

## Sulu Ortamda *N*-Heterosiklik Karben/Pd(OAc)<sub>2</sub> Katalizli Heck C-C Eşleşmesi

Nazan KALOĞLU<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, *N*-heterosiklik karben (NHC) ligandı olarak yeni 4-fenoksibütil sübtitüyenli benzimidazolyum tuzları sentezlendi ve yapıları <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FT-IR ve element analizi yöntemleri ile karakterize edildi. Pd(OAc)<sub>2</sub> ve NHC ligandları kullanılarak *in situ* oluşturulan katalitik sistem, su/DMF karışımında, potasyum karbonat varlığında stiren ve aril bromürlerin Heck eşleşme tepkimelerinde kullanıldı. Eşleşme ürünleri yüksek dönüşüm oranlarında elde edildi.

**Anahtar kelimeler:** *N*-Heterosiklik karben, C-C çapraz eşleşme tepkimeleri, Heck eşleşmesi

### *N*-Heterocyclic Carbene/Pd(OAc)<sub>2</sub> Catalyzed Heck Coupling in Aqueous Medium

**ABSTRACT:** In this study, novel 4-phenoxybutyl-substituted benzimidazolium salts as *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands were successfully synthesized and their structures characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FT-IR, and elemental analysis techniques. The *in situ* formed catalytic system using the NHC ligands and Pd(OAc)<sub>2</sub> was used in the Heck coupling reactions between aryl bromides and strene with potassium carbonate in water/DMF mixture. The corresponding coupling products were obtained in high yields.

**Keywords:** *N*-Heterocyclic carbene, C-C cross-coupling reactions, Heck coupling

<sup>1</sup> Nazan KALOĞLU (Orcid ID: 0000-0003-3547-4209), İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Malatya, Türkiye

\* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nazan KALOĞLU, e-mail: nznemelli@hotmail.com

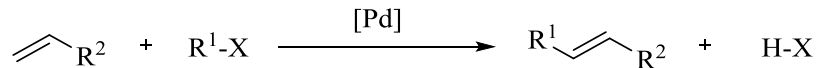
## GİRİŞ

*N*-Heterosiklik karbenler (NHC) organometalik kimya ve homojen katalizde önemli bir role sahiptirler (Herrmann, 2002; Peris ve Crabtree, 2004; Hadei ve ark., 2005; Demir ve ark., 2011; Borguet ve ark., 2013; Paradiso ve ark., 2016). NHC ligandlarının bu önemi, direkt olarak elektronik ve sterik özelliklerinin bir sonucudur. NHC ligandlarının yapısında bulunan sübstitüentlerin değiştirilmesi, karben türlerinin donör ve akseptör özelliğini değiştirdiği gibi, sübstitüentlerin sterik özellikleri de molekül geometrisini değiştirebilmektedir (McGuinness ve ark., 2001; Bazinet ve ark., 2003; Bazinet ve ark., 2007; Titcomb ve ark., 2011). Günümüzde çevre dostu kimyaya olan gereksinim ve atom ekonomisi sunan süreçlerin geliştirilmesi oldukça önem kazanmış durumdadır. Bu nedenle katalitik tepkimelere olan ilgi hızla artmaktadır (Joo, 2002; Mecking ve ark., 2002; The Nobel Prize in Chemistry, 2010; Suscem.org, 2013). Son zamanlarda organometalik kimya alanında yapılan çalışmaların çoğu katalizör dizaynı ve yeni katalitik sistemlerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmış durumdadır. Bu durum NHC ligandlarını ve bu ligandları içeren geçiş-metal komplekslerinin önemini oldukça arttırmaktadır.

Çapraz eşleşme tepkimeleri, çapraz yapılı organik bileşikler elde etmek için kullanılan

önemli bir yöntemdir. Bu yöntem ile iki organik molekülün ılımlı koşullarda istenilen özellikleri birleştirilebilir. Organik sentezdeki bu öneminden dolayı çapraz eşleşme tepkimeleri son yıllarda yoğun bir ilgi ile çalışılmaktadır ve bunun bir sonucu olarak 2010 yılı Nobel Kimya Ödülü, geçiş-metal katalizli çapraz eşleşme tepkimeleri alanında yapmış oldukları başarılı çalışmalarından dolayı Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi ve Akira Suzuki'ye verilmiştir (Beller, 2010).

