

**Alkenilboron Bileşiklerin Rodyum Katalizli C-H  
Aktivasyon/Karbonilasyon Prosesleri ile İndenon ve  
İndanon Yapılarının Sentezi**

**Proje No: 110T581**

Prof.Dr. Levent Artok  
Fırat Zıyanak

Haziran 2012  
İZMİR

## Önsöz

“Alkenilboron Bileşiklerin Rodyum Katalizli C-H Aktivasyon/Karbonilasyon Prosesleri ile İndenon ve İndanon Yapılarının Sentezi” başlıklı 110T581 no’lu projeyi destekleyen TÜBİTAK’ a teşekkür ederiz.

## İçindekiler

Çizelge Listesi.....	IV
Şema Listesi.....	V
Özet.....	1
Abstract.....	2
1. Giriş.....	3
2. Gereç ve Yöntem.....	4
2.1. Alkenilboron ve alkenil halojenürlerin sentezi.....	4
2.2. Karbonilasyon Tepkimeleri.....	8
2.3. Alkinler ile Tepkimeler.....	8
3. Bulgular ve Tartışma.....	9
4. Sonuç.....	17
Kaynaklar.....	18

## Çizelge Listesi

Çizelge 1. Alkenilbor <b>1</b> bileşğinin rodyum katalizli karbonilasyon tepkimesi.....	10
Çizelge 2. Alkenilboron <b>1</b> bileşğinin difenil asetilen ile rodyum katalizli oksidatif annulasyon tepkimesi.....	13
Çizelge 3. Alkenil bromür <b>11</b> bileşğinin alkinler ile paladyum katalizli tepkimeleri.....	16

## Şema Listesi

Şema 1. Arilboronik asitlerin alkinler ile rodyum katalizli oksidatif annulasyonu (Fukutani, 2011).....	12
Şema 2. Aril iyodür bileşiklerinin alkinler ile paladyum katalizli annulasyonu (Kawasaki, 2003).....	14

## Özet

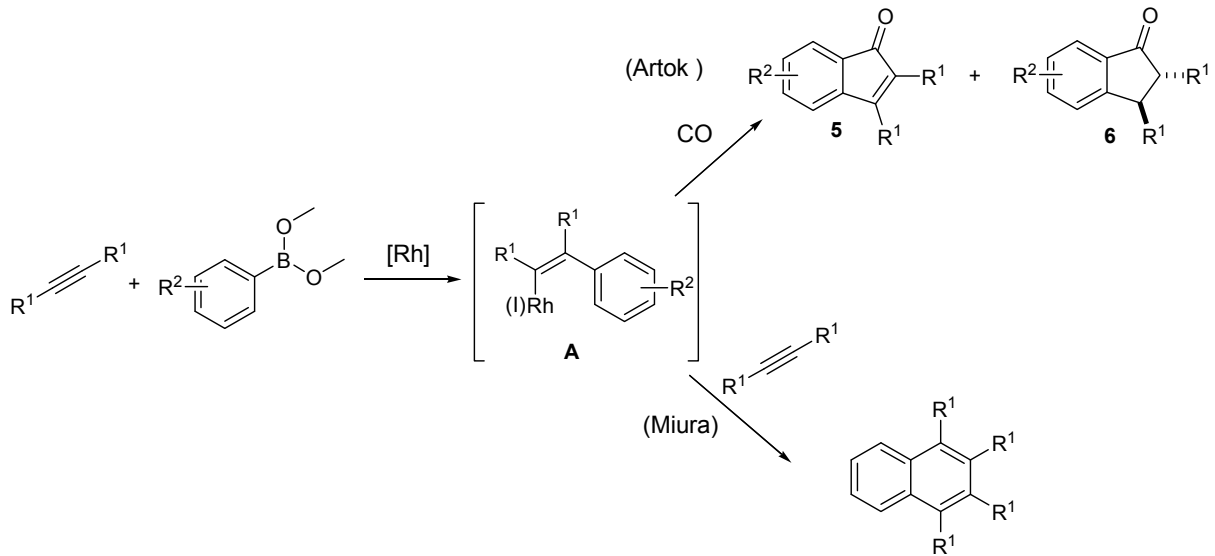
Boron ya da halojenür gruba göre *vicinal* alkenyl karbonunda aril grubu içeren alkenilboron ya da alkenil halojenür bileşikleri CO ya da alkinler ile rodyum ve paladyum katalizli tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Alkenilmetal yapılarının arilboronların ve aril halojenürlerin geçiş metal katalizli annulasyon tepkimelerinde elzem ara yapılar olarak önerilmesi nedeniyle alkenil reaktiflerin alkenilmetal yapılarına dönüşmeleri, alkenilmetallerin CO ya da alkin bileşiklerine katılması ve sonrasında C-H aktivasyonu ile annule ürünler vermesi beklenmektedir. Alkenilboronların rodyum katalizli tepkimeleri annule ürünleri oluşturmuştur. Ancak bu oluşum ile birlikte deboronilasyon ve diğer yan ürünleri de meydana gelmiştir. Alkenil bromürler oksidatif paladyum katalizli tepkimelere reaktif davranmamıştır. Ancak bir alkenil iyodür oligomerik ürünler vermiştir. Bu çalışmanın bulguları önceki annulasyon tepkimelerinde alkenilmetal yapılarının rolünü vurgulayan yorumları sorgulamaktadır.

## Abstract

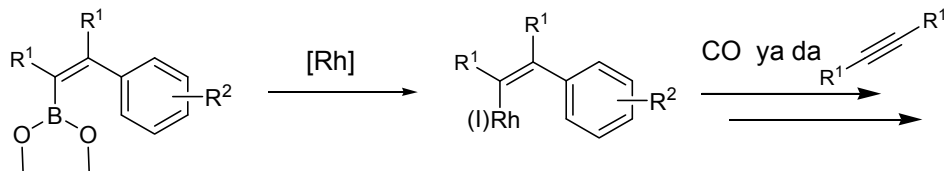
Alkenylborons and alkenyl halides, which bear an aryl group at *vicinal* alkenyl carbon with respect to the boron or halide functionality were subjected to rhodium and palladium catalyzed reactions with CO or alkynes. These alkenyl reagents lead to alkenylmetal species which expected to insert CO or an alkyne compound that follows by C-H activation to yield annulated products, because such alkenylmetal species were proposed to be essential intermediates of the transition metal-catalyzed annulation reactions of arylborons or aryl halides previously. Rhodium-catalyzed reactions of alkenylborons yielded desired annulated products along with deboronylated and other side products. Alkenyl bromides were usually determined to be non-reactive toward oxidative palladium-catalyzed reaction, whereas an alkenyl iodide yielded non-annulated oligomeric products. The results found in this study questions direct role of alkenylmetal species in annulation reactions previously reported.

