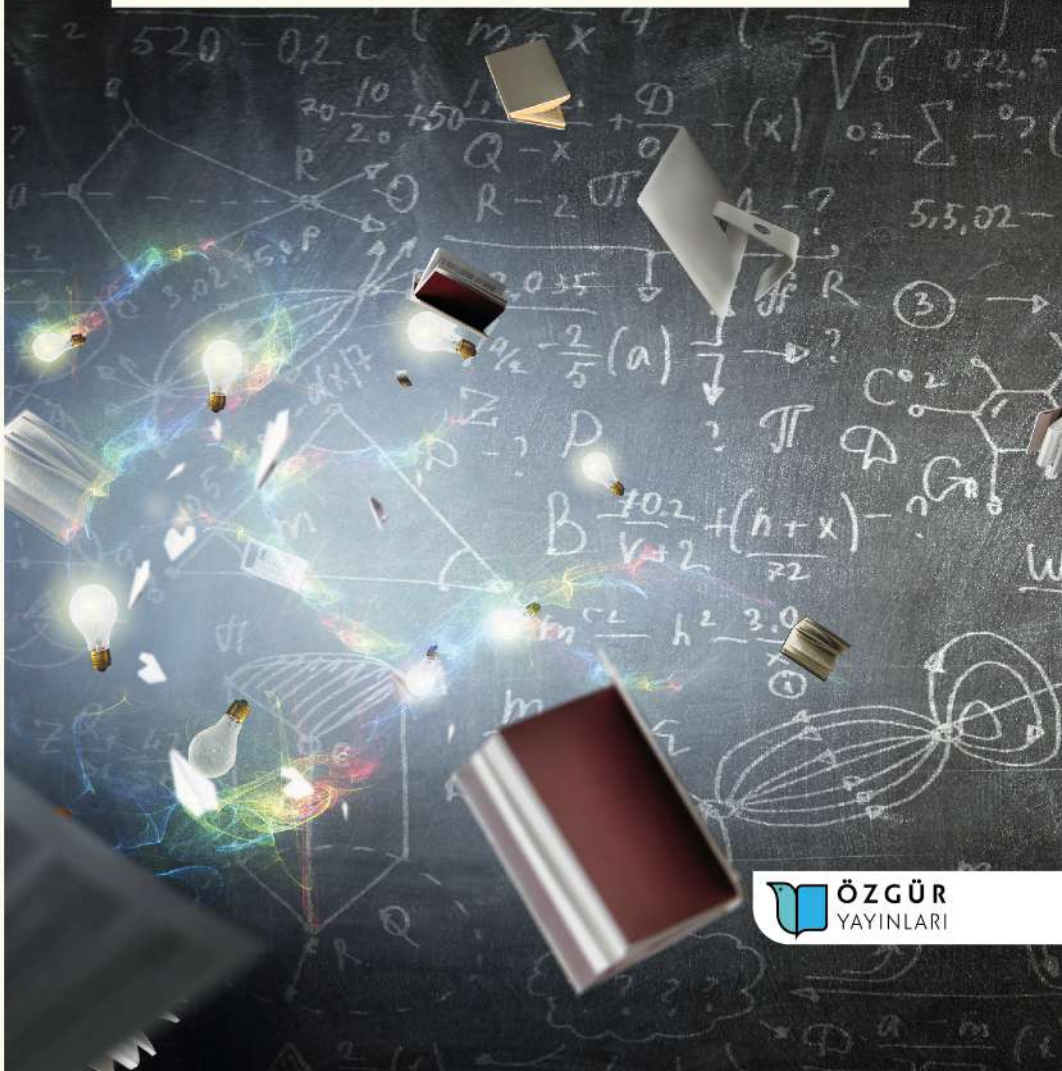


Fen Bilimleri ve Matematik Üzerine Araştırmalar

Editör: Doç. Dr. Adile Akpınar



 ÖZGÜR
YAYINLARI

Fen Bilimleri ve Matematik Üzerine Araştırmalar

Editör:

Doç. Dr. Adile Akpınar



Published by

Özgür Yayın-Dağıtım Co. Ltd.

Certificate Number: 45503

📍 15 Temmuz Mah. 148136. Sk. No: 9 Şehitkamil/Gaziantep

☎ +90.850 260 09 97

📞 +90.532 289 82 15

🌐 www.ozguryayinlari.com

✉ info@ozguryayinlari.com

Fen Bilimleri ve Matematik Üzerine Araştırmalar

Research on Science and Mathematics

Editor: Doç. Dr. Adile Akpınar

Language: Turkish-English

Publication Date: 2023

Cover design by Mehmet Çakır

Cover design and image licensed under CC BY-NC 4.0

Print and digital versions typeset by Çizgi Medya Co. Ltd.

ISBN (PDF): 978-975-447-883-9

DOI: <https://doi.org/10.58830/ozgur.pub430>



This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0). To view a copy of this license, visit <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>
This license allows for copying any part of the work for personal use, not commercial use, providing author attribution is clearly stated.

Suggested citation:

Akpınar, A. (ed) (2023). *Fen Bilimleri ve Matematik Üzerine Araştırmalar*. Özgür Publications.

DOI: <https://doi.org/10.58830/ozgur.pub430>. License: CC-BY-NC 4.0

The full text of this book has been peer-reviewed to ensure high academic standards. For full review policies, see <https://www.ozguryayinlari.com/>



Ön Söz

Fen Bilimleri ve Matematik Üzerine Araştırmalar başlıklı kitabın hazırlanmasındaki temel amaç, matematik, fizik, kimya, biyoloji gibi temel bilimlere ait güncel bilgileri veya araştırma bulgularını bir araya getirmektir. Kitap ile sunulan bölümler, sonrasındaki çalışmalar için kaynak niteliğinde olup yeni araştırmalar ve fikirler için ışık tutacaktır. Farklı disiplinleri bir araya getiren bu kitap ile başta lisans öğrencileri olmak üzere akademisyenlerin ve araştırmacıların çalışmalarına önemli katkılar sağlayacaktır. Kitabın hazırlanmasında emeği geçen tüm bölüm yazarlarına ve kitabı okuyucuları ile buluşturma fırsatı sunan ‘Özgür Yayınları’nın tüm bireylerine teşekkür ederim.

Doç. Dr. Adile Akpınar

Preface

The main purpose of preparing the book titled 'Research on Science and Mathematics' is to bring together current information or research findings in basic sciences such as mathematics, physics, chemistry and biology. The chapters presented in the book will be a source for future studies and will be light on new research and ideas. This book, which brings together different disciplines, will make significant contributions to the studies of academics and researchers, especially undergraduate students. I would like to thank all the authors of the chapters who contributed to the preparation of the book, and all the individuals of 'Özgür Yayınları' who provided the opportunity to bring the book together with its readers.

Assoc. Prof. Adile Akpınar

İçindekiler

Ön Söz	iii
Preface	iv

Bölüm 1

Homothetic Motions With Dual Bicomplex Numbers in Dual 4-Space	1
<i>Faik Babadağ</i>	

Bölüm 2

Application of q-Differential Transform Method on q-Dirac System	15
<i>Semanur Karatepe</i>	
<i>Fatma Hıra</i>	

Bölüm 3

Kapari Bitkisi (Capparis L.) ve Önemi: Burdur Örneği	27
<i>Neslihan Erdoğan Balpınar</i>	

Bölüm 4

Aromatik Bileşiklerin Palladyum Katalizli Direkt Arilasyonuna Genel Bir Bakış	41
<i>Nazan Kaloğlu</i>	
<i>Murat Kaloğlu</i>	

Bölüm 5

Quaternion-Based Analysis of Line-Symmetric Motions in Lorentzian Space	87
<i>Ali Atasoy</i>	

Homothetic Motions With Dual Bicomplex Numbers in Dual 4-Space

Faik Babadağ¹

Abstract

In this paper, we define a dual matrix for dual bicomplex numbers in dual 4-space. By using this new dual matrix, we define a new dual motion and it is proven that this dual motion is homothetic. We provide some theorems for dual velocities, dual pole points, and dual pole curves for this one parameter dual homothetic motion. Moreover, we demonstrate that the motion described by the regular order n dual curve has only one acceleration center of order $(n-1)$ at every t -instant after defining dual accelerations.

1. Introduction

In 1873, Clifford defined dual numbers and were used at the beginning of the twentieth century by the German mathematician Eduard Study, who used them to represent the dual angle which measures the relative position of two skew lines in space (Guggenheimer, 1963; Kotelnikov, 1895; Study, 1901). In the following years, dual numbers are used in the investigation of instantaneous screw axes with the help of dual transformations. The Italian mathematician Gerolamo Cardano first gave complex numbers while trying to solve a simpler state of the cubic equation. After, Leonard Euler illustrated the complex numbers as points with rectangular coordinates by using the notation $i_1^2 = -1$. Bicomplex numbers were defined in 1892 to improve the properties of algebra. As a result of the research, it was included in an article by Corrado Segre. Here bicomplex numbers are considered as tricomplex

1 Doç. Dr., Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Matematik Bölümü, faik.babadag@kku.edu.tr, ORCID: 0000-0001-9098-838X

numbers. Rochon and Tremblay presented a study titled "II. The Hilbert Space," which was based on bicomplex quantum mechanics and then, Rochon and Shapiro gave algebraic properties of bicomplex and hyperbolic numbers (Rochon et al. 2004, 2006; Price,1991). This study presents bicomplex (hyperbolic) numbers from several perspectives on Hilbert Space in quantum physics. Any set of bicomplex numbers can be given by

$$\mathcal{C}_2 = \{A = a + b i_1 + c i_2 + d i_3\}$$

where $a, b, c, d \in \mathbb{R}$, the imaginary units i_1, i_2 and i_3 are governed by the rules:

$$i_1^2 = i_2^2 = -1, \quad i_1 i_2 = i_2 i_1 = 1.$$

A dual bicomplex number is defined as a dual complex number depending on four units

$$\begin{aligned} \tilde{A} &= \tilde{a}_0 + \tilde{a}_1 i_1 + \tilde{a}_2 i_2 + \tilde{a}_3 i_3 \\ &= (a_0 + a_0^* \varepsilon) + (a_1 + a_1^* \varepsilon) i_1 + (a_2 + a_2^* \varepsilon) i_2 + (a_3 + a_3^* \varepsilon) i_3 \end{aligned}$$

where i_1, i_2, i_3 are the imaginary units and ε is the dual unit which satisfy the conditions

$$i_1^2 = i_2^2 = -1, \quad i_1 i_2 = i_2 i_1 = i_3 \text{ and } \varepsilon^2 = 0.$$

The set of all dual bicomplex number is defined by

$$\mathbb{C}_2^{\mathbb{D}} = \{\tilde{A} \mid \tilde{A} = \tilde{a}_0 + \tilde{a}_1 i_1 + \tilde{a}_2 i_2 + \tilde{a}_3 i_3; \tilde{a}_{0-3} \in \mathbb{D}\}.$$

Proposition 1. Let \tilde{A} and \tilde{B} be dual bicomplex numbers, then their addition and multiplication are

$$\tilde{A} + \tilde{B} = (\tilde{a}_0 + \tilde{b}_0) + (\tilde{a}_1 + \tilde{b}_1)i_1 + (\tilde{a}_2 + \tilde{b}_2)i_2 + (\tilde{a}_3 + \tilde{b}_3)i_3$$

and

$$\begin{aligned} \tilde{A}\tilde{B} &= (\tilde{a}_0 + \tilde{a}_1i_1 + \tilde{a}_2i_2 + \tilde{a}_3i_3)(\tilde{b}_0 + \tilde{b}_1i_1 + i_2\tilde{b}_2 + i_3\tilde{b}_3) \\ &= (\tilde{a}_0\tilde{b}_0 - \tilde{a}_1\tilde{b}_1 - \tilde{a}_2\tilde{b}_2 + \tilde{a}_3\tilde{b}_3) + (\tilde{a}_0\tilde{b}_1 + \tilde{a}_1\tilde{b}_0 - \tilde{a}_2\tilde{b}_3 - \tilde{a}_3\tilde{b}_2)i_1 \\ &\quad + (\tilde{a}_0\tilde{b}_2 - \tilde{a}_2\tilde{b}_0 + \tilde{a}_3\tilde{b}_1 - \tilde{a}_1\tilde{b}_3)i_2 \\ &\quad + (\tilde{a}_0\tilde{b}_3 + \tilde{a}_3\tilde{b}_0 + \tilde{a}_1\tilde{b}_2 + \tilde{a}_2\tilde{b}_1)i_3 \end{aligned}$$

According to the imaginary units i_1 , i_2 and i_3 , the conjugates and norms of the dual bicomplex number \tilde{A} , are

$$\tilde{A}^{i_1} = \tilde{a}_0 - \tilde{a}_1i_1 + \tilde{a}_3i_2 - \tilde{a}_3i_3$$

$$\tilde{A}\tilde{A}^{i_1} = \tilde{a}_0^2 + \tilde{a}_1^2 - \tilde{a}_2^2 - \tilde{a}_3^2 + 2i_2(\tilde{a}_0\tilde{a}_2 + \tilde{a}_1\tilde{a}_3)$$

$$\tilde{A}^{i_2} = \tilde{a}_0 + \tilde{a}_1i_1 - \tilde{a}_3i_2 - \tilde{a}_3i_3$$

$$\tilde{A}\tilde{A}^{i_2} = \tilde{a}_0^2 - \tilde{a}_1^2 + \tilde{a}_2^2 - \tilde{a}_3^2 + 2i_2(\tilde{a}_0\tilde{a}_1 + \tilde{a}_2\tilde{a}_3)$$

$$\tilde{A}^{i_3} = \tilde{a}_0 - \tilde{a}_1i_1 - \tilde{a}_3i_2 + \tilde{a}_3i_3$$

$$\tilde{A}\tilde{A}^{i_3} = \tilde{a}_0^2 + \tilde{a}_1^2 + \tilde{a}_2^2 + \tilde{a}_3^2 + 2i_2(\tilde{a}_0\tilde{a}_3 - \tilde{a}_1\tilde{a}_2)$$

and

$$\|\tilde{A}\|_{i_1} = \tilde{a}_0^2 + \tilde{a}_1^2 - \tilde{a}_2^2 - \tilde{a}_3^2$$

$$\|\tilde{A}\|_{i_2} = \tilde{a}_0^2 - \tilde{a}_1^2 + \tilde{a}_2^2 - \tilde{a}_3^2$$

$$\|\tilde{A}\|_{i_3} = \tilde{a}_0^2 + \tilde{a}_1^2 + \tilde{a}_2^2 + \tilde{a}_3^2$$

The system $\mathbb{C}_2^{\mathbb{D}}$ is a commutative algebra. It is referred as the dual bicomplex number algebra shown with $\mathbb{C}_2^{\mathbb{D}}$, briefly one of the bases of this algebra is $\{1, i_1, i_2, i_3\}$ and the dimension is 4. It is possible to give the production similar to Hamilton operators which has defined (Agrawal, 1987; Hacisalihoglu, 1980,1983; Yayli Y,1995).

$$\phi: \tilde{A} = \tilde{a}_0 + \tilde{a}_1 i_1 + \tilde{a}_2 i_2 + \tilde{a}_3 i_3 \in \mathbb{C}_2^{\mathbb{D}} \rightarrow \phi(\tilde{A}) = \begin{bmatrix} \tilde{a}_0 & -\tilde{a}_1 & -\tilde{a}_2 & \tilde{a}_3 \\ \tilde{a}_1 & \tilde{a}_0 & -\tilde{a}_3 & -\tilde{a}_2 \\ \tilde{a}_2 & -\tilde{a}_3 & \tilde{a}_0 & -\tilde{a}_1 \\ \tilde{a}_3 & \tilde{a}_2 & \tilde{a}_1 & \tilde{a}_0 \end{bmatrix}$$

$\mathbb{C}_2^{\mathbb{D}}$ is algebraically isomorphic to the matrix algebra

$$\mathcal{R} = \phi(\tilde{A}) = \left\{ \begin{bmatrix} \tilde{a}_0 & -\tilde{a}_1 & -\tilde{a}_2 & \tilde{a}_3 \\ \tilde{a}_1 & \tilde{a}_0 & -\tilde{a}_3 & -\tilde{a}_2 \\ \tilde{a}_2 & -\tilde{a}_3 & \tilde{a}_0 & -\tilde{a}_1 \\ \tilde{a}_3 & \tilde{a}_2 & \tilde{a}_1 & \tilde{a}_0 \end{bmatrix} : \tilde{a}_0, \tilde{a}_1, \tilde{a}_2, \tilde{a}_3 \in \mathbb{D} \right\}$$

and $\phi(\tilde{A})$ is a faithful real matrix representation of \mathcal{R} . In this paper, we give a dual matrix which is similar to Hamilton operators for dual bicomplex numbers in dual 4-space. Thanks to this new dual matrix, we define a new dual motion and it is proven that this dual motion is homothetic. We provide some theorems for dual velocities, dual pole

points, and dual pole curves for this one parameter dual homothetic motion. Moreover, we demonstrate that the motion described by the regular order n dual curve has only one acceleration center of order $(n - 1)$ at every t -instant after defining dual accelerations

2. Homothetic Motions in dual 4-space

Definition 1. Let \mathcal{M} and \mathcal{S}^3 be a dual hypersurface and unit dual sphere, respectively, as following,

$$\mathcal{M} = \{\gamma = (\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3) \mid \gamma_0\gamma_3 - \gamma_1\gamma_2 = 0\},$$

$$\begin{aligned} \mathcal{S}^3 \\ = \{\gamma = (\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3) \mid \gamma_0^2 + \gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 = 1\} \end{aligned}$$

From definition (1), let us consider the following dual curve:

If $\gamma : I \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathcal{M} \subset \mathbb{D}^4$ given by

$$\begin{aligned} t \rightarrow \gamma(t) &= \gamma_0(t) + \gamma_1(t)i_1 + \gamma_2(t)i_2 + \gamma_3(t)i_3 \\ &= (a_0(t) + \varepsilon a_0^*(t)) + (a_1(t) + \varepsilon a_1^*(t))i_1 + (a_2(t) + \varepsilon a_2^*(t))i_2 + (a_3(t) + \varepsilon a_3^*(t))i_3 \\ &= (a_0(t) + a_1(t)i_1 + a_2(t)i_2 + a_3(t)i_3) + \varepsilon(a_0^*(t) + a_1(t)^*i_1 + a_2^*(t)i_2 + a_3^*(t)i_3) \\ &= \vec{A} + \varepsilon\vec{A}^* \end{aligned}$$

for every $t \in I$. We suppose that the curve $\gamma(t)$ is differentiable dual regular curve of order n . The operator $\mathcal{P} = \mathcal{R}^+ = \mathcal{R}^- = \mathcal{R}$, corresponding to $\gamma(t)$, is defined by the following dual matrix:

$$\mathcal{R} = \begin{bmatrix} \gamma_0 & -\gamma_1 & -\gamma_2 & \gamma_3 \\ \gamma_1 & \gamma_0 & -\gamma_3 & -\gamma_2 \\ \gamma_2 & -\gamma_3 & \gamma_0 & -\gamma_1 \\ \gamma_3 & \gamma_2 & \gamma_1 & \gamma_0 \end{bmatrix} \quad (1)$$

Let $\|\gamma'(t)\| = 1$, $\gamma(t)$ be a unit velocity dual curve. If $\gamma(t)$ does not pass through the origin, and $\gamma(t) \neq 0$, from Equality (1), the matrix can be represent as

$$\mathcal{P} = \lambda \mathcal{Q}, \quad (2)$$

$$\mathcal{P} = \lambda \begin{bmatrix} \gamma_0/\lambda & -\gamma_1/\lambda & -\gamma_2/\lambda & \gamma_3/\lambda \\ \gamma_1/\lambda & \gamma_0/\lambda & -\gamma_3/\lambda & -\gamma_2/\lambda \\ \gamma_2/\lambda & -\gamma_3/\lambda & \gamma_0/\lambda & -\gamma_1/\lambda \\ \gamma_3/\lambda & \gamma_2/\lambda & \gamma_1/\lambda & \gamma_0/\lambda \end{bmatrix}$$

and

$$\begin{aligned} \lambda: I \subset \mathbb{R} &\rightarrow \mathbb{D} \\ t &\rightarrow \lambda(t) = \|\gamma(t)\| = \sqrt{|\gamma_0^2(t) + \gamma_1^2(t) + \gamma_2^2(t) + \gamma_3^2(t)|} \text{ and } \gamma(t) \neq 0. \end{aligned}$$

Theorem 1. From Equalities (1) and (2), the matrix \mathcal{Q} is dual orthogonal matrix in \mathbb{D}^4 .

Proof. Let $\gamma_0(t)\gamma_3(t) - \gamma_1(t)\gamma_2(t) = 0$. In Equality $\mathcal{P} = \lambda\mathcal{Q}$, the matrix \mathcal{Q} has been shown by $\mathcal{Q}^T \mathcal{Q} = I_4$ where, the matrix \mathcal{Q} is dual orthogonal matrix and $\det \mathcal{Q} = 1$.

3. A dual motion with one parameter in dual 4-space

Let the fixed space and the motinal space be, respectively, \mathcal{K}_0 and \mathcal{K} . In this case, one-parametric motion of \mathcal{K}_0 with respect to \mathcal{K} will be denoted by $\mathcal{K}_0/\mathcal{K}$. This motion can be expressed by

$$\begin{bmatrix} \mathcal{X} \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda Q & \mathcal{C} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{X}_0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

or equivalently

$$\mathcal{X} = \lambda Q \mathcal{X}_0 + \mathcal{C} \quad (4)$$

where, \mathcal{X} and \mathcal{X}_0 represent position vectors of any point, respectively, in \mathcal{K} and \mathcal{K}_0 , and \mathcal{C} represent any translation vector.

Definition 2. In dual 4-space, the one-parameter dual homothetic motion of a body is generated by the transformation given in Equalities (3) and (4). Here λ is called the homothetic scale, which is a dual scalar matrix, Q is an 4×4 dual orthogonal matrix, \mathcal{X}_0 and \mathcal{C} are 4×1 dual matrices, and Q, \mathcal{C} , and λ are of class \mathcal{C}^n . In order not to encounter the case of affine transformation we suppose that

$$\lambda(t) = h(t) + \varepsilon h^*(t) \neq \text{constant}, \lambda(t) \neq 0$$

and to prevent the cases of pure rotation and pure translation we also suppose that

$$\dot{\lambda} \mathcal{C} + \lambda \dot{\mathcal{C}} \neq 0, \dot{\mathcal{C}} \neq 0$$

Corollary 1. In dual space $\gamma(t) \in \mathbb{D}^4$, The homothetic motions are regular and has only one instantaneous rotation centre at all time t .

Theorem 3. The motion defined by Equality (3) is a dual homothetic motion with one parameter.

Proof. The matrix determined by the equation in Equality (3) is a dual homothetic motion with one parameter, where $Q \in SO(4)$.

Theorem 4. Let $\gamma(t)$ be a unit velocity curve and $\dot{\gamma}(t) \in \mathcal{M}$ then the derivation operator $\dot{\mathcal{P}}$ of \mathcal{P} is dual orthogonal matrix in \mathbb{D}^4 .

Proof. Since $\gamma(t)$ is a dual unit velocity curve,

$$\dot{\gamma}_0^2(t) + \dot{\gamma}_1^2(t) + \dot{\gamma}_2^2(t) + \dot{\gamma}_3^2(t) = 1$$

and $\dot{\gamma}(t) \in \mathcal{M}$, then

$$\dot{\gamma}_0(t)\dot{\gamma}_3(t) - \dot{\gamma}_1(t)\dot{\gamma}_2(t) = 0.$$

Thus, $\dot{\mathcal{P}}\dot{\mathcal{P}}^T = \dot{\mathcal{P}}^T\dot{\mathcal{P}}$ and $\det\dot{\mathcal{P}} = 1$.

Theorem 5. If $\gamma(t)$ is a dual spherical curve on \mathcal{M} , then the motion is rotatin motion.

Proof. Since $\gamma(t)$ is a dual spherical curve on $\dot{\gamma}_0^2(t) + \dot{\gamma}_1^2(t) + \dot{\gamma}_2^2(t) + \dot{\gamma}_3^2(t) = 1$ and

$\mathcal{P}\mathcal{P}^T = \mathcal{P}^T\mathcal{P}$, \mathcal{P} is a dual orthogonal matrix and $\det\mathcal{P} = 1$. Thus \mathcal{P} is a dual rotating matrix in dual space \mathbb{D}^4 also, the value of $\det\dot{\mathcal{P}}$ is independent of λ .

4. Dual velocities, dual pole points and dual pole curves

From Equality (3) we obtain

$$\mathcal{X} = \mathcal{P}\mathcal{X}_0 + \mathcal{C} \quad (5)$$

then

$$\mathcal{X}_0 = -\mathcal{P}^{-1}(\mathcal{X} - \mathcal{C}).$$

If we let $\mathcal{C}' = \mathcal{P}^{-1}\mathcal{C}$, Then $(\lambda^{-1} = \frac{1}{\lambda}\mathbf{I}, \lambda^T = \lambda)$ cause

$$\mathcal{X}_0 = \mathcal{P}^{-1}\mathcal{X} + \mathcal{C}' \quad (6)$$

Equalities (5) and (6) are coordinate transformations between the fixed and moving dual spaces. Differentiating Equality (6) with respect to t we get

$$\dot{\mathcal{X}} = \dot{\mathcal{P}}\mathcal{X}_0 + \dot{\mathcal{C}} + \dot{\mathcal{X}}_0 + \mathcal{P}\dot{\mathcal{X}}_0$$

where $\mathcal{P}\dot{\mathcal{X}}_0$ is the dual relative velocity, $\dot{\mathcal{P}}\mathcal{X}_0 + \dot{\mathcal{C}}$ is the dual sliding velocity, and $\dot{\mathcal{X}}$ is the dual absolute velocity of point $\dot{\mathcal{X}}_0$. In this case the following theorem can be given.

Theorem 6. For dual homothetic motion with one parameter in dual 4-space, the dual absolute velocity vector of a moving system of point $\dot{\mathcal{X}}_0$ at that time t is the sum of the dual sliding velocity and dual relative velocity of $\dot{\mathcal{X}}_0$.

To find the pole point, we have to solve the equation

$$\dot{\mathcal{P}}\mathcal{X}_0 + \dot{\mathcal{C}} = 0.$$

Any solution of above equation is a dual pole point of the dual motion at that t - instant, which is the only solution. In that case the following theorem can be given.

Theorem 7. In \mathcal{K}_0 , if $\gamma(t)$ is a dual unit velocity curve and $\dot{\gamma}(t) \in \mathcal{M}$, then the dual pole point corresponding to each t -instant is the rotation by $\dot{\mathcal{P}}$ of the dual speed vector $\dot{\mathcal{C}}$ of the translation vector at that moment.

Proof. Since the matrix $\dot{\mathcal{P}}$ is dual orthogonal, then the matrix $\dot{\mathcal{P}}^T$ is dual orthogonal. Thus it makes a dual rotation.

5. Dual accelerations and dual acceleration centers

Definition 3. The set of the zeros of dual sliding acceleration of order n is defined the dual acceleration centre of order $(n - 1)$. By the above definition, we have to solve the solution of the equation

$$\mathcal{P}^{(n)}\mathcal{X}_0 + \mathcal{C}^{(n)} = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \lambda^{(n-k)} \mathcal{Q}^{(n)}\mathcal{X}_0 + \mathcal{C}^{(n)} = 0 \quad (9)$$

where $\mathcal{P}^{(n)} = \frac{d^n \mathcal{P}}{dt^n}$ and $\mathcal{C}^{(n)} = \frac{d^n \mathcal{C}}{dt^n}$. We know that $\gamma(t)$ is a regular curve of order n and

$\gamma^{(n)} \in \mathcal{M}$. Then we have $\gamma_0^{(n)}\gamma_3^{(n)} + \gamma_1^{(n)}\gamma_2^{(n)} = 0$. Thus,

$$\left(\gamma_0^{(n)}\right)^2 + \left(\gamma_1^{(n)}\right)^2 + \left(\gamma_2^{(n)}\right)^2 + \left(\gamma_3^{(n)}\right)^2 \neq 0$$

Also, we have

$$\det \mathcal{P}^{(n)} = \left(\left(\gamma_0^{(n)}\right)^2 + \left(\gamma_1^{(n)}\right)^2 + \left(\gamma_2^{(n)}\right)^2 + \left(\gamma_3^{(n)}\right)^2 \right)^2 \neq 0.$$

Thus matrix $\mathcal{P}^{(n)}$ has an inverse and by Equality (9), the dual acceleration centre of order

$(n - 1)$ at every t -instant, is

$$x_0 = [\mathcal{P}^{(n)}]^{-1}[-\mathcal{P}^{(n)}].$$

Example 1. Let $\gamma: I \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathcal{M} \subset \mathbb{D}^4$ be a dual curve given by

$\gamma(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\cos t, \sin t, \cos t, \sin t)$. Note that $\gamma(t) \in \mathcal{S}^3$ and since $\|\dot{\gamma}(t)\| = 1$, then $\gamma(t)$ is a unit velocity curve. Moreover,

$$\dot{\gamma}(t), \ddot{\gamma}(t), \dots, \gamma^{(n)}(t) \in \mathcal{M}.$$

Thus $\gamma(t)$ satisfies all conditions of the above theorems.

REFERENCES

- Guggenheimer, H.W. (1963) Differential Geometry. McGraw-Hill, New York.
- Kotelnikov, A.P. (1895). Screw Calculus and Some Applications to Geometry and Mechanics, Kazan, Russia: Annals of the Imperial University of Kazan.
- Study, E. (1901). Geometry der dynamen, Leipzig.
- Fjelstad, P. & Gal, S. G. (1998). n -dimensional dual complex numbers, Advances in Applied Clifford Algebras, 8(2), 309-322.
- Matsuda, G., Kaji, S. & Ochiai. (2014). H. Anticommutative dual complex numbers and 2d rigid transformation, in Mathematical Progress in Expressive Image Synthesis I, 131-138, Springer, 2014.
- Rochon D. & Tremblay S. (2006). Bicomplex Quantum Mechanics: II. The Hilbert Space Adv. appl. Clifford alg. DOI 10.1007/s00006-003-0000, Birkhauser Verlag Basel/Switzerland.
- Rochon D. & Shapiro M. (2004). On algebraic properties of bicomplex and hyperbolic numbers, Anal. Univ. Oradea, fasc. math. 11,71-110.
- Price, G.B. (1991). An Introduction to Multicomplex Spaces and Functions. Marcel Dekker, Inc: New York, I (1)-44(1).
- Agrawal O.P. (1987). Hamilton operators and dual number quaternions in spatial kinematics. Mech Mach Theory; 22; 569–575.
- Hacısalihoglu, H. H. (1980). Yüksek Diferensiyel Geometriye Giriş. Fırat Üniversitesi

Fen Yayını, 239-250.

Hacısalihoglu, H. H. (1983). Hareket Geometrisi ve Kuarterniyonlar Teorisi.
Gazi

Üniversitesi Fen Edebiyat Yayını, 78-94.

Yaylı Y. & Bukcu B. (1995). Homothetic motions at E8 with Cayley numbers.
Mech Mach Theory; 30; 417-420.

Barrett O. (1983). Neill Semi-Riemannian Geometry, Pure and Applied
Mathematics, 103, Academic Pres, Inc, New York.

Application of q -Differential Transform Method on q -Dirac System¹

Semanur Karatepe²

Fatma Hıra³

Abstract

The differential transform method (DTM) is beneficial and practical to obtain exact or approximate solutions to problems involving many different equations, such as linear or non-linear ordinary or partial differential equations, systems of equations, and integral equations. Analysis based on defining the derivative only by the rate of change of functions without using limits is called q -calculus, and examining the concepts in classical analysis in q -calculus is called q -analog. In the literature, the q -analog of the DTM has been examined as the q -DTM. This study presents the application of the q -DTM to the q -Dirac system and the approximate obtaining of the first and second eigenvalues for different q values ($0 < q < 1$). It is also shown that the results obtained coincide with those corresponding to the classical version of the problem examined for $q \rightarrow 1^-$.

