

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

Neslihan ŞAHİN*¹

¹Cumhuriyet Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Temel Eğitim Bölümü, 58140, Sivas

(Alınış / Received: 06.01.2018, Kabul / Accepted: 10.04.2018, Online Yayınlanma / Published Online: 16.05.2018)

Anahtar Kelimeler

N-heterosiklik karben,
Paladyum,
Suzuki-Miyaura,
Mizoroki-Heck

Özet: N-heterosiklik karben-metal kompleksleri katalizör olarak yüksek aktivite göstermektedirler. Yeni katalizörlerin sentezlenmesi ve organik sentez tepkimelerinde kullanılması koordinasyon kimyasının en önemli çalışma alanlarından biridir. Bu çalışmada, ılımlı tepkime koşulları altında, yüksek verimli paladyum katalizli eşleşme tepkimelerini gerçekleştirmek amacıyla, 1-(2-metil-2-propenil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolium klorür tuzu (**1**) ve bu yeni tuzdan Pd(II)-N-heterosiklik karben kompleksi (NHC) (**2**) sentezlendi. Elde edilen her iki bileşiğin yapısı elementel analiz, FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopileri ile karakterize edildi. Daha sonra Pd(II)-NHC (**2**) kompleksinin Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktivitesi incelendi. Sentezlenen dikloro[1-(2-metil-2-propenil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil) benzimidazol-2-iliden] piridin paladyum(II) kompleksinin Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi için su-izopropil alkol karışımında oldukça yüksek aktivite gösterdiği gözlemlendi.

Synthesis, Structural Characterization, Catalytic Activity on Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck Coupling Reaction of Dichloro[1-(2-metil-2-propenil)-3-(3,4,5-trimethoxybenzyl) benzimidazole-2-ylidene] pyridine palladium(II) Complex

Keywords

N-heterocyclic carbene,
Palladium,
Suzuki-Miyaura,
Mizoroki-Heck

Abstract: N-heterocyclic carbene-metal complexes exhibit high activity as catalysts. Synthesis of new catalysts and their use in organic synthesis reactions is one of the most important work areas of coordination chemistry. In this study, with the goal of achieving highly efficient palladium catalyzed cross-coupling reactions under mild reaction conditions, 1-(2-metil-2-propenil)-3-(3,4,5-trimethoxybenzyl)benzimidazoliumchloride salt (**1**) and its Pd(II)-N-heterocyclic carbene complex (**2**) were synthesized. Structures of obtained both compounds characterized by elemental analysis, FT-IR, ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopies. Afterward, Pd(II)-NHC (**2**) complex was investigated catalytic activities on Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck coupling reactions. It was observed that synthesized dichloro[1-(2-metil-2-propenil)-3-(3,4,5-trimethoxybenzyl)benzimidazole-2-ylidene]pyridine palladium(II) complex exhibited quite high activity on Suzuki-Miyaura coupling reaction at water/isopropyl alcohol mixture.

1. Giriş

N-Heterosiklik karbenler (NHC) en az bir tane α -amino substituenti içeren siklik karbenlerdir [1]. N-heterosiklik karbenlerde, karben iki komşu azot atomunun π -verici ve σ -alıcı özellikte olmasından dolayı elektronik olarak kararlıdır [2, 3]. N-heterosiklik karbenler özellikle geçiş metal komplekslerinde ligand olarak kullanılırlar. İlk olarak 1968 yılında, Wanzlick ve Öfele tarafından iki N-

heterosiklik karben-metal kompleksi sentezlendi ve daha sonra Arduengo ilk serbest kararlı N-heterosiklik karbeni izole etti [4-6]. N-heterosiklik karben kompleksleri hidrojenasyon [7], hidroformilasyon [8], C-C eşleşme tepkimeleri [9], olefin metatez [10], hidrosilasyon [11, 12] gibi homojen kataliz tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmaları ve yüksek aktivite göstermeleri nedeni ile son yıllarda oldukça ilgi çekmektedirler. Karbon-karbon eşleşme tepkimelerinden önemli iki tanesi

