



4-Vinilbenzil Grubu Taşıyan Benzimidazol Fonksiyonelleştirilmiş PEPPSI tipi Pd(II)NHC Komplekslerinin Dizaynı, Sentezi, Karakterizasyonu ve Doğrudan Arilasyon Reaksiyonundaki Katalitik Aktivitesi

Semra Daşgın¹, Yetkin Gök¹ ve Aydın Aktaş^{2*}

¹ İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Malatya, Türkiye, (ORCID: 0000-0003-1346-0375), dasgensemra@gmail.com

¹ İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Malatya, Türkiye, (ORCID: 0000-0003-3993-7733), yetkin.gok@inonu.edu.tr

^{2*} İnönü Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Malatya, Türkiye (ORCID: 0000-0001-8496-6782), atdin.aktas@inonu.edu.tr

(1st International Conference on Innovative Academic Studies ICIAS 2022, September 10-13, 2022)

(DOI: 10.31590/ejosat.1168351)

ATIF/REFERENCE: Daşgın, S., Gök, Y. & Aktaş, A. (2022). 4-Vinilbenzil Grubu Taşıyan Benzimidazol Fonksiyonelleştirilmiş PEPPSI tipi Pd(II)NHC Komplekslerinin Dizaynı, Sentezi, Karakterizasyonu ve Doğrudan Arilasyon Reaksiyonundaki Katalitik Aktivitesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (40), 7-14.

Öz

Bu çalışma, 4-vinilbenzil grubunu içeren bir dizi benzimidazol fonksiyonelli PEPPSI (PEPPSI, Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization, and Initiation) tipi Pd(II)NHC (NHC, N-heterocyclic Carbene) kompleksinin sentezini ve karakterizasyonunu içerir. Bu kompleksler 4-vinilbenzil grubu taşıyan benzimidazolium tuzları, paladyum klorür (PdCl₂), baz olarak potasyum karbonat (K₂CO₃) ve 3-kloropiridinden sentezlendi. Tüm komplekslerin yapıları ¹H NMR, ¹³C NMR ve FTIR spektroskopik teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Karakterizasyon sonucu elde edilen veriler önerilen formüller ile tutarlıydı. Özellikle NMR spektrumlarında başlangıç materyali olarak kullanılan 4-vinilbenzil grubu taşıyan benzimidazolium tuzlarına ait karakteristik proton ve karbon piklerinin gözlenmemesi, bunu yerine benzimidazolium ligandının palladyum metaline koordinasyonu sonucu karbon NMR spektrumunda daha düşük alanda karbon piklerinin varlığı komplekslerin oluşumunu kanıtlamaktadır. Ayrıca, tüm 4-vinil benzil grubu içeren benzimidazolium fonksiyonelli PEPPSI tipi Pd(II)NHC komplekslerinin doğrudan arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Aril bromürlerin, furan ve tiofen türevi bileşikler ile tepkimelerinde katalizör olarak kullanılan tüm komplekslerin bu reaksiyonlarda orta ve yüksek derecede aktif katalizörler oldukları görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Katalizör, Doğrudan arilasyon, N-heterosiklik karbenler, Paladyum; PEPPSI.

Design, Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in Direct Arylation Reaction of the Benzimidazole-Functionalized PEPPSI-type Pd(II)NHC Complexes bearing 4-Vinylbenzyl Group

Abstract

This study includes the synthesis and characterization of a series of benzimidazole functional PEPPSI (PEPPSI, Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization, and Initiation) type Pd(II)NHC (NHC, N-heterocyclic Carbene) complexes containing the 4-vinylbenzyl group. These complexes were synthesized from benzimidazolium salts bearing 4-vinylbenzyl group, palladium chloride (PdCl₂), potassium carbonate (K₂CO₃) and 3-chloropyridine as a base. The structures of all complexes were characterized using ¹H NMR, ¹³C NMR, and FTIR spectroscopic techniques. The data obtained from characterization were consistent with the proposed formulas. In particular, the absence of characteristic proton and carbon peaks of benzimidazolium salts with 4-vinylbenzyl group used as starting material in NMR spectra, instead of the coordination of benzimidazolium ligand to palladium metal, the presence of carbene peaks in the downfield of the carbon NMR spectrum proves the formation of complexes. In addition, the catalytic activities of all PEPPSI type Pd(II)NHC complexes with benzimidazolium functionalities containing 4-vinylbenzyl groups in direct arylation reactions were investigated. All complexes used as catalysts in the responses of aryl bromides with furan and thiophene derivative compounds were found to be moderately and highly active catalysts in these reactions.

Keywords: Catalyst, Direct arylation, N-heterocyclic carbenes, Palladium; PEPPSI.

1. Giriş

NHC'ler (*N*-heterosiklik karbenler), siklik yapıda en az bir azot atomu içeren heterosiklik bileşiklerdir. Bu ligandlar 1968'den önce gündem dışıydı. Daha sonra 1968'de Wanzlick ve Öfele tarafından bağımsız olarak keşfedildi.(Öfele, 1968; Wanzlick & Schönherr, 1968) Bu dönemlerde kararsız, izole edilmemiş, yüksek enerjili ve kararsız ara ürünler olarak biliniyorlardı. Bu süreç, Arduengo ve arkadaşlarının kararlı ve izole edilebilir Adamantyl (AID) bileşiğini(Arduengo III, Goerlich, Krafczyk & Marshall, 1998; Arduengo III, Harlow & Kline, 1991) keşfettiği 1991 yılına kadar sürdü. Arduengo ve arkadaşlarının bu çok önemli keşfi, NHC ligandları için bir dönüm noktası olmuştur. Bu adımdan sonra, NHC ligandları, organik ve organometalik bileşiklerin sentezinde çok önemliydi.(Crabtree, 2006) NHC ligandlarının güçlü sigma vericisi ve zayıf pi alıcısı özellikleri metal-karben bağının daha uzun süre dayanmasına yardımcı olurken, elektronik ve sterik ayarlanabilirlikleri çekiciliğini artırmıştır.(Danopoulos, Simler & Braunstein, 2019; Fortman & Nolan, 2011; Glorius, 2006; Herrmann, 2002; Hopkinson, Richter, Schedler & Glorius, 2014; Tu, Malineni, Bao & Doetz, 2009) Ayrıca bu ligand sınıfı, kolay hazırlanma yöntemlerinin yanı sıra hava bileşenlerine ve neme karşı kararlılıkları ile de dikkat çekmektedir.(Cazin, 2011)