1. Introduction

When a new derivative is defined based only on the difference ratio of the functions without using the limit in the classical derivative definition and a new theory is created on this derivative, this opens the doors of q -calculus. For this reason, q -calculus is also known as calculus without limits.

The equivalents of classical expressions such as definition, theorem, and property in q -calculus are called q -analogs (or q -similars). Many existing

1 This chapter is a part of S. Karatepe's Master's thesis.

2 Master Student, Ondokuz Mayıs University, Institute of Graduate Studies, semamatt55@gmail.com, ORCID ID:0009-0000-7148-4768

3 Assoc. Prof., Ondokuz Mayıs University, fatma.hira@omu.edu.tr, ORCID ID: 0000-0003-0724-0704

classical topics, problems, etc., have been studied in a q -analog manner and continue to be done.

The differential transform method (DTM) is beneficial and preferred, especially in solving nonlinear differential equations. The description and applications of the method can be seen in [6, 20, 23]. The q -analog of this method (as q -DTM) has been examined in one-dimensional q -DTM in [18], two-dimensional q -DTM in [8, 9], and the reduced q -DTM, which is offered as an alternative to two-dimensional DTM, in [17, 21]. The nonlinear damped q -difference equation [19], linear q -deformed Lane-Emdan equation [22], q -Riccati equation [1], q -kinetic equation [10] and the q -Schrödinger equation [11] were solved by these q -DTMs.

Chen and Ho [7] and Hassan [12] used the DTM to solve the eigenvalue problems. Hassan [13] also applied the DTM to the Bratu problem as a nonlinear eigenvalue problem.

The q -Dirac system was introduced in [2], and some of its features were examined in [14, 15]. In this paper, we will apply the q -DTM in the q -Dirac system as the q -eigenvalue problem. As a result, we will obtain the eigenvalues and determine the first and second eigenvalues of the problem for some q -values in the range of $0 < q < 1$.

2. Preliminaries and Notations

Let $q \in (0, 1)$. The q -difference operator D_q [16] is defined by

$$D_q g(x) := \frac{d_q g(x)}{d_q x} = \frac{g(qx) - g(x)}{qx - x}. \quad (2.1)$$

The q -integration is defined by

$$\int_a^b g(x) d_q x := \int_0^b g(x) d_q x - \int_0^a g(x) d_q x, \quad (2.2)$$

where

$$\int_0^x g(t) d_q t = \sum_{n=0}^{\infty} x(1-q)q^n g(xq^n), \quad (2.3)$$

provided that the series converges.

The q -trigonometric functions are defined by

$$\cos_q(x) := \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m q^{m^2} x^{2m}}{[2m]_q!}, \tag{2.4}$$

and

$$\sin_q(x) := \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m q^{m(m+1)} x^{2m+1}}{[2m+1]_q!}, \tag{2.5}$$

where $[m]_q = \frac{1-q^{m+1}}{1-q}$, $[m]_q! = [1]_q [2]_q \dots [m]_q$ and $[0]_q! = 1$ (see detailed in [3-5]).

The one-dimensional q -DTM of function $y(x)$ is defined as follows [18]

$$Y_q(k) := \frac{1}{[k]_q!} \left(\frac{d_q^k}{d_q x^k} y(x) \right)_{x=0}. \tag{2.6}$$

Here $y(x)$ is called the original function and $Y_q(k)$ is the transformed function. The q -differential inverse transform of $Y_q(k)$ is defined by

$$y(x) = \sum_{k=0}^{\infty} Y_q(k) x^k. \tag{2.7}$$

Let $Y_q(k)$ and $V_q(k)$ be the transformed function of $y(x)$ and $v(x)$, respectively. Then, some basic properties provided by q -DT using the linearity property of q -derivative are given in Table 1.

Table 1. Some operations of one-dimensional q -DTM

Function	q - differential transform
$c_1y(x) \pm c_2v(x), \quad c_1, c_2 \in \mathbb{R},$	$c_1Y_q(k) \pm c_2V_q(k)$
$x^n, \quad n \in \mathbb{N},$	$\delta(k-n), \quad \delta(k-n) = \begin{cases} 1, & k = n, \\ 0, & k \neq n, \end{cases}$
$\frac{d_q y(x)}{d_q x}$	$[k+1]_q Y_q(k+1)$
$\frac{d_q^n y(x)}{d_q x^n}$	$[k+1]_q [k+2]_q \dots [k+n]_q Y_q(k+n)$
$y(qx)$	$q^k Y_q(k)$
$y(x)v(x)$	$\sum_{r=0}^k Y_q(r)V_q(k-r)$

3. q -Dirac System and Its Solution with q -DTM

We consider the following q -Dirac system consisting of

$$-\frac{1}{q}D_{q^{-1}}y_2(x) + r(x)y_1(x) = \lambda y_1(x), \tag{3.1}$$

$$D_q y_1(x) + p(x)y_2(x) = \lambda y_2(x), \tag{3.2}$$

with the boundary conditions

$$\gamma_1 y_1(0) + \gamma_2 y_2(0) = 0, \tag{3.3}$$

$$\varphi_1 y_1(a) + \varphi_2 y_2(aq^{-1}) = 0, \tag{3.4}$$

where λ is a complex eigenparameter, γ_i and φ_i ($i = 1, 2$) are real numbers,

$y(x) = \begin{pmatrix} y_1(x) \\ y_2(x) \end{pmatrix}$, $r(x)$ and $p(x)$ are real-valued functions defined on

$[0, a]$ and continuous at zero (see [2, 14]).

In the following, we consider the special case of the q -Dirac system (3.1)-(3.4) in which $r(x) = 0$ and $p(x) = 0$,

$$-\frac{1}{q}D_{q^{-1}}y_2(x) = \lambda y_1(x), \tag{3.5}$$

$$D_q y_1(x) = \lambda y_2(x), \tag{3.6}$$

with

$$y_1(0) - y_2(0) = 0, \tag{3.7}$$

$$y_2(\pi q^{-1}) = 0. \tag{3.8}$$

If the relation $D_{q^{-1}}y(x) = (D_q y)(xq^{-1})$ is used in (3.5) and x replaced by qx , then (3.5) can be written as

$$-\frac{1}{q}D_q y_2(x) = \lambda y_1(qx). \tag{3.9}$$

Taking q -DT of (3.6) and (3.9), we get

$$[k+1]_q Y_{1,q}(k+1) = \lambda Y_{2,q}(k), \tag{3.10}$$

$$-\frac{1}{q}[k+1]_q Y_{2,q}(k+1) = \lambda q^k Y_{1,q}(k), \tag{3.11}$$

where $Y_{1,q}(k)$ and $Y_{2,q}(k)$ are transformed functions of $y_1(x)$ and $y_2(x)$

, respectively. (3.10) and (3.11) gives the recurrence relation

$$\begin{cases} Y_{1,q}(k+1) = \frac{\lambda}{[k+1]_q} Y_{2,q}(k), \\ Y_{2,q}(k+1) = -\frac{\lambda q^{k+1}}{[k+1]_q} Y_{1,q}(k). \end{cases} \quad (3.12)$$

Applying q -DTM on (3.7) and put

$$Y_{1,q}(0) = c, \quad (3.13)$$

then it becomes

$$Y_{2,q}(0) = c. \quad (3.14)$$

For $k=0$, using (3.13) and (3.14) into (3.12), we get

$$\begin{aligned} Y_{1,q}(1) &= \frac{\lambda c}{[1]_q}, \\ Y_{2,q}(1) &= -\frac{\lambda q c}{[1]_q}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Similarly, for $k=1$, using (3.15) into (3.12), we get

$$\begin{aligned} Y_{1,q}(2) &= -\frac{\lambda^2 q c}{[2]_q!}, \\ Y_{2,q}(2) &= -\frac{\lambda^2 q^2 c}{[2]_q!}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

and for $k=2$, using (3.16) into (3.12), we have

$$\begin{aligned} Y_{1,q}(3) &= -\frac{\lambda^3 q^2 c}{[3]_q!}, \\ Y_{2,q}(3) &= \frac{\lambda^3 q^4 c}{[3]_q!}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Following the same procedure we obtain for $k=0,1,2,\dots$

$$\begin{cases} Y_{1,q}(2k) = \frac{(-1)^k \lambda^{2k} q^{k^2} c}{[2k]_q!}, \\ Y_{2,q}(2k) = \frac{(-1)^k \lambda^{2k} q^{k(k+1)} c}{[2k]_q!}, \end{cases} \quad (3.18)$$

$$\begin{cases} Y_{1,q}(2k+1) = \frac{(-1)^k \lambda^{2k+1} q^{k(k+1)} c}{[2k+1]_q!}, \\ Y_{2,q}(2k+1) = \frac{(-1)^{k+1} \lambda^{2k+1} q^{(k+1)^2} c}{[2k+1]_q!}. \end{cases} \quad (3.19)$$

Hence, using (2.7), we have

$$y(x) = \begin{pmatrix} y_1(x) \\ y_2(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{k=0}^{\infty} Y_{1,q}(k) x^k \\ \sum_{k=0}^{\infty} Y_{2,q}(k) x^k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{(-1)^k \lambda^{2k} q^{k^2} c}{[2k]_q!} x^{2k} + \frac{(-1)^k \lambda^{2k+1} q^{k(k+1)} c}{[2k+1]_q!} x^{2k+1} \right) \\ \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{(-1)^k \lambda^{2k} q^{k(k+1)} c}{[2k]_q!} x^{2k} + \frac{(-1)^{k+1} \lambda^{2k+1} q^{(k+1)^2} c}{[2k+1]_q!} x^{2k+1} \right) \end{pmatrix}. \quad (3.20)$$

In order for (3.20) to be the solution of the q -Dirac system (3.5)-(3.8), the condition (3.8) must be satisfied. Additionally, if $c \neq 0$ is accepted since the eigenfunctions will be non-trivial solutions, and using (2.4) and (2.5), we get

$$\cos_q(\lambda q^{-1/2} \pi) - q^{1/2} \sin_q(\lambda q^{-1/2} \pi) = 0. \quad (3.21)$$

Thus, the eigenvalues of problem (3.5)-(3.8) are the roots of equation (3.21). However, we cannot clearly determine the roots of this equation as in the classical way. The first two eigenvalues will be approximately calculated with the help of approximate solution according to the method stated below.

To approximately calculate the first and second eigenvalues of problem (3.5)-(3.8) or the first and second roots of equation (3.21), the following

procedure is followed. If we calculate the m th term for $Y_{2,q}(k)$ using (3.20), and substitute them in (3.8), we obtain

$$\sum_{k=0}^m Y_{2,q}(k) \pi^k q^{-k} = 0, \tag{3.22}$$

Hence, we can write

$$c f_q^{(m)}(\lambda) = 0, \tag{3.23}$$

where $f_q^{(m)}(\lambda)$ is a polynomial of λ corresponding to m . Let $c \neq 0$, then we have

$$f_q^{(m)}(\lambda) = 0. \tag{3.24}$$

Solving (3.24), we have $\lambda = \lambda_l^{(m)}$, $l = 1, 2, 3, \dots$, where $\lambda_l^{(m)}$ is the l th estimated eigenvalue corresponding to m , and m is indicated by

$$\left| \lambda_l^{(m)} - \lambda_l^{(m-1)} \right| \leq \delta, \tag{3.25}$$

where $\lambda_l^{(m-1)}$ is the l th estimated eigenvalue corresponding to $m-1$ and δ is a small value. If (3.25) is not satisfied, then substituting $(m+1)$ for m and following the same procedure as shown in (3.23)-(3.25).

Case 1: For $q = 0.9$.

From (3.12) and (3.22)-(3.24), if the approximate solution is calculated to $m = 6$, then we have

$$f_q^{(6)}(\lambda) = 1 - \lambda \pi - \frac{\lambda^2 \pi^2}{[2]_q!} + \frac{\lambda^3 \pi^3 q}{[3]_q!} + \frac{\lambda^4 \pi^4 q^2}{[4]_q!} - \frac{\lambda^5 \pi^5 q^4}{[5]_q!} - \frac{\lambda^6 \pi^6 q^6}{[6]_q!} = 0. \tag{3.26}$$

Solving (3.26) for $q = 0.9$, and take the real root

$$\lambda_1^{(6)} = 0.2475. \tag{3.27}$$

By the same way, when $m = 5$, the root of (3.26) becomes

$$\lambda_1^{(5)} = 0.2476. \tag{3.28}$$

From (3.27) and (3.28), we obtain

$$\left| \lambda_1^{(6)} - \lambda_1^{(5)} \right| = 0.0001 \leq \delta, \tag{3.29}$$

where δ is a sufficiently small value that we determine. From (3.29), we get $\lambda_1 = 0.2475$ is the first eigenvalue for $q = 0.9$. Substituting λ_1 into (3.20) for $m = 6$ we obtain the first eigenfunction.

Following the procedure mentioned above, if we solve the resulting equation for $m = 12$

$$f_q^{(12)}(\lambda) = 1 - \lambda\pi - \frac{\lambda^2\pi^2}{[2]_q!} + \frac{\lambda^3\pi^3q}{[3]_q!} + \frac{\lambda^4\pi^4q^2}{[4]_q!} - \frac{\lambda^5\pi^5q^4}{[5]_q!} - \frac{\lambda^6\pi^6q^6}{[6]_q!} + \frac{\lambda^7\pi^7q^9}{[7]_q!} + \frac{\lambda^8\pi^8q^{12}}{[8]_q!} - \frac{\lambda^9\pi^9q^{16}}{[9]_q!} - \frac{\lambda^{10}\pi^{10}q^{20}}{[10]_q!} + \frac{\lambda^{11}\pi^{11}q^{25}}{[11]_q!} + \frac{\lambda^{12}\pi^{12}q^{30}}{[12]_q!} = 0 \tag{3.30}$$

and take the real root, we have

$$\lambda_1^{(12)} = 0.2475, \tag{3.31}$$

$$\lambda_2^{(12)} = 1.2172. \tag{3.32}$$

Note that $\lambda_1^{(12)} = \lambda_1^{(6)}$. Due to $|\lambda_2^{(12)} - \lambda_2^{(11)}| = 0.004 \leq \varepsilon$, we have the

second eigenvalue $\lambda_2 = 1.2172$ for $q = 0.9$. Substituting λ_2 into (3.20) for $m = 12$ we obtain the second eigenfunction.

Case 2: For $q = 0.8$ and $q = 1$.

The equations (3.26) and (3.30) solving for $q = 0.8$ and $q = 1$, respectively, and following the same procedure as Case 1, the first and second eigenvalues given in Table 2 are obtained.

Table 2. The first and second eigenvalues for $q = 0.8$ and $q = 1$.

Eigenvalues	q - values ($0 < q < 1$)	
	$q = 0.8$	$q = 1$
λ_1	0.2447	$0.2499 \cong 0.25$
λ_2	1.1779	$1.2477 \cong 1.25$

For the classical form of the q -Dirac system (3.5)-(3.8), when $q \rightarrow 1^-$, which is

$$\begin{cases} -y_2'(x) = \lambda y_1(x), \\ y_1'(x) = \lambda y_2(x), \\ y_1(0) - y_2(0) = 0, \\ y_2(\pi) = 0. \end{cases}$$

If this system is solved analytically, its eigenvalues are the roots of the equation $\tan(\lambda\pi) = 1$ and they have the form $\lambda_n = \frac{1}{4}(1 + 4n)$, $n \in \mathbb{Z}$. Thus, the first and second eigenvalues are 0.25 and 1.25, respectively, which are the same for $q = 1$ in Table 2.

Similar investigations can be made for different q values in $0 < q < 1$, and for more m steps.

REFERENCES

1. Abdulmajeed, A.Y. and Khudair, A.R. Solving Riccati type q -difference equations via difference transform method. *Al-Qadisiyah Journal of Pure Science*, (2021), 26:4.
2. Allahverdiev, B.P. and Tuna, H. One-dimensional q -Dirac equation, *Math. Meth. Appl. Sci.*, 40 (2017), 7287–7306.
3. Andrews, G.E., Askey, R. and Roy, R. *Special Functions*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1999.
4. Annaby, M. H. and Mansour, Z.S. On the zeros of basic finite Hankel transforms, *J. Math. Anal. Appl.*, 323 (2006), 1091-1103.
5. Annaby, M. H. and Mansour, Z. S. A basic analog of a theorem of P'olya, *Math. Z.*, 258 (2008), 363-379.
6. Arikoglu, A. and Ozkol, I. Solution of boundary value problems for integro-differential equations by using differential transform method, *Appl. Math. Comput.*, 168 (2), (2005), 1145-1158.
7. Chen, C. K and Ho, S. H. Application of differential transformation to eigenvalue problems, *Appl. Math. Comput.*, 79 (1996), 173-188.
8. El-Shahed, M. and Gaber, M. Two-dimensional q -differential transformation and its application, *Appl. Math. Comput.*, 217, (2011), 9165-9172.
9. Garg, M. and Chanchlani, L. On two-dimensional q -differential transform method, *Afr. Mat.*, 25 (2014), 529-538.
10. Garg, M. and Chanchlani, L. On fractional q -kinetic equation, *Mat. Bilt.*, 36 (2012), 33-46.
11. Garg, M. and Chanchlani, L. Solution of nonlinear q -Schrodinger equation by two-dimensional q -differential transform method, *Kuwait J. Sci.*, 40:2, (2013), 17-30.
12. Hassan, I. On solving some eigenvalue problems by using differential transformation. *Appl. Math. Comput.*, 127(1), (2002), 22.
13. Hassan, I. Applying differential transformation method to the one-dimensional planar Bratu problem. *Inter. J. Contemp. Math. Sci.* 2(30), (2007), 1493-1504.
14. Hira, F. Eigenvalues and eigenfunctions of q -Dirac system, *J. Sci. Arts* 4 (45) (2018), 963-972.
15. Hira, F. Sampling theorem associated with q -Dirac system, *J. Math. Comput. Sci.* 9 (2), (2019), 182-193
16. Jackson, F. H. On q -definite integrals, *The Quarterly Journal of Pure and Applied Mathematics.* 41, (1910), 193-203.
17. Jafari, H., Haghbin, A., Hesam, S. and Baleanu, D. Solving partial q -differential equations within reduced q -differential transformation method, *Rom. Journ. Phys.*, 59:5-6, . (2014), 399-407.

18. Jing, S. C. and Fan, H. Y. q -Taylor's formula with its q -remainder, Commun. Theor. Phys., 23, (1995), 117-120.
19. Liu, H. K. Application of a differential transformation method to strongly nonlinear damped q -difference equations, Comput. Math. Appl., 61, (2011), 2555-2561.
20. Qin, Y., and Lou, Q. Differential transform method for the solutions to some initial value problems in chemistry, J. Math. Chemist., 59, (2021), 1046-1053.
21. Sadik, M. O. and Oric, B. O. Application of q -calculus to the solution of partial q -differential equations, Applied Mathematics, 12, (2004), 669-678.
22. Yener, G. and Emiroğlu, I. q -deformed Lane Emden differential equations and its solution by q -differential transform method, Int. J. Contemp. Math. Sci., 9:4, (2014), 163-174.
23. Zhou, J. K. Differential transformation method and its application for electrical circuits, Hanzhang University Press, Wuhan, China (1), (1986), 96-102.

Kapari Bitkisi (*Capparis L.*) ve Önemi: Burdur Örneği

Neslihan Erdoğan Balpınar¹

Özet

Burdur ilinde, tuza dirençli kserofitik ve heliofil bir bitki olan *Capparis L.* (kapari) doğal yayılış göstermektedir. Bu topraklarda tuza dirençli kserofitik ve heliofil bir bitki olan *Capparis L.* (kapari) doğal yayılış göstermektedir. Kapari, kuraklığa ve elverişsiz ortam şartlarına çok dayanıklı bir bitkidir. Toprak yüzeyini örtecek şekilde yayıldığından, kumlu ve killi toprakların rüzgar erozyonu ile aşınmasını önlemekte ve metrelerce derinliğe inebilen kök sistemi sayesinde de toprak kaymasının önüne geçmektedir. Bu nedenle, çorak alanların bitkilendirilmesinde iyi bir aday olarak karşımıza çıkmaktadır. Aynı zamanda tıbbi bir bitki olan kapari, pek çok alanda yararlanan ve ekonomik önemi olan bir bitkidir. Ayrıca, süs bitkisi, çit bitkisi ve seyrek olarak da yem bitkisi olarak kullanılmaktadır. Tüm bu özellikleri, kapariyi, ekolojik ve ekonomik açıdan dikkate değer bir bitki yapmaktadır.

1. GİRİŞ

Önemli bitki familyalarından olan *Capparaceae* (Keberegiller), dünya üzerinde yaklaşık 40 cins ve bu cinslere bağlı 700 tür ile temsil edilirken, bu familyanın en geniş cinsi olan *Capparis*, özellikle tropikal ve subtropikal bölgelerde 250 ila 400 arasında takson ile temsil edilmektedir (Moghaddasi, 2011; Gull vd., 2015; Ewas, 2023). Cinsin bazı türleri Akdeniz ve Güneybatı Asya ülkelerinin ılıman bölgelerinde yayılış göstermektedir. Ülkemizde ise *Capparis L.*, tüm sahil şeritleri (Karadeniz ve Trakya hariç) boyunca yayılış gösteren, Türkçe ismi “Kebere” olan, 7 tür ve türaltı takson ile temsil edilen bir cinstir (Güner vd., 2012). Dünyada yaygın olarak bilinen “Caper” ismi, genellikle *Capparis* taksonlarının çiçek tomurcukları ile meyvelerine atfen kullanılmakta olup kelimenin “Caprification, Caprice, Capricorn”

1 Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Burdur, Türkiye, botanistneslihan@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4469-8629>

kelimelerinden türemiş olabileceği bildirilmektedir (Lansky vd., 2013;). Ülkemizde ise bu cinse bağlı türler için birçok yöresel isim kullanılmaktadır. Başta kapari ve kebere olmak üzere “gebere, gebele, keber, keper, kapara, gabara, kapri, yabani karpuz, karga kavunu, delikarpuz, şeytankarpuzu, gavur karpuzu, turşuotu, şebellah” gibi çok çeşitli isim kullanımları bulunmaktadır (Baytop, 1995; Bilgin, 2004; Özçelik ve Koca, 2011; Yeğenoğlu ve Uz, 2011; Duman ve Özcan, 2014).

Capparis taksonları kurak ve yarı kurak bölgelerde, özellikle tarıma elverişsiz arazi şartlarında ve çoğu bitkinin yetişemeyeceği habitatlarda dahi gelişebildikleri için, morfolojik özellikleri kendilerine avantaj sağlamaktadır. Derin ve kalın kök sistemleri (40 metreye ulaşabilen) sayesinde toprağın akmasını önleyerek erozyon kontrolünde iyi bir bitki örtüsü oluşturduğu pek çok çalışmada rapor edilmiştir (Akın, 2009; Özçelik ve Koca, 2011; Yeğenoğlu ve Uz, 2011; Atasoy ve Atasoy, 2019). Kaparinin kolay tutuşmayan bir bitki olması da özellikle ormanlık alanlardaki yangın kontrolünde kolaylık sağlamaktadır (Çil ve Şat, 2013).

Capparis taksonlarından, çok eski çağlardan beri, başta tıbbi ve gıda amaçlı olmak üzere birçok alanda yararlanıldığı bilinmektedir. Özellikle bitkinin genç sürgünleri, tomurcukları ve meyvelerinden beslenme amaçlı, kök ve diğer kısımlarından ise geleneksel tedavi amaçlı, Roma döneminden bu yana yararlanıldığı bilinmektedir (Akgül, 1996; Yılmaz, 2019). Bitkinin tarım ve ihracatının yapıldığı ülkelerin başında ise İtalya, İspanya ve Fransa gelmektedir. Otan vd. (1994), 90’lı yıllardan itibaren ülkemizde kapari yetiştiriciliği yapıldığını bildirmektedir. Burdur ili başta olmak üzere Antalya, Kırıkkale, Muğla, Tekirdağ ve Beypazarı (Ankara) ilçesinde fidan üretim çiftliklerinin kurulduğu bazı araştırmalarda rapor edilmiştir (Çelik, 2004; Kara, 2012; Anonim, 2021). Ancak yine de halkımız, söz konusu bitki ile ilgili sınırlı bilgiye sahiptir. Bu durum araştırmacılara, kapari bitkisine yeterli oranda dikkat çekilemediğini, toplumun bu konuda farkındalığının az olduğunu, bu nedenle de hem üretim hem de tüketim olarak fazla bir alışkanlık kazanamadığını göstermektedir.

Kapari, ekonomik ve ekolojik değeri yüksek bir bitki olarak bilinmesine rağmen, daha çok bilgi ve kaynak sağlayacak çalışmaların artırılması gerekmektedir. Bu çalışma, Burdur ilinde doğal olarak gelişen *Capparis* türlerinin, özellikle Burdur Gölü’nün çekilen alanlardaki rüzgar erozyonunun önlenmesindeki önemine dikkat çekmek ve yöre halkının farkındalığını artırarak ekonomiye kazandırılmasını teşvik etmek amacıyla hazırlanmıştır.

2. ORIJİNİ ve COĞRAFİK DAĞILIŞI

Capparaceae familyasının *Brassicaceae* familyası ile akraba olduğu ve ortak bir atadan türediği düşünülmektedir (Chedraoui vd., 2017; Ewas, 2023). Türkçe ismi Keberegiller olan familya dünya üzerinde, Akdenizli bölgeler ve Kanarya Adaları başta olmak üzere her iki yarımkürede de dağılışı göstermekle birlikte (yaklaşık 700 tür), kurak alanlarının genişliği nedeniyle, yaygın olarak (yaklaşık 15 cins) Afrika kıtasında yayılışı bulunmaktadır (Tlili vd., 2011; Ewas, 2023). Eski yaşam alanlarının Batı ya da Orta Asya'nın kuru bölgeleri olduğu düşünülmekle birlikte, bitki tüm Akdeniz havzasının kıyı bölgelerinde doğal bir dağılıma sahiptir. Kanarya Adaları ve Fas'ın Atlantik kıyılarından Karadeniz'e, Kırım ve Ermenistan'a, Hazar denizi ve İran'a kadar yayılış alanı bulunmaktadır (Jacobs, 1965; Tlili vd., 2011).

Capparis ismi ilk olarak Theophrastus tarafından türetilmiş, sonrasında ise Linnaeus tarafından *Capparis spinosa* L. ve diğer *Capparis* türlerinin tanımlanmasıyla oluşturulmuştur. Cinsin İngilizce ortak adı "Caper" olup, Kabbar (Arapça), câprier (Fransızca) ve Alcaparro (İspanyolca), kabra (Bengalce), chee san gam, shi shan (Kantonca), capres (Fransızca), kaper (Almanca ve Norveççe), kappari (Yunanca), tzalaf kotsani (İbranice), kiari, kabra (Hintçe), cappero (İtalyanca), melada (Malezyaca), keipa (Japonca), alcaparra (Portekizce), kapersy (Rusça), kapris (İsveççe), alcapparas (Tagalog), kokilakshmu (Telugu), kabar (Urdu) ve cap (Vietnamca) gibi farklı isimler de kullanılmaktadır (Chedraoui vd., 2017; Anonim, 2021). Genellikle Pantropikal bir cins olan *Capparis*'in dünyada yaklaşık 250 taksona sahip olduğu bilinmektedir (Chedraoui vd., 2017; Mahmodi vd., 2022).

Jeolojik devirlerden alt Mezolitik döneme ait Kapari kalıntıları, arkeolojik çalışmalarla ortaya çıkarılmıştır. Zohary (1960), *Capparis* cinsini, Tersiyer döneminde Afrika ve güneybatı Asya'da yaygın olarak görülen, odunsu kserotropikal bitki örtüsünün bir kalıntısı olarak kabul etmekte ve iki biyocoğrafik gruba ayırmaktadır: *Capparis decidua*, *C. cartilaginea*, *C. mucronifolia* Boiss.'yi içeren tropikal grup ile *C. spinosa*, *C. sicula* Veill., *C. leucophylla* DC. türlerini içeren Akdeniz grubu. Dünyanın tropikal, subtropikal ve Akdeniz bölgelerinde, ekonomik öneme sahip toplam 12 tür ve türaltı takson tanımlanmıştır. Bu türler Asya'da yaygın olarak temsil edilirken Akdeniz Bölgesi'nin yedi tür (*C. aegyptia*, *C. atlantica*, *C. orientalis*, *C. ovata*, *C. spinosa*, *C. zoharyi*, *C. sicula*) ile maksimum çeşitliliğe sahip olduğu rapor edilmiştir (Inocencio, 2006). Ülkemizde ise *Capparaceae* familyası tek cins ve bu cinsle bağlı 7 tür ve türaltı takson ile temsil edilmektedir (Güner vd., 2012). Özellikle Batı Anadolu, İç Anadolu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde kapari türleri doğal olarak yetişmektedir. Burdur ilinde ise *Capparis sicula*

subsp. herbacea (Willd.) Inocencio, D.Rivera, Obón & Alcaraz ve *Capparis spinosa* L. türleri yayılış göstermektedir (Özçelik ve Çınbilgel, 2016).

3. SİSTEMATİK ve BOTANİK ÖZELLİKLERİ

Capparis cinsinin tamamı (*C. spinosa* ve Eski Dünya'daki diğer bazı türler dâhil) ilk olarak Candolle (1824) tarafından taksonomik olarak incelenmiştir. Sonrasında ise Boissier (1867), Doğu Akdeniz'den Hindistan'a kadar geniş bir alanda altı varyeteye bölünmüş tek tür olan *C. spinosa*'yı tanımlamıştır. Günümüze gelindiğinde Inocencio ve diğerleri (2006) Akdeniz'den Orta Asya'ya kadar geniş bir alanda on tür ve birkaç taksonu alt tür düzeyinde tanımlamıştır (Fici, 2014). *Capparis* taksonları, 50 ila 100 cm boylanabilen, derin ve kalın kazık kök sistemine sahip, dik, yatık veya sarkık yarı odunsu gövdeli, dallanmış, çok yıllık çalı formundaki bitkilerdir. Yaprakları basit yapıda olup, düz kenarlı, dikenli/dikensiz, oval veya eliptik şekilli, tüylü ve büyüktür. Gövde üzerinde alternat dizilişli, 2-5 cm uzunluğunda, yuvarlak tabanlı ve mukronat, obtus veya emarginat uçludur. Çiçekleri beyaz-pembe-menekşe renkli ve gösterişli olup, periant parçaları 4'lüdür. Meyveleri üzümüstü tipte, etli, ince perikarplı ve elipsoid şekillidir. Olgunlaştığında patlayarak açılır ve kırmızı renkli tohumları açığa çıkarır (Tlili vd., 2011). Bazıları (*C. sicula*), yeraltındaki, dallanmış çok yıllık gövdeleri ve çürüyen yıllık toprak üstü kısımlarıyla gerçek bir geofit gibi davranır (Inocencio vd., 2006).

Capparis spinosa ve *C. sicula* ssp. *herbacea* (sin: *C. ovata*) dünyada ve ülkemizde ticari öneme sahip iki kapari taksonudur. *C. spinosa* bitki coğrafyası bölgelerinden Akdeniz bölgesinin indikatör kapari türü olup Türkiye'de sahil şeridi boyunca yayılış gösteren ve 300 metreye kadar çıkabilen dik gövdeli bir bitkidir. *C. sicula* ssp. *herbacea* ise daha çok karasal iklimin hakim olduğu iç kesimlerde, 1800 metreye kadar ulaşabilen rakımlarda gelişen, yatık gövdeli kapari türüdür (Anonim, 2021).

4. EKOLOJİK ÖNEMİ

Capparis spp., Akdeniz ülkeleri başta olmak üzere kurak ve yarı kurak iklim bölgelerinde, çok çeşitli topraklarda (kumlu-tınlı, siltli-kil, çakıllı yüzey, killi, kalkerli ve kırıç topraklarda vb.) yayılış gösterebilen, elverişsiz ortam şartlarına (terkedilmiş, kullanılmayan boş arazi ve yıkıntılarda, bozkır ve yarı çöl özelliğindeki ovalarda, kaya ve duvar çatlaklarında, yol kenarlarında) ve kuraklığa karşı yüksek adaptasyon yeteneğine sahip, çok yıllık, çalı formu kurakçıl bir bitkidir (Pugnaire ve Esteban, 1991; Rhizopoulou vd., 1997; Anonim, 2021).