*İlgili yazar: neslihan@cumhuriyet.edu.tr

Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck eşleşme tepkimeleridir. Organoboronik asitlerin, vinil veya aril halojenürler ile bir baz ve bir paladyum katalizörü varlığında eşleşme tepkimeleri Suzuki-Miyaura eşleşmesi olarak bilinmektedir. Biaril bileşikler sentezlemek amacıyla kullanılan paladyum katalizli Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimeleri en önemli ve en çok çalışılan metottur [13, 14]. Suzuki-Miyaura tepkimesi ucuz olması, toksik olmayan kimyasallar kullanılması, ılımlı tepkime koşullarının olması ve ürünlerin tepkime ortamından kolayca ayrılabilmesi nedeni ile yaygın olarak çalışılmaktadır. Sübstitüye alken elde etmek için paladyum katalizörü ve bir baz eşliğinde bir alken ile bir halojenürün eşleşme tepkimesi ise Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesidir. Bu tepkimeler sonucunda elde edilen ürünler organik kimyada ve farmasötik kimyada önemli bir yer tutmaktadır [15-19]. Organik kimyada yeşil katalizör olarak tanımladığımız biyolojik olarak parçalanabilen katalizörlerin sentezi için daha çevre dostu ve verimli yolların bulunması hayati rol oynamaktadır. Sharpless tarafından ilk defa organik sentezlerde suyun çözücü olarak kullanılmasından sonra araştırmalar bu yönde hızla ilerlemeye başlamıştır [20, 21]. Yanıcı olmayan, ucuz, bol ve çevre dostu su ve su karışımı çözücüler kullanılması Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck eşleşme tepkimeleri için bir araştırma alanı olmuştur. Bununla birlikte düşük substrat çözünürlüğü ve katalizörlerin sudaki kararsızlığı bu eşleşme tepkimelerinde karşımıza bir problem olarak çıkabilmektedir. İki halojenür, bir kararsız piridin türevi ve bir tane hacimli NHC ligandı içeren paladyum kompleksleri Organ tarafından "Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation" (PEPPSI) olarak tanımlanmıştır [22, 23].

Bu çalışmada, bir yeni NHC tuzu (1) ve bu tuzun PEPPSI tipi Pd(II)-NHC (2) kompleksi sentezlendi ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Daha sonra sentezlenen Pd(II)-NHC kompleksinin (2) Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktivitesi izopropil alkol-su karışımında incelendi.

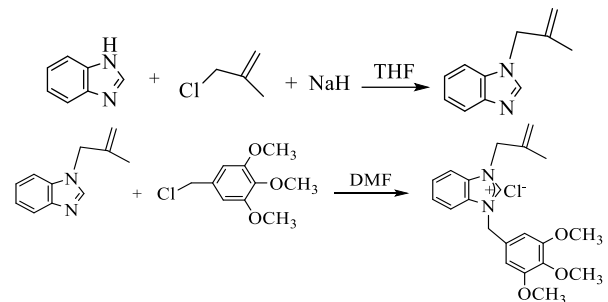
2. Materyal ve Metot

Bileşikler schlenk tekniği kullanılarak inert atmosfer altında sentezlendi. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve çözücüler Sigma-Aldrich ve Merck'ten satın alındı. Çözücüler kullanılmadan önce standart metotlar kullanılarak kurutuldu. Erime noktaları Electrothermal-9100 ile kapiler tüplerde ölçüldü. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometresinde 400-4000 cm^{-1} aralığında alındı. ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları, tetrametilsilan referans alınarak CDCl_3 çözücüsü içerisinde, 400 MHz (^1H), 100 MHz (^{13}C)'de çalışan "Varian As 400 Merkur" spektrometrede alındı. NMR katılıkları şöyle kısaltıldı: s = singlet, m = multipler sinyal. Katalitik dönüşümler 30 m uzunluğunda, 0.32 mm

çapında ve 0.25 μm film kalınlığında HP-5 kolonun kullanıldığı Agilent 6890N GC-FID ile analiz edildi, iç standart olarak dekan kullanıldı. Bütün ölçümler oda sıcaklığında ve taze olarak hazırlanan çözücülerde yapıldı.