## 1. Giriş

Alkenilmetal yapıları çeşitli rodyum ve paladyum katalizli annulasyon tepkimelerinde ara yapılar olarak önerilmiştir. Organobor bileşiklerinin alkinlere katılması ile oluşan organorodyum ara yapılarının karbonilasyonu ve annulasyonu ile indenenon ve indanon yapılarının oluşmasında rol aldığı tarafımızdan önerilmiştir (Artok, 2010). Benzer şekilde bu ara yapıların tekrar bir alkin molekülüne katılması ve C-H aktivasyonu ile naftalin türevleri olduğu Miura ve grubu tarafından önerilmiştir (Fukutani, 2009; 2011).

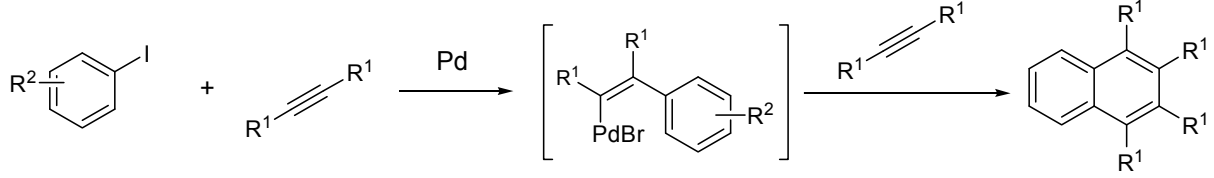


Bu çalışmada alkenilboron **A** ara yapı tipini doğrudan rodyumun alkenilboron bileşikleri ile CO gazının ya da bir alkinin bulunduğu ortamda transmetallasyon tepkimesi ile doğrudan oluşturmayı ve sonrası C-H aktivasyonunu gerektiren annulasyon olasılığını araştırmayı amaçlanmıştır.

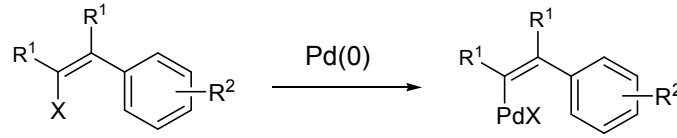




Bir başka çalışmada aril halojenürlerin alkinler ile paladyum katalizli tepkimesinde naftalin türevlerinin sentezi alkenil paladyum ara yapısı üzerinden yürüdüğü önerilmiştir (Kawasaki, 2003).



Bu çalışmada da alkenilpaladyum yapılarını paladyumun alkenil halojenürler ile oksidatif katılma tepkimesi ile doğrudan oluşturup alkinler ile annulasyon olasılığı da araştırılmıştır.

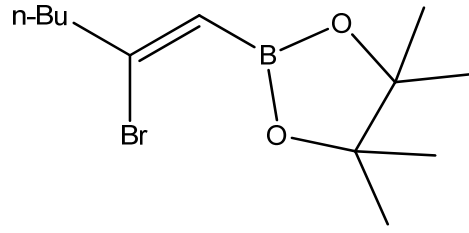


## 2. Araç ve Gereç

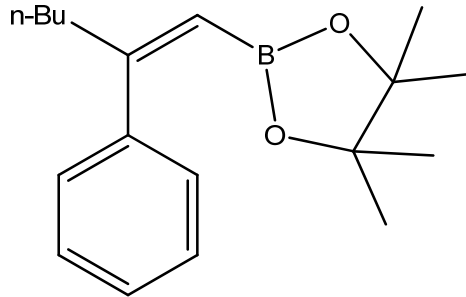
### 2.1. Alkenilboron ve alkenil halojenürlerin sentezi

#### 2-((Z)-2-bromoheks-1-enil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (1) (Wang, 2009):

Kuru diklorometan (10 ml) içerisinde ki 1-hekzin (1,64 g, 20 mmol) çözeltisine, BBr<sub>3</sub> (22 ml, 1,0 M diklorometan içerisinde) -78 °C de argon altında damla damla eklendi. Tepkime karışımı aynı sıcaklıkta 1 saat karıştırıldıktan sonra oda koşullarına ısıtılıp 1 saat karıştırıldı. Karışım tekrar -78 °C ye soğutulup kuru diklorometan (20 ml) içerisinde çözülmüş olan pinakol (2,84 g, 24 mmol) damla damla eklendi ve oda koşullarında 2 saat karıştırıldı. Karışım vakum altında deriştirildikten sonra kolon kromatografi metodu (SiO<sub>2</sub>, hekzan:etil asetat 50:1) ile saflaştırılarak 2-((Z)-2-bromoheks-1-enil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan elde edildi (4,61 g, %80 ). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5,84 (s, 1H), 2,49 (t, J= 8 Hz, 2H), 1,57-1,52 (m, 2H), 1,32-1,24 (m, 14H), 0,88 (t, J= 8 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 145,3, 83,8, 45,1, 30,3, 24,9, 21,7, 13,9. MS (EI, m/z) 289(5, M<sup>+</sup>), 288(5), 246(10), 209(15), 167(50), 123(100), 111(25), 81(90), 67(45).



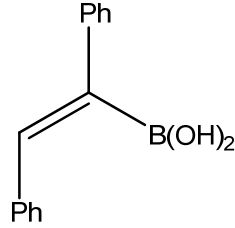
Kuru THF (15 ml) içerisindeki 2-((Z)-2-bromohekz-1-enil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (1,73 g, 6 mmol) ve  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (42 mg, 0,06 mmol) karışımına fenilçinko klorür (fenilmagnezyum bromür ile çinko klorürün kuru THF içerisinde  $0\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta eşit miktarlarda etkileştirilmesi ile elde edilmiştir) (7,2 mmol)  $0\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta argon altında eklendi ve karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Daha sonra tepkime 0,5 M HCl çözeltisi ile ekstrakte edilip organik kısım sırası ile doymuş  $\text{NaHCO}_3$  ve doymuş NaCl çözeltileri ile yıkandı,  $\text{MgSO}_4$  ile kurutuldu ve vakum altında konsantre edildi. Kolon kromatografi metodu ( $\text{SiO}_2$ , hekzan:etil asetat 50:1) ile izole edildi (1,0 g, %58).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,25-7,21 (m, 5H), 5,43 (s, 1H), 2,46 (t,  $J=8$  Hz, 2H), 1,33-1,25 (m, 4H), 1,10 (s, 12H), 0,83 (t,  $J=8$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 162,4, 142,9, 127,9, 127,5, 127,1, 82,9, 40,4, 30,0, 24,6, 22,2, 13,9. MS (EI, m/z) 286 (5,  $\text{M}^+$ ), 244(60), 186(35), 171(45), 158(95), 143(80), 128(75), 105(65), 84(100), 55(45).



