

**KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**3-BROMOTİYOFENİN SUZUKİ KENETLENME REAKSİYONLARI İLE
TÜREVLENDİRİLMESİ**

KAHAER HAI TAMU

Temmuz 2016

Kimya Anabilim Dalında Kahaer HAITAMU tarafından hazırlanan 3-BROMOTİYOFENİN SUZUKI KENETLENME REAKSİYONLARI İLE TÜREVLENDİRİLMESİ adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Doç Dr. Mustafa TOMBUL
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Adnan BULUT

Yrd. Doç Dr. Hamdi ÖZKAN

Doç Dr. Mustafa TOMBUL

..... / / 2016

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek lisans derecesini onaylamıştır.

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

3-BROMOTİYOFENİN SUZUKİ KENETLENME REAKSİYONLARI İLE TÜREVLENDİRİLMESİ

HAITAMU, KAHAER

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Mustafa TOMBUL

Temmuz 2016, 68 sayfa

Bu tezde sunulan araştırmada, 3-Bromotiyofenin aril/heteroaril gruplu türevlerinin paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları ile sentezlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma, 3-Bromotiyofenin muhtelif boronik asit türevleri ile reaksiyonları uygun çözücüler kullanarak gerçekleştirildi. Bu çalışmalar sonucunda dört adet yeni tiyofen türevi sentezlendi. Sentezlenen ürünlerin saflaştırılmaları kolon kromatografisi ile yapıldıktan sonra spektroskopik yöntemlerle ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) yapıları aydınlatıldı. Analitik ve spektroskopik verilerden elde edilen sonuçlar bazında, diğer tiyofen türevlerinin de benzer şekilde sentezlenebileceği görüldü.

Anahtar Kelimeler: Sentez, 3-Bromotiyofen / Boronik asit / Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları / Suzuki Reaksiyonu.

ABSTRACT

THE DERIVATIZATION OF 3-BROMOTHIOPHENE BY SUZUKI COUPLING REACTION

HAITAMU, KAHAER

Kırıkkale University

Institute of Science and Technology

Department of Chemistry, M.Sc

Supervisor: Assoc. Dr. Mustafa TOMBUL

July 2016, 68 page

In the research presented with this thesis, the derivatives of 3-bromothiophene possessing aryl / heteroaryl groups with palladium catalysed cross coupling reactions are intended to be synthesized. Work, the reaction of 3-bromothiophene with various boronic acid derivatives employing appropriate solvents was carried out. As a results of these studies, four novel thiophene derivatives were synthesized. Purification of the product synthesized was performed by flash column chromatography and after which the structures were elucidated by spectroscopic methods ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$). On the basis of the results obtained from analytical and spectroscopic data, other thiophene derivatives were also seen to be able to synthesize in a similar vein.

Key words: Synthesis, 3-bromothiophene / boronic acid / Cross-Coupling Reactions
/ Suzuki Reaction.

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında kendisi çok meşgul olmasına rağmen çalışmalarımı yönlendirerek araştırmalarımın her aşamasında derin bilgi birikimini benden esirgemeyen insani ilişkilerde de bir rehber olarak yetişme ve gelişmeye katkıda bulunan değerli hocam Doç. Dr. Mustafa TOMBUL'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bilimsel çalışmalarımda ve günlük hayatta karşılaştığım sorunlarda daima destek verip tezimin başlangıcından sonuna kadar bana yardımcı olan çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Adnan BULUT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmamda çeşitli bilgi ve yöntemleri gösteren, öğreten ve yol gösteren Araştırma Görevlisi doktora öğrencisi değerli kardeşim Özer IŞILAR'a, çalışma süresince fedakarlık göstererek beni destekleyen aileme ve eşim Melike'ye en derin duygularla teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER DİZİNİ	x
KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. C-C kenetlenme reaksiyonları.....	1
1.2. Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonu.....	1
1.2.1. Katalizatör.....	3
1.2.2. Alkali etkisi.....	3
1.2.3. Alkali katılması.....	4
1.2.4. Mekanizması.....	4
1.2.4.1. Oksidatif Katılma.....	5
1.2.4.2. Metale Geçiş.....	6
1.2.4.3. İndirgen Eliminasyon.....	7
1.2.5. Çözünürlüğü.....	8
1.3. Paladyum Metal Katalizli Organik Sentez.....	8
1.3.1. Paladyum Katalizli Suzuki Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu.....	8
1.3.2. Geçiş Metali Olarak Palladyum.....	10
1.3.3. Organopalladum Bileşiklerinin Koordinasyon Geometrisi.....	11
1.3.4. Pd ve Pd-C Bağlarının Karakteristik Özellikleri.....	11
1.3.5. Paladyum Katalizli Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları.....	12
1.3.5.1. Stille reaksiyonu.....	12
1.3.5.2. Negishi Reaksiyonu.....	13
1.3.5.3. Heck reaksiyonu.....	13
1.3.5.4. Kharasch Reaksiyonu.....	14

1.3.5.5. Sonogashira reaksiyonu.....	14
1.3.5.6. Kumada reaksiyonu.....	15
1.3.5.7. Tsuji-Trost Reaksiyonu.....	15
1.3.5.8. Suzuki Reaksiyonu.....	16
1.3.6. Suzuki Reaksiyonlarını Etkileyen Koşullar.....	17
1.3.6.1. Substrat Etkisi.....	17
1.3.6.2. Halojen etkisi.....	17
1.3.6.3. Ligand Etkisi.....	18
1.3.6.4. Baz Etkisi.....	23
1.3.6.5. Çözücü Türü ve Sıcaklık Etkileri.....	24
1.3.6.6. Basınç ve Mikrodalga Isıtma Etkileri.....	25
1.4. Tiyofen.....	25
1.4.1. Tiyofenin elde edilişi.....	26
1.4.2. Tiyofenin reaksiyonları.....	26
1.4.2.1. Tiyofenin proton bağlanması.....	26
1.4.2.2. Tiyofenin halojenlenmesi.....	27
1.4.2.3. Tiyofenin nitrolanması.....	27
1.4.2.4. Tiyofenin sülfolanması.....	28
1.4.2.5. Tiyofenin açillenmesi.....	29
1.4.2.6. Tiyofenin alkillenmesi.....	29
1.4.2.7. Tiyofenin formaldehit ve asetonla asit katalizli reaksiyonları.....	29
1.4.2.8. Tiyofenin klormetilleme reaksiyonu.....	30
1.4.2.9. Mannich reaksiyonu(aminometilleme reaksiyonu).....	30
1.4.2.10. Tiyofene yükseltgenlerin etkisi.....	31
1.4.2.11. Tiyofenin indirgenmesi.....	31
1.5. İletken Polimerler.....	32
1.5.1. İletken Polimerlerin Yapısı.....	33
1.5.2. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	33
1.5.3. Politiyofen ve özelliği.....	34
1.5.4. Politiyofenin sentez yöntemleri.....	37
1.5.4.1. Kimyasal polimerizasyon.....	37
1.5.4.2. Metal katalizli kimyasal polimerizasyon.....	41
1.5.4.3. Elektrokimyasal polimerizasyon.....	42

2. MATERYAL VE YÖNTEM	45
2.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	45
2.2 Kullanılan cihazlar.....	45
2.3 3-Bromo Tiyofen'in Aril/Heteroaril Bileşiklerinin Sentezi için Genel Metod.....	45
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	47
3.1. Sentezlenen Tiyofen Bileşikleri.....	47
3.1.1. 3-(2-Metoksifenil)Tiyofen Bileşiğinin Sentezi.....	48
3.1.2. 3-(4-Metoksifenil)Tiyofen Bileşiğinin Sentezi.....	50
3.1.3. 3-(Para-tolil)Tiyofen Bileşiğinin Sentezi.....	52
3.1.4. 3-Ferrosenil Tiyofen Tepkimesi.....	54
3.2. Deneme Yapılan Diğer Tiyofen Bileşikleri.....	56
3.2. 1. 3-(4-Vinilfenil)Tiyofen Tepkimesi.....	56
3.2. 2. 3-(2-Tiyenil)Tiyofen Tepkimesi.....	57
3.2. 3. 3-(3-Tiyenil)Tiyofen Tepkimesi.....	57
3.2. 4. 3-(2-Furanil)Tiyofen Tepkimesi.....	58
KAYNAKLAR	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Suzuki Reaksiyonunun Genel Temsili.....	2
1.2. Suzuki Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu İçin Genel Katalitik Döngü.....	5
1.3. Oksidatif katılma.....	5
1.4. Karbon-Halojen Bağının Oksidatif Katılması.....	6
1.5. Metale geçiş.....	7
1.6. İndirgeyici Eliminasyon.....	7
1.7. 2-4-(N-difenilfosfino)izopropilanilin palladyum(II)klorür komplekslerinin Suzuki ve Heck kenetlenme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerinin test edilmesi.....	9
1.8. Katalizörlerin Genel Türleri.....	9
1.9. Stille Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu.....	13
1.10. Negishi Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu.....	13
1.11. Heck Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu.....	14
1.12. Kharasch Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu.....	14
1.13. Sonogashira Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu.....	15
1.14. Kumada Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu.....	15
1.15. Tsuji-Trost Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu.....	16
1.16. Suzuki Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu.....	16
1.17. Literatürden Aril Klorürlü Suzuki Reaksiyonu Örneği.....	19
1.18. Suzuki Reaksiyonlarında Kullanılan Ligandların ve Komplekslerin Farklı Türleri.....	21
1.19. Metale Transferde Bazın Rolü.....	24
1.20. Tiyofenin değişik elde edilmiş yöntemleri.....	26
1.21. Tiyofenin halojenlenmesi.....	27
1.22. Tiyofenin nitrolanması.....	28
1.23. Tiyofenin sülfolanması.....	28
1.24. Tiyofenin açılmesi.....	29
1.25. Tiyofenin formaldehit ve asetonla asit katalizli reaksiyonları.....	30

1.26. Tiyofenin klormetilleme reaksiyonu.....	30
1.27. Tiyofenin klormetilleme reaksiyon mekanizması.....	31
1.28. Tiyofenin indirgenmesi.....	32
1.29. Sübstüte politiyofenin UV ışığı altında floresans etki göstermesi.....	34
1.30. Tiyofenin yükseltgenerek politiyofen oluşturması.....	35
1.31. Tiyofen, 3-metil tiyofen ve 3-etil tiyofen.....	36
1.32. 3-sübstüte tiyofenlerin bağlanma şekilleri.....	36
1.33. Tiyofenin demir (III) klorür ile oksidatif polimerizasyon mekanizması.....	38
1.34. 3-metil tiyofen.....	39
1.35. Alkil tiyofenlerin metal katalizli polimerizasyonu.....	41
1.36. Politiyofenin elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması.....	43
3.1. 3-Bromotiyofenle elde edilen tiyofenil bileşikleri.....	47
3.2. 3-(2-Metoksifenil)Tiyofen Bileşiğinin Sentez Tepkimesi.....	48
3.3. 3-(2-Metoksifenil)Tiyofen Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	49
3.4. 3-(2-Metoksifenil)Tiyofen Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	50
3.5. 3-(4-Metoksifenil)Tiyofen Bileşiğinin Sentez Tepkimesi.....	50
3.6. 3-(4-Metoksifenil)Tiyofen Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	51
3.7. 3-(4-Metoksifenil)Tiyofen Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	52
3.8. 3-(para-tolil)Tiyofen Bileşiğinin Sentez Tepkimesi.....	52
3.9. 3-(p-tolil)Tiyofen Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	53
3.10. 3-(p-tolil)Tiyofen Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	54
3.11. 3-Ferrosenil Tiyofen Bileşiğinin Tepkimesi.....	55
3.12. 3-Ferrosenil Tiyofen Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	56
3.13. 3-(4-Vinilfenil)Tiyofen Bileşiğinin Tepkimesi.....	57
3.14. 3-(2-Tiyenil)Tiyofen Bileşiğinin Tepkimesi.....	57
3.15. 3-(3-Tiyenil)Tiyofen Bileşiğinin Tepkimesi.....	58
3.16. 3-(2-Furanil)Tiyofen Bileşiğinin Tepkimesi.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Paladyumun Yükseltgenme Basamakları.....	11
1.2. Aril Klorürlerin Suzuki Reaksiyonlarına Literatürden Örnekler.....	20
1.3. Oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen politiyofenlerin iletkenlik değerleri.....	40
3.1. Sentezlenen Tiyofen Bileşiklerinin Verimleri.....	48



SİMGELER DİZİNİ

σ	Sigma
X	Halojen
l	
α	Alfa
β	Beta
ppm	Part Per Million (milyonda bir)
δ (NMR)	Kimyasal kayma
J (NMR)	Etkileşme sabiti
s (NMR)	Tekli(singlet)
m (NMR)	Çoklu (multiplet) sinyala

KISALTMALAR DİZİNİ

Me	Metil
Et	Etil
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
Ar	Aromatik Grup
İTK	İnce tabaka kromatografisi
THF	Tetrahidrofur
DCM	Diklormetan
mL	Mililitre
Ph	Fenil
TBAB	Tetrahidrotiazol bromür
OTf	Triflorometan sülfonat
PPh ₃	Trifenil fosfin
dba	Dibenziliden aseton
OAc	Asetat
dppb	1,4-bis(difenilfosfino) bütan

dppe	1,2-bis(difenilfosfino) etan
OTs	Trikloro(oktadesil) silan
PCy ₃	Trisikloheksil fosfin
PPh ₃	Trifenil fosfin
dppf	Difenilfosfino ferrosen
NHC	N-heterosiklik karben
NHCs	N-heterosiklik karben kompleksi
EWG	Elektron çekici gruplar
DME	Dimetoksi etan



1. GİRİŞ

1.1. C – C Kenetlenme Reaksiyonu

C-C bağlanma reaksiyonları hakkında bir çok bilgi mevcuttur. Basit olarak, bir organometalik bileşik ve bir organik halojenür arasındaki reaksiyon sonucu C – C bağı oluşur (Roderick, 2000). Kenetlenme reaksiyonları ise metal katılan kenetlenme reaksiyonu ve metalsiz kenetlenme reaksiyonu diye iki kısma ayrılır. En sık kullanılan metaller kalay, çinko, bor, ve alkinler için bakırdır. Lityum, magnezyum, alüminyum, zirkonyum ve silikon ise daha seyrek olarak kullanılan elementlerdir. Kenetlenme reaksiyonları için palladyum ve nikel gibi geçiş metalleri katalizatör olarak kullanıldığı zaman kapsamı daha da gelişir.

1.2. Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonu

Palladyum-katalizli kenetlenme reaksiyonları, biaril bileşiklerinin sentezinde C-C bağ oluşumu için güçlü ve etkili bir metottur. Bu bileşikler çok sayıda tarım kimyasalları, tıbbi ilaçlar, doğal ürünler, polimerler, gelişmiş materyaller, sıvı kristaller ve ligandların temelini oluşturur.

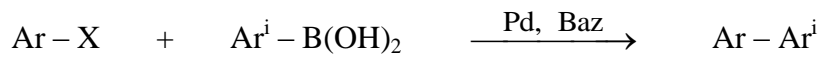
Çapraz kenetlenme reaksiyonlarında organoboran bileşiklerinin aril, alkenil ve alkinil halojenürlerle eşleşme reaksiyonu ilk olarak Suzuki ve Miyaura tarafından uygulanmıştır ve bu reaksiyonlar Suzuki veya Suzuki-Miyaura reaksiyonları olarak adlandırılmıştır. 1979 yılında, Japonyalı kimyager A. Suzuki ve N. Miyaura 1-alkenilboranlar ile aril halojenürlerin paladyum katalizörü varlığında tepkimeye girmeleri sonucu stereoseçici olarak arillenmiş (E)-alkenlerin sentezlendiğini buldular. A. Suzuki ve N. Miyaura bu çalışması nedeniyle 2010 yılında Nobel kimya ödülünü kazanmıştır.

Gerçek Suzuki tepkimesi ise, paladyum katalizi eşliğinde bir aril boronik asit ile bir arilhalojenürün kenetlenmesidir. Fakat son zamanlardaki bilimsel gelişmelere paralel

olarak bu yöntemin uygulama alanı muazzam bir şekilde genişledi. Bu yüzden “Suzuki kenetlenme” kavramı artık aynı zamanda alkil, alkenil, aril, allil ve alkinil gruplarını da içeriyor (Kürti ve Czako, 2005). “Suzuki kenetlenme” metodunun diğer kenetlenme reaksiyonlarına göre bir takım üstünlükleri vardır (Suzuki, 2005). Bunlar:

- Reaktantların(giriş maddelerin) elde edilmesi kolaydır, toksik değildirler ve havada oksijenin etkisine dayanıklıdır.
- Gerçekleşen reaksiyonlar büyük ölçüde suyun varlığından etkilenmez.
- Reaksiyonlar belli koşullar altında gerçekleşebilir.
- Substrat destekli ve sulu çözücülerin kullanımını içeren çeşitli reaksiyon şartlarına göre uyumludur.
- Reaksiyon sırasında oluşan bor içeren yan ürünler çevresel olarak güvenli ve diğer organometalik ayıraçların yan ürünleriyle kıyaslandığında reaksiyon sonunda kolaylıkla uzaklaştırılabilir.
- Eşleşme reaksiyonu yüksek yer ve stereo seçicilikle ilerler ve sterik engel tarafından az etkilenir. Moleküldeki diğer fonksiyonel gruplardan etkilenmez (Suzuki., 1999).

Suzuki çapraz kenetleme reaksiyonu, yeni bir organik bağlanma reaksiyonu olup sıfır valentli palladyum kompleksleri katalizinde aril grubu yada alkenil boronik asit yada $R-C_2H_4O_3B$ ile klor, brom, iyot, aril yada olefin çapraz kenetleme reaksiyonuna sokulur. Bu reaksiyon C-C bağ oluşum reaksiyonları içindeki en önemli reaksiyondur. C-C bağ oluşumu ve biaryl komplekslerinin sentezindeki en yaygın reaksiyon da Suzuki reaksiyonudur.



X = Halojen, OTf

Şekil 1.1. Suzuki Reaksiyonunun Genel Temsili

Suzuki reaksiyonu fonksiyonel grupların toleransına göre çok dayanıklıdır. Tepkenler —CHO, —COCH₃, —COOC₂H₅, —OCH₃, —CN, —NO₂, F vb fonksiyonel grupları taşıyarak reaksiyona girer ve etkilenmemektedir. Reaksiyon seçme özelliğine sahip olup, farklı halojenürler ile farklı konumlardaki aynı halojenlerin aktivitesi farklı olabilir. Triflate, diazonyum tuzu, iyodonyum tuzları veya aril sülfonyum tuzu ve arilboronik asitle de reaksiyon gerçekleştirilebilir. Aktiflik sırası aşağıdaki gibidir.

R₂-I > R₂-Otf > R₂-Br > R₂-Cl (Xing ve Ark., 2005).

1.2.1. Katalizatör

Kimyasal bir reaksiyonun hızını arttıran veya yavaşlatan maddelere katalizör adı verilir. Katalizörlerin çoğu reaksiyon hızını artırır ve reaksiyon hızını arttıran katalizörlere pozitif katalizör denir, reaksiyon hızını yavaşlatan katalizörlere negatif katalizör denir. Her tip katı, sıvı veya gaz madde katalizör olarak tesir edebilir. Buna rağmen katalitik reaksiyonlar çok tipik özellikler gösterdiğinden yalnız belirli maddeler belirli reaksiyonlara katalitik etki yapabilir. Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonu dört koordineli palladyum tarafından katalizlenir.

1.2.2. Alkali etkisi

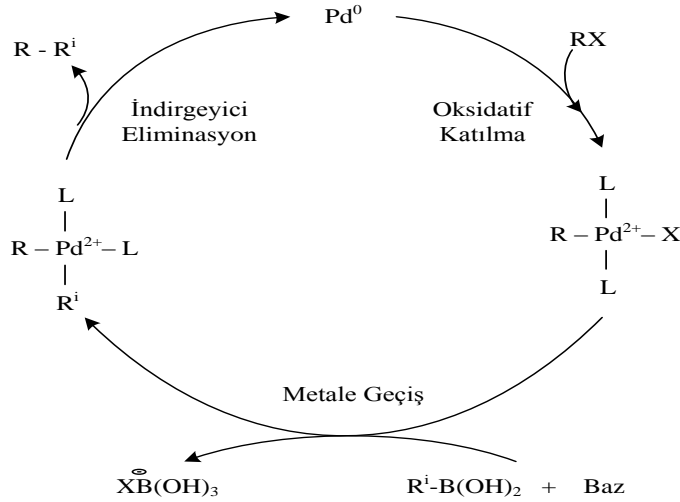
Suzuki kenetlenme reaksiyonlarında alkali etkisi de çok önemlidir. Sodyum karbonat en yaygın kullanılan bileşiktir. Alkali metal karbonatların aktiflik sırası: CsCO₃ > Rb₂CO₃ > K₂CO₃ > Na₂CO₃ > Li₂CO₃ şeklindedir. Florür iyonu (F⁻) ilave edildiğinde, arilboronik asit ile floroboronik asit anyonunu oluşturur ve borat ara ürünüyle palladyum merkezindeki reaksiyon hızını artırır. Bu nedenle tetrabütülamonyum florür, sezyum florür, potasyum florür gibi bileşikler reaksiyon hızını arttırmaktadır veya reaksiyonda kullanılan bazın yerini de alabilmektedir.

1.2.3. Alkali katılması

Suzuki kenetleme reaksiyonu alkali katılmadığı zaman çok zor reaksiyona girer ya da reaksiyona asla girmez. Reaksiyon esnasında alkali etkisi anyonların güçlü ve zayıflığına bağlı değildir, aynı anda katyonların kararlılığına da bağlı olduğu dikkate alınır. Genel olarak büyük alkali katyonlar reaksiyonu hızlandırırken, küçük katyonlar reaksiyon hızı ve reaksiyon verimliliğini belli ölçüde azalacaktır (Xing ve Ark., 2005).

1.2.4. Mekanizması

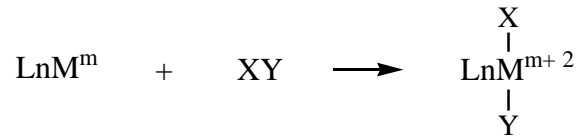
Suzuki çapraz kenetlenme tepkimesinin mekanizması diğer çapraz kenetlenme tepkimelerinin katalitik döngüsüne benzer ve dört belirgin basamaktan oluşur. Bunlar sırasıyla yükseltgen katılma, metatez, transmetalleme ve indirgen ayrılma basamaklarıdır. Yükseltgen katılma basamağında Pd(0) türleri organik halojenür etkisinde Pd(II) oluşturacak şekilde yükseltgenir. Bu aynı zamanda reaksiyonun hız belirleyici basamağıdır. Sonra geçiş basamağına yol açıp palladyuma bağlı anyon eklenen bazın anyonu ile değişir (metatez). Daha sonra Pd(II) ile alkilborat kompleksi arasında transmetalleme gerçekleşir. Son olarakta C-C sigma bağının indirgen ayrılmasıyla yeniden Pd(II) elektron çekerek Pd(0) elde edilir. Transmetalleme basamağında kullanılan bazın kesin rolü ve etkisi belirsizliğini koruması karşın, transmetallemenin baz vasıtasıyla elde edilen ve serbest boronikasitten daha elektrofilik olan dört koordinasyonlu borat anyonu ile kolaylaştığı düşünülmektedir (Kürti ve Czako, 2005).



Şekil 1.2. Suzuki Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu İçin Genel Katalitik Döngü

1.2.4.1. Oksidatif Katılma

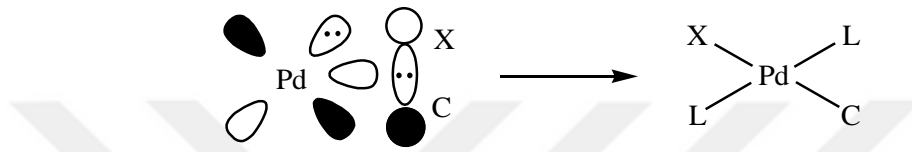
Suzuki reaksiyonlarının katalitik döngüsünün Oksidatif katılma basamağında bir metal kompleksine X-Y elektrofilik bileşiği katılır. Bu basamakta, X-Y bağı bozulup M-X ve M-Y yeni bağları oluşturur ve bu arada metalin yükseltgenme basamağı +2'ye yükselerek metalin koordinasyon sayısı iki artar (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Oksidatif Katılma

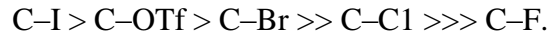
Suzuki kenetlenme reaksiyonunda oksidatif katılma basamağı, palladyum metalinin bir aril halojenürün yerine girmesini içerir. Metalin boş ligand alan orbitali, karbon halojen bağı orbitaliyle etkileşir. Bağ yapmayan bir elektron çifti içeren t_{2g} orbitaliyle

karşı karbon-halojen arasında ikinci bir orbital gerçekleşirken, metalin boş ligand alan orbitali (LFO), karbon-halojen bağ orbitaliyle etkileşime girer. Bu da C-X bağ ayrılmasını ve palladyuma oksidatif katılmayı kararlı hale getirir. Reaksiyon sırasında palladyum katalizörünün yükseltgenme basamağı “0” olmalı çünkü bu halde 18 elektron sistemine uyar, oksidatif katılımdan sonra ise 16 elektron sistemine uyarak yükseltgenme basamağı +2 olur.



Şekil 1.4. Karbon-Halojen Bağının Bölünerek Oksidatif Katılması

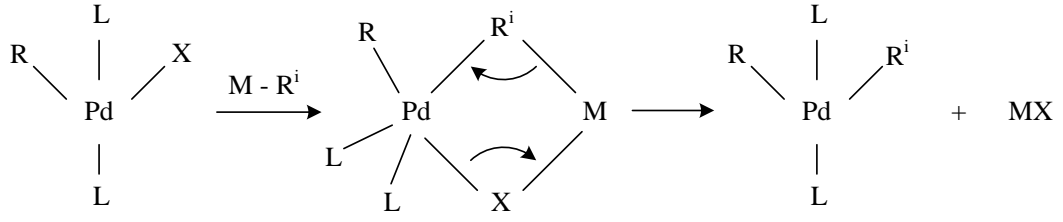
Oksidatif katılma basamağı genelde katalitik döngüde hız belirleyen basamaktır. Aril halojenürlerin bu basamaktaki reaktiviteleri şu sırada azalır;



Aril ve 1-alkenil halojenlerin aktivitesi elektron veren gruplara göre elektron çeken gruplarla daha fazladır (Miyaura ve Suzuki, 1995).

1.2.4.2. Metale Geçiş

Tepkime sırasında oksidatif katılmayla oluşan Ar-Pd-X kompleksleri, organik bileşikler (M-R) ve ana grup metalleri olan Mg, Zn, B, Al, Sn, Si ve Hg gibi hidrürlerle (M-H) reaksiyona girerler. Sonuç olarak organik grup veya hidrür, Pd metaline transfer edilir. Metale geçiş adı verilen bu reaksiyonun itici gücü iki metal arasındaki elektronegativite farkından kaynaklanır (Tsuji, 1995).

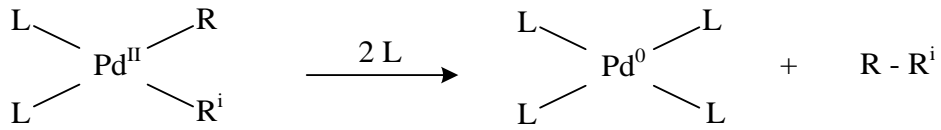


Şekil 1.5. Metale geçiş

Suzuki kenetlenme reaksiyonunda bor atomu üzerindeki organik grupların düşük nükleofililiği nedeniyle organapalladyum(II) halojenürler ve organoboran bileşiklerin arasında metale geçiş basamağı kolayca oluşmaz. Bununla birlikte bor atomu üzerindeki organik grubun nükleofilik gücü baz verici kompleksler sayesinde artırılabilir (Miyaura ve Suzuki, 1995).

1.2.4.3. İndirgen Eliminyasyon

İndirgeyici eliminyasyon, oksidatif katılmanın ters reaksiyonudur. Bu basamak, iki karbon metal bağının kırılmasını içerir. Katalitik çevrim Pd^{II} türünün Pd^0 türüne indirgenmesiyle ve C-C bağının oluşması ile tamamlanmış olur.



Şekil 1.6. İndirgeyici Eliminyasyon

Yeniden tekrar oluşan aktif Pd^0 oksidatif katılmaya uğrar ve başka bir katalitik çevrim başlar. Genellikle katalitik çevrimlerdeki bu reaksiyonlar oldukça hızlıdır (Tsuji, 1995).

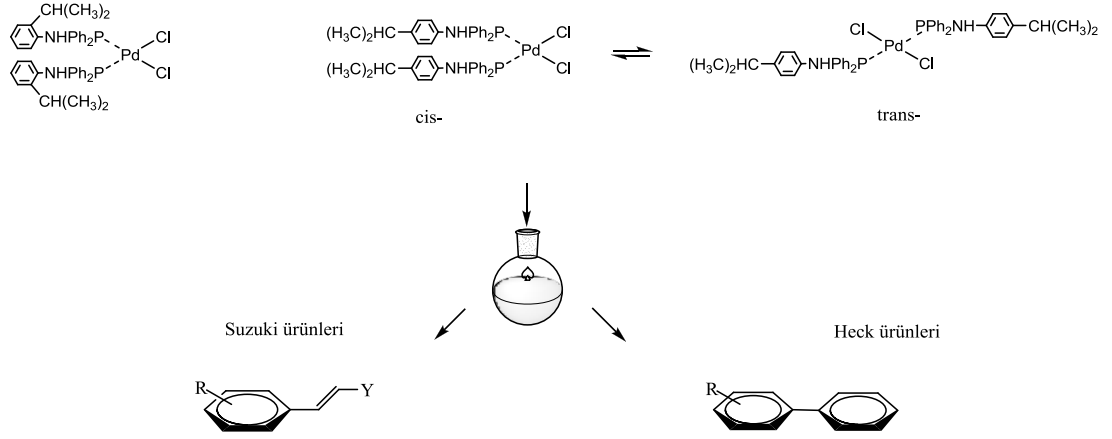
1.2.5. Çözücü seçimi

En yaygın kullanılan çözücüler protonlu, protonsuz, polar ve polar olmayan olmak üzere dört çeşittir. Çözücü ve alkali seçiminde genel olarak iyi düşünüp seçilmeli, aynı zamanda gerçek uygulamada maddenin çözücüdeki çözünürlüğünde dikkate almak gereklidir (Xing ve Ark., 2005).

1.3. Paladyum Metal Katalizli Organik Sentez

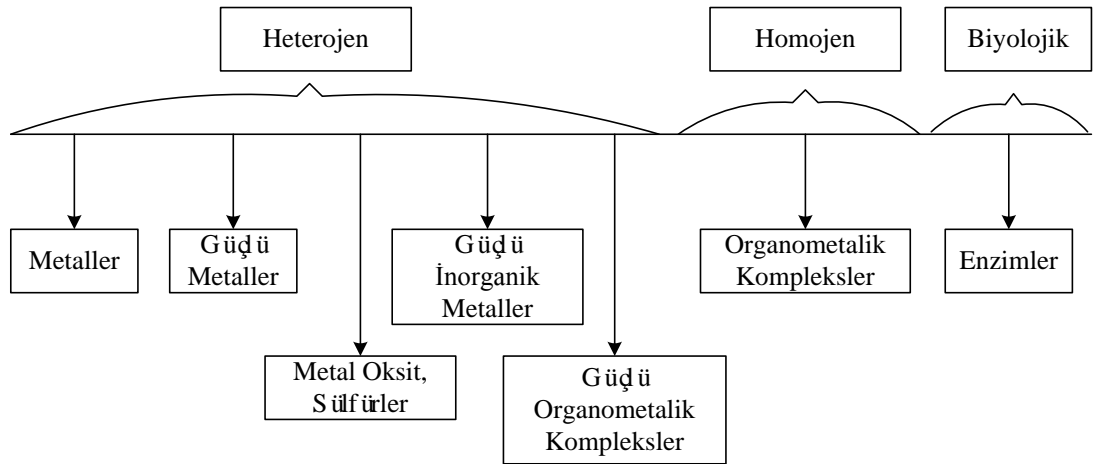
1.3.1. Paladyum Katalizli Suzuki Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu

Palladyum kompleksleri, potansiyel katalitik aktivitesi ve çok yönlü özelliklerinden dolayı organometalik kimyanın en yaygın konuları arasında olup organik sentezde en önemli madde olarak kullanılmaktadır (Cornils ve Hermann, 1996). Özellikle Heck, Stille ve Suzuki reaksiyonları gibi karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonları ve başka bir çok kenetlenme reaksiyonu için palladyum katalizörü tercih edilmektedir. Palladyum katalizli Suzuki ve Heck çapraz kenetlenme reaksiyonları doğal ürün ve bitkisel ilaç yapımını da kapsayan çok sayıda kimyasal bileşiğin kaynağını oluşturan, simetrik olmayan-biaril (Aydemir ve Ark., 2009). ve stiben (Szmant, 1989) türevlerinin sentezlenmesinde kullanılan önemli uygulamalardır (Nicolaou ve Ark, 1999; Aydemir ve Ark., 2009). Son zamanlarda sterik ve elektronca zengin fosfinlerin çapraz kenetlenme reaksiyonlarını katalizlemesine yönelik birçok çalışmalar ardı ardına yapılmıştır. Aminofosfin ve bis(fosfino)amin Pd(II) katalitik sistemlerinin Suzuki ve Heck kenetlenme reaksiyonlarındaki başarılı sayılabilecek sonuçları da bu alana olan yoğun ilginin örneğidirler (Akba ve Ark., 2008).



Şekil 1.7. 2-4-(N-difenilfosfino)izopropilanilpalladyum(II) klorür komplekslerinin Suzuki ve Heck kenetlenme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerinin tespit edilmesi

Genel olarak üç sınıf katalizör vardır.



Şekil 1.8. Katalizörlerin Genel Türleri (Smith ve Ark., 1995)

Homojen katalizörler ürün ve girenlerin aynı fazda (genellikle sıvı ve gaz çözeltisi) olduğu katalizörler anlamına gelir. Aksine, heterojen katalizörler ise katalizörün girenlerden farklı fazda kullanımını içerir.

Palladyum katalizörlüğünde aril halojenürlerin, aril boronik asit (Suzuki reaksiyonu) ya da alkenlerle (Heck reaksiyonu) olan C-C eşleşme reaksiyonları son zamanlarda ilgi çekmektedir (Miyaruna ve Suzuki, 1999; Whitcombe ve Ark., 2001). N-heterosiklik karbon kompleksleri metale daha sağlam bağlanmaları ve sıcaklığa daha dayanıklı olmaları nedeniyle fosfin ligantlarına alternatif olmaktadır. Aril halojenürlerin özellikle de aril klorürlerin çapraz kenetlenmesinde Pd katalizörleri kullanılarak yüksek aktiviteler elde edilmiştir (Özdemir ve Ark., 2004).

1.3.2. Geçiş Metali Olarak Palladyum

Palladyum metali, sentez aşamalarında grubun diğer üyeleri nikel ve platine göre ölçülü kararlılık ve reaktivite göstermesi, yükseltgenme basamağının (0) ve (2+) değerlikli olması ve istenmeyen yan reaksiyonları en aza indirmesi nedeniyle genellikle organik sentez gibi kimyasal reaksiyonlarda geniş kullanım alanı bulmaktadır. Kolaylıkla hazırlanabilen palladyum kompleksleri, zehirli olmayıp havanın oksijenine ve neme karşı da hassas değildirler.

Bildiğimiz Palladyum kimyası 1960'ta endüstriyel prosesin bulunmasıyla başlamıştır. Wacker Prosesi olarak bilinen bu yöntem; PdCl₂ ve CuCl₂ katalizörlüğünde etilenin havada yükseltgenmesiyle asetaldehit oluşmasından ibarettir (Tsuji, 1995). Palladyumun katalizör olarak kullanılmasına ek olarak birçok diğer uygulama alanları da vardır. Beyaz altın oluşumunda, ısıtılmış palladyuma hidrojenin kolaylıkla difüzenerek gazların saflaştırılmasında, telekomünikasyon sistem donanımları olarak, elektriksel kontaklarda, cerrahi araçların üretiminde, uçak sanayisinde, diş hekimliğinde ve saat yapımında da kullanılır.

1.3.3. Organopalladyum Bileşiklerinin Koordinasyon Geometrisi

Palladyum katalizli bağlanma reaksiyonlarında organopalladyum bileşiklerinin geometrisi palladyumun yükseltgenme basamağına bağlıdır. Organopalladyum bileşiklerinde geçiş metali 0, +2, +3, +4 yükseltgenme sayısını alabilir. Tüm olası palladyum geometrileri, Çizelge 1.1 de gösterilen yükseltgenme basamağına bağlıdır.

Çizelge 1.1. Palladyumun Yükseltgenme Basamakları

Yükseltgenme Basamakları	Elektron Dizilimi	Geometri
0	$s^2 d^8$	tetrahedral
2 +	d^8	kare düzlem
4 + , nadiren	d^6	oktahedral

1.3.4. Pd ve Pd-C Bağlarının Karakteristik Özellikleri

Katalitik reaksiyonların ara ürünlerinde Pd-C bağlarının en çok belirgin özelliklerden biri reaksiyonlarında nükleofiller olmalarıdır. Pd(0) nükleofillerden iki elektron alarak elde edilir. Palladyumun tam tersine Mg, Al, Zn gibi metal karbon bağı içeren diğer metallere elektrofiller tarafından saldırılır ve metal, M(II)'ye yükseltgenir. Bu yüzden reaksiyon bu metallerin katalitik miktarlarıyla yürütülemez.

Organopalladyum türleri, yüksek kompleks moleküllerin sentezlenmesine izin veren karbonil, hidroksil gibi bir çok fonksiyonel grubu (alkenler, alkinler, sp^2 karbonlarına bağlı iyot ve brom hariç) tolere eder. Bu yüzden palladyum katalizli reaksiyonlarda fonksiyonel grupları korumaya gerek yoktur. Aynı zamanda karboksilik asitlere, alkollere ve suya karşı duyarlı da değildir. Palladyum; Rh, Pt, Ir gibi diğer metallere kıyasla daha ucuzdur. Toksisitesiyle ilgili de hiçbir probleme sahip değildir. P, O ve N'lu organik ligandlarla geniş çeşitlilikte Pd kompleksleri oluşturur. Bu komplekslerin çoğu benzer şekilde kolaylıkla hazırlanır ve elde edilir. Tüm bu

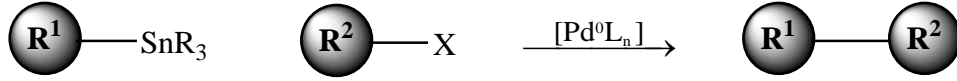
üst ünlüklerinden dolayı palladyum metali geçiş metalleri arasında katalitik uygulamaları için en etkin bir özelliğe sahip olmuştur (Tsuji, 1995).

1.3.5. Paladyum Katalizli Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları

Organopaladyum katalizli C–C bağ oluşumu organik moleküllerin sentezi için en etkili yaklaşımlardan biri olmuştur. Palladyum katalizli bir çok metod bulunmasına rağmen endüstriyel ve akademik açıda en önemlisi Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonudur (Nicolaou ve Ark., 2005).

1.3.5.1. Stille reaksiyonu

Organokalay bileşikleri ile paladyum katalizli yapılan kenetlenme Stille Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu olarak bilinmektedir. Organokalay bileşikleri, karbon-kalay bağı bir çok reaktife dayanıklı olduğu için bağlanmadan önce daha ileri işlemlere tabi tutulabilir. Genelde bütillityum, asitler ve halojenler gibi güçlü elektrofillere dayanıklı değildir. Kalay içeren organik bileşiklerin sağladığı pek çok üst ünlük var. Bunlar: 1) Organokalay bileşikleri çok çeşitli fonksiyonel grupların kullanılmasına olanak sağlar. 2) Diğer organometalik bileşiklerin aksine rutubete ve oksijene karşı hassas değildir. 3) Hazırlanmaları, izole edilmeleri ve saklanmaları kolaydır. Önemli olumsuzlukları ise zehirli olmaları ve kalay yan ürünlerinin kalıntılarının reaksiyon karışımından ayırmanın zor oluşudur. Stille kenetlenme reaksiyonunun başarısı büyük ölçüde metodun yumuşak koşullar altında gerçekleşmesine bağlıdır. Reaksiyon koşulları pek çok fonksiyonel grup türüne uygundur (karboksilli asit, amid, ester, nitro, eter, amin, hidroksil, keton, ve formil grupları) ve reaksiyona giren farklı gruplar sayesinde çok farklı stereokimyasal özelliklere sahip ürünler elde edilir (Kürti ve Czako, 2005).