Bitkinin kuraklığa ve soğuğa dayanıklılığı hem derin kök sistemiyle hem de sağlam toprak üstü organlarıyla yakından ilişkilidir. Kapari toprak örtücülüğü yüksek bir bitki olduğundan, özellikle yaprakları kuvvetli rüzgârlara karşı son derece dirençlidir. Bu nedenle birçok ülkede erozyon kontrol çalışmalarında ve çölleşmiş alanların stabilizasyonunda kullanılmaktadır (Otan vd., 1994; Akgül, 1996; Kara vd., 1996; Çil ve Şat, 2013). Ayrıca geç tutuşma özelliği sayesinde yangına hassas bölgelerde, yangın emniyet şeritleri olarak da kullanılabilen bir bitkidir (Sakçalı vd., 2008).

5. EKONOMİK ÖNEMİ

Eski çağlardan itibaren dünyanın farklı bölgelerinde, kapari türlerinden farklı amaçlar doğrultusunda yararlanılmış olup, bu durum söz konusu bitkiyi ticari öneme ve değere sahip bir ürün haline getirmiştir. Ülkemizde başta kıyı bölgeleri olmak üzere iç bölgelerde de yayılışı olan kapari türleri, hem doğal ortamında hem de tarım alanlarında üretimi yapılmaya başlanmıştır (Coşge vd., 2005; Ölmez vd., 2011; Yeğenoğlu ve Uz, 2011).

6. GELENEKSEL KULLANIMLARI

6.1 Gıda ve Mutfak Kullanımları

Capparis spp., cinsinin birçok üyesi, yüksek besin değerlerine ve zengin bileşik içeriğine sahip olup, bu özelliklerinden dolayı gıda olarak kullanımları çokeski zamanlara dayanmaktadır (Tlili vd., 2011; Anwar vd., 2016). Bitkinin gıda amaçlı kullanılan kısımları daha çok genç sürgünleri, yenilebilir çiçek tomurcukları ile olgunlaşmamış meyveleri (kapari karpuzu) olup, özellikle çiçek tomurcukları Akdeniz mutfağının önde gelen baharatlarından (Özcan, 2001; Zhou vd., 2010). Ancak tomurcukları içerdiği bileşikler nedeniyle işlemden geçmeden tüketilememektedir. Salamura tomurcuk (aromatik) ve meyveleri, diğer besinlerle birlikte iştah açıcı olarak, soslar ve salatalara da keskinlik kazandırmak için baharat olarak kullanılmaktadır (Akgül, 1996). Kapari, lipidler, steroidler, alkaloidler, terpenoidler, çeşitli vitaminler (A, C, B1, B3, B6, B9, E ve K vitamini) ve mineraller (Ca, K, P, Mg, Zn, Mn) içerir (Şat ve Çil, 2006; Tlili vd., 2009; Ölmez vd., 2011; Efe, 2016). Bitkinin gastroekonomideki yeri ile birlikte, uluslararası alanda ticari değerini artırmıştır (Yiğit ve Yiğit, 2019). Ülkemizde kapari türlerinin gıda olarak kullanımları salamura, turşu, reçel, çay, marmelat, ezme, sos, baharat, propolis gibi çok çeşitli olup uluslararası pazarlarda geniş bir yayılıma sahiptir (Şekil 1).



Şekil 1. Burdur "Aşçı Murat Kapari" firmasında satışı yapılan kapari ürünleri (Foto: Dilek UYSAL)

6.2 Tıbbi/Farmakolojik Kullanımları

Kapari türlerinin, çok eski çağlarda, eski Romalılar, Mısır ve Araplar tarafından geleneksel tedavide oldukça geniş bir uygulama alanına sahip olduğu bildirilmektedir. Nitekim son yıllarda yapılan biyolojik, kimyasal ve farmakolojik araştırmalarla bitkinin birçok faydalı bileşik içerdiği belirlenmiştir (Rivera vd., 2003; Gull vd., 2015). Kaparinin farklı organlarından (kök, tomurcuk, yaprak, meyve vb.) geleneksel tedavi amaçlı birbirini izleyen uygarlıklar boyunca yaygın olarak yararlanılmıştır (Tlili vd., 2011; Yeğenoğlu ve Uz, 2011; Gull vd., 2015; Chedraoui vd., 2017). Kapari bitkisinin çiçek tomurcukları, meyveleri, kökleri sıtmada diüretik ilaç olarak, yaprakları ise analjezik, aperient ve depüretif olarak kullanılmaktadır. Özellikle meyveleri Ortadoğu'da ve Batı Asya'da şeker hastalığında

antihiperglisemik gıda olarak kullanıldığı bildirilmiştir (Anonim, 2021; Tlili vd., 2011). Kapari kozmetik ve parfümeri sanayiinde de büyük ölçüde kullanılmaktadır. Özellikle E vitamini içermesinden dolayı çeşitli kremlerin üretiminde faydalanıldığı rapor edilmiştir (Kara, 1996; Tansı ve Kocabaş, 1997).

6.3 Orman Ürünleri Olarak Kullanımları

Özdemir ve arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada, kaparinin orman ürünleri endüstrisinde kullanılabilir olup olmadığını araştırmışlardır. Araştırma sonucunda bitkinin tek başına ya da diğer odun kökenli hammaddelerle karıştırılarak bazı kompozit levha üretim sektöründe değerlendirilebileceği ortaya konmuştur. Ayrıca *C. spinosa*'nın, tarımsal ormancılıktaki potansiyel kullanımı ve Akdeniz ülkelerindeki arazileri koruma kabiliyeti nedeniyle gelecek vaat eden bir tür olduğu rapor edilmiştir (Chedraoui vd., 2017).

6.4 Diğer Alanlarda Kullanımları

Capparis spp.'in birçok türünün süs ve çit bitkisi olarak, özellikle *C. spinosa* türünün yakacak amaçlı olarak kullanıldığını rapor eden çalışmalar mevcuttur (Coşge vd., 2005; Özçelik ve Koca 2011). Kaparinin bu çok amaçlı kullanım alanları nedeniyle, son yıllarda bitkiye olan ilgi de oldukça artmıştır. Dünyada bu bitkinin en büyük ihracatçısı olarak bilinen ülke İspanya, en fazla tüketildiği ülkesi ise Amerika Birleşik Devletleri'dir.

7. YETİŞTİRME VE ÜRETİMİ

Kapari, elverişsiz ortamlarda son derece iyi gelişebilme yeteneğine sahip olduğu için, farklı iklim ve toprak koşullarına uyum sağlama konusunda da oldukça başarılıdır. Ancak yağışlı iklimlerde pek gelişim göstermemektedir. Bu nedenle dünya üzerindeki dağılışı kurak ve yarı kurak bölgelerde gerçekleşmiş olup, toprak seçicilikleri belirgin değildir. Doğal şekilde kaparinin çoğalması karıncalar ve kuşlar aracılığıyla, üretimi ise yaygın olarak tohumla ve çelikle olmaktadır. Bitkinin çatlayan meyvelerindeki tohumları karıncalar yuvalarına götürürken etrafa saçarak yayılmasını sağlarlar (Söyler ve Arslan, 2004; Coşge vd., 2005). Çelikle üretim ilkbahar ve sonbahar aylarında yapılabilir ve bazı hormonlar ile düşük köklenme engellenebilir. Tohumla üretimde ise, dormansiden kaynaklı olarak çimlenme olayında bazı güçlüklerle karşılaşılabilir. Bu durumda çimlenmenin uyarılması için bazı fiziksel/mekanik işlemler ile bitki hormonları desteğinden yararlanmak gerekir (Anonim, 201).

Capparis türlerinin çiçeklenme dönemi Mayıs ayından başlayarak Eylül ayına kadar devam eder. Dikilen fidanlar 3 yıl sonra ürün vermeye başlar ve 4 adet fidandan yaklaşık 50 gr tomurcuk toplanır. Kapari ve kapari karpuzlarının hasat periyodu oldukça uzun olup Mayıs ve Ağustos ayları arasındaki dönemde yapılır (Kan vd., 2002). Karpuzlar Ağustos ayına kadar fazla büyümeden, içindeki tohumlar sertleşip acılaşmadan, henüz zeytin büyüklüğünde iken toplama işlemi gerçekleştirilir. Toplama işlemi bittikten sonra kapari dalları, toprak üstünden 5 cm yukarıdan komple kesilir ve 10-15 gün sonra kesilen dallardan yeni sürgünler çıkmaya başlar. Böyle sürekli bir şekilde ürün almaya devam edilir. Bitkinin çiçek tomurcukları, kapariye özgü aromatik özelliğe sahiptir. Bitki hasat edildikten sonra tomurcuklar yıkanarak yabancı maddelerden arındırılır ve güneşte solmaya bırakılır ve 24 saat içinde muhafaza altına alınması gerekmektedir (%30'luk tuzlu suyla salamura, sirke/sıvı yağ içinde koruma, tuzlama vb.).

Kaparinin dünya üzerindeki üretim hacminin yaklaşık 10 000, ülkemizde ise 4500 ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. İhracatçı ülkelerin başında ise İspanya, Fas ve İtalya gelmektedir. Ülkemizde hem doğadan toplama hem de tarım alanlarında üretim şeklinde kapari ticareti yapılmaktadır. Son verilere göre 2021 yılında kapari ürün ihracatının 3.86 bin ton olduğu bildirilmiştir (Anonim, 2021). Burdur ilinde kapari tarımı yoğun ve geniş ölçekte yapılmakta (özellikle Büğdüz köyüne 2 km mesafedeki alanda, 2008 yılından beri kapari yetiştiriciliği yapılmaktadır) olup, bunu sırasıyla Isparta, Konya, Kırklareli illeri takip etmektedir. Güney ve Ege bölgelerimizde ise daha çok doğadan toplayıcılık ön plana çıkmaktadır.

8. SONUÇ ve ÖNERİLER

Elverişsiz ortam şartlarına karşı olan dayanıklılığı ile *Capparis* taksonları, kurak ve çorak alanların bitkilendirilmesinde, başarı oranı yüksek, iyi bir alternatif olarak görünmektedir. Bu bitki türünün üretiminin, plantasyonunun ve bitkinin yetiştirme ortamına uygun erozyon sahalarında kullanılmasının yaygınlaştırılması ülkemiz açısından büyük kazanç olacaktır. Birçok ortama uyum sağlama yeteneğinde olan kapari bitkisine, Burdur Gölü'nün çekilen alanlarında da özellikle *C. sicula* ssp. *herbacea* türüyle karşılaşmak mümkündür. Kapari bitkisinin zorlu ortamlara karşı göstermiş olduğu uyum kabiliyeti, bitkinin kurak ve yarı kurak bölgelerde yetişebileceğini, özellikle bozulmuş alanların yeniden değerlendirilmesinde kullanılabileceğini göstermektedir. Bu nedenle erozyon kontrolünde ve bitki örtüsünün korunmasında son derece önemlidir.

Kapari, ekolojik olarak önemli olduğu kadar farmasötik, etnobotanik, beslenme gibi diğer alanlarda da pekçok açıdan iktisadi olarak da değer oluşturmaktadır. Bitkinin ölkemizde yeterince bilinmediği ve hak ettiği değerini görmediği (yaygın bir üretimi ve tüketimi bulunmamaktadır) kanaatiyle, üzerinde daha çok bilimsel çalışma yapılması gerekmektedir.

TEŞEKKÜR: Yazar, bu çalışmada yararlanılan verilerin bir kısmının elde edilmesine olan desteğinden dolayı Dilek UYSAL'a ve "Burdur Aşcı Murat Kapari" firması sahibi Murat MIHLADIZ'a teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- Akın, E. (2009). Farklı yetiştirme ortamlarının kapari (*Capparis ovata* Desf.) fidanlarının kalitesi üzerine etkisinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Artvin Çoruh Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Artvin.
- Akgül, A. (1996). Yeniden keşfedilen lezzet: Kapari (*Capparis* spp.). Gıda, 21 (2): 119-128.
- Anonim, (2021). Kapari (*Capparis* spp.) Tarımı ve Endüstrisi Fizibilite Raporu. BAKA, 31 s., Isparta.
- Anwar, F., Muhammad, G., Hussain, M.A., Zengin, G., Alkharfy, K.M., Ashraf, M., Gilani, A.H. (2016). *Capparis spinosa* L.: A plant with high potential for development of functional foods and nutraceuticals/pharmaceuticals. International Journal of Pharmacology, 12 (3): 201–219.
- Atasoy, A. & Atasoy, İ.H. (2019). Uşak'ta Kapari (*Capparis spinosa* L.) yetiştirme potansiyeli elverişli olan sahalara. The Journal of Academic Social Science, 7 (89): 1-16.
- Baytop, T. (1995). Türkçe Bitki Adları Sözlüğü, Türk Dil Kurumu Yayınları 578, Ankara.
- Bilgin, M. (2004). Kapari Yurt İçi Piyasa ve Ürün Araştırması. İstanbul Dış Ticaret Odası Dış Ticaret Şubesi Araştırma Servisi, 23.
- Boissier, E. (1867). Flora Orientalis sive enumeratio plantarum in Oriente a Graecia et Aegypto ad Indiae fines hucusque observatarum. Vol. 1. H. Georg, Basel, Genève, 1017 pp.
- Candolle, A.P. de (1824) Prodrômus systematis naturalis regni vegetabilis, sive enumeratio contracta ordinum generum specierumque plantarum hucusque cognitarum, juxta methodi naturalis normas digesta. Vol. 1. Treuttel et Würtz, Paris, 748 pp.
- Chedraoui, S., Abi-Rizk, A., El-Beyrouthy, M., Chalak, L., Ouaini, N., & Rajjou, L. (2017). *Capparis spinosa* L. in a systematic review: A xerophilous species of multi values and promising potentialities for agrosystems under the threat of global warming. Frontiers in Plant science, 8: 1845.
- Coşge, B., Gürbüz, B., Söyler, D., Şekeroğlu, N. (2005). Kebere (*Capparis* spp.) Yetiştiriciliği ve Önemi, Bitkisel Araştırma Dergisi, 2: 29–35.
- Çelik, M. (2014). Türkiye'de Doğal Yayılış Gösteren *Capparis* L. (*Capparaceae*) Taksonlarının Moleküler Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. 64 s., İstanbul.
- Çil, Y.M., & Şat, İ.G. (2013). Yeni Bir Tarımsal Ürün: Kapari (*Capparis* spp.). Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi, (6): 63-66.
- Duman, E., & Özcan, M. M. (2014). Physicochemical properties of seeds of *Capparis* species growing wild in Turkey. Environmental monitoring and assessment, 186: 2393-2398.

- Efe, L. (2016). Nutrient value and pharmacological properties of caper (*Capparis* spp. L.) plant. Ziraat Fakültesi Dergisi, Uludağ Üniversitesi, 30: 410-412.
- Ewas, M. (2023). Systematic revision of *Capparis spinosa* L. var. (*canescens*, *deserti*, *inermis*), the endemic varieties among Egyptian flora based on molecular and chemo-taxonomy. *Egyptian Journal of Desert Research*, 73 (1): 131-156.
- Fici, S. (2014). A taxonomic revision of the *Capparis spinosa* group (Capparaceae) from the Mediterranean to Central Asia. *Phytotaxa*, 174 (1): 1-24.
- Gull, T., Anwar, F., Sultana, B., Alcaide, M.A.C., Nouman, W. (2015). *Capparis* species: A potential source of bioactives and high-value components: A review. *Industrial Crops and Products*, 67: 81-96.
- Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M. ve Babaç, M.T. edlr., (2012). Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler). Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını. İstanbul.
- Inocencio, C., Rivera, D., Obón, M.C., Alcaraz, F., Barreña, J.A. (2006). A systematic revision of *Capparis* section *Capparis* (Capparaceae) I, 2. *Annals of the Missouri Botanical Garden*, 93 (1): 122-149.
- Jacobs, M. (1965). The genus *Capparis* (Capparaceae) from the Indus to the Pacific. *Blumea*, 12: 385-541.
- Kan, Y., Kıvrak, N., & Kan, A. (2002). Kebere (*Capparis ovata* desf. var. *canescens* (coss) heywood) çeliklerinin köklenmesi üzerine bazı büyüme düzenleyici maddelerin etkisi. *Selcuk Journal of Agriculture and Food Sciences*, 16 (30): 56-58.
- Kara, Z., Ecevit, F., Karakaplan, S. (1996). Toprak Koruma Elemanı ve Yeni Bir Tarımsal Ürün Olarak Kapari (*Capparis* spp.). Mersin Üniversitesi. Tarım-Çevre İlişkileri Sempozyumu, Sayfa: 919-929, Mersin.
- Kara, A. (2012). Türkiye’de Yetişen Kapari (*Capparis* ssp.) Bitkisinde Genetik Çeşitliliğin Moleküler İşaretleyicilerle Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 93 s., Çorum.
- Lansky, E.P., Paavilainen, H.M., & Lansky, S. (2013). *Caper: the genus Capparis*. CRC Press.
- Moghaddasi, M.S. (2011). *Caper (Capparis spp.) importance and medicinal usage*. *Advances in Environmental Biology*, 5 (5): 872-879.
- Mahmodi, N., Sharifi-Sirchi, G.R., & Cheghamirza, K. (2022). Evaluation of molecular and morphological diversity of caper (*Capparis spinosa* L.). *Genetic Resources and Crop Evolution*, 69 (4): 1509-1534.
- Otan, H., Sarı, A.O. (1994). Kapari (*Capparis spinosa* L.)’de Fide Yetiştirme Tekniği Üzerinde Bir Araştırma. Türkiye I. Tarla Bitkileri Kongresi, Sayfa: 150-153, İzmir.

- Ölmez, Z., Akın, E., Göktürk, A. (2011). Effects of Different Growing Media and Polyethylene Pot Size on Some Morphological Seedling Characteristics of Caper (*Capparis ovata* Desf.). *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 12 (2): 101-108.
- Özcan, M. (2001). Pickling caper flower buds. *Journal of Food Quality*, 24 (3): 261-269.
- Özdemir, A., Tutuş, A., & Çiçekler, M. (2018). Kaparinin (*Capparis spinosa*) Orman Ürünleri Endüstrisinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması. *Uluslararası Artvin Sempozyumu*, 962-972, Artvin.
- Özçelik, H. & Koca, A. (2011). Caper (*Capparis L./Capparaceae*) Genus and Economic Importance in Turkey. In 2nd International Non-Wood Products Symposium (p. 32).
- Özçelik, H. & Çınbilgel, İ. (2016). Burdur Yöresinin Bitki Envanteri (Ekonomik, Nadir ve Endemik Bitkileri) Bölüm I-VI: Burdur Belediyesi Kültür Yayınları, Sistem Ofset ve Matb., Ankara.
- Pugnaire, F.I., & Esteban, E. (1991). Nutritional adaptations of caper shrub (*Capparis ovata* Desf.) to environmental stress. *Journal of Plant Nutrition*, 14 (2): 151-161.
- Rhizopoulou, S., Heberlein, K., Kassianou, A. (1997). Field Water Relations of *Capparis spinosa*, *Journal of Arid Environnaents*, 36: 237-248.
- Rivera, D., Inocencio, C., Obón, C., Alcaraz, F. (2003). Review of food and medicinal uses of *Capparis L.* subgenus *Capparis* (Capparidaceae). *Economic Botany*, 57 (4): 515-534.
- Sakcalı, M.S., Bahadır, H., & Öztürk, M. (2008). Eco-physiology of *Capparis spinosa L.*: A plant suitable for combating desertification. *Pak. J. Bot*, 40 (4): 1481-1486.
- Söyler, D. & Arslan, N. (2004), *Kebere (Capparis ovata Desf.)* tohumlarının çimlenmesi üzerine farklı ön uygulamalar, sıcaklık ve ışıklanmanın etkisi, *Tarım Bilimleri Dergisi*, 10 (2): 127-132.
- Şat, İ.G. & Çil, Y.M. (2006). Yeni Bir Tarımsal Ürün: Kapari (*Capparis spp.*). 9. Gıda Kongresi, Sayfa: 995-998, Bolu.
- Tansı, S. & Kocabaş, F. (1997). Importance of Caper (*Capparis spinosa L.*) Under Forest Ecosystem and Its Cultivation. *Proceeding of the XI. World Forestry Congress*, Sayfa: 259, Antalya.
- Tlili, N., Nasri, N., Saadaoui, E., Khaldi, A., Triki, S. (2009). Carotenoid and tocopherol composition of leaves, buds, and flowers of *Capparis spinosa* grown wild in Tunisia. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (12): 5381-5385.
- Tlili, N, Elfalleh, W, Saadaoui, E, Khaldi, A, Triki, S, Nasri, N. (2011). The caper (*Capparis L.*): Ethnopharmacology, phytochemical and pharmacological properties. *Fitoterapia*, 82 (2): 93-101.

- Yeğenoğlu, S., Uz, A. (2011). Kebere (kapari) bitkisi: Tıbbi ve tarihsel açıdan nemi. Mersin Üniversitesi Tıp Fakültesi Lokman Hekim Tıp Tarihi ve Folklorik Tıp Dergisi, 35-36.
- Yılmaz, A.İ. (2019). Keparinin (Kebere) Yemeklerde Kullanımı. International West Asia Congress of Tourism (Iwact '19) The Book of Proceedings, Sayfa: 328-346, Van.
- Yiğit, E.A. & Yiğit, Y. (2019). Gastronomi Ekonomisinin Yeni rn Kapani. TURAN: Stratejik Araştırmalar Merkezi, 11 (41): 501-507.
- Zohary, M. (1960). The species of *Capparis* in the Mediterranean and the Near Eastern Countries. Bulletin of the Research Council of Israel, (2): 49-64.
- Zhou, H., Jian, R., Kang, J., Huang, X., Li, Y., Zhuang, C., Yang, F., Zhang, L., Fan, X., Wu, T., Wu, X. (2010). Anti-inflammatory effects of caper (*Capparis spinosa* L.) fruit aqueous extract and the isolation of main phytochemicals. Journal of agricultural and food chemistry, 58 (24): 12717-12721.

Aromatik Bileşiklerin Palladyum Katalizli Direkt Arilasyonuna Genel Bir Bakış

Nazan Kaloğlu¹

Murat Kaloğlu²

Özet

Aromatik bileşikler biyolojik olarak aktif maddelerin, fonksiyonel materyallerin ve malzeme biliminde kullanılan ticari öneme sahip kimyasalların yapı taşı oluşturan önemli bileşiklerdir. Aromatik bileşiklerin endüstriyel önemi nedeniyle, bu tür bileşiklerin sentezi ve fonksiyonizasyonu sentetik kimya açısından önemli bir araştırma konusudur. Geçiş metal katalizli C-C çapraz eşleşme tepkimeleri endüstriyel öneme sahip çoğu aromatik bileşiğin sentezinde etkili ve pratik bir yöntem sunmaktadır. Geçtiğimiz 40 yıl boyunca aromatik bileşiklerin sentezinde geçiş metal katalizli C-C çapraz eşleşme tepkimeleri yoğun bir şekilde kullanılmış ve bu tepkimeler günümüzde modern kimyanın en önemli sentetik uygulamalarından biri haline gelmiştir. Bununla birlikte, son zamanlarda aromatik bileşiklerin C(sp²)-H bağı aktivasyonu ile direkt arilasyonu, klasik geçiş metal katalizli C-C çapraz eşleşme tepkimelerine kıyasla daha çevreci ve ekonomik olarak daha çekici bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, direkt arilasyon yöntemi aromatik bileşiklerin arillenmesinde klasik geçiş-metal katalizli C-C çapraz eşleşme tepkimelerine önemli bir alternatif sunmaktadır.

Bu bölümde, aromatik bileşiklerin C(sp²)-H bağı aktivasyonu yoluyla palladyum katalizli direkt arilasyonu ve bu alanda yaşanan son gelişmeler genel bir bakış açısıyla özetlenmeye çalışılmıştır.

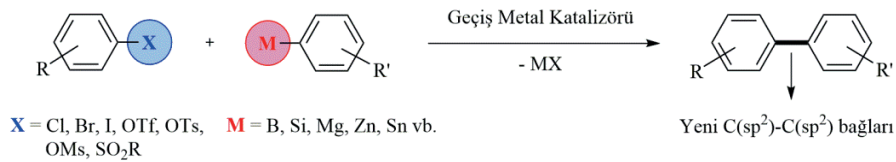
- 1 Doç. Dr. Nazan Kaloğlu, İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 44280, Malatya, Türkiye, E-mail: nznemelli@hotmail.com, ORCID ID: 0000-0003-3547-4209.
- 2 Corresponding Author, Doç. Dr. Murat Kaloğlu, İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 44280, Malatya, Türkiye, E-mail: murat.kaloglu@inonu.edu.tr, ORCID ID: 0000-0002-2770-5532.

1. Giriş

Kimya endüstrisinin hayatımıza kazandırdığı fayda kuşkusuz tartışılmazdır. Fakat bunun yanı sıra, doğaya ve canlılara verdiği zararın boyutu her geçen gün artmaktadır. Çevre kirliliği günümüzün en önemli sorunlarından biridir, bu nedenle kimya endüstrisindeki üretim süreçlerinin çevreye verdiği zararın minimuma indirilmesi oldukça önemlidir. Kimya endüstrisinin üstesinden gelmesi gereken en büyük zorluklardan biri atom ekonomisi sunan, sürdürülebilir ve yeşil kimya ilkeleriyle uyumlu sentez süreçlerinin geliştirilmesidir. Bununla birlikte, üretim süreçleri boyunca atıkların azaltılması ve enerji verimliliğinin artırılması da oldukça önemlidir. Bu nedenle, sentetik kimyacıların ana hedefi kimya endüstrisinin ihtiyaç duyduğu yeni bileşiklerin sentezlenmesi ile sınırlı kalmaz. Sentetik kimyacılar aynı zamanda, bu bileşiklerin sentezi için yeşil kimyanın tüm ilkelerine uyan, çevreci ve ılımlı koşullar içeren sentez yöntemleri de geliştirmek zorundadır.

2. Geçiş Metal Katalizli C-C Çapraz Eşleşme Tepkimeleri

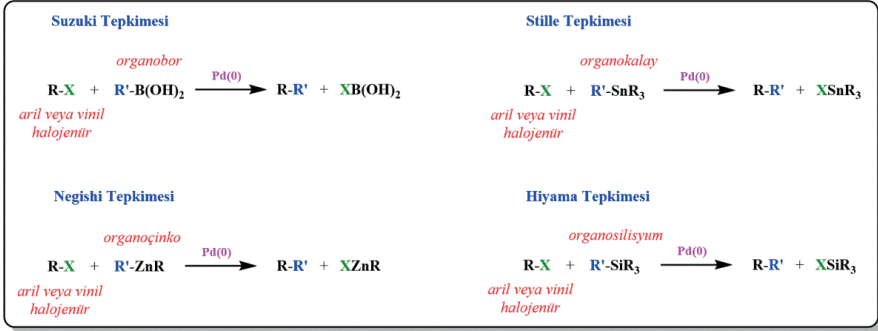
Kimyasal üretim süreçlerinde katalizörlerin kullanımı enerji verimliliği açısından etkili uygulamalardan biridir. Bununla birlikte, katalizör kullanımı yan ürün oluşumunu en aza indiren verimli bir yöntemdir. Son otuz yılda kataliz kimyası alanında yaşanan gelişmeler, çevreye karşı daha duyarlı ve atom ekonomisi sunabilen oldukça başarılı yöntemler sunmaktadır. Bu alandaki mevcut katalitik yöntemler neredeyse tüm doğal ve sentetik ürünlerin hazırlanmasını mümkün kılmaktadır. Bu yöntemler arasında özellikle geçiş metal katalizli C-C çapraz eşleşme tepkimeleri endüstriyel sentez yöntemleri arasında oldukça başarılı yöntemlerden biridir [1,2]. Günümüzde, geçiş metal katalizli C-C çapraz eşleşme tepkimeleri yoluyla endüstriyel öneme sahip çoğu bi(hetero)aril bileşiği kolaylıkla sentezlenmektedir (Şekil 1) [3].



Şekil 1. Geçiş metal katalizli çapraz eşleşme tepkimeleri yoluyla yeni C(sp²)-C(sp²) bağlarının oluşumu.

Geçiş metal katalizli C-C bağ oluşumu tepkimelerinin ilk örnekleri 1855'te radikal proses yoluyla simetrik alkenlerin sentezi için kullanılmış ve bu uygulama organik kimyada çok sayıda yeniliği beraberinde getirmiştir. Yeni

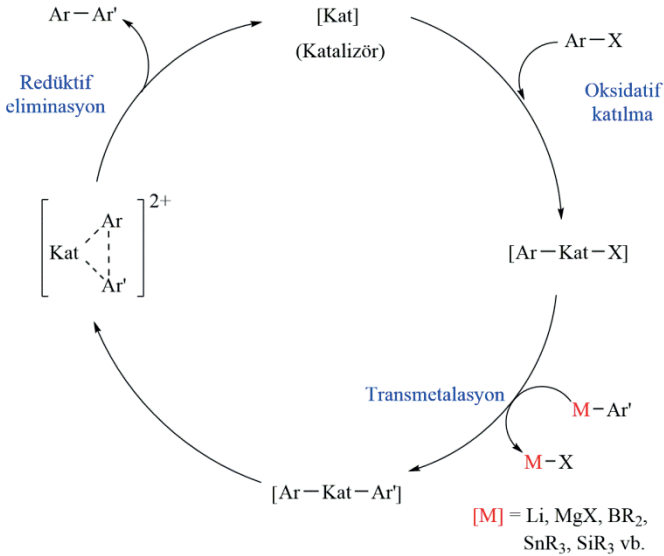
C-C bağları oluşturmak için Grignard reaktifleri ve organik halojenürlerin kullanıldığı çapraz eşleşme tepkimelerinin ilk örnekleri ise 1972 yılında rapor edilmiştir. Günümüzde Tamao-Kumada-Corriu eşleşme tepkimeleri olarak adlandırılan bu tepkimelerde nikel veya palladyum katalizörleri kullanılmıştır [4]. Daha sonraki yıllarda bu alanda farklı geçiş metal katalizörlerinin kullanıldığı çok sayıda tepkime türü geliştirilmiştir. Bunlar arasında en önemlileri, Negishi eşleşmesi [5], Stille eşleşmesi [6], Suzuki-Miyaura eşleşmesi [7] ve Sonagashira eşleşmesi [8] gibi tepkimelerdir (Şekil 2). Bu tür geçiş metal katalizli C-C bağ oluşum tepkimeleri günümüzde yoğun bir şekilde çalışılan oldukça önemli tepkime türleri arasındadır ve bi(hetero)aril bileşiklerinin sentezi için organik kimyacılar tarafından tercih edilen en kullanışlı yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu tür tepkimelerin organik sentezdeki öneminden dolayı 2010 yılı Nobel Kimya Ödülü, geçiş metal katalizli C-C çapraz eşleşme tepkimeleri alanında yapmış oldukları başarılı çalışmalardan dolayı Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi ve Akira Suzuki'ye verilmiştir [9].



Şekil 2. Geçiş metal katalizli çapraz eşleşme tepkimelerinin bazı türleri.

Geçiş metal katalizli C-C çapraz eşleşme tepkimelerinde yaygın olarak Ni, Cu, Fe, Co, Pt, Rh, Ru ve Pd gibi geçiş metalleri kullanılmaktadır. Geçiş metal katalizli tepkimeler, yeni C(sp²)-C(sp²) ve C(sp²)-heteroatom bağlarının oluşturulmasında oldukça etkili stratejiler sunmaktadır. Bu tepkimeler, klasik sentez yöntemleri kullanılarak kolayca elde edilemeyen bileşiklerin sentezini kolaylaştırır. Bu tepkimelerin çoğu klasik sentez yöntemlerine oranla daha ılımlı tepkime koşulları altında ilerler ve genellikle çeşitli fonksiyonel gruplar kolaylıkla tolere edilir. Bu nedenle, geçiş metal katalizli C-C çapraz eşleşme tepkimeleri biyolojik olarak aktif bileşiklerin ve endüstriyel öneme sahip kimyasalların sentezi için etkili bir yaklaşım sunmaktadır.

Geçiş metal katalizli C-C çapraz eşleşme tepkimelerinde eşleşme ortağı olarak genellikle metal-karbon bağı içeren organometalik bir bileşik ve aril (pseudo)halojenür türevleri (Ar-X) tercih edilmektedir (X = Cl, Br, I, OTf, OTs, OMs, SO₂R). Geçiş metal katalizli C-C çapraz eşleşme tepkimelerinin genel katalitik çevrimi Şekil 3'de gösterilmiştir. Katalitik çevrim üç ana basamaktan oluşur: (i) Aril halojenürün (Ar-X) geçiş metal katalizörüne oksidatif katılımı ve [Ar-Kat-X] ara ürününün oluşumu. Bu basamak tepkimenin hızını belirleyen en önemli basamaktır. (ii) [Ar-Kat-X] ve organometalik bileşik (Ar'-M) arasında transmetalasyon sonucu [Ar-Kat-Ar'] ara ürününün oluşumu. Bu basamakta yan ürün olarak MX tuzu açığa çıkmaktadır. (iii) Yeni C(sp²)-C(sp²) bağlarının oluşumu ve redüktif eliminasyon sonucu Ar-Ar' biaril ürününün elde edilmesi [10].



Şekil 3. Geçiş metal katalizli C-C çapraz eşleşme tepkimelerinin katalitik çevrimi.

Geçiş metal katalizli çapraz eşleşme tepkimeleri yoluyla, C-C bağlarının oluşturulması kataliz kimyasında uzun bir süredir etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Ancak bu tepkimelerde eşleşme ortağı olarak genellikle metal-karbon bağı içeren organometalik substratlar (M-Ar) kullanılmaktadır. İstenen özellikteki organometalik substratlara erişim kolay olmadığı gibi, bu bileşiklerin sentezlenerek elde edilmesi durumunda ek sentetik işlemler gerekmektedir ve bu durum ekonomik değildir. Bu nedenle organometalik substratların kullanımı temin edilebilirlik açısından sınırlamalar getirmektedir. Bunun yanı sıra, bu tür çapraz eşleşme tepkimelerinde yan ürün olarak

stokiyometrik miktarda metal tuzları olduğundan, bu tepkimeler birtakım dezavantajlara da sahiptir. Bu nedenle, yan ürün oluşumunun en aza indirilmesi, genel sentez süreçlerinin basitleştirilmesi, çevresel açıdan daha uyumlu yöntemlerin geliştirilmesi ve atom ekonomisi sunan stratejilerin tercih edilmesi oldukça önemlidir.

Geçiş metal katalizli çapraz eşleşme tepkimelerinin bazı dezavantajları aşağıda özetlenmiştir.

i) Eşleşme ortağı olarak B, Sn, Si, Mg, Zn gibi metaller içeren ve önceden aktive edilmiş organometalik substratlar gereklidir.

ii) Eşleşme ortağı olarak kullanılan organometalik substratlar genellikle ticari olarak temin edilemeyen veya pahalı kimyasallardır.

iii) Eşleşme ortağı olarak kullanılan organometalik substratların sentezlenerek hazırlanması genel olarak çok basamaklı, düşük verimli ve maliyetli bir sentez süreci gerektirir. Bu işlem olağan bölgesel seçicilik sorunlarına sahip olduğu gibi, ürünün başlangıç reaktiflerinden ve çözücülerden arındırılarak saflaştırılması gibi ikincil sorunlara da sahiptir.

iv) Geçiş metal katalizli çapraz eşleşme tepkimelerinde atık olarak genellikle toksik metal tuzlarının oluşması çevresel sebeplere yol açmaktadır.

v) Geçiş metal katalizli çapraz eşleşme tepkimelerinde bölgesel seçiciliği kontrol etmek için genellikle çok bileşenli, pahalı katalizör sistemleri ve yönlendirici grupların kullanılması gereklidir.

Yukarıda belirtilen nedenlerle pahalı ve kirletici metalik reaktiflerin kullanımında bazı sınırlamalar bulunmaktadır. Bu nedenle, organometalik substratlar ve aril halojenürler gibi önceden aktive edilmiş substratlar yerine aromatik bileşiklerin C-H bağlarının doğrudan aktivasyonuna yönelik yeni konseptlerin geliştirilmesi oldukça ilgi çekici bir araştırma konusu haline gelmiştir.

3. Direkt Arilasyon Yöntemi

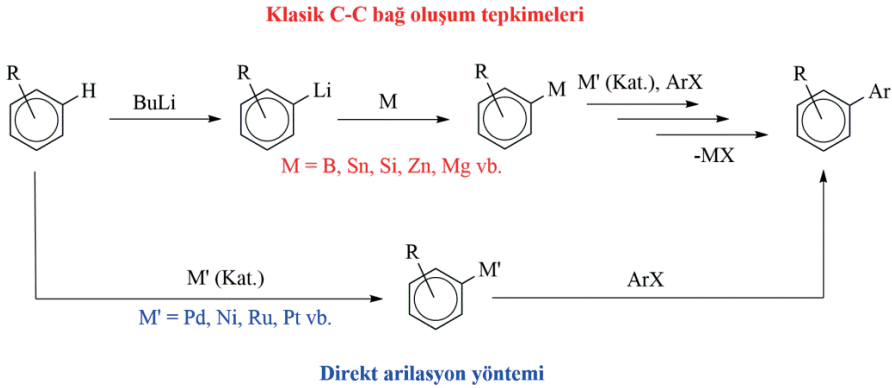
Aromatik bileşiklerin C(sp²)-H bağlarının aktive edilmesi sonucu bu bileşiklerin arilasyonu literatürde “C-H fonksiyonizasyonu”, “C-H aktivasyonu” veya genel olarak “direkt arilasyon” olarak bilinmektedir. Bu yöntem atom ekonomisi sunması, çevresel sebepler ve maliyet açısından Tamao-Kumada-Corriu, Negishi, Stille, Suzuki-Miyaura vb. klasik çapraz eşleşme tepkimelerine alternatif bir yöntem sunmaktadır (Şekil 4). Bu nedenle, direkt arilasyon yöntemi araştırmacılar için sadece akademik bir ilgi alanı değil, aynı zamanda endüstriyel uygulamalar için cazip bir yöntem durumundadır [11].



$X = H, Cl, Br, I, OTf,$
 OTs, OMs, SO_2R vb.

Şekil 4. Aromatik bileşiklerin geçiş metal katalizli direkt arilasyonu

Aromatik bileşiklerin $C(sp^2)$ -H bağlarının aktivasyonu yoluyla direkt arilasyonu, biaryl bileşiklerinin sentezi için etkili bir yöntem sunmaktadır [12]. Klasik çapraz eşleşme tepkimeleri ile karşılaştırıldığında, direkt arilasyon yöntemi sadece C-C bağlarının oluşturulması için yeni bir yöntem sunmakla kalmaz, aynı zamanda yeşil kimya ilkeleriyle de uyum içerisindedir (Şekil 5).



Şekil 5. Klasik çapraz eşleşme tepkimeleri ve direkt arilasyon yönteminin karşılaştırılması.

4. Direkt Arilasyon Yönteminin Türleri

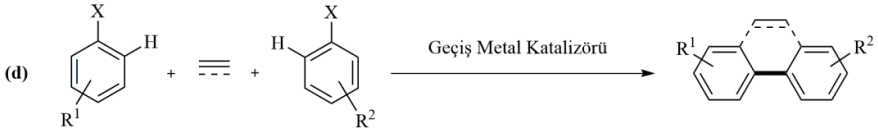
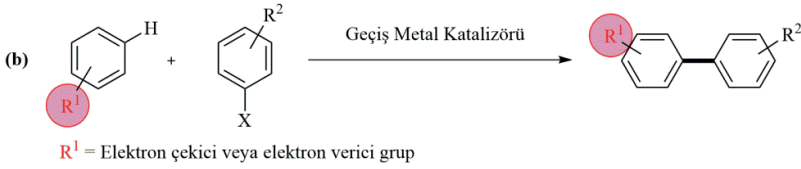
Direkt arilasyon tepkimeleri moleküller arası veya molekül içi arilasyon olmak üzere iki farklı şekilde sınıflandırılabilir (Şekil 6). Molekül içi direkt arilasyon tepkimelerinde, aromatik bileşikteki inert C-H bağının serbestlik derecesini sınırlamak ve böylece tepkimenin bölgesel seçiciliğini kontrol etmek için aromatik bileşik üzerinde koordine edici gruplar kullanılırken (Şekil 6, a), moleküller arası direkt arilasyon tepkimelerinde aromatik bileşikteki C-H bağı büyük bir serbestlik derecesine sahip olduğundan bölgesel seçiciliğini kontrol etmek daha zordur (Şekil 6, b-d).

Moleküller arası direkt arilasyon tepkimelerinde bölgesel seçiciliği etkileyen iki faktör söz konusudur. Bunlardan biri, fonksiyonize edilmiş aromatik bileşiğin elektronik özellikleridir. Tepkime elektrofilik aromatik süstitüsyon (S_EAr) yoluyla, aromatik bileşik üzerindeki fonksiyonel grupların elektron çekici veya elektron verici özelliğine göre *orto*-, *meta*- veya *para*- konumunda gerçekleşebilir (Şekil 6, b). Diğer faktör ise yönlendirici grup (YG) destekli tepkimelerde arilasyonu yönlendirmek için aromatik bileşik üzerinde genel olarak ortaklanmamış elektron çiftlerine sahip azot ve oksijen gibi koordine edici fonksiyonel grupların kullanılmasıdır (Şekil 6, c). Bazı durumlarda ise *in situ* bir “yönlendirici” alkil veya alkenilmetal türü oluşturmak için kademeli bir süreçte harici alkenler veya alkinler kullanılabilir (Şekil 6, d).

Molekül içi direkt arilasyon



Moleküller arası direkt arilasyon

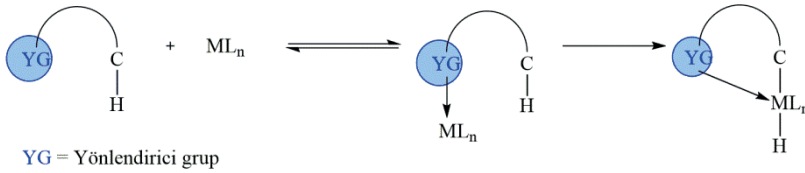


Şekil 6. Geçiş metal katalizli molekül içi ve moleküller arası direkt arilasyon.

Son zamanlarda, $C(sp^2)$ -H bağı aktivasyonu yoluyla aromatik bileşiklerin geçiş metal katalizli direkt arilasyonu alanında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir [13-15]. Direkt arilasyon yönteminde, eşleşme ortaklarından sadece birinin fonksiyonize edilerek aktif hale getirilmesine ihtiyaç

duyulduğundan, önceden aktive edilmiş eşleşme ortaklarından biri, aktive olmamış bir C-H bağı içeren aromatik bir bileşikle değiştirilebilir. Bu nedenle ticari olarak kolay temin edilebilen ve nispeten daha ucuz eşleşme ortakları kullanılarak tepkimenin maliyeti azaltılabilir.

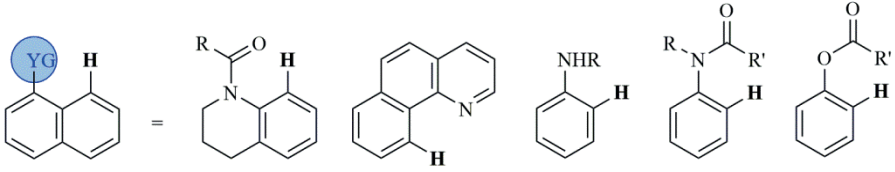
Direkt arilasyon yöntemi, yukarıda bahsedilen tüm avantajlara rağmen bazı sınırlamalara da sahiptir. Bu yöntemde C(sp²)-H bağlarının hedef olarak kullanılmasının iki ana dezavantajı vardır. Birincisi, çoğu C(sp²)-H bağının inert yapıdaki doğasıdır. Karbon ve hidrojen atomları 100-120 kcal. mol⁻¹ aralığında bir bağ ayrışma enerjisine sahip güçlü bir kovalent bağ ile birbirine bağlanır [16]. Bu sorun geçiş metal katalizörleri kullanılarak çözüme kavuşturulabilir. Bu tür geçiş metal katalizörlerinin ılımlı tepkime koşulları altında aromatik bileşikteki C(sp²)-H bağlarına koordine olabildikleri yapılan çalışmalarda kanıtlanmıştır. İkincisi, birden fazla C(sp²)-H bağı içeren aromatik bileşiklerde seçiciliği (kemo-, rejyio-, enantio-) kontrol etme zorluğudur. Reaktif olmayan aromatik bileşiklerin C(sp²)-H bağı aktivasyonu ile direkt arilasyonunda seçiciliği kontrol etmek büyük bir zorluk olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak son yıllarda bu sorunun çözümü için önemli gelişmeler rapor edilmiştir. Aromatik bileşiklerin arilasyonunda bölgesel seçiciliğin kontrolü, aromatik bileşik üzerinde yönlendirici grupların (YG) kullanılması ile çözüme kavuşturulmuştur (Şekil 7). Bu tür uygulamalarda kullanılan yaygın yönlendirici gruplar, tipik olarak arilasyonu yönlendirmek için geçiş metal katalizörüne kolayca koordine olabilen ve ortaklanmamış elektron çifti taşıyan fonksiyonel gruplardır.



Şekil 7. Direkt arilasyon yönteminde yönlendirici grubun bölgesel seçicilik üzerindeki etkisi.

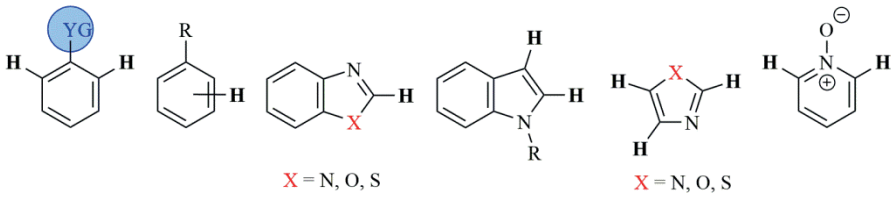
Eşleşme ortakları genellikle elektronca zengin arenler, piridin türevleri, amitler, karbamatlar ve diğer aza halkaları gibi yönlendirici gruplar taşıyan arenler ve Şekil 8'de gösterildiği gibi güçlü elektron çekici fonksiyonel gruplar içeren arenlerdir [17]. Yönlendirici grupların varlığı, benzen halkasının *orto*- pozisyonundaki C-H bağlarının aktivasyonuna izin verdiği gibi, bazı durumlarda benzen halkasının her iki *orto*- pozisyonu da arillemiş diarilasyon yan ürünlerinin oluşumuyla da sonuçlanabilir. Bu sorun benzen

halkasının *orto*- pozisyonlarından herhangi birinin bloke edilmesiyle veya *meta*- pozisyonlarından birinde hacimli sübstitüentlerin bulunmasıyla engellenebilir. Bununla birlikte aromatik bileşik üzerinde bu tür yönlendirici grupların bulunması veya bazı pozisyonların bloke edilmesi ek sentetik adımlara neden olacağından direkt arilasyon yöntemi için bir dezavantaj olarak düşünülebilir.



Şekil 8. Yönlendirici grupların bölgesel seçicilik üzerindeki etkisi.

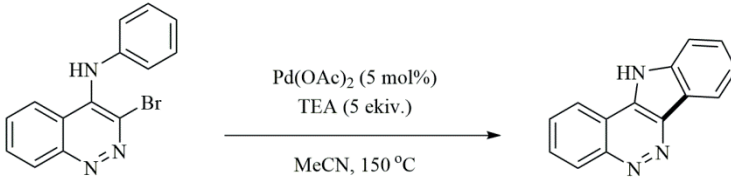
Yönlendirici grup taşımayan aromatik bileşiklerin direkt arilasyonundaki bölgesel seçicilik, büyük oranda aromatik bileşiğin doğal elektronik özelliklerine bağlıdır. Benzoksazol, benzotiyazol ve benzimidazol gibi elektronca zayıf bir asidik C-H bağı içeren heteroaromatik bileşiklerde yüksek bölgesel seçicilik gözlenmektedir. Bununla birlikte, heteroaromatik bileşiklerin çoğu birden fazla reaktif C-H bağı içermektedir (Şekil 9). Bu tür bileşiklerin arilasyonunda tepkimede kullanılan çözücünün değiştirilmesi, yardımcı katalizörlerin eklenmesi, sterik engele sahip substratların veya sterik engele sahip ligandlar taşıyan katalizörlerin kullanılması gibi faktörlere bağlı olarak bölgesel seçicilik kısmen kontrol altına alınabilir.



Şekil 9. Bazı heteroaromatik bileşiklerdeki reaktif C-H bağları.

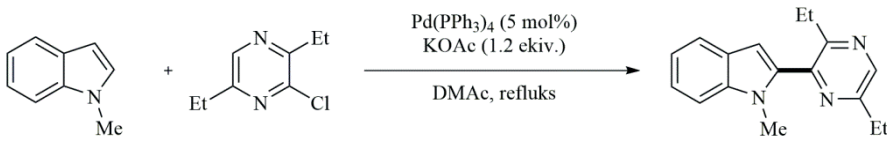
Palladyum katalizli molekül içi direkt arilasyonun tepkimelerinin ilk örnekleri Ames ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Bu öncü çalışmalarda, fonksiyonize edilmiş dibenzofuranlar, 2-bromofenil fenil eterlerin işlenmesiyle hazırlanmıştır (Şekil 10) [18]. Elektron verici ve elektron çekici sübstitüentler, istenen ürünleri yüksek verimlerde elde etmek için, tepkime koşulları altında tolere edilmiştir. Bu alanda gerçekleştirilen

daha sonraki çalışmalarda, daha çok moleküller arası direkt arilasyon uygulamalarına odaklanılmış ve substrat kapsamı yönlendirici gruplar içeren ve elektron eksikliği olan heteroaromatik bileşikleri de içerecek şekilde genişletilmiştir.



Şekil 10. Ames ve arkadaşları tarafından rapor edilen palladyum katalizli molekül içi direkt arilasyon.

Heteroaromatik bileşiklerin moleküller arası direkt arilasyonunun ilk örnekleri 1990 yılında Ohta ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Şekil 11) [19]. Ohta ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bu öncü çalışmadan günümüze kadar, aromatik bileşiklerin (hetero)aril halojenürler tarafından geçiş metal katalizli moleküller arası direkt (hetero)arilasyonunun, bi(hetero)arillerin sentezi için uygun ve çekici bir yöntem olduğu ispatlanmıştır [20].



Şekil 11. Ohta ve arkadaşları tarafından rapor edilen heteroaromatik bileşiklerin palladyum katalizli moleküller arası direkt arilasyonu.

5. Aromatik Bileşiklerin Palladyum Katalizli Direkt Arilasyonu

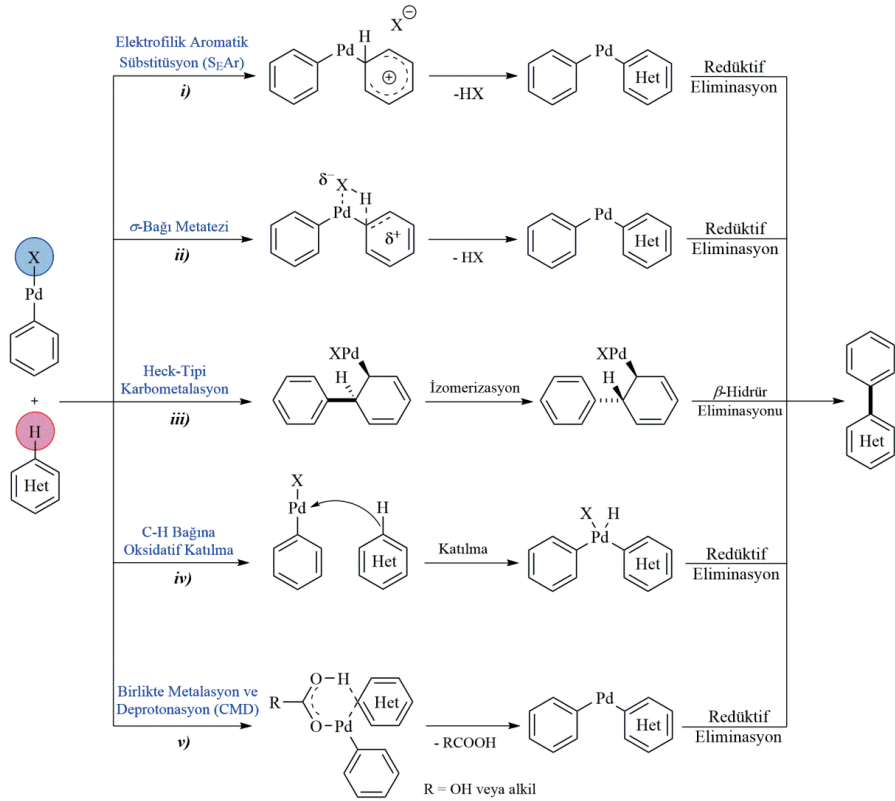
Son zamanlarda, $\text{C(sp}^2\text{)-H}$ bağı aktivasyonu ile aromatik bileşiklerin geçiş metal katalizli arilasyonu alanında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Pd, Ru, Rh, Pt, Cu ve Fe gibi çeşitli geçiş metallerini içeren katalizörlerin $\text{C(sp}^2\text{)-H}$ bağı aktivasyonu için etkili katalizörler olduğu yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [21-23]. Ancak, bu geçiş metalleri arasında özellikle palladyum katalizörleri, arilasyon tepkimelerinde en yaygın kullanılan katalizörlerdir. Palladyum katalizli direkt arilasyon, klasik teknikler kullanılarak kolayca elde edilemeyen biaril bileşiklerinin sentezini kolaylaştırır. Çoğu durumda bu tür palladyum katalizli tepkimeler, daha ılımlı tepkime koşulları altında ilerler ve geniş bir yelpazedeki fonksiyonel grubu tolere eder. Bu nedenle, biyolojik

olarak aktif ve ticari öneme sahip biaril bileşiklerin sentezi için palladyum katalizörlerinin kullanımı, çok sayıda araştırmannın odak noktası olmuştur.

Palladyum katalizörlerinin aromatik bileşiklerin C(sp²)-H bağı arilasyonu için ilgi çekici katalizörler olmalarının çeşitli nedenleri vardır. Diğer geçiş metallerrinin aksine, palladyum çok sayıda yönlendirici grupla siklometalasyona izin vererek istenilen arilasyon ürününün eldesi için avantaj sağlar. Tepkime ortamındaki hava ve nem atmosferi genellikle palladyum katalizli direkt arilasyon tepkimelerinin gerçekleşmesine engel teşkil etmez. Ayrıca, bu tepkimeler diğer geçiş metallerrinin kullanıldığı tepkimelere kıyasla daha düşük maliyetlidir ve nispeten toksik olmayan yan ürünlerin daha kolay işlenmesi nedeniyle sürdürülebilirlik açısından bir avantaj sağlamaktadır. Bu nedenle aromatik bileşiklerin direkt arilasyonu alanında yapılan çalışmaların çoğu palladyum katalizörleri ile gerçekleştirilmektedir.

5.1. Palladyum Katalizli Direkt Arilasyon İçin Potansiyel Mekanizmalar

Aromatik C-H bağları diğer fonksiyonel gruplara oranla daha az reaktiftir, ancak palladyum metalinde bulunan reaktif d-orbitalleri sayesinde aromatik C-H bağlarının aktivasyonu mümkün olmaktadır. Son yirmi yıl boyunca metal katalizli tepkimeler üzerinde yapılan mekanistik çalışmalar, palladyum katalizli direkt arilasyon tepkimelerinin farklı mekanizmalar üzerinden gerçekleşebileceğini ortaya koymuştur. Farklı mekanizmalar aromatik bileşikteki C-H bağlarından hangisinin aktivasyonun daha kolay olduğunu ve böylece hangi bağda arilasyonun gerçekleşebileceğini öngörebilmektedir. Palladyum katalizli C(sp²)-H bağı aktivasyonu için önerilen potansiyel mekanizmalar Şekil 12'de gösterilmiştir.



Şekil 12. Palladyum katalizli C(sp²)-H bağı aktivasyonu için potansiyel mekanizmalar.

i) Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyon (S_EAr): Elektrofilik aromatik sübstitüsyon mekanizması iki temel adımı içerir; palladyumun bir Wheland ara ürünü vermek üzere aromatik bileşiğe elektrofilik saldırısı ve ardından aril-palladyum σ -kompleksini oluşturmak üzere protonun uzaklaştırılması [24].

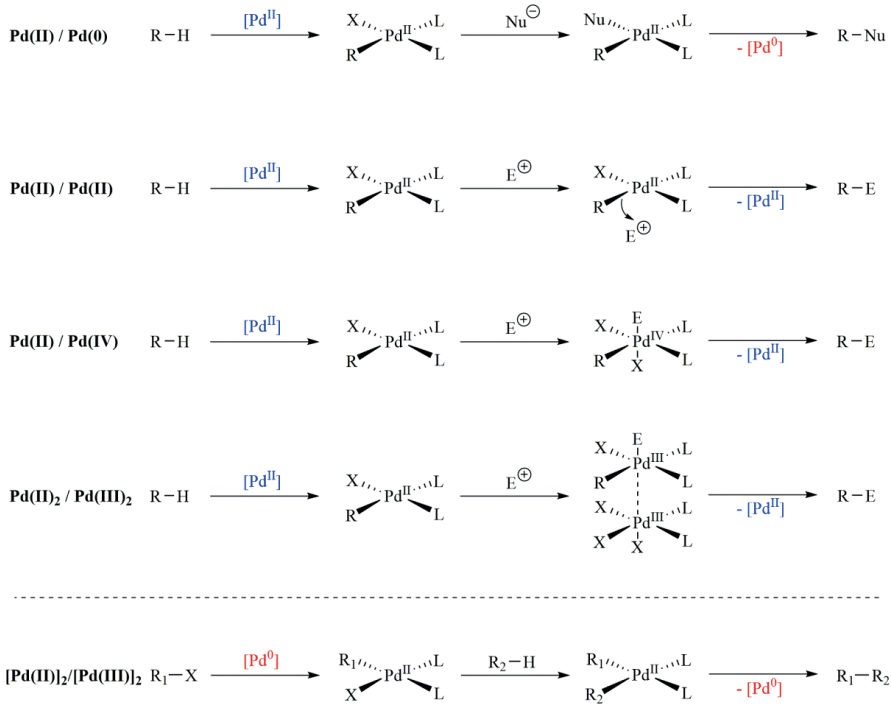
ii) σ -Bağı Metatezi: İki σ -bağın kırıldığı ve palladyumun oksidasyon basamağında herhangi bir değişiklik olmaksızın iki yeni σ -bağın oluştuğu tek adımlı bir mekanizmayı içerir [25].

iii) Heck-Tipi Karbometalasyon: Bu mekanizma, palladyum-karbon bağının aromatik eşleşme ortaklarından birinin çift bağına *syn*-katılması ile gerçekleşmektedir. *Anti*- β -hidür eliminasyonu yüksek enerjili bir süreç olduğu halde, genellikle düşük enerjili bir *syn*- β -hidür eliminasyonunun gerçekleşebilmesi için mekanizma boyunca izomerize olabilen bir π -allil türünün oluştuğu önerilmektedir [26].

iv) C-H Bağına Oksidatif Katılma: Bu mekanizmada, elektronca zengin bir metal aromatik bileşiğin $C(sp^2)$ -H bağı ile tepkimeye girerek üç üyeli geçici bir ara ürün aracılığıyla bir metal-C ve bir metal-H bağı oluşturmaktadır [27].

v) Birlikte Metalasyon ve Deprotonasyon (Concerted Metallation-Deprotonation, CMD): Bu mekanizma şimdiye kadar açıklanmış en güvenilir sistemlerden biridir ve elektron eksikliği olan aromatik bileşikler için deneysel gözlemler ile uyum içerisindedir [28]. CMD mekanizmasında Pd(II) diaril ara ürününün oluşumu, palladyum-karbon bağının oluşumu ve aromatik bileşiğin $C(sp^2)$ -H bağının bölünmesi ile eş zamanlı olarak gerçekleşir. Bu süreci daha sonra bi(hetero)aril ürününün redüktif eliminasyonu takip eder ve aktif katalizör yeniden üretilir.

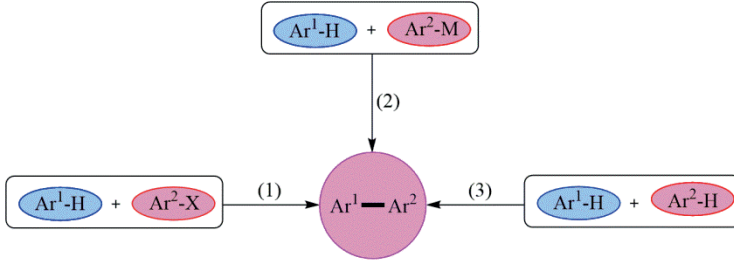
Şimdiye kadar yapılan deneysel ve mekanistik çalışmalar, palladyum komplekslerinin $C(sp^2)$ -H bağı aktivasyonundaki aktiviteleri hakkında iyi bir fikir vermektedir. Pd(0), Pd(II), Pd(III) ve Pd(IV) gibi palladyum metalinin farklı oksidasyon durumları için çeşitli katalitik mekanizmalar üzerinde çalışılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda katalitik mekanizmaların genellikle Pd(0)/(II) veya Pd(II)/(IV) oksidasyon durumları üzerinden gerçekleştiği öngörülmüştür. Pd(II) katalizli C-H bağı aktivasyonu farklı bir redoks tepkimesi üzerinden ilerler ve mekanizma boyunca $[Pd(II)-R]$ ara ürünü üretilir. Bu nedenle, Pd(II) katalizli benzer $C(sp^2)$ -H bağı arilasyonu tepkimelerinin Pd(II)/Pd(0) katalizi için nükleofilik eşleşme ortakları veya Pd(II)/Pd(IV) ve $[Pd(II)]_2/[Pd(III)]_2$ katalizi için elektrofilik eşleşme ortakları kullanılarak gerçekleştirilebileceği düşünülebilir. Ancak Pd(II) katalizi ile C-H bağının bölünmesi basamağı genel olarak güçlü koordine edici yönlendirici grupların varlığını gerektirmektedir [29]. Şekil 13'de palladyum katalizli C-H bağı aktivasyonu için palladyumun farklı oksidasyon durumlarını gösteren katalitik mekanizmalar gösterilmiştir.



Şekil 13. C-H bağı aktivasyonu için palladyumun farklı oksidasyon durumlarını gösteren mekanizmalar.

5.2. Palladyum Katalizli Direkt Arilasyon Tepkimelerinin Eşleşme Ortaklarına Bağlı Türleri

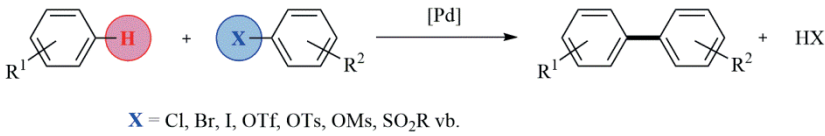
Geçiş metal katalizli klasik çapraz eşleşme tepkimelerinde eşleşme ortağı olarak aril halojenürler ve organometalik reaktifler gibi önceden aktive edilmiş substratlar kullanılmaktadır. Palladyum katalizli direkt arilasyon yönteminde ise eşleşme ortağı olarak kullanılan aril halojenürlerin (Ar-X) ve organometalik reaktiflerin (Ar-M) her ikisinin ya da birinin yerini önceden aktive edilmemiş bir aromatik bileşiğin alması, gerçekleştirilen çapraz eşleşme tepkimesini daha verimli, ekonomik ve çevreye karşı daha duyarlı hale getirmektedir. Genel olarak, palladyum katalizli direkt arilasyon tepkimelerinin eşleşme ortaklarının farklılığına göre sınıflandırıldığı üç ana türü vardır (Şekil 14). (1) Eşleşme ortaklarından birinin aril halojenür veya aril pseudo halojenür (Ar-X) olduğu direkt arilasyon. (2) Eşleşme ortaklarından birinin organometalik bir reaktif (Ar-M) olduğu direkt arilasyon. (3) Eşleşme ortaklarının her ikisinin aromatik bir bileşik (Ar-H) olduğu direkt arilasyon [30-33].