**(E)-(1,2-difenilvinil)boronik asit (4) (Cotter, 2007):**

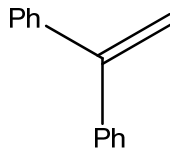
Kuru THF (17,3 ml) içerisindeki *cis*-stilben (250 mg, 1,38 mmol) ve pentametildietilen triamin (PMDTA) (240 mg, 1,38) karışımı argon altında  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  ye soğutuldu ve sekonder-butillityum (2,76 mmol, 1,4 M hekzan içerisinde) damla damla 5 dakikada eklendi. Tepkime karışımı  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  de 2 saat karıştırıldıktan sonra aynı sıcaklıkta triizopropilborat (1,6 ml, 6,9 mmol) damla damla eklendi. Tepkime karışımı oda sıcaklığına geldikten sonra 2,0 M HCl çözeltisi ile sonlandırıldı ve THF vakum altında uzaklaştırıldı, diklorometan (3 x 10 ml) ile ekstrakte edildi. Organik kısım

tekrar 2,0 M HCl çözeltisi ile yıkandıktan sonra MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Elde edilen madde sikloheksan ile yıkanarak saflandırıldı (155 mg, %50) (E.N. 91-93 °C). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,27-7,18 (m, 5H), 7,10 (t, J= 8 Hz, 1H), 6,89 (t, J= 8,2 Hz 2H), 6,69 (dd, J= 0,6, 8,2 Hz, 2H), 6,04 (d, J= 5 Hz, 1H) <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143,5, 140,4, 139,2, 130,1, 129, 9, 128,2, 128,0, 127, 3, 126,8.



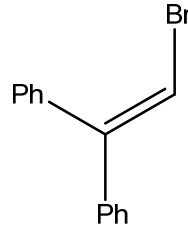
### 2-bromo-1,1-diphenylethene (11) (Fang, 2008):

Kuru THF (50 ml) içerisinde ki metiltrifenilfosfonyum bromür (11,2 g, 31 mmol, kullanılmadan önce 100 °C de 0,2 mmHg da 2 saat kurutuldu) süspansiyonuna n-butillityum (31 mmol, 2,5 M hekzan içerisinde) 0 °C sıcaklıkta argon altında eklendi. Oluşan kırmızı/turuncu çözelti aynı sıcaklıkta 30 dakika karıştırıldı. Tepkime karışımına kuru THF (40 ml) içerisinde benzofenon (4,55 g, 25 mmol) 0 °C de eklendi ve bu sıcaklıkta 2 saat karıştırıldı. Tepkime doygun NH<sub>4</sub>Cl çözeltisi ile sonlandırıldı ve etil asetat ile ekstrakte edildi. Organik kısım doygun NaCl ile yıkandı, MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. 1,1-Difeniletilen kolon kromatografi (SiO<sub>2</sub>, hekzan: etil asetat 20:1) ile saflandırıldı (2,7 g, %60). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,35-7,29 (m, 10H), 5.46 (s, 2H); MS (EI, m/z) 180(95, M<sup>+</sup>), 165(100), 152(20), 89(35), 76(30).



Diklorometan (15 ml) içerisindeki 1,1-difeniletilen (1,8 g, 10 mmol) çözeltisine diklorometan (5 ml ) içerisindeki Br<sub>2</sub> (1,8 g, 10 mmol) 0 °C sıcaklıkta damla damla eklendi. Karışım aynı sıcaklıkta 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına ısıtıldı ve çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Oluşan madde 15 mL benzen içerisinde çözüldü, 4 mL piridin eklendi ve 3 saat boyunca 100 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda koşullarına soğutuldu ve etil asetat ile seyreltildi. Çözelti sırasıyla 1,0 M HCl, doygun NaHCO<sub>3</sub> ve doygun NaCl çözeltileri ile yıkandı,

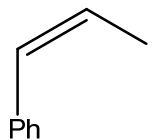
MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu (2,54 g, %98) (Arai, 2008). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz , CDCl<sub>3</sub> ) δ 7,42-7,19 (m, 10H), 6,76 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 147,0, 140,8, 139,2, 129,8, 128,6, 127,8, 105,3; MS (EI, m/z) 259(5, M<sup>+</sup>), 258(5), 178(30), 152(15), 102(30), 77(40), 51(100).



### **(Z)-(2-iyodovinil)benzen (12):**

Trifenilfosfin (13,1 g, 50 mmol) ve diiyodometan (17,4 g, 65 mmol) benzen içerisinde 50 °C de 16 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan beyaz katı İyodometil trifenilfosfonyum iyodür süzüldü ve benzen ile yıkandı, vakum altında fosforpentaoksit üzerinden kurutuldu (23,8 g, %90 verim) (Singh, 1966).

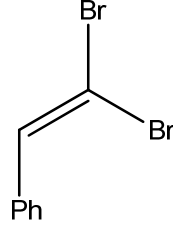
İyodometil trifenilfosfonyum iyodür (10,6 g, 20 mmol) 50 mL kuru THF içerisinde oda koşullarında Ar gazı altında NaHMDS (10 ml, 2M THF içerisinde) ile muamele edildi ve 10 dakika karıştırıldıktan sonra karışım -60 °C sıcaklığa soğutulup 6 mL heksametilfosforamit (HMPA) eklendi. Karışım -78 °C ye soğutulup taze destile edilmiş benzaldehit (1,7 g, 16 mmol) eklendi, 30 dakika karıştırıldı ve oda koşullarına alındıktan sonra karışım dietileter ile ekstrakte edildi, kolon kromatografisi (SiO<sub>2</sub>, hekzan) ile izole edildi (3,4 g, %92) (Z/E oranı 96/4, Gaz kromatografisi ile saptandı) (Stork, 1989). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz , CDCl<sub>3</sub> ) δ 7,64 (d, J=8,0 Hz, 1H), 7,46-7,31 (m, 5H), 6,58 (d, J=16 Hz, 1H); MS (EI, m/z) 230(82, M<sup>+</sup> ), 103(100), 77(89), 51(35).



### **(2,2-Dibromovinil)benzen (13) (Arai, 2008):**

Kuru diklorometan (50 ml) içerisindeki benzaldehit (530 mg, 5 mmol), çözeltisine CBr<sub>4</sub> (2,07 g, 6.25 mmol) ve PPh<sub>3</sub> (3,28 g, 12,5 mmol) eklendi ve karışım 1 saat oda koşullarında argon altında karıştırıldı. Karışım vakum altında konsantre edildi ve

kolon kromatografi (SiO<sub>2</sub> hekzan: etil asetat 20:1) ile saflaştırıldı (1,05 g, %80). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,45-7,43(m, 2H), 7,39 (s, 1H), 7,30-7,22 (m, 3H); MS (EI, m/z) 264(20), 262(30,M<sup>+</sup>), 260(20), 181(10), 102(100), 76(15), 51(20).



## 2.2. Karbonilasyon Tepkimeleri

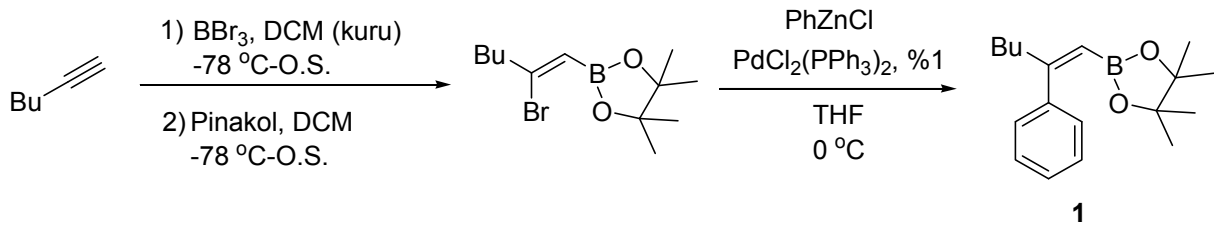
Karbonilasyon tepkimeleri 50 ml hacminde payreks cam içeren bir paslanmaz çelik reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Alkenilboron **1** (1 mmol), hekzadekan (internal standart, 0.15 mmol), rodyum kompleksi (%1,5 mol Rh, alkenilboron miktarına oranla), 10 mL çözücü (degaze, kuru), ve bir magnet reaktöre eklendi. Kapatılan reaktör önce vakumlanarak ve iki defa 5 atm CO verilerek hava içeriği giderildi. Reaktöre CO basıldıktan sonra tepkime sıcaklığına ısıtılmış bir yağ banyosuna daldırıldı ve tepkime süresince magnetik olarak karıştırıldı. Tepkime sonunda gazı boşaltılan reaktör açıldı, etilasetat ile yıkandı ve .Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GK-KS) analizi gerçekleştirildi.

## 2.3. Alkinler ile tepkimeler

Tepkimeler 10 ml hacminde schlenk tüpler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Alkenilboron (0,25 mmol) veya alkenil halojen (0,25 mmol), Rh veya Pd kompleksleri, gerekli katkı maddeleri argon gazı altında şilenk tüpe eklendi. Kullanılan kuru çözügen yine gaz altında schlenk tüpe eklendi ve daha önceden istenilen sıcaklığa ayarlanmış yağ banyosuna daldırıldı ve tepkime süresince belirtilen gaz atmosferinde (balon basıncı) magnetik olarak karıştırıldı. Tepkime sonunda Gaz Kromatografisi ve GK-KS analizleri gerçekleştirildi.

### 3. Bulgular ve Tartışma

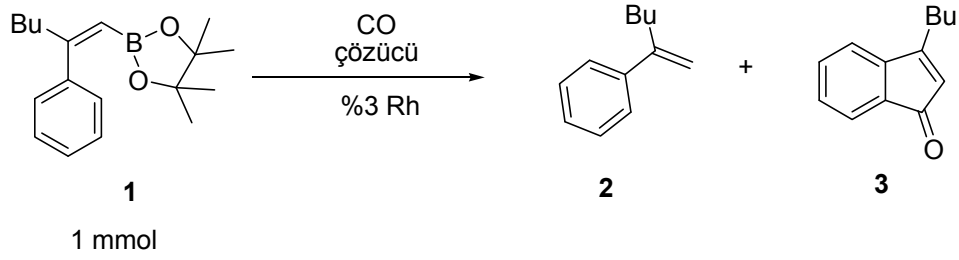
Alkenilboron pinakol **1** bileşiği hekzinin  $\text{BBr}_3$  ile *sin*- modunda *visinal* bromoborlanması, boron pinakol türevine dönüştürülmesi ve sonunda  $\text{PhZnCl}$  ile Negishi tepkimesi kullanılarak bromlu karbonun fenil grubu ile kenetlenmesi ile sentezlenmiştir.



Sentezlenen alkenilbor **1** bileşiği rodyum katalizli karbonilasyon tepkimelerinin optimizasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Başlangıçta önceki çalışmamızda (Artok, 2010) indenon ve indanon yapıları oluşturan organobor ve alkinlerin karbonilasyon tepkimelerinde saptadığımız aktif katalizör olarak saptanan  $[\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4]$  kompleksi kullanılmıştır. Bu katalizör sıcaklık, gaz basıncının ve çözücü tipinin tepkime verimliliğine etkisi incelenmiştir (Çizelge 1, No 1-9). Düşük CO basıncında (1 atm) ve toluen, dioksan gibi çözücülerde tepkime önemli mertebede **1** bileşiğinin deboronasyonu ile sonuçlanarak 2-fenilhekzan yapısını vermiştir. Arzu edilen indenon (**3**) oluşumu çok düşük miktarda gerçekleşmiştir. Daha yüksek CO basınçlarında (10 ve 20 atm) deboronasyon ürünü önemli miktarda azalmasına rağmen çeşitli kompleks yan ürün oluşumlarının artması nedeniyle **3** oluşumu ancak %33 verimlilikte gerçekleşmiştir (No 3, 4). Diğer denenen  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OH}]_2$ ,  $[(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2]$ ,  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$  kompleksleri ile (No 10-14) ve rodyum-fosfin bileşimleri (No 11-18) ile de daha iyi sonuçlar alınamamıştır.

CO yerine karbonilasyon reaktifi olarak önerilen paraformaldehitin bulunduğu ortamda da gerçekleştirilen bir tepkimede indenon oluşumu gözlenmemiştir (Morimoto, 2009).

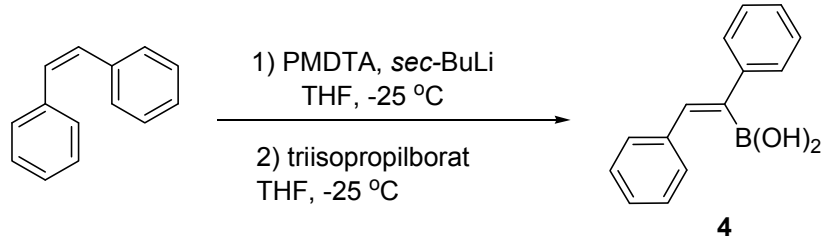
**Çizelge 1.** Alkenilbor 1 bileşiğinin rodyum katalizli karbonilasyon tepkimesi.



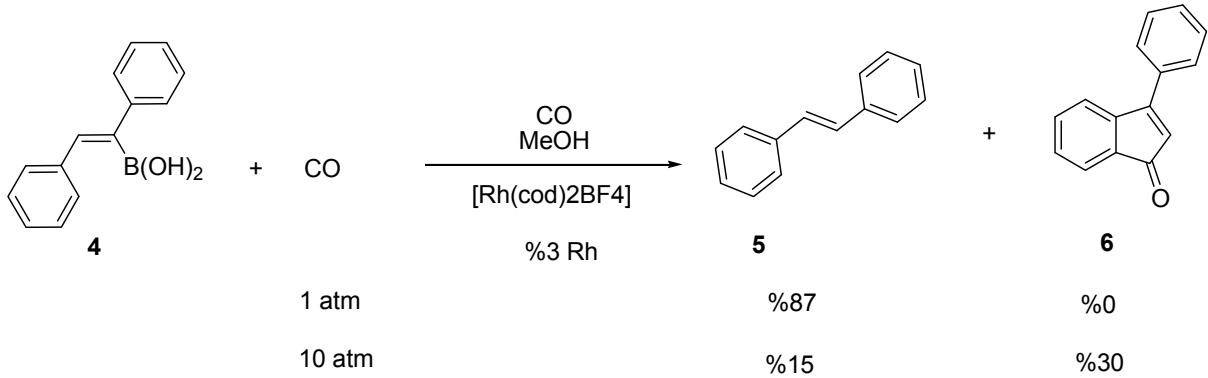
No	Katalizör	CO atm	Çözücü	T, °C	% Dönüşüm	%2	%3
1	[Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> ]	1	MeOH	120	100	80	10
2	[Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> ]	1	Toluen	120	100	81	12
3	[Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> ]	10	MeOH	120	100	10	30
4	[Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> ]	20	MeOH	120	100	13	33
5	[Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> ]	10	MeOH	100	100	70	15
6	[Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> ]	10	Dioksan	120	100	95	5
7	[Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> ]	20	Toluen	120	100	71	17
8	[Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>	20	Toluen	120	100	85	8
9	[Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> ]	10	MeOH	140	100	45	11
10	[Rh(cod)OH] <sub>2</sub>	10	MeOH	120	100	50	15
11	[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	10	MeOH	120	100	60	17
12	[(Cp* <i>RhCl</i> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	10	MeOH	120	100	56	16
13	[Rh(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub>	10	MeOH	120	100	58	14
14	[(Cp* <i>RhCl</i> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>b</sup>	1	DMF	100	52	0	0
15	[Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> ]/PPh <sub>3</sub>	10	MeOH	120	80	50	22
16	[Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> ]/dppe	10	MeOH	120	100	70	20
17	[Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> ]/dppp	10	MeOH	120	100	72	17
18	[Rh(cod)OH] <sub>2</sub> /Segphos <sup>c</sup>	10	Dioksan	120	100	58	8
19	[Rh(cod)OH] <sub>2</sub> /BINAP <sup>d</sup>	Para- formaldehit <sup>e</sup>	Dioksan/ su <sup>f</sup>	100	53	16	0

<sup>a</sup> %10 Rh. <sup>b</sup> 1,5 eşdeğer miktar Cu(OAc)<sub>2</sub> ve %4 oranında AgSbF<sub>6</sub> eklenmiştir. <sup>c</sup> %4 Rh, %2 Segphos. <sup>d</sup> % 2 Rh, %1 BINAP, 2 eşdeğer Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklenmiştir. <sup>e</sup> 3 eşdeğer paraformaldehit. <sup>f</sup> Dioksan/su: 100/1.

Bir başka alkenilboron yapısı (**4**) *cis*-stilbenin önce pentametildietilen triamin (PMDTA) ve BuLi ile sonraki adımda triisopropilborat ile tepkimesi sonucu sentezlenmiştir.

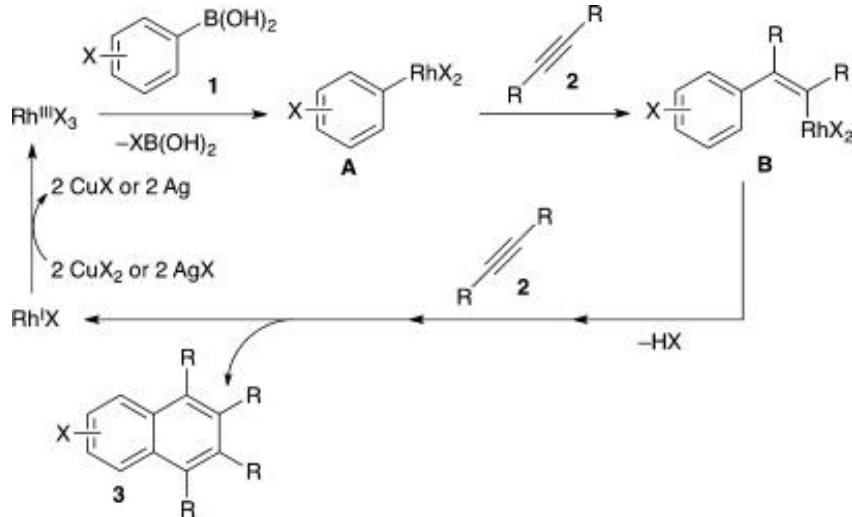


Karbonilasyon tepkimelerinde bileşik **4** ile de bileşik **2** ye kıyasla benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Miura ve grubu arilboronik asitlerin alkinler ile rodyum katalizli oksidatif kenetlenme tepkimeleri ile naftalin türevleri oluştuğunu saptamışlardır (Fukutani, 2011). Tepkime mekanizmalarının alkenilrodyum ara yapısının oluşumu gerektirdiğinden (Şema 1) ve önerdiğimiz projenin alkenilrodyum yapılarının tepkimeleri üzerine olmasından dolayı alkenilboron bileşiklerinin alkinler ile olan tepkimelerini de inceledik.

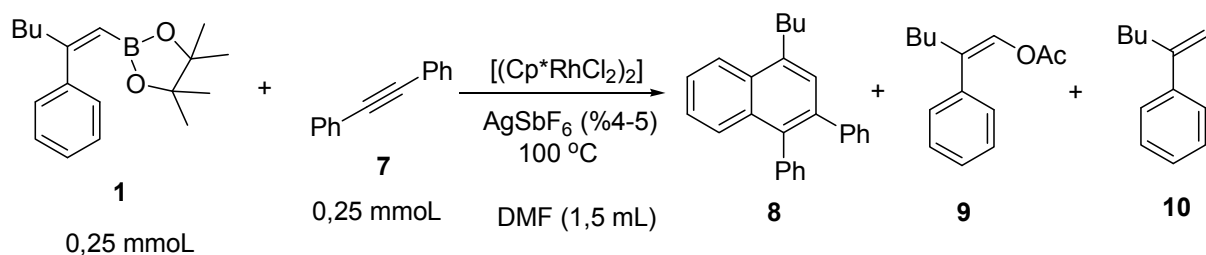




**Şema 1.** Arilboronik asitlerin alkinler ile rodyum katalizli oksidatif annulasyonu (Fukutani, 2011).

Alkenilbor 1 bileşiğinin difenilasetilen ile  $[(Cp^*RhCl_2)_2]$  kompleksinin katalizör olarak,  $Cu(OAc)_2$  nin oksidant olarak kullanıldığı (rodyumu +3 değerliğe yükseltmek amacıyla) ortamda, 100 °C sıcaklıkta argon gazı altındaki tepkimesinde bileşik 1 tamamen dönüşerek %19 oranında annulasyon ürünü (8) ile birlikte %10 oranında deboronasyon ürünü (10), %26 oranında bakırın katalitik etkisi ile bir alkenil asetat (9) ve tanımlanmamış karmaşık yapılar oluşmuştur (Çizelge 2, No 1). Tepkime ortamında %4 oranında  $AgSbF_6$  bulunması bileşik 8 verimliliğini %32 oranına arttırmıştır (No 2). Tepkime atmosferininin  $O_2$  olması 8 bileşiğinin verimine olumsuz etki gösterirken tepkimenin kuru hava ortamında gerçekleştirilmesi verimi %40 oranına arttırmıştır (No 3, 4). Tepkime ortamında organik baz olarak eklenen tetrametiletillen diamin tepkime seçimliliğini olumsuz olarak etkilemiştir (No 5).  $Cu(OAc)_2$  oranının katalitik miktara düşürülmesi alkenilasetat 9 oluşumunu doğal olarak engellemiştir. Ancak 8 oluşumu %32 oranına azalmıştır (No 6). Tepkime sıcaklığının 70 °C sıcaklığa düşürülmesi ya da difenilasetilen yüklemesinin 2 eşdeğer miktara artırılması 8 seçimliliğini azaltmıştır (No 7, 8). Oksidant reaktifler olarak Oxone,  $AgCO_3$  ve  $AgSbF_6$  kullanılması tepkime seçimliliğini daha da düşük seviyelerde kılmıştır (No 11-13).

**Çizelge 2.** Alkenilboron **1** bileşiğinin difenil asetilen ile rodyum katalizli oksidatif annulasyon tepkimesi.

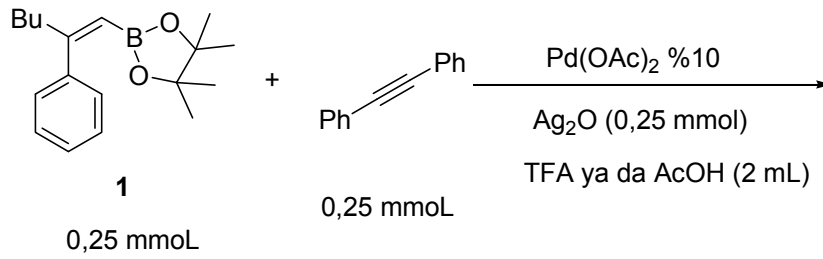


No	Oksidant	Atmosfer	%1	%7	%8	%9	%10
1 <sup>a</sup>	Cu(OAc) <sub>2</sub> (1,5 eşdeğ.)	Ar	0	55	19	26	15
2	Cu(OAc) <sub>2</sub> (1,5 eşdeğ.)	Ar	0	37	32	22	4
3	Cu(OAc) <sub>2</sub> (1,5 eşdeğ.)	O <sub>2</sub>	0	75	14	21	7
4	Cu(OAc) <sub>2</sub> (1,5 eşdeğ.)	Kuru hava	0	30	40	27	14
5 <sup>b</sup>	Cu(OAc) <sub>2</sub> (1,5 eşdeğ.)	Ar	0	72	13	38	11
6	Cu(OAc) <sub>2</sub> (%5)	Kuru hava	0	59	32	0	15
7 <sup>c</sup>	Cu(OAc) <sub>2</sub> (%5)	Kuru hava	0	36	24	0	10
8 <sup>d</sup>	Cu(OAc) <sub>2</sub> (%5)	Kuru hava	0	-	16	0	9
11	Oxone (2 eşdeğ.)	Ar	19	70	0	-	11
12	AgCO <sub>3</sub> (1 eşdeğ.)	Ar	13	49	0	-	16
13	AgSbF <sub>6</sub> (1,5 eşdeğ.)	Ar	5	80	19	-	9

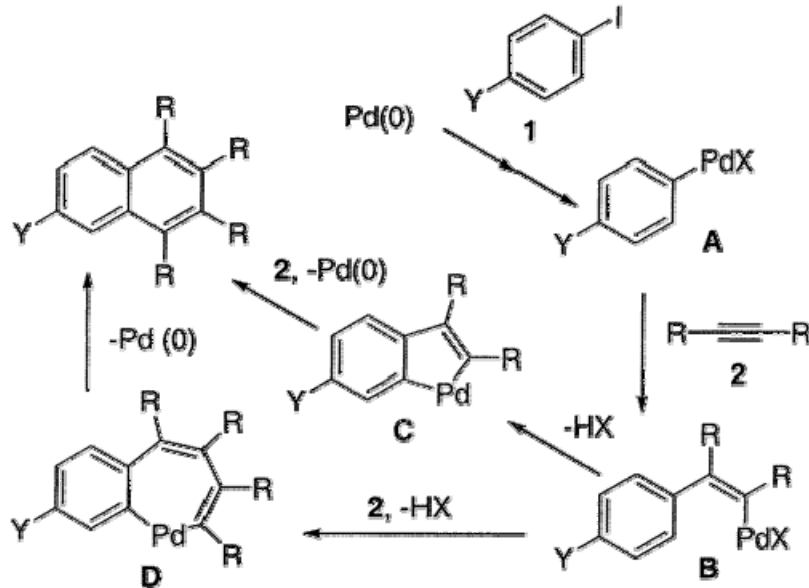
<sup>a</sup> AgSbF<sub>6</sub> eklenmemiştir. <sup>b</sup> Tetrametiletildiamin (0,25 mmol) eklenmiştir. <sup>c</sup> 70 °C. Difenilasetilen miktarı 0,5 mmol dur.

Organoboron bileşiklerinin Pd(II) yapıları ile transmetallasyon tepkimesi ile organopaladyum yapılarını oluşturabildiği iyi bilinmektedir. Ayrıca organopaladyum

yapılarının alkinlere katılabildiği gösterilmiş olması nedeniyle (Oh, 2003) alkenilboron **1** bileşiğinin difenilasetilen ile Pd(II) ortamında tepkimeleri de denenmiştir. Tepkimeler trifloroasetik asit (TFA) ya da asetik asit içerisinde kapalı bir tüpde paladyum bileşiği olarak Pd(OAc)<sub>2</sub>, oksidant olarak ise Ag<sub>2</sub>O kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tepkimeler TFA içerisinde gerçekleştirildiğinde uygulanan tüm tepkime sıcaklıklarında (oda sıcaklığı, 50 ve 100 °C) alkenilboron **1** tamamen tükenmiş ancak kompleks bir karışım vermiştir. Asetik asit içerisinde ise oda sıcaklığında reaktantlar dönüşüm vermemiştir.

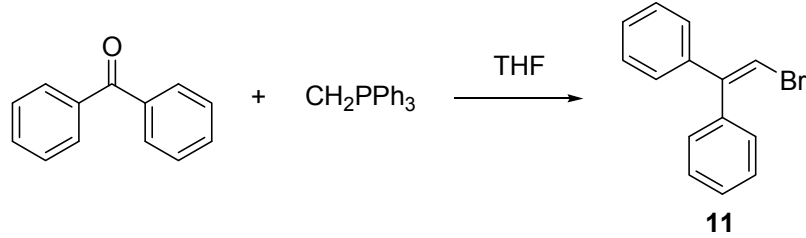


Miura grubu bir başka çalışmalarında aril iyodür bileşiklerinin alkinler ile oksidatif paladyum katalizli ortamda tepkimeye girerek naftalin türevlerini verdiğini saptamışlardı (Kawasaki, 2003). Yine bu tepkimelerin mekanistik izahlarında alkenilpaladyum (**B**) ara yapılarının oluşması gerektiği belirtilmiştir (Şema 2).



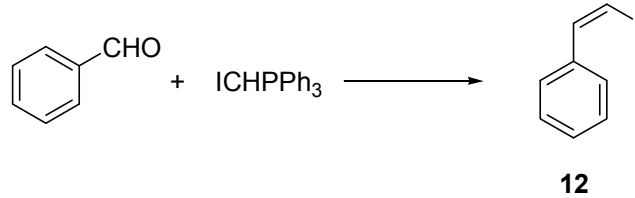
**Şema 2.** Aril iyodür bileşiklerinin alkinler ile paladyum katalizli annulasyonu (Kawasaki, 2003).

Doğrudan alkenilpaladyum yapısı oluşturabilecek bir alkenil bromür (**11**) aşağıdaki şekilde sentezlenmiş ve alkinler ile paladyum katalizli oksidatif tepkimeleri de denenmiştir.

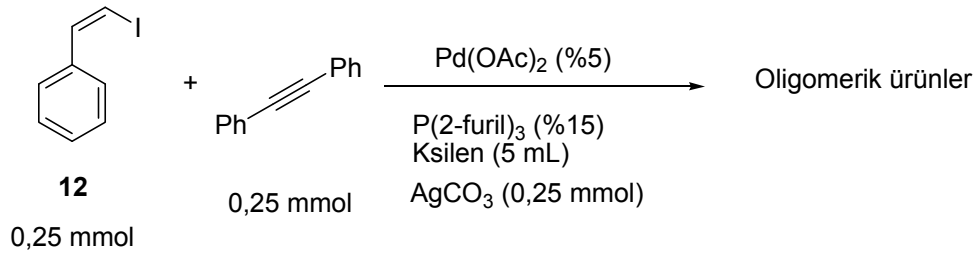


Bu amaçla alkenilboron **11** ve difenil asetilen  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  katalizörü ile çeşitli çözücü ortamında,  $\text{AgCO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  ya da benzokinon oksidant reaktifleri ile birlikte, ligandsız ya da bir fosfin ligandı ile birlikte ısıtılmıştır (Çizelge 3). Ancak çoğunlukla bu koşullarda tepkime vermemişlerdir. Ancak trifloroasetik asit çözügen ortamında tam dönüşüm gözlenmesine rağmen ancak oligomerik yapıda bir kaç yapı oluşumu saptanmıştır (No 7).

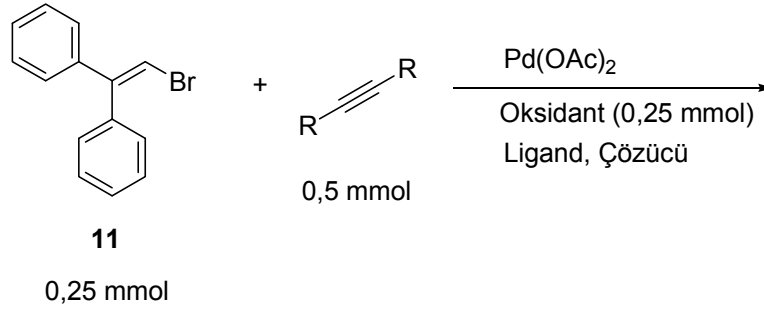
Alkenil iyodür yapılarının alkenil bromürlere kıyasla daha reaktif olabilecekleri düşünülerek 1-((Z)-2-iodovinyl)benzene (**12**) sentezlenmiştir.



Nitekim alkenil iyodür **12** nin difenilasetilen ile tam dönüşüm vermesine rağmen arzu edilen naftalin türevleri değil, oligomerik bir kaç yapı oluşturmuştur.

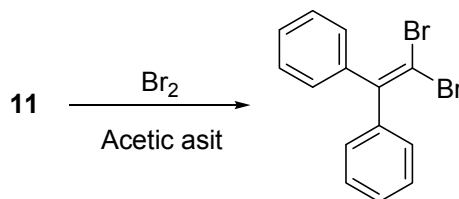


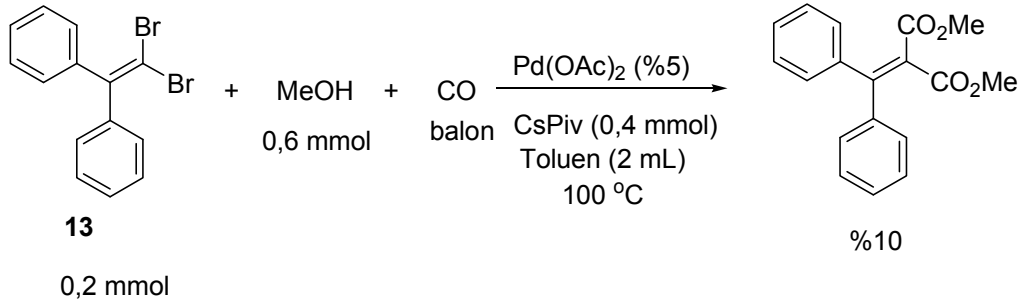
**Çizelge 3.** Alkenil bromür **11** bileşiğinin alkinler ile paladyum katalizli tepkimeleri.



No	R	%Pd	Oksidant	Ligand	Çözücü	T, °C	Sonuç
1	Ph	5	AgCO <sub>3</sub>	-	DMF (2 mL)	100	Dönüşüm ve ürün oluşumu gözlenmedi.
2	Ph	5	Ag <sub>2</sub> O	-	DMF (2 mL)	100	Dönüşüm ve ürün oluşumu gözlenmedi.
3	Ph	5	Benzokininon	-	Toluen (2 mL)	100	Dönüşüm ve ürün oluşumu gözlenmedi.
4	Ph	5	AgCO <sub>3</sub>	P(2-furil) <sub>3</sub> (%15)	Ksilen (5 mL)	80	Dönüşüm ve ürün oluşumu gözlenmedi.
5	Ph	5	AgCO <sub>3</sub>	P(2-furil) <sub>3</sub> (%15)	Ksilen (5 mL)	100	Dönüşüm ve ürün oluşumu gözlenmedi.
6	Ph	5	AgCO <sub>3</sub>	P(2-furil) <sub>3</sub> (%15)	Toluen (5 mL)	100	Dönüşüm ve ürün oluşumu gözlenmedi.
7	Ph	10	Ag <sub>2</sub> O	-	TFA (2 mL)	50	Reaktantlar tükendi. Oligomerik yapılar oluştu.
8	CO <sub>2</sub> Me	5	AgCO <sub>3</sub>	P(2-furil) <sub>3</sub> (%15)	DMF (5 mL)	100	Dönüşüm ve ürün oluşumu gözlenmedi.

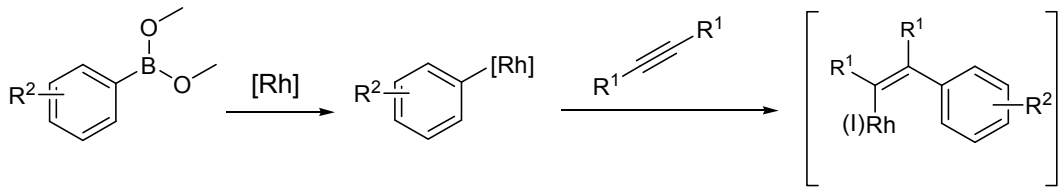
Bir alkenil bromür bileşiğinin Paladyum katalizli tepkimesi ile indenon sentezlenebileceği daha önce gösterilmişti (ref) . Biz de bu yöntemi kullanarak bir geminal dibromo alkenilin metanol ortamında karbonilasyonu ile ester fonksiyonel gruplu naftalin oluşabileceğini düşündük. Sentezlenen **13** bileşiği ile gerçekleştirilen tepkimede yalnızca geminal alkenil diester yapısı oluşmuştur.



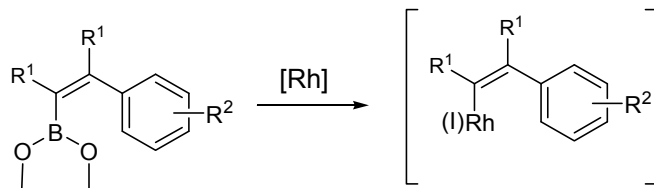


#### 4. Sonuç

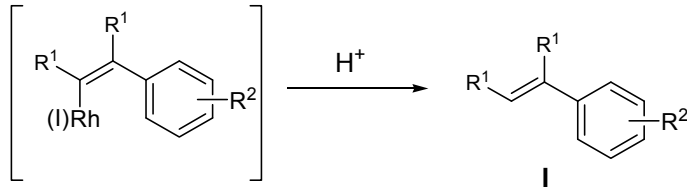
Arilboron bileşiklerinin alkinler ile CO ortamında ya da inert gaz ortamında rodyum katalizli tepkimelerinde alkenilrodyum ara yapılarının rol aldığı önceki çalışmalarda önerilmiştir (Artok, 2010; Fukutani, 2009; 2011). Alkenilrodyum oluşumu arilboron bileşiğinin rodyum ile transmetallasyonu ile arilrodyum yapılarını oluşturması ve bu yapıların alkinlere katılması ile izah edilmiştir.



Bu çalışmamızda benzeri tepkimeler doğrudan ve tek adımda alkenilrodyum yapılarının oluşturulması amaçlanmasından dolayı alkenilboron bileşiklerini kullanılmıştır.



Alkenilboron bileşikleriyle arzu edilen annulasyon ürünlerinin oluşumu yanında önemli oranlarda deboronilasyon (I) ve diğer yan ürünlerin oluşumu gözlenmiştir.



Bu çalışmada elde edilen sonuçlar önceki çalışmalar ile kıyaslandığında alkenilrodyum oluşumu dışında başka bir mekanizmanın ya da alkenilrodyumun protodemeatallasyon adımını engelleyen bir başka faktörün olabileceğini gösterebilmektedir ve bunun anlaşılması başka bir çalışmayı gerektirmektedir.

Bu çalışmada çeşitli annulasyon tepkimelerinde önerilen alkenilpaladyum ara yapılarını oluşturabilecek alkenil halojenürler ile de benzeri tepkimeler gerçekleştirilmiştir. Yine bu tepkimelerde de mekanizmaların basit olarak alkenilpaladyum oluşumu üzerinden izah edilemeyeceği ve başka reaktif yapıların rol aldığı düşünülebilir.

## Kaynaklar

- ARAI, N., Miyaoku, T., Teruya, S., Mori, A., *Tetrahedron Lett.*, 49, 1000, (2008).
- ARTOK, L., Kus, M., Aksın-Artok, Ö., Dege, F. N., Özkılınç, F. Y., *Tetrahedron*, 65, 9125, (2009).
- COTTER, J., Hogan, A.L., O'Shea, D.F., *Org. Lett.*, 2007, 9, (1493).
- FANG, Y., Lautens, M., *J. Org. Chem.*, 73, 538, (2008).
- FUKUTANI, T., Hirano, K., Satoh, T., Miura, M., *Org. Lett.*, 11, 5198, (2009).
- FUKUTANI, T., Hirano, K., Satoh, T., Miura, M., *J. Org. Chem.*, 76, 2867, (2011).
- KAWASAKI, S., Satoh, T., Miura, M., Nomura, M., *J. Org. Chem.*, 68, 6836, (2003).
- MORIMOTO, T., Yamasaki, K., Hirano, A., Tsutsumi, K., Kagawa, N., Kakiuchi, K., Harada, Y., Fukumoto, Y., Chatani, N., Nishioka, T., *Org. Lett.*, 11, 1777, (2009).
- OH, C. H., Jung, H. H., Kim, K. S., Kim, N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 805 (2003).
- SINGH, G., Seferth, D., Heeren, J. K., Grim, S. O., Hughes, W. B., *J. Organometal. Chem.*, 5, 267, (1966).
- STORK, G. ve Zhao, K., *Tetrahedron Lett.*, 30, 2173, (1989).
- WANG, C., Tobram, T., Xu, Z., Negishi, E., *Org. Lett.*, 11, 4092, (2009).

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. LEVENT ARTOK
Proje No:	110T581
Proje Başlığı:	Alkenilboron Bileşiklerin Rodyum Katalizli C-H Aktivasyon/Karbonilasyon Prosesleri İle İndenon Ve İndanon Yapılarının Sentezi
Proje Türü:	Hızlı Destek
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. FEN F. KİMYA B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/01/2011 - 01/01/2012
Onaylanan Bütçe:	25000.0
Harcanan Bütçe:	25000.0
Öz:	Alkenilboron ya da alkenil halojenür bileşikleri CO ya da alkinler ile rodyum ve paladyum katalizli tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Alkenilboronların rodyum katalizli tepkimeleri annule ürünleri oluşturmuştur. Ancak bu oluşum ile birlikte deboronilasyon ve diğer yan ürünleri de meydana gelmiştir. Alkenil bromürler oksidatif paladyum katalizli tepkimelere reaktif davranmamıştır. Ancak bir alkenil iyodür oligomerik ürünler vermiştir. Bu çalışmanın bulguları önceki annulasyon tepkimelerinde alkenilmetal yapılarının rolünü vurgulayan yorumları sorgulamaktadır.
Anahtar Kelimeler:	Annulasyon, alkenilboron, alkenil halojenür, rodyum, paladyum, indenon, naftalin
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır