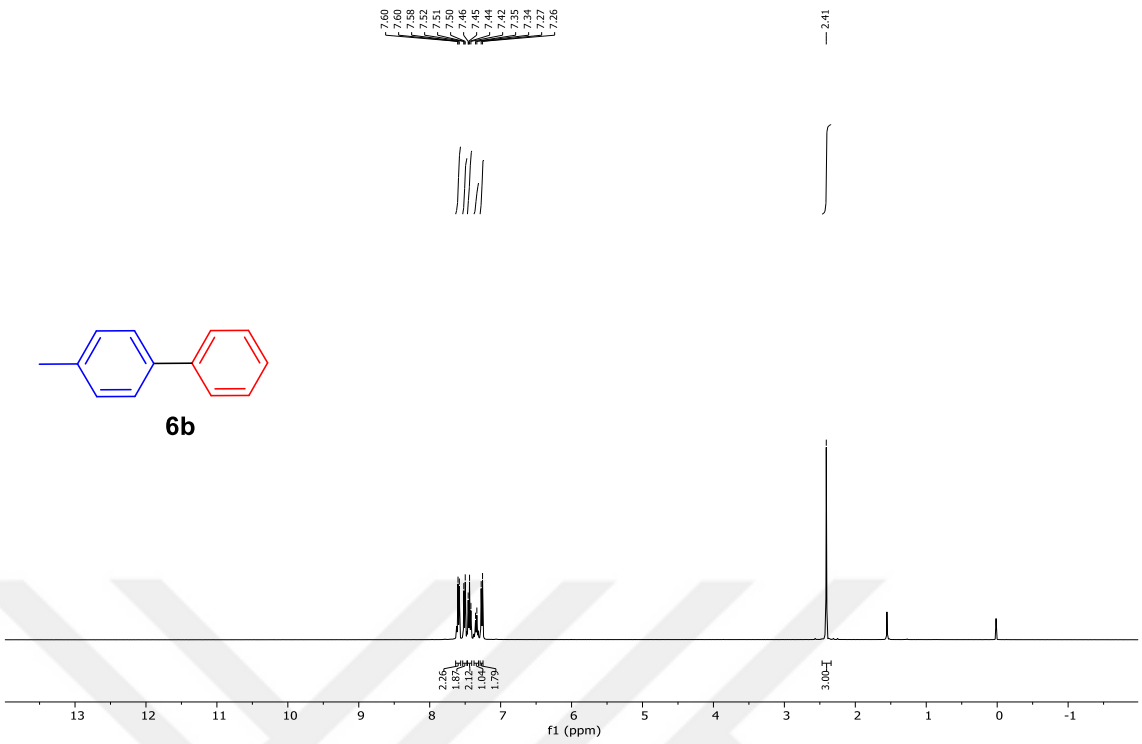
EK 6. 6 Bileşiklerinin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR Spektrumları



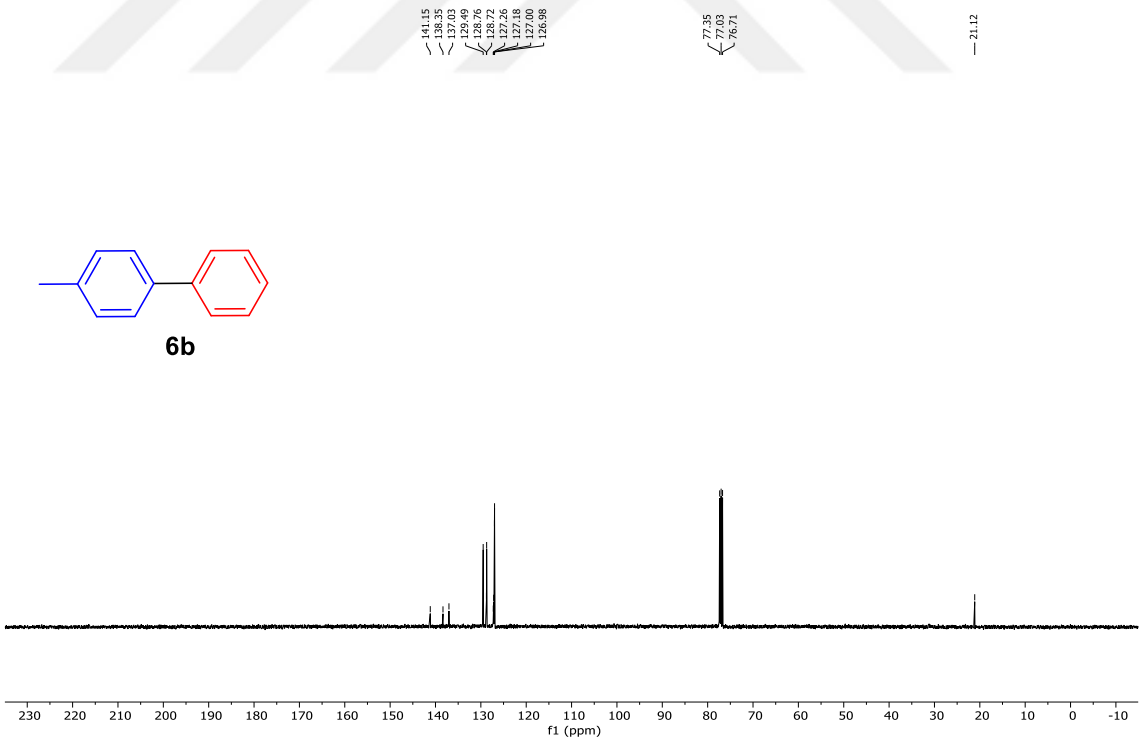
EK-6.1. 6a Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



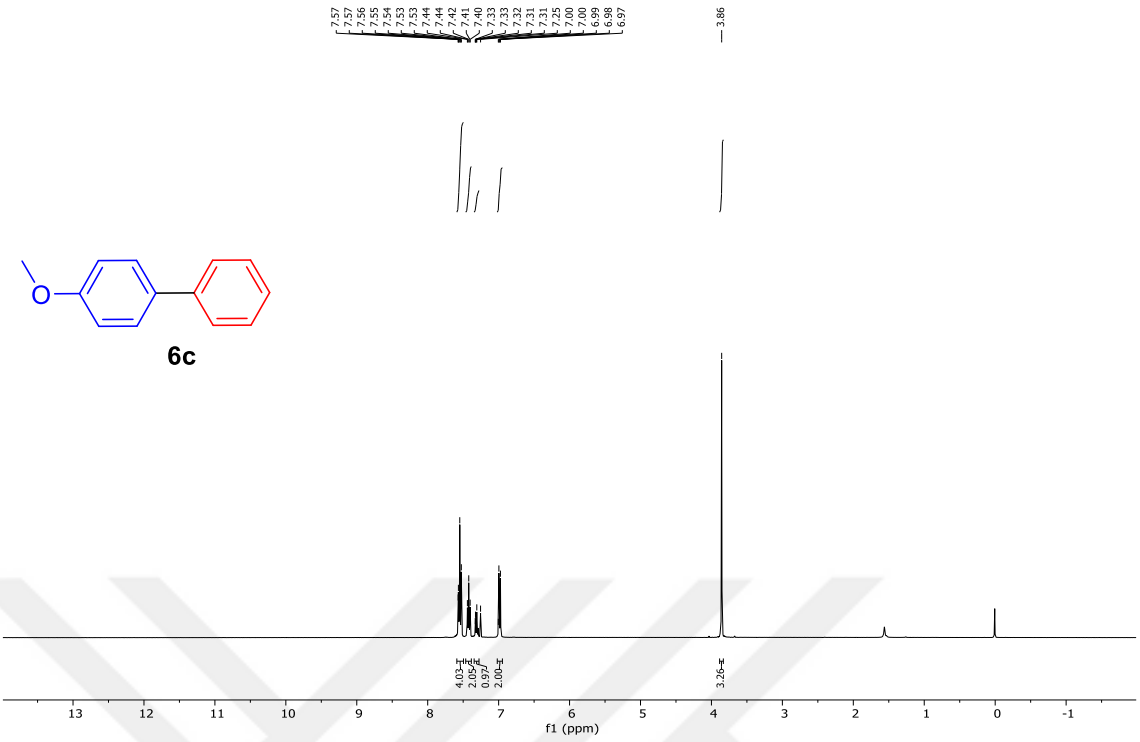
EK-6.2. 6a Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



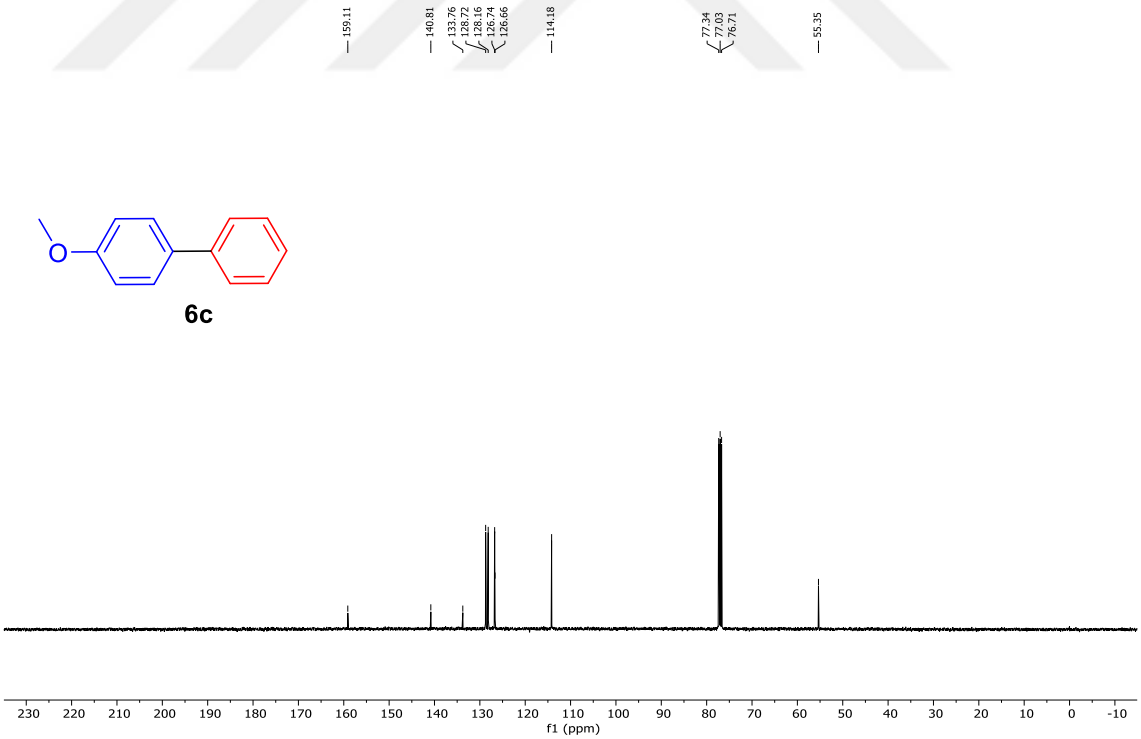
EK-6.3. 6b Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



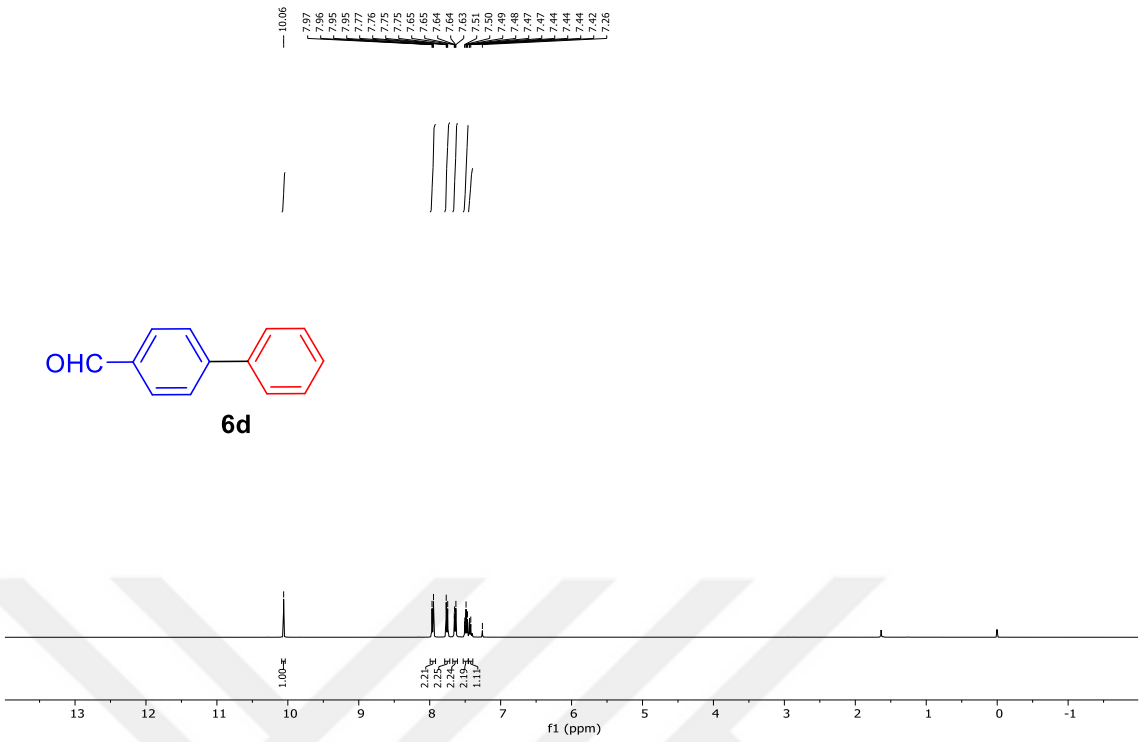
EK-6.4. 6b Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