Şekil 14. Palladyum katalizli direkt arilasyonun eşleşme ortaklarına bağlı türleri.

5.2.1. Eşleşme Ortaklarından Birinin Aril Halojenür veya Aril Pseudo Halojenür Olduğu Direkt Arilasyon

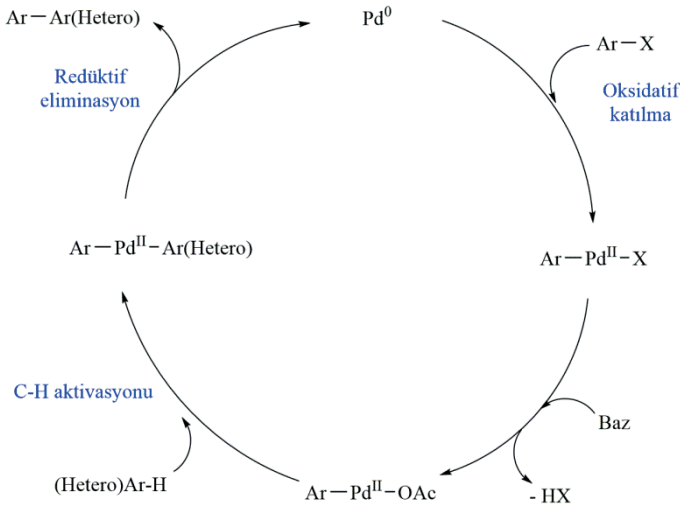
Son zamanlarda, aril (pseudo)halojenürler, palladyum katalizli molekül içi veya moleküller arası direkt arilasyon tepkimelerinde eşleşme ortağı olarak en yaygın kullanılan substratlardır (Şekil 15) [34]. Ligandlar, bazlar, polar çözücüler ve yüksek sıcaklık gibi değişkenler bu tür çapraz eşleşme tepkimelerinin başarıya ulaşmasında kritik öneme sahiptir. Aktive edilmesi en zor substratlardan olan aril tosilatlar (Ar-OTs) ve aril klorürler (Ar-Cl) dahil oldukça zengin bir yelpazeye sahip aril (pseudo)halojenürler bu tip arilasyon tepkimelerinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Aril halojenürler arasında özellikle aril klorür türevleri, düşük maliyetleri ve ticari olarak mevcut bileşiklerin çeşitliliği nedeniyle tartışmasız en kullanışlı elektrofilik substrat durumundadır. Aril tosilatların veya mesilatların fenollerden veya ketonlardan kolayca hazırlanabilmeleri, bu bileşikler oldukça cazip hale getirmektedir.



Şekil 15. Eşleşme ortağı olarak aril (pseudo)halojenürlerin kullanıldığı direkt arilasyon.

Genel olarak, bu tür direkt arilasyon tepkimeleri bir Pd(0)/Pd(II) katalitik döngüsünü takip eder ve bu döngüde katalizörün reoksidasyonuna gerek yoktur. Başlangıçta, aril halojenürlerin Pd(0) türlerine oksidatif katılımı bir [X-Pd(II)-aril] ara ürününü verir. Ardından tepkime [(AcO)-Pd(II)-Ar] ara ürünü ve yan ürün olarak HX vermek üzere X ligandının baz ile değişimi takip eder. Daha sonra, [(AcO)-Pd(II)-Ar] ara ürünü diğer

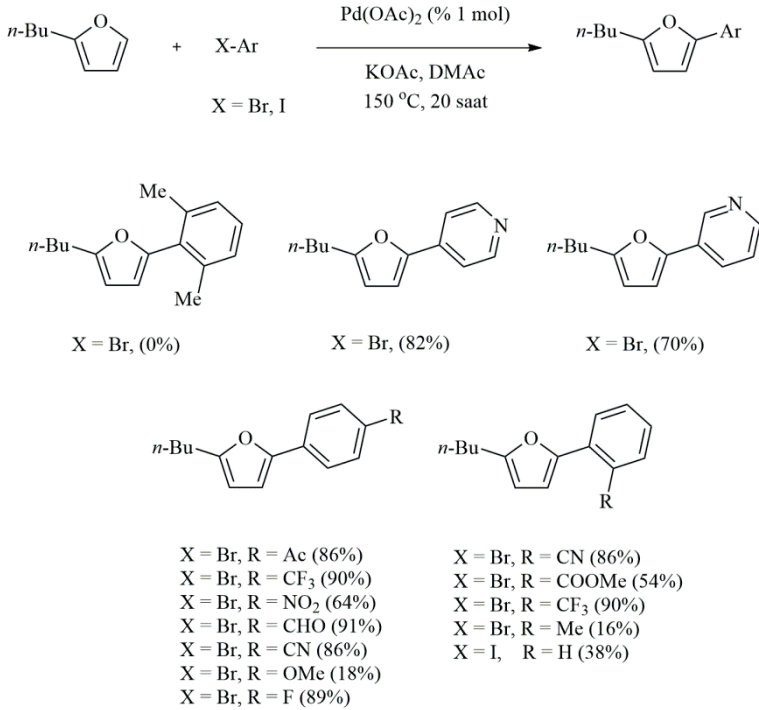
eşleşme ortağı olan (hetero)aromatik bileşik ile tepkimeye girerek $C(sp^2)$ -H bağı aktivasyonu yoluyla [(Hetero)Ar-Pd(II)-Ar] ara ürünü verir. Son basamakta [(Hetero)Ar-Pd(II)-Ar] ara ürünün redüktif eliminasyonu ile istenen aril-(hetero)aril ürünü elde edilir. Eşleşme ortağı olarak aril (pseudo) halojenürlerin kullanıldığı palladyum katalizli direkt arilasyon tepkimeleri için önerilen katalitik çevrim Şekil 16'da gösterilmiştir.



Şekil 16. Aril (pseudo)halojenürlerin kullanıldığı palladyum katalizli direkt arilasyon tepkimelerinin katalitik çevrimi.

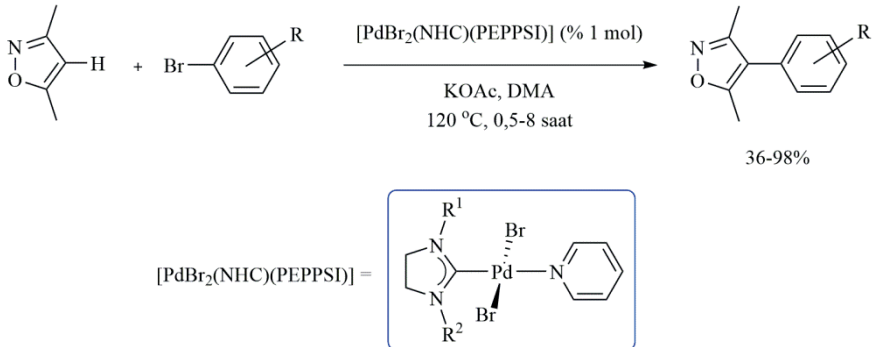
Yirmi yılı aşkın bir süredir, çok sayıda araştırma grubu eşleşme ortağı olarak aril (pseudo)halojenürlerin kullanıldığı palladyum katalizli moleküller arası ve molekül içi direkt arilasyon tepkimeleri üzerinde çalışmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmaların çoğunda biyolojik özellikleri ve endüstriyel önemi nedeniyle eşleşme ortağı olarak heteroaromatik bileşiklerin kullanımı da tercih edilmiştir.

Doucet ve arkadaşları, % 1 mol $Pd(OAc)_2$ katalizörü varlığında 2-bütülfuran'ın aril halojenürlerle C5 arilasyonunu rapor etmişlerdir (Şekil 17) [35].



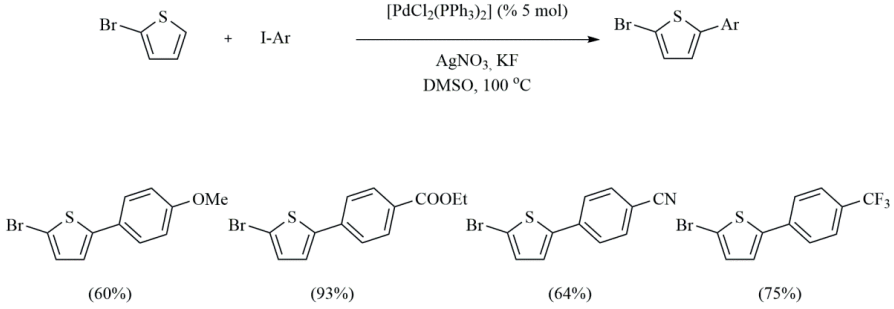
Şekil 17. 2-Bütülfuranın aril bromürler ve aril iyodürlerle Pd(OAc)₂ katalizli direkt C5 arilasyonu.

Kaloğlu ve arkadaşları *N*-heterosiklik karben (NHC) ligandı olarak 1,3-disüstitüye imidazolidin-2-iliden ligandı içeren, PEPPSI tipi palladyum komplekslerini 3,5-dimetilizoksazolün aril bromürlerle direkt C4 arilasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır (Şekil 18) [36].



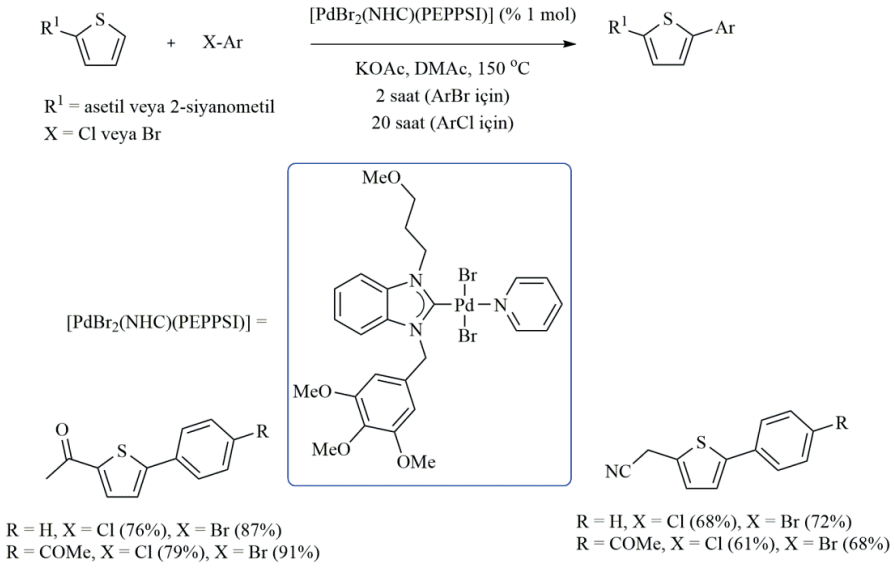
Şekil 18. 3,5-Dimetilizoksazol ile aril bromürlerin palladyum katalizli direkt C4-arilasyonu.

Mori ve arkadaşları, hacimli fosfin ligandları içeren $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ katalizörü varlığında 2-bromotiyofenin aril iyodürlerle direkt C5 arilasyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Gerçekleştirdikleri çalışmalar sonucunda 5-aril-2-bromotiyofen türevlerini başarılı bir şekilde elde etmeyi başarmışlardır (Şekil 19) [37].



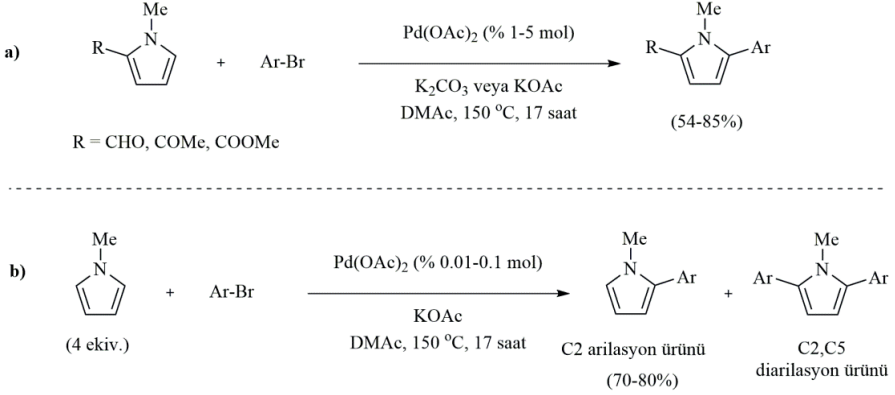
Şekil 19. 2-Bromotiyofenin aril iyodürlerle $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ katalizli direkt C5 arilasyonu.

Özdemir ve arkadaşları, NHC ligandı olarak 1,3-disübstitüye benzimidazol-2-iliden ligandına sahip PEPPSI tipi palladyum komplekslerini aril bromürler ve aril klorürler varlığında 2-sübstitüye tiyofenlerin direkt C5 arilasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır (Şekil 20) [38].



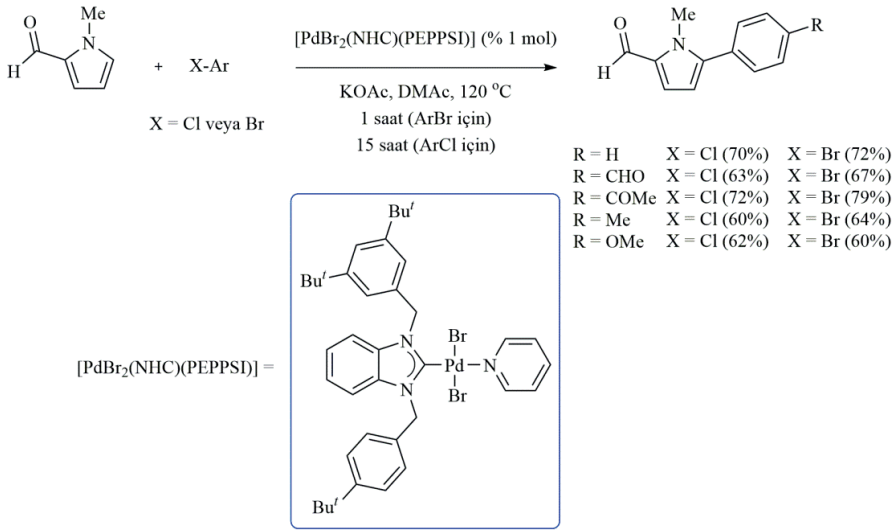
Şekil 20. 2-Sübstitüye tiyofenlerin aril bromürler ve aril klorürlerle palladyum katalizli direkt C5 arilasyonu.

Doucet ve arkadaşları, 2-sübstitüye pirolerin aril bromürlerle direkt C5 arilasyonunu Pd(OAc)₂ katalizörü varlığında gerçekleştirmişlerdir (Şekil 20, a). Gerçekleştirdikleri çalışmalar sonucunda 1-metil pirolün C2 pozisyonunun herhangi bir sübstitüent ile bloke edilmediği durumlarda, C2 ve C5 konumlarının diarilasyonunu engellemek için 1-metil pirolün aşırısının kullanılmasına (4 ekiv.) ihtiyaç duyulduğunu bildirmişlerdir (Şekil 21, b) [39].



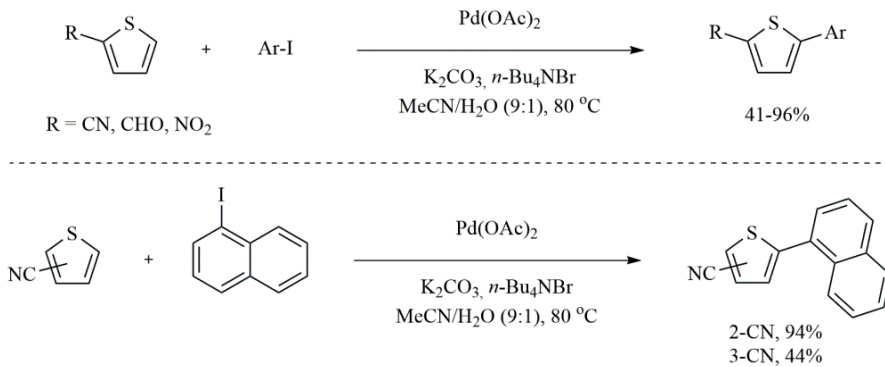
Şekil 21. 2-Sübstitüye pirolerin aril bromürlerle Pd(OAc)₂ katalizli direkt C5 arilasyonu.

Kaloğlu ve arkadaşları, NHC ligandı olarak 1 ve 3 konumlarında hacimli sübstitüentler taşıyan benzimidazol-2-iliden ligandına sahip PEPPSI tipi palladyum komplekslerini 1-metilpirol-2-karboksaldehitin aril halojenürlerle direkt C5 arilasyonunda katalizör olarak kullanmıştır. Bu katalizörler yüksek katalitik aktivite sergilemiş ve 1-metilpirol-2-karboksaldehitin C5 pozisyonunda seçici olarak arilasyon sağlanmıştır (Şekil 22) [40].



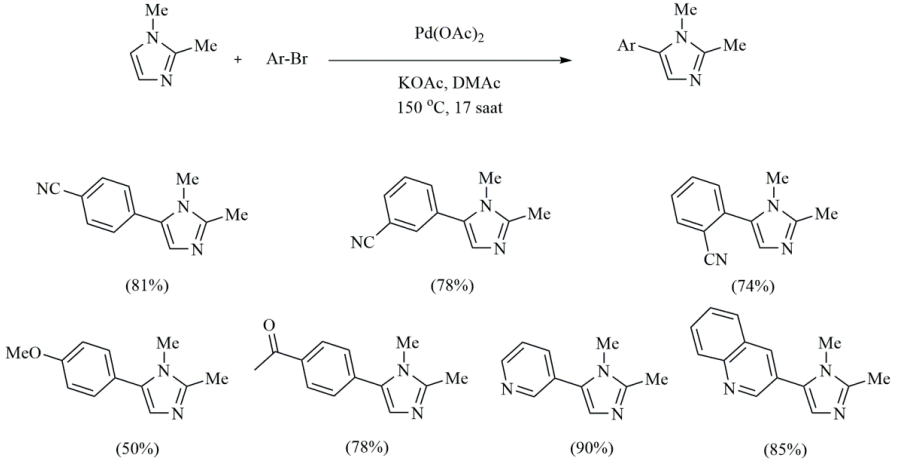
Şekil 22. 1-Metilpirol-2-karboksaldehitin aril halojenürlerle palladyum katalizli direkt C5 arilasyonu.

Lemaire ve arkadaşları, sübstitüye tiyofenlerin aril iyodürlerle $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ katalizli direkt C5 arilasyonunu gerçekleştirmiştir (Şekil 23) [41].



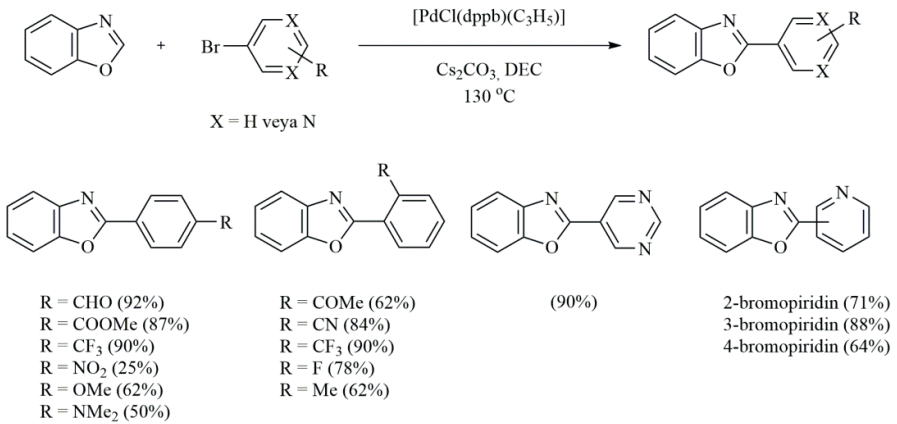
Şekil 23. Sübstitüye tiyofenlerin aril iyodürlerle $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ katalizli direkt C5 arilasyonu.

Roger ve arkadaşları, 1,2-dimetilimidazolün aril bromürlerle $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ katalizli direkt C5 arilasyonunu gerçekleştirmiştir. Bu çalışma ile 5-arilimidazol türevlerinin bölgeselseçici olarak hazırlanabileceği atom ekonomisi sunan ve uygulama açısından basit bir yöntem geliştirmişlerdir (Şekil 24) [42].



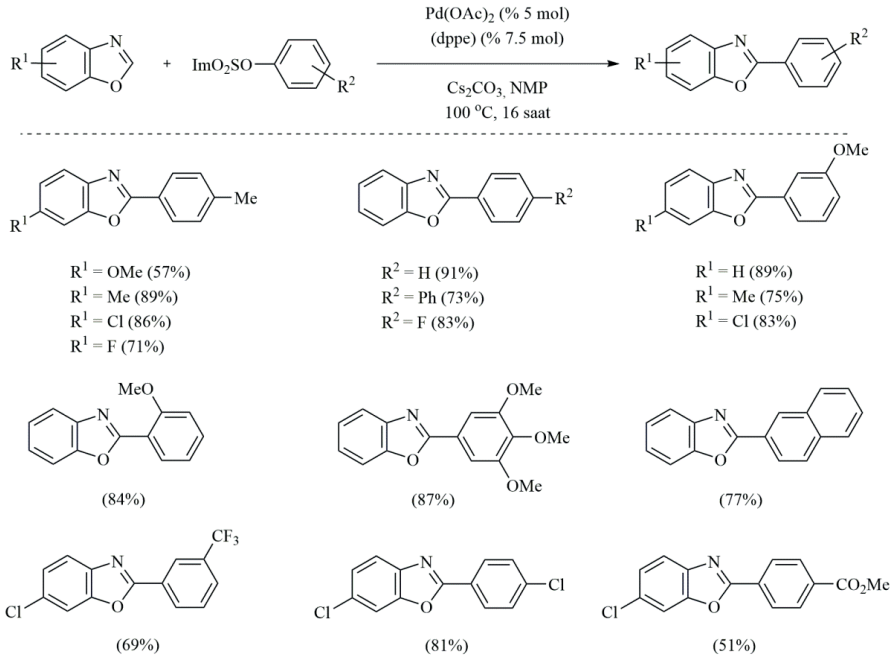
Şekil 24. 1,2-Dimetilimidazolün aril bromürlerle palladyum katalizli direkt C5 arilasyonu.

Doucet ve arkadaşları, benzoksazolün (hetero)aril bromürlerle $[\text{PdCl(dppb)}(\text{C}_3\text{H}_5)]$ katalizli direkt C2 arilasyonunu gerçekleştirmiştir (dppb = 1,4-bis(difenilfosfino)bütan) [43]. Bu tepkimede ilk kez yeşil bir çözücü olarak dietilkarbonat (DEC) kullanılmıştır. Bu çözücü, toksik olmadığı ve biyolojik olarak parçalanabilir olduğu için direkt arilasyon tepkimelerinde yaygın olarak kullanılan organik çözücülere göre daha çevreci ve ekonomik açıdan daha uygun maliyetli bir alternatif olarak düşünülmüştür (Şekil 25).



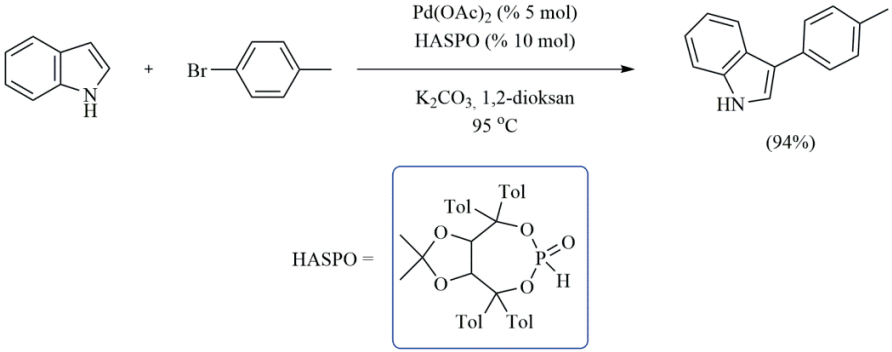
Şekil 25. Benzoksazolün (hetero)aril bromürlerle palladyum katalizli direkt C2 arilasyonu.

Ackermann ve arkadaşları, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ve 1,2-bis(difenilfosfino)etan (dppe) katalizör sistemi varlığında benzoksazolü C2 arilasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada eşleşme ortağı olarak bir pseudohalojenür olan imidazolil sülfonatları kullanmışlardır. Bu bileşikler neme karşı dayanıklı yapıları, toksit olmamaları ve yan ürün olarak suda çözünebilir imidazolsülfonik asit türevleri oluşturmaları nedeniyle çok çekici ve çevre dostu bir arilleyici reaktif olarak düşünülmektedir (Şekil 26) [44].



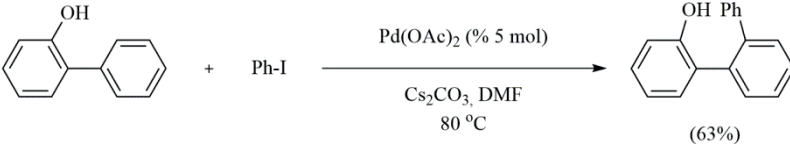
Şekil 26. Benzoksazolün imidazolil sülfonatlarla $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /dppe katalizli direkt C2 arilasyonu.

Ackermann ve arkadaşları daha sonra gerçekleştirdikleri çalışmada indollerin aril bromürlerle direkt C3 arilasyonu için yeni bir yöntem rapor etmişlerdir (Şekil 27) [45]. Katalizör sisteminde $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ve havaya karşı dayanıklı, heteroatom süstitüye ikincil fosfin oksit (HASPO) ligandının kombinasyonu kullanılmış ve indolün aril bromürlerle direkt C3 arilasyonunda çok iyi verimler elde etmişlerdir.



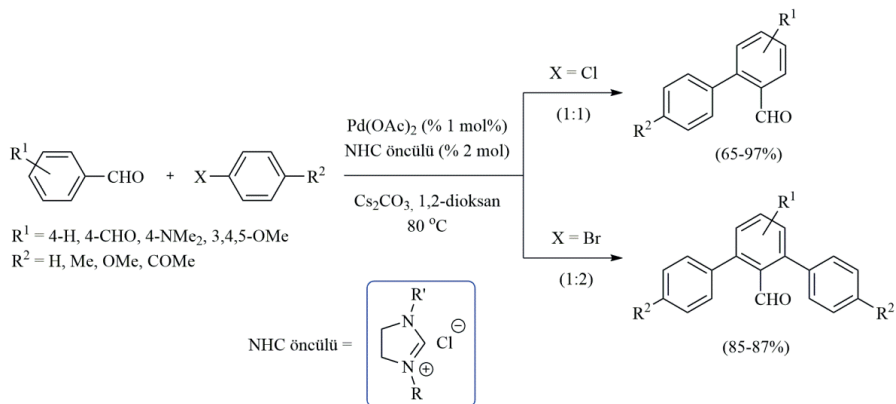
Şekil 27. İndolün aril bromürlerle $\text{Pd(OAc)}_2/(\text{HASPO})$ katalizli direkt C3 arilasyonu.

Yönlendirici gruplar içeren arenler, bölgesel seçiciliği kontrol etmek için direkt arilasyon tepkimelerinde kullanılmıştır. Miura ve arkadaşları, yönlendirici grup olarak hidroksil sübstitüenti kullanmışlardır (Şekil 28) [46]. 2-Fenil fenol veya naftollerin aril iyodürlerle tepkimesi, arillenmiş ürünleri oluşturmuştur. Miura ve arkadaşları bu çalışmadan sonra, karbonil, piridil, karboksilik asit veya amit sübstitüenti gibi diğer yönlendirici grupları bölgesel seçiciliği kontrol etmek için direkt arilasyon tepkimelerinde kullanmıştır [47].



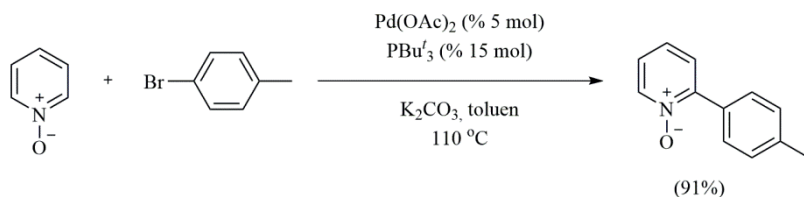
Şekil 28. Yönlendirici grup varlığında arenlerin direkt arilasyonu.

Çetinkaya ve arkadaşları, Pd(OAc)_2 ve NHC öncülü olarak 1,3-disübstitüye imidazolidinyum tuzları kullanarak *in situ* koşullarda oluşturdukları $\text{Pd(OAc)}_2/\text{NHC}$ katalizör sistemi varlığında yönlendirici grup olarak aldehytlerin kullanımını gerçekleştirmiştir. Yaptıkları çalışmalarda benzaldehit türevlerinin aril bromürler ve klorürlerle palladyum katalizli *orto*-arilasyonunu rapor etmişlerdir (Şekil 29) [48]. Sübstitüye benzaldehitler kullanılarak benzen halkasının *orto*- pozisyonu seçici olarak arillenmiştir. Mono- veya di- *orto*-sübstitüye ürünün oluşumu, kullanılan aril halojenürün yapısına bağlı olarak kontrol edilebilmiştir. Hem elektron verici hem de elektron çekici sübstitüentler katalitik sistem tarafından tolere edilmiş ve heteroaromatik aldehytler de arillenmiştir.



Şekil 29. Yönlendirici grup varlığında aldehitlerin $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{NHC}$ katalizli direkt orto-arilasyonu.

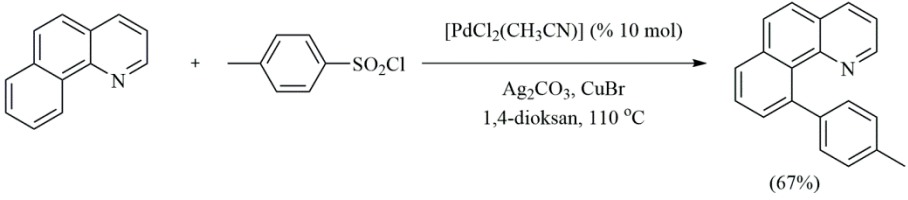
Fagnou ve arkadaşları, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ve hacimli fosfin ligandı varlığında piridin *N*-oksit ve piridazin *N*-oksitin aril bromürlerle C2 arilasyonunu rapor etmişlerdir (Şekil 30) [49]. Bu dönüşüm, klasik çapraz eşleşme tepkimelerinde kullanılan kararsız organometalik 2-piridil türevlerinin kullanımına gerek duymadığından, bu tür bileşiklerin kullanımına önemli bir alternatif sunmaktadır.



Şekil 30. Heteroaromatik *N*-oksitlerin $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PBu}_3$ katalizli direkt C2 arilasyonu.