2.1. 1-(2-Metil-2-propenil)-3-(3,4,5-trimetoksi benzil) benzimidazolyum klorür (1)

Kuru tetrahidrofuran içindeki NaH (10 mmol) çözeltisine benzimidazol (10 mmol) yavaş yavaş eklendi ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen karışıma damla damla 3-kloro-2-metil-1-propen (10.1 mmol) eklendi ve 24 saat 60 °C de karıştırıldı. Soğutulan çözeltiden THF vakum altında uzaklaştırıldı ve diklormetan eklendi. Elde edilen çözelti süzüldü, sıvı kısmı damıtılarak 1-(2-metil-2-propenil)benzimidazol elde edildi. 1-(2-Metil-2-propenil)benzimidazol (1 mmol) ve 3,4,5-trimetoksi benzilchlorür (1 mmol) dimetilformamit içinde 80 °C'de 24 saat karıştırıldı. Çöken beyaz katı süzüldü, dietileter ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün diklormetan/dietileter'de kristallendirildi (Şekil 1). Verim: %78. e.n: 178-179 °C. IR: ν_{CN} 1558 cm^{-1} . ^1H NMR (399.9 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.71 (s, 3H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 3.73 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5), 3.78 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5), 4.88 (s, 1H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 5.04 (s, 1H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 5.19 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 5.76 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5), 6.79 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5), 7.50-7.52, 7.59-7.62 ve 7.65-7.67 (m, 4H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$), 11.74 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (100.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 19.70 ($\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 51.6 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5), 53.6 ($\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 56.6 ve 60.8 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5), 113.7 ($\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 116.0 ($\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 106.1, 113.8, 127.1, 127.2, 128.4, 131.2, 131.5, 137.4, 138.5 ve 153.8 ($\text{C}_{\text{aromatik}}$) 144.1 (NCHN). % Elementel Analiz: Hesaplanan: $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_3$: C, 64.86; H, 6.48; N, 7.20. Bulunan: C, 64.86; H, 6.50; N, 7.22.

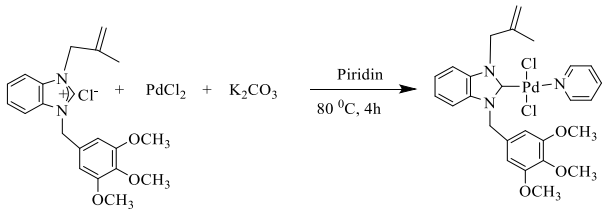


Şekil 1. NHC tuzunun (1) sentezi

2.2. Dikloro[1-(2-metil-2-propenil)-3-(3,4,5-trime toksibenzil)benzimidazol-2-iliden]piridin paladyum(II) (2)

1-(2-metil-2-propenil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil) benzimidazolyum klorür (1) (1 mmol), PdCl_2 (1 mmol) ve K_2CO_3 (5 mmol) piridin içinde (5 mL) 80 °C'de 4 saat karıştırıldı. Tepkime bittikten sonra

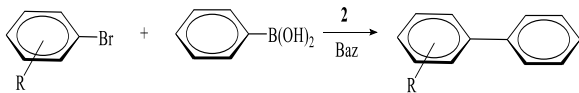
piridin vakumda uzaklaştırıldı ve kalan katı üzerine diklormetan (10 mL) eklendi. Oluşan çözelti selit ve silikajelden oluşan bir katman üzerinden süzüldü. Elde edilen sarı berrak çözülden diklorometan uzaklaştırılıp ürün vakumda kurutuldu. Ham ürün diklorometan/pentan karışımında kristallendirildi ve sarı parlak Pd(II)-NHC kompleksi (**2**) elde edildi (Şekil 2). Verim: %74. e.n: 171-172 °C. IR: ν_{CN} 1414 cm^{-1} . 1H NMR (399.9 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.83 (s, 3H, $NCH_2C(CH_3)CH_2$), 3.74 (s, 3H, $CH_2C_6H_2(OCH_3)_3-3,4,5$), 3.76 (s, 6H, $CH_2C_6H_2(OCH_3)_3-3,4,5$), 5.03 (s, 1H, $NCH_2C(CH_3)CH_2$), 5.08 (s, 1H, $NCH_2C(CH_3)CH_2$), 5.53 (s, 2H, $NCH_2C(CH_3)CH_2$), 6.08 (s, 2H, $CH_2C_6H_2(OCH_3)_3-3,4,5$), 6.80 (s, 2H, $CH_2C_6H_2(OCH_3)_3-3,4,5$), 7.07-7.18, 7.28-7.31 ve 7.35-7.37 (m, 7H, NC_6H_4N ve NC_5H_5), 8.93-8.95 (m, 2H, NC_5H_5). ^{13}C NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 20.4 ($NCH_2C(CH_3)CH_2$), 53.2 ($CH_2C_6H_2(OCH_3)_3-3,4,5$), 55.0 ($NCH_2C(CH_3)CH_2$), 56.5 ve 60.8 ($CH_2C_6H_2(OCH_3)_3-3,4,5$), 111.2 ($NCH_2C(CH_3)CH_2$), 114.8 ($NCH_2C(CH_3)CH_2$), 105.1, 111.4, 123.4, 124.5, 124.6, 130.8, 134.2, 134.9, 137.7, 138.2, 139.3, 151.3 ve 153.6 ($C_{aromatik}$), 164.6 (NCN). % Elementel Analiz: Hesaplanan: $C_{26}H_{29}Cl_2N_3O_3Pd$: C, 51.29; H, 4.80; N, 6.90. Bulunan: C, 51.31; H, 4.82; N, 6.92.