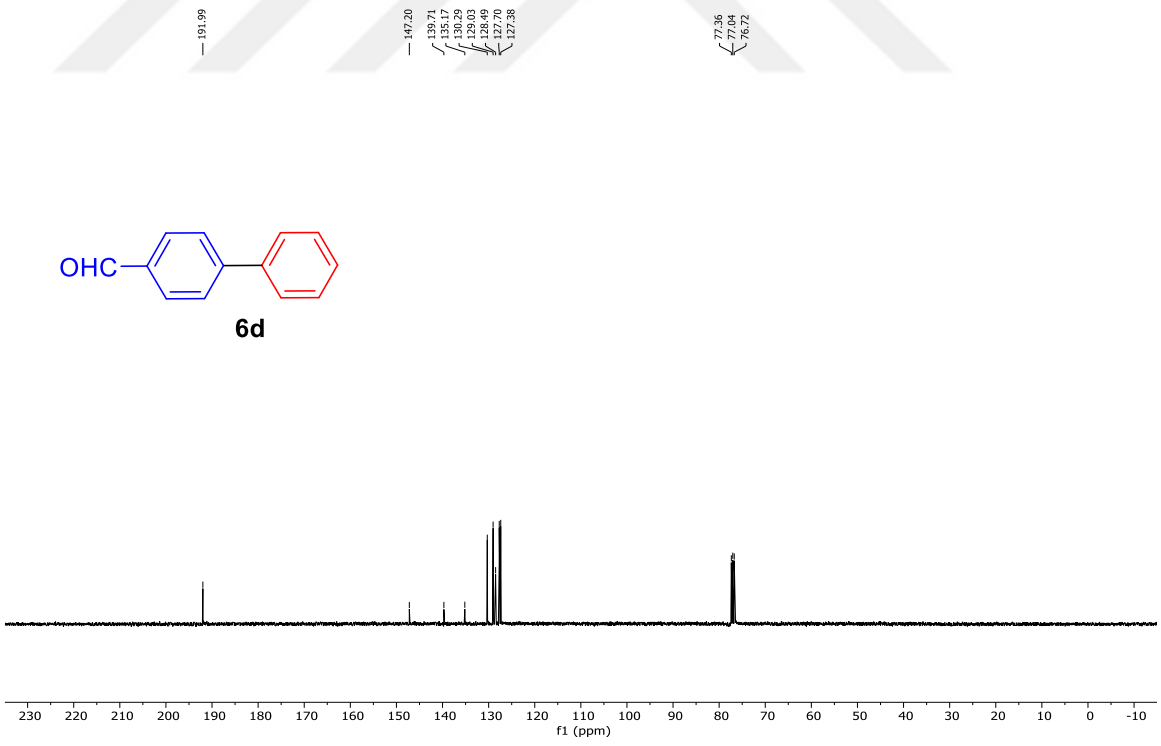
EK-6.5. 6c Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



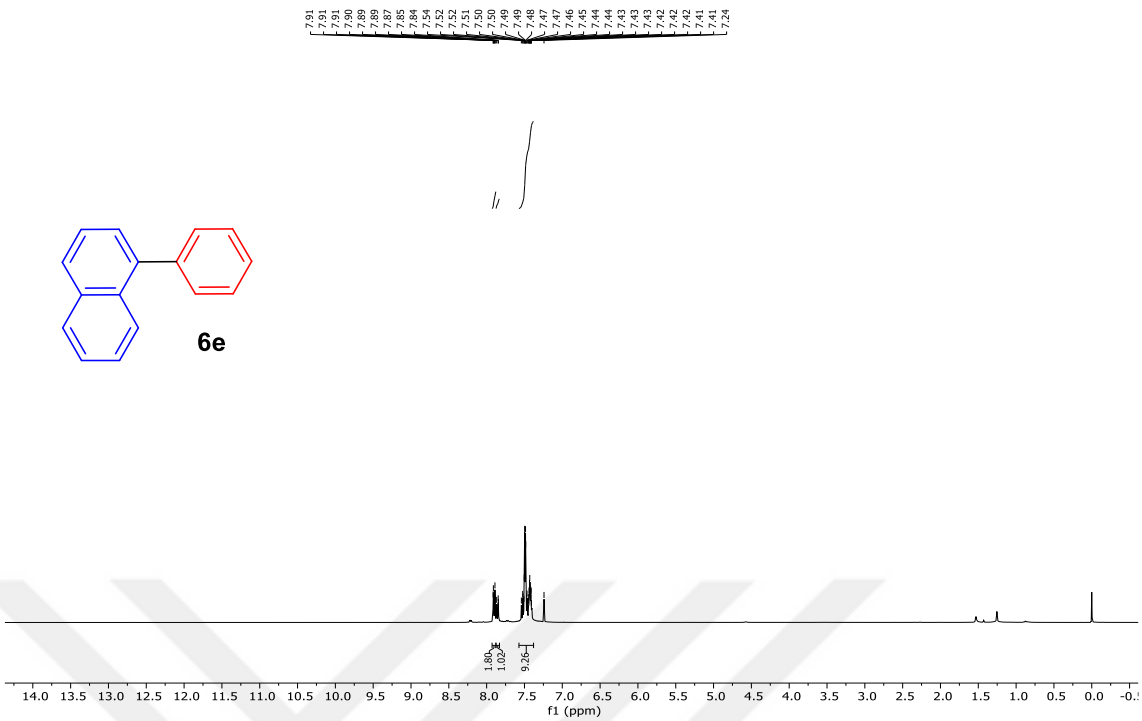
EK-6.6. 6c Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



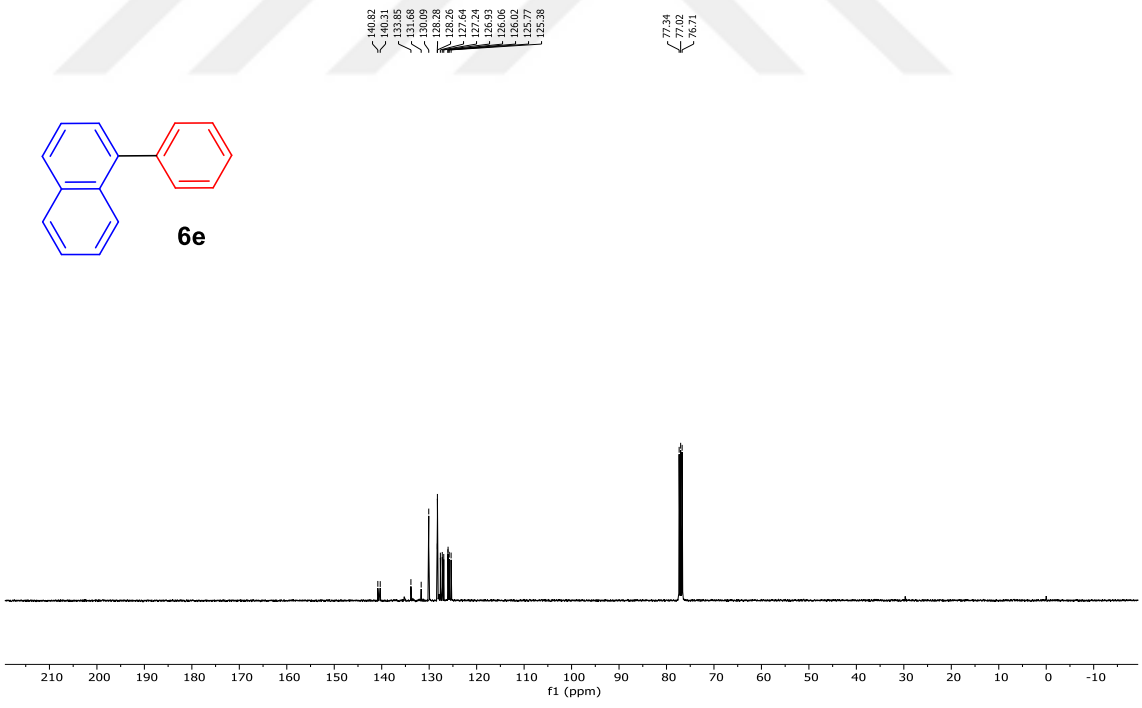
EK-6.7. 6d Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



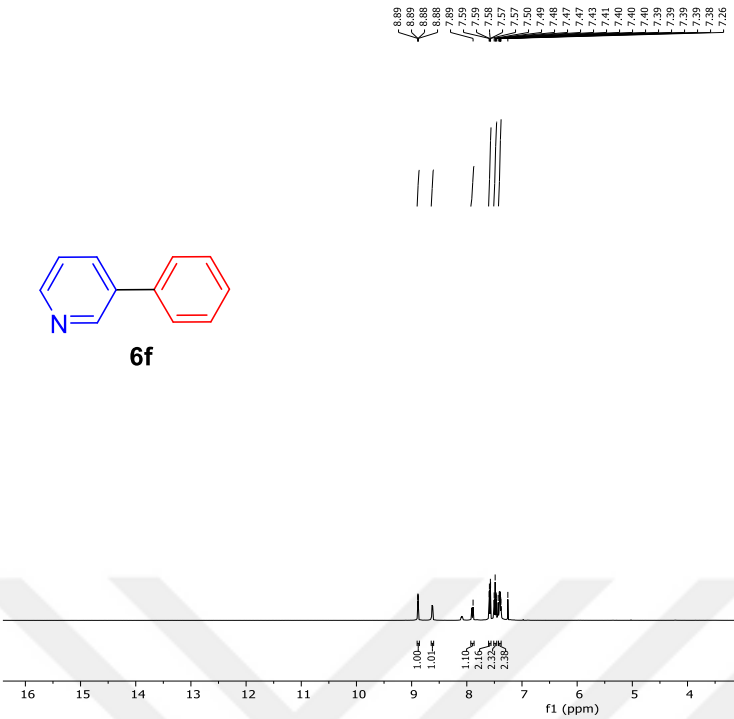
EK-6.8. 6d Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



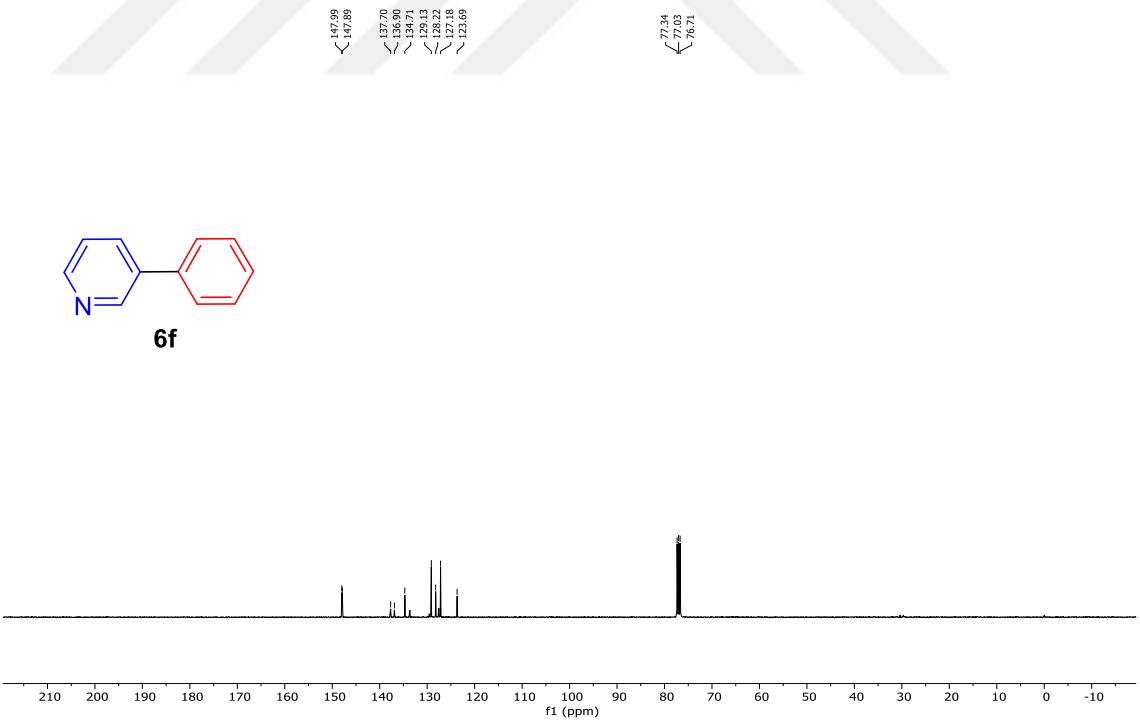
EK-6.9. 6e Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