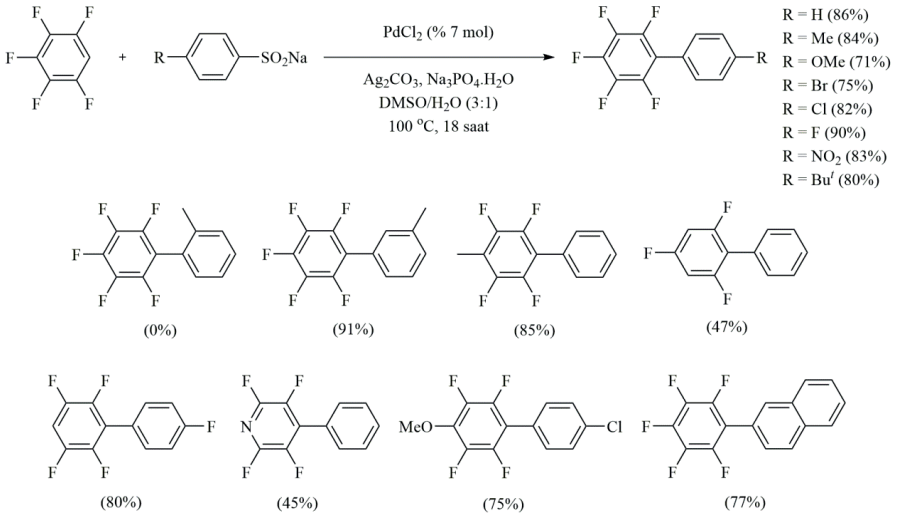
Aromatik bileşiklerin palladyum katalizli direkt desülfatatif C-H bağı arilasyonu, aromatik sülfonik asitlerin veya tuzlarının eşleşme reaktifleri olarak kullanıldığı önemli bir alternatif sağlamaktadır. Kullanılan eşleşme ortakları arasında en reaktif türler RSO_2Na veya RSO_2Cl gibi tosilat ($\text{RSO}_2\text{R}'$) türevleridir. Bunların birçoğu ticari olarak temin edilebilir veya sentezlenerek elde edilmeleri ve kullanımları kolaydır. Örneğin, RSO_2Cl türevleri sülfonik asitlerden veya sülfür substratlarından klorlama yöntemiyle kolayca hazırlanabildiği gibi [50], RSO_2Na türevleri, karşılık gelen RSO_2Cl bileşiklerinin indirgenmesiyle de hazırlanabilir [51].

Dong ve arkadaşları, eşleşme ortağı olarak tolilsülfonil klorür kullanarak benzokinolinin palladyum katalizli direkt desülfatatif arilasyonunu gerçekleştirmiştir (Şekil 31) [52]. Dong ve arkadaşları, fenilpiridin benzen-sülfonil klorürlerle palladyum katalizli C-H bağı sülfonilasyonu üzerine yaptıkları çalışmalarda, aromatik bileşik olarak benzokinolin ve yardımcı katalizör olarak CuBr varlığında, %67 verimle arilasyon ürününü elde etmeyi başarmışlardır.



Şekil 31. Benzokinolinin *p*-tolil sülfonil klorürlerle palladyum katalizli direkt desülfatatif arilasyonu.

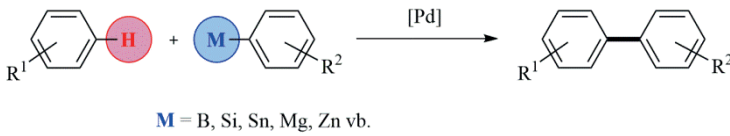
Wang ve arkadaşları, PdCl₂ katalizörü varlığında eşleşme ortağı olarak sodyum aren sülfinatları kullanarak elektron eksikliği olan polifloroarenlerin direkt desülfatatif arilasyonunu gerçekleştirmiştir (Şekil 32) [53].



Şekil 32. Polifloroarenlerin sodyum aren sülfinatlarla palladyum katalizli direkt desülfatatif arilasyonu.

5.2.2. Eşleşme Ortaklarından Birinin Organometalik Bir Bileşik Olduğu Direkt Arilasyon

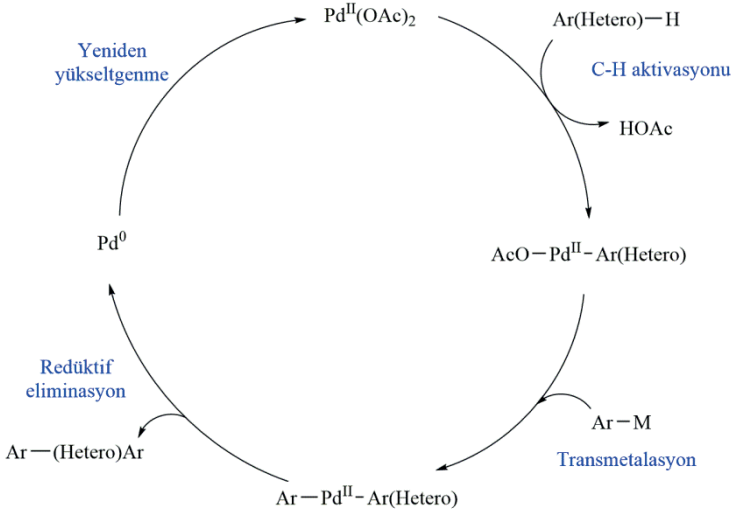
Palladyum katalizli direkt arilasyon tepkimelerinin eşleşme ortaklarına bağlı türlerinden biri de eşleşme ortağı olarak organometalik bir reaktifin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimeleridir. Son zamanlarda, (hetero) aromatik bileşikler ve organometalik reaktifler arasındaki palladyum katalizli çapraz eşleşme tepkimeleri daha fazla dikkat çekmeye başlamıştır. Klasik çapraz eşleşme tepkimelerine kıyasla, organometalik reaktiflerle direkt C-H bağı arilasyonu, daha az sayıda sentetik basamağa sahiptir ve genel olarak daha verimli bir yöntemdir (Şekil 33).



Şekil 33. Eşleşme ortağı olarak organometalik reaktiflerin kullanıldığı palladyum katalizli direkt arilasyon.

Bu dönüşümlerin genellikle Pd(II)-Pd(0)-Pd(II) katalitik çevrimi ile ilerlediği düşünülmektedir. Bu dönüşümlerde kullanılan organometalik reaktifler, Pd(II) katalizörü varlığında kendi aralarında eşleşerek kolayca istenmeyen homoeşleşme yan ürünleri oluşturabilir. Grignard reaktifleri, organoçinko reaktifleri, organoalüminyum reaktifleri ve benzeri yüksek reaktiviteye sahip organometalik bileşikler, bu tür C-H bağı arilasyonu tepkimelerinde homoeşleşme sorunu nedeniyle pek de iyi sonuçlar vermemektedir. Bu nedenle bu tür tepkimelerde reaktivitesi nispeten daha düşük organometalik bileşiklerin kullanımı tercih edilmektedir.

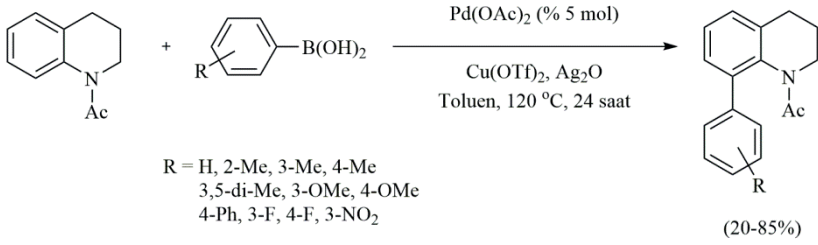
Bu tür direkt C-H bağı arilasyonu tepkimeleri için yaygın olarak kabul edilen Pd(II)/Pd(0) mekanizması Şekil 34'de gösterilmiştir. Başlangıçta, reaktif bir Pd(II) katalizörü, bir (Hetero)Ar-Pd(II)-(OAc) ara ürünü oluşturmak için C-H aktivasyonu yoluyla (hetero)aril eşleşme ortaklarıyla etkileşime girer. Daha sonra, bu ara ürün (Hetero)Ar-Pd(II)-(Ar) ara ürününü oluşturmak için transmetalasyona uğrar veya başka bir C-H aktivasyona tabi tutulur. Ardından istenen (hetero)aril-aril ürünü redüktif eliminasyon ile palladyum merkezinden ayrılır. Karşılık gelen eşleşme ortakları Pd(0) türlerine oksidatif katılma ile koordine olamadığından, (hetero)aril-aril ürününün redüktif eliminasyon ile palladyum merkezinden ayrılması basamağından sonra reaktif Pd(II) katalizörlerinin rejenerasyonu için harici bir yükseltgen reaktifin kullanılması gereklidir.



Şekil 34. Organometalik reaktiflerin kullanıldığı palladyum katalizli direkt arilasyon tepkimelerinin katalitik çevrimi.

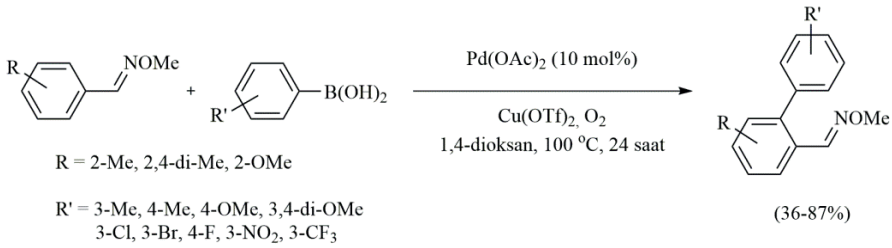
Arilboron reaktifleri, kullanım kolaylığı, kararlılıkları ve toksik olmamaları gibi özellikleri nedeniyle metal katalizli organik sentezde önemli arilleyici eşleşme ortaklarından. Özellikle arilboronik asitler veya arilboronatlar aril-aril bağları oluşturmak için eşleşme ortağı olarak Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimelerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Palladyum katalizörü varlığında arilleyici reaktif olarak arilboronik asit türevlerinin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimelerinin ilk örneklerinden biri Shi ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Şekil 35) [54]. Gerçekleştirilen tepkime, yönlendirici bir asetamino grubunun kelat kontrolü sayesinde yüksek seçicilikte ilerlemiş ve terminal oksidan olarak stokiyometrik miktarda $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ varlığında yüksek verimlerde biaril ürünleri elde edilmiştir. Önerilen mekanizmaya göre bu dönüşüm, asetamino grubunun yardımıyla aromatik halkadaki bir Pd(II) merkezinin elektrofilik saldırısıyla başlamış, ardından istenen ürünü elde etmek için transmetalasyon ve redüktif eliminasyon gerçekleşmiştir. Ayrıca, molekül içi izotopik etki ($kH/kD = 2.3$), C-H bağının bölünmesinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu göstermiştir.



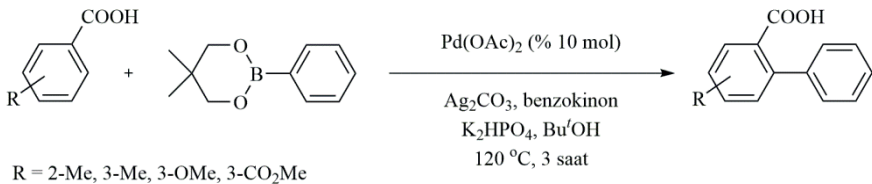
Şekil 35. Yönlendirici grup olarak asetamino sübtitüeyenti taşıyan aromatik bileşiklerinin arilboronik asit türevleriyle palladyum katalizli direkt arilasyonu.

Shi ve arkadaşları bu öncü çalışmadan sonra farklı bir yönlendirici grup olan *O*-metil oksimil grubu ile çalışmalarına devam etmiş ve bu grubun asetamino grubuyla elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar verdiğini gözlemlemiştir (Şekil 36) [55].



Şekil 36. Yönlendirici grup olarak *O*-metil oksimil sübtitüeyenti taşıyan aromatik bileşiklerin arilboronik asit türevleriyle palladyum katalizli direkt arilasyonu.

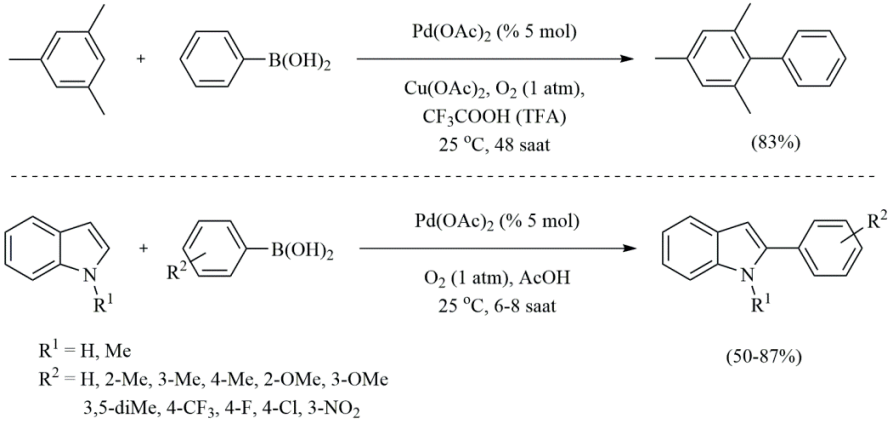
Yu ve arkadaşları, yönlendirici grup olarak karboksil sübtitüeyenti taşıyan aromatik karboksilik asitlerin arilboronat reaktifleriyle palladyum katalizli direkt arilasyonunu gerçekleştirmiştir (Şekil 37) [56].



Şekil 37. Yönlendirici grup olarak karboksil sübtitüeyenti taşıyan aromatik karboksilik asitlerin arilboronat türevleriyle palladyum katalizli direkt arilasyonu.

Aromatik bileşiklerin C-H bağları ile organoboronik asit türevleri arasındaki çapraz eşleşme tepkimeleri Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimelerinin gelişimine katkıda bulunmuştur. Fakat bu tepkimelerde aromatik bileşik üzerinde koordinasyona yardımcı yönlendirici grupların kullanılması, Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimeleri için substrat kapsamını ciddi bir şekilde sınırlamış ve geniş sentetik uygulamaların potansiyelini azaltmıştır. Bu nedenle, substrat kapsamının basit veya kolay erişilebilir substratları içerecek şekilde genişletilmesi gereği, bu tür tepkimelerin önündeki en büyük zorluklardan biri olarak düşünülmektedir.

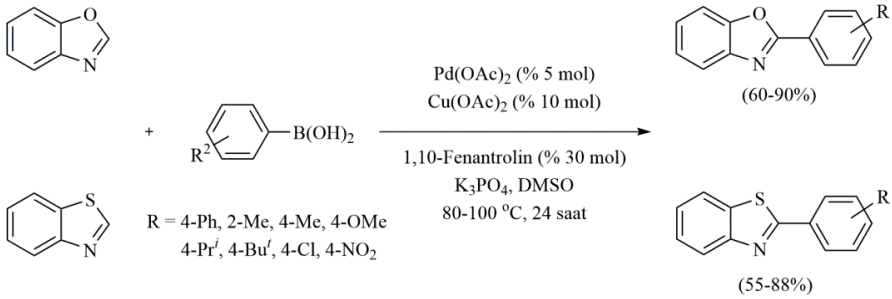
Yönlendirici grupların yokluğunda arilboronik asitlerle oksidatif palladyum katalizli direkt arilasyon tepkimelerinin ilk örneği olarak Shi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [57]. Bu tepkimede yükseltgen olarak moleküler oksijen kullanılmış ve elektronca zengin heteroareenler ve basit arenler oda sıcaklığında fenil boronik asit ile eşleştirilmiştir (Şekil 38). Çalışma sonucunda elektronca zengin heteroareenlerin reaktivitelerinin, elektronca fakir heteroareenlerin reaktivitelerinden daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu durum elektronca zengin heteroaromatik C-H bağlarının katalitik döngü boyunca elektrofilik aktivasyon basamağını kolaylaştırdığını düşündürmektedir.



Şekil 38. Yönlendirici grupların yokluğunda indollerin arilboronik asitlerle palladyum katalizli direkt C2 arilasyonu.

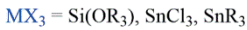
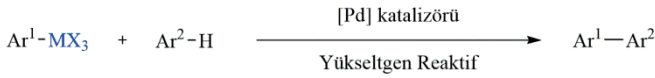
Liu ve arkadaşları, benzoksazol ve benzotiyazolün aril boronik asitlerle direkt C2 arilasyonunu DMSO içinde 100 °C'de havaya açık koşullarda altında gerçekleştirmiştir [58]. Tepkimede katalizör olarak Pd/Cu (% 5/10 mol) ve 1,10-fenantrolin (% 30 mol) kombinasyonu kullanılmış ve havadan

başka herhangi bir yüksetgen olmadan istenen arilasyon ürünleri % 55-90 oranında yüksek bölgesel seçicilikle elde edilmiştir (Şekil 39).



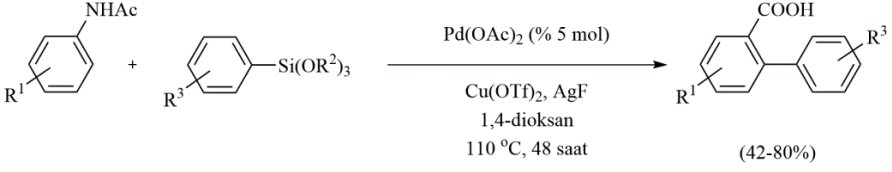
Şekil 39. Azollerin arilboronik asitler ile palladyum katalizli direkt arilasyonu.

Organosilikon reaktifleri de, organobor reaktifleri dışında önemli organometalik reaktiflerdendir ve bu reaktifler organik sentezde yaygın olarak uygulanmaktadır. Şimdiye kadar gerçekleştirilen çok az sayıda çalışmada eşleşme ortağı olarak organosilan ve organokalay gibi bileşikler kullanarak aromatik bileşiklerin palladyum katalizli moleküller arası direkt oksidatif arilasyonu araştırılmıştır (Şekil 40).



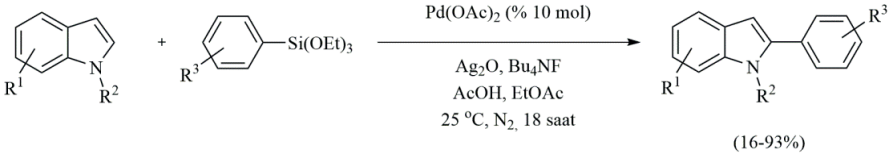
Şekil 40. Aromatik bileşiklerin organosilan ve organokalay türevleri ile palladyum katalizli direkt arilasyonu.

Diğer organometalik reaktiflerle karşılaştırıldığında, organosilan reaktifleri en düşük reaktiviteye sahip organometalik reaktiflerdir. Bununla birlikte bu reaktifler fonksiyonel gruplara karşı daha iyi toleransa sahiptir. Karbon atomunun silisyuma oranla daha yüksek elektronegatifliğe sahip olması nedeniyle C-Si bağları düşük bir polariteye sahiptir. Shi ve arkadaşları, asetanilitlerin trialkoksi(aril)silanlarla palladyum katalizli direkt arilasyonunu rapor etmiştir (Şekil 41) [59]. Bu tepkimelerde Cu(OTf)₂ bileşiğinin aril silanların kendi aralarında homoeşleşmeye uğramasına engel olduğu düşünülmektedir.



Şekil 41. Asetanilidlerin arilsilan reaktifleriyle palladyum katalizli direkt orto-arilasyonu.

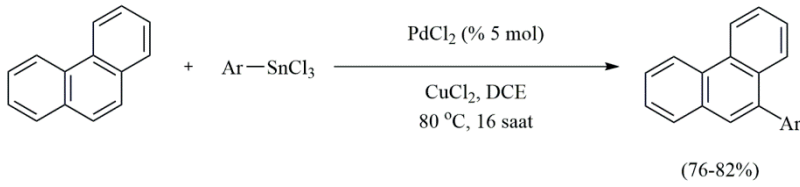
Zhang ve arkadaşları, eşleşme ortağı olarak arilsiloksan türevlerini kullandığı çalışmada indollerin C2 arilasyonunu bölgesel seçici bir şekilde gerçekleştirmiştir [60]. Tepkime, katalizör olarak Pd(OAc)_2 ve asit çözeltisinde bir $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bu}_4\text{NF}$ karışımı (3 ekiv.) kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 42). Çalışma sonucunda elektronca zengin indollerin ve elektronca fakir arilsiloksanların palladyum katalizli arilasyonunun tepkime koşulları altında etkili bir şekilde gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 42. İndollerin arilsiloksanlarla palladyum katalizli direkt C2 arilasyonu.

Organokalay reaktifleri ve aril halojenürler arasındaki klasik çapraz eşleşme tepkimeleri, Stille tepkimeleri olarak bilinir [61]. Bununla birlikte literatürde organokalay bileşiklerinin eşleşme ortağı olarak kullanıldığı aromatik bileşiklerin palladyum katalizli direkt arilasyonu oldukça sınırlı sayıdadır.

Oi ve Inoue, katalizör olarak PdCl_2 ve yükseltgen reaktif olarak CuCl_2 tuzu varlığında fenantrenin organokalay reaktifleriyle palladyum katalizli direkt arilasyonunu rapor etmişlerdir [62]. Gerçekleştirdikleri çalışmada arilikalay triklorürün kullanımı, eşleşme ortaklarının toksisitesini azaltmakla kalmamış, aynı zamanda karbon atomlarının atom ekonomisine de katkıda bulunmuştur. Ayrıca, aromatik bileşik üzerinde yönlendirici grupların kullanılmamış olması substrat kapsamını oldukça genişletmiştir (Şekil 43)

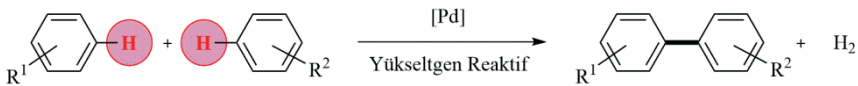


Şekil 43. Fenantrenin organokalay reaktifleriyle palladyum katalizli direkt arilasyonu.

5.2.3. Eşleşme Ortaklarının Her İkisinin Aromatik Bir Bileşik Olduğu Direkt Arilasyon

Aromatik bileşiklerin palladyum katalizli direk $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ bağı arilasyonunda şimdiye kadar bahsedilen yöntemler yeşil kimya ilkeleriyle uyumlu, temiz ve verimli dönüşümlere ulaşmak için oldukça cazip stratejiler sunmaktadır. Ancak, bahsedilen bu yöntemlerde kullanılan eşleşme ortaklarından birinin aril (pseudo)halojenür veya organometalik bir reaktif olması, bu yöntemlerin bir dezavantajı olarak karşımızda durmaktadır. Bununla birlikte bu eşleşme ortaklarının önceden aktive edilmesi gerektiği gerçeği, şimdiye kadar bahsedilen bu yöntemleri halen en cazip yöntem olmaktan uzaklaştırmaktadır.

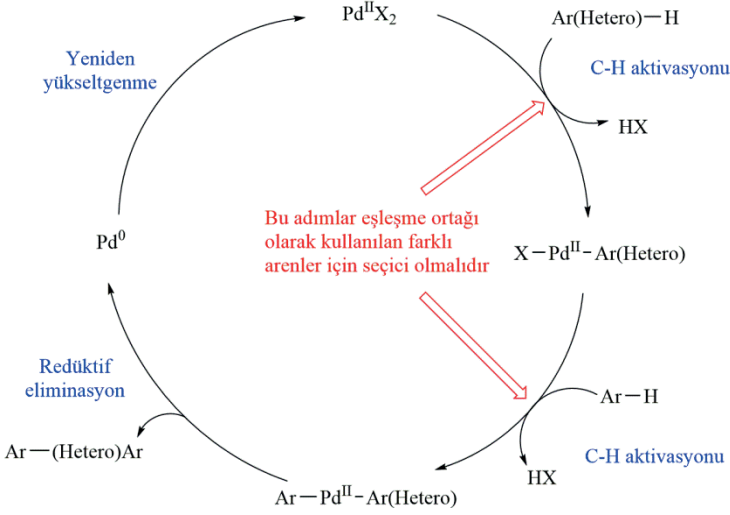
Çapraz-dehidrojenatif eşleşme (CDC) tepkimeleri genellikle iki aromatik bileşiğin $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ bağı arasındaki çapraz eşleşme tepkimelerini ifade eder. Atom ekonomisi açısından bu sentetik yöntem, seçici olarak $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ bağları oluşturmak için en ideal sentetik yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir (Şekil 44).



Şekil 44. Arenlerin palladyum katalizli direkt çapraz-dehidrojenatif $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ bağı arilasyonu.

Sürdürülebilir kimya alanında çalışan kimyagerler CDC tepkimelerine büyük bir ilgi göstermiş ve bunun bir sonucu olarak oksidatif (dehidrojenatif) eşleşme tepkimelerine dayanan birtakım çalışmalar rapor edilmiştir. Aromatik bileşiklerin $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ bağlarının palladyum katalizli direkt oksidatif arilasyonunda eşleşme ortağı olarak sadece arenlerin kullanılması substrat çeşitliliği bakımından oldukça cazip görünmektedir. Bu yöntemde aril halojenürler ve organometalik reaktifler gibi önceden aktive edilmesi

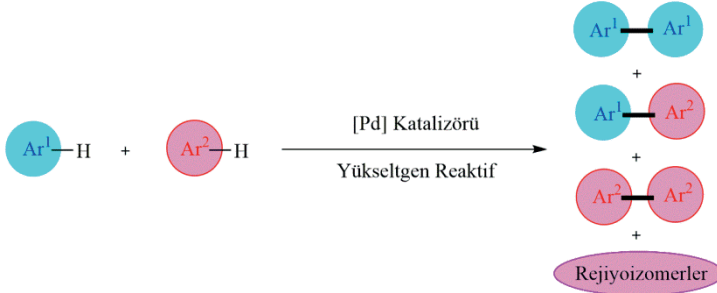
gereken eşleşme ortaklarının kullanılmaması, hem ekonomik açıdan hem de ulaşılabilirlik bakımından büyük avantajlar sunmaktadır. Bu yaklaşım, özellikle yükseltgen reaktif olarak oksijen kullanıldığında stokiometrik olarak oldukça verimlidir. Ayrıca bu tepkimelerde organometalik reaktiflerin kullanılmaması ve böylece istenmeyen yan ürünlerin oluşmaması nedeniyle daha önce bahsedilen yöntemlere kıyasla oldukça çevrecidir. Aromatik bileşiklerin palladyum katalizli direkt çapraz-dehidrojenatif C(sp²)-H bağı arilasyonuna ait mekanizma Şekil 45’de verilmiştir.



Şekil 45. CDC yoluyla arenlerin palladyum katalizli direkt çapraz-dehidrojenatif C(sp²)-H bağı arilasyonuna ait katalitik çevrim.

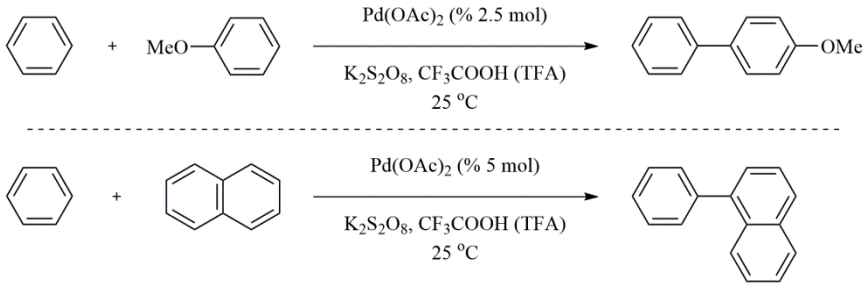
Bi(hetero)aryl bileşiklerinde aril gruplarını birleştiren C(sp²)-C(sp²) bağı, iki basit arenin çift C-H bağı aktivasyonu sonucu oluşturulur. Bu yöntemde eşleşme ortağı olarak kullanılan aromatik bileşiklerin hiçbirinin önceden işlevselleştirilmesi gerekmez. Tepkime sonucunda yan ürün olarak sadece toksik olmayan hidrojen gazı veya su açığa çıkar. Ancak tüm bu avantajlarına rağmen bu yöntemin bir takım dezavantajları da bulunmaktadır. Ne yazık ki, tepkime esnasında aynı anda birden fazla aromatik C-H bağının aktive edilmesi, dimerler ve rejyoozomerler gibi istenmeyen yan ürünlerin ortaya çıkmasına neden olabilmektedir (Şekil 46). Hatta tepkimede eşleşme ortağı olarak birbirinden farklı aromatik bileşikler kullanıldığında, arenler arasındaki moleküller arası çapraz-dehidrojenatif arilasyonlarda daha büyük bir zorlukla karşılaşılır. Eşleşme ortaklarından birinin aynı eşleşme ortağıyla homoeşleşme tepkimesini engellemek bu tepkimeler için önemli bir zorluk teşkil etmektedir. Tüm bu olasılıklar, moleküller arası arilasyon tepkimeleri

için bölgesel seçicilik açısından önemli bir sorundur. Bu soruna çözüm olması bakımından eşleşme ortaklarından birinde yönlendirici bir fonksiyonel grubun kullanılması yoluna gidilebilir. Fakat eşleşme ortaklarında fonksiyonel grup kullanımı substrat çeşitliliğini kısıtlayacağından, fonksiyonel grubun kullanımı bir dezavantaj olarak düşünülebilir.



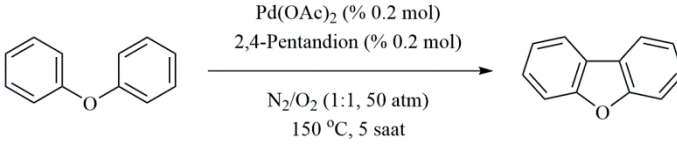
Şekil 46. İki farklı arenin palladyum katalizli direkt çapraz-dehidrojenatif C(sp²)-H bağı arilasyonunda olası eşleşme sorunları

Van Helden ve Verberg, stokiyometrik miktarda PdCl₂ kullanarak benzenden bifenil oluşumunu rapor etmiştir (Şekil 47) [63]. Van Helden ve Verberg, daha sonra yaptıkları çalışmalarda çift C-H aktivasyonu yoluyla simetrik olmayan biariller oluşturmak için iki farklı arenin çapraz eşleşmesine yönelik bir yöntem geliştirmiştir. Bu tepkimelerin dezavantajı, ürünlerin izomerik karışımlar halinde oluşmasıdır.



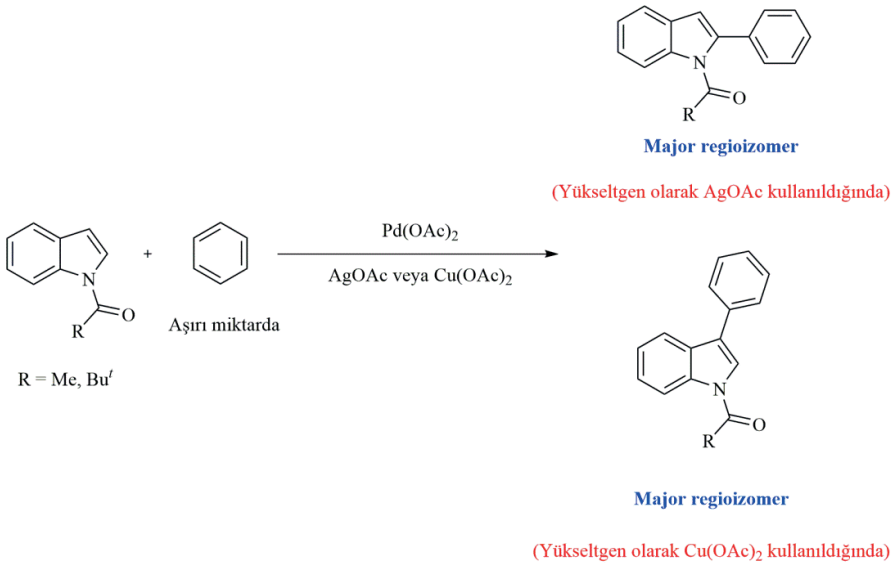
Şekil 47. Benzenin palladyum katalizli direkt dehidrojenatif arilasyonu.

Itatuni ve arkadaşları, katalizör olarak Pd(OAc)₂ ve 2,4-pentandion katalizör sistemi varlığında ve yüksek sıcaklıkta difenil eterden CDC yoluyla dibenzofuranın sentezi için molekül içi oksidatif bir eşleşme tepkimesi rapor etmiştir (Şekil 48) [64].