Periyodik tablodaki hemen hemen tüm geçiş metalleri, NHC ligandları ile kararlı kompleksler oluşturabilir. Bu ligandların ikamelerinin kolay ayarlanması, NHC ligandlarının elektronik yapısını değiştirmeye büyük ölçüde katkı sunar. Böylece metal-NHC komplekslerinin istenilen özelliklerde sentezlenmesi kimyagerlerin işini kolaylaştırmaktadır. İstenilen özelliklere sahip NHC ligandı kullanılarak metal-NHC komplekslerinin hazırlanması, katalizör olarak kullanılan bu komplekslerin katalitik aktiviteleri üzerinde önemli etkilere sahiptir.(Arcı et al, 2011; Herrmann, Schütz, Frey & Herdtweck, 2006) Yeşil kimya açısından yeni nesil ve çevre dostu katalizörlerin çok önemli olduğu bilinmektedir. Metal-NHC kompleksleri, sentez teknikleri ve uygulama alanları açısından yeşil kimya kriterlerini de karşılamaktadır.

NHC ligandı ile birlikte bir piridin türevli ligandı içeren Pd bazlı kompleksler, PEPPSI tipinin Pd(II)NHC kompleksleri olarak bilinir.(Aktaş, Barut Celepci, Gök & Aygün, 2018; O'Brien et al, 2006) Katalitik döngüde bir ko-ligand olarak kullanılan piridin türevinin hızlı eliminasyonu ve ayrıca Pd-karben bağının büyük stabilitesi, bu komplekslerin yüksek katalitik aktivitesi ile ilişkilendirilir.(Organ, Chass, Fang, Hopkinson & Valente, 2008; Price et al, 2017; Shi, Lei & Szostak, 2017; Valente, Pompeo, Sayah & Organ, 2014) PEPPSI tipi Pd(II)NHC komplekslerinin C-C bağ oluşum süreçlerinde katalizör olarak etkinliği ilk olarak Organ ve ark.(Organ, Chass, Fang, Hopkinson & Valente, 2008), bu komplekslerin farklı katalitik aktiviteleri üzerine araştırmaların artmasına neden oldu.(Boztepe, Künkül & Gürbüz, 2020; Gokanapalli, Motakatla & Peddiahgari, 2020; Jiao et al, 2020; Reddy, Anusha & Reddy, (2020)Şimunek, Rybáčková, Svoboda & Kvíčala, 2020; Yingying et al, 2020) Son çalışmalar, Pd(II)NHC komplekslerinin Sonogashira,(Erdemir, Barut Celepci, Aktaş & Gök, 2019). Suzuki-Miyaura,(Aktaş, Barut Celepci, Gök & Aygün, 2018) Mizoroki-Heck (Borah, Saha, Sarma & Das, 2020; İmik, Yaşar & Özdemir, 2019) ve doğrudan arilasyon reaksiyonları gibi C-C birleştirme reaksiyonları için etkili katalizörler olarak çalışabileceğini göstermektedir.

Önemli Pd katalizli reaksiyonlar arasında doğrudan arilasyon, Stille, Sonogashira, Negishi, Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura ve diğer C-C çapraz bağlama işlemleri yer alır. Özellikle farmasötik ve endüstriyel kimyasalların üretimi için aromatik veya heteroatomik moleküllerin sentezi çok önemlidir.(Abbot et al, 2017; Bhardwaj, Divya, Gari, Teja, Yamini & Padmavathi, 2019; Gumber, Abbot, Dhimana & Sharma, 2015; Eicher, Hauptmann & Speicher, 2013; Filimonov, Liu & Tkatchenko, 2017; Kanchan & Rok Lee, 2019; Lvov, Khusniyarov & Shirinian, 2018; Wei et al, 2020) Doğrudan C(sp²)-H arilasyonu, aromatik moleküllerden biarillerin üretilmesi için başarılı bir tekniktir. Ohta ve ark. 19. yüzyılın sonundan önce aril bromürler kullanılarak CH bağlarının bölünmesiyle heteroarenlerin Pd-katalizli arilasyonunu sundu.(Akita et al, 1985) Daha sonra, katalizör olarak Pd'ye dayalı organometalik kompleksler kullanan arillemiş heteroarenlerin üretimi, heteroaren bileşiklerinin "doğrudan arilasyonu" yoluyla gerçekleştirilmiştir.(Ackermann, 2011; Hagui, Doucet & Soulé, 2019).

Furan, tiyofen ve tiyazol türevleri gibi biyolojik olarak aktif heteroaren bileşikleri, farmasötik kimya alanında büyük ilgi görmektedir. Aslında, birçok ilacın bileşiminde bu maddeler bulunur. Önemli ilaçlar arasında Atorvastatin, Canagliflozin, Sapisartan, Raloxifene ve Lapatinib dâhil olmak üzere 5 üyeli bir heteroaren halkasına sahip olanlar vardır.(Beaujuge, Amb & Reynolds, 2010; Beaupe & Leclerc, 2013; Mao, Shi, Soulé & Doucet, 2020; Sonar, Singh, Li, Soh & Dodabalapur, 2010; Usta, Facchetti & Marks, 2011) Bu nedenle, kolayca bulunabilen ve ucuz olan reaktifleri kullanan bu bileşiklere hızlı, basit ve uygun maliyetli erişime sahip olmak çok önemlidir.

Son çalışmalar, PEPPSI tipi Pd(II)NHC komplekslerinin doğrudan arilasyon işlemlerini katalize edebildiğini göstermiştir [Gokanapalli, Motakatla & Peddiahgari, 2020; Jiao et al, 2020; Kim et al, 2021; Song, Zeng, Ma, Xu & Liu, 2020; Türker, Bereket, Barut Celepci, Aktaş & Gök, 2020) Bu çalışmada, 4-vinilbenzil grubu taşıyan bir dizi PEPPSI tipi Pd(II)NHC kompleksi sentezledik. Sentezlenen tüm bileşikler, NMR, FTIR ve elemental analiz teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Bununla birlikte, tüm kompleksler, doğrudan arilasyon reaksiyonlarında orta ve iyi katalitik aktivite sergiledi.

2. Materyal ve Metot

2.1. Yöntem

4-vinilbenzil grubu taşıyan PEPPSI tipi Pd(II)NHC komplekslerini **1a-e** içeren tüm sentezler, standart Schlenk teknikleri kullanılarak alevle kurutulmuş cam kaplarda inert bir atmosfer altında gerçekleştirildi. Diğer tüm reaktifler, Sigma-Aldrich ve Acros Organics Chemical şirketlerinden ticari olarak temin edildi ve daha fazla saflaştırılmadan kullanıldı. Yeni PEPPSI tipi Pd(II)NHC komplekslerinin **1a-e** sentezinde kullanılan başlangıç benzimidazolyum tuzları(Sarı, Aktaş, Taslimi, Gök & Gülçin, 2018) İnönü Üniversitesi Organometalik Araştırma Laboratuvarı'nda sentezlendi. Bir Electrothermal-9200 erime noktası aparatı ile hava altında cam kılcalarda erime noktaları belirlendi. Öte yandan, FT-IR spektrum tahlili, Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresinde 400-4000 cm⁻¹ aralığında kaydedildi. Karbon (¹³C) ve Proton (¹H) NMR spektrumları, dahili referans olarak tetrametilsilan ile CDCl₃ içinde 100 MHz (¹³C), 400 MHz (¹H)'de çalışan bir Bruker Avance III 400 MHz NMR spektrometresi kullanılarak kaydedildi. Tüm reaksiyonlar, 30 m uzunluğunda, 0.32 mm çapında ve 0.25 µm film kalınlığında bir HP-5 kolonu ile GC-FID

tarafından bir Agilent 6890 N GC sisteminde gözlemlendi. Kolon kromatografisi, silika jel 60 (70-230 por gözü) kullanılarak yapıldı.

2.2. Sentez

Dikloro[1-Etil-3-(4-vinilbenzil)benzimidazol-2-iliden]-3-kloropiridinpaladyum(II), 1a sentezi

PEPPSI tipi Pd(II)NHC kompleksi **1a**'nın sentezi için; 3-kloropiridin (4 mL) içinde 1-Etil-3-(4-vinilbenzil)benzimidazolyum klorür (206 mg, 0.6 mmol), PdCl₂ (106 mg, 0.6 mmol) ve K₂CO₃ (414 mg, 3 mmol) 80 °C'de 16 saat karıştırıldı. Daha sonra 3-kloropiridin vakum altında buharlaştırıldı. Kalan tortuya diklorometan ilave edildi. Daha sonra tortu, diklorometan çözücü kullanılarak 1 cm kalınlığında bir silika jel kolonundan geçirildi. Diklorometan vakum altında buharlaştırıldıktan sonra ürün sarı bir katı olarak elde edildi. Ham ürün, n-pentan ile yıkandı ve oda sıcaklığında diklorometan/n-pentandan (1:2) karışımında yeniden kristalleştirildi. (Türker et al, 2020) Verim: %59 (227 mg); erime noktası: 194-195 °C; $\nu_{(CN)}$: 1466 cm⁻¹.

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 1.69 (t, 3H, J: 7.2 Hz, CH₂CH₃); 4.95 (q, 2H, J: 7.2 Hz, CH₂CH₃); 5.15 ve 5.66 (dd, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, J: 10.8 ve 17.4 Hz); 6,61 (dd, 1H, C₆H₄CH=CH₂, J: 6.6 Hz); 6.10 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 7.13-9.02 (m, 12H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 14.9 (CH₂CH₃); 43.8 (CH₂CH₃); 52.9 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 110.3, 111.3, 111.5, 114.2, 122.9, 123.3, 123.4, 124.9, 126.5, 126.7, 126.8, 127.8, 128.2, 132.7, 134.2, 136.3, 137.5, 149.2 ve 150.3 (Ar-C ve CH=CH₂); 162.1 (C_{karben}-Pd).

Dikloro[1-Bütil-3-(4-vinilbenzil)benzimidazol-2-iliden]-3-kloropiridinpaladyum(II), 1b sentezi

Kompleks **1b**, kompleks **1a** için kullanılan yöntemin aynı kullanılarak sentezlendi. Sadece, başlangıç benzimidazolyum tuzu olarak 1-Bütil-3-(4-vinilbenzil)benzimidazolyum klorür (222 mg, 0.6 mmol) kullanıldı. Verim: %63 (253 mg); erime noktası: 185-186 °C; $\nu_{(CN)}$: 1470 cm⁻¹.

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 1.02 (t, 3H, J: 7.5 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃); 1.55 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃); 2.17 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃); 4.83 (t, 2H, J: 7.5 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃); 5.15 ve 5.67 (dd, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂, J: 8.1 ve 13.5 Hz); 6,62 (dd, 1H, C₆H₄CH=CH₂, J: 105 Hz); 6.13 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 7.07-9.00 (m, 12H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 13.9, 20.4, 31.6 ve 48.4 (CH₂CH₂CH₂CH₃); 52.9 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 110.5, 111.3, 111.5, 114.3, 123.2, 123.3, 123.4, 124.9, 126.5, 126.7, 126.8, 127.8, 128.2, 132.7, 136.3, 137.5, 149.2 ve 150.3 (Ar-C ve CH=CH₂); 162.0 (C_{karben}-Pd).

Diklorobis[1,3-(4-Vinilbenzil)benzimidazol-2-iliden]-3-kloropiridinpaladyum(II), 1c sentezi

Kompleks **1c**, kompleks **1a** için kullanılan yöntemin aynı kullanılarak sentezlendi. Sadece, başlangıç benzimidazolyum tuzu olarak bis-1,3-(4-Vinilbenzil)benzimidazolyum klorür (259 mg, 0.6 mmol) kullanıldı. Verim: %67 (293 mg); m.p.: 158-160 °C; $\nu_{(CN)}$: 1468 cm⁻¹.

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 5.27 ve 5.77 (dd, 4H, J: 7.2 ve 17.7 Hz, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 6.73 (dd, 2H, J: 10.8 Hz, C₆H₄CH=CH₂); 6.27 (s, 4H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 7.00-9.07 (m, 16H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 52.9 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 115.5; 114.3; 123.4; 124.9; 126.2; 126.7; 132.7; 135.4; 134.4; 136.3; 137.5; 138.2; 149.2 ve 150.2 (Ar-C ve CH=CH₂); 163.4 (C_{karben}-Pd).