Organopalladyum katalizörlü C-C bağ oluşumu tepkimeleri, organik moleküllerin sentezinde en etkili yaklaşımlardan biridir (Heck ve Nolley, 1972; Trost ve Verhoeven, 1982). Olefinlerin aril ya da alkenil halojenür kullanılarak yapılan palladyum katalizörlü arillendirilme ve vinillendirilmesi 16. yüzyılın başlarından itibaren hemen hemen aynı zamanlarda Mizoroki ve arkadaşları tarafından Japonya'da ve Heck tarafından Amerika'da çalışılmıştır. Bu olefinik bağlanma Mizoroki-Heck eşleşmesi olarak da adlandırılır. Heck eşleşmesi, alkenlerin aril halojenürler ile palladyum katalizörlüğünde sübstitüe alkenleri oluşturma tepkimesidir (Şekil 1) (Kaloğlu ve Özdemir, 2018). Heck tepkimesi özellikle sentetik kimyada ve ilaç endüstrisinde biyolojik olarak aktif moleküllerin sentezinde sıkça kullanılan önemli bir yöntemdir.



Şekil 1. Heck eşleşme tepkimesi

Bu çalışmada, 4-fenoksibütil grubu içeren bir seri yeni benzimidazolyum tuzu (**1a-d**) sentezlendi. Karben öncüsü olarak **1a-d** tuzlarını ve palladyum öncüsü olarak Pd(OAc)<sub>2</sub>'ı kullanarak *in situ* ortamda oluşturulan katalizörlerin aril bromürlerin stiren ile Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi araştırıldı. Hazırlanan tüm NHC

ligandlarının yapıları <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FT-IR spektroskopisi ve element analizi yöntemleriyle karakterize edildi.

## MATERYAL VE YÖNTEM

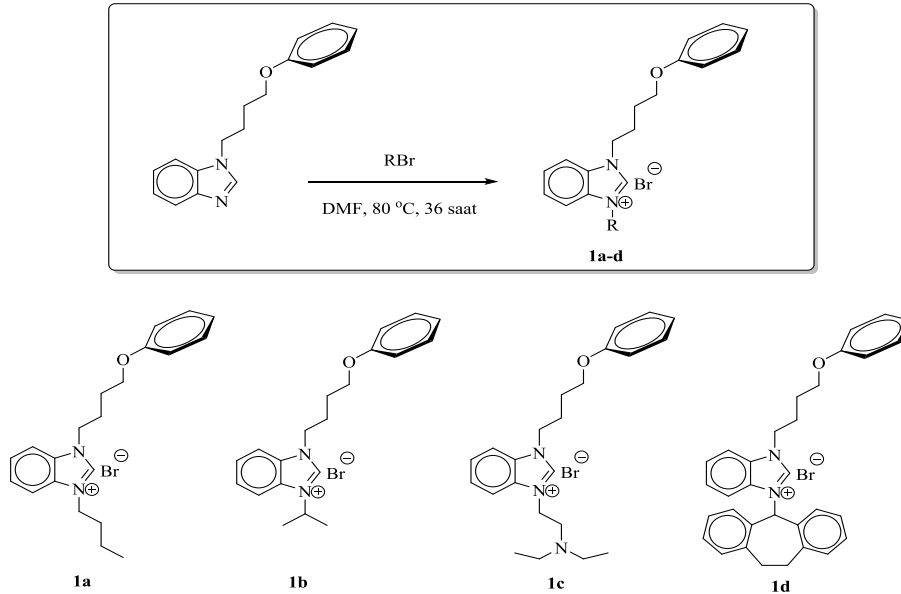
Sentezlenen bileşiklerin bir kısmı havanın nemine ve oksijenine karşı hassas olduğundan, sentez aşamalarının bir bölümü inert atmosfer