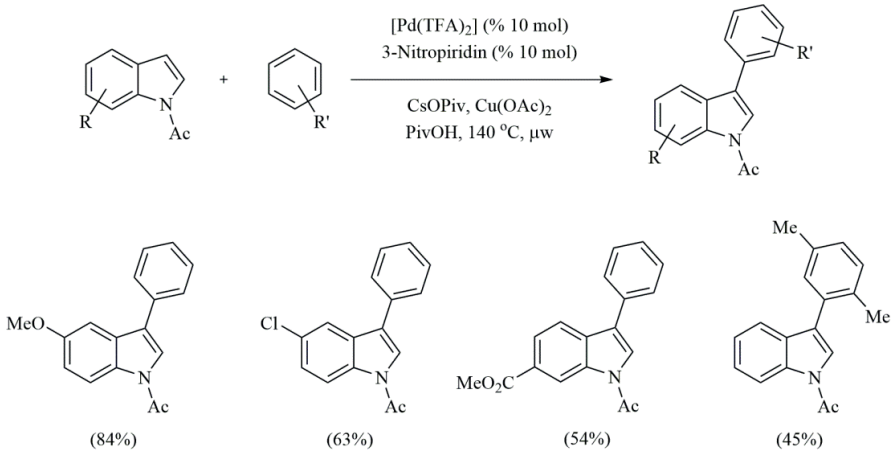
Şekil 48. Difenil eterin palladyum katalizli molekül içi oksidatif arilasyonu.

N-Açıl indol ve benzenin ilk dehidrojenatif çapraz eşleşmesi Itahara ve arkadaşları tarafından stokiometrik miktarlarda Pd(OAc)_2 kullanılarak rapor edilmiştir (Şekil 49) [65]. Daha sonra çeşitli araştırma grupları tarafından bu tepkimenin katalitik versiyonları geliştirilmiştir.



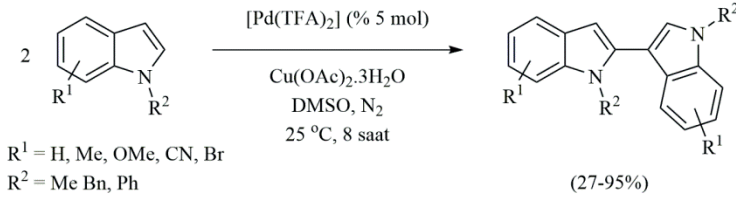
Şekil 49. *N*-Açıl indol ve benzenin palladyum katalizli moleküller arası dehidrojenatif arilasyonu.

CDC alanındaki öncü çalışmalardan biri de, *N*-açillenmiş indollerin bölgesel seçici C3 arilasyonunu geliştiren Fagnou ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [66]. Yükseltgen reaktif olarak bakır tuzlarının varlığında, *N*-açillenmiş indoller $[\text{Pd(TFA)}_2]$ ve 3-nitropiridin katalizör sistemi varlığında basit arenlerle tepkimeye girmektedir (Şekil 50). Fagnou ve arkadaşları, bu öncü çalışmanın ardından indollerin C2 arilasyonunu yükseltgen reaktif olarak gümüş tuzları varlığında gerçekleştirmiştir [67,68]. Daha sonra aynı çalışma grubu, *N*-alkil indollerin [69], pirollerin [70] ve benzofuranların [71] da inaktif arenlerle oksidatif çapraz eşleşmesi için etkili substratlar olduğunu bildirmiştir.



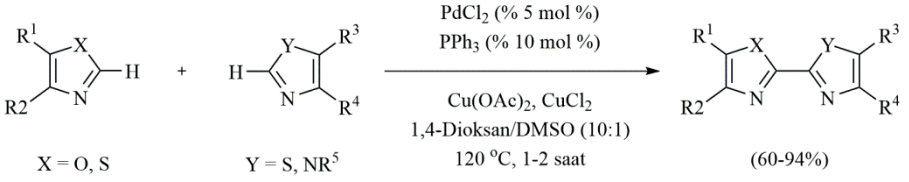
Şekil 50. N-Açil indollerin arenlerle palladyum katalizli C3 arilasyonu.

Zhang ve arkadaşları, çözücü olarak DMSO ve yükseltgen reaktif olarak $Cu(OAc)_2 \cdot 3H_2O$ kullanarak indollerin kendi içinde homoeşleşmeleri sonucu yüksek verimlerde C2 ve C3 konumlarından arillenmiş indollerin palladyum katalizli oksidatif çapraz dimerizasyonunu rapor etmiştir (Şekil 51) [72].



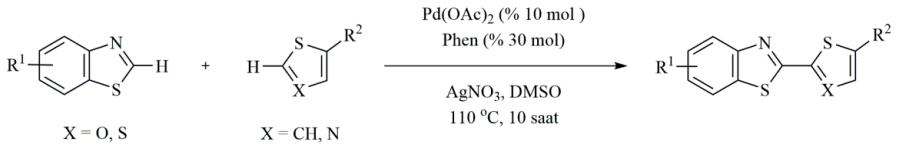
Şekil 51. İndol türevlerinin palladyum katalizli dehidrojenatif arilasyon yoluyla homoeşleşmesi.

You ve arkadaşları, 1,4-dioksan/DMSO (10:1) çözücü karışımında ve yükseltgen reaktif olarak $CuCl_2$ ve $Cu(OAc)_2$ kombinasyonu kullanarak azollerin arilasyonunu rapor etmiştir. Yaptıkları çalışmada $PdCl_2$ katalizörü ile birlikte PPh_3 ligandı da kullanarak azollerin C2 ve C2' pozisyonlarında dehidrojenatif çapraz eşleşmesini gerçekleştirerek biazol türevleri elde etmişlerdir (Şekil 52) [73].



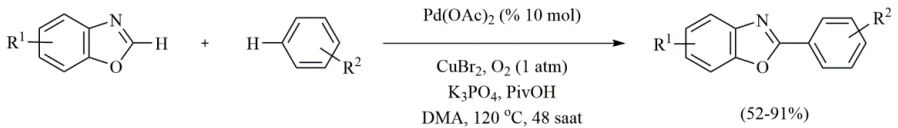
Şekil 52. Simetrik olmayan azollerin C2 ve C2' pozisyonlarından palladyum katalizli direk arilasyonu.

Yang ve arkadaşları, Pd(OAc)_2 ve 1,10-fenantrolin (Phen) katalizör sistemi varlığında benzoksazol, benzotiyazol ve tiyofen gibi heteroaromatik bileşiklerin direkt arilasyonunu gerçekleştirmiştir [74]. Tepkimelerde çözücü olarak DMSO ve yükseltgen reaktif olarak gümüş tuzları kullanarak koşulları geliştirmeye çalışmışlardır (Şekil 53). Özellikle, benzotiyazollerin tiyofen gibi beş üyeli heteroaromatik bileşiklerle direkt C2 heteroarilasyonu havaya açık koşullar altında da başarılı sonuçlar vermiştir.



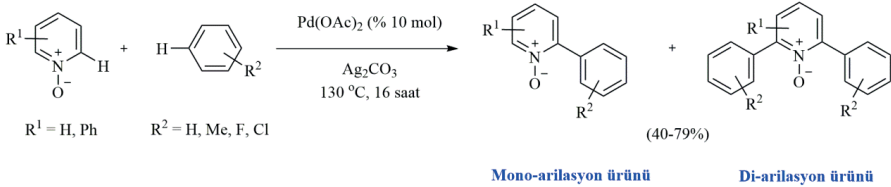
Şekil 53. Benzotiyazollerin tiyofenlerle palladyum katalizli direkt C2 heteroarilasyonu.

Su ve arkadaşları, Pd(OAc)_2 katalizörü varlığında benzoksazol türevleri ve benzen gibi basit aren türevlerinin direkt arilasyonunu gerçekleştirmiştir [75]. Tepkimelerde çözücü olarak dimetilasetamit (DMA), baz olarak K_3PO_4 ve PivOH kombinasyonu tercih edilmiştir (Şekil 54). Yükseltgen reaktif olarak CuBr_2 tuzu ve oksijen atmosferi kullanılmıştır. Bu tepkimede CuBr_2 sadece yükseltgen bir reaktif olarak değil, aynı zamanda benzoksazole koordine olarak benzoksazolün C2-H bağının asitliğini arttıran bir Lewis asidi olarak da görev yapmıştır.



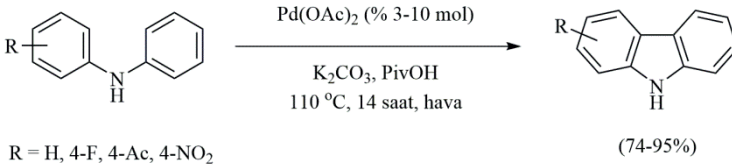
Şekil 54. Benzoksazolün benzen türevleriyle palladyum katalizli direkt C2 arilasyonu.

Chang ve arkadaşları, piridin *N*-oksitler ve sübstitüye benzenlerin palladyum katalizli oksidatif arilasyonunda yükseltgen reaktif olarak Ag_2CO_3 bileşimini kullanmışlardır [76]. Tepkimelerde mono- ve di-arillenmiş ürün karışımları elde etmişlerdir (Şekil 55).



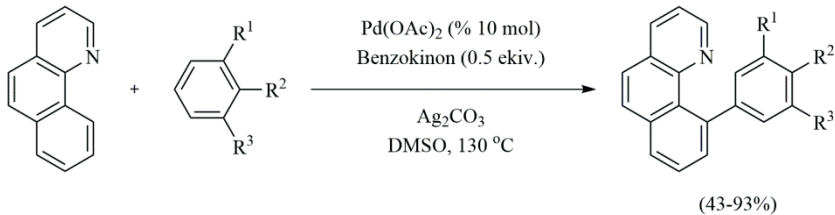
Şekil 55. Piridin *N*-oksitlerin sübstitüye benzenlerle palladyum katalizli direkt arilasyonu.

Fagnou ve arkadaşları, havaya açık koşullar altında diarilaminlerin palladyum katalizli molekül içi direkt arilasyonu yoluyla karbazollerin sentezini gerçekleştirmişler [77]. Tepkimelerde baz olarak K_2CO_3 ve PivOH kombinasyonu tercih edilmiştir (Şekil 56).



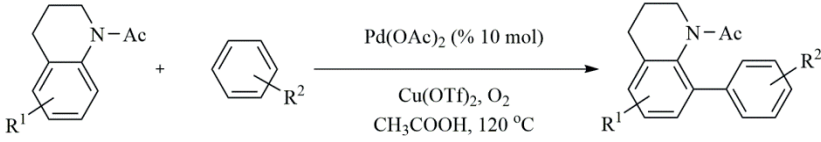
Şekil 56. Diarilaminlerin palladyum katalizli molekül içi direkt arilasyonu ile karbazollerin sentezi.

Sanford ve arkadaşları, basit arenlerin benzo[*b*]kinolinin *orto*-pozisyonunda seçici olarak kolay bir şekilde arilasyonuna uğradığını rapor etmiştir (Şekil 57) [78]. Tepkimede kullanılan Ag_2CO_3 bileşiminin yükseltgeyici ajan olarak davranmakta, benzokinon ise palladyum üzerinde yardımcı bir ligand görevi görmektedir.



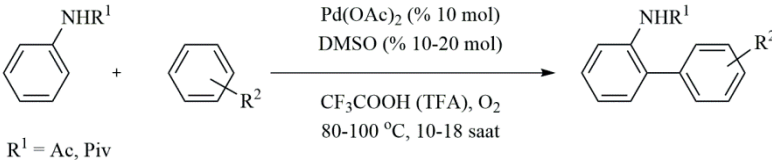
Şekil 57. Benzo[*b*]kinolinin basit arenlerle palladyum katalizli *orto*-arilasyonu.

Shi ve arkadaşları, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ katalizörü varlığında asetanilitlerin sübstitüye benzen türevleriyle *orto*-arilasyonunu rapor etmiştir [79]. Tepkimede çözücü olarak asetik asit, yükseltgen olarak O_2 atmosferi ve yardımcı yükseltgen olarak $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ tuzu kullanılmıştır (Şekil 58). Burada, asetilamino sübstitüyenti, asetanilitlerin bölgesel seçiciliğini kontrol etmek için yönlendirici bir grup olarak hareket ederken, basit arenlerin bölgesel seçiciliği esas olarak sterik engelden kaynaklanmaktadır.



Şekil 58. Asetanilitlerin sübstitüye benzen türevleriyle palladyum katalizli *orto*-arilasyonu.

Buchwald ve arkadaşları, pivalanilidlerin basit arenlerle *orto*-arilasyonu için Shi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya benzer bir katalitik yöntem rapor etmiştir [80]. Buchwald'ın yönteminde çözücü olarak trifloroasetik asit (TFA), yükseltgen olarak O_2 atmosferi kullanılmış ve yardımcı yükseltgen kullanılmayarak Cu tuzu ihtiyacını ortadan kaldırılmıştır (Şekil 59). Burada, dimetilsülfoksit (DMSO) palladyum üzerinde yardımcı bir ligand görevi görmektedir.

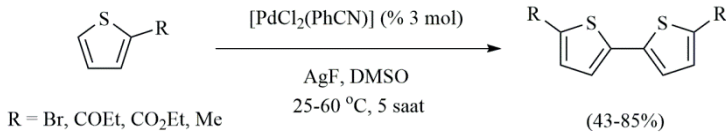


Şekil 59. Pivalanilidlerin basit arenlerle palladyum katalizli *orto*-arilasyonu.

Birbiriyle aynı iki aromatik bileşik arasındaki palladyum katalizli oksidatif dehidrojenatif çapraz eşleşme tepkimeleri, her iki eşleşme ortağının da düşük reaktiviteye sahip olması ve bölgesel seçicilik problemleri sebebiyle oldukça zor tepkimelerdir. Bu tür durumlarda aromatik bileşiklerden birinin veya her ikisinin heteroaromatik bir bileşik ile değiştirilmesi aktiviteyi ve bölgesel seçiciliği önemli ölçüde artırmaktadır.

Birbiriyle aynı iki heteroaromatik bileşik arasındaki palladyum katalizli oksidatif dehidrojenatif çapraz eşleşme tepkimelerinin öncü örneklerinden biri Mori ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [81]. Yapılan çalışmada,

nispeten ılımlı koşullar altında 2-süstitüye tiyofenlerin $[PdCl_2(PhCN)]$ katalizli homo-eşleşmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 60).



Şekil 60. 2-Süstitüye tiyofenlerin palladyum katalizli homo-arilasyonu.

6. Sonuç

Bi(hetero)aril bileşikleri, biyolojik olarak aktif ürünlerin veya endüstriyel öneme sahip bileşiklerin yapı taşı oluşturan önemli iskelet yapılarıdır. Bi(hetero)aril bileşiklerinin biyolojik ve fiziksel özellikleri nedeniyle bu tür bileşiklerin sentezi organik kimya açısından önemli bir araştırma konusudur. Geçiş metal katalizli klasik çapraz eşleşme tepkimeleri bi(hetero)aril bileşiklerin sentezi için önemli sentetik uygulamalardan biridir. Fakat çevresel sebepler nedeniyle bu tepkimeler birtakım dezavantajlara sahiptir. Palladyum katalizli direkt arilasyon yöntemi, bi(hetero)aril bileşiklerinin sentezinde klasik geçiş metal katalizli çapraz eşleşme tepkimelerine önemli bir alternatif sunmaktadır. Direkt arilasyon yöntemi, klasik çapraz-eşleşme tepkimelerine kıyasla daha çevreci ve ekonomik olarak daha çekici bir yöntemdir. Bu yöntem sadece yan ürün oluşumunu en aza indirmekle kalmayıp, organik sentezi daha kolay hale getirdiği için büyük bir avantaja sahiptir ve aynı zamanda kimyada “yeşil” ve “sürdürülebilir” gelişimin gereklilikleriyle de uyum içerisindedir.

Son zamanlarda palladyum katalizli direkt arilasyon uygulamaları alanında hem yeni yöntemlerin geliştirilmesi hem de bu dönüşümlerin mekanistik çalışmalarının yapılması anlamında büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Bu ilerlemelere rağmen, direkt arilasyon yöntemi verimlilik ve uygulanabilirlik bakımından halen birtakım dezavantajlara sahiptir. Ancak, yakın bir gelecekte aromatik bileşiklerin palladyum katalizli direkt arilasyonu alanında heyecan verici ilerlemelerin yaşanacağı konusunda herhangi bir şüphe yoktur.

Kaynaklar

1. K. Tamao and N. Miyaura, Introduction to Cross-Coupling Reactions. In N. Miyaura (Ed), Cross-Coupling Reactions: A Practical Guide (pp: 1-9) Berlin, Springer (2002).
2. A.M. Echavarren and D.J. Cárdenas, Mechanistic Aspects of Metal-Catalyzed C,C- and C,X-Bond-Forming Reactions. In A. de Meijere, F. Diederich (Eds), Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, (pp: 1-40) Weinheim, Wiley-VCH (2004).
3. C. Bolm, Cross-Coupling Reactions, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 5221-5223.
4. K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 4374-4376.
5. A.O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi, Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 683-684.
6. D. Milstein, J.K. Stille, A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 3636-3638.
7. N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *20*, 3437-3440.
8. K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, *16*, 4467-4470.
9. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/
10. J. Tsuji, Palladium in Organic Synthesis. Springer, Heidelberg (2005).
11. T.W. Lyons, M.S. Sanford, Palladium-Catalyzed Ligand-Directed C-H Functionalization Reactions, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 1147-1169.
12. F. Zhu, J.L. Tao, Z.X. Wang, Palladium-catalyzed C-H arylation of (benzo)oxazoles or (benzo)thiazoles with aryltrimethylammonium triflates, *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 4926-4929.
13. C.J. Scheuermann, Beyond traditional cross couplings: the scope of the cross dehydrogenative coupling reaction, *Chem. Asian J.*, **2010**, *5*, 436-451.
14. C.J. Li, Cross-dehydrogenative coupling (CDC): exploring C-C bond formations beyond functional group transformations, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 335-344.

15. G. Albano, A. Punzi, M.A.M. Capozzi, G. M. Farinola, *Green Chem.*, **2022**, *24*, 1809-1894.
16. B.A. Arndtsen, T. Peterson, T.A. Mobley, Selective intermolecular carbon-hydrogen bond activation by synthetic metal complexes in homogeneous solution, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 154-162.
17. C.S. Yeung, V.M. Dong, Catalytic dehydrogenative cross-coupling: forming carbon-carbon bonds by oxidizing two carbon-hydrogen bonds, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 1215-1292.
18. D.E. Ames, D. Bull, Some reactions of 3-halogenocinnolines catalysed by palladium compounds, *Tetrahedron*, **38** (1982) 383-387.
19. Y. Akita, A. Inoue, K. Yamamoto, A. Ohta, T. Kurihara, M. Shimizu, Palladium-Catalyzed Coupling Reaction of Chloropyrazines with Indole, *Heterocycles*, **1985**, *23*, 2327.
20. T. Satoh, M. Miura, Catalytic direct arylation of heteroaromatic compounds, *Chem. Lett.*, **2007**, *36*, 200-205.
21. L. Ackermann, *Modern Arylation Methods*. Wiley-WCH, Weinheim (2009).
22. I.V. Seregin, V. Gevorgyan, Direct transition metal-catalyzed functionalization of heteroaromatic compounds, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1173-1193.
23. I.J.S. Fairlamb, Regioselective (site-selective) functionalisation of unsaturated halogenated nitrogen, oxygen and sulfur heterocycles by Pd-catalysed cross-couplings and direct arylation processes, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1036-1045.
24. S. Yanagisawa, T. Sudo, R. Noyori, K. Itami, Direct C-H Arylation of (Hetero)arenes with Aryl Iodides via Rhodium Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 11748-11749.
25. A.J. Mota, A. Dedieu, C. Bour, J. Suffert, Cyclocarbopalladation involving an unusual 1,5-palladium vinyl to aryl shift as termination step: theoretical study of the mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7171-7182.
26. M.S. McClure, B. Glover, E. McSorley, A. Millar, M.H. Osterhout, E. Roschinger, Regioselective palladium-catalyzed arylation of 2-furaldehyde, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 1677-1680.
27. M.A. Campo, Q. Huang, T. Yao, Q. Tian, R.C. Larock, 1,4-Palladium Migration via C-H Activation, Followed by Arylation: Synthesis of Fused Polycycles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11506-11507.
28. M. Lafrance, C.N. Rowley, T.K. Woo, K. Fagnou, Catalytic intermolecular direct arylation of perfluorobenzenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 8754-8756.

29. K.M. Engle, D.H. Wang and J.Q. Yu, Ligand-Accelerated C-H Activation Reactions: Evidence for a Switch of Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 14137-14151.
30. F. Kakiuchi, S. Murai, Activation of C-H Bonds. In S. Murai (Ed), *Catalytic Reactions Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis* (pp: 47-79) Springer, Berlin (1999).
31. J.A. Labinger, J.E. Bercaw, Understanding and exploiting C-H bond activation, *Nature*, **2002**, *417*, 507-514.
32. G. Dyker, *Handbook of C-H Transformations*. Wiley-VCH, Weinheim (2005).
33. J.-Q. Yu, Z.-J. Shi, C-H Activation, *Topics in Current Chemistry*. Springer, Berlin (2010).
34. J. Roger, A.L. Gottumukkala, H. Doucet, Palladium-Catalyzed C3 or C4 Direct Arylation of Heteroaromatic Compounds with Aryl Halides by C-H Bond Activation, *ChemCatChem*, **2010**, *2*, 20-40.
35. J.J. Dong, J. Roger, F. Pozgan, H. Doucet, Low catalyst loading ligand-free palladium-catalyzed direct arylation of furans: an economically and environmentally attractive access to 5-arylfurans, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 1832-1846.
36. M. Kaloğlu, İ. Özdemir, The Direct C4-Arylation of 3,5-Dimethylisoxazole with Aryl Bromides Catalyzed by Imidazolidin-2-ylidene Based Palladium-PEPPSI Complexes, *Inorg. Chim. Acta*, **2020**, *504*, 119454.
37. K. Kobayashi, A. Sugie, M. Takahashi, K. Masui, A. Mori, Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Bromothiophenes at the C-H Bond Adjacent to the Sulfur Atom with a New Activator System, *AgNO₃/KF*, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 5083-5085.
38. M. Kaloğlu, İ. Özdemir, V. Dorcet, C. Bruneau, H. Doucet, Palladium-NHC-PEPPSI complexes: synthesis, characterization and catalytic activity in the direct C5-arylation of 2-substituted thiophene derivatives with aryl halides, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, *10*, 1382-1391.
39. J. Roger, H. Doucet, Regioselective C-2 or C-5 Direct Arylation of Pyrroles with Aryl Bromides using a Ligand-Free Palladium Catalyst, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, *351*, 1977-1990.
40. N. Kaloğlu, M. Kaloğlu, M.N. Tahir, C. Arıcı, C. Bruneau, H. Doucet, P.H. Dixneuf, B. Çetinkaya, İ. Özdemir, Synthesis of N-Heterocyclic carbene-palladium-PEPPSI complexes and their catalytic activity in the direct C-H bond activation, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, *867*, 404-412.
41. C. Gozzi, L. Lavenot, V. Penalva, M. Lemaire, Direct thiophene arylation catalysed by palladium, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *51*, 8867-8871.

42. H. Doucet, J. Roger, Phosphine-free palladium-catalysed direct 5-arylation of imidazole derivatives at low catalyst loading, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 9772-9781.
43. H. Doucet, J. Roger, C. Verrier, R.L. Goff, C. Hoarau, Carbonates: ecofriendly solvents for palladium-catalyzed direct 2-arylation of oxazole derivatives, *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 951-956.
44. L. Ackermann, Pospech, Palladium-catalyzed direct arylations, alkenylations, and benzylations through C-H Bond cleavages with sulfamates or phosphates as electrophiles, *J. Org. Lett.*, **2010**, *12*, 724-726.
45. L. Ackermann, S. Barfusser, Palladium-catalyzed direct C-3 arylations of indoles with an air-stable HASPO, *Synlett*, **2009**, *5*, 808-812.
46. T. Satoh, Y. Kawamura, M. Miura, M. Nomura, Palladium-Catalyzed Regioselective Mono-and Diarylation Reactions of 2-Phenylphenols and Naphthols with Aryl Halides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 1740-1742.
47. M. Miura, Satoh, Palladium-Catalyzed Direct Arylation Reactions. In L. Ackermann (Ed), *Modern Arylation Methods* (pp: 335-358) Wiley-WCH, Weinheim (**2009**).
48. N. Gürbüz, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, Selective palladium-catalyzed arylation(s) of benzaldehyde derivatives by N-heterocarbene ligands, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 2273-2277.
49. L.C. Campeau, S. Rousseaux, K.J. Fagnou, A Solution to the 2-Pyridyl Organometallic Cross-Coupling Problem: Regioselective Catalytic Direct Arylation of Pyridine N-Oxides, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 18020-18021.
50. J. Magano, J.R. Dunetz, Large-scale applications of transition metal-catalyzed couplings for the synthesis of pharmaceuticals, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2177-2250.
51. K.C. Nicolaou, P.G. Bulger, D. Sarlah, Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in Total Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4442-4489.
52. P. Anastas, N. Eghbali, Green chemistry: principles and practice, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 301-312.
53. L. Ackermann, R. Vicente and A.R. Kapdi, Transition-Metal-Catalyzed Direct Arylation of (Hetero) Arenes by C-H Bond Cleavage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9792-9826.
54. Z.J. Shi, B.J. Li, X.B. Wan, J. Cheng, Z. Fang, B. Cao, C.M. Qin, Y. Wang, Suzuki-Miyaura Coupling Reaction by Pd^{II}-Catalyzed Aromatic C-H Bond Activation Directed by an *N*-Alkyl Acetamino Group, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 5554-5558.

55. C. Sun, N. Liu, B. Li, D. Yu, Y. Wang, Z. Shi, Pd-Catalyzed C-H Functionalizations of *O*-Methyl Oximes with Arylboronic Acids, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 184-187.
56. R. Giri, N. Mangel, J.J. Li, D.H. Wang, S.P. Breazzano, L.B. Saunders, J.Q. Yu, Palladium-Catalyzed Methylation and Arylation of sp² and sp³ C-H Bonds in Simple Carboxylic Acids, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3510-3511.
57. S.D. Yang, C.L. Sun, Z. Fang, B.J. Li, Y.Z. Li, Z.J. Shi, Palladium-Catalyzed Direct Arylation of (Hetero) Arenes with Aryl Boronic Acids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *8*, 1495-1498.
58. S. Ranjit, X.G. Liu, Direct arylation of benzothiazoles and benzoxazoles with aryl boronic acids, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 1105-1108.
59. S. Yang, B. Li, X. Wan, Z. Shi, Ortho Arylation of Acetanilides via Pd(II)-Catalyzed C-H Functionalization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 6066-6067.
60. Z. Liang, B. Yao, Y. Zhang, Pd(OAc)₂-Catalyzed Regioselective Arylation of Indoles with Arylsiloxane in Acidic Medium, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 3185-3187.
61. J.K. Stille, The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles [New Synthetic Methods (58)], *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1986**, *25*, 508-524.
62. H. Kawai, Y. Kobayashi, S. Oi, Y. Inoue, Direct C-H bond arylation of arenes with aryltin reagents catalysed by palladium complexes, *Chem. Commun.*, **2008**, 1464-1466.
63. R. Van Helden, G. Verberg, The oxidative coupling of aromatic compounds with palladium salts, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1965**, *84*, 1263-1273.
64. A. Shiotani, H. Itatani, Dibenzofurans by Intramolecular Ring Closure Reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1974**, *13*, 471-472.
65. T. Itahara, Arylation of Aromatic Heterocycles with Arenes and Palladium(II) Acetate, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 5272-5275.
66. D.R. Stuart, K. Fagnou, The catalytic cross-coupling of unactivated arenes, *Science*, **2007**, *316*, 1172-1174.
67. D.R. Stuart, E. Villemure, K. Fagnou, Elements of regiocontrol in palladium-catalyzed oxidative arene cross-coupling, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12072-12073.
68. S. Potavathri, A.S. Dumas, T.A. Dwight, G.R. Naumiec, J.M. Hammann, B. DeBoef, Oxidant-controlled regioselectivity in the oxidative arylation of *N*-acetylindoles, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 4050-4053.
69. S. Potavathri, K.C. Pereira, S.I. Gorelsky, A. Pike, A.P. LeBris, B. Deboef, Regioselective Oxidative Arylation of Indoles Bearing *N*-Alkyl Pro-

- tecting Groups: Dual C-H Functionalization *via* a Concerted Metalation-Deprotonation Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 14676.
70. D.R. Stuart, E. Villemure, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12072-12073.
 71. T.A. Dwight, N.R. Rue, D. Charyk, R. Josselyn, B. DeBoef, C-C bond formation via double C-H functionalization: aerobic oxidative coupling as a method for synthesizing heterocoupled biaryls, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 3137-3139.
 72. Z.J. Liang, J.L. Zhao, Y.H. Zhang, Palladium-catalyzed regioselective oxidative coupling of indoles and one-pot synthesis of acetoxyated biindolyls, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 170-177.
 73. J. Dong, Y. Huang, X. Qin, Y. Cheng, J. Hao, D. Wan, W. Li, X. Liu, J. You, Palladium(II)-Catalyzed Oxidative C-H/C-H Cross-Coupling between Two Structurally Similar Azoles, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 6158-6162.
 74. X. Chen, X. Huang, Q. He, Y. Xie, C. Yang, Palladium-catalyzed oxidative C-H/C-H cross-coupling of benzothiazoles with thiophenes and thiazoles, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 3996-3999.
 75. G. Wu, J. Zhou, M. Zhang, P. Hu, W. Su, Palladium-catalyzed direct arylation of benzoxazoles with unactivated simple arenes, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 8964-8966.
 76. S.H. Cho, S.J. Hwang, S. Chang, Palladium-Catalyzed C-H Functionalization of Pyridine *N*-Oxides: Highly Selective Alkenylation and Direct Arylation with Unactivated Arenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9254-9256.
 77. B. Liégault, D. Lee, M.P. Huestis, D.R. Stuart, K. Fagnou, Intramolecular Pd(II)-catalyzed oxidative biaryl synthesis under air: reaction development and scope, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 5022-5028.
 78. K.L. Hull, M.S. Sanford, Catalytic and Highly Regioselective Cross-Coupling of Aromatic C-H Substrates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 11904-11905.
 79. B.J. Li, S.L. Tian, Z. Fang and Z.J. Shi, Multiple C-H Activations To Construct Biologically Active Molecules in a Process Completely Free of Organohalogen and Organometallic Components, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (2008) 1115-1118.
 80. W.P. Tsang, N. Zheng, S.L. Buchwald, Combined C-H functionalization/C-N bond formation route to carbazoles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14560-14561.
 81. K. Masui, H. Ikegami, A. Mori, Palladium-catalyzed C-H homocoupling of thiophenes: facile construction of bithiophene structure, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5074-5075.

Quaternion-Based Analysis of Line-Symmetric Motions in Lorentzian Space¹

Ali Atasoy²

Abstract

In the realm of geometric algebra and robotics, understanding the mathematical structures that describe motion is paramount. In Euclidean space, dual quaternions have emerged as a powerful tool for representing rigid body motions, encapsulating both rotation and translation in a compact, efficient manner. This elegance extends into the Lorentzian space, where dual split quaternions serve a similar role, adapting to the unique geometric properties of spacetime. This paper delves into the theory and application of dual split quaternions in representing line symmetric motions within Lorentz space, illustrating their utility and elegance in handling complex motion representations.