Şekil 2. Pd(II)-NHC (**2**) kompleksinin sentezi

2.3. Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi

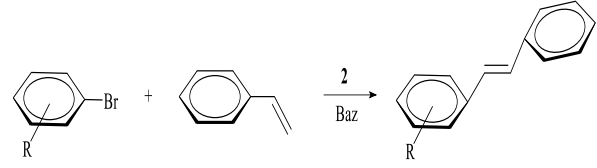
Bir schlenk tüpe, argon gazı altında Pd(II)-NHC kompleksi (**2**) (%1 mmol), aril bromür (1,0 mmol), fenilboronik asit (1,2 mmol), çeşitli bazlar (2 mmol) ve izopropil alkol/su: 1/3 eklendi. Karışım 25 °C'de 5 dakika veya 1 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda karışım etilasetat ile ekstrakte edildi. Çözelti deriştirilerek ürün silikajel üzerinden flash kromatografisi ile saflaştırıldı ve dönüşüm gaz kromatografisi ile belirlendi.



2.4 Mizoroki-Heck eşleşme tepkimesi

Bir schlenk tüpe, argon gazı altında Pd(II)-NHC kompleksi (**2**) (%1 mmol), aril bromür (1,0 mmol), stiren (1,2 mmol), çeşitli bazlar (2 mmol) ve izopropil alkol/su: 1/3 eklendi. Karışım farklı sıcaklıklarda farklı sürelerde karıştırıldı. Tepkime sonunda karışım etilasetat ile ekstrakte edildi. Çözelti deriştirilerek ürün silikajel üzerinden flash kromatografisi ile

saflaştırıldı ve dönüşüm gaz kromatografisi ile belirlendi.



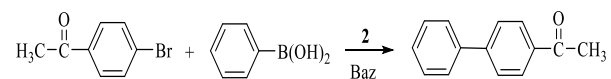
3. Bulgular

3.1. Benzimidazolyum tuzunun (**1**) ve Pd(II)-NHC (**2**) kompleksinin yapısal karakterizasyonu

Bir yeni NHC tuzu (**1**) ve bu tuzun Pd(II)-NHC kompleksi (**2**) sentezlendi. Her iki bileşiğin yapısı elementel analiz, FT-IR, 1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopileri ile aydınlatıldı. NHC tuzunun (**1**) FT-IR spektrumunda benzimidazol halasındaki karakteristik C=N titreşimi ise 1558 cm^{-1} de görüldü. Pd(II)-NHC kompleksinde (**2**) ise C=N piki negatif bir kayma göstererek 1414 cm^{-1} 'de pik verdi. 1H NMR spektrumunda, benzimidazolyum tuzunun (**1**) asidik protonu (NHCN) 11.74 ppm'de pik verdi. Pd(II)-NHC kompleksinin oluştuğunun göstergesi olarak, Pd(II)-NHC kompleksinde (**2**) bu pikin kaybolduğu gözlemlendi. Her iki bileşiğin 1H NMR spektrumunda 3.73-3.78 ppm bölgesinde görülen piklerin 3,4,5-trimetoksibenzil grubuna ait metil protonları oldukları, 6.00-8.95 bölgesinde görülen piklerin aromatik proton pikleri oldukları gözlemlendi. Her iki bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu hemen hemen aynı bölgelerde karakteristik pikler verirken, 144.1 ppm'de gelen benzimidazolyum tuzuna (**1**) ait NHCN karben pikinin Pd(II)-NHC (**2**) kompleksinde 164.6 ppm'e kaydığı görüldü. Yine bu kayma Pd(II)-NHC kompleksinin oluşumunun bir göstergesidir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur [24].