ortamında gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen tepkimelerde Schlenk tekniği kullanıldı. Tepkimelerde kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum uygulanıp ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldı ve daha sonra argon gazıyla dolduruldu. Tepkimelerde kullanılan reaktifler Sigma Aldrich ve Merck firmalarından ticari olarak temin edildi. NMR spektrumları, Bruker Avance III 400 MHz NMR spektrofotometresinde, İnönü Üniversitesi Kataliz Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarında alındı. NMR ölçümlerinde çözücü olarak CDCl<sub>3</sub>, iç standart olarak TMS kullanıldı. FT-IR ölçümleri, Perkin Elmer Spektrum 100 spektrofotometresinde ATR ünitesi üzerinde 400-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında alındı. Element analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde (İBTAM) yapıldı. Gaz kromatografisi analizleri, Agilent 6890N Network GC System de kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0.32 mm, kolon dolgu büyüklüğü 0.25 µm ve sıcaklık

aralığı 50 °C'den 300 °C'ye kadar olan HP-5 kolonu yapıldı. GC-MS analizleri ise, Shimadzu GC-MS QP-2010 Plus cihazında HP-5 kolonu kullanılarak gerçekleştirildi.

### Benzimidazolyum Tuzlarının (1a-d) Genel Sentezi

NHC ligandları (1a-d) ilk kez bu çalışmada sentezlenerek literatüre kazandırıldı. NHC ligantlarının sentezi için *N*-(4-fenoksibütil)benzimidazol (1g, 3.75 mmol) kuru DMF'de (15 mL) çözüldü ve üzerine alkil bromür (3.75 mmol) ilave edildi. Çözelti 80 °C'de 36 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözeltiye dietil eter (15 mL) eklendi ve oluşan tuz çöktürüldü. Çöken tuz filtreden süzüldü, dietil eter ile yıkandı (3 x 10 mL) ve vakumda kurutuldu. Ham ürün etil alkol / Et<sub>2</sub>O karışımında (1:2, *h/h*) kristallendirilerek saflaştırıldı. 4-Fenoksibütil grubu içeren benzimidazolyum tuzlarının sentezine ait genel yöntem Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 4-Fenoksibütil grubu içeren benzimidazolyum tuzlarının sentezi

**1-(4-Fenoksibütil)-3-(*n*-****bütil)benzimidazolyum bromür, 1a:** Verim:

1.21 g, %80; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm): 4.72 (t, 2H, *J* = 7.3 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 2.30 (p, 2H, *J* = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 1.98 (p, 2H, *J* = 5.4 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.03 (t, 2H, *J* = 5.2 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.59 (t, 2H, *J* = 7.3 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.97 (p, 2H, *J* = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.43 (h, 2H, *J* = 7.3 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.97 (t, 3H, *J* = 7.3 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.79-7.77 (m, 9H, NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N ve CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 11.41 (s, 1H, NCHN). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm): 66.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 26.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 26.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 47.4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 47.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 31.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 19.9 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 13.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 113.2, 113.3, 114.4, 120.8, 127.2, 127.3, 129.5, 131.3, 131.4, 158.5 (NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N ve CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 142.6 (NCHN). FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 752 ve 3177 (aromatik CH gerilmesi); 1045 (alifatik C-N gerilmesi); 1167 (Ar-O-C gerilmesi); 1244 ve 3406 (alifatik CH gerilmesi); 1560 (imino C=N gerilmesi); 2929 (kuvaterner amonyum gerilmesi). % Element analizi C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>BrN<sub>2</sub>O: Hesaplanan: C, 62.50; H, 6.74; N, 6.92. Bulunan: C, 62.55; H, 6.76; N, 6.97.

**1-(4-Fenoksibütil)-3-****(izopropil)benzimidazolyum bromür, 1b:**

Verim: 1.30 g, %89;

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm): 4.81 (t, 2H, *J* = 7.0 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 2.27 (p, 2H, *J* = 7.1 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 1.92 (p, 2H, *J* = 5.3 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 3.98 (t, 2H, *J* = 5.3 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);

4.99 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.78 (d, 6H, *J* = 7.2 Hz, NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 6.75-7.91 (m, 9H, NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N ve CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 11.24 (s, 1H, NCHN). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm): 66.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 26.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 26.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 47.4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 51.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 113.4, 113.6, 114.4, 114.9, 120.8, 124.6, 125.9, 127.2, 129.4, 130.6, 131.6, 158.5 (NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N ve CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 141.0 (NCHN). FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 745 ve 3045 (aromatik CH gerilmesi); 1032 (alifatik C-N gerilmesi); 1172 (Ar-O-C gerilmesi); 1238 (alifatik CH gerilmesi); 1458 ve 1476 (izopropil ikili pikleri); 1555 (imino C=N gerilmesi); 2942 (kuvaterner amonyum gerilmesi). % Element analizi C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>BrN<sub>2</sub>O: Hesaplanan: C, 61.70; H, 6.47; N, 7.20. Bulunan: C, 61.71; H, 6.48; N, 7.22.