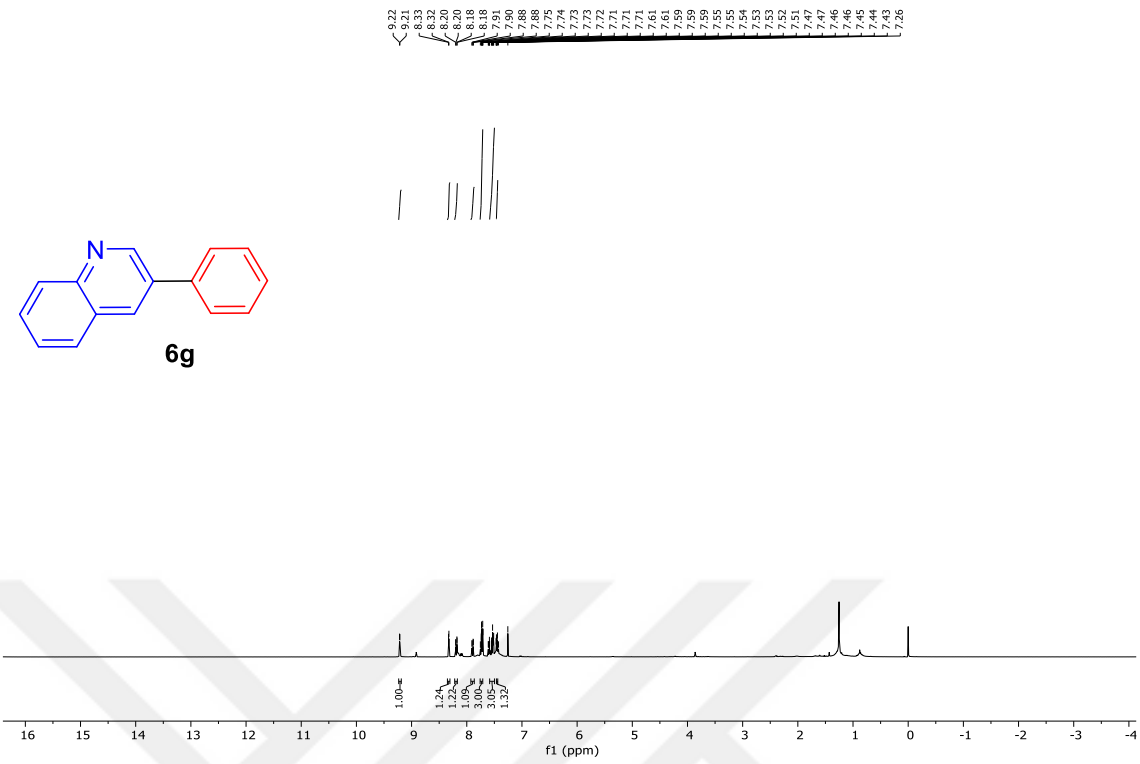
EK-6.10. 6e Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



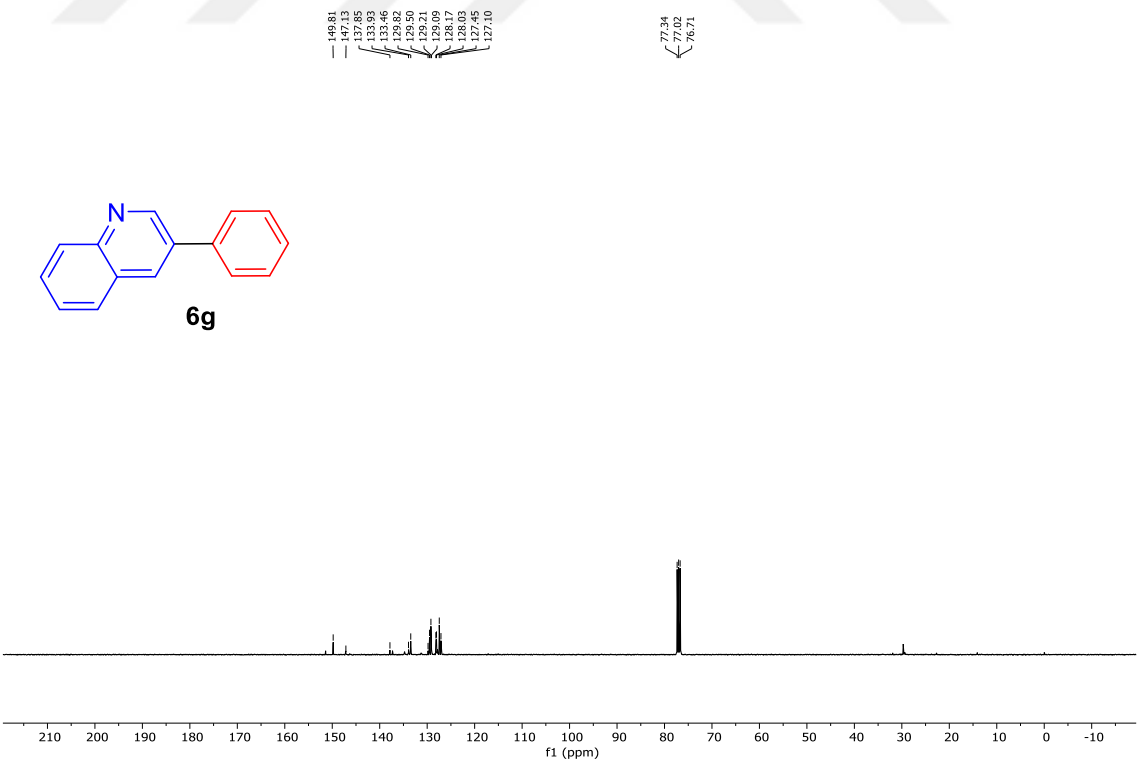
EK-6.11. 6f Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



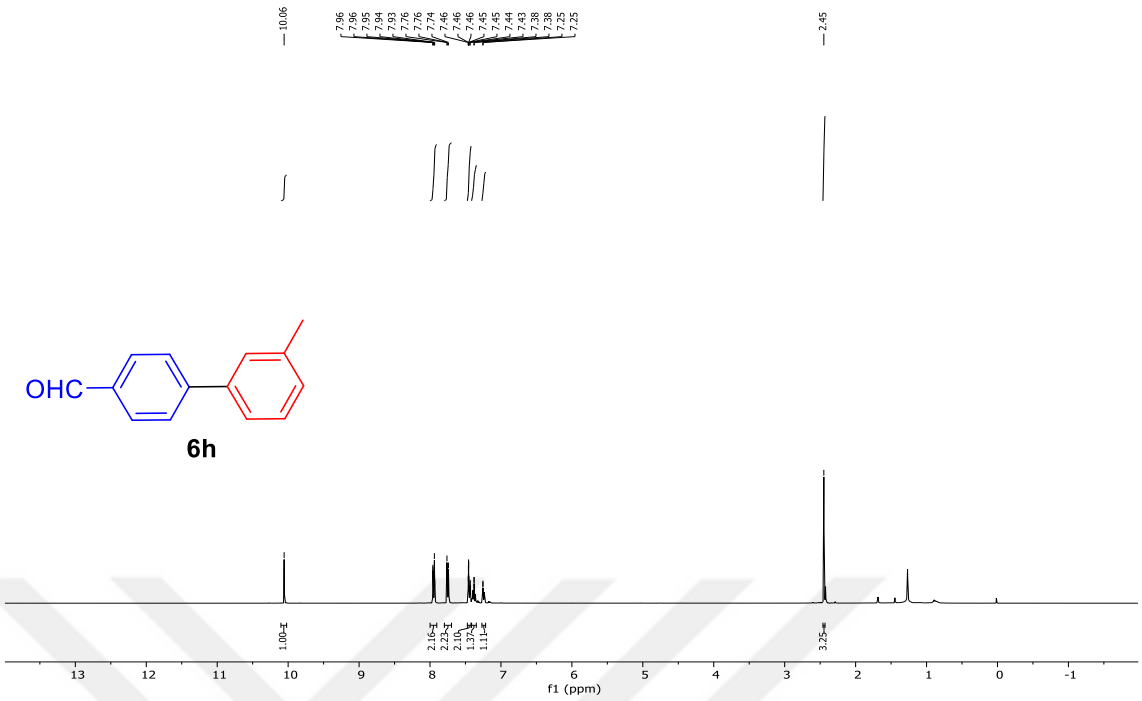
EK-6.12. 6f Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



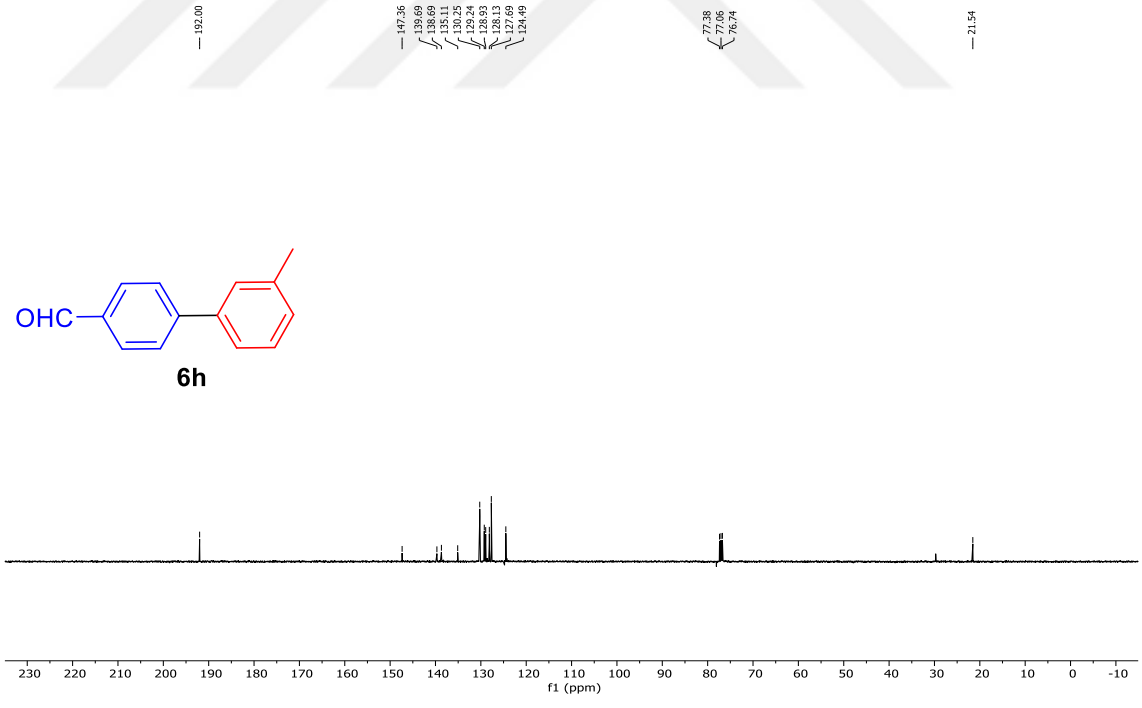
EK-6.13. 6g Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



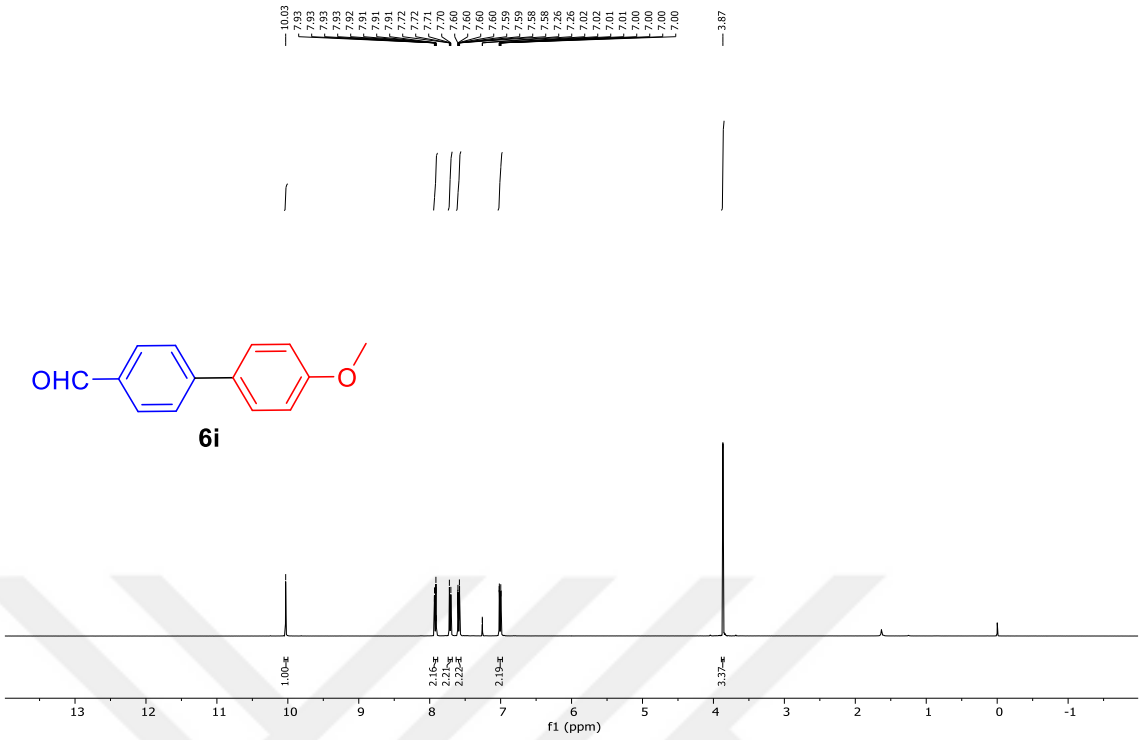
EK-6.14. 6g Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