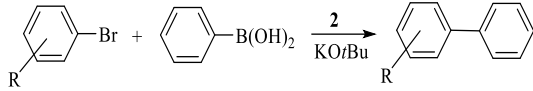
3.2. Pd(II)-NHC kompleksinin katalitik aktivitesi

Hazırlanan Pd(II)-NHC kompleksinin (**2**) Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck eşleşme tepkimelerindeki katalitik özellikleri incelendi. İlk olarak kompleks (**2**) (%1 mmol), izopropil alkol/ H₂O (1:3) içerisindeki fenilboronik asit (1,2 mmol), bromasetofenon (1 mmol) ve çeşitli bazlar (CS_2CO_3 , KOAc, KOTBu, K_2CO_3 , KOH) ile 25 °C'de 5 dakika etkileştirilerek Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimelerinde en iyi dönüşüm sağlayan baz bulundu (Tablo 1). Deney sonucunda KOTBu'nin %96 dönüşüm ile en yüksek verimi verdiği gözlemlendi. Belirlenen optimum baz eşliğinde Pd(II)-NHC (**2**) kompleksinin farklı substratlar ile farklı sürelerde Suzuki eşleşme tepkimeleri incelendi (Tablo 2).



Tablo 1. Tepkime şartları: Bromasetofenon (1 mmol), PhB(OH)₂ (1.2 mmol), Baz (2 mmol), **2** kompleksi (%1 mmol), 5 dakika, 25 °C, izopropil alkol /su :1/3

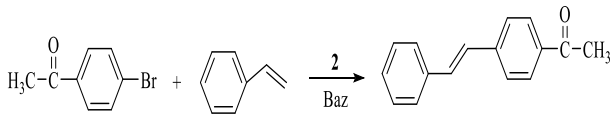
Baz	Dönüşüm (%)	Verim (%)
Cs ₂ CO ₃	79	79
KOAc	25	25
KOtBu	96	99
K ₂ CO ₃	82	99
KOH	54	92



Tablo 2. Tepkime şartları: Ar-Br (1 mmol), PhB(OH)₂ (1.2 mmol), KOtBu (2 mmol), **2** kompleksi (%1 mmol), 25 °C, izopropil alkol / su (1/3), 1 saat, a* = 5 dakika.

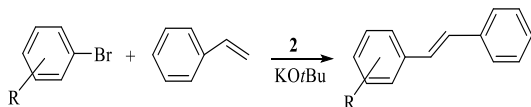
Dönüşüm (%)	Verim (%)
96 ^a	99 ^a
98	98
93	88

İkinci olarak kompleks (**2**) (%1 mmol), izopropil alkol/H₂O (1:3) içerisindeki stiren (1,2 mmol), bromasetofenon (1 mmol) ve çeşitli bazlar (Cs₂CO₃, KOAc, KOtBu, K₂CO₃, KOH) ile 50 °C'de 1 saat etkileşerek Mizoroki-Heck eşleşme tepkimelerinde en iyi dönüşüm sağlayan baz bulundu (Tablo 3). Yine bu tepkime için %47 dönüşüm ile en yüksek verim veren bazın KOtBu olduğu gözlemlendi. Pd(II)-NHC (**2**) kompleksinin farklı substratlar ile Mizoroki-Heck tepkimesi incelenirken %47'lik dönüşümün düşük olduğu düşünülerek süre ve sıcaklık değiştirildi ve daha yüksek verimler elde edildi (Tablo 4). Tepkimeler sonunda ürünler kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile dönüşümler belirlendi.