Dikloro[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(4-vinilbenzil)benzimidazol-2-iliden]-3-kloropiridinpaladyum(II), 1d sentezi

Kompleks **1d**, kompleks **1a** için kullanılan yöntemin aynı kullanılarak sentezlendi. Sadece, başlangıç benzimidazolyum tuzu olarak 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(4-vinilbenzil)benzimidazolyum klorür (268 mg, 0.6 mmol) kullanıldı. Verim: %62 (277 mg); m.p.: 160-161 °C; $\nu_{(CN)}$: 1465 cm⁻¹.

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 5.26 ve 5.74 (dd, 2H, J: 7.2 ve 17.4 Hz, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 6.26 (dd, 1H, J: 10.5 Hz, C₆H₄CH=CH₂); 6.26 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 2.32 ve 2.37 (s, 9H, CH₂C₆H(CH₃)₃); 6.23 (s, 2H, CH₂C₆H(CH₃)₄); 7.02-9.02 (m, 14H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 20.8 ve 21.1 (CH₂C₆H(CH₃)₄); 50.1 (CH₂C₆H(CH₃)₃); 53.1 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 113.3; 114.4; 123.0; 123.3; 124.9; 126.7; 128.1; 129.7; 132.6; 134.2; 134.5; 136.3; 137.4; 138.2; 149.2 ve 150.3 (Ar-C ve CH=CH₂); 163.1 (C_{karben}-Pd).

Dikloro[1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(4-vinilbenzil)benzimidazol-2-iliden]-3-kloropiridinpaladyum(II) 1e sentezi

Kompleks **1e**, kompleks **1a** için kullanılan yöntemin aynı kullanılarak sentezlendi. Sadece, başlangıç benzimidazolyum tuzu olarak 1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(4-vinilbenzil)benzimidazolyum klorür (277 mg, 0.6 mmol) kullanıldı. Verim: %58 (264 mg); m.p.: 203-204 °C; $\nu_{(CN)}$: 1469 cm⁻¹.

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 5.27 ve 5.84 (dd, 2H, J: 8.7 ve 17.4 Hz, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 6,56 (dd, 1H, J: 10.8 Hz, C₆H₄CH=CH₂); 6.28 (s, 2H, CH₂C₆H₄CH=CH₂); 2.30 (s, 9H, CH₂C₆H(CH₃)₄); 5.57 (s, 2H, CH₂C₆H(CH₃)₄); 6.93-8.10 (m, 10H, Ar-H).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO), δ ; 16.6 ve 20.6 (CH₂C₆H(CH₃)₄); 50.5 (CH₂C₆H(CH₃)₄); 53.2 (CH₂C₆H₄CH=CH₂); 1113.3; 114.2; 122.9; 123.3; 124.8; 126.7; 128.1; 130.5; 132.5; 134.2; 134.5; 135.1; 136.3; 137.4; 138.1; 149.2 ve 150.3 (Ar-C ve CH=CH₂); 163.1 (C_{karben}-Pd).

2.3. B. Furan ve Tiyofen Türevlerinin Aril Halojenürlerle Doğrudan Arilasyonu Tepkimeleri için Genel Metot

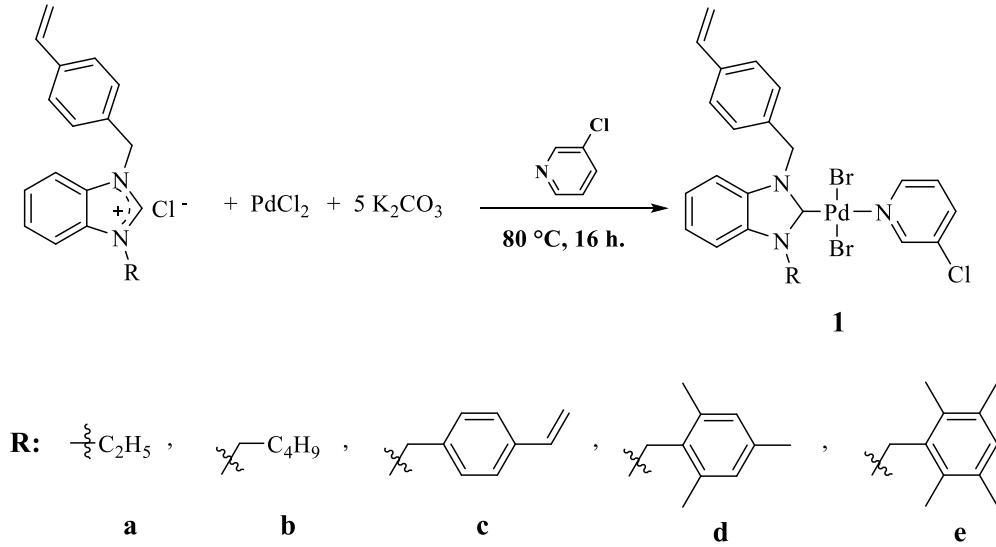
2-n-bütiltiyofen / 2-n-bütilfuran (1.5 mmol), aril bromürler (4-bromoasetofenon ve 4-bromoanisol) (1 mmol), baz (potasyum asetat) (1 mmol) ve katalizör (PEPPSI tipi Pd(II)NHC kompleksleri) (0.03 mmol), literatürde anlatıldığı gibi argon gazı altında küçük bir Schlenk tüpü içinde solvent (N,N-dimetilasetamid) (2 mL) içinde çözülmüştür. 130°C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra karışım, celite'den süzüldü. (Erdoğan, Aktaş, Gök & Sarı, 2018; Gök, Aktaş, Erdoğan & Sarı, 2018) Fazla çözücüler bir vakumda buharlaştırıldı ve tortu, vakumla kurutuldu. Kimyasalların saflığını belirlemek için gaz kromatografisi (GC) kullanıldı. Sonuçlar, aril bromürlerin ürünlere dönüştürülmesi hesaba katılarak hesaplanmıştır.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Sentez