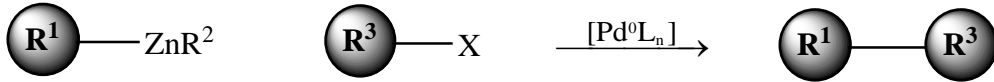
$\text{R}^1, \text{R}^2 =$ alkil, alkinil, aril, vinil

$\text{X} = \text{Br, Cl, I, OAc, OP(=O)(OR)}_2, \text{Otf}$

Şekil 1.9. Stille Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu (Nicolaou ve Ark., 2005)

1.3.5.2. Negishi Reaksiyonu

Negishi, 1977 yılında, organo çinko, zirkonyum veya alüminyum reaktif ve bir alkenil veya aril halojenür veya triflat ile palladyum ya da nikel katalizörlüğünde çapraz kenetlenmesini gerçekleştirmiştir ve reaksiyonu Negishi Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu olarak adlandırılmıştır.



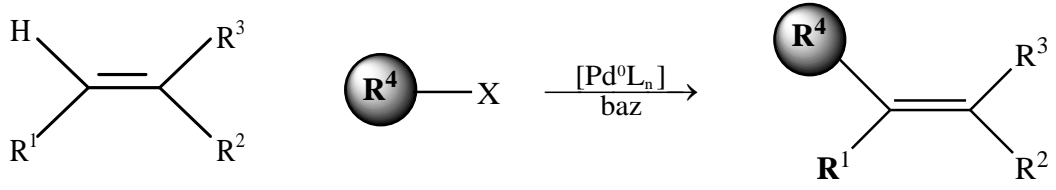
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 =$ alkil, alkinil, aril, vinil

$\text{X} = \text{Br, I, OTf, OTs}$

Şekil 1.10. Negishi Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu

1.3.5.3. Heck reaksiyonu

Aril halojenürler veya vinil halojenürlerin aktif alkenler ile bir baz varlığında paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonuna Heck Reaksiyonu adı verilir.

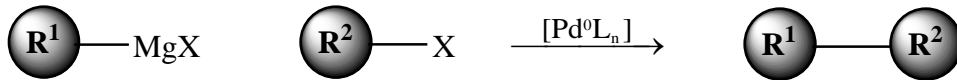


$R^4 = \text{aryl, benzil, vinil} \quad X = \text{Cl, Br, I, Otf}$

Şekil 1.11. Heck Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu

1.3.5.4. Kharasch Reaksiyonu

Kharasch Reaksiyonu, Grignard reaktiflerinin (Aril magnezyum halojen ür, Ar^iMgX) ile aril halojen ürlerin (Ar^{ii}X) çapraz kenetlenme reaksiyonu ile sentezlenir. Biaril bileşiklerin oluşumu uygun bir katalizör varlığında ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{dppb})\text{Cl}_2$, NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$) gerçekleşir (Nicolaou ve Ark., 2005).



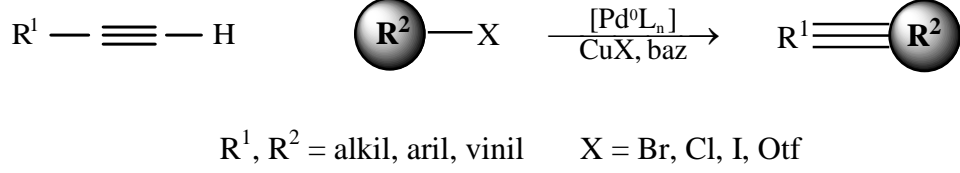
$R^1, R^2 = \text{aryl, benzil} \quad X = \text{Cl, Br, I, Otf}$

Şekil 1.12. Kharasch Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu

1.3.5.5. Sonogashira reaksiyonu

Bu reaksiyon aril veya vinil halojen ürlerin, u çalkınlar ile bir paladyum katalizör ü, bakır (I) kokatalizörü ve amin sınıfı bir baz eşliğinde verdiği, susuz ve oksijensiz

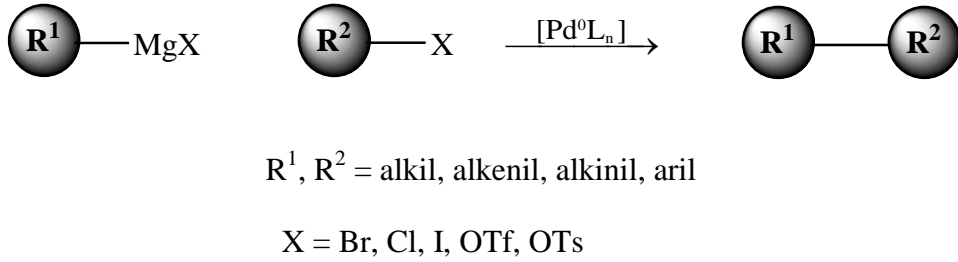
ortam gereken reaksiyondur.



Şekil 1.13. Sonogashira Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu

1.3.5.6. Kumada reaksiyonu

1972 yılında, M. Kumada ve R. J. P. Corriu, aril veya alkenil halojenürler ile Grignard reaktifleri arasında, katalitik miktarda nikel-fosfin kompleksi varlığında gerçekleşen stereoseçici çapraz kenetlenme reaksiyonunu buldular. Nikel katalizi sadece Grignard reaktifleri için işe yaradı ve oldukça çok yönlü olan organolityum reaktifleri hariç tutuldu. Bu nedenle çeşitli paladyum kompleksleri gibi kullanılabilen alternatif katalizörler keşfedildi (Kürti ve Czako, 2005).

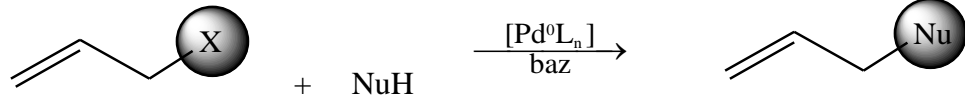


Şekil 1.14. Kumada Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu

1.3.5.7. Tsuji-Trost Reaksiyonu

Aktif metilenler, enolatlar, aminler ve fenoller gibi nükleofillerin, allil asetat ve allil

bromür gibi allilik bileşiklerle paladyum katalizli allilasyonudur

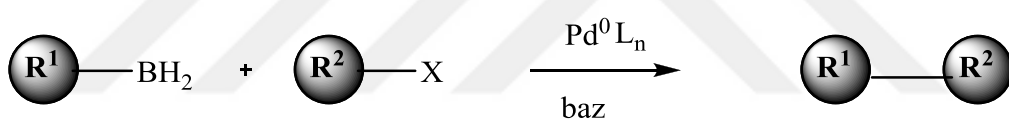


X = Br, Cl, I, OCOR, OCO₂R, OSO₂R, P(=O)(OR)₂

NuH = β – dikarbonil, β – ketosülfon, enamin, enolat

Şekil 1.15. Tsuji-Trost Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu

1.3.5.8. Suzuki Reaksiyonu



R¹ = alkil, alkinil, aril, vinil

R² = alkil, alkinil, aril, benzil, vinil

X = Br, Cl, I, OP(=O)(OR)₂, OTf, OTs

Şekil 1.16. Suzuki Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu

1.3.6. Suzuki Reaksiyonlarını Etkileyen Koşullar

Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonunu etkileyen koşullardan substrat tipi, ligand türü, kullanılan kimyasallar ve bazlık, sıcaklık, zaman, basınç ve mikrodalga ısıtma gibi diğer reaksiyon koşulları vardır.

1.3.6.1. Substrat Etkisi

Reaksiyon aktivitesi için en önemli parametrelerden birisi, substratın süstitüsyon grubudur. $-OCH_3$, $-CH_3$, $-OH$, $-NH_2$ gibi elektron veren gruplar içeren elektronca zengin aril halojenürler, palladyum metalinin girmesiyle Ar-X bağının kırıldığı oksidatif katılmaya ilgisizdir. Ancak elektron yoğunluğunun artması nedeniyle pek çok etki göstermezler (Miura, 2004).

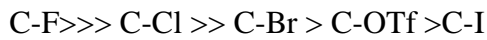
Elektron veren gruplardan farklı olarak aril halojenürlerin üzerinde elektron çeken $-COCH_3$, $-CN$, $-NO_2$, $-CHO$, $-CF_3$ gibi grupların olması daha kolay C-X bağının yarılmasını sağlayacaktır. Nedeni, C-X bağının zayıflamasıdır. Sonuç olarak elektron çeken gruplar oksidatif katılmaya, elektron veren gruplardan daha reaktif olarak etki göstermektedir (Miyaura ve Suzuki, 1995).

Eşleşme reaksiyonlarının aktivasyonu için başka bir önemli yön ise, aril bileşikler üzerindeki süstitüsyon grubunun konumudur. Elektronegatif grup C-X bağı üzerindeki elektron yoğunluğunu para konumda olduğu zaman oldukça azaltacaktır. Meta konumda elektron çeken grup içeren aril halojenürler o- veya p- süstitüye elektron çeken gruplardan daha az reaktiftir (Shen, 1997). Bununla birlikte aril bileşiklerdeki sterik engelden dolayı o- veya m- konum için karşıt bir durum gözlenir.

1.3.6.2. Halojen etkisi

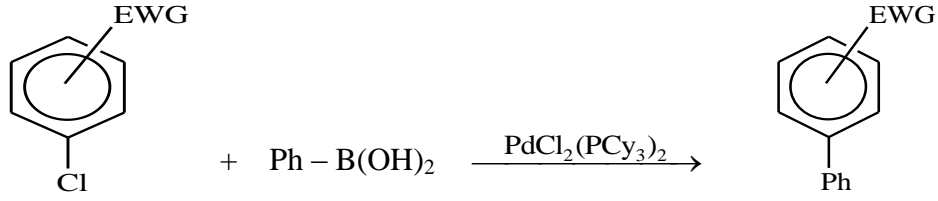
Palladyumun karbon-halojen bağına oksidatif katılması temel olarak C-X arasındaki

bağın gerilmesine dayanır. Bağ enerjileri Ph-X; Cl: 96 kcal mol⁻¹ , Br: 81 kcal mol⁻¹ , I: 64 kcal mol⁻¹ şeklindedir (Grushin ve Alper, 1994). Bağ enerjilerindeki bu farklılıklar ise halojenlerin boyutu nedeniyle. Halojenin boyutu periyodik cetvelde yukarıdan aşağı doğru inildikçe artar. F atomu en küçük, iyot ise en büyük hacimlidir. Klorürlerin düşük reaktivitesi C-Cl bağının kuvveti ile ilgilidir. Florür ile reaktif olan günümüze kadar bilinen herhangi bir katalizör yoktur. Klorür ve florürlerden farklı olarak aril iyodürler düşük aktivasyon enerjisi gerektirirler ve oksidatif katılmaya uğrarken de liganda ihtiyaç yoktur. Halojenürlerin çapraz eşleşme reaksiyonlarının bağlı reaktivitesi aşağıdaki sıralamaya göre azalır: (Littke ve Fu, 1998).



1.3.6.3. Ligand Etkisi

Aril bromürlerin ve iyodürlerin elektron çeken gruplar içermesi halinde, ligandsız palladyum katalizör başlangıç maddeleri bile yüksek oranda çapraz eşleşmeyi arttırmada yeterlidir. Bununla birlikte elektronca zengin aril bromürler ve daha az reaktif aril klorürlerin olması halinde ortama ligand eklenmesi çapraz eşleşmeyi arttırmak için gereklidir (Old, D .W , Wolfe ve Arkadaşları. 1998). Aril iyodürler ve bromürlerin fenil boronik asit, Pd(PPh₃)₄ ile eşleşme reaksiyonları Suzuki reaksiyonları için en yaygın kullanılan kompleks olmuştur. Shen, aril klorürlü Suzuki reaksiyonunun elektron açısından zengin trialkilfosfin (PCy₃) varlığında ve 100 °C'de aktive edilebileceğini gösterdi (Tablo 1.1.) (Şekil 1.17). Elektronca zengin PCy₃'ün Ar-Cl bağına Pd(0)'ın oksidatif katılımını kolaylaştıracağı ve aktif monofosfin kompleksini oluşturmak için PCy₃'ün sterik etkisinin Ar-Cl bağının Pd(0) 'a oksidatif katılmasını kolaylaştırabileceği tahmini yapılabilir. Ayrıca PCy₃'ün sterik büyüklüğü ligandın aktif bir monofosfin Pd kompleksini veren bir ayrılmayı tercih etmesini sağlayabilir (Shen. W. 1997).



(EWG = 3-MeCO, 4-CHO, 3-CHO, 2-CHO, 3-NO₂, 3-(E)-CH=CH-COOMe)

Şekil 1.17. Literatürden Aril Klorürlü Suzuki Reaksiyonu Örneği

Fu ve arkadaşları elektronca zengin trialkil fosfinlerin P(t-Bu)₃ kullanımını, ligand olarak Suzuki eşleşme reaksiyonlarında, aril boronik asitlerle aril klorürlerin engellenmesi ve tekrar aktive edilmesinde tanımlamışlardır. Aynı zamanda P(t-Bu)₃:Pd oranları en etkili şekilde 1:1 ve 1.5:1 şeklinde bulunmuştur (Littke ve Fu, 1998). (Çizelge 1.2, Giriş Maddesi 2). Buchwald ve arkadaşları elektronca zengin veya nöral aril klorürlerinin palladyum katalizli Suzuki reaksiyonları üzerine çok etkili ligand olarak aminofosfanı **1** (Şekil 1.18) rapor etmişlerdir (Zapf ve Beller, 2000). (Çizelge 1.1, Giriş Maddesi 2) Buchwald ve arkadaşları daha sonra bifenil ligandları, **2** ve **3** (Şekil 1.18), aril klorürlerin (Tablo 1.1, Giriş Maddesi 4) palladyum katalizli Suzuki reaksiyonlarında 1'den daha etkin olmasıyla birlikte tespit etmişlerdir (Wolfe ve Ark., 1999; Wolfe ve Ark., 1999).

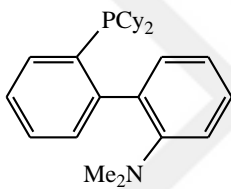
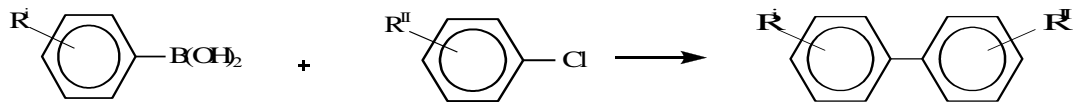
P-O bağı içeren çeşitli türden ligandların Heck ve Suzuki reaksiyonlarında kullanışlı olduğu ispatlanmaktadır (Zapf ve Beller, 2000). Pd(II)-fosfat komplekslerinin Suzuki eşleşme reaksiyonlarında aril klorürlerin aktivasyonu için mükemmel kompleksler olduğu bulunmuştur. Ayrıca Li ve arkadaşları (Li, 2001; Teo ve Weng, 2006), havada kararlı fosfin oksitlerin, aril klorürlerin Suzuki eşleşme reaksiyonlarında kullanışlı olduklarını göstermişlerdir (Miura, 2004). Çalışmalarında katalizör sistemi **4** (Şekil 1.18), engellenmiş ve elektronca aril klorürlerin Suzuki reaksiyonları için yüksek derecede etkili olduğu bulunmuştur (Çizelge 1.2, Giriş Maddesi 5) (Li, 2001).

Çizelge 1.2. Aril Klorürlerin Suzuki Reaksiyonlarına Literatürden Örnekler

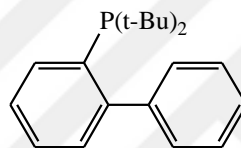
Sıra	R ⁱⁱ	Katalizör/ Ligand	Reaksiyon Koşulları	Verim	Ref.
1	4-CHO, 3CHO, 2-CHO, 3MeCO	PdCl ₂ (PCy ₃) ₂	CsF, 100 °C	NMP, 83 - 98	Shen 1997
2	4-COMe, 4- Me, 2-Me, 4-OMe	[Pd ₂ (dba) ₃]/ P(t-Bu) ₃	Cs ₂ CO ₃ , 80-90 °C	dioksan, 82 - 92	Littke ve Fu 1998
3	4-OMe	Pd(OAc) ₂ /1	CsF, dioksan, RT	92	Old ve Ark. 1998
4	-NO ₂ , CO ₂ Me 2-COMe, CN	Pd(OAc) ₂ /2,3	KF, THF, RT	88 - 98	Wolfe ve Buchwald 1999
5	4-H, OMe, 2-OMe	[Pd ₂ (dba) ₃]/4	CsF/Cs ₂ CO ₃ , dioksan, 100 °C	83 - 99	Li 2001
6	4-COMe, CN NO ₂	9	K ₃ PO ₄ , 130 °C	DMF, 90 - 95	Zim ve Ark. 2000
7	4-COMe	10	Metot, A: K ₂ CO ₃ , TBAB, su, 100°C Metot, B: KOH, TBAB metanol/su (3:1), RT		Botella ve Najera 2002
8	4-NO ₂ , COMe	11, 12	Cs ₂ CO ₃ , 100 °C	dioksan,	Gong ve Ark. 2005

Çizelge 1.2 (devam)

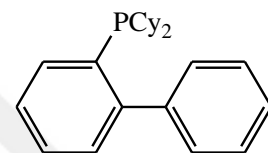
9	4-COMe	13	K_2CO_3 , 120 °C	toluen,	60	Hermann 1998
10	4-CO ₂ Me, Me OCH ₃	$[Pd_2(dba)_3]$ / 14	Cs_2CO_3 , 80 °C	dioksan,	88 - 99	Zhang ve Ark. 1999



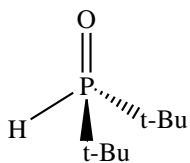
1



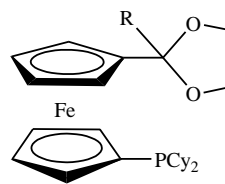
2



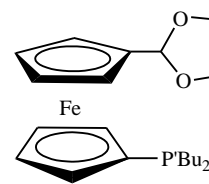
3



4

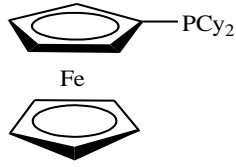


5

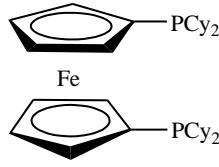


6

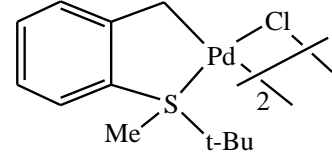
Şekil 1.18. Suzuki Reaksiyonlarında Kullanılan Ligandların ve Komplekslerin Farklı Türleri



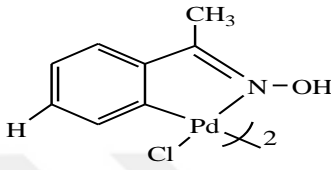
7



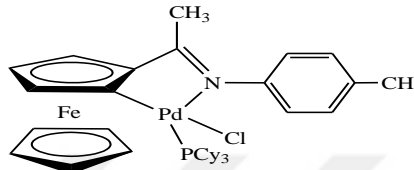
8



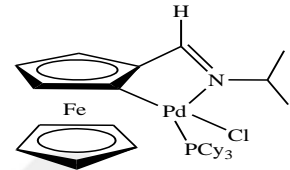
9



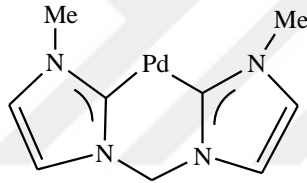
10



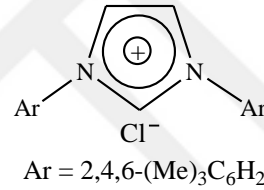
11



12



13



14

Şekil 1.18. (devam)

Son zamanlarda Teo ve arkadaşları bazı yeni 1,1 -fosfin-eter fonksiyonlu ferrosenil ligandlarını, 5-8 (Şekil 1.18) sentezlediler. Bu ligandların palladyum kompleksleri aril klorür ve aril boronik asitlerin oranlarının Suzuki eşleşme reaksiyonlarında artırıcı etki gösterdiği görülmüştür. 90 °C de 16 saat N₂ atmosferi altında 24 saat, 1,4-dioksan çözücüsü içerisinde ve CsF varlığında yüksek derecede izole edilmiş verimlerde istenilen biaril ürünlerini verdiği de saptanmıştır (Teo ve Weng, 2006).