1. Introduction

Quaternions and dual quaternions have become indispensable tools in the representation and manipulation of movements within Euclidean spaces, particularly because of their robustness and efficiency in handling complex spatial transformations. These mathematical constructs are especially useful in areas such as robotics, computer graphics, aerospace, and virtual reality, where precise control over motion, rotation, translation, and screw movements is crucial. To fully appreciate the utility and the underlying principles of quaternions and dual quaternions, a deep dive into some foundational concepts and applications is essential. For detailed information, we refer the reader to (Bottema & Roth, 1990; Hanson, 2005; Ward, 1997; Altmann, 1986; Blaschke, 1960; Borel, 1908; Clifford, 1871). Let's expand on the basic notions used in the paper.

$$A = a + \varepsilon a^*$$

is a dual number where a and a^* are real numbers and

- 1 It was produced from the author's doctoral thesis titled "Kuaterniyon ve Kuaterniyonik Fonksiyonların Bazı Uygulamaları".
- 2 Dr. Öğr. Üyesi, Kırıkkale University Keskin Vocational School, aliatasoy@kku.edu.tr, ORCID ID: 0000-0002-1894-7695

$$\varepsilon^2 = 0, \varepsilon \neq 0, 0\varepsilon = \varepsilon 0 = 0, 1\varepsilon = \varepsilon 1 = \varepsilon, \varepsilon i = i\varepsilon.$$

$q = a_0 + a_1i + a_2j + a_3k$ is a split quaternion. Here a_0, a_1, a_2 and a_3 are real numbers, and

$$\begin{aligned} i^2 &= -1, j^2 = k^2 = ijk = 1 \\ ij &= -ji = k, jk = -kj = -i, ki = -ik = j. \end{aligned}$$

$\hat{q} = \hat{a}_0 + \hat{a}_1i + \hat{a}_2j + \hat{a}_3k$ is a dual split quaternion where $\hat{a}_0, \hat{a}_1, \hat{a}_2$ and \hat{a}_3 are dual numbers. Hence, \hat{q} can be written as

$$\hat{q} = q + \varepsilon q^*$$

where $q = a_0 + a_1i + a_2j + a_3k$ and $q^* = a_0^* + a_1^*i + a_2^*j + a_3^*k$ are split quaternions.

The dual split quaternion multiplication is defined as

$$\hat{q}_1\hat{q}_2 = (q_1q_2, q_1q_2^* + q_1^*q_2)$$

where $\hat{q}_1 = q_1 + \varepsilon q_1^*$ and $\hat{q}_2 = q_2 + \varepsilon q_2^*$ are dual split quaternions. Furthermore, the division $\frac{\hat{q}_1}{\hat{q}_2}$ is

$$(\hat{q}_1/\hat{q}_2) = (q_1 + \varepsilon q_1^*)/(q_2 + \varepsilon q_2^*) = (q_1/q_2) + \varepsilon(q_1^*q_2 - q_1q_2^*)/(q_2^2)$$

where $\hat{q}_2 \neq 0$.

Additionally,

$$\begin{aligned} |\hat{q}|^2 &= \hat{q}\bar{\hat{q}} = (q + \varepsilon q^*)(\bar{q} + \varepsilon \bar{q}^*) = q\bar{q} + \varepsilon(q\bar{q}^* + q^*\bar{q}) \\ &= (a_0^2 + a_1^2 - a_2^2 - a_3^2) + 2\varepsilon(a_0a_0^* + a_1a_1^* - a_2a_2^* - a_3a_3^*) \\ &= (a_0^2 + 2\varepsilon a_0a_0^*) + (a_1^2 + 2\varepsilon a_1a_1^*) - (a_2^2 + 2\varepsilon a_2a_2^*) \\ &\quad - (a_3^2 + 2\varepsilon a_3a_3^*) = \hat{a}_0^2 + \hat{a}_1^2 - \hat{a}_2^2 - \hat{a}_3^2 \end{aligned}$$

and $|\hat{q}| = \sqrt{|\hat{a}_0^2 + \hat{a}_1^2 - \hat{a}_2^2 - \hat{a}_3^2|}$ is the norm of \hat{q} where $\hat{a}_0 = a_0 + \varepsilon a_0^*$, $\hat{a}_1 = a_1 + \varepsilon a_1^*$, $\hat{a}_2 = a_2 + \varepsilon a_2^*$ and $\hat{a}_3 = a_3 + \varepsilon a_3^*$ are dual numbers. If $|\hat{q}| = 1$ then \hat{q} is a unit dual split quaternion. Besides, inverse of \hat{q} is

$$\hat{q}^{-1} = \frac{\bar{\hat{q}}}{|\hat{q}|^2}$$

where $\bar{\hat{q}} = \hat{a}_0 - \hat{a}_1i - \hat{a}_2j - \hat{a}_3k$ and $|\hat{q}| \neq 0$ (Kula & Yaylı, 2006; Akyar, 2008; Atasoy et al., 2017).

2. Preliminaries

A dual split quaternion $\hat{q} = \hat{a}_0 + \hat{a}_1 i + \hat{a}_2 j + \hat{a}_3 k = q + \varepsilon q^*$ with $q = a_0 + a_1 i + a_2 j + a_3 k$ and $q^* = a_0^* + a_1^* i + a_2^* j + a_3^* k$ split quaternion components is spacelike (if $I_q < 0$), timelike (if $I_q > 0$) or lightlike (if $I_q = 0$) where $I_q = a_0^2 + a_1^2 - a_2^2 - a_3^2$. As you can see, q is the decisive part.

2.1. Polar form for dual split quaternions

Let's take any dual split quaternion \hat{q} . Its polar forms are as follows.

i) If \hat{q} is spacelike dual split quaternion then

$$\hat{q} = |\hat{q}|(\sinh\hat{\theta} + \hat{\mu}\cosh\hat{\theta})$$

where $\sinh\hat{\theta} = \frac{\hat{a}_0}{|\hat{q}|}$, $\cosh\hat{\theta} = \frac{\sqrt{-\hat{a}_1^2 + \hat{a}_2^2 + \hat{a}_3^2}}{|\hat{q}|}$, $\hat{\theta} = \theta + \varepsilon\theta^*$ dual angle and $\hat{\mu} = \frac{\hat{a}_1 i + \hat{a}_2 j + \hat{a}_3 k}{\sqrt{-\hat{a}_1^2 + \hat{a}_2^2 + \hat{a}_3^2}}$ is spacelike unit vector.

ii) If \hat{q} is timelike dual split quaternion with spacelike vector part then

$$\hat{q} = |\hat{q}|(\cosh\hat{\theta} + \hat{\mu}\sinh\hat{\theta})$$

where $\cosh\hat{\theta} = \frac{\hat{a}_0}{|\hat{q}|}$, $\sinh\hat{\theta} = \frac{\sqrt{-\hat{a}_1^2 + \hat{a}_2^2 + \hat{a}_3^2}}{|\hat{q}|}$, $\hat{\theta} = \theta + \varepsilon\theta^*$ dual angle and $\hat{\mu} = \frac{\hat{a}_1 i + \hat{a}_2 j + \hat{a}_3 k}{\sqrt{-\hat{a}_1^2 + \hat{a}_2^2 + \hat{a}_3^2}}$ is spacelike unit vector.

iii) If \hat{q} is timelike dual split quaternion with timelike vector part then

$$\hat{q} = |\hat{q}|(\cos\hat{\theta} + \hat{\mu}\sin\hat{\theta})$$

where $\cos\hat{\theta} = \frac{\hat{a}_0}{|\hat{q}|}$, $\sin\hat{\theta} = \frac{\sqrt{\hat{a}_1^2 - \hat{a}_2^2 - \hat{a}_3^2}}{|\hat{q}|}$, $\hat{\mu} = \frac{\hat{a}_1 i + \hat{a}_2 j + \hat{a}_3 k}{\sqrt{\hat{a}_1^2 - \hat{a}_2^2 - \hat{a}_3^2}}$ is spacelike unit vector and $\hat{\mu}^2 = \hat{\mu}\hat{\mu} = -1$.

iv) If \hat{q} is unit dual split quaternion with lightlike dual split vector part then

$$\hat{q} = 1 + \hat{\mu}$$

where $\hat{\mu}$ is lightlike (null) dual split vector. $\hat{\theta} = \theta + \varepsilon\theta^*$ is a dual angle and it makes rotation as θ and translation as θ^* about the dual axis $\hat{\mu}$, where

$$\cos\hat{\theta} = \cos\theta - \varepsilon\theta^*\sin\theta$$

$$\begin{aligned}\sin\hat{\theta} &= \sin\theta + \varepsilon\theta^*\cos\theta \\ \cosh\hat{\theta} &= \cosh\theta + \varepsilon\theta^*\sinh\theta \\ \sinh\hat{\theta} &= \sinh\theta + \varepsilon\theta^*\cosh\theta\end{aligned}$$

For detailed information, see (Hanson, 2005; Akyar, 2008, Özdemir & Ergin, 2006; Atasoy et al., 2017).

2.2. Cross product and inner product in Lorentzian space

The equality

$$u \times_L v = \begin{vmatrix} -i & j & k \\ x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \end{vmatrix} = (x_3y_2 - x_2y_3, x_3y_1 - x_1y_3, x_1y_2 - x_2y_1)$$

is Lorentzian cross product and the equality

$$\langle u, v \rangle_L = -x_1y_1 + x_2y_2 + x_3y_3$$

is Lorentzian inner product where $u = (x_1, x_2, x_3)$ and $v = (y_1, y_2, y_3)$ are two vectors in Lorentz space.

In Lorentz space, for vectors u and v :

i) $u \times_L v$ is a spacelike vector if u and v are timelike vectors. Equalities

$$\langle u, v \rangle_L = -\|u\|\|v\|\cosh\theta$$

and

$$\|u \times_L v\| = \|u\|\|v\|\sinh\theta$$

are written where θ is the hyperbolic angle between u and v .

ii) $u \times_L v$ is timelike if u and v are spacelike vectors satisfying the inequality $|\langle u, v \rangle_L| < \|u\|\|v\|$. Equalities

$$\langle u, v \rangle_L = \|u\|\|v\|\cos\theta$$

and

$$\|u \times_L v\| = \|u\|\|v\|\sin\theta$$

are written where θ is the angle between u and v .

iii) $u \times_L v$ is spacelike if u and v are spacelike vectors satisfying the inequality $|\langle u, v \rangle_L| < \|u\|\|v\|$. Equalities

$$\langle u, v \rangle_L = -\|u\|\|v\|\cosh\theta$$

and

$$\|u \times_L v\| = \|u\| \|v\| \sinh \theta$$

are written where θ is the hyperbolic angle between u and v .

iv) $u \times_L v$ is lightlike if u and v are spacelike vectors satisfying the equality $|\langle u, v \rangle_L| = \|u\| \|v\|$. For detailed information, see (Inoguchi, 1998; Özdemir & Ergin, 2006; Kula & Yaylı, 2006, 2007).

3. Rigid transformation in Lorentzian space

A dual split quaternion representing a rigid transformation in Lorentz space is written as

$$g = r + \frac{1}{2} \varepsilon t r$$

where r is a split quaternion and t is a pure split quaternion. Here, r represent a rotation and $t = t_x i + t_y j + t_z k$ represent a translation. Any point in Lorentz space is represented as

$$\hat{p} = 1 + \varepsilon p$$

with the help of dual split quaternion, where p is pure split quaternion corresponding to this point. If p timelike, spacelike or lightlike respectively than \hat{p} timelike, spacelike or lightlike. In Lorentz space, the action of a rigid transformation on a point is given by

$$\hat{p}' = \left(r + \frac{1}{2} \varepsilon t r \right) \hat{p} \left(\bar{r} - \frac{1}{2} \varepsilon \bar{r} t \right).$$

That is

$$\begin{aligned} \hat{p}' &= \left(r + \frac{1}{2} \varepsilon t r \right) (1 + \varepsilon p) \left(\bar{r} - \frac{1}{2} \varepsilon \bar{r} t \right) \\ &= r \bar{r} + \varepsilon \left(r p \bar{r} + \frac{1}{2} r \bar{r} t + \frac{1}{2} t r \bar{r} \right) \\ &= 1 + \varepsilon (r p \bar{r} + t). \end{aligned}$$

Suppose v is a unit vector and p is a point in Lorentz space, then a line in the direction of v and passing through the point p can be given with equality

$$l = v + \varepsilon p \times_L v$$

as in real space.

Notice that, as with the pure rotations, g and $-g$ represent the same rigid transformation in Lorentz space.

The effect of a rigid transformation g in Lorentz space is given by

$$l' = gl\bar{g}$$

on a line l . That is, if $g = r + \frac{1}{2}\varepsilon tr$ then $\bar{g} = \bar{r} - \frac{1}{2}\varepsilon\bar{r}t$ (Bottema & Roth, 1990). It can be seen that r is determinative about character of g .

Polar forms of g are as follows:

i) If r is a spacelike split quaternion then $g = r + \frac{1}{2}\varepsilon tr = \hat{a}_0 + \hat{a}_1i + \hat{a}_2j + \hat{a}_3k$ is spacelike dual split quaternion. g can be written in the form

$$g = |g|(\sinh\hat{\theta} + \hat{\mu}\cosh\hat{\theta}) = \sinh\hat{\theta} + \hat{\mu}\cosh\hat{\theta}$$

where $|g| = 1$, $\sinh\hat{\theta} = \frac{\hat{a}_0}{|q|}$, $\cosh\hat{\theta} = \frac{\sqrt{-\hat{a}_1^2 + \hat{a}_2^2 + \hat{a}_3^2}}{|q|}$, $\hat{\theta} = \theta + \varepsilon\theta^*$ dual angle and $\hat{\mu} = \frac{\hat{a}_1i + \hat{a}_2j + \hat{a}_3k}{\sqrt{-\hat{a}_1^2 + \hat{a}_2^2 + \hat{a}_3^2}}$ is a spacelike unit vector. g makes rotation about the dual axis $\hat{\mu}$ as 2θ and makes translation as $2\theta^*$.

Therefore, a action of $\hat{\theta}$ dual angle about such a $l = v + \varepsilon p \times_L v$ spacelike line in Lorentz space is given by the dual split quaternion

$$g = \sinh\left(\frac{\hat{\theta}}{2}\right) + \cosh\left(\frac{\hat{\theta}}{2}\right)l = (\sinh\frac{\hat{\theta}}{2} + \cosh\frac{\hat{\theta}}{2}v) + \varepsilon\cosh\frac{\hat{\theta}}{2}(p \times v).$$

g is spacelike dual split quaternion with spacelike vector part.

To see this, notice that the rotational part of this transformation is simply the split quaternion

$$r = \sinh\frac{\hat{\theta}}{2} + \cosh\frac{\hat{\theta}}{2}(v_xi + v_yj + v_zk)$$

as above. If the line passes through the origin, that is if $p = 0$ then we are done, otherwise we can produce the rotation about the line by first translating it to the origin, rotating and then translating back. Thus, we can write that

$$g = \left(1 + \frac{1}{2}\varepsilon p\right)r\left(1 - \frac{1}{2}\varepsilon p\right) = r + \frac{1}{2}\varepsilon(pr - rp).$$

Finally, a simple computation confirms that the quaternion $\frac{1}{2}(pr - rp)$ corresponds to the vector $\cosh\frac{\hat{\theta}}{2}p \times v$.

ii) If r timelike split quaternion with spacelike vector part then

$$g = r + \frac{1}{2} \varepsilon tr = \hat{a}_0 + \hat{a}_1 i + \hat{a}_2 j + \hat{a}_3 k$$

timelike dual split quaternion with spacelike vector part. g can be written in the form

$$g = |g|(\cosh \hat{\theta} + \hat{\mu} \sinh \hat{\theta}) = \cosh \hat{\theta} + \hat{\mu} \sinh \hat{\theta}$$

where $|g| = 1$, $\cosh \hat{\theta} = \frac{\hat{a}_0}{|q|}$, $\sinh \hat{\theta} = \frac{\sqrt{-\hat{a}_1^2 + \hat{a}_2^2 + \hat{a}_3^2}}{|q|}$, $\hat{\theta} = \theta + \varepsilon \theta^*$ dual açi and $\hat{\mu} = \frac{(\hat{a}_1 i + \hat{a}_2 j + \hat{a}_3 k)}{\sqrt{-\hat{a}_1^2 + \hat{a}_2^2 + \hat{a}_3^2}}$ is a spacelike unit vector. g makes rotation about the dual axis $\hat{\mu}$ as 2θ and makes translation as $2\theta^*$.

Therefore, a action of $\hat{\theta}$ dual angle about such a $l = v + \varepsilon p \times_L v$ spacelike line in Lorentz space is given by the dual split quaternion

$$g = \cosh \left(\frac{\hat{\theta}}{2} \right) + \sinh \left(\frac{\hat{\theta}}{2} \right) l = \left(\cosh \frac{\hat{\theta}}{2} + \sinh \frac{\hat{\theta}}{2} v \right) + \varepsilon \sinh \frac{\hat{\theta}}{2} (p \times v)$$

g is timelike dual split quaternion with spacelike vector part.

To see this, notice that the rotational part of this transformation is simply the quaternion,

$$r = \cosh \frac{\hat{\theta}}{2} + \sinh \frac{\hat{\theta}}{2} (v_x i + v_y j + v_z k)$$

above. If the line passes through the origin, that is if $p = 0$ then we are done, otherwise we can produce the rotation about the line by first translating it to the origin, rotating and then translating back. We can write that

$$g = \left(1 + \frac{1}{2} \varepsilon p \right) r \left(1 - \frac{1}{2} \varepsilon p \right) = r + \frac{1}{2} \varepsilon (pr - rp).$$

Thus, a simple computation confirms that the quaternion $\frac{1}{2} (pr - rp)$ corresponds to the vector $\sinh \frac{\hat{\theta}}{2} p \times v$.

iii) If r timelike split quaternion with timelike vector part then $g = r + \frac{1}{2} \varepsilon tr = \hat{a}_0 + \hat{a}_1 i + \hat{a}_2 j + \hat{a}_3 k$, timelike dual split quaternion with timelike vector part. g can be written in the form

$$g = |g|(\cos \hat{\theta} + \hat{\mu} \sin \hat{\theta}) = \cos \hat{\theta} + \hat{\mu} \sin \hat{\theta}$$

where $|g| = 1$, $\cos \hat{\theta} = \frac{\hat{a}_0}{|q|}$, $\sin \hat{\theta} = \frac{\sqrt{-\hat{a}_1^2 + \hat{a}_2^2 + \hat{a}_3^2}}{|q|}$, $\hat{\theta} = \theta + \varepsilon \theta^*$ dual angle and $\hat{\mu} = \frac{(\hat{a}_1 i + \hat{a}_2 j + \hat{a}_3 k)}{\sqrt{\hat{a}_1^2 - \hat{a}_2^2 + \hat{a}_3^2}}$ is a timelike unit vector. g makes rotation about the dual axis $\hat{\mu}$ as 2θ and makes translation as $2\theta^*$.

Therefore, a action of θ dual angle about such a $l = v + \varepsilon p \times_L v$ spacelike line in Lorentz space is given by the dual split quaternion

$$g = \cos\left(\frac{\hat{\theta}}{2}\right) + \sin\left(\frac{\hat{\theta}}{2}\right)l = \left(\cos\frac{\hat{\theta}}{2} + \sin\frac{\hat{\theta}}{2}v\right) + \varepsilon \sin\frac{\hat{\theta}}{2}(p \times v)$$

g is timelike dual split quaternion with timelike vector part.

To see this, notice that the rotational part of this transformation is simply the quaternion, $r = \cos\frac{\hat{\theta}}{2} + \sin\frac{\hat{\theta}}{2}(v_x i + v_y j + v_z k)$ as above. If the line passes through the origin, that is if $p = 0$ then we are done, otherwise we can produce the rotation about the line by first translating it to the origin, rotating and then translating back. We can write that

$$g = \left(1 + \frac{1}{2}\varepsilon p\right)r\left(1 - \frac{1}{2}\varepsilon p\right) = r + \frac{1}{2}\varepsilon(pr - rp).$$

So, a simple computation confirms that the quaternion $\frac{1}{2}(pr - rp)$ corresponds to the vector $\sin\frac{\hat{\theta}}{2}p \times_L v$.

iv) If r lightlike split quaternion then $g = r + \frac{1}{2}\varepsilon tr = \hat{a}_0 + \hat{a}_1 i + \hat{a}_2 j + \hat{a}_3 k$, lightlike dual split quaternion. g can be written in the form

$$g = 1 + \hat{u}$$

where \hat{u} is a lightlike (null) dual split vector. g doesn't makes rotation and translation (Selig & Husty, 2011; Hanson, 2005; Atasoy et al., 2017).

Notice that not all dual split quaternions represent rigid transformations. A dual split quaternion g is a rigid transformation where

$$g\bar{g} = 1.$$

This is easily checked using the form $g = r + (1/2)\varepsilon tr$ given above and remembering that the rotation r satisfies $r\bar{r} = 1$ and since the translation t is a pure split quaternion $\bar{t} = -t$ (Selig & Husty, 2011).

4. Half-turn in Lorentzian space

A half-turn is a rotation by π radians angle about some line in Euclidean space. In Lorentz space, half-turns can be represented by dual split quaternions of the form $= (\hat{a}_1i + \hat{a}_2j + \hat{a}_3k) + \varepsilon(\hat{c}_1i + \hat{c}_2j + \hat{c}_3k)$. They can be thought of as reflections in the line.

The actions of the group by conjugation and adjoint preserve the set of half-turns. That is, for any group element h and half-turn l the conjugation $hl\bar{h} = l'$ is another half-turn. To see this notice that these lines are the dual equivalent of the pure split quaternions, that is $\bar{l} = -l$ for half-turns. Moreover, in Lorentz space, the half-turns are the only dual split quaternions that satisfy this relation. Now the split quaternion conjugate of $hl\bar{h} = l'$ is

$$(\bar{l}') = (\overline{hl\bar{h}}) = (\bar{h})\bar{l}h = -hl\bar{h} = -l'.$$

A rigid transformation g can be written as the product of two half-turns. For example, consider a finite screw motion about the z -axis in Lorentz space, this can be written as the timelike dual split quaternion with spacelike vector part

$$\begin{aligned} g &= \cosh\left(\frac{\hat{\theta}}{2}\right) + \hat{\mu} \sinh\left(\frac{\hat{\theta}}{2}\right) = \cosh\left(\frac{\theta}{2} + \varepsilon\frac{d}{2}\right) + k\sinh\left(\frac{\theta}{2} + \varepsilon\frac{d}{2}\right) \\ &= \cosh\frac{\theta}{2} + \varepsilon\frac{d}{2}\sinh\frac{\theta}{2} + k\left(\sinh\frac{\theta}{2} + \varepsilon\frac{d}{2}\cosh\frac{\theta}{2}\right) \\ &= \left(\cosh\frac{\theta}{2} + \sinh\frac{\theta}{2}k\right) + \varepsilon\left(\frac{d}{2}\sinh\frac{\theta}{2} + \frac{d}{2}\cosh\frac{\theta}{2}k\right) \end{aligned}$$

where $\hat{\theta} = \theta + \varepsilon d$, $\hat{\mu} = k + \varepsilon(0 \times_L k) = k$, $\cosh\hat{\theta} = \cosh\theta + \varepsilon\theta^*\sinh\theta$, and $\sinh\hat{\theta} = \sinh\theta + \varepsilon\theta^*\cosh\theta$.

It is easy to see that this can be decomposed as $g = l_1l_2$ where the two half-turns are,

$$l_1 = i$$

and

$$l_2 = \left(-\cosh\frac{\theta}{2}i + \sinh\frac{\theta}{2}j\right) + \varepsilon\left(\frac{-d}{2}\sinh\frac{\theta}{2}i + \frac{d}{2}\cosh\frac{\theta}{2}j\right).$$

There are many other possible solutions if g_0 is any transformation which commutes with g , that is any other screw motion with the same axis as g , then since $gg_0 = g_0g$,

$$g = l'_1l'_2$$

where $l'_1 = g_0 l_1 \bar{g}_0$ and $l'_2 = g_0 l_2 \bar{g}_0$. Notice that the axes of the factors, l_1 and l_2 are perpendicular to the axis of the original screw transformation. Such that,

$$\langle i, k \rangle = 0$$

and

$$\langle (-\cos h \frac{\theta}{2} i \sin h \frac{\theta}{2} j) + \varepsilon(-\frac{d}{2} \sin h \frac{\theta}{2} i + \frac{d}{2} \cos h \frac{\theta}{2} j), k \rangle = 0$$

The angle between the lines is half the rotation angle of the transformation and the perpendicular distance between the lines is half the translation along the axis of the screw (Selig & Husty, 2011).

5. Line-Symmetric Motions in Lorentzian Space

In Lorentz space, line symmetric motions are defined as follows: take a ruled surface $l(\mu)$ and a fixed coordinate frame, now a line symmetric motion is given by reflecting the fixed frame in consecutive generating lines of the ruled surface, to give a 1-parameter family of frames.

This can be seen as a curve by choosing a starting line in the ruled surface and $l_0 = l(0)$. Now the rigid motion from the frame given by this line to any subsequent line will be

$$g(\mu)l_0 = l(\mu)$$

$$g(\mu) = l(\mu)l_0^{-1} = -l(\mu)l_0$$

since half-turns are self-inverse where $l_0^{-1} = \frac{\bar{l}_0}{|l_0|^2} = -l_0$.

It can be seen that such a curve will satisfy the relation:

$$g(\mu)l_0^{-1} = -l(\mu)$$

$$g(\mu)l_0^{-1} + l(\mu) = 0$$

$$g(\mu)l_0^{-1} + g(\mu)l_0 = 0$$

and

$$g(\mu)l_0^{-1} + (\overline{g(\mu)l_0^{-1}}) = 0$$

$$g(\mu)l_0^{-1} + (\overline{l_0^{-1}})\bar{g}(\mu) = 0$$

$$g(\mu)l_0^{-1} + (\overline{-l_0})\bar{g}(\mu) = 0$$

$$g(\mu)l_0^{-1} + l_0\bar{g}(\mu) = 0$$

since any line satisfies $\bar{l} = -l$ and l^2 is a dual number. On the other hand, suppose that $g(\mu)$ is a curve which satisfies the above equation for some line l_0 , then

$$g(\mu)l_0 = l_0\bar{g}(\mu)$$

and hence

$$\overline{(g(\mu)l_0)} = -l_0\bar{g}(\mu) = -(g(\mu)l_0).$$

So $(g(\mu)l_0)$ is a line for every μ and the motion is line symmetric.

A motion which doesn't pass through the identity might still be line symmetric, the motion can always be translated to a path through the identity, that is the motion may have the form $g(\mu) = l(\mu)l_0g_0$ where g_0 is some fixed group element. Such a path will clearly satisfy the equation,

$$g(\mu)\bar{\gamma}_0 + \gamma_0\bar{g}(\mu) = 0$$

where $\gamma_0 = l_0g_0$.

The line symmetric motions can be characterized in another way. If the motion $g(\mu)$ can be factored into a product of two half-turns one of which is fixed then the screw axis of $g(\mu)$ will meet the fixed line at right-angles. Hence the axes of all finite displacements constituting the motion will lie in the congruence of lines meeting and perpendicular to a fixed line. In fact it can be seen that the ruled surface formed by the screw axes of the motion will form a right conoid.

These two characterizations are, of course, equivalent. To see this first recall that two lines l_1 and l_2 will intersect and be perpendicular if and only if they satisfy $l_1\bar{l}_2 + l_2\bar{l}_1 = 0$ (Selig & Husty, 2011).

Now, if the axis of the motion l is intersecting and perpendicular to a line l_0 then clearly $g(\mu)l_0^{-1} + l_0\bar{g}(\mu) = 0$ is satisfied. On the other hand if $g(\mu)l_0^{-1} + l_0\bar{g}(\mu) = 0$ is satisfied then either the lines are intersecting and perpendicular or $\theta = 0$, that is the motion is a pure translation.

This second condition leads to a small but useful result, that a motion about a fixed axis is always line symmetric. This is easily seen since any line coincident and perpendicular to the fixed axis of the motion can be taken as l_0 .

For example, now, let give a motion is given as an example of a line symmetric motion. Here this will be verified using the methods developed above. Writing this motion, as a dual quaternion we have,

$$g(\theta) = \left(\cosh \frac{\theta}{2} + k \sinh \frac{\theta}{2} \right) + \varepsilon \left(\sinh \frac{\theta}{2} + k \cosh \frac{\theta}{2} \right)$$

The axis of this motion is always the z -axis. This must be a line symmetric motion. Also we can see that any line perpendicular to the z -axis, for example,

$$l_0 = i$$

this gives a parameterization of the ruled surface as,

$$\begin{aligned} l(\theta) &= g(\theta)l_0 = \left[\left(\cosh \frac{\theta}{2} + k \sinh \frac{\theta}{2} \right) + \varepsilon \left(\sinh \frac{\theta}{2} + k \cosh \frac{\theta}{2} \right) \right] i \\ &= \left(\cosh \frac{\theta}{2} i + j \sinh \frac{\theta}{2} \right) + \varepsilon \left(\sinh \frac{\theta}{2} i + j \cosh \frac{\theta}{2} \right) \end{aligned}$$

If $\theta = 0$ then $l(0) = g(0)l_0 = (\cosh 0 i + j \sinh 0) + \varepsilon (\sinh 0 i + j \cosh 0) = i + \varepsilon j$ (Selig & Husty, 2011; Akyar, 2008; Atasoy et al., 2017).

In conclusion, the exploration of line-symmetric motions within Lorentzian space through the lens of quaternion algebra offers significant insights and advancements in understanding the complex behaviors and properties of objects under relativistic motion. By leveraging the mathematical robustness and computational efficiency of quaternions, this analysis has illuminated the nuanced ways in which objects exhibit symmetry and undergo transformations within the context of special relativity.

Quaternion algebra, with its capacity to encode rotations and Lorentz boosts in a compact and intuitive manner, provides a powerful tool for dissecting and reinterpreting the geometric and algebraic properties of Lorentzian space. This study has demonstrated that quaternions not only simplify the mathematical treatment of line-symmetric motions but also enhance our conceptual grasp of such phenomena, making intricate relativistic effects more accessible and understandable.

References

- Bottema, O., & Roth B. (1990). *Theoretical Kinematics*, Dover Publications, New York.
- Selig, J. M., Husty, M. (2011). Half-turns and line symmetric motions, *Mechanism and Machine Theory*, 46, 156–167.
- Hanson, A. J. (2005). *Visualizing Quaternion*, Morgan-Kaufman, Elsevier.
- Ward, J. P. (1997). *Quaternions and Cayley Numbers: Algebra and Applications*, Volume 403 of *Mathematics and Its Applications*, Kluwer, Dordrecht.
- Altmann, S. L. (1986). *Rotations, Quaternions, and Double Groups*, Oxford University Press, Oxford.
- Inoguchi, J. (1998). Timelike surfaces of constant mean curvature in Minkowski 3-space, *Tokyo J. Math.*, 21(1), 141-152.
- Özdemir, M., Ergin, A. A. (2006). Rotations with timelike quaternions in Minkowski 3-space, *J. Geom. Phys.*, 56, 322-336.
- Kula, L., Yaylı, Y. (2007). Split Quaternions and Rotations in Semi-Euclidean Space \mathbb{R}_2^4 , *J. Korean Math. Soc.* 44(6), 1313-1327.
- Kula, L., Yaylı, Y. (2006). Dual Split Quaternions and Screw Motion in Minkowski 3-Space, *Iranian Journal of Science & Technology, Transaction A*, 30(A3), 245-258
- Akyar, B. (2008). Dual quaternions in spatial kinematics in an algebraic sense, *Turk J. Math.*, 32, 373-391.
- Blaschke, W. (1960). *Kinematik und Quaternionen*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- Borel, E. (1908). Mémoire sur les déplacements à trajectoires sphérique, *Mém. présentés par divers savants, Paris*, 33(2), 1–128.
- Clifford, W. K. (1871). Preliminary sketch of biquaternions, *Proc. London Math. Soc.*, 1(4), 381–395.
- Atasoy, A., Ata, E., Yaylı, Y., & Kemer, Y. (2017). A New Polar Representation for Split and Dual Split Quaternions, *Advances in Applied Clifford Algebras*, 27(3), 2307-2319.

Fen Bilimleri ve Matematik Üzerine Araştırmalar

Editör: Doç. Dr. Adile Akpınar

 ÖZGÜR
YAYINLARI

ISBN 978-975-447-883-9



9 789754 478839