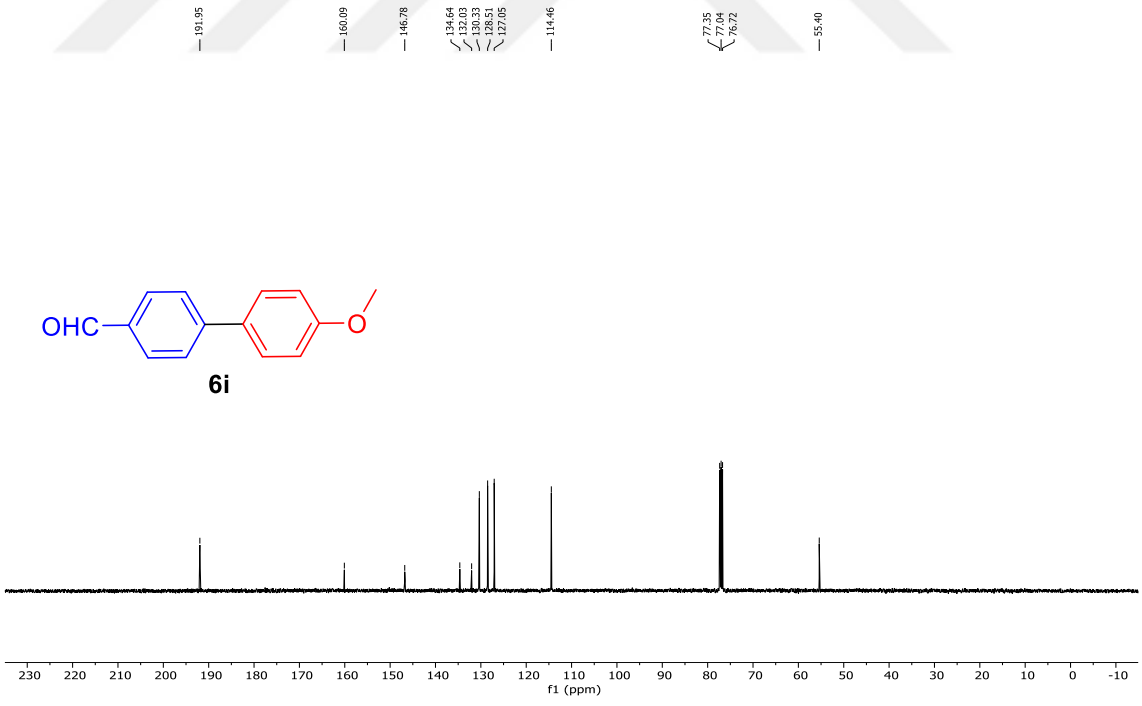
EK-6.15. 6h Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



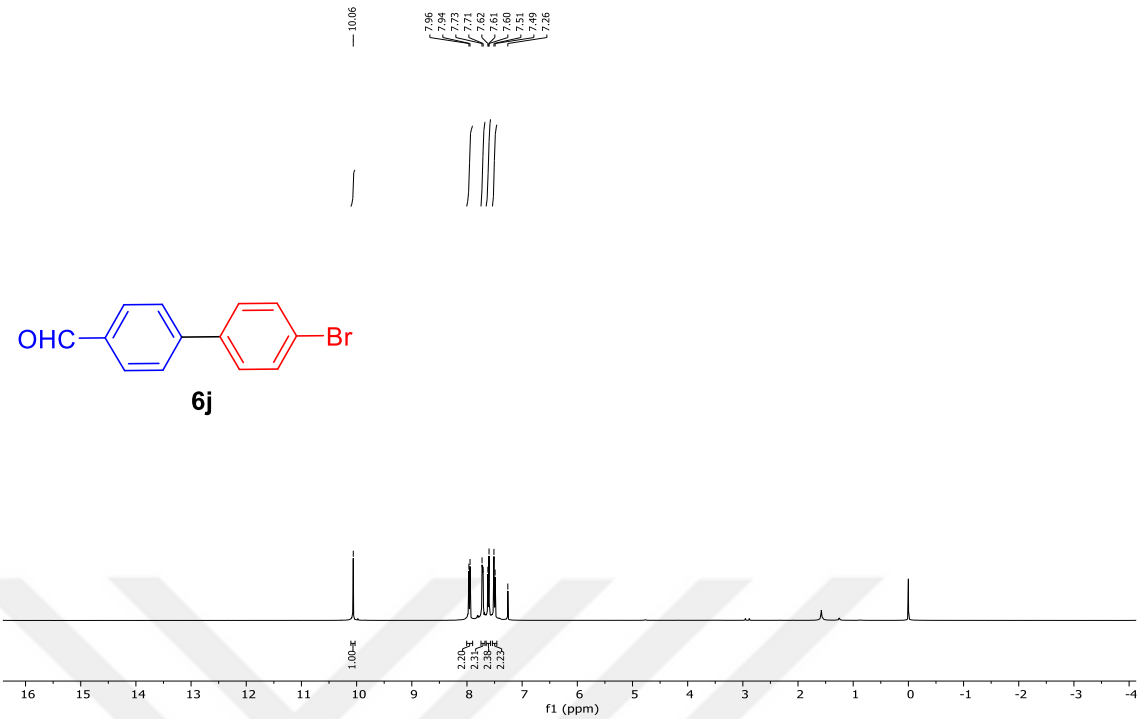
EK-6.16. 6h Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



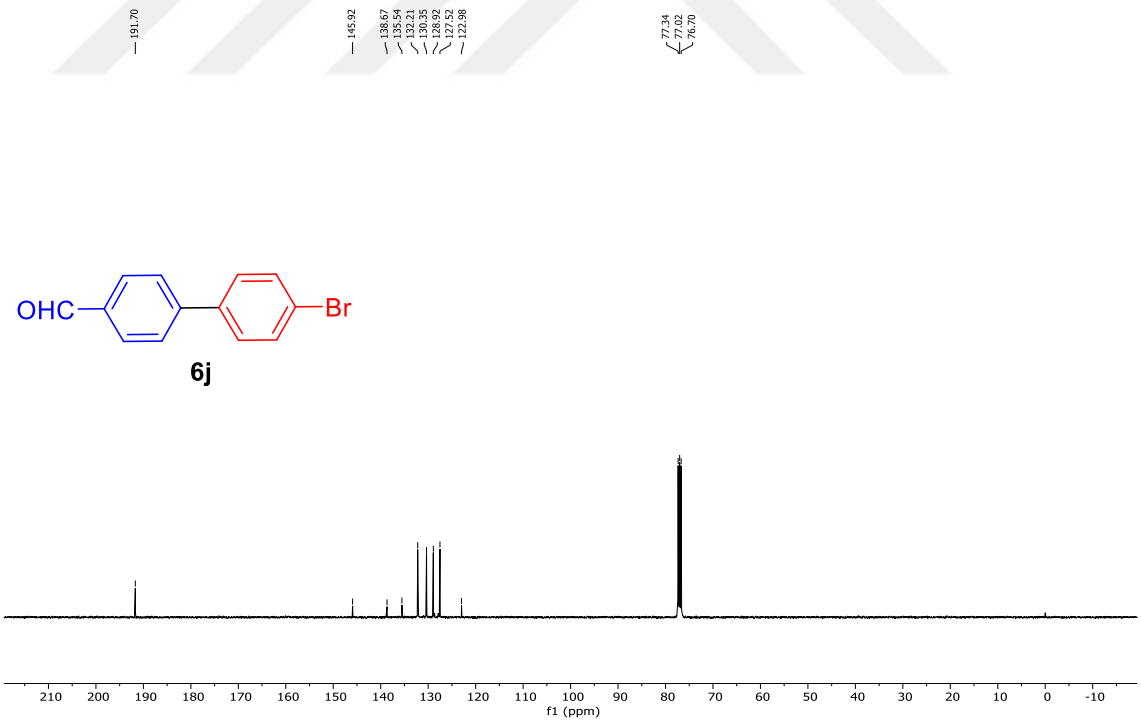
EK-6.17. 6i Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



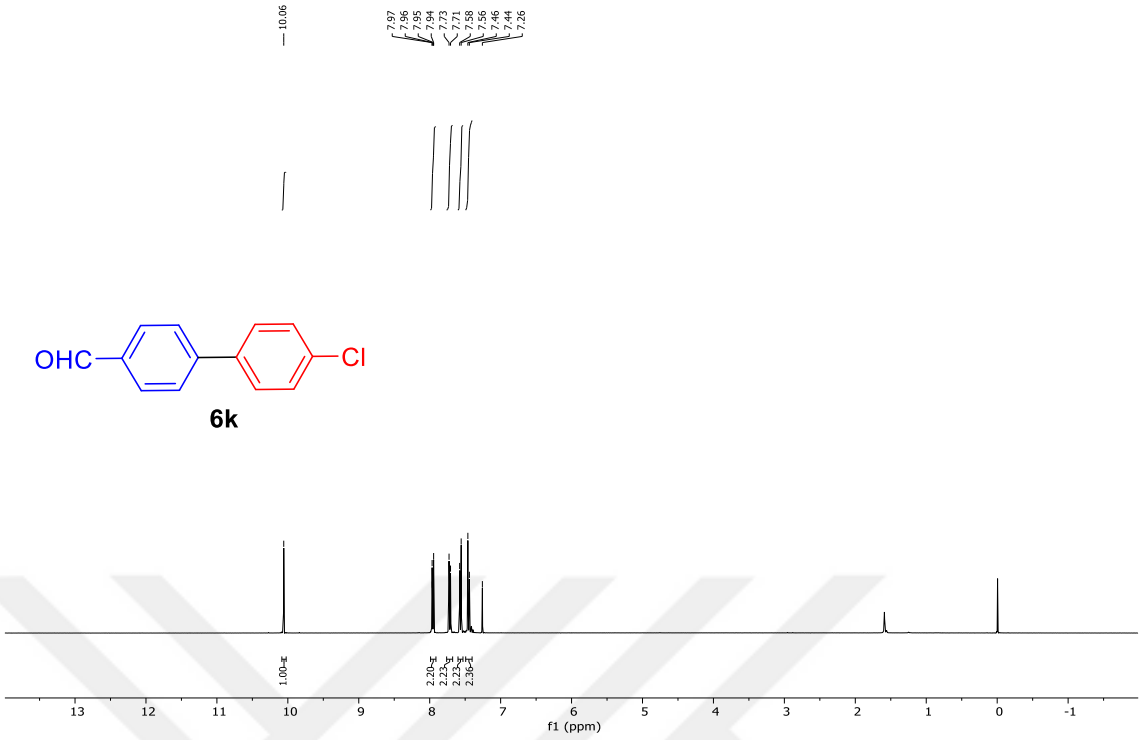
EK-6.18. 6i Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



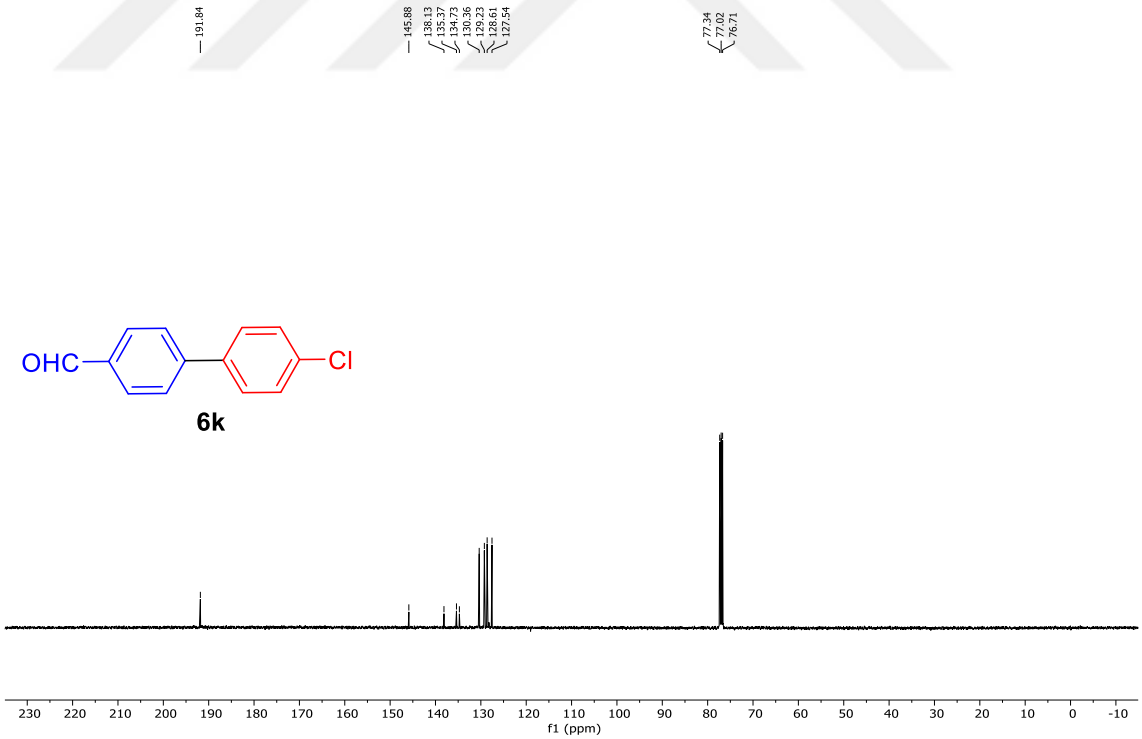
EK-6.19. 6j Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



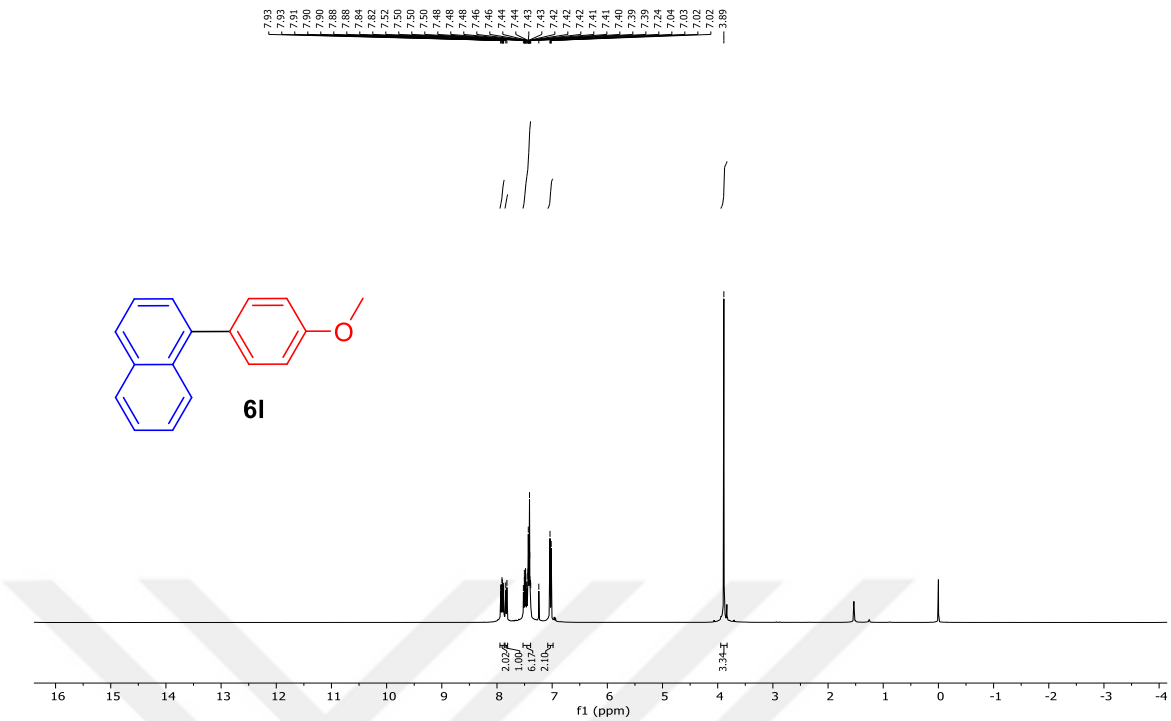
EK-6.20. 6j Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



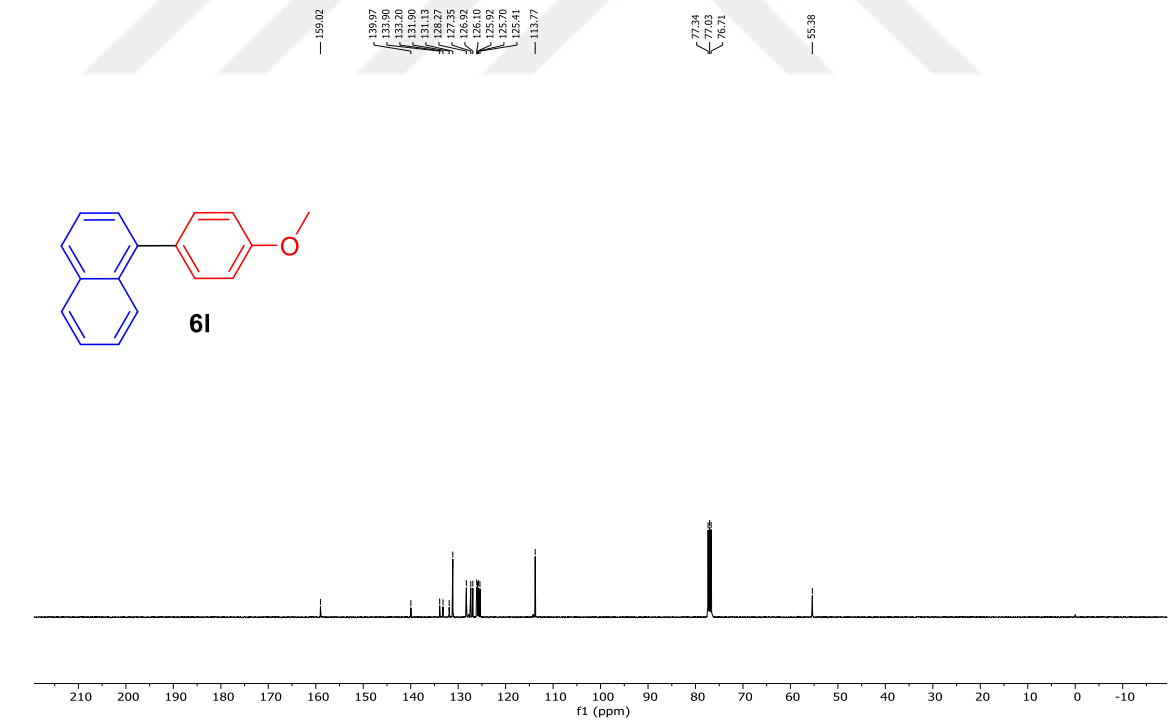
EK-6.21. 6k Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



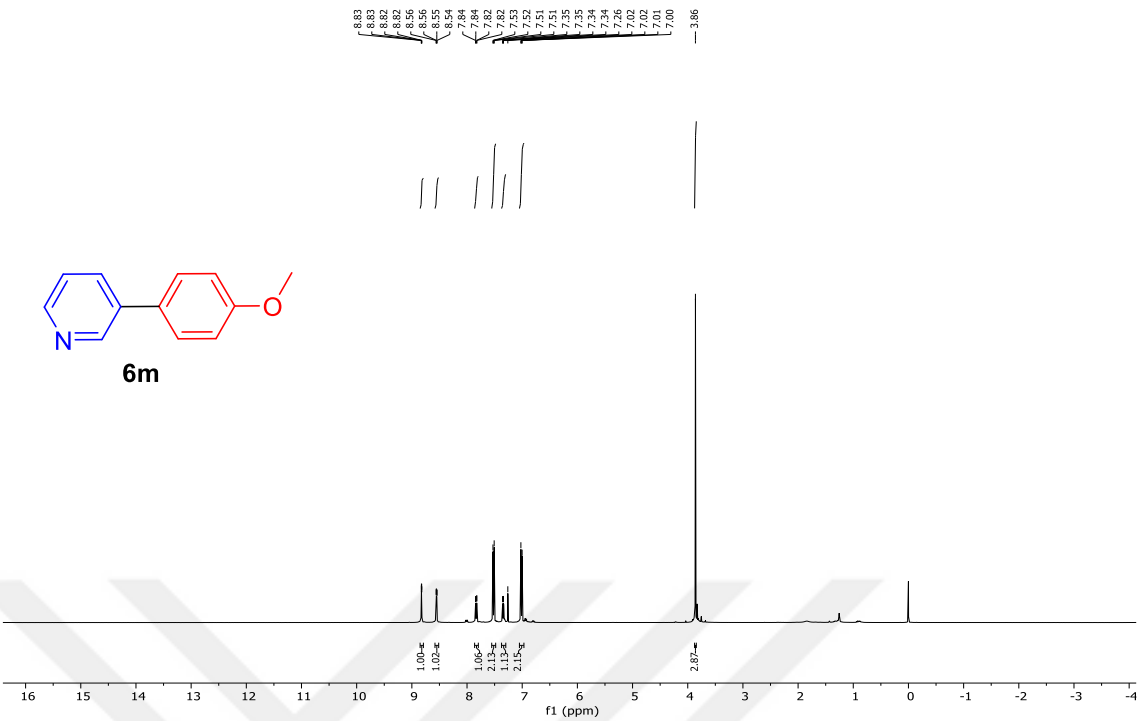
EK-6.22. 6k Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



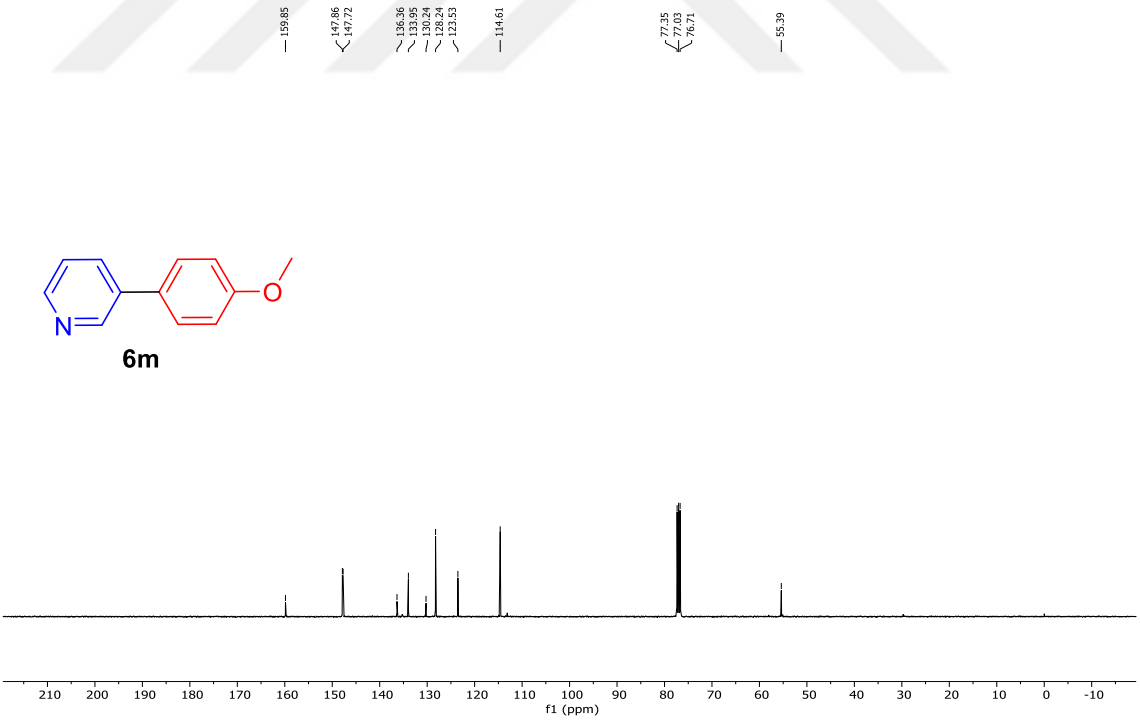
EK-6.23. 6l Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



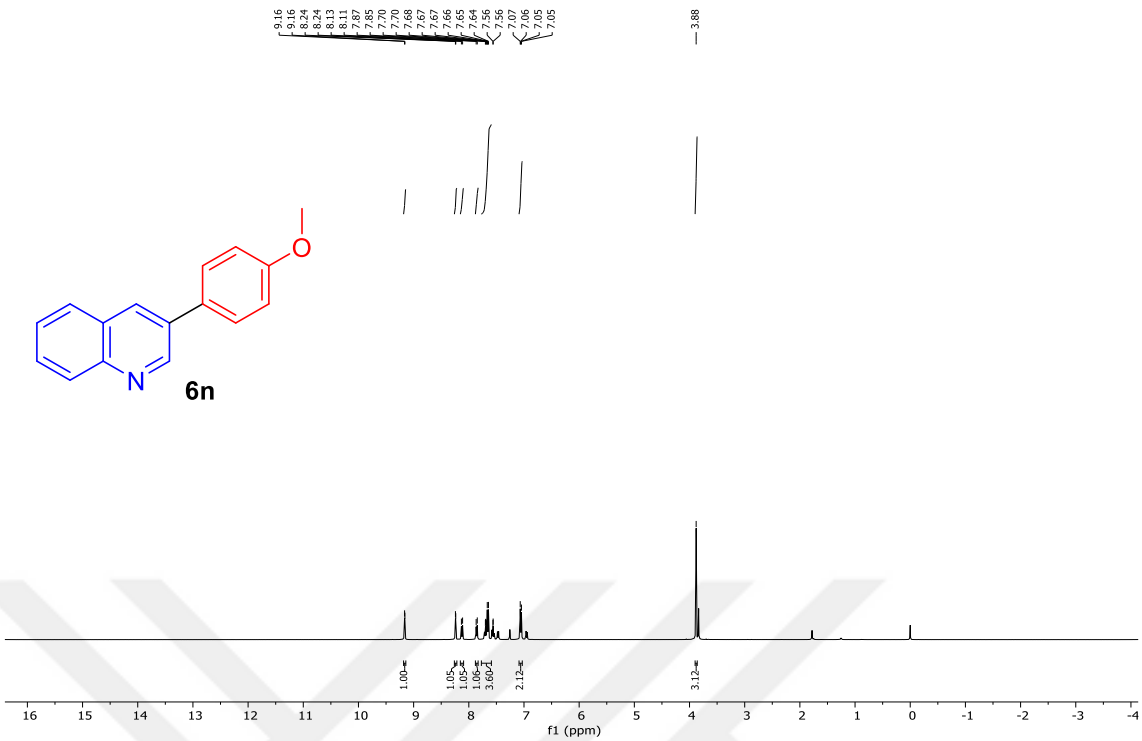
EK-6.24. 6l Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



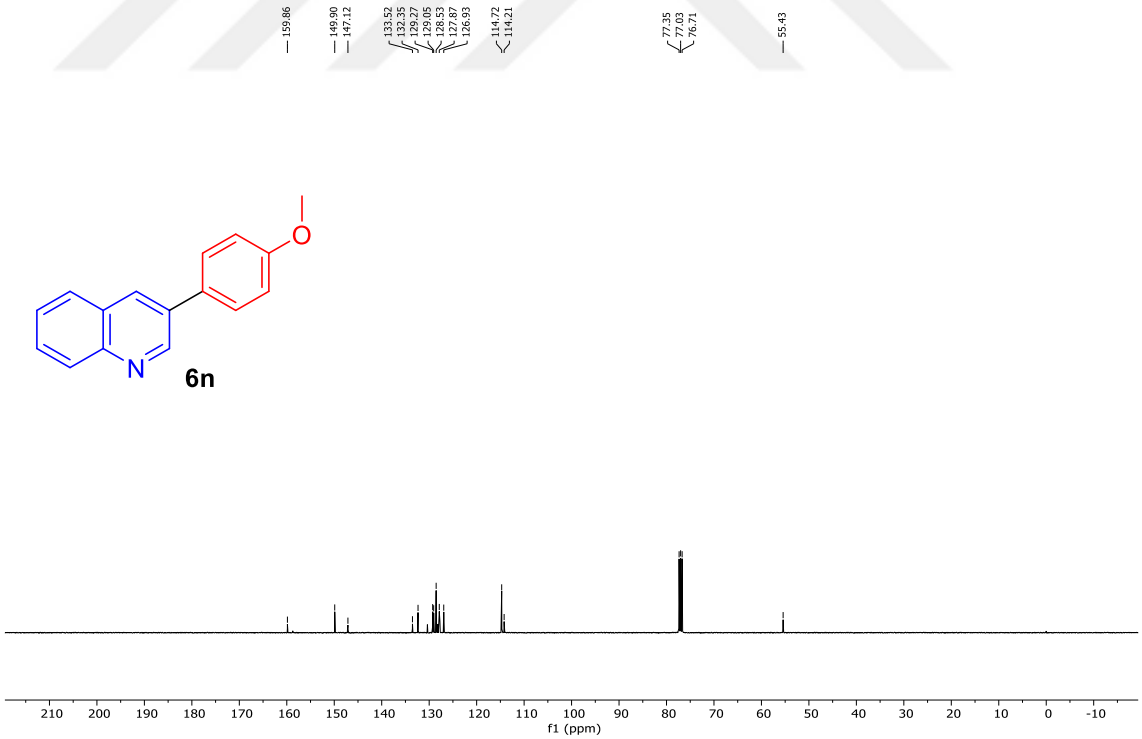
EK-6.25. 6m Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



EK-6.26. 6m Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)



EK-6.27. 6n Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



EK-6.28. 6n Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (101 MHz, $CDCl_3$)

EK 7. 4b Bileşiğinin Tek Kristal X-ışını Parametreleri

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	x	*y*	*z*	U_{iso}*/U_{eq}
C1	1.1595 (8)	0.3568 (11)	0.3658 (4)	0.044 (3)
H1	1.1304	0.3615	0.3892	0.052*
C2	1.2366 (9)	0.2809 (12)	0.3624 (4)	0.049 (3)
H2	1.2591	0.2364	0.3833	0.058*
C3	1.2792 (9)	0.2719 (14)	0.3285 (4)	0.052 (4)
H3	1.3318	0.2223	0.3258	0.063*
C4	1.2442 (9)	0.3361 (13)	0.2984 (4)	0.052 (4)
H4	1.2720	0.3302	0.2747	0.062*
C5	1.1665 (9)	0.4106 (11)	0.3034 (4)	0.046 (3)
H5	1.1420	0.4536	0.2827	0.055*
C6	0.9301 (7)	0.6911 (12)	0.3591 (3)	0.037 (3)
C7	0.8182 (8)	0.8412 (10)	0.3540 (4)	0.036 (3)
H7	0.7701	0.8887	0.3439	0.043*
C8	0.8575 (7)	0.8581 (11)	0.3881 (4)	0.038 (3)
C9	0.9787 (8)	0.7411 (12)	0.4259 (3)	0.037 (3)
H9A	1.0000	0.6532	0.4256	0.044*
H9B	0.9384	0.7506	0.4476	0.044*
C10	1.0604 (8)	0.8271 (12)	0.4313 (3)	0.040 (3)
C11	1.0884 (10)	0.8552 (16)	0.4677 (4)	0.065 (4)
H11	1.0553	0.8238	0.4882	0.078*
C12	1.1657 (13)	0.930 (2)	0.4738 (5)	0.091 (6)
H12	1.1820	0.9528	0.4984	0.109*
C13	1.2180 (13)	0.9702 (19)	0.4439 (6)	0.094 (6)
H13	1.2712	1.0171	0.4484	0.113*
C14	1.1934 (12)	0.9429 (16)	0.4082 (5)	0.078 (5)
H14	1.2283	0.9725	0.3879	0.094*
C15	1.1137 (10)	0.8686 (13)	0.4016 (4)	0.058 (4)
H15	1.0972	0.8476	0.3769	0.069*
C16	0.8312 (9)	0.9490 (11)	0.4180 (3)	0.039 (3)
C17	0.7477 (10)	0.9425 (13)	0.4346 (4)	0.058 (4)
H17	0.7094	0.8739	0.4290	0.070*
C18	0.7172 (13)	1.0348 (17)	0.4599 (4)	0.077 (5)
H18	0.6598	1.0275	0.4713	0.092*
C19	0.7728 (14)	1.1366 (17)	0.4677 (5)	0.082 (5)
H19	0.7529	1.1994	0.4845	0.098*
C20	0.8579 (15)	1.1473 (15)	0.4511 (5)	0.083 (5)
H20	0.8953	1.2168	0.4568	0.099*
C21	0.8884 (11)	1.0532 (12)	0.4256 (4)	0.058 (4)
H21	0.9456	1.0602	0.4140	0.069*
C22	0.8400 (7)	0.6969 (12)	0.2991 (3)	0.035 (3)
C23	0.8148 (9)	0.5720 (12)	0.2926 (4)	0.045 (3)
H23	0.8143	0.5133	0.3124	0.054*
C24	0.7899 (9)	0.5338 (14)	0.2562 (4)	0.051 (4)
H24	0.7731	0.4494	0.2516	0.061*
C25	0.7901 (8)	0.6215 (13)	0.2269 (4)	0.042 (3)
C26	0.8155 (8)	0.7456 (12)	0.2343 (3)	0.042 (3)
H26	0.8149	0.8050	0.2147	0.050*
C27	0.8420 (7)	0.7843 (11)	0.2703 (3)	0.036 (3)
H27	0.8606	0.8680	0.2747	0.043*

C28	0.7595 (12)	0.5800 (18)	0.1871 (4)	0.087 (6)
H28A	0.6935	0.5800	0.1858	0.130*
H28B	0.7820	0.4955	0.1820	0.130*
H28C	0.7836	0.6385	0.1687	0.130*
C29	0.8724 (8)	0.4042 (12)	0.6965 (4)	0.043 (3)
H29	0.8454	0.4422	0.7176	0.051*
C30	0.9487 (10)	0.3313 (13)	0.7017 (4)	0.059 (4)
H30	0.9743	0.3216	0.7256	0.071*
C31	0.9875 (9)	0.2718 (14)	0.6707 (5)	0.062 (5)
H31	1.0397	0.2213	0.6736	0.074*
C32	0.9485 (9)	0.2878 (12)	0.6353 (4)	0.049 (3)
H32	0.9738	0.2487	0.6141	0.059*
C33	0.8712 (7)	0.3630 (12)	0.6323 (3)	0.039 (3)
H33	0.8436	0.3721	0.6087	0.047*
C34	0.6361 (7)	0.6915 (10)	0.6414 (3)	0.028 (3)
C35	0.5642 (7)	0.8526 (12)	0.6111 (3)	0.038 (3)
C36	0.5287 (8)	0.8399 (12)	0.6451 (4)	0.046 (3)
H36	0.4825	0.8911	0.6552	0.055*
C37	0.5479 (7)	0.6992 (11)	0.7012 (3)	0.031 (3)
C38	0.5463 (7)	0.7865 (12)	0.7300 (4)	0.041 (3)
H38	0.5621	0.8711	0.7252	0.049*
C39	0.5218 (8)	0.7508 (13)	0.7659 (4)	0.046 (3)
H39	0.5221	0.8111	0.7852	0.055*
C40	0.4963 (8)	0.6244 (13)	0.7738 (4)	0.045 (3)
C41	0.4962 (9)	0.5401 (12)	0.7438 (4)	0.048 (3)
H41	0.4778	0.4561	0.7479	0.057*
C42	0.5222 (9)	0.5756 (11)	0.7079 (3)	0.046 (3)
H42	0.5224	0.5160	0.6883	0.055*
C43	0.4691 (10)	0.5843 (15)	0.8134 (4)	0.062 (4)
H43A	0.4318	0.5086	0.8121	0.092*
H43B	0.4348	0.6518	0.8252	0.092*
H43C	0.5233	0.5669	0.8280	0.092*
C44	0.5448 (9)	0.9409 (14)	0.5796 (4)	0.046 (3)
C45	0.5936 (11)	1.0502 (14)	0.5728 (4)	0.060 (4)
H45	0.6438	1.0692	0.5881	0.072*
C46	0.5707 (15)	1.1320 (17)	0.5444 (5)	0.092 (6)
H46	0.6039	1.2069	0.5406	0.110*
C47	0.4998 (19)	1.103 (2)	0.5219 (5)	0.118 (9)
H47	0.4867	1.1556	0.5013	0.142*
C48	0.4455 (16)	0.997 (3)	0.5285 (6)	0.128 (9)
H48	0.3934	0.9819	0.5140	0.153*
C49	0.4698 (11)	0.9150 (17)	0.5569 (5)	0.085 (6)
H49	0.4357	0.8411	0.5609	0.102*
C50	0.6900 (8)	0.7328 (12)	0.5751 (3)	0.042 (3)
H50A	0.6513	0.7422	0.5529	0.051*
H50B	0.7121	0.6453	0.5757	0.051*
C51	0.7718 (8)	0.8218 (12)	0.5712 (4)	0.039 (3)
C52	0.8040 (9)	0.8516 (15)	0.5353 (4)	0.057 (4)
H52	0.7717	0.8223	0.5143	0.069*
C53	0.8803 (10)	0.9213 (17)	0.5298 (4)	0.077 (5)
H53	0.9006	0.9384	0.5054	0.092*
C54	0.9287 (10)	0.9676 (17)	0.5607 (5)	0.077 (5)

H54	0.9809	1.0175	0.5571	0.092*
C55	0.8991 (10)	0.9393 (16)	0.5962 (4)	0.069 (5)
H55	0.9321	0.9678	0.6171	0.083*
C56	0.8205 (9)	0.8689 (14)	0.6012 (4)	0.054 (4)
H56	0.7998	0.8528	0.6256	0.065*
Br1	1.09154 (8)	0.71169 (12)	0.30534 (4)	0.0453 (3)
Br2	0.93949 (8)	0.41481 (13)	0.39061 (4)	0.0520 (4)
Br3	0.79774 (8)	0.70652 (12)	0.69639 (4)	0.0454 (3)
Br4	0.64891 (9)	0.41064 (13)	0.60979 (4)	0.0527 (4)
N1	1.1254 (6)	0.4229 (8)	0.3374 (3)	0.037 (2)
N2	0.9252 (6)	0.7644 (9)	0.3916 (3)	0.034 (2)
N3	0.8631 (6)	0.7397 (9)	0.3368 (3)	0.035 (2)
N4	0.8341 (6)	0.4238 (9)	0.6621 (3)	0.033 (2)
N5	0.6337 (5)	0.7558 (10)	0.6093 (3)	0.036 (2)
N6	0.5703 (6)	0.7392 (9)	0.6635 (3)	0.035 (2)
Pd1	1.02018 (5)	0.55933 (9)	0.34795 (2)	0.0322 (2)
Pd2	0.72724 (5)	0.55655 (9)	0.65287 (2)	0.0326 (2)

Atomik yer değiştirme parametereleri (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.051 (8)	0.037 (7)	0.043 (8)	0.011 (6)	0.002 (6)	−0.004 (6)
C2	0.046 (8)	0.039 (8)	0.061 (9)	0.009 (7)	−0.015 (7)	0.002 (6)
C3	0.044 (9)	0.060 (10)	0.053 (9)	0.011 (7)	0.009 (7)	−0.011 (8)
C4	0.045 (8)	0.058 (9)	0.053 (9)	0.012 (7)	0.002 (7)	−0.016 (7)
C5	0.060 (9)	0.042 (8)	0.035 (7)	0.002 (7)	−0.002 (7)	−0.002 (6)
C6	0.032 (7)	0.054 (8)	0.025 (7)	−0.006 (6)	−0.003 (5)	0.008 (6)
C7	0.034 (7)	0.026 (6)	0.046 (8)	0.011 (5)	−0.009 (6)	−0.004 (6)
C8	0.028 (6)	0.040 (7)	0.047 (8)	0.008 (5)	0.002 (6)	−0.002 (6)
C9	0.045 (8)	0.037 (8)	0.029 (7)	−0.003 (6)	−0.010 (6)	0.003 (6)
C10	0.033 (7)	0.047 (8)	0.040 (8)	−0.004 (6)	−0.011 (6)	0.001 (6)
C11	0.053 (9)	0.088 (12)	0.055 (10)	−0.009 (8)	−0.007 (7)	0.005 (8)
C12	0.082 (13)	0.130 (18)	0.060 (11)	−0.024 (13)	−0.026 (10)	−0.001 (12)
C13	0.080 (13)	0.112 (16)	0.090 (15)	−0.060 (12)	−0.023 (12)	0.011 (12)
C14	0.085 (12)	0.090 (13)	0.060 (11)	−0.051 (10)	−0.002 (9)	0.000 (9)
C15	0.071 (10)	0.051 (9)	0.050 (9)	−0.015 (7)	−0.006 (8)	0.004 (7)
C16	0.051 (8)	0.035 (7)	0.032 (7)	0.015 (6)	−0.002 (6)	0.000 (6)
C17	0.071 (10)	0.054 (9)	0.050 (8)	0.010 (7)	0.008 (7)	−0.001 (7)
C18	0.097 (13)	0.073 (12)	0.062 (10)	0.021 (10)	0.024 (9)	0.002 (9)
C19	0.132 (17)	0.058 (11)	0.055 (10)	0.025 (11)	0.010 (11)	−0.006 (8)
C20	0.141 (17)	0.045 (10)	0.062 (11)	−0.016 (10)	−0.014 (11)	−0.012 (8)
C21	0.083 (10)	0.040 (8)	0.050 (9)	0.006 (8)	0.000 (8)	−0.006 (7)
C22	0.018 (6)	0.054 (8)	0.034 (7)	−0.001 (5)	−0.003 (5)	−0.010 (6)
C23	0.049 (8)	0.038 (8)	0.048 (8)	0.019 (6)	−0.001 (7)	0.002 (6)
C24	0.050 (8)	0.050 (9)	0.052 (9)	0.008 (7)	−0.009 (7)	−0.017 (7)
C25	0.036 (7)	0.051 (9)	0.040 (8)	0.016 (6)	−0.009 (6)	−0.014 (7)
C26	0.038 (7)	0.045 (8)	0.043 (8)	0.018 (6)	0.002 (6)	0.007 (6)
C27	0.033 (7)	0.031 (7)	0.043 (8)	0.006 (5)	−0.003 (5)	0.000 (6)
C28	0.125 (15)	0.093 (14)	0.043 (10)	0.018 (11)	−0.027 (9)	−0.014 (9)
C29	0.029 (7)	0.060 (9)	0.039 (7)	−0.005 (6)	0.005 (6)	0.001 (7)
C30	0.057 (9)	0.062 (9)	0.059 (10)	0.017 (8)	−0.005 (8)	0.007 (8)
C31	0.037 (8)	0.053 (10)	0.095 (14)	0.018 (7)	0.004 (8)	0.014 (9)

C32	0.041 (8)	0.050 (8)	0.056 (9)	0.010 (7)	0.007 (7)	0.000 (7)
C33	0.022 (6)	0.053 (8)	0.041 (7)	−0.002 (6)	0.008 (5)	−0.004 (6)
C34	0.027 (6)	0.019 (6)	0.038 (7)	−0.002 (5)	0.006 (5)	0.003 (5)
C35	0.027 (6)	0.052 (8)	0.036 (8)	0.006 (5)	−0.002 (6)	0.002 (6)
C36	0.039 (7)	0.054 (8)	0.045 (8)	0.015 (6)	−0.002 (6)	0.004 (6)
C37	0.024 (6)	0.031 (7)	0.038 (7)	0.009 (5)	0.005 (5)	0.004 (6)
C38	0.034 (7)	0.038 (7)	0.051 (9)	0.003 (5)	0.004 (6)	0.002 (6)
C39	0.034 (7)	0.057 (9)	0.046 (8)	0.004 (6)	0.009 (6)	−0.001 (7)
C40	0.040 (8)	0.053 (9)	0.042 (8)	0.003 (6)	0.008 (6)	0.008 (7)
C41	0.060 (9)	0.028 (7)	0.056 (9)	−0.003 (6)	0.015 (7)	0.007 (7)
C42	0.053 (8)	0.038 (7)	0.046 (8)	−0.006 (6)	0.009 (7)	−0.003 (6)
C43	0.067 (10)	0.063 (10)	0.055 (10)	0.009 (8)	0.014 (8)	0.013 (8)
C44	0.046 (8)	0.045 (9)	0.047 (9)	0.008 (7)	0.007 (7)	0.001 (7)
C45	0.079 (10)	0.056 (10)	0.045 (8)	0.000 (9)	0.014 (8)	0.002 (7)
C46	0.140 (18)	0.074 (12)	0.061 (11)	0.042 (12)	0.025 (12)	0.021 (10)
C47	0.16 (2)	0.14 (2)	0.057 (12)	0.068 (17)	−0.003 (13)	0.053 (13)
C48	0.113 (18)	0.17 (2)	0.105 (18)	−0.006 (17)	−0.048 (14)	0.053 (17)
C49	0.073 (11)	0.094 (13)	0.088 (13)	−0.006 (10)	−0.031 (10)	0.037 (11)
C50	0.041 (8)	0.049 (8)	0.037 (7)	0.003 (6)	0.002 (6)	−0.001 (6)
C51	0.036 (7)	0.040 (8)	0.039 (8)	0.013 (6)	−0.001 (6)	0.009 (6)
C52	0.049 (9)	0.090 (11)	0.032 (8)	−0.008 (8)	0.002 (6)	0.013 (7)
C53	0.042 (9)	0.135 (16)	0.054 (10)	−0.019 (10)	0.007 (7)	0.027 (10)
C54	0.043 (9)	0.098 (13)	0.089 (13)	−0.015 (9)	0.005 (9)	0.032 (11)
C55	0.051 (9)	0.097 (13)	0.058 (10)	−0.022 (9)	−0.006 (7)	0.005 (9)
C56	0.054 (8)	0.076 (10)	0.033 (8)	−0.017 (7)	0.011 (6)	0.000 (7)
Br1	0.0399 (7)	0.0457 (7)	0.0504 (8)	0.0007 (6)	0.0035 (6)	0.0116 (7)
Br2	0.0418 (7)	0.0450 (8)	0.0692 (9)	−0.0074 (6)	0.0083 (7)	0.0102 (7)
Br3	0.0395 (7)	0.0495 (8)	0.0474 (8)	0.0008 (6)	−0.0031 (6)	−0.0091 (7)
Br4	0.0394 (7)	0.0460 (8)	0.0727 (10)	−0.0062 (6)	−0.0077 (7)	−0.0100 (7)
N1	0.038 (6)	0.028 (6)	0.045 (7)	0.003 (4)	−0.013 (5)	−0.003 (5)
N2	0.034 (6)	0.036 (6)	0.033 (6)	0.001 (4)	−0.004 (4)	0.003 (5)
N3	0.039 (6)	0.028 (5)	0.037 (6)	0.007 (4)	−0.007 (4)	−0.005 (4)
N4	0.024 (5)	0.037 (6)	0.040 (6)	0.004 (4)	0.007 (4)	0.005 (5)
N5	0.016 (5)	0.066 (7)	0.025 (5)	−0.012 (5)	0.009 (4)	−0.004 (5)
N6	0.021 (5)	0.041 (6)	0.041 (6)	−0.001 (4)	0.005 (4)	0.005 (5)
Pd1	0.0248 (4)	0.0340 (5)	0.0379 (5)	0.0029 (4)	−0.0028 (4)	0.0023 (5)
Pd2	0.0234 (4)	0.0341 (5)	0.0402 (5)	0.0032 (4)	0.0024 (4)	−0.0014 (5)

Geometrik parameter (Å, º)

C1—N1	1.315 (14)	C30—C31	1.38 (2)
C1—C2	1.379 (16)	C30—H30	0.9300
C1—H1	0.9300	C31—C32	1.383 (19)
C2—C3	1.352 (18)	C31—H31	0.9300
C2—H2	0.9300	C32—C33	1.376 (16)
C3—C4	1.355 (18)	C32—H32	0.9300
C3—H3	0.9300	C33—N4	1.342 (14)
C4—C5	1.384 (16)	C33—H33	0.9300
C4—H4	0.9300	C34—N5	1.316 (14)
C5—N1	1.346 (15)	C34—N6	1.332 (13)
C5—H5	0.9300	C34—Pd2	1.979 (11)
C6—N3	1.352 (13)	C35—C36	1.315 (16)

C6—N2	1.380 (14)	C35—N5	1.432 (14)
C6—Pd1	1.942 (12)	C35—C44	1.472 (18)
C7—C8	1.345 (17)	C36—N6	1.378 (14)
C7—N3	1.386 (14)	C36—H36	0.9300
C7—H7	0.9300	C37—C42	1.366 (15)
C8—N2	1.395 (13)	C37—C38	1.367 (16)
C8—C16	1.471 (17)	C37—N6	1.433 (14)
C9—N2	1.462 (14)	C38—C39	1.367 (16)
C9—C10	1.503 (16)	C38—H38	0.9300
C9—H9A	0.9700	C39—C40	1.401 (17)
C9—H9B	0.9700	C39—H39	0.9300
C10—C15	1.373 (17)	C40—C41	1.380 (17)
C10—C11	1.380 (18)	C40—C43	1.511 (18)
C11—C12	1.39 (2)	C41—C42	1.373 (17)
C11—H11	0.9300	C41—H41	0.9300
C12—C13	1.37 (2)	C42—H42	0.9300
C12—H12	0.9300	C43—H43A	0.9600
C13—C14	1.34 (2)	C43—H43B	0.9600
C13—H13	0.9300	C43—H43C	0.9600
C14—C15	1.414 (19)	C44—C45	1.366 (19)
C14—H14	0.9300	C44—C49	1.38 (2)
C15—H15	0.9300	C45—C46	1.36 (2)
C16—C17	1.352 (18)	C45—H45	0.9300
C16—C21	1.397 (18)	C46—C47	1.34 (3)
C17—C18	1.387 (19)	C46—H46	0.9300
C17—H17	0.9300	C47—C48	1.38 (3)
C18—C19	1.37 (2)	C47—H47	0.9300
C18—H18	0.9300	C48—C49	1.36 (3)
C19—C20	1.37 (2)	C48—H48	0.9300
C19—H19	0.9300	C49—H49	0.9300
C20—C21	1.41 (2)	C50—N5	1.480 (14)
C20—H20	0.9300	C50—C51	1.517 (16)
C21—H21	0.9300	C50—H50A	0.9700
C22—C27	1.367 (16)	C50—H50B	0.9700
C22—C23	1.376 (16)	C51—C56	1.366 (17)
C22—N3	1.443 (14)	C51—C52	1.388 (17)
C23—C24	1.395 (17)	C52—C53	1.341 (19)
C23—H23	0.9300	C52—H52	0.9300
C24—C25	1.381 (18)	C53—C54	1.38 (2)
C24—H24	0.9300	C53—H53	0.9300
C25—C26	1.373 (17)	C54—C55	1.36 (2)
C25—C28	1.538 (18)	C54—H54	0.9300
C26—C27	1.389 (16)	C55—C56	1.371 (18)
C26—H26	0.9300	C55—H55	0.9300
C27—H27	0.9300	C56—H56	0.9300
C28—H28A	0.9600	Br1—Pd1	2.4248 (15)
C28—H28B	0.9600	Br2—Pd1	2.4354 (15)
C28—H28C	0.9600	Br3—Pd2	2.4233 (15)
C29—N4	1.355 (15)	Br4—Pd2	2.4372 (16)
C29—C30	1.359 (17)	N1—Pd1	2.126 (9)
C29—H29	0.9300	N4—Pd2	2.109 (9)

N1—C1—C2	123.0 (12)	N5—C34—N6	107.1 (9)
N1—C1—H1	118.5	N5—C34—Pd2	123.9 (8)
C2—C1—H1	118.5	N6—C34—Pd2	128.9 (8)
C3—C2—C1	119.2 (12)	C36—C35—N5	104.2 (11)
C3—C2—H2	120.4	C36—C35—C44	132.7 (12)
C1—C2—H2	120.4	N5—C35—C44	123.1 (10)
C2—C3—C4	119.3 (12)	C35—C36—N6	109.6 (11)
C2—C3—H3	120.4	C35—C36—H36	125.2
C4—C3—H3	120.4	N6—C36—H36	125.2
C3—C4—C5	119.0 (13)	C42—C37—C38	119.9 (11)
C3—C4—H4	120.5	C42—C37—N6	120.0 (11)
C5—C4—H4	120.5	C38—C37—N6	120.0 (10)
N1—C5—C4	122.1 (12)	C39—C38—C37	120.8 (12)
N1—C5—H5	119.0	C39—C38—H38	119.6
C4—C5—H5	119.0	C37—C38—H38	119.6
N3—C6—N2	103.8 (10)	C38—C39—C40	120.8 (12)
N3—C6—Pd1	129.4 (9)	C38—C39—H39	119.6
N2—C6—Pd1	126.7 (8)	C40—C39—H39	119.6
C8—C7—N3	107.1 (10)	C41—C40—C39	116.6 (11)
C8—C7—H7	126.5	C41—C40—C43	122.3 (13)
N3—C7—H7	126.5	C39—C40—C43	121.1 (13)
C7—C8—N2	106.6 (10)	C42—C41—C40	122.5 (12)
C7—C8—C16	128.2 (10)	C42—C41—H41	118.7
N2—C8—C16	125.1 (11)	C40—C41—H41	118.7
N2—C9—C10	115.2 (10)	C37—C42—C41	119.4 (12)
N2—C9—H9A	108.5	C37—C42—H42	120.3
C10—C9—H9A	108.5	C41—C42—H42	120.3
N2—C9—H9B	108.5	C40—C43—H43A	109.5
C10—C9—H9B	108.5	C40—C43—H43B	109.5
H9A—C9—H9B	107.5	H43A—C43—H43B	109.5
C15—C10—C11	118.4 (12)	C40—C43—H43C	109.5
C15—C10—C9	122.7 (11)	H43A—C43—H43C	109.5
C11—C10—C9	118.6 (12)	H43B—C43—H43C	109.5
C10—C11—C12	120.4 (15)	C45—C44—C49	118.2 (14)
C10—C11—H11	119.8	C45—C44—C35	123.8 (13)
C12—C11—H11	119.8	C49—C44—C35	117.8 (13)
C13—C12—C11	120.2 (16)	C46—C45—C44	121.8 (17)
C13—C12—H12	119.9	C46—C45—H45	119.1
C11—C12—H12	119.9	C44—C45—H45	119.1
C14—C13—C12	120.8 (16)	C47—C46—C45	119 (2)
C14—C13—H13	119.6	C47—C46—H46	120.5
C12—C13—H13	119.6	C45—C46—H46	120.5
C13—C14—C15	119.3 (15)	C46—C47—C48	121.5 (18)
C13—C14—H14	120.4	C46—C47—H47	119.3
C15—C14—H14	120.4	C48—C47—H47	119.3
C10—C15—C14	120.8 (13)	C49—C48—C47	119 (2)
C10—C15—H15	119.6	C49—C48—H48	120.6
C14—C15—H15	119.6	C47—C48—H48	120.6
C17—C16—C21	119.5 (12)	C48—C49—C44	120.5 (18)
C17—C16—C8	120.8 (12)	C48—C49—H49	119.7
C21—C16—C8	119.2 (12)	C44—C49—H49	119.7
C16—C17—C18	122.1 (15)	N5—C50—C51	114.2 (10)

C16—C17—H17	118.9	N5—C50—H50A	108.7
C18—C17—H17	118.9	C51—C50—H50A	108.7
C19—C18—C17	118.9 (16)	N5—C50—H50B	108.7
C19—C18—H18	120.5	C51—C50—H50B	108.7
C17—C18—H18	120.5	H50A—C50—H50B	107.6
C18—C19—C20	120.7 (16)	C56—C51—C52	116.9 (12)
C18—C19—H19	119.6	C56—C51—C50	123.9 (11)
C20—C19—H19	119.6	C52—C51—C50	119.1 (12)
C19—C20—C21	120.1 (16)	C53—C52—C51	122.1 (14)
C19—C20—H20	120.0	C53—C52—H52	118.9
C21—C20—H20	120.0	C51—C52—H52	118.9
C16—C21—C20	118.7 (14)	C52—C53—C54	119.9 (14)
C16—C21—H21	120.6	C52—C53—H53	120.1
C20—C21—H21	120.6	C54—C53—H53	120.1
C27—C22—C23	121.1 (11)	C55—C54—C53	119.2 (14)
C27—C22—N3	118.3 (11)	C55—C54—H54	120.4
C23—C22—N3	120.6 (11)	C53—C54—H54	120.4
C22—C23—C24	119.6 (12)	C54—C55—C56	120.0 (14)
C22—C23—H23	120.2	C54—C55—H55	120.0
C24—C23—H23	120.2	C56—C55—H55	120.0
C25—C24—C23	119.9 (13)	C51—C56—C55	121.8 (13)
C25—C24—H24	120.0	C51—C56—H56	119.1
C23—C24—H24	120.0	C55—C56—H56	119.1
C26—C25—C24	119.1 (11)	C1—N1—C5	117.5 (10)
C26—C25—C28	121.2 (13)	C1—N1—Pd1	119.4 (8)
C24—C25—C28	119.7 (13)	C5—N1—Pd1	122.7 (8)
C25—C26—C27	121.5 (12)	C6—N2—C8	110.8 (9)
C25—C26—H26	119.2	C6—N2—C9	124.7 (9)
C27—C26—H26	119.2	C8—N2—C9	124.4 (10)
C22—C27—C26	118.7 (11)	C6—N3—C7	111.8 (10)
C22—C27—H27	120.6	C6—N3—C22	126.0 (10)
C26—C27—H27	120.6	C7—N3—C22	122.1 (10)
C25—C28—H28A	109.5	C33—N4—C29	117.8 (10)
C25—C28—H28B	109.5	C33—N4—Pd2	119.2 (8)
H28A—C28—H28B	109.5	C29—N4—Pd2	122.8 (8)
C25—C28—H28C	109.5	C34—N5—C35	110.1 (9)
H28A—C28—H28C	109.5	C34—N5—C50	127.2 (10)
H28B—C28—H28C	109.5	C35—N5—C50	122.8 (10)
N4—C29—C30	122.8 (12)	C34—N6—C36	109.0 (10)
N4—C29—H29	118.6	C34—N6—C37	126.8 (9)
C30—C29—H29	118.6	C36—N6—C37	124.1 (10)
C29—C30—C31	118.8 (14)	C6—Pd1—N1	176.3 (4)
C29—C30—H30	120.6	C6—Pd1—Br1	87.1 (3)
C31—C30—H30	120.6	N1—Pd1—Br1	91.3 (3)
C30—C31—C32	119.6 (12)	C6—Pd1—Br2	89.4 (3)
C30—C31—H31	120.2	N1—Pd1—Br2	92.3 (3)
C32—C31—H31	120.2	Br1—Pd1—Br2	176.27 (5)
C33—C32—C31	118.4 (12)	C34—Pd2—N4	174.2 (4)
C33—C32—H32	120.8	C34—Pd2—Br3	87.3 (3)
C31—C32—H32	120.8	N4—Pd2—Br3	90.9 (3)
N4—C33—C32	122.6 (11)	C34—Pd2—Br4	90.3 (3)
N4—C33—H33	118.7	N4—Pd2—Br4	91.6 (3)

C32—C33—H33	118.7	Br3—Pd2—Br4	177.13 (6)
N1—C1—C2—C3	−0.8 (19)	C46—C47—C48—C49	−5 (4)
C1—C2—C3—C4	−1 (2)	C47—C48—C49—C44	3 (3)
C2—C3—C4—C5	1 (2)	C45—C44—C49—C48	0 (3)
C3—C4—C5—N1	1.0 (19)	C35—C44—C49—C48	176.5 (17)
N3—C7—C8—N2	−1.0 (13)	N5—C50—C51—C56	33.4 (17)
N3—C7—C8—C16	−176.4 (11)	N5—C50—C51—C52	−151.1 (12)
N2—C9—C10—C15	−36.2 (17)	C56—C51—C52—C53	1 (2)
N2—C9—C10—C11	150.5 (12)	C50—C51—C52—C53	−174.6 (14)
C15—C10—C11—C12	4 (2)	C51—C52—C53—C54	−1 (3)
C9—C10—C11—C12	177.4 (14)	C52—C53—C54—C55	1 (3)
C10—C11—C12—C13	−4 (3)	C53—C54—C55—C56	−2 (3)
C11—C12—C13—C14	3 (3)	C52—C51—C56—C55	−2 (2)
C12—C13—C14—C15	−2 (3)	C50—C51—C56—C55	173.8 (13)
C11—C10—C15—C14	−3 (2)	C54—C55—C56—C51	2 (2)
C9—C10—C15—C14	−175.9 (13)	C2—C1—N1—C5	2.6 (17)
C13—C14—C15—C10	2 (3)	C2—C1—N1—Pd1	−170.1 (9)
C7—C8—C16—C17	62.1 (19)	C4—C5—N1—C1	−2.8 (17)
N2—C8—C16—C17	−112.4 (14)	C4—C5—N1—Pd1	169.7 (9)
C7—C8—C16—C21	−109.2 (15)	N3—C6—N2—C8	−1.6 (12)
N2—C8—C16—C21	76.3 (16)	Pd1—C6—N2—C8	174.0 (8)
C21—C16—C17—C18	−2 (2)	N3—C6—N2—C9	174.1 (10)
C8—C16—C17—C18	−172.9 (12)	Pd1—C6—N2—C9	−10.4 (16)
C16—C17—C18—C19	1 (2)	C7—C8—N2—C6	1.7 (13)
C17—C18—C19—C20	0 (2)	C16—C8—N2—C6	177.2 (11)
C18—C19—C20—C21	0 (3)	C7—C8—N2—C9	−174.0 (10)
C17—C16—C21—C20	1 (2)	C16—C8—N2—C9	1.5 (18)
C8—C16—C21—C20	172.9 (12)	C10—C9—N2—C6	101.9 (13)
C19—C20—C21—C16	−1 (2)	C10—C9—N2—C8	−83.0 (14)
C27—C22—C23—C24	−0.6 (17)	N2—C6—N3—C7	1.0 (13)
N3—C22—C23—C24	177.9 (11)	Pd1—C6—N3—C7	−174.4 (8)
C22—C23—C24—C25	−0.4 (18)	N2—C6—N3—C22	179.4 (10)
C23—C24—C25—C26	0.3 (18)	Pd1—C6—N3—C22	4.0 (17)
C23—C24—C25—C28	−177.9 (13)	C8—C7—N3—C6	0.0 (14)
C24—C25—C26—C27	0.8 (18)	C8—C7—N3—C22	−178.5 (10)
C28—C25—C26—C27	179.0 (12)	C27—C22—N3—C6	−123.3 (12)
C23—C22—C27—C26	1.7 (17)	C23—C22—N3—C6	58.2 (15)
N3—C22—C27—C26	−176.8 (10)	C27—C22—N3—C7	55.0 (14)
C25—C26—C27—C22	−1.8 (17)	C23—C22—N3—C7	−123.6 (12)
N4—C29—C30—C31	−2 (2)	C32—C33—N4—C29	−3.3 (17)
C29—C30—C31—C32	0 (2)	C32—C33—N4—Pd2	171.5 (9)
C30—C31—C32—C33	0 (2)	C30—C29—N4—C33	3.3 (18)
C31—C32—C33—N4	1.8 (19)	C30—C29—N4—Pd2	−171.3 (10)
N5—C35—C36—N6	−1.9 (14)	N6—C34—N5—C35	1.5 (12)
C44—C35—C36—N6	178.6 (13)	Pd2—C34—N5—C35	−175.7 (8)
C42—C37—C38—C39	1.9 (17)	N6—C34—N5—C50	−176.2 (10)
N6—C37—C38—C39	177.6 (10)	Pd2—C34—N5—C50	6.6 (16)
C37—C38—C39—C40	−1.0 (18)	C36—C35—N5—C34	0.3 (13)
C38—C39—C40—C41	−0.8 (18)	C44—C35—N5—C34	179.8 (11)
C38—C39—C40—C43	−180.0 (12)	C36—C35—N5—C50	178.1 (11)
C39—C40—C41—C42	1.9 (19)	C44—C35—N5—C50	−2.4 (17)

C43—C40—C41—C42	−178.9 (13)	C51—C50—N5—C34	−99.8 (13)
C38—C37—C42—C41	−0.8 (18)	C51—C50—N5—C35	82.7 (13)
N6—C37—C42—C41	−176.5 (11)	N5—C34—N6—C36	−2.7 (13)
C40—C41—C42—C37	−1 (2)	Pd2—C34—N6—C36	174.4 (8)
C36—C35—C44—C45	96.6 (18)	N5—C34—N6—C37	−179.6 (10)
N5—C35—C44—C45	−82.8 (17)	Pd2—C34—N6—C37	−2.6 (17)
C36—C35—C44—C49	−80 (2)	C35—C36—N6—C34	2.9 (14)
N5—C35—C44—C49	100.9 (16)	C35—C36—N6—C37	180.0 (11)
C49—C44—C45—C46	−1 (2)	C42—C37—N6—C34	−59.2 (15)
C35—C44—C45—C46	−177.1 (13)	C38—C37—N6—C34	125.1 (12)
C44—C45—C46—C47	−1 (3)	C42—C37—N6—C36	124.3 (13)
C45—C46—C47—C48	5 (3)	C38—C37—N6—C36	−51.4 (15)

Datablock I - ellipsoid plot