Tersiyer fosfinler homojen kataliz ve organo metalik kimyada, aktivite kontrolü ile seçicilikte etkili olmasına rağmen, oksidasyonlarının engellenmesi için havasız ortamda elde edilmesi gerekir. Ayrıca P-C bağının indirgenmesi için de yükseltilmiş sıcaklığa maruz bırakılmıştır (Yu ve Ark., 2006).

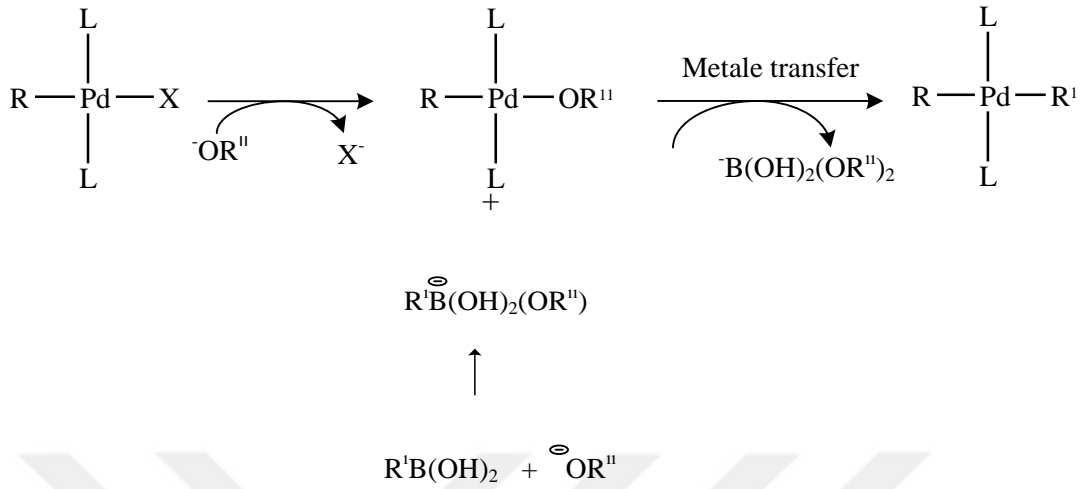
Fosfin ligandlarına alternatif olarak, farklı palladyum çevrimleri geniş kapsamda çapraz eşleşme reaksiyonlarında da kullanılır. Monteiro ve arkadaşları sülfür içeren palladyum çevrimlerinin, (Şekil 1.18), aktif aril klorürlerin (Tablo 1.1, Giriş Maddesi 6) Suzuki reaksiyonları için etkili katalizörler olduklarını yayınlamışlardır. Tetra-bütül amonyum bromür katılmasının reaksiyon oranı için yararlı olacağı bulunmuştur (Zim, Gruber ve Ark., 2000). Uygun bir oksim-karbon palladyum döngüsü, **10**-katalizlenmiş Suzuki çapraz eşleşmesinin, aktive ve deaktive edilmiş aril veya heteroaromatik klorürlerle 100 °C (Çizelge 1.2, Giriş Maddesi 7) TBAB varlığında ve su ortamında benzilik klorürler kadar iyi bir performans gösterdiği belirlenmiştir (Botella ve Najera, 2002). Gong ve arkadaşları 2005 yılında yeni basit PCy₃'ün siklopalladyumlu ferrosenil iminlerle, (Şekil 1.18) **11** ve **12** katılması sentezlemişler ve fenil boronik asitlerle aril klorürlerin palladyum katalizli Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonlarında çok başarılı bir şekilde kullanmıştır. Böylece yüksek verimlerde (Çizelge 1.2, Giriş Maddesi 8) eşleşmiş ürünleri sağlamıştır. 4-kloroasetofenon ve 4-kloronitrobenzen gibi aktifleşmiş klorürler için, katalizör ekleme aktivasyon kaybolmaksızın % 0,01 bir mole düşürülebilir (Gong ve Ark., 2005).

1.3.6.4. Baz Etkisi

Diğer çapraz kenetlenme tepkimelerine göre, kıyaslandığında Suzuki reaksiyonunda metale geçiş farklı olarak bir baz kullanımını gerektirir (Leadbeater, 2005). Bilinen çapraz kenetlenme reaksiyonlarındaki yükseltgen katılma ve indirgen ayrılma aşama mekanizması iyi bir şekilde anlaşılmasına rağmen metale transfer aşamasıyla ilgili bilinenler pek çok değildir, çünkü mekanizma yüksek oranda reaksiyon şartlarına özellikle de eşleşme için kullanılan baza bağlıdır (Miyaura ve Suzuki, 1995).

Metale transfer esnasında kullanılan bazın iki ana rolünün olduğu rapor edilmektedir:

1. Palladyum kompleksine saldıran yeni boronik asitten daha reaktif olan ve elektr-onca daha zengin boronik asitli ana ürünün oluşması,
2. Aril paladyum halojen ürden alkoksi palladat oluşturmaktır (Genet ve Saignac, 1999).



Şekil 1.19. Metale Transferde Bazın Rolü

Organik çapraz kenetlenme reaksiyonlarında en yaygın olarak kullanılan baz Na_2CO_3 olmasına rağmen bu baz sterik zorlu yüzeylerde genellikle etkisizdir. Bu gibi durumlarda, çapraz kenetlenme reaksiyonlarında daha iyi verim elde etmek için Ba(OH)_2 ya da K_3PO_4 kullanılmıştır. Suzuki–Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda kullanılan diğer bazlar arasında Cs_2CO_3 , K_2CO_3 , KF ve NaOH sayılabilir. Bu reaksiyonlar için en az 1–2 molar derişimde baza ihtiyaç olmaktadır. Bununla birlikte, en iyi seçim çözücü ve seçilen baz miktarının bireysel olarak belirlenmesidir.

1.3.6.5. Çözücü Türü ve Sıcaklık Etkileri

Aril, allil veya benzil halojen ürler ve bunların tepkime ürünlerinin birçoğu su içinde çok az çözünürler. Bundan dolayı, bu bileşenlerin çoğu organik çözücü içinde çözünmesi çok kolaydır. Suzuki–Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda genellikle, Pd(II) ya da Pd(0) katalizörlerinin içinde çözünebileceği THF ve dietil eter gibi organik çözücüler kullanılır (Kotha ve Ark., 2002; Paetzold ve Ark., 2001).

Literatürde, su ile gerçekleştirilen Suzuki reaksiyonu ile ilgili birkaç örnek rapor edilmiştir (Uozumi ve Ark., 1999; Sakurai ve Ark., 2002; Baleizao ve Ark., 2004; Shimizu ve Ark., 2004; Jiang ve Ark., 2006). Genelde Suzuki reaksiyonu için reaksiyon sıcaklık noktası oda sıcaklığı ile 140 °C aralığındadır.

1.3.6.6. Basınç ve Mikrodalga Isıtma Etkileri

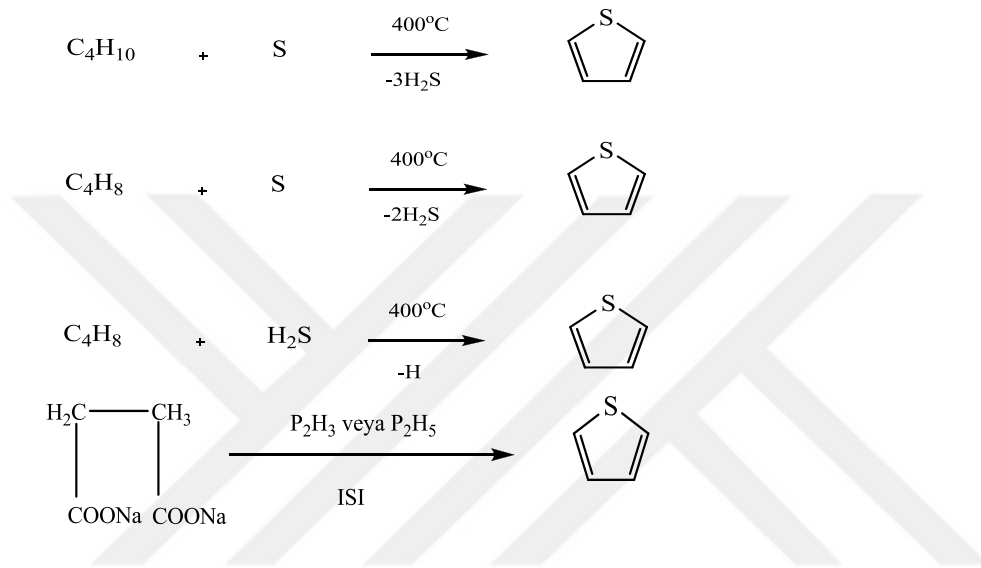
Mikrodalga destekli sentez akademik ve endüstriyel laboratuvarların her ikisi için de artan bir ilgi alanına sahiptir. İnsanlar uzun zamandır mikrodalgaları evlerinde kullanmaktadır. 1986'lara kadar literatürlerde görülen; mikrodalgalı ısıtmanın organik sentezde kullanılması ilk görülen raporlar değildir. Enerji verimi olarak iyi olması kadar mikrodalgalar, reaksiyonların hızını da artırır ve çoğu zaman ürün verimini de geliştirir. Aynı zamanda, geleneksel ısıtma metodunun kullanılmasıyla başılamayan çoğu reaksiyon da mikrodalga ısıtma yöntemiyle gerçekleştirilebilir (Leadbeater, 2005). Son zamanlarda, Arvela ve arkadaşları, çözücü olarak suyu ve mikrodalga desteğini kullanarak, aril bromürler ve iyodürlerle potasyum organo-trifloro boratların Suzuki reaksiyonlarını verimli bir şekilde gerçekleştirdiğini rapor etmişlerdir (Arvela ve Ark., 2006). Mikrodalga ısıtma etkisine ek olarak, yüksek basınçta özellikle inaktif klor arenler Suzuki reaksiyonlarında etkili kullanılabilir.

1.4. Tiyofen

Tiyofen, benzen gibi kokuya sahip olan berrak bir sıvı olup düzlemsel bir geometriye sahiptir. Bilinen kaynaklardan biri olan taş kömürü katranında bulunur ve kaynama noktası benzeninkine çok yakındır; fraksiyonlu damıtmada benzen fraksiyonuna geçer ve saflaştırılmamış teknik benzende bulunur. Teknik benzende bulunan tiyofeni soğuk derişik sülfürik asitle karıştırıp kısa bir süre beklediğimiz zaman sülfürik asitli faz ayrılır. Benzen bu koşullarda sülfolanmaz, tiyofen ise sülfolanarak benzen fazına geçer (Celal, T., 1996).

1.4.1. Tiyofenin elde ediliş i

Tiyofen endüstride etan, etilen ve asetilen gibi dört karbonlu bileşiklerin kükürtle 400 °C ye kadar ısıtılması sonucu elde edilir. Laboratuvar eldesi için, katı sodyum süksinat, katı fosfortrisülfür veya pentasülfürle ısıtılır:



Şekil 1.20. Tiyofenin değişik elde ediliş yöntemleri

1.4.2. Tiyofenin reaksiyonlari

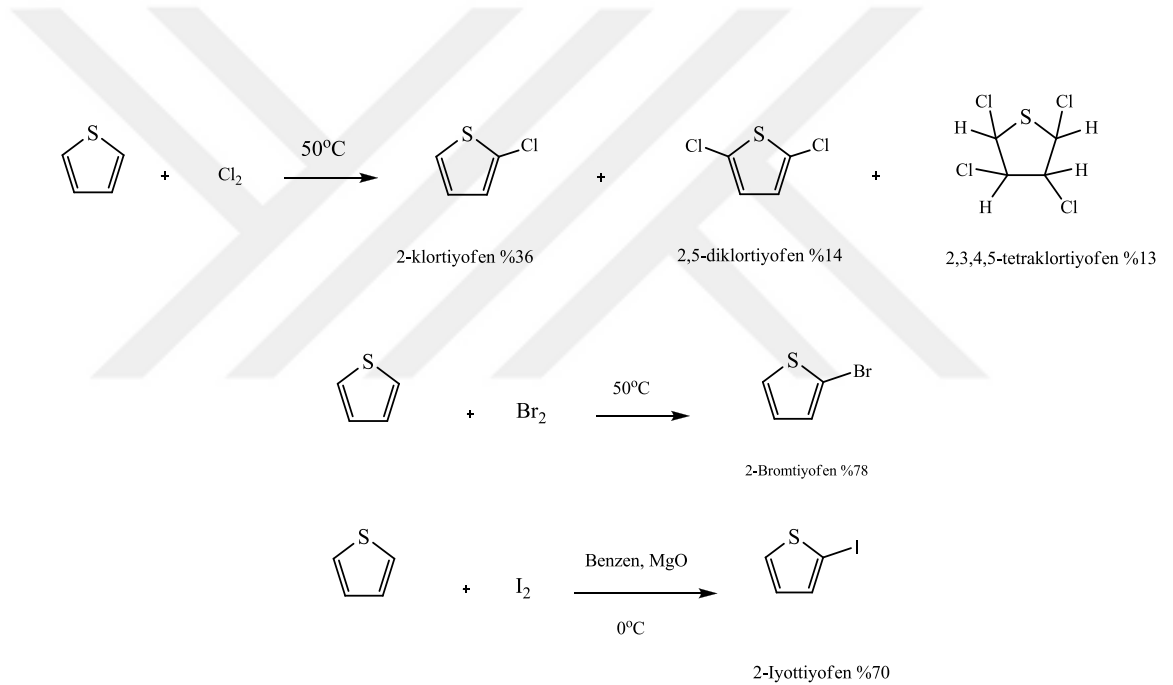
1.4.2.1. Tiyofenin proton bağlanması

Tiyofen, pirol ve furandan daha zayıf bir baz olduğu için ancak güçlü ve derişik asitlerle proton bağlanması gerçekleşir. Proton bağlandığında oluşan katyonlardan 2H-, 3H-, dan çok daha kararlıdır. Reaksiyon sırasında tiyofenin 1H- protonlanmış türü oluşmaz. Protonlanma hızı da buna göredir. Tiyofenin β-protonlanma hızı (3H- oluşması) yaklaşık olarak benzenin protonlanma hızına eşittir. α-protonlanması ise (2H-, oluşması) yaklaşık 1000 kat civarı daha hızlıdır. Tiyofenin proton bağlanması

seyreltik asitlerde gerçekleşmediğinden dolayı bu ortamlarda organik bileşiklerin proton bağlama özelliklerini incelemek için benzen gibi çözücü kullanılabilir.

1.4.2.2. Tiyofenin halojenlenmesi

Tiyofen benzenden daha kolay halojenlenir; klor ile tiyofen hiç bir katalizöre gerek kalmadan 2-klor; 2,5-diklor tiyofen ve klor katılma ürünü olan tetraklortetrahidrotiyofen karışımı meydana gelir. Asetik asitte çözülmüş brom elementi ile 2-bromtiyofen, benzende çözülmüş iyot ile MgO beraberinde 2-iyot tiyofen sentezlenir.

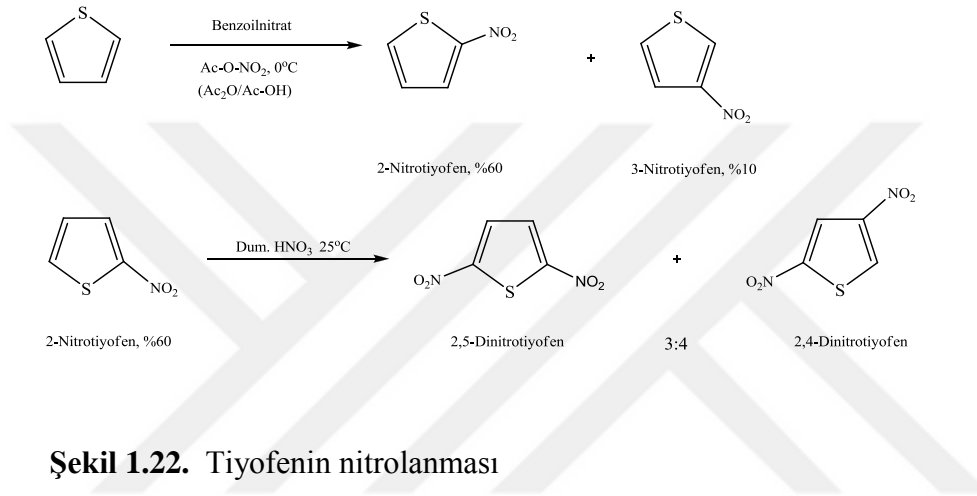


Şekil 1.21. Tiyofenin halojenlenmesi

1.4.2.3. Tiyofenin nitrolanması

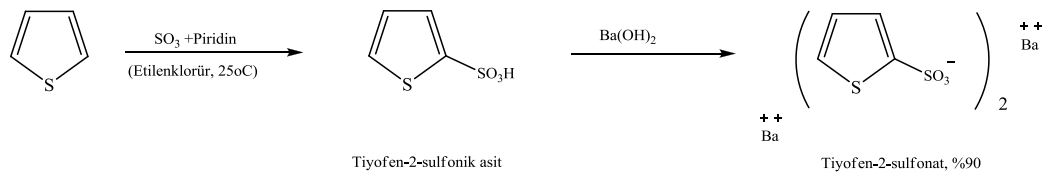
Tiyofenin kimyevi özelliklerinden biri ise nitrik asit/sülfürik asit, hatta daha ılıman bir nitrolama aracı olan nitrik asit/asetik asit karışımlarıyla dahi belirli şartlar altında

çok şiddetli reaksiyona girmesidir hatta patlama da meydana gelebilir. Bunun sebebi olarak, eser miktarda meydana gelen NO ile başlatılan oto-katalitik bir reaksiyon olduğu sanılmaktadır. Ama, 5-10 kat seyreltilmiş nitrik asit/aset anhidridi karışımlarıyla (asetil nitrat üzerinden) ılıman bir şekilde nitrolanabilir ve 2-nitro-,3-nitro; 2,4-dinitro, 2,5- dinitro-tiyofenleri oluşturur. Reaksiyon koşulları aşağıdaki denklemlerde verilmiştir.



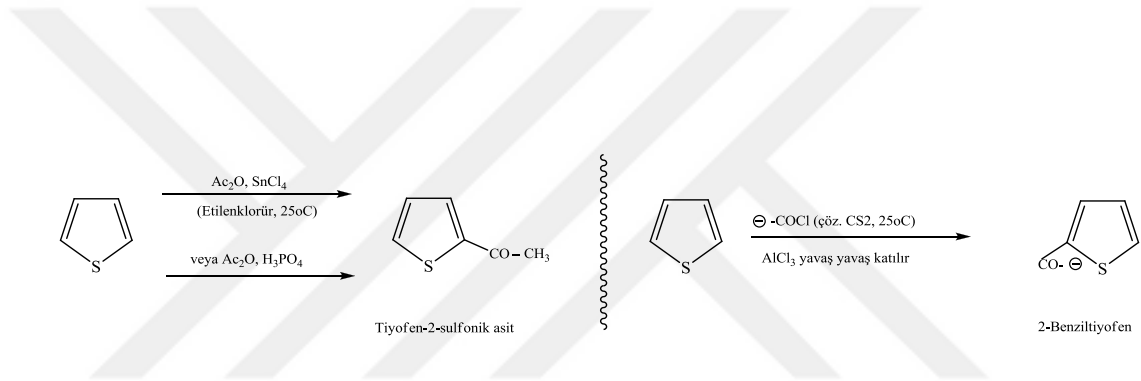
1.4.2.4. Tiyofenin sülfolanması

Tiyofenin sülfolanma reaksiyonu etilen klorürde çözülmüş olan SO₃ ve piridin ile oda sıcaklığında gerçekleşir; reaksiyon sonucu elde edilen tiyofen2-sülfonik asit baryum tuzuna dönüştürülerek yalıtılabilir:



1.4.2.5. Tiyofenin a çillenmesi

Tiyofenin açillenmesi de belli koşullarda kolaylıkla gerçekleşebilir. Tiyofen, çözücü olarak etilenklorür içinde asetanhidrid ve SnCl₄ ile, oda sıcaklığında asetillendiğinde başlıca 2-asetiltiyofen elde edilir. 3-asetiltiyofenin verimi %1 civarında hatta daha da az oluşur. Susuz AlCl₃ kullanıldığında genellikle iyi bir sonuç vermez, çünkü tiyofen kolaylıkla reçineleşebilir; bu problemi önlemek için, açilleme aracı olan asit klorürü veya anhidridi tiyofende iyice çözüldükten sonra susuz AlCl₃ buna yavaş yavaş ilave edilir. Asit anhidridleri eklendiğinde ise fosforik asit elektrofilik katalizör olarak kullanılabilir. Bütün bu reaksiyon basamaklarından son olarak 2-asetiltiyofen meydana gelir:



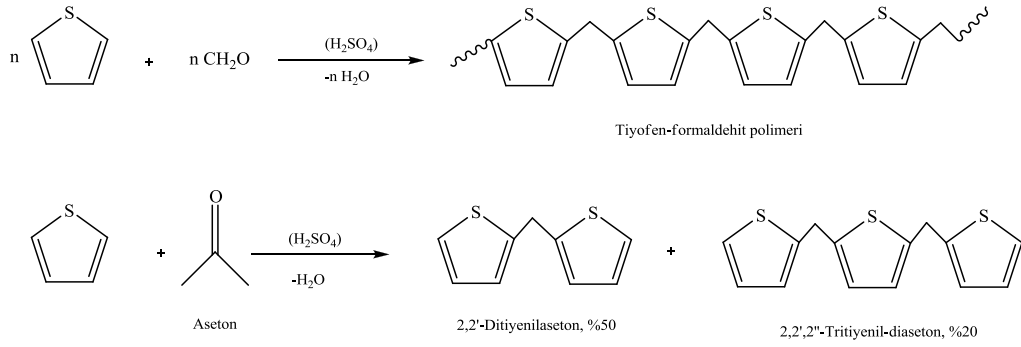
Şekil 1.24. Tiyofenin a çillenmesi

1.4.2.6. Tiyofenin alkillenmesi

Tiyofenin alkillenmesi çok hızlı bir şekilde yürür: α-, β- mono- ; di- , tri- ve tetraalkil tiyofenler ve polimerler oluşmaktadır. Kontrolü güç olan bu reaksiyon sentezler bakımından baktığımızda uygun değildir.