**1-(4-Fenoksibütil)-3-(2-(*N,N*-****dietil)etil)benzimidazolyum klorür, 1c:**

Verim: 1.32 g, %79; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm): 4.59 (t, 2H, *J* = 7.1 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 2.29 (p, 2H, *J* = 7.3 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 1.95 (p, 2H, *J* = 5.3 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.0 (t, 2H, *J* = 5.4 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5.49 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.88 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.35 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.41 (t, 6H, *J* = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 6.77-8.53 (m, 9H, NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N ve CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 10.87 (s, 1H, NCHN). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm): 66.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 26.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 26.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 47.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 50.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 47.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 42.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 9.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>);

(NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 112.9, 114.4, 114.6, 121.0, 127.6, 128.1, 129.5, 131.1, 131.2, 158.4 (NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N ve CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 142.5 (NCHN). FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 758 ve 3158 (aromatik CH gerilmesi); 1043 (alifatik C-N gerilmesi); 1169 (Ar-O-C gerilmesi); 1255 ve 3434 (alifatik CH gerilmesi); 1562 (imino C=N gerilmesi); 2966 (kuvaterner amonyum gerilmesi). % Element analizi C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>BrN<sub>3</sub>O: Hesaplanan: C, 63.16; H, 5.28; N, 9.59. Bulunan: C, 63.15; H, 5.30; N, 9.62.

### 1-(4-Fenoksibütil)-3-

(dibenzosüberil)benzimidazolyum bromür, **1d**: Verim: 1.52 g, %75; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm): 4.88 (t, 2H, *J* = 7.3 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 2.20 (p, 2H, *J* = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 1.91 (p, 2H, *J* = 5.4 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.00 (t, 2H, *J* = 5.3 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 3.26 (s, 1H, NCH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.90 (t, 4H, *J* = 6.9 Hz, NCH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 6.81-7.75 (m, 17H, NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N, NCH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> ve CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 9.87 (s, 1H, NCHN). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm): 66.9 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 26.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 26.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 47.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 70.7 (NCH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 31.9 (NCH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 113.2, 114.2, 114.4, 115.2, 120.9, 127.5, 129.5, 130.8, 131.8, 132.0, 132.2, 140.1, 158.6 (NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N, NCH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> ve CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 140.6 (NCHN). FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 745 ve 3174 (aromatik CH gerilmesi); 1035 (alifatik C-N gerilmesi); 1184 (Ar-O-C gerilmesi); 1243 ve 3406 (alifatik CH gerilmesi); 1543 (imino C=N gerilmesi); 2943 (kuvaterner amonyum gerilmesi). % Element analizi C<sub>32</sub>H<sub>31</sub>BrN<sub>2</sub>O: Hesaplanan: C, 71.20; H, 5.79; N, 5.19. Bulunan: C, 71.19; H, 5.81; N, 5.22.

### Heck Eşleşmesine Ait Genel Yöntem

4-Fenoksibütil grubu içeren benzimidazolyum tuzları ve Pd(OAc)<sub>2</sub>'ın *in situ* koşullardaki etkileşiminden hazırlanan katalitik sistemin, stiren ve aril bromürlerin Heck eşleşmesindeki katalitik aktivitesi incelendi. Vakum altında ısıtılıp havası boşaltılan ve ardından argon gazı ile doldurulan 10 mL'lik bir Schlenke stiren (1.5 mmol), aril bromür türevi (1.0 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.01 mmol), benzimidazol tuzu (**1a-d**) (0.02 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.0 mmol) ilave edildi ve su / DMF (2 mL / 2 mL) karışımı eklenerek 80 °C'de 3 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti etil asetat / hekzan (1:5, *h/h*) karışımında ekstrakte edildi. Organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutuldu ve mikro silikajel kolonundan geçirilen çözelti konsantre edildi. Ürün karakterizasyonları GC-MS ile yapıldı. Tepkime verimleri aril bromür baz alınarak GC ile belirlendi.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