Tablo 3. Tepkime şartları: Bromasetofenon (1 mmol), Stiren (1.2 mmol), Baz (2 mmol), **2** kompleksi (%1 mmol), 50 °C, izopropil alkol/su: (1/3), 1 saat.

Baz	Dönüşüm (%)	Verim (%)
Cs ₂ CO ₃	17	17
KOAc	11	11
KOtBu	47	47
K ₂ CO ₃	27	27
KOH	12	12



Tablo 4. Tepkime şartları: Ar-Br (1 mmol), Stiren (1.2 mmol), KOtBu (2 mmol), **2** kompleksi (%1 mmol), 80 °C, izopropil alkol / su (1/3), 5 saat, a= 2 saat.

Dönüşüm (%)	Verim (%)
86 ^a	86 ^a
68	68
25	25

4. Tartışma ve Sonuç

Fenilboronik asit, *p*-bromoasetofenon, brombenzen ve *p*-bromoanisol ile etkileştirilerek Pd(II)-NHC (**2**) kompleksinin Suzuki-Miyaura tepkimesindeki katalitik aktivitesi incelendi. Tablolar incelendiğinde, biaryl oluşumunda tepkime verimlerinin izopropil alkol-su: 1/3 çözümü ile *p*-bromoasetofenon için sadece 5 dakikada %99 olduğu, brombenzen ve *p*-bromoanisol için ise 1 saatte %98 ve %98 olduğu görülmektedir.

Ayrıca, stiren ile *p*-bromoasetofenon, brombenzen ve *p*-bromoanisol arasında gerçekleşen Mizoroki-Heck eşleşme tepkimeleri için Pd(II)-NHC (**2**) kompleksinin katalitik aktivitesi incelendi. Tablolara bakıldığında, tepkime verimlerinin izopropil alkol-su: 1/3 çözümünde *p*-bromoasetofenon için 80 °C'de 2 saatte %86 olduğu, brombenzen ve *p*-bromoanisol için ise 5 saatte %68 ve %25 olduğu görüldü. Pd(II)-NHC (**2**) kompleksi, toksik olmayan ve ucuz olan su gibi bir çözücü içeren bir çözücü karışımında Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck tepkimesi için oldukça yüksek verimler verdi.

Teşekkür

Bu çalışmaya desteklerinden dolayı TÜBİTAK-2218 Yurt içi Doktora Sonrası Araştırma Burs Programına teşekkür ederim.

Kaynakça

- [1] Díez-González, S., Marion, N., Nolan, S. P. 2009. N-heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis. Chemical Reviews, 109(8), 3612-3676.
- [2] Irikura, K., Goddard III K, W. A., Beauchamp, J. L. 1992. Singlet-triplet gaps in substituted carbenes CXY (X, Y= H, fluoro, chloro, bromo, iodo, silyl). Journal of the American Chemical Society, 114(1), 48-51.
- [3] Feller, D., Borden, W. T., Davidson, E. R. 1980. Dependence of the singlet-triplet splitting in heterosubstituted carbenes on the heteroatom electronegativity and conformation. Chemical Physics Letters, 71(1), 22-26.
- [4] Arduengo III, A. J., Harlow, R. L., Kline, M. 1991. A stable crystalline carbene [Erratum to

- document cited in CA114 (7): 62009r]. *Journal of the American Chemical Society*, 113(7), 2801-2801.
- [5] Wanzlick, H. W., Schönherr, H. J. 1968. Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex. *Angewandte Chemie International Edition*, 7(2), 141-142.
- [6] Öfele, K. 1968. 1, 3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer Übergangsmetall-carben-komplex. *Journal of Organometallic Chemistry*, 12(3), P42-P43.
- [7] Kuhl, S., Schneider, R., Fort, Y. 2003. Transfer hydrogenation of imines catalyzed by a nickel (0)/NHC complex. *Organometallics*, 22(21), 4184-4186.
- [8] Bortenschlager, M., Schütz, J., von Preysing, D., Nuyken, O., Herrmann, W. A., Weberskirch, R. 2005. Rhodium-NHC-complexes as potent catalysts in the hydroformylation of 1-octene. *Journal of organometallic chemistry*, 690(24), 6233-6237.
- [9] Boubakri, L., Yasar, S., Dorcet, V., Roisnel, T., Bruneau, C., Hamdi, N., Ozdemir, I. 2017. Synthesis and catalytic applications of palladium N-heterocyclic carbene complexes as efficient pre-catalysts for Suzuki-Miyaura and Sonogashira coupling reactions. *New Journal of Chemistry*, 41(12), 5105-5113.
- [10] Rouen, M., Queval, P., Falivene, L., Allard, J., Toupet, L., Crévisy, C., Mauduit, M. 2014. Cationic Bis-N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ruthenium Complex: Structure and Application as Latent Catalyst in Olefin Metathesis. *Chemistry-A European Journal*, 20(42), 13716-13721.
- [11] Berthon-Gelloz, G., Buisine, O., Brière, J. F., Michaud, G., Stérin, S., Mignani, G., Markó, I. E. 2005. Synthetic and structural studies of NHC-Pt (dvtms) complexes and their application as alkene hydrosilylation catalysts (NHC= N-heterocyclic carbene, dvtms= divinyltetramethylsiloxane). *Journal of Organometallic Chemistry*, 690(24), 6156-6168.
- [12] Lazaro, G., Iglesias, M., Fernández-Alvarez, F. J., Miguel, S., Pablo, J., Pérez-Torrente, J. J., Oro, L. A. 2013. Synthesis of poly (silyl ether) s by Rhodium (I)-NHC catalyzed hydrosilylation: Homogeneous versus heterogeneous catalysis. *ChemCatChem*, 5(5), 1133-1141.
- [13] Kantchev, E.A.B., Brian, C.J.O., Organ, M.G. 2006. Pd-N-heterocyclic carbene (NHC) catalysts for cross-coupling reactions. *Aldrichimica Acta* 39, 97-111.
- [14] Sharif, S., Rucker, R. P., Chandrasoma, N., Mitchell, D., Rodriguez, M. J., Froese, R. D., Organ, M. G. 2015. Selective Monoarylation of Primary Amines Using the Pd-PEPPSI-IPentCl Precatalyst. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(33), 9507-9511.
- [15] Suzuki, A. 1999. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles. *Journal of Organometallic Chemistry*, 576(1), 147-168.
- [16] Miyaura, N., Yamada, K., Suzuki, A. 1979. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Letters*, 20(36), 3437-3440.
- [17] Han, F. S. 2013. Transition-metal-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions: a remarkable advance from palladium to nickel catalysts. *Chemical Society Reviews*, 42(12), 5270-5298.
- [18] Bringmann, G., Gulder, T., Gulder, T. A., Breuning, M. 2010. Atroposelective total synthesis of axially chiral biaryl natural products. *Chemical reviews*, 111(2), 563-639.
- [19] Alberico, D., Scott, M. E., Lautens, M. 2007. Aryl-aryl bond formation by transition-metal-catalyzed direct arylation. *Chemical reviews*, 107(1), 174-238.
- [20] Narayan, S., Muldoon, J., Finn, M. G., Fokin, V. V., Kolb, H. C., Sharpless, K. B. 2005. "On water": Unique reactivity of organic compounds in aqueous suspension. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(21), 3275-3279.
- [21] Butler, R. N., Coyne, A. G. 2010. Water: Nature's Reaction Enforcer Comparative Effects for Organic Synthesis "In-Water" and "On-Water". *Chemical reviews*, 110(10), 6302-6337
- [22] Organ, M. G., Avola, S., Dubovyk, I., Hadei, N., Kantchev, E. A. B., O'Brien, C. J., Valente, C. 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.
- [23] O'Brien, C. J., Kantchev, E. A. B., Valente, C., Hadei, N., Chass, G. A., Lough, A., Organ, M. G. 2006. Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd-NHC (NHC= N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki-Miyaura Reaction. *Chemistry-a European Journal*, 12(18), 4743-4748.
- [24] Doğan, Ö., Demir, S., Özdemir, İ., Cetinkaya, B. 2011. Palladium (II) NHC complexes containing benzimidazole ligand as a catalyst for C-N bond formation. *Applied Organometallic Chemistry*, 25(3), 163-167.