1.4.2.7. Tiyofenin formaldehit ve asetonla asit katalizli reaksiyonları

Tiyofen formaldehit ve sülfürük asit varlığında metilen köprüleriyle bağlanmış bir tiyofen polimeri oluşturur. Aynı koşullarda aseton dimer ve trimer vermektedir:



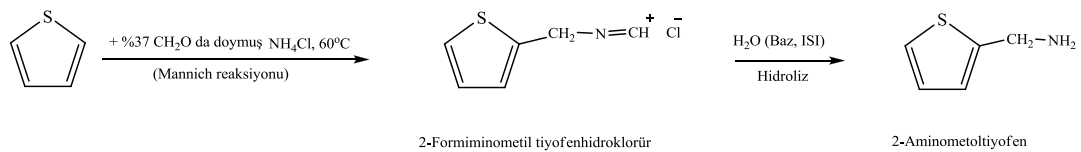
Şekil 1.25. Tiyofenin formaldehit ve asetonla asit katalizli reaksiyonları

1.4.2.8. Tiyofenin klormetilleme reaksiyonu

Tiyofen bir eşdeğer klormetilleme karışımıyla (%37 formaldehit + HCl gazı ile doymuş derişik hidroklorik asit) 0 °C de reaksiyona sokularak 2-klormetiltiyofen(%40) ve 2,2-ditiyenilmetan (%40) oluşturur. Klormetilleme karışımı aşırı alınır ve oda sıcaklığında bir süre bekletilirse 2,5-diklormetiltiyofen meydana gelmektedir.

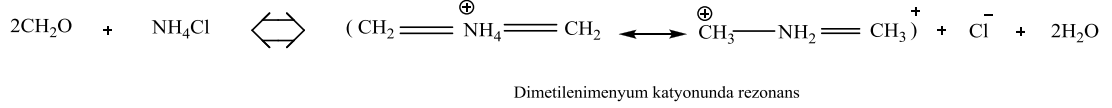
1.4.2.9. Mannich reaksiyonu(aminometilleme reaksiyonu)

Tiyofen %37 orandaki formaldehit çözeltisinde doymuş olan NH₄Cl ile 60 °C ye kadar ısıtılırsa, 2-formiminometiltiyofen hidroklorür meydana gelir. Bunun baz katalizi hidroliziyle 2-aminometiltiyofen sentezlenebilir:



Şekil 1.26. Tiyofenin klormetilleme reaksiyonu

Reaksiyon mekanizmasında, formaldehit ve amonyum klorürden kondenzasyonla meydana gelen dimetileniminium katyonu elektrophil olarak etkir ve tiyofen halkasının 2-yerine bağlanır:



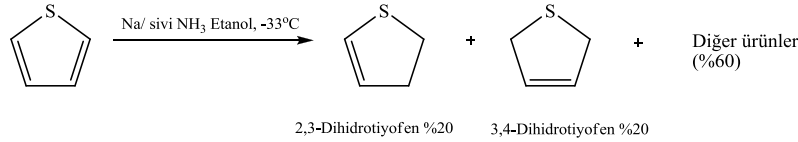
Şekil 1.27. Tiyofenin klormetilleme reaksiyon mekanizması

1.4.2.10. Tiyofene yükseltgenlerin etkisi

Tiyofen halkası, seyreltik nitrik asit gibi orta yağlılıkteki yükseltgenlere dayanıp parçalanmamaktadır; ancak daha da güçlü yükseltgenlerle (derişik HNO₃ gibi), maleik asit gibi ürünlere parçalanır (kükürt kısmı sülfirik aside dönüşür). Hidrojen peroksit ve perasitlerle ise tepkime sonunda süstitüent taşımayan sade tiyofen halkasını parçalar ama alkil grubu taşıyan tiyofen perasitlerle sulfona kadar yükseltgenebilir: Örneğin, 2,5-dimetiltiyofen perasetik asit ile 2,5-dihidrotiyofensulfona yükseltgenir:

1.4.2.11. Tiyofenin indirgenmesi

Tiyofen metal/asit çifti gibi asitlerle bulunduğunda veya NaH, Na gibi bazik koşullarda kolaylıkla indirgenmez. Kükürt katalizörü zehirliyeceği için, katalitik olarak kullanılması da tehlikelidir. Sadece, alkollü sodyum / sıvı amonyak sisteminde indirgenebilir ve hemen hemen eşit oranda 2,3-dihidrotiyofen ve 2,5-dihidrotiyofen sentezlenir: (Celal, 1996).



Şekil 1.28. Tiyofenin indirgenmesi

1.5. İletken Polimerler

İletken polimerler günümüzde çok yaygın olarak muhtelif alanlarda kullanılmaktadır bu maddeler metallerin ya da yarı-iletkenlerin elektriksel ve optik özelliklerini içeren ve polimerlerin bazı mekanik özelliklerini ve işlenebilirlik üstünlüklerini de ortaya çıkarabilme kapasitesine sahiptirler. Bu malzemeler kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenir, en önemli özelliği ise C=C konjuge bağlarıyla bağlanmalarıdır (Naarmann, 1991). Organik sentezlerle elde edilen farklı geometrik yapılara sahip olan ve sp^3 hibriti içeren doymuş hidrokarbonlar mevcuttur. Bu orbitallerin örtüşmesi nedeniyle tepkimede oluşan (C-C) tek bağındaki elektronları uyararak fazla enerjiye (7-10 eV) ihtiyaç duyduğundan dolayı maddeler yasak bant geçişe sahiptirler ve bu maddeler yalıtıkandırlar. Ama organik bileşiklerden sp ve sp^2 içeren, doymamış olan, hibritleşmeye katılmayan P orbitallerinin olduğu maddeler de vardır. Bu maddelerin P orbitalindeki elektronlarının örtüşmesiyle metalik iletkenlik kazanabilirler. İletken polimerlerin eldesinde π elektron konjugasyonu önemli rol oynamaktadır.

İletken polimerler genelde altı farklı teknikle sentezlenebilir:

1. Kimyasal polimerizasyon
2. Elektrokimyasal polimerizasyon
3. Fotokimyasal polimerizasyon
4. Metatez polimerizasyon
5. Plazma polimerizasyon
6. Piroliz

1.5.1. İletken Polimerlerin Yapısı

İletken polimerin örgüsü içerisinde elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliğin sağlanabilmesi için polimerin ana zincirinde konjuge çift bağların bulunması gerekir. Bu konjuge çift bağlar sayesinde elektronların zincir boyunca taşınması gerçekleşmektedir. Ancak konjugasyon ile yüksek derecede iletkenlik özelliğini elde etmek mümkün değildir. Bu tür polimerlerin iletkenliğinin artırılması için polimer örgüsüne elektron sokarak sahip olduğu elektron yoğunluğu artırılır ya da başka bir yöntemle polimerden elektron alarak polimer yapısında artı (+) yüklü boşluklar oluşturulur. Oluşan bu artı (+) yüklü boşluklara başka bir yerden atlayan elektronlar, geldiği yerde de artı yüklü boşluklar oluşturmaktadır ve bu işlemin polimer zinciri boyunca sürekli devam etmesiyle elektriksel iletkenlik sağlanmaktadır. Bu işleme dop etme veya katkılama (doplama) denilmektedir (Saçak, 2002).

1.5.2. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerler çeşitli elektrokimyasal özelliklerinden dolayı çok değişik alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle, sensörler, şarj olabilen piller, fotokimyasal hücreler, elektrokromik aletler ve iyon seçici elektrotların yapımında geniş bir şekilde kullanım potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir.

İletken polimerlerin kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle üretilebilmesi, metallere yakın elektriksel iletkenlik göstermeleri ve kolay işlenebilirliklerinden dolayı çok geniş uygulama alanına sahiptirler. Örneğin: iletken polimerler, çok düşük akımlar üretmeleri ve çok uzun ömürlü olmaları nedeniyle kalp pillerinde elektrot olarak kullanılmaktadır. Radar dalgalarına karşı görünmez cihazların yapımında radyo frekansı ya da kızılötesi dalgalar, gönderilen bütün radyasyonu emdiklerinden dolayı bu alanda da iletken polimerler kullanılmaktadır. Poli(tiyofen) türevleri antenli transistör yapımında kullanılacak umut vaadeden iletken polimer sınıfından sayılır. Günümüzde “gizlilik” adı verilen poli(piyrol) radara görünmeyen uçakların dış yüzeylerinin kaplamasında kullanılarak test edilmişlerdir. Bazı iletken

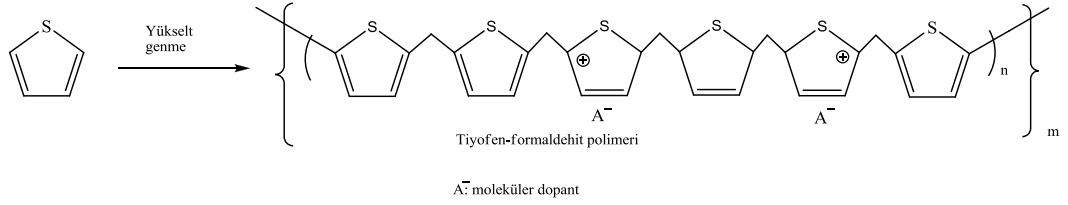
polimerlerin elektrokronik özellikleri nedeniyle bu polimerlerin yazın, güneş ışığı altında kararan “akıllı pencereler” de kullanıldıkları bilinmektedir(Saçak, 2002; Uzun, 2006).

1.5.3. Politiyofen ve özelliği

Politiyofen, tiyofenin elektrokimyasal yöntemlerle polimerizasyonu sonucu doplama yolu ile konjuge elektron sistemine elektron aktararak veya bu sistemden elektron çıkararak iletken hale getirilen ve heteroatom olarak ta kükürt içeren bir polimerdir. Politiyofen(PT) polimer solar hücreler (PSCs), polimer ışık diyotları (PLEDs), transistörler ve biyosensörler gibi optoelektronik cihazların kullanımında gerekli olan en önemli iletken polimerlerden sayılmaktadır (Dimitrakopoulos, 2002). Politiyofenin esnek bir yapıya sahip olması, kolay doplanabilmesi gibi üstün özellikleriyle beraber, suda ve yaygın organik çözücülerde gösterdiği zayıf çözünürlüğü ve yüksek yükseltgenme potansiyeli gibi bazı olumsuz özellikleri de vardır (Roncoli, 1992; Nicolas ve Ark., 2006). Politiyofenin özelliklerine anyonik, kationik ve noniyonik gibi üç farklı yüzey aktif maddenin etkisi defalarca incelendikten sonra anyonik yüzey aktif madde varlığında meydana gelen polimerin daha iyi morfolojik ve kristal özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir (Uygun ve Ark., 2009; Gök ve Ark., 2007).



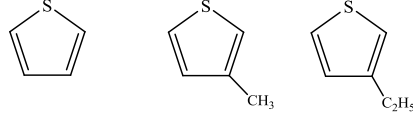
Şekil 1.29. Süstüte politiyofofenin uv ışığı altında floresans etki göstermesi



Şekil 1.30. Tiyofenin yükseltgenerek politiyofen oluşması

Şekil 1.30'da görüldüğü gibi politiyofen üzerindeki A^- polimerizasyon sırasında polimer zinciri boyunca yük dengeliği sağlayan eşlenik iyonu temsil ederken, m ise molekül ağırlığı ile orantılı parametredir.

Son on yıldır politiyofenin kolay sentezlenmesi, yapısının kolaylıkla modifiye edilebilmesi, mükemmel işlenebilirliği, elektrokimyasal davranışlarının kontrol edilebilirliği ve doplanmış ve doplanmamış hallerinin, yüksek çevresel dayanımı gibi hususiyetlerin üzerinde yapılan bir çok çalışmada yer almaktadır (Chan ve Ark., 1998; Jeon ve Ark., 2010). Politiyofen sahip olduğu bu kadar özellikler nedeniyle elektriksel iletkenler, optoelektronik aletler, sensörler, antistatik kaplamalar, süperkapasitörler, şeffaf elektrotlar, elektrokromik görüntüler, ışık yayan diyotlar (LEDler), fotovoltajik hücreler, piller gibi alanlarda kullanılmaya muvaffak olmuştur. Politiyofenin düşük çözünürlüğü ve eriyebilirliği sebebiyle farklı sübstütientler bağlayarak sahip olduğu özelliklerini daha da iyileştirilebilir. Bu sayede politiyofenin işlenebilirliğinin yanı sıra elektronik ve fiziksel özelliklerinin de iyileştirildiği ortaya çıkmıştır (Wallace ve Ark., 2009). En yaygın olan sübstitüe tiyofen 3-alkil tiyofenlerdir (Şekil 1.31). Yükseltgenme potansiyellerinin sıralaması $MTh < Eth < Th$ gibidir ve gittikçe artmaktadır. Etil tiyofen sterik faktörlerden dolayı metil tiyofene göre daha da zor yükseltgenmektedir. Çevresel olarak kararlı, organik çözücü varlığında çözünebilir 3-alkil sübstitüe politiyofenler (Elsenbaumer ve Arkadaşları tarafından, 1987) sentezlenmiştir.

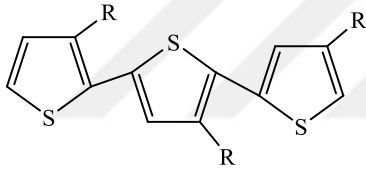


Şekil 1.31. Tiyofen, 3-metil tiyofen ve 3-etil tiyofen

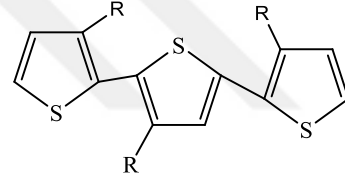
3-sübstitüe tiyofenler, 2- ve 5- konumlarından bağlandıklarında üç olası şekilde eşleşirler. Bu eşleşmeler:

- i) 2,5, ya da baş-kuyruk eşleşmesi,
 - ii) 2,2, ya da baş-baş eşleşmesi,
 - iii) 5,5, ya da kuyruk-kuyruk eşleşmesi,
- şeklindedir.

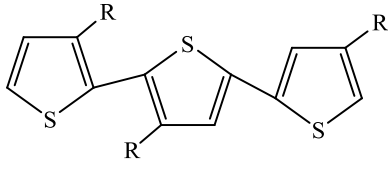
Bu üç olası bağlanma şekli ise Şekil 1.32 de verilen dört farklı şekilde gerçekleşebilir:



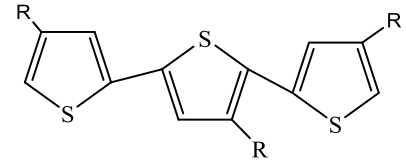
Baş-baş-kuyruk-kuyruk



Kuyruk-kuyruk-baş-kuyruk



Baş-baş-kuyruk-kuyruk



Kuyruk-kuyruk-baş-kuyruk

Şekil 1.32. 3-sübstitüe tiyofenlerin bağlanma şekilleri

Bu bağlanma şekilleri, NMR ile ayırt edilmektedir ve sahip olduğu dizilim düzeni derecesi integrasyonla belirlenebilir (Diaz-Quijada ve Ark., 1996).

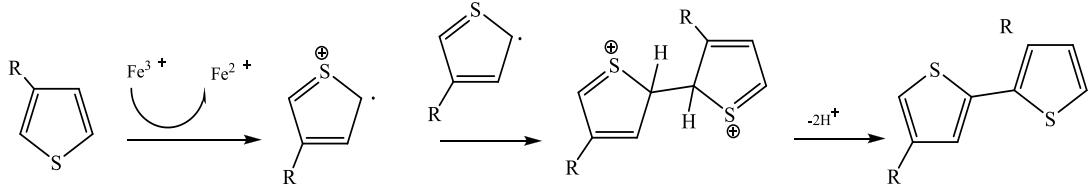
1.5.4. Politiyofenin sentez yöntemleri

1.5.4.1. Kimyasal polimerizasyon

Tiyofen belli koşullar altında demir klorür, molibden klorür, demir klorür hidrat, bakır perklorat, demir perklorat gibi yükseltgenleri kullanıp polimerleşme reaksiyonuna sokularak oksidatif polimerizasyonu kolaylıkla gerçekleştirebilmektedir (Freund ve Bhavana, 2007; Wallace ve Ark., 2009). Tiyofenin polimerizasyonu ancak susuz çevrede gerçekleşmelidir. Bu durum tiyofenin çözünürlüğünün düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu amaçla polimerizasyon, kloroform, asetonitril, karbon tetraklorür gibi ortamlarda gerçekleşir. Reaksiyon sırasında oluşan polimerlerin mol kütlelerinin düşük olması, tetrahidrofuran veya başka bir çok yaygın organik çözücüde çözünmemesi ve işlenemez olması, araştırmacıları farklı yöntemlerde farklı sübstitüentlere sahip politiyofenlerin sentezlenmesine yöneltmiştir. (Sato ve Ark., 1986) Bu yüzden alkil ve alkoksil grupları içeren sübstitüe politiyofenler kullanılarak, politiyofenin çözünürlüğü veya erime ile işlenebilir hale gelmesi sağlanmıştır.

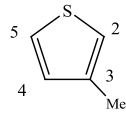
Tiyofenin oksidatif polimerizasyonu ile sentezlenen politiyofenin verim ve kalitesinin yüksek bir biçimde artırılması amacıyla bir çok çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Örneğin demir (III) klorür gibi bir yükseltgenin polimerleşme sırasında çöktürülmesi, yükseltgenin yüzey alanının artırılması sağlar. Bu etkiden monomerin doğrudan katı yükseltgene eklenmesine göre polimer verimi ve monomer dönüşümü önemli bir miktarda artmış olur (Olinga ve Francois, 1995). Tiyofenin oksidatif polimerizasyonunda yükseltgen maddesi olarak ilave edilen $FeCl_3$ kompleksi kloroformlu ortamda çözünmemesinden dolayı polimerizasyonun $FeCl_3$ kristali yüzeyinde gerçekleştiğini ve $FeCl_3$ /tiyofen oranı 2 den büyük olduğunda elde edilen polimer miktarının kantitatif olduğunu bildirilmiştir. Seçilen iyi bir katalizörün düşük sıcaklıkta yavaş yavaş eklenmesiyle, elde edilen politiyofenlerin

Kasyon radikal oluşumu:



Şekil 1.33. (devam)

Tiyofenin polimerizasyon mekanizmasında iki çeşit kabul yapılmaktadır: Birincisinde eğer polimerizasyon kloroform, toluen, karbon tetraklorür gibi demir-(III) klorürün kısmen veya tam olarak çözünmediği çözücüler kullanılarak tepkime gerçekleşiyorsa, polimerik aktif merkezler katı demir (III) klorür yüzeyinde olduğundan iki kasyon radikalinin birbirleriyle reaksiyona girme fırsatı azalır. Çünkü katı yüzeyindeki klorür iyonları radikallerin ya da kasyon radikallerin dimerleşme için uygun pozisyon almasını engeller. Diğer bir çeşit kabul ise monomer olarak 3-metil tiyofen kullanılsa, yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalara göre halkadaki en negatif yüklü, kasyon radikalın en yüksek elektron popülasyonuna sahip karbonu 2 nolu karbon olduğundan nötral türlerde en kararlı radikaller, baş-kuyruk eşleşmesi şeklinde oluşur (Şekil 1.33'deki en üst kısım).



Şekil 1.34. 3-metil tiyofen

(Andersson ve Ark., 1994) 3-(4-oktilfenil tiyofen)'in demir (III) klorür varlığında gerçekleştirdikleri oksidatif polimerizasyon için başka bir çeşit polimerizasyon mekanizmasını önermiş ve polimerde yüksek derecede bölgesel düzenliliğin,

yükseltgenin monomer çözeltisine yavaş yavaş ilave edildiğinde elde edildiğini bildirmiştir. Çalışmada ayrıca eşleşmelerin seçiliğinin ve güçlü yükseltgenmenin, karbokasyon mekanizması (Şekil 1.33 ortadaki mekanizma) ile ilerlediği rapor edilmiştir. Güçlü yükseltgenlerden zor karakterize olan polimerlerin elde edildiği heterojen sistemlerde çalışma zorluklarından dolayı oksidatif polimerizasyonun mekanizması net olarak aydınlatılamamaktadır. Ancak, Şekil 1.33’ te görülen katyon radikal mekanizması, politiyofen için en çok tercih edilen mekanizma olarak kabul edilmektedir.

Çizelge 1.3. Oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen politiyofenlerin iletkenlik değerleri

Polimer	İletkenlik (S/cm)
Politiyofen-FeCl ₃	0,3x10 ⁻³ (Ballav ve Biswas, 2003)
Politiyofen- FeCl ₃ -I ₂	4x10 ⁻⁴ (Ballav ve Biswas, 2003)
Poli(tiyofen süfit)- FeCl ₃	12,5x10 ⁻⁴ (Chahma, 2005)
Politiyofen-FeCl ₃ .6H ₂ O	4,3x10 ⁻⁴ (Toshima, 1995)

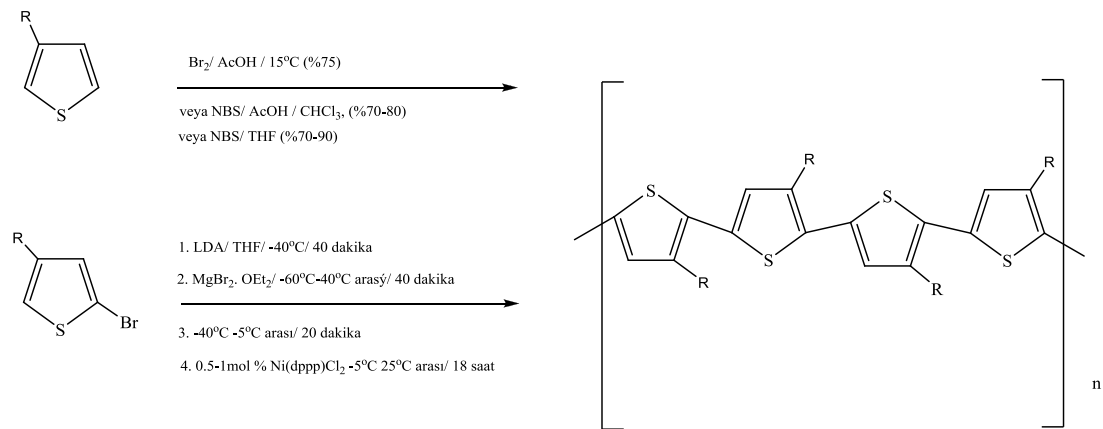
Çizelge 1.2’de farklı araştırmacılar tarafından yapılan farklı oksidatif polimerizasyon ile sentezlenen dop haldeki politiyofenlerin iletkenlikleri gösterilmiştir. Çizelgede politiyofenin iletkenlik gücünün seçilen dopant türüne bağlı olarak 10⁻⁴-10⁻³ S/cm arasında değiştiği bilinmektedir. Politiyofenin kimyasal polimerizasyonu, elektrokimyasal yöntemle kıyasla iki aşıdan daha avantajlıdır:

- Monomerlerin seçimi daha çok sayıda mümkün olabilir.
- Daha düzgün yapılı sübstüte politiyofenlerin sentezine olanak sağlamak için doğru yükseltgenin kullanılmasıyla gerçekleşir.

1.5.4.2. Metal katalizli kimyasal polimerizasyon

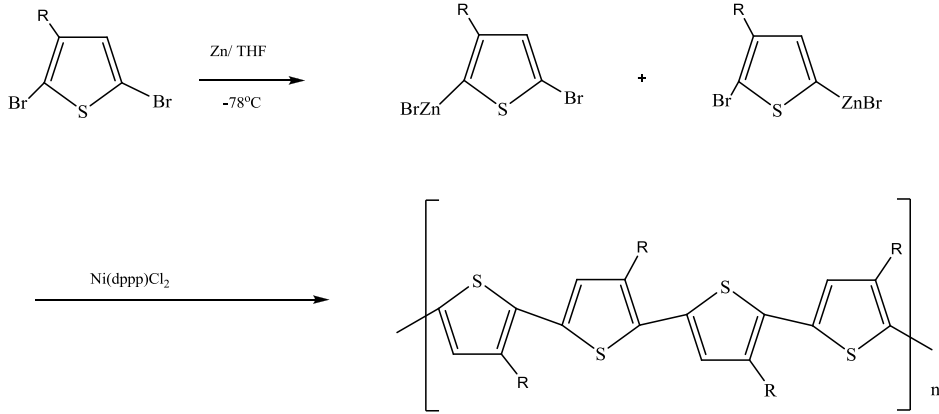
1980 yılında farklı iki araştırma grubu birbirinden bağımsız olarak yaptığı deneysel çalışmaların sonucu ilk metal katalizli polimerizasyon yoluyla politiyofenin türevi 2,5-dibromotiyofeni sentezledi. (Yamamoto ve Ark., 1980) THF içinde magnezyum ve nikel(bipiridin) diklorür, (Lin, Dudek ve Ark., 1980) paladyum, nikel, kobalt tuzlarının katalizörlüğünde THF ortamında magnezyum metalı kullanarak polimerizasyonu gerçekleştirdiler. İlk düzenli dizilim içeren poli alkil tiyofenler de metal katalizli polimerizasyon yöntemiyle McCullough tarafından (1992) sentezlenmiştir. Şekil 1.35'te görüldüğü gibi McCullough yönteminde alkil tiyofen ilk olarak seçimli bromlama ile bromlanır, hemen ardından lityumlanır, metal değişim tepkimesine girer ve son olarak nikel katalizörü varlığında çapraz kenetleme ile % 100 oranında baş-kuyruk-baş-kuyruk şeklinde bağlanmış alkil politiyofenler sentezlenir. Rieke ve Arkadaşları (1993) tarafından yeni bir polimerizasyon yöntemi geliştirilerek, 2,5-dibromo-3-alkiltiyofen oldukça reaktif Rieke çinkosu ile reaksiyona sokularak organometalik izomer karışımı elde edilmiştir. Çok az miktarda polimerizasyon sistemine ilave edilen paladyum katalizörü rastgele dizilimli alkil tiyofenleri oluştururken, nikel katalizörü ise bölgesel düzenliliğe sahip polimer oluşumunu sağlar (Chen ve Ark., 1992).

McCullough Yöntemi:



Şekil 1.35. Alkil tiyofenlerin metal katalizli polimerizasyonu

Rieke Yöntemi:

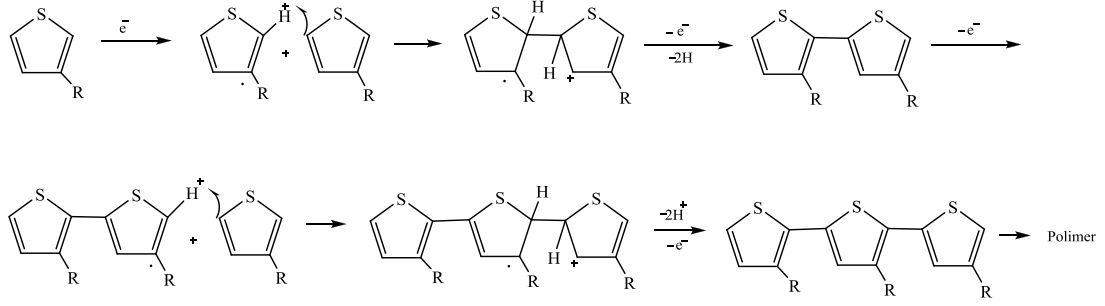


Şekil 1.35. (devam)

Mccullough ve Rieke tarafından yapılan polimerizasyon yöntemleriyle yapısal olarak homojen politiyofenler elde edilse de, polimerizasyon sırasında, çok düşük sıcaklık gerekmesi, ortamdaki su ve oksijenin çok dikkatli bir şekilde uzaklaştırılması ve monomerlerin bromlama basamağının olması gibi olumsuzluklarla karşılaşılacaktır. Diğer bir kimyasal polimerizasyon türü olan demir klorürlü oksidatif polimerizasyon ile daha ılımlı şartlarda polimerizasyon kolaylıkla gerçekleşebilmektedir.

1.5.4.3. Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde ise tiyofen ve bir elektrolit içeren çözeltiliye karşı potansiyel gerilim uygulanır ve anotta bir film halinde politiyofenler oluşur. Elektrokimyasal polimerizasyon, polimeri izole etme ve saflaştırma gerektirmediği için makul bir yöntemdir ancak çapraz bağlanma gibi yapısal bozukluklara neden olabilmektedir.



Şekil 1.36. Politiyofenin elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması (Wallace ve Ark., 2009).

Politiyofenin elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması Şekil 1.36’da görülmektedir. Polimerizasyon sırasında ilk basamak olarak radikal kasyonlar oluşmaktadır ve bu radikal kasyonlar ortamdaki diğer tiyofen monomerlerine saldırarak polimerizasyonu başlatırlar. Büyüme ortamdaki aktif türlerin sürekli monomer katmasıyla ve yeni aktif türlerin oluşumuyla devam edebilir. Yapılan çalışmalar, radikal kasyonların tiyofen ile reaksiyonu sırasında, çok az miktarda ortama ilave edilen bi- ya da ter-tiyofenlerin, polimerizasyon için gerekli potansiyeli düşürdüğünü ve daha düşük potansiyelde yürüdüğü göstermiştir (Wei ve Tian, 1992).

Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan elektrotun cinsi, akım yoğunluğu, sıcaklık, çöz ücü ve elektrolitli, ortamda suyu bulunup bulunmaması ve monomer derişimi gibi şartlar hazırlanan politiyofen filmlerinin kalitesini belirlemektedir (Schopf ve Ark., 1997).

Tiyofen, susuz ortamda çöz ünmesi nedeniyle ancak susuz ortamda polimerleşir. Yapılan çalışmalarda, polimerizasyon esnasında bulunacak % 1 kadar suyun da etkisinden dolayı zincirde hatalı bağlanmalarına ve polimer özelliklerinde bozulmasına neden olduğu bildirilmektedir (Beck ve Barsch, 1993) . Bunlardan başka iki önemli parametre ise monomerin yapısı ve uygulanan gerilimdir. Tiyofen halkalı sistemindeki elektron yoğunluğu monomerlerin yükseltgenmesi için uygulanması gereken potansiyeli etkilemektedir. Genelde elektron veren gruplar gerekli yükseltgenme potansiyelini düşürürken, elektron çeken gruplar potansiyeli

artırmaktadır. Örneğin, asetonitril ortamında, tetra butilamonyum tetrafloroborat elektroliti ortamda süstüte olmayan tiyofen 1,7 V dolayında polimerleşirken, 3-metil tiyofen 1,5 V dolaylarında polimerleşmektedir. Tiyofen halkasının α -karbonunda gözlenen dallanmalar tiyofen polimerizasyonunu inhibe etmektedir (Roncali ve Ark., 1987). Bu olaya 'politiyofen paradoksu'denilmektedir. Çoğu tiyofen monomerinin yükseltgenme potansiyeli, polimerik ürünün yükseltgenme potansiyelinden daha büyüktür. Bir başka deyişle, polimer geri dönüşümsüz olarak yükseltgenir ve polimerizasyon hızıyla paralel olarak tekrar parçalanır. Bu durum tiyofen için oldukça büyük olumsuzluk oluşturmakta ve birçok tiyofen türevinin elektrokimyasal yöntem ile polimerleşmesini engellemektedir.



2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan kimyasal maddeler

3-Bromo tiyofen, Ferrosen boronik asit, 2-Metoksifenilboronik asit, 4-Metoksifenil boronik asit, p-tolil boronik asit, 4-Vinil fenil boronik asit, 2-Tiyenil boronik asit, 3-Tiyenil boronik asit, 2-Furanil boronik asit, 1,4-Dioksan, K_2CO_3 , $Pd(dppf)_2Cl_2$, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, NaOH, Dimetoksi etan, Hekzan, Kloroform, Etil asetat, su, Na_2SO_4 .

2.2. Kullanılan Cihazlar

- 1) Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu 1H -NMR, ^{13}C -NMR spektroskopik metotlar ile yapılmıştır. NMR için 400 MHz'lik NMR cihazları (Bruker Ultrashield Superconducting 400 MHz sıvı NMR cihazı) kullanılmıştır.
- 2) Soğutucu, ayırma ve damlatma hunisi, tabakalı kolon, silika.
- 3) Dönerli buharlaştırıcı.
- 4) Yağ banyosu, manyetik ısıtıcı ve karıştırıcı
- 5) Elektronik terazi, çift boyunlu balon, enjektör.
- 6) TLC cihazı, TLC plakası, tank.

2.3. 3-Bromo Tiyofen'in Aril / Heteroaril Bileşiklerinin Sentezi için Genel Metot

Aril/heteroaril boronik asit bileşiğinden (2.5 mmol) çift boyunlu balona alınıp 1,4-dioksan (10 mL) içinde oda sıcaklığında çözüldü. Balon içerisine sırasıyla K_2CO_3 (1 M, 10 mL) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0,25 mmol) katalizörü ilave edildi. Manyetik karıştırıcıda bir süre karıştırıldıktan sonra kap içerisine sırasıyla 3-Bromo tiyofen (2.5 mmol), NaOH (3 M, 5 mL) ve DME (8 mL) eklendi. Yağ banyosu içerisinde $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat reaksiyona bırakıldı. Reaksiyon sonrasında oda sıcaklığında soğutuldu. 15 mL'lik CH_2Cl_2 veya $CHCl_3$ ile 3 kez ekstraksiyon yapılarak ayırma hunisi ile ayrıldı. Organik faz susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Düşük basınç altında dönerli buharlaştırıcıda çözücüsü uçuruldu. Az miktarda hekzan veya kloroform

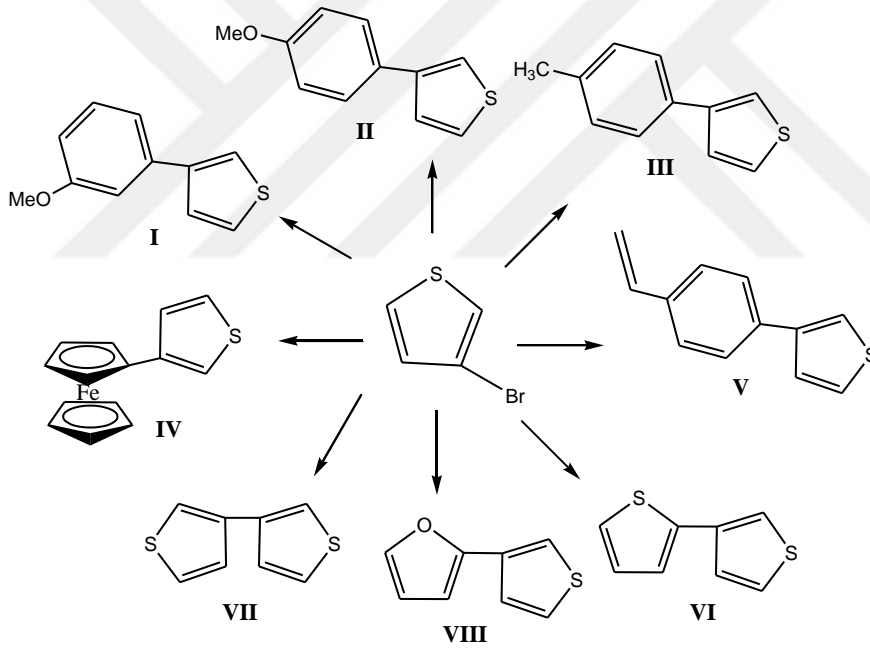
içinde çözündü. Kolondan saf hekzan veya hekzan:etil asetat sisteminde yürütülerek saflaştırıldı. TLC kağıdını iyi-ce inceledikten sonra aynı noktaları seçip topladığımız maddeden çözümü u çürüldü. Elde edilen ürünler $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi ile karakterize edildi.



3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Sentezlenen Tiyofen Bileşikleri

3-Bromotiyofen ve aril/heteroaril boronik asit bileşikleri arasında Suzuki Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu ile Şekil 3.1. 'de verilen tiyofenil bileşiklerinin sentezlenmesi planlanmıştır. 3-bromotiyofen bileşiği ile değişik boronik asit türevlerinin tepkimesi sonucunda dört saf tiyofen türevi (I-IV) elde edilmiştir. Her ne kadar V-VIII bileşiklerinin sentezleri de hedeflenmiş olsa da tepkime sonucunda saf olarak elde edilemediği tesbit edilmiştir.



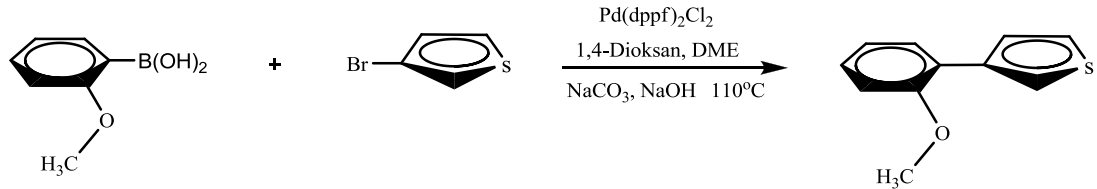
Şekil 3.1. 3-Bromotiyofenle elde edilen tiyofenil bileşikleri

Çizelge 3.1. Sentezlenen Tiyofen Bileşikleri ve Verimleri

	Bileşik Adı	Verim (%)		Bileşik Adı	Verim (%)
I	3-(2-Metoksifenil)Tiyofen	60	II	3-(4-Metoksifenil)Tiyofen	52
III	3-(4-tolil)Tiyofen	41	IV	3-ferroseniltiyofen	48

3.1.1. 3-(2-Metoksifenil)Tiyofen Bileşiğinin Sentezi

Çift boyunlu balona 7 mL 1,4-dioksan içine, 3-Bromo tiyofen (2 mmol, 0.23 mL), 2-metoksifenil boronik asit (2 mmol, 0.38 g), Pd(dppf)₂Cl₂ (0.1 mol, 0.15 g) katalizörü ve Na₂CO₃ (7 mL, 0.138 M) eklendi. Karışım 110 °C’da 24 saat süreyle geri soğutucu altında karıştırıldı. Tepkime sonunda kloform (3x25 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Flash kolon kromatografisi (yürütücü faz: saf hekzan) kullanılarak saf ürün elde edildi (285mg ürün, 60 % verim). Reaksiyona ait tepkime denklemi Şekil 3.2.’de verilmiştir.

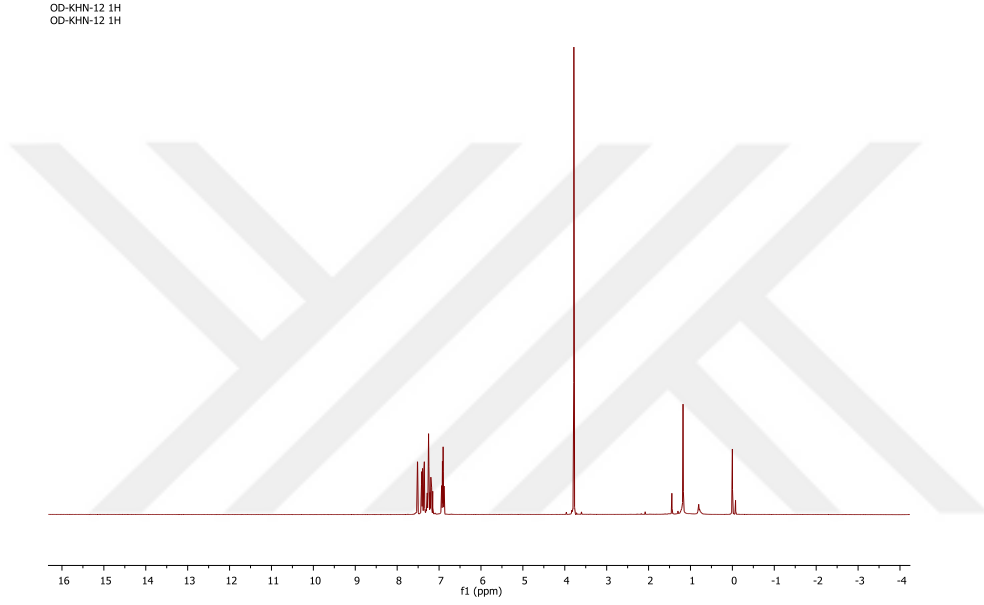


Şekil 3.2. 3-(2-Metoksifenil)Tiyofen Bileşiğinin Elde Edilişi

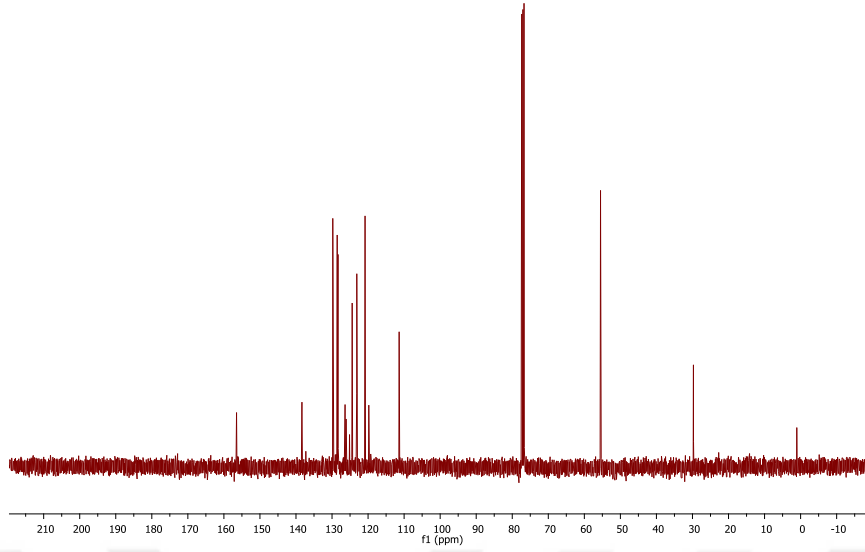
¹H-NMR (CDCl₃, ppm) : δ 7.52 (m, 1H), 7.4 (m, 1H), 7.36 (m, 1H), 7.26 (m, 1H), 7.18 (m, 1H), 6.91 (m, 2H), 3.78 (3H, -OCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm) : δ 157.50, 138.4, 129.8, 128.6, 128.3, 126.3, 124.4, 123.1, 120.8, 119.8, 55.6 (-OCH₃).

3-(2-Metoksifenil)Tiyofen Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 6.91-7.52-ppm aralığında mono-süstitue 2-Metoksifenil ve tiyofen grubuna ait aromatik sinyaller görülmektedir. 3.78 ppm de ise çok bariz bir şekilde metoksi grubuna ait hidrojenlerin tekli sinyal olarak ortaya çıktığı görülmektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise 119.8-157.50 ppm aralığında 2-Metoksifenil ve tiyofene ait aromatik karbonlara ait sinyaller görülmektedir. Metoksi grubuna ait karbon sinyali ise 55.6 ppm de sinyal vermiştir.



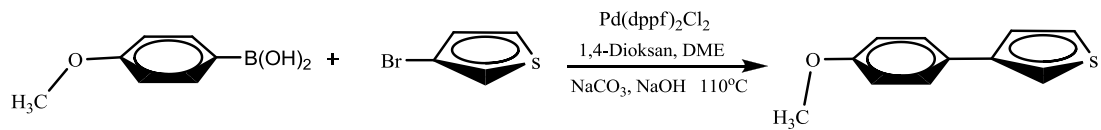
Şekil 3.3. 3-(2-Metoksifenil)Tiyofen Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 3.4. 3-(2-Metoksifenil)Tiyofen Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

3.1.2. 3-(4-Metoksifenil)Tiyofen Bileşiğinin Sentezi

Çift boyunlu balona 7 mL 1,4–dioksan içine, 3-Bromo tiyofen (2 mmol, 0.23 mL), 4-Metoksifenil boronik asit (2 mmol, 0.38 g), Pd(dppf)₂Cl₂ (0.1 mol, 0.15 g) katalizörü ve Na₂CO₃ (7 mL, 0.138 M) eklendi. Karışım 110 °C’da 24 saat süreyle geri soğutucu altında karıştırıldı. Tepkime sonunda kloform (3x25 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Flash kolon kromatografisi (yürütücü faz: saf hekzan) kullanılarak saf ürün elde edildi (247 mg ürün, %52 verim). Reaksiyona ait tepkime denklemi Şekil 3.5’de verilmiştir.

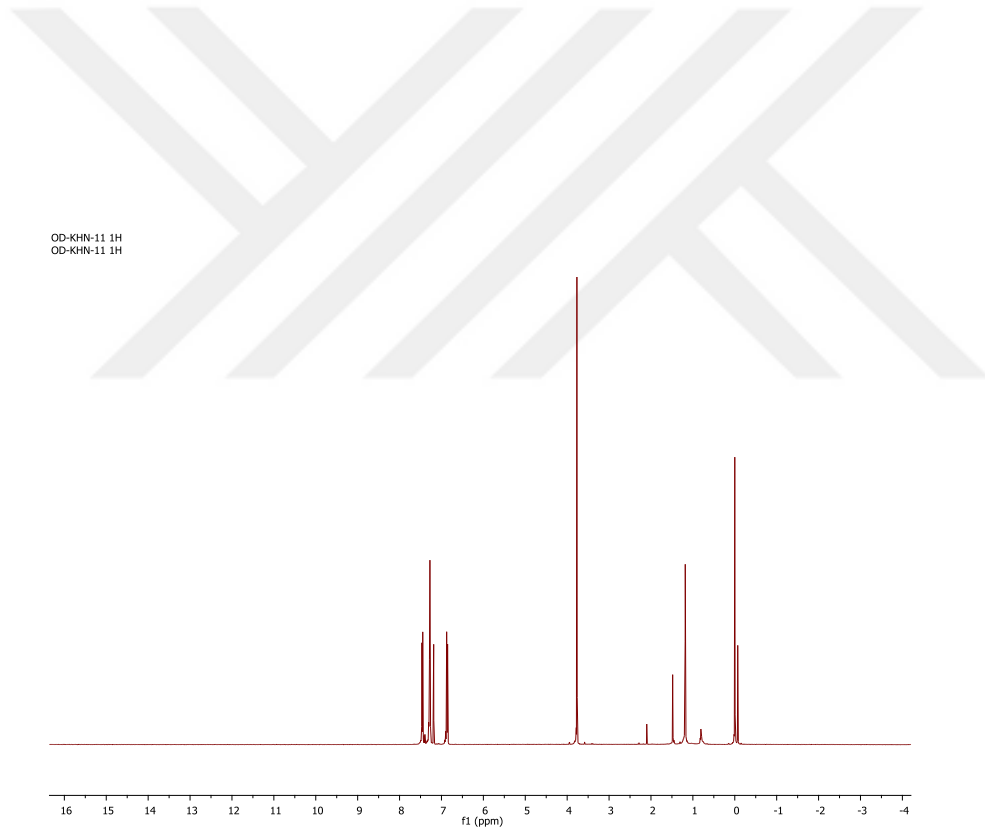


Şekil 3.5. 3-(4-Metoksifenil)Tiyofen Bileşiğinin Sentez Tepkimesi

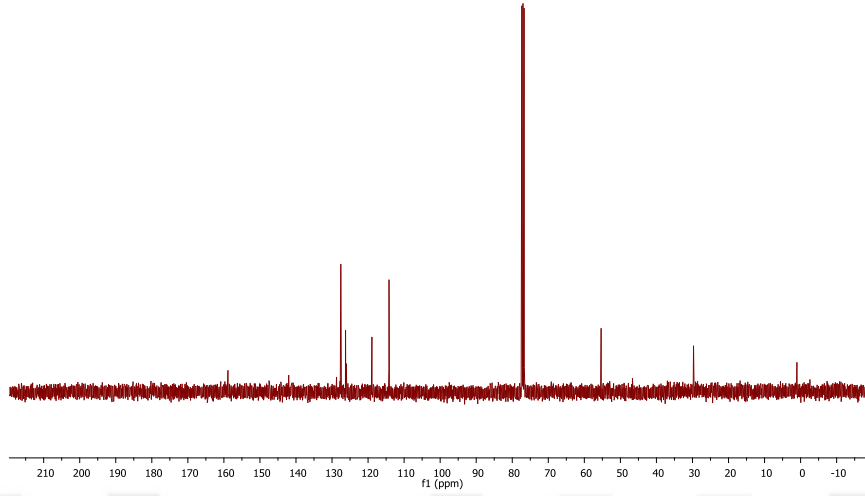
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : δ 7.47 (m, 2H), 7.27 (m, 3H), 6.86 (m, 2H), 3.77 (s, 3H,-
 OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : δ 158.4, 141.5, 129.0, 127.5, 126.3, 118.6, 114.2, 55.3.

3-(4-Metoksifenil)Tiyofen Bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 6.86-7.47 ppm aralğında 2-Metoksifenil ve tiyofen grubuna ait aromatik hidrojenlerin sinyalleri belirgin bir şekilde görölmektedir. Metoksi grubunun tekli sinyali ise 3.77 ppm de tesbit edilmiştir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise 114.20-158.40 ppm aralğında 4-Metoksifenil ve tiyofene ait aromatik karbomların sinyalleri görölmektedir. Metoksi grubuna ait olana keskin sinyal ise 55.3 ppm de göz ölmektedir.



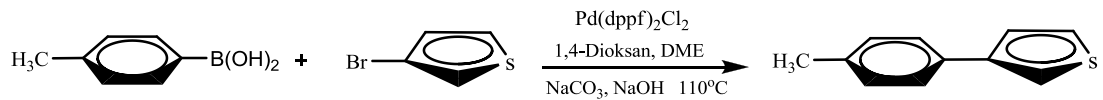
Şekil 3.6. 3-(4-Metoksifenil)Tiyofen Bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 3.7. 3-(4-Metoksifenil)Tiyofen Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

3.1.3. 3-(Para-tolil)Tiyofen Bileşiğinin Sentezi

Çift boyunlu balona 12mL 1,4–dioksan içine, 3-Bromo tiyofen (2 mmol, 0.23 mL), p-tolil boronik asit (2 mmol, 0.272 g), Pd(dppf)₂Cl₂ (0.1 mol, 0.15 g) katalizörü ve K₂CO₃ (10 mmol, 1.4g , 14ml H₂O) eklendi. Karışım 110 °C’da 24 saat süreyle geri soğutucu altında karıştırıldı. Tepkime sonunda kloroform (3x25 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Flash kolon kromatografisi (yürütücü faz: saf hekzan) kullanılarak saf ürün elde edildi (142.9 mg ürün, % 41verim). Reaksiyona ait tepkime denklemi Şekil 3.8’de verilmiştir.

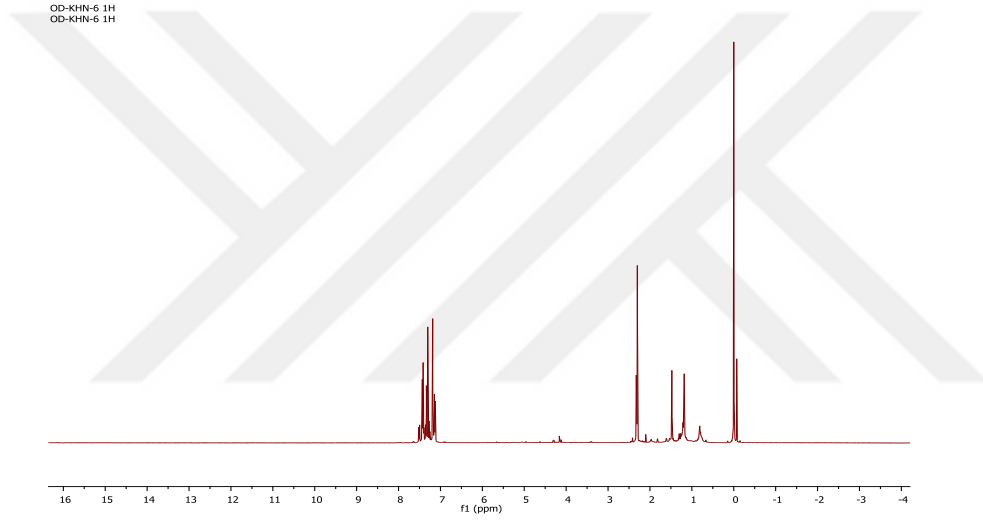


Şekil 3.8. 3-(para-tolil)Tiyofen Bileşiğinin Sentez Tepkimesi

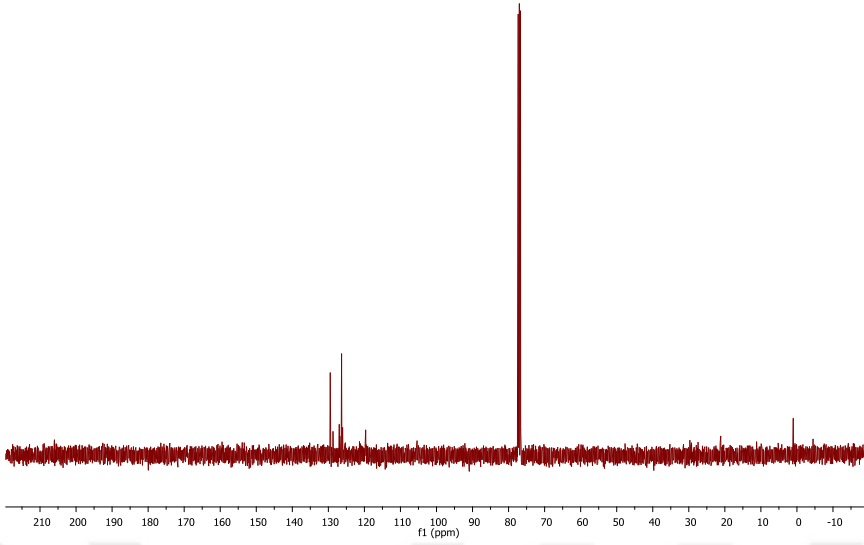
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : 7.52-7.12 (m, 7H), 2.3 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ph}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 129.5, 128.7, 127.0, 126.8, 126.4, 126.0, 119.8, 21.4

3-(Para-tolil)tiyofen bileşığının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 7.52-7.12 ppm aralığında p-toluen ve tiyofenin aromatik hidrojenleri ve 2.3 ppm de metil grubunun tekli sinyali görülmektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise 119.8 -129.5 ppm aralığında aromatik karbonlar ve 21.4 ppm de metil karbonu sinyal vermiştir.



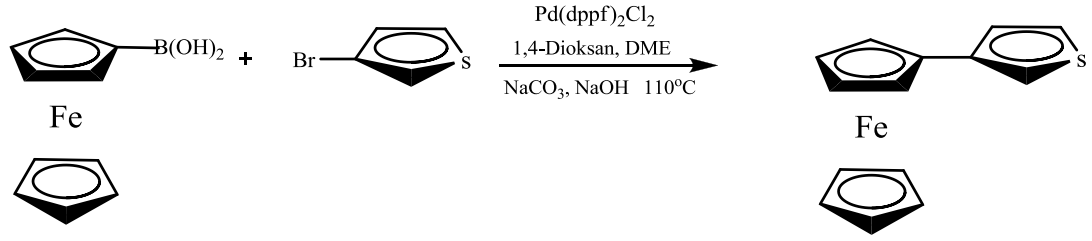
Şekil 3.9. 3-(p-tolil)Tiyofen Bileşığının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 3.10. 3-(p-tolil)Tiyofen Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

3.1.4. 3-Ferrosenil Tiyofen Bileşiğinin Sentezi

Çift boyunlu balona 10 mL 1,4–dioksan içine, 3-Bromo tiyofen (1 mmol, 0.12 mL), ferrosen boronik asit (1 mmol, 0.23 g), $\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2$ (0.1 mol, 0.058 g) katalizörü ve K_2CO_3 (0.7g, 5ml H_2O) eklendi. Karışım 110°C 'da 24 saat süreyle geri soğutucu altında karıştırıldı. Tepkime sonunda kloform (3x25 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Flash kolon kromatografisi (yürütücü faz: saf hekzan) kullanılarak saf ürün elde edildi (128 mg ürün, %48 verim). Reaksiyona ait tepkime denklemi Şekil 3.11.'de verilmiştir.

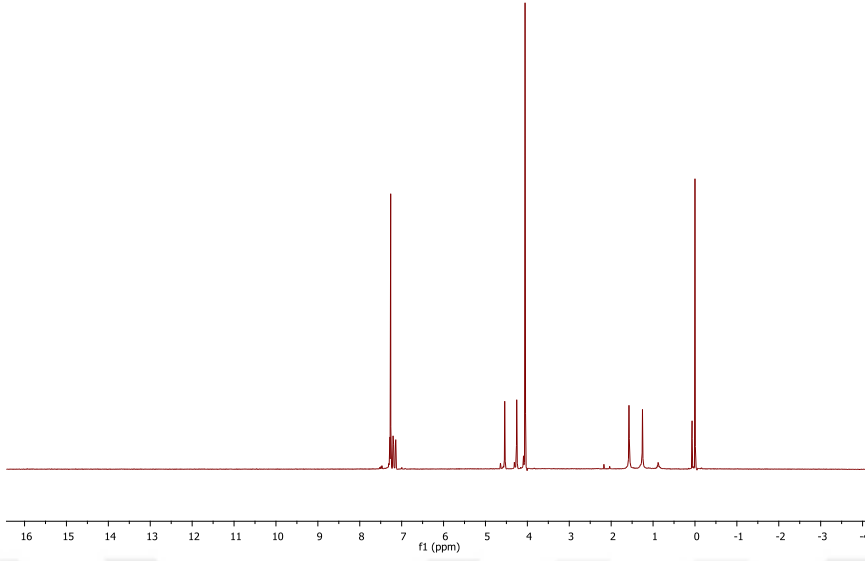


Şekil 3.11. 3-Ferrosenil Tiyofen Bileşiğinin Tepkimesi

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 7.14-7.29 (m, 3H, tiyofen H), 4.55 (s, 2H, Fc-H), 4.25 (s, 2H, Fc-H), 4.05 (s, 5H, Fc-H).

3-Ferrosenil Tiyofen Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde mono-sübstitüferrosene ait 3 farklı tipte hidrojen sinyali görülmüştür. Bunlar 4.25 ve 4.55 ppm de ikişer hidrojeni ihtiva eden sinyaller ve sübstitüe olmamış siklopentadienil anyonuna ait (ferrosenin alt kısmındaki halka) sinyal ise 4.05 ppm de ortaya çıkmıştır. Tiyofene ait aromatik sinyaller ise yaklaşık olarak 7. 22 ppm de ortaya çıkmıştır. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise ppm aralığında ferrosene ait sinyaller, ppm aralığında ise tiyofen grubuna ait sinyaller görülmektedir.

OD-KHN1 1H
OD-KHN1 1H

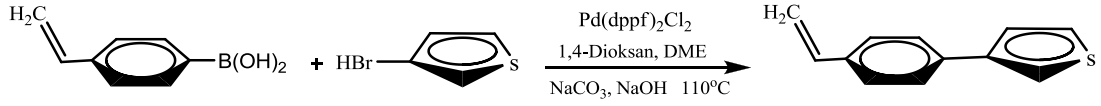


Şekil 3.12. 3-Ferrosenil Tiyofen Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.2. Deneme Yapılan Diğer Tepkimeler

3.2.1. 3-(4-Vinilfenil)Tiyofen Tepkimesi

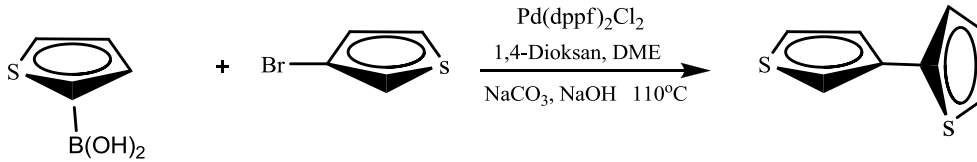
Reaksiyon, 3-Bromotiyofen ile 4-Vinilfenil boronik asit arasında, Pd(dppf)₂Cl₂ katalizörü varlığında, 1,4-dioksan çözücüsünde 110 °C'da altında 24 saat süreyle gerçekleştirildi. Kloform ile ekstraksiyon yapılarak yıkandı. Kolondan saf hekzan sisteminde yürütüldü. Reaksiyon sonucunu inceledikten sonra düşünüldüğü saf maddeyi elde edilemediğimiz ortaya çıktı. Reaksiyona ait tepkime denklemi Şekil 3.13'de verilmiştir.



Şekil 3.13. 3-(4-Vinilfenil)Tiyofen Bileşiğinin Tepkimesi

3.2.2. 3-(2-Tiyenil)Tiyofen Tepkimesi

Reaksiyon, 3-Bromotiyofen ile 2-Tiyenil boronik asit arasında, $\text{Pd(dppf)}_2\text{Cl}_2$ katalizörü varlığında, 1,4-dioksan çöz ü ç ü s ü i çinde $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'da altında 24 saat süreyle gerçekleştirildi. Kloform ile ekstraksiyon yapılarak yıkandı. Kolondan saf hekzan sisteminde yürütüldü. Reaksiyon sonucunu inceledikten sonra düşünüldüğü saf maddeyi elde edilemediğimiz ortaya çıktı. Reaksiyona ait tepkime denklemi Şekil 3.14'de verilmiştir.

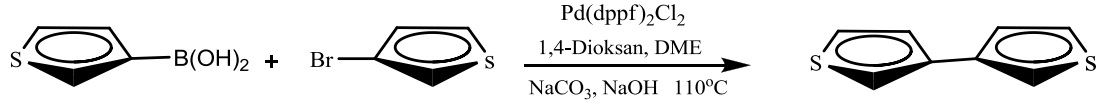


Şekil 3.14. 3-(2-Tiyenil)Tiyofen Bileşiğinin Tepkimesi

3.2.3. 3-(3-Tiyenil)Tiyofen Tepkimesi

Reaksiyon, 3-Bromotiyofen ile 3-Tiyenil boronik asit arasında, $\text{Pd(dppf)}_2\text{Cl}_2$ katalizörü varlığında, 1,4-dioksan çöz ü ç ü s ü i çinde $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'da altında 24 saat süreyle gerçekleştirildi. Kloform ile ekstraksiyon yapılarak yıkandı. Kolondan saf hekzan sisteminde yürütüldü. Reaksiyon sonucunu inceledikten sonra düşünüldüğü saf

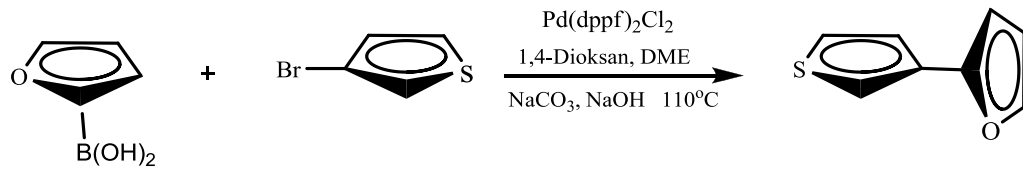
maddeyi elde edilemediğimiz ortaya çıktı. Reaksiyona ait tepkime denklemi Şekil 3.15'te verilmiştir.



Şekil 3.15. 3-(3-Tiyenil)Tiyofen Bileşiğinin Tepkimesi

3.2.4. 3-(2-Furanil)Tiyofen Tepkimesi

Reaksiyon, 3-Bromotiyofen ile 2-Furanil boronik asit arasında, Pd(dppf)₂Cl₂ katalizörü varlığında, 1,4-dioksan çöz üc üs ü i çinde 110 °C'da altında 24 saat süreyle gerçekleştirildi. Kloform ile ekstraksiyon yapılarak yıkandı. Kolondan saf hekzan sisteminde yürütüldü. Reaksiyon sonucunu inceledikten sonra düşünüldüğü saf maddeyi elde edilemediğimiz ortaya çıktı. Reaksiyona ait tepkime denklemi Şekil 3.16'da verilmiştir



Şekil 3.16. 3-(2-Furanil)Tiyofen Bileşiğinin Tepkimesi

Bu tez kapsamında Suzuki çapraz kenetlenme tepkimesi ile sentezlenen aril-tiyofen türevleri yukarıda görüldüğü üzere NMR spektrumları ile yapıları açıklanmaya

alışılmıştır. Bu türevlerinin sentezlenme amacı devam eden projemizde iletken polimer sentezinde monomer olarak kullanmaktır. 3-bromotiyofenin başlangıç maddesi seçilmesinin sebebi 3 numaralı karbona grup bağlandığı zaman tiyofenin elektropolimerizasyonunda herhangi bir negatif etki oluşturmamasıdır. Halbuki 2-sübstitüe tiyofen türevlerinin polimerleşmeye uygun olmadığı literatürde yer almaktadır, çünkü 2-sübstitüe tiyofenlerde elektron konjugasyonu sağlanamamaktadır.



KAYNAKLAR

- Akba O, Durap. F, Aydemir. M, Baysal. A, Güngüm.B, Özkar. S., Leyla, T.Y., “Synthesis and characterization of new bis(diphenylphosphino)aniline ligands and their complexes: X-ray crystal structure of palladium(II) and platinum(II) complexes, and application of palladium(II) complexes as pre-catalysts in Heck and Suzuki cross-coupling reactions”, *J. Organomet. Chem.* 28, 2317-2320, 2009
- Andersson, M.R., Selse, D., Berggren, M., Jaervinen, H., Hjertberg, T., Inganaes, O., Wennerstroem, O and Oesterholm, J. E., “Regioselective Polymerization of 3-(4-octylphenyl)thiophene with $FeCl_3$ ”, *Macromolecules.* 27, 6503, 1994.
- Arvela, R.K., Leadbeater, N.E., Mack, T.L. and Kormos C.M. “Microwave-Promoted Suzuki Coupling Reactions with Organotrifluoroborates in Water Using Ultra-Low Catalyst Loadings”, *Tetrahedron Lett.* 47, 217-220, 2006.
- Aydemir, M., Baysal, A., Güngüm, B., Özkar, S., Leyla, T.Y., 2- ve 4-{N-(difenil fosfino) izopropilanilin-Pd(II) Komplekslerinin} Suzuki ve Heck Kapling Reaksiyonlarında Katalizör Olarak kullanılması. Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakoltesi Kimya Bölümü 21280, Diyarbakır. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakoltesi Kimya Bölümü 06531, Ankara. Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü 06800, Ankara. 2009.
- Baleizao, C., Corma, A., Garcia, H. and Leyva A. “An Oxime–Carbapalladacycle Complex Covalently Anchored to Silica as an Active and Reusable Heterogeneous Catalyst for Suzuki Cross-Coupling in Water”, *Chem. Commun.* 55, 606-607, 2003.
- Baleizao, C., Corma, A., Garcia, H., Leyva, A. “Oxime Carbapalladacycle Covalently Anchored to High Surface Area Inorganic Supports or Polymers as Hetero-

geneous Green Catalysts for the Suzuki Reaction in Water”, *J. Organomet. Chem.* 69, 439, 2004.

Beck, F and Barsch, U., “The role of water in the electrodeposition and doping of polythiophene and two of its derivatives”, *Mac. Chem.* 194, 2725, 1993.

Botella, L., Najera, C., “A Convenient Oxime-Carbapalladacycle-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling of Aryl Chlorides in Water”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 179, 2002.

Celal, T., *Organik Kimya*. Palme Yayın Dağıtım. Ankara. 528-531, 1993.

Cornils, B., Hermann, W.A., “Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds”, Wiley-VCH, Weinheim. 712, 1996.

Chan, H.S.O., Choon, S.N.G., “Synthesis, Characterization and applications of thiophene-based functional polymers”, *Prog. Polym, Sci.* 23, 1167–1231, 1998.

ChenTian, A and Rieke, R.D. “The first regioregular head-to-tail poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a regiorandom isopolymer: nickel versus palladium catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthioph polymerization”, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10087. 1992.

Diaz-Quijada, G.A., Pinto, B.M., and Holdcroft, S., “Regiochemical Analysis of Water soluble Conductive polymers: Sodium poly(i-(3-thienyl)alkanesulfonates)”, *Macromolecules.* 29, 5416, 1996.

Dimitrakopoulos, C.D., Malenfant, P.R.L., *Adv. Mater.* 14, 99, 2002.

Elsenbaumer, R.L., Jen, K-Y., Miller, G.G., Eckhardt, H., Shacklette, L.W., and Jow, R., “Poly (alkyl thiophenes) and poly (substituted heteroaromatic vinylenes): Versatile, Highly Conductive, processible polymers with Tunable Properties.

In Electronic Properties of Conjugated Polymers”, (Eds:Kuzmany,H.; Mehring, M, Roth, S., Springer,). Berlin. 1987.

Freund, M.S., and Bhavana, D., Self-Doped Conducting Polymers. John Wiley and Sons Press. USA. 2007.

Gallazzi, M., “Critical parameters for product quality and yield in the polymerization of 3,3'-didodecyl-2,2':5,5'-terthiophene”, *Synth. Met.* 128, 91, 2002.

Genet, J.P., Savignac, M., “Recent Developments of Palladium(0) Catalyzed Reactions in Aqueous Media”, *J. Org. Chem.* 576, 305-317, 1999.

Gong, J., Liu, G., Du, C., Zhu, Y. and Wu, Y., “Efficient Suzuki Coupling of Aryl Chlorides Catalyzed by Tricyclohexylphosphine Adducts of Cyclopalladated Ferrocenylimines”, *J. Organomet. Chem.* 690, 3963, 2005.

Gök, A., Omastova, M., Yavuz, A.G., “Synthesis and characterization of polythiophenes prepared in the presence of surfactants”, *Synth. Met.* 157, 23–29, 2007.

Grushin, V.V., Alper H., “Transformations of Chloroarenes, Catalyzed by Transition-Metal Complexes”, *Chem. Rev.* 94, 1047, 1994.

Jiang, N., Ragauskas, A J., “Environmentally friendly synthesis of biaryls: Suzuki - reaction of aryl bromides in water at low catalyst loadings”, *Tetrahedron. Lett.* 47, 197-200, 2006.

Jeon, S.S., Yang, S.J., Lee, K.J., and Im, S.S., “A facile and rapid synthesis of unsubstituted polythiophene with high electrical conductivity using binary organic solvents”, *Polymer.* 51, 4069-4076, 2010.

Kotha, S., and Lahiri, K., Kashinath, D., “Recent Applications of the Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction in Organic Synthesis”, *Tetrahedron Lett.* 58, 9633, 2002.

Kürti, L., Czako, B., "Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis", Elsevier Inc. 2005.

Laakso, J., Jarvinen, H., and Skagerberg, B., "Recent developments in the polymerization of 3-alkylthiophenes", *Synth. Met.* 55, 1204-1208, 1993.

Leadbeater, N.E., "Fast, easy, clean chemistry by using water as a solvent and microwave heating: the Suzuki coupling as an illustration", *Chem. Commun.* 23, 2881-2902, 2005.

Lin, J.W.P., and Dudek, L.P.J., "Synthesis and Properties of poly(2,5-thienylene)". - *J Poly Sci-A Poly. Chem.* 18, 2869-2873, 1980.

Lǐ, G.Y., "The First Phosphine Oxide Ligand Precursors for Transition Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions: C-C, C-N, and C-S Bond Formation on Unactivated Aryl Chlorides", *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 1513-1516, 2001.

Lǐ, G.Y., Zheng, G., Noonan, A.F., "Highly active, air-stable versatile Palladium catalysts for C-C, C-N and C-S bond formations via cross-coupling reactions of aryl chlorides", *J. Org. Chem.* 66, 8677-8681, 2001.

Littke, F., Fu, G.C., "A Convenient and General Method for Pd-Catalyzed Suzuki Cross-Couplings of Aryl Chlorides and Arylboronic Acids", *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 3387-3388, 1998.

Mccullough, R.D., and Lowe, R.D., "Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes)", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 10, 70-72, 1992.

Miura, M., "Rational Ligand Design in Constructing Efficient Catalyst Systems for Suzuki-Miyaura Coupling", *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2201, 2004.

- Miyaura, N., and Suzuki, A., "Palladium catalyzed cross coupling reactions of organoboron compounds", *Chem. Rev.* 95, 2457-2483, 1995.
- Naarmann, H., "At all. Science and Applications on Conducting Polymers", *Mac. Chem.* 2345, 1991.
- Nicolas, M., Guittard, F., Geribaldi, S., Synthesis of Stable Super Water-and Oil-Repellent Polythiophene Films. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 2251–2254, 2006.
- Nicolaou, K.C., Bulger, P.G., and Sarlan, D., "Palladium Catalyzed Cross-Coupling Reactions in Total Synthesis". *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 4442, 2005.
- Nicolaou, K.C., Li, H., Body, C.N.C., Ramanjulu, J.M., Yue, T.Y., Natarajan, S., Chu, X.J., Brase, S., and Rubsam, F., "Total Synthesis of Vancomycin—Part 1: Design and Development of Methodology", *J. Chem. Eur.* 5, 2584-2601, 1999.
- Niemi, V.M., Knuutila, P., Osterholm, J.E., and Korvola, J., "Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl₃", *Polymer.* 33, 1559–1562, 1992.
- Old, D.W., Wolfe, J.P., Buchwald, S.L., "A Highly Active Catalyst for Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: Room-Temperature Suzuki Couplings and Amination of Unactivated Aryl Chlorides", *J. Am. Chem. Soc.* 120, 9722-9723, 1998.
- Olinga, T., and Fran, Ois.B., "Kinetics of polymerization of thiophene by FeCl₃ in chloroform and acetonitrile", *Synthetic Metals.* 69, 297-298, 1995.
- Özdemir, I., Çetinkaya, B., Demir, S., Yaşar, S., Suzuki reaction of aryl chlorides using saturated N-heterocarbene ligands. *Heteroatom Chemistry.* 16, 557-561, 2005.
- Paetzold, E., Oehme, G., Fuhramann, H., Richter, M., Eckelt, R., Pohl, M.M., and Kosslick, H., "Comparison of mesoporous silica and alumina supports for pall-

adium-catalyzed carbon–carbon coupling reactions: unexpected high acceleration by supported cetyltrimethylammonium bromide”, *Microporous and Mesoporous Material.* 44-45, 517-522, 2001.

Roderick, B., *The transition metals used in organic synthesis.* Sheffield academic edition. London, 2000.

Roncoli, J., “Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications”, *Chem. Rev.* 92, 711-738, 1992.

Roncali, J., Garreau, R., Yassar, A., Marque, P., Garnier, F., and Lemaire, M., Effects of steric factors on the electrosynthesis and properties of conducting poly(3-alkylthiophenes). *J. Phys. Chem.* 91, 6706, 1987.

Saçak, M., “İletken polimerler. Polimer Kimyası”, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.

Sakurai, H., Tsukuda, T., Hirao, T. 2002. “Pd/C as a Reusable Catalyst for the Coupling Reaction of Halophenols and Arylboronic Acids in Aqueous Media”, *J. Org. Chem.* 67, 2721, 2002.

Sato, M.A., Tanaka, S., and Am, K.J., “Electrochemical preparation of conducting poly(3-methylthiophene)-comparison with polythiophene poly(3-ethylthiophene)”, *Synth. Met.* 14, 279, 1986.

Schopf, G., and Kobmehl, G., “Polythiophenes-Electrically conductive polymers-Introduction”, *Adv. Polym. Sci.* 129, 150–166, 1997.

Shimizu, K., Maruyama, R., Komai, S., Kodama, T., Kitayama, Y. “Pd–Sepiolite Catalyst for Suzuki Coupling Reaction in Water: Structural and Catalytic Investigations”, *J. Catal.* 227, 202, 2004.

Shen, W., “Palladium catalyzed coupling of aryl chlorides with arylboronic acids”, *Tetrahedron Lett.* 38, 5575-5578, 1997.

Smith, G.V. and Notheisz, F. *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*: Academic Press: California, USA, 1995. Smith, M.D., Stepan, A.F., Ramarao, C., Brennan, P.E., Ley, S.V., "Palladium-Containing Perovskites: Recoverable and Reusable Catalysts for Suzuki Couplings", *Chem. Commun.* 2652, 2003.

Suzuki, A., "Recent Advances in the Cross-Coupling Reactions of Organo-boron Derivatives with Organic Electrophiles, 1995–1998", *J. Organomet. Chem.* 576, 147-168, 1999.

Suzuki, A., "Carbon-Carbon Bonding Made Easy", *Chem. Commun.* 4759-4763, 2005.

Szmant, H.H., *Organic Building Block the Chemical Industry*, John Wiley & Sons, New York. 1989.

Teo, S., Weng, Z., ve Andy Hor, T.S., "1,1'-P/O-Ferrocenyl Ligands in Palladium-Catalyzed Suzuki Coupling of Aryl Chlorides", *Organometallics.* 25, 1199-1205, 2006.

Tsuji, J., *Palladium Reagents and Catalysts; Innovations in Organic Synthesis*. Wiley, Chichester. U. K. 1995.

Uozumi, Y., Danjo, H., Hayashi, T., "Cross-Coupling of Aryl Halides and Allyl Acetates with Arylboron Reagents in Water Using an Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalyst", *J. Org. Chem.* 64, 3384-3388, 1999.

Uygun, A., Oksuz, L., Aslan, E., Yavuz, A.G., Sen, S., Omastova, M. "Properties and stability of polythiophenes synthesized in the presence of surfactants", *Chemie listy.* 103, 1-148, 2009..

Uzun, S., *Anilin, 3-Metiltiyofen Ve PiroL Monomerlerinin Asidik Ortamlardaki Davranışları Ve Kimyasal Polimerizasyonları. Yüksek Lisans Tezi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Tokat.* 2006.

- Wallace, G.G., Spinks, G.M., Kane-Maguire, L.A.P., and Teasdale, P R., *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*. CRC Press. United States. 2009.
- Wei, Y., Tian, J., “Agel-permation chromatography study of electrochemically synthesized poly(3-alkylthiophenes)”, *polymer. Chem.* 33, 4872, 1992.
- Whitcombe, N.J., Hii, K.K., Gibson, S. E., “Advances in the Heck chemistry of aryl-bromides and chlorides”, *Tetrahedron. Lett.* 57, 7449–7476, 2001.
- Wolfe, J.P., Buchwald, S.L., “A Highly Active Catalyst for the Room-Temperature Amination and Suzuki Coupling of Aryl Chlorides”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 2413-2416, 1999.
- Wolfe, P., Buchwald, S.L., “Ein hochaktiver Katalysator für Aminierung und Suzuki-Kupplung von Arylchloriden bei Raum Temperatur”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 111, 2570-2573, 1999.
- Xing, Q.Y., Vd., *Genel Organik Kimya*. Pekin Yükseköğretim Basın. Pekin. 2005.
- Yamamoto, T., Sanechika, K., and Yamamoto, A., “Preparation of thermostable and electric-conducting poly(2,5-thienylene)”, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 18, 9–12, 1980.
- Yu, H.W., Shi, J.C., Zhang, H., Yang, P.Y., Wang, X.P. and Jin, Z.L., “Unsymmetric-1,3-disubstituted Imidazolium Salt for Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions of Aryl Bromides”, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 250, 15, 2006.
- Zapf, A., Beller, M., “Palladium/Phosphite Catalyst Systems for Efficient Cross Coupling of Aryl Bromides and Chlorides with Phenylboronic Acid”, *Chem. Eur. J.* 6, 1830-1833, 2000.

Zim, D., Gruber, A.S., Ebeling, G., Dupont, J., Monteiro, A.L. “Sulfur- Containing Palladacycles: Efficient Phosphine-Free Catalyst Precursors for the Suzuki Cross-Coupling Reaction at Room Temperature” *Org. Lett.* 2, 2881, 2000.