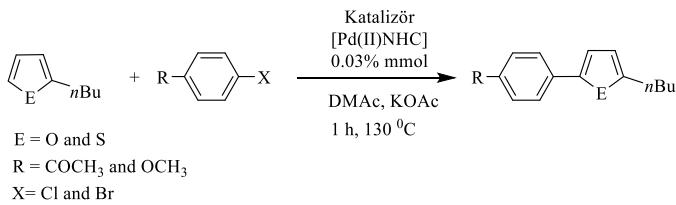
Vinilbenzil grubunu taşıyan PEPSI tipi Pd(II)NHC kompleksleri; başlangıç malzemesi benzimidazolyum tuzları, paladyum klorür, potasyum karbonat, potasyum bromür ve 3-kloropiridin (4 mL) tepkimesinden elde edildi. Şema 1, yeni PEPPSI tipi Pd(II)NHC komplekslerinin sentezini göstermektedir. Bu kompleksleri %58 ile %67 arasında verimlerde, sarı katı olarak elde edildi. Havaya ve neme karşı kararlı olan bu kompleksler, diklorometan ve kloroform gibi halojenli çözücülerde kolayca çözünür. Ek olarak, bu bileşikler, etil alkol, dimetilformamid ve dimetilsülfoksit içinde çözünür olmalarına rağmen, su, pentan ve toluen dahil olmak üzere bazı çözücüler içinde pratik olarak çözünmezler. Tüm komplekslerin yapıları, ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak doğrulandı. Her kompleksin spektrumlarından toplanan veriler, önerilen formülle tutarlıdır. Böylece, spektroskopik yöntemler, beklenen yeni PEPPSI tipi komplekslerin oluşumunu başarıyla doğruladı. Özellikle NMR spektrumlarında başlangıç materyali olarak kullanılan 4-vinilbenzil grubu taşıyan benzimidazolyum tuzlarına ait karakteristik proton (11 ppm civarında) ve karbon piklerinin (144

ppm civarında) gözlenmemesi,(Sarı, Aktaş, Taslimi, Gök & Gülçin, 2018) bunu yerine benzimidazolyum ligandının palladyum metaline koordinasyonu sonucu karbon NMR spektrumunda daha düşük alanda karbon piklerinin varlığı komplekslerin oluşumunu kanıtlamaktadır. 4-vinilbenzil grubunu taşıyan PEPPSI tipi Pd(II)NHC komplekslerinin ¹³C NMR spektrumlarında, 161.3 ile 161.1 ppm arasında karakteristik Pd-Carbon rezonansları gözlemlendi. 4-vinilbenzil taşıyan bu komplekslerin Ar-CH=CH₂ rezonansları için ¹³C NMR spektrumları 154.5 ve 156.5 ppm arasında gözlemlendi. PEPPSI tipi Pd(II)NHC kompleksleri için, FT-IR verileri 1448 ile 1438 cm⁻¹ arasında (CN)⁻'nin varlığını göstermiştir. Ayrıca tüm komplekslerin elementel analiz bulgularının tahmin edilen değerlere oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir. Tüm spektroskopik sonuçlar, diğer PEPPSI tipi Pd(II)NHC kompleksleri için elde edilenlerle uyumludur.(Aktaş, Barut Celepci, Gök & M. Aygün, 2018; Daşgın et al, 2021; Erdemir, Barut Celepci, Aktaş & Gök, 2019; Roger, Pozgan & Doucet, 2009; Slimani, Mansour, Özdemir, Gürbüz & Hamdi, 2021; Türker et al, 2020)



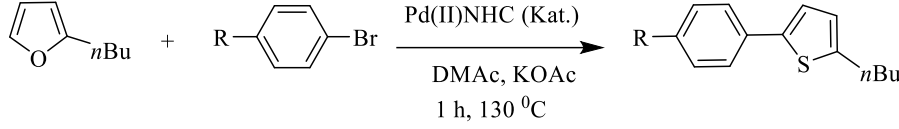
Şema 1. 4-vinilbenzil grubu 1a-e taşıyan PEPPSI tipi Pd(II)NHC komplekslerinin sentezi.

3.2. Katalitik Aktivite



Şema 2. Doğrudan Arilasyon için Genel Metot

Katalizör olarak PEPPSI tipi Pd(II)NHC komplekslerinin kullanıldığı doğrudan arilasyon reaksiyonu üzerine yapılan son araştırmalar, bu komplekslerin etkili katalizörler olduğunu göstermiştir. Türker ve arkadaşları, benzimidazolium ile fonksiyonelleştirilmiş PEPPSI tipi Pd(II)NHC komplekslerinin yeni serisini sentezledi.(Türker et al, 2020) Bu komplekslerin doğrudan arilasyon reaksiyonunu katalize etme yeteneklerini incelediler ve son derece güçlü katalizörler olduklarını buldular.(Türker et al, 2020). Ayrıca Slimani ve arkadaşları, katalizör görevi gören benzimidazolium ile fonksiyonelleştirilmiş PEPPSI tipi Pd(II)NHC komplekslerini araştırmışlardır. Bu komplekslerin doğrudan arilasyon reaksiyonlarında aktif katalizörler olduğunu bildirdiler.(Jiao et al, 2020)

Tablo 1. NHC-Pd(II)-3-klorpiridin kompleksleri tarafından katalize edilen 2-n-butilfuran ve aril bromürlerin doğrudan arilasyon reaksiyonları.

Deney	R	Ürün	Kat.	Dönüşüm (%)
1			1a	95
2	-COCH ₃		1b	97
3			1c	92
4			1d	88
5			1e	93
6			1a	84
7	-OCH ₃		1b	88
8			1c	86
9			1d	85
10			1e	81

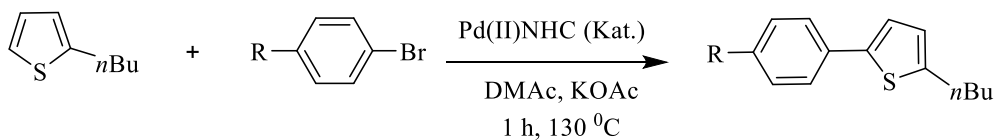
Reaksiyon koşulları: 2-n-butilfuran (0.25 mmol), 4-bromoasetofenon veya 4-bromoanisol (0.2 mmol), PEPPSI tipi Pd(II)NHC (%0.03 mmol), KOAc (0,4 mmol) ve DMAc (2 ml) inert bir atmosferde Schlenk tüpüne ilave edildi. 130°C'de 1 saat karıştırıldı.

Son araştırmamızda, optimum koşulları belirlemek için bu kompleksler için çözücü olarak N,N-dimetilasetamid (DMAc) ve baz olarak potasyum asetat (KOAc) kullanılmıştır. Sonuç olarak, bu çalışmada aynı çözücü ve bazı kullanmayı seçtik. (Türker et al, 2020) Pd(II)NHC kompleksleri tarafından katalize edilen doğrudan arilasyon reaksiyonunda DMAc'nin iyi bir çözücü olduğu ve KOAc'nin etkili bir baz olduğu iyi bilinmektedir. (Roger, Pozgan & Doucet, 2009) Burada incelenen PEPPSI tipi Pd(II)NHC kompleksleri, daha önce yayımlanmış olduğumuz PEPPSI tipi komplekslerle ortak özellikleri paylaşır. (Türker et al, 2020) Bu nedenle, burada doğrudan arilasyon reaksiyonu için önceden belirlenmiş optimum koşullarımızı temel aldık. Sentezlenen yeni komplekslerdeki NHC ligandına 4-vinil benzil ikamesini ekledik. Bu farkın katalitik döngüdeki komplekslerin verimliliğini etkileyebileceğini düşündük.

Bu reaksiyonlarda kullanılan substratların elektronik ve sterik etkilerinin katalitik aktivite üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Aril bromürlerdeki süstitüentler incelendiğinde, asetil grubu (COCH₃) gibi elektron çeken gruplar içeren 4-bromoasetofenon'un yüksek dönüşüm gerçekleştirdikleri, ancak metoksi (OCH₃) gibi elektron veren gruplar taşıyan 4-bromoanisol grubunun daha düşük verimlerde dönüşüm gerçekleştirdiği görülmüştür. Bunun sebebinin aromatik halkadaki bromür atomunun karbon-brom (C-Br) bağının polarizasyonu ile ilgili olduğunu düşünebiliriz.

Aril bromürlerin (4-bromoasetofenon ve 4-bromoanisol), 2-n-butilfuran ile doğrudan arilasyonunda, katalizör olarak 4-vinilbenzil grubu taşıyan PEPPSI tipi Pd(II)NHC kompleksleri 1a-e kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar, tüm katalizörlerin aktif olduğunu kanıtlamaktadır. Substratlardan 4-bromoasetofenon içeren asetil grubu (elektron çeken) ve 4-bromoanisol taşıyan metoksi grubu (elektron veren) kullanıldığında, katalitik aktiviteelerde önemli bir fark gözlenmedi. Bununla birlikte substrat olarak 4-bromoasetofenon kullanıldığında kısmen daha yüksek dönüşümler gözlemlendi. Doğrudan arilasyon reaksiyonlarında, 1a ve 1b kompleksleri yüksek aktivite sergilerken, 1d kompleksi daha düşük aktivite sergiledi (Tablo 1).

Son olarak, katalitik aktivitede, aril bromürlerin (4-bromoasetofenon ve 4-bromoanisol), 2-n-butilfuran ve 2-n-butiltiyofen ile reaksiyonunda tiofen ve furan türevleri kıyaslandığında 2-n-butilfuran bileşiğinin kullanıldığı tepkimelerde dönüşümler kısmen daha yüksek elde edilmiştir. Bunun sebebi furan halkasındaki oksijen atomunun tiofen halkasındaki kükürt atomuna göre halkanın 5 konumundaki protonu daha kolay polarladığı (kısmın daha pozitif bir proton) şeklinde düşünülebilir. Bu durum 5 konumundaki karbon atomuna arilbromürlerin bağlanmasını kolaylaştırmakla birlikte Br anyonunun ayrılmasını da kolaylaştırmaktadır (Tablo 1 ve 2). Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. (Türker et al, 2020)

Tablo 2. NHC-Pd(II)-3-klorpiridin kompleksleri tarafından katalize edilen 2-n-bütiltiyofen ve aril bromürlerin doğrudan arilasyon reaksiyonları.

Deney	R	Ürün	Kat.	Dönüşüm (%)
1			1a	81
2	-COCH ₃		1b	85
3			1c	87
4			1d	80
5			1e	78
6			1a	80
7	-OCH ₃		1b	82
8			1c	84
9			1d	76
10			1e	73

Reaksiyon koşulları: 2-n-bütiltiyofen (0.25 mmol), 4-bromoasetofenon veya 4-bromoanisol (0.2 mmol), NHC-Pd(II)-3-klorpiridin (%0.03 mmol), KOAc (0,4 mmol) ve DMAc (2 ml) inert bir atmosferde Schlenk tüpüne ilave edildi. 130°C'de 1 saat karıştırıldı.

4. Sonuç

Sonuç olarak, bu çalışmada 5 tane yeni 4-vinilbenzil grubu taşıyan benzimidazolyum-fonksiyonelleştirilmiş PEPPSI tipi Pd(II)NHC komplekslerinin sentezini bildirdik. Bu kompleksleri, 3-kloropiridin içinde 4-vinilbenzil ile süstitüe edilmiş benzimidazolyum tuzları ve paladyum klorür karıştırılarak hazırlandı. Tüm PEPPSI tipi Pd(II)NHC kompleksleri, ¹H NMR, ¹³C NMR ve FTIR spektroskopik teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen tüm komplekslerin, katalitik aktiviteleri için arilbromürlerin, furan ve tiofen türevi bileşiklerle tepkimeleri incelendi. Belirlenen optimum koşullarda, tüm bileşikler iyi ve orta derecede dönüşümler sergileyerek etkili katalizörler olduğunu kanıtladılar.

5. Teşekkür

Bu çalışma İnönü Üniversitesi (Türkiye) Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından finansal olarak desteklenmiştir (İUBAP: 2015/10). Yazarlar, bileşiklerin karakterizasyonu için İnönü Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ne teşekkür eder.

Kaynakça

- Abbot, V., Sharma, P., Dhiman, S., Noolvi, M. N., Patel, H. M., & Bhardwaj, V. (2017). Small hybrid heteroaromatics: Resourceful biological tools in cancer research. *RSC advances*, 7(45), 28313-28349.
- Ackermann, L. (2011). Carboxylate-assisted transition-metal-catalyzed C-H bond functionalizations: mechanism and scope. *Chemical reviews*, 111(3), 1315-1345.

- Akita, Y., Inoue, A., Yamamoto, K., Ohta, A., Kurihara, T., & Shimizu, M. (1985). Palladium-catalyzed coupling reaction of chloropyrazines with indole. *Heterocycles (Sendai)*, 23(9), 2327-2333.
- Aktaş, A., Celepci, D. B., Gök, Y., & Aygün, M. (2018). 2-Hydroxyethyl-Substituted Pd-PEPPSI Complexes: Synthesis, Characterization and the Catalytic Activity in the Suzuki-Miyaura Reaction for Aryl Chlorides in Aqueous Media. *ChemistrySelect*, 3(35), 9974-9980.
- Arduengo III, A. J., Harlow, R. L., & Kline, M. (1991). A stable crystalline carbene. *Journal of the American Chemical Society*, 113(1), 361-363.
- Arduengo III, A. J., Goerlich, J. R., Krafczyk, R., & Marshall, W. J. (1998). 1, 3, 4, 5-Tetraphenylimidazol-2-ylidene: The Realization of Wanzlick's Dream. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(13-14), 1963-1965.
- Arıcı, H., Sündü, B., Fıncı, R., Ertuğrul, E., Özdemir, N., Cetinkaya, B., ... & Günay, M. E. (2021). The synthesis of new PEPPSI-type N-heterocyclic carbene (NHC)-Pd (II) complexes bearing long alkyl chain as precursors for the synthesis of NHC-stabilized Pd (0) nanoparticles and their catalytic applications. *Journal of Organometallic Chemistry*, 934, 121633.
- Beaupré, S., & Leclerc, M. (2013). PCDTBT: en route for low cost plastic solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(37), 11097-11105.
- Bhardwaj, V., Gumber, D., Abbot, V., Dhiman, S., & Sharma, P. (2015). Pyrrole: a resourceful small molecule in key medicinal hetero-aromatics. *Rsc Advances*, 5(20), 15233-15266.

- Borah, D., Saha, B., Sarma, B., & Das, P. (2020). A new PEPPSI type N-heterocyclic carbene palladium (II) complex and its efficiency as a catalyst for Mizoroki-Heck cross-coupling reactions in water. *Journal of Chemical Sciences*, 132(1), 1-10.
- Boztepe, C., Künkül, A., & Gürbüz, N. (2020). Hydrogel supported vinylimidazole based PEPPSI-Pd-NHC catalysts: The catalytic activities in Heck and Suzuki-Miyaura coupling reactions. *Journal of Molecular Structure*, 1209, 127948.
- Cazin, C.S.J. (2011). *N-heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer, New York.
- Crabtree, R. H. (2006). Some chelating C-donor ligands in hydrogen transfer and related catalysis. *Journal of organometallic chemistry*, 691(14), 3146-3150.
- Danopoulos, A. A., Simler, T., & Braunstein, P. (2019). N-heterocyclic carbene complexes of copper, nickel, and cobalt. *Chemical reviews*, 119(6), 3730-3961.
- Daşgın, S., Gök, Y., Celepci, D. B., Taslimi, P., Izmirli, M., Aktaş, A., & Gülçin, İ. (2021). Synthesis, characterization, crystal structure and bioactivity properties of the benzimidazole-functionalized PEPPSI type of Pd (II) NHC complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1228, 129442.
- Deng, P., Liu, L., Ren, S., Li, H., & Zhang, Q. (2012). N-acylation: an effective method for reducing the LUMO energy levels of conjugated polymers containing five-membered lactam units. *Chemical Communications*, 48(55), 6960-6962.
- Divya, K. R., Gari, G. L., Teja, G., Yamini, A.P. & Padmavathi, V. (2019). *Chem. Biodiver.*
- Eicher, T., Hauptmann, S., & Speicher, A. (2013). The chemistry of heterocycles: structures, reactions, synthesis, and applications. *John Wiley & Sons*.
- Erdemir, F., Barut Celepci, D., Aktaş, A., & Gök, Y. (2019). 2-hydroxyethyl-substituted (NHC) PdII (pyridine)(Pd-PEPPSI) Complexes: Synthesis, Characterization and the Catalytic Activity in the Sonogashira Cross-coupling Reaction. *ChemistrySelect*, 4(19), 5585-5590.
- Erdoğan, H., Aktaş, A., Gök, Y., & Sarı, Y. (2018). N-Propylphthalimide-substituted bis-(NHC) PdX₂ complexes: synthesis, characterization and catalytic activity in direct arylation reactions. *Transition Metal Chemistry*, 43(1), 31-37.
- Filimonov, S. N., Liu, W., & Tkatchenko, A. (2017). Molecular seesaw: Intricate dynamics and versatile chemistry of heteroaromatics on metal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(6), 1235-1240.
- Fortman, G. C., & Nolan, S. P. (2011). N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and palladium in homogeneous cross-coupling catalysis: a perfect union. *Chemical Society Reviews*, 40(10), 5151-5169.
- Glorius, F. (2006). N-heterocyclic carbenes in catalysis—An introduction.
- Gokanapalli, A., Motakatla, V. K. R., & Peddiahgari, V. G. R. (2020). Benzimidazole bearing Pd-PEPPSI complexes catalyzed direct C₂-arylation/heteroarylation of N-substituted benzimidazoles. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(10), e5869.
- Gök, Y., Aktaş, A., Erdoğan, H., & Sarı, Y. (2018). New 4-vinylbenzyl-substituted bis (NHC)-Pd (II) complexes: Synthesis, characterization and the catalytic activity in the direct arylation reaction. *Inorganica Chimica Acta*, 471, 735-740.
- Hagui, W., Doucet, H., & Soulé, J. F. (2019). Application of palladium-catalyzed C (sp²)-H bond arylation to the synthesis of polycyclic (hetero) aromatics. *Chem*, 5(8), 2006-2078.
- Herrmann, W. A. (2002). N-heterocyclic carbenes: a new concept in organometallic catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(8), 1290-1309.
- Herrmann, W. A., Schütz, J., Frey, G. D., & Herdtweck, E. (2006). N-heterocyclic carbenes: synthesis, structures, and electronic ligand properties. *Organometallics*, 25(10), 2437-2448.
- Hopkinson, M. N., Richter, C., Schedler, M., & Glorius, F. (2014). An overview of N-heterocyclic carbenes. *Nature*, 510(7506), 485-496.
- İmik, F., Yaşar, S., & Özdemir, İ. (2019). Synthesis and investigation of catalytic activity of phenylene-And biphenylene bridged bimetallic Palladium-PEPPSI complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 896, 162-167.
- Jiao, L. Y., Yin, X. M., Liu, S., Zhang, Z., Sun, M., & Ma, X. X. (2020). 1, 2, 3-Triazol-5-ylidene bearing a pyridine auxiliary based bidentate PEPPSI type palladium (II) complex: Synthesis, structure, and application in the direct arylation of pyridine N-oxide. *Catalysis Communications*, 135, 105889.
- Kim, D., Choi, G., Kim, W., Kim, D., Kang, Y. K., & Hong, S. H. (2021). The site-selectivity and mechanism of Pd-catalyzed C (sp²)-H arylation of simple arenes. *Chemical science*, 12(1), 363-373.
- Lvov, A. G., Khusniyarov, M. M., & Shirinian, V. Z. (2018). Azole-based diarylethenes as the next step towards advanced photochromic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 36, 1-23.
- Mao, S., Shi, X., Soulé, J. F., & Doucet, H. (2020). Direct Arylations of Heteroarenes with Benzenesulfonyl Chlorides Using Pd/C Catalyst. *European Journal of Organic Chemistry*, 2020(1), 91-97.
- Mishra, K., & Lee, Y. R. (2019). Highly synergistic effect of bifunctional Ru-rGO catalyst for enhanced hydrogenative-reductive benzylation of N-heteroaromatics. *Journal of Catalysis*, 376, 77-86.
- O'Brien, C. J., & Kantchev, E. A. B. (2006). C. 35 Valente, N. Hadei, GA Chass, A. Lough, AC Hopkinson and M. G. Organ. *Chem. Eur. J*, 12, 4743.
- Organ, M. G., Chass, G. A., Fang, D. C., Hopkinson, A. C., & Valente, C. (2008). Pd-NHC (PEPPSI) complexes: Synthetic utility and computational studies into their reactivity. *Synthesis*, 2008(17), 2776-2797.
- Öfele, K. (1968). 1, 3-Dimethyl-4-imidazolinylliden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer Übergangsmetall-carbenkomplex. *Journal of Organometallic Chemistry*, 12(3), P42-P43.
- Price, G. A., Hassan, A., Chandrasoma, N., Bogdan, A. R., Djuric, S. W., & Organ, M. G. (2017). Pd-PEPPSI-IPent-SiO₂: A Supported Catalyst for Challenging Negishi Coupling Reactions in Flow. *Angewandte Chemie*, 129(43), 13532-13535.
- Reddy, M. V. K., Anusha, G., & Reddy, P. V. G. (2020). Sterically enriched bulky 1, 3-bis (N, N'-aralkyl) benzimidazolium based Pd-PEPPSI complexes for Buchwald-Hartwig amination reactions. *New Journal of Chemistry*, 44(27), 11694-11703.
- Roger, J., Požgan, F., & Doucet, H. (2009). Ligand-less palladium-catalyzed direct 5-arylation of thiophenes at low catalyst loadings. *Green Chemistry*, 11(3), 425-432.
- Sarı, Y., Aktaş, A., Taslimi, P., Gök, Y., & Gülçin, İ. (2018). Novel N-propylphthalimide-and 4-vinylbenzyl-substituted

- benzimidazole salts: Synthesis, characterization, and determination of their metal chelating effects and inhibition profiles against acetylcholinesterase and carbonic anhydrase enzymes. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 32(1), e22009.
- Shi, S., Lei, P., & Szostak, M. (2017). Pd-PEPPSI: A General Pd-NHC Precatalyst for Suzuki–Miyaura Cross-Coupling of Esters by C–O Cleavage. *Organometallics*, 36(19), 3784–3789.
- Slimani, I., Mansour, L., Özdemir, I., Gürbüz, N., & Hamdi, N. (2021). Synthesis, characterization and catalytic activity of PEPPSI-type palladium–NHC complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 515, 120043.
- Sonar, P., Singh, S. P., Li, Y., Soh, M. S., & Dodabalapur, A. (2010). A low-bandgap diketopyrrolopyrrole-benzothiadiazole-based copolymer for high-mobility ambipolar organic thin-film transistors. *Advanced materials*, 22(47), 5409–5413.
- Song, A. X., Zeng, X. X., Ma, B. B., Xu, C., & Liu, F. S. (2020). Direct (hetero) arylation of heteroarenes catalyzed by unsymmetrical Pd-PEPPSI-NHC complexes under mild conditions. *Organometallics*, 39(19), 3524–3534.
- Šimůnek, O., Rybáčková, M., Svoboda, M., & Kvičala, J. (2020). Synthesis, catalytic activity and medium fluorine recycle of fluorine analogues of PEPPSI catalysts. *Journal of Fluorine Chemistry*, 236, 109588.
- Tu, T., Malineni, J., Bao, X., & Doetz, K. H. (2009). A Lutidine-Bridged Bis-Perimidinium Salt: Synthesis and Application as a Precursor in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 351(7–8), 1029–1034.
- Türker, F., Bereket, İ., Celepci, D. B., Aktaş, A., & Gök, Y. (2020). New Pd-PEPPSI complexes bearing meta-cyanobenzyl-Substituted NHC: Synthesis, characterization, crystal structure and catalytic activity in direct C–H arylation of (Hetero) arenes with aryl bromides. *Journal of Molecular Structure*, 1205, 127608.
- Usta, H., Facchetti, A., & Marks, T. J. (2011). n-Channel semiconductor materials design for organic complementary circuits. *Accounts of chemical research*, 44(7), 501–510.
- Valente, C., Pompeo, M., Sayah, M., & Organ, M. G. (2014). Carbon–Heteroatom Coupling Using Pd-PEPPSI Complexes. *Organic Process Research & Development*, 18(1), 180–190.
- Wanzlick, H. W., & Schönherr, H. J. (1968). Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 7(2), 141–142.
- Wei, J., Cao, B., Tse, C. W., Chang, X. Y., Zhou, C. Y., & Che, C. M. (2020). Chiral cis-iron (ii) complexes with metal-and ligand-centered chirality for highly regio- and enantioselective alkylation of N-heteroaromatics. *Chemical science*, 11(3), 684–693.
- Zhang, Y., Han, F., Zhang, M., Zhang, H., Li, Y., Wang, R., ... & Liu, G. (2020). Highly active Pd-PEPPSI complexes for Suzuki–Miyaura cross-coupling of aryl chlorides: an investigation on the effect of electronic properties. *Chemical Research in Chinese Universities*, 36(5), 859–864.