#### Benzimidazolyum Tuzlarının (1a-d) Sentezi

4-Fenoksibütil grubu içeren ve ilk kez bu çalışmada sentezlenen benzimidazolyum tuzları (**1a-d**), *N*-(4-fenoksibütil)benzimidazol'ün farklı alkil bromürler ile DMF içerisinde, 80 °C'de, 36 saat etkileştirilmesi ile yüksek verimlerde (%75-89) elde edildi. Sentezlenen benzimidazolyum tuzlarının karakterizasyonu <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FT-IR spektroskopisi ve element analizi yöntemleriyle gerçekleştirildi. **1a-d** tuzlarının ait <sup>1</sup>H NMR spektrumunda asidik H(2)-protonuna (NCHN) ait karakteristik singlet pikleri δ = 9.87-11.41 ppm aralığında gözlenmiştir. **1a-d** tuzlarının <sup>13</sup>C NMR spektrumunda ise C(2)-karben karbonuna (NCHN) ait sinyaller δ = 140.6-142.6 ppm aralığında gözlenmiştir. **1a-d** tuzlarına ait FT-IR spektrumlarında imino grubuna ait CN titreşimleri 1543-1562 cm<sup>-1</sup> aralığında sinyal vermektedir. Sentezlenen benzimidazolyum

tuzlarına ait spektroskopik değerler literatürdeki diğer benzimidazolyum tuzları ile karşılaştırıldığında, elde edilen değerlerin literatür ile uyum içerisinde olduğu

görülmektedir (Kaloğlu ve ark., 2016; Kaloğlu ve ark., 2017; Kaloğlu ve ark., 2018). Sentezlenen bileşiklere ait bazı fiziksel ve spektroskopik veriler Çizelge 1’de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Sentezlenen bileşiklerin fiziksel ve spektroskopik özellikleri

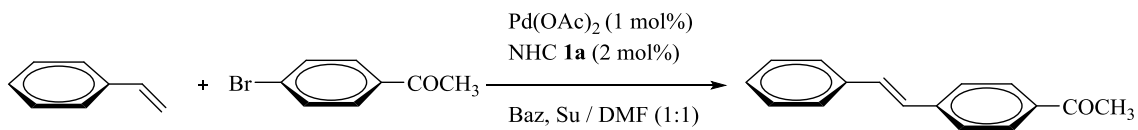
Bileşik	Molekül formülü	Verim [%]	FT-IR $\nu_{(C=N)}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	H(2) $^1\text{H}$ NMR [ppm]	C(2) $^{13}\text{C}$ NMR [ppm]
<b>1a</b>	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> BrN <sub>2</sub> O	80	1560	11.41	142.6
<b>1b</b>	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> BrN <sub>2</sub> O	89	1555	11.24	141.0
<b>1c</b>	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> BrN <sub>3</sub> O	79	1562	10.87	142.5
<b>1d</b>	C <sub>32</sub> H <sub>31</sub> BrN <sub>2</sub> O	75	1543	9.87	140.6

### Heck Eşleşmesine Ait Optimum Koşulların Belirlenmesi

Heck eşleşmesine ait optimum koşullarının belirlenmesi için alken türevi olarak stiren ve eşleşme bileşiği olarak 4-bromoasetofenon seçildi. Su / DMF karışımı (1:1, *h/h*) içerisinde benzimidazolyum tuzu / Pd(OAc)<sub>2</sub> (2:1) katalitik sistemi varlığında farklı baz ve sıcaklık koşullarının tepkime üzerindeki katalitik etkisi incelendi. Gerçekleştirilen ön denemeler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2 incelendiğinde stiren varlığında, 100 °C’de ve 5 saatte, çözücü olarak su / DMF karışımında, baz olarak KOH, NaOH, KOBu<sup>t</sup>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> veya Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanıldığında en yüksek dönüşümlerin K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında gerçekleştiği görülmektedir. Her iki baz varlığında da tam dönüşüm gerçekleştiğinden, tepkimede

ekonomik açıdan daha cazip olan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bazının kullanılması tercih edilmiştir. Sıcaklığın 100 °C’den 80 °C’ye düşürülmesi dönüşüm oranını %100’den %97’ye indirmektedir. Sıcaklıktaki bu düşüşün tepkime dönüşümünü çok küçük oranda etkilediği gözlenmiştir. Tepkime süresinin 5 saatten 3 saate düşürülmesi ise dönüşüm oranını %97’den %94’e düşürmüştür. Tepkime süresindeki bu azalma dönüşüm oranını fazla etkilememiştir. Çözücü olarak yalnızca DMF kullanıldığında koşulların K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bazı varlığında, 80 °C’de ve 3 saat sonunda dönüşüm oranı %77 olarak gözlenirken, DMF yerine yalnızca su kullanıldığında dönüşüm oranı %32’ye düşmüştür. Bu nedenle Heck tepkimesi için optimum koşulların DMF / su karışımında, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bazı varlığında, 80 °C’de ve 3 saat süreyle sağlandığı belirlenmiştir.



**Çizelge 2.** Heck eşleşmesine ait optimum koşulların belirlenmesi<sup>a</sup>

Deney No	Baz	Zaman [Saat]	Sıcaklık [°C]	Dönüşüm [%] <sup>d</sup>
1	KOH	5	100	80
2	NaOH	5	100	76
3	KOBu <sup>f</sup>	5	100	82
4	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	100	100
5	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	100	100
6	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3	100	97
7	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	100	61
8	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	80	97
9	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	60	35
<b>10</b>	<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>3</b>	<b>80</b>	<b>94</b>
11	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	80	50
12	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3	80	77 <sup>b</sup>
13	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3	80	32 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Tepkime şartları: Stiren (1.5 mmol), 4-bromoasetofenon (1.0 mmol), baz (2.0 mmol), NHC **1a** (0.02 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.01 mmol), su (2 mL), DMF (2 mL).

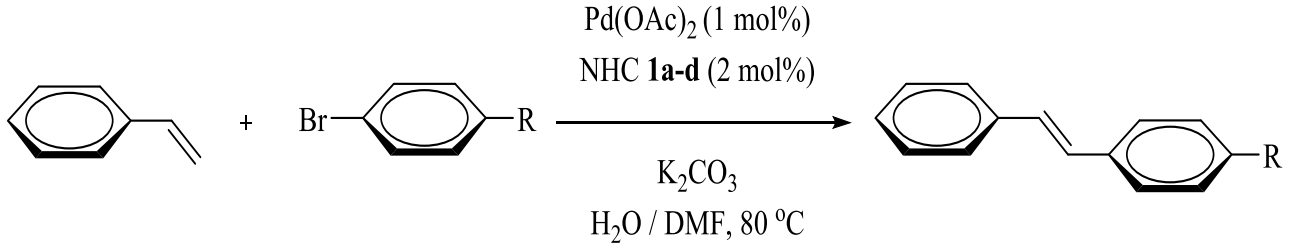
<sup>b</sup> Çözücü olarak DMF (4 mL) kullanılmıştır.

<sup>c</sup> Çözücü olarak su (4 mL) kullanılmıştır.

<sup>d</sup> Ürün verimleri aril bromür baz alınarak GC ile belirlendi.

Sentezlenen NHC tuzlarının Pd(OAc)<sub>2</sub> ile *in situ* koşullarda oluşturduğu katalitik sistemin, stiren ile farklı aril bromürlerin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi sulu ortamda ve ılımlı koşullarda gerçekleştirilmiş ve bu katalitik sistemle yüksek oranda eşleşme ürünleri elde edilmiştir (Çizelge 3, deney no: 1-24). Eşleşme ortağı olarak, elektronca daha fakir 4-bromoasetofenon kullanıldığında diğer substratlara kıyasla daha yüksek oranda ürünler elde edilmiştir (Çizelge 3, deney no: 1-4). Benzer şekilde elektronca fakir bir diğer eşleşme ortağı olan 4-bromobenzaldehit kullanıldığında da %79-87 oranında değişen yüzdelerde eşleşme ürünleri elde edilmiştir (Çizelge 3, deney no: 5-8). Elektron çekici grup içeren 4-nitrobrombenzen kullanıldığında ise diğer aril bromürlere kıyasla daha kısa sürede ve yüksek oranda eşleşme ürünleri elde edildiği

gözlenmiştir (Çizelge 3, deney no: 21-24). Bu durum elektron yoğunluğu fazla olan substratlarda tam tersidir. Örneğin, eşleşme ortağı olarak brombenzen, 4-bromotoluen veya 4-bromoanisol kullanıldığında elektron yoğunluğu daha az olan substratlarda kıyasla dönüşüm oranının düştüğü görülmektedir (Çizelge 3, deney no: 9-20). Bu durum katalitik döngü boyunca, oksidatif katılma basamağında elektron yoğunluğu daha az olan aril bromürlerin palladyum merkezine daha kolay bağlanmasının bir sonucu olabilir. Yapılan katalitik çalışmalarda benzimidazolyum tuzlarının katalitik aktiviteleri arasında belirgin bir farkın olmadığı da görülmüştür. Benzimidazolyum tuzlarının katalitik aktiviteleri arasındaki tek farkın sterik ve elektronik özelliklerindeki küçük farklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 3. Stiren ile aril bromürlerin Heck eşleşme tepkimesi<sup>a</sup>

Deney No	Aril bromür	NHC	Ürün	Süre [saat]	Dönüşüm [%] <sup>b</sup>
1		<b>1a</b>		3	94
2	Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COCH <sub>3</sub>	<b>1b</b>		3	90
3		<b>1c</b>		3	85
4		<b>1d</b>		3	89
5		<b>1a</b>		3	87
6	Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO	<b>1b</b>		3	80
7		<b>1c</b>		3	79
8		<b>1d</b>		3	86
9		<b>1a</b>		3	60
10	Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	<b>1b</b>		3	65
11		<b>1c</b>		3	72
12		<b>1d</b>		3	69
13		<b>1a</b>		3	72
14		<b>1b</b>		3	69
15	Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	<b>1c</b>		3	60
16		<b>1d</b>		3	70
17		<b>1a</b>		3	65
18	Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>1b</b>		3	63
19		<b>1c</b>		3	60
20		<b>1d</b>		3	64
21		<b>1a</b>		2	95
22	Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub>	<b>1b</b>		2	92
23		<b>1c</b>		2	90
24		<b>1d</b>		2	93

<sup>a</sup> Tepkime şartları: Stiren (1.5 mmol), aril bromür (1.0 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.0 mmol), NHC **1a-d** (0.02 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.01 mmol), su (2 mL), DMF (2 mL), 80 °C.

<sup>b</sup> Ürün verimi aril bromür baz alınarak GC ile belirlendi.

## SONUÇ

Bu çalışmada 4-fenoksibütil grubu içeren dört yeni benzimidazolyum tuzu (**1a-d**) sentezlendi. Sentezlenen bu bileşikler <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FT-IR spektroskopisi ve elemental analiz yöntemleri ile karakterize edildi. Benzimidazolyum tuzlarının, Pd(OAc)<sub>2</sub> ile *in*

*situ* ortamda oluşturduğu katalitik sistemin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi incelendi. Sulu ortamda gerçekleştirilen katalitik tepkimeler sonucunda yüksek oranda eşleşme ürünleri elde edildi. Bu çalışma, literatürdeki diğer *in situ* sistemde ve sulu ortamda gerçekleştirilen benzer tepkimeler ile karşılaştırıldığında (Demir ve ark., 2012, Yiğit



ve ark., 2010), bu çalışmada daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede yüksek oranda eşleşme ürünleri elde edildiği görülmektedir. Heck tepkimeleri organik sentezlerde yeni bir karbon-karbon bağ oluşumu ile sonuçlanan çok etkili katalitik yöntemlerden biri olarak güncelliğini korumaktadır. Bundan sonraki çalışmalarda benzer katalitik sistemler kullanılarak NHC ligandlarının farklı C-C çapraz eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktivitesinin araştırılması planlanmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Bazinet P, Ong TG, O'Brien JS, Lavoie N, Bell E, Yap GPA, Korobkov I, Richerson DS, 2007. Design of Sterically Demanding, Electron-Rich Carbene Ligands With The Perimidine. *Scaffold Organometallics*, 26: 2885-2895.
- Bazinet P, Yap GPA, Richeson DS, 2003. Constructing a Stable Carbene with a Novel Topology and Electronic Framework. *Journal of American Chemical Society*, 125: 13314-13315.
- Beller M, Wu XF, Anbarasan P, Neumann H, 2010. From Noble Metal to Nobel Prize: Palladium-Catalyzed Coupling Reactions as Key Methods in Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 49: 9047-9050.
- Borguet Y, Zaragoza G, Demonceau A, Delaude L, 2013. Assessing the ligand properties of 1,3-dimesitylbenzimidazol-2-ylidene in ruthenium-catalyzed olefin metathesis. *Dalton Transaction*, 42: 7287-7296.
- Demir S, Özdemir İ, Çetinkaya B, Arslan H, VanDerveer D, 2011. Synthesis and characterization of bidentate NHC-Pd complexes and their role in amination reactions. *Polyhedron*, 30: 195-200.
- Demir S, Zengin R, Özdemir İ, 2012. Potential *N*-Heterocyclic Carbene Precursors in the Palladium-Catalyzed Heck Reaction. *Heteroatom Chemistry*, 24: 77-83.
- Hadei N, Kantchev EAB, O'Brien CJ, Organ MG, 2005. Electronic Nature of *N*-Heterocyclic Carbene Ligands: Effect on the Suzuki Reaction. *Organic Letters*, 7-10: 1991-1994.
- Heck RF, Nolley JP, 1972. Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl, Benzyl, and Styryl Halides. *Journal of Organic Chemistry*, 37: 2320-2322.
- Herrmann WA, 2002. *N*-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 41: 1290-1309.
- Joo F, 2002. Aqueous Biphasic Hydrogenations. *Accounts of Chemical Research*, 35: 738-745.
- Kaloğlu M, Kaloğlu N, Özdemir İ, Günal S, Özdemir İ, 2016. Novel benzimidazol-2-ylidene carbene precursors and their silver(I) complexes: Potential antimicrobial agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 24: 3649-3656.
- Kaloğlu M, Özdemir İ, 2018. Palladium(II)/*N*-Heterocyclic Carbene Complexes: Efficient Catalysts for the Direct C-H Bond Arylation of Furans with Aryl Halides. *Applied Organometallic Chemistry*, DOI: 10.1002/aoc.4399.
- Kaloğlu M, Özdemir İ, Dorcet V, Bruneau C, Doucet H, 2017. PEPSI-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*, 1382-1391.

- McGuinness DS, Saendig N, Yates BF, Cavell KJ, 2001. Kinetic and Density Functional Studies on Alkyl-Carbene Elimination from Pd<sup>II</sup> Heterocyclic Carbene Complexes: A New Type of Reductive Elimination with Clear Implications for Catalysis. *Journal of American Chemical Society*, 123: 4029-4040.
- Mecking S, Held A, Bauers FM, 2002. Aqueous Catalytic Polymerization of Olefins. *Angewandte Chemie International Edition*, 41: 544-561.
- Paradiso V, Costabile C, Grisi F, 2016. NHC Backbone Configuration in Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis. *Molecules*, 21: 117.
- Peris E, Crabtree RH, 2004. Recent homogeneous catalytic applications of chelate and pincer *N*-heterocyclic carbenes. *Coordination Chemistry Reviews*, 248: 2239-2246.
- Sustainable Chemistry Strategic Research Agenda, 2013. Suscem.org [http://www.suschem.org/upl/3/default/doc/Suschem\\_SRA\\_final.pdf](http://www.suschem.org/upl/3/default/doc/Suschem_SRA_final.pdf).
- The Nobel Prize in Chemistry, 2010. Press Release, Nobelprize.org [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2010/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/press.html). (E.T: 06.10.2010).
- Titcomb LR, Caddick S, Cloke FGN, Wilson DJ, McKerrecher D, 2001. Unexpected reactivity of two-coordinate palladium-carbene complexes; synthetic and catalytic implications. *Chemical Communications*, 1388-1389.
- Trost BM, Verhoeven TR, 1982. Organopalladium Compounds in Organic Synthesis and in Catalysis. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Pergamon: Oxford, 799-938.
- Yiğit B, Yiğit M, Özdemir İ, Çetinkaya E, 2010. Picolyl Substituted *N*-Heterocyclic Carbene Palladium Catalyzed Heck Reactions. *Turkish Journal of Chemistry*, 34: 327